



POROSITY CHARACTERIZATION OF SELECTED NANOPOROUS SOLIDS

P. Klobes, M. Siitari-Kauppi, K-H. Hellmuth

POROSITY CHARACTERIZATION OF SELECTED NANOPOROUS SOLIDS

Part I: Gasadsorption and mercury porosimetry on porous model glasses

P. Klobes

Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung (BAM), Berlin

Part II: Impregnation of porous model glasses and flint with MMA and C-14-PMMA and diffusion in low-porous rocks

M. Siitari-Kauppi

Laboratory of Radiochemistry, Helsinki University (HYRL)

K-H. Hellmuth

Radiation and Nuclear Safety Authority (STUK)

The conclusions presented in the STUK report series are those of the authors and do not necessarily represent the official position of STUK.

ISBN 952-478-134-4 (print, Dark Oy, Vantaa/Finland 2006)
ISBN 952-478-135-2 (pdf)
ISSN 0785-9325

KLOBES Peter (BAM), SIITARI-KAUPPI Marja (HYRL), HELLMUTH Karl-Heinz (STUK). Porosity characterization of selected nanoporous solids. Part I: Gasadsorption and mercury porosimetry on porous model glasses. Part II: Impregnation of porous model glasses and flint with MMA and C-14-PMMA and diffusion in low-porous rocks. STUK-YTO-TR 215. Helsinki 2006. 5 pp. + 45 pp + 12 pp.

Keywords: rock porosity, nanoporous solids, diffusion, gasadsorption, mercury porosimetry, C-14-PMMA impregnation, nuclear waste disposal

Abstract

The properties of the pore space in crystalline rocks determine the transport and retention of radionuclides from a geological repository for nuclear waste. The performance of various methods to characterize pore parameters and physical transport properties was tested. Special emphasis was on matrices having very small pores in the nanometer range. As model substances synthetic silicate glasses were used. The standard methods of gas adsorption and mercury intrusion were used for determinations of skeleton density, porosity, pore size distribution and internal surface area. In addition, saturation with water and labelled methacrylate resin (C-14-PMMA) was used; the latter method can give the spatial porosity distribution in the matrix as a prerequisite for theoretical modelling of transport processes.

Diffusion in natural heterogeneous rock matrices with very low porosity and a high fraction of very narrow pores was determined and the observed results were discussed on the basis of the experiences from the pore space characterizations.

The conclusion of this work is that even under ideal conditions more confidence in the results can only be achieved by a complementing use of different methods. Otherwise artefacts and missinterpretations of results can occur. The characterization of many natural low-porous rock matrices remains a challenge. Diffusion in such matrices is slow and depends on pore structure and the charge of the migrating species.

Tiivistelmä

Radionuklidien kulkeutuminen ja pidäytyminen ydinjätteiden loppusijoitustilasta kallioperässä riippuu kiteisen kiven huokostilan ominaisuuksista. Tässä työssä kuvataan eri menetelmien kykyä luonnehtia huokoisuutta ja kiven fysikaalisia kulkeutumisparametrejä. Erityisesti huomion saavat materiaalit, joiden huokosrakenne koostuu hyvin pieniavaumaisista huokosista eli tutkitaan huokosia etupäässä nanometri mittakaavassa.

Mallimateriaalina käytettiin synteettistä silikaattilasia. Kaasuadsorptio- ja elohopeaporosimetria olivat standardimenetelmiä, joilla määritettiin materiaalien runkotiheys, huokoisuus, huokosten avaumajakauma ja sisäinen pinta-ala. Lisäksi määritettiin kokonaishuokoisuus vesisaturaatiomenetelmällä ja leimatun metyylimetakrylaatin (C-14-PMMA) impregnointimenetelmällä. Jälkimmäisellä menetelmällä saadaan materiaalin paikkakohtainen huokosjakauma, jota voidaan käyttää alustana kulkeutumisprosessien (esim. molekyylien diffuusio) teoreettisessa mallinnuksessa.

Luonnollisissa heterogeenisissä kivissä, joiden huokoisuus oli hyvin alhainen ja koostui suurelta osin hyvin pienistä avaumista (nanometri mittakaava), tutkittiin diffuusiota ja tuloksia tulkittiin huokosavaumajakauman ja -rakenteen pohjalta.

Tämän työn tuloksena voidaan sanoa, että jopa ideaalisia materiaaleja tutkittaessa luotettavia tuloksia saadaan vain, kun käytetään useita komplementaarisia rakenne tutkimusmenetelmiä parametrien määrittämiseksi. Muutoin artefaktoilta ja vääriltä tulkinnoilta ei voida välttyä. Useiden alhaisen huokoisuuden omaavien luonnon kivien rakenteen karakterisointi jää haasteelliseksi tehtäväksi. Diffuusio näissä materiaaleissa on hyvin hidasta ja riippuu huokosrakenteesta ja kulkeutuvan aineen varauksesta.

General introduction

The physical properties of rocks relevant for the estimation of radionuclide retention in the rock mass around a geological radioactive waste repository by matrix diffusion and sorption are related to the pore space determining the rates of transport processes such as percolation and diffusion and interaction with the mineral surfaces. In dense crystalline rocks the size, structure and spatial distribution of the pore space has significant influence on the transport properties of the bulk rock. In many rocks the natural complexity and heterogeneity of the pore network can cause measuring problems and artefacts. These problems are method-specific and are mostly related to the assumptions which have to be made in the models for the interpretation of the measured data.

In previous works some difficulties in the determination of porosity, pore size distribution, internal surface area, permeability and diffusivity have been assessed by systematic investigation of a large range of different types of rock. The selection was done in a way to cover a wide range with respect to petrogenesis, alteration, deformation, weathering and mineral composition. In particular, rock types with very low porosity in connection with low hydraulic conductivity and very small overall pore size were found to be difficult to characterize with confidence and the measurements were prone to artefacts. The general heterogeneity of most natural rocks makes it very difficult to find “reference” materials having certain, well-defined properties for use as a standard to further develop and calibrate the measuring techniques.

Part I of this work focusses on the characterization of synthetic silicate materials owing narrow distributions of pores of very small pore size and mono- or bimodal size distribution in the nanometer range by standard pore size distribution characterization techniques such as gas adsorption using nitrogen and mercury porosimetry. In Part II the application of a method based on impregnation of the matrix with C-14-PMMA (polymethylmethacrylate) is tested. In addition some results from laboratory diffusion experiments are discussed in connection with the pore structure data. Results from natural homogeneous nanometer pore silicate material (flint) as a natural reference are reported and compared. The results are discussed in the context of results from dense, low-porous granitic rock samples.

This report has been completed at the request of Finnish Radiation and Nuclear Safety Authority (STUK). The contact person was Dr. K-H Hellmuth.

GAS ADSORPTION AND MERCURY POROSIMETRY ON POROUS MODEL GLASSES

P. Klobes
Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung (BAM), Berlin

Gliederung

1	EINFÜHRUNG UND AUFGABENSTELLUNG	I-3
2	EXPERIMENTELLER TEIL	I-4
	2.1 Probenauswahl und Probenvorbereitung	I-4
	2.2 Eingesetzte Charakterisierungsverfahren	I-5
	2.3 Probenpräparation und Messdurchführung	I-6
3	RESULTATE	I-7
	3.1 Gegenüberstellung von N ₂ -Isothermen und Intrusions-Extrusionskurven	I-7
	3.1.1 Proben PG1 und PG2	I-7
	3.1.2 Proben GS1 bis GS6	I-8
	3.1.3 Proben EX1 bis EX3	I-12
	3.2 Mittels N ₂ -Sorptions bestimmte Porenkenngrößen	I-13
	3.3 Aus den Hg-Intrusionsmessungen berechnete Porenkenngrößen	I-13
	3.4 Mikroporenauswertung an den Proben GS1 bis GS5	I-13
	3.5 Vergleich der Ergebnisse von N ₂ -Adsorption, N ₂ -Desorption und Hg-Porosimetrie	I-17
	3.5.1 Verläufe der kumulativen und differentiellen Porenvolumenverteilungen	I-17
	3.5.2 Zahlenmäßige Vergleiche der ermittelten Porositätsparameter	I-30
	3.6 Vergleichende Darstellungen der Porenvolumenverteilungen für die einzelnen Stoffgruppen im Bereich zwischen 0.8 und 100 nm	I-32
	3.7 Unterschiedliche Darstellungen von Hg-porosimetrisch ermittelten Porengrößenverteilungen	I-33
	3.8 Porositäts- und Dichtewerte	I-36
4	ZUSAMMENFASSUNG	I-39
	ANHANG	I-40
	A1 Isothermentypen der Gasadsorption (Physisorption)	I-40
	A2 Hystereseklassifizierung der Gasadsorption	I-41
	A3 Hystereseklassen der Hg-Porosimetrie	I-42
	SUMMARY IN EXTRACTS	I-43
	1 Introduction	I-43
	2 Experimental	I-43
	3 Results	I-43
	4 Summary	I-45

1 Einführung und Aufgabenstellung

Die vorliegenden Untersuchungen stellen eine Weiterführung der an der BAM im Jahre 1993 begonnenen Arbeiten für das STUK Helsinki zur Charakterisierung der Hohlraumstruktur von Tiefengesteinen dar, welche schwerpunktmäßig mit der Quecksilberporosimetrie, darüber hinaus aber auch unter Einbeziehung der Gasadsorption durchgeführt wurden.

Obwohl schon seit Jahrzehnten betrieben, gehören beide Verfahren heute noch mit zu den am häufigsten eingesetzten Porenbestimmungsverfahren, was auch für Geomaterialien zutrifft.

Die in den bisherigen Mess-Serien für das STUK ermittelten Porositätsparameter zahlreicher Gesteinsproben trugen zum Verständnis experimenteller Befunde von Diffusions-, Permeabilitäts- und Sorptionsmessungen und zur Erklärung von Beobachtungen an natürlichen Proben sowie zur Entwicklung von Migrationsmodellen bei. Darüber hinaus wurden an der BAM Versuche zur Bestimmung von relevanten gesteinspezifischen Parametern wie interne Flächen (mineral-spezifisch oder in ausgewählten Zonen), sowie von 3-dimensionalen Informationen über Migrationswege in Porenbereichen mit definierten Aperturen mit Hilfe der Methodenkopplung von Hg-Porosimetrie und Röntgen-Mikro-Computertomographie (CT) unternommen.

Alle diese Arbeiten bezogen sich auf relativ dichte Gesteinsproben mit teilweise sehr geringen Gesamtporositäten jedoch mit Porengrößen, die überwiegend im oberen Mesoporen-sowie im Makroporenbereich lagen. Bei einigen dieser Proben waren aber auch kleine Mesoporen mit Porenradien unter 10 nm vertreten. Da der Einsatz der Gasadsorption bei den kompakten Gesteinsproben mit geringen Gesamtporositäten bei den vorausgegangenen Mess-Serien auf einige Schwierigkeiten stieß (u. a.

sehr langsame Gleichgewichtseinstellungen durch die bei 77.3 K wahrscheinlich stark verlangsamte Gasdiffusion durch das Porennetzwerk, woraus teilweise sehr lange Messzeiten resultierten sowie die generelle Unsicherheit, ob der Ads- oder der Desorptionszweig der Isotherme die relevanten Porenverteilungen und Porositätsparameter liefert), wurde bei den bisherigen Gesteinsuntersuchungen für das STUK vorwiegend die Hg-Porosimetrie eingesetzt. Diese bietet neben den kürzeren Messzeiten auch den Vorteil des wesentlich breiteren und sich über mehrere Größenordnungen erstreckenden Messbereichs (bei 400 MPa-Geräten von etwa 3.7 nm bis zu ungefähr 100 μm) gegenüber der Gasadsorption, die nach oben auf Porenweiten um 50 nm begrenzt ist.

Die hier beschriebenen Ergänzungsmessungen waren in erster Linie auf die Klärung von methodischen Fragestellungen wie z. B. die nach der Vergleichbarkeit von Ergebnissen der Hg-Porosimetrie und der Gasadsorption an ein und derselben Probe ausgerichtet. Weiterhin sollte durch derartige systematischen Vergleiche an einer Reihe von Proben mit Modellcharakter die Zuverlässigkeit der Erfassung von Mesoporen unterhalb von 10 nm Porenweite mit dem für die bisherigen Gesteinsuntersuchungen stets eingesetzten CE-Porosimeter 4000 ermittelt werden. Damit tragen die Ergebnisse dieser Untersuchungen auch direkt zur Absicherung und gegebenenfalls vertieften Interpretation der mit dem Porosimeter 4000 an den STUK-Proben gemessenen kleinen Mesoporen bei.

Als geeignete Proben mit Modellcharakter wurden ausgesuchte nanoporösen Materialien mit sehr klaren und übersichtlichen, teilweise auch bimodalen Porenstrukturen eingesetzt, die vom STUK beschafft wurden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Probenauswahl und Probenvorbereitung

Bei den untersuchten Proben handelte es sich um vom Auftraggeber bereitgestellte poröse Modellglasproben mit sehr definierten und engen Porenverteilungen der Fa. Geltech Inc. in Orlando

(Florida / USA) sowie um analoge Proben aus St. Petersburg / Russland.

In der nachfolgenden Tabelle III sind Spezifikationen der Hersteller bzw. Angaben aus der Literatur aufgeführt, die zu Beginn der Untersuchungen als erste Orientierung vorlagen.

Tabelle I. Probenliste der untersuchten porösen Modellgläser.

Nr.	Probenbezeichnung	Hersteller	Lot-Nr.	Kennung
1	PG I	Russ.	–	PG1
2	PG II	Russ.	–	PG2
3	GELSIL A025-100-050, 25 Å	GELTECH, Inc.	#83501	GS1
4	GELSIL A050-100-050, 50 Å	GELTECH, Inc.	#81701	GS2
5	GELSIL AMIX-060-020-K, 25 Å	GELTECH, Inc.	#60309A	GS3
6	GELSIL AMIX-060-020-K, 50 Å	GELTECH, Inc.	#65201	GS4
7	GELSIL AMIX-060-020-K, 75 Å	GELTECH, Inc.	#65201	GS5
8	GELSIL AMIX-060-020-K, 200 Å	GELTECH, Inc.	#60309A	GS6
9	Extra 1	Russ.	–	EX1
10	Extra 2	Russ.	–	EX2
11	Extra 3	Russ.	–	EX3

Tabelle II. Weitere Angaben zu den untersuchten Modellgläsern.

Nr.	Probe	Geometr. Form, Aussehen und Abmessungen (1)	Anzahl	BAM-Nr.
1	PG1	Quader, hell durchscheinend	1	[2103]
2	PG2	Quader, hell durchscheinend	1	[2104]
3	GS1	Zylinder, glasklar, d = 10 mm, h = 5 mm	1	[2105]
4	GS2	Zylinder, glasklar, d = 10 mm, h = 5 mm	1	[2106]
5	GS3	Zylinder, glasklar, d = 4 mm, h = 1 mm	3	[2107]
6	GS4	Zylinder, glasklar, d = 4 mm, h = 1 mm	3	[2108]
7	GS5	Zylinder, glasklar, d = 4 mm, h = 1 mm	3	[2109]
8	GS6	Zylinder, glasklar, d = 4 mm, h = 1 mm	3	[2110]
9	EX1	gelbliche Platte, 20 × 10 × 0,5 mm	1	[2111]
10	EX2	weißer Quader, 10 × 3 × 3 mm	1	[2112]
11	EX3	weißer Zylinder, d = 12 mm, h = 5 mm	1	[2113]

⁽¹⁾ Größenangaben nur annähernd, da es sich um extrem empfindliche Proben handelte

Tabelle III. Orientierungswerte für die Porositätskenngrößen der untersuchten Proben.

Nr.	Probe	Nominaler Porendurchm. nm	Porenvol. g/cm ³	BET-Oberfl. m ² /g	Porosität %
1	PG1	2–20 (H)	0.15–0.20 (H)	50–500 (H)	
2	PG2	2–20 (H)	0.15–0.20 (H)	50–500 (H)	
3	GS1 (A)	2.5 (H), 3.5 (L)	0.4 (H), 0.4 (L)	610 (H), 620 (L)	
4	GS2 (A)	5.0 (H), 4.2 (L)	0.7 (H), 0.6 (L)	580 (H), 570 (L)	
5	GS3 (B)	2.5 (H), 3.5 (L)	0.4 (H), 0.4 (L)	610 (H), 620 (L)	
6	GS4 (B)	5.0 (H), 4.2 (L)	0.7 (H), 0.6 (L)	580 (H), 570 (L)	
7	GS5 (B)	7.5 (H), 7.2 (L)	1.0 (H), 1.1 (L)	525 (H), 560(L)	
8	GS6 (B)	20.0 (H)	1.3 (H)	220 (H)	
9	EX1	8nm für 90% der Poren (H)			28 (H)
10	EX2	85 nm für 70% der Poren, Rest: 40 und 20 nm (H)			45 (H)
11	EX3	85 nm für 70% der Poren, Rest: 40 und 20 nm (H)			45 (H)

(A) Gelsil-A-Serie (A025-100-050 und A050-100-050, siehe Tabelle I)

(B) Gelsil-Spezifikation der Serie AMIX-060-20-K (siehe Tabelle I)

(H) Herstellerangabe, diese lag als Datenblatt der Fa. Geltech nur für (A)-Proben vor, (H)-Werte für (B)-Proben daher fraglich

(L) Literaturwert aus: D. Wallacher, P. Huber, K. Knorr. *Adsorption isotherms and infrared spectroscopy study of nitrogen condensed in porous glasses*. J. Low Temp. Phys. 113, 19 (1998)

2.2 Eingesetzte Charakterisierungsverfahren

1. Mesoporenanalyse mittels N₂-Adsorption (vollständige Isotherme, Porenverteilung nach BJH)
2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Multipoint-N₂-BET
3. Meso- und Makroporenanalyse mittels Hg-Porosimetrie
4. Bestimmung der Feststoffdichte (Skelettdichte) mittels He-Pyknometrie

Geplant waren weiterhin Mikroporenmessungen bei eventuell auftretenden entsprechenden Hinweisen aus dem Anfangsverlauf der Isotherme (hochaufgelöstes Vermessen des Beginns der Isotherme vom kleinstmöglichen p/p_0 an) sowie zunächst auch ergänzende Kr-BET-Messungen für den Fall spezifischer Oberflächenwerte bei den N₂-BET-Messungen von weniger als 1 m²/g. Derartig kleine spezifische Oberflächen wurden aber nicht gefunden, so dass die Kr-Messungen entfielen.

Zugrundeliegende Normen

DIN 66131

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET).

DIN 66133

Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion.

DIN 66134

Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption – Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH).

DIN 66135-1

Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption – Teil 1: Grundlagen und Meßverfahren

DIN 66135-2

Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption – Teil 2: Bestimmung durch Isothermenvergleich.

DIN 66135-3

Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption – Teil 3: Berechnung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich.

DIN 66135-4

Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption – Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley.

DIN 66137-1

Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 1: Grundlagen.

DIN 66137-2

Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 2: Gaspyknometrie.

2.3 Probenpräparation und Messdurchführung

Zur Vermeidung von strukturellen Veränderungen des Porensystems bei der notwendigen Probenvorbehandlung (Trocknung der Proben, Säuberung der Oberflächen und Entleerung des Porensystems zur Schaffung definierter Anfangsbedingungen), wurde eine vorsichtige und möglichst schonende Probenvorbehandlung gewählt, die darin bestand, dass die Ausheiztemperatur möglichst niedrig gehalten, die Ausheizdauer dafür aber verlängert wurde.

Sowohl für die Gasadsorptionsmessungen als auch für die Quecksilberporosimetrie wurden die Proben einheitlich 18 Stunden lang bei 120 °C ausgeheizt.

Es war zu beachten, dass es sich um sehr empfindliche Proben handelte (besonders wegen ihres stark hygroskopischen Charakters), die beispielsweise nicht mit den bloßen Fingern berührt werden durften und die in einem Exsikkator gelagert werden mussten.

Die Registrierung der N₂-Isothermen bei 77.3 K (Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs bei Normaldruck) erfolgte mit einem Physisorptions-Analyser ASAP 2010 der Fa. Micromeritics (Norcross GA, USA).

Wie auch bei den vorherigen Mess-Serien wurden alle Hg-porosimetrischen Messungen am Gerätesystem CE Pascal 140 / Porosimeter 4000 der Fa. Carlo Erba (Mailand, Italien) durchgeführt.

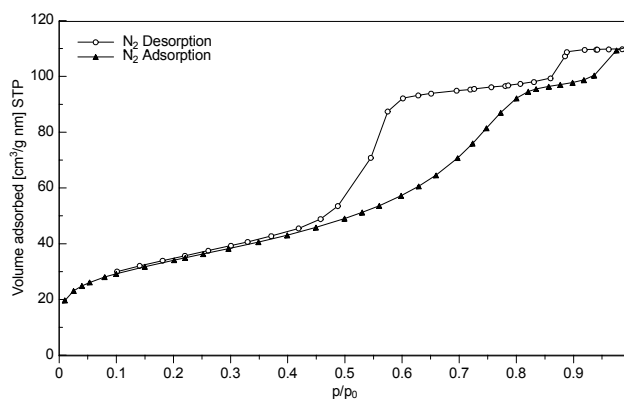
3 Resultate

3.1 Gegenüberstellung von N_2 -Isothermen und Intrusions-Extrusionskurven

Erste qualitative Rückschlüsse auf das Porensystem der jeweils untersuchten Probe lassen sich stets aus einer Betrachtung des Verlaufs von Adsorptions- und Desorptionszweig der Gasadsorption ziehen, wobei die Zuordnung zu einem der Isothermentypen 1 bis 6 (siehe Anhang A1) und die Klassifizierung der Hystereseschleife im Kapillarkondensationsbereich der Mesoporen (siehe Anhang A2) einige Aussagen gestattet. Analoges gilt im Prinzip für die Intrusions- und Extrusionskurven der Hg-Porosimetrie, deren Systematisierung (siehe Anhang A3) aber

heute bei weitem noch nicht so weit fortgeschritten ist wie im Falle der Gasadsorptionsisothermen. Zu beachten ist, dass es sich um mehr oder weniger idealisierte Grundtypen handelt, von denen reale Isothermen bzw. Intrusions- und Extrusionskurven in gewissem Maße abweichen können und oftmals auch regelrechte Übergangstypen zwischen einzelnen Grundtypen darstellen. Beim Vorliegen unterschiedlicher Porenklassen innerhalb einer Probe, z.B. Mikroporen neben Mesoporen, wird die resultierende Isotherme durch die Überlagerung der Grundtypen geprägt.

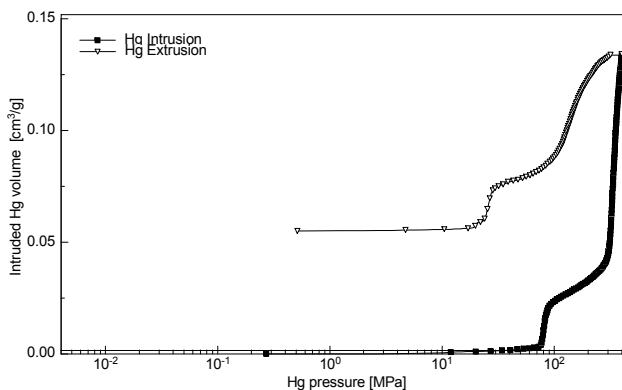
3.1.1 Proben PG1 und PG2



PG1-G-I-ISO

Bild 1a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N_2 (77.3 K) an der Probe PG1.

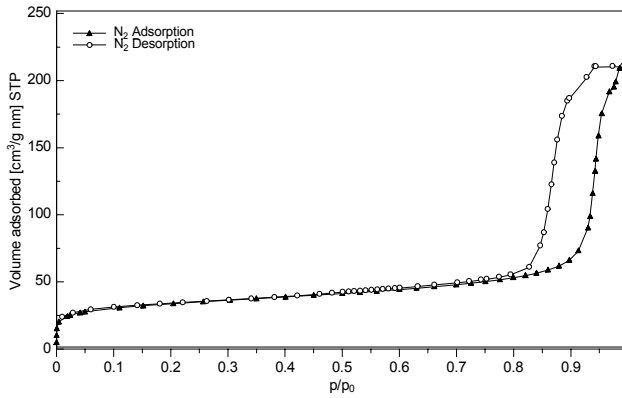
Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 1a): Bimodale Typ-IV-Isotherme mit H2-Hysterese.



PG1-Q-HYS

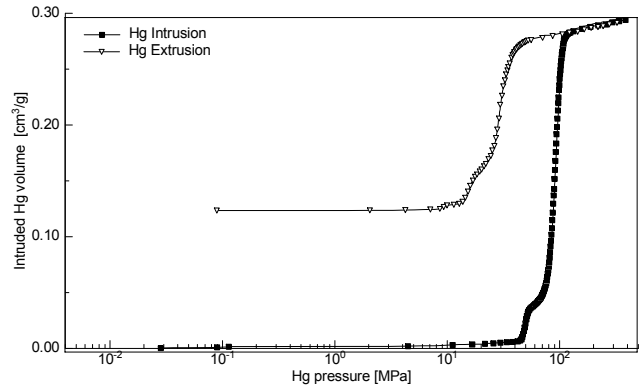
Bild 1b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe PG1.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 1b): Hystereseklasse C2.



PG2-G-ISO

Bild 2a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ (77.3 K) an der Probe PG2.



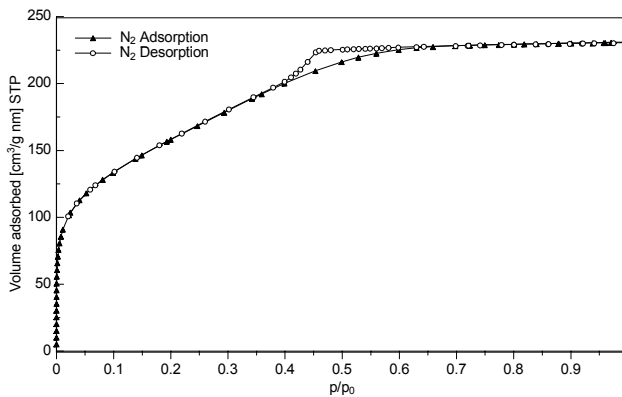
PG2-Q-HYS

Bild 2b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe PG2.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 2a): Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 2b): Hysterese-Klasse C5.

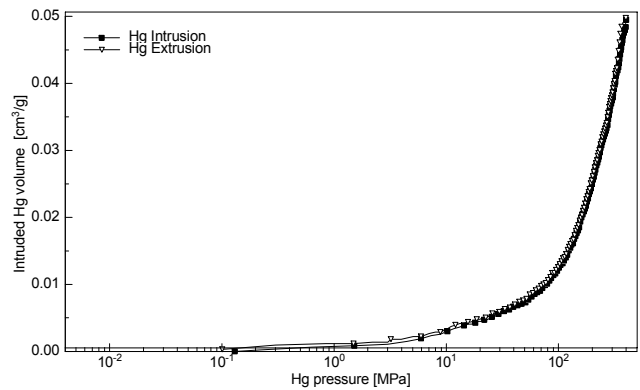
3.1.2 Proben GS1 bis GS6



GS1-G-ISO

Bild 3a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ (77.3 K) an der Probe GS1.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 3a): Überlagerung der Isothermentypen I und IV mit stark ausgeprägtem Typ-I-Anteil und einer H2-Hysterese im Typ-IV-Bereich.



GS1-Q-HYS

Bild 3b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS1.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 3b): Kein Sättigungsbereich der Intrusionskurve erreicht (deutet auf nicht mehr füllbare noch kleinere Poren hin). Bemerkenswert ist die so gut wie nicht vorhandene Intrusions-Extrusions-Hysterese. Eine Zuordnung zu den im Anhang angegebenen Hysterese-Klassen ist nicht möglich.

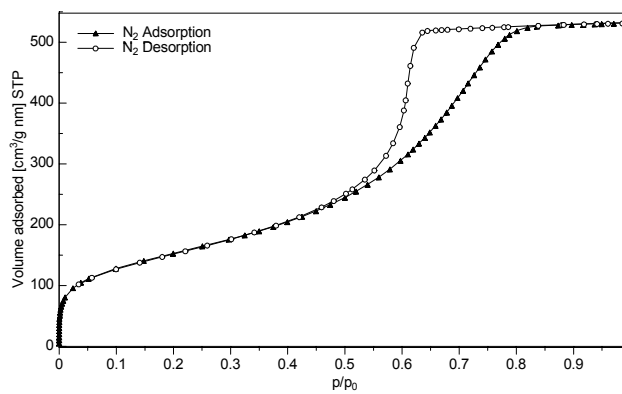


Bild 4a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N_2 (77.3 K) an der Probe GS2.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 4a): Überlagerung der Isothermentypen I und IV mit stärker ausgeprägtem Typ-IV-Anteil und einer H2-Hysterese im Typ-IV-Bereich.

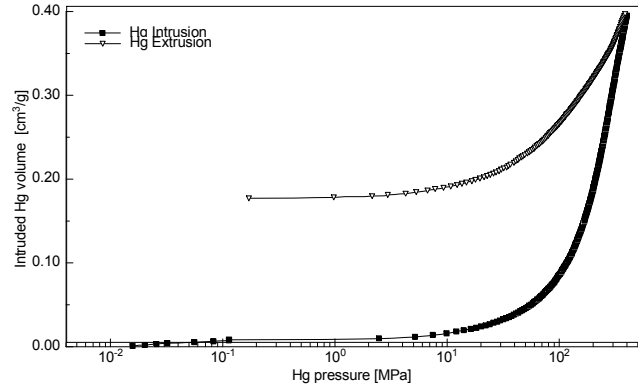


Bild 4b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS2.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 4b): Kein Sättigungsbereich der Intrusionskurve erreicht (deutet auf nicht mehr füllbare noch kleinere Poren hin). Im Gegensatz zur Probe GS1 tritt hier eine Intrusions-Extrusions-Hysterese auf. Eine Zuordnung zu den im Anhang angegebenen Hystereseklassen ist nicht möglich.

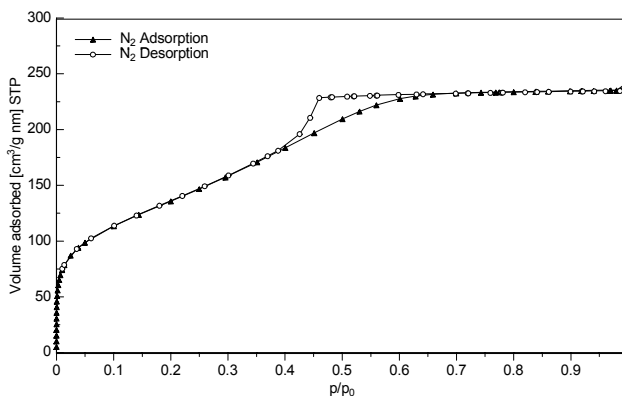


Bild 5a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N_2 (77.3 K) an der Probe GS3.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 5a): Überlagerung der Isothermentypen I und IV mit einer H2-Hysterese im Typ-IV-Bereich.

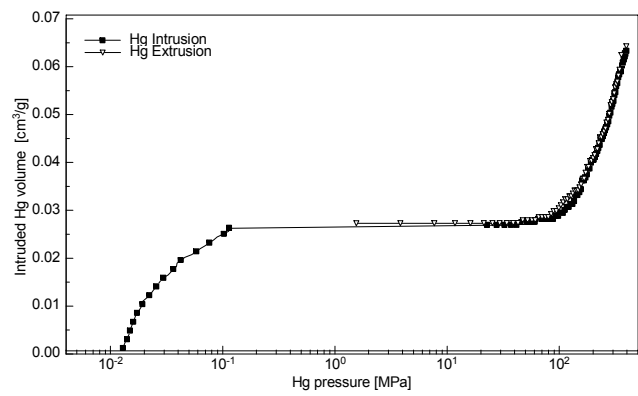
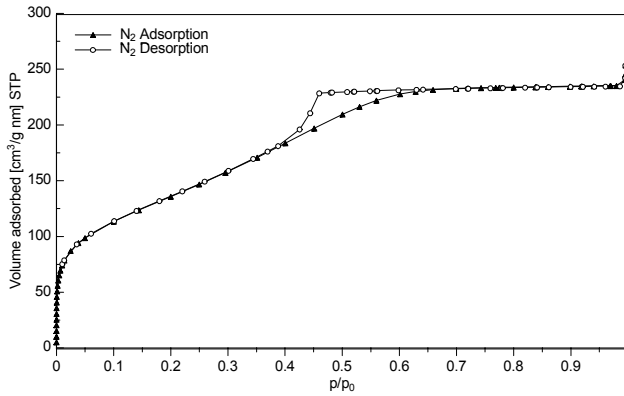


Bild 5b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS3.

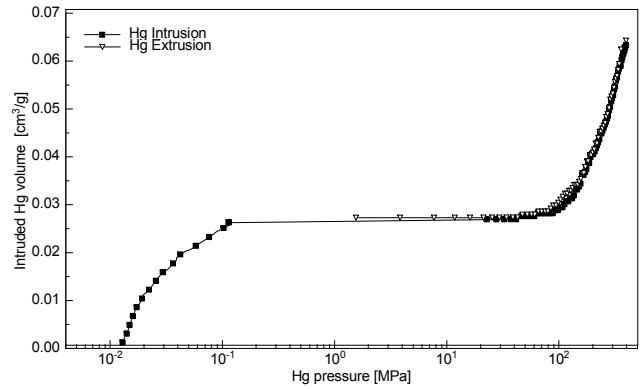
Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 5b): Kein Sättigungsbereich der Intrusionskurve erreicht (deutet auf nicht mehr füllbare noch kleinere Poren hin). Ähnlich wie bei der Probe GS1 ist hier praktisch keine Intrusions-Extrusions-Hysterese vorhanden. Eine Zuordnung zu den im Anhang angegebenen Hystereseklassen ist nicht möglich.



GS3-G-ISO

Bild 5a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ (77.3 K) an der Probe GS3.

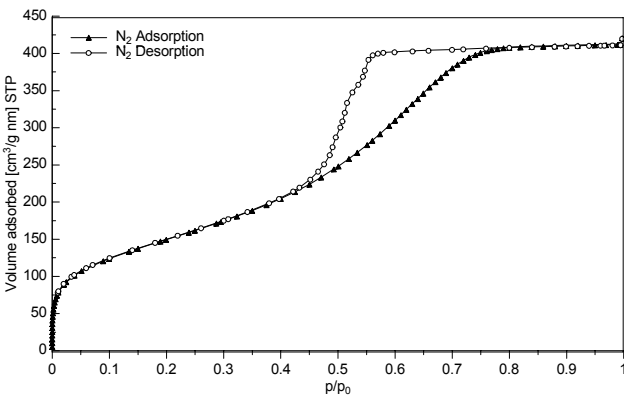
Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 5a): Überlagerung der Isothermentypen I und IV mit einer H₂-Hysterese im Typ-IV-Bereich.



GS3-Q-HYS

Bild 5b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS3.

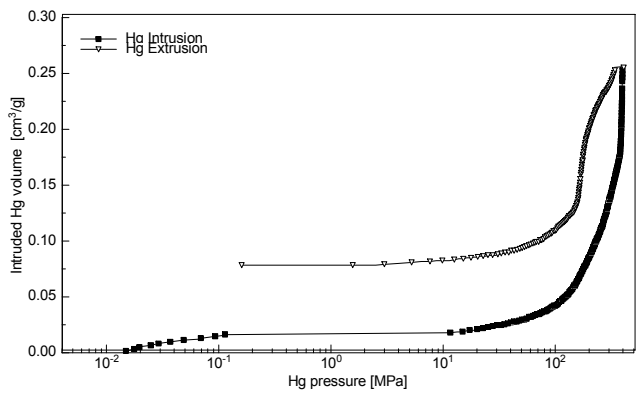
Bemerkung zur Hg-Posimetric (Bild 5b): Kein Sättigungsbereich der Intrusionskurve erreicht (deutet auf nicht mehr füllbare noch kleinere Poren hin). Ähnlich wie bei der Probe GS1 ist hier praktisch keine Intrusions-Extrusions-Hysterese vorhanden. Eine Zuordnung zu den im Anhang angegebenen Hysterese-Klassen ist nicht möglich.



GS4-G-ISO

Bild 6a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ (77.3 K) an der Probe GS4.

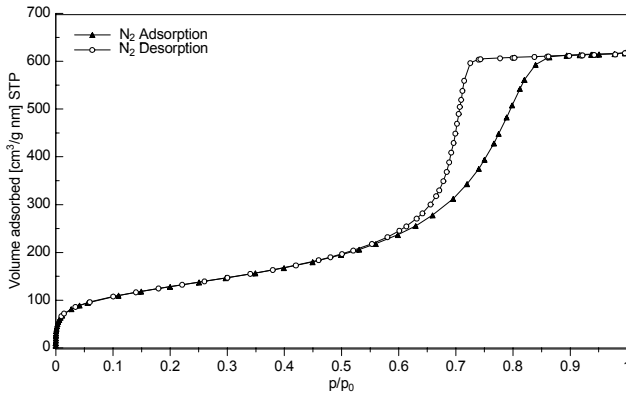
Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 6a): Überlagerung der Isothermentypen I und IV mit stärker ausgeprägtem Typ-IV-Anteil und einer H₂-Hysterese im Typ-IV-Bereich.



GS4-Q-HYS

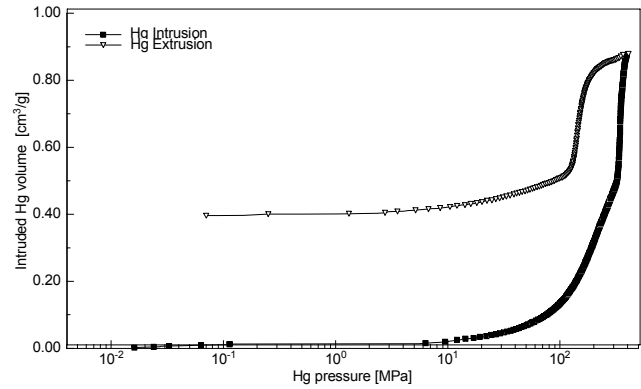
Bild 6b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS4.

Bemerkung zur Hg-Posimetric (Bild 6b): Kein Sättigungsbereich der Intrusionskurve erreicht (deutet auf nicht mehr füllbare noch kleinere Poren hin). Hysterese-Klasse C4.



GS5-G-ISO

Bild 7a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N_2 (77.3 K) an der Probe GS5.

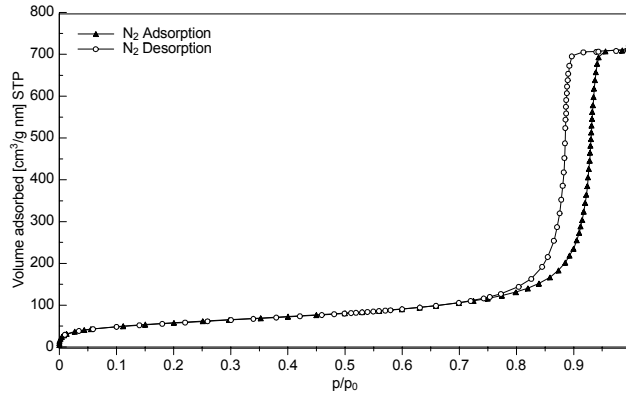


GS5-Q-HYS

Bild 7b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS5.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 7a): Überlagerung der Isothermentypen I und IV mit schwächer ausgeprägtem Typ-I-Anteil und einer H2-Hysterese im Typ-IV-Bereich.

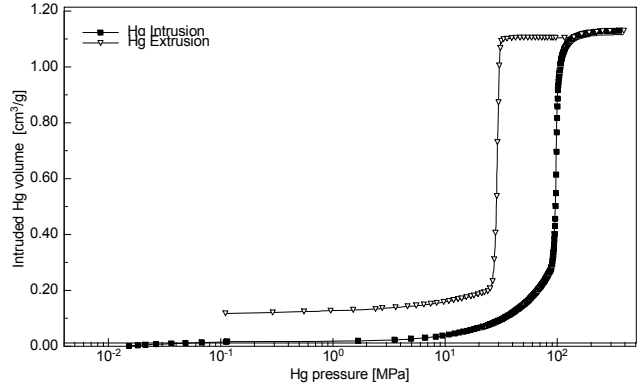
Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 7b): Hysterese-Klasse C2.



GS6-G-ISO

Bild 8a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N_2 (77.3 K) an der Probe GS6.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 8a): Typ-IV-Isotherme mit H1-Hysterese.

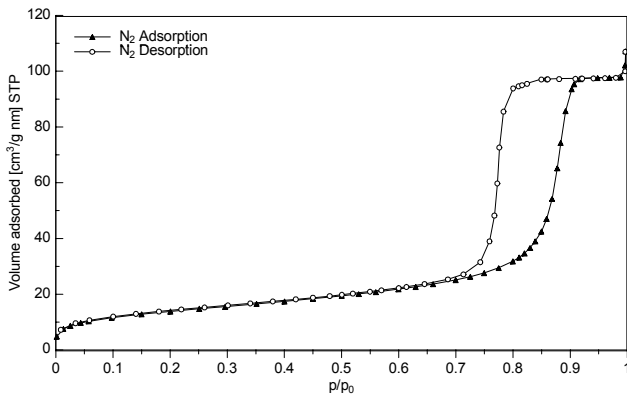


GS6-Q-HYS

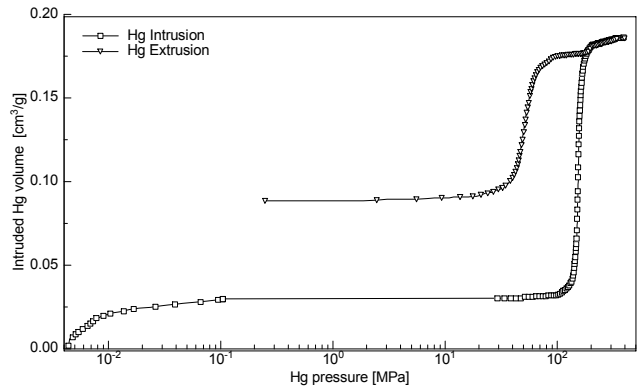
Bild 8b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe GS6.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 8b): Hysterese-Klasse C1.

3.1.3 Proben EX1 bis EX3



EX1-G-ISO



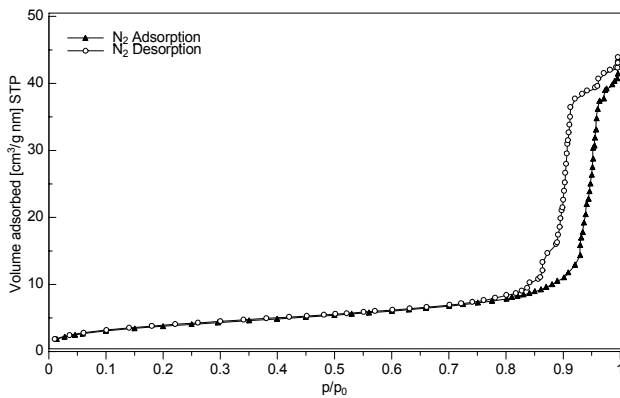
EX1-Q-HYS

Bild 9a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ (77.3 K) an der Probe EX1.

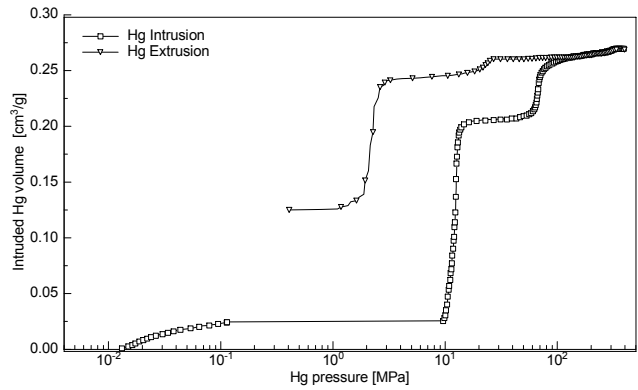
Bild 9b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe EX1.

Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 9a): Typ-IV- Isotherme mit H1-Hysterese.

Bemerkung zur Hg- Porosimetrie (Bild 9b): Hyste- rese-Klasse C1.



EX2-G-ISO



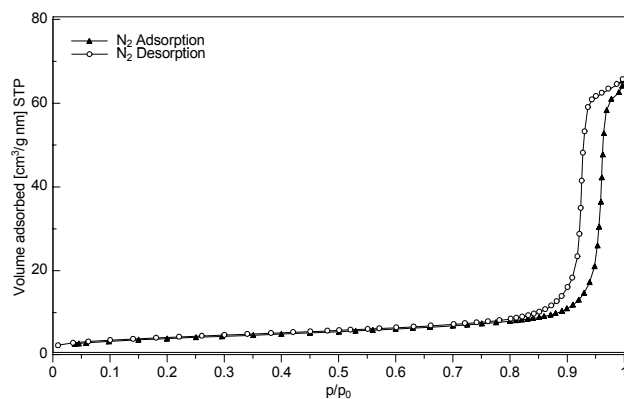
EX2-Q-HYS

Bild 10a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N₂ (77.3 K) an der Probe EX2.

Bild 10b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe EX2.

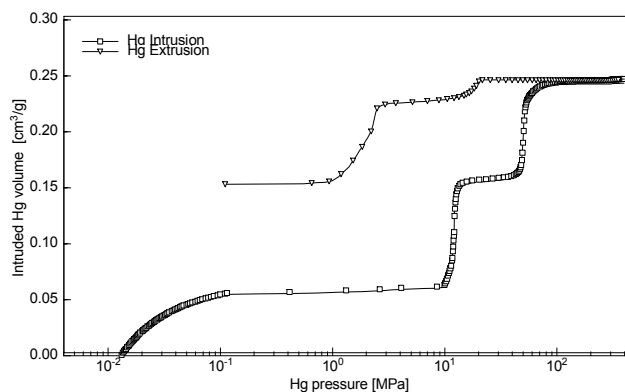
Bemerkung zur Gasadsorption (Bild 10a): Typ-IV- Isotherme mit H1-Hysterese.

Bemerkung zur Hg- Porosimetrie (Bild 10b): Hyste- rese-Klasse C5.



EX3-G-ISO

Bild 11a. Adsorptions- und Desorptionsisotherme von N_2 (77.3 K) an der Probe EX3.



EX3-Q-HYS

Bild 11b. Hg-Intrusions- und Extrusionskurve der Probe EX3.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 11b): Hystereseklasse C5.

Bemerkung zur Hg-Porosimetrie (Bild 11b): Hystereseklasse C5.

3.2 Mittels N_2 -Sorption bestimmte Porenkenngrößen

Aus den bei 77.3 K (Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs) gemessenen Ad- und Desorptionsisothermen wurden folgende Porositätskenngrößen ermittelt (BJH-Mesoporen-Auswertung):

- spezifisches Porenvolumen in cm^3/g
- mittlere Porenweite in nm
- häufigste Porenweite in nm
- spezifische Oberfläche in m^2/g .

Da sich bei der Mehrzahl der hier vermessen Proben eine bessere Übereinstimmung zwischen den aus der Quecksilberporosimetrie und den aus dem Desorptionszweig der N_2 -Isotherme berechneten Porositätskenngrößen gegenüber den entsprechenden Größen aus dem Adsorptionszweig der Isotherme ergab, sind in der Tabelle IV für die mittlere und die häufigste Porenweite nur die aus der N_2 -Desorption resultierenden Zahlenwerte angegeben.

3.3 Aus den Hg-Intrusionsmessungen berechnete Porenkenngrößen

Die Auswertung der Hg-Intrusionskurven der Quecksilberporosimetrie lieferte wie bei der N_2 -Adsorption die folgenden Porositätskenngrößen:

- spezifisches Porenvolumen in cm^3/g
- mittlere Porenweite in nm
- häufigste Porenweite in nm
- spezifische Oberfläche in m^2/g .

Darüber hinaus wurde bei der Hg-porosimetrischen Auswertung die Porosität in % als Verhältnis von erfasstem Porenvolumen V_p und dem Gesamtvolumen der Probe berechnet.

3.4 Mikroporenauswertung an den Proben GS1 bis GS5

Für die Proben GS1 bis GS5 wurden zur genaueren Charakterisierung der sich im Anfangsverlauf der Adsorptionsisothermen unterschiedlich stark andeutenden Mikroporenanteile (siehe Bilder 3a, 4a, 5a, 6a und 7a) spezielle Mikroporenmessungen durchgeführt. Dazu wurde der Anfangsteil der Isothermen nach speziellen Drucktabellen beginnend bei möglichst niedrigen Relativdruckwerten ($p/p_0 < 10^{-5}$) und sehr kleinen N_2 -Dosierungen noch einmal hochaufgelöst vermessen. Als Auswertemodell wurde das in DIN 66134 Teil 4 beschriebene Verfahren von Saito und Foley verwendet, welches eine Erweiterung der von Horvath und Kawazoe ursprünglich nur für Schlitzporen hergeleiteten Auswertebeziehungen auf den Fall von Mikroporen mit Zylindersymmetrie darstellt. Die berechneten Mikroporenverteilungen sind in den Bildern 12 a–e dargestellt. Dazu sowie zu den in Tabelle VI enthaltenen numerischen Resultaten der Mikroporenauswertung ist allerdings einschränkend zu bemerken, dass es sich mehr um Resultate mit qualitativem Charakter handelt, welche zwar die Form der Mikroporenverteilungen widerspiegeln und Relativaussagen bei Vergleichen der Proben untereinander zulassen, als Absolutwerte insbe-

Tabelle IV. Mittels N₂-Adsorption und -Desorption bei 77.3 K bestimmte Porositäts-kenngrößen.

Nr.	Probe	File-Name	Gerät: ASAP 2010			
			Spez. Porenvol. ⁽³⁾ cm ³ /g	Mittl. Porenweite ⁽⁴⁾ nm	Häuf. Porenweite ⁽⁵⁾ nm	BET-Oberfläche m ² /g
1	PG1	fin512.smp	0.1716	4.74 5.69	4.17	119.99
2	PG2	fin185.smp	0.3272	15.57 11.64	14.96	110.74
3	GS1	fin525.smp ⁽¹⁾	0.3575	2.67 2.57	3.02	554.54
4	GS2	fin527.smp ⁽¹⁾ fin192.smp ⁽²⁾	0.8297	4.48 5.99	4.82	554.38 555.37
5	GS3	fin518.smp fin194.smp ⁽²⁾	0.3932	2.82 3.17	3.20	496.12 496.16
6	GS4	fin517.smp fin195.smp ⁽²⁾	0.6522	3.55 4.74	3.63	550.63 551.90
7	GS5	fin516.smp fin193.smp ⁽²⁾	0.9582	6.04 8.31	6.55	461.50 456.25
8	GS6	fin515.smp	1.1196	16.10 21.80	17.55	205.47
9	EX1	fin521.smp ⁽¹⁾	0.1660	9.01 13.51	9.20	49.16
10	EX2	fin519.smp	0.0673	17.37 19.53	21.04	13.77
11	EX3	fin522.smp ⁽¹⁾	0.1008	25.13 29.46	26.11	13.69

⁽¹⁾ Probe musste zerkleinert (halbiert) werden

⁽²⁾ Messfile der Mikroporenmessung, die den BET-Bereich (p/p_0 von 0.05 bis 0.3) mit überdeckte

⁽³⁾ Gurvich-Volumen direkt aus der Isotherme

⁽⁴⁾ $\bar{d}_p = 4 \cdot V_p / A_{\text{BET}}$ (Desorptionszweig der Isotherme)

⁽⁵⁾ d_p -Wert für das Maximum der Porenverteilung $\Delta v / \Delta d_p$ (Desorptionszweig der Isotherme)

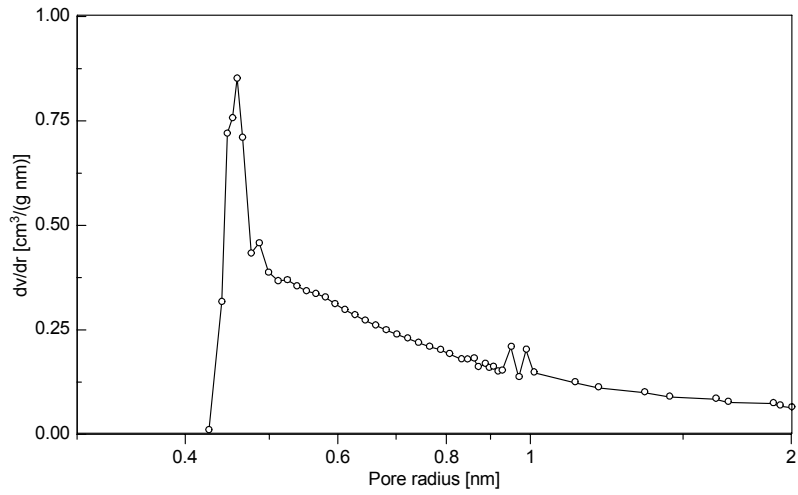
Tabelle V. Mittels Hg-Porosimetrie bestimmte Porositätskenngrößen.

Nr.	Probe	File-Name	Gerätesystem: CE Pascal 140 / Porosimeter 4000				Porosität (%)
			Spez. Porenvol. ⁽¹⁾ cm ³ /g	Mittl. Porenweite ⁽²⁾ nm	Häuf. Porenweite ⁽³⁾ nm	Spez. Oberfläche m ² /g	
1	PG1	fin2214a.por	0.1324	2.5	4.22	99.0	20.4
2	PG2	fin2215z.por	0.2964	9.2	15.54	73.1	38.5
3	GS1	fin2222a.por	0.0491	2.6	3.72	26.0	6.3
4	GS2	fin2221z.por	0.3915	3.1	3.72	214.8	31.7
5	GS3	fin2220z.por	0.0635	3.1	3.73	23.8	8.6
6	GS4	fin2218z.por	0.2524	2.5	3.72	175.1	26.3
7	GS5	fin2217z.por	0.8664	2.5	8.19	572.2	65.0
8	GS6	fin2216z.por	1.1156	8.1	14.98	266.0	75.7
9	EX1	fin2213z.por	0.1871	5.7	9.58	67.3	30.9
10	EX2	fin2210z.por	0.2709	53.0	21.79	22.0	39.3
11	EX3	fin2211z.por	0.2436	69.5	28.95	16.4	35.6

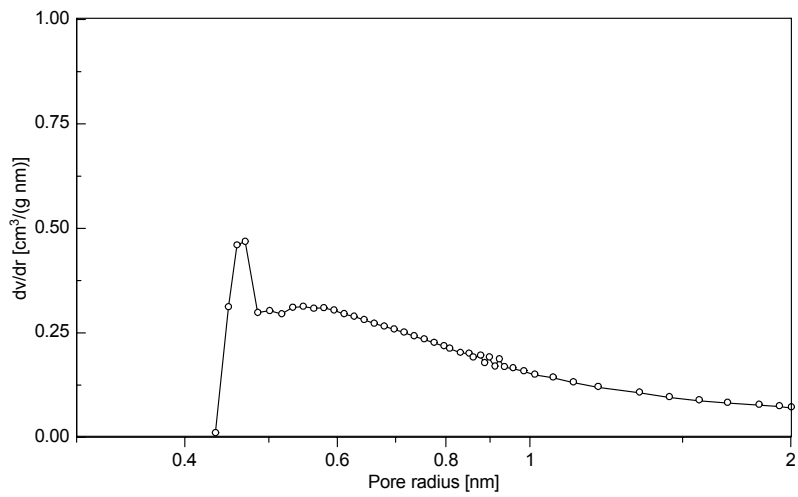
⁽¹⁾ durch maximale Hg-Intrusion gegeben

⁽²⁾ hier als d_{50} -Wert der kumulativen Porenvolumenkurve bestimmt

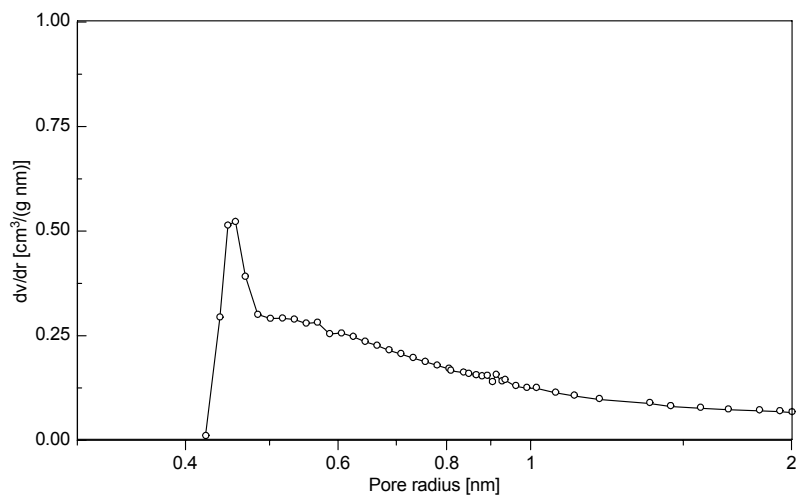
⁽³⁾ d_p -Wert für das Maximum der Porenverteilung $\Delta v / \Delta d_p$



a) Differentielle Porenvolumenverteilung der Probe GS1.

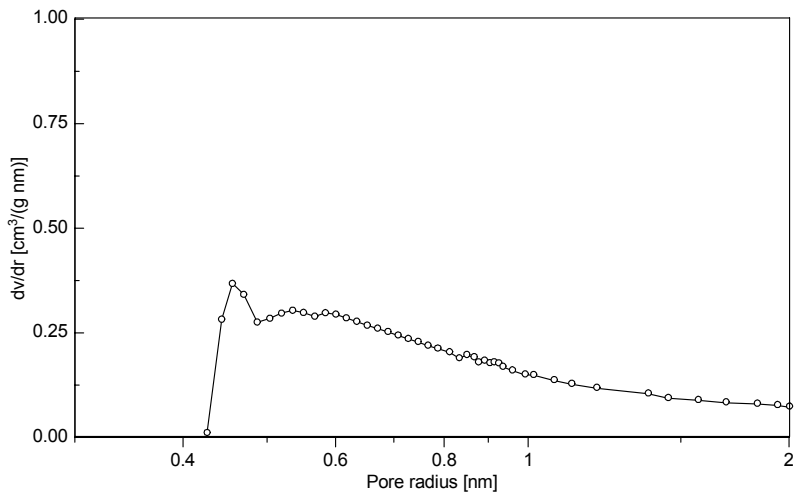


b) Differentielle Porenvolumenverteilung der Probe GS2.

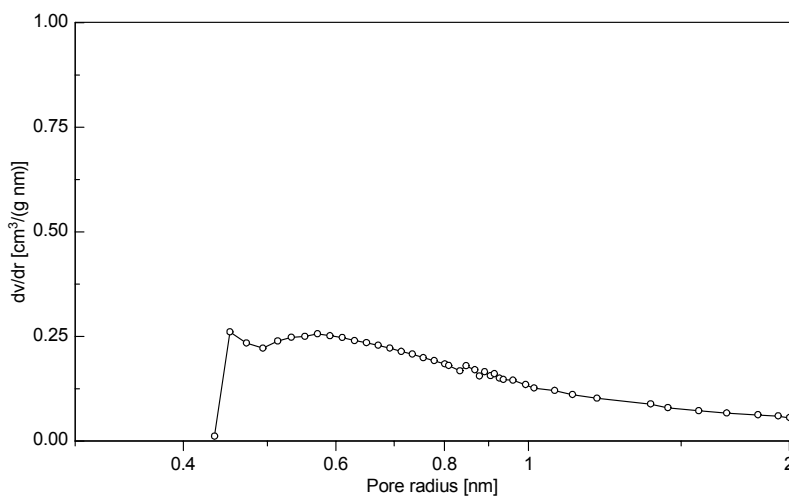


c) Differentielle Porenvolumenverteilung der Probe GS3.

Bild 12 a–c). Mikroporenauswertung.



d) Differentielle Porenvolumenverteilung der Probe GS4.



e) Differentielle Porenvolumenverteilung der Probe GS5.

Bild 12 d–e). Mikroporenauswertung.

sondere von der Lage auf der Porenweitskala her aber nicht verwendbar sind. Der Grund dafür liegt darin, dass für eine exakte Mikroporenauswertung sowohl für das Adsorptiv (hier N₂) als auch für das Adsorbens (hier Glas) bestimmte Stoffkonstanten wie u. a. die Polarisierbarkeit und die diamagne-

tische Suszeptibilität bekannt sein müssen, um eine genaue Berechnung des Wechselwirkungspotentials vornehmen zu können. Diese Materialparameter lagen nur für N₂ vor, für die Gläser wurde näherungsweise mit den bekannten Materialkonstanten für Zeolithe gerechnet.

Tabelle IV. Numerische Resultate der Mikroporenbestimmung.

Nr.	Probe	File-Name	N ₂ -Adsorption @ 77 K, Gerät: ASAP 2010			
			Mikro-. Porenvol. ⁽²⁾ cm ³ /g	mittl. Mikro-Porenw. ⁽³⁾ nm	häuf. Mikro-Porenw. ⁽⁴⁾ nm	BET-Oberfläche ⁽⁵⁾ m ² /g
3	GS1	fin525.smp ⁽¹⁾	0.2488	1.5976	0.92	— ⁽⁶⁾
4	GS2	fin192.smp ⁽¹⁾	0.2402	1.7046	0.94	555.37
5	GS3	fin194.smp	0.2130	1.6530	0.91	496.16
6	GS4	fin195.smp	0.2362	1.7244	0.91	551.90
7	GS5	fin193.smp	0.1988	1.7242	0.91	456.25

⁽¹⁾ Probe musste zerkleinert (halbiert) werden

⁽²⁾ Wert der kumulativen Porenvolumenkurve für d_p = 2 nm

⁽³⁾ d₅₀-Wert der kumulativen Porenvolumenkurve für d_p < 2 nm

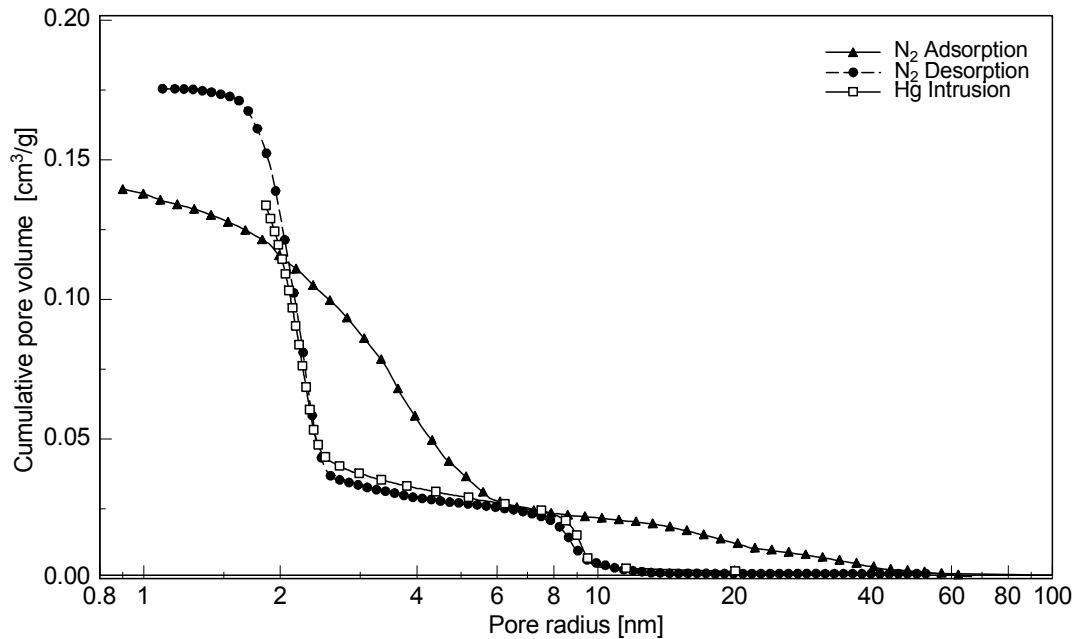
⁽⁴⁾ d_p-Wert für das Maximum der Porenverteilung Δv/Δd_p für d_p < 2 nm

⁽⁵⁾ BET-Werte berechnet aus den Mikroporen-Messfiles, die den BET-Bereich (p/p₀ von 0.05 bis 0.3) überdeckten

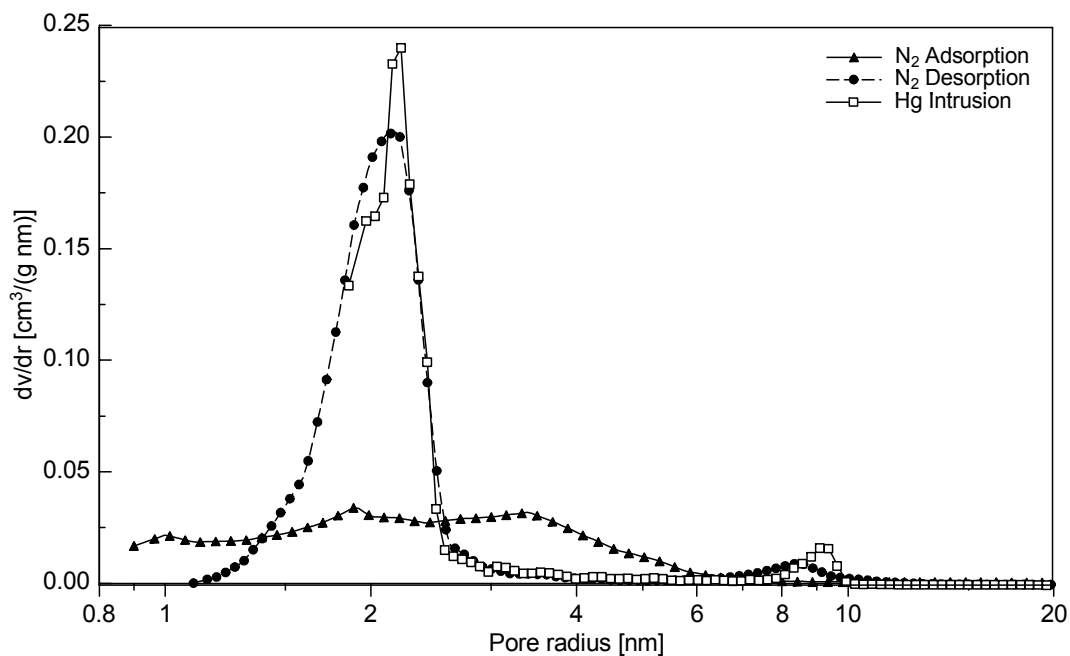
⁽⁶⁾ Messfile für BET-Auswertung zu kurz

3.5 Vergleich der Ergebnisse von N_2 -Adsorption, N_2 -Desorption und Hg-Porosimetrie

3.5.1 Verläufe der kumulativen und differentiellen Porenvolumenverteilungen

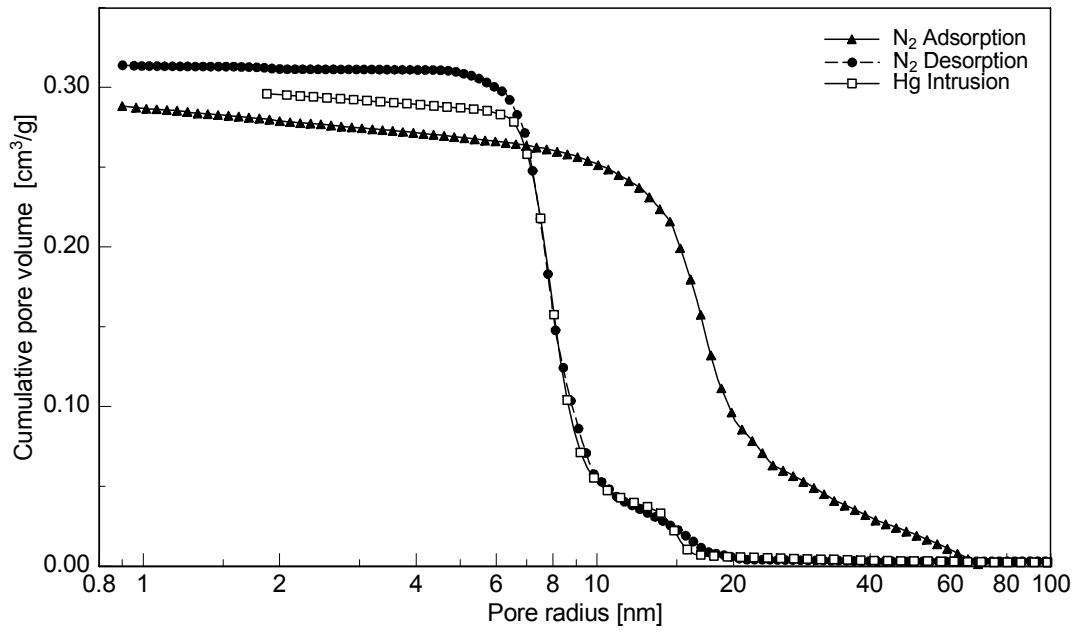


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N_2 -Ad- und -Desorption sowie Hg-Porosimetrie.

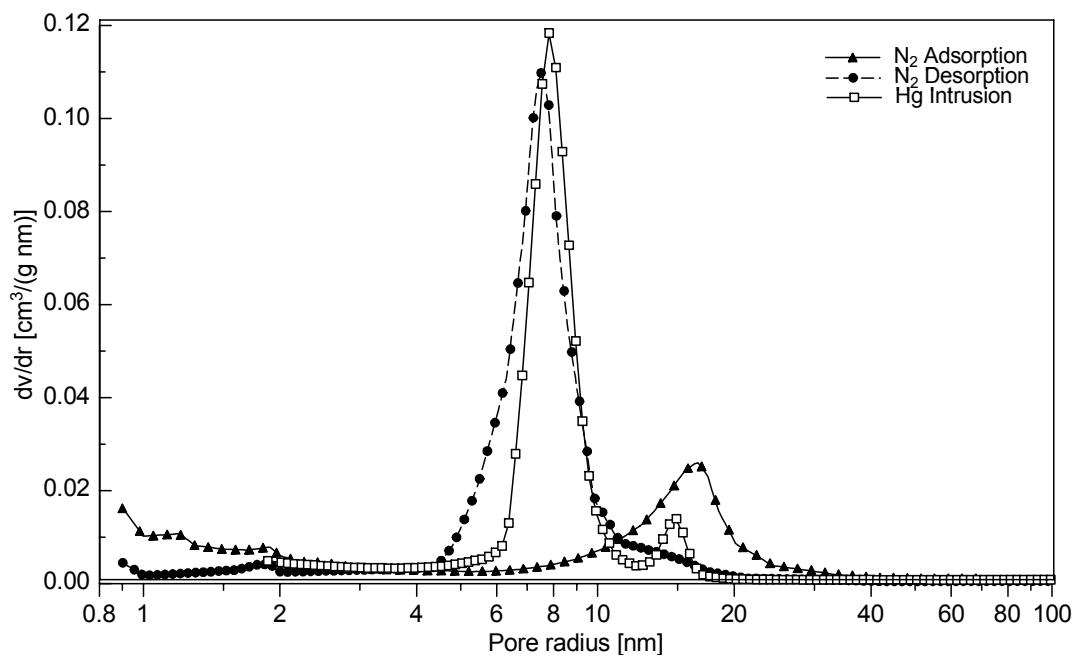


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 13a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

Bild 13. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe PG1.

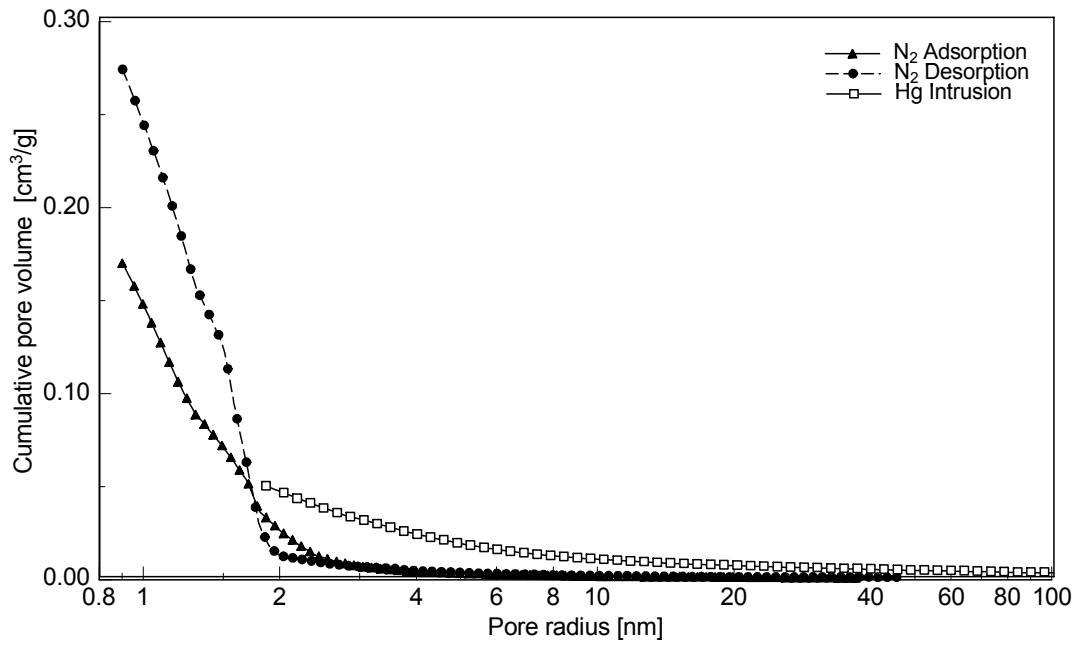


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N₂-Ad- und -Desorption sowie Hg-Porosimetrie.

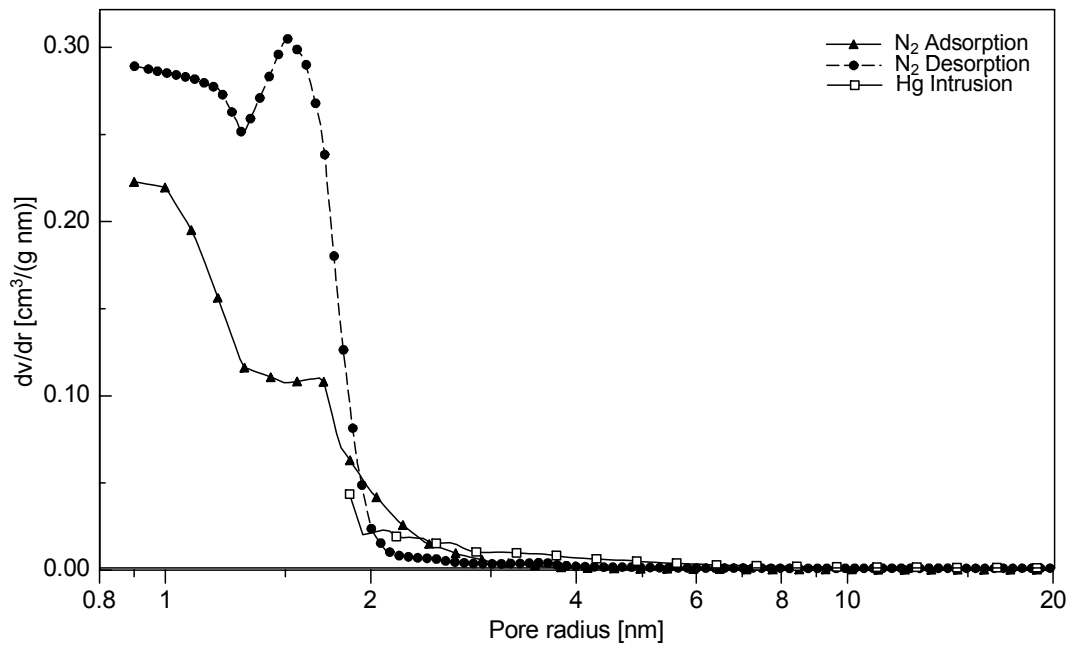


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 14a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

Bild 14. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe PG2.

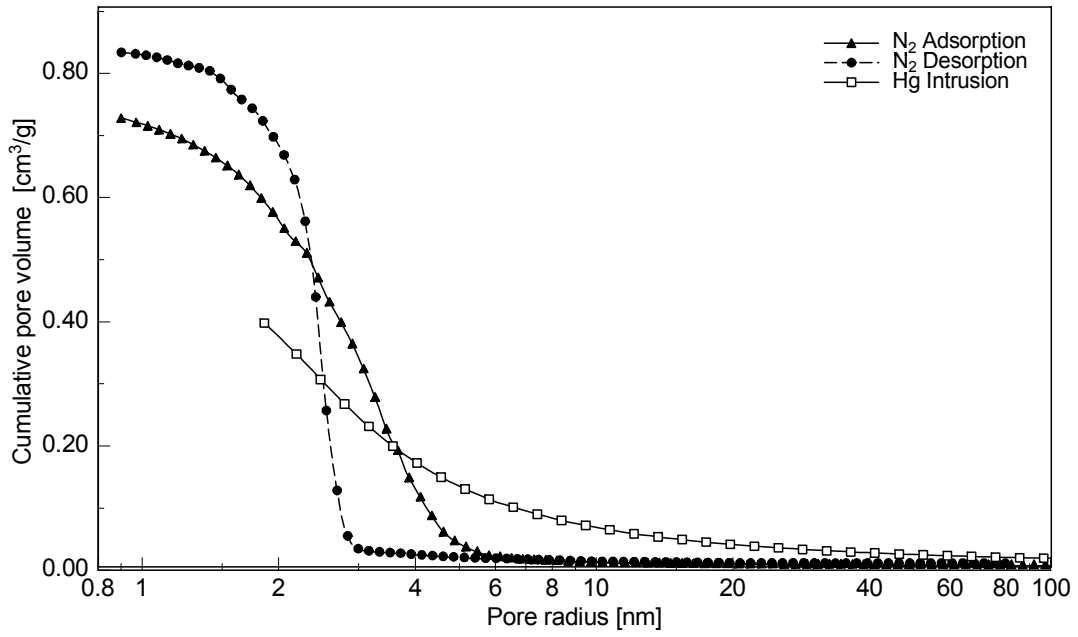


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 15a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

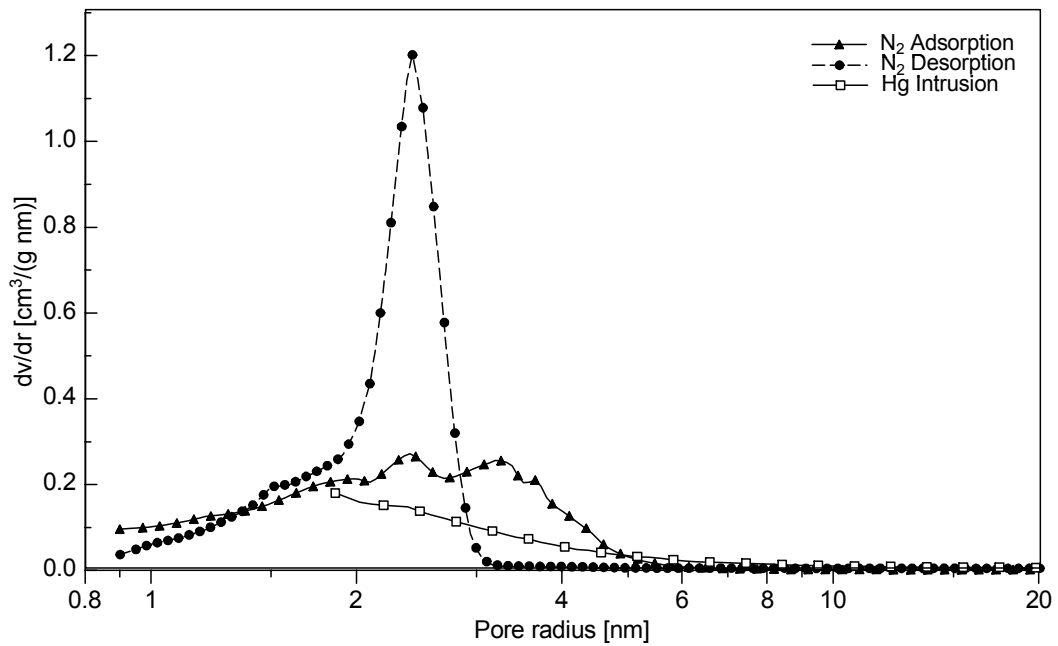


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N_2 -Ad- und -Desorption sowie Hg-Posimetrie.

Bild 15. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe GS1.

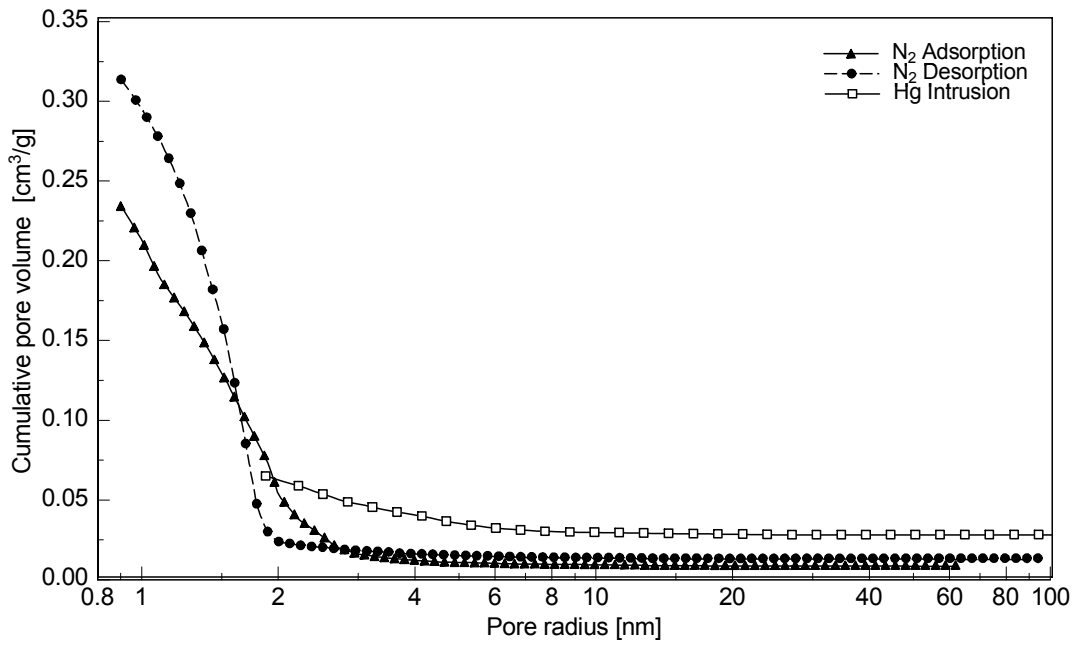


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N₂-Ad- und -Desorption sowie Hg-Porosimetrie.

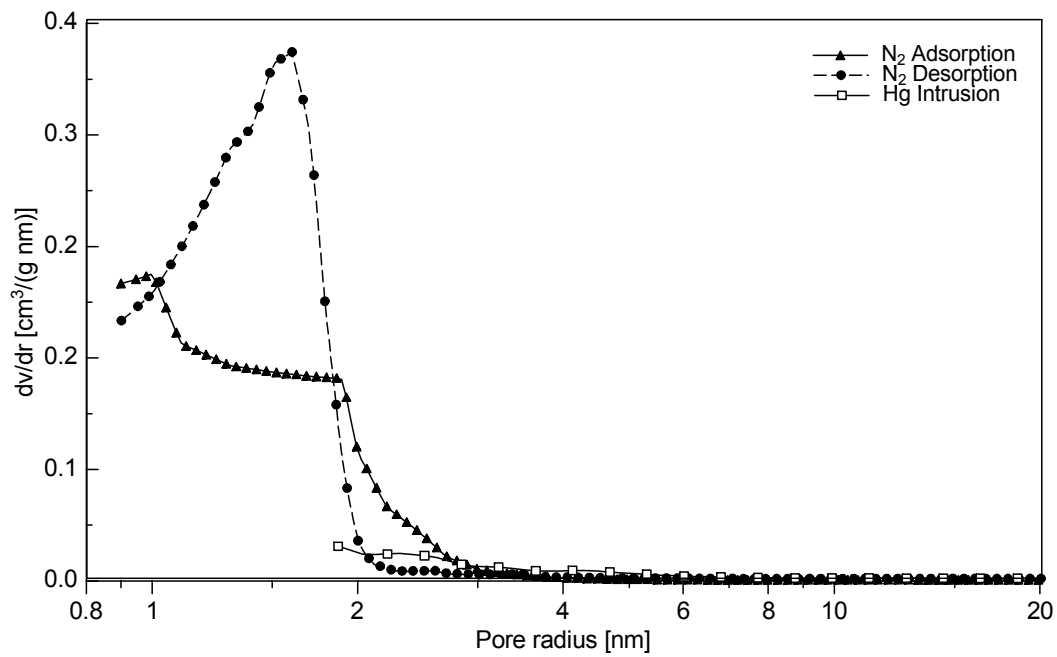


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 16a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

Bild 16. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe GS2.

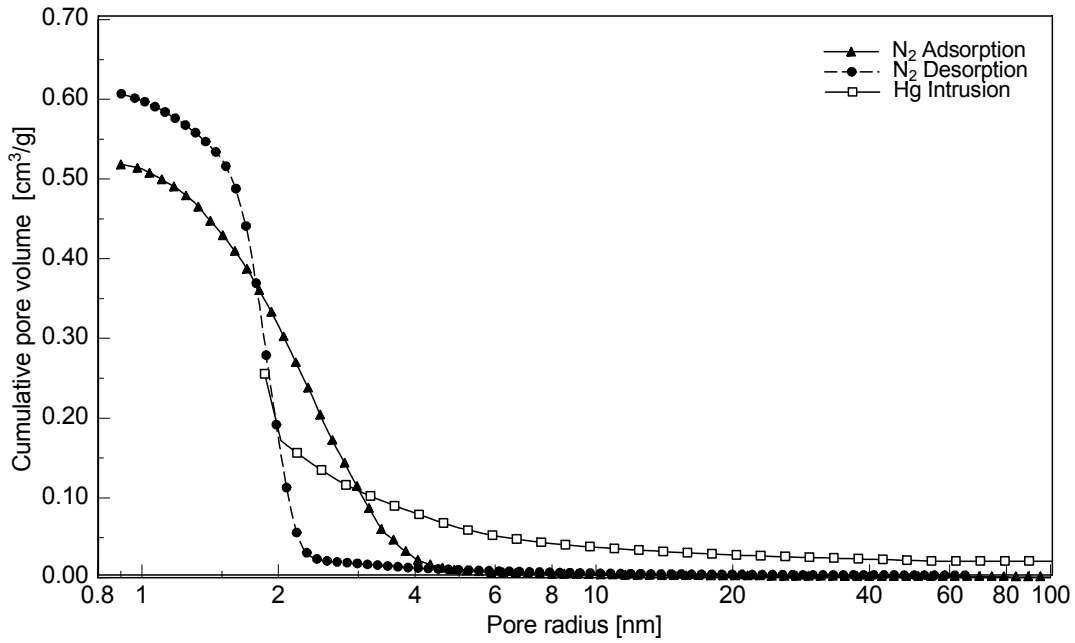


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N_2 -Ad- und -Desorption sowie Hg-Porosimetrie.

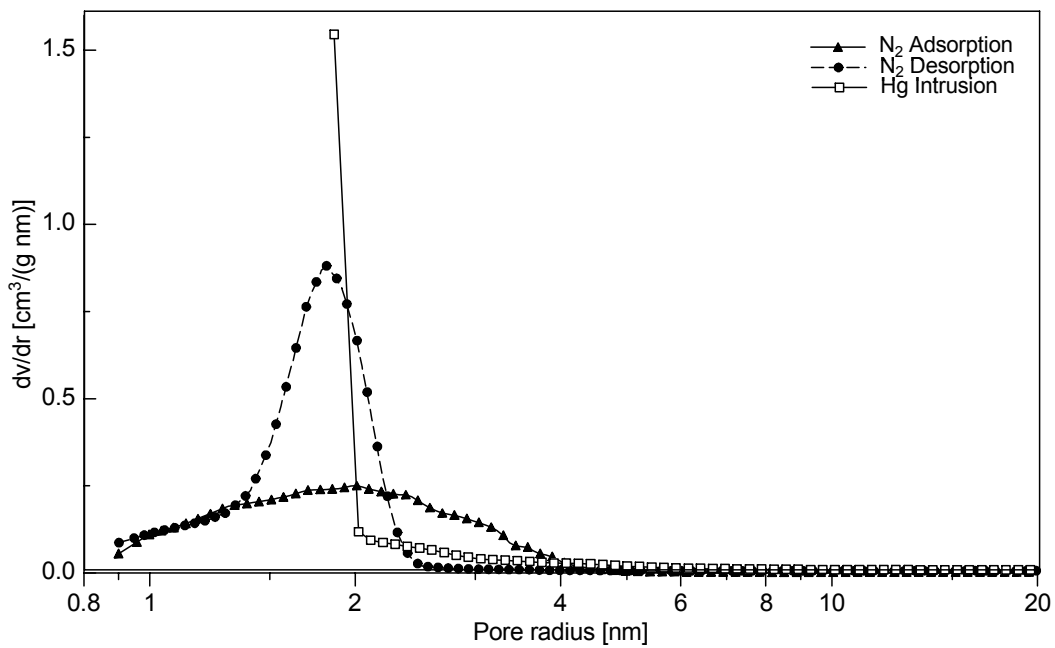


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 17a abgeleitete differentielle Porenvolumen-Verteilungen.

Bild 17. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe GS3.

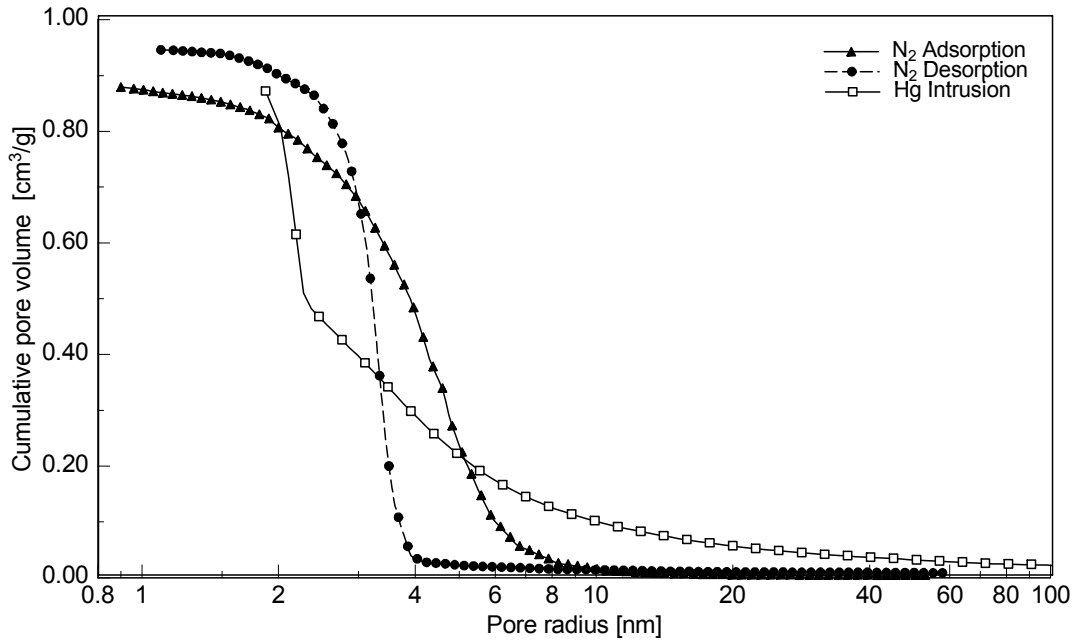


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N₂-Ad- und -Desorption sowie Hg-Porosimetrie.

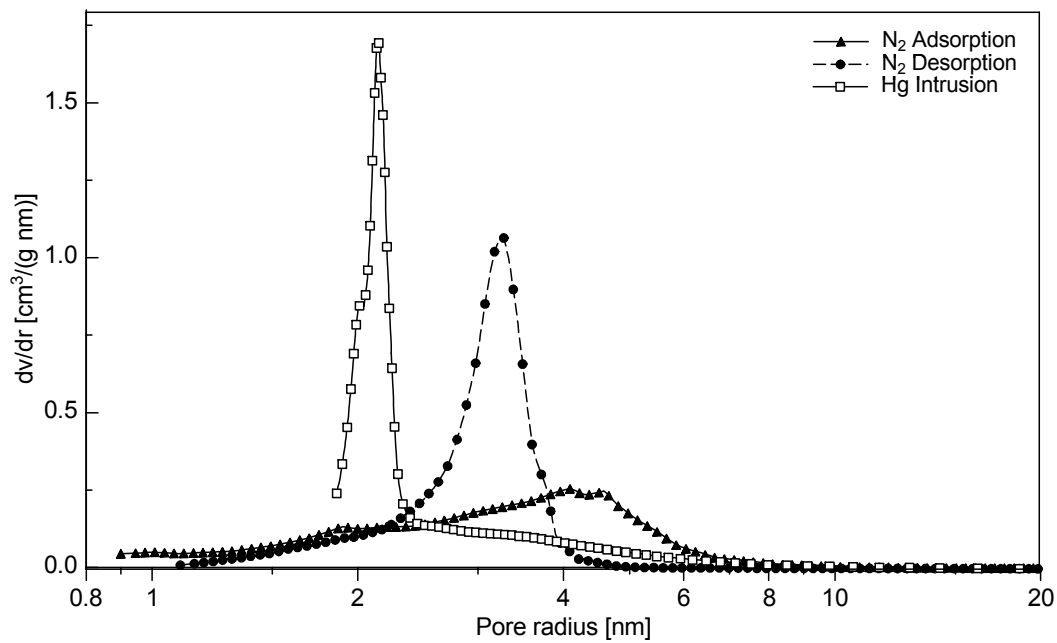


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 18a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

Bild 18. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe GS4.

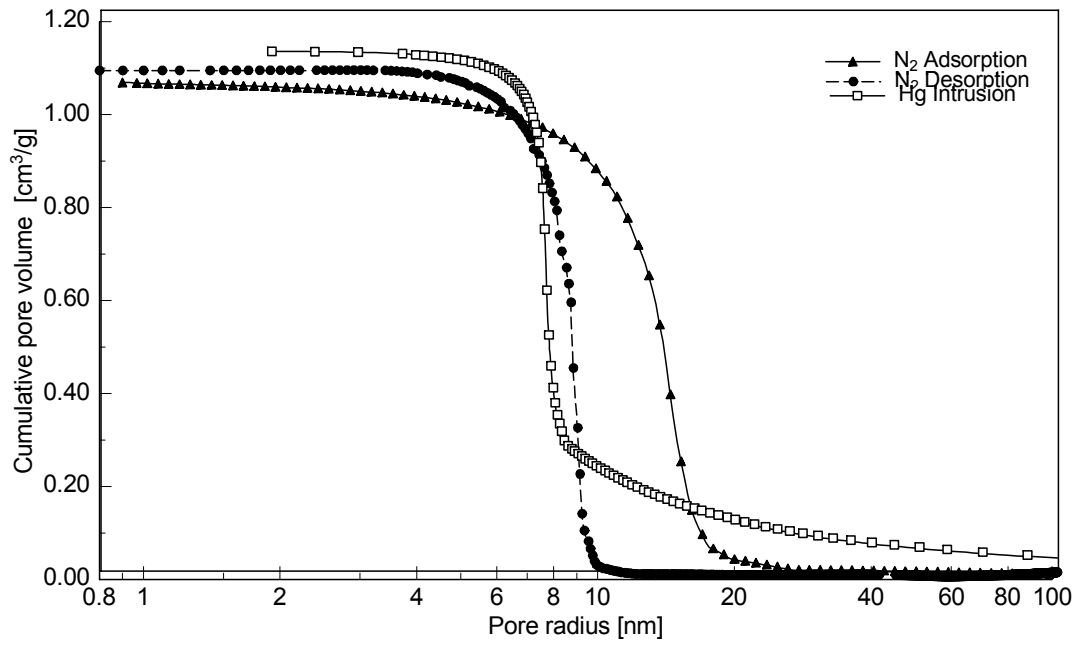


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N_2 -Ad- und -Desorption sowie Hg-Posimetrie.

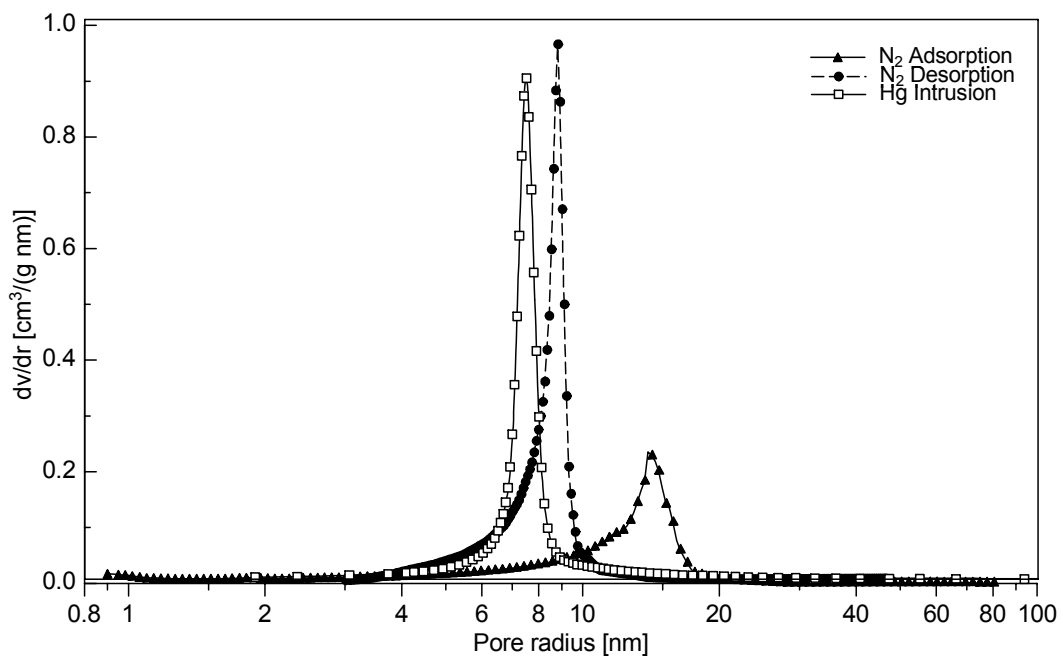


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 19a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

Bild 19. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe GS5.

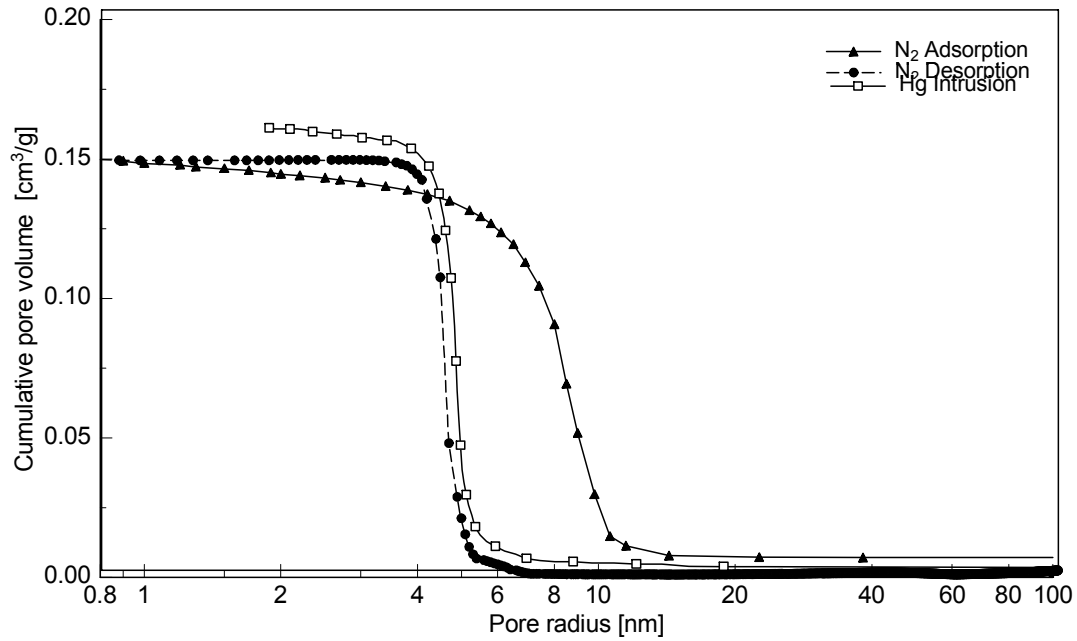


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N₂-Ad- und -Desorption sowie Hg- Porosimetrie.

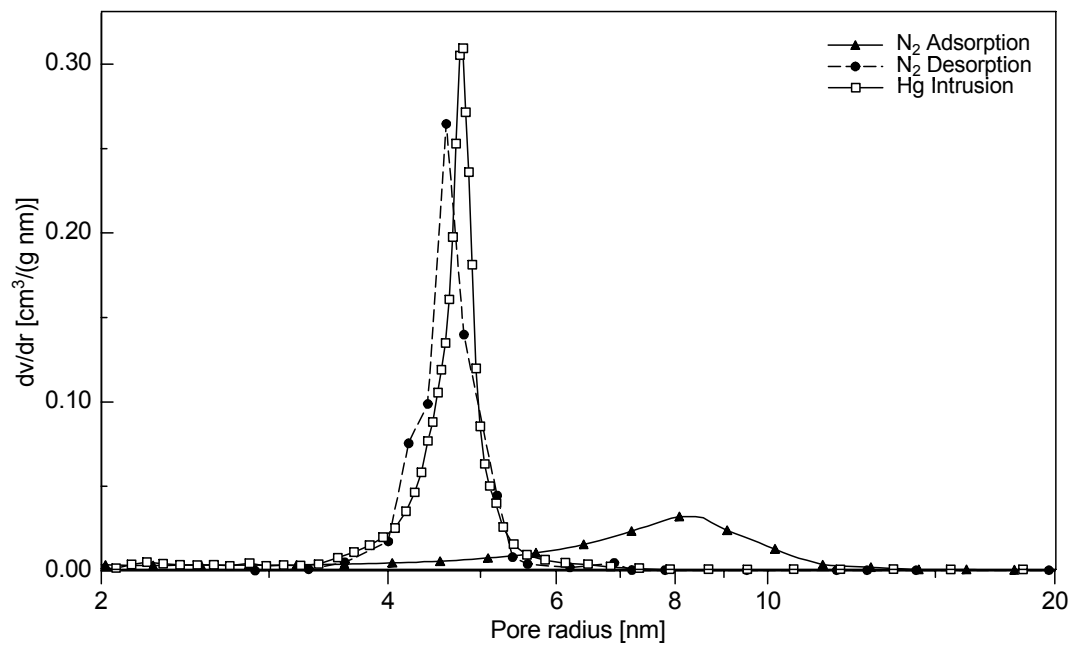


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 20a abgeleitete differentielle Porenvolumen-Verteilungen.

Bild 20. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe GS6.

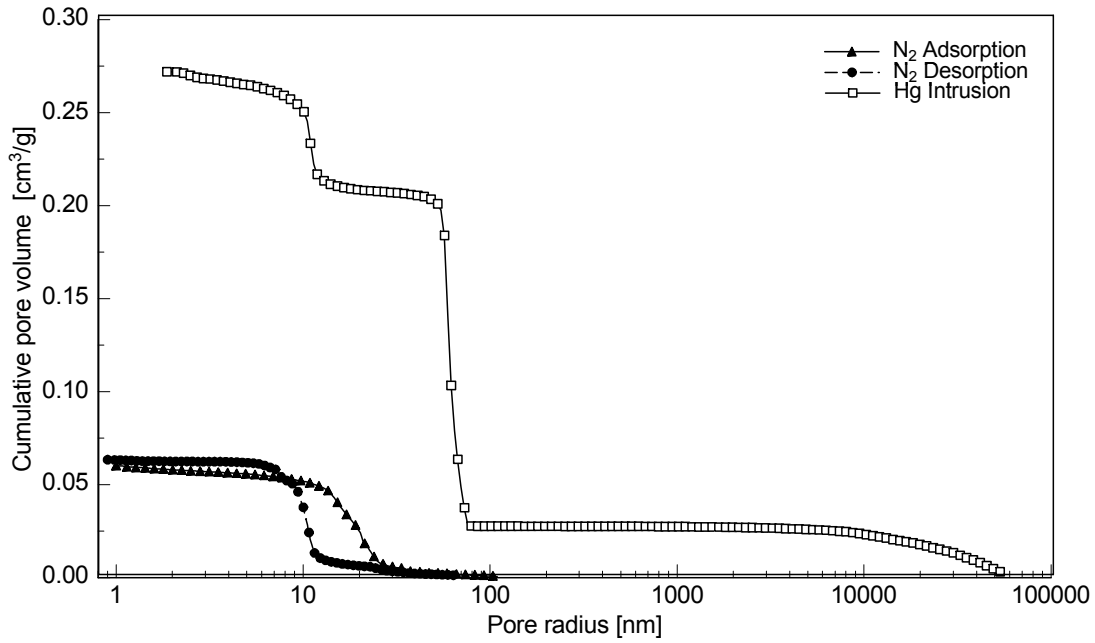


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N_2 -Ad- und -Desorption sowie Hg-Pososimetrie.

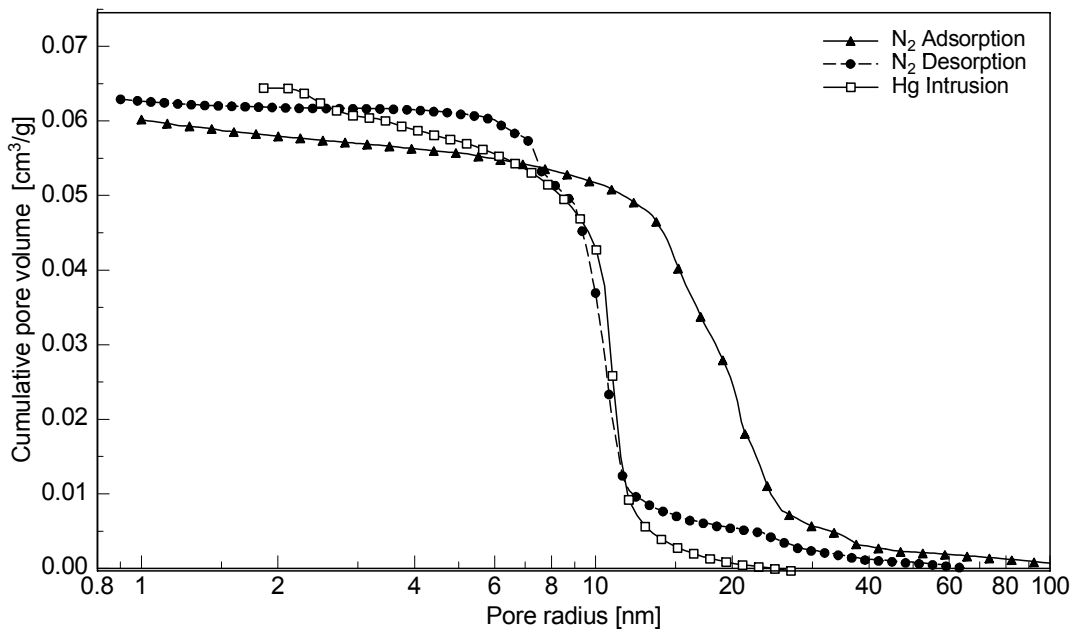


b) Aus den kumulativen Kurven in Bild 21a abgeleitete differentielle Porenvolumen-Verteilungen.

Bild 21. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe EX1.

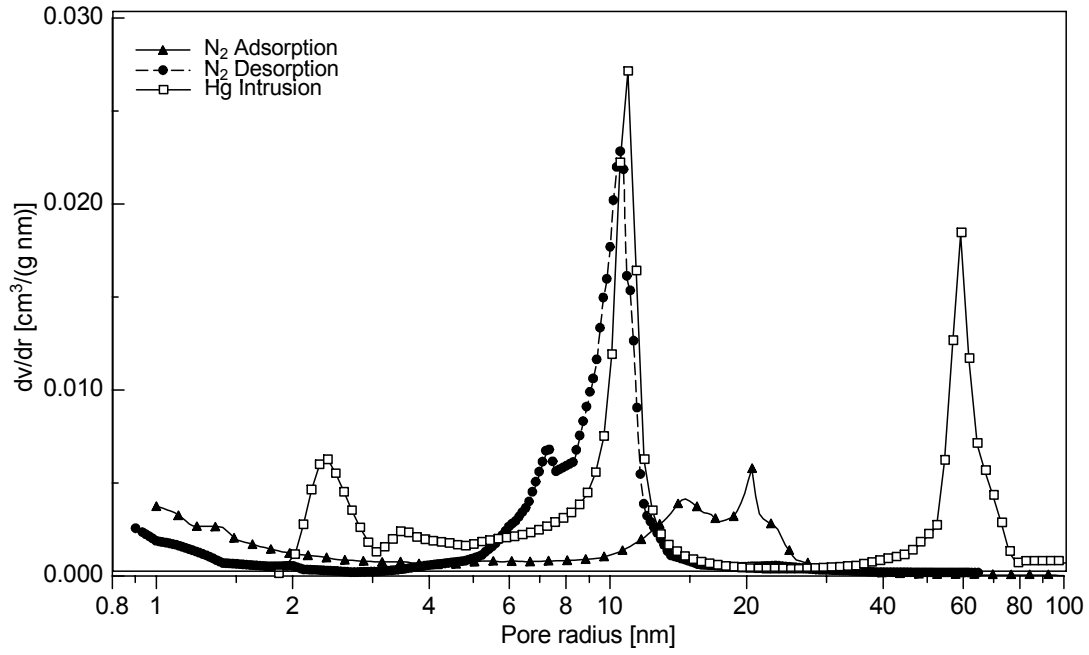


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N₂-Ad- und -Desorption sowie Hg-Pososimetrie (mit Gesamtverlauf der Hg-porosimetrischen Kurve).

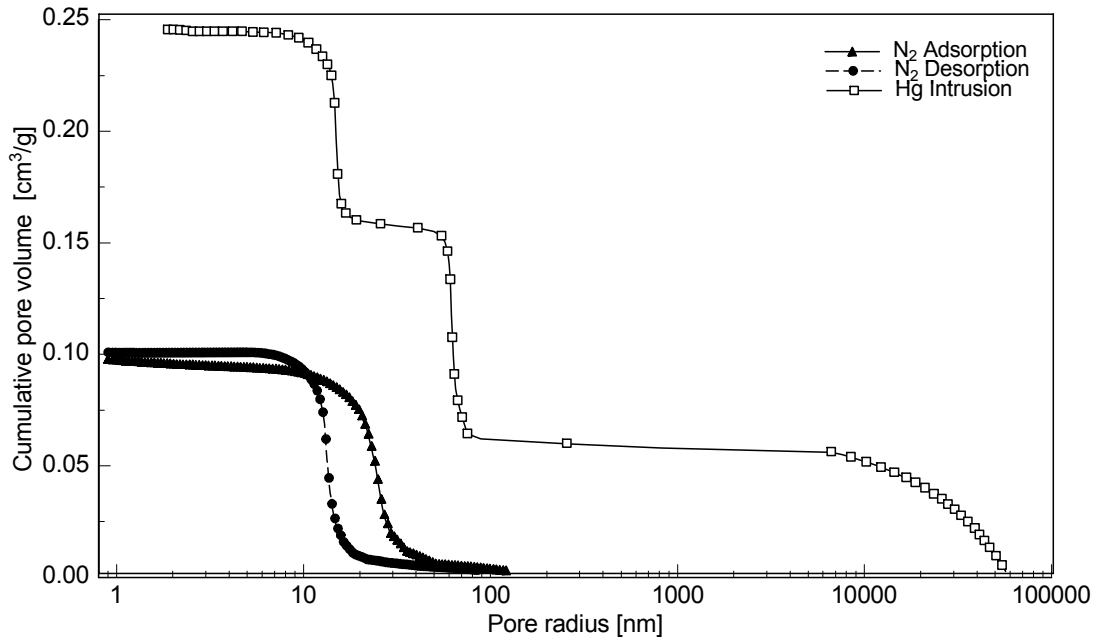


b) Hochdruckanteil der Hg-porosimetrischen kumulativen Porenvolumenkurve abgetrennt.

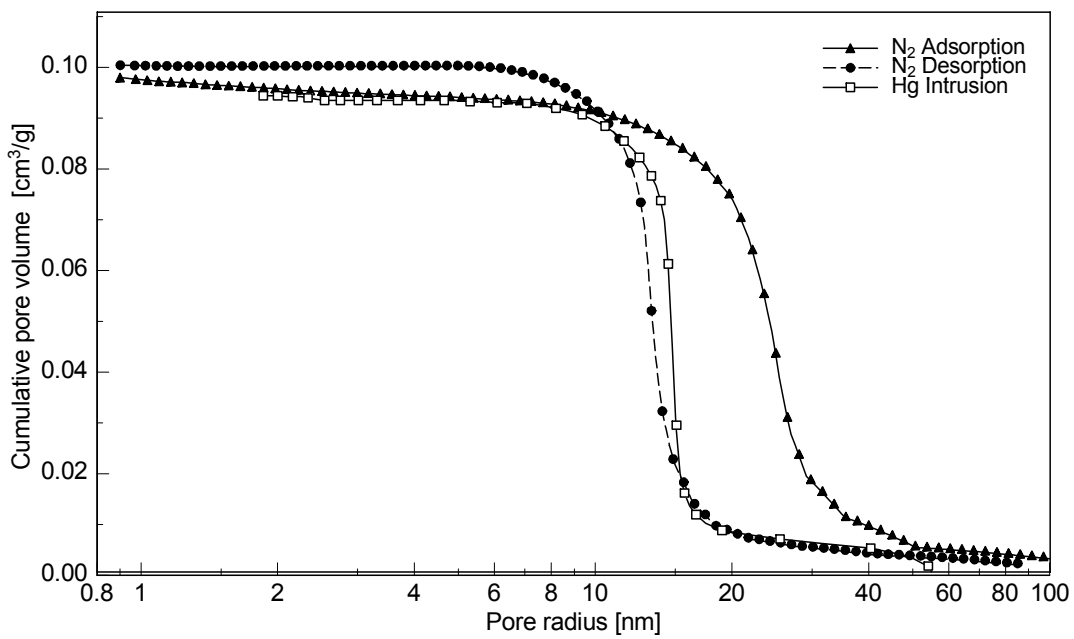
Bild 22. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe EX2.



c) Aus den kumulativen Kurven in Bild 22a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

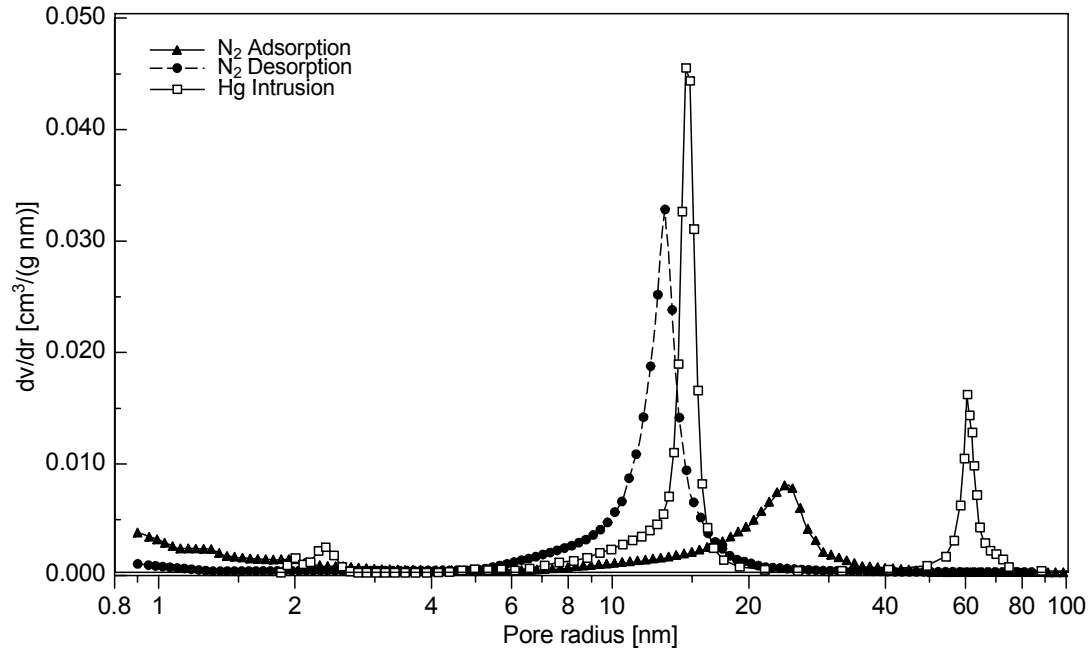


a) Kumulative Porenvolumenkurven bestimmt mittels N₂-Ad- und -Desorption sowie Hg-Pososimetrie (mit Gesamtverlauf der Hg-porosimetrischen Kurve).



b) Hochdruckanteil der Hg-porosimetrischen kumulativen Porenvolumenkurve abgetrennt.

Bild 23. Kumulative und differentielle Porenvolumenverteilungen der Probe EX3.



c) Aus den kumulativen Kurven in Bild 23a abgeleitete differentielle Porenvolumen-verteilungen.

Tabelle VIIa. Porenweiten ⁽¹⁾ aus der N₂-Desorption, N₂-Adsorption und Hg-Intrusion.

Nr.	Probe	N ₂ -Desorption nm	Hg-Porosimetrie nm	N ₂ -Adsorption nm	Bemerkungen
1	PG1	4.17 16.96	4.22 18.24	3.77 6.78	Werte der Messung PG1-2 bimodale Verteilung!
2	PG2	14.96	15.54	33.25	Werte der Messung PG2-2
3	GS1	3.02	3.72	3.34	Kein ausgeprägtes Maximum bei der N ₂ -Adsorption Hg-Intrusion erreichte keinen Sättigungswert
4	GS2	4.82	3.72	4.79	Kein ausgeprägtes Maximum bei der N ₂ -Adsorption Hg-Intrusion erreichte keinen Sättigungswert
5	GS3	3.20	3.73	1.99	Klar ausgeprägtes Verteilungs-Maximum nur bei N ₂ -Desorption Hg-Intrusion erreichte keinen Sättigungswert
6	GS4	3.63	3.72	4.02	Klar ausgeprägtes Verteilungs-Maximum nur bei N ₂ -Desorption Hg-Intrusion erreichte keinen Sättigungswert
7	GS5	6.55	8.19	4.29	Verteilungsmaximum der Hg-Intrusion liegt tiefer als das der N ₂ -Desorption und N ₂ -Adsorption!
8	GS6	17.55	14.98	27.86	Verteilungsmaximum der Hg-Intrusion liegt tiefer als das der N ₂ -Desorption und N ₂ -Adsorption!
9	EX1	9.20	9.58	16.79	
10	EX2	21.04	21.79	41.10	
11	EX3	26.11	28.95	48.90	

⁽¹⁾ häufigste Porenweite unterhalb 100 nm aus Maximum der Ableitung $\Delta v/\Delta dP$

Achtung: Die Porenweiten in allen Tabellen sind Porendurchmesser-Werte während in den Diagrammen Porenradien verwendet wurden.

Tabelle VIIb. Vergleich der Porenweiten aus der N₂-Desorption mit Herstellerangaben.

Nr.	Probe	N ₂ -Desorption nm	Herstellerangaben nm	Bemerkungen
1	PG1	4.17	2–20 (H)	
2	PG2	14.96	2–20 (H)	
3	GS1	3.02	2.5 (H), 3.5 (L)	
4	GS2	4.82	5.0 (H), 4.2 (L)	
5	GS3	3.20	2.5 (H), 3.5 (L)	
6	GS4	3.63	5.0 (H), 4.2 (L)	
7	GS5	6.55	7.5 (H), 7.2 (L)	
8	GS6	17.55	20.0 (H)	
9	EX1	9.20	8nm für 90% der Poren (H)	
10	EX2	21.04	85 nm für 70% der Poren, Rest: 40 und 20 nm (H)	Gasadsorption erfasst die großen Poren nicht
11	EX3	26.11	85 nm für 70% der Poren, Rest: 40 und 20 nm (H)	Gasadsorption erfasst die großen Poren nicht

(H) und (L): siehe Erläuterungen zu Tabelle III.

3.5.2 Zahlenmäßige Vergleiche der ermittelten Porositätsparameter

Bis auf die Porenweiten der Proben EX2 und EX3 wurden die Herstellerangaben durch die Messresultate der N₂-Sorptions in etwa bestätigt (Tab. VIIa und VIIb).

Die Herstellerangaben wurden durch die

Messresultate der N₂-Sorptions in etwa bestätigt (Tab. VIIc).

Bis auf den Wert der spezifischen Oberfläche der Probe GS5 aus der Hg-Porosimetrie wurden durchweg kleinere Oberflächenwerte gefunden. Damit konnten die Herstellerangaben bezüglich der spezifischen Oberfläche bei der Mehrzahl der Proben nicht bestätigt werden (Tab. VIId).

Tabelle IVc: Mittels N₂-Sorptions und Hg-Intrusion ermittelte spezifische Porenvolumina.

Nr.	Probe	N ₂ -Sorptions cm ³ /g	Hg-Porosimetrie cm ³ /g	Herstellerangaben cm ³ /g	Bemerkungen
1	PG1	0.1716	0.1324	0.15–0.20 (H)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
2	PG2	0.3272	0.2964	0.15–0.20 (H)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
3	GS1	0.3575	0.0491	0.4 (H), 0.4 (L)	extreme Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie!
4	GS2	0.8297	0.3915	0.7 (H), 0.6 (L)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
5	GS3	0.3932	0.0635	0.4 (H), 0.4 (L)	extreme Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie!
6	GS4	0.6522	0.2524	0.7 (H), 0.6 (L)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
7	GS5	0.9582	0.8664	1.0 (H), 1.1 (L)	Hg-Porosimetrie findet etwas weniger als N ₂ -Sorptions
8	GS6	1.1196	1.1156	1.3 (H)	gleiche Resultate beider Verfahren!
9	EX1	0.1660	0.1871		Hg-Porosimetrie findet etwas mehr als N ₂ -Sorptions
10	EX2	0.0673	0.2709		Hg-Porosimetrie findet wesentlich mehr als N ₂ -Sorptions
11	EX3	0.1008	0.2436		Hg-Porosimetrie findet etwa doppelt so viel wie N ₂ -Sorptions

(H) und (L): siehe Erläuterungen zu Tabelle III.

Tabelle VIId: Mittels N₂-BET und Hg-Intrusion ermittelte spezifische Oberflächen.

Nr.	Probe	N ₂ -BET m ² /g	Hg-Porosimetrie m ² /g	Herstellerangaben m ² /g	Bemerkungen
1	PG1	119.99	99.0	50–500 (H)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
2	PG2	110.74	73.1	50–500 (H)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
3	GS1	554.54	26.0	610 (H), 620 (L)	extreme Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie!
4	GS2	554.38 555.37	214.8	580 (H), 570 (L)	Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie
5	GS3	496.12 496.16	23.8	610 (H), 620 (L)	extreme Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie!
6	GS4	550.63 551.90	175.1	580 (H), 570 (L)	extreme Unterbestimmung durch Hg-Porosimetrie!
7	GS5	461.50 456.25	572.2	525 (H), 560(L)	Hg-Porosimetrie findet mehr als N ₂ -BET
8	GS6	205.47	266.0	220 (H)	Hg-Porosimetrie findet mehr als N ₂ -BET
9	EX1	49.16	67.3		Hg-Porosimetrie findet mehr als N ₂ -BET
10	EX2	13.77	22.0		Hg-Porosimetrie findet mehr als N ₂ -BET
11	EX3	13.69	16.4		Ergebnisse etwa vergleichbar

(H) und (L): siehe Erläuterungen zu Tabelle III.

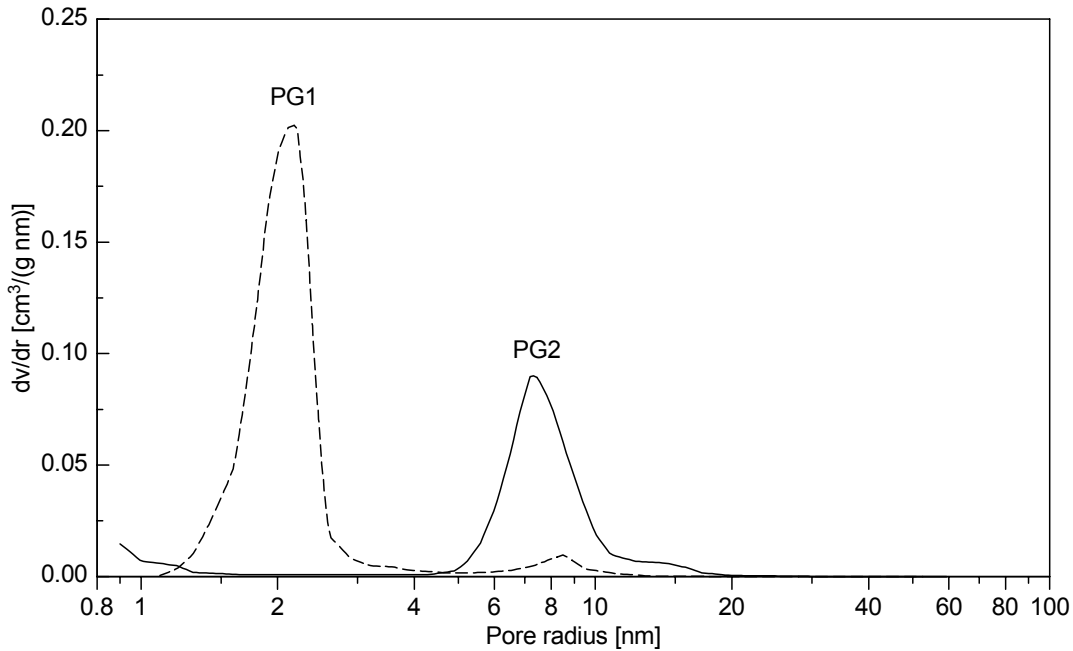
3.6 Vergleichende Darstellungen der Porenvolumenverteilungen für die einzelnen Stoffgruppen im Bereich zwischen 0.8 und 100 nm

Zur Veranschaulichung der mit Hilfe der Gasadsorption ermittelten Porenweiten innerhalb der drei Stoffgruppen PG (PG1 und PG2), GS (Gelsil-Proben GS1 bis GS6) sowie EX (EX1 bis EX3) werden im

Folgenden die Porenvolumenverteilungen für jede Stoffgruppe zusammengefasst dargestellt. Vom Ordinatenbereich her ergeben sich hierbei folgende Abstufungen:

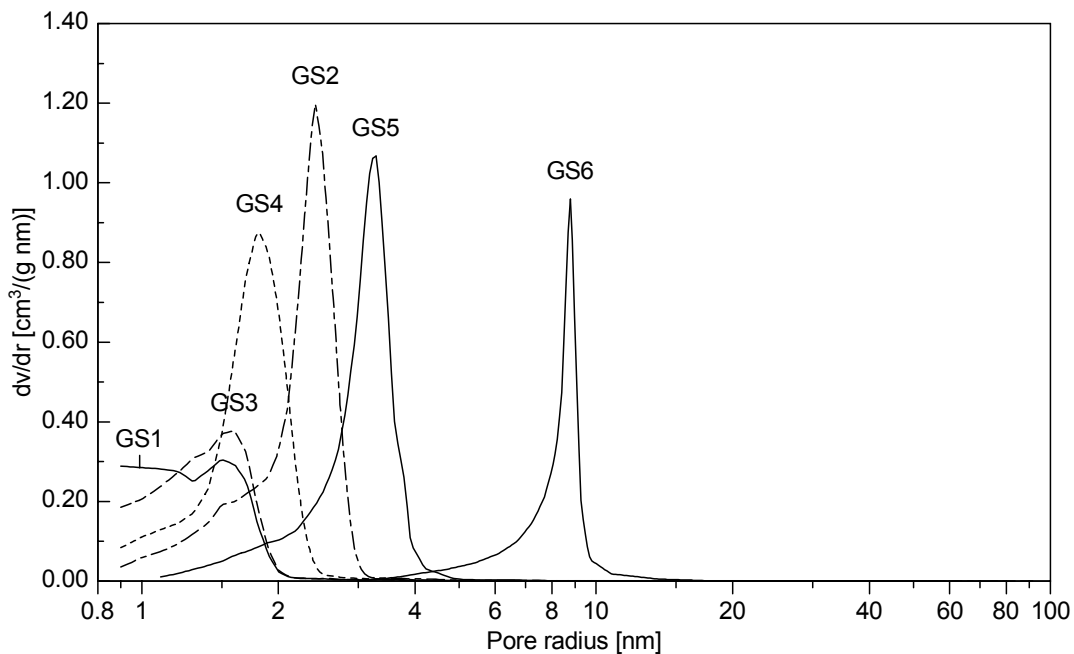
$dv/dr > 0.50 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$: GS2, GS5, GS6, GS4

$dv/dr < 0.50 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$: GS3, GS1, EX1, PG1, PG2, EX2, EX3.



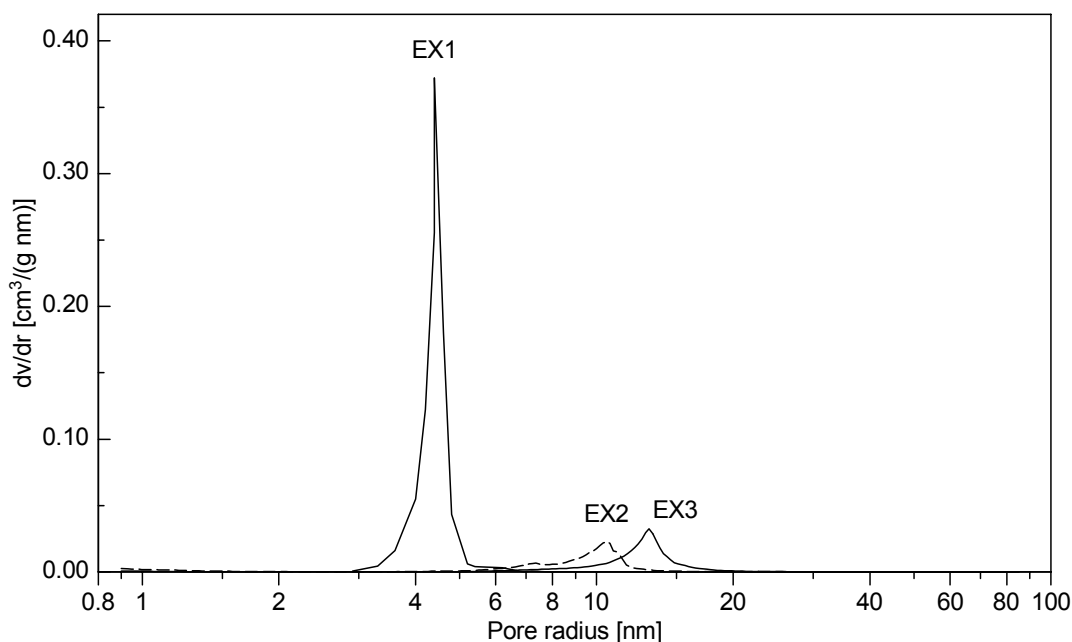
PG-G-DVR-OV

Bild 24. Differentielle Porenvolumenverteilungen (N₂-Desorption) der PG-Proben.



GS-G-DVR-OV

Bild 25. Differentielle Porenvolumenverteilungen (N₂-Desorption) der GS-Proben.



EX-G-DVR-OV

Bild 26. Differentielle Porenvolumenverteilungen (N_2 -Desorption) der EX-Proben.

3.7 Unterschiedliche Darstellungen von Hg-porosimetrisch ermittelten Porengrößenverteilungen

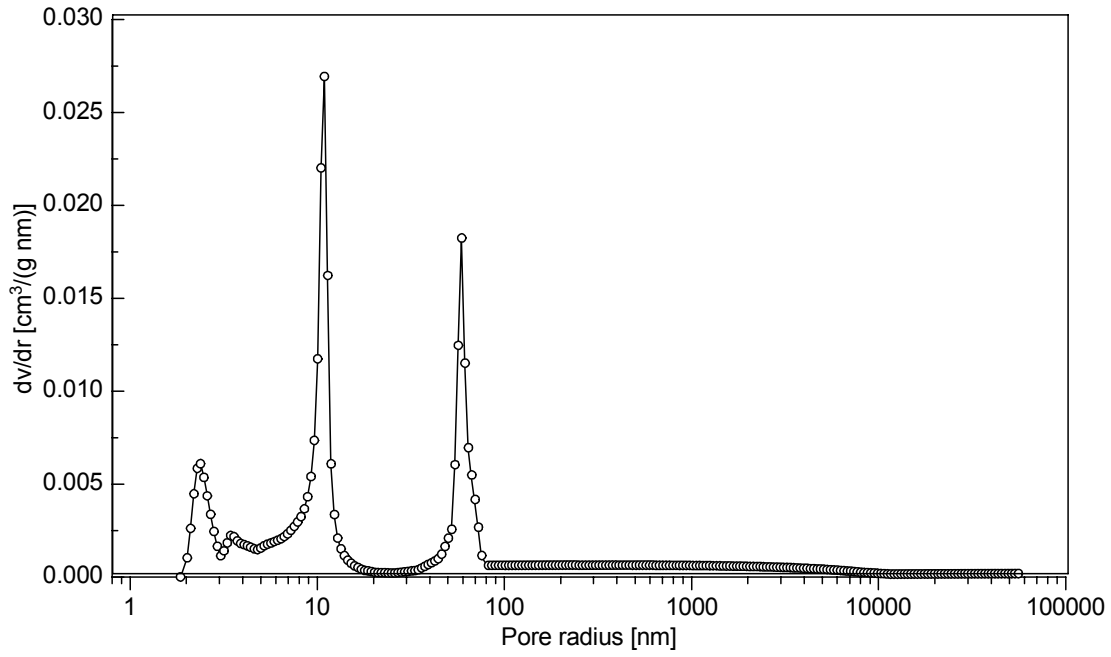
Das Aussehen von bi- oder höhermodalen Porengrößenverteilungen wird von der Art der jeweils als Ordinate gewählten Größe beeinflusst. Dies betrifft insbesondere die relativen Größen der Peaks untereinander, was bei einer Beurteilung der Porenspektren unbedingt zu beachten ist, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Auf dieses Problem soll hier am Beispiel der Hg-porosimetrischen Ergebnisse für die Proben EX2 und EX3 eingegangen werden. Da die Hg-Porosimetrie gegenüber der Gasadsorption Porenverteilungen wesentlich „breitbandiger“, d. h. über mehrere Größenordnungen erfassen kann, wird der darstellungsabhängige Effekt hier besonders gut sichtbar, er tritt aber auch bei Porenverteilungen aus der Gasadsorption auf.

In den Bildern 27 und 28 sind die Porengrößenverteilungen jeweils einmal als $dv/dr = f(r)$ (Bilder 27a und 28a) sowie als inkrementelle Porenvolumenverteilung $\Delta v = f(r)$ in Form der Bar-graph-Darstellung (Balkendiagramme) der Carlo-Erba-Software (Bilder 27b und 28b) dargestellt. Zu beiden Teilbildern gehört jeweils ein und dieselbe

kumulative Porenvolumenkurve (siehe Bild 23a für EX2 und Bild 24a für EX3). Für die Porengrößenverteilungen ergeben sich in den zu einer Probe gehörenden Abbildungen bezüglich der Ordinatewerte deutlich sichtbar unterschiedliche Größenabstufungen der Porengruppen relativ zueinander. Zur Interpretation der jeweiligen Teilbilder muss die unterschiedliche physikalische Bedeutung der beiden Darstellungen beachtet werden.

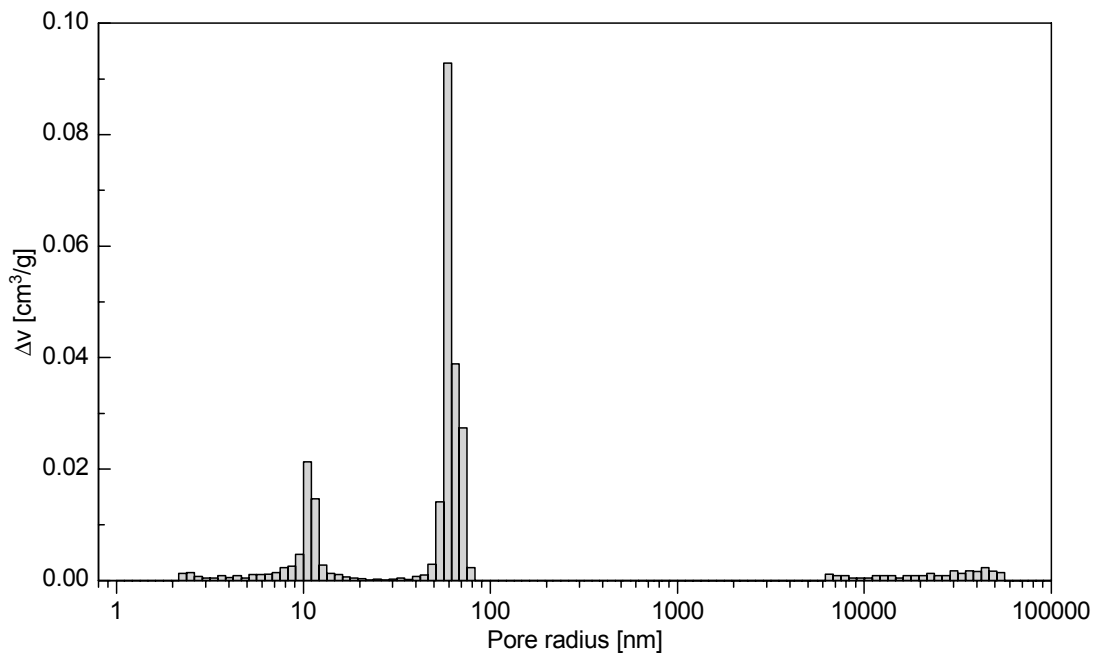
So stellt die auch von der IUPAC als Porengrößenverteilung empfohlene Ableitung dv/dr eine „normalisierte“ Größe dar, d. h. die jeweils zwischen zwei Messpunkten $(p/p_0)_i$ und $(p/p_0)_{i-1}$ erfassten Volumeninkremente $\Delta v_i = v_i - v_{i-1}$ werden durch $\Delta r_i = r_i - r_{i-1}$ dividiert, wodurch sich der physikalische Charakter einer Porenvolumendichte ergibt. Von der Interpretation her handelt es sich um eine Häufigkeitsangabe, deren Verlauf ein Maß für die vorliegende Anzahl der Poren der jeweils durch den zugehörigen Abszissenwert gegebenen Porengröße ist.

Die Darstellung von $\Delta v = f(r)$ zeigt dagegen den Verlauf des „nichtnormalisierten“ Porenvolumens über der Porengrößenachse, da die Volumeninkremente Δv_i direkt aufgetragen werden. Dadurch



EX2-Q-DVR-OV

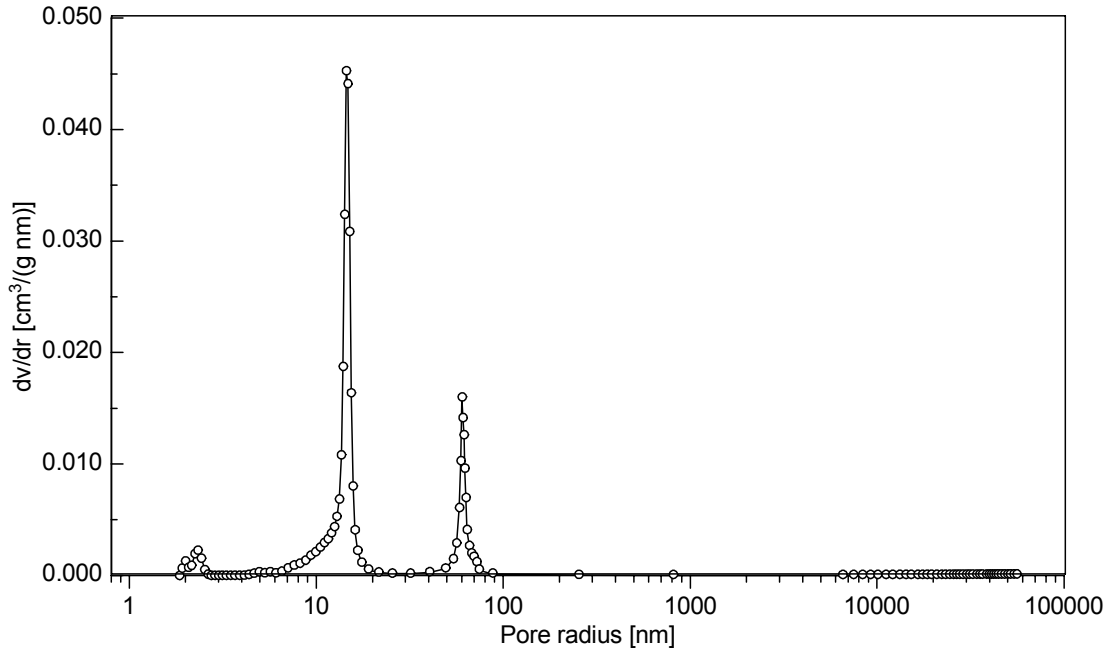
a) Differentielle Porenvolumenverteilung (Verteilungsdichte) dv/dr .



EX2-Q-DIF-OV

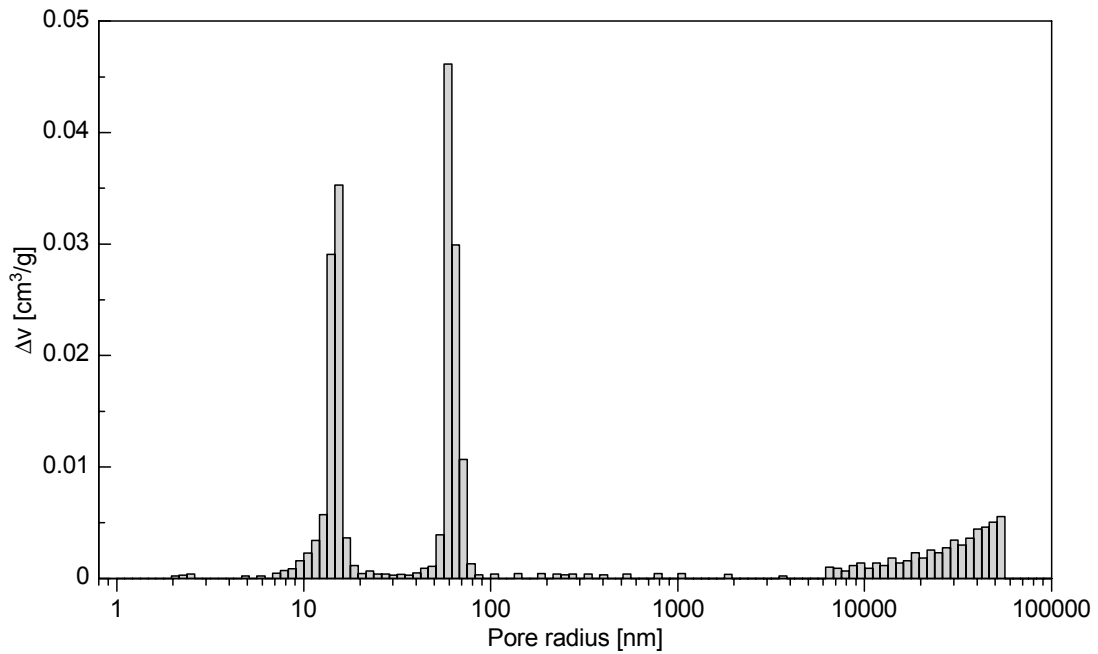
b) Inkrementelle Porenvolumenverteilung (Bargraph-Darstellung der Carlo-Erba-Software).

Bild 27. Porengrößenverteilung der Probe EX2 bestimmt mittels Hg-Porosimetrie.



EX3-Q-DVR-OV

a) Differentielle Porenvolumenverteilung (Verteilungsdichte) dv/dr .



EX3-Q-DIF-OV

b) Inkrementelle Porenvolumenverteilung (Bargraph-Darstellung der Carlo-Erba-Software).

Bild 28. Porengrößenverteilung der Probe EX3 bestimmt mittels Hg-Pososimetrie.

ist keine Häufigkeitsangabe möglich, sondern es wird das auf das jeweilige Porengrößenintervall (durch die experimentellen Messpunkte gegeben) entfallene absolute Porenvolumen gezeigt. Ein Nachteil dieser Auftragung besteht in einer daraus resultierenden Abhängigkeit der Δv_i -Werte von der Messpunktspreizung. Hinzu kommt, dass gleiche Intervalle auf einer logarithmischen Porengrößenachse (identische Balkenbreiten über die gesamte logarithmische Achse) je nach Lage des Intervalls auf der Achse sehr unterschiedliche Absolutbeträge darstellen. Diese „Dekadenabhängigkeit“ der Δv_i -Werte wird häufig ebenfalls bei der Interpretation von Porengrößenverteilungen nicht beachtet.

Aber auch die physikalisch klarer fundierte Verteilungsdarstellung $dv/dr = f(r)$ ist für die praktische Anwendung nicht ganz frei von Nachteilen. So weist sie bei großen Messintervallen über mehrere Größenordnungen (Dekaden) einen sehr großen „Dynamikbereich“ der Ordinate auf. Dies kann man sich z. B. daran veranschaulichen, dass 10^6 Mesoporen mit dem Radius $r_{\text{meso}} = 10$ nm einer einzigen sphärischen Makropore mit dem Radius $r_{\text{makro}} = 1$ μm vom Volumen her äquivalent sind, d. h. gleiche Δv -Werte bei $r_1 = 10$ nm repräsentieren je nach Porenform etwa 10^6 -mal mehr Poren als bei $r_2 = 1$ μm . Daher wird gerade für die Veranschaulichung Hg-porosimetrisch gewonnener Porenverteilungen wegen des wesentlich geringeren „y-Dynamikbereichs“ sehr häufig die Verteilung $\Delta v = f(r)$ (oder $dv/dlgr = f(r)$, welche bei anderen Absolutwerten auf der y-Achse einen ähnlichen Verlauf wie $\Delta v = f(r)$ aufweist) verwendet.

3.8 Porositäts- und Dichtewerte

Wie schon in 3.3 erwähnt, liefert die Quecksilberporosimetrie zusätzlich zu den Porenkenngrößen, die auch mit der Gasadsorption bestimmt werden können, noch eine Angabe der Gesamtporosität sowie die Bulkdicke und die Skelettdichte der untersuchten Probe. Dies ist möglich, weil zu Beginn der Messung das Gesamtvolumen der Probe relativ genau aus der verdrängten Quecksilbermenge nach dem Prinzip der Quecksilber-Pyknometrie bestimmt werden kann.

In der Tabelle VIII sind die Hg-porosimetrisch ermittelten Porositätswerte zusammen mit vom STUK zur Verfügung gestellten Vergleichswerten aufgeführt, die mittels Wasser- und MMA-Sättigung gewonnen wurden. Dabei zeigte sich zunächst für

die Proben GS1 bis GS4 eine extrem schlechte, für den Rest der Proben eine nur mäßig gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Hg-Porosimetrie und der beiden anderen Verfahren bei einer durchweg guten Übereinstimmung zwischen den H_2O und den MMA-Porositäten.

Die Ursache dafür ist in einer mit der Hg-Porosimetrie nur unvollständigen Erfassung des Gesamtporenvolumens V_p im Falle der Proben GS1 bis GS4 zu suchen (siehe Tabelle VIIc). Diese Proben besitzen Porenweiten, die unterhalb des Messbereichs der Hg-Porosimetrie liegen. Auf Grund der Zusammenhänge zwischen Porosität P (Volumenporosität), Bulkdicke ρ_B und Skelettdichte ρ_s ergibt sich eine Korrekturmöglichkeit durch die Einbeziehung der Resultate der N_2 -Sorptions.

Es gelten folgende Beziehungen:

$$\rho_B = \frac{m_s}{V_{\text{ges}}} = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{Hg}}}{m_1 - m_2 + m_s} \quad (1)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s^*} = \frac{\rho_B}{1 - \rho_B \cdot V_p} \quad (2)$$

$$P = \frac{V_p^*}{V_{\text{ges}}} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_s}\right) \cdot 100\% = \rho_B \cdot V_p \cdot 100\% \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

P	Porosität in %
V_{ges}	Gesamtvolumen der Probe (Feststoffskelett + Porensystem) in cm^3
V_p	spezifisches Porenvolumen der Probe in cm^3/g
V_p^*	absolutes Porenvolumen der Probe in cm^3
V_s^*	absolutes Skelettvolumen (Gerüstvolumen) der Probe in cm^3
m_s	Probenmasse in g
m_1	Masse des nur mit Hg gefüllten Dilatometers in g
m_2	Masse des mit Hg und Probe gefüllten Dilatometers in g
ρ_{Hg}	Hg-Dichte in g/cm^3
ρ_B	Bulkdicke in g/cm^3
ρ_s	Skelettdichte ρ_s in g/cm^3 .

Setzt man voraus, dass die Bulkdicke ρ_B mit hoher Wahrscheinlichkeit in jedem Fall richtig bestimmt wird, da keine mit der Porengröße verknüpften Einschränkungen für Gleichung (1) bestehen, kann die Gesamtporosität P nach Gleichung (3) genauer berechnet werden, wenn im Falle der Proben mit sehr kleinen Porenweiten die V_p -Werte der Gasad-

Tabelle VIII. Ermittelte Porositätswerte.

Nr.	Probe	Hg-Poros. (CE-Software) %	H ₂ O-Sättigung (STUK) %	MMA-Sättigung (STUK) %	Bemerkung
1	PG1	20.4	–	27	
2	PG2	38.5	–	40	
3	GS1	6.3	41	45	große Abweichung der Hg-Porosität
4	GS2	31.7	47	55	große Abweichung der Hg-Porosität
5	GS3	8.6	51	52	große Abweichung der Hg-Porosität
6	GS4	26.3	54	54	große Abweichung der Hg-Porosität
7	GS5	65.0	73	72	
8	GS6	75.7	72	71	
9	EX1	30.9	–	25	
10	EX2	39.3	–	–	
11	EX3	35.6	–	30	

Tabelle IX. Porositätswerte aus den Porenvolumina von Hg-Porosimetrie und Gasadsorption sowie STUK-Vergleichswerte.

Probe	$\rho_B^{(1)}$ g/cm ³	VP(Hg) ⁽²⁾ cm ³ /g	VP(N ₂) ⁽²⁾ cm ³ /g	P(Hg) ⁽³⁾ %	P(N ₂) ⁽³⁾ %	P(H ₂ O) %	P(MMA) %
PG1	1.5389	0.1324	0.1716	20.38	26.41	–	27
PG2	1.2984	0.2964	0.3272	38.48	42.48	–	40
GS1	1.2918	0.0491	0.3575	6.34	46.18	41	45
GS2	0.8100	0.3915	0.8297	31.71	67.21	47	55
GS3	1.3608	0.0635	0.3932	8.64	53.51	51	52
GS4	1.0403	0.2524	0.6522	26.26	67.85	54	54
GS5	0.7540	0.8664	0.9582	65.33	72.25	73	72
GS6	0.6841	1.1116	1.1196	76.04	76.59	72	71
EX1	1.6457	0.1871	0.1660	30.79	27.32	–	25
EX2	1.4453	0.2709	0.0673	39.15	9.73	–	–
EX3	1.4579	0.2436	0.1008	35.51	14.70	–	30

⁽¹⁾ mittels Gleichung (1) noch einmal genauer als die Ausgabewerte der CE-Software berechnet

⁽²⁾ experimentelle Werte, siehe Tabellen IV, V und VIIC

⁽³⁾ mit Gleichung (3) berechnet

sorption verwendet werden (siehe Spalte P(N₂) in Tabelle IX).

Die Zahlenwerte in der Tabelle IX zeigen, dass die mit dem Porenvolumen aus der Gasadsorption neu berechneten Porositätswerte P(N₂) für einige Proben bemerkenswert gut mit den Ergebnissen der Wasser-bzw. MMA-Sättigung übereinstimmen (besonders bei GS1 und GS3, die vorher sehr stark abwichen, aber auch für PG1, GS5 und EX1). Für GS2 und GS3 ergeben sich beträchtliche Anhebungen der Porositätswerte, diese liegen aber nun über den Vergleichswerten aus der Wasser-bzw. MMA-Sättigung. Für GS6 liefern sowohl die Hg-Porosimetrie als auch die Gasadsorption übereinstimmend einen um jeweils etwa 5% höheren Porositätswert als die MMA-Sättigung. Lediglich für die Proben EX2 und EX3 sinken die mit dem Porenvolumen der

Gasadsorption berechneten Porositäten gegenüber der Hg-Porosimetrie stark ab, da hier große Poren oberhalb des Messbereichs der Gasadsorption vorliegen.

Für die mit der Hg-Porosimetrie ermittelten Skelettdichtewerte standen als Vergleich die He-pyknometrisch mit einem Gerät des Typs AccuPyc 1330 (Fa. Micromeritics, Norcross GA, USA) gemessenen Dichtewerte zur Verfügung (siehe Tabelle X).

Hier fiel auf, dass die Hg-porosimetrisch ermittelten ρ_s -Werte wiederum bei den Proben GS1 bis GS4 viel kleiner als die mit der He-Pyknometrie erhaltenen waren, während die Hg-Werte bei den Proben GS6 und EX1 bis EX3 höher als die He-Werte lagen. In Analogie zur Korrektur der Porositätswerte wurden auch hier die ρ_s -Werte nach der Gleichung 3 unter Verwendung der V_p -

Tabelle X. Hg-porosimetrisch und He-pyknometrisch ermittelte Skelettdichtewerte.

Probe	Hg-Porosimetrie		He-Pyknometrie
	$\rho_B(\text{Hg})$ g/cm ³	$\rho_s(\text{Hg})$ g/cm ³	$\rho_s(\text{He})$ g/cm ³
PG1	1.54	1.93	2.1631
PG2	1.30	2.11	2.1364
GS1	1.29	1.38	2.1709
GS2	0.81	1.19	2.1902
GS3	1.36	1.49	2.1813
GS4	1.04	1.41	2.2003
GS5	0.75	2.14	2.1911
GS6	0.68	2.82	2.2716
EX1	1.65	2.39	2.1997
EX2	1.45	2.39	2.1989
EX3	1.46	2.27	2.1950

Tabelle XI. Gasporosimetrische Skelettdichtewerte ρ_s (N₂) im Vergleich mit den Ergebnissen der He-Pyknometrie.

Probe	$\rho_B^{(1)}$ g/cm ³	VP(N ₂) ⁽²⁾ cm ³ /g	$\rho_s(\text{N}_2)^{(3)}$ g/cm ³	$\rho_s(\text{He})^{(2)}$ g/cm ³
PG1	1.5389	0.1716	2.0911	2.1631
PG2	1.2984	0.3272	2.2574	2.1364
GS1	1.2918	0.3575	2.4003	2.1709
GS2	0.8100	0.8297	2.4699	2.1902
GS3	1.3608	0.3932	2.9269	2.1813
GS4	1.0403	0.6522	3.2356	2.2003
GS5	0.7540	0.9582	2.7169	2.1911
GS6	0.6841	1.1196	2.9225	2.2716
EX1	1.6457	0.1660	2.2643	2.1997
EX2	1.4453	0.0673	1.6010	2.1989
EX3	1.4579	0.1008	1.7091	2.1950

⁽¹⁾ Bulkdichte mittels Gleichung (1) berechnet

⁽²⁾ experimentelle Werte

⁽³⁾ Skelettdichte mittels Gleichung (2) berechnet

Werte aus der Gasadsorption neu berechnet (siehe Tabelle XI).

Aus der Tabelle XI geht hervor, dass mit dieser Korrektur bezüglich des Porenvolumens im Falle der Skelettdichtewerte keine so gute Übereinstimmung mit den Vergleichswerten (hier He-pyknometrische Dichten) erreicht werden konnte wie dies bei den Porositätswerten der Fall war. Besonders die ρ_s -Werte für GS3, GS4, GS5 und GS6 liegen bei Verwendung der Porenvolumens der Gasadsorption

wahrscheinlich viel zu hoch, während bei EX2 und EX3 die so berechneten ρ_s -Werte wie erwartet unter die der He-Pyknometrie absanken. Die Ergebnisse der Dichtebestimmung nach den unterschiedlichen Verfahren sind im Bild 29 dargestellt. Auffällig sind die relativ einheitlichen Dichtewerte der He-Pyknometrie für alle untersuchten porösen Gläser (um 2.19 g/cm³). Eine plausible Erklärung für die hier zusammengefassten Ergebnisse der Dichtebestimmung steht derzeit noch aus.

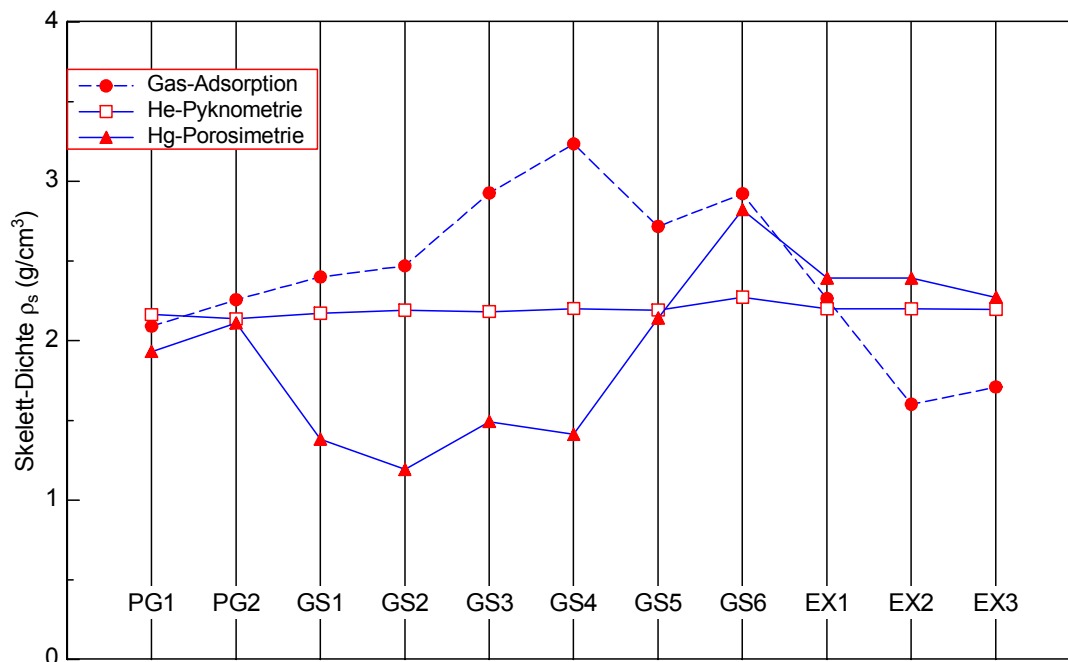


Bild 29. Skelettdichtewerte aus der N₂-Adsorption bei 77.3 K, der Hg-Porosimetrie sowie der He-Pyknometrie.

4 Zusammenfassung

Die hier dargestellten Untersuchungen der Porenstruktur von nanoporösen Modellgläsern mit der Gasadsorption und der Hg-Porosimetrie konnten klar einige methodenbedingte Anwendungsgrenzen sichtbar machen (z. B. die Erfassung großer Poren im Falle der Gasadsorption und kleiner Poren bei der Hg-Porosimetrie). Damit wurde die Notwendigkeit des Einsatzes möglichst beider komplementärer Verfahren zur umfassenden Porencharakterisierung insbesondere bei Proben, über die zunächst relativ wenig Anfangsinformationen vorliegen, unterstrichen.

Es zeigte sich, dass bei den untersuchten Gläsern im Überlappungsbereich beider Verfahren die mit der Hg-Porosimetrie ermittelten Porengrößenverteilungen sowie die daraus abgeleiteten Porositätsparameter durchweg recht gut mit den entsprechenden Resultaten aus dem Desorptionszweig der N_2 -Isotherme übereinstimmten, während keine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Hg-Porosimetrie und den Kurvenverläufen sowie den Porositätsparametern aus dem Adsorptionszweig festzustellen war. Dieses Ergebnis lässt für die bisherigen mit dem Porosimeter 4000 an Tiefengesteinsproben durchgeführten Porositätsmessung die Schlussfolgerung zu, dass die dabei gefundenen Mesoporen im Größenbereich unterhalb von 10 nm mit größter Wahrscheinlichkeit keine Artefakte darstellten, da – wie hier bestätigt werden konnte – das Porosimeter 4000 durchaus in der Lage ist, in diesem Porengrößenbereich exakte Porenverteilungen zu messen.

Die relativ wenigen, von Datenblättern der Hersteller bzw. aus der Literatur bekannten Zahlenwerte einiger Porositätsparameter (z. B. der spezifischen Oberfläche) konnten nur teilweise bestätigt werden. Unabhängig von den hier beschriebenen Messungen an der BAM durchgeführte Untersuchungen von porösen Gläsern zur Eignung als Kandidatenmaterialien für eine mögliche Referenzmaterial-Zertifizierung hatten aber bereits ergeben, dass die Kenngrößen poröser Gläser mitunter stark chargenabhängigen Schwankungen unterworfen sein können.

In den Gelsil-Gläsern mit Porenweiten unterhalb von 10 nm konnte neben den Mesoporen auch das Vorliegen von Mikroporen (Porenweite kleiner 2 nm) gezeigt werden.

Einige zunächst vorliegende scheinbare Widersprüche zwischen den Porositätswerten aus der Hg-Porosimetrie und aus STUK-Untersuchungen (H_2O - bzw. MMA-Sättigung) resultierenden Vergleichswerten konnten erklärt und korrigierte Werte berechnet werden.

Dagegen war es nicht möglich, die Messresultate der Skelettdichte der He-Pyknometrie mit den entsprechenden porosimetrisch gewonnenen Werten in Einklang zu bringen.

Schließlich wurde noch auf einige Probleme der geeigneten Darstellung von Porengrößenverteilungen, die sich bei der Hg-Porosimetrie über mehrere Größenordnungen erstrecken können, eingegangen.

Anhang

A1 Isothermentypen der Gasadsorption (Physisorption)

Literatur:

K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984)* Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.

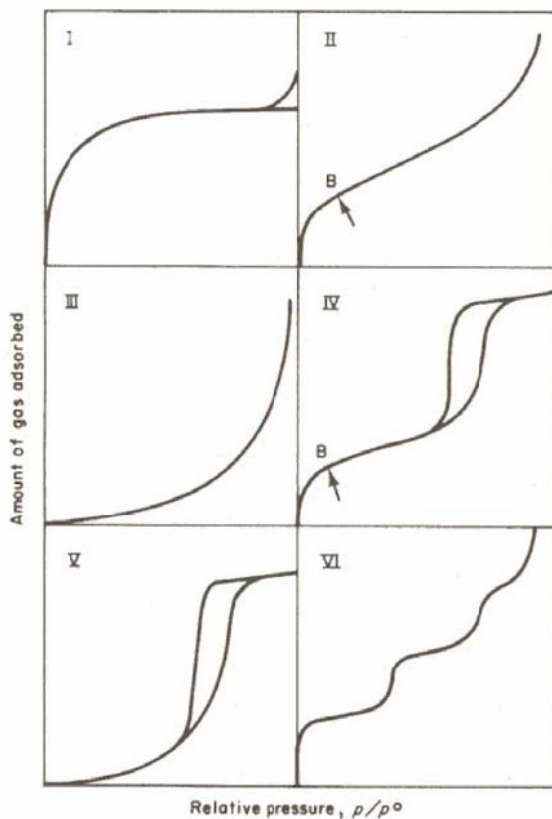


Bild 30. IUPAC-Isothermenklassifizierung.

Isothermentyp I:

Mikroporöse Materialien mit einer relativ kleinen externen Oberfläche, Adsorptionsmechanismus: spontane Mikroporenfüllung. Beispiele: Aktivkohlen, Zeolithe, spezielle Oxide.

Isothermentyp II:

Unporöse oder makroporöse Adsorbentien, Adsorptionsmechanismus: ungestörte Multischichtadsorption, Punkt B kennzeichnet Abschluss des Monoschichtaufbaus.

Isothermentyp III:

Seltener Isothermentyp ohne Punkt B-Ausprägung bei unporösen oder makroporösen Adsorbentien, Adsorptionsmechanismus: sehr starke laterale Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung. Beispiel: N₂-Adsorption an Polyethylen.

Isothermentyp IV:

Mesoporöse Adsorbentien, Adsorptionsmechanismus: Mono- und Mehrschichtadsorption im Anfangsteil, Kapillarkondensation im Mesoporensystem bewirkt Hysterese.

Isothermentyp V:

Ähnlich selten wie Typ III, mesoporöse Adsorbentien, Adsorptionsmechanismus: auch hier sehr schwache Adsorbens-Adsorbat- bei dominierender lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung.

Isothermentyp VI:

Unporöse Adsorbentien mit sehr gleichmäßiger und einheitlicher Oberfläche, Adsorptionsmechanismus: Ausbildung von gleichartigen Multischichten. Beispiel: Ar- oder Kr-Adsorption an Graphit bei 77 K.

A2 Hystereseklassifizierung der Gasadsorption

Hysterese-Typ H1:

Zylinderporen sowie Agglomerate aus relativ einheitlichen sphärischen Primär-Partikeln bei weitgehend ungestörter Packung.

Hysterese-Typ H2:

Tintenflaschen-Poren sowie sphäroidale Hohlräume in ansonsten dicht gepackten kugelförmigen Partikeln.

Hysterese-Typ H3:

Aggregate aus plattenartigen Partikeln oder Adsorbentien mit Schlitzporen.

Hysterese-Typ H4:

Sehr enge Schlitzporen mit Übergangscharakter zu Mikroporen.

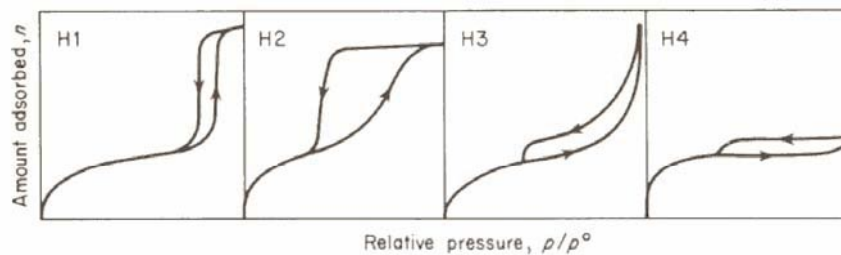


Bild 31. IUPAC-Bezeichnung der Hysterese-Verläufe von Typ-IV-Isothermen.

A3 Hystereseklassen der Hg-Porosimetrie

Literatur:

M. Day, I. B. Parker, J. Bell, R. Fletcher, J. Duffie, K. S. W. Sing, D. Nicholson. *Modelling of mercury intrusion and extrusion*. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 87, p 225–234, Elsevier Science B. V. 1994.

Klasse C1:

Sehr enge und einheitliche monomodale Porenverteilung.

Klasse C2:

Breitere Porenverteilung als in Klasse 1.

Klasse C3

Breite Porenverteilung mit engen Porenöffnungen zu größeren Hohlräumen.

Klasse C4:

Bimodale Porensysteme mit räumlicher Trennung (verbundene, aber mehr oder weniger separate Porenetzwerke), resultierende Kurvenverläufe können als Überlagerung der Einzelkurven interpretiert werden.

Klasse C5:

Komplexeres Porensystem als in Klasse C4, Bimodalität mit räumlicher Verschachtelung beider Porensysteme (unregelmäßiges Netzwerk).

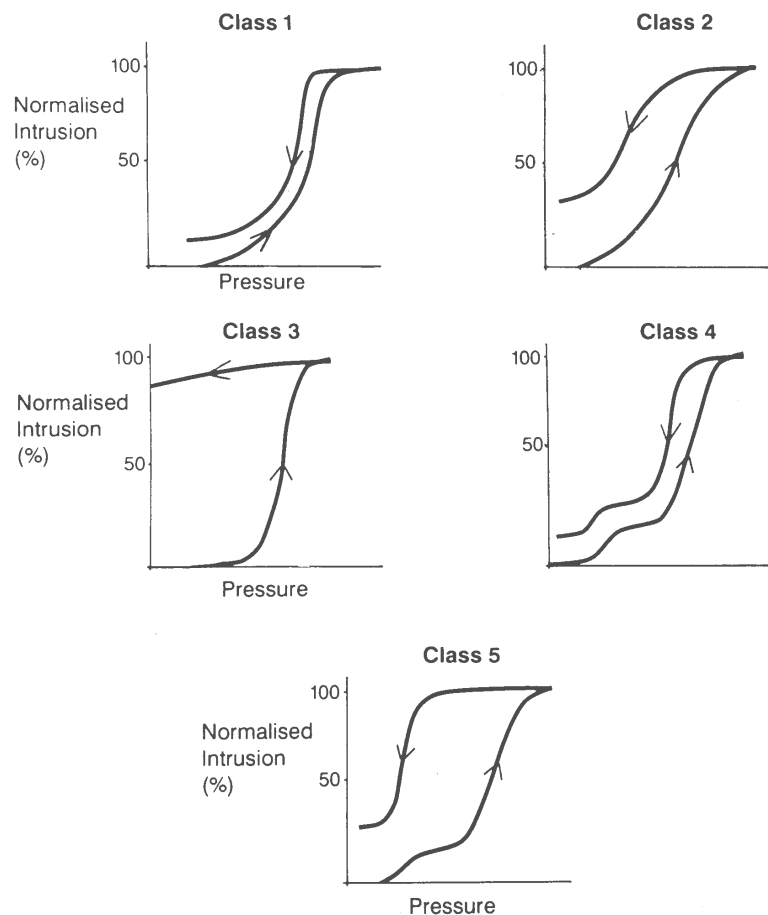


Bild 32. Hysteresis-Klassen bei der Quecksilberporosimetrie nach Day.

Summary in extracts

1 Introduction

The present work is a continuation of work at the BAM initiated in the year 1993 by STUK to characterize the pore structure of crystalline rocks. The methodology focussed on Hg-porosimetry and gas adsorption which, although used since decades, still belong to the most frequently used methods. The results of these measurements have contributed to the understanding of experimental measurements of diffusivity, permeability and sorption, of observations on natural samples and the development of migration models. In addition, relevant rock-specific parameters such as internal surface areas were determined and 3-dimensional information on migration pathways of certain aperture size was obtained by combination of Hg-porosimetry and X-ray microcomputer tomography.

All these previous investigations were conducted on relatively dense, low-porous rock samples. Due to the difficulties with the use of gas adsorption in these measurements (very slow achievement of equilibrium in the compact dense samples leading to very long measuring times and a general uncertainty, if the adsorption or desorption branch of the isotherm delivers the relevant pore size distributions and porosity parameters), mostly the Hg-porosimetry was applied which has also the advantage of a much larger pore size range (about 3.7 nm to 100 μm) compared to the gas adsorption method (limit at about 50 nm pore size).

The measurements described here aimed at the clarification of the comparability between results of Hg-porosimetry and gas adsorption of the same sample. In addition, by systematic comparison on a series of standard samples having certain properties the reliability of the determination of mesopores below 10 nm pore width should be assessed (CE-porosimeter 4000). As suitable model samples nanoporous synthetic materials (glasses) with clear, sometimes bimodal, pore structures were selected.

2 Experimental

The model samples were purchased from Geltech Inc. (USA) ("Gelsil") and the University of St. Petersburg (list, dimensions and given pore parameters from data sheets and literature: in Tables I, II, III). The given pore diameters of the Gelsil samples were 2.5, 5, 7.5 and 20 nm. The investigation methods (according to DIN standards) were: (i) mesopore analysis by N_2 -adsorption (full isotherm, pore size according to Barret, Joyner and Halenda (BJH)), (ii) specific surface area determination by multipoint N_2 -BET, (iii) meso- and macropore analysis by Hg-porosimetry and (iv) determination of skeleton density by He-pycnometry. Planned were also high-resolution micropore measurements and Kr-BET measurements for very small surface areas (the latter method was not needed, however).

In order to avoid artefacts all samples were treated in the same way by heating to 120°C for 18 h. For the gas adsorption at 77.3 K a Micromeritics ASAP 2010 and the Hg-porosimetry a CE Pascal 140/Porosimeter 4000 (Carlo Erba) instrument were used.

3 Results

Preliminary qualitative conclusions can be drawn from the courses of the *adsorption and desorption isotherms* including information from the association of the curves to certain isotherm types and the consideration of the capillary condensation range of the mesopores (Figures 1–11, a). It has to be remembered that these isotherm classes are idealized and as a result of the occurrence of different pore classes in the same sample usually transitional forms are observed. It is remarked that the *Hg intrusion curves* (Figures 1–11, b) often do not reach the saturation range, indicating the existence of even smaller pores and are often characterized by a missing intrusion-extrusion hysteresis which prevents classification. The measured pore

characteristics are given in Table IV (for N₂-adsorption/desorption) and Table V (Hg intrusion).

For the samples GS1–GS5 in the lower initial pressure range indicating various amounts of *micropores* high-resolution measurements were conducted and special calculation models were applied (method of Saito and Foley for cylinder symmetry according to DIN). The calculated distributions are shown in Figures 12 a–e, the pore data is in Table VI; these are, however, more qualitative results reflecting the form of the micropore distributions, allowing comparisons among the different samples, but they do not give absolute values, in particular concerning the position on the pore size axis. The reason is that for an exact micropore calculation certain parameters such as polarity and diamagnetic susceptibility of adsorbant and adsorbate must be known in order to allow exact calculation of the interaction potential. These parameters are available for nitrogen, but were approximated for the porous glasses by using known values of zeolites.

For comparison of the results of nitrogen adsorption, nitrogen desorption and Hg-porosimetry the *cumulative and differential pore volume distributions* are plotted in Figures 13–23 and the computed pore parameters are listed in Table VII, a–d. It has to be noted that in all tables pore diameters are given while in the diagrammes the pore radius is used. It is obvious that the nitrogen desorption branch in some cases for certain pore sizes where comparison is possible gives fairly similar pore size distribution as Hg-porosimetry (samples PG1, PG2) which, however, can be more or less shifted on the pore size axis in other cases (GS5, GS6, EX1,2,3). Such a comparison is not possible when one of the methods reaches its limits (GS1–GS4: low diameters; EX2–EX3: above 50 nm). For the samples GS5 and GS6 the distribution maximum determined by Hg-porosimetry is below that of nitrogen desorption. The specific pore volumes are underestimated to extremely underestimated (PG1, PG2, GS1–GS5) or strongly overestimated (EX2, EX3) by Hg-porosimetry. The specific surface areas are underestimated to extremely underestimated (PG1, PG2, GS1–GS4) or overestimated (GS5, GS6, EX1, EX2) by Hg-porosimetry. For only one sample comparable results are obtained. For illustration the pore volume distributions within the different

sample material groups are plotted together in Figures 24–26.

Hg-porosimetrically determined *pore size distributions* can look different depending on the parameter selected on the ordinate axis. This concerns the relative size of the peaks, which always has to be taken into account to avoid misinterpretations. The problem is illustrated for the samples EX2 and EX3. The effect becomes more obvious in the Hg-porosimetry data extending over several orders of magnitude on the pore size scale, but is observable also for nitrogen adsorption data. Pore size distributions can be presented as a normalized derivation ($dv/dr = f(r)$) (as recommended by IUPAC) representing the physical character of a pore volume density, which means interpretationally a measure of the frequency (number of pores at a certain pore size) (Figures 27a, 28a). They can be presented also as incremental (“not normalized”) pore volume distributions displaying the volume increments directly (Figures 27b, 28b). The latter means that no frequency statement is possible, but the absolute pore volume in a certain pore size range is given. Thus there is the disadvantage that the pore volume values depend on the spreading of the measuring points and that equal ranges on a logarithmic size axis (identical bar widths over the whole logarithmic axis) represent different absolute values depending on the position on the size axis. This is often not taken into account in the interpretation of pore size distributions. But also the physically more clearly founded display $dv/dr = f(r)$ is for practical purposes not fully free of disadvantages. In particular in measurement results covering several orders of magnitude, for example, the same differential pore volume represents at 10 nm size 10⁶ times more pores than at 1 μm.

In addition to pore characteristics the Hg-porosimetry gives also the *total porosity*, as well as *bulk and skeleton density*, because the total sample volume can be relatively exactly determined by Hg-pykometry. In Table VIII can be seen that the Hg-porosimetrically determined porosity values of the samples GS1–GS4 are extremely deviating from those by saturation methods with water or MMA, the others are fairly consistent. The reason is a large pore fraction below the measuring range of the Hg-porosimetry. By using information from nitrogen adsorption the total porosities can be

calculated more accurately (Table IX, column $P(N_2)$). As can be expected, for the porous glasses with the largest pore size relatively consistent values can be achieved, except for the samples with significant pore space beyond the range of nitrogen adsorption (EX2, EX3). The skeleton densities (Table X) exhibit significant deviations in the case of the samples GS1–GS4 (small pores), but use of information from gas adsorption allows recalculation, although the resulting consistency is less good than for the porosity values. The values are shown in Figure 29; the conspicuous similarity among the He-pycnometric densities cannot be explained.

4 Summary

The presented gas adsorption and Hg intrusion work on the pore structure of nanoporous model glasses clearly demonstrates the methodological application limits, for example, the problems with large pores in the case of gas adsorption and, respectively, small pores and Hg-porosimetry. Thus the benefit of a complementing use of both methods is emphasized. It could be shown that in the overlapping range of both methods the pore parameters derived from Hg intrusion were fairly consistent with those derived from the desorption branch of the nitrogen isotherms, but not the adsorption branch. The conclusion with respect to measurements on dense crystalline rocks is that the mesopore distributions below 10 nm pore size found by the Hg-porosimeter do not seem to be artefacts.

The few available data from supplier's data sheets and the literature on the model glasses could only be partly confirmed. It seems also that there are variations between different specimens of the same type of these glasses which render their certification as reference material difficult. In the Gelsil glasses with pores smaller than 10 nm besides the mesopores the existence of micropores below 2 nm could be shown.

Apparent contradictions between porosity values from Hg intrusion and water respectively MMA saturation measurements could be explained and corrected. However, such corrections were less successful for the measured skeleton densities.

Finally, some problems are pointed out which are related to the appropriate graphical display of pore size distributions which in case of Hg-porosimetry can be stretched over several orders of magnitude.

The nanoporous glasses have a homogeneous network of regular, approximately cylindrical pores with a relatively narrow unimodal or bimodal pore size distribution and high total porosities (about 25–70% by vol.). Thus in the present work the only critical parameter was the small pore size which obviously does not cause major methodological obstacles. In real crystalline rock samples, however, the great heterogeneity of the pore network (strong mineral-specific influences) in combination with frequently irregular, constricted and very narrow pores and very low total porosities (about 0.1% by vol.) represent a much greater challenge.

IMPREGNATION OF POROUS MODEL GLASSES AND FLINT WITH MMA AND C-14-PMMA AND DIFFUSION IN LOW-POROUS ROCKS

Marja Siitari-Kauppi
Laboratory of Radiochemistry, Helsinki University (HYRL)

Karl-Heinz Hellmuth
Radiation and Nuclear Safety Authority (STUK)

Contents

1	INTRODUCTION	II-3
2	EXPERIMENTAL	II-4
3	RESULTS	II-6
4	CONCLUSIONS	II-10
	REFERENCES	II-11

1 Introduction

In this part the behaviour of synthetic porous glasses and flint as a representative of monomineralic, homogeneous, natural silicate materials under impregnation with water and methylmethacrylate (MMA) is tested. Also some diffusion results are reported. In previous work (Hellmuth et al 1995, Siitari-Kauppi et al 1998) a greater number of natural rocks were investigated with one of the goals being the identification of potential standard matrices with well-understood properties and consistent results. One of the results was that a homogeneous, monomineralic, white marble proved to be a suitable example of a well-connected, regular grain boundary pore network with pore apertures in the μm range and mineral grains practically without internal porosity which was impregnated rapidly and completely with water or MMA and the porosities measured by different methods were consistent. The same degree of consistency was observed for many granitic rocks with conductive pore networks and minor alteration of mineral phases such as for example Grimsel granite (CH), El Berrocal granite (E) and Kuru granite (FIN), however the intragranular porosity (solution porosity) was significant.

However, some hydraulically dense granitic rocks chosen previously due to their homogeneous appearance and fine grain size in an attempt to find standard rock matrices gave significant deviations among various methods (Siitari-Kauppi et al 1994, 1997, Valkiainen et al 1999). Often, mercury intrusion porosity values were too low, saturation with water and MMA was extremely slow and partly incomplete (concerning MMA) and the diffusivity was significantly lower measured with helium gas

method than with through diffusion method in water phase, even in some cases permeability could not be detected at all with helium. For example, in a homogeneous basalt used earlier tentatively as a standard matrix for development the ^{14}C labelled MMA impregnation method, a clear infiltration front of 4–5 mm could be observed after a week depending on sample pre-treatment and experimental conditions, although the accessible porosity was as high as about 2% (by volume; nearly equal results by water and MMA impregnation, respectively). The porosity found by Hg-porosimetry was only 0.4–1% and diffusivities measured with water and helium gas showed inconsistencies (Hellmuth et al 1990, 1995).

The reasons for these inconsistencies could not be unambiguously explained, but it was thought that in part a very small pore size could play a role (at least in the case when significant part of the total porosity is composed of nanometer scale pores): problems of the pressure limit of Hg-porosimetry, gas adsorption kinetics in cm-size samples, surface charge effects, etc. (in addition in such cases the drying of the matrix is constricted) On the other hand, narrow pores in clay minerals could be impregnated with MMA without problems (Blumstein 1965a, 1965b, Pret et al 2003). In part, the irregularities of the pore network (constrictivity) could be one of the main reasons. In synthetic porous glass as well as synthetic silica gels the highly conductive pore network is often unimodal and in the low nm range, but the pore shape is approximated generally as cylindrical. About flint less information is available, but it seems that the pore network is less regular.

2 Experimental

Synthetic porous glasses are usually prepared from for example an initial sodium-borate-silicate glass by thermal treatment resulting in a phase separation, subsequent acid leaching of the soluble phase and finally the thermal stabilization of the remaining matrix. The result of these procedures is a skeleton of nearly pure silica. Due to the high porosity (often more than half of the specimen volume) the matrix is fragile and has to be handled with care; direct contact with water can lead to decomposition of the specimen, but with MMA no such strong effects were observed.

The samples purchased from Geltech, (USA) and from St. Petersburg University (through J. Timonen, JYFL, University of Jyväskylä) were the same as used in part I one of this work. The Geltech samples having about 2 mm thickness and 5 mm diameter were so small that only a rough estimation of the porosity could be done by gravimetry following saturation with liquid phase. Only two slightly larger specimens (5 mm thickness, 10 mm diameter) were available. The samples were cautiously dried at temperatures rising successively in steps 20–50–100–120° C, with or without application of vacuum. Saturation was initially conducted in a saturated vapor atmosphere of water and MMA, respectively with control of the weight increase with time. When the saturation was nearly complete the sample was submersed in the liquid phase.

The impregnation with ^{14}C -PMMA and subsequent autoradiographic measurement was done as described elsewhere (Hellmuth et al. 1993). For the porous glasses the tracer concentration used was 2.5 $\mu\text{Ci/ml}$ and due to the high porosities exposure times of only 1 and 2 d were necessary, while flint and very low porous materials like agate required 5 weeks exposure after using 25 $\mu\text{Ci/ml}$ tracer concentration. In case of the nanoporous glass samples artefacts due to possible loss of tracer during polym-

erisation (for one week duration) were avoided by irradiation the samples surrounded by the initial active tracer. For the measurement of the porosity of the porous glasses the beta absorption correction is necessary; due to the significant open pore space fraction which can not be neglected. The density under consideration of the silicate skeleton and the pores filled with PMMA had to be applied. The 5 mm thick samples partly broke during handling so that different samples had to be used for the subsequent impregnation (the gravimetric porosities of those had been determined before with water and MMA saturation, respectively). The porosity measurements by optical density measurement of autoradiographic films were conducted by using a video CCD-camera combined with a Quantimet 520 instrument (Leica-Cambridge).

Flint samples for all experiments were cut from specimens collected on the island of Rügen (D) and from museum specimens (Geol. Museum of the University of Helsinki; provenance not exactly known, but from the Baltic Sea region); both are occurrences of flint concretions in cretaceous chalk similar to those from Stevens Klint in Denmark described in the literature (Micheelsen 1966). Homogeneous, dark samples of 17×17×25 mm were prepared for all measurements except for helium gas experiments (35×35×10 mm). Infiltration times were 5–9 weeks, drying times up to 5 weeks long (vacuum drying at 120°C).

Very little information about the composition, structure and pore structure of flint has been published. The most extensive work (Micheelsen 1966) on flint from Stevens Klint gives information based on thermogravimetry, X-ray diffraction and electron microscopy. The author characterized the task as rather hopeless, but provided nevertheless very useful results for the interpretation of the results of this work. Flint consists of grains with sizes of 2–30 μm

(average 7.5 μm). These grains consist of subgrains; the intergranular mean width was found to be about 4.5 nm. The grains are build of quartz plates which are about 60 nm thick (about 200 plates per grain) and joined by one single monolayer of water. X-ray diffraction revealed random grain orientation and lattice faults with a mean distance of about 7 nm. Estimations and measurements of the internal surface area of 75–92 m^2/ml were given.

Through-diffusion experiments with tritiated water and chloride ions were conducted as described elsewhere (Siitari-Kauppi et al 1994, 1997, 2002). The method was widely used in 80's and 90's for measuring effective diffusion coefficients for low

porosity granitic rocks in Sweden and Finland (Skagius et al 1986, Johansson et al 1998, Valkiainen et al 1995). The experimental results of basalt, tonalite (Olkiluoto YD7), mica gneiss (Sievi Sy1 282m) and flint samples are given here. These rocks show slow water saturation rate, have low diffusion coefficients and typically difficulties arise in helium gas diffusion studies and interpretation of Hg porosimetry results is complicated. Diffusivities of different probe molecules for low permeable granitic rocks from Finnish sites are given in references Siitari-Kauppi et al 1994, 1997 and Valkiainen et al 1995,1999.

3 Results

The porous glass samples from Geltech (thickness, 2 and 5 mm) became nearly saturated in MMA vapour atmosphere at room temperature after 1 d exposure (the 7.5 nm and 20 nm samples were already completely filled with MMA) and completely saturated after 3 d exposure. Subsequent submersion into the liquid phase did not bring any changes. The MMA could be removed without residue (no autopolymerization observed) even more rapidly already at low temperatures. The initial loss of water under heating of the samples as delivered is given as %-porosity in Tab. I; the samples absorb water vapour under normal atmospheric conditions. Saturation in water vapour atmosphere was more slow than with MMA and complete saturation was achieved between about 2–8 and 18 d exposure; subsequent submersion into water did not increase the saturation. Removal of water was practically complete after 3 d heating to only 50°C without need to apply vacuum. The porosities obtained by that procedure with water and MMA, respectively, were very consistent, even under consideration of errors introduced by very small sample sizes. The larger specimens having 5 mm thickness partly broke and had to be exchanged by new ones which might be the reason for less good consistency (Table I).

The Russian samples PG I, PG II and Ex 1 which were clear and transparent behaved more or less in the same way as the Geltech samples, while the white, opaque sample Ex 3 required longer saturation times and submersion for 3–4 d into the respective liquid phases; 19% porosity was measured after 18 d exposure to water vapour, but 31% after complete saturation. Obviously the structure of the pore network of sample Ex 3 is different from that of the other matrices (as shown in Part I): while the others have a nearly perfect unimodal pore size distribution, has Ex 3 a pronounced bimodal distribution. This alone is not sufficient to explain the

different behaviour, but it seems possible that the pore network has also more deficiencies (constrictions) causing disturbances in the conductivity of the network. Drying, however, was nearly as easy as before (about 3 d at 50° C).

Flint from the isle of Rügen was sampled from the formation and was saturated with water before any heating was applied in order to avoid any structural changes. After drying the saturation was repeated. This material could, however, only be used for pretests as it was available only as relatively small concretions with frequent inhomogeneities (more porous light grey parts in the matrix). Four specimens were prepared which after a very long saturation time of 5 weeks gave porosities of 1.31, 1.34, 1.26 and 0.82% (by vol.). After 5 weeks drying at 100–110°C a repeated saturation, under application of vacuum to have more favourable conditions, needed 9 weeks and gave only 85–95% of the previous saturation (porosity) values. It is possible that equilibrium was not yet achieved even after that long time. Flint from the museum gave similar results by water saturation: 0.92% porosity without pretreatment and 0.77% after drying. The porosity measured by saturation with MMA did not exceed 0.3% even under the most favourable conditions and long experimental times. An additional problem was a residue of MMA of about 10–14% of the infiltrated amount which remained in the matrix after drying (8 d, 120°C). After additional drying the value 0.77% porosity (with water) could be reproduced. Preliminary helium pycnometric measurement gave about 0.5% porosity (J. Timonen, JYFL, pers. comm.). Other natural materials such as chalcedone and agate (Botswana) which have obviously rather similar structural and compositional properties as flint were tested too. They showed similar behaviour which seems to be dominated by impeded movement of the probe molecules in the hydraulically low-con-

Table I. Results of gravimetric porosity determinations of synthetic nano-porous glasses with water and MMA.

Geltech samples						
Pore size	2.5 nm	5.0 nm	7.5 nm	20 nm	2.5 nm	5.0 nm
Sample size, mm	5.1(d) × 2.2	5.1(d) × 2.2	5.3(d) j 2.3	6.3(d) × 2.6	10(d) × 5.1	9.8(d) × 4.6
Volume, ml	0.045	0.045	0.051	0.081	0.40	0.35
Weight, g	0.0626	0.0477	0.0435	0.0535	0.646	0.3325
Dry, (120°C), g	0.0548	0.0414	0.0407	0.0523	0.5073	0.2966
Density, g/ml	1.2	0.92	0.80	0.65	1.3	0.85
Loss (as % por.)	13	10	4.4	1.6	39	8
MMA-saturation	% porosity					
1 d, vapor	52	54	72	71	45	55
Dry, (120°C), g	0.0552	0.0421	0.0417	0.0528	disintegr. new, 0.5053	0.2997 new, 0.2888
Water-saturation	% porosity					
4 h	22	27	14	4	35	20
2 d	51	44	72	17	40	39
8 d	51	54	72	62	41	47
18 d, vapor	51	54	73	72	41 d, 1.29	47 d, 0.93

Russian samples				
Sample	PG 1	PG 2	Ex 3	Ex 1
Volume, ml	0.49	0.50	0.48	0.22
Dry, loss as %por.	4.2	4.0	1.4	4.8
Density, g/ml	1.62	1.26	1.51	1.71
MMA-saturation	% porosity			
MMA, 24 h	27	37	4.8	25
2 d, vapor	27	40	11	25
4 d submersed	27	40	30	25
Water-saturation	% porosity			
4 h	4	4	0.1	7.5
2 d	19	6.5	2.9	24
8 d,	24	19	12	25
18 d, vapor	27	41	19	25
3 d, submersed	28	41	32	27

ductive matrices, but were much more heterogeneous and had clearly lower porosities (about 0.26 and 0.56%, respectively).

Autoradiographs made of ^{14}C -PMMA impregnated porous glass samples showed homogeneous blackening on the film. Exposure times of 1 and 2 d both gave exact calibration curves and intensities measured on the samples which were fitting into the linear part of the curves (optical density below about 0.5) resulting in reliable porosity determinations of 43% (43.5 and 43.2% for 1 and 2 d exposure; 2.5 nm sample; comparable to 41% by water saturation) and 57% (58.0 and 57.1% for 1 and 2 d exposure; 5 nm sample; comparable to 55% by MMA

saturation). As expected, the intensity distribution of the grey levels on the autoradiographic films was symmetric. The indirect autoradiographic method proved to give sufficiently consistent porosity values when compared with the gravimetric method even for the highly nm-porous glasses.

The labelled flint gave in accordance with the low degree of MMA impregnation only very weak autoradiographs which were not used for quantitative measurements. The spatial distribution of the porosity was in the form of diffuse patches resembling the macroscopically visible shadings of the dark grey sample colour. Despite incomplete impregnation with ^{14}C -PMMA, in principle, struc-

tural information can be derived even from these qualitative results as shown on the example of an agate specimen (Botswana; 0.56% porosity by water saturation during about 8 weeks) (Fig. 1).

Diffusion experiments were designed to give comparable information about the structure of the diffusion pathways. Through-diffusion using tritiated water as a near-ideal probe molecule with minimum interaction and chloride ions which due to their negative charge were strongly retarded

by anion exclusion i.e. repulsion from the also negatively charged pore surfaces in the silicates. The results of basalt, tonalite, mica gneiss and flint show various degrees of strong anion exclusion (Figs. 2, 3 and 4). The intrusion of chloride ions into the rock matrix was found significant compared to the ions collected from the outlet side. In tonalite 50% of tritiated water diffused into the rock matrix and 16% was detected in 449 days (Fig. 3). In mica gneiss these values were 16% in and 5% out during

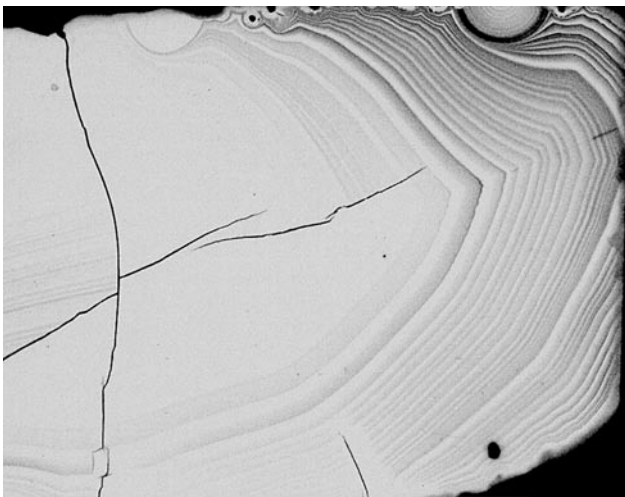


Figure 1. Autoradiograph of C-14-PMMA-impregnated agate showing spatial porosity distribution (darker areas = more porous), sample width: 40 mm.

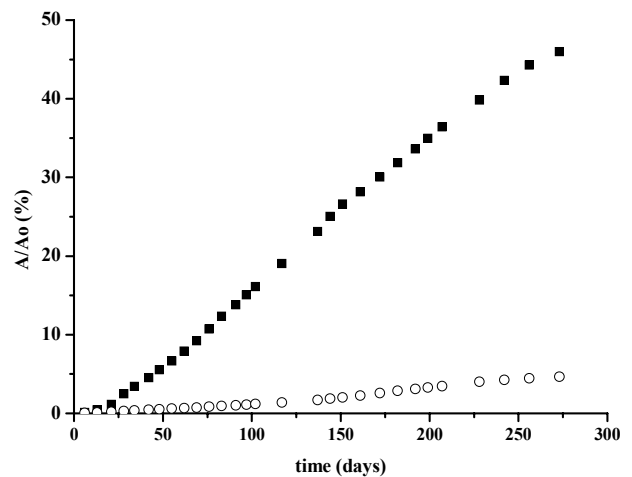


Figure 2. Through-diffusion results: measured normalized diffused tracer A/Ao (%) versus diffusion time for HTO (squares) and Cl⁻ (circles) through 0.5 cm of basalt; derived eff. diffusivities: $8 \cdot 10^{-14}$ m²/s (HTO) and $1 \cdot 10^{-14}$ m²/s (Cl⁻), respectively; measured porosity: 2%.

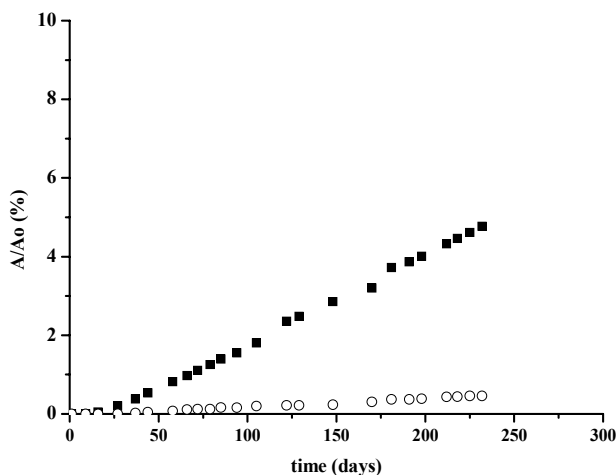


Figure 3. Through-diffusion results: measured normalized diffused tracer A/Ao (%) versus diffusion time for HTO (squares) and Cl⁻ (circles) through 1.3 cm of mica gneiss (Sievi, Sy1 282 m); derived eff. diffusivities: $1 \cdot 10^{-14}$ m²/s (HTO) and $0.1 \cdot 10^{-14}$ m²/s (Cl⁻), respectively; measured porosity: 0.2%.

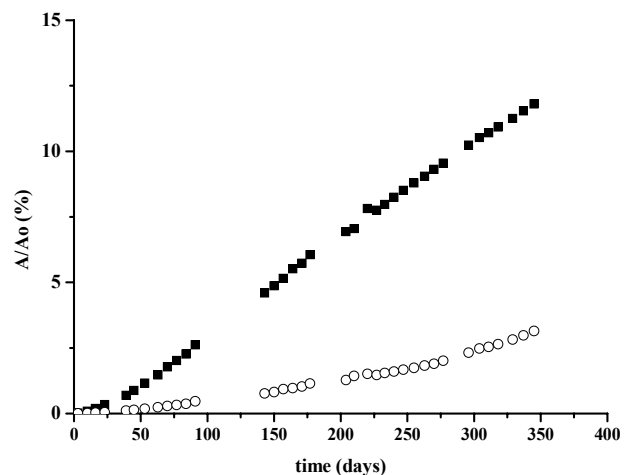


Figure 4. Through-diffusion results: measured normalized diffused tracer A/Ao (%) versus diffusion time for HTO (squares) and Cl⁻ (circles) through 1.3 cm of tonalite (Oikiluoto, YD7); derived eff. diffusivities: $1 \cdot 10^{-14}$ m²/s (HTO) and $0.5 \cdot 10^{-14}$ m²/s (Cl⁻), respectively; measured porosity: 0.3%.

226 days. The relative portion of chloride ions was 35% in during 449 days however only 4% of that diffused out through 1.3 cm thick matrix. The relative portions of chloride ions for mica gneiss during 226 days were 11% in and 1% out. For tritium about third part of molecules that diffused into the rock diffused also through the matrix and for chloride only about tenth part comes out. These findings corroborate the mercury porosimetry results indicating that the pore structure is very tortuous, constrictivity is high and the pores that forms (at least a high portion of them) the conductive migration pathways are nanometric in size. For comparison in the rock samples where micrometric scale pore apertures dominate significant anion exclusion effects was not observed (for example Grimsel granodiorite in Hellmuth et al 1996).

In flint the effect was so strong that even after 200 d no chloride could be detected on the outlet side although on the inlet side 46% of the tracer had entered the matrix (the respective number for tritiated water: 53% and about 8% of tritiated water was collected during 200 d). Flint, like the varieties of tonalite and mica gneiss used in this work, was found to be impermeable or these samples showed

significantly lower diffusivities to helium gas at measuring sensitivities suitable for most other Finnish granitic rocks (J. Timonen, JYFL, Jyväskylä, pers. comm.). In flint the effective diffusivity could be determined by using HTO ($1 \cdot 10^{-14}$ m²/s), but not with Cl⁻. The same matrices except the basalt were at the same time only incompletely saturated by MMA as compared to water saturation.

The diffusion results do not tell us if the diffusion pathways are throughout so narrow that these wall effects become dominant or if there are also wider pores which only have local constrictions. Constrictions can be expected in natural, irregular arrangements of crystals and grains. Often, these matrices are fine grained and petrographically fresh. In rocks affected by alteration/weathering accompanied by mineral dissolution without subsequent precipitation of secondary phases increased diffusivities were found. In case of mineral precipitation the result was more complex. In the synthetic glasses the pores seem to be more evenly shaped and continuous which would explain very minor anion exclusion effects found for chloride ions in Geltech glasses reported in the literature (Aalto et al. 2001).

4 Conclusions

The results of gas adsorption and Hg-porosimetry investigations on nano-porous, homogeneous synthetic glasses showed that, in principle, realistic information about key features of the pore space can be achieved by these standard methods. However, due to the methodological limitations, the benefits of a complementing use of both methods is emphasized in order to gain better confidence in the results, to get a better understanding of possible discrepancies observed between results, to facilitate an evaluation of possible over- and underestimations of parameters and to avoid missinterpretation of data. In the overlapping range of both methods generally fairly good consistency of the results was obtained. The synthetic glasses provided fairly ideal conditions for testing the performance of the methods due to their very high porosities, nearly unimodal or bimodal pore size distributions and the applicability of idealized pore models, e.g. assuming cylindrical pores. Against the use as standard materials variations within the same sample lots still form an obstacle.

However, in natural heterogeneous rock matrices the combination of very low porosity and small internal surfaces areas with constrictive path-

ways more methodological limitations and possible sources of artefacts have to be taken into account. Drying and saturation of the matrix can be very slow or incomplete, pore blocking by condensation (gas adsorption) and hysteresis (Hg-porosimetry) can occur and properties of the outer sample surfaces can become dominating.

The nano-porous glasses could be completely impregnated with labelled methacrylate resin for porosity determination, but some low-porous natural rock samples gave discrepancies between different saturation methods. The same specimens usually caused also problems with He gas measurements of permeability and diffusivity; some were found to be even impermeable to He within the available sensitivity range. Diffusion experiments using HTO as non-reactive ideal tracer and chloride ions as negatively charged species resulted in strong anion exclusion effects, which were expected from the preceding pore space characterization. Unfortunately, for the nano-porous synthetic glasses no diffusion data with He gas are available which could shed some light on the role of the free path length in narrow pores on the measured diffusivities.

References

- H. Aalto, J. Lehtikainen, A. Muurinen, M. Valkiainen, (2001), Diffusion and adsorption in porous silica considered as a reference material for crystalline rock. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 663, 1215-1221.
- Blumstein, A., 1965a. Polymerization of Adsorbed monolayers. I. Preparation of Clay-Polymer Complex, *Journal of Polymer Science : Part A* Vol. 3, 2653–2664
- Blumstein, A., 1965b. Polymerization of Adsorbed Monolayers. II. Thermal Degradation of the Inserted Polymer, *Journal of Polymer Science : Part A* Vol. 3, 2665–2672
- K. Hastrup (1976), Polymerimpregnation of porous materials; pore structure, molecular weight and mechanical properties (in Danish). 136 pages; Report Risö-M-1863, Risö, Denmark.
- Hellmuth, K-H., Siitari-Kauppi, M., (1990) Investigation of the Porosity of Rocks. Impregnation with ¹⁴C-Polymethylmethacrylate (PMMA), a New Technique. STUK-B-VALO 63, 67p
- K-H. Hellmuth, M. Siitari-Kauppi, A. Lindberg, (1993), Study of porosity and migration pathways in crystalline rock by impregnation with ¹⁴C-polymethylmethacrylate. *Journal of Contaminant Hydrology* 13 (1993) 403–418.
- K-H. Hellmuth, P. Klobes, K. Meyer, B. Röhl-Kuhn, M. Siitari-Kauppi, J. Hartikainen, K. Hartikainen, J. Timonen, (1995), Matrix retardation studies: size and structure of the accessible pore space in fresh and altered crystalline rock. *Z. Geol. Wiss.* Vol. 5/6, 691–706.
- Hellmuth K-H. und Siitari-Kauppi M. (1996) Ergänzende Untersuchungen zur Porosität and vergleichende Untersuchungen zur Diffusivität von Grimselgranit, Nagra Interner Bericht 96–62, p 14
- Johansson, H., Siitari-Kauppi, M., Skålberg, M., Tullborg, E.L., 1998. Diffusion pathways in crystalline rock-examples from Äspö-diorite and fine-grained granite, *J. of Contam. Hydrol.* 35, 41–53.
- H. Micheelsen (1966), The structure of dark flint from Stevens Klint, Denmark. *Medd. fra Dansk. Geol. Forening*, 16, 285–369.
- Dimitri Pret. Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les matériaux argileux: application aux bentonites compactées des barrières ouvragées. Thesis 12.2003 University of Poitiers.
- Siitari-Kauppi, M., Hellmuth, K.-H., Lindberg, A., and Huitti, T., 1994. Diffusion in homogeneous and heterogeneous rock matrices. A comparison of different experimental approaches. *Radiochim. Acta* 66/67, pp 409–414

- Siitari-Kauppi, M., Lindberg, A., Hellmuth, K-H., Timonen, J., Väätäinen, K., Hartikainen, J. and Hartikainen, K., 1997. The effect of microscale pore structure on matrix diffusion – A site specific study of tonalite, *J. of Contam. Hydrol.* 26, 147–158.
- M. Siitari-Kauppi, E.S. Flitsiyan, P. Klobes, K. Meyer, K-H. Hellmuth, 1998. Progress in physical rock matrix characterization: structure of the pore space. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 506 (1998)* 671–678.
- Skagius, K. and Neretnieks, I., 1986. Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline Rocks. *Water Resour. Res.* 22(3). 389–398
- Valkiainen, M., Aalto, H., Lindberg, A., Olin, M., & Siitari-Kauppi, M., 1995. Diffusion in the matrix of rocks from Olkiluoto – The effect of anion exclusion. Vantaa/Helsinki, Voimayhtiöiden Ydinjätetoimikunta -38 (19) (Report YJT-95-20).
- Valkiainen, M., Aalto, H., Lehtikainen, J. and Olin, M., 1999. Study of ion-exclusion using artificial reference samples for Rocks. In: Wronkiewicz, D.J. & Lee, J.H. (eds.). *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII*, Pittsburgh: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 556, 641–646.