

Experimentelle Untersuchung zur Auflösungskinetik von  
Kaolinit und Montmorillonit in Anwesenheit von Sulfat,  
Phosphat, Amino- und Carbonsäuren sowie Harnstoff im  
offenen und geschlossenen System

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Jens Hillebrecht

aus Göttingen

Göttingen 2005

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Ruppert

Korreferent: Prof. Dr. M. Dietzel

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Verwitterung von Gesteinen und das CO <sub>2</sub> -Budget .....	3
2.2	Mechanismen der Silikatverwitterung .....	5
3.3	Zusammensetzung natürlicher Oberflächenwässer, Poren- und Bodenlösungen .....	8
<b>3</b>	<b>Methodik .....</b>	<b>12</b>
3.1	Analytik .....	12
3.1.1	Festkörper .....	12
3.1.2	Wässrige Lösungen .....	12
3.2	Materialien .....	13
3.2.1	Kaolinit und Montmorillonit .....	13
3.2.2	Organische und anorganische Reagentien .....	17
3.3	Versuchsdurchführung .....	18
3.3.1	Geschlossenes System .....	19
3.3.2	Offenes System .....	20
<b>4</b>	<b>Reaktionsmechanismen bei der Auflösung von Tonmineralen.....</b>	<b>22</b>
4.1	Bedeutung der Grenzfläche zwischen Festkörper und wässriger Lösung.....	22
4.2	Dissoziation, Komplexbildungen und Oberflächenladung .....	25
4.2.1	Dissoziation von Säuren und Ampholyten in Abhängigkeit vom pH und Temperatur .....	25
4.2.2	Spezies gelöster Kationen (Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH .....	30
4.2.3	Spezies gelöster Kationen (Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ) in wässriger Lösung in Gegenwart komplexbildender organischer und anorganischer Reagentien .....	32
4.2.4	Einfluss komplexbildender Reagentien auf die Löslichkeit von Mineralen .....	38
4.2.5	Oberflächenladung von Kaolinit- und Montmorillonitkristallen in Abhängigkeit vom pH .....	42
4.3	Ermittlung von Auflösungsraten .....	44
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>47</b>
5.1	Experimente zur Wechselwirkung an der Phasengrenze fest-flüssig bei Kaolinit bzw. Montmorillonit .....	47
5.1.1	Schwefelsäure.....	47
5.1.2	Phosphat .....	52
5.1.3	Aminosäuren .....	53
5.1.4	Carbonsäuren.....	61
5.1.5	Harnstoff.....	69
5.1.6	Zusammenfassende Diskussion der Batchexperimente .....	71

---

5.2	Langzeitexperimente zur Auflösungskinetik des Kaolinitis .....	73
5.2.1	Geschlossenes System.....	74
5.2.1.1	Schwefelsäure.....	74
5.2.1.1	Phosphat .....	77
5.2.1.3	Aminosäuren .....	79
5.2.1.4	Carbonsäuren.....	83
5.2.1.5	Harnstoff.....	90
5.2.2	Offenes System .....	91
5.2.2.1	Aminosäuren .....	91
5.2.2.2	Zitronensäure und Harnstoff .....	93
5.3	Langzeitexperimente zur Auflösungskinetik des Montmorillonits.....	95
5.3.1	Geschlossenes System.....	97
5.3.1.1	Schwefelsäure.....	97
5.3.1.2	Phosphat .....	100
5.3.1.2	Aminosäuren .....	102
5.3.1.4	Carbonsäuren.....	106
5.3.2	Offenes System .....	111
5.3.2.1	Aminosäuren .....	111
5.3.2.2	Zitronensäure.....	113
5.4	Zusammenfassende Diskussion zu den Langzeitexperimenten mit Kaolinit und Montmorillonit .....	116
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>126</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>136</b>
9.1	Abbildungen .....	136
9.2	Tabellen.....	139

# 1 Einleitung

Im Bereich der Verwitterung von Mineralen und Gesteinen spielen interaktive Fest-Fluid-Reaktionen eine entscheidende Rolle. Die Fluide sind in den meisten Fällen an meteorische Wässer gebunden. Die primäre Zusammensetzung der Wässer spiegelt somit die Wechselwirkung mit Atmosphärenteilchen wider (z.B.  $\text{CO}_2$ ). Als Funktion der Reaktionszeit zwischen Festkörper und Fluid kommt es zu einer kontinuierlichen Veränderung des Stoffbestandes der Gesteine an der Erdoberfläche und der im Porenraum migrierenden wässrigen Lösungen. Hierbei können die Komponenten einerseits durch Prozesse an der Grenzfläche Festkörper-Lösung mobilisiert und andererseits erneut fixiert werden.

Die Vorgänge bei der chemischen Verwitterung sind komplex. Dies ist zum einen an die große Heterogenität der an den Reaktionen beteiligten Festkörper und zum anderen an die sehr variable Zusammensetzung der fluiden Phasen gebunden. Die Rekonstruktion einzelner, oft simultan ablaufender Reaktionen ist deshalb schwierig und in weiten Teilbereichen nur ungenügend untersucht.

Ziel der Arbeit ist es, einzelne Mechanismen der Wechselwirkung an der Grenzfläche Festkörper-Lösung durch Experimente unter gut definierten physiko-chemischen Randbedingungen zu dechiffrieren. Zentrale Fragestellung ist die Ermittlung von Auflösungsdaten, da sich in natürlichen Systemen im oberflächennahen Bereich die Mineralphasen in vielen Fällen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit den korrespondierenden wässrigen Porenlösungen befinden (z.B. HOCELLA und WHITE 1990, SPARKS und SUAREZ 1991, MANNING et al. 1993, BRANTLEY und VELBEL 1993, LASAGA et al. 1994, WHITE und BRANTLEY 1995).

In der vorliegenden Arbeit wurden Auflösungsexperimente mit den weit verbreiteten Tonmineralen Kaolinit und Montmorillonit durchgeführt. Sie kommen in zahlreichen Sedimenten vor und sind maßgeblich am Stoffumsatz in Böden beteiligt. Es wurden die Grenzfälle eines offenen und eines geschlossenen Systems in Bezug auf die fluide Phase untersucht. Auf diese Weise können die Reaktionsprozesse und -mechanismen in hochpermeablen Horizonten bis hin zu vollständig abgeschlossenen Porenräumen simuliert werden. Die Ergebnisse der Arbeiten sollen hierbei verallgemeinerbare kinetische Daten für die Auflösung und eventuell auch Abscheidung von Zweischicht- und Dreischichtsilikaten liefern. Diese Informationen stellen letztendlich die Grundlage für eine geochemische Modellierung der Generierung von Poren-, Grund- und Formationswässern dar.

Die Parameter der Auflösungsgeschwindigkeit werden bei kontrollierten Randbedingungen unter besonderer Berücksichtigung gelöster organischer Komponenten durchgeführt. Letztere stellen für die Neubildung oder Auflösung von Silikaten in natürlichen Umfeldern nahe der Erdoberfläche eine zentrale und bisher noch weitgehend ungeklärte Variable dar (BARKER et al. 1997, STONE 1997). Als Modellsubstanzen wurden Carbonsäuren, Aminosäuren und Harnstoff mit definierter Struktur und bekannten funktionellen Gruppen ausgewählt. Dies ermöglichte eine systematische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den gelösten Komponenten und den jeweiligen Festkörperoberflächen. In der Natur laufen Auflösungsprozesse langsam ab. Daher wurden die Experimente, um Ergebnisse in einem angemessenen Zeitrahmen zu gewinnen, unter extremen, nicht naturnahen Bedingungen mit hohen Konzentrationen an organischer Substanz und niedrigen pH-Werten durchgeführt.

## 2 Grundlagen

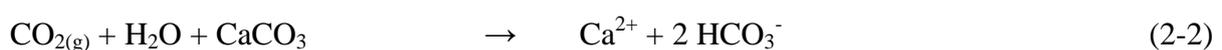
### 2.1 Verwitterung von Gesteinen und das CO<sub>2</sub>-Budget

Die Verwitterung von Mineralen und Gesteinen stellt einen bedeutenden geologischen Prozess nahe der Oberfläche der Erdkruste dar. Hierbei wird grundsätzlich zwischen der physikalischen, chemischen und biologischen Verwitterung unterschieden. In Folge der physikalischen Vorgänge werden Gesteine in kleinere Einheiten zerlegt. Die chemische Reaktion mit fluiden Phasen, im Wesentlichen wässrige Lösungen, beinhaltet die Auflösung und Neubildung von Festphasen. Die biologische Verwitterung beinhaltet beide Prozesse unter Einfluss von pflanzlichen und tierischen Organismen. Art und Intensität der Verwitterung beruhen auf vielfältigen Faktoren, wie der Zusammensetzung der Gesteine und Fluide, den klimatischen Vorgaben, tektonischen Prozessen und entsprechenden Zeitspannen. Die mechanische Zerkleinerung hängt wesentlich von der Struktur und Zusammensetzung des Gesteins ab. Der Zerfall des Gesteinverbandes verläuft überwiegend entlang der Schicht-, Kluft- und Spaltflächen. Bedeutsame Mechanismen der physikalischen Verwitterung sind z.B. die Frostsprengung in kühlen Regionen und der Druck durch Pflanzenwurzeln unter humiden Bedingungen. Ferner tragen Salzsprengung und sich wiederholende Ausdehnung und Kontraktion bei stark wechselnden Temperaturen zum Zerfall des Gesteins bei. Letztendlich beinhaltet die physikalische Verwitterung eine Aufbereitung des entsprechenden Materials für einen anschließenden besseren chemischen Angriff.

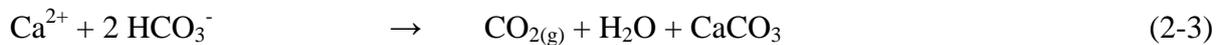
Die chemische Verwitterung nimmt bei hoher Feuchtigkeit und Temperatur deutlich zu. Darüber hinaus wird die chemische Auflösung wesentlich durch die Zusammensetzung der wässrigen Lösung gesteuert. Eine wichtige Substanz hierfür ist die Kohlensäure, die durch die Aufnahme von gasförmigem Kohlendioxid in Wasser gemäß der Pauschalreaktion



erhalten wird. Diese Reaktion tritt sowohl im Kontakt zur Erdatmosphäre als auch insbesondere zum Bodengas auf. Kohlensäure Lösungen liefern Protonen, die eine Verwitterung von Mineralen begünstigen. Die folgende Pauschalreaktion stellt die Auflösung von Carbonatmineralen am Beispiel des Calcits dar:

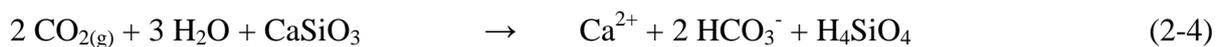


Die freigesetzten Calcium- und Hydrogencarbonationen sowie die gelöste Kieselsäure werden über Grundwässer und Flüsse in das Meer transferiert. Dort können Carbonate unter dem Einfluss mariner Organismen gemäß der Gleichung

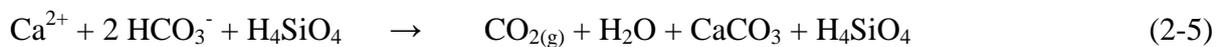


in Umkehrung der Reaktion (2-2) wieder ausgefällt werden. Bei der Carbonatverwitterung wird also der Atmosphäre genau soviel Kohlendioxid entzogen, wie ihr mit der Carbonatabscheidung im Meer wieder zugeführt wird.

Die Auflösung eines Silikatminerals wird am Beispiel des Wollastonits in der folgenden Pauschalreaktion dargestellt:

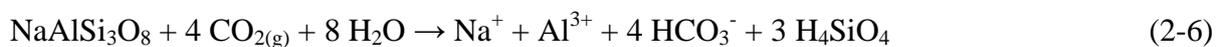


Da es primär zu keiner Ausfällung von Ca-Silikaten im marinen Bereich kommt, wird gemäß der Beziehung



bei der Verwitterung von Wollastonit mehr atmosphärisches Kohlendioxid verbraucht als durch Carbonatausfällung im Meer wieder freigesetzt werden kann.

Noch gravierender wirkt sich die chemische Verwitterung von Albit, dem Na-reichen Plagioklas, auf den atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Haushalt aus:

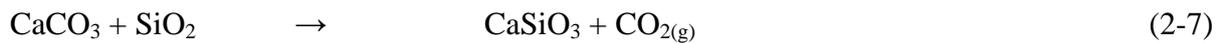


Neben Hydrogencarbonationen und Kieselsäure werden Natrium- und gegebenenfalls auch Aluminiumionen bzw. kolloidales Aluminiumhydroxid dem Meer zugeführt. Alkalien bilden jedoch keine schwer löslichen Carbonatminerale aus, so dass bei dieser Verwitterungsreaktion kein CO<sub>2</sub> an die Atmosphäre zurückgegeben wird, sondern letztendlich die Bikarbonationen im Meerwasser für eine potentielle Calciumcarbonatbildung verbleiben.

Demzufolge wird bei der Verwitterung von Silikaten der Atmosphäre Kohlendioxid entzogen. Dies ist von Bedeutung für die Klimaentwicklung auf der Erde. Jede Änderung der

Kohlendioxidkonzentration wirkt sich auf die Absorptionsfähigkeit der Atmosphäre für Infrarotstrahlung und folglich auf die Wärmeentwicklung an der Erdoberfläche aus. Somit existiert eine wechselseitige dynamische Beziehung zwischen der Intensität der Verwitterung und den globalen Veränderungen des Klimas (BERNER 1995).

Der atmosphärische Verlust von  $\text{CO}_2$  wird durch Kontaktmetamorphose in den Subduktionszonen ausgeglichen. Hierbei reagieren Carbonate in der tiefen Erdkruste mit umgebenden Quarz- und Silikatgesteinen zu neuen Silikaten und  $\text{CO}_2$ .

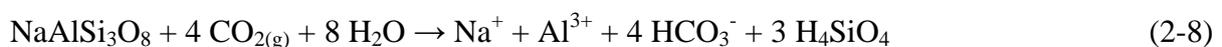


Das Kohlendioxid gelangt über z.B. Ausstoß von Vulkanen zurück in die Atmosphäre (Entgasung).

## 2.2 Mechanismen der Silikatverwitterung

Silikate stellen die weitaus größte Mineralgruppe der Erdkruste dar. Das Verständnis für deren Abbau- und Neubildungsreaktionen ist für die zahlreichen komplex ablaufenden Prozesse an der Erdoberfläche von großer Bedeutung. So wird durch die Verwitterung von Silikaten nicht nur die Bodenbildung und die Verteilung von Nährstoffelementen (z.B. Mg, Ca, K, Phosphor) und wichtigen Spurenelementen (z.B. Mn, Zn, B) gesteuert. Diese hat auch großen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung von Oberflächen- und Grundwässern. Darüber hinaus ist sie von fundamentaler Bedeutung für globale geochemische Elementzyklen.

Die häufigsten Silikatminerale in der oberen Erdkruste sind die Feldspäte. Sie machen dort etwa die Hälfte aller Minerale aus (WEDEPOHL 1969) und sind auch in Sedimenten in erheblichen Anteilen vertreten (WEDEPOHL 1969). Die Kenntnis über die Interaktion von Wasser mit Feldspäten trägt also wesentlich zu unserem Verständnis der Verwitterungsprozesse im Allgemeinen bei. Am Beispiel des Na-reichen Plagioklases Albit, der bereits in schwach saurem Milieu in Lösung geht, ist dies im Folgenden demonstriert:



Zu Beginn des Auflösungsprozesses sind die Konzentrationen in der Lösung noch so gering, dass es zu keinen Reaktionen der gelösten Komponenten untereinander kommt. Die

Auflösung von Albit erfolgt damit kongruent. Mit zunehmender Konzentration kann es unter bestimmten pH-Bedingungen zur Ausfällung von amorphen Aluminiumhydroxiden kommen (LINDSAY 1979, Abb. A-1a im Anhang):



Da hier ein Reaktionsprodukt in fester Form entsteht, wird der Auflösungsprozess des Albits nun als inkongruent bezeichnet.

Mit fortschreitender Feldspatauflösung steigt die Kieselsäurekonzentration ständig an. Es kann zur Bildung des Tonminerals Kaolinit kommen, wenn die Zusammensetzung der Lösung im Stabilitätsfeld des Kaolinit liegt (Abb. A-1b im Anhang).



Durch die Auflösung des Albits kann es auf diese Weise zur Bildung von Mineralen der Kaolin-Gruppe kommen. Ähnlich können die Verwitterungsprozesse bei anderen Feldspäten ablaufen.

Bei der Verwitterung von Kalifeldspäten können unter bestimmten Bedingungen auch illitische Komponenten gebildet werden (CORRENS und VON ENGELHARDT 1938, SCHERP 1963).

Zu den Schichtsilikaten gehören ferner die Smektitminerale. BOLTER (1961) beobachtete bei der Verwitterung von Olivin-Feldspat-Basalten neben Goethit die Bildung des eisenreichen Smektits Nontronit. Hier muss es zur Reaktion zwischen Fe-Ionen oder den Fe-Oxyhydroxiden mit Kieselsäure gekommen sein. Im Allgemeinen bilden sich die Smektitminerale bei der Verwitterung glasreicher Vulkanite, z.B. basaltischer Pyroklastika. Ferner können Smektite in Bentonitlagerstätten in Form von Montmorillonit als Hauptkomponente auftreten. Smektite kommen in vielen Tiefseesedimenten aller Ozeane vor, aber auch in terrestrischen Verwitterungsbereichen (HEIM 1990). Je nach Zusammensetzung werden die Mineralneubildungen eisenreich (nontronitisch) oder eisenarm (montmorillonitisch) sein.

Informationen über die verschiedenen zum Teil simultan ablaufenden Verwitterungsprozesse lassen sich zunächst durch Feldbeobachtungen gewinnen, bei denen z.B. Verwitterungsprofile oder einzelne verwitternde Körner untersucht werden. In daran anschließenden Experimenten im Labor wird die Auflösung der Minerale unter Bedingungen durchgeführt, die die



### 2.3 Zusammensetzung natürlicher Oberflächenwässer, Poren- und Bodenlösungen

Die chemische Zusammensetzung natürlicher Oberflächenwässer wird durch verschiedene Faktoren gesteuert. Neben dem Eintrag des gelösten Materials aus dem Boden und dem verwitternden Gestein kommt es auf die Gesamtmenge an Wasser an der Erdoberfläche an, welche wiederum von den Niederschlagsmengen sowie den Abflussbedingungen und der Evaporation gesteuert wird. Die Lösungszusammensetzung ist also stark vom regionalen Klima und der Topographie abhängig. Die bei den Verwitterungsprozessen gelösten Komponenten reichern sich in Grund- und Flusswässern an und können schließlich in die Ozeane gelangen. Häufig spiegeln Flusswässer das Auflösungsverhalten der Minerale wider (DREVER 1997). Meerwasser zeichnet sich durch vergleichsweise hohe Salzgehalte aus. In Tab. 2-1 sind die chemischen Zusammensetzungen einiger Oberflächenwässer gegenübergestellt.

Tab. 2-1: Chemische Zusammensetzung von natürlichen Lösungen [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

	<b>Ultramafite West-USA<sup>1</sup> Quellwässer</b>	<b>Andesit Shoshone River<sup>2</sup> Flusswasser</b>	<b>Rhein beim Verlassen der Kalkalpen<sup>1</sup> Flusswasser</b>	<b>Amazonas<sup>3</sup> Flusswasser</b>	<b>Meerwasser<sup>4</sup></b>
Na	7.2	6.3	1.4	3.1	10650
K	0.7	0.5	1.2	1.0	380
Ca	7.9	5.9	40.7	6.5	400
Mg	126	1.7	7.2	1.0	1270
Cl	12.0	n.b.	1.1	3.9	18980
SO <sub>4</sub>	11.0	5.1	36.0	3.0	2650
HCO <sub>3</sub>	656	39.5	113.5	22.5	140
SiO <sub>2</sub>	19.0	16.9	3.7	11.2	0.5 – 10 <sup>1</sup>

1 DREVER (1997); 2 MILLER und DREVER (1977); 3 GIBBS (1972); 4 WEDEPOHL (1967)

Auch die chemische Zusammensetzung der Niederschläge (Tab. 2-2) hat Einfluss auf die Zusammensetzung natürlicher Oberflächenwässer. In Tab. 2-2 sind eine Reihe hydrochemischer Daten von Regen- und Oberflächenwässern aus dem Bereich des Solling und des Harz zusammengestellt. Die Chemie des Regenwassers wird stark geprägt durch die in der Atmosphäre vorhandenen Gase und Partikel. Quellen für die gelösten Komponenten in den Niederschlägen sind das Meerwasser (Na, Cl), Kalk- (Ca, Mg) und Silikatstäube (K, Al, Si). Sulfat- und Nitrat-Gehalte im Regenwasser sind im Wesentlichen auf anthropogene Verunreinigungen zurückzuführen (z.B. NO<sub>x</sub>- und SO<sub>2</sub>-Gase). Schwefelhaltige Gase werden

vor allem von den Kraft- und Hüttenwerken sowie bei Hausbränden ausgestoßen. Diese reagieren mit dem Sauerstoff der Luft und Wasser zu Schwefelsäure. Auf ähnliche Weise bildet sich Salpetersäure durch die Reaktion von Stickoxiden mit Wasser. Bereits geringe Mengen dieser starken Säuren reichen aus, um Niederschläge in „sauren Regen“ umzuwandeln. Regenwasser stellt somit durch die Aufnahme von partikulären und gasförmigen Stoffen aus der Atmosphäre einerseits eine Senke für Luftverunreinigungen dar, andererseits ist der saure Regen eine Stoffquelle für terrestrische und aquatische Ökosysteme.

Tab. 2-2: Chemische Analysen von Niederschlägen, Porenlösungen aus Verwitterungsprofilen, Quellwässern und Talsperrenwasser [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

	Regenwasser		Porenwasser <sup>1</sup>		Quellwasser <sup>1</sup>		Sösetalsperre <sup>2</sup>
	Solling <sup>3</sup>	Harz <sup>4</sup>	Löbtehm Solling	Grauwacke Harz	Tonschiefer Harz	Grauwacke Harz	Harz
pH	4.1	n.b.	4.15	4.68	5.5	5.2	5.5
Ca	0.95	0.3	1.34	0.91	12.0	4.4	9.4
Mg	0.16	0.13	1.35	0.63	4.6	3.1	3.6
Na	0.76	0.82	11.3	3.55	4.3	3.1	4.2
K	0.36	0.24	3.6	1.3	0.94	0.69	0.95
Al	0.12	0.05	7.1	0.44	0.005	0.022	0.002
Fe	0.07	0.06	0.08	0.03	0.007	0.009	0.0008
SiO <sub>2</sub>	n.b.	n.b.	10.7	10.7	7.7	7.5	6.0
Cl	1.62	1.6	19.0	7.6	5.4	2.7	5.3
HCO <sub>3</sub>	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 1.0	11.6	30.0
SO <sub>4</sub>	6.7	36.0	36.0	4.1	20.0	11.6	20.3
NO <sub>3</sub>	3.7	4.1	3.4	< 3	12.8	6.7	7.0
DOC	n.b.	n.b.	26.0	19	n.b.	1.7	1.9

1 SCHLABACH (1996); 2 HEINRICHS et al. (1986); 3 MATZNER (1988); 4 ANDREAE (1993)  
DOC: dissolved organic carbon; n.b.: nicht bestimmt

Das Klima kontrolliert über die Verteilung der Niederschläge und die Temperatur wesentlich die Geschwindigkeit von Verwitterungsvorgängen. Es wirkt sich auch auf die Vegetation aus und führt damit zu verschiedensten biologischen und biogeochemischen Prozessen. So kann die Oxidation von organischem Material (hier repräsentativ als CH<sub>2</sub>O wiedergegeben) zur Versauerung der Bodenlösungen beitragen.



Der größte Teil der organischen Substanz in Böden und Bodenlösungen besteht aus Huminstoffen. Letztere sind Verbindungen von meist dunkler Farbe mit Molekularmassen von einigen hundert bis zu zehntausenden atomaren Masseneinheiten. Diese werden im

Allgemeinen unterteilt in Humine, Huminsäuren und Fulvosäuren (SCHNITZER und KHAN 1972, SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1998). Die Fulvosäuren (500 - 5000 Daltons) finden sich gelöst in Poren- und Grundwässern und unterscheiden sich von den unlöslichen Huminsäuren (2000 - 50000 Daltons) und Huminen durch ihre geringere Molekularmasse und ihren höheren Gehalt an funktionellen Gruppen (DREVER und VANCE 1994).

Für die Acidität der Porenlösungen sind darüber hinaus die Carbonsäuren wichtig. Dies sind organische Säuren mit niedriger molarer Masse. In Tab. 2-3 sind die Konzentrationen einiger Carbonsäuren in natürlichen Oberflächenwässern angegeben. Carbonsäuren können durch mikrobielle Aktivitäten erzeugt werden. Ferner können Carbonsäuren von Pflanzen ausgeschieden werden, wobei Oxalsäure und Weinsäure von Getreidewurzeln, Zitronensäure dagegen von Pilzen freigesetzt werden (SPOSITO 1998). Es treten in diesem Zusammenhang auch Ameisen- und Essigsäure auf. Die Carbonsäuren sind vor allem aufgrund ihrer chemischen Reaktivität von Interesse (DREVER und VANCE 1994).

Tab. 2-3: Konzentrationsangaben von Carbonsäuren in Bodenlösungen und Porenwässern [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ].

Säure	Boden bewaldet <sup>1</sup>	Ackerboden <sup>1</sup>	Boden A <sub>0</sub> Horizont <sup>2</sup>	Boden Lochloosa <sup>3</sup>	Boden Candler <sup>3</sup>	Porenwasser in marinem Sediment <sup>4</sup>	
						0-5 cm	6-10 cm
Ameisensäure	n.b.	8.0	n.b.	228	143	204	424
Essigsäure	n.b.	n.b.	23.3	Spuren	Spuren	97	159
Oxalsäure	3	3.4	86.7	61	17	n.b.	n.b.
Zitronensäure	12	n.b.	13.5	Spuren	Spuren	n.b.	n.b.
Malonsäure	74	17.5	9.9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

1 HUE et al. (1986); 2 BRUCKERT (1970); 3 FOX und COMERFORD (1990); 4 BARCELONA (1980)  
n.b.: nicht bestimmt

Daneben treten in Poren- und Bodenwässern verschiedene Aminosäuren auf, die sich über den Eiweißabbau heterotropher Bakterien aus den abgestorbenen Überresten von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen bilden. In Tab. 2-4 sind Aminosäurenkonzentrationen in einigen Oberflächen- und Porenwasseranalysen zusammengefasst. Gelöste freie Aminosäuren sind in Analogie zu Huminstoffen wichtige Bestandteile natürlicher Oberflächengewässer und Bodenlösungen (HEDGES und HARE 1987). Nach Schätzungen von BADA (1991) stellen sie immerhin bis zu zehn Prozent der Kohlenstoffverbindungen in der Biosphäre der Erde.

Tab. 2-4: Konzentrationsangaben von einigen gelösten Aminosäuren in Fluss- und Seewasser sowie Porenlösungen eines marinen Sediments [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ].

Säure	Flusswasser <sup>1</sup>		Seewasser <sup>1</sup>	Porenlösung in marinen Sedimenten <sup>2</sup>	
	M40	M44	M11	P 12	11-14 cm
Alanin	0.06	0.04	0.09	6.9	0.8
Glycin	0.17	0.13	0.24	6.0	0.7
Valin	0.01	0.04	0.07	0.8	0.2
Threonin	0.03	0.01	0.04	0.6	0.1
Leucin	0.01	0.01	0.01	0.3	0.09
Serin	0.06	0.04	0.06	n.b.	n.b.
Asparaginsäure	0.06	0.02	0.09	2.6	0.7
Glutaminsäure	0.04	0.02	0.06	22	11

1 PEAKE et al. (1972); 2 HENRICHS und FARRINGTON (1987)

n.b.: nicht bestimmt

## **3 Methodik**

### **3.1 Analytik**

#### **3.1.1 Festkörper**

Die chemische Charakterisierung des Ausgangsmaterials Kaolinit und Montmorillonit erfolgte mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer PW 1480 der Firma Philips über Lithiumborat-Schmelztabletten (SCHLABACH 2000). Die mineralogische Analyse der Festproben wurde mit Pulver- und Texturpräparaten und einem Röntgendiffraktometer der Firma Philips (Modell PW 1840, Cu-Anode) durchgeführt. Ferner wurden die Mineralproben anhand von Presstabletten mit Kaliumbromid als Trägersubstanz infrarotspektrometrisch untersucht (FTIR 1600 von Perkin Elmer). Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (ESEM Quanta 200) sowie eines Transmissionselektronenmikroskops (Philips CM 20) durchgeführt. Für die Untersuchung der Oberflächentopographie der verwendeten Materialien stand ein Rasterkraft-Mikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) der Firma Surface Imaging Systems zur Verfügung.

#### **3.1.2 Wässrige Lösungen**

Die pH-Messungen in den wässrigen Lösungen erfolgten mit Hilfe einer Einstab-Messkette der Wissenschaftlich Technischen Werkstätten (WTW) GmbH des Typs pH 96-B. Die pH-Elektrode stammt von der Firma Hamilton (Protolyt-Füllung). Das pH-Meter wurde mit zwei Standardlösungen geeicht, deren pH-Werte 4.0 und 7.0 betragen. Der Fehler der pH-Messung beträgt  $\pm 0.03$  pH-Einheiten.

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie (ICP-OES) wurden die Gehalte an gelöstem Si, Al, Na, Fe und Mg bestimmt. Bei dieser Methodik werden die Atome bei Temperaturen bis 10000 Kelvin im Argonplasma zur Aussendung charakteristischer Strahlung angeregt. Die Intensität der emittierten Strahlung ist dabei direkt proportional der Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe. Durch einen Vergleich mit entsprechenden Standardlösungen konnten die Elementkonzentrationen ermittelt werden. Verwendet wurde das Spektrometer OPTIMA 3300 DV der Firma Perkin Elmer. Die Kalibrierung erfolgte mit Maßlösungen und Multielementstandardlösungen der Bernd Kraft GmbH (Duisburg-

Neumühl) und der Firma Merck (Darmstadt) in 2%iger HNO<sub>3</sub>-Lösung. Der relative Fehler der einzelnen Messungen mit der ICP-OES liegt bei < 2 %.

Tab. 3-1: Übersicht der in den Lösungen gemessenen Elemente und die zugehörigen Messbereiche mit der ICP-OES.

Element	Min $\mu\text{g L}^{-1}$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Max $\text{mg L}^{-1}$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
Si	10 (0.36)	100 (3.56)
Al	10 (0.37)	500 (18.5)
Fe	10 (0.18)	500 (8.95)
Mg	20 (0.82)	500 (20.57)
Na	100 (4.4)	500 (21.75)

Mittels Ionenchromatographie wurden in den Lösungen die Amino- und Carbonsäuren, Harnstoff sowie die anorganischen Anionen quantifiziert. Benutzt wurde der Ionenchromatograph LC 25 der Firma Dionex, der Hochdruck-Ionenchromatograph der Firma Bischoff für die Carbonsäuren und der Kationenaustauscher LC 3000 der Firma Biotronic, dessen Trennprinzip auf der Separation an den jeweiligen isoelektrischen Punkten der Aminosäuren beruht. Der relative Fehler der ionenchromatographischen Messungen ist 2 %.

Der Gehalt an freiem Al<sup>3+</sup> und weiterer Al-Spezies wurde in homogenen Lösungen ohne Festkörperzugabe analysiert. Den 0.01 molaren Lösungen der verschiedenen organischen und anorganischen Reagentien wurde so viel festes Aluminiumnitrat (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 9 H<sub>2</sub>O) zugegeben, dass sich eine Anfangskonzentration von gelöstem Al<sup>3+</sup> von 390  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ergab. Diese Lösungen wurden dann durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH von 2.5 gebracht. Die Messung der Al-Spezies erfolgte gemäß GÉRARD et al. (2001). Nach der Messung von freiem Al wurden die Gehalte von anorganischen Komplexen ermittelt. Die Konzentration für organisch gebundenes Al ergab sich aus der Differenz zwischen total gelöstem Al und anorganischen Al-Komplexen. Detaillierte Darstellungen dieser Methodik finden sich bei BOUDOT et al. (1996), BOUDOT et al. (2000) und MAITAT et al. (2000).

## 3.2 Materialien

### 3.2.1 Kaolinit und Montmorillonit

In den Versuchen wurden Kaolinit und Montmorillonit aus bekannten Lagerstätten verwendet: Kaolinit aus der Kaolin-Lagerstätte bei Zettlitz, Tschechische Republik (KONTA und KOSCELNÍK 1968) und Montmorillonit aus dem Vorkommen bei Upton, Wyoming,

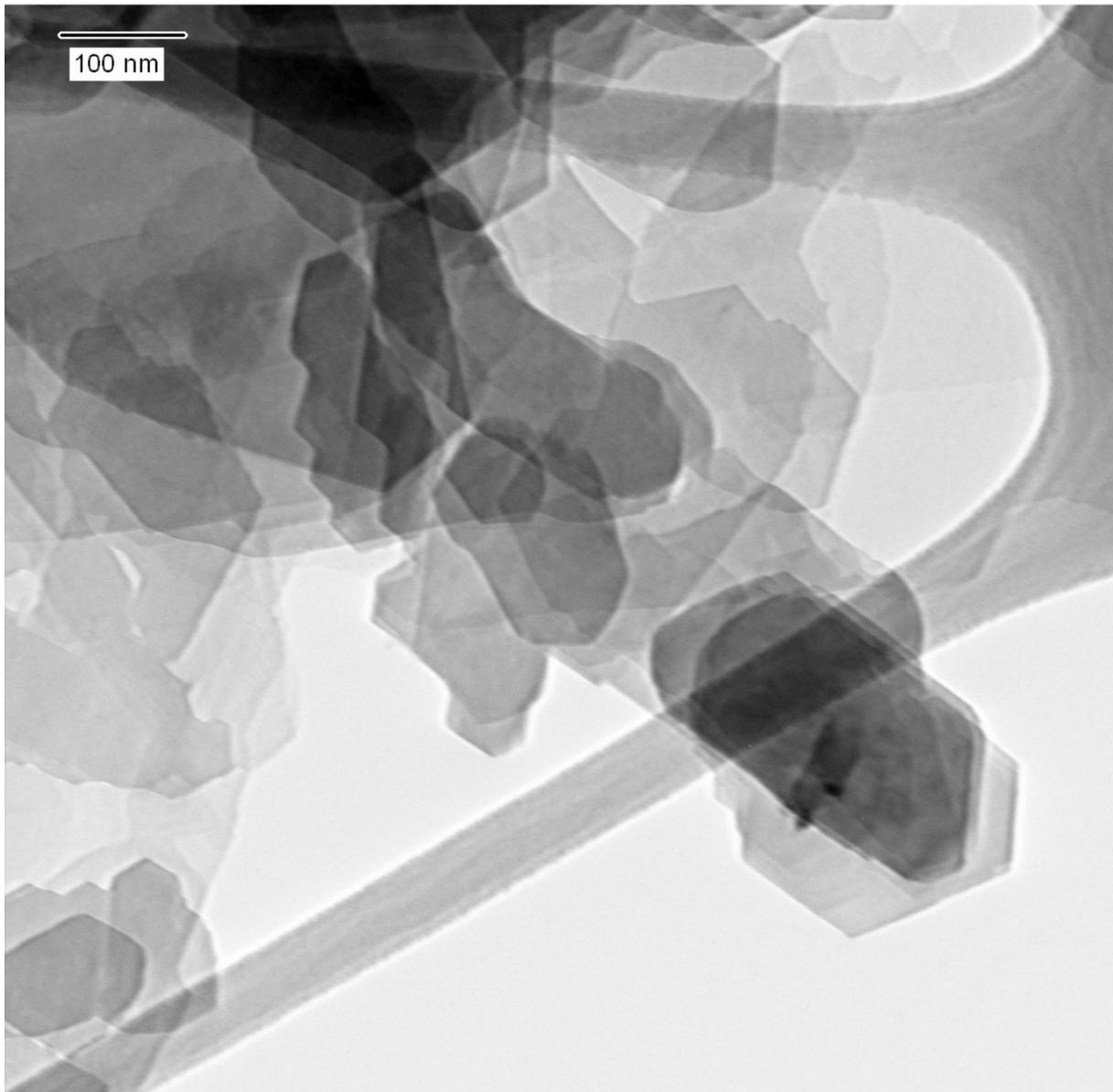
U.S.A. (KERR und KULP 1951). Für die Untersuchungen wurden die Rohtone in Korngrößenfraktionen aufgetrennt. Das erstmalige Suspendieren erfolgte mit Ultraschall (20 kHz, Ultraschall-Desintegrator der Firma Schoeller & Co.). Definierte Korngrößenbereiche wurden mittels einem kombinierten Zentrifugen-Atterberg-Verfahren abgetrennt ( $< 0.63$ ,  $0.63 - 2$ ,  $2 - 20$ ,  $20 - 63 \mu\text{m}$   $\phi$ ). Die Fraktionen wurden anschließend gefriergetrocknet. Die chemische und mineralogische Analyse des für die Versuche verwendeten Materials (Kaolinit:  $0.63-2 \mu\text{m}$   $\phi$ , Montmorillonit  $< 0.63 \mu\text{m}$   $\phi$ ) ergab folgende Charakterisierung (s.a. SCHLABACH 2000):

Kaolinit aus der Kaolinlagerstätte bei Zettlitz / Tschechische Republik:

- Fraktion:  $0.63 - 2 \mu\text{m}$
- Formel:  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$
- molare Elementverhältnisse aus ermittelter Formeleinheit:  $\text{Si}/\text{Al} = 1$
- sehr gut kristalliner Kaolinit (RDA, IR – 4 Absorptionsbanden im Bereich  $3700$  bis  $3620 \text{ cm}^{-1}$ )
- die TEM-Aufnahme zeigt Blättchen mit pseudohexagonalen Konturen (Abb. 3-1, weitere Aufnahme in Abb. A-6 im Anhang)
- häufig sind mehrere Kristallite zusammen in einem Schichtpaket fixiert, damit erfolgt in Bezug auf die Gesamtoberfläche eine Reduzierung der Basisflächen zugunsten der Kantenflächen (Abb. 3-2)
- die AFM-Aufnahme zeigt, dass die Partikel Dicken von etwa  $20$  bis  $300 \text{ nm}$  haben (Abb. 3-3).
- Assoziierte Mineralphasen: Spuren von Illit ( $< 3 \%$ , RDA)

Montmorillonit aus der Lagerstätte bei Upton/Wyoming:

- Fraktion  $< 0.63 \mu\text{m}$
- Formel aus chemischer Analyse berechnet:  
 $\text{Al}_{1.5}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.23}(\text{OH})_2[\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{10}]\text{Na}_{0.34}$
- molare Elementverhältnisse aus ermittelter Formeleinheit:  
 $\text{Si}/\text{Al} \approx 2.5$        $\text{Si}/\text{Fe} \approx 22$        $\text{Si}/\text{Mg} \approx 17$
- die TEM-Hellfeldaufnahme zeigt Montmorillonitpartikel ohne scharfe Konturen, am Rand sind die Blättchen z.T. eingerollt (Abb. 3-4, weitere Aufnahme in Abb. A-7 im Anhang)
- Assoziierte Mineralphase: Spuren von Quarz (RDA)



*Abb. 3-1: TEM-Aufnahme von Kaolinit.*

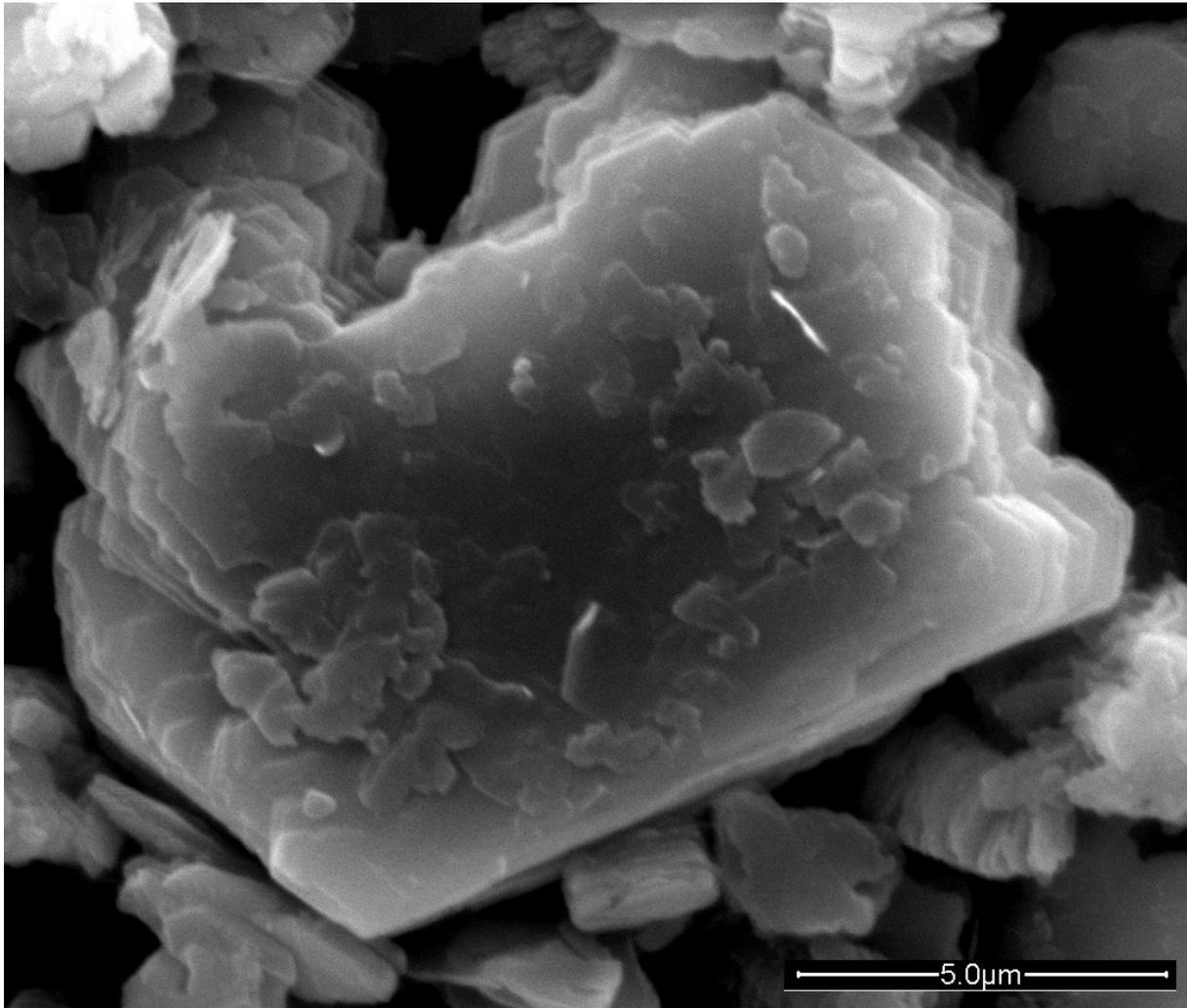


Abb. 3-2: REM-Aufnahme von Kaolinit.

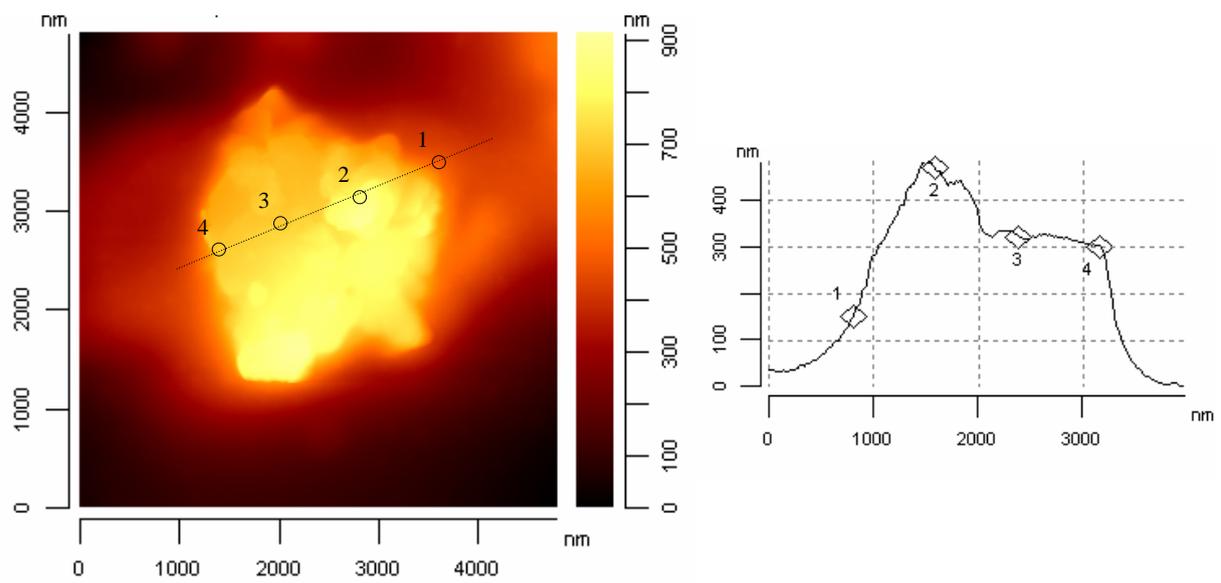
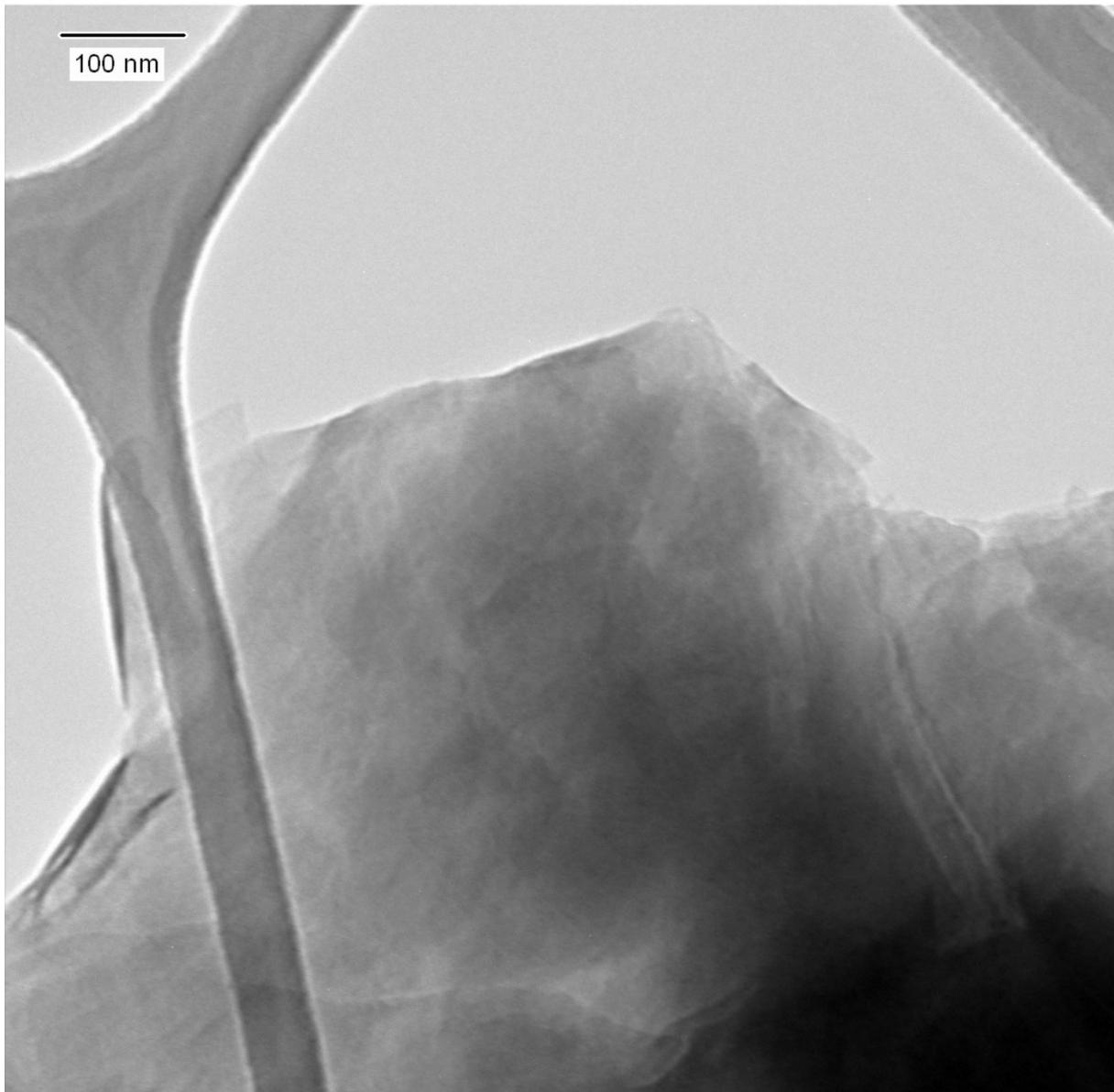


Abb. 3-3: AFM-Aufnahme von Kaolinitpartikel mit Höhenprofil.



*Abb. 3-4: TEM-Aufnahme von Montmorillonit.*

### **3.2.2 Organische und anorganische Reagentien**

Folgende Aminosäuren wurden verwendet (Strukturformeln s. Abb. A-2 im Anhang):

- DL-Alanin (für biochemische Zwecke, 100963)
- Cystein (p.a., 816014)
- Glycin (p.a., 104201)
- L-Threonin (für biochemische Zwecke, 108411)

Diese Aminosäuren besitzen folgende chemische Formeln:

Alanin:	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Cystein:	$\text{SHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Glycin:	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Threonin:	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Als Vertreter der Carbonsäuren wurden ausgewählt (Strukturformeln s. Abb. A-3 im Anhang):

- Essigsäure (96 %, p.a., 100062)
- Oxalsäure-Dihydrat (p.a., 100495)
- Weinsäure (zur Synthese, 820771)
- Zitronensäure-Monohydrat (p.a., 100244)

Die entsprechenden Formeln lauten:

Essigsäure:	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Oxalsäure:	$(\text{COOH})_2$
Weinsäure:	$\text{COOHCHOHCHOHCOOH}$
Zitronensäure:	$\text{COOHCH}_2\text{COHCOOHCH}_2\text{COOH}$

Weitere eingesetzte Substanzen waren:

- Harnstoff (p.a., 108487; Strukturformel s. Abb. A-4 im Anhang); Formel:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , p.a., 106346)
- Schwefelsäure (95-97 %, p.a., 100731)

Hersteller aller Produkte ist die Firma Merck, Darmstadt.

### 3.3 Versuchsdurchführung

Die Auflösungsversuche wurden in zwei unterschiedlichen Varianten, als so genannte Batch-Versuche und Durchfluss-Versuche durchgeführt. Die *Batchversuche* repräsentieren das geschlossene System in Bezug auf die fluide Phase. Hierbei wird durch Rühren, Schütteln

oder Rotieren des Reaktionsgefäßes eine ständige Durchmischung der Suspension erreicht. Es erfolgt eine Akkumulation der gelösten Komponenten. Die *Versuche im Durchfluss* repräsentieren in Bezug auf die wässrige Lösung das offene System. Gelöste Komponenten werden durch den Austausch von Lösung kontinuierlich aus dem System entfernt. Grundsätzlich wurden sämtliche Lösungen mit Reinstwasser angesetzt, das mit einer Wasseraufbereitungsanlage (Seralpur Pro 90 CN) gewonnen wurde. Alle Experimente wurden bei 40 °C in Trockenschränken durchgeführt.

### 3.3.1 Geschlossenes System

Als Reaktoren für die Batchversuche dienten 100 mL-PE-Weithalsflaschen. 400 mg Kaolinit bzw. 150 mg Montmorillonit wurden zunächst in 100 mL Wasser suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe der jeweiligen Säure zur Einstellung von 0.01 bzw. 0.1 molaren Lösungen. Nach guter Durchmischung wurde der pH mit verdünnter Schwefelsäure auf einen Wert von 2.5 eingestellt. Im Verlauf des Versuches erfolgte eine ständige Durchmischung der Suspension in den Reaktoren mit einer vertikal rotierenden Apparatur (30 Umdrehungen pro Minute). Die Beprobung erfolgte in regelmäßigen Zeitabständen mit 5 mL-Kunststoffspritzen. Die entnommenen Proben wurden durch Cellulose-Acetat-Membranfiltern (Porengröße 0.2 µm) filtriert. Der Versuchzeitraum betrug 4 bis 315 Tage.

In ersten Versuchsserien zur Auflösung von Kaolinit und Montmorillonit wurden hohe Konzentrationen der Säuren von 0.1 mol L<sup>-1</sup> benutzt. Die Reaktionsdauer lag bei vier Tagen. Zur Kontrolle der Stabilität der eingesetzten organischen Säuren wurden Parallelexperimente in homogener Lösung (ohne Silikatphase) unter ansonsten identischen physiko-chemischen Randbedingungen durchgeführt.

Die Batchversuche mit Kaolinit bei einer Säure-Konzentration von 0.01 mol L<sup>-1</sup> wurden in zwei Varianten durchgeführt. In der ersten Variante wurden die pH-Werte durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure bzw. Natronlauge konstant bei 2.5 (für Schwefelsäure jeweils bei pH 1 und 3) gehalten (geschlossenes System mit konstantem pH). In der zweiten Versuchsreihe wurde der pH zu Beginn auf 2.5 eingestellt und dann dessen zeitliche Drift dokumentiert (geschlossenes System mit driftendem pH).

Bei den Batchversuchen mit Montmorillonit wurden die pH-Werte zu Beginn auf 2.5 eingestellt und anschließend die zeitliche Drift der pH-Werte registriert (geschlossenes System mit driftendem pH). Zusätzlich erfolgten Auflösungsexperimente mit pH-Werten von 1 und 2.2 mit Schwefelsäure.

### 3.3.2 Offenes System

Für die Durchfluss-Versuche standen zylindrische Ultrafiltrationszellen der Firma Amicon® mit einem Volumen von 90 mL und integriertem Magnetrührer als Reaktoren zur Verfügung (Abb. 3-5). Die Ultrafiltrationszelle setzte sich aus durchsichtigem Polysulfon zusammen. Die Peristaltik-Schläuche in der Pumpe bestanden aus Tygon®. Als weiteres Schlauchmaterial zwischen Input-Behälter, Pumpe und Reaktor sowie zur Führung der Output-Lösung diente PTFE.

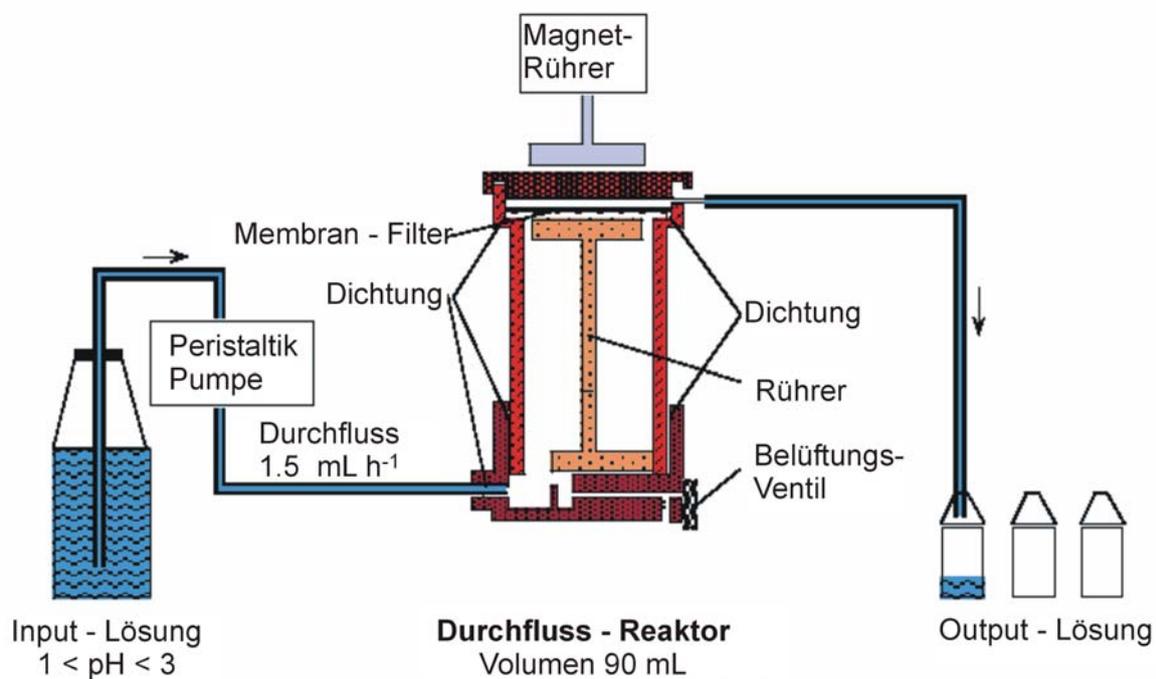


Abb. 3-5: Schematische Darstellung der Durchfluss-Apparatur (nach SCHLABACH 2000).

In die Ultrafiltrationszelle wurde die Tonmineralsuspension (mit 360 mg Kaolinit bzw. 135 mg Montmorillonit) mit entsprechenden Reagentien (0.01 molar) bei pH 2.5 (Schwefelsäure) eingegeben. Anschließend wurde der Reaktor mit der Inputlösung gleicher Zusammensetzung verbunden. Die Inputlösung wurde mit Hilfe einer Mehrkanal-Peristaltik-Pumpe der Marke Ismatec® von unten in den Reaktor geleitet. Ein konstanter pH-Wert von 2.5 war so über die gesamte Versuchsdauer gewährleistet. Die Durchflussgeschwindigkeit lag in allen Versuchen bei etwa  $0.025 \pm 0.05 \text{ mL min}^{-1}$ . Der Wert wurde durch Auswiegen der Outputlösung bestimmt. Am Ausgang des Reaktors wurde die Suspension über ein PTFE-Membranfilter mit einer Porengröße von  $0.2 \mu\text{m}$  geleitet. Das Auffangen der Outputlösungen

zur Probenahme erfolgte in regelmäßigen Zeitabschnitten in 15 mL-Kunststoffgefäßen, die gleichzeitig als Messbehälter für die chemische Analyse dienten. Mit der verwendeten Rührvorrichtung konnten bis zu sechs Reaktoren gleichzeitig betrieben werden.

## 4 Reaktionsmechanismen bei der Auflösung von Tonmineralen

### 4.1 Bedeutung der Grenzfläche zwischen Festkörper und wässriger Lösung

Die Auflösung von Mineralen beinhaltet zumeist komplexe Reaktionsmechanismen, die durch die Grenzfläche zwischen Festkörper und Lösungen bestimmt werden. Im Gegensatz zu Salzmineralen ist die Auflösung von Silikaten durch oberflächenkontrollierte Prozesse dominiert. Hierbei kommt es zu physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen den äußersten Schichten des Minerals und den Lösungsbestandteilen. Im Fall der Schichtsilikate reagieren im Wesentlichen die Hydroxylgruppen an den Mineraloberflächen ( $>M-OH$ ) mit der Lösung und können auf diese Weise zum Abbau der Mineralstruktur beitragen oder den Auflösungsprozess behindern.

Gemäß dem Oberflächenkomplexierungsmodell kann eine endständige Hydroxylgruppe protoniert bzw. deprotoniert werden, wodurch sie eine positive bzw. negative Ladung (SCHINDLER und STUMM 1987, DZOMBAK und MOREL 1990) erhält. Das Ausmaß derartiger Komplexbildung ist eine Funktion des pH-Wertes.

Vereinfacht können die Auflösungsreaktionen durch gelöste Komponenten, z.B. komplexbildende Liganden oder  $H_3O^+$ , gemäß folgendem Verlauf beschrieben werden:

- 1.) schnelle physikalische Adsorption von gelösten Reaktanten an die Mineraloberfläche und die Bildung von *outer-sphere*-Komplexen: Annäherung eines Ions oder Liganden an reaktive Positionen auf der Mineraloberfläche innerhalb eines bestimmten Abstandes von etwa ein bis zwei Wassermoleküle (STUMM 1997).
- 2.) Koordinationsreaktionen an der Oberfläche der Minerale unter Bildung von *inner-sphere*-Komplexen: Koordinative und chemische Bindung von Ionen und/oder Liganden an reaktive Molekülgruppen auf der Mineraloberfläche. Hierbei erfolgt eine Schwächung der Metall-Sauerstoff-Bindungen an der Festkörperoberfläche.
- 3.) Ablösung der hydratisierten oder komplexierten Metall-Kationen von der Mineraloberfläche unter Aufbrechen von entsprechenden Sauerstoff-Metall-Bindungen. Diese Ablösung bewirkt letztendlich den eigentlichen Zerfall der Silikatstruktur und stellt zumeist den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Auflösung von Silikaten dar (FURRER und STUMM 1986).

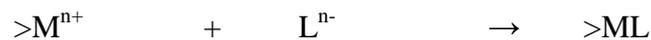
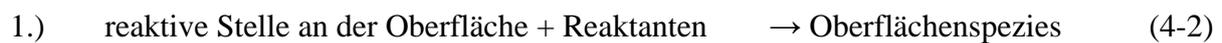
Schritt 1) kann als *unspezifische* (physikalische), Schritt 2) als *spezifische* (chemische) Adsorption bezeichnet werden (PARKS 1990).

Im sauren Milieu sind Protonen diejenigen Reaktanten, die wesentlich zur Auflösung beitragen (protonenkontrollierte Auflösung). Nach STUMM (1992) sind bei der Auflösung von Kaolinit für ein dreiwertiges zentrales Metallkation (Al) im Kristallgitter drei Protonen erforderlich, um dieses Kation aus der Oberfläche zu lösen. Erfolgt die Auflösung an den Mineralkanten, wird nur ein Proton benötigt. Dem langsamen (die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden) Herauslösen von Al folgt die zumeist vergleichsweise schnelle Freisetzung von Kieselsäure (Si(OH)<sub>4</sub>).

Demzufolge ist die ligandenkontrollierte Auflösung gekennzeichnet durch die Bildung entsprechender Oberflächenkomplexe.



Es findet also ein Ligandenaustausch über die Hydroxylgruppen an den Oberflächen statt. Nach eventueller Ablösung der gebildeten Metall-Liganden-Spezies von der Mineraloberfläche erfolgt wiederum eine schnelle Protonierung der negativen Ladung im Gitter (FURRER und STUMM 1986). Somit können grundsätzlich zwei Reaktionsstufen unterschieden werden:



Bei Schritt 2) ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion das Aufbrechen der Al-O-Si-Bindungen. Sehr schnell erfolgt dann simultan das Aufbrechen der Al-OH-Al- und der Si-O-Si-Bindungen, worauf die Abgabe von Al<sup>3+</sup> und H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in die Lösung resultiert (GANOR et al. 1995). Die beteiligten Diffusionsprozesse laufen im Vergleich zu der Ablösung entsprechend aktivierter Metallkationen an der Mineraloberfläche schnell ab. Die Auflösungsrate R kann somit als Funktion der Konzentration der jeweiligen Oberflächenspezies

$$R [\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}] \propto [\text{Oberflächenspezies}] [\text{mol m}^{-2}] \quad (4-4)$$

beschrieben werden. Die Gesamtauflösungsrate ist gegeben durch die Summe aller einzelnen Auflöseraten der an der Reaktion beteiligten Reaktanten (STUMM 1992):

$$R = k'_H (C_H^s)^j + k'_{OH} (C_{OH}^s)^i + k'_L (C_L^s) + k'_{H_2O}, \quad (4-5)$$

wobei  $k'$  für die Geschwindigkeitskonstanten und  $C^s$  für die Konzentration des jeweiligen Reaktanten an der Mineraloberfläche steht. Der Ausdruck  $k'_{H_2O}$  steht für den auf Hydratationseffekten beruhenden, pH-unabhängigen Anteil der Auflöserate. Die Exponenten  $i$  und  $j$  stellen die Reaktionsordnung dar.

Im sauren Milieu einer rein protonengesteuerten Auflösung vereinfacht sich die Beziehung gemäß:

$$R_H = k'_H (C_H^s) \quad (4-6)$$

In diesem speziellen Fall steht  $C_H^s$  für die Konzentration der  $>MeOH_2^+$ -Gruppen der Mineraloberfläche. Diese protonengesteuerte Auflöserate kann auch auf freie Wasserstoffionen angewendet werden:

$$R_H = k'_H (H^+)^n \quad (4-7)$$

Der Exponent  $n$  steht dann für die Reaktionsordnung in Bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration. Durch Logarithmieren lässt sich eine lineare Beziehung zwischen Lösungsrate  $R_H$  und dem pH-Wert der Lösung herstellen:

$$\log R_H = -n \text{ pH} + \log k'_H \quad (4-8)$$

In einer Auftragung  $\log R$  gegen den pH kann  $n$  aus der Steigung der Geraden ermittelt werden.

## 4.2 Dissoziation, Komplexbildungen und Oberflächenladung

### 4.2.1 Dissoziation von Säuren und Ampholyten in Abhängigkeit vom pH und Temperatur

Die komplexen Reaktionsmechanismen hängen stark vom Protolysegrad der beteiligten anorganischen und organischen Säuren und Ampholyten ab. Die Versuche dieser Arbeit wurden immer in saurer Lösung überwiegend bei pH 2.5 durchgeführt. In diesem Milieu liegen die eingesetzten Reagentien in Abhängigkeit ihrer pK-Werte in unterschiedlich geladenen Spezies vor.

Aminosäuren besitzen sowohl Carboxylgruppen (-COOH) als auch Aminogruppen (-NH<sub>2</sub>). Die COOH-Gruppe kann durch Dissoziation eines Protons eine negative Ladung annehmen, während die Amino-Gruppe durch Fixierung eines Protons unter Bildung von NH<sub>3</sub><sup>+</sup> eine positive Ladung liefert. Auf diese Weise kann sich ein sogenanntes Zwitterion bilden, das gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung trägt. Das Gleichgewicht gelöster Aminosäuren ist durch Reaktion (4-9) gegeben:



Die in dieser Arbeit eingesetzten Aminosäuren Alanin, Cystein, Glycin und Threonin gehören zu den neutralen Aminosäuren (SPOSITO 1998), bei denen die Seitenkette R keine weiteren Carboxyl- und Aminogruppen enthält. Neutrale Aminosäuren verhalten sich also amphoter, man bezeichnet sie als Ampholyte.

Die pK<sub>s1</sub>-Werte, die das Gleichgewicht zwischen Kation und Zwitterion repräsentieren, liegen für Alanin, Cystein, Glycin und Threonin bei jeweils 2.31, 1.91, 2.36 und 2.20. Die pK<sub>s2</sub>-Werte geben den Übergang zwischen Zwitterion und Anion an. Sie betragen jeweils 9.70, 8.16, 9.56 und 8.96 (alle Angaben nach LAURIE 1987).

Gemäß der Gleichung

$$\text{pH} = \text{pKs} + \log \left( \frac{A^-}{HA} \right) \quad (4-10)$$

lassen sich nun die Verhältnisse von Kationen, Zwitterionen und Anionen bei unterschiedlichen pH-Werten für die einzelnen Aminosäuren graphisch darstellen (Abb. 4-1). HA steht dabei für die undissoziierte Säure und A<sup>-</sup> für die konjugierte Base.

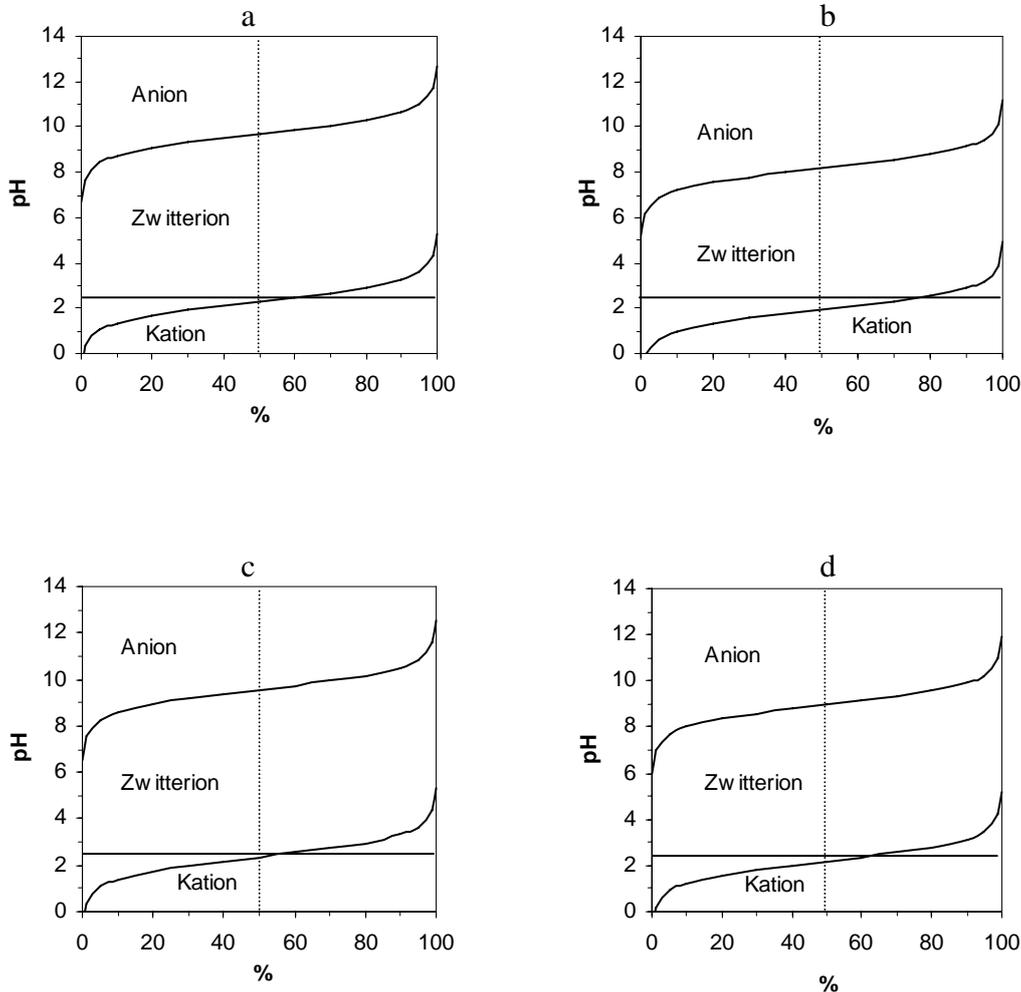
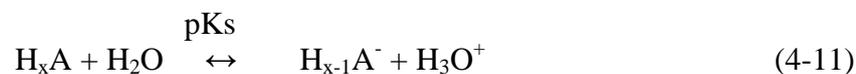


Abb. 4-1: Verhältnisse von Säurekationen und Zwitterionen in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten. (a) Alanin, (b) Cystein, (c) Glycin, (d) Threonin (nach pKs-Werten von LAURIE 1987). pH 2.5 ist markiert.

Somit liegen die verwendeten Aminosäuren im pH-Bereich von 2.5 sowohl als Kationen als auch als Zwitterionen vor und treten in diesen Formen in Wechselwirkung mit den Tonmineralen.

Carbonsäuren bestehen aus Kohlenwasserstoffketten und enthalten eine oder mehrere Carboxylgruppen (-COOH), welchen sie ihren Säurecharakter verdanken. Ihre Dissoziation wird beschrieben gemäß:



Essigsäure ist einprotonig, ihr  $pK_s$ -Werte liegt bei 4.76. Für die zweiprotonige Oxalsäure bzw. Weinsäure lassen sich dementsprechend jeweils zwei  $pK_s$ -Werte (1.25, 4.27 bzw. 3.04, 4.37) angeben. Die  $pK_s$ -Werte der dreiprotonigen Zitronensäure liegen bei 3.13, 4.76 und 6.40 (alle Angaben nach MARTELL und SMITH 1977).

Analog zu den Aminosäuren lassen sich nun auch die einzelnen Spezies der Carbonsäuren in dieser Darstellung angeben (Abb. 4-2).

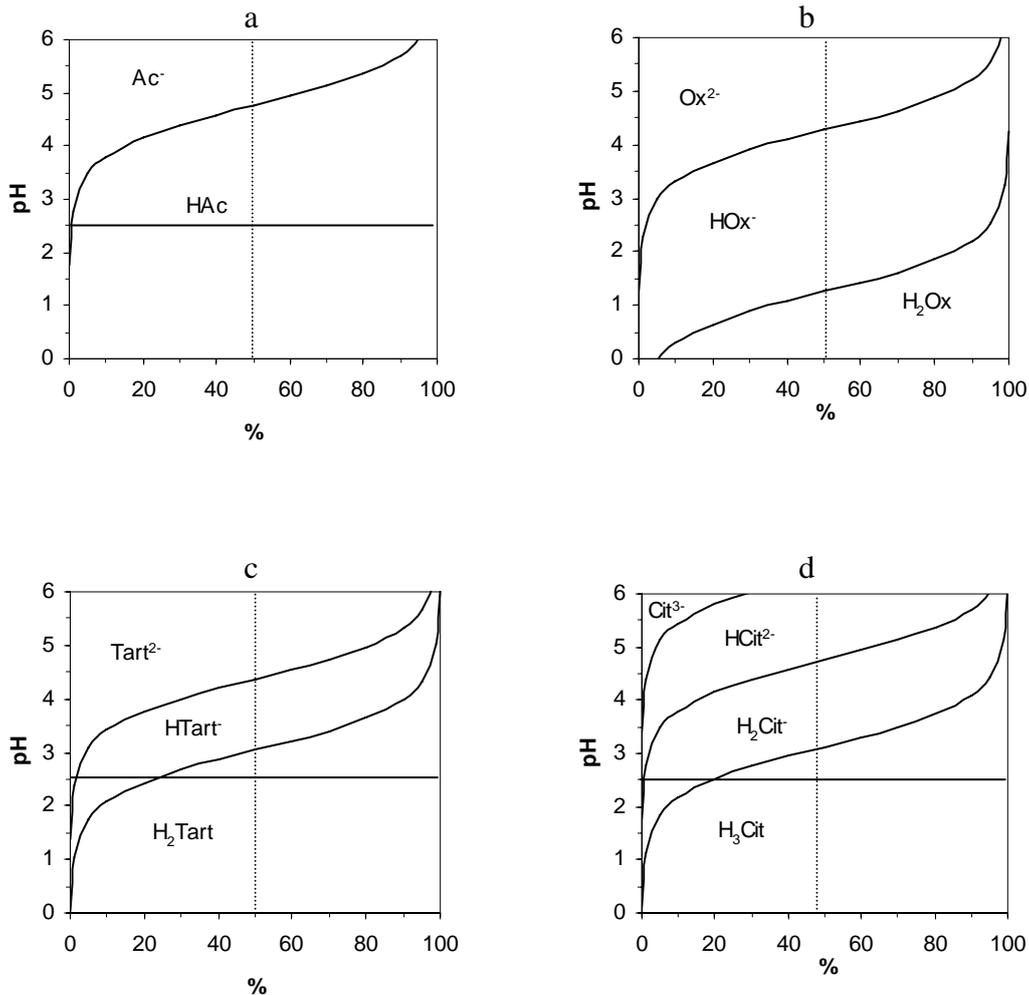
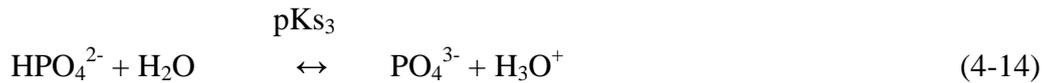
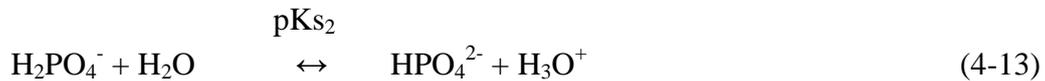
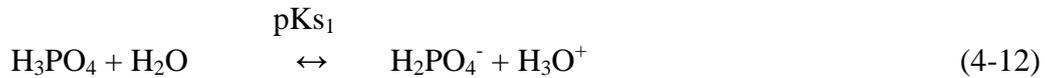


Abb. 4-2: Verhältnisse unterschiedlicher Spezies von Carbonsäuren in wässriger Lösung bei verschiedenen  $pH$ -Werten. (a) Essigsäure, (b) Oxalsäure, (c) Weinsäure, (d) Zitronensäure (nach  $pK_s$ -Werten von MARTELL und SMITH 1987).  $pH$  2.5 ist markiert.

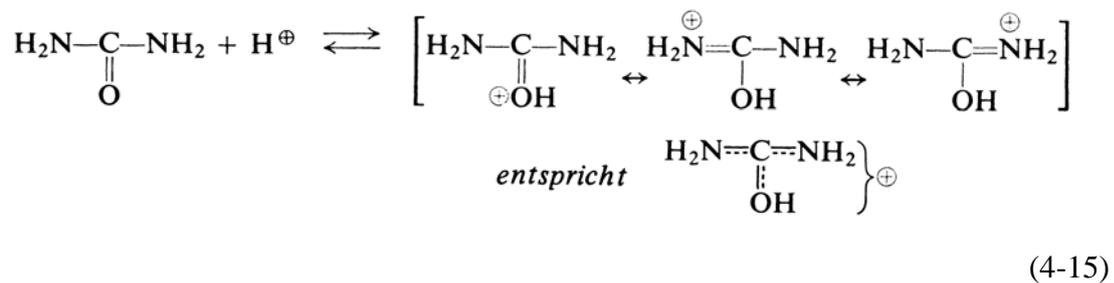
Essigsäure ist bei  $pH$  2.5 also so gut wie undissoziiert. Weinsäure und Zitronensäure treten nach Abgabe eines Protons teilweise als einwertiges Anion auf, während Oxalsäure fast vollständig als Hydrogenoxalat-Anion vorliegt.

Für Phosphorsäure und deren Salze gelten die in den Reaktionsgleichungen 4-12 bis 4-14 angegebenen Gleichgewichte (pKs-Werte: 2.15, 7.20 und 12.35, nach MARTELL und SMITH 1976):



Demzufolge treten bei pH 2.5 überwiegend Dihydrogenphosphat-Ionen ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) auf (Abb. 4-3a).

Harnstoff reagiert in wässriger Lösung schwach basisch. Unter Aufnahme eines Protons bildet sich ein resonanzstabilisiertes Kation (MORRISON und BOYD 1978).



Der pK<sub>b</sub>-Wert dieser Reaktion liegt bei 13.82 (CHRISTEN 1978). Entsprechend dominiert das ungeladene Harnstoff-Molekül (Abb. 4-3b).

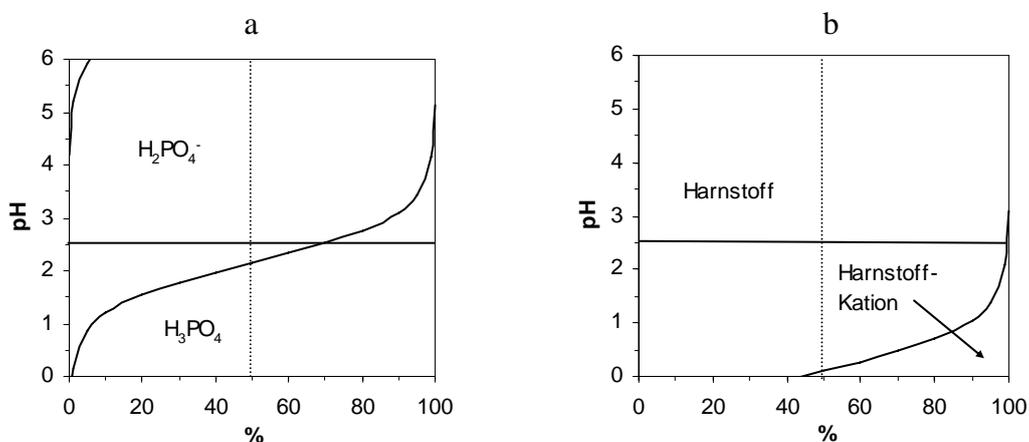


Abb. 4-3: Verhältnisse unterschiedlicher Spezies von (a) Phosphorsäure und (b) Harnstoff in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten. pH 2.5 ist markiert.

Schwefelsäure liegt bereits bei pH 1 als Hydrogensulfat vor. Ca. 10 % der Moleküle treten als Sulfationen auf. Bei pH 2.5 ist der Anteil von Sulfationen vorherrschend (Abb. 4-4). Die pKs-Werte der Schwefelsäure betragen jeweils -3.0 und 1.96 (HOLLEMAN und WIBERG 1985).

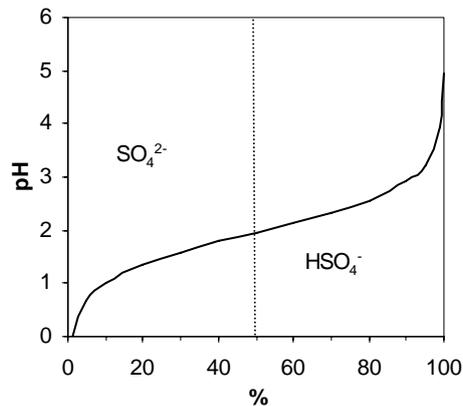


Abb. 4-4: Verteilung von Schwefelsäure, Hydrogensulfat- und Sulfationen bei verschiedenen pH-Werten.

Die angegebenen Dissoziationskonstanten beziehen sich auf 25 °C. Sämtliche Versuche wurden bei 40 °C durchgeführt, so dass eine entsprechende Umrechnung erforderlich wäre. Folgende Tabelle gibt die Konstanten einiger der verwendeten Substanzen bei höherer Temperatur an und stellt sie den Werten von 25 °C gegenüber.

Tab. 4-1: Dissoziationskonstanten bei 25 °C und bei 40 °C.

Substanz	25 °C	40 °C
Essigsäure	4.76	4.77
Oxalsäure, pK <sub>s2</sub>	4.27	4.36
Zitronensäure, pK <sub>s1</sub>	3.13	3.10
Zitronensäure, pK <sub>s2</sub>	4.76	4.75
Zitronensäure, pK <sub>s3</sub>	6.40	6.43
Phosphorsäure, pK <sub>s1</sub>	2.15	2.26*
Phosphorsäure, pK <sub>s2</sub>	7.20	7.18
Schwefelsäure, pK <sub>s2</sub>	1.96	2.09**

Alle Konstanten der rechten Spalte aus WEAST (1971), Schwefelsäure aus BARNES et al. (1966).

\* 50 °C; \*\* 35 °C

Es zeigt sich, dass sich keine signifikanten Änderungen innerhalb des Temperaturbereichs ergeben.

#### 4.2.2 Spezies gelöster Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH

In Abb. 4-5 sind die einzelnen Al-Spezies in Abhängigkeit vom pH im Gleichgewicht mit Gibbsit dargestellt. Der Einfachheit halber wurde darauf verzichtet, die hydratisierten Al-Ionen als Hydroxo-Aquo-Komplexe anzugeben. Tatsächlich liegt das Kation  $\text{Al}^{3+}$  z.B. im sauren pH-Bereich als Aquokomplex  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vor.

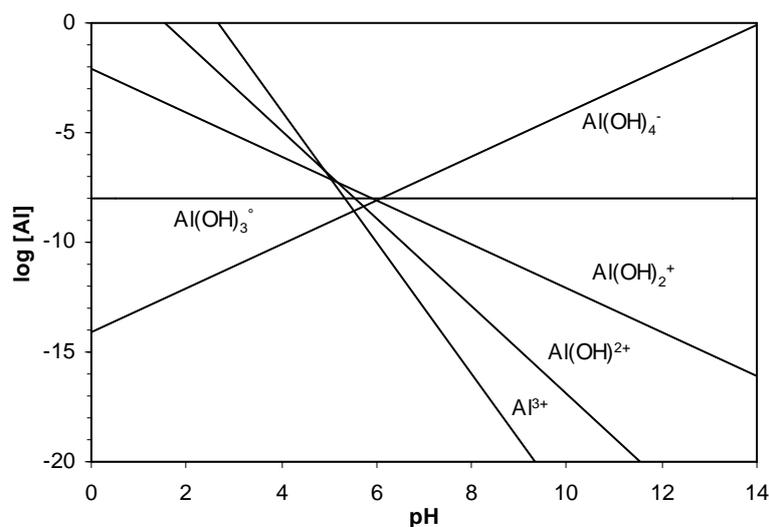


Abb. 4-5: Aktivität der Al-Spezies im Gleichgewicht mit Gibbsit in Abhängigkeit vom pH. Stabilitätskonstanten für  $\text{Al}^{3+}$  aus SINGH (1974);  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  aus MAY et al. (1979);  $\text{Al}(\text{OH})_3^\circ$  aus GFELLER et al. (1993).

Im pH-Bereich  $< 4$  ist also das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion bzw. der entsprechende Aquokomplex die dominierende Spezies. Bezogen auf den molaren Anteil der Spezies in verdünnter Lösung ergibt sich für den sauren pH-Bereich folgendes Bild (Abb. 4-6):

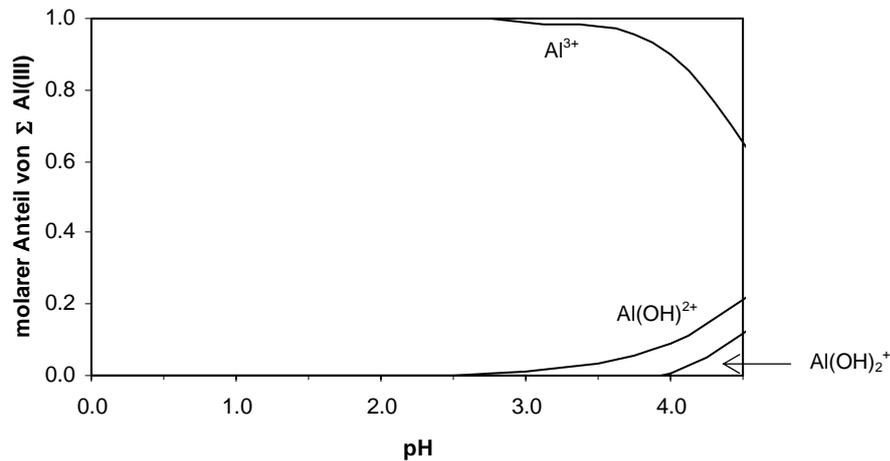


Abb. 4-6: Molfraktionen gelöster Al(III)-Spezies in sehr verdünnter Lösung (reines Wasser, 25 °C).

Nach HEM und ROBERTSON (1967) ist bei  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentrationen von  $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  nicht mit dem Auftreten des dimeren Komplexes  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  in natürlichen Wässern zu rechnen. Weiterhin ist das Auftreten des polynuklearen Hydroxo-Aluminium-Komplex  $\text{Al}_{13}$  nach BERTSCH und PARKER (1996) nicht zu erwarten. Auch in natürlichen Wässern ist der Gehalt dieses Al-Polymers eher gering (GÉRARD et al. 2001). Ferner ist nach DOUCET et al. (2001) im pH-Bereich  $< 4$  in kieselensäurehaltigen Wässern nicht von der Bildung von Hydroxyl-Aluminium-Silikaten (HAS) in gelöster Form auszugehen. Erst bei pH-Werten  $> 4.5$  ist die Bildung von HAS zu erwarten (MÖLLER et al. 2002, MÖLLER et al. 2003).

Gelöstes Eisen tritt bei pH-Werten  $< 3$  in sehr verdünnter Lösung abhängig vom Eh-Wert als  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen auf (Abb. 4-7).

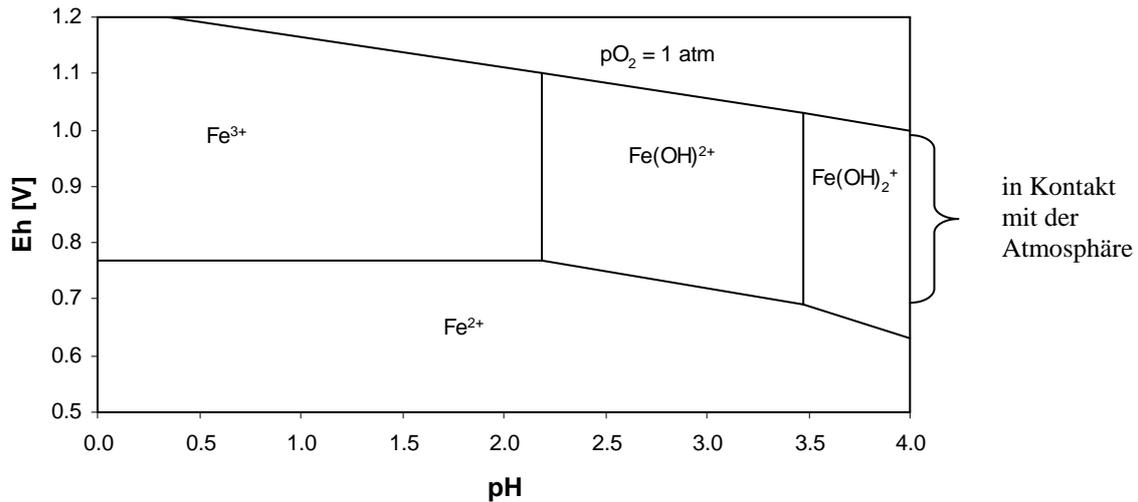


Abb. 4-7: Eh-pH-Diagramm der Isolinien gleicher Fe-Spezies-Konzentrationen für das System Fe-O-H<sub>2</sub>O bei 25 °C. [ $Fe_{total}$ ] =  $10^{-6}$  mol (nach DREVER 1997).

Die Verteilung der Fe(III)-Spezies als molare Anteile von Gesamt-Fe im sauren pH-Bereich ist in Abb. 4-8 dargestellt,  $Fe^{2+}$  hat keine Hydroxo-Spezies in diesem pH-Bereich.

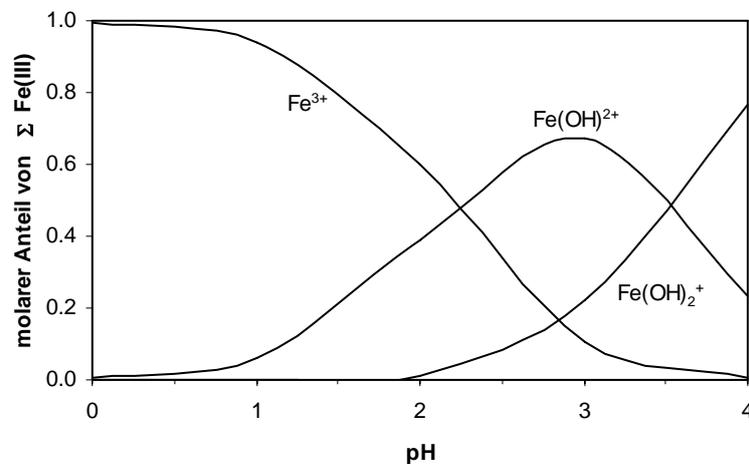


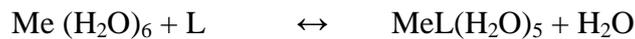
Abb. 4-8: Molfraktionen gelöster Fe(III)-Spezies in sehr verdünnter Lösung (reines Wasser, 25 °C). Bildungskonstanten aus LANGMUIR (1997).

Mit dem Auftreten polymerer Fe(III)-OH-Komplexe ist unter den Versuchsbedingungen nicht zu rechnen. Nach LANGMUIR (1997) machen diese Spezies weniger als ein Prozent an Gesamt-Fe(III) aus, solange die Gesamtkonzentration von  $10^{-3}$  mol  $Fe_{total}$  L<sup>-1</sup> nicht überschritten wird.

Das  $Mg^{2+}$ -Ion zeigt nur eine geringe Tendenz zur Hydrolyse (LINDSAY 1979).

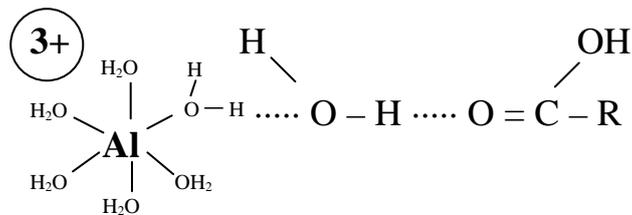
### 4.2.3 Spezies gelöster Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ) in wässriger Lösung in Gegenwart komplexbildender organischer und anorganischer Reagentien

Die Spezies der gelösten Kationen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  hängen nicht nur vom pH und Eh der Lösungen ab, sondern auch von Art und Gehalt an gelösten komplexbildenden organischen und anorganischen Reagentien. Eine solche Komplexierung zwischen einem Kation Me und einem Liganden L ist im Folgenden exemplarisch gezeigt.

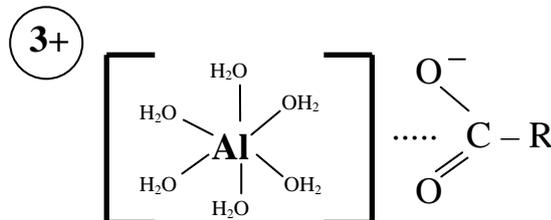


Die Komplexbildung von Aluminium mit organischen Liganden kann gemäß folgenden Mechanismen erfolgen (nach VANCE et al. 1996):

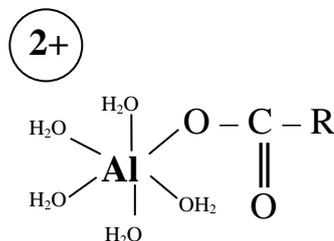
Wasserstoffbrücken



elektrostatisch



Koordinierte Bindung



Diese Komplexe verhalten sich unterschiedlich hinsichtlich ihrer Stabilität. Je größer der Wert für  $\log K$  ist, desto „stärker“ ist der Komplex. Die Konstanten berechnen sich im Fall des oben angegebenen Beispiels mit Al gemäß:

$$\log K = \log [Al_xL_n] - \log [Al]^x * [L]^n$$

Tab. 4-2: Stabilitätskonstanten  $\log K$  einiger  $Al^{3+}$ -Komplexe mit verschiedenen Carbonsäuren. Zahl in Klammern bezeichnet die jeweilige Ionenstärke.

Ligand	Liganden pro Kation	$Al^{3+}$
Essigsäure	1	1.51 (1.0)
	2	3.76 (0.3)
Oxalsäure	1	6.10 (1.0)
	2	11.09 (1.0)
	3	15.12 (1.0)
Zitronensäure	1	8.32 (0.25)

Daten nach VANCE et al. (1996)

Die Speziesbildung der  $Al^{3+}$ -Kationen mit gelösten organischen Liganden hängt nicht nur von der Konzentration der gelösten organischen Komponenten, der Ionenstärke und der Konzentration der Kationen, sondern auch vom pH-Wert der Lösung ab. In Abb. 4-9 ist die pH-Abhängigkeit dargestellt.

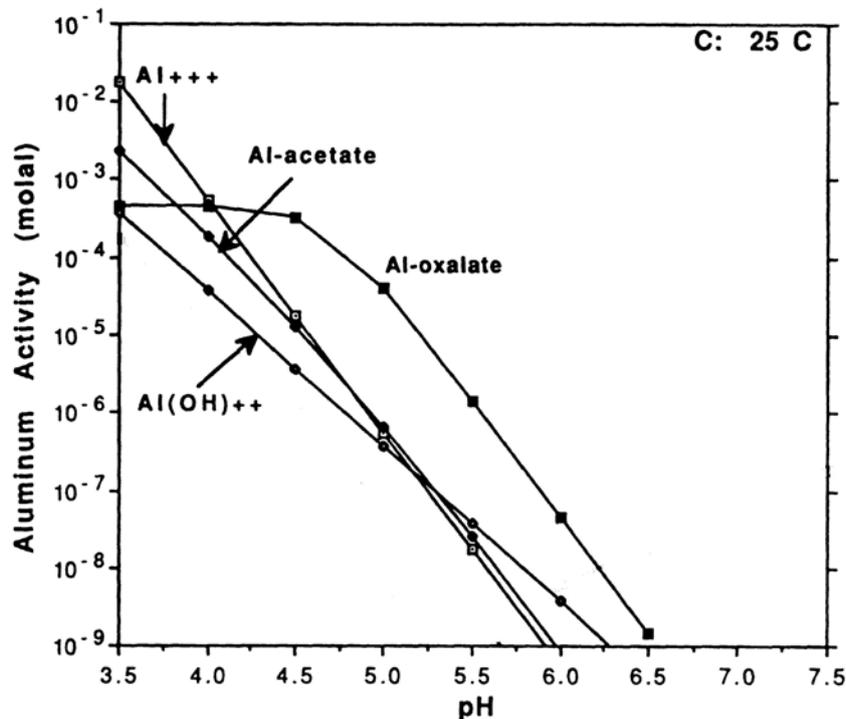


Abb. 4-9: Verteilung verschiedener Al-Spezies als Funktion des pH-Wertes bei 25 °C (nach HARRISON und THYNE 1992).

Konzentrationen der Säuren: Oxalsäure  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ , Essigsäure  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Auch mit Sulfationen kommt es zu Komplexbildungen mit gelöstem Al(III). Bei pH 2.5 wurden in einer Lösung mit  $\Sigma [\text{Al(III)}] = 390 \mu\text{mol L}^{-1}$  folgende Spezies berechnet:  $234 \mu\text{mol Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$ ,  $155 \mu\text{mol AlSO}_4^+ \text{ L}^{-1}$ ,  $0.4 \mu\text{mol Al(OH)}^{2+} \text{ L}^{-1}$  und  $0.37 \mu\text{mol Al(SO}_4)_2^- \text{ L}^{-1}$  (Daten aus Tab. A-1 im Anhang). Nach MATSUSHIMA und OKUWAKI (1988) liegt die Stabilitätskonstante  $\log K$  für den  $\text{AlSO}_4^+$ -Komplex bei 3.35, für den  $\text{Al(SO}_4)_2^-$  geben IZATT et al. (1969) einen Wert von 4.90 an.

Gelöstes Eisen ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) reagiert ebenfalls mit verschiedenen Liganden unter Bildung unterschiedlicher Komplexe. In Abb. 4-10 lässt sich der Einfluss anorganischer und organischer Liganden auf die Komplexbildung mit  $\text{Fe}^{3+}$  in Abhängigkeit vom pH erkennen (STUMM und MORGAN 1981).

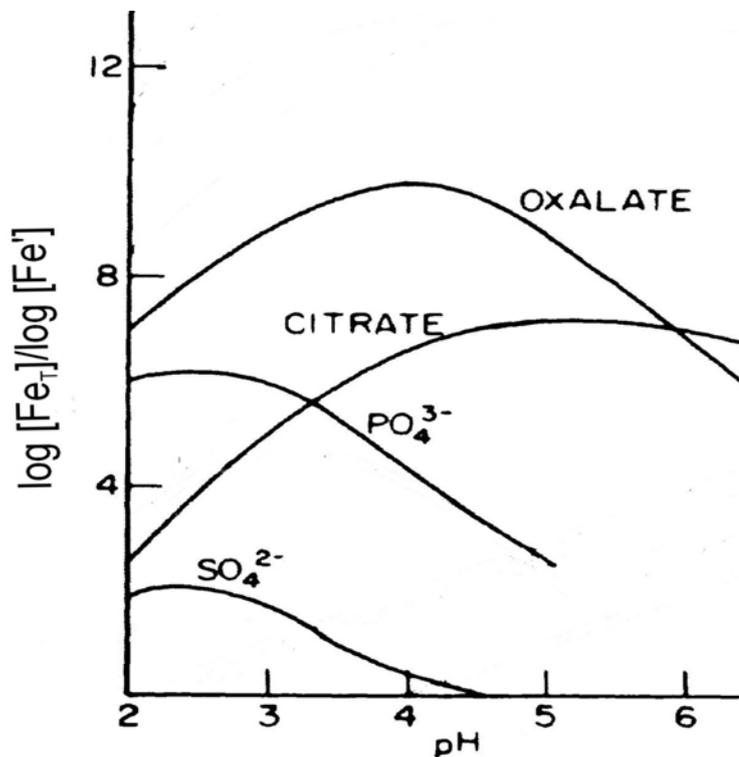


Abb. 4-10: Komplexbildung von Fe(III) mit verschiedenen Liganden in Abhängigkeit vom pH, aufgetragen  $\log [Fe_T]/[Fe]$  gegen pH bei 25 °C (nach STUMM und MORGAN 1981).  $[Fe(III)]_T = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[Liganden] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[Fe'] = [Fe^{3+}] + \Sigma [Fe(OH)_n]$

Nach STUMM und MORGAN (1981) nimmt die Stabilität von den monodentaten Komplexen ( $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) über die bidentaten (Oxalat) zu den tridentaten Komplexen (Citrat) zu. Die Stabilitätskonstanten  $\log K$  liegen nach VANCE et al. (1996) für Oxalat mit einem Liganden pro  $\text{Fe(III)}$ -Kation bei 7.53 und für Citrat ebenfalls mit einem Liganden pro Kation

bei 11.20. Im stark sauren pH-Bereich kommt es zur Konkurrenz zwischen  $H^+$  und den Kationen um die Liganden.

STUMM und MORGAN (1996) berichten auch über die Bildung von  $Fe^{3+}$ -Glycinat-Komplexen (Abb. 4-11). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen treten diese Komplexe aber nur in sehr geringen Konzentrationen im Vergleich z.B. zu  $Fe^{3+}$ -Citratkomplexen auf.

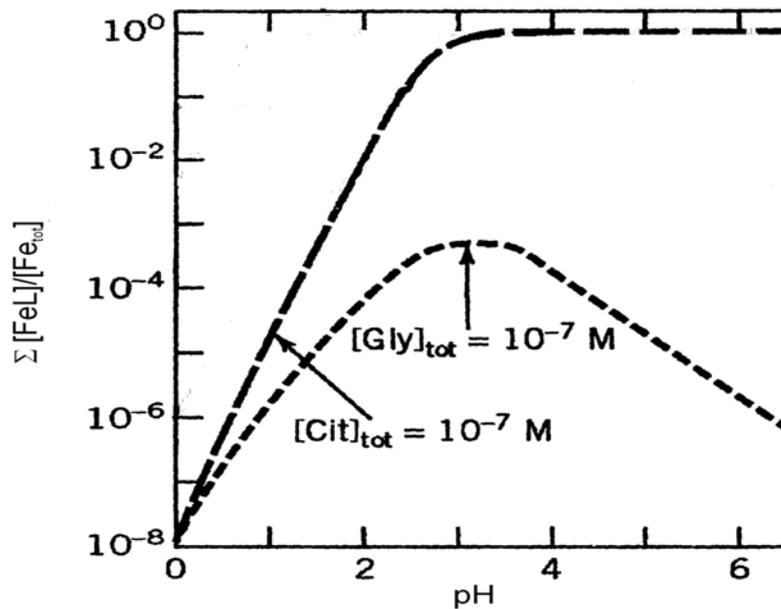


Abb. 4-11: Komplexbildung von  $Fe^{3+}$  mit Zitronensäure und Glycin als Funktion des pH-Wertes bei 25 °C (nach STUMM und MORGAN 1996).

In Abb. 4-10 ist dokumentiert, dass gelöste Fe(III)-Ionen mit Sulfationen Komplexe abhängig vom pH bilden können. In Abb. 4-12 wird auf diese Komplexbildung etwas detaillierter eingegangen. LANGMUIR (1997) berechnete die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Spezies und stellte sie in einem Eh-pH-Diagramm dar.

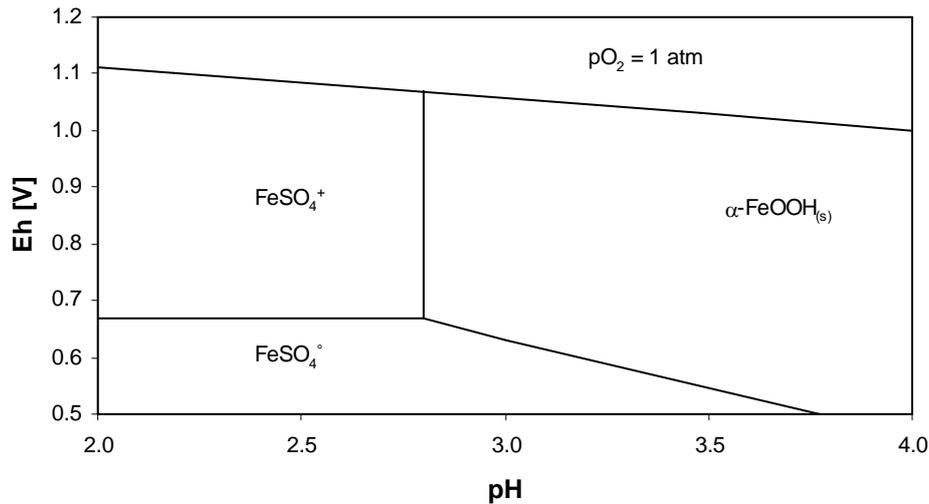


Abb. 4-12: Ausschnitt aus dem Eh-pH-Diagramm für das System  $Fe-O_2-S-H_2O$  bei 25 °C mit Isolinien gleicher Konzentrationen der Fe-Spezies (vereinfacht nach LANGMUIR 1997).

$$\Sigma S_{(aq)} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \Sigma Fe_{(aq)} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}, \alpha\text{-FeOOH} = \text{Goethit}$$

Danach ergibt sich, dass in einer 0.01 molaren Sulfatlösung die Eisenionen anhängig vom Eh überwiegend in Form von verschiedenen  $Fe^{3+}$ - bzw.  $Fe^{2+}$ -Sulfatkomplexen auftreten. In dem von DREVER (1997) veröffentlichten Eh-pH-Diagramm des Systems  $Fe-O-S-CO_2-H_2O$  bei 25 °C mit Ferrihydrit als feste Phase werden allerdings keine Fe-Sulfatspezies erwähnt.

$Mg^{2+}$ -Ionen werden bei niedrigen pH-Werten durch organische Säuren nur unmerklich komplexiert (Abb. 4-13).

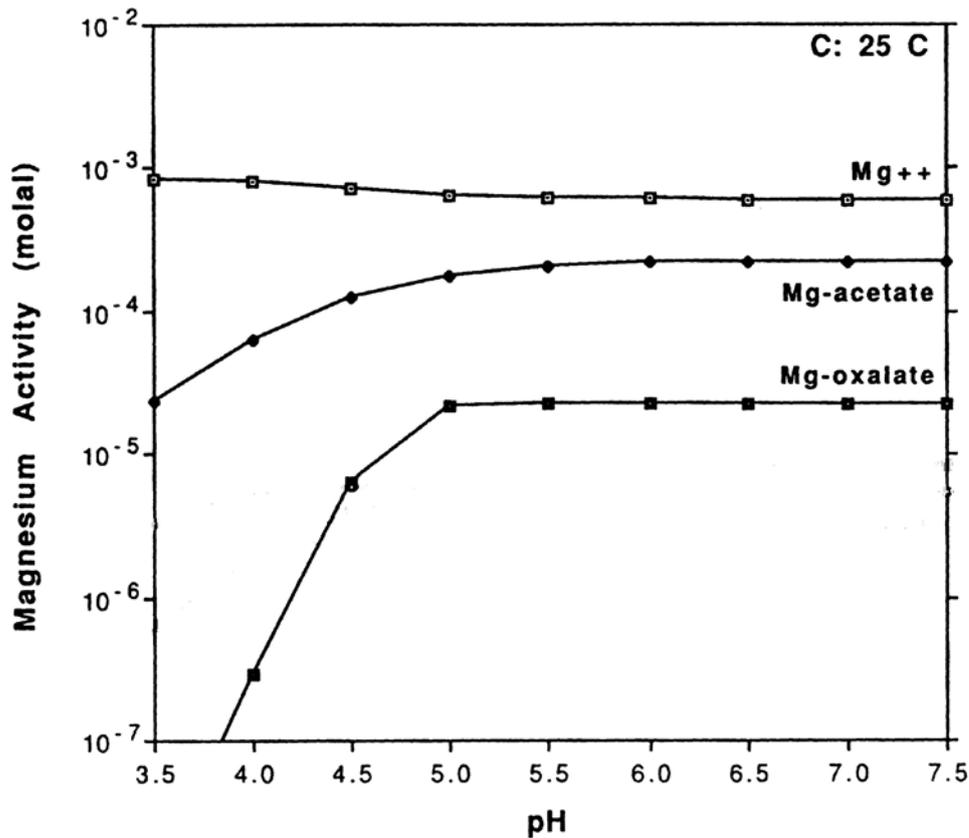


Abb. 4-13: Verteilung verschiedener Mg-Spezies als Funktion des pH-Wertes bei 25 °C (nach HARRISON und THYNE 1992).  
Konzentrationen der Säuren: Oxalsäure 0.0001 mmol L<sup>-1</sup>, Essigsäure 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

Nach HARRISON und THYNE (1992) liegt die Stabilitätskonstante des Mg-Komplexes mit Essigsäure bei einem Liganden pro Mg<sup>2+</sup>-Kation bei 1.27 und mit Oxalsäure bei 3.44. Diese Werte liegen deutlich niedriger als die entsprechenden Werte für die Al-Komplexe (Tab. 4-2) und die Werte für die Fe<sup>3+</sup>-Komplexe mit Essigsäure und Oxalsäure.

#### 4.2.4 Einfluss komplexbildender Reagentien auf die Löslichkeit von Mineralen

BENNETT (1991) berichtet über den Einfluss gelöster organischer Komponenten auf die Löslichkeit von Quarz und amorpher Kieselsäure (Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Löslichkeit ( $\log K$ ) von Quarz und amorpher Kieselsäure (BENNETT 1991).

Lösung	Mineral	pH	$\log K$ [mol L <sup>-1</sup> ] 25 °C	$\log K$ [mol L <sup>-1</sup> ] 40 °C
reines Wasser	Quarz	5.7	-3.93	-3.74
KCl-/NaCl-Lösung	Quarz	7.0	-3.94	-3.78
Zitronensäure	Quarz	7.0	-3.70	-3.55
reines Wasser	amorphe Kieselsäure	7.0	-2.75	
Essigsäure	amorphe Kieselsäure	7.0	-2.75	
Zitronensäure	amorphe Kieselsäure	7.0	-2.71	
Oxalsäure	amorphe Kieselsäure	7.0	-2.72	

Durch die Anwesenheit komplexbildender gelöster Carbonsäuren wie der Zitronensäure kann die Löslichkeit von Quarz zunehmen. Die folgende Darstellung zeigt in diesem Zusammenhang die Entwicklung der Kieselsäurekonzentration bei der Auflösung von Quarz in Citratlösung (Abb. 4-14).

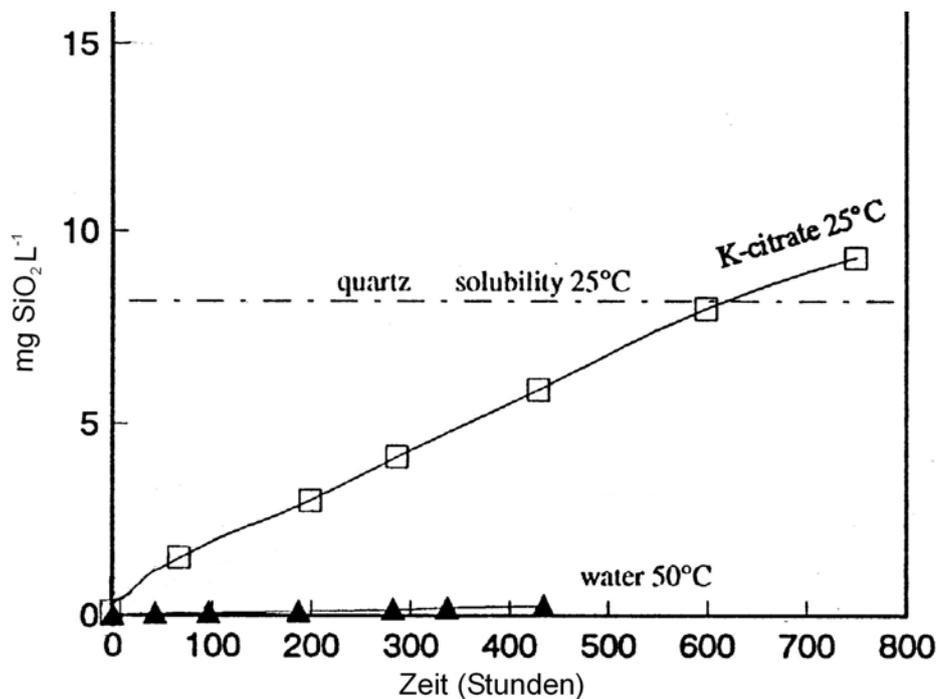


Abb. 4-14: Auflösung von Quarz im zeitlichen Verlauf mit 20 mmol L<sup>-1</sup> Citrat bei pH 7 und 25 °C (nach BENNETT und CASEY 1994).

Die Löslichkeit von amorpher Kieselsäure scheint sich demgegenüber durch die Anwesenheit gelöster Carbonsäuren kaum zu erhöhen (s. Tab. 4-3).

Die organischen Säuren beeinflussen die Löslichkeit von Al-Silikaten im Wesentlichen durch die Komplexbildung des gelösten Al. Dies führt zu einer Erniedrigung der Aktivität der gelösten Al<sup>3+</sup>-Ionen in der Lösung (BENNETT und CASEY 1994). GILES et al. (1994)

untersuchten diesen Einfluss organischer Liganden auf die Löslichkeit von Kaolinit. Sie berechneten die Änderung der Al-Konzentrationen in Suspension von Kaolinit und Quarz in Abhängigkeit von pH und variablen Konzentrationen mit unterschiedlichen Carbonsäuren (Abb. 4-15). Meerwasser mit seinem hohen Elektrolytgehalt wurde als Medium gewählt. Dies hat zur Folge, dass relativ hohe Konzentrationen der organischen Liganden eingesetzt werden mussten, da nicht nur die Al-Ionen Komplexe mit den organischen Säuren bilden, sondern auch Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  aus dem Meerwasser. Die Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der Al-Konzentration in der Gleichgewichtslösung durch Zugabe von organischen Liganden. Man erkennt, dass nur bei niedrigen pH-Werten die Komplexierung von Al durch Carbonsäuren zunimmt. Der Effekt ist relativ gering bei Verwendung von Essigsäure, jedoch deutlicher bei Einsatz von Oxalsäure. Die Löslichkeit von Kaolinit wird in allen drei Versuchsansätzen erhöht, was vor allem im pH-Bereich von 3 bis 6 durch die Komplexierung von gelöstem  $\text{Al}^{3+}$  bewirkt wird.

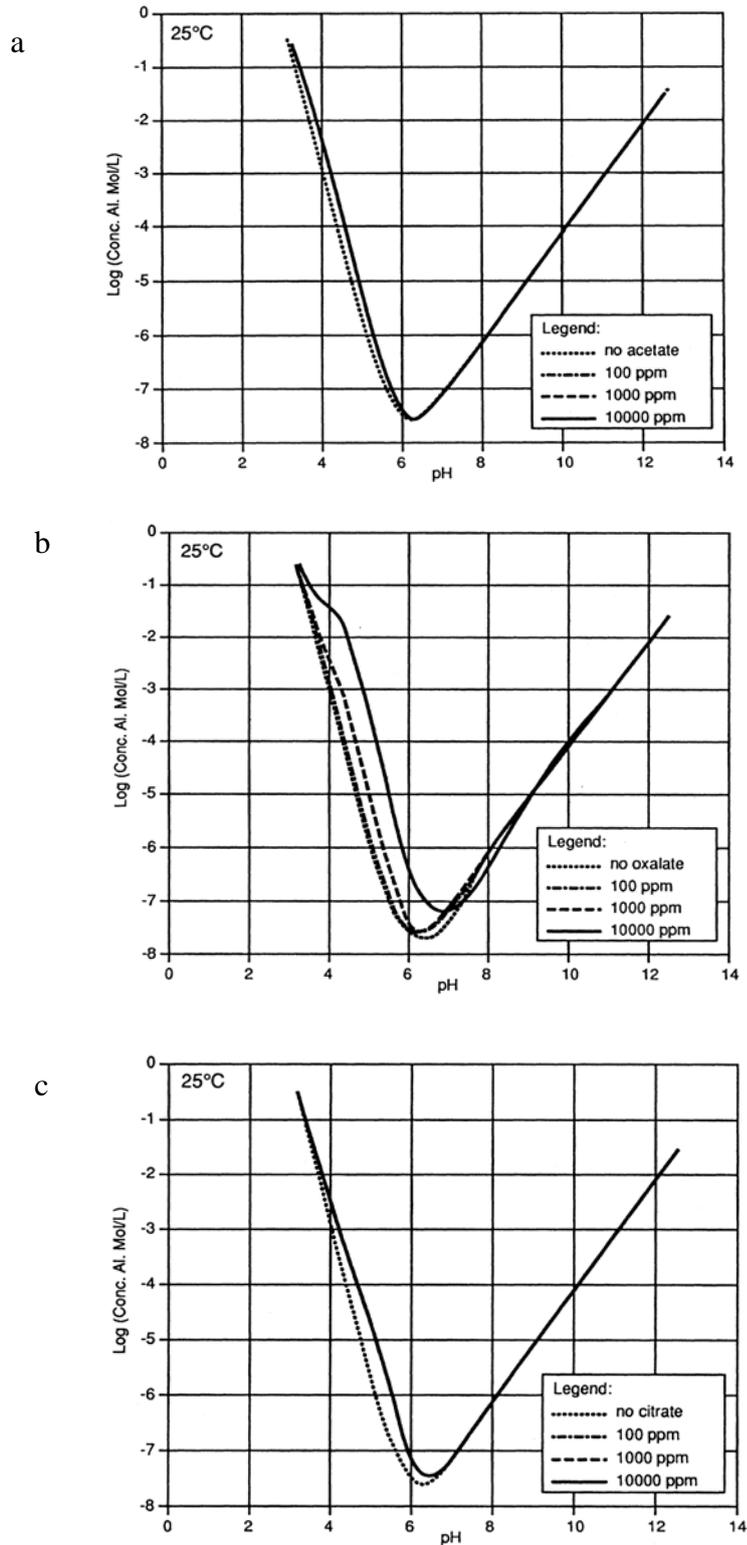


Abb. 4-15: Gelöstes Al im Gleichgewicht mit Kaolinit, Quarz und Meerwasser als Funktion des pH-Werts bei 25 °C mit (a) Essigsäure, (b) Oxalsäure und (c) Zitronensäure (GILES et al. 1994).

Auch für Eisenhydroxide lässt sich eine Erhöhung der Löslichkeit in Gegenwart organischer Liganden beobachten. CORNELL und SCHWERTMANN (1996) untersuchten experimentell den Einfluss von Oxalsäure auf die Löslichkeit von Goethit (Abb. 4-16).

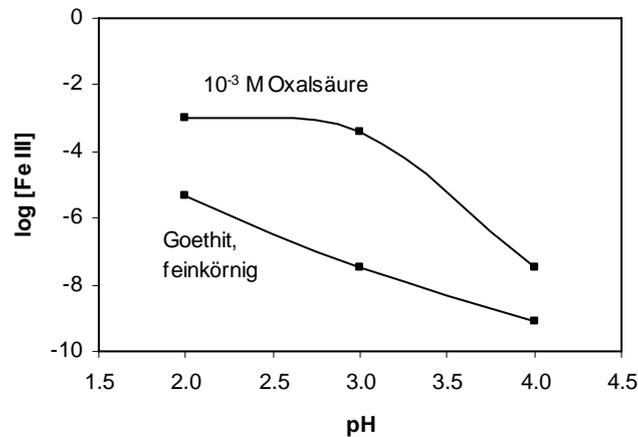


Abb. 4-16: Änderungen des Gehalts an freiem Fe (III) im Gleichgewicht mit Goethit in „reinem Wasser“ und in 0.001 molarer Oxalsäurelösung (CORNELL und SCHWERTMANN 1996).

Deutlich ist der Einfluss der Oxalsäure auf die Löslichkeit im Experiment zu erkennen. Berechnungen von STUMM und MORGAN (1981) ergaben, dass es aufgrund der Komplexbildung erst zu Ausfällungen von  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  kommen kann, wenn bei einer Eisenkonzentration  $[\text{Fe}(\text{III})]_{\text{total}} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  und Ligandenkonzentrationen von jeweils  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  bestimmte pH-Werte überschritten werden, als Beispiele hier:

Sulfatkonzentration von $10^{-2} \text{ M}$	→	Ausfällung von Ferrihydrit bei $\text{pH} \geq 3.3$
Phosphatkonzentration von $10^{-2} \text{ M}$	→	Ausfällung von Ferrihydrit bei $\text{pH} \geq 4.8$
Oxalatkonzentration von $10^{-2} \text{ M}$	→	Ausfällung von Ferrihydrit bei $\text{pH} \geq 6.9$
Citratkonzentration von $10^{-2} \text{ M}$	→	Ausfällung von Ferrihydrit bei $\text{pH} \geq 7.6$
in reinem Wasser	→	Ausfällung von Ferrihydrit im pH-Bereich 2.0 - 2.7.

Aus den Daten von LANGMUIR (1981) und DREVER (1997) lassen sich die pH-Werte ablesen, bei denen eine Ausfällung von Goethit bzw. Ferrihydrit aus einer Lösung mit der Zusammensetzung  $\Sigma \text{Fe}(\text{aq}) = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  und  $\Sigma \text{S}(\text{aq}) = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  zu erwarten ist:

Ausfällung von Goethit bei  $\text{pH} \geq 2.75$  (in „reinem“ Wasser bei pH 2)

Ausfällung von Ferrihydrit bei  $\text{pH} \geq 5.3$  (in „reinem“ Wasser bei pH 3 - 3.7)

Der Einfluss bestimmter Liganden auf die Löslichkeit von Fe-Hydroxiden ist also abhängig von der Konzentration und dem Komplexbildungsvermögen der Lösungsbestandteile, dem Eh- und dem pH-Wert der Lösung.

#### 4.2.5 Oberflächenladung von Kaolinit- und Montmorillonitkristallen in Abhängigkeit vom pH

Bei der Beschreibung der Oberflächenladung von Tonmineralen ist zu unterscheiden zwischen

- der permanenten negativen Ladung, die pH unabhängig ist und auf isomorphen Ersatz von Kationen in der Oktaeder- und/oder der Tetraederschicht zurückzuführen ist,
- der variablen Ladung, die vom pH abhängt und positiv oder negativ sein kann.

Beim Kaolinit ist die permanente negative Ladung sehr gering. Nach WIELAND und STUMM (1992) beträgt die negative Ladung von Kaoliniten aus Cornwall 20 bis 50  $\mu\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$ . SCHROTH und SPOSITO (1997) bestimmten die Ladungsdichte zweier Kaolinite aus Georgia mit 6.3 bzw. 13.6  $\mu\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$  (c für charge = Ladung). Die Kationen zum Ausgleich der permanenten Ladung befinden sich an den äußeren Basisflächen. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wird für Kaolinite mit 3 bis 15 meq / 100 g angegeben. Sie ist stark pH-abhängig (LANGMUIR 1997). Im sauren pH-Bereich überwiegen positive Ladungen an den Kantenflächen. Vom schwach sauren bis hin zum alkalischen Bereich nimmt die Dichte der positiven Ladungen ab, wobei die Ränder umgeladen werden und negative Ladungen durch Dissoziation von Silanol- und Aluminolgruppen zunehmen (LAGALY 1993). Wegen des geringen isomorphen Ersatzes liegt der Ladungsnullpunkt (LNP) von Kaoliniten im Bereich von pH 4 bis 5. SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1998) geben einen LNP von 4 an, SUTHEIMER et al. (1999) haben ihn bei  $4.9 \pm 0.2$  bzw.  $5.1 \pm 0.2$  bestimmt (Abb. 4-17).

Bei Montmorilloniten liegt die KAK bei 80 bis 150 meq / 100 g. Sie ist im Gegensatz zu den Kaoliniten weitgehend pH-unabhängig (LANGMUIR 1997). LAGALY (1993) gibt die permanente negative Schichtladung mit 0.25 bis 0.40 pro Formeleinheit an, das entspricht 70 bis 110 meq / 100 g Ton. Aus der Analyse des hier eingesetzten Montmorillonits ergibt sich für die permanente negative Ladung ein Wert von  $\approx 900 \mu\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$  Montmorillonit, was 90 meq / 100 g entspricht. Der Ladungsausgleich erfolgt hier durch  $\text{Na}^+$ -Ionen, die im Zwischenschichttraum auf den Austauschplätzen sitzen. Im sauren pH-Bereich führen die überwiegend positiven Ladungen an den Kantenflächen der Montmorillonitkristalle zur Adsorption von Anionen. Mit steigendem pH nimmt auch hier die Zahl der negativen Ladungen zu (LAGALY 1993).

Bei der hohen permanenten Ladung ist der Beitrag, den die variable Ladung zum Ladungsausgleich liefert, nur gering. Der Ladungsnullpunkt liegt bei Montmorilloniten im pH-Bereich von 2 bis 3 (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1998). In Abb. 4-17 ist schematisch dargestellt, wie sich die Oberflächenladung der beiden Tonminerale mit dem pH ändert.

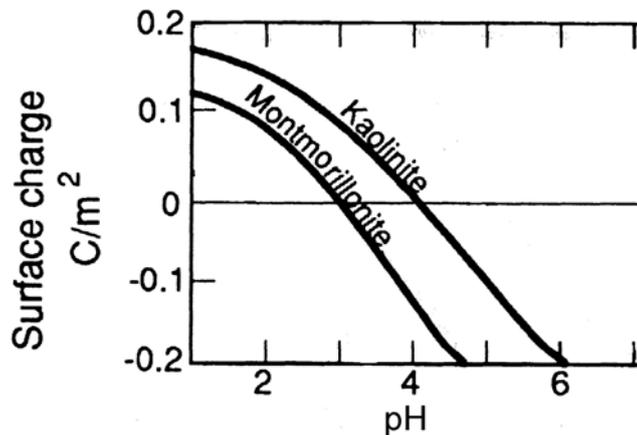


Abb. 4-17: Schematische Darstellung der Änderung der variablen Oberflächenladung ( $\text{Coulomb m}^{-2}$ ) von Kaolinit und Montmorillonit in Abhängigkeit vom pH (nach STUMM 1992).

Die Auflösung von Schichtsilikaten erfolgt insbesondere von den Kanten und Rändern aus, wo Aluminol- ( $>\text{AlOH}$ ) und Silanol- ( $>\text{SiOH}$ ) Gruppen mit ungesättigten Ladungen auftreten (WIELAND und STUMM 1992). Im Kaolinit sind darüber hinaus auch die Aluminol-Gruppen der Gibbsit (Oktaeder)-Schicht reaktiv (HUERTAS et al. 1998 und 1999). Nach SUTHEIMER et al. (1999) und BICKMORE et al. (2002) beträgt beim Kaolinit der Anteil der Kantenflächen 18 bis 30 % der Gesamtoberfläche, derjenige der Gibbsit-Schicht liegt folglich zwischen 35 und 40 %. Die Restoberfläche ist der unreaktiven Silanolschicht zuzuordnen. Die Untersuchung von Smektiten (Hektorit, Nontronit) ergab, dass sich die Kristallite von den Rändern nach innen auflösen (BOSBACH et al. 2000, BICKMORE et al. 2001).

### 4.3 Ermittlung von Auflösungsdaten

Die Auflösungsdaten eines Minerals werden jeweils auf die Freisetzung einer Komponente aus dem Mineralgitter in die Lösung bezogen. Die Zunahme der Konzentration der gelösten Komponente als Funktion der Reaktionszeit ergibt sich gemäß den Beziehungen

$$R_{Si} = \frac{d[Si]}{dt} \quad (4-16)$$

und

$$R_{Al} = \frac{d[Al]}{dt} \quad (4-17)$$

für Silizium bzw. Aluminium. Dies ermöglicht unter konstanten physikochemischen Randbedingungen im geeigneten Fall eine Bestimmung der Auflösungsrate (DIETZEL und BÖHME 2005).

LASAGA (1998) entwickelte für die Auflösungsraten als Funktion der reaktiven Oberfläche (F), der Temperatur, der Aktivität  $a$  an der Auflösung beteiligter gelöster Komponenten und der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  die allgemeingültige Beziehung:

$$R = k_0 \cdot F \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot \prod_i a_i^{n_i} \cdot f(\Delta G), \quad (4-18)$$

$k_0$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.  $E_a$  steht für die Aktivierungsenergie der Reaktion,  $R$  bezeichnet die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur.  $\Delta G$  ergibt sich gemäß der Beziehung

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{AP}{K_L}\right). \quad (4-19)$$

$AP$  bezeichnet das ermittelte Aktivitätsprodukt und  $K_L$  das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Minerals.

Da die Auflösung von Silikaten zumeist einen oberflächenkontrollierten Prozess darstellt, werden Auflösungsraten häufig in  $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  angegeben. Bereits HELGESON et al. (1984) wiesen darauf hin, dass die Geschwindigkeit der Mineralauflösung von der reaktiven Oberfläche eines Minerals abhängig ist und nicht von der Gesamtoberfläche. Letztere lässt sich im Allgemeinen relativ einfach mit der BET-Methode ermitteln. Diese Methode ist jedoch bei quellfähigen Tonmineralen, wie z.B. den Smektiten, nur bedingt einsetzbar. Problematisch bleibt auch die Bestimmung der für die Auflösungsreaktionen wirksamen reaktiven Oberflächen von Mineralen. Daher werden in dieser Arbeit in Analogie zu FURRER et al. (1993) die Auflösungsraten in  $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  angegeben.

In den Batchversuchen (geschlossenes System) nimmt die Konzentration der gelösten Komponenten mit der Zeit stetig zu (Abb. 4-18a). Die Auftragung der Konzentration gegen die Zeit liefert eine lineare Beziehung (siehe auch Gleichungen 4-16 und 4-17). Die

Auflösungsrate bezüglich der jeweiligen Komponente wird erhalten, indem die Steigung  $m$  [ $\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] durch die Konzentration des Festkörpers  $A$  [ $\text{g L}^{-1}$ ] im Reaktor dividiert wird:

$$R [\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}] = m [\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}] / A [\text{g L}^{-1}] \quad (4-20)$$

Die Auflösungsraten können im Verlauf des Versuchs variieren. Die Steigung wird geringer, wenn die Lösungszusammensetzung sich dem Sättigungswert der jeweiligen Mineralphase nähert (Gleichung 4-19). In der Regel ist der Fehler der ermittelten Auflösungsraten  $\leq 5\%$ .

Bei den Durchflussversuchen (offenes System) wird nach anfänglichem Anstieg der Konzentration ein stationärer Zustand („*steady state*“) erreicht, bei dem sich die Konzentration nicht mehr ändert (Abb. 4-18b, mit „*Cst*“ bezeichnet). Die Auflösungsrate berechnet sich in diesem Fall aus dem Produkt der Konzentration (*Cst*) und der Durchflussgeschwindigkeit  $f$  dividiert durch die Masse  $m$  des Festkörpers im Reaktor gemäß der Beziehung:

$$R [\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}] = Cst [\text{mol L}^{-1}] \cdot f [\text{L h}^{-1}] / m [\text{g}] \quad (4-21)$$

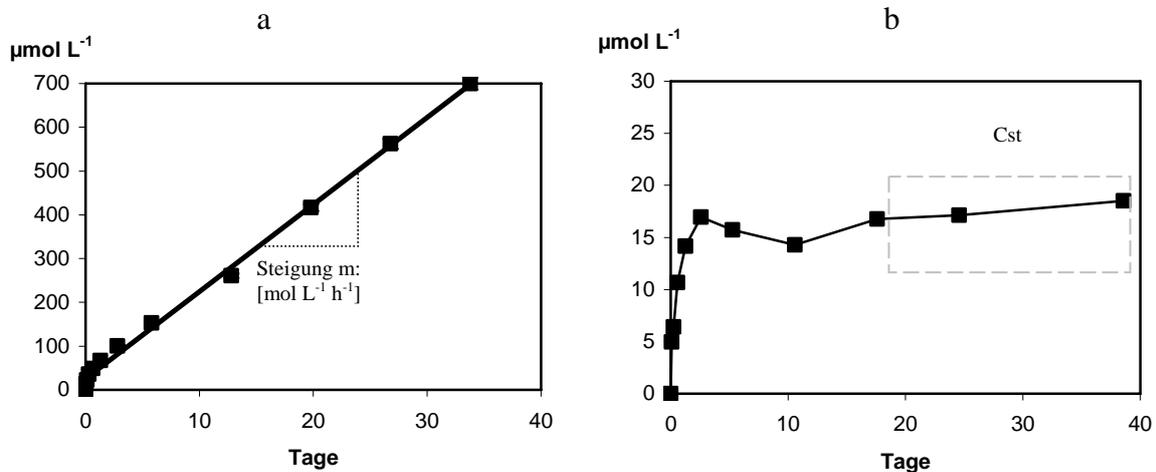


Abb. 4-18: Bestimmung von Auflösungsraten am Beispiel eines Batchversuchs (a) und eines Durchflussversuchs (b).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Experimente zur Wechselwirkung an der Phasengrenze fest-flüssig bei Kaolinit bzw. Montmorillonit. Einführende Kurzzeit-Batchversuche (< 1 Monat)

Die Wechselwirkungen von Kaolinit und Montmorillonit mit den eingesetzten gelösten Substanzen wurden in separaten Experimenten in Bezug auf die Auflösungserscheinungen untersucht. Es wurden zwei unterschiedliche Versuchsserien mit  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  bzw.  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  der jeweiligen gelösten Substanz durchgeführt (siehe Versuchsbeschreibung, Abschnitt 3.3.1). Im Zentrum standen Interpretationen vor dem Hintergrund der spezifischen Adsorptionsprozesse/Ionenaustauschreaktionen und Oberflächenkomplexierungsreaktionen (s. Abschnitt 4.1) sowie der Mineralstrukturen und -oberflächen (s. Abschnitt 3.1.1). Zusätzlich wurde in einer separaten Versuchsserie die Verteilung der Al-Spezies in homogener Lösung ohne Festkörper analysiert (Abschnitt 3.1.2).

#### 5.1.1 Schwefelsäure

Die Versuchsergebnisse aus der Behandlung von Kaolinit und Montmorillonit mit Schwefelsäure sind in Tab. 5-1 zusammengestellt.

Tab. 5-1: Wechselwirkungen zwischen Schwefelsäure und Kaolinit (400 mg / 100 mL, 6 Tage) bzw. Montmorillonit (150 mg / 100 mL, 7 Tage). Daten aus Tab. A-4, A-5, A-22 und A-23 im Anhang.

Mineral	pH	Si [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Si/Al	$\log(R_{\text{Si}})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]
Kaolinit	1	153	121	1.27	-6.58
	2.5 → 2.7	40.5	0.77	52.4	-7.15
Montmorillonit	1	577	279	2.07	-5.64
	2.25	288	0.85	338	-5.94

Kaolinit löst sich bei pH 1 annähernd kongruent auf. Das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung liegt nahe dem Wert im Festkörper ( $\approx 1$ ). Im pH-Bereich 2.5 - 2.7 werden nur geringe Al-Konzentrationen in der Lösung nachgewiesen neben wesentlich höheren Si-Konzentrationen. Es werden demzufolge hohe Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung ermittelt. Man könnte hieraus den Schluss ziehen, dass unter diesen Versuchsbedingungen der Auflösungsprozess inkongruent verläuft und die Reaktionen bei der Auflösung des Kaolinit in Hinblick auf Al

und Si unabhängig voneinander ablaufen (ZYSSET und SCHINDLER 1996). Jede Reaktion würde einem eigenen Gesetz gehorchen, womit sich Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten erklären ließen. Bei dem Auflösungsprozess würde also bevorzugt die Tetraederschicht abgebaut und die Oktaederschicht weitgehend bestehen bleiben. Es käme zu einer Al-reichen Residualschicht mit gibbsitähnlichem Charakter in einem Milieu, das stark untersättigt ist in Bezug auf Gibbsit. Aus dem Auflösungsprozess von Feldspäten sind solche sog. „leached layers“ bekannt (BLUM und STILLINGS 1995). Gegen diese Interpretation der Versuchsergebnisse sprechen Überlegungen von GANOR et al. (1995). Sie postulierten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Auflösungsprozess von Kaolinit das Aufbrechen der Al-O-Si-Bindungen ist. Anschließend kommt es relativ schnell zum Aufbrechen der Al-O-Al- und Si-O-Si-Bindungen, gefolgt von der Freisetzung von Al(III) und  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  in die Lösung (s. Abschnitt 4.1).

Wenn also beim Auflösungsprozess von Kaolinit auch im pH-Bereich 2.5 - 2.7 Al-Ionen und  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  gleichzeitig im Molverhältnis 1:1 freigesetzt werden, der Auflösungsprozess also kongruent abläuft, muss eine Sekundärreaktion stattfinden, die die Al-Konzentration in der Lösung stark reduziert. In der Literatur (HEYDEMANN 1966, WIELAND und STUMM 1992, HUERTAS et al. 1999) wird darauf hingewiesen, dass es bei Auflösungsprozessen von Kaolinit im sauren pH-Bereich  $\leq 3$  zu simultan ablaufenden Sorptionsreaktionen kommen kann. In Lösung gegangene  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen sollen unter diesen Bedingungen überwiegend durch Sorption an der Festkörperoberfläche fixiert werden. WARD und BRADY (1998) untersuchten Ionenaustauschprozesse von gelösten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen an Kaolinit bei 25 °C und pH 3.4 in 0.01 molarer NaCl-Lösung. Der Austauschprozess wurde quantifiziert durch Vergleich der in Lösung befindlichen Al-Konzentration zur Gesamtkonzentration. Bei einer Konzentration von  $104 \mu\text{mol Al L}^{-1}$  in der Lösung waren 23 % des  $\text{Al}_{\text{total}}$  am Kaolinit durch Ionenaustausch von  $\text{Al}^{3+}$  gegen  $\text{H}^+$  fixiert worden.

Nach diesen Ausführungen kann man den Auflösungsprozess von Kaolinit in Schwefelsäure bei pH 2.5 - 2.7 (Tab. 5-1) als kongruent einstufen mit gleichen Auflösungsraten für die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen und  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Simultan zur Auflösung laufen jedoch Sekundärreaktionen ab. Ein Teil der beim Auflösungsprozess in Lösung gegangenen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wird durch Ionenaustauschreaktionen wieder aus der Lösung entfernt (Tab. 5-2).

Montmorillonit löst sich bei pH 1 in Schwefelsäure ebenfalls kongruent auf (Tab. 5-1). Bei pH 2.25 spiegelt das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung mit  $> 100$  nicht das Molverhältnis im Festkörper wider. Der Auflösungsprozess müsste als inkongruent eingestuft werden.

METZ et al. (2005) beobachteten bei ihren Auflösungsversuchen von smektitreichen Bentonitproben im pH-Bereich von 2 bis 3 ähnliche Phänomene. Sie diskutierten verschiedene Reaktionsmechanismen: a) Beimengungen von anderen Mineralen oder amorphen Phasen, b) Ausfällung von neuen Phasen aus den Reaktionsprodukten, c) bevorzugtes in-Lösung-gehen einer oder mehrerer Komponenten unter Bildung einer Residualschicht, d) Readsorption von Reaktionsprodukten. Spuren von amorphen Phasen in dem hier verwendeten Montmorillonit sind nicht ganz auszuschließen, da in der Initialphase des Auflösungsprozesses bei pH 1 das Si/Al-Molverhältnis bei 2.07 liegt, bei kongruenter Auflösung müsste der Wert bei 2.5 liegen. Ausfällung von Al-Phasen, z.B. Gibbsite, kann dagegen ausgeschlossen werden, da die Lösung stark untersättigt bleibt in Bezug auf dieses Mineral. Inkongruente Auflösung ließe sich auch erklären mit Hilfe unterschiedlicher Reaktionsraten für die Freisetzung von  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen. Die Bildung einer Al-reichen Residualschicht wäre die Folge. AFM-Untersuchungen haben aber gezeigt, dass bei Smektitmineralen der Auflösungsprozess bei pH 2 nur über die Kantenflächen erfolgt, während die Basisflächen unreaktiv bleiben (BOSBACH et al. 2000, BICKMORE et al. 2001). Readsorption von Reaktionsprodukten wurde von METZ et al. (2005) als weiterer Mechanismus erwähnt. Die hohen Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung werden hier nun wie beim Auflösungsprozess von Kaolinit auf simultan ablaufende Sekundärreaktionen zurückgeführt (ZYSSET und SCHINDLER 1996). Ein Teil der beim Auflösungsprozess in Lösung gegangenen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wird also durch Ionenaustauschprozesse wieder aus der Lösung entfernt (Tab. 5-2). Dass es zu solchen Austauschprozessen zwischen gelösten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen und Montmorillonit im sauren pH-Bereich kommt, haben Untersuchungen von CHARLET et al. (1993) gezeigt. Gelöstes Al(III) wurde im pH-Bereich  $< 3$  aus Lösungen mit geringer Ionenstärke (0.03 M KCl) bis zu 90 % durch Ionenaustausch am Montmorillonit fixiert. BARSHAD (1969) weist auch auf solche bevorzugte Adsorption von  $\text{Al}^{3+}$  in schwach saurem pH-Bereich hin. Der Auflösungsprozess von Montmorillonit in Schwefelsäure bei pH 2.25 ist also als kongruent einzustufen mit simultan ablaufenden Sekundärreaktionen. Aus den Analysedaten in Tab. 5-1 wurde die Menge der durch Ionenaustausch oder Sorption aus der Lösung entfernten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen abgeschätzt (Tab. 5-2).

Tab. 5-2: Berechnung der Menge des bei pH 2.5 an Kaolinit bzw. Montmorillonit sorbierten Al aus den Analysedaten in Tab. 5-1.

Mineral	Si <sub>gel</sub> [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al <sub>theor</sub> [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al <sub>gel</sub> [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al <sub>sorb</sub>		Al <sub>sorb</sub> [μmol g <sup>-1</sup> Ton]
				[μmol / 4 g]	[μmol / 1.5 g]	
Kaolinit	40.5	40.5	0.8	39.7		10
Montmorillonit	288	115	0.9		114	76

gel: gelöst; theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung; sorb: sorbiert

Die mäßigen Komplexierungseigenschaften der im pH-Bereich 2.0 bis 2.5 dominanten Sulfat-Ionen ergeben sich aus den Daten in Tab. 5-3. Etwa 60 % des gelösten Aluminiums tritt als hydratisierter Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>-Komplex und ≈ 40 % in Form von Al(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub><sup>+</sup>-Komplexen auf. Diese Komplexe sind vergleichsweise schwach und können die Sorptionsprozesse von gelöstem Al an die Festkörperoberfläche nicht unterbinden.

Tab. 5-3: Verteilung wichtiger Aluminiumspezies [μmol L<sup>-1</sup>] in Schwefelsäure bei pH 2.5 (weitere Daten in Tab. A-1 im Anhang).

Total Al	SO <sub>4</sub>	Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sup>2+</sup>	AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
390	208	234	0.4	155	0.37

STUMM (1992) beschreibt die für den Auflösungsprozess wichtigen Oberflächenkomplexe als inner-sphere-Oberflächenkomplexe, die als monodentat mononuklear eingestuft werden.



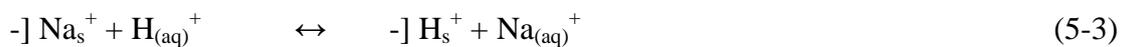
Nach SPOSITO (1998) soll es im sauren pH-Bereich zunächst zur Bildung von outer-sphere-Oberflächenkomplexen kommen. Demzufolge befinden sich zwischen den positiv geladenen Oberflächengruppen und den komplexierten Sulfationen noch entsprechende Wassermoleküle:



Gemäß SPARKS (2003) könnte die outer-sphere-Komplexbildung auch zum Abblocken von Oberflächen-OH-Gruppen führen. Dieses Abblocken von funktionellen Gruppen durch Sulfat-

Ionen könnte die Aussage von STUMM (1992) bestätigen, der nämlich von Behinderung des Auflösungsprozesses durch Sulfat-Ionen spricht.

Bei den Auflösungsversuchen von Montmorillonit kommt es bereits im initialen Stadium zu einem weiteren, parallel zur Auflösungsreaktion stattfindenden Prozess. Es handelt sich dabei um reinen Ionenaustausch zwischen den auf Austauschplätzen sitzenden  $\text{Na}^+$ -Kationen und den zunächst in Lösung vorhandenen Protonen. Bei diesen Austauschreaktionen stellt sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den adsorbierten Anteilen und den gelösten Anteilen in Lösung ein. Erhöht sich die Konzentration einer Komponente in der Lösung, wird sich ein neues Gleichgewicht einstellen.



wobei  $-]$  für eine negative Ladung auf der Montmorillonitoberfläche und  $_s$  für sorbiert steht.

Liegt die Gleichgewichtskonstante einer solchen Austauschreaktion bei  $< 1$ , so deutet dies auf selektive Adsorption hin. Ein Kation wird also bevorzugt adsorbiert (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1998). Diese Selektivität wird von einer Reihe von Faktoren bestimmt wie Hydratation der Kationen und elektrostatische Wechselwirkungen der hydratisierten Kationen mit der Montmorillonitoberfläche. Entropieänderungen der Ionen in der Lösung und im Zwischenschichttraum bzw. an der Oberfläche spielen oft eine entscheidende Rolle (LAGALY 1993).

Zu Beginn der Auflösungsversuche mit Montmorillonit konkurrieren Hydronium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) in der Lösung mit hydratisierten  $\text{Na}^+$ -Kationen im Zwischenschichttraum um die Austauschplätze auf der Montmorillonitoberfläche. Bei pH 2.2 liegen nach 7 Tagen die  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen in der Lösung bei  $850 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Tab. A-23 im Anhang) und steigen langsam auf  $950 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Unter Betrachtung der Kationenaustauschkapazität  $\text{KAK}_{\text{perm}}$  von  $900 \mu\text{mol}_c \text{g}^{-1}$  Montmorillonit (Abschnitt 4.2.5) folgt daraus, dass 60 bis 70 % der primär auf Austauschplätzen fixierten  $\text{Na}^+$ -Kationen unter diesen pH-Bedingungen gegen Protonen ausgetauscht wurden. Bei pH 1 wurden nach 7 Tagen  $985 \mu\text{mol Na}^+ \text{L}^{-1}$  in der Lösung analysiert. Die Konzentration stieg langsam auf  $1090 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Tab. A-22 im Anhang). Somit wurden bei pH 1 immerhin  $\approx 75 \%$  der primär auf Austauschplätzen fixierten  $\text{Na}^+$ -Ionen mobilisiert und gegen Protonen ausgetauscht. Mit sinkendem pH und damit steigender Konzentration der Hydronium-Ionen in der Lösung stieg also auch die Konzentration der Hydronium-Ionen im Kationenbelag. Es ist nicht klar, ob der nur beschränkt ablaufende Kationenaustausch allein auf Selektivität zurückzuführen ist oder ob es auch Schwierigkeiten

im Erreichen aller Austauschbereiche durch noch vorhandene Aggregatbildungen gibt. Auf jeden Fall beeinflusst dieser Austauschprozess in keiner Weise die Abbaureaktionen des Silikatgitters.

### 5.1.2 Phosphat

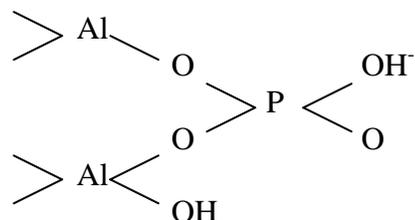
Die Versuchsergebnisse in Tab. 5-4 zeigen, dass Phosphationen sowohl am Kaolinit als auch am Montmorillonit fixiert werden.

Tab. 5-4: Wechselwirkung zwischen Phosphationen (0.1 molar) und Kaolinit (400 mg / 100 mL) bzw. Montmorillonit (75 mg / 50 mL). Versuchsdauer: 4 Tage (weitere Daten in Tab. A-3 im Anhang).

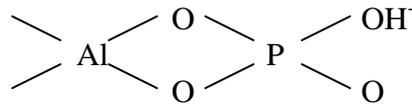
Mineral	pH	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> sorbiert [μmol g <sup>-1</sup> Ton]	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> noch in Lösung [mol L <sup>-1</sup> ]	Si [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al [μmol L <sup>-1</sup> ]	Si/Al	log(R <sub>Si</sub> ) [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Kaolinit	2.43	190	0.099	208	174	1.2	-6.27
Montmorillonit	2.14	2580	0.096	404	182	2.2	-5.55

In den IR-Spektren war diese Fixierung nicht nachweisbar, hier kommt es zu Koinzidenzen von Absorptionsbanden des Tonminerals und der adsorbierten Komponente.

Im pH-Bereich von 2.1 bis 2.4 bilden die H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen die Hauptspezies in der Lösung (Abb. 4-3a). Bei der Wechselwirkung dieser Dihydrogenphosphat-Ionen mit den Tonmineralen kommt es neben der Anionenadsorption auch zur Bildung von Oberflächenkomplexen. Nach STUMM und WIELAND (1990) sowie STUMM (1992) bilden sich im pH-Bereich > 4 binukleare bidentate Komplexe. Der Ligand liefert zwei Donoratome und tritt in Wechselwirkung mit zwei Kationen an der Oberfläche des Tonminerals:



Im sauren pH-Bereich (pH < 4) wird ein mononuklearer Komplex an der Oberfläche der Tonminerale postuliert (STUMM 1992).



Der Auflösungsprozess erfolgt sowohl beim Kaolinit als auch beim Montmorillonit in Anwesenheit von Dihydrogenphosphat-Ionen kongruent (Tab. 5-4). Dies ist vor allem auf die guten Komplexierungseigenschaften der Phosphationen mit in Lösung befindlichen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen zurückzuführen. In Tab. 5-5 sind die Ergebnisse der Spezies-Untersuchungen wiedergegeben. Über 55 % der primär vorgegebenen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ( $390 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) werden den hier aufgeführten Phosphatkomplexen zugeschrieben.

Tab. 5-5: Verteilung wichtiger Aluminiumspezies [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] in Gegenwart von Phosphat (0.01 molar) bei pH 2.5 (weitere Daten in Tab. A-1 im Anhang).

$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$\text{AlSO}_4^+$	$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	$\text{AlPO}_4$	$\text{AlHPO}_4$	$\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$
31.1	0.04	40.4	0.26	37.6	39.3	133

Zusatz von Schwefelsäure für pH-Einstellung

### 5.1.3 Aminosäuren

In den Tab. 5-6a und b sind die Versuchsergebnisse mit Kaolinit zusammengestellt. Man erkennt, dass ein Teil der Aminosäuren aus der Lösung entfernt wurde. Grundsätzlich wird der Verlust in der Lösung auf Sorption bzw. Fixierung der Aminosäuren an die Kaolinit-Oberfläche zurückgeführt.

Tab. 5-6a: Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren (0.01 molar) und Kaolinit (400 mg / 100 mL). Versuchsdauer: 4 Wochen (weitere Daten Tab. A-2 im Anhang).

Aminosäure	pH	sorbiert mol-%	sorbiert [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ Ton]	noch in Lösung [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]
Alanin	2.5	18.9	470	8114
Cystein	2.5	n.b.	n.b.	n.b.
Glycin	2.5	17.0	430	8297
Threonin	2.5	7.96	200	9204

n.b.: Nicht bestimmt, da die Analyse der Lösung erkennen ließ, dass sich das Cystein teilweise zersetzt hatte. Abbauprodukte und Ammoniak wurden ionenchromatographisch nachgewiesen (Abb. A-5 im Anhang).

Die Infrarotspektren des Kaolinites bestätigen derartige Fixierungen. Nach den Versuchen treten im allgemeinen schwache Adsorptionsbanden im Bereich von 2840 bis 2930  $\text{cm}^{-1}$  auf, die auf C-H-Valenzschwingungen zurückzuführen sind, und Adsorptionsbanden im Bereich 2000 bis 1200  $\text{cm}^{-1}$ , die spezifischen Deformationsschwingungen (C-N: 1700  $\text{cm}^{-1}$ , COO<sup>-</sup>-Gruppen: 1360  $\text{cm}^{-1}$ , C-H: 1235  $\text{cm}^{-1}$ ) entsprechen (MORTLAND 1966, VAN DER MAREL und BEUTELSPACHER 1976, DI LEO 2000). Ein Beispiel hierfür bietet die Darstellung der Infrarotspektren von reinem Kaolinit und nach der Behandlung mit Glycin in Abb. 5-1.

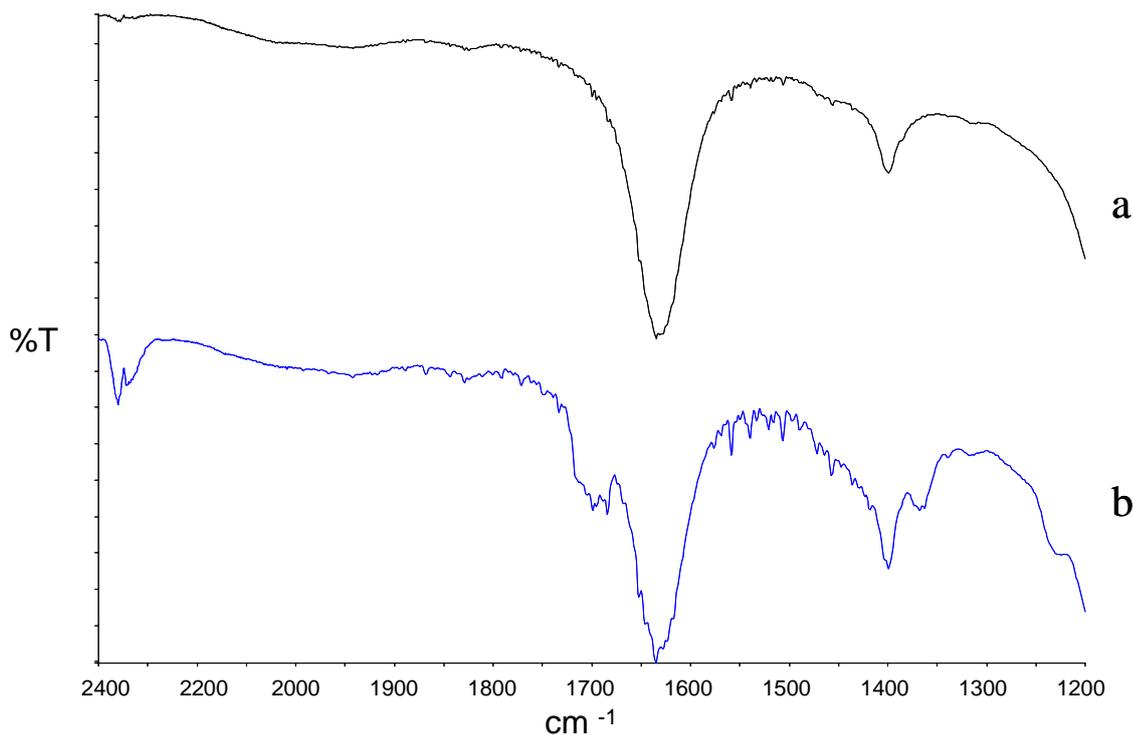


Abb. 5-1: IR-Spektren von (a) Kaolinit und (b) Kaolinit nach Glycin-Behandlung (0.1 molar). Versuchsdauer: 4 Tage.

Im pH-Bereich 2.5 liegen die Aminosäuren sowohl als Kationen als auch als Zwitterionen vor (Abb. 4-1). Die protonierten Aminosäuren  $[\text{NH}_3\text{-R}]^+$  können über Kationenaustauschreaktionen an den schwach negativ geladenen äußeren Basisoberflächen der Kaolinitblättchen als outer-sphere Komplexe gebunden werden.



wobei  $\square^-$  für ein permanent negativ geladenes Tonpartikel steht.

Unter der Annahme, dass die permanente negative Oberflächenladung des Kaolinites bei  $\leq 50 \mu\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$  liegt (Abschnitt 4.2.5), könnte allerdings nur ein Teil der als sorbiert

eingestuften Aminosäuren auf diese Weise fixiert sein. An den positiv geladenen Rändern können jedoch die Zwitterionen über die  $\text{COO}^-$ -Gruppe zunächst als outer-sphere-Komplexe gebunden werden. Nach THENG (1974) muss mit Übergängen zu inner-sphere-Komplexen gerechnet werden.

HEDGES und HARE (1987) haben das Adsorptionsverhalten von Alanin, Glycin und Threonin an Kaolinit untersucht. Die Versuche fanden in sehr verdünnten Lösungen bei einem pH von 6.9 statt. Hier liegen die Aminosäuren nur in Form des Zwitterions vor. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (200 mg Kaolinit suspendiert in 20 mL 10  $\mu\text{molarer}$  Aminosäurelösung) wurden bis zu sechs Prozent des gelösten Threonin und Glycin aus der Lösung am Kaolinit fixiert, das entspricht  $\approx 0.06 \mu\text{mol}$  Aminosäure pro g Kaolinit, bei Alanin nur von  $\leq 0.01 \mu\text{mol}$ . Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch WANG und LEE (1993). Sie machten ihre Versuche mit Alanin unter ähnlichen Versuchsbedingungen im pH-Bereich 6.3 bis 7.2, und registrierten auch nur eine sehr geringe Adsorption an Kaolinit. Die geringen Mengen adsorbierter Aminosäuren im Vergleich zu den in Tab. 5-6a aufgeführten Daten sind in erster Linie zu erklären mit der sehr viel niedrigeren Ausgangskonzentration der Aminosäuren, zum anderen nehmen im Neutralbereich die negativen Randladungen zu. Es erfolgte also eine überwiegende Adsorption kationischer Spezies.

Die Auflösungsversuche von Kaolinit mit 0.1 molaren Lösungen (Tab. 5-6b) zeigen nach vier Tagen Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung, die erheblich von den Werten des sich auflösenden Kaolinit (Si/Al  $\approx 1$ ) abweichen.

Tab. 5-6b: Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren (0.1 molar) und Kaolinit (400 mg / 100 mL). Versuchsdauer: 4 Tage (weitere Daten Tab. A-3 im Anhang).

Aminosäure	pH	Si [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Si/Al	$\log R_{\text{Si}}$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]
Alanin	2.5	49.5	14.3	3.5	- 6.89
Cystein	2.5	61.6	17.7	3.5	- 6.79
Glycin	2.5	50.7	16.7	3.0	- 6.88
Threonin	2.5	69.0	26.6	2.6	- 6.75

Zunächst würde man die Auflösungsprozesse von Kaolinit in den Aminosäurelösungen aufgrund der Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung als inkongruent einstufen, doch wie schon unter 5.1.1 beschrieben muss mit simultan ablaufenden Sekundärreaktionen gerechnet werden. Bei dem Auflösungsprozess in Lösung gegangene  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen werden durch Sorptionsprozesse an der Festkörperoberfläche fixiert. Dabei treten hier die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in

Konkurrenz zu den an der Oberfläche fixierten Ionen. Dass das beim Auflösungsprozess in Lösung gegangene Al nicht in der Lösung verbleibt, liegt an den extrem geringen Komplexierungseigenschaften der Aminosäuren mit Al. Die Analyse von freiem Al und weiterer Al-Spezies in homogenen Vergleichslösungen ohne Festkörperzugabe (Abschnitt 3.1.2) zeigt, dass 98 % der gelösten Al-Spezies in Form von hydratisierten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen (230 bis 236  $\mu\text{mol}$ ) und Aluminiumsulfat-Komplexen (154 bis 155  $\mu\text{mol}$ ) vorliegen (Tab. 5-7). Diese Aluminiumsulfat-Komplexe sind auf den Zusatz von Schwefelsäure zur pH-Einstellung zurückzuführen. Komplexbildung zwischen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen und den Aminosäuren ist somit nur von untergeordneter Bedeutung.

Tab. 5-7: Verteilung bedeutender Aluminiumspezies [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] in Gegenwart von verschiedenen Aminosäuren (0.01 molar) bei pH 2.5 (weitere Daten in Tab. A-1 im Anhang).

Aminosäure	Total Al	$\text{SO}_4^*$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	$\text{AlSO}_4^+$	$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$
Alanin	390	208	236	0.399	155	0.373
Cystein	390	208	233	0.394	155	0.375
Glycin	390	208	234	0.396	155	0.374
Threonin	390	208	230	0.389	154	0.377

\* Zusatz von Schwefelsäure für pH-Einstellung

Die ermittelten Auflösungsraten in Bezug auf die Kieselsäure,  $R_{\text{Si}}$ , liegen für alle Versuche, die mit den Aminosäuren durchgeführt wurden, im Bereich von  $10^{-6.75}$  bis  $10^{-6.89}$   $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  (Tab. 5-6b).

Auflösungserscheinungen an Kaolinitkristallen lassen sich nach vierwöchiger Behandlung mit 0.01 molarer Alanin-Lösung anhand der TEM-Aufnahme (Abb. 5-2) nicht erkennen. Auch die AFM-Aufnahme (Abb. 5-3) eines mit Cystein-Lösung behandelten Kaolinit lässt keine signifikante Veränderung der Morphologie erkennen.

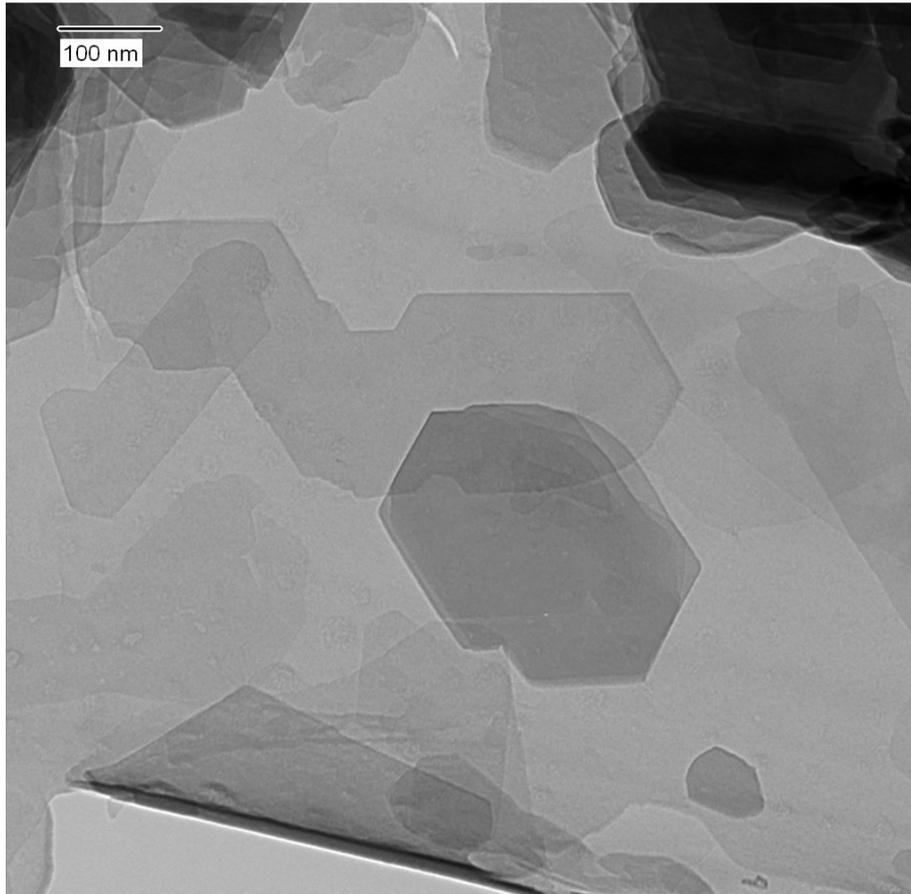


Abb. 5-2: TEM-Aufnahme von Kaolinit, mit 0.01 molarer Alanin-Lösung behandelt. Versuchsdauer: 4 Wochen.

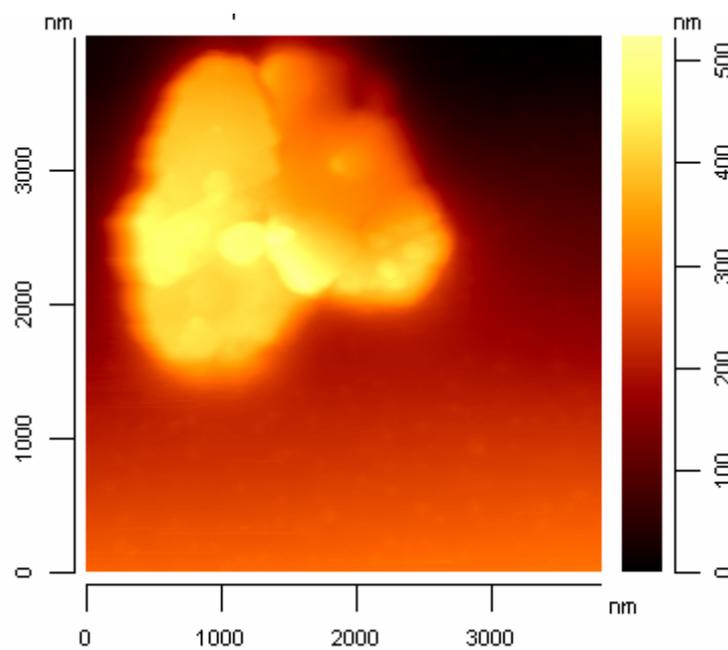


Abb. 5-3: AFM-Aufnahme von Kaolinitpartikel, mit 0.01 molarer Cystein-Lösung behandelt. Versuchsdauer: 4 Wochen.

Die Tab. 5-8a und b zeigen die Versuchsergebnisse mit Montmorillonit. Auch bei diesen Versuchen ist eine Sorption von Aminosäuren am Montmorillonit zu beobachten (Tab. 5-8a).

Tab. 5-8a: Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren (0.01 molar) und Montmorillonit (150 mg / 100 mL) bei pH 2.5. Versuchsdauer: 4 Wochen (weitere Daten Tab. A-2 im Anhang).

Aminosäure	pH	sorbiert mol-%	sorbiert [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ Ton]	noch in Lösung [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	d(001) Å
Alanin	2.5	11.1	740	8895	12.8
Cystein	2.5	n.b.	n.b.	n.b.	13.0
Glycin	2.5	28.3	1880	7173	13.2
Threonin	2.5	2.31	150	9769	12.8

n.b.: Nicht bestimmt, da die Analyse der Lösung erkennen ließ, dass sich das Cystein teilweise zersetzt hatte. Abbauprodukte und Ammoniak wurden ionenchromatographisch nachgewiesen (Abb. A-5 im Anhang).

Protonierte Aminosäuren können über Kationenaustauschreaktionen vor allem in der Zwischenschicht des Montmorillonits fixiert werden. Dies zeigt die Aufweitung der Basisabstände d(001). Der unbehandelte Montmorillonit hat einen d(001)-Wert von 12.0 Å. Nach Interaktion mit Aminosäuren sind die d(001)-Abstände auf 12.8 bis 13.2 Å aufgeweitet. TALIBUDEEN (1954) hat bei seinen Versuchen mit Na-Montmorillonit in 0.1 N Aminosäurelösungen festgestellt, dass es zu Kationenaustausch im sauren pH-Bereich kommt. Alanin bzw. Glycin ersetzen im Zwischenschichtraum einen Teil der Na<sup>+</sup>-Ionen. Er beobachtete eine Aufweitung des Basisabstands d(001) bei Glycin auf 12.6 Å, bei Alanin auf 13.1 Å. GREENLAND et al. (1962) konnten ebenfalls eine Aufweitung des d(001)-Reflexes in Anwesenheit von Aminosäuren zeigen. Bei Behandlung eines H-Montmorillonits mit 0.1 molarer Glycinlösung (pH 4.7) vergrößerte sich der Basisabstand auf 12.7 Å. Etwa 400  $\mu\text{mol}$  Glycin wurden pro g Montmorillonit adsorbiert. Ferner berichteten GREENLAND et al. (1965) über geringe Adsorption von Alanin an Montmorillonit im pH-Bereich von 2.9. Sie beobachteten hier eine Aufweitung von d(001) auf 13.7 Å. BRIGATTI et al. (1999) konnten dagegen keine Aufweitung des d(001)-Reflexes beobachten, obwohl bei pH  $\approx$  5 etwa 2000  $\mu\text{mol}$  Cystein pro g Na-Montmorillonit adsorbiert wurden. DI LEO (2000) beobachtete das Eindringen von Glycinzwitterionen bei pH  $\approx$  7 in den Zwischenschichtraum eines Ca-Montmorillonits. Der d(001)-Reflex weitete sich auf 13 Å auf. Bereits THENG (1974) hatte darauf hingewiesen, dass die Aminosäuremoleküle sich in flacher Lagerung im Zwischenschichtraum befinden. SIESKIND (1960) studierte die Adsorptionsprozesse von

Alanin und Glycin an Montmorillonit bei pH 2.0. Die maximal adsorbierte Menge von Alanin lag in ihren Untersuchungen nach Auswaschen der Probe mit Wasser bei 470  $\mu\text{mol}$  Alanin pro g Montmorillonit.

Die bei den Versuchen mit Threonin angegebene Menge an adsorbiertem Threonin (Tab. 5-8a) könnte ausschließlich in Form von outer-sphere-Komplexen im Zwischenschichtraum als ausgetauschtes Kation fixiert sein. Beim Versuch mit Glycin muss dagegen neben den Kationenaustauschprozessen angenommen werden, dass die Zwitterionen über die  $\text{COO}^-$ -Gruppen als outer-sphere-Komplexe an den positiv geladenen Rändern gebunden sind, da hier die adsorbierte Menge erheblich über der für den Montmorillonit ermittelten permanenten Ladung von  $\approx 900 \mu\text{mol g}^{-1}$  liegt (Abschnitt 4.2.5).

Auch aus den IR-Spektren der mit den Aminosäuren behandelten Montmorillonite lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Tonmineral und Aminosäure ablesen. Die Banden der IR-Spektren im Bereich 2830 bis 2915  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf CH-Schwingungen hin, diejenigen im Bereich von ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$  sind auf  $\text{NH}_3^+$ - und  $\text{COO}^-$ -Gruppen zurückzuführen (BRIGATTI 1999). Ein Beispiel hierfür bietet die Darstellung der Banden von unbehandeltem Montmorillonit und dem mit Cystein behandelten Montmorillonit in Abb. 5-4. Zusätzlich ist das IR-Spektrum von reinem Cystein dargestellt. Man erkennt deutlich im Spektrum b eine Reihe von Banden, die auf angelagertes Cystein hindeuten.

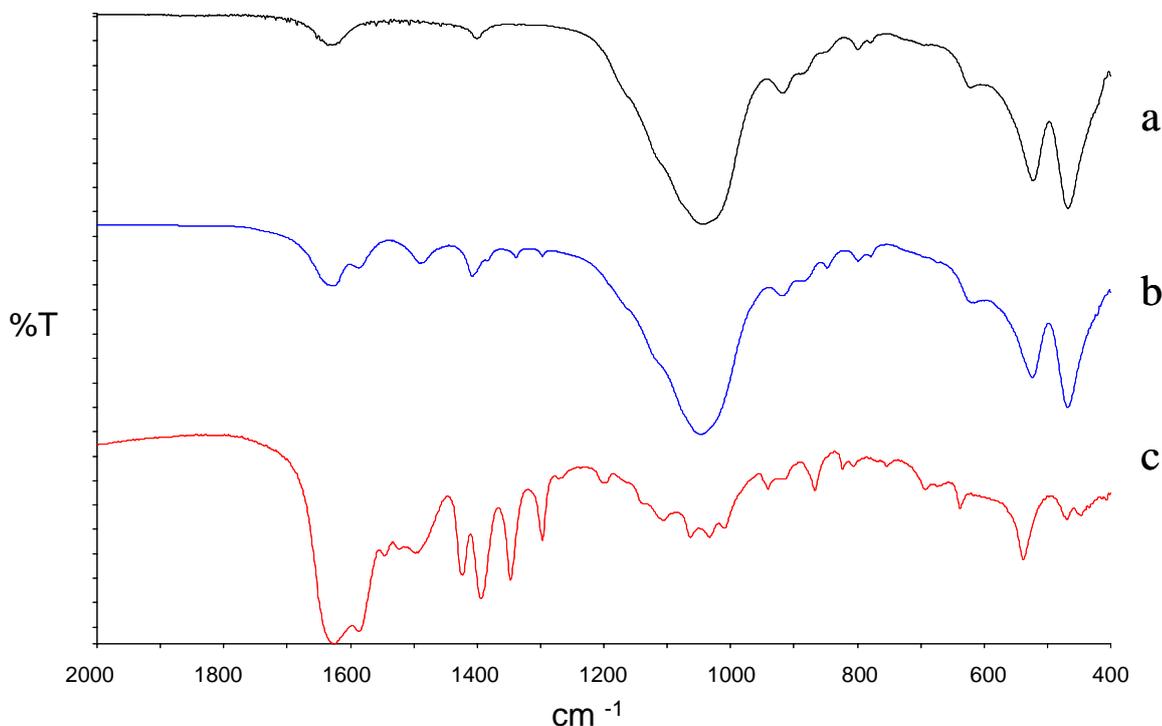


Abb. 5-4: IR-Spektren von (a) Montmorillonit, (b) Montmorillonit nach Cystein-Behandlung (0.01 molar) und (c) Cystein. Versuchsdauer: 4 Wochen.

Schon 1972 gelang es JANG und CONDRADE, die Fixierung von Glycin an H-Montmorillonit bei pH 7 infrarot-spektrometrisch nachzuweisen und die adsorbierte Spezies zu identifizieren. Neben dem Zwitterion sollen auch geringe Mengen des Glycinkations fixiert sein. BENINCASA et al. (2000) zeigten mittels FTIR auf, dass bei pH 7 das Glycin-Zwitterion an den Na-Montmorillonit fixiert wurde. Es muss sich dabei z.T. um Kationenaustausch gehandelt haben, da Na<sup>+</sup>-Ionen aus dem Zwischenschichtraum bei diesem Prozess in die Lösung gelangten.

Bei den Auflösungsprozessen von Montmorillonit in 0.1 molaren Aminosäurelösungen zeigen sich sehr viel höhere Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung als die entsprechende stöchiometrische Zusammensetzung im Festkörper Montmorillonit mit  $\approx 2.5$  (Tab. 5-8b).

Tab. 5-8b: Wechselwirkungen zwischen Aminosäuren (0.1 molar) und Montmorillonit (75 mg / 50 mL) bei pH 2.5. Versuchsdauer: 4 Tage (weitere Daten Tab. A-3 im Anhang).

Aminosäure	pH	Si [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Si/Al	Na [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	log R <sub>Si</sub> [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]
Alanin	2.5	153	28.5	5.4	900	- 5.97
Cystein	2.5	243	28.0	8.7	848	- 5.77
Glycin	2.5	207	55.5	3.7	805	- 5.84
Threonin	2.5	147	17.7	8.3	853	- 5.99

Aufgrund der Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung müsste die Auflösung von Montmorillonit in Aminosäurelösungen als inkongruent eingestuft werden. Doch wie schon in Abschnitt 5.1.1 ausgeführt, muss auch hier mit simultan ablaufenden Sekundärreaktionen gerechnet werden. Die Fixierung von in Lösung gegangenen Al<sup>3+</sup>-Ionen am Montmorillonit erfolgt durch Sorption. Die ermittelten Auflösungsraten in Bezug auf die Kieselsäure, R<sub>Si</sub>, liegen im Bereich zwischen 10<sup>-5.77</sup> und 10<sup>-5.99</sup> mol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (Tab. 5-8b).

Eine Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse mit Kaolinit und Montmorillonit zeigt deutlich die höheren Auflösungsraten beim Montmorillonit mit der größeren reaktiven Oberfläche im Vergleich zum Kaolinit (Tab. 5-9).

Tab. 5-9: Auflösungsraten  $R_{Si}$  von Kaolinit und Montmorillonit in Gegenwart der Aminosäuren bei pH 2.5 [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]. Versuchsdauer: 4 Tage.

Aminosäure	Kaolinit $R_{Si}$	Montmorillonit $R_{Si}$
Alanin	- 6.89	- 5.97
Cystein	- 6.79	- 5.77
Glycin	- 6.88	- 5.84
Threonin	- 6.75	- 5.99

#### 5.1.4 Carbonsäuren

In den Tab. 5-10a und b sind zunächst die Versuchsergebnisse mit Kaolinit zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die verschiedenen Carbonsäuren bei pH 2.5 in unterschiedlichen Anteilen aus der Lösung entfernt und am Kaolinit fixiert werden.

Tab. 5-10a: Wechselwirkungen zwischen Carbonsäuren (0.01 molar) und Kaolinit (400 mg / 100 mL) bei pH 2.5. Versuchsdauer: 4 Wochen (weitere Daten Tab. A-2 im Anhang).

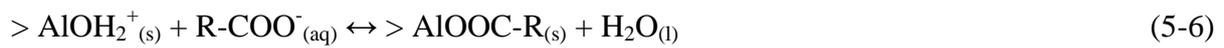
Carbonsäure	pH	sorbiert mol-%	sorbiert [ $\mu\text{mol g}^{-1} \text{Ton}$ ]	noch in Lösung [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]
Oxalsäure	2.5	1.84	46	9816
Weinsäure	2.5	55.6	1390	4443
Zitronensäure	2.5	8.92	223	9108

Die Sorption von Carbonsäuren an Kaolinit wird durch entsprechende IR-Spektren bestätigt. Allerdings sind die den Carbonsäuren zuzuordnenden Banden sehr schwach. Sie liegen zum einen im Bereich von 2830 bis 2915  $\text{cm}^{-1}$  und entsprechen CH-Valenzschwingungen. Die Banden im Bereich von 1690 bis 1720  $\text{cm}^{-1}$  weisen auf Schwingungen der COOH-Gruppe hin (JANG und CONDRADE 1972, BRIGATTI et al. 1999).

Die Fixierung von Carbonsäuren an Tonmineraloberflächen kann über verschiedene Mechanismen erfolgen. Sie schließen Wasserstoffbrückenbindung, elektrostatische Anziehung, koordinierte Bindung an einzelne Donor-Gruppen und Komplexbildung ein (SPOSITO 1994). Bei der Anionenadsorption kommt es zu elektrostatischer Anziehung unter Bildung von outer-sphere Komplexen (SPOSITO 1998).

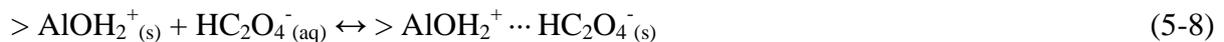


Hydroxylgruppen auf den Oberflächen des Kaolinites (Gibbsit- bzw. Kantenflächen) können durch Carbonsäureanionen (DREVER und STILLINGS 1997) oder Carbonsäuremoleküle (STUMM 1992) ausgetauscht werden. Dies führt durch den Ligandenaustausch zur Bildung von inner-sphere-Oberflächenkomplexen.

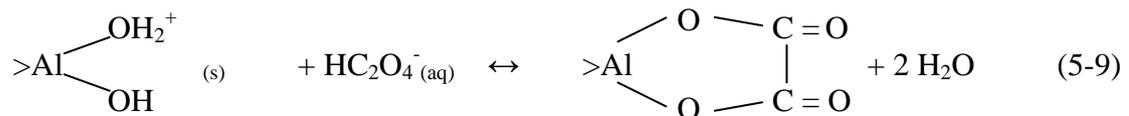


Da die Versuche im pH-Bereich von 2.5 durchgeführt wurden, treten die Carbonsäuren z.T. in undissoziierter Form auf, z.T. sind sie dissoziiert (Abb. 4-2).

*Oxalsäure* liegt bei pH 2.5 überwiegend als Hydrogenoxalat ( $\text{HOx}^-$ ) vor. Nur geringe Anteile treten als Oxalation ( $\text{Ox}^{2-}$ ) bzw. als undissoziierte Säure auf ( $\text{H}_2\text{Ox}$ ). Bei der Wechselwirkung zwischen dem Festkörper und den verschiedenen gelösten Oxalsäure-Spezies wird es zu Anionenadsorption an den Rändern des Kaolinites kommen



und zum Ligandenaustausch, hier am Beispiel der Reaktion eines Hydrogenoxalations mit einer Aluminolgruppe gezeigt:



Es bildet sich in diesem Beispiel ein mononuklearer bidentater inner-sphere-Oberflächenkomplex mit 5-er Ringstruktur (FURRER und STUMM 1986). CHIN und MILLS (1991) untersuchten die Adsorption von Oxalaten an Kaolinit (2 g Kaolinit  $\text{L}^{-1}$ , pH 3.7, 0.1 mM  $\text{NaNO}_3$ , 0.2 bis 5 mM Oxalsäure). Abhängig von der Oxalsäurekonzentration lagen die adsorbierten Mengen zwischen 0.80 und 2.50  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . WARD und BRADY (1998) bestimmten, dass etwa 2  $\mu\text{mol}$  Oxalat pro g Kaolinit adsorbiert wurden (bei 68 g Kaolinit  $\text{L}^{-1}$ , pH 2, 0.01 M  $\text{NaCl}$ , 200  $\mu\text{M}$  Oxalsäure). In beiden Fällen liegen die Werte deutlich niedriger als die in Tab. 5-10a. Die Versuche dieser Arbeit sind allerdings ohne Elektrolytzusatz durchgeführt worden.

Weinsäure liegt bei pH 2.5 zu etwa 75 % als undissoziiertes Molekül ( $\text{H}_2\text{Tart}$ ) vor. 25 % sind dem Hydrogentartrat-Anion zuzuordnen. Die Fixierung am Kaolinit ist beträchtlich, jedoch ist die Struktur der Oberflächenkomplexe kaum untersucht.

Bei der Zitronensäure ist die Verteilung der Spezies bei pH 2.5 ähnlich wie bei Weinsäure (ca. 83 % Zitronensäure, ca. 17 % Dihydrogencitrat-Anion, s. Abb. 4-2). BENNETT (1991) schlägt für den Oberflächenkomplex eine mononukleare bidentate, etwas verzerrte 5er-Ringstruktur vor, möglicherweise ergänzt durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer weiteren Hydroxylgruppe. DREVER und VANCE (1994) sprechen von tridentaten Strukturen. FURRER und STUMM (1986) untersuchten das Adsorptionsverhalten von Zitronensäure mit Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit  $2.2 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \text{ L}^{-1}$ , pH 3, 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  und variablen Zitronensäurekonzentrationen. Sie analysierten für 0.2 M Zitronensäure die Fixierung von 59  $\mu\text{mol Citrat pro g Al}_2\text{O}_3$  und für 5 mM Zitronensäure 150  $\mu\text{mol Citrat pro g Al}_2\text{O}_3$ . Diese Messergebnisse sind mit den Werten in Tab. 5-10a nicht unmittelbar vergleichbar. Entsprechend den Versuchsbedingungen standen für die Adsorptionsreaktionen mit Kaolinit ca.  $80 \text{ m}^2 \text{ Oberfläche L}^{-1}$  Suspension zur Verfügung (SPARKS 2003). Bei den Versuchen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  waren es  $250 \text{ m}^2 \text{ Oberfläche L}^{-1}$  Suspension. Hier wurde wieder mit Elektrolytzusatz gearbeitet. Auch nach Ansicht dieser Autoren können Citrat-Ionen möglicherweise tridentate Oberflächenkomplexe bilden.

Im pH-Bereich von 2.5 liegt Essigsäure nur im undissoziierten Zustand vor. Sie kann an der Kaolinitoberfläche durch Ligandenaustausch fixiert werden (STUMM 1992).



Es bilden sich monodentate Oberflächenkomplexe, die nicht sehr stark sind. WARD und BRADY (1998) haben unter den gleichen Bedingungen wie mit Oxalsäure Adsorptionsversuche mit Essigsäure durchgeführt. Bei pH 2 wurden aber nur 0.4  $\mu\text{mol}$  Essigsäure pro g Kaolinit adsorbiert im Vergleich zu 2  $\mu\text{mol}$  Oxalat. Die Autoren geben keine Erklärung für diese Beobachtung.

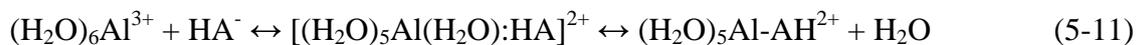
Bei den Auflösungsversuchen zeigen die in der kurzen Zeit von vier Tagen in Lösung gegangenen Al- und Si-Ionen (Tab. 5-10b) nur bei dem Oxalsäure-Versuch kongruente Auflösung des Kaolinit an. Bei dem Versuch mit Zitronensäure weicht das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung ein wenig von 1 ab, also simultan ablaufende Al-Sorption. Beim Einsatz von Weinsäure ist eine deutliche, bei Essigsäure eine starke Abweichung vom Verhältnis im Festkörper zu erkennen. In allen drei Fällen ist von kongruenter Auflösung des

Kaolinit auszugehen. Der Auflösungsprozess wird jedoch von der simultan erfolgenden Sorption in Lösung gegangener  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen an die Festkörperoberfläche begleitet.

Tab. 5-10b: Wechselwirkungen zwischen Carbonsäuren (0.1 molar) und Kaolinit (400 mg / 100 mL). Versuchsdauer: 4 Tage (weitere Daten Tab. A-3 im Anhang).

Carbonsäure	pH	Si [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Si/Al	$\log R_{\text{Si}}$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]
Essigsäure	2.51	54.8	7.84	7.0	- 6.84
Oxalsäure	1.56	167	135	1.2	- 6.36
Weinsäure	2.30	74.1	18.5	4.0	- 6.71
Zitronensäure	2.41	68.9	34.0	2.0	- 6.75

Carbonsäuren wirken z.T. stark komplexierend auf gelöste Al-Ionen (Abschnitt 4.2.3) und haben somit deutlichen Einfluss auf die Konzentration gelöster  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen und unter bestimmten Bedingungen auf entsprechende Auflösungsprozesse. BENNETT und CASEY (1994) beschreiben einen solchen Komplexierungsvorgang in der Lösung, der über verschiedene Schritte abläuft.



Abschließend kommt es zum Verlust eines Hydronium-Ions mit darauf folgender Ringbildung. Es entsteht ein so genannter 1:1-bidentater Chelat-Komplex.



Die Analyse der Al-Spezies (Abschnitt 3.1.2) in reinen Carbonsäurelösungen zeigen die sehr unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften der hier eingesetzten Säuren (Tab. 5-11).

Tab. 5-11: Verteilung wichtiger Aluminiumspezies [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] in Gegenwart von verschiedenen Carbonsäuren (0.01 molar).  $\text{Al}_{\text{total}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlSO}_4^+] + [\text{AlL}^{2+}]$ . Weitere Daten in Tab. A-1 im Anhang.

Carbonsäure	pH	$\text{Al}_{\text{total}}$	$\text{SO}_4$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlSO}_4^+$	Organische Komplexierung (z.B. $\text{AlL}^{2+}$ )
Essigsäure	2.5	390	208	218	152	$\approx 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ in Form von Al-Acetat-Komplexen
Oxalsäure	2.0	390	-- *	n.n.	n.n.	gesamtes Al in Lösung als Al-Oxalat-Komplexe
Weinsäure	2.5	390	-- *	304	n.n.	$\approx 86 \mu\text{mol L}^{-1}$ in Form von Al-Tartrat-Komplexen
Zitronensäure	2.4	390	-- *	n.n.	n.n.	gesamtes Al in Lösung als Al-Citrat-Komplexe

n.n.: nicht nachweisbar -- \* kein Zusatz von Schwefelsäure für pH-Einstellung

In essigsäuren Lösungen ist bei pH 2.5 nur ein relativ kleiner Anteil der gelösten Al-Ionen in Form von Al-Essigsäure-Komplexen gebunden. Essigsäure liegt bei diesen pH-Bedingungen fast ausschließlich in undissoziierter Form vor. KUBICKI et al. (1996) sprechen von hydratisierten monodentaten Al-Acetat-Komplexen. Sie werden als nicht sehr stabil eingestuft. Bei den Auflösungsprozessen können in Lösung gegangene  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen also kaum durch Komplexierung in Lösung gehalten werden. Sie werden wieder an der Festkörperoberfläche fixiert.

In Oxalat-Lösung ist dagegen praktisch das gesamte gelöste  $\text{Al}^{3+}$  in Form organischer Komplexe gebunden. Das Hydrogenoxalat-Anion ist die vorherrschende Spezies unter den pH-Bedingungen. Die Auflösung erfolgt unter diesen Bedingungen kongruent (Tab. 5-10b). Auch bei der Zitronensäure wird praktisch das gesamte gelöste Al komplexiert, wohl in Form des  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ - Dihydrogencitrat. Annähernd kongruente Auflösung ist die Folge. Die Komplexierung des gelösten Al durch Weinsäure ist erheblich eingeschränkt, deshalb wird ein höheres Si/Al-Molverhältnis in der Lösung ermittelt. Es finden also sekundäre Reaktionen in Form von Al-Fixierung am Festkörper statt.

STUMM und FURRER (1987) stufen die Carbonsäuren auf Grund der Stabilität ihrer Komplexe wie folgt ein:

Zitronensäure (hohe Stabilität) > Oxalsäure >> Essigsäure (geringe Stabilität)

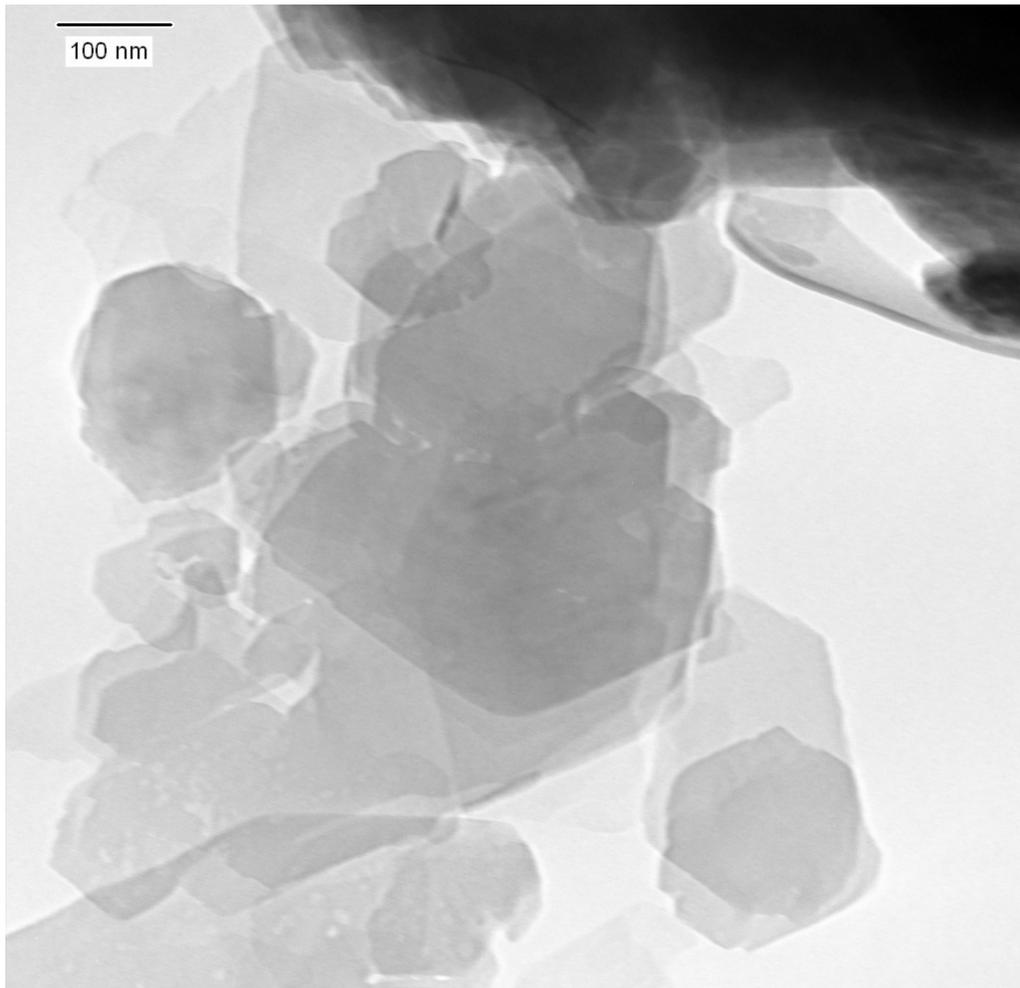
Die Stabilitätskonstanten der Al-Komplexe mit den oben angegebenen Säuren (s. Tab. 4-2) zeigen den gleichen Trend (VANCE et al. 1996).

Die bei den Auflösungsversuchen ermittelten Auflösungsrate  $R_{\text{Si}}$  zeigen folgende Abfolge. (Es ist zu berücksichtigen, dass der Versuch mit Oxalsäure bei pH 1.56 erfolgte.)

Oxalsäure	>	Weinsäure	≈	Zitronensäure	>	Essigsäure
$10^{-6.36}$	>	$10^{-6.71}$	≈	$10^{-6.75}$	>	$10^{-6.84} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Die Größenordnung der  $R_{\text{Si}}$ -Werte ist vergleichbar mit den entsprechenden Auflösungsrate der analogen Versuche mit Aminosäuren (Tab. 5-6b).

Die TEM-Aufnahme in Abb. 5-5 eines mit 0.01 molarer Oxalsäure vier Wochen lang behandelten Kaolinit zeigt auch an den Kristallrändern keine signifikanten Auflösungserscheinungen.



*Abb. 5-5: TEM-Aufnahme von Kaolinit. Reaktion mit 0.01 molarer Oxalsäure-Lösung. Versuchsdauer: 4 Wochen.*

In den Tab. 5-12a und b sind die Versuchsergebnisse mit Montmorillonit zusammengestellt. In Analogie zu den Kaolinitversuchen adsorbiert auch Montmorillonit Carbonsäuren in unterschiedlichen Mengen in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Struktur (Abb. A-2 im Anhang) und dem Dissoziationsgrad bei pH 2.5. Die adsorbierte Menge nimmt von Oxalsäure über Zitronensäure bis hin zur Weinsäure zu.

Tab. 5-12a: Wechselwirkungen zwischen Carbonsäuren (0.01 molar) und Montmorillonit (150 mg / 100 mL). Versuchsdauer: 4 Wochen. Weitere Daten in Tab. A-2 im Anhang.

Carbonsäure	pH	sorbiert mol-%	sorbiert [ $\mu\text{mol g}^{-1}$ Ton]	noch in Lösung [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	d(001) Å
Essigsäure	2.5	n.b.	n.b.	n.b.	12.5-12.7
Oxalsäure	2.5	0.85	57	9915	n.b.
Weinsäure	2.5	40.1	2670	5990	12.4-12.8
Zitronensäure	2.5	12.2	816	8776	12.5

n.b.: nicht bestimmt

Die Carbonsäuren werden teilweise im Zwischenschichtraum eingelagert. Dies führt zu einer geringfügigen Aufweitung der Basisabstände d(001) von 12.2 Å auf Werte bis zu 12.8 Å (Tab. 5-12a). Vergleichbar zu den Mechanismen beim Kaolinit kommt es zu Fixierungen von Carbonsäuren oder den entsprechenden Anionen. Auch die zugehörigen IR-Spektren dokumentieren den Sorptionsprozess. Als Beispiel sind in Abb. 5-6 die IR-Spektren von Montmorillonit nach der Behandlung mit Weinsäure und Essigsäure dargestellt.

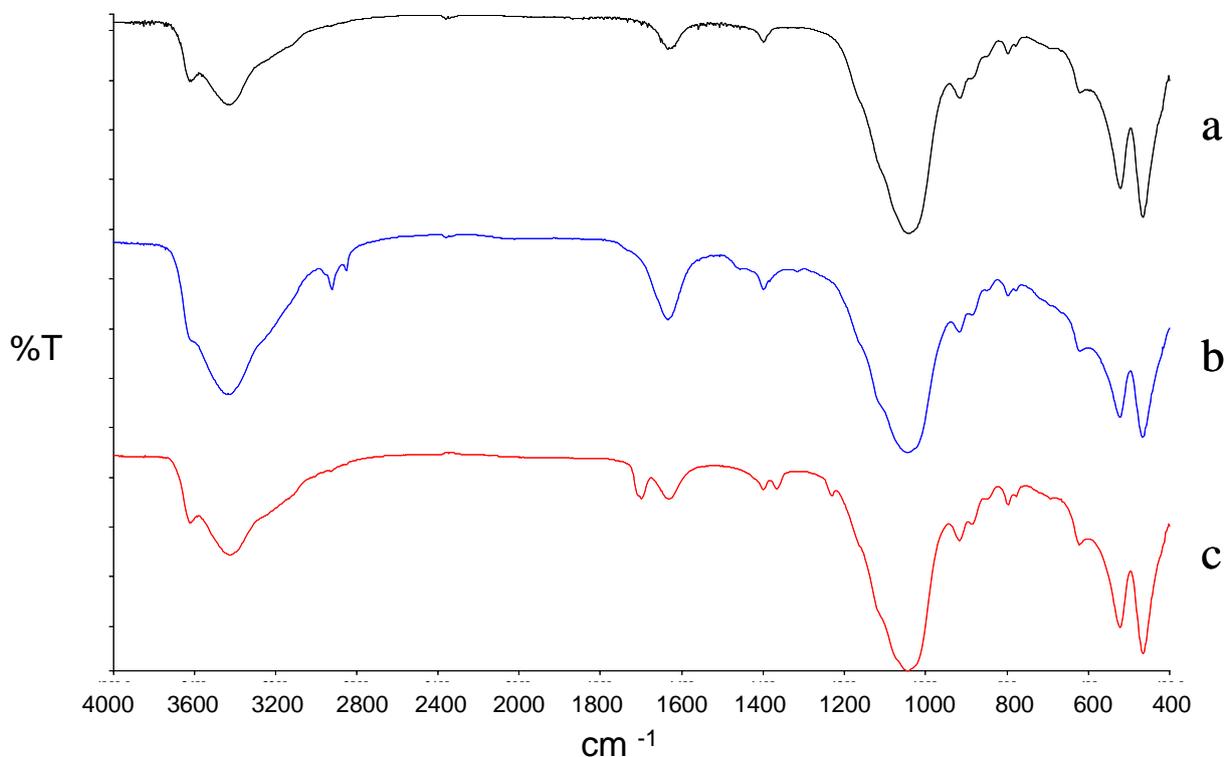


Abb. 5-6: IR-Spektren von (a) Montmorillonit, (b) Montmorillonit nach Weinsäure-Behandlung (0.01 molar) und (c) Montmorillonit nach Essigsäure-Behandlung (0.1 molar). Versuchszeiträume: 4 Wochen (b) und 4 Tage (c).

In Tab. 5-13 ist die Auswertung einiger Spektren zusammengestellt.

*Tab. 5-13: Charakteristische IR-Banden von Montmorillonit, der mit verschiedenen Carbonsäuren (0.1 molar) behandelt wurde (VAN DER MAREL und BEUTELSBACHER 1976, BRIGATTI et al. 1999).*

Carbonsäure	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Molekülgruppe
Essigsäure	2834-2914	CH <sub>2</sub> -Valenzschwingung
	1710-1727	COOH-Valenzschwingung
	1360-1375	CH <sub>2</sub>
	1248	CO
Oxalsäure	2840-2940	CH <sub>2</sub> -Valenzschwingung
	1705	COOH-Valenzschwingung
	1328-1370	CH <sub>2</sub>
Weinsäure	2847-2937	CH <sub>2</sub> -Valenzschwingung
	1689	COOH-Valenzschwingung
	1454-1470	CH <sub>2</sub>
	1320-1357	CH <sub>2</sub>

Die chemischen Daten bei den Auflösungsversuchen (Tab. 5-12b) weisen einen ähnlichen Trend auf wie bei den Versuchen mit Kaolinit, also starke Beeinflussung durch die Komplexierungseigenschaften der eingesetzten Carbonsäuren. Die etwas unterschiedlichen pH-Werte in den Lösungen sind von untergeordneter Bedeutung. Im Fall der Oxalsäure liegen bei pH 1.27 nur 50 % als Hydrogenoxalat vor.

*Tab. 5-12b: Wechselwirkungen zwischen Carbonsäuren (0.1 molar) und Montmorillonit (75 mg / 50 mL). Versuchsdauer: 4 Tage. Weitere Daten in Tab. A-3 im Anhang.*

Carbonsäure	pH	Si [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al [μmol L <sup>-1</sup> ]	Si/Al	log R <sub>Si</sub> [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Essigsäure	2.33	252	16.1	16	- 5.76
Oxalsäure	1.27	356	191	1.9	- 5.61
Weinsäure	2.22	261	53.1	4.9	- 5.74
Zitronensäure	2.19	230	72.1	3.2	- 5.80

Bei der Auflösung von Montmorillonit in Oxalsäure beobachtet man wieder ein Si/Al-Molverhältnis, das nicht exakt dem Molverhältnis im Festkörper entspricht. Wie schon in Abschnitt 5.1.1 erörtert, ist dies wohl auf simultane Auflösung von Spuren amorpher Festphasen in der Initialphase zurückzuführen. Diese Reaktion läuft neben der kongruenten Auflösung des Montmorillonits ab. Oxalsäure zeichnet sich ja bei diesen pH-Bedingungen durch starke Komplexierung der in Lösung befindlichen Al<sup>3+</sup>-Ionen aus und unterbindet damit Sorptionsprozesse (Tab. 5-11). Der Auflösungsprozess mit Zitronensäure ist auch als kongruent einzustufen mit nur geringer Sorption. Die Komplexierungseigenschaften der

Zitronensäure sind ähnlich gut wie die der Oxalsäure. Bei dem Versuch mit Weinsäure kommt es in erheblichen Maß zu simultanen Nebenreaktionen. In Lösung gegangene  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen werden teilweise durch Sorption am Montmorillonit fixiert. Die simultane  $\text{Al}^{3+}$ -Sorption tritt noch verstärkter bei den Versuchen mit Essigsäure auf. Hier ergeben sich Si/Al-Verhältnisse in der Lösung von 16. Bei pH 2.5 kommt Essigsäure nur in undissoziierter Form vor und bildet relativ instabile monodentate Al-Essigsäure-Komplexe von geringer Komplexierungsfähigkeit.

Die ermittelten Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{\text{Si}}$  liegen trotz unterschiedlicher pH-Bedingungen in einem engen Bereich von  $10^{-5.61}$  bis  $10^{-5.80} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (Tab. 5-12b). Bei den Versuchen mit Aminosäuren sind die  $R_{\text{Si}}$ -Werte geringfügig kleiner ( $10^{-5.77}$  bis  $10^{-5.99} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , Tab. 5-8b).

### 5.1.5 Harnstoff

Die Ergebnisse der Reaktionen zwischen Harnstoff und Kaolinit bzw. Montmorillonit sind in Tab. 5-14 zusammengefasst. Die Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung zeigen, dass es bei der Auflösung der beiden Tonminerale zu simultan erfolgender Sorption in Lösung gegangener Al-Ionen kommt, die den kongruenten Auflösungsprozess überdeckt.

Tab. 5-14: Wechselwirkungen zwischen Harnstoff (0.1 molar) und Kaolinit (400 mg / 100 mL) bzw. Montmorillonit (75 mg / 50 mL). Versuchsdauer: 4 Tage; pH 2.5. Weitere Daten in Tab. A-3 im Anhang.

Mineral	Si [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Si/Al	$\log(R_{\text{Si}})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]
Kaolinit	40.5	1.85	21.9	-6.97
Montmorillonit	186	11.5	16.2	-5.89

Dies ist auf weitgehend fehlende Komplexierung der gelösten Al-Ionen durch Harnstoff zurückzuführen (Tab. 5-15). In Lösung dominieren die Ionen  $\text{Al}^{3+}$  ( $236 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) und die  $\text{AlSO}_4^+$ -Komplexe ( $152 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Tab. 5-15: Verteilung wichtiger Aluminiumspezies [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] in Gegenwart von Harnstoff (0.01 molar) bei pH 2.5 (weitere Daten in Tab. A-1 im Anhang).

Total Al	$\text{SO}_4^*$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al(OH)}^{2+}$	$\text{AlSO}_4^+$	$\text{Al(SO}_4)_2^-$
390	208	236	0.2	152	0.38

\* Zusatz von Schwefelsäure für pH-Einstellung

Das IR-Spektrum (Abb. 5-7) zeigt die Fixierung von Harnstoff an Montmorillonit an. Die Absorptionsbande bei  $1702\text{ cm}^{-1}$  ist nach MORTLAND (1966) der CN-Valenzschwingung zuzuordnen. Die Bande bei  $1234\text{ cm}^{-1}$  stammt von Schwingungen von CO-Gruppen (VAN DER MAREL und BEUTELSPACHER 1976). MORTLAND (1966) schreibt die Bande bei  $1362\text{ cm}^{-1}$  OH-Deformationsschwingungen zu, die von protonierten Carbonylgruppen stammen sollen. Da jedoch bei pH 2.5 Harnstoff als Molekül und nicht in kationischer Form vorliegt (Abb. 4-3b), muss diese Bande anderen Schwingungsvorgängen zugeschrieben werden.

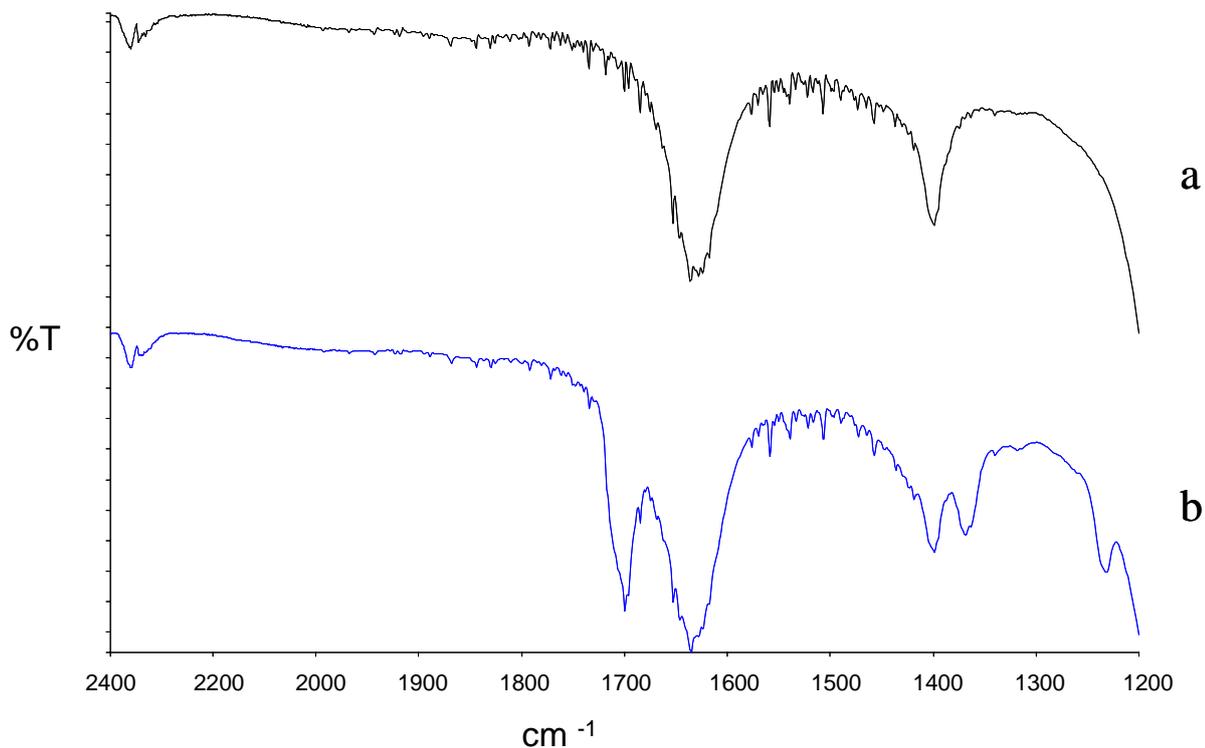


Abb. 5-7: IR-Spektren von (a) Montmorillonit und (b) Montmorillonit nach Harnstoff-Behandlung (0.1 molar). Versuchszeitraum: 4 Tage.

Die Anlagerung des Harnstoffs an die Tonmineraloberflächen erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen des Harnstoffs und den Sauerstoffatomen an der Festkörperoberfläche ( $\text{NH}\cdots\text{O}-\text{Al}<$ ) und/oder zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe und Hydroxylgruppen an der Mineraloberfläche ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}-\text{Al}<$ ) (MORTLAND 1966). LIBOR et al. (1971) konnten bei ihren Untersuchungen nachweisen, dass die Interaktion zwischen Harnstoff und Montmorillonit zu einer Aufweitung des d(001)-Reflexes auf  $18.2\text{ \AA}$  führten, was auf eine Doppellage von Harnstoff im Zwischenschichtraum hinweist. Da es sich bei Harnstoff um ein organisches Molekül mit hohem Dipolmoment handelt, kann er an die Stelle von Wassermolekülen in den Hydrathüllen

der austauschbaren Kationen im Zwischenschichtraum der Montmorillonite treten und so eine Ion-Dipol-Bindung (oft über O-Brücken) eingehen (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL 1998).

### 5.1.6 Zusammenfassende Diskussion der Batchexperimente

Die Wechselwirkungen zwischen den in dieser Arbeit verwendeten gelösten Substanzen und den Tonmineralen Kaolinit und Montmorillonit bewirken spezifische Auflösungsverhalten der Festkörper, die durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen erklärt werden können (HILLEBRECHT et al. 2001a). Die Prozesse reichen im sauren pH-Bereich von Kationenaustausch, der auf der permanenten negativen Ladung des Festkörpers beruht und zur Bildung von outer-sphere Komplexen führt, bis hin zum Ligandenaustausch unter der Bildung von inner-sphere-Oberflächenkomplexen. Protonierung bestimmter organischer funktioneller Gruppen wie z.B. der Amino-Gruppe  $-NH_2$  in den Aminosäuren spielen bei den Prozessen genauso eine Rolle wie die Protonierung der OH-Gruppen auf den Tonmineraloberflächen, an den Kantenflächen oder der Gibbsitoberfläche (beim Kaolinit).

Die ermittelten Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  repräsentieren grundsätzlich die Summe der einzelnen individuellen Prozesse (DREVER und VANCE 1994). Bei den Auflösungsprozessen erfolgt schließlich die Abgabe von  $Al^{3+}$  und  $H_4SiO_4$  in die Lösung gleichzeitig (GANOR et al. 1995) und erst nach diesem Prozess setzen Sekundärreaktionen ein. Die sich bei den Batchversuchen in der Lösung akkumulierenden Si-Konzentrationen spiegeln den Auflösungsprozess deshalb wider, weil  $H_4SiO_4$  sich nicht an Sekundärreaktionen beteiligt. Die  $Al^{3+}$ -Nebenreaktionen in der Lösung werden dagegen stark beeinflusst durch simultan ablaufende Nebenreaktionen, vor allem durch Sorptionseffekte gelöster  $Al^{3+}$ -Ionen an die Tonmineraloberfläche.

Protonen- und ligandengesteuerte Auflösungsprozesse können simultan auftreten (siehe auch STUMM 1992). Ferner ist mit kontinuierlichen Übergängen von outer-sphere zu inner-sphere Komplexen zu rechnen.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten in den hier durchgeführten Versuchen zeigen keine sehr großen Unterschiede in dem kurzen Zeitraum von vier Tagen zwischen den Versuchen mit Aminosäuren bzw. mit Carbonsäuren. Ein signifikanter Unterschied in Bezug auf die Auflösungsraten ergibt sich jedoch im Vergleich mit den Versuchen in Phosphat- und Sulfatlösungen (Tab. 5-16 und Abb. 5-8).

Tab. 5-16: Auflösungsraten von Kaolinit und Montmorillonit aus den Batchversuchen in Lösungen mit den verschiedenen gelösten Reagentien. Angaben in  $\log(R_{Si})$  [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]. Versuchsdauer: 4 Tage. Konz.  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Reagenz	Kaolinit	Montmorillonit
Sulfat	- 7.15	- 5.94
Harnstoff	- 6.97	- 5.89
Aminosäuren	- 6.75 bis - 6.89	- 5.77 bis - 5.99
Carbonsäuren	- 6.36 bis - 6.84	- 5.61 bis - 5.80
Phosphat	- 6.27	- 5.55

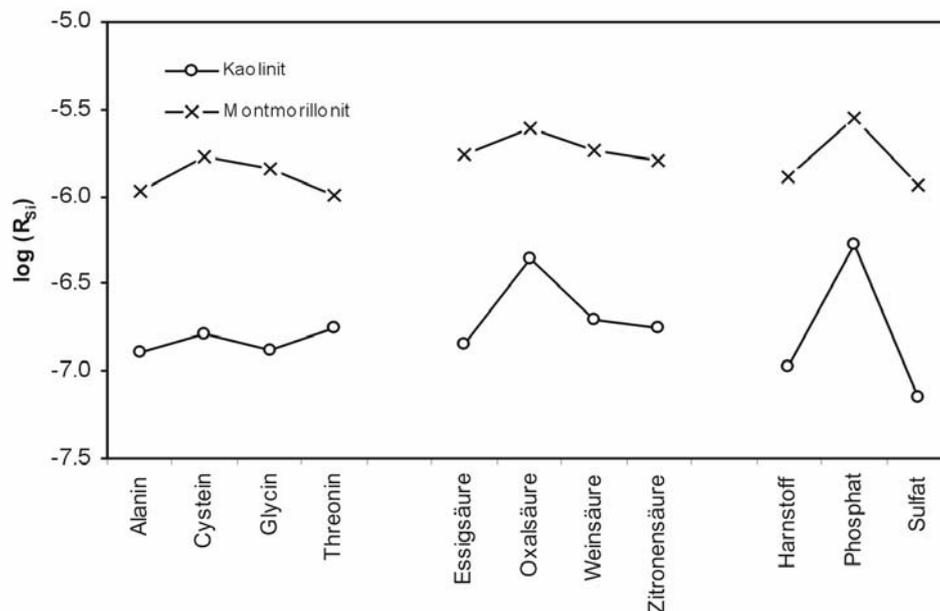


Abb. 5-8: Darstellung der  $\log(R_{Si})$ -Werte [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] der Batchversuche mit Kaolinit und Montmorillonit mit jeweils  $0.1$  molaren Lösungen der verschiedenen Substanzen.

Die höheren Raten bei den Versuchen mit Montmorillonit ergeben sich überwiegend durch die höheren Anteile aktiver spezifischer Oberflächen beim Montmorillonit gegenüber dem Kaolinit (Tab. 5-17).

Tab. 5-17: „Aktive“ Oberflächen bei Kaolinit und Montmorillonit berechnet nach Angaben von SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1998), SUTHEIMER et al. (1999), BICKMORE et al. (2002), SPARKS (2003).

Mineral	Gesamtoberfläche	Seitenfläche	„Gibbsit“	„aktive“ Oberflächen
400 mg Kaolinit	$\approx 8 \text{ m}^2$	$\approx 2 \text{ m}^2$	$\approx 3 \text{ m}^2$	$\approx 5 \text{ m}^2$
150 mg Montmorillonit	$\approx 110 \text{ m}^2$	$\approx 27.5 \text{ m}^2$	---	$\approx 27.5 \text{ m}^2$

## 5.2 Langzeitexperimente zur Auflösungskinetik des Kaolinit

Zur Ermittlung der Auflösungsraten des Kaolinit wurde eine Reihe von Langzeitexperimenten im offenen und im geschlossenen System durchgeführt. Die Batchversuche umfassten einen Reaktionszeitraum von etwa 160 Tagen. Bei den Durchflussversuchen stellte sich ein stationärer Zustand („steady state“) zumeist nach etwa 60 bis 70 Tagen ein.

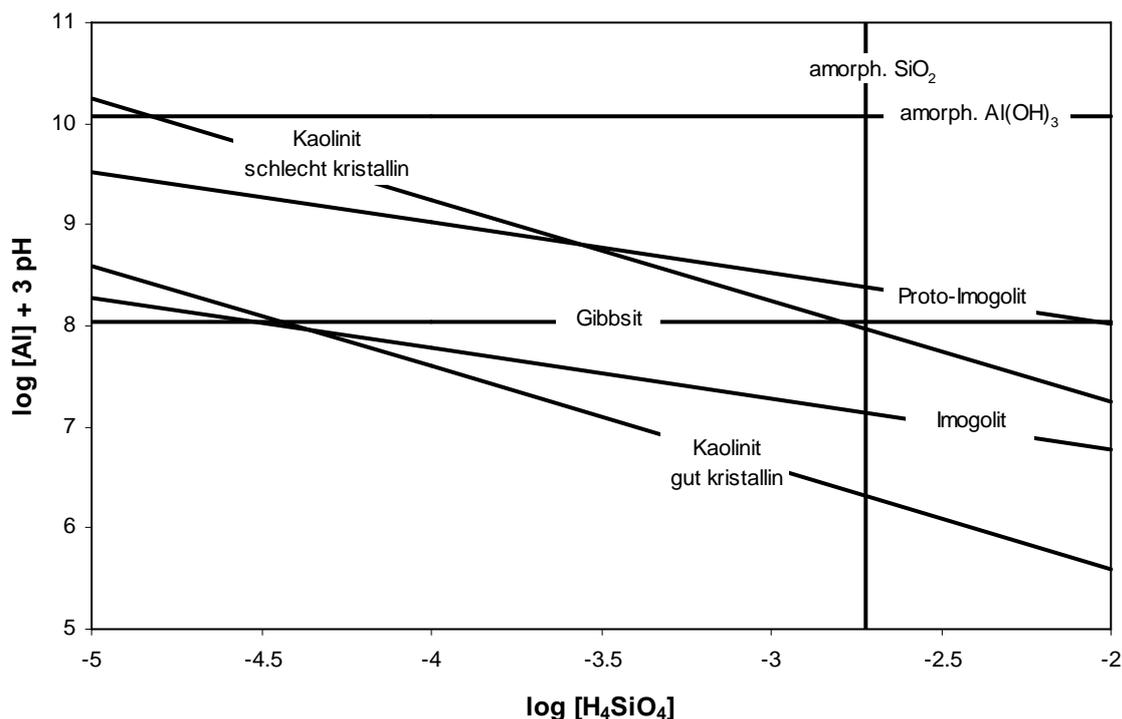


Abb. 5-9: Stabilitätsbereiche auf Basis der Aktivitäten einiger primärer und sekundärer Minerale für 25 °C.

Daten aus SINGH (1974): Gibbsit; FARMER et al. (1979): Imogolit; RIMSTIDT und BARNES (1980): amorphe Kieselsäure; LUMSDON und FARMER (1995): Proto-Imogolit; STUMM und MORGAN (1996): amorphes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; SPOSITO (1998): Kaolinit.

In geeigneten Abbildungen werden die Veränderungen der Lösungszusammensetzung im Verlauf der Auflösungsprozesse in Bezug auf die Löslichkeiten von Festkörpern dargestellt. Die Konzentrationen der gelösten Komponenten können in Bezug auf die Gleichgewichtskonzentrationen mit Kaolinit, Gibbsit, amorphes Al-Hydroxid, Imogolit, Proto-Imogolit und amorphe Kieselsäure für variable pH Werte gemäß der Abb. 5-9 dargestellt werden. Demgegenüber sind in der Abb. 5-10 die Löslichkeiten von Kaolinit (gut und schlecht kristallin), Gibbsit, Imogolit, Quarz und amorphe Kieselsäure für pH 2.5 aufgetragen. In den folgenden Abschnitten wurde die Darstellung von  $\log [\text{Al}]$  gegen  $\log$

[H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>] gewählt (Abb. 5-10), weil sowohl die Batch- als auch die Durchflussversuche überwiegend bei pH 2.5 durchgeführt wurden und die Entwicklung der Totalkonzentrationen auf diese Weise besser verfolgt werden kann.

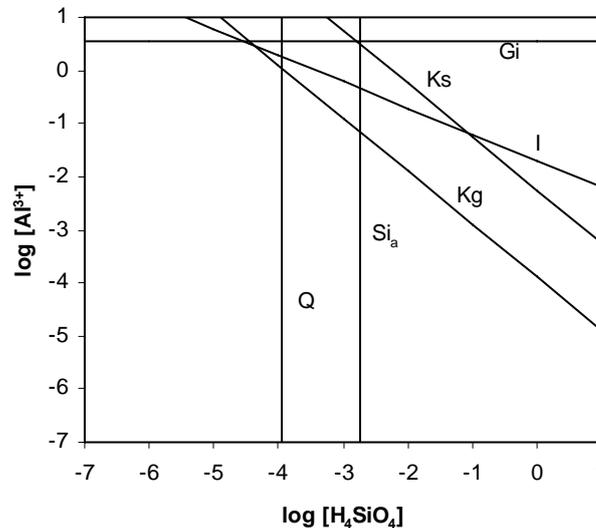


Abb. 5-10: Stabilitätsbereiche auf Basis der Aktivitäten verschiedener primärer und sekundärer Minerale bei pH 2.5.

*Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogolit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite, Q: Quarz (RIMSTIDT und BARNES 1980).*

Grundsätzlich ist zu beachten, dass sich die in Abb. 5-10 angegebenen Löslichkeitsdaten auf die Aktivitäten des freien Al<sup>3+</sup> beziehen, das in Systemen mit reinem Wasser ohne komplexbildende Reagentien ermittelt wurde. Im Folgenden sind in erster Näherung die analytisch erhaltenen totalen Al-Konzentrationen der Versuche aufgetragen. In Anwesenheit von bestimmten gelösten Substanzen können sich neben den Al-Aquo-Komplexen aber zusätzlich gelöste Al-Komplexe bilden, die zu einer deutlichen Zunahme der Konzentration von dem total gelösten Al im Gleichgewicht mit den Festphasen führen sollten. So erhöht sich die Löslichkeit von Kaolinit bei Anwesenheit bestimmter organischer Säuren (Abschnitt 4.2.4, Abb. 4-13), während demgegenüber die Löslichkeit von amorpher Kieselsäure kaum beeinflusst wird (Tab. 4-3).

## 5.2.1 Geschlossenes System

### 5.2.1.1 Schwefelsäure

Die Auflösung von Kaolinit in schwefelsaurer Lösung wurde über einem Zeitraum von 34 Tagen bei pH 1.1 und pH 2.7 gemessen (Abb. 5-11, Tab. 5-18). Kaolinit löst sich bei pH 1

annähernd kongruent und das Si/Al-Molverhältnis liegt bei etwa 1. Auch das Gesamt-Molverhältnis  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$ , das sich jeweils vom Zeitpunkt des Beginns des Auflösungsversuchs bis zum Zeitpunkt der Probenahme ergibt, bestätigt diese Beobachtung.

Aus dem Kurvenverlauf ist erkennbar, dass sich der Auflösungsprozess nach anfänglich höherer Auflösungsgeschwindigkeit verlangsamt, um dann in einen nahezu konstant verlaufenden Auflösungsprozess überzugehen. Das Phänomen der zunächst rascheren Auflösung wird darauf zurückgeführt, dass zu Beginn des Versuchs vermehrt sehr kleine, schlecht kristalline Partikel oder amorphe Phasen aufgelöst werden.

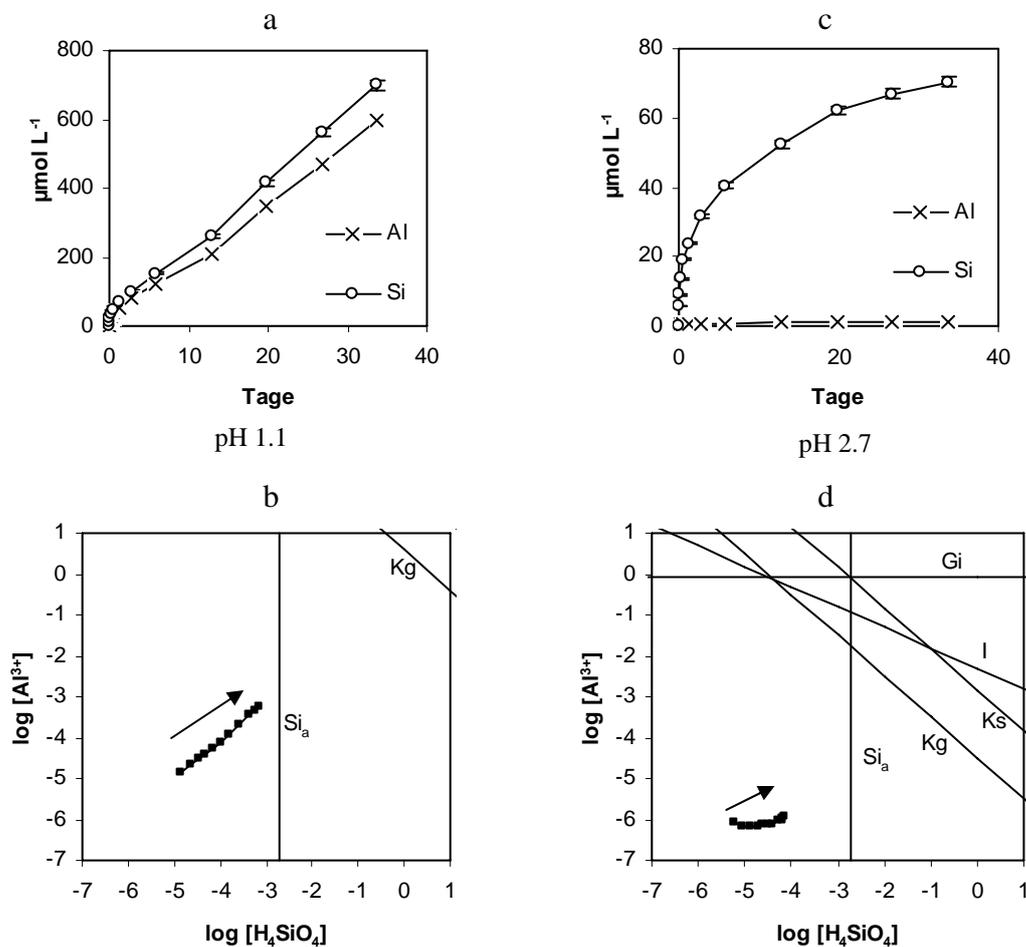


Abb. 5-11: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung in den Auflösungsversuchen (Batch) von Kaolinit mit Schwefelsäure bei pH 1.1 (a+b) und pH 2.7 (c+d). Daten aus Tab. A-4 und A-5 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogilit;  $\text{Si}_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-18: Auflösungs geschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in schwefelsauren Lösungen, Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-4 und A-5 im Anhang).

Reagenz	pH	Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.05	0 – 2.8	1.3	- 6.42	- 6.53	1.3
		2.8 – 5.8	1.3	- 6.74	- 6.84	1.3
	1.10	19.8 – 26.8	1.2	- 6.67	- 6.74	1.2
		26.8 – 33.8	1.1	- 6.69	- 6.72	1.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.7	0 – 2.8	41	- 6.93	- *	42
	2.7	26.8 – 33.8	35	- 8.28	- *	58

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption am Kaolinit.

Selbst bei pH 1 werden die Stabilitätsfelder von Kaolinit, Imogolit und Gibbsit nicht erreicht. Nur die Löslichkeit von Quarz ( $\log [H_4SiO_4] = -3.96$ ) wird überschritten. Die Si-Konzentration nimmt aber weiter kontinuierlich zu, so dass die Ausscheidung von Quarz unwahrscheinlich ist.

Die Auflösung von Kaolinit erfolgt bei pH 2.7 scheinbar inkongruent ( $Si/Al \gg 1$ ). Die Al-Konzentration bleibt über die gesamte Versuchsdauer extrem niedrig bedingt durch die Sorption von Al am Festkörper. Daher zeigt das Auflösungsverhalten einen deutlich anderen Verlauf bei pH 2.7 als bei pH 1. Die experimentellen Lösung sind alle deutlich untersättigt an amorpher Kieselsäure. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit  $R_{Si}$  im Verlauf des Versuchs könnte somit auf zunehmende Behinderung des Prozesses z.B. durch Sulfat-Ionen zurückgeführt werden, die aktive Oberflächenpositionen abblocken (siehe Abschnitt 5.1.5).

Ein Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  zeigt, dass die Auflösung bei Zunahme des pH-Wertes deutlich langsamer wird. Dies entspricht einem protonengesteuerten Auflösungsprozess. Die Beobachtungen werden von den Versuchsergebnissen von SCHLABACH (2000) bestätigt. Sie arbeitete ebenfalls mit schwefelsauren Lösungen ohne Elektrolytzusatz und der gleichen Kaolinit-Ausgangssubstanz, die auch in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde.

Aus der Abhängigkeit der Auflösungsrate  $R_{Si}$  vom pH lässt sich im sauren pH-Bereich mit Hilfe der Gleichung  $\log R_{Si} = -n \text{ pH} + \log k'_H$  (Abschnitt 4.1) die Reaktionsordnung  $n$  näherungsweise ermitteln. Abb. 5-12 zeigt die Ermittlung der Reaktionsordnung für den Auflösungsprozess von Kaolinit in schwefelsaurer Lösung im Zeitraum von 34 Tagen.

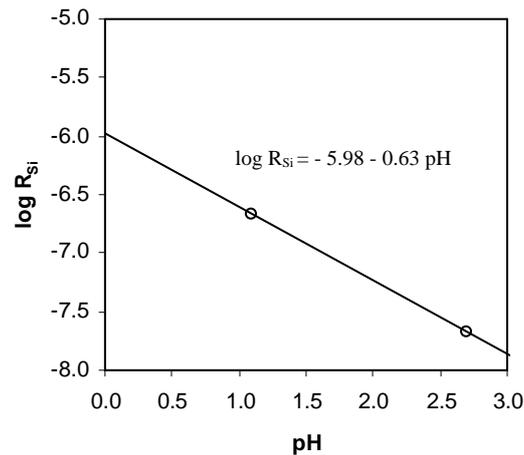


Abb. 5-12:  $\log R_{Si}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert zur Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Auflösung von Kaolinit in schwefelsaurer Lösung im Zeitraum von 34 Tagen. Daten aus Tab. A-4 und A-5 im Anhang.

Die Kenntnis der Reaktionsordnung bietet die Möglichkeit, eigene Versuchsergebnisse mit solchen aus der Literatur zu vergleichen. Tab. 5-19 zeigt einige Reaktionsordnungen protonengesteuerter Auflösungsversuche im Vergleich mit dieser Arbeit. Die Versuchsbedingungen sind sehr unterschiedlich, was u.a. die Konzentration des Festkörpers, die Ionenstärke der Lösungen und die Versuchsdauer betrifft. Dies spiegelt sich in den Werten für  $n$  wider.

Tab. 5-19: Reaktionsordnungen  $n$  für protonengesteuerte Auflösung von Kaolinit.

Versuchsbedingungen	Zeitraum	pH-Bereich	$n$	Autor
4 g Kaol. L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34 Tage	1.1 - 2.7	0.63	diese Arbeit
0.5 g Kaol. L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	600 Tage	1 - 3.6	0.35	SCHLABACH (2000)
1.5 g Kaol. L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	540 Tage	1 - 2	0.61	SCHLABACH (2000)
2 g Kaol. L <sup>-1</sup> HCl *	420 Tage	1 - 3	0.42	HUERTAS et al. (1999)
5 g Kaol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> **	12.5 Tage	3 - 4	0.22	WIELAND und STUMM (1992)
2 g Kaol. L <sup>-1</sup> HCl ***	19 Tage	1 - 2	0.31	CARROLL und WALTHER (1990)

\*  $I = 1 \text{ Mol NaCl}$

\*\*  $I = 0.1 \text{ Mol NaNO}_3$

\*\*\*  $I = 0.05 \text{ Mol KCl}$

### 5.2.1.2 Phosphat

Der Reaktionsverlauf des Auflösungsprozesses von Kaolinit in 0.01 molarer Na-Dihydrogenphosphatlösung bei pH 2.5 ist in Abb. 5-13 dargestellt. Die

Auflösungsgeschwindigkeit ist in der initialen Phase relativ hoch und nimmt anschließend stetig ab (Tab. 5-20).

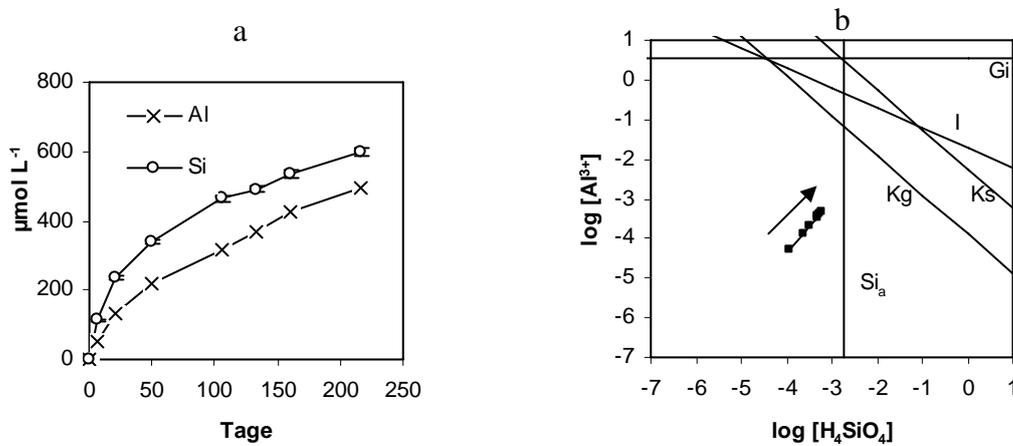


Abb. 5-13: Konzentrationsentwicklung von Al und Si im Auflösungsversuch (Batch) von Kaolinit mit 0.01 molarer Lösung von Na-Dihydrogenphosphat bei pH 2.5 (a) und Änderung der Lösungszusammensetzung im Verlauf des Versuchs (b). Daten aus Tab. A-6 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogilit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-20: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Natriumdihydrogenphosphat, Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-6 im Anhang).

Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log (R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log (R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
0-21	1.8	- 6.93	- *	1.8
21-49	1.2	- 7.40	- 7.50	1.6
49-105	1.2	- 7.64	- 7.73	1.5
161-217	0.9	- 7.94	- 7.89	1.2

\* kein Wert, da simultane Al-Sorption am Kaolinit

Der Auflösungsprozess ist in Anwesenheit von Phosphat nicht ausschließlich protonengesteuert. Die zugesetzten Phosphat-Ionen initiieren im sauren pH-Bereich ligandenkontrollierte Auflösung (Abschnitt 5.1.4). Beide Reaktionsmechanismen laufen parallel und unabhängig voneinander ab (Abschnitt 5.1.6).

Darüber hinaus wird der Reaktionsablauf durch die Komplexbildungseigenschaften der Phosphat-Ionen in der Lösung beeinflusst (Tab. 5-5). Nur in der initialen Phase kommt es zu Sorptionseffekten, im weiteren Verlauf werden gelöste Al-Ionen in Form von Aluminium-Phosphat-Komplexen in Lösung gehalten (siehe Tab. 5-21).

Tab. 5-21: Sorption in Lösung gegangener  $Al^{3+}$ -Ionen im Verlauf des Auflösungsprozesses von Kaolinit in 0.01 molarer Na-Dihydrogenphosphatlösung.

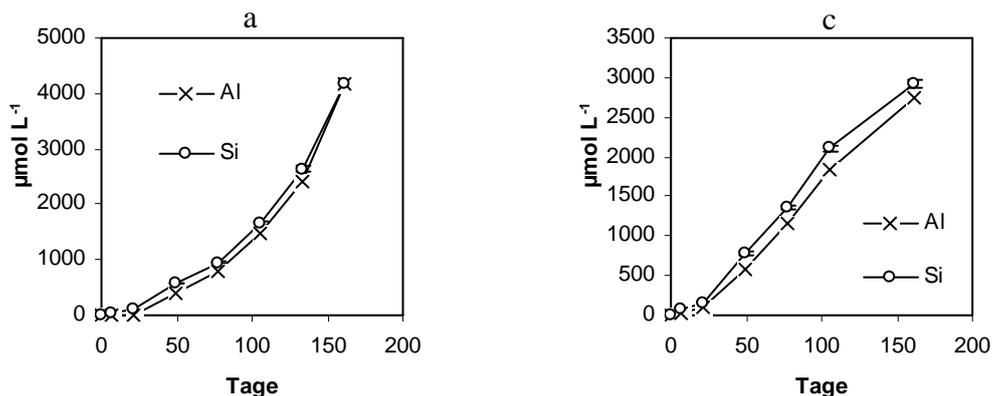
Zeitraum (Tage)	Si <sub>gel</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al <sub>theor</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al <sub>gel</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al <sub>sorb</sub> [ $\mu\text{mol / 4 g}$ ]	Al <sub>sorb</sub> [ $\mu\text{mol g}^{-1} \text{Ton}$ ]
0-7	114	114	50	64	16
21-49	106	106	85	21	5
161-217	62	62	69*	-	-

gel: gelöst; theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung; sorb: sorbiert

\* event. etwas  $Al^{3+}$  wieder desorbiert

### 5.2.1.3 Aminosäuren

In Abb. 5-14 ist die Konzentrationsentwicklung von Al und Si bei den Versuchen mit Alanin und Cystein dargestellt. Nach anfänglich langsamerem Auflösungsprozess nimmt beim Alanin-Versuch die Auflösungsgeschwindigkeit stetig zu (Tab. 5-22). Gegen Versuchsende überschreiten bei beiden Versuchen die Kieselsäurekonzentrationen die Löslichkeit amorpher Kieselsäure. Im Fall des Alanins liegt die Endkonzentration bei  $10^{-2.38}$  mol Si  $L^{-1}$  (Tab. 4-3). Beim Cystein liegt der Endwert bei  $10^{-2.52}$  mol Si  $L^{-1}$ . Eine Abscheidung von amorpher Kieselsäure ist jedoch auf Grund des weiteren kontinuierlichen Anstiegs der Si-Konzentrationen nicht zu erkennen.



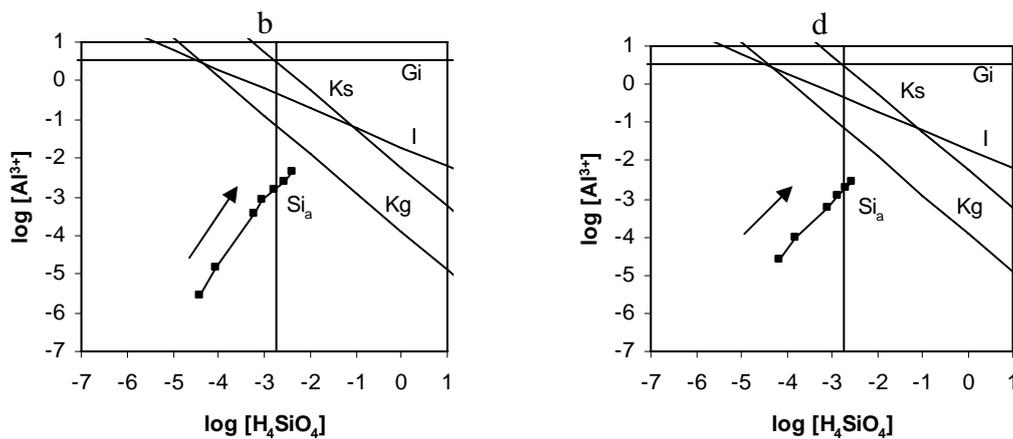


Abb. 5-14: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung bei pH 2.5 in den Auflösungsversuchen (Batch) von Kaolinit mit 0.01 molarer Lösung von Alanin (a+b) und Cystein (c+d). Daten aus Tab. A-7 und A-8 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogolit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-22: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Alanin und Cystein (pH 2.5), Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-7 und A-8 im Anhang).

Reagenz	Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log (R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log (R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
Alanin	0-21	6.2	- 7.34	- *	6.2
	21-77	1.1	- 6.80	- 6.83	1.2
	105-133	1.0	- 6.43	- 6.45	1.1
	133-161	0.9	- 6.24	- 6.19	1.0
Cystein	0-21	1.8	- 7.09	- 7.34	1.8
	21-77	1.1	- 6.65	- 6.71	1.2
	77-105	1.1	- 6.55	- 6.58	1.1
	105-161	0.9	- 6.82	- 6.78	1.1

\* kein Wert, da simultane Al-Sorption an Kaolinit

In Abb. 5-15 sind die Konzentrationsentwicklung von Al und Si sowie die Änderungen der Lösungszusammensetzung in den Versuchen mit Glycin und Threonin dargestellt. Bei diesen beiden Aminosäuren kommt es zunächst zu einem beschleunigten Auflösungsprozess, der sich aber bereits nach ca. 50 Tagen verlangsamt (Tab. 5-23). Die Al- und Si-Konzentrationen bleiben im gesamten Versuchsablauf im stark untersättigten Bereich in Bezug auf die in Abb. 5-15b und d dargestellten Festphasen.

Die Entwicklung der Si/Al-Molverhältnisse (Tab. 5-23) lassen sowohl bei dem Glycin- als auch bei dem Threoninversuch erkennen, dass der Auflösungsprozess nach anfänglich simultan auftretenden signifikanten Sorptionseffekten bereits im Zeitraum 49-133 Tage in kongruente Auflösung ohne Nebenreaktion übergeht. Zusätzlich sind in Tab. 5-23 die Gesamt-Molverhältnisse  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$  angegeben, die als Pauschalwerte ebenfalls diesen Trend widerspiegeln.

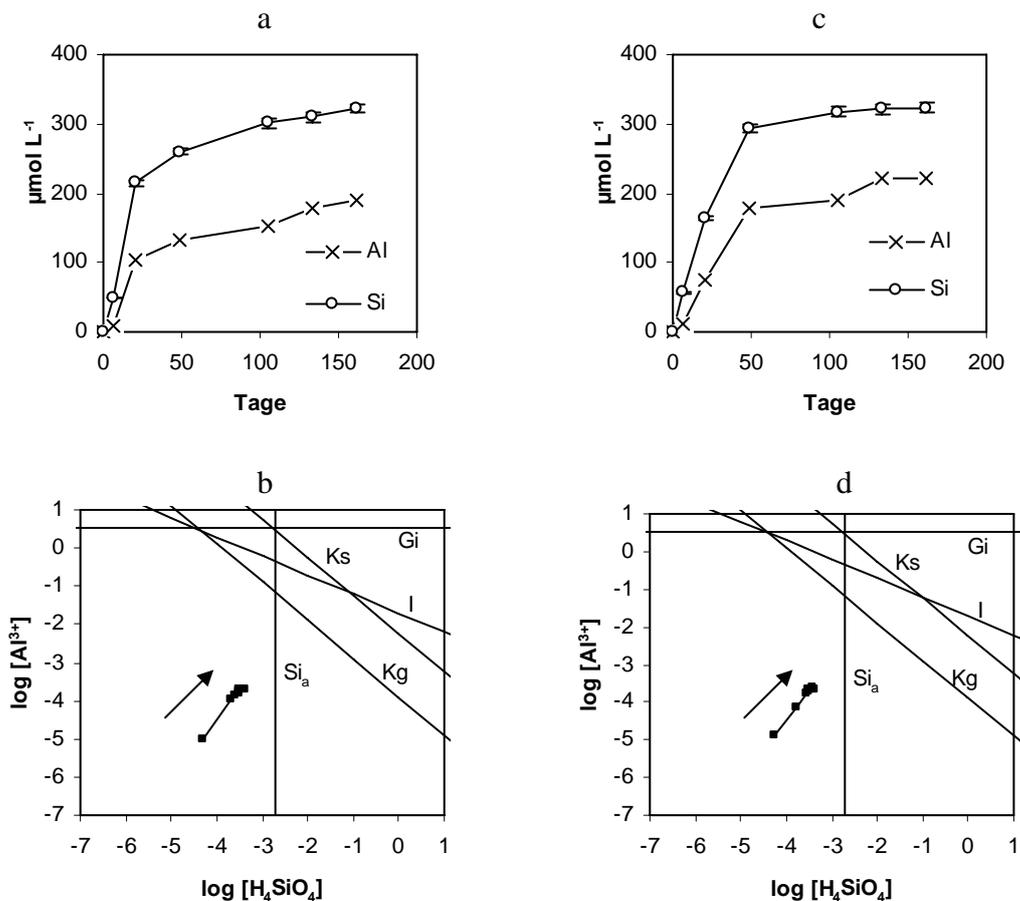


Abb. 5-15: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung bei pH 2.5 in den Auflösungsversuchen (Batch) von Kaolinit mit 0.01 molarer Lösung von Glycin (a+b) und Threonin (c+d). Daten aus Tab. A-9 und A-10 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogilit;  $\text{Si}_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-23: Auflösungsraten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Glycin und Threonin (pH 2.5), Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-9 und A-10 im Anhang).

Reagenz	Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
Glycin	0-21	2.1	- 6.97	- *	2.1
	21-49	1.7	- 7.77	- *	2.0
	49-133	1.1	- 8.21	- 8.25	1.6
	133-161	1.2	- 8.35	- 8.43	1.7
Threonin	0-21	2.2	- 7.09	- *	2.2
	21-49	1.2	- 7.32	- 7.41	1.6
	49-133	(0.7)	- 8.44	- 8.28	1.4
	133-161	1.0	- 9.13	- 9.13	1.5

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption an Kaolinit

Die Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Aminosäuren und Kaolinit zeigen, dass die Aminosäuren in unterschiedlichen Mengen, hauptsächlich als Zwitterionen, an die Oberfläche des Kaolinit adsorptiv gebunden werden können (Tab. 5-6a). Simultan dazu findet die Auflösung statt. Die Auflösungsraten  $R_{Si}$  in 0.1 molaren Lösungen (pH 2.5) lagen nach einer Versuchsdauer von vier Tagen in einem engen Wertebereich von  $1.3$  bis  $1.8 \cdot 10^{-7}$  mol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> (Tab. 5-1b). Diese Ergebnisse sind in Tab. 5-24 und Abb. 5-16 im Vergleich zu den Auflösungsdaten bei den Experimenten mit 0.01 molaren Aminosäuren dargestellt.

Tab. 5-24: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  von Auflösungsexperimenten mit Kaolinit in Aminosäurelösungen bei pH 2.5 in den jeweiligen Zeiträumen (Batchversuche).

Reagenz	Konzentration [mol]	Zeitraum (Tage)	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Alanin	0.1	0-4	- 6.89
	0.01	0-7	- 7.24
		133-161	- 6.24
Cystein	0.1	0-4	- 6.79
	0.01	0-7	- 7.00
		105-161	- 6.82
Glycin	0.1	0-4	- 6.88
	0.01	0-7	- 7.14
		133-161	- 8.35
Threonin	0.1	0-4	- 6.75
	0.01	0-7	- 7.08
		133-161	- 9.13

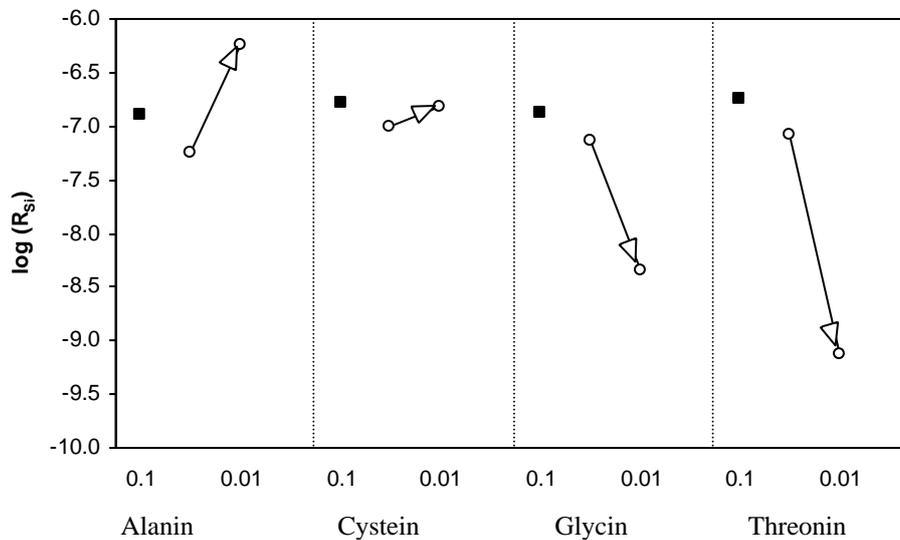


Abb. 5-16: Auflösungsgeschwindigkeiten  $\log R_{Si}$  [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] von Batchexperimenten mit Kaolinit und Aminosäuren unterschiedlicher Molarität und Versuchszeit bei pH 2.5.

■  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Versuchsdauer: 4 Tage.

○→○  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ; Änderung von  $R_{Si}$  von Versuchsbeginn (0-7 Tage) bis Versuchsende (133-161 Tage).

Es zeigt sich deutlich, dass die Auflösungsrate bei den Experimenten mit 0.01 molaren Aminosäurelösungen in der Anfangsphase des Auflösungsprozesses (0-7 Tage) stets niedriger liegen als bei den Versuchen mit 0.1 molaren Lösungen. Erhöhte Konzentration von Aminosäuren in Lösung resultiert zu Versuchsbeginn in einer höheren Auflösungsrate. Bei Glycin und Threonin nehmen die Auflösungsrate im Verlauf des Versuchs ab. Beim Alanin steigt die Rate  $R_{Si}$  von initial  $10^{-7.34}$  auf final  $10^{-6.24} \text{ mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , möglicherweise als Folge zunehmender Alanin-Komplexbildung auf der Festkörperoberfläche.

#### 5.2.1.4 Carbonsäuren

Die Auflösungsversuche mit Carbonsäuren wurden zum einen bei einem konstanten pH-Wert von 2.5 durchgeführt. Zum anderen wurden Experimente angesetzt, bei denen der pH-Wert nicht konstant bei 2.5 gehalten wurde, sondern seine zeitliche Drift dokumentiert wurde (s.a. Abschnitt 3.3.1).

Die Versuchsergebnisse der Experimente mit Essigsäure (pH 2.5) und Weinsäure (pH 2.5) sind in Abb. 5-17 und Tab. 5-25 dargestellt. Abb. 5-17a und b zeigen die Änderung der Lösungszusammensetzung bei der Auflösung von Kaolinit mit Essigsäure, Abb. 5-18c und d diejenige mit Weinsäure.

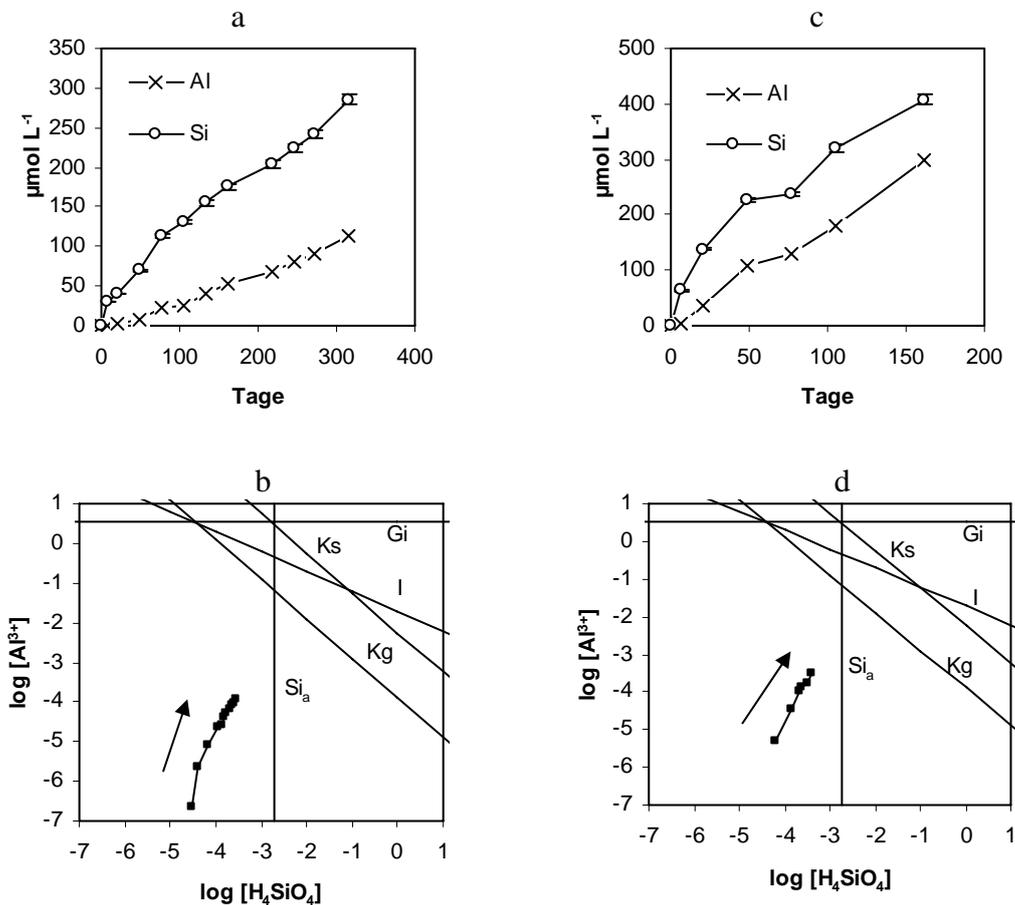


Abb. 5-17: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung bei pH 2.5 in den Auflösungsversuchen (Batch) von Kaolinit mit 0.01 molarer Essigsäure (a+b) und Weinsäure (c+d). Daten aus Tab. A-11 und A-14 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogolit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Die Auflösung in Anwesenheit von Essigsäure und Weinsäure findet unter Bedingungen statt, die deutlich Untersättigung in Bezug auf die in Abb. 5-17 aufgeführten primären und sekundären Minerale zeigen. Die Auflösungsraten  $R_{Si}$  nehmen im Lauf der Versuche geringfügig ab (Tab. 5-25).

Tab. 5-25: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Essigsäure und Weinsäure (pH 2.5), Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-11 und A-14 im Anhang).

Reagenz	Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
Essigsäure	0-21	18	- 7.70	- *	18
	21-105	3.8	- 7.95	- *	5.0
	105-161	1.6	- 8.09	- *	3.3
	161-315	1.8	- 8.13	- *	2.5
Weinsäure	0-21	3.8	- 7.16	- *	3.8
	21-49	1.3	- 7.48	- 7.59	2.1
	77-161	1.0	- 7.68	- 7.69	1.4

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption am Kaolinit

Der Versuchsablauf mit *Essigsäure* ist zunächst stark geprägt durch kontinuierliche Sorption von primär in Lösung gegangenen  $Al^{3+}$ -Ionen. Die geringe Komplexbildungsfähigkeit der Essigsäure (Tab. 5-11) kann den Sorptionsprozess von  $Al^{3+}$  an die Kaolinitoberfläche nicht unterbinden (Tab. 5-26). Jedoch nehmen die Sorptionseffekte mit der Zeit deutlich ab. Dieser Reaktionsablauf lässt sich auch anhand der  $(Si/Al)_{tot}$ -Werte (Tab. 5-25) nachvollziehen.

Tab. 5-26: Sorption von in Lösung gegangenen  $Al^{3+}$ -Ionen im Verlauf des Auflösungsprozesses von Kaolinit in 0.01 molarer Essigsäure- und Weinsäurelösung.

Reagenz	Zeitraum (Tage)	Si <sub>gel</sub> [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al <sub>theor</sub> [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al <sub>gel</sub> [μmol L <sup>-1</sup> ]	Al <sub>sorb</sub> [μmol / 4 g]	Al <sub>sorb</sub> [μmol g <sup>-1</sup> Ton]
Essigsäure	0-21	39.8	39.8	2.2	37.6	9.4
	21-49	30.2	30.2	5.5	24.7	6.2
	273-315	43.0	43.0	22.5	20.5	5.1
Weinsäure	0-21	138	138	36	102	26
	21-49	88	88	70	18	4.5
	105-161	87	87	116 *	-	-

gel: gelöst; theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung; sorb: sorbiert

\* ev. leichte Desorption von  $Al^{3+}$ -Ionen

Bei der *Weinsäure* kommt es nur initial zu einem derartigen Sorptionseffekt. Ihre Komplexbildungseigenschaften sind ausgeprägter (Tab. 5-11), deshalb erfolgt die Auflösung weitgehend kongruent.

Mit *Oxalsäure* wurden zwei Versuche durchgeführt, einmal mit konstantem pH von 2.5 und in einem anderen Ansatz ohne pH-Korrekturen im Versuchsverlauf. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 5-18 und in Tab. 5-27 dargestellt.

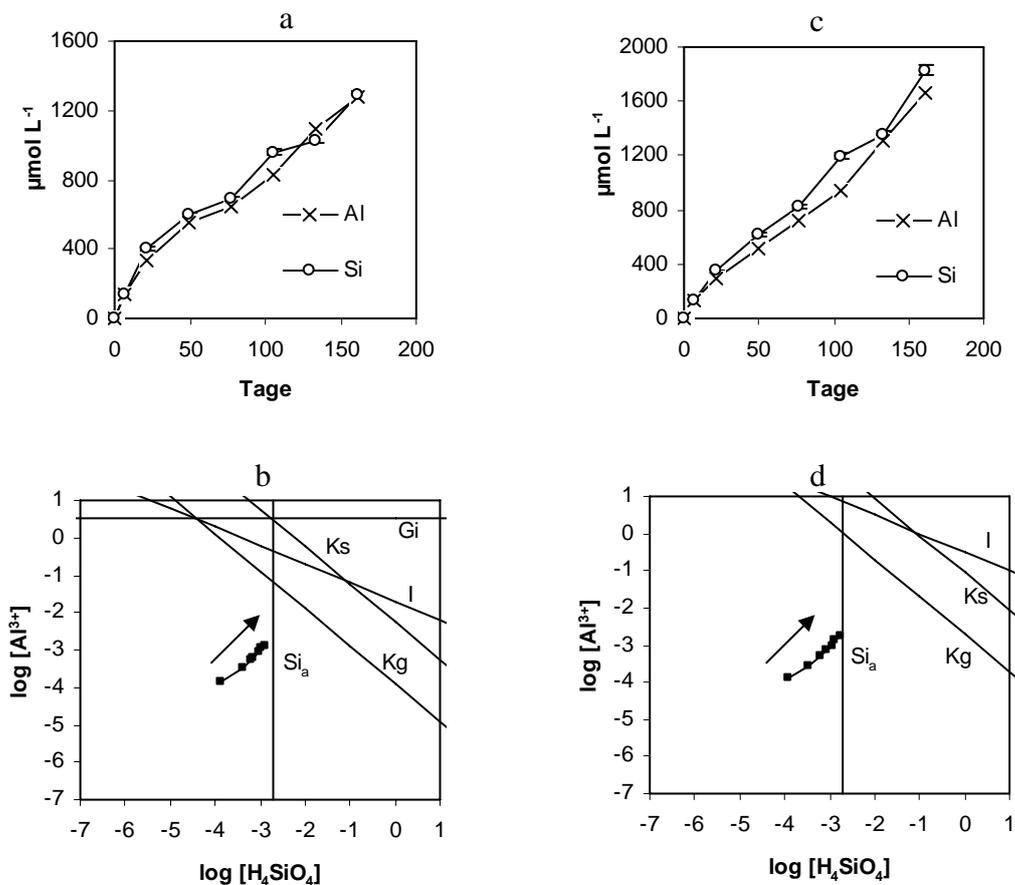


Abb. 5-18: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung in den Auflösungsversuchen (Batch) von Kaolinit mit 0.01 molarer Oxalsäure bei (a+b) konstantem pH 2.5 und bei (c+d) driftendem pH (2.5 → 2.1). Daten aus Tab. A-12 und A-13 im Anhang.  
 Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogilit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Kaolinit löst sich in beiden Versuchen von Anfang an kongruent auf ohne Nebenreaktionen. Die sehr guten Komplexeigenschaften der Oxalsäure erklären diesen Reaktionsablauf (Tab. 5-11). In Bezug auf die in Abb. 5-18 angegebenen Mineralphasen bleiben die Lösungen im untersättigten Bereich. Die unterschiedlichen pH-Werte haben keine signifikante Auswirkung auf die Zahlenwerte der Auflösungsraten.

Tab. 5-27: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Oxalsäure (pH 2.5), Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-12 und A-13 im Anhang).

Reagenz	pH	Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
Oxalsäure	2.5	0-21	1.2	- 6.70	- 6.78	1.2
		21-49	0.9	- 7.13	- 7.08	1.1
		77-161	1.0	- 7.12	- 7.11	1.0
Oxalsäure	2.5 → 2.1	0-21	1.2	- 6.76	- 6.85	1.2
		49-77	1.1	- 7.11	- 7.14	1.2
		77-161	1.0	- 6.90	- 6.93	1.1

Die Ergebnisse der Auflösungsversuche mit Kaolinit in zitronensaurer Lösung sind sowohl bei konstanten als auch bei driftendem pH-Wert (2.50 → 2.15) in Abb. 5-19 und Tab. 5-28 dargestellt.

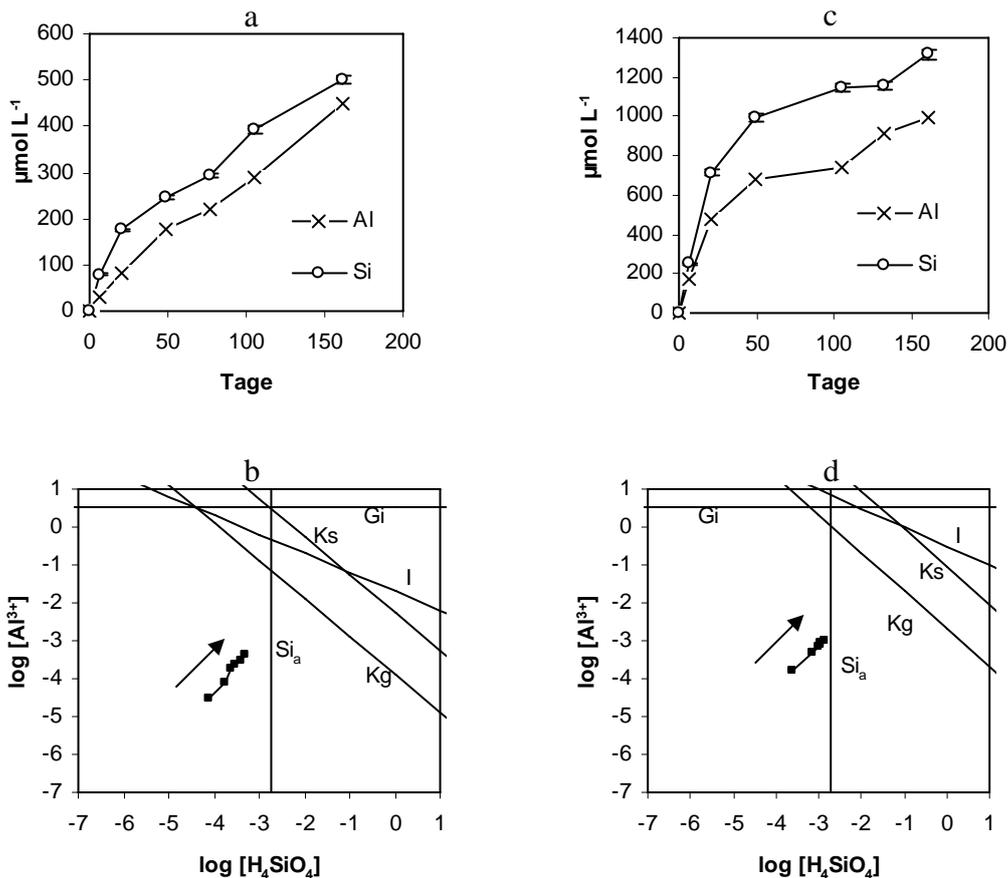


Abb. 5-19: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung in den Auflösungsversuchen (Batch) von Kaolinit mit 0.01 molarer Zitronensäure bei (a+b) konstantem pH 2.5 und bei (c+d) driftendem pH (2.5 → 2.16). Daten aus Tab. A-15 und A-16 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogilit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Der Auflösungsprozess verläuft bei driftendem pH zunächst mit leicht erhöhter Geschwindigkeit ab.  $R_{Si}$  liegt bei pH 2.15 nach sieben Tagen bei  $10^{-6.43} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und bei konstantem pH von 2.5 bei  $10^{-6.93} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Im Verlauf der Versuche nehmen die Auflösungsraten in beiden Versuchen langsam ab.

Tab. 5-28: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Zitronensäure (pH 2.5), Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-15 und A-16 im Anhang).

Reagenz	pH	Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
Zitronensäure	2.5	0-7	2.7	- 6.93	- *	2.7
		7-21	1.8	- 7.14	- *	2.1
		21-105	1.0	- 7.57	- 7.59	1.4
		105-161	(0.7)	- 7.70	- 7.53	1.1
Zitronensäure	2.5 → 2.15	0-7	1.5	- 6.43	- 6.60	1.5
		7-21	1.5	- 6.46	- 6.64	1.5
		21-49	1.4	- 6.99	- 7.12	1.5
		49-161	1.0	- 7.52	- 7.54	1.3

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption an Kaolinit

Die guten Komplexbildungseigenschaften der Zitronensäure mit den gelösten  $Al^{3+}$ -Ionen zeigen sich auch hier (Tab. 5-11). Nur in der initialen Phase bei pH 2.5 lassen sich Sorptionseffekte nachweisen. Hier liegt das Si/Al-Verhältnis in der Lösung bei  $> 1.5$  und somit über dem Molverhältnis im Festkörper Kaolinit mit 1. Im weiteren Verlauf erfolgt die Auflösung dann kongruent ohne simultane Nebenreaktionen. In Bezug auf die in Abb. 5-19 aufgezeigten Minerale bleiben die Lösungen ständig untersättigt. Die Si-Konzentration nähert sich der Löslichkeit von amorpher Kieselsäure.

In Tab. 5-29 sind einige Versuchsergebnisse mit den verschiedenen Carbonsäuren angegeben und in Abb. 5-20 graphisch dargestellt.

Tab. 5-29: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  der Auflösungsversuche mit Kaolinit in 0.1 bzw. 0.01 molaren Carbonsäurelösungen in den jeweiligen Zeiträumen (Batchversuche).

Reagenz	Konzentration [mol]	pH	Zeitraum Tage	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Essigsäure	0.1	2.5	0-4	- 6.84	- *
	0.01	2.5	0-21	- 7.70	- *
			161-315	- 8.13	- *
Oxalsäure	0.1	1.56	0-4	- 6.36	- 6.45
	0.01	2.5	0-21	- 6.70	- 6.78
			77-161	- 7.12	- 7.11
Weinsäure	0.1	2.30	0-4	- 6.71	- *
	0.01	2.5	0-21	- 7.16	- *
			77-161	- 7.68	- 7.69
Zitronensäure	0.1	2.41	0-4	- 6.75	- *
	0.01	2.5	0-7	- 6.93	- *
			21-105	- 7.57	- 7.59
			105-161	- 7.70	- 7.53

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption an Kaolinit

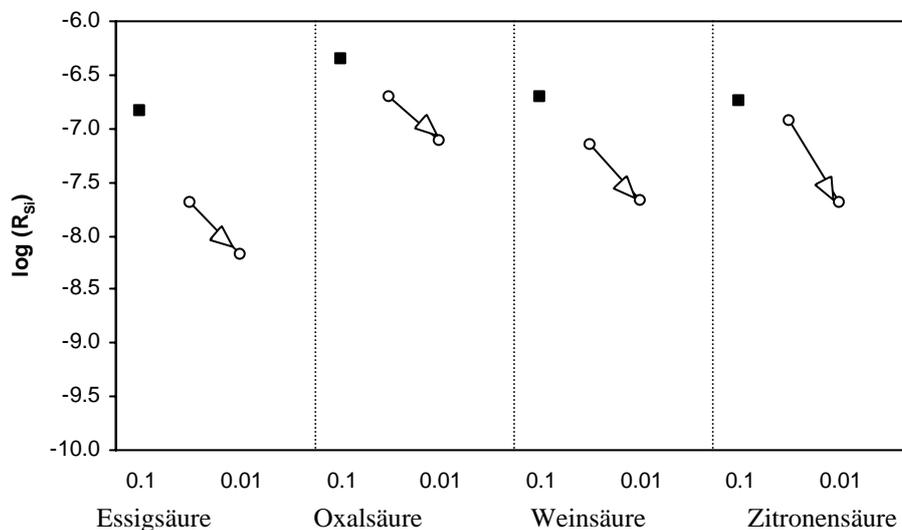


Abb. 5-20: Auflösungsgeschwindigkeiten  $\log R_{Si}$  [mol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] von Batchexperimenten mit Kaolinit und Carbonsäuren unterschiedlicher Molarität, pH und Versuchszeit.

■ 0.1 mol L<sup>-1</sup>; Versuchsdauer: 4 Tage.

○→○ 0.01 mol L<sup>-1</sup>; Änderung von  $R_{Si}$  von Versuchsbeginn (0-21 Tage) bis Versuchsende.

Analog zu den Versuchen mit den Aminosäuren ergeben sich auch für die Versuche mit Carbonsäuren bei Erhöhung der Konzentration größere Auflösungsraten in der Anfangsphase.

Im Versuchsverlauf kommt es in allen Fällen zu einer langsamen Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit.

### 5.2.1.5 Harnstoff

Das Versuchsergebnis des Experiments mit Harnstoff bei konstantem pH von 2.5 ist in Abb. 5-21 dargestellt. Ähnlich wie bei einigen Amino- und Carbonsäuren werden auch mit Harnstoff in der Anfangsphase der Versuche erhöhte Auflösungsraten beobachtet (Tab. 5-30). Die Si-Konzentration in der Lösung nimmt stärker zu als die Al-Konzentration. Letzteres ist die Folge der simultan zum Auflösungsprozess stattfindenden Al-Sorption an der Kaolinitoberfläche. Im weiteren Verlauf nähert sich der Auflösungsprozess einem kongruenten Verhalten an.

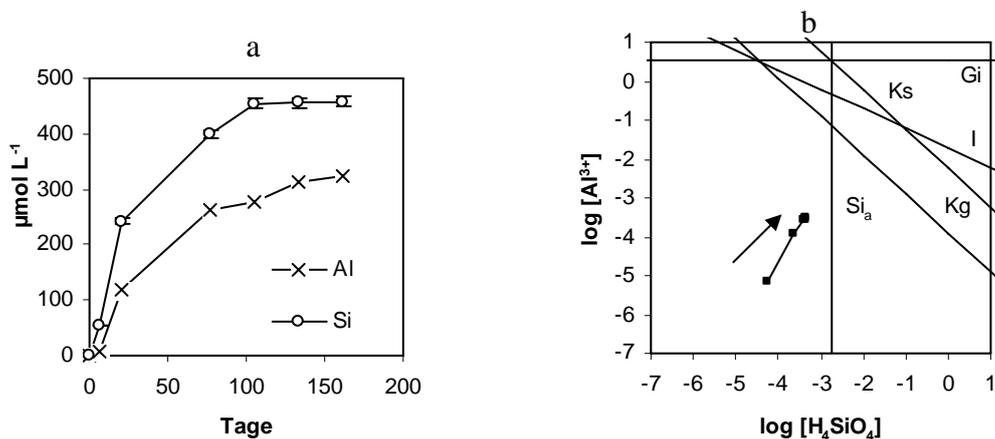


Abb. 5-21: Konzentrationsentwicklung von Al und Si und Änderung der Lösungszusammensetzung im Auflösungsversuch (Batch) von Kaolinit mit Harnstoff ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) bei pH 2.5. Daten aus Tab. A-17 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogolit;  $\text{Si}_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-30: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{\text{Si}}$  und  $R_{\text{Al}}$  von Kaolinit in 0.01 molarer Lösung von Harnstoff (pH 2.5), Si/Al-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$  (Tab. A-17 im Anhang).

Zeitraum (Tage)	Si/Al	$\log (R_{\text{Si}})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$\log (R_{\text{Al}})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$
0-21	2.0	- 6.92	- *	2.0
21-77	1.1	- 7.53	- 7.58	1.5
133-161	(< 0.8)	- 8.95	- 8.43 **	1.4

\* kein Wert, da simultane Al-Sorption an Kaolinit

\*\* leichte Al-Desorption möglich

## 5.2.2 Offenes System

Bei den Durchflussexperimenten kommt es im Gegensatz zu den Batchversuchen zu keiner Akkumulation der in Lösung gegangenen Ionen (s.a. Abschnitt 3.3.2). Die Inputlösung enthält nur das jeweilig ausgewählte organische Reagenz in 0.01 molarer Konzentration. Der pH-Wert von 2.5 wurde mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingestellt. Durch Analyse der Output-Lösung werden die in Lösung gegangenen Komponenten bei entsprechender kontinuierlicher Verdünnung durch die Inputlösung ermittelt (siehe Abschnitt 3.1.2). Es stellt sich bei konstanter Konzentration in der Outputlösung ein sogenannter stationärer Zustand ein („steady state“). Gleichzeitig wird geprüft, ob im „steady state“ die Lösungszusammensetzungen im Bereich der Untersättigung der in Abb. 5-9 aufgeführten Minerale liegen.

### 5.2.2.1 Aminosäuren

Auflösungsexperimente mit Kaolinit im Durchfluss wurden mit den beiden Aminosäuren Cystein und Threonin durchgeführt (Abb. 5-22 und Tab. 5-31). Nach anfänglich rasch in Lösung gehenden schlecht kristallinen Phasen erfolgt die Auflösung des Kaolinit in Cysteinlösung kongruent ohne simultane Nebenreaktionen. Dies war bereits beim analogen Batchversuch (Abb. 5-14a) beobachtet worden. Schon nach zwei Wochen ist der „steady state“ praktisch erreicht.

Bei dem Experiment mit Threoninlösung sinken die Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung von initial 7 langsam auf Werte zwischen 2.2 und 2.6 (Tab. A-19 im Anhang). Auch hier kongruente Auflösung vorausgesetzt, muss ein Teil der im Verlauf des Auflösungs Vorgangs freigesetzten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in den Prozess des Ionenaustausches einbezogen worden sein. Trotz der niedrigen Al-Konzentrationen in der Lösung ( $\approx 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), aber wegen der hohen Selektivität der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen gegenüber Protonen wird es abhängig vom jeweiligen Gleichgewicht zur Al-Sorption kommen, also zur kongruenten Auflösung des Kaolinit mit simultanen Sekundärreaktionen. Bei dem entsprechenden Batchversuch (Tab. 5-23) lagen die akkumulierten Al-Konzentrationen nach 49 Tagen immerhin bei  $\approx 180 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Tab. A-10 im Anhang). Ganz andere Gleichgewichtsbedingungen herrschen in diesem Fall zwischen den gelösten und im Kationenbelag fixierten Al-Ionen. Nach 49 Tagen lag hier das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung noch bei 1.6, also noch findet Al-Sorption statt. Gegen Ende des

Versuchs spielen die Sorptionsprozesse aber nur noch eine geringe Rolle, also kongruente Auflösung fast ohne Nebenreaktion.

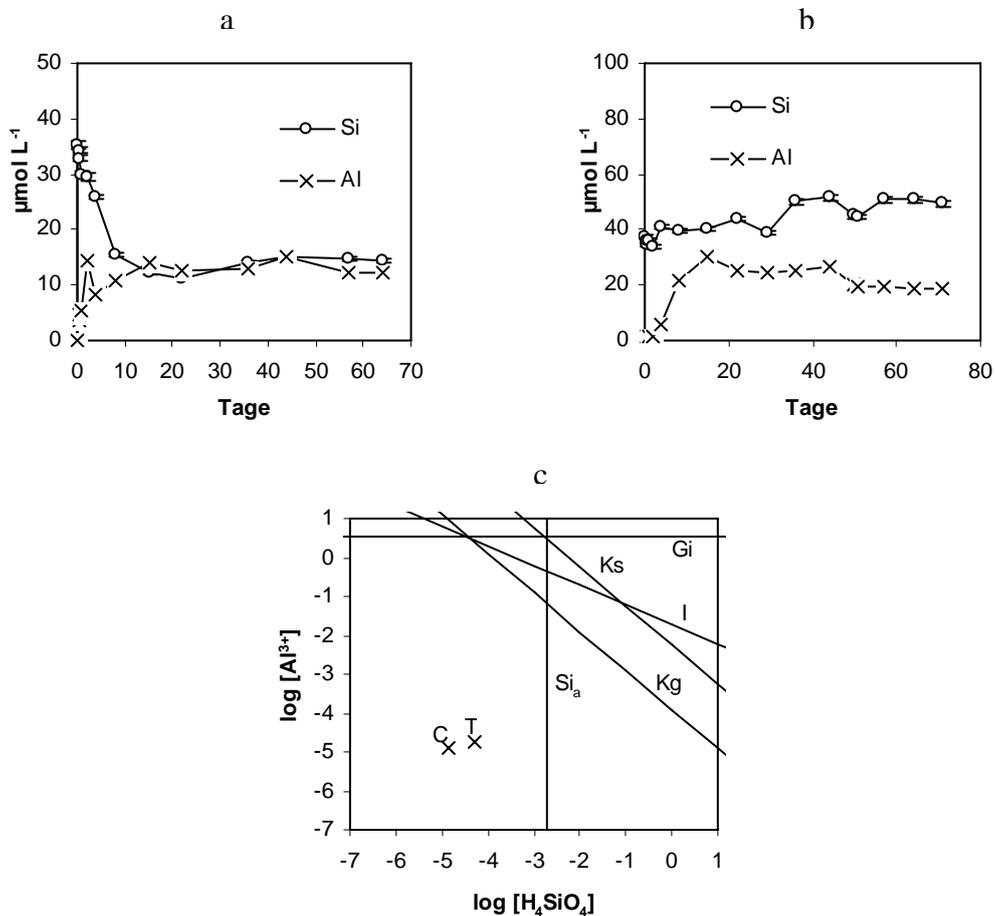


Abb. 5-22: Konzentrationsentwicklung von Al und Si in den Auflösungsversuchen (Durchfluss) von Kaolinit mit (a) Cystein und (b) Threonin sowie Lösungszusammensetzung im „steady state“ (c). Daten aus Tab. A-18 und A-19 im Anhang.

Ks: Kaolinit, schlecht kristallin; Kg: Kaolinit, gut kristallin; I: Imogolit; Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite.

Tab. 5-31: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{\text{Si}}$  und  $R_{\text{Al}}$  von Kaolinit und Lösungszusammensetzung im „steady state“ in 0.01 molarer Lösung von Cystein und Threonin (pH 2.5).

Reagenz	$\log (R_{\text{Si}})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log (R_{\text{Al}})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log [\text{Si}]$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\log [\text{Al}]$ [mol L <sup>-1</sup> ]
Cystein	- 7.25	- 7.32	- 4.84	- 4.91
Threonin	- 6.68	(- 7.11) *	- 4.31	- 4.74

\* simultane Al-Sorption

### 5.2.2.2 Zitronensäure und Harnstoff

Die Versuchsergebnisse der Durchflussexperimente mit 0.01 molarer Zitronensäure- bzw. Harnstofflösung sind in den Abb. 5-23 und Tab. 5-32 zusammengestellt.

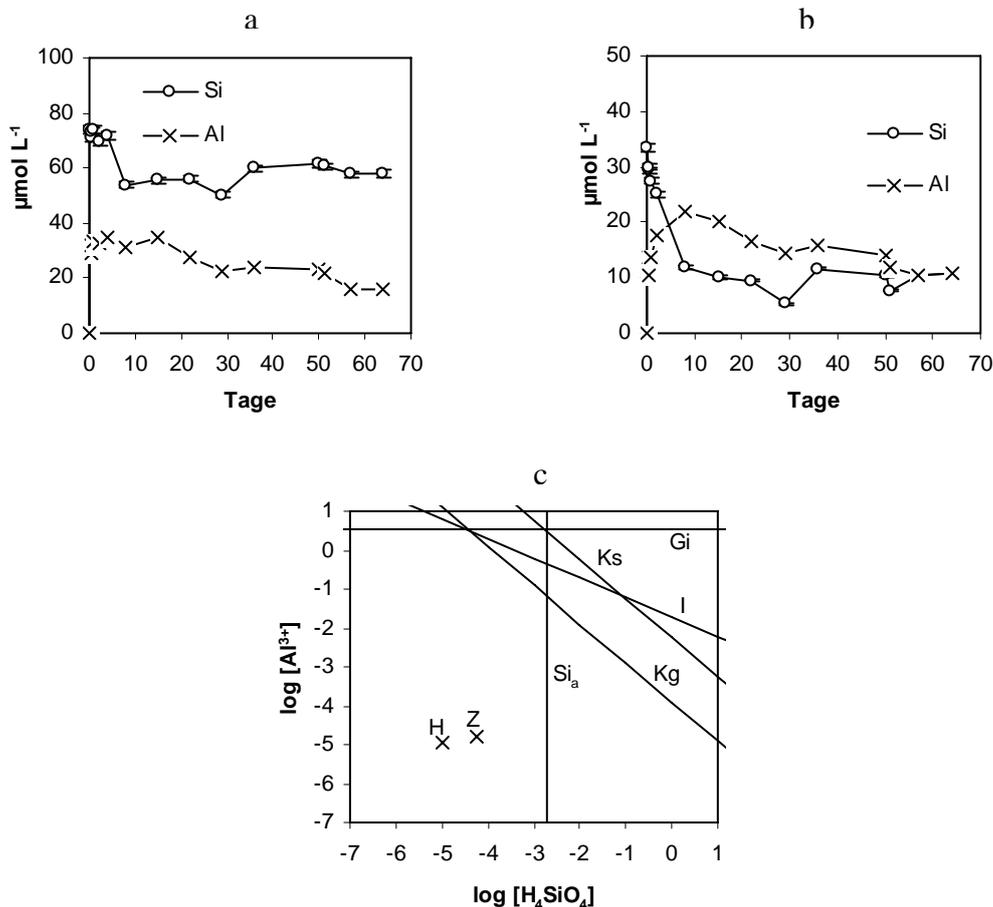


Abb. 5-23: Konzentrationsentwicklung von Al und Si in den Auflösungsversuchen (Durchfluss) von Kaolinit mit (a) Zitronensäure und (b) Harnstoff sowie Lösungszusammensetzung im „steady state“ (jeweils 0.01 molar) (c). Daten aus Tab. A-20 und A-21 im Anhang.

*Ks*: Kaolinit, schlecht kristallin; *Kg*: Kaolinit, gut kristallin; *I*: Imogolit; *S<sub>i,a</sub>*: amorphe Kieselsäure; *G<sub>i</sub>*: Gibbsit.

Auch bei den Durchflussversuchen mit Zitronensäure muss es neben der kongruenten Auflösung des Kaolinitis zu Sekundärreaktionen kommen. Die Si/Al-Molverhältnisse variieren in der Lösung um 2.5 (Tab. A-20 im Anhang). In der Lösung sinken die Al-Konzentrationen im Verlauf des Versuchs von initial  $> 30$  bis auf  $16 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Trotz der guten Komplexbildungseigenschaften der Zitronensäure ist mit Sorptionsprozessen zu rechnen. Es stellen sich ständig neue Sorptionsgleichgewichte ein, doch die bevorzugte Al-Sorption steuert weiter die Al-Konzentration in der Lösung. Beim Batchversuch beobachtete man nach

161 Tagen kongruente Auflösung des Kaolinites ohne Nebenreaktion (Tab. 5-28), beim Durchflussversuch wird dieser Zustand im vorliegenden Zustand nicht erreicht.

Beim Auflösungsprozess in Harnstofflösung ist auffällig, dass die Si-Konzentration über einen längeren Zeitraum niedriger liegt als die Al-Konzentration. Erst nach etwa 57 Tagen wird eine kongruente Auflösung beobachtet. Im „steady state“ liegt das Si/Al-Molverhältnis bei 1.

Tab. 5-32: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Kaolinit und Lösungszusammensetzung im „steady state“ in 0.01 molarer Lösung von Zitronensäure und Harnstoff (pH 2.5).

Reagenz	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log[Si]$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\log[Al]$ [mol L <sup>-1</sup> ]
Zitronensäure	- 6.63	(- 7.19) *	- 4.24	- 4.79
Harnstoff	- 7.35	- 7.35	- 4.97	- 4.97

\* simultane Al-Sorption

Vergleicht man die Auflösungsgeschwindigkeiten im „steady state“ mit R-Werten aus den Batchversuchen in verschiedenen Zeitabschnitten (Tab. 5-33), so ergibt sich Folgendes: Die Auflösungsraten R im „steady state“ bei den Durchflussversuchen zeigen ähnliche Werte wie bei den Batchversuchen im Anfangsstadium (nach 7 Tagen). Allerdings reduzieren sich die Auflösungsraten bei den Batchversuchen im Versuchsverlauf kontinuierlich. Mit Sicherheit spielt hier die Akkumulation der in Lösung gehenden Ionen eine Rolle. Diese Erhöhung der Konzentration bestimmter Ionen hat Einfluss auf die Auflösungsrate.

Tab. 5-33: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R$  von Kaolinit aus Durchflussexperimenten und Batchversuchen (pH 2.5) mit 0.01 molaren Lösungen.

Reagenz	Durchflussversuche		Batchversuche			
	„steady state“		0-7 Tage		105-161 Tage	
	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Threonin	- 6.68	(- 7.11)*	- 7.08	(- 7.72) *	- 9.13 **	- 9.13 **
Zitronensäure	- 6.63	(- 7.19)*	- 6.93	(- 7.36) *	- 7.70	- 7.53
Harnstoff	- 7.35	- 7.35	- 7.09	(- 7.98) *	- 8.95 **	-

\* simultane Al-Sorption

\*\* 133-161 Tage

### 5.3 Langzeitexperimente zur Auflösungskinetik des Montmorillonits

Zur Ermittlung der Auflösungsraten und -kinetik des Montmorillonits wurde eine Reihe von Versuchen im geschlossenen und im offenen System durchgeführt. Die Batchversuche liefen im Allgemeinen bis zu 105 Tagen. Bei den Durchflussexperimenten stellte sich ein „steady state“ nach etwa 50 bis 60 Tagen ein.

Neben  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  wurden auch die Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) und  $\text{Mg}^{2+}$  in der Lösung analysiert. Diese Kationen sind Bestandteile des Montmorillonitgitters (Abschnitt 3.2.1). Die Na-Konzentration wurde ebenfalls in der Lösung bestimmt. Von den Austauschplätzen im Zwischenschichttraum gelangen die  $\text{Na}^+$ -Kationen via Kationenaustausch in die Lösung (Abschnitt 5.3.1), haben aber höchstens marginalen Einfluss auf den Auflösungsprozess.

Bei den Versuchen wird wie in Abschnitt 5.2 die Änderung der Lösungszusammensetzung im Verlauf der Auflösungsprozesse kontinuierlich registriert und in Bezug auf Löslichkeiten verschiedener Festkörper dargestellt. Die Möglichkeit der Ausfällung sekundärer Minerale, z.B. von amorpher Kieselsäure oder Fe-Oxidhydroxiden, kann auf diese Weise verifiziert werden. Konzentrationsänderungen der  $\text{Na}^+$ -Ionen werden nicht berücksichtigt, da sie den Abbau der Silikatstruktur nicht widerspiegeln (Abschnitt 4.1).

Zu Versuchsbeginn waren die Lösungen stets deutlich untersättigt in Bezug auf Montmorillonit und Kaolinit sowie Gibbsit, Imogolit, amorphe Kieselsäure, Quarz und Fe-Oxidhydroxide (Goethit, Ferrihydrit). Da die Versuche überwiegend im pH-Bereich von 2.5 durchgeführt wurden, sind in Abb. 5-24 die Löslichkeiten von Montmorillonit, Kaolinit, Gibbsit, Imogolit, amorpher Kieselsäure und Quarz im  $\log \text{Al} - \log \text{H}_4\text{SiO}_4$ -Diagramm für pH 2.5 dargestellt. Die Versuchsergebnisse werden im Folgenden jeweils in solchen Diagrammen wiedergegeben, die für den jeweiligen pH-Bereich berechnet wurden.

Die Löslichkeitskurve für Kaolinit wurde der Übersichtlichkeit halber nur in Abb. 5-24 integriert. Die Versuchslösungen blieben bei allen Versuchen stets untersättigt in Bezug auf Kaolinit. Auch für Quarz ist die Löslichkeit nur in Abb. 5-24 dargestellt. Die Quarzlöslichkeit liegt für pH 2.5 bei  $10^{-3.96} \text{ mol L}^{-1}$  (RIMSTIDT und BARNES 1980). Bei dem Kaolinitversuch mit Schwefelsäure (Abschnitt 5.2.1.1) war bereits festgestellt worden, dass im Verlauf des Auflösungsprozesses die Löslichkeit von Quarz überschritten wurde. Die Si-Konzentration stieg dort auch nach Überschreiten der Löslichkeit des Quarzes kontinuierlich an, dass dies nur auf fehlende Ausscheidung von Quarz zurückgeführt werden konnte. Da im Montmorillonit Spuren von Quarz nachgewiesen wurden, könnte es in diesem Fall zum Weiterwachsen solcher Quarzkriställchen kommen. Dies ist im Folgenden zu beachten.

Zusätzlich muss in den Auflösungsversuchen die Löslichkeit von amorphen Fe-Oxidhydroxiden (Ferrihydrit) und Goethit berücksichtigt werden. Aus Lösungen würde normalerweise wegen der geringeren Keimbildungsarbeit nur Ferrihydrit ausfallen und nicht Goethit. In Abb. 5-25 sind die Löslichkeiten von gut kristallinem und feinkörnigem Goethit sowie amorphem Ferrihydrit gegen den pH aufgetragen. Bereits im Abschnitt 4.2.4 wurde darauf hingewiesen, dass in Anwesenheit von bestimmten anorganischen und organischen Reagentien wie den Carbonsäuren die Löslichkeit z.B. von Goethit zunimmt.

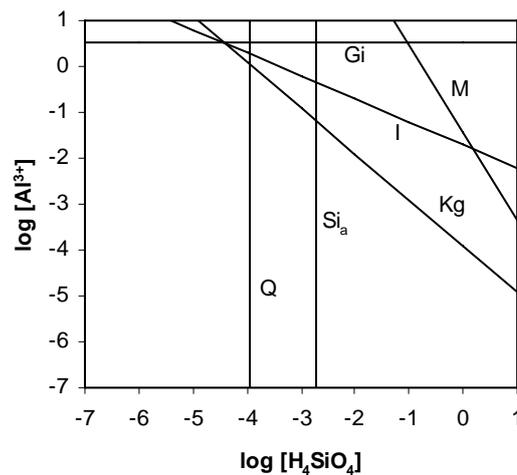


Abb. 5-24: Stabilitätsbereiche verschiedener primärer und sekundärer Minerale bei pH 2.5. Gi: Gibbsit (SINGH 1974); I: Imogilit (FARMER et al. 1979); Si<sub>a</sub>: amorphe Kieselsäure (RIMSTIDT und BARNES 1980); Q: Quarz (RIMSTIDT und BARNES 1980); Kg: Kaolinit, gut kristallin (SPOSITO 1998); M: Montmorillonit (SPOSITO 1998).

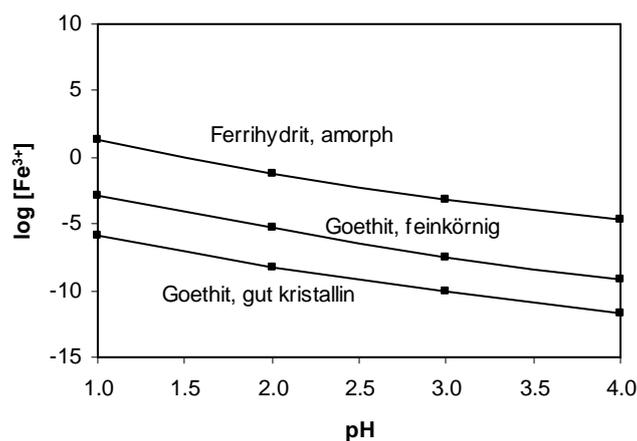


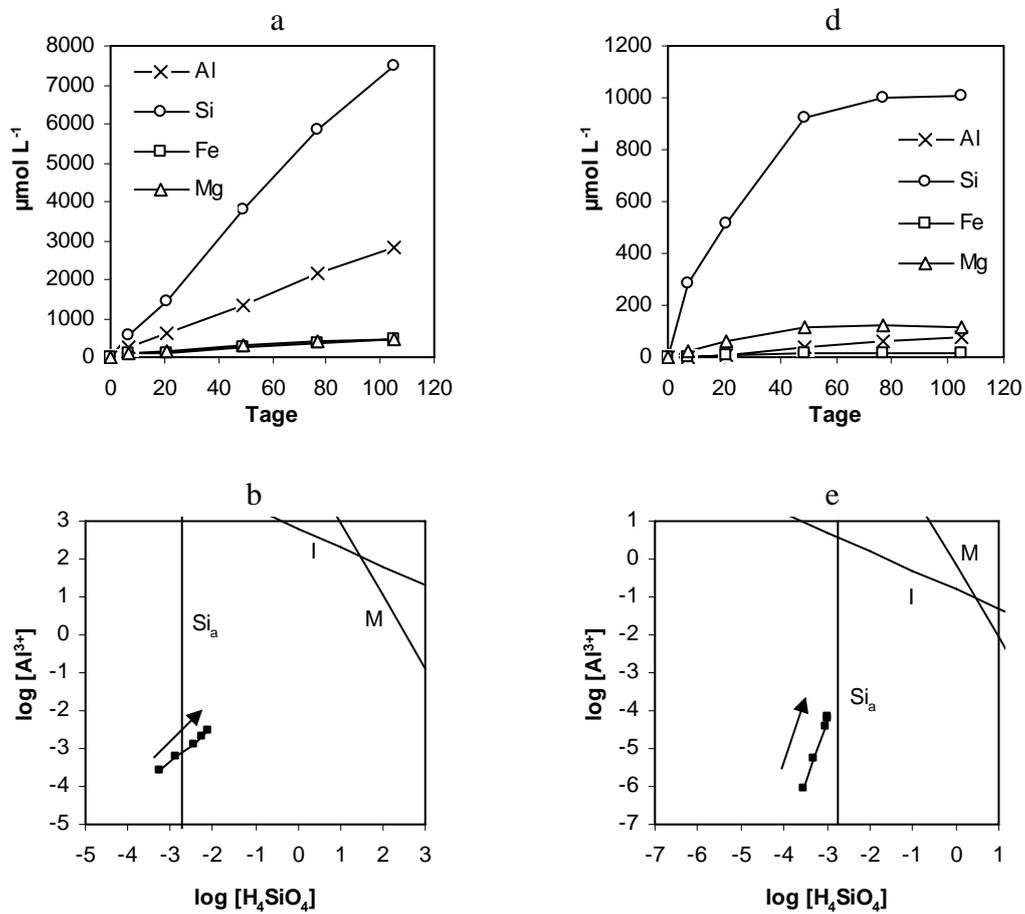
Abb. 5-25: Stabilitätsbereiche von gut kristallinem Goethit, feinkörnigem Goethit und Ferrihydrit in Abhängigkeit des pH-Wertes. Experimentelle Daten aus CORNELL und SCHWERTMANN (1996): feinkörniger Goethit; LANGMUIR (1997): gut kristalliner Goethit und Ferrihydrit.

### 5.3.1 Geschlossenes System

Zu Beginn der Batchversuche wurde der pH soweit erforderlich mit verdünnter Schwefelsäure auf 2.5 eingestellt. Im Verlauf der Versuche erfolgte keine weitere Korrektur des pH-Wertes.

#### 5.3.1.1 Schwefelsäure

In schwefelsaurer Lösung wird bei pH 1 und pH 2.2 die protonengesteuerte Auflösung von Montmorillonit untersucht (Abb. 5-26, Tab. 5-34).



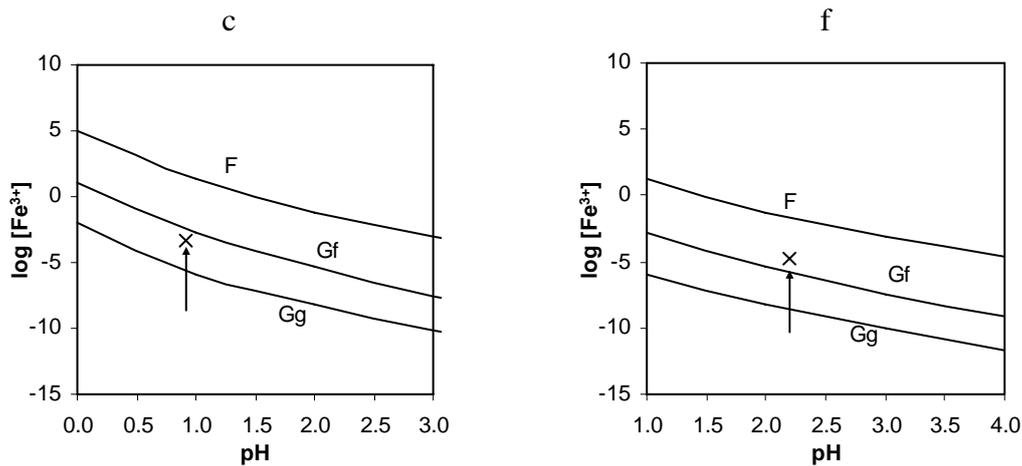


Abb. 5-26: Konzentrationsentwicklung von Al, Si, Fe und Mg sowie Änderung der Lösungszusammensetzung in den Auflösungsversuchen (Batch) von Montmorillonit mit Schwefelsäure bei pH 1.0 (a,b,c) und pH 2.2 (d,e,f). Daten aus Tab. A-22 und A-23 im Anhang.

M: Montmorillonit; I: Imogilit;  $Si_a$ : amorphe Kieselsäure; Gg: gut kristalliner Goethit; Gf: feinkörniger Goethit; F: Ferrihydrit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-34: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Montmorillonit in schwefelsauren Lösungen, Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Verhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-22 und A-23 im Anhang).

Reagenz	pH	Zeitraum (Tage)	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	$\log (R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log (R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	0-21	2.2	11.9	8.9	- 5.73	- 6.07	2.2
		21-49	3.5	17.5	18.9	- 5.63	- 6.18	2.9
		49-105	2.5	17.2	18.3	- 5.74	- 6.13	2.7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0 → 2.2	0-21	> 50	> 50	8.9	- 6.17	- *	95
		21-49	13.2	41.8	7.6	- 6.39	- *	25
		49-105	2.1	25.0	11.4	- 7.40	- 7.73	14

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption an Montmorillonit

Bei pH 1 geht Montmorillonit nach einer etwas schwierig zu interpretierenden Anfangsphase kongruent in Lösung. Zu Beginn zeigen die verschiedenen Molverhältnisse von Si/Al, Si/Fe und Si/Mg in der Lösung (Tab. 5-34) deutliche Abweichungen von den Werten im Montmorillonit, die für Si/Al mit 2.5, für Si/Fe mit 17 und für Si/Mg mit 22 aus der Festkörperanalyse errechnet wurden (Abschnitt 3.2.1). Unter der Annahme, dass der Montmorillonit von den Kanten her aufgelöst wird (Abschnitt 5.1.1), sollten die Hauptkomponenten (Si, Al) und die Nebenkompenten (Fe, Mg) gleichzeitig in die Lösung gelangen und die Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse in der Lösung denen im Festkörper entsprechen. Abweichungen können unterschiedliche Ursachen haben. Die

Kieselsäurekonzentration könnte durch Weiterwachsen von Quarz oder Ausfällung amorpher Kieselsäure erniedrigt werden. Nach Überschreiten der Löslichkeit von Quarz und amorpher Kieselsäure steigt aber die Si-Konzentration kontinuierlich weiter an. Die Fe-Konzentration könnte durch Ausfällung von Ferrihydrit kontrolliert werden, jedoch wird die Löslichkeit dieser Phase nicht erreicht. Nur die Löslichkeit von Goethit scheint überschritten zu werden (Abb. 5-26c). Nach STUMM und MORGAN (1981) nimmt die Löslichkeit von Fe-Hydroxiden aber bereits durch geringe Konzentrationen von Schwefelsäure in der Lösung im pH-Bereich  $< 3.3$  zu (Abschnitt 4.2.4). Möglicherweise gelangen die Mg- und Fe-Kationen anfangs etwas schneller aus der Oktaederschicht in die Lösung. Es ist auch nicht auszuschließen, dass sich primär Spuren von Mg auf Austauschplätzen befinden. Dies würde Si/Mg-Molverhältnisse  $< 17$  erklären. In der finalen Phase des Versuchs deuten die Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse auf kongruente Auflösung des Montmorillonits hin.

Bei pH 2.2 beginnt der Auflösungsprozess zunächst mit relativ hoher Auflösungsgeschwindigkeit, um dann langsamer fortzuschreiten (Abb. 5-27d und Tab. 5-34). In der initialen Phase liegen die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in der Lösung sehr hoch. Dies deutet auf Sorptionsreaktionen hin. Sowohl  $\text{Al}^{3+}$ - als auch  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen werden aus der Lösung an der Montmorillonitoberfläche auf Austauschplätzen fixiert. Die Konzentration in der Lösung wird sicher nicht kontrolliert durch Ausfällungsreaktionen. Weder die Löslichkeit von Gibbsit noch die von Ferrihydrit werden überschritten. Gegen Versuchsende liegen die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in der Lösung bei Werten, die auf kongruente Auflösung hinweisen. Das Verhalten der Mg-Komponente bleibt unklar. Zum Versuchsende hin nimmt der Einfluss der Sorption von Al ab. Der Wert für  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$  von 14 für den Gesamtzeitraum von 105 Tagen beruht auf der hohen Sorption in der Anfangsphase des Auflösungsversuchs.

Es zeigt sich bei den Auflösungsversuchen mit Montmorillonit die für protonengesteuerte Prozesse typische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigendem pH. Schon SCHLABACH (2000) beobachtete diese lineare Abhängigkeit der Auflösungsrate  $R_{\text{Si}}$  vom pH, die durch die Reaktionsordnung  $n$  beschrieben werden kann (Abschnitt 4.1). Aus der Steigung der Regressionsgeraden wird für den Auflösungsprozess von Montmorillonit in schwefelsaurer Lösung im Zeitraum von 105 Tagen  $n = 0.73$  ermittelt (Abb. 5-27.)

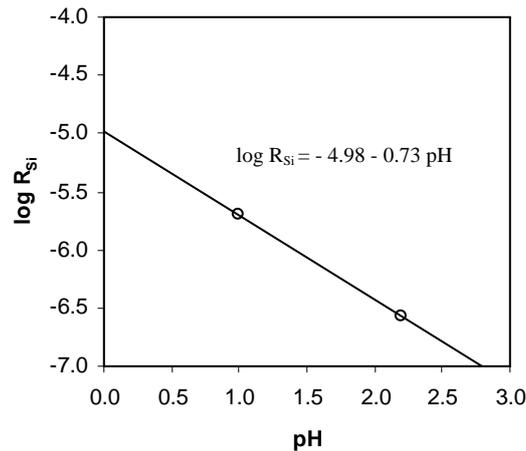


Abb. 5-27:  $\log R_{Si}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert zur Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Auflösung von Montmorillonit in Schwefelsäure im Zeitraum von 105 Tagen. Daten aus Tab. A-22 und A-23.

Auch hier bietet sich die Möglichkeit, eigene Versuchsergebnisse über die Reaktionsordnung mit Literaturdaten zu vergleichen. In Tab. 5-35 sind einige Daten zusammengefasst. Die Versuchsbedingungen sind sehr unterschiedlich und spiegeln sich in den  $n$ -Werten wider. Aus den Untersuchungsergebnissen von ZYSSET und SCHINDLER (1996) kann man z.B. erkennen, dass sich mit zunehmendem Elektrolytgehalt der Wert für  $n$  erhöht.

Tab. 5-35: Reaktionsordnungen  $n$  für protonengesteuerte Auflösung von Montmorillonit.

Versuchsbedingungen	Zeitraum	pH-Bereich	$n$	Autor
1.5 g Mont. L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	105 Tage	1.0 - 2.2	0.73	diese Arbeit
1.5 g Mont. L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	540 Tage	1.0 - 2.0	0.91	SCHLABACH (2000)
1.5 g Mont. L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	540 Tage	1.0 - 2.0	0.98	SCHLABACH (2000)
0.7 g Mont. L <sup>-1</sup> HCl + 0.1 M KCl	16 Tage	1.0 - 2.0	0.44	FURRER et al. (1993)
0.7 g Mont L <sup>-1</sup> HCl + 1 M KCl	5 Tage	1.0 - 3.0	0.50	ZYSSET und SCHINDLER (1996)
0.7 g Mont L <sup>-1</sup> HCl + 0.1 M KCl	5 Tage	1.0 - 3.0	0.40	ZYSSET und SCHINDLER (1996)
0.7 g Mont L <sup>-1</sup> HCl + 0.03 M KCl	5 Tage	1.0 - 3.0	0.24	ZYSSET und SCHINDLER (1996)

### 5.3.1.2 Phosphat

Die Ergebnisse des Auflösungsversuchs von Montmorillonit in Na-Phosphatlösung sind in den Abb. 5-28 und den Tab. 5-36 und 5-37 zusammengestellt.

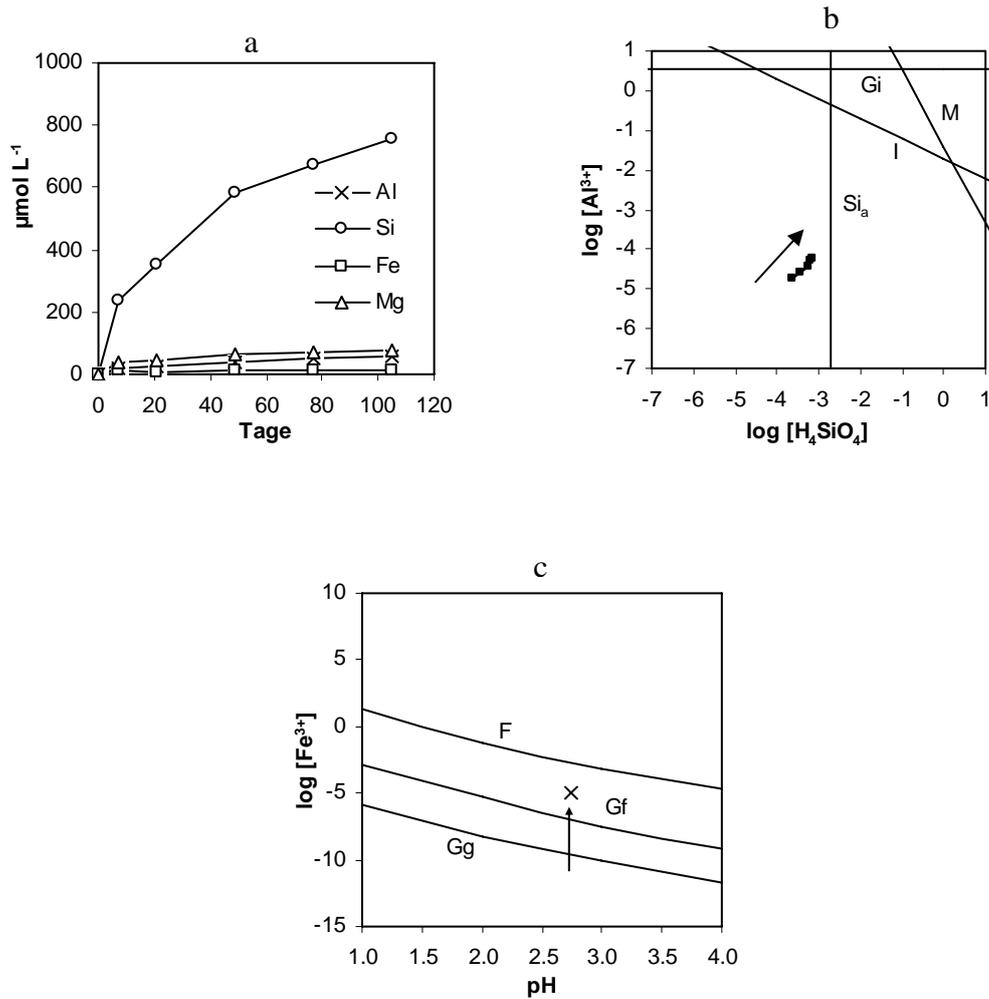


Abb. 5-28: Konzentrationsentwicklung von Al, Si, Fe und Mg im Auflösungsversuch (Batch) von Montmorillonit mit 0.01 molarer Lösung von Na-Dihydrogenphosphat bei pH 2.5 - 2.8 (a) und Änderung der Lösungszusammensetzung im Verlauf des Versuchs (b+c). Daten aus Tab. A-24 im Anhang.

M: Montmorillonit; I: Imogolit;  $\text{Si}_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite; Gg: gut kristalliner Goethit; Gf: feinkörniger Goethit; F: Ferrihydrit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

Tab. 5-36: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{\text{Si}}$  und  $R_{\text{Al}}$  von Montmorillonit in 0.01 molarer Lösung von Natriumdihydrogenphosphat, Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Verhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$  (Tab. A-24 im Anhang).

pH	Zeitraum (Tage)	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	$\log (R_{\text{Si}})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$\log (R_{\text{Al}})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{tot}}$
2.5 → 2.7	0-7	13.8	21.4	6.7	- 6.02	- *	14
2.7 → 2.8	7-21	14.6	> 50	16.6	- 6.66	- *	14
2.8	21-49	20.3	> 50	10.7	- 6.64	- *	16
2.8	49-105	8.7	> 50	16.3	- 7.07	- *	13

\* keine Daten, da simultane Al-Sorption an Montmorillonit

Tab. 5-37: Sorption in Lösung gegangener  $Al^{3+}$ -Ionen im Verlauf des Auflösungsprozesses von Montmorillonit in 0.01 molarer Na-Dihydrogenphosphatlösung.

Zeitraum (Tage)	Si <sub>gel</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al <sub>theor</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al <sub>gel</sub> [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	Al <sub>ads</sub> [ $\mu\text{mol} / 1.5 \text{ g}$ ]	Al <sub>ads</sub> [ $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ Ton}$ ]
0-7	240	96	17	79	53
21-49	233	93	12	81	54
49-105	173	69	20	49	33

gel: gelöst; theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung; ads: adsorbiert

Beim Auflösungsprozess von Montmorillonit in Phosphatlösung laufen protonen- und ligandengesteuerte Reaktionen nebeneinander ab. Zu Versuchsbeginn wird der Reaktionsablauf durch den leichten pH-Anstieg von 2.5 auf 2.8 beeinflusst (Tab. 5-36). In diesem Stadium liegt die Auflösungsgeschwindigkeit bezogen auf den Anstieg der Kieselsäurekonzentration in der Lösung  $R_{Si}$  bei  $10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und sinkt dann im Verlauf des Versuchs auf  $\approx 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ab. Die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse liegen von Anfang an deutlich über den Werten im Festkörper, was auf Sorptionseffekte hinweist trotz der Komplexierungseigenschaften der Phosphationen (Tab. 5-37). Kaolinit löste sich demgegenüber unter vergleichbaren pH-Bedingungen in 0.01 molarer Phosphatlösung weitgehend kongruent auf (Tab. 5-19). Es ist in diesem Zusammenhang aber zu bedenken, dass die Kationenaustauschkapazität  $KAK_{\text{perm}}$  des Montmorillonits mit ca.  $900 \mu\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$  sehr viel höher ist als beim Kaolinit mit  $< 50 \mu\text{mol}_c \text{ g}^{-1}$  (Abschnitt 4.2.5). Die Sorption gelöster  $Al^{3+}$ - bzw.  $Fe^{3+}$ -Kationen wird also größer sein. Eine Steuerung der Al- bzw. Fe-Konzentration in der Lösung durch Ausfällungsreaktionen ist nicht anzunehmen, da weder die Löslichkeit von Gibbsit erreicht noch die Löslichkeit von Ferrihydrit überschritten wird (Abb. 5-28c). Goethitabscheidung aus den Lösungen ist auszuschließen, da die Anwesenheit von Phosphationen die Löslichkeit entsprechend erhöht (Abschnitt 4.2.4). Im Versuchzeitraum kommt es somit nicht zu einer kongruenten Auflösung des Montmorillonits ohne Sekundärreaktionen. Aber die Änderung der Molverhältnisse in der Lösung zum Ende hin deuten daraufhin, dass im weiteren Verlauf ein solcher Zustand erreicht werden kann.

### 5.3.1.3 Aminosäuren

Die Ergebnisse der Auflösungsversuche von Montmorillonit in den 0.01 molaren Lösungen der Aminosäuren Alanin, Glycin und Threonin sind in den Abb. 5-29 und 5-30 sowie in Tab.

5-38 dargestellt. Auf die beteiligten Reaktionsmechanismen wurde bereits in Abschnitt 5.1.3 eingegangen.

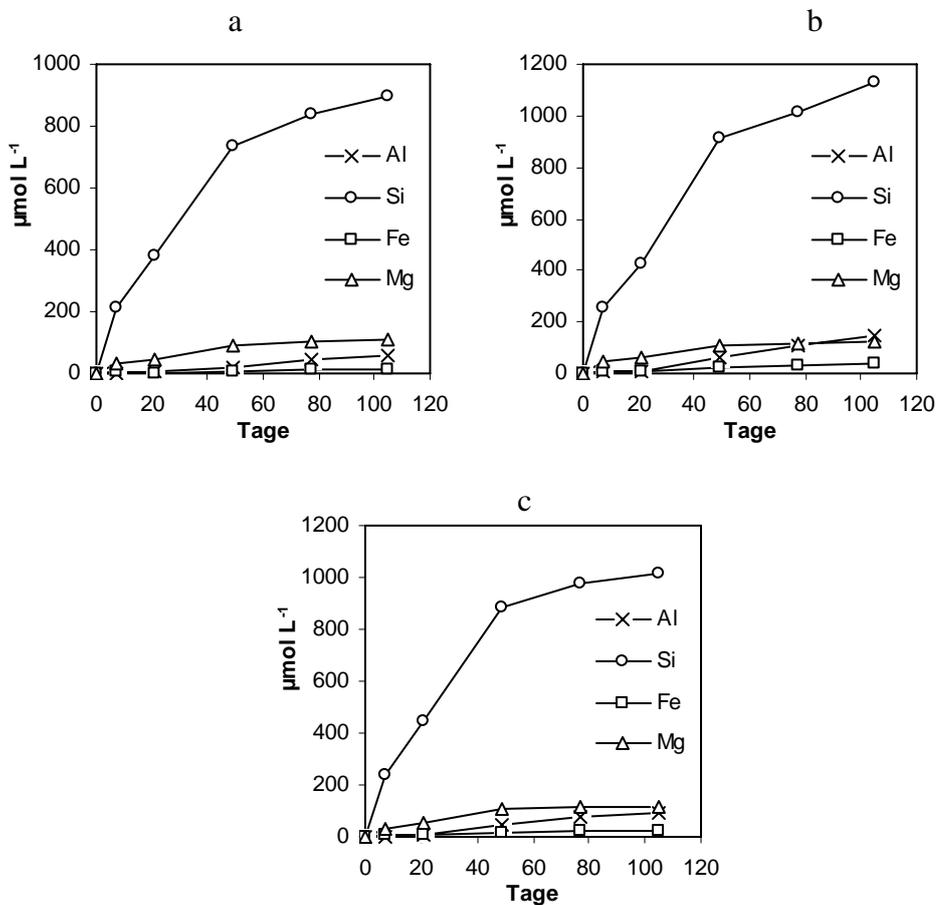


Abb. 5-29: Konzentrationsentwicklung von Al, Si, Fe und Mg in den Auflösungsversuchen (Batch) von Montmorillonit mit 0.01 molaren Aminosäurelösungen bei pH 2.5: Alanin (a), Glycin (b), Threonin (c). Daten aus Tab. A-25 bis A-27 im Anhang.

Bei allen drei Versuchen beginnt der Auflösungsprozess bezogen auf die Auflösungsgeschwindigkeit  $R_{\text{Si}}$  (Tab. 5-38) relativ rasch. Die  $R_{\text{Si}}$ -Werte liegen in allen drei Fällen bei  $\approx 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und sinken im Verlauf des Auflösungsprozesses auf  $10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Tab. 5-38: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Montmorillonit in 0.01 molaren Lösungen der Aminosäuren (pH 2.5), Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-25 bis A-27 im Anhang).

Reagenz	Zeitraum (Tage)	pH	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$(Si/Al)_{tot}$
Alanin	0-7	2.5	> 100	56.8	7.2	- 6.07	- *	135
	7-21	2.5	66.8	-	12.2	- 6.48	- *	93
	21-49	2.5	23.8	71.8	8.2	- 6.45	- *	39
	49-105	2.5 → 2.6	4.3	29.2	8.8	- 7.09	- 7.73	16
Glycin	0-7	2.5 → 2.4	55.8	26.3	5.4	- 6.00	- *	56
	7-21	2.4 → 2.3	27.0	> 100	10.0	- 6.45	- *	39
	21-49	2.3	9.0	30.1	10.2	- 6.32	- *	14
	49-105	2.3	2.7	21.2	14.5	- 6.97	- 7.77	7.8
Threonin	0-7	2.5	> 100	56.4	7.1	- 6.02	- *	128
	7-21	2.5 → 2.4	54.1	> 50	10.8	- 6.39	- *	74
	21-49	2.4	11.6	36.3	7.8	- 6.36	- *	20
	49-105	2.4	2.6	25.8	13.7	- 7.17	- 7.59	11

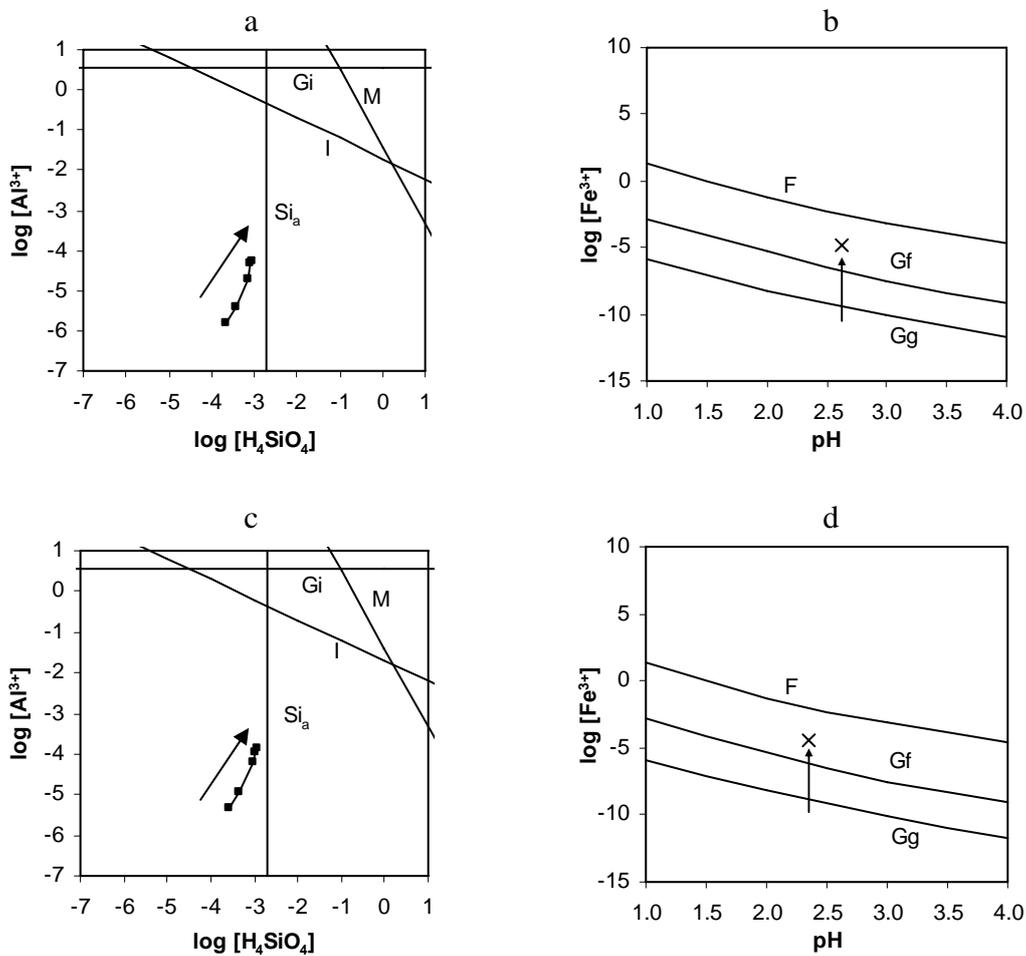
\* kein Wert, da simultane Al-Sorption an Montmorillonit

Die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse zeigen ebenfalls in allen drei Versuchen zunächst sehr hohe Werte (Tab. 5-32). Hier ist mit Sorptionsprozessen zu rechnen. Die Konzentration der in Lösung gegangenen Al<sup>3+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Kationen wird durch Ionenaustauschprozesse gesteuert und nicht durch Überschreitung der Löslichkeit bestimmter Festphasen, vor allem Gibbsit bzw. Ferrihydrit (Abb. 5-30). Die Löslichkeit von Goethit wird zwar überschritten, aber als Primärausscheidung aus der Lösung spielt er sicher keine Rolle, zumal die Fe-Konzentration nach Überschreiten der Goethit-Löslichkeitskurve weiter kontinuierlich zunimmt.

Die kongruente Auflösung des Montmorillonits wird also zunächst begleitet von Sekundärreaktionen in Form von Sorptionsprozessen. Im Verlauf der Versuche nimmt aber der Einfluss der Sorptionsreaktionen langsam ab. Die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse nähern sich langsam den Werten, die eine kongruente Auflösung ohne Nebenreaktion widerspiegeln (Tab. 5-38). Dies gilt vor allem für die Versuche mit Glycin und Threonin. Diese zeigen starke Sorptionseffekte in der initialen Phase (0-7 Tage), aber weitgehend kongruente Auflösung ohne Nebenreaktion im Zeitraum von 49 bis 105 Tagen. Die  $(Si/Al)_{tot}$ -Werte (105 Tage) sind demgegenüber noch durch die starke Sorption in der Anfangsphase geprägt.

Bei dem Versuch mit Alanin liegen gegen Ende die Si/Al- und Si/Fe-Werte immer noch deutlich zu hoch. Hier ist ein kongruenter Auflösungsprozess ohne Sekundärreaktionen erst bei noch längerer Versuchszeit zu erwarten. Bei den Versuchen mit den Aminosäuren bereitet

auch wieder das Verhalten der Mg-Kationen beim Auflösungsprozess gewisse Schwierigkeiten. Die Si/Mg-Molverhältnisse deuten in allen drei Fällen darauf hin, dass zunächst mehr Mg-Kationen in die Lösung gelangen als dem Wert im Festkörper entspricht. In Abschnitt 5.3.1.1 wurde auf dieses Problem bereits hingewiesen. Möglicherweise befinden sich Mg-Kationen auf Austauschplätzen des Ausgangsmaterials und gelangen dann entsprechend schnell in die Lösung oder das Mg aus der Silikatstruktur wird etwas bevorzugt herausgelöst.



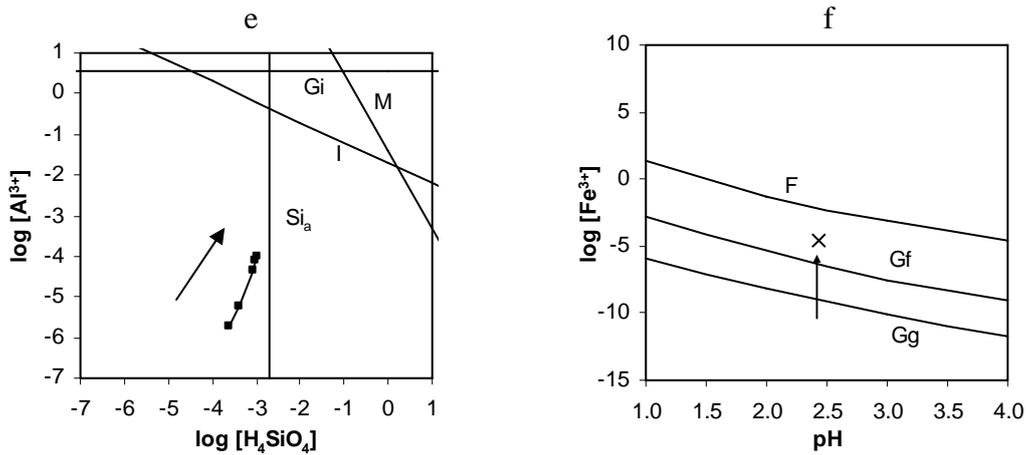
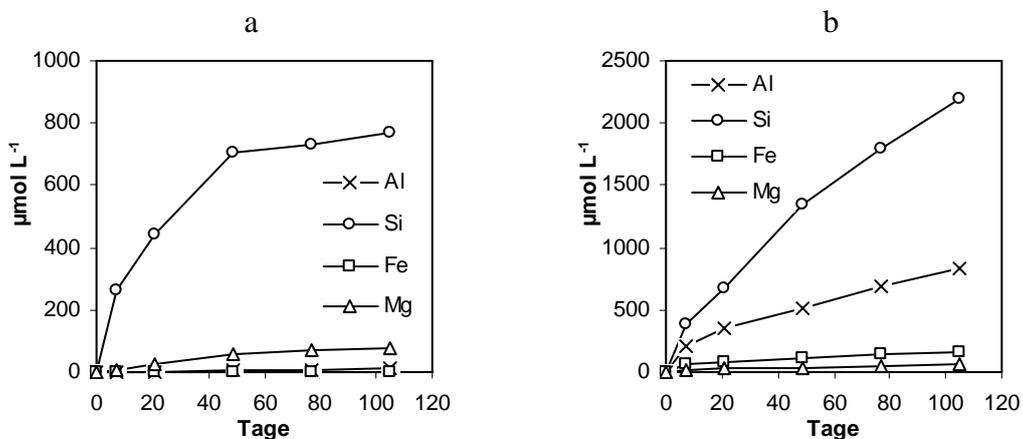


Abb. 5-30: Änderung der Lösungszusammensetzung in den Auflösungsversuchen (Batch) von Montmorillonit mit 0.01 molaren Aminosäurelösungen: Alanin (a+b), Glycin (c+d), Threonin (e+f).

M: Montmorillonit; I: Imogilit;  $Si_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit; Gg: gut kristalliner Goethit; Gf: feinkörniger Goethit; F: Ferrihydrit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

### 5.3.1.4 Carbonsäuren

Die Ergebnisse der Auflösungsversuche von Montmorillonit in den verschiedenen Carbonsäurelösungen (Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Zitronensäure) sind in den Abb. 5-31 und 5-32 sowie in Tab. 5-39 dargestellt. Die Struktur der verwendeten Carbonsäuren, ihre Dissoziationskonstanten (Abb. 4-2) und Komplexierungseigenschaften (Tab. 5-11) kontrollieren wesentlich den Reaktionsablauf. Darauf wurde auch in Abschnitt 5.1.4 eingegangen.



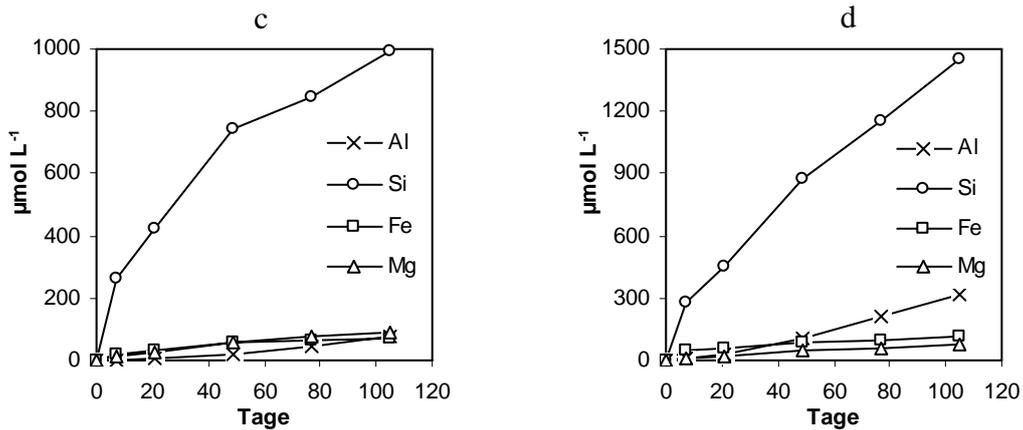


Abb. 5-31: Konzentrationsentwicklung von Al, Si, Fe und Mg in den Auflösungsversuchen (Batch) von Montmorillonit mit 0.01 molaren Carbonsäurelösungen: Essigsäure (a), Oxalsäure (b), Weinsäure (c), Zitronensäure (d). Daten aus Tab. A-28 bis A-31 im Anhang.

In der Anfangsphase der vier Versuche liegen die Auflösungsraten  $R_{Si}$  bei  $\approx 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , ähnlich wie bei den anderen Versuchen mit Phosphat- und Aminosäurelösungen (Tab. 5-36 und 5-38). Hier überdecken die Auflösungsvorgänge winziger mehr oder weniger amorpher Phasen ein wenig den Auflösungsprozess des Montmorillonits selbst. Die weitere Entwicklung der Auflösungsprozesse mit den verschiedenen Carbonsäuren verläuft dann recht unterschiedlich.

Tab. 5-39: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Montmorillonit in 0.01 molaren Lösungen der Carbonsäuren, Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse in den jeweiligen Zeiträumen und Gesamt-Molverhältnisse  $(Si/Al)_{tot}$  (Tab. A-28 bis A-31 im Anhang).

Reagenz	Zeitraum (Tage)	pH	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	$\log (R_{Si})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]	$\log (R_{Al})$ [ $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ]	$(Si/Al)_{tot}$
Essigsäure	0-7	2.5 → 2.7	> 100	> 100	28.7	- 5.98	- *	762
	7-21	2.7	> 100	> 100	10.0	- 6.45	- *	342
	21-49	2.7	> 100	> 100	8.1	- 6.59	- *	194
	49-105	2.7	10.8	94.6	3.4	- 7.46	- *	77
Oxalsäure	0-7	2.5	1.8	5.7	20.8	- 5.82	- 6.08	1.8
	7-21	2.5 → 2.4	2.2	26.9	43.3	- 6.24	- 6.57	2.0
	21-49	2.4 → 2.3	3.9	18.1	49.9	- 6.18	- 6.77	2.6
	49-105	2.3	2.7	21.3	33.3	- 6.37	- 6.80	2.6
Weinsäure	0-7	2.5	> 100	12.7	23.7	- 5.98	- *	347
	7-21	2.5	65.9	12.0	13.0	- 6.49	- *	132
	21-49	2.5	24.2	13.4	9.1	- 6.50	- *	45
	49-105	2.5	4.0	15.9	8.0	- 6.90	- 7.51	13
Zitronensäure	0-7	2.5 → 2.6	29.5	5.7	32.7	- 5.96	- *	30
	7-21	2.6	7.4	18.5	18.5	- 6.46	- *	14
	21-49	2.6	5.7	15.4	16.1	- 6.38	- 7.14	8.2
	49-105	2.6	2.7	19.4	16.6	- 6.54	- 6.97	4.5

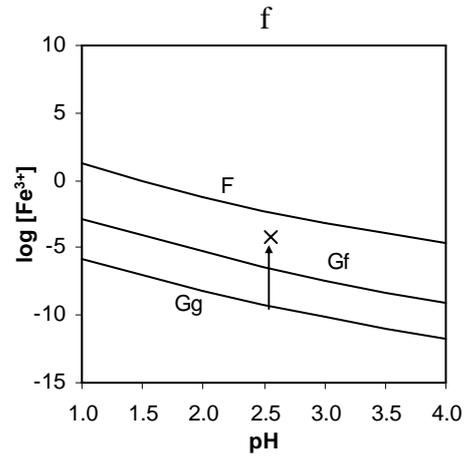
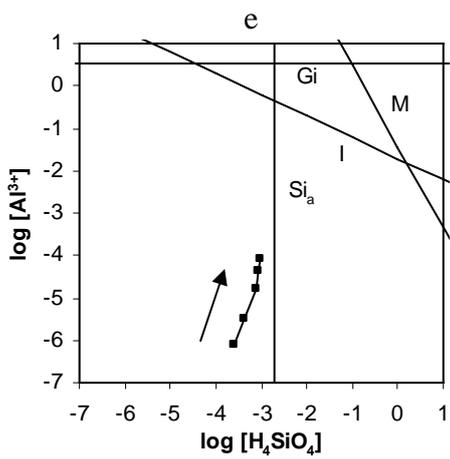
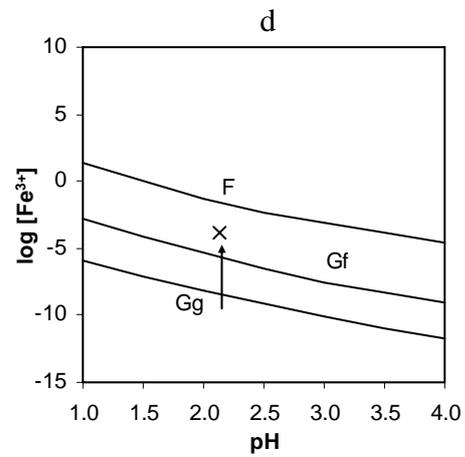
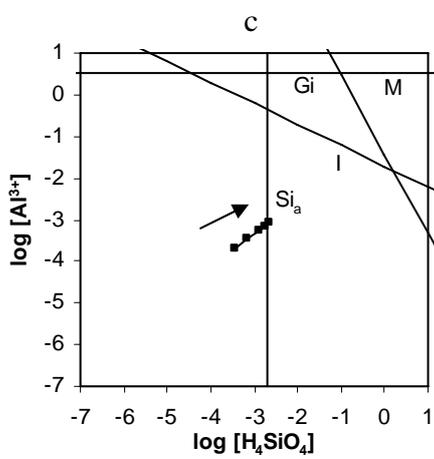
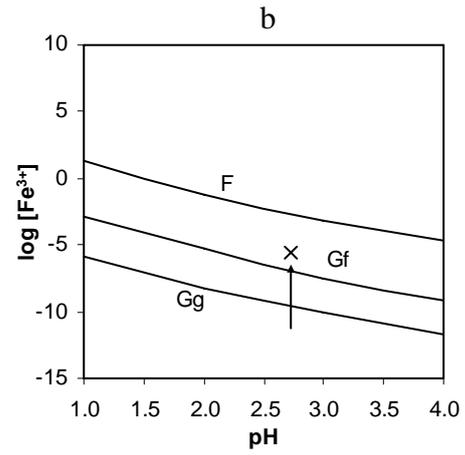
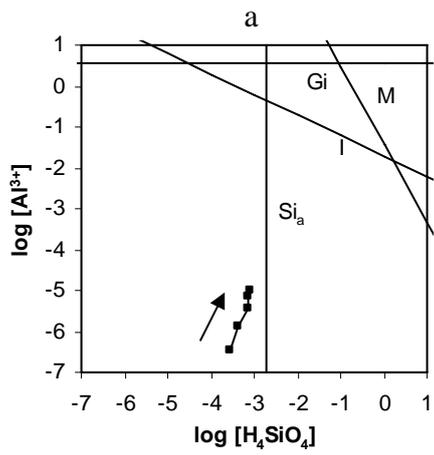
\* kein Wert, da simultane Al-Sorption am Montmorillonit

Bei der Auflösung von Montmorillonit in *Essigsäure* liegen die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in der Lösung nicht nur im Anfangsstadium sehr hoch (Tab. 5-39). Sie bleiben im gesamten Versuchsverlauf deutlich über dem Wert im Festkörper (2.5 bzw. 17). Während der gesamten Versuchszeit müssen simultan ablaufende Nebenreaktionen stattfinden. In Lösung gegangene Al- und Fe-Ionen werden sorbiert, da Essigsäure als schwacher Komplexbildner die Kationen nicht in Lösung halten kann (Tab. 5-11). Es verbleiben in der Lösung nur rund  $10 \mu\text{mol Al L}^{-1}$  und  $3 \mu\text{mol Fe L}^{-1}$  (Tab. A-28 im Anhang). Bei kongruenter Auflösung ohne Nebenreaktionen sollten die Konzentrationen bei  $\approx 309 \mu\text{mol Al L}^{-1}$  bzw.  $\approx 45 \mu\text{mol Fe L}^{-1}$  in der Lösung liegen. Die Konzentrationen in den Lösungen sind sehr niedrig und können nicht durch Ausfällungsreaktionen erklärt werden (Abb. 5-32), dafür liegen die Löslichkeiten von u.a. Gibbsit und Ferrihydrit zu hoch. Ein Problem bildet wieder das Verhalten von Mg. Es wurde bereits bei anderen Montmorillonitversuchen erörtert (Abschnitt 5.3.1.1).

In Anwesenheit der stark komplexierenden *Oxalsäure* kommt es nach anfänglich etwas schwer interpretierbaren Verhältnissen zu einem annähernd als kongruent einzustufenden Auflösungsprozess, wenn man die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse betrachtet (Tab. 5-39). Auch die Gesamtmolverhältnisse  $(\text{Si/Al})_{\text{tot}}$  deuten darauf hin. In Abb. 5-34c ist zu erkennen, dass die Lösungszusammensetzung im gesamten Versuchsverlauf im untersättigten Bereich in Bezug auf die hier aufgeführten Minerale sowie Kaolinit liegt. Die Kieselsäurekonzentration liegt allerdings nach 105 Tagen mit  $10^{-2.65} \text{ mol Si L}^{-1}$  nahe der Löslichkeit von amorpher Kieselsäure in Oxalsäurelösung, die bei pH 7 (Tab. 4-3) mit  $10^{-2.72} \text{ mol Si L}^{-1}$  angegeben wird. Ein Weiterwachsen der Quarzkriställchen kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Dieser Vorgang dürfte aber höchstens einen minimalen Einfluss haben. Die Fe-Konzentration kann kaum durch Ausfällung von Goethit beeinflusst werden (Abb. 5-34d), da dessen Löslichkeit durch Oxalsäure stark erhöht wird (Abb. 4-16). Zudem wird die Löslichkeit von Ferrihydrit gar nicht erreicht. Gegen Versuchsende liegen bei pH 2.3 die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse mit 2.7 bzw. 21 nahe den Werten im Festkörper (2.5 bzw. 22), was auf kongruente Auflösung hinweist. Das Si/Mg-Molverhältnis in der Lösung ( $> 33$ ) deutet auf Nebenreaktionen hin, die die Mg-Konzentration in der Lösung gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Wert ( $\text{Si/Mg} \approx 17$ ) reduziert. Die Mg-Konzentrationen steigen zwar von 18 auf  $64 \mu\text{mol L}^{-1}$ , theoretisch sollte sie am Versuchsende bei  $\approx 100 \mu\text{mol L}^{-1}$  liegen (Tab. A-29 im Anhang). Es ist unwahrscheinlich, dass Ausfällung von Mg-Verbindungen die Konzentration kontrolliert, Sorptionseffekte sind dagegen nicht auszuschließen.

Beim Auflösungsprozess mit *Weinsäure* weisen die Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung auf simultan zur Auflösung erfolgende Sorptionen hin (Tab. 5-39). Die relativ guten Komplexierungseigenschaften der Weinsäure (Tab. 5-11) können die in Lösung gegangenen Al-Kationen nicht ganz in Lösung halten. Erst gegen Versuchsende nähern sich die Si/Al-Werte in der Lösung dem bei kongruenter Auflösung zu erwartenden Wert von 2.5. Schwieriger ist das Verhalten der in Lösung gegangenen Fe- und Mg-Ionen zu interpretieren. Die Si/Fe-Verhältnisse in der Lösung könnten auf einen fast kongruenten Auflösungsprozess hinweisen, allerdings liegt die Fe-Konzentration stets etwas höher als theoretisch zu erwarten ist. Beim Mg entspricht in der Anfangsphase das Si/Mg-Molverhältnis in der Lösung mit 24 dem theoretisch zu erwartenden Wert von  $\approx 22$ . Dies ändert sich im Verlauf des Versuchs. Die Mg-Konzentration nimmt stärker zu. Die Probleme mit dem Verhalten von Mg wurden schon in Abschnitt 5.3.1.1 erörtert.

Der Auflösungsprozess des Montmorillonits in *Zitronensäure* ist gut anhand der Molverhältnisse in der Lösung zu verfolgen (Tab. 5-39). Nach einer anfänglich komplizierten Situation deutet der Verlauf der Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse in der Lösung auf kongruente Auflösung mit gewissen Nebenreaktionen hin. Die guten Komplexierungseigenschaften der Zitronensäure (Tab. 5-11) unterbinden weitgehend Sorptionsprozesse. Nach 105 Tagen liegen die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in der Lösung mit 2.7 bzw. 19.4 nahe den theoretischen Werten mit 2.5 bzw. 17. Dagegen wird der  $(\text{Si/Al})_{\text{tot}}$ -Wert nach 105 Tagen noch von der anfänglichen Al-Sorption bestimmt. Ausscheidungen von Sekundärmineralen beeinflussen den Versuchsablauf nicht, denn die Lösungszusammensetzungen bleiben stets im Bereich der Untersättigung in Bezug auf die in Abb. 5-32 aufgeführten Minerale und auch von Kaolinit. Die Löslichkeit von Ferrihydrit wird ebenfalls nicht überschritten (Abschnitt 4.2.4). Wieder wurden höhere Mg-Konzentrationen in der Lösung nach 105 Tagen analysiert als bei kongruenter Auflösung zu erwarten ist.



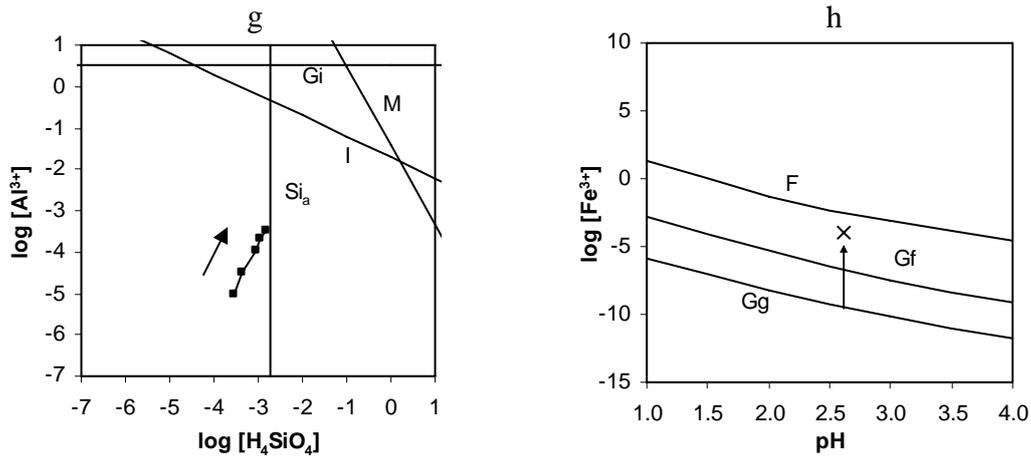


Abb. 5-32: Änderung der Lösungszusammensetzung in den Auflösungsversuchen (Batch) von Montmorillonit mit 0.01 molaren Carbonsäurelösungen: Essigsäure (a+b), Oxalsäure (c+d), Weinsäure (e+f), Zitronensäure (g+h).  
 M: Montmorillonit; I: Imogolit;  $Si_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite; Gg: gut kristalliner Goethit; Gf: feinkörniger Goethit; F: Ferrihydrit. Pfeil bezeichnet den Reaktionsfortschritt.

### 5.3.2 Offenes System

Bei den Durchflussexperimenten werden in Analogie zu den Batchversuchen die Konzentrationen der vier wichtigsten Komponenten Al,  $H_4SiO_4$ , Fe und Mg analysiert. Die Lösungszusammensetzungen im „steady state“ werden in Bezug zur Löslichkeit von Festphasen dargestellt.

#### 5.3.2.1 Aminosäuren

Die Durchflussversuche wurden mit den beiden Aminosäuren Alanin und Cystein durchgeführt (Abb. 5-33 und Tab. 5-40).

Zu Beginn kommt es zu einem raschen Anstieg vor allem der Si-Konzentration, hier spielen wohl die amorphen Feinstpartikel eine Rolle.

Tab. 5-40: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Montmorillonit und Lösungszusammensetzung im „steady state“ in 0.01 molarer Lösung von Alanin und Cystein (pH 2.6).

Reagenz	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	$\log [Si]$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\log [Al]$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\log [Fe]$ [mol L <sup>-1</sup> ]
Alanin	- 6.13	- 6.61	3.0	21.6	15.6	- 4.11	- 4.59	- 5.44
Cystein	- 6.48	- 6.82	2.2	18.6	12.4	- 4.43	- 4.77	- 5.68

Bei dem Versuch mit Alanin deuten die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in der Lösung auf simultan zum Auflösungsprozess ablaufende Sorptionsreaktionen hin, die aber im Verlauf der Auflösung an Bedeutung verlieren (Tab. A-32 im Anhang). Im „steady state“ liegen Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse mit 3.0 und 21.6 nahe den Werten im Festkörper, die aus der chemischen Analyse mit 2.5 und 22 ermittelt wurden (Abschnitt 3.2.1). Die niedrige Konzentration der Kationen Al und Fe in den Lösungen schließen eine Kontrolle durch Abscheidung von Sekundärmineralen aus (Abb. 5-33c). Die Löslichkeit von Goethit in reinem Wasser wird zwar überschritten (Abb. 5-33d), aber es wurde bereits in Abschnitt 4.2.4 darauf hingewiesen, dass die Löslichkeit von Goethit durch Anwesenheit von Sulfationen deutlich erhöht wird. Das Verhalten der Mg-Ionen ist wieder schwieriger zu interpretieren. Das Si/Mg-Molverhältnis liegt zunächst mit 7.2 sehr niedrig und erreicht im „steady state“ mit  $\approx 16$  fast den Wert im Festkörper (17). Der Auflösungsprozess kann also im „steady state“ mit gewissen Einschränkungen als kongruent eingestuft werden. Beim entsprechenden Batchversuch war postuliert worden, dass kongruente Auflösung erst nach längerer Versuchszeit erreicht worden wäre.

Neben der Auflösung des Montmorillonits beobachtet man auch den raschen Austausch der primär auf den Austauschplätzen sitzenden Na-Ionen vor allem gegen Protonen (Tab. A-32 im Anhang). Die Na-Konzentration nimmt in der Lösung schnell ab. Die Austauschreaktion findet also nur in der Initialphase statt, der Auflösungsprozess geht weiter.

Die Auflösung von Montmorillonit in Cysteinlösung verläuft ähnlich wie die mit Alanin. In der Anfangsphase wird die Al- und Fe-Konzentration in der Lösung durch Sorptionsprozesse kontrolliert. Die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in der Lösung liegen deutlich über den Werten im Festkörper (Tab. A-33 im Anhang). Sie nähern sich nur den Werten, die eine kongruente Auflösung signalisieren. Die Si/Mg-Molverhältnisse variieren im Verlauf des Versuchs erheblich, scheinen sich aber auch im „steady state“ dem Wert von 17 zu nähern, was auf kongruente Auflösung hinweisen würde.

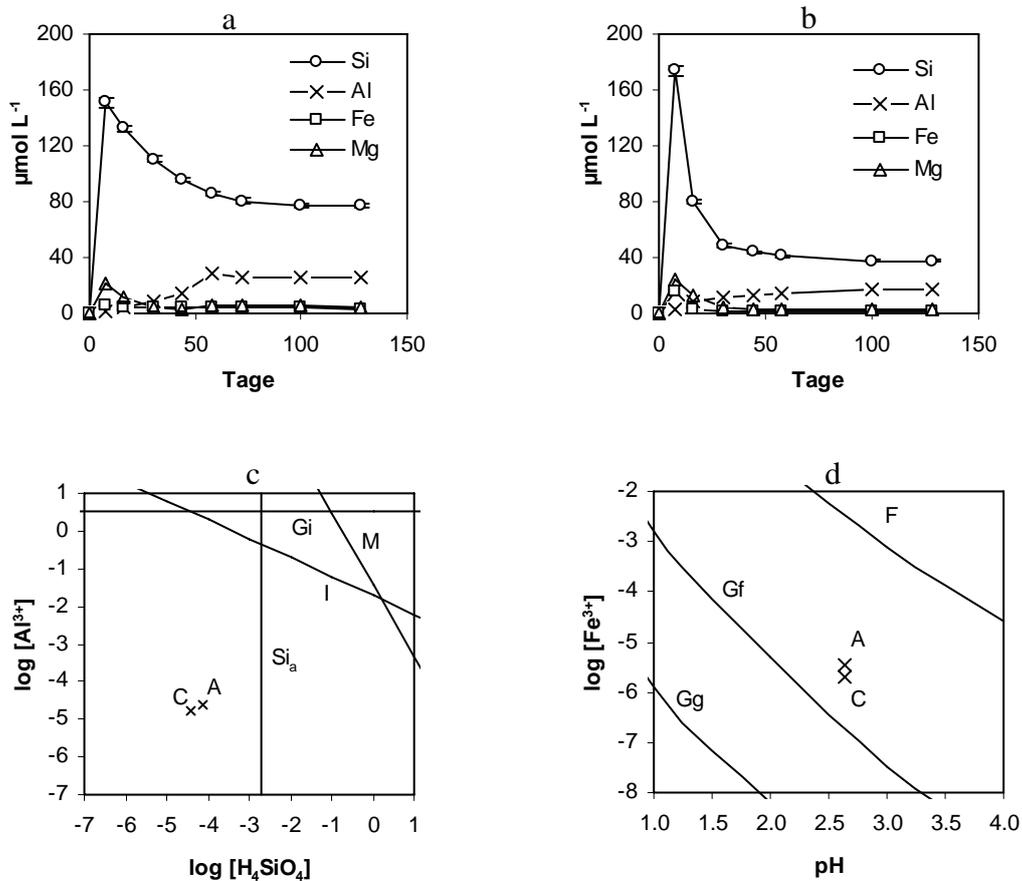


Abb. 5-33: Konzentrationsentwicklung von Al, Si, Fe und Mg in den Auflösungsversuchen (Durchfluss) von Montmorillonit mit (a) Alanin und (b) Cystein sowie Lösungszusammensetzung im „steady state“ (c+d). Daten aus Tab. A-32 und A-33 im Anhang.

M: Montmorillonit; I: Imogolit;  $\text{Si}_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsite; Gg: gut kristalliner Goethit; Gf: feinkörniger Goethit; F: Ferrihydrit.

### 5.3.2.2 Zitronensäure

Die Auflösung von Montmorillonit in Zitronensäurelösung (Abb. 5-34 und Tab. 5-41) zeigt zu Anfang einen etwas komplizierten Ablauf. Die Si/Al-Molverhältnisse weisen zunächst auf Sorptionseffekte hin (Tab. A-34 im Anhang). Sie nähern sich aber im „steady state“ einem Wert von 2.5. Etwas schwieriger interpretierbar sind die Änderungen der Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse im Verlauf des Versuchs. Im „steady state“ liegen sie aber beide mit 21 bzw. 14 nahe den Werten, die für eine kongruente Auflösung charakteristisch sind. Bei dem entsprechenden Batchversuch (Abschnitt 5.1.2.3) war annähernd kongruente Auflösung beobachtet worden.

Tab. 5-41: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  von Montmorillonit und Lösungszusammensetzung im „steady state“ in 0.01 molarer Lösung von Zitronensäure (pH 2.6).

Reagenz	$\log (R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log (R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	$\log [Si]$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\log [Al]$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\log [Fe]$ [mol L <sup>-1</sup> ]
Zitronensäure	- 6.28	- 6.68	2.5	20.9	14.2	- 4.25	- 4.65	- 5.57

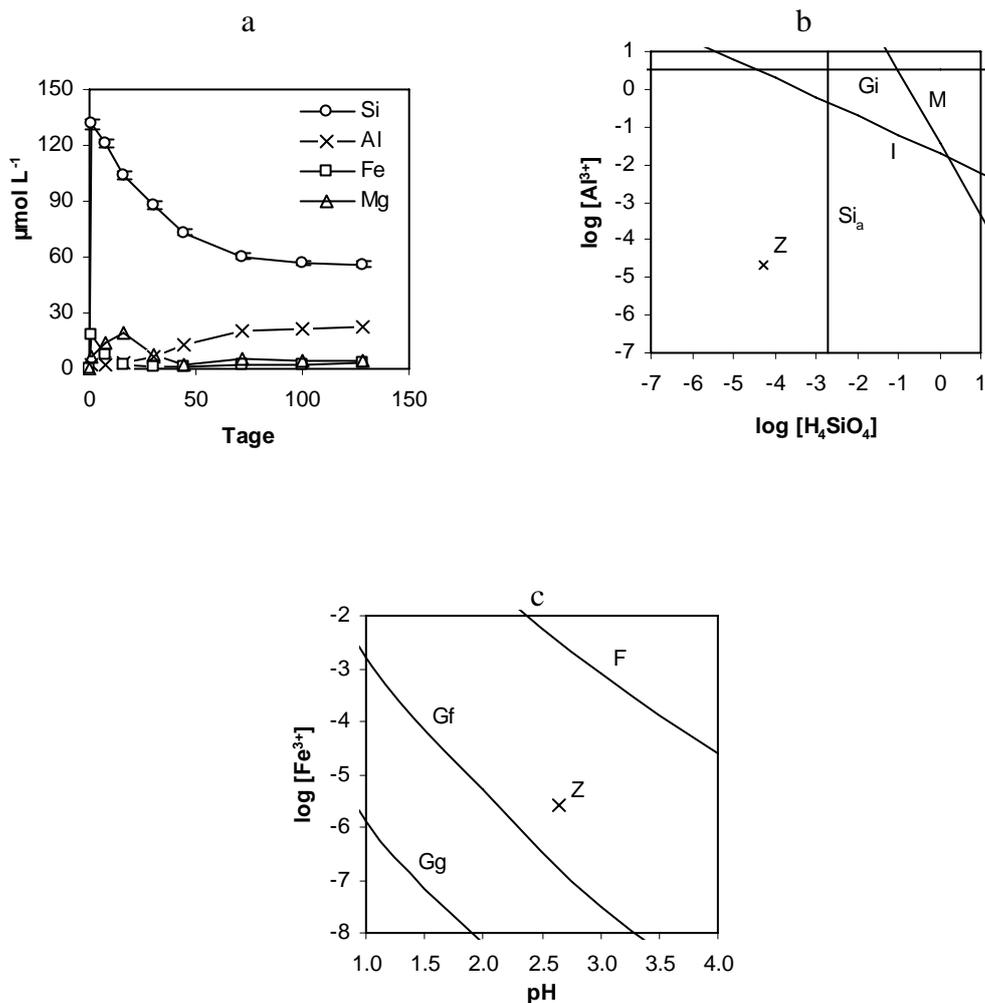


Abb. 5-34: Konzentrationsentwicklung von Al, Si, Fe und Mg im Auflösungsversuch (Durchfluss) von Montmorillonit mit Zitronensäure (a) sowie Lösungszusammensetzung im „steady state“ (b+c). Daten aus Tab. A-34 im Anhang.  
M: Montmorillonit; I: Imogilit;  $Si_a$ : amorphe Kieselsäure; Gi: Gibbsit; Gg: gut kristalliner Goethit; Gf: feinkörniger Goethit; F: Ferrihydrit.

In Tab. 5-42 sind die Auflösungsdaten aus zwei Durchflussexperimenten (offenes System) den R-Werten aus den entsprechenden Batchversuchen (geschlossenes System) gegenübergestellt. Bei den Durchflussexperimenten sinken die Auflösungsdaten  $R_{Si}$  in der initialen Phase sehr rasch, bis sie nach einigen Wochen im „steady state“ einen konstanten Wert erreichen. Die

erhöhten Auflösungsrate zu Beginn der Durchflusseexperimente sind auf die Auflösung sehr kleiner schlecht kristalliner Partikel und amorpher Phasen zurückzuführen. Nach gewisser Zeit werden dann aber im „steady state“ konstante Auflösungsrate erreicht. Auch bei den Batchversuchen beobachtet man in der initialen Phase höhere  $R_{Si}$ -Werte, die im Verlauf der Versuche kleiner werden. Diese Reduzierung der Rate ist vor allem auf den Fakt zurückzuführen, dass sich bei den Batchversuchen die Konzentrationen der in Lösung gehenden Ionen akkumulieren und diese Konzentrationszunahme die Auflösungsrate beeinflusst. Dass auch bei den Durchflusseexperimenten Sekundärreaktionen beobachtet werden können, zeigt u.a. die Entwicklung der Al-Konzentration in der Lösung, die auf Sorptionseffekte zurückgeführt werden muss. In der Initialphase liegen die Si/Al-Molverhältnisse sehr hoch (Tab. A-33 und A-34 im Anhang) und nähern sich im „steady state“ den Werten für kongruente Auflösung.

Tab. 5-42: Auflösungsgeschwindigkeiten  $R$  von Montmorillonit aus Durchflusseexperimenten und Batchversuchen (pH 2.5) mit 0.01 molaren Lösungen.

Reagenz	Durchflussversuche		Batchversuche			
	„steady state“		0-7 Tage		49-105 Tage	
	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Si})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	$\log(R_{Al})$ [mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Alanin	- 6.13	- 6.61	- 6.07	- *	- 7.09	- 7.73
Zitronensäure	- 6.28	- 6.68	- 5.96	- *	- 6.54	- 6.97

\* kein Wert, da simultane Al-Sorption

## 5.4 Zusammenfassende Diskussion zu den Langzeitexperimenten mit Kaolinit und Montmorillonit

Die ermittelten und in den Abschnitten 5.2 und 5.3 dargestellten Ergebnisse der Auflösungsversuche mit Kaolinit und Montmorillonit in wässrigen Lösungen mit verschiedenen Substanzen zeigen deutliche Differenzen (s. auch HILLEBRECHT et al. 2001b, 2003). Es gilt zu klären, ob das unterschiedliche Verhalten überwiegend auf die in den Lösungen eingesetzten Liganden zurückzuführen ist und inwieweit der strukturelle Aufbau der Tonminerale eine Rolle spielt.

Generell lässt sich sagen, dass die Änderungen der Kieselsäurekonzentration in den Lösungen im Versuchsverlauf den Abbau der Tonminerale Kaolinit und Montmorillonit wiedergeben (Abschnitt 4.1). Gleiches wurde auch bei den Auflösungsprozessen anderer Silikatminerale beobachtet (FURRER und STUMM 1986, GANOR et al. 1995, DIETZEL 2000, DIETZEL et al. 2003).

In Abb. 5-35 sind deshalb die Auflösungsraten  $R_{Si}$  in den Versuchen mit Kaolinit und Montmorillonit nach einem Versuchszeitraum von 105 Tagen zusammengestellt.

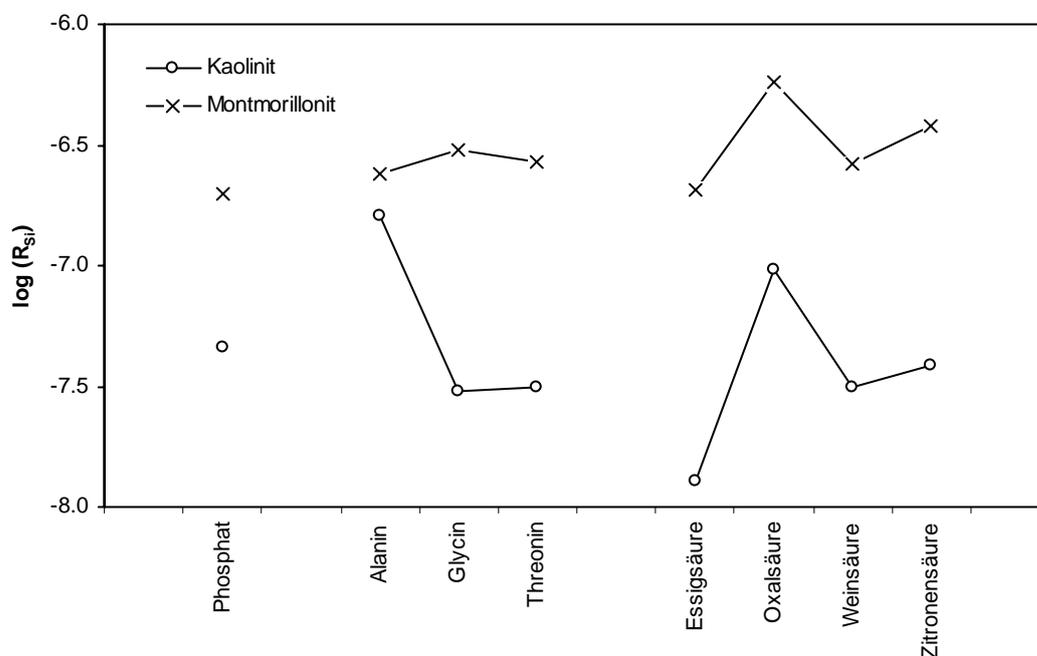


Abb. 5-35: Auflösungsraten  $R_{Si}$  [ $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] von Kaolinit- und Montmorillonit-Auflösungsversuchen (Batch) in 0.01 molaren Lösungen verschiedener Liganden bei pH 2.5 im Zeitraum von 105 Tagen.

Bei den Versuchen mit Aminosäuren zeigen sich ähnlich große Raten  $R_{Si}$  für die Auflösung von Montmorillonit (Abschnitt 5.3.1.3). Dagegen bewirkt Alanin in den Kaolinitversuchen eine erhebliche Erhöhung der Auflösungsrate im Vergleich zu den beiden anderen Aminosäuren (Abschnitt 5.2.1.3). Alanin wird besser an der Kaolinitoberfläche unter Bildung von Oberflächenkomplexen fixiert.

Im Fall der Carbonsäuren lässt sich sowohl für Kaolinit als auch für Montmorillonit eine charakteristische Abfolge der Auflösungsgeschwindigkeit  $R_{Si}$  erkennen, und zwar gilt:

Oxalsäure > Zitronensäure > Weinsäure > Essigsäure.

Es ist bekannt, dass Oxalsäure mit ihren beiden engständigen COOH-Gruppen sehr starke bidentate mononukleare inner-sphere-Oberflächenkomplexe bildet (Abschnitt 5.1.4). Essigsäure zeigt in beiden Versuchsreihen die niedrigsten Auflösungsraten im Vergleich zu den mit den anderen Carbonsäuren durchgeführten Versuchen (Abschnitte 5.2.1.4 und 5.3.1.4), da sie mit ihrer einen funktionellen COOH-Gruppe nur monodentate Oberflächenkomplexe bilden kann, die sich relativ schwach auf eine Lockerung der Metall-Sauerstoff-Bindungen auswirken.

Ob die verschiedenen Liganden auch eine Erhöhung der Löslichkeit von Kaolinit bzw. Montmorillonit bewirken, lässt sich aus den hier vorgestellten Versuchsergebnissen nicht ableiten. Bei Versuchsende lagen die Versuchsbedingungen noch im Bereich der Untersättigung in Bezug auf Kaolinit bzw. Montmorillonit.

Bereits in Abschnitt 5.1.6 war darauf hingewiesen worden, dass die Auflösungsraten  $R_{Si}$  jedoch nicht nur vom jeweiligen Liganden abhängen, sondern auch von den reaktiven spezifischen Oberflächen der eingesetzten Festkörper. Bei den Versuchen mit Kaolinit (400 mg Kaolinit / 100 mL) liegt die abgeschätzte aktive Oberfläche bei ca.  $5 \text{ m}^2$ , bei den Versuchen mit Montmorillonit (150 mg / 100 mL) aber bei  $28 \text{ m}^2$  (Tab. 5-17). Daher ergeben sich wie in den Kurzzeitversuchen für Montmorillonit stets höhere Raten als für Kaolinit.

Die Auflösungsraten  $R_{Si}$  liefern wichtige Daten für die Beschreibung der Auflösungsprozesse. Die Konzentrationsänderungen der in Lösung gegangenen Ionen Al, Fe und Mg spiegeln dagegen vor allem simultan zum Auflösungsprozess ablaufende Sekundärreaktionen wider.

Die Si/Al-Molverhältnisse in den Lösungen liegen bei den Versuchen mit Kaolinit zu Beginn der Auflösung im Allgemeinen zwischen 1.8 und 6.2, bei dem Versuch mit Essigsäure sogar bei 18. Dies deutet auf simultan zur Auflösung stattfindende Sorptionsprozesse hin. Nur die Auflösung von Kaolinit in Oxalsäure erfolgt von Beginn an kongruent ohne Nebenreaktionen (Tab. 5-27). Dies ist auf die sehr guten Komplexierungseigenschaften der Oxalsäure zurückzuführen (Tab. 5-11). Bei den Versuchen mit Phosphat (Tab. 5-20), Aminosäuren (Tab.

5-22 und 5-23), Weinsäure (Tab. 5-25) und Zitronensäure (Tab. 5-28) kann man aus den Versuchsabläufen ersehen, dass nach der Initialphase die Sorptionsprozesse an Einfluss verlieren und der Auflösungsprozess gegen Versuchsende hin kongruent ohne simultan ablaufende Nebenreaktionen erfolgt. Beim Versuch mit Essigsäure (Tab. 5-25) finden dagegen Sorptionsprozesse auch nach längerer Versuchsdauer (> 315 Tage) noch statt als Folge der geringen Komplexierungseigenschaften von Essigsäure (Tab. 5-11).

Bei den Versuchen mit Montmorillonit liegen die Si/Al-Molverhältnisse in der Anfangsphase zum Teil sehr hoch (14 bis 100), was auf einen erheblichen Einfluss der simultan zum Auflösungsprozess ablaufenden Sorptionsprozesse hinweist. Dieser Effekt spiegelt sich zum Teil auch bei den Si/Fe- und bei den Si/Mg-Molverhältnissen wider. Die erhöhte Sorption im Vergleich zu den Versuchen mit Kaolinit ist auf die hohe permanente Kationenaustauschkapazität des Montmorillonits zurückzuführen (Abschnitt 4.2.5). Nur bei der Auflösung von Montmorillonit in Oxalsäurelösung deuten die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse im Versuchsverlauf auf annähernd kongruente Auflösung hin (Tab. 5-39), während die Konzentration der gelösten Mg-Ionen durch Sorptionseffekte erklärt werden könnte. Beim Versuch mit Zitronensäure (Tab. 5-39) deuten die Si/Al-, Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse erst gegen Ende auf kongruente Auflösung weitgehend ohne Nebenreaktion hin. Die Si/Al- und Si/Fe-Molverhältnisse in den Versuchen mit Aminosäuren entwickeln sich in Richtung kongruente Auflösung ohne simultane Nebenreaktion. Dies gilt aber nicht für die Konzentration von Mg in der Lösung. Es werden initial höhere Mg-Konzentrationen in der Lösung gemessen als bei kongruenter Auflösung zu erwarten sind. Diese Problematik wird in Abschnitt 5.3.1.1 kurz erörtert.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Bereich der chemischen Verwitterung von Mineralen spielen interaktive Fest-Fluid-Reaktionen eine entscheidende Rolle. Vor allem das Auftreten organischer und anorganischer Liganden in Porenwässern kann einen starken Einfluss auf die Verwitterungsprozesse haben. Diese können den pH-Wert der Bodenlösungen sowie die Verwitterungsraten kontrollieren. Hierbei finden bei den Interaktionen zwischen dem heterogenen Mineralsystem und den zumeist sauren Lösungen simultan Ionenaustausch, Diffusion, Auflösungs-/Ausfällungsreaktionen und Sorption-/ Desorptionsprozesse statt. Bei Geländeuntersuchungen ist es oft schwierig, genau festzulegen, welche Reaktionen und in welcher Reihenfolge diese beim Verwitterungsprozess stattfinden. Ferner wären die Raten der verschiedenen bei der Verwitterung ablaufenden Reaktionen zu dechiffrieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Auflösungsexperimente geben auf einige dieser Fragen Antwort. Es wurden Auflösungsdaten sowohl in Batchversuchen (geschlossenes System) als auch in Durchflussexperimenten ermittelt (Abschnitte 5.2 und 5.3). Dabei zeigen die Ergebnisse (Abschnitt 5), dass anorganische und organische Liganden spezifischen Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeiten haben (Abb. 5-35). Phosphationen führen zu einer signifikanten Zunahme der Auflösungsdaten im Vergleich zu Sulfationen (Tab. 5-16). Bei den Carbonsäuren beschleunigt vor allem Oxalsäure die Auflösung, während bei Essigsäure nur ein vergleichsweise geringer Effekt zu beobachten ist (Tab. 5-29). Die Aminosäuren Alanin, Cystein, Glycin und Threonin erhöhen ebenfalls die Auflösungsdaten (Tab. 5-24).

Die Untersuchungen geben aber auch Auskunft über simultan zum Auflösungsprozess ablaufende Sekundärreaktionen. Sorptionsprozesse spielen vor allem bei den Versuchen mit Montmorillonit eine erhebliche Rolle (Abschnitt 5.4). Die Sorptionseffekte werden jedoch wiederum stark reduziert durch die Komplexeigenschaften bestimmter Liganden (Tab. 5-11). Sehr wichtig ist auch die Bedeutung der spezifischen reaktiven Oberfläche der am Auflösungsprozess beteiligten Festkörper (Tab. 5-17). So sind die Auflösungsdaten für Montmorillonit deutlich höher als diejenigen für Kaolinit.

Die Versuche wurden unter pH-Bedingungen durchgeführt, die mit  $\text{pH} \approx 2.5$  in der Natur nur in Extremfällen zu beobachten sind. Diese Bedingungen ermöglichen jedoch Sekundärreaktionen in Form von Ausfällungen, also Sekundärmineralbildung, weitgehend auszuschließen. Dies erleichtert die Interpretation der ermittelten Daten. Auch die Konzentration der eingesetzten organischen Amino- und Carbonsäuren lag deutlich höher als

in vielen Oberflächen- und Porenwässern (Tab. 2-3 und 2-4), was aber eine geeignete Differenzierung im Hinblick auf die Auflösungsraten ermöglicht.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Auflösungsexperimenten Analysedaten von Porenlösungen aus einem Bodenprofil im Solling gegenüber gestellt (SCHLABACH 1996, HEINRICHS 1996). Die Porenlösungen aus den Bodenproben wurden mit Hilfe einer Sedimentpresse (BRUMSACK et al. 1992, BÖTTCHER et al. 1997) bei einem Pressdruckintervall von 5.45 bis 40.9 MPa abgepresst. Man gewinnt unter diesen Bedingungen das so genannte „Schwammwasser“, das im engen Kontakt mit Bodenteilchen stehen soll, so dass sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen fluider und fester Phase einstellen kann. Unter den oben diskutierten Einschränkungen ist diese Situation vergleichbar mit den Versuchsbedingungen bei den Batchversuchen.

In Abb. 6-1 sind die chemischen Zusammensetzungen von Porenlösungen aus einem Bodenprofil im Solling zusammen mit Ergebnissen aus zwei Batchexperimenten dargestellt.

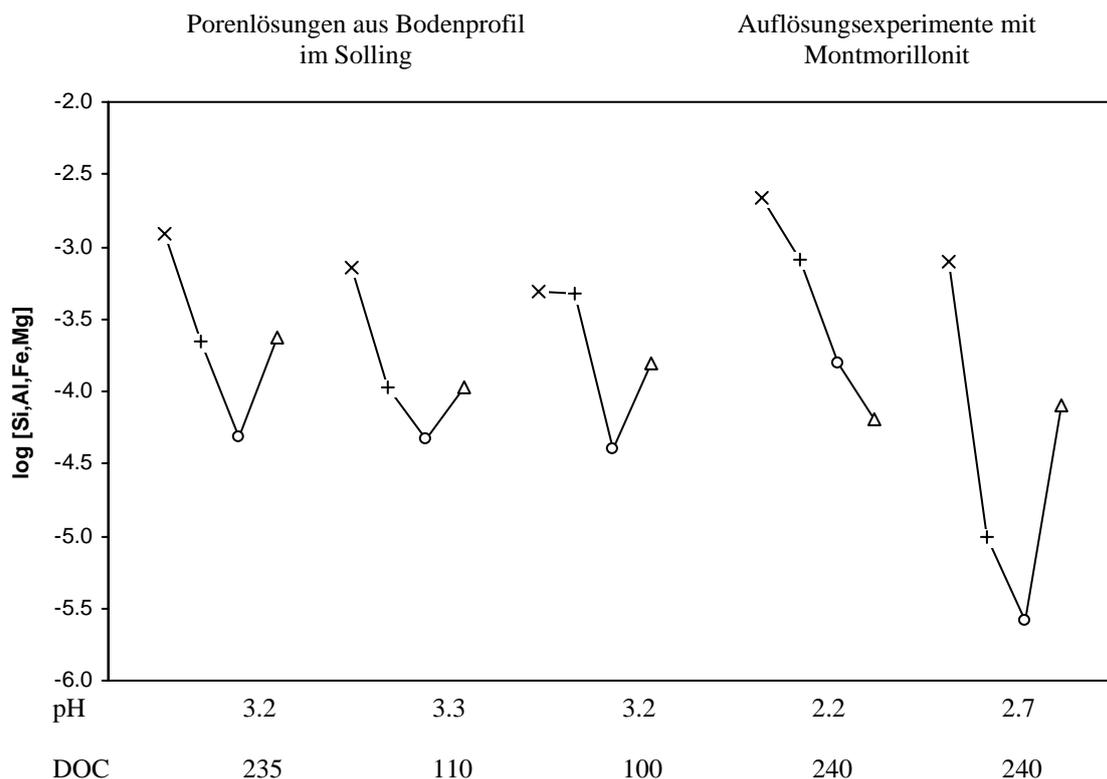


Abb. 6-1: Chemische Zusammensetzung von Porenlösungen aus einem Bodenprofil im Solling (Tab. A-35 im Anhang) und von Lösungen aus Batchexperimenten mit Montmorillonit nach 105 Tagen (Daten aus Tab. A-28 und A-29 im Anhang). Konzentration der Ionen in  $\log [\mu\text{mol L}^{-1}]$ , DOC in  $[\text{mg L}^{-1}]$ .  
x: Si +: Al o: Fe Δ: Mg

Die Kieselsäurekonzentrationen liegen in den Pore- und Versuchslösungen in einem relativ engen Bereich von  $10^{-2.6}$  bis  $10^{-3.3}$  mol L<sup>-1</sup>. Demgegenüber variieren die Al-Konzentrationen

bei den Porenlösungen zwischen  $10^{-3.3}$  und  $10^{-4.0}$  mol L<sup>-1</sup> und bei den Auflösungsexperimenten zwischen  $10^{-3.1}$  und  $10^{-5.0}$  mol L<sup>-1</sup>. Während bei den Auflösungsversuchen die in den Lösungen beobachteten Si/Al-Molverhältnisse von > 3 sich weitgehend aus dem spezifischen Auflösungsprozess und Sorptionsprozessen ergeben, spielt bei den Porenlösungen die heterogene Zusammensetzung des Bodens eine Rolle. Nach BARNEKOW (1996) besteht der Tonstein aus Quarz (60 Gew.%), Illit (10-15 Gew.%), Alkalifeldspäten ( $\approx$  10 Gew.%) und Kaolinit (< 10 Gew.%). Daneben wurden Abscheidungen von Eisenhydroxid nachgewiesen. Ferner enthält der Tonstein bis zu einigen Prozenten organisches Material.

In den Porenlösungen stammen die Mg-Ionen überwiegend aus der Auflösung der Illitkomponenten, während die Al-Konzentrationen auf Auflösungsvorgänge sowohl der Alkalifeldspäte als auch der Illite und des Kaolinit zurückgeführt werden müssen. Die niedrigen Al-Gehalte bei gleichzeitig niedrigem pH-Wert schließen Sekundärmineralbildungen z.B. in Form von Gibbsit aus. Aber welchen Anteil die einzelnen Mineralkomponenten an der Porenlösungszusammensetzung exakt haben, lässt sich kaum abschätzen. Mit Hilfe von Batchexperimenten könnte unter Verwendung synthetischer Mineralmischungen oder natürlicher Bodenproben die Entwicklung von Porenlösungen in gering permeablen Sedimenten simuliert werden. Die Versuche müssten unter festgelegten physikochemischen Bedingungen über längere Zeiträume durchgeführt werden. Die Ergebnisse aus den „monomineralischen“ Experimenten (Abschnitte 5.2 und 5.3) liefern bereits wichtige Hinweise über die bei Auflösungsprozessen stattfindenden Reaktionen, den Einfluss von organischen und anorganischen Liganden sowie die Änderung der Auflösungsraten mit zunehmender Versuchsdauer.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Durchflussexperimente (Abschnitte 5.2.2 und 5.3.2) liefern Informationen über Auflösungsprozesse im offenen System, also unter Bedingungen wie sie z.B. in vielen permeablen Bodenprofilen zu beobachten sind. Die Experimente wurden allerdings mit monomineralischen Festphasen unter konstanten physikochemischen Bedingungen durchgeführt. Nach einigen Wochen wurde der „steady state“ erreicht und die Auflösungsraten konnten für einzelne Elemente ermittelt werden. Mit konstanten physikochemischen Bedingungen über einen längeren Zeitraum ist in der Natur nicht zu rechnen. ANTWEILER und DREVER (1983) ermittelten bei ihren Geländeuntersuchungen zunächst bei DOC-Gehalten von 260 mg C L<sup>-1</sup> (davon 12 mg Oxalat L<sup>-1</sup>) und einem pH von 4.5 bis zu  $10^{-3.6}$  mol Al L<sup>-1</sup> und  $10^{-4}$  mol Fe L<sup>-1</sup>. Sie führten diese Werte auf die hohe Komplexfähigkeit der organischen Komponenten zurück. Nach 100 Tagen war in der

Bodenlösung der pH-Wert angestiegen, der DOC-Gehalt hatte abgenommen und die Konzentrationen an gelöstem Al und Fe waren stark reduziert. Da die Kieselsäurekonzentration praktisch konstant geblieben war, muss es aufgrund des pH-Wert-Anstiegs und mangelnder Komplexierung zu Ausfällungen von Al- und Fe-Phasen gekommen sein. In der Natur lassen sich also die Effekte gelöster organischer Komponenten auf Auflösungs- und Ausfällungsprozesse von mineralischen Phasen durchaus erfassen. Es ist jedoch schwierig, genauere Angaben über den Ablauf der Auflösungsprozesse mit ihren simultan ablaufenden sekundären Reaktionen zu machen, zumal die Festphase meist polymineralisch ist. Mit Hilfe von Durchflussexperimenten an polymineralischem Material könnten Reaktionsabläufe, wie sie in natürlicher Umgebung stattfinden, in geeigneten Systemen simuliert werden. Daneben können die Parameter DOC-Gehalt, pH und Lösungszusammensetzung gezielt über kürzere oder längere Zeiträume während eines Versuchs variiert und die Versuchsbedingungen somit den natürlichen Gegebenheiten angepasst werden. In den Zeitabschnitten mit konstanten physikochemischen Bedingungen kann man dann versuchen, den Versuchsablauf zu rekonstruieren und einige kinetische Daten zu ermitteln.

Bei der Übertragung von im Labor ermittelten kinetischen Daten auf Vorgänge in der Natur treten allerdings Schwierigkeiten auf (CASEY et al. 1997, DREVER 1997). SWOBODA-COLBERG und DREVER (1993) berechneten Auflösungsdaten aus Ergebnissen, die von Versuchen mit identischem Probenmaterial im Gelände und im Labor stammten. Die im Gelände ermittelten Raten lagen um den Faktor 200 bis 400 niedriger als die im Labor gemessenen Raten. Diese Diskrepanz führten sie u.a. auf unvollständigen Kontakt zwischen den Bodenmineralen und den im Boden perkolierenden Lösungen zurück. Bodenlösungen haben die Tendenz, rascher durch größere Kanäle zu migrieren und so die Kontaktzeit zwischen Mineralkomponente und Lösung zu verkürzen. Ein weiterer Unsicherheitsfaktor ergibt sich bei der Abschätzung der am Auflösungsprozess im Boden und im Experiment beteiligten reaktiven Mineraloberflächen. Häufig sind die Oberflächen von Bodenmineralen mit „coatings“ überzogen (DREVER et al. 1994). Auch biologische Einflüsse sind gegebenenfalls bei Geländeuntersuchungen zu berücksichtigen.

Aufgrund der oben diskutierten Fragestellungen sollten in Zukunft vermehrt kombinierte Gelände-Labor-Untersuchungen durchgeführt werden. Die so gewonnenen Informationen können dann zur Modellierung von Verwitterungsprozessen herangezogen werden.

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Interaktionen zwischen Tonmineralen und sauren Lösungen experimentell untersucht. Die Versuche sind unter den Grenzbedingungen eines geschlossenen (Batchversuche) und offenen Systems (Durchflussversuche) durchgeführt worden. Bestandteile der Lösungen waren anorganische Reagentien (Schwefelsäure, Phosphat) und organische Komponenten (Amino- und Carbonsäuren) sowie Harnstoff. Die Versuche sollten die Auswirkungen der Lösungszusammensetzung insbesondere der organischen Komplexbildner auf die Auflösungskinetik von Tonmineralen aufzeigen.

Als Modellsubstanzen wurden zwei typische, aber strukturell unterschiedliche Tonminerale ausgewählt, Kaolinit und Montmorillonit. Kaolinit ist ein Vertreter der Zweischichtsilikate. Das verwendete Probenmaterial zeigt eine fast ideale Zusammensetzung mit sehr geringer Restschichtladung. Demgegenüber besitzt der Montmorillonit aus Wyoming als ein Vertreter der Dreischichtsilikate eine vergleichsweise variable Zusammensetzung. Die Restschichtladung ist relativ hoch.  $\text{Na}^+$  tritt als austauschbares Kation im Zwischenschichtraum auf.

In der vorliegenden Studie wurden Auflösungsexperimente unter konstanten physikochemischen Bedingungen sowohl in Batch- als auch in Durchflussreaktoren durchgeführt (Abschnitte 5.2.2, 5.3.2). Die chemischen Zusammensetzungen von Porenlösungen z.B. aus Tonsteinprofilen lassen sich eher mit Hilfe von Batchversuchen, also im geschlossenen System, simulieren. In den Batchversuchen in den Abschnitten 5.1, 5.2.1 und 5.3.1 wurden nicht nur die Lösungsraten der jeweiligen Auflösungsprozesse ermittelt. Aus den Änderungen der Lösungszusammensetzungen konnten auch Rückschlüsse auf die simultan zum Auflösungsprozess stattfindenden sekundären Reaktionen gezogen werden.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen im geschlossenen System wird im offenen System ein sogenannter stationärer Zustand („steady state“) erhalten. Anhand der gelösten Konzentrationen im „steady state“ und der Versuchsparameter lassen sich hieraus die Auflösungsraten für einzelne Elemente ermitteln. Bei derartigen Auflösungsexperimenten im Durchflussreaktor können ferner Parameter wie DOC-Gehalt, pH und Lösungszusammensetzung gezielt über längere Zeiträume variiert und die Versuchsbedingungen somit den natürlichen Gegebenheiten in durchströmten Böden und Gesteinsformation angenähert werden.

Bei den Untersuchungen konnte zwischen überwiegend protonengesteuerten Auflösungsreaktionen und ligandenkontrollierten Auflösungsmechanismen unterschieden werden. In beiden Fällen beginnt die katalytische Auflösung mit der Sorption gelöster Reaktanten an die Mineraloberfläche (outer-sphere), anschließend erfolgt Ligandenaustausch unter Bildung von Oberflächenkomplexen (inner-sphere), gefolgt von der Ablösung der hydratisierten oder komplexierten Metallkationen in die Lösung. Während sich beim Montmorillonit die Kristallite nur von den Rändern nach innen auflösen, sind beim Kaolinit grundsätzlich auch die Aluminol-Gruppen der Gibbsit-Schicht reaktiv.

Die Interaktionen zwischen den Tonmineralen und den Lösungen mit ihren diversen Reaktanten ließen sich durch Fixierung gelöster Komponenten am Festkörper (IR-Aufnahmen), Einlagerung gelöster Komponenten (Änderungen der Basisabstände 001) und Änderung der Lösungszusammensetzung im Verlauf der Versuche beobachten (Abschnitt 5.1).

Bei den Versuchen mit Kaolinit (Abschnitt 5.2) dokumentierten die ermittelten Auflösungsdaten für die Kieselsäure den Reaktionsablauf in Bezug auf den Abbau der Silikatstruktur, während bei der zweiten Hauptkomponente des Festkörpers, dem Aluminium, in der initialen Phase zusätzliche Prozesse die Konzentration des Al in der Lösung steuern. Eine Ausfällung von Al-Phasen kann ausgeschlossen werden, da unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die Lösungen stark untersättigt sind in Bezug auf potentielle Al-Silikate und Al-OH-Phasen. Die sekundären Reaktionen beziehen sich auf die Sorption in Lösung gegangener Al-Ionen an der Festkörperoberfläche. Diese Prozesse werden stark durch die unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften der in Lösung befindlichen Reaktanten beeinflusst. Die Bildung von Al-Komplexen in der Lösung verursacht eine Reduktion der Sorption. Dies gilt besonders für die Versuche mit Oxalsäure und Alanin. Hier ist eine kongruente Auflösung bereits nach wenigen Tagen zu beobachten. Außerdem wird bei beiden Versuchen eine Zunahme der Auflösungsdaten  $R_{Si}$  und  $R_{Al}$  im Vergleich zu den anderen Versuchen beobachtet. Von Oxalsäure ist bekannt, dass sie starke bidentate inner-sphere-Komplexe auf der Kaolinitoberfläche bildet, was zu beschleunigter Lockerung der Metall-Sauerstoff-Bindungen führt. Die geringe Komplexierungsfähigkeit der Essigsäure kann dagegen Sorptionsprozesse kaum verhindern. Die schwachen monodentaten Oberflächenkomplexe begünstigen die Auflösung kaum und sind damit verantwortlich für die relativ niedrige Auflösungsrate  $R_{Si}$ .

Auch bei der Auflösung von Montmorillonit spiegelt die Entwicklung der Kieselsäurekonzentration den Abbau des Silikats wider (Abschnitt 5.3). Das Phänomen der

zunächst rascheren Auflösung wird darauf zurückgeführt, dass zu Beginn der Versuche vermehrt sehr kleine, schlecht kristalline Partikel und amorphe Phasen aufgelöst werden. Ferner werden in der initialen Phase der Versuche die  $\text{Na}^+$ -Ionen aus der Zwischenschicht durch Ionenaustausch weitgehend in die Lösung transferiert. Das primär kongruente Auflösungsverhalten des Montmorillonits wird in fast allen Versuchen überlagert durch sekundäre Reaktionen. Eine Ausfällung von Al-Phasen kann in Analogie zu den Experimenten mit Kaolinit ausgeschlossen werden. Auch die Ausfällung von Fe-Phasen kann ausgeschlossen werden, da durch Komplexbildungen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen mit den gelösten Liganden die Löslichkeit von Goethit signifikant zunimmt (Abschnitt 4.2.4). Die Konzentration der beim Auflösungsprozess in Lösung gehenden Kationen  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  werden also vorwiegend durch Sorptions- und Ionenaustauschreaktionen gesteuert. Der Verlauf der Mg-Konzentrationen zeigt dagegen keine Beeinflussung durch simultan ablaufende Nebenreaktionen. Kongruente Auflösung des Montmorillonits ist nur beim Versuch mit Oxalsäure von Anfang an zu beobachten. Ferner wird eine erhöhte Auflösungsrate  $R_{Si}$  ermittelt. Bei dem Versuch mit Zitronensäure sind die Sorptions- und Ionenaustauschprozesse ebenfalls reduziert. Die Auflösungsrate  $R_{Si}$  ist leicht erhöht.

Zusammenfassend ergibt sich, dass bei der Verwendung von Oxalsäure sowohl bei den Kaolinit- als auch bei den Montmorillonit-Versuchen eine Zunahme der Auflösungsrate  $R_{Si}$  im Vergleich zu den anderen untersuchten Substanzen zu beobachten ist (Abschnitt 5.4). Dagegen wird mit Essigsäure eine Reduzierung der Auflösungsrate  $R_{Si}$  im Vergleich zu den anderen eingesetzten Liganden registriert. In beiden Fällen liegt der DOC-Wert bei  $240 \text{ mg C L}^{-1}$ .

Die Ergebnisse zeigen, dass die Auflösungsraten  $R$  in der Anfangsphase der Batchversuche (geschlossenes System) vergleichbar mit denjenigen im offenen System im „steady state“ sind. Im weiteren Versuchsverlauf nehmen jedoch die Auflösungsraten in den Batchversuchen aufgrund der Akkumulation in Lösung gegangener Ionen ab.

In Zukunft sollten vermehrt kombinierte Gelände-Labor-Untersuchungen durchgeführt werden unter besonderer Berücksichtigung der gelösten organischen Komponenten. Vielleicht gelingt es auch im Gelände, die „Inputlösungen“ ähnlich wie bei den Durchflussexperimenten in ihrem Stoffbestand gezielt zu variieren.

## 8 Literatur

- ANDREAE, H. (1993): Verteilung von Schwermetallen in einem forstlich genutzten Wassereinzugsgebiet unter dem Einfluß saurer Deposition am Beispiel der Sösemulde (Westharz). – Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, A 99: 161 S.; Göttingen
- ANTWEILER, R.C.; DREVER, J.I. (1983): The weathering of a late Tertiary volcanic ash: importance of organic solutes. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 623-629
- BADA, J.L. (1991): Amino acid cosmogeochemistry. – *Philosophical transactions / The Royal Society: Series B, Biological Sciences*, 333: 349-358
- BARCELONA, M.J. (1980): Dissolved organic carbon and volatile fatty acids in marine sediment pore waters. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1977-1984
- BARKER, W.W.; WELCH, S.A., BANFIELD, J.F. (1997): Biogeochemical weathering of silicate minerals. – In: BANFIELD, J.F.; NEALSON, K.H [Eds.]: *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. – *Reviews in mineralogy*, 35: 391-428
- BARNEKOW, P. (1996): Der Einfluß der Silikatverwitterung auf den Chemismus abgepreßter Porenlösungen von versauerten Bodenprofilen (Harz, Solling). – Unveröffentlichte Diplomarbeit: 94 S.; Geochemisches Institut der Universität Göttingen
- BARNES, H.L.; HELGESON, H.C.; ELLIS, A.J. (1966): Ionization constants in aqueous solutions. – In: CLARK, S.P. [Ed.]: *Handbook of physical constants*. Revised edition. – *Memoir / The Geological Society of America*, 97: 401-413
- BARSHAD, I. (1969): Preparation of H-saturated montmorillonites. – *Soil science*, 108: 38-42
- BENINCASA, E.; BRIGATTI, M.F.; LUGLI, C.; MEDICI, L.; POPPI, L. (2000): Interaction between glycine and Na-, Ca- and Cu-rich smectites. – *Clay Minerals*, 35: 635-641
- BENNETT, P.C. (1991): Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1781-1797
- BENNETT, P.C.; CASEY, W. (1994): Chemistry and mechanisms of low-temperature acids in dissolution of silicates by organic acids. – In: Pittman, E.D.; Lewan, M.D. [Eds.]: *Organic geological processes*. – Springer-Verlag; Berlin u.a.: 162-200
- BERNER, R.A. (1995): Chemical weathering and its effect on atmospheric CO<sub>2</sub> and climate. – In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. [Eds.]: *Chemical weathering rates of silicate minerals*. – *Reviews in mineralogy*, 31: 565-583
- BERTSCH, P.M.; PARKER, D.R. (1996): Aqueous polynuclear aluminum species. – In: SPOSITO, G. [Ed.]: *The environmental chemistry of aluminum*. – 2nd ed.; Lewis Publishers; Boca Raton u.a.: 117-168

- BICKMORE, B.R.; BOSBACH, D.; HOCELLA JR., M.F.; CHARLET, L.; RUFE, E. (2001): In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicates edge surface structures and dissolution mechanisms. – *American Mineralogist*, 86: 411-423
- BICKMORE, B.R.; NAGY, K.L.; SANDLIN, P.E.; CRATER, T.S. (2002): Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy. – *American Mineralogist*, 87: 780-783
- BLUM, A.E.; STILLINGS, L.L. (1995): Feldspar dissolution kinetics. – In: WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. [Eds.]: *Chemical weathering rates of silicate minerals. – Reviews in mineralogy*, 31: 291-351
- BOLTER, E. (1961): Über Zersetzungsprodukte von Olivin-Feldspatbasalten. – *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 8: 111-140
- BOSBACH, D.; CHARLET, L.; BICKMORE, B.; HOCELLA JR., M.F. (2000): The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy. – *American Mineralogist*, 85: 1209-1216
- BÖTTCHER, G.; BRUMSACK, H.-J.; HEINRICHS, H.; POHLMANN, M. (1997): A new high-pressure squeezing technique for pore fluid extraction from terrestrial soils. – *Water, Air and Soil Pollution*, 94: 289-296
- BOUDOT, J.-P.; MAITAT, O.; MERLET, D.; ROUILLET, J. (1996): Occurrence of non-monomeric species of aluminium in undersaturated soil and surface waters: consequences for the determination of mineral saturation indices. – *Journal of Hydrology*, 177: 47-63
- BOUDOT, J.-P.; MAITAT, O.; MERLET, D.; ROUILLET, J. (2000): Soil solutions and surface water analysis in two contrasted watersheds impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France: interpretation in terms of Al impact and nutrient imbalance. – *Chemosphere*, 41: 1419-1429
- BRANTLEY, S.L.; VELBEL, M.A. (1993): Geochemical kinetics on mineral-water reactions in the field and laboratory. – *Chemical Geology*, 105; Special Issue: 214 S.; Elsevier
- BRIGATTI, M.F.; LUGLI, C.; MONTORSI, S.; POPPI, L. (1999): Effects of exchange cations and layer-charge location on cysteine retention by smectites. – *Clays and Clay Minerals*, 47: 664-671
- BRUCKERT, S. (1970): Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide: I. Etudes de terrain. – *Annales agronomiques*, 21: 421-452
- BRUMSACK, H.-J.; ZULEGER, E.; GOHN, E.; MURRAY, R.W. (1992): Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan Sea. – *Proceedings of the ocean drilling program. Scientific Results, Part 1, 127/128: 635-650*
- CARROLL, S.A.; WALTHER, J.V. (1990): Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80° C. – *American Journal of Science*, 290: 797-810
- CASEY, W.H.; BANFIELD, J.F.; WESTRICH, H.R.; McLAUGHLIN, L. (1993): What do dissolution experiments tell us about natural weathering? – *Chemical Geology*, 105: 1-15

- CHARLET, L.; SCHINDLER, P.W.; SPADINI, L.; FURRER, G.; ZYSSET, M. (1993): Cation adsorption on oxides and clays: The aluminum case. – *Aquatic Science*, 55: 291-303
- CHIN, P.F.; MILLS, G.L. (1991): Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands. – *Chemical geology*, 90: 307-317
- CHRISTEN, H.R. (1978): *Chemie*. – 11. Aufl., 590 S.; Verlag Moritz Diesterweg u.a.; Frankfurt a.M. u.a.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. (1996): The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. – 573 S.; VCH; Weinheim u.a.
- CORRENS, C.W.; von ENGELHARDT, W. (1938): Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspats. – *Die Naturwissenschaften*, 26: 137-138
- DIETZEL, M. (2000): Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3275-3281
- DIETZEL, M.; BÖHME, G. (2005): Dissolution of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate, and citrate at open and closed system conditions (20 °C). – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1199-1211
- DIETZEL, M.; GÉRARD, F.; JAFFRAIN, J.; NESTROY, O.; WEBER, H.; MÖLLER, A.; HILLEBRECHT J. (2003): New aspects on the mechanisms of silicate weathering - Impact of Polysilicic Acids and Hydroxyaluminosilicate Colloids. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 148: 120-121
- DI LEO, P. (2000): A nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier-transform infrared (FTIR) study of glycine speciation on a Cd-rich montmorillonite. – *Clays and Clay Minerals*, 48: 495-502
- DOUCET, F.J.; SCHNEIDER, C.; BONES, S.J.; KRETCHMER A.; MOSS, I.; TEKELY, P.; EXLEY, C. (2001): The formation of hydroxyaluminosilicates of geochemical and biological significance. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2461-2467
- DREVER, J.I. (1997): *The geochemistry of natural waters: Surface and groundwater environments*. – 3rd ed.: 436 S.; Prentice Hall; Upper Saddle River, New Jersey
- DREVER, J.I.; MURPHY, K.M.; CLOW, D.W. (1994): Field weathering rates versus laboratory dissolution rates: an update. – *Mineralogical Magazine*, 58A: 239-240
- DREVER, J.I.; STILLINGS, L.L. (1997): The role of organic acids in mineral weathering. – *Colloids and Surfaces A*, 120: 167-181
- DREVER, J.I.; VANCE, G.F. (1994): Role of soil organic acids in mineral weathering processes. – In: PITTMAN, E.D.; LEWAN, M. D. [Eds.]: *Organic acids in geological processes*. – Springer-Verlag; Berlin u.a.: 138-161
- DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M.M. (1990): *Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide*. – 393 S.; John Wiley & Sons; New York

- FARMER, V.C.; FRASER, A.R.; TAIT, A.M. (1979): Characterization of the chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1417-1420
- FOX, T.R.; COMERFOLD, N.B. (1990): Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. – *Journal / Soil Science Society of America*, 54: 1139-1144
- FURRER, G.; STUMM, W. (1986): The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BeO. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1847-1860
- FURRER, G.; ZYSSET, M.; SCHINDLER, P.W. (1993): Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. – In: MANNING, D.A.C.; HALL, P.L.; HUGHES, C.R. [Eds.]: *Geochemistry of clay-pore fluid interactions*. – Chapman & Hall; London: 243-262
- GANOR, J.; MOGOLLÓN, J.L.; LASAGA, A.C. (1995): The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1037-1052
- GÉRARD, F.; BOUDOT, J.-P.; RANGER, J. (2001): Consideration on the occurrence of the Al<sub>13</sub> polycation in natural soil solutions and surface waters. – *Applied Geochemistry*, 16: 513-529
- GFELLER, M.; FURRER, G.; SCHINDLER, P. W. (1993): The determination of kinetic and thermodynamic constants in completely mixed flow-through systems at steady state. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 685-695
- GIBBS, R.J. (1972): Water chemistry of the Amazon River. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 1061-1066
- GILES, M.R.; DE BOER, R.B.; MARSHALL, J.D. (1994): How important are organic acids in generating secondary porosity in the subsurface? – In: PITTMAN, E.D.; LEWAN, M. D. [Eds.]: *Organic acids in geological processes*. – Springer-Verlag; Berlin u.a.: 449-470
- GREENLAND, D.J.; LABY, R.H.; QUIRK, J.P. (1962): Adsorption of glycine and its di-, tri-, and tetra-peptides by montmorillonite. – *Transactions of the Faraday Society*, 58: 829-841
- GREENLAND, D.J.; LABY, R.H.; QUIRK, J.P. (1965): Adsorption of amino acids and peptides by montmorillonites and illites. – *Transactions of the Faraday Society*, 61: 2013-2035
- HARRISON, W.J.; THYNE, G.D. (1992): Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 565-586
- HARRISON, W.J.; THYNE, G.D. (1994): Geochemical models of rock-water interactions in the presence of organic acids. – In: PITTMAN, E.D.; LEWAN, M. D. [Eds.]: *Organic acids in geological processes*. – Springer-Verlag; Berlin u.a.: 355-397
- HEDGES, J.I.; HARE, P.E. (1987): Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 255-259
- HEIM, D. (1990): *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*. – 157 S.; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart

HEINRICHS, H.; BÖTTCHER, G.; BRUMSACK, H.-J.; POHLMANN, M. (1996): Squeezed soil-pore solutes – A comparison to lysimeter samples and percolation experiments. – *Water, Air and Soil Pollution*, 89: 189-204

HEINRICHS, H.; WACHTENDORF, B.; WEDEPOHL, K.H.; RÖSSNER, B.; SCHWEDT, G. (1986): Hydrogeochemie der Quellen und kleineren Zuflüsse der Sösetalsperren (Harz). – *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 156: 23-62

HELGESON, H.C.; MURPHY, W.M.; AARGARD, P. (1984): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspars. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2405-2432

HEM, J.D.; ROBERTSON, C.E. (1967): Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. – 55 S.; Geological Survey Water-Supply Paper 1827-A; US government printing office; Washington D.C.

HENRICH, S.M.; FARRINGTON, J.W. (1987): Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1-16

HEYDEMANN, A. (1966): Über die chemische Verwitterung von Tonmineralen (Experimentelle Untersuchungen). – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30: 995-1035

HILLEBRECHT, J.; DIETZEL, M.; SCHLABACH, S.; HEINRICHS, H.; HEYDEMANN, A.; USDOWSKI, E. (2001a): Auflösungsexperimente mit Kaolinit in Anwesenheit gelöster organischer Substanzen. – In: GAUPP, R.; VAN DER KLAUW, S. [Hrsg.]: *Sediment 2001*. Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 13: 48

HILLEBRECHT, J.; DIETZEL, M.; SCHLABACH, S.; HEINRICHS, H.; HEYDEMANN, A.; USDOWSKI, E. (2001b): Auswirkungen gelöster organischer Verbindungen auf die Verwitterung von Tonmineralen. – *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, 1 / Beihefte zum *European Journal of Mineralogy* 13: 80

HILLEBRECHT, J.; DIETZEL, M.; SCHLABACH, S.; HEINRICHS, H.; HEYDEMANN, A.; USDOWSKI, E.; TOTH, M.; ZANKEL, A. (2003): Dissolution kinetics of kaolinite and montmorillonite with carbonic and amino acids - open versus closed system. – *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, 1 / Beihefte zum *European Journal of Mineralogy* 15: 82

HOCELLA, M.F.; WHITE, A.F. (1990) [Eds.]: *Mineral-water interface geochemistry*. – *Reviews in mineralogy*, 23: 603 S.

HOLLEMAN, A.F.; WIBERG, E. (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. – 91.-100., verbesserte und stark erweiterte Auflage von Nils Wiberg: 1451 S.; Walter de Gruyter; Berlin New York

HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R.; ADAMS, F. (1986): Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. – *Journal / Soil Science Society of America*, 50: 28-34

- HUERTAS, F.J.; CHOU, L.; WOLLAST R. (1998): Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part 1: Surface speciation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 417-431
- HUERTAS, F.J.; CHOU, L.; WOLLAST R. (1999): Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part 2: Kinetic study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3261-3275
- IZATT, R.M.; EATOUGH, D.; CHRISTENSEN, J.J.; BARTHOLOMEW, C.H. (1969): Calorimetrically determined log K,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  values for the interaction of sulphate ion with several bi- and ter-valent metal ions. – *Journal of the chemical society A. Inorganic, physical, and theoretical chemistry*: 47-53
- JANG, S.D.; CONDRATE Sr, R.A. (1972): The infrared spectra of glycine adsorbed on various cation-substituted montmorillonites. – *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 43: 1503-1509
- KERR, P.F.; KULP, J.L. (1951): Reference Clay Localities - United States. – In: American Petroleum Institute: Preliminary reports - reference clay minerals. – 103 S.; Research Project 49; Columbia University; New York
- KONTA, J.; KOSCELNÍK, Š. (1968): Petrographical types of kaolin in the Karlovy Vary granite massif. – XXIII international geological congress, 14: 79-94
- KUBICKI, J.D.; BLAKE, G.A.; APITZ, S.E. (1996): Molecular orbital models of aqueous aluminium-acetate complexes. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4897-4911
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale. – In: JASMUND, K.; LAGALY, G. [Hrsg.]: *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. – Steinkopff Verlag; Darmstadt: 89-167
- LANGMUIR, D. (1997): *Aqueous environmental geochemistry*. – 600 S.; Prentice Hall; Upper Saddle River, New Jersey
- LASAGA, A.C. (1998): *Kinetic theory in the earth sciences*. – 811 S.; Princeton University Press; Princeton
- LASAGA, A.C.; SOLER, J.M.; GANOR, J.; BURCH, T.E.; NAGY, K.L. (1994): Chemical weathering rate laws and the global cycle. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 2361-2368
- LAURIE, S.H. (1987): Amino acids, peptides and proteins. – In: WILKINSON, G. [Ed.]: *Comprehensive coordination chemistry*. Vol. 2: Ligands. – Pergamon Press; Oxford u.a.: 739-776
- LIBOR, O.; GRABER, L.; PÉCSI-DONATH, E. (1971): Investigation of montmorillonite treated by urea. – *Acta Mineralogica-Petrographica*, XX/1: 97-111
- LINDSAY, W.L. (1979): *Chemical equilibria in soils*. – 449 S.; John Wiley & Sons; New York

- LUMSDON, D.G.; FARMER, V.C. (1995): Solubility characteristics of proto-imogolite sols: how silicic acid can de-toxify aluminium solutions. – *European Journal of Soil Science*, 46: 179-186.
- MAITAT, O.; BOUDOT, J.-P.; MERLET, D.; ROUILLER, J. (2000): Aluminium chemistry in two contrasted acid forest soils and headwater streams impacted by acid deposition, Vosges mountains, N.E. France. – *Water Air Soil Pollution*, 117: 217-243
- MANNING, D.A.C.; HALL, P.L.; HUGHES, C.R. (1993) [Eds.]: *Geochemistry of clay-pore fluid interactions*. – Chapman & Hall; London: 427 S.
- MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. (1976): *Critical stability constants*. Vol. 4: *Inorganic complexes*. – 258 S.; Plenum Press: New York u.a.
- MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. (1977): *Critical stability constants*. Vol. 3: *Other organic ligands*. – 496 S.; Plenum Press: New York u.a.
- MATSUSHIMA, Y.; OKUWAKI, A. (1988): The second dissociation constant of sulfuric acid at elevated temperatures from potentiometric measurements. – *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 61: 3344-3346
- MATZNER, E. (1988): *Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Solling*. – *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme*, A 40:217 S.; Göttingen
- MAY, H.P.; HELMKE, P.A.; JACKSON, M.L. (1979): Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxyaluminum ions in aqueous solution at 25°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 861-868
- METZ, V.; AMRAM, K.; GANOR, J. (2005): Stoichiometry of smectite dissolution reaction. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1755-1772
- MILLER, W.R.; DREVER, J.I. (1977): Chemical weathering and related controls on surface water chemistry in the Absaroka Mountains, Wyoming. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 1693-1702
- MÖLLER, A.; DIETZEL, M.; GÉRARD, F.; WEBER, H.; BÄUMLER, H.P.; HEINRICHS, H.; HILLEBRECHT, J. (2003): Reaction of aluminium with polysilicic acid at 20 °C and the formation of hydroxyaluminosilicate complexes and colloids in acidic solutions. – *Fifth Keele Meeting on Aluminium*. Birchall Centre for Inorganic Chemistry and Materials Science, Keele Abstract 18
- MÖLLER, A.; DIETZEL, M.; HEINRICHS, H.; HILLEBRECHT, J. (2002): Formation of hydroxyaluminosilicate complexes and colloids in acidic solution. – *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, 1 / Beihefte zum *European Journal of Mineralogy* 14: 112
- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. (1978): *Lehrbuch der Organischen Chemie*. – 2., berichtigte Auflage, 1349 S.; Verlag Chemie: Weinheim, New York
- MORTLAND, M.M. (1966): Urea complexes with montmorillonite: An infrared absorption study. – *Clay Minerals*, 6: 143-156

- PARKS, G.A. (1990): Surface energy and adsorption at mineral/water interface: an introduction. – In: HOCELLA, M.F.; WHITE, A.F. [Eds.]: Mineral-water interface geochemistry. – Reviews in mineralogy, 23: 133-175
- PEAKE, E.; BAKER, B.L.; HODGSON, G.W. (1972): Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada: II. The contribution of amino acids, hydrocarbons and chlorins to the Beaufort Sea by the Mackenzie River system. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 866-883
- RIMSTIDT, J.D.; BARNES, H.L. (1980): The kinetics of silica water reactions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1683-1699
- SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. – 14., neu bearbeitete und erweiterte Auflage: 494 S.; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart
- SCHERP, A. (1963): Die Petrographie der paläozoischen Sandsteine in der Bohrung Münsterland 1 und ihre Diagenese in Abhängigkeit von der Teufe. – Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, 11: 251-282
- SCHINDLER, P.W., STUMM, W. (1987): The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. – In: STUMM, W. [Ed.]: Aquatic Surface Chemistry. – John Wiley & Sons; New York: 83-110
- SCHLABACH, S. (1996): Konzentrationsänderungen natürlicher und anthropogener Inhaltsstoffe in abgepreßten Porenlösungen mit dem pH-Wert und der Tiefe auf versauerten Waldstandorten (Harz, Solling). – Unveröffentlichte Diplomarbeit: 99 S.; Geochemisches Institut der Universität Göttingen
- SCHLABACH, S. (2000): Auflösungsexperimente von Kaolinit, Montmorillonit, Illit, Serizit und Talk in Batch- und Durchfluß-Reaktoren. – Dissertation: 85 S., 56 Blätter Anhang; Göttingen
- SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. (1972): Humic substances in the environment. – 327 S.; Marcel Dekker, Inc.; New York
- SCHROTH, B.K.; SPOSITO, G. (1997): Surface charge properties of kaolinite. – *Clays and clay minerals*, 45: 85-91
- SIESKIND, O. (1960): Sur les complexes d'adsorption formés en milieu acide entre al H-Montmorillonite et certaines acides amines. – *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 250: 2392-2393
- SINGH, S.S. (1974): The solubility product of gibbsite at 15°, 25° and 35° C. – *Proceedings / Soil Science Society of America*, 38: 415-417
- SPARKS, D.L. (2003): Environmental soil chemistry. – Second edition: 352 S.; Academic Press; Amsterdam u.a.
- SPARKS, D.L., SUAREZ, D.L. [Eds.] (1991): Rates of soil chemical processes. – *Soil Science Society of America*, 27; Special Publication: 302 S.; Madison

SPOSITO, G. (1994): Chemical equilibria and kinetics in soils. – 268 S.; Oxford University Press; New York u.a

SPOSITO, G. (1998): Bodenchemie. – Übersetzt von Jürgen Niemeyer und Andrea Eifert: 230 S.; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart

STONE, A.T. (1997): Reactions of extracellular organic ligands with dissolved metal ions and mineral surfaces. – In: BANFIELD, J.F.; NEALSON, K.H [Eds.]: Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. – Reviews in mineralogy, 35: 309-341

STUMM, W. (1992): Chemistry of the solid-water interface. – 428 S.; John Wiley & Sons, Inc.; New York

STUMM, W. (1997): Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. – Colloids and Surfaces A, 120: 143-166

STUMM, W.; FURRER, G. (1987): The dissolution of oxides and aluminium silicates; examples of surface-coordination-controlled kinetics. – In: STUMM, W. [Ed.]: Aquatic Surface Chemistry. – John Wiley & Sons; New York: 197-219

STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1981): Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. – Second edition: 781 S.; John Wiley & Sons; New York

STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996): Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. – Third edition: 1022 S.; John Wiley & Sons; New York

STUMM, W.; WIELAND, E. (1990): Dissolution of oxide and silicate minerals: Rates depend on surface speciation. – In: STUMM, W. [Ed.]: Aquatic chemical kinetics: Reaction rates of processes in natural waters. – John Wiley & Sons; New York: 367-400

SUTHEIMER, S.H.; MAURICE, P.A.; ZHOU, Q. (1999): Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics. – American Mineralogist, 84: 620-628

SWOBODA-COLBERG, N.G.; DREVER, J.I. (1993): Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. – Chemical Geology, 105: 51-69

TALIBUDEEN, O. (1954): Complex formation between montmorillonoid clays and amino-acids and proteins. – Transactions of the Faraday Society, 51: 582-590

THENG, B.K.G. (1974): Complexes of clay minerals with amino acids and peptides. – Chemie der Erde, 33: 125-144

VANCE, G.F.; STEVENSON, F.J.; SIKORA, F.J. (1996): Environmental chemistry of aluminum-organic complexes – In: SPOSITO, G. [Ed.]: The environmental chemistry of aluminum. – 2nd ed.; Lewis Publishers; Boca Raton u.a.: 169-220

VAN DER MAREL, H.W.; BEUTELSPACHER, H. (1976): Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. – 396 S.; Elsevier; Amsterdam

- WANG, X.; LEE, C. (1993): Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. – *Marine Chemistry*, 44: 1-23
- WARD, D.B.; BRADY, P.V. (1998): Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. – *Clays and clay minerals*, 46: 453-465
- WEAST, R.C. (1971) [Ed.]: *CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. – 52nd ed. 1971-1972; Chemical Rubber; Cleveland, Ohio
- WEDEPOHL, K.H. (1967): *Geochemie*. – Sammlung Göschen Band 1224/1224a/1224b: 220 S.; Walter de Gruyter & Co.; Berlin
- WEDEPOHL, K.H. (1969): Composition and abundance of common igneous rocks. – In: WEDEPOHL, K.H. [Ed.]: *Handbook of Geochemistry*. Vol. I. – Springer-Verlag; Berlin u.a.: 227-249
- WEDEPOHL, K.H. (1969): Composition and abundance of common sedimentary rocks. - In: WEDEPOHL, K.H. [Ed.]: *Handbook of Geochemistry*. Vol. I. – Springer-Verlag; Berlin u.a.: 250-271
- WHITE, A.F.; BRANTLEY, S.L. (1995) [Eds.]: *Chemical weathering rates of silicate minerals*. – *Reviews in mineralogy*, 31: 583 S.
- WIELAND, E.; STUMM, W. (1992): Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 °C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3339-3355
- ZYSSET, M.; SCHINDLER, P.W. (1996): The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 921-931

## 9 Anhang

### 9.1 Abbildungen

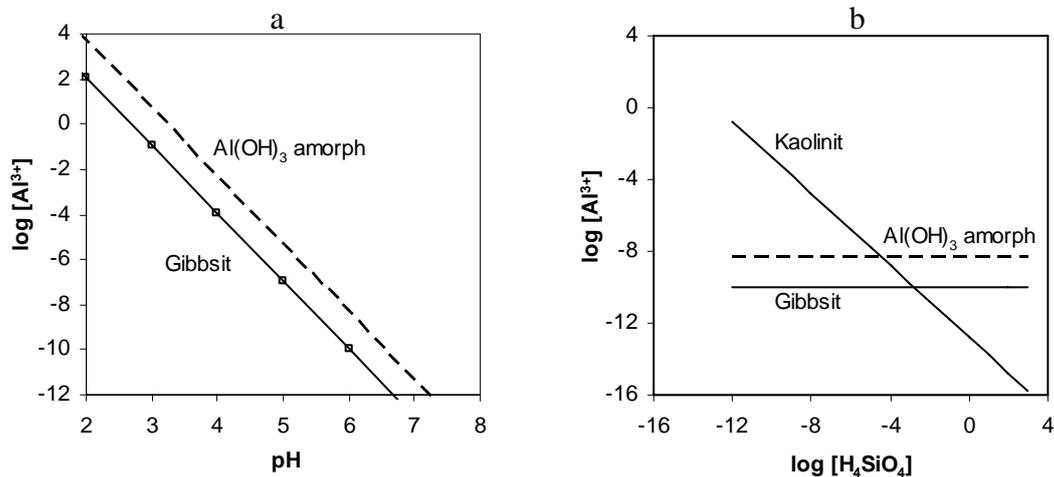


Abb. A-1: (a) Stabilitätsbereiche von Gibbsite und amorphem  $\text{Al(OH)}_3$  in Abhängigkeit des pH-Wertes (nach LINDSAY 1979); (b) Stabilitätsfelder von Kaolinit, Gibbsite und amorphem  $\text{Al(OH)}_3$  bei pH 6 in Abhängigkeit von Al- und Kieselsäure-Konzentrationen (nach SPOSITO 1998).

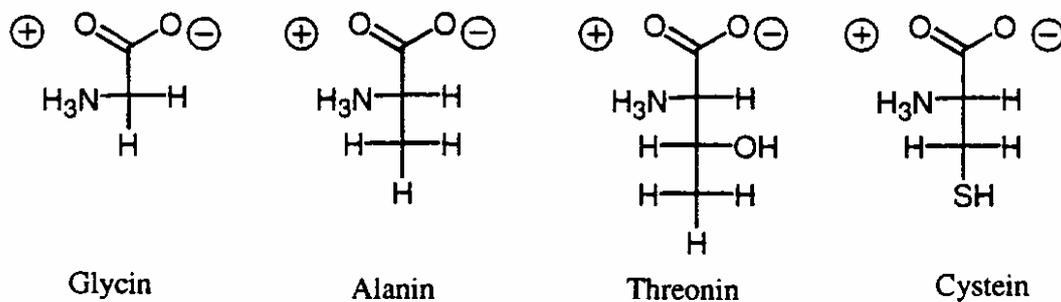
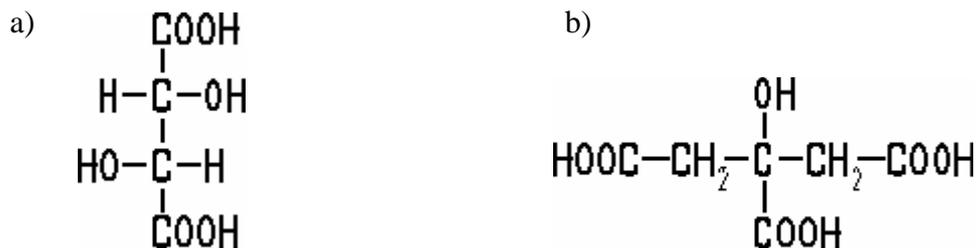
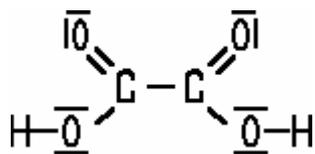


Abb. A-2: Strukturformeln der eingesetzten Aminosäuren (als Zwitterionen).



c)



d)

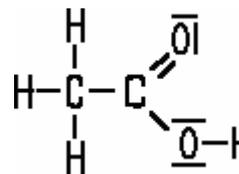


Abb. A-3: Strukturformeln der eingesetzten Carbonsäuren:  
a) Weinsäure, b) Zitronensäure, c) Oxalsäure, d) Essigsäure.

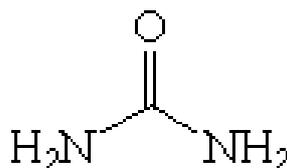


Abb. A-4: Strukturformel von Harnstoff.

File : c:\azchrom\chromh\_data7\hchr.060  
Method : c:\azchrom\methode\hydro.met  
Sample ID : CK

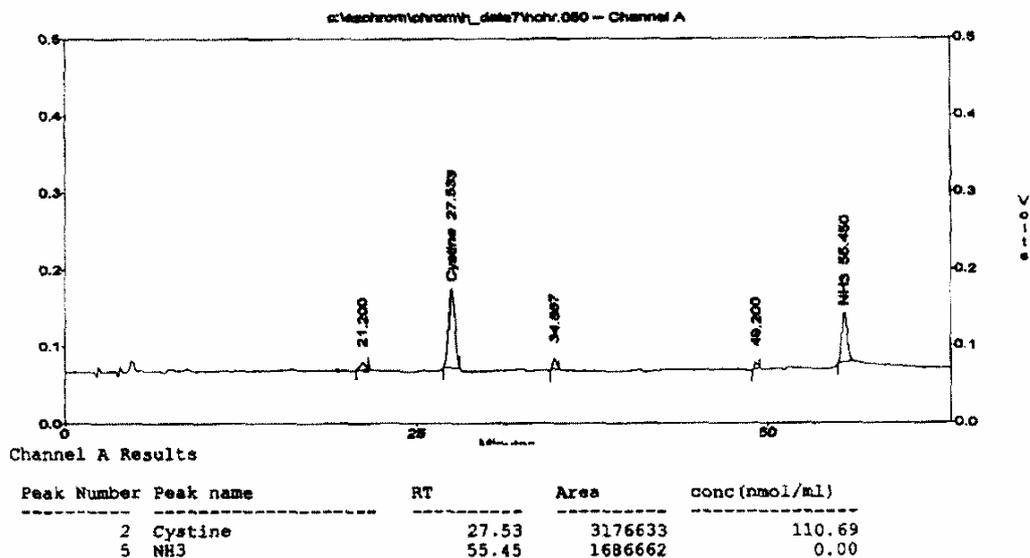
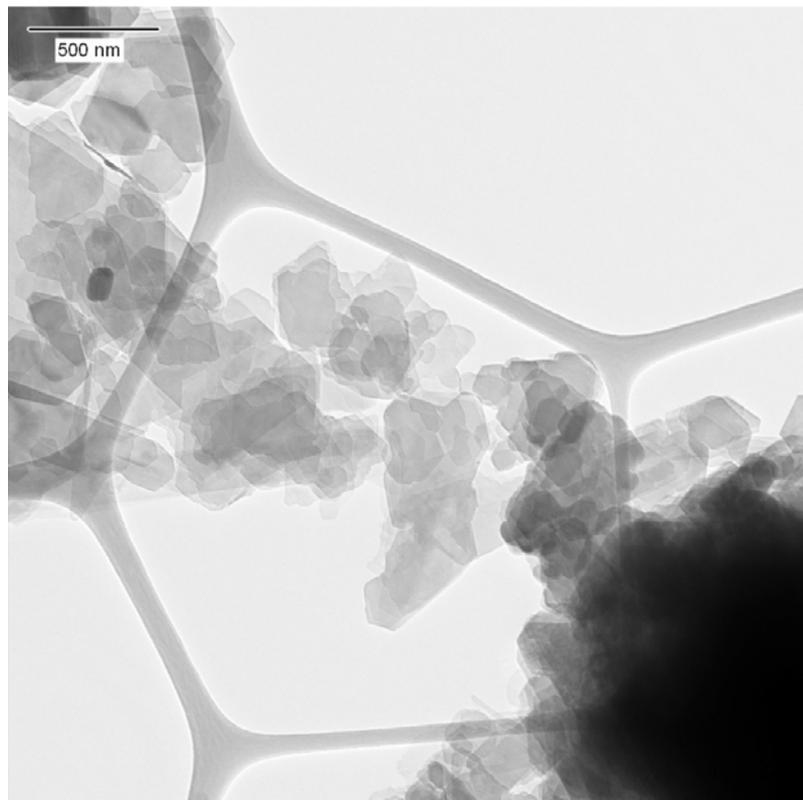
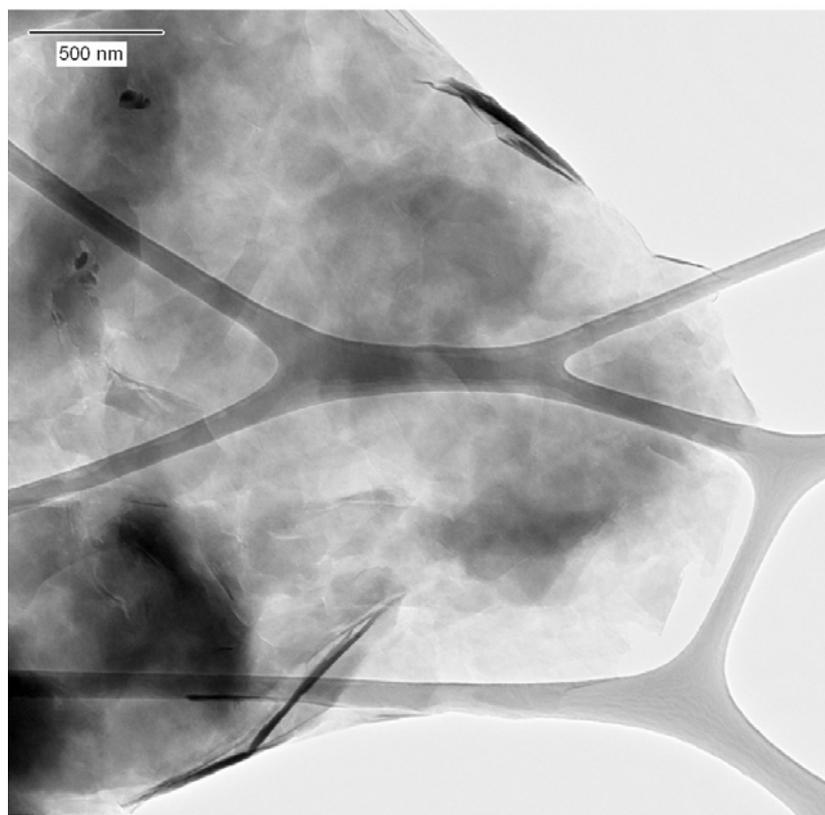


Abb. A-5: Ionenchromatographische Untersuchung des Versuchs zur Wechselwirkung an der Phasengrenze fest-flüssig mit Cystein ( $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ ) in  $400 \text{ mg Kaolinit} / 100 \text{ mL H}_2\text{O}$ ; pH 2.5; Versuchsdauer: 4 Wochen.



*Abb. A-6: TEM-Aufnahme von Kaolinit (Ausgangsmaterial).*



*Abb. A-7: TEM-Aufnahme von Montmorillonit (Ausgangsmaterial).*

## 9.2 Tabellen

**Tab. A-1: Gehalte an  $\text{Al}_{\text{tot}}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , C, Phosphat, organischer Substanz und ermittelten Aluminium-Spezies in 0.01 molaren Lösungen verschiedener organischer Komponenten sowie Na-Phosphat.**

Mit Schwefelsäure soweit erforderlich auf den pH 2.3 - 2.5 eingestellt.

Al-Konzentration<sub>total</sub>:  $3.90\text{E-}04 \text{ mol Al L}^{-1}$  ( $146 \text{ mg Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ).

	pH	Total Al $\text{mol L}^{-1}$	Al 8-OH-Q $\text{mol L}^{-1}$	$\text{NO}_3$ $\text{mol L}^{-1}$	$\text{SO}_4$ $\text{mol L}^{-1}$	C min $\text{mol L}^{-1}$	$\text{PO}_4$ $\text{mol L}^{-1}$	Organic $\text{mol L}^{-1}$
	+/- 2 %							
Referenzprobe Al ~ 1- $\text{mg L}^{-1}$	2.5	3.90E-04	3.90E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	-
Oxalsäure	2.0	3.90E-04	-	1.11E-03	-	5.00E-05	-	0.01
Essigsäure	2.5	3.90E-04	3.71E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	0.01
Zitronensäure	2.4	3.90E-04	-	1.11E-03	-	5.00E-05	-	0.01
Weinsäure	2.5	3.90E-04	3.05E-04	1.11E-03	-	5.00E-05	-	0.01
Cystein	2.5	3.90E-04	3.88E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	0.01
Threonin	2.5	3.90E-04	3.85E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	0.01
Glycin	2.5	3.90E-04	3.90E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	0.01
Alanin	2.5	3.90E-04	3.92E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	0.01
Harnstoff	2.3	3.90E-04	3.89E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	-	0.01
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.5	3.90E-04	2.82E-04	1.11E-03	2.08E-04	5.00E-05	0.01	-

Tab. A-1: Fortsetzung

	$\text{Al}^{3+}$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{AlOH}^{2+}$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{Al(OH)}_2^+$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{Al(OH)}_3^\circ$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{Al(OH)}_4^-$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{AlSO}_4^+$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{Al(SO}_4)_2^-$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{AlHSO}_4^{2+}$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{AlPO}_4^\circ$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{AlHPO}_4^+$ mol L <sup>-1</sup>	$\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}$ mol L <sup>-1</sup>
Referenzprobe Al ~ 10 mg L <sup>-1</sup>	2.34E-04	3.96E-07	3.22E-10	3.37E-13	2.63E-17	1.55E-04	3.74E-07	6.61E-11	-	-	-
Oxalsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Essigsäure	2.18E-04	3.70E-07	3.01E-10	3.15E-13	2.45E-17	1.52E-04	3.87E-07	6.49E-11	-	-	-
Zitronensäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Weinsäure	3.04E-04	5.13E-07	4.16E-10	4.34E-13	3.39E-17	-	-	-	-	-	-
Cystein	2.33E-04	3.94E-07	3.20E-10	3.34E-13	2.61E-17	1.55E-04	3.75E-07	6.60E-11	-	-	-
Threonin	2.30E-04	3.89E-07	3.17E-10	3.31E-13	2.58E-17	1.54E-04	3.77E-07	6.58E-11	-	-	-
Glycin	2.34E-04	3.96E-07	3.22E-10	3.37E-13	2.63E-17	1.55E-04	3.74E-07	6.61E-11	-	-	-
Alanin	2.36E-04	3.99E-07	3.25E-10	3.39E-13	2.65E-17	1.55E-04	3.73E-07	6.63E-11	-	-	-
Harnstoff	2.36E-04	2.45E-07	1.23E-10	8.03E-14	3.99E-18	1.52E-04	3.76E-07	1.05E-10	-	-	-
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.11E-05	4.47E-08	3.22E-11	3.21E-14	2.63E-18	4.04E-05	2.55E-07	1.94E-11	3.76E-05	3.93E-05	1.33E-04

Tab. A-1: Fortsetzung

	Al <sup>3+</sup> % total Al	AlOH <sup>2+</sup> % total Al	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> % total Al	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>°</sup> % total Al	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> % total Al	AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup> % total Al	Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> % total Al	AlHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> % total Al	AlPO <sub>4</sub> <sup>°</sup> % total Al	AlHPO <sub>4</sub> <sup>+</sup> % total Al	AlH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> % total Al
Referenzprobe Al ~ 10 mg L <sup>-1</sup>	60.1	0.10	-	-	-	39.8	0.10	-	-	-	-
Oxalsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Essigsäure	55.9	0.09	-	-	-	39.1	0.10	-	-	-	-
Zitronensäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Weinsäure	78.1	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cystein	59.7	0.10	-	-	-	39.7	0.10	-	-	-	-
Threonin	59.0	0.10	-	-	-	39.6	0.10	-	-	-	-
Glycin	60.1	0.10	-	-	-	39.8	0.10	-	-	-	-
Alanin	60.6	0.10	-	-	-	39.8	0.10	-	-	-	-
Harnstoff	60.6	0.06	-	-	-	39.0	0.10	-	-	-	-
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> * H <sub>2</sub> O	7.97	0.01	-	-	-	10.4	0.07	-	9.65	10.1	34.2

**Tab. A-2: Ergebnisse der Experimente zur Wechselwirkung an der Phasengrenze fest-flüssig (Ionenchromatographie).**

Konzentration der Reagentien: 0.01 mol L<sup>-1</sup>;

400 mg Kaolinit / 100 mL H<sub>2</sub>O; 150 mg Montmorillonit / 100 mL H<sub>2</sub>O;

pH 2.5; Versuchsdauer: 4 Wochen.

	Ionenchromatographie		Adsorption	μmol L <sup>-1</sup>	μmol mg <sup>-1</sup>
	Stamm	Probe	Diff [mol-%]		
<b>Kaolinit</b>	Peakfläche				
Alanin	3960254	3213222	18.9	1886	0.47
Glycin	3787512	3142574	17.0	1702	0.43
Threonin	3888696	3578962	7.96	796	0.20
Oxalsäure	456	447	1.84	184	0.05
Weinsäure	671	298	55.6	5557	1.39
Zitronensäure	502	457	8.92	892	0.22
<b>Montmorillonit</b>					
Alanin	3960254	3522724	11.1	1105	0.74
Glycin	3787512	2716798	28.3	2827	1.88
Threonin	3888696	3798965	2.31	231	0.15
Oxalsäure	456	452	0.85	85	0.06
Weinsäure	671	402	40.1	4010	2.67
Zitronensäure	502	441	12.2	1223	0.82

**Tab. A-3: Ergebnisse der Experimente zur Wechselwirkung an der Phasengrenze fest-flüssig (chemische Analytik).**Konzentration der Reagentien: 0.1 mol L<sup>-1</sup>;400 mg Kaolinit / 100 mL H<sub>2</sub>O; 75 mg Montmorillonit / 50 mL H<sub>2</sub>O;

pH 2.5; Versuchsdauer: 4 Tage.

<b>Kaolinit</b>	[Al] $\mu\text{mol L}^{-1}$	[Si] $\mu\text{mol L}^{-1}$	[Si]/[Al]
Alanin	14.3	49.5	3.47
Cystein	17.7	61.6	3.47
Glycin	16.7	50.7	3.03
Threonin	26.6	69.0	2.59
Essigsäure	7.84	54.8	6.99
Oxalsäure	135	167	1.24
Weinsäure	18.5	74.1	4.01
Zitronensäure	34.0	68.9	2.02
Harnstoff	1.85	40.5	21.9
Phosphat	174	208	1.19
<b>Montmorillonit</b>			
Alanin	28.5	153	5.37
Cystein	28.0	243	8.71
Glycin	55.5	207	3.74
Threonin	17.7	147	8.28
Essigsäure	16.1	252	15.7
Oxalsäure	191	356	1.86
Weinsäure	53.1	261	4.91
Zitronensäure	72.1	230	3.20
Harnstoff	11.5	186	16.2
Phosphat	182	404	2.21

**Tab. A-4: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Schwefelsäure (geschlossenes System).**Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 1.0.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0		
0.04	14.7	13.4	0.91	1.08
0.13	21.4	22.6	1.06	1.08
0.29	30.3	35.7	1.18	1.04
0.63	39.7	48.7	1.23	1.05
1.29	53.7	67.1	1.25	1.06
2.79	79.5	101	1.27	1.05
5.79	121	153	1.27	1.05
12.8	211	261	1.23	1.05
19.8	346	417	1.21	1.10
26.8	468	562	1.20	1.13
33.8	595	700	1.18	1.11

**Tab. A-5: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Schwefelsäure (geschlossenes System).**Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; pH 2.5 → 2.8.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0		
0.04	0.80	5.75	7.19	2.50
0.13	0.69	9.03	13.2	2.67
0.29	0.69	13.6	19.8	2.70
0.63	0.71	19.1	26.9	2.78
1.29	0.72	23.8	33.1	2.70
2.79	0.76	31.6	41.5	2.76
5.79	0.77	40.5	52.4	2.70
12.8	0.91	52.3	57.4	2.75
19.8	1.00	62.3	62.3	2.74
26.8	1.11	66.9	60.3	2.73
33.8	1.21	70.4	58.1	2.77

**Tab. A-6: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Natrium-Dihydrogenphosphat (geschlossenes System).**Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Na-Dihydrogenphosphat: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	50.2	114	2.26
21	132	235	1.78
49	217	341	1.57
105	318	465	1.46
133	370	492	1.33
161	427	536	1.25
217	496	598	1.20

**Tab. A-7: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Alanin (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Alanin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	2.77	39.0	14.1
21	14.7	91.4	6.22
49	379	581	1.53
77	800	946	1.18
105	1474	1643	1.12
133	2418	2633	1.09
161	4168	4176	1.00

**Tab. A-8: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Cystein (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Cystein: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	26.0	67.2	2.58
21	91.2	163	1.79
49	585	784	1.34
77	1147	1353	1.18
105	1849	2111	1.14
161	2749	2922	1.06

**Tab. A-9: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Glycin (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Glycin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	9.28	48.9	5.27
21	105	215	2.05
49	132	260	1.97
105	151	301	1.99
133	179	310	1.63
161	189	322	1.70

**Tab. A-10: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Threonin (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Threonin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	12.7	56.2	4.44
21	73.9	163	2.21
49	179	292	1.63
105	189	317	1.68
133	221	321	1.38
161	223	323	1.46

**Tab. A-11: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Essigsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Essigsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	0.22	30.1	136
21	2.16	39.8	18.4
49	7.72	70.0	9.06
77	22.1	113	5.14
105	26.0	131	5.02
133	40.0	155	3.88
161	53.5	175	3.28
217	68.6	204	2.98
245	80.3	224	2.79
273	91.5	242	2.65
315	114	285	2.50

**Tab. A-12: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Oxalsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Oxalsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	136	137	1.01
21	334	401	1.20
49	558	598	1.07
77	649	687	1.06
105	834	961	1.15
133	1089	1029	0.94
161	1282	1289	1.01

**Tab. A-13: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Oxalsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Oxalsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; driftender pH.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0		
7	126	127	1.01	2.23
21	287	347	1.21	2.12
49	519	618	1.19	2.10
77	715	827	1.16	2.09
105	940	1198	1.27	2.08
133	1307	1360	1.04	2.09
161	1664	1831	1.10	2.08

**Tab. A-14: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Weinsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Weinsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	5.27	64.0	12.2
21	36.1	138	3.82
49	106	226	2.13
77	131	238	1.82
105	181	321	1.78
161	297	408	1.37

**Tab. A-15: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Zitronensäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Zitronensäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	29.1	78.5	2.70
21	81.9	175	2.14
49	176	246	1.40
77	222	293	1.32
105	289	393	1.36
161	449	501	1.12

**Tab. A-16: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Zitronensäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Zitronensäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; driftender pH.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0		
7	170	252	1.48	2.33
21	480	714	1.49	2.24
49	682	990	1.45	2.22
105	742	1145	1.54	2.16
133	918	1158	1.26	2.17
161	994	1316	1.32	2.16

**Tab. A-17: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Harnstoff (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 4 g L<sup>-1</sup>; Konzentration an Harnstoff: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; pH 2.5.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]
0	0	0	
7	7.03	54.4	7.75
21	120	242	2.02
77	263	400	1.52
105	278	454	1.63
133	313	455	1.35
161	323	458	1.42

**Tab. A-18: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Cystein (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge: 0.363 g; Lösungsvolumen 84.5 mL; Konzentration an Cystein: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0			
1	5.26	30.0	1.44	5.71	2.45
2	14.5	29.5	1.32	2.03	2.44
4	8.21	25.9	1.32	3.16	2.45
8	10.9	15.4	1.44	1.41	2.44
15	14.2	12.2	1.38	0.86	2.44
22	12.6	11.2	1.32	0.89	2.47
36	12.9	14.0	1.38	1.08	2.54
44	15.1	15.1	1.32	1.00	2.52
57	12.2	14.7	1.42	1.21	2.34
64	12.3	14.5	1.40	1.18	2.31

**Tab. A-19: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Threonin (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge 0.355 g; Lösungsvolumen 82.6 mL; Konzentration an Threonin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0			
1	1.30	36.2	1.56	27.8	2.41
2	1.62	34.0	1.44	21.0	2.35
4	5.80	41.0	1.56	7.07	2.44
8	21.3	39.5	1.56	1.86	2.44
15	30.6	40.1	1.50	1.31	2.43
22	25.1	44.0	1.44	1.75	2.48
29	24.6	39.0	2.34	1.59	2.50
36	25.2	50.2	1.44	1.99	2.55
44	26.5	51.7	1.38	1.95	2.51
50	20.5	45.1	1.44	2.20	2.55
51	19.4	44.7	1.50	2.30	2.57
57	19.4	51.0	1.48	2.63	2.34
64	19.0	50.9	1.48	2.67	2.33
71	18.4	49.3	1.49	2.67	2.34

**Tab. A-20: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Zitronensäure (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge: 0.361 g; Lösungsvolumen 80.3 mL; Konzentration an Zitronensäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0			
1	33.3	73.9	1.50	2.22	2.40
2	32.6	69.5	1.44	2.13	2.41
4	34.7	71.7	1.50	2.07	2.43
8	31.2	53.8	1.50	1.72	2.45
15	34.7	55.7	1.50	1.60	2.48
22	27.5	56.0	1.44	2.03	2.50
29	22.1	50.3	1.62	2.27	2.53
36	23.7	59.9	1.38	2.52	2.56
50	23.2	61.6	1.42	2.66	2.56
51	21.9	60.7	1.50	2.78	2.55
57	16.1	57.7	1.48	3.58	2.43
64	16.1	57.9	1.46	3.60	2.44

**Tab. A-21: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al und Si im Kaolinit-Auflösungsversuch mit Harnstoff (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge: 0.357 g; Lösungsvolumen 83.1 mL; Konzentration an Harnstoff: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0			
1	13.7	27.4	1.56	2.00	2.49
2	17.5	25.1	1.44	1.43	2.47
8	22.1	11.9	1.74	0.54	2.46
15	20.1	10.1	1.62	0.50	2.46
22	16.5	9.46	1.50	0.57	2.49
29	14.3	5.25	1.62	0.37	2.51
36	15.8	11.7	1.44	0.74	2.53
50	14.2	10.5	1.38	0.74	2.54
51	11.9	7.71	1.50	0.65	2.53
57	10.6	10.6	1.46	1.00	2.35
64	10.7	10.7	1.48	1.00	2.35

**Tab. A-22: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Schwefelsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 1.0.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0	0		
7	279	577	78.4	108	985	2.07	1.06
21	639	1414	119	160	1035	2.21	0.98
49	1311	3776	254	285	1062	2.88	0.89
77	2139	5854	361	401	1069	2.74	1.02
105	2813	7464	468	487	1087	2.65	0.91

**Tab. A-23: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Schwefelsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.0.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	0.85	288	2.43	23.9	850	338	2.25
21	5.45	517	4.01	58.0	902	94.9	2.20
49	36.4	926	13.8	112	939	25.4	2.08
77	60.7	1002	16.2	121	890	16.5	2.20
105	73.7	1006	17.0	119	950	13.7	2.19

**Tab. A-24: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Natrium-Diphosphat (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Natrium-Diphosphat: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0		
7	17.4	240	11.2	35.8	13.8	2.82
21	25.0	351	9.51	42.5	14.1	2.70
49	36.5	584	12.2	64.3	16.0	2.65
77	53.5	670	12.9	67.9	12.5	2.76
105	56.5	757	12.7	74.9	13.4	2.74

**Tab. A-25: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Alanin (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Alanin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	1.57	213	3.75	29.6	873	135	2.66
21	4.07	380	3.19	47.1	910	93.3	2.52
49	19.0	736	8.15	90.6	895	38.7	2.51
77	45.9	836	11.2	102	923	18.2	2.63
105	56.9	898	13.7	109	941	15.8	2.62

**Tab. A-26: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Glycin (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Glycin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	4.51	252	9.60	46.9	852	55.8	2.43
21	11.1	430	10.7	64.7	854	38.8	2.32
49	64.4	911	26.7	112	895	14.1	2.27
77	111	1013	32.8	119	910	9.15	2.38
105	145	1129	37.0	127	902	7.81	2.35

**Tab. A-27: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Threonin (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Threonin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	1.88	242	4.29	34.2	845	128	2.51
21	5.63	445	4.88	53.0	848	73.5	2.41
49	43.1	881	16.9	109	891	20.4	2.38
77	76.8	978	20.5	115	925	12.7	2.46
105	95.3	1018	22.2	119	895	10.7	2.44

**Tab. A-28: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Essigsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Essigsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	0.35	265	0.75	9.22	842	762	2.77
21	1.29	442	1.40	27.0	865	342	2.72
49	3.61	702	1.90	59.0	920	194	2.60
77	7.15	730	2.35	71.6	912	102	2.72
105	10.1	772	2.64	79.4	905	76.6	2.72

**Tab. A-29: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Oxalsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Oxalsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	212	384	67.1	18.5	826	1.81	2.47
21	347	674	77.9	25.2	840	1.95	2.23
49	518	1347	115	38.7	915	2.60	2.40
77	689	1787	138	49.8	891	2.59	2.26
105	836	2199	155	64.3	954	2.63	2.14

**Tab. A-30: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Weinsäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Weinsäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	0.75	261	20.6	11.0	817	347	2.63
21	3.21	423	34.1	23.5	843	132	2.49
49	16.4	742	57.9	58.7	880	45.3	2.50
77	43.6	849	64.7	74.7	882	19.5	2.60
105	78.7	993	73.7	89.9	940	12.6	2.56

**Tab. A-31: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Zitronensäure (geschlossenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörperkonzentration: 1.5 g L<sup>-1</sup>; Initial-pH 2.5; Konzentration an Zitronensäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0			
7	9.44	278	48.5	8.50	784	29.5	2.69
21	33.2	454	58.0	18.0	807	13.7	2.61
49	107	877	85.4	44.2	878	8.16	2.59
77	211	1151	100	60.6	881	5.46	2.65
105	321	1452	115	78.8	955	4.53	2.61

**Tab. A-32: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Alanin (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge: 0.136 g; Lösungsvolumen 87.2 mL; Konzentration an Alanin: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde; n.b.: nicht bestimmt.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0				
8	1.57	151	5.17	21.8	1.44	49.5	95.9	2.53
16	4.75	132	4.60	12.1	1.38	7.04	27.8	2.54
30	8.22	110	4.00	4.60	1.44	6.50	13.4	2.64
44	14.1	95.7	3.89	3.49	1.44	3.18	6.78	2.61
58	29.2	85.8	3.75	5.73	1.50	n.b.	2.94	2.62
72	25.8	80.5	3.82	5.89	1.38	n.b.	3.12	2.64
100	25.6	77.5	4.15	5.18	1.44	n.b.	3.03	2.59
128	25.5	77.0	3.57	4.94	1.32	n.b.	3.02	2.63

**Tab. A-33: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Cystein (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge: 0.136 g; Lösungsvolumen 87.2 mL; Konzentration an Cystein: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde; n.b.: nicht bestimmt.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0				
8	2.48	174	16.1	24.6	1.50	24.7	70.2	2.49
16	8.06	79.7	2.19	12.5	1.50	5.73	9.88	2.51
30	11.9	48.6	1.67	4.06	1.44	3.58	4.09	2.66
44	13.1	44.0	1.40	2.43	1.44	3.58	3.37	2.63
58	14.5	41.1	0.90	2.42	1.38	n.b.	2.85	2.63
100	17.3	37.5	2.05	3.07	1.32	n.b.	2.16	2.62
128	17.1	37.2	2.07	3.06	1.20	n.b.	2.17	2.63

**Tab. A-34: Konzentrationsentwicklung von gelöstem Al, Si, Fe und Mg im Montmorillonit-Auflösungsversuch mit Zitronensäure (offenes System).**

Versuchstemperatur 40 °C; Festkörpermenge: 0.134 g; Lösungsvolumen 89.7 mL; Konzentration an Zitronensäure: 0.01 mol L<sup>-1</sup>; initialer pH-Wert 2.5; Durchflussgeschwindigkeit in Gramm Lösung pro Stunde; n.b.: nicht bestimmt.

t (Tage)	[Al] μmol L <sup>-1</sup>	[Si] μmol L <sup>-1</sup>	[Fe] μmol L <sup>-1</sup>	[Mg] μmol L <sup>-1</sup>	Durchfluss mL h <sup>-1</sup>	[Na] μmol L <sup>-1</sup>	[Si]/[Al]	pH
0	0	0	0	0				
1	1.91	131	17.9	6.46	1.56	404	68.9	2.43
8	2.02	121	7.00	14.0	1.44	39.3	59.9	2.48
16	2.80	104.1	2.06	19.5	1.44	6.02	37.1	2.52
30	6.43	88.0	0.84	7.87	1.44	3.64	13.7	2.65
44	12.5	73.3	1.32	2.63	1.38	3.06	5.85	2.58
72	20.2	60.5	2.03	5.00	1.38	n.b.	2.99	2.60
100	21.8	56.4	2.64	3.96	1.32	n.b.	2.59	2.65
128	22.4	56.2	2.69	3.96	1.26	n.b.	2.51	2.65

**Tab. A-35: Chemische Zusammensetzung von Porenlösungen aus einem Bodenprofil im Solling (abgepresst bei Pressdruckintervall 5.45-40.9 MPa) und von Lösungen aus Auflösungsversuchen nach 105 Tagen Versuchsdauer.**

	[Si] log ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	[Al] log ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	[Fe] log ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	[Mg] log ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	K log ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	pH	[DOC] mg L <sup>-1</sup>
Tonstein-Bodenprofil *							
6.5 cm	- 2.90	- 3.66	- 4.32	- 3.63	- 3.63	3.2	235
10.5 cm	- 3.14	- 3.97	- 4.33	- 3.97	- 3.81	3.3	110
15.5 cm	- 3.31	- 3.32	- 4.40	- 3.81	- 3.89	3.2	100
Montmorillonit, 0.01 molare Oxalsäure	- 2.66	- 3.08	- 3.81	- 4.19	n.b.	2.1	240
Montmorillonit, 0.01 molare Essigsäure	- 3.11	- 5.00	- 5.58	- 4.10	n.b.	2.7	240

\* SCHLABACH (1996)

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Dietzel für die Überlassung des Themas, seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft und dafür, dass er mir die Möglichkeit zur Teilnahme an verschiedenen Tagungen und Workshops und darüber hinaus zu eigenen Messungen an der TU Graz gab.

Herrn Prof. Dr. H. Heinrichs danke ich für seine Betreuung vor Ort, sein stetes Interesse an der Arbeit und vor allem für seine stets ermutigenden Worte, insbesondere in der Zeit meiner Erkrankung.

Frau Dr. A. Heydemann sei sehr herzlich gedankt für ihre Hilfe, Unterstützung und Motivation sowie ihr Engagement bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Bei Frau Dr. S. Schlabach bedanke ich mich für ihre Einweisung in Aufbau und Durchführung der verschiedenen Versuche und ihre anfängliche Unterstützung bei der Messung mit der ICP-OES. Ebenso gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Geowissenschaftlichen Zentrums, insbesondere Herrn E. Schiffczyk und Herrn L. Laake, die mir in präparativen und technischen Fragen hilfreich zur Seite standen.

Herr Dipl.-Min. J.-U. Brinkmann war stets mit Lösungsvorschlägen zur Stelle, wenn es zu den immer wieder auftretenden Problemen in Sachen „Computer“ gekommen ist. Herr A. Möller hat in der Zeit meiner Abwesenheit einen wesentlichen Teil der Versuchsbetreuung und Analysen übernommen. Allen beiden dafür ein herzliches Dankeschön!

Herrn Prof. Dr. H. Ruppert möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, dass er sich als Referent zur Verfügung gestellt hat.

In diese Arbeit flossen zahlreiche Messungen und Analysen ein, die von hilfsbereiten Mitarbeitern verschiedener Institute im In- und Ausland stammen. Ohne deren Einsatzbereitschaft wäre sie nicht in dem vorliegenden Umfang zu verwirklichen gewesen.

Hierbei danke ich vor allem Frau M. Hierz, Frau J. Jernej, Herrn Dr. F. Bernhard und Herrn A. Löw vom Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Graz für verschiedene mineralogische Untersuchungen sowie allen weiteren Institutsmitarbeitern, die mich während meines dortigen Aufenthalts im März und April 2003 unterstützt haben. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. M. Rogers und Herrn Dipl.-Ing. A. Zankel vom Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der TU Graz, die mir die Gelegenheit gegeben haben, an den spannenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen teilzunehmen, und für die sehr angenehme Atmosphäre dort.

Weiterhin geht meine Anerkennung an Herrn Dr. F. Gérard vom Centre de Recherches Forèstieres in Nancy für nützliche Tipps und Übersendung von Literatur und Arbeitsmaterial sowie an Dr. J.-P. Boudot vom Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy, der dankenswerterweise die wichtige Bestimmung der Aluminiumspezies durchführte.

Herr Prof. Dr. G. Grübler und Herr G. Mühlenweg vom Chemisch-Pharmazeutischen Labor in Isny haben einen Teil der ionenchromatographischen Analysen übernommen. Auch ihnen sei dafür an dieser Stelle gedankt.

Last but not least erneut ein großer Dank an meine Familie für die entgegengebrachte Geduld und moralische Unterstützung.

Diese Arbeit, inklusive der Kosten für wissenschaftliche Reisen, wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

## **Lebenslauf**

Ich wurde am 4. Oktober 1970 als Sohn von Bernd und Irmgard Hillebrecht, geb. Netzer, in Göttingen geboren.

Von August 1977 bis Juli 1983 besuchte ich die Grundschule und Orientierungsstufe in Adelebsen. Im August 1983 wechselte ich auf das Otto-Hahn-Gymnasium in Göttingen, wo ich am 16. Mai 1990 mit der Abiturprüfung die Allgemeine Hochschulreife erwarb.

Vom 1. Juli 1990 bis zum 30. Juni 1991 leistete ich in Northeim meinen Wehrdienst im Jägerbataillon 521 ab.

Im Oktober 1991 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen. Nach vier Semestern Chemiestudium wechselte ich im Oktober 1993 zum Studienfach Mineralogie. In diesem Fach legte ich am 23. Oktober 1995 meine Diplom-Vorprüfung ab.

Vom April bis September 1997 war ich im Mineralogisch-Petrologischen Institut und vom Oktober 1997 bis Juni 1998 im Geochemischen Institut der Universität Göttingen als studentische Hilfskraft angestellt.

Im Anschluss daran fertigte ich unter der Betreuung von Herrn Dr. Heinrichs im Geochemischen Institut meine Diplomarbeit an (Thema: Sickerwasserbilanzen und Transferraten von Haupt- und Spurenelementen in landwirtschaftlich genutzten Lössböden), welche im März 1999 fertig gestellt wurde. Im Mai 1999 absolvierte ich meine Diplom-Hauptprüfung im Studienfach Mineralogie.

Zur persönlichen Fortbildung nahm ich von August 1999 bis März 2000 an der Qualifizierungsmaßnahme "Emissionsminderung in kleinen und mittelständischen Unternehmen" am Institut für Energie- und Umwelttechnik in Duisburg teil.

Seit August 2000 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Geowissenschaftlichen Zentrum tätig. Im Rahmen dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.