Auflösungsexperimente von Kaolinit, Montmorillonit, Illit, Serizit und Talk in Batch- und Durchfluß-Reaktoren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Sabine Schlabach

aus Göttingen

Göttingen 2000

D 7

Referent: Prof. Dr. H. Heinrichs

Korreferent: PD Dr. M. Dietzel

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 2000

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung der chemischen Verwitterung	1
1.2	Der Boden als Reaktionskörper	2
1.3	Experimentelle Untersuchungen und natürliche Reaktionsmechanismen	2
1.4	Experimenteller Ansatz	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Allgemeines	5
2.2	Bestimmung von Auflösungsraten aus Lösungs-Experimenten	7
2.3	Ermittlung weiterer Kenngrößen aus den Experimenten	9
2.4	Fehlerbetrachtung der berechneten Kenngrößen	9
3	Analyseverfahren	11
3.1	Festkörper	11
3.2	Lösungen	11
3.3	Fehlerbetrachtung	12
4	Experimenteller Aufbau	14
4.1	Zusammenstellung verschiedener experimenteller Methoden	14
4.2	Beschreibung der verwendeten experimentellen Methoden	16
4.2.1	Geschlossene Systeme - Batch-Experimente	16
4.2.2	Offene Systeme - Durchfluß-Experimente	17
5	Probenmaterial	20
5.1	Mineralpulver	20
5.2	Lösungen	22
6	Ergebnisse und Diskussion	24
6.1	Durchgeführte Experimente	24
6.2	Kaolinit	27
6.3	Montmorillonit	42
6.4	Serizit und Illit	54
6.5	Talk	69
6.6	Tonminerale und Porenlösung	73
7	Zusammenfassung	78
8	Literatur	81

9	Anhang	A - 1
9.1	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis des Anhangs	A-1
9.2	Abbildungen.....	A-4
9.3	Tabellen	A-7
	Kaolinit.....	A-8
	Montmorillonit	A-25
	Serizit.....	A-34
	Illit H-35	A-41
	Illit OECD	A-48
	Talk.....	A-54

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit entstand im Teilprojekt „Wechselwirkungen zwischen Lösungen und Festkörpern in offenen Systemen und strömenden Medien“ im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter der Kurzbezeichnung „SFB468“ geförderten Sonderforschungsbereiches „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“.

1.1 Bedeutung der chemischen Verwitterung

Wechselwirkungen zwischen Festkörpern und Lösungen spielen in geologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Die chemische Verwitterung kontrolliert maßgeblich die Hydrogeochemie der Gewässer. Wasser tritt sowohl als Reaktant als auch als Transportmedium für die gelösten oder partikulären Komponenten auf. Die Geschwindigkeit der Verwitterung hat einen entscheidenden Einfluß auf die Entwicklung der Böden und die Verteilung von Nährstoffen in Böden. Hinzu kommt noch ein wesentlicher Einfluß auf die Zusammensetzung und Qualität des Grundwassers. So liegen Böden als Puffer zwischen Atmosphäre und Grundwasser, indem sie eingetragene Säuren teilweise neutralisieren können. Bedeutende Protonenquellen hierbei sind durch anthropogene Verunreinigungen in die Atmosphäre eingebrachte Schwefel- und Stickoxide, die in Verbindung mit Wasser zu Schwefelsäure, schwefeliger Säure und Salpetersäure reagieren. Nach Pleßow et al. (1997) beträgt der allein auf Basis der S- und N-Oxide basierende jährliche Eintrag von H^+ in der Bundesrepublik Deutschland etwa 3,5 kg/ha. Die Hauptmenge der atmosphärisch transportierten Säurebildner wird zunächst trocken deponiert und schließlich vom Regen abgewaschen. Mit dem Sickerwasser erfolgt dann der Weitertransport in die Böden.

Mit zunehmender Versauerung der Böden und somit auch der Bodenwässer steigen die Gehalte von „umweltrelevanten“ Elementen in den Bodenwässern an (Kuntze & Herms 1986). Bei tiefgründiger Versauerung der Böden, wie sie bereits in einigen Gebieten Deutschlands (z.B. Solling und Sösegebiet) beobachtet wurde (Deutschmann 1994, Malessa & Andreae 1990, Malessa 1993), sind schließlich auch die Grundwässer und damit verbunden die Trinkwässer gefährdet. So sind in Einzugsgebieten von Talsperren im Harz, einem wichtigen Trinkwasserreservoir, bereits einige Quellen und Zuflüsse zeitweise oder dauernd versauert und zeigen erhöhte Konzentrationen toxischer Elemente (Frei et al. 2000, Heinrichs et al. 1986, Matschullat et al. 1990). Die freigesetzten Elemente stammen dabei nicht nur aus dem natürlichen Stoffkreislauf, vielmehr werden auch die über viele Jahrzehnte in den oberen Bodenschichten akkumulierten, anthropogenen Spurenstoffe durch die Versauerung mobilisiert. Besonders zu berücksichtigen sind hierbei die verschiedenen Schwermetalle, die häufig schon in geringen Mengen schädlich sein können.

1.2 Der Boden als Reaktionskörper

Der Feinbodenanteil ($\phi < 2 \text{ mm}$) des Bodenkörpers besteht aus Mineralen, organischen Komponenten und röntgenamorphen Si/Al-Fe-Phasen. In den silikatischen Böden Mitteleuropas sind als kristalline Phasen vor allem Quarz und Feldspat sowie die Schichtsilikate Illit, Chlorit, Kaolinit und verschiedene Wechsellagerungsminerale von Bedeutung (Scheffer & Schachtschabel 1998, Sposito 1998).

Bei der Verwitterung der silikatischen Bodenminerale werden Alkalien und Erdalkalien freigesetzt und H^+ -Ionen verbraucht. Die Lösungsgeschwindigkeit der Minerale reicht jedoch aufgrund des geringen Umsatzes nicht aus, um die eingetragenen Säuren vollständig zu neutralisieren. Als Folge dieser Reaktionsträgheit sind in vielen Gebieten die Versauerungsfronten bereits in größere Tiefen verlagert. Besonders betroffen sind dabei Standorte, die aus basenarmen Gesteinen aufgebaut sind (van Breemen et al. 1984, Reuss et al. 1987, Schindler 1988).

In Mitteleuropa werden überwiegend saure bis neutrale Lösungen als Niederschläge in die Böden eingetragen. Die Verwitterung ist somit protonenkontrolliert und stellt eine Neutralisationsreaktion dar. Zur Beurteilung des Neutralisationsvermögens ist es wichtig, die geschwindigkeits-bestimmenden Parameter der ablaufenden Reaktionen zu kennen. Außerdem spielt in der Natur auch die ligandenkontrollierte Auflösung eine bedeutende Rolle. Lieferant der Liganden sind vor allem verschiedene organische Säuren. In den Boden werden sie durch Zersetzung organischen Materials oder direkt über die Pflanzenwurzeln (Exsudate) eingetragen. Neben reinen Auflösungsreaktionen treten weitere Prozesse wie Adsorption, Ionenaustausch, Komplexierung und Bildung von Präzipitaten auf. Diese Prozesse können gleichzeitig oder nacheinander ablaufen.

1.3 Experimentelle Untersuchungen und natürliche Reaktionsmechanismen

Silikatverwitterung ist in der Vergangenheit sowohl in Laborexperimenten als auch in Felduntersuchungen betrachtet worden.

Die einzelnen Arbeiten mit Laborexperimenten unterscheiden sich u.a. durch das mineralische Ausgangsmaterial, die Vorbehandlung der Mineralproben, die Zusammensetzung der Verwitterungslösungen, die verwendeten Versuchsreaktoren, das Mineral/Lösungs-Verhältnis und die Versuchstemperatur. Trotz dieser Unterschiede handelt es sich bei den einzelnen Experimenten um gut definierte Systeme. Ihr Nachteil ist aber, daß der experimentelle Ansatz die natürlichen Bedingungen nur sehr eingeschränkt widerspiegelt.

In den Felduntersuchungen gibt es ebenfalls deutliche Unterschiede. Zunächst muß hier ein Wassereinzugsgebiet definiert werden, und es müssen u.a. Annahmen über den Anteil der

verwitterbaren Minerale, die mit dem Wasser in Kontakt stehende Festkörperoberfläche und den Einfluß durch Flora und Fauna getroffen werden. Der Vorteil dieses Untersuchungsansatzes ist, daß er eine realistische Größe der natürlichen Verwitterungsgeschwindigkeiten geben sollte. Die gewonnenen Geschwindigkeiten sind aber nur so gut, wie die in das System gesteckten Annahmen. Ein weiterer Nachteil ist, daß die ermittelten Verwitterungsgeschwindigkeiten nur für das jeweilige Untersuchungsgebiet gelten und keine Informationen über die an der Verwitterung beteiligten Mechanismen gewonnen werden können.

Wie in zahlreichen Arbeiten beschrieben (u.a. Stumm & Morgan 1996), führen beide Untersuchungsansätze zu Diskrepanzen der Auflösungsgeschwindigkeiten von Mineralen. Dabei sind die in Felduntersuchungen gefundenen Auflösungsgeschwindigkeiten immer geringer als die in Laborexperimenten beobachteten. Diese Diskrepanzen sind auf eine Vielzahl von Faktoren zurückzuführen, die in Laborexperimenten nur eingeschränkt nachvollziehbar sind. So lassen sich z.B. Wegsamkeiten, Benetzbarkeiten und der Wechsel zwischen Lösungszufuhr und Trockenfallen von Böden nur schlecht simulieren. Weitere kritische Faktoren sind der pH-Wert, P_{CO_2} , Benetzungsfläche der Mineralkörner, Konzentration von anorganischen Säuren und komplexierenden Liganden, Salinität, Temperatur, Lösungsaustausch zwischen Porenräumen, Reaktivität der Mineraloberflächen, Oberflächenladungen, Oberflächenbeläge (insbesondere von Al- und Fe-Oxiden-Hydroxiden) (Anbeek 1993, Casey et al. 1993, Drever 1997, Drever & Clow 1995, Furrer et al. 1993, Schnoor 1990, Sverdrup & Warfvinge 1988, Swoboda-Colberg & Drever 1993, Velbel 1993, u.a.).

Trotz der Diskrepanzen in den Auflösungsgeschwindigkeiten aus Felduntersuchungen und Laborexperimenten sowie den nur unzureichenden Möglichkeiten, natürliche Systeme im Experiment zu simulieren, sind Laborexperimente für die Untersuchung der einzelnen an der Verwitterung beteiligten Prozesse unverzichtbar. Aus den experimentell gewonnenen Auflösungsgeschwindigkeiten können Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen gezogen und Verwitterungsmodelle entwickelt werden. Bei der Durchführung von Laborexperimenten ist daher auf möglichst naturnahe Versuchsbedingungen bei gleichzeitig gut definierten Systemen zu achten.

1.4 Experimenteller Ansatz

Wegen ihrer relativ großen Oberfläche sind Schichtsilikate maßgeblich am Stoffumsatz in Böden beteiligt. Zudem besitzen einige Schichtsilikate eine hohe Ionenaustauschkapazität. Für die experimentellen Untersuchungen wurden daher die für Böden wichtigsten Schichtsilikate ausgewählt.

Über die Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikaten und wäßrigen Lösungen gibt es zahlreiche Untersuchungen (Carroll & Walther 1990, Kalinowski & Schweda 1996, Knauss & Wolery 1989 u.a.). Aber nur eine begrenzte Anzahl befaßt sich mit den Prozessen in verdünnten Lösungen, wie sie im oberflächennahen Bereich auftreten.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen daher Prozesse, die zur Mobilisierung und zur Ausfällung von gelöstem oder partikulärem (kolloidalem) Material führen, wie sie bei der Verwitterung in Bodenhorizonten auftreten. Hierzu soll die Geschwindigkeit der Mineralauflösung unter kontrollierten Randbedingungen in möglichst monomineralischen Systemen unter Verwendung naturnaher Lösungszusammensetzungen ermittelt werden. Einzelne Variablen wie pH-Wert, Säure-Anionen (Sulfat, Nitrat) oder das Vorhandensein organischer Komponenten werden isoliert betrachtet. Um den in Böden auftretenden Porenraumsituationen Rechnung zu tragen, werden die Experimente sowohl in Batch- als auch in Durchfluß-Reaktoren durchgeführt. Sie können als Grenzfälle geschlossener und offener Systeme betrachtet werden.

Die meisten Experimente wurden im stark sauren pH-Bereich (1-3) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen erzielt man einen höheren Umsatz in experimentell besser zugänglichen Reaktionszeiten als im schwach sauren pH-Bereich. Simultan mit dem Auflösungsprozeß ablaufende Reaktionen, wie Adsorption oder Präzipitatbildung, können in diesem stark sauren pH-Bereich weitgehend ausgeschlossen werden, so daß die einzelnen Auflösungsprozesse betrachtet werden können. In der Literatur finden sich durchaus Beispiele für die Bedeutung von Auflösungsversuchen im niedrigen pH-Bereich um 2. So haben z.B. Galan et al. (1999) die Auswirkungen von sauren Drainagewässern aus Lagerstätten oder von sauren Flußwässern (Rio Tinto, Südspanien) auf die in diesen Wässern suspendierte Materie beschrieben. Dabei wurde beobachtet, daß die Tonminerale unter diesen Bedingungen stark angegriffen oder vollständig aufgelöst wurden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Allgemeines

Die Auflösung im sauren Milieu ist ein protonenkontrollierter Prozeß, der im wesentlichen in 3 aufeinanderfolgenden Schritten erfolgt (vgl. Lasaga 1981, Wieland et al. 1988 und Zysset & Schindler 1996):

1. Schnelle Adsorption von Reaktanten,
2. Koordinationsreaktionen der Oberflächenspezies
3. langsame Loslösung der Oberflächenspezies von der Mineraloberfläche

In Abbildung 2-1 sind diese 3 Schritte am Beispiel des Kaolinitis verdeutlicht.

Im Fall der „Gibbsit“-Oberfläche werden drei Protonen benötigt, um eine Al(III)-Gruppe aus der Fläche herauszulösen. Im Fall der „Kanten“-Fläche wird hierfür nur ein Proton benötigt. Nach Herauslösen von Al(III) erfolgt das Freisetzen von Si(OH)_4 als schneller Folgeschritt.

Allgemein kann der Vorgang der oberflächenkontrollierten Auflösung nach Stumm (1992) in zwei Umsatzgleichungen wie folgt dargestellt werden:

Im ersten Schritt wird die Auflösungsreaktion durch Oberflächenkoordinationen mit den Reaktanten (H^+ , OH^- oder Liganden) eingeleitet. Diese wirkt polarisierend und führt zum Bruch der Metall-Sauerstoff-Bindungen im Kristallgitter. In dieser Abfolge der Reaktionen ist die Auflösungsrate eines Minerals proportional der Konzentration der Oberflächenspezies. Die Gesamtauflösungsrate R setzt sich aus dem Beitrag jedes beteiligten Reaktanten zusammen und ist gegeben durch:

$$R = k'_H (C^s_H)^j + k'_{OH} (C^s_{OH})^i + k'_L (C^s_L) + k'_{H_2O} \quad (2-3)$$

Dabei steht k' für die Geschwindigkeitskonstante und C^s für die Konzentration des jeweils im Index bezeichneten Reaktanten an der Mineraloberfläche. Das L bezeichnet stellvertretend einen Liganden. Der Term k'_{H_2O} beschreibt den Hydratationseffekt und spiegelt den pH-unabhängigen Anteil der Auflösungsrate wider (Stumm 1992). Wird die Auflösungsreaktion von Mineralen durch einen Mechanismus gesteuert, so sind die Exponenten i und j gerade Zahlen, die im einfachen Fall der Ladung des Zentralions entsprechen.

OH: 1₂, 2₂, 3₂, 4₂ liegen außerhalb der Bildebene und sind jeweils deckungsgleich mit den Positionen 1₁, 2₁, 3₁, 4₁

O: 5₁ und 5₂ liegen ebenfalls außerhalb der Bildebene; sie sind in den obigen Abbildungen nicht dargestellt

Abb. 2-1: Auflösung von Kaolinit nach Stumm (1992).

Treten mehrere Prozesse simultan auf, so sind die Exponenten gebrochene Zahlen. Die Exponenten werden auch als Reaktionsordnung bezeichnet.

Im einfachsten Fall kann z.B. eine rein protonengeforderte Lösungsrate angenommen werden, wobei die Gleichung 2-3 sich wie folgt vereinfachen läßt :

$$R_H = k'_H (C^s_H) \quad (2-4) \quad \text{und} \quad C^s_H = \frac{[\Sigma H^+] - [H^+_{(Lösung)}]}{\text{Mineraloberfläche}} \quad (2-5)$$

C^s_H steht in diesem speziellen Fall für die Konzentration der ($\equiv \text{MeOH}_2^+$)-Gruppen der Mineraloberfläche.

Wie aus Gleichung 2-5 ersichtlich, geht in die Bestimmung der Auflösungsrate die Oberfläche der Minerale ein. Problematisch ist hierbei, daß für die Betrachtung der Mineralauflösung zwischen gesamter Mineraloberfläche und reaktiver Oberfläche unterschieden werden muß. Für Schichtsilikate wird allgemein angenommen, daß die Auflösung hauptsächlich über die Kanten erfolgt (u.a. Wieland & Stumm 1992). Eine Ermittlung dieser Kantenflächen ist aber nicht exakt möglich. Bei Kaoliniten kann der Anteil der Seitenflächen an der Gesamtoberfläche zwischen 20 und 47% variieren (Nagy 1995).

Die protonengeforderte Lösungsrate R_H kann auch pauschal auf die freien Wasserstoffionen bezogen werden:

$$R_H = k'_H (H^+)^n \quad (2-6)$$

Der Wert n gibt die Reaktionsordnung in bezug auf die Wasserstoffionenkonzentration an. Durch Logarithmieren läßt sich eine lineare Beziehung zwischen Lösungsrate R_H und dem pH-Wert der Lösung herstellen:

$$\lg R_H = -n \text{ pH} + \lg k'_H \quad (2-7)$$

wobei n in Form der Steigung aus einer entsprechenden Auftragung ermittelt werden kann.

2.2 Bestimmung von Auflösungsraten aus Lösungs-Experimenten

Die Ermittlung von Auflösungsgeschwindigkeiten basiert auf der Freisetzungsrates der Gitterbausteine in die Lösung. Bei den einzelnen Silikaten sind dies vor allem Si, Al und Mg. Bei konstantem pH-Wert erhält man für die Änderung der Konzentrationen von Si bzw. Al als Funktion der Zeit:

$$R_{Si} = \frac{d[\text{Si(IV)}]}{dt} \quad (2-8)$$

$$R_{Al} = \frac{d[\text{Al(III)}]}{dt} \quad (2-9)$$

Weil Mineralauflösung, wie beschrieben, ein oberflächenkontrollierter Prozeß ist, geben die meisten Autoren Auflösungsraten in $[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ an. Da die Ermittlung der Oberfläche aber,

wie bereits erwähnt, problematisch ist, werden die Auflösungsrate für die durchgeführten Experimente in Anlehnung an Furrer et al. (1993) bzw. Zysset & Schindler (1996) in $[\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})]$ angegeben. Die Ermittlung der Auflösungsrate aus den Batch- bzw. Durchfluß-Experimenten ist in Abbildung 2-2 für typische Experimente dargestellt.

In Durchfluß-Experimenten erreichen die durch Mineralauflösung in Lösung gegangenen Ionen mit der Zeit einen stationären Zustand („steady state“). Die in diesem Bereich vorhandene Konzentration ist in Abbildung 2-2a mit „Cst“ bezeichnet. Zur Bestimmung der Auflösungsrate wird der Mittelwert der Konzentrationen in diesem Bereich dividiert durch die Verweilzeit der Lösung im Reaktor und die Partikelkonzentration.

In Batch-Experimenten steigt die Konzentration mit der Zeit stetig an (Abb. 2-2b). Zur Bestimmung der Auflösungsrate wird die daraus resultierende Steigung durch die Partikelkonzentration dividiert.

Abb. 2-2: Bestimmung von Auflösungsrate am Beispiel eines Durchfluß- (a) und eines Batch-Experimentes (vgl. Versuche IV250(1) (a) bzw. 8 (b) im Anhang)

2.3 Ermittlung weiterer Kenngrößen aus den Experimenten

Weitere Informationen über das Auflösungsverhalten der Minerale kann man aus dem Verhältnis der in Lösung gegangenen Ionen zueinander und der Reaktionsordnung gewinnen. Bei stöchiometrischer Auflösung entspricht das Verhältnis der Gitterbausteine in der Lösung dem im Festkörper.

Nichtstöchiometrische Auflösung in Experimenten kann verschiedene Gründe haben, wie z.B. (Zusammenstellung aus Bloom & Nater 1991):

1. Hydrolyse und Austausch ladungsausgleichender Kationen in der äußersten Mineral-Lage
2. Bildung sekundärer Präzipitate
3. Bildung von verarmten Schicht-Lagen durch bevorzugtes Herauslösen einzelner Ionenspezies
4. Bildung von stark hydratisierten Resten des Silikat-Netzwerks
5. Vorhandensein weiterer Mineral-Komponenten anderer Zusammensetzung

Wie bereits in Gleichung 2-7 gezeigt, kann die Abhängigkeit der Auflösungsrate vom pH-Wert in Form der Reaktionsordnung n abgeleitet werden. Diese wird zwar durch gelöste Komponenten beeinflusst, stellt aber dennoch eine gute Möglichkeit dar, Daten aus der Literatur untereinander zu vergleichen.

Besondere Beachtung finden hierbei die auf Basis der R_{Si} -Daten ermittelten Reaktionsordnungen. Zum einen ist Si ein Hauptgitterbaustein der Silikate, und zum anderen liegt es in den verwendeten Lösungen als ungeladener $Si(OH)_4$ -Komplex vor. Im Gegensatz dazu liegt das Al in den verwendeten Lösungen 3-fach positiv geladenen als Al^{3+} bzw. $Al(H_2O)_6^{3+}$ vor. Aufgrund der geringeren elektrostatischen Kräfte sollte der $Si(OH)_4$ -Komplex geringer mit den Partikeloberflächen oder den in den Lösungen vorhandenen Ionen reagieren als das Al-Ion bzw. der Al-Komplex.

2.4 Fehlerbetrachtung der berechneten Kenngrößen

Sowohl für die Batch- als auch für die Durchfluß-Experimente wurde für die angegebenen Auflösungsraten ein Fehler von 15% ermittelt. Die Fehlerbereiche sind in den entsprechenden Abbildungen graphisch dargestellt.

Für die Batch-Experimente ergibt sich der Fehler aus der Variation der Steigung - Konzentration mit der Zeit -, welche wiederum hauptsächlich vom Fehler der Konzentrationsbestimmung abhängt. Im Fall der Durchfluß-Experimente setzt sich der Fehler zusammen aus der Schwankung der Elementkonzentration im „steady state“ inkl. des Fehlers der

Konzentrationsbestimmung sowie des Fehlers der Verweilzeit, welcher abhängt von der Schwankung der Durchflußgeschwindigkeit.

Der Fehler der Partikelkonzentration ist definiert durch den Einwaagefehler und kann vernachlässigt werden.

Der Fehler für die Reaktionsordnung n resultiert direkt aus der Variation der Steigung $-\lg(\text{Rate})$ gegen pH-Wert -. Er wird in den entsprechenden Tabellen zusammen mit der Reaktionsordnung angegeben.

3 Analyseverfahren

3.1 Festkörper

Die chemische Charakterisierung der Festkörper erfolgte mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer (RFA, Philips PW 1480/X automated sequential spectrometer) an Lithiumborat-Schmelztabletten (Hartmann 1994).

Die mineralogische Zusammensetzung wurde an Texturpräparaten nach der „Filter-Membrane Peel Technique“ (Drever 1973) mit einem Röntgendiffraktometer (Philips X'Pert-MPD/MRD) ermittelt. Zusätzlich erfolgte eine Untersuchung mittels Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR, Perkin Elmer 1600 Series FTIR) an Kaliumbromid-Preßtabletten. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet sich bei Flehmig & Kurze (1973) und Wilson (1987).

Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FEM, LEO GEMINI 1530) dokumentiert. In einem Einzelfall erfolgte zusätzlich eine Untersuchung mit einem Raster-Kraftmikroskop (AFM, Digital Instruments Nanoscope II) im Institut für Nichtmetallische Werkstoffe in Clausthal-Zellerfeld.

3.2 Lösungen

Zum Einstellen der pH-Werte in den Input-Lösungen und für die Messung der Output-Lösungen wurde ein pH-Meter der Firma Sentron mit ISFET- (Ion Sensitive Field Effect Transistor) Sensor eingesetzt. Dieser besteht aus einem Transistor und einer ionenselektiven Membran, die elektrolytfrei und dadurch kontaminationsfrei arbeitet. Die Kalibrierung wurde mit entsprechenden Pufferlösungen (Merck Darmstadt) durchgeführt.

Für die chemische Analyse der Lösungen wurde ein Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3300 DV mit Probenautomat AS91) verwendet bzw. ein Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS, Unicam 939 Solar System mit GF90 Graphitrohrofeneinheit und Probenautomat FS90). Eine Beschreibung der Meßverfahren ist bei Heinrichs & Herrmann (1990) bzw. Boss & Fredeen (1997) gegeben. Die Kalibrierung erfolgte mit Maßlösungen und Multielementstandardlösungen der Bernd Kraft GmbH (Duisburg-Neumühl) und der Firma Merck (Darmstadt). Die GF-AAS wurde nur für die Analysen von Al und Si in den Lösungen von Experiment II (Kaolinit) verwendet. Da diese Lösungen H_2SO_4 -sauer waren, sind entsprechende Kalibrationslösungen verwendet worden. Für die Analysen mit der ICP-OES wurden in allen Fällen HNO_3 -saure Kalibrationslösungen eingesetzt. Probleme durch abweichende Säure-Konzentrationen oder Säure-Arten in den

Probe-Lösungen konnten nicht festgestellt werden. Die in den Lösungen gemessenen Elemente mit ihren Meßbereichen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt.

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

ICP-OES		
Element	Min µg/l (µmol/l)	Max mg/l (mmol/l)
Al	10 (0,37)	500 (18,53)
Fe	10 (0,18)	500 (8,95)
K	100 (2,6)	100 (2,6)
Mg	20 (0,82)	500 (20,57)
Na	100 (4,4)	500 (21,75)
Si	10 (0,36)	100 (3,56)
GF-AAS		
Element	Min µg/l (µmol/l)	Max µg/l (µmol/l)
Al	10 (0,37)	1000 (37,06)
Si	10 (0,36)	1000 (35,61)

3.3 Fehlerbetrachtung

Für die verwendete pH-Elektrode gibt der Hersteller einen Fehler von $\pm 0,01$ pH an. In den Batch-Experimenten kann aber eine Drift der pH-Werte durch den Verbrauch von H^+ -Ionen während der Reaktion auftreten. Dieser Effekt kann vor allem bei pH-Werten > 3 beträchtlich sein. In der Ergebnisdarstellung wird in Fällen besonders deutlicher pH-Drift diese in den Grafiken vermerkt. Ein Verbrauch von H^+ -Ionen wirkt sich in den Durchfluß-Experimenten nicht aus, da fortlaufend frische Lösung nachgeliefert wird.

Die Richtigkeit der Analysen mit der RFA, ICP-OES und GF-AAS wurde durch Messungen von institutsinternen (TW, BB) und internationalen (SLRS-3, JB-3, JR-2) Referenzmaterialien kontrolliert. Im Falle der Lösungsanalytik mittels ICP-OES und GF-AAS wurde sowohl auf den Wasserstandard SLRS-3 als auch auf Aufschlußlösungen der Gesteinsstandards JB-3 und

JR-2 zurückgegriffen. Letztere dienten vor allem zum Vergleich sehr hoch konzentrierter Output-Lösungen, wie sie in einigen Batch-Experimenten auftraten.

Neben den Fehlern der Analyseverfahren müssen auch die experimentell bedingten Fehler berücksichtigt werden. Im Fall der Input-Lösungen kann dieser durch Verwendung möglichst reiner Chemikalien und inerte Materialien für deren Aufbewahrung vernachlässigt werden. Im Falle der Batch-Experimente konnte weder ein Einfluß durch den Reaktor noch durch die verwendeten Filter beobachtet werden. Bei den Durchfluß-Experimenten hingegen setzte der Reaktor in geringen Mengen Ca und Zn frei. Ihre Auswirkung auf die Experimente scheint aber vernachlässigbar. Ein Einfluß der Filtermembranen konnte nicht festgestellt werden.

Unter Einbeziehung der genannten Fehlerquellen ergibt sich für die angegebenen Konzentrationen ein relativer Gesamtfehler von maximal 10%, der aber im Bereich der Bestimmungsgrenzen der einzelnen Analyseverfahren bis auf 50% ansteigen kann.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Zusammenstellung verschiedener experimenteller Methoden

Einen Überblick über verschiedene experimentelle Methoden zur Gewinnung kinetischer Parameter geben u.a. Amacher (1991) und Stumm & Morgan (1996). Ebenso findet sich bei Amacher (1991) eine Zusammenstellung der Vor- und Nachteile von Batch- bzw. Durchfluß-Reaktoren. Im folgenden werden die verschiedenen Methoden anhand ihrer wichtigsten Merkmale kurz vorgestellt.

Batch Methode

Die einfachste Methode zur Untersuchung kinetischer Parameter stellt die Arbeit mit Batch-Reaktoren dar. In bezug auf H_2O stellt diese Methode ein geschlossenes System dar. Ein Batch-Reaktor besteht aus einem einfachen Glas- oder Kunststoffgefäß, wobei die Materialart sich nach den zu untersuchenden Lösungen richtet. In diesem Gefäß wird durch Rühren des Festkörper-Lösungsgemisches oder Schütteln bzw. Rotieren des Gefäßes eine ständige Durchmischung des zu untersuchenden Materials erreicht. In der Regel können auf diese Weise Diffusionsprozesse unterdrückt werden. Die physiko-chemischen Parameter, wie pH, Ionenstärke, P_{CO_2} sind nachregelbar, wobei aber in das bestehende System eingegriffen werden muß (z.B. durch Zugabe von Säure).

Im Gegensatz zu den Durchfluß-Methoden werden die gelösten Komponenten nicht durch nachströmende Lösung aus dem System ausgetragen und können akkumulieren. Bei genügend hohen Konzentrationen der gelösten Komponenten müssen daher mögliche Rückreaktionen oder die Bildung von sekundären Phasen entsprechend berücksichtigt werden.

Durchfluß Methoden

Die Durchfluß-Methoden stellen in bezug auf H_2O ein offenes System dar. Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich dabei im wesentlichen durch die Art der Suspendierung des Probenmaterials. Außerdem sind die Parameter wie pH, Ionenstärke usw. variabel einstellbar. Durch die Wahl der Fließgeschwindigkeit der Lösungen durch den Reaktor können die Konzentrationen in den Output-Lösungen beeinflusst werden. Die während der Reaktion gelösten Komponenten werden ständig aus dem System ausgetragen, womit die Berücksichtigung von Rückreaktionen oder die Bildung sekundärer Phasen in der Regel nicht notwendig ist.

„Thin-disk” Methode

Diese Methode wird in der Literatur auch als „miscible-displacement” oder „continuous-flow” Methode bezeichnet. Die Probe wird als dünne Schicht auf eine poröse Membran gegeben, welche in einem Halter fixiert ist. Mittels einer Pumpe wird mit konstanter Fließgeschwindigkeit Lösung durch die Membran gepumpt und nach dem Durchströmen der Probe in Aliquoten gesammelt. Ein Vorteil dieser Methode ist ihr einfacher Aufbau. Aufgrund der kurzen Verweildauer der Lösung in der Probe können schnelle Reaktionen untersucht werden. Der Nachteil besteht darin, daß die Probe nicht gerührt wird und ein ungleichmäßiger Kontakt zwischen Festkörper und Lösung besteht. Außerdem kann die Lösung auf bevorzugten Wegsamkeiten die Probe durchfließen und so nur mit einem Teil des Festkörpers reagieren.

„Stirred-flow” Methode

Der Aufbau dieser Methode ist dem der „thin-disk” Methode sehr ähnlich. Statt der Membran, auf der die Probe verteilt wird, befindet sich zwischen Pumpe und Fraktionssammler ein Gefäß. In diesem wird das zu untersuchende Material mittels eines Magnetrührers oder eines Flügelpropellers in einer Lösung suspendiert. Die Verwendung eines solchen Reaktors ermöglicht die Untersuchung verschiedenster Materialien mit einer großen Korngrößenvariabilität. Ein Nachteil ist das mechanische Rühren, wodurch die Probenpartikel zerkleinert werden können.

„Fluidized-bed” Methode (Wirbelschicht Methode)

Bei der „fluidized-bed” Methode wird die Durchmischung von Partikeln und Lösung im Reaktor nicht durch einen Rührer erreicht, sondern durch einen aufwärtsgerichteten Strom der Input-Lösung. Dieser wird so gewählt, daß er der Sinkgeschwindigkeit der Partikel in der Lösung gerade entspricht. Hierzu wird mit zwei verschiedenen Pumpen gearbeitet. Eine regelt den Lösungstrom zur Suspendierung der Partikel und eine zweite regelt den der Output-Lösung, die den Reaktor nach einer definierten Kontaktzeit mit dem Festkörper verläßt. Die Vorteile der „fluidized-bed” Methode sind ähnlich, wie sie bereits bei der „stirred-flow” Methode beschrieben wurden. Darüber hinaus werden die Partikel nicht mechanisch beansprucht.

„Mixed-flow“ Methode

Bei der „mixed-flow“ Methode wird vergleichbar der Batch-Methode ein geschlossener Behälter verwendet. Die Lösung wird nicht kontinuierlich durch das System gepumpt sondern nach einer definierten Kontaktzeit mit dem Festkörper komplett oder teilweise gegen frische Lösung ausgetauscht.

4.2 Beschreibung der verwendeten experimentellen Methoden

In der vorliegenden Arbeit wurden in den Experimenten Batch- und Durchfluß-Reaktoren verwendet. Letztere entsprechen der „stirred-flow“ Methode, die in der Literatur auch als „flow-through“- bzw. Durchfluß-Methode bezeichnet wird. Der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren und ihre wesentlichen Merkmale werden in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben.

4.2.1 Geschlossene Systeme - Batch-Experimente

Geschlossene Systeme können in Batch-Reaktoren simuliert werden. Im Verlauf der Reaktion werden keine Reaktanten durch Lösungszufuhr hinzu- oder abgeführt. Gelöste Komponenten können akkumulieren. Bei entsprechend hoher Konzentration gelöster Ionen können so Bedingungen simuliert werden, wie sie in Feinporen oder im ungesättigten Wasserfluß in Böden vorliegen. Die akkumulierten Produkte können am Festkörper adsorbieren und dadurch die Auflösungsgeschwindigkeit beeinflussen. Außerdem ist bei entsprechender Konzentration die Bildung von Präzipitaten möglich.

Zur Durchführung der Batch-Experimente dienten 100 ml-PE-Weithalsflaschen. Die Lösungen wurden mit Hilfe einer vertikal rotierenden Apparatur (30 Umdrehungen pro Minute) ständig durchmischt und regelmäßig beprobt. Die Beprobung erfolgte mit 5 ml-Kunststoff-Spritzen und einem Spritzenfiltervorsatz mit einer Cellulose-Acetat-Membran bei einer Porengröße von 0,2 µm. Die entnommenen Proben wurden bis zur Analyse in Reagenzrohren aus Kunststoff aufbewahrt. Die Messung der pH-Werte erfolgte unmittelbar bei der Probenahme. Der gewonnene Filtrerrückstand wurde mit destilliertem Wasser von den Filtern in PE-Gefäße überführt. Anschließend erfolgte eine Gefriertrocknung, wodurch weitere Reaktionen mit dem Festkörper verhindert werden sollten. Der Festkörper konnte dann mit optischen Methoden auf Oberflächenveränderungen untersucht werden. Das Filtrat wurde keiner weiteren Behandlung unterzogen.

Um Algenwachstum in den Experimenten weitestgehend zu unterdrücken, wurden sie in dunklen, fensterlosen Räumen durchgeführt. Die Temperatur betrug $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

4.2.2 Offene Systeme - Durchfluß-Experimente

Experimente in Durchfluß-Reaktoren stellen offene Systeme dar. Im Gegensatz zum geschlossenen System werden gelöste Komponenten durch ständige Lösungszufuhr abtransportiert. In bezug auf Böden entspricht dies etwa Bedingungen im gesättigten Wasserfluß in Grobporen.

Als Reaktoren dienten Ultrafiltrationsgefäße der Firma Amicon® mit einem Volumen von 90 bzw. 250 ml. Eine Beschreibung des Reaktors und seiner Teile ist den Abbildungen A-1 und A-2 zu entnehmen. Der Durchfluß der Lösungen durch die Reaktoren wurde über eine Mehrkanal-Peristaltik-Pumpe (Ismatec®) gesteuert. Als Schlauchmaterial in der Pumpe diente Tygon®, für die Output-Schläuche PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon®). Als Behälter für die Input-Lösungen wurden 500 ml PFA- (Perfluoralkoxy) Flaschen benutzt. Durch die begrenzte Größe der Input-Gefäße wurde regelmäßig frische Lösung angesetzt und ein altern der Lösungen vermieden. Das Auffangen der Output-Lösungen erfolgte in Reagenzrohren aus Kunststoff. Aus der gesammelten Menge pro Zeitintervall wurde für jede Probe die entsprechende Durchflußgeschwindigkeit ermittelt. Wie bei den Batch-Experimenten wurde das gewonnene Filtrat keiner weiteren Behandlung unterzogen.

Am Ausgang des Reaktors wurde die Lösung über eine PTFE-Filter-Membran mit einer Porenweite von 0,2 µm geleitet. Da diese Filter hydrophob sind, mußten sie vor dem Einbau in den Reaktor zunächst mit Alkohol hydrophilisiert werden. Damit kein Alkohol in den Reaktor hineingelangte, wurden die Filter vor dem Einbau mit hochreinem Wasser (H₂O****) gespült.

Das Einfüllen der Input-Lösungen in die Reaktoren geschah möglichst luftblasenfrei. Dies war u.a. notwendig, da die Lösungen von unten in die Reaktoren hineingepumpt wurden und diesen über den oben eingebauten Filter wieder verließen. Diese Anordnung gewährleistete auch bei Verwendung sehr feiner Mineralfraktionen im Verlauf lange dauernder Versuche einen uneingeschränkten Filterdurchsatz, ohne mögliche Probleme durch einen Verschluß der Poren mit dem Probenmaterial. Damit in verschiedenen Reaktoren die gleiche Rührgeschwindigkeit vorlag, wurden Rührvorrichtungen angefertigt, mit denen bis zu 6 Reaktoren gleichzeitig betrieben werden konnten.

Das Rühren des Festkörper-Lösungsgemisches stellt eine mechanische Beanspruchung der Partikel dar, die zu deutlicher Oberflächenvergrößerung führen kann. Ein Experiment von Metz & Ganor (1998) zeigt hierzu einen sichtbaren Einfluß des Suspensionsgrades auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Kaolinit. Bei der Einstellung der Rührgeschwindigkeit wurde daher darauf geachtet, daß sämtliches Mineralpulver in Suspension war. Eine mechanische Zerkleinerung des Pulvers durch den Rührvorgang sollte dabei so gering wie möglich gehalten werden. Eine ausreichende Geschwindigkeit, die beide Bedingungen berücksichtigt, konnte mit

der Einstellung auf 250 Umdrehungen pro Minute erreicht werden. Ein schematischer Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 4-1 gezeigt. Außerdem findet sich in Abbildung 4-2 ein Photo des Aufbaus mit der Rührvorrichtung.

Wie die Batch-Experimente wurden auch die Durchfluß-Experimente in dunklen, fensterlosen Räumen durchgeführt. Die Temperatur lag mit $25 \pm 2^\circ\text{C}$ etwas über der für die Batch-Experimente.

Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Durchfluß-Apparatur.

Abb. 4-2: Abbildung der Durchfluß-Reaktoren in der Rührvorrichtung.

5 Probenmaterial

5.1 Mineralpulver

In den Experimenten wurden Kaolinit, Illit, Montmorillonit und Serizit als Hauptvertreter der in Böden auftretenden Schichtsilikate eingesetzt. Die in Böden häufig vorkommenden Wechsellagerungsminerale sind durch die Endglieder Illit und Montmorillonit vertreten. Talk wurde als Modellschubstanz für Mg-reiche Schichtsilikate eingesetzt.

Da die verwendeten Mineralpulver aus Lagerstätten stammen, haben sie alle eine breite Streuung der Partikelgröße und einen gewissen Anteil Nebengemengteile. Es wurde daher eine Auftrennung in definierte Korngrößenbereiche mittels Atterbergverfahren und Zentrifugation durchgeführt. Um bei der Korntrennung mögliche chemische Kontaminationen zu vermeiden wurde H_2O^{***} verwendet. Eine Behandlung mit Ultraschall erfolgte nur für das erstmalige Suspendieren. Jeder weitere Schritt wurde ohne weitere Behandlung mit Ultraschall durchgeführt. Da der verwendete Talk nur in derben Massen vorlag, wurde er zusätzlich gemahlen und als Fraktion 2 - 63 μm verwendet. Während der Experimente zeigten sich durch diese Vorbehandlung jedoch Probleme, die im Abschnitt Ergebnisse näher beschrieben werden.

In Tabelle 5-1 ist eine kurze Charakterisierung der verwendeten Mineralproben gegeben. Die für die Minerale angegebenen Elementverhältnisse und Strukturformeln wurden aus der chemischen Analyse berechnet. Für die Berechnung der Strukturformeln wurde die typische Zusammensetzung der Minerale berücksichtigt. Es kann daher zu Unterschieden der molaren Elementverhältnisse auf Basis der Strukturformel bzw. der chemischen Analyse des Festkörpers kommen. In Tabelle 5-1 werden daher sowohl die aus der Strukturformel als auch die aus der chemischen Analyse bestimmten Elementverhältnisse angegeben.

Tab. 5-1: Charakterisierung der verwendeten Mineralproben (HWB: Halbwertsbreite eines RDA-Peaks)

Kaolinit - Zettlitz

Formel:	• $\text{Al}_2(\text{OH})_4 [\text{Si}_2\text{O}_5]$
Fraktion:	<ul style="list-style-type: none"> • 0,63 - 2 μm ϕ • molare Elementverhältnisse aus der ermittelten Formeleinheit - $\text{Si}/\text{Al} = 1$ • molare Elementverhältnisse aus der chemischen Analyse - $\text{Si}/\text{Al} \approx 1,06$ • sehr gut kristalliner Kaolinit (RDA, IR) • Blättchen mit hexagonalen Konturen (FEM) (Abb. 6-1) • scharfe Konturen an Kanten (FEM, AFM) (Abb. 6-1)
Nebengemengteile:	• Spuren von Illit

*Tab. 5-1: Fortsetzung*Illit H-35 - Fithian/Illinois

Formel: *	• $K_{0,65}Al_{1,45}Fe^{3+}_{0,2}Mg_{0,35}(OH)_2[Si_{3,7}Al_{0,3}O_{10}]$
Fraktion:	• 0,63 - 2 μm $\varnothing$
	• sehr schlecht kristalliner Illit, HWB > 1° 2 θ (FEM, Abb. 6-17C)
	• molare Elementverhältnisse aus der Formeleinheit
	- Si/Al $\approx$ 2,1 Si/Fe $\approx$ 19 Si/Mg $\approx$ 11 Si/K $\approx$ 5,7
	• molare Elementverhältnisse aus der chemischen Analyse
	- Si/Al $\approx$ 2,41 Si/Fe $\approx$ 13,27 Si/Mg $\approx$ 18,32 Si/K $\approx$ 9,43
mineralogische	• Illit 55 - 60 Gew.-%
Zusammensetzung	Quarz $\approx$ 15
	Chlorit/Kaolinit $\approx$ 15
	Albit < 5
	Mikroklin < 5
	Fe-Oxidhydrat < 3

* nach Hower & Mowatt (1966)

Illit OECD - Le Puy en Velay

Formel:	• $K_{0,65}Al_{1,3}Fe^{3+}_{0,35}Mg_{0,35}(OH)_2[Si_{3,7}Al_{0,3}O_{10}]$
Fraktion:	• < 0,63 μm $\varnothing$
	• mäßig geordneter phengitischer Illit, HWB $\approx$ 0,45° 2 θ
	• OH-Bande bei 3580 cm^{-1} Hinweis auf Fe ^{VI}
	• sehr kleine Partikel, überwiegend < 0,5 μm $\varnothing$ (TEM, FEM) (Abb. 6-17B)
	• molare Elementverhältnisse aus der ermittelten Formeleinheit
	- Si/Al $\approx$ 2,3 Si/Fe $\approx$ 11 Si/Mg $\approx$ 11 Si/K $\approx$ 5,7
	• molare Elementverhältnisse aus der chemischen Analyse
	- Si/Al $\approx$ 2,29 Si/Fe $\approx$ 9,60 Si/Mg $\approx$ 8,56 Si/K $\approx$ 6,21
Nebengemengteile:	• mit RDA nicht nachweisbar

Montmorillonit H25 - Upton/Wyoming

Formel:	• $Al_{1,5}Fe_{0,18}Mg_{0,23}(OH)_2[Si_{3,94}Al_{0,06}O_{10}]Na_{0,34}$
Fraktion:	• < 0,63 μm $\varnothing$ (FEM, Abb. 6-10)
	• molare Elementverhältnisse aus der ermittelten Formeleinheit
	- Si/Al $\approx$ 2,5 Si/Fe $\approx$ 22 Si/Mg $\approx$ 17 Si/Na $\approx$ 12
	• molare Elementverhältnisse aus der chemischen Analyse
	- Si/Al $\approx$ 2,44 Si/Fe $\approx$ 21,73 Si/Mg $\approx$ 17,00 Si/Na $\approx$ 13,95
Nebengemengteile:	• mit RDA nicht nachweisbar

*Tab. 5-1: Fortsetzung*Serizit - Ausschlag/Zöbern

Formel:	• $\text{KA}_{1,6}\text{Fe}^{3+}_{0,1}\text{Mg}_{0,3}(\text{OH})_2[\text{Si}_{3,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_{10}]$
Fraktion:	<ul style="list-style-type: none"> • 6,3 - 20 μm $\varnothing$ • sehr gut kristalliner phengitischer Serizit, HWB < 0,2° 2θ • große schuppige, sehr dünne Plättchen bis zu 50 μm $\varnothing$ (Mikroskopie, FEM) (Abb. 6-17A) • molare Elementverhältnisse aus der ermittelten Formeleinheit <ul style="list-style-type: none"> - Si/Al $\approx$ 1,4 Si/Fe $\approx$ 33 Si/Mg $\approx$ 11 Si/K $\approx$ 3,3 • molare Elementverhältnisse aus der chemischen Analyse <ul style="list-style-type: none"> - Si/Al $\approx$ 2,77 Si/Fe $\approx$ 31,26 Si/Mg $\approx$ 18,55 Si/K $\approx$ 6,53
mineralogische Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> • Serizit $\approx$ 70 Gew.-% • Quarz $\approx$ 30 Gew.-%

Talk - Valle del Chisone

Formel:	• $\text{Mg}_{2,9}\text{Fe}_{0,05}(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
Fraktion:	<ul style="list-style-type: none"> • 2 - 63 μm $\varnothing$ • Talkpartikel zeigen lamellaren Habitus mit unregelmäßigen Konturen, eine Folge des Mahlprozesses (TEM, FEM) (Abb. 6-28) • molare Elementverhältnisse aus der ermittelten Formeleinheit <ul style="list-style-type: none"> - Si/Mg $\approx$ 1,4 Si/Fe $\approx$ 80 • molare Elementverhältnisse aus der chemischen Analyse <ul style="list-style-type: none"> - Si/Mg $\approx$ 1,40 Si/Fe $\approx$ 95,09 Si/Al $\approx$ 67,54
Nebengemengteile:	• Spuren von Chlorit

5.2 Lösungen

Da der Schwerpunkt des Projektes auf der Untersuchung von Verwitterungsprozessen unter naturnahen Bedingungen lag, wurden als Säuren solche verwendet, die auch in der Natur vorkommen. So sind vor allem verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4), aber auch Salpetersäure (HNO_3) und Salzsäure (HCl) verwendet worden. Als Vertreter organischer Säuren diente Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Die Einstellung der unterschiedlichen pH-Werte erfolgte nur mit der jeweiligen Säure. Um Effekte durch adsorbierbare Ionen, die nicht aus der Mineralauflösung stammen, weitgehend auszuschließen, wurde auf die Verwendung von Puffer-Lösungen oder die Einstellung einer definierten Ionenstärke verzichtet. Einige Experimente erfolgten auch mit $\text{H}_2\text{O}^{****}$ und mit abgepreßter Poren-Lösung eines Bodenprofils im Solling.

Das zum Herstellen der Lösungen verwendete Wasser ($\text{H}_2\text{O}^{****}$) wurde mit einer Wasseraufbereitungsanlage (Seralpur Pro 90 CN) gewonnen. Die verwendeten Säuren entsprachen dem Reinheitsgrad suprapur (H_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (kristallin • 10 H_2O)) oder wurden durch Destillation in Suprasil-Quarz-Destillen (HNO_3) bzw. Teflon-Apparaturen (HCl) in vergleichbarer Qualität gewonnen.

Die Gewinnung der Poren-Lösung erfolgte durch Pressen des Feinbodenanteils ($\phi < 2 \text{ mm}$) mit einer Sedimentpresse (Böttcher et al. 1997). Die hierzu verwendete Apparatur ist in Abbildung A-3 schematisch dargestellt. Die chemische Charakterisierung der Porenlösung kann der Tabelle A-1 im Anhang entnommen werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Durchgeführte Experimente

Viele der Versuche wurden im stärker sauren pH-Bereich (pH 1 und 2) durchgeführt. Solche pH-Werte liegen deutlich unter den pH-Werten in den meisten Böden und treten höchstens in speziellen Milieus wie Grubenwässern oder Deponiewässern auf. Die Auflösungsversuche wurden aber trotzdem im niedrigen pH-Bereich durchgeführt, weil die Auflösungsprozesse unter diesen Bedingungen schneller ablaufen, wenn auch mit etwas anderen Reaktionsverläufen unter diesen stark sauren Bedingungen gerechnet werden muß.

Die Einstellung des „steady state“ in den Durchfluß-Experimenten betrug meist mehr als 80 Tage. Für die Batch-Experimente wurden noch längere Versuchszeiträume gewählt, damit durch Akkumulation der gelösten Komponenten Konzentrationsbereiche erreicht werden konnten, bei denen mit der Bildung sekundärer Phasen gerechnet werden konnte. Bei den Durchfluß-Experimenten konnten unter den gewählten Bedingungen simultan mit dem Auflösungsprozeß ablaufende Reaktionen, wie Adsorption oder Präzipitatbildung weitgehend ausgeschlossen werden.

Für die im folgenden diskutierten Elemente wurden jeweils die wichtigen Gitterbausteine der Mineralproben ausgewählt. Eine Übersicht, welche Elemente für welches Mineral gemessen worden sind, findet sich in Tabelle 6-1.

Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente ist in den Tabellen 6-2 und 6-3 gegeben. Weitere Daten wie Lösungsvolumina und eingewogene Menge Mineralpulver finden sich im Datenanhang unter den jeweiligen Versuchsbezeichnungen. Die in den Tabellen 6-2 und 6-3 genannten pH-Werte entsprechen den zu Beginn der Experimente eingestellten Werten. Im Verlauf der Batch-Experimente stiegen diese zum Teil deutlich an.

Tab. 6-1: Übersicht über die für die verschiedenen Mineralproben gemessenen Elemente.

	Kaolinit	Montmorillonit	Serizit	Illit H-35	Illit OECD	Talk
Al	X	X	X	X	X	X
Fe		X	X	X	X	X
K			X	X	X	
Mg		X	X	X	X	X
Na		X				
Si	X	X	X	X	X	X

Tab. 6-2: Übersicht der durchgeführten Batch-Experimente. Die in () angeführten Zahlen stehen für die Versuchsbezeichnung unter der die zugehörigen Daten im Anhang aufgeführt sind.

Mineral	H ₂ SO ₄ pH	HNO ₃ pH	C ₆ H ₈ O ₇ M ²	H ₂ O ^{****} pH ³	Poren- Lösung-1 ¹ pH
Kaolinit 0,63 - 2 µm	1; 2; 3; 4 (1; 7); (2; 8); (3); (4)		0,01 (18)	> 4 (5)	3,5 (47)
Illit H35 0,63 - 2 µm	1; 2; 3 (10); (11); (28)	1; 2; 3 (31); (32); (33)	0,01 (25)		3,5 (46)
Illit OECD < 0,63 µm	1; 2; 3 (19); (22); (29)	1; 2; 3 (34); (35); (36)	0,01 (43)		3,5 (48)
Montmorillonit < 0,63 µm	1; 2; 3 (16); (17); (30)	1; 2; 3 (37); (38); (39)	0,01 (26)	> 4 (49)	3,5 (45)
Serizit 6,3 - 20 µm	1; 2; 3 (21); (24); (51)	1; 2; 3 (52); (53); (54)	0,01 (55)	> 4 (50)	3,5 (44)
Talk OECD 2 - 63 µm	1; 2 (20); (23)				

¹ : abgepreßte Poren-Lösung eines Bodenprofils vom Solling

² : M: mol/l -> 0,01 mol/l entspricht pH ≈ 2,50

³: wegen der geringen Ionenkonzentration in destilliertem Wasser ließ sich der pH-Wert nur schlecht messen. Ein P_{CO₂} von 0,03 kPa in der Luft entspricht einem pH-Wert von 5,65 (Scheffer & Schachtschabel 1992).

Tab. 6-3: Übersicht der durchgeführten Durchfluß-Experimente. Die hinter den pH-Werten angeführten Ziffern stehen für die Versuchsbezeichnung unter der die zugehörigen Daten im Anhang aufgeführt sind.

Mineral	H₂SO₄		HNO₃		HCl		C₆H₈O₇	
	pH	g/h ¹	pH	g/h ¹	pH	g/h ¹	M ²	g/h ¹
Kaolinit 0,63 - 2 µm	1 IV90(1)	1	1 V90	0,4	1 VI90	0,4	0,01 X(1)	2
	1 IV250(1)	1	1 V250(2)	1	1 VI250(1)	0,4	0,05 X(2)	2
	2 IV90(2)	0,3	2 VI250(2)	1	2 VI250(2)	1		
	2 IV250(2)	0,3	3 VI250(3)	1	3 VI250(3)	1		
	2 IV250(4)	1	3 VI250(4)	1				
	2 II	1						
Illit H35 0,63 - 2 µm	1 VII(1)	2						
	2 VII(2)	3						
	3 VII(3)	3						
Illit OECD < 0,63 µm	1 XII(1)	2						
	2 XII(2)	3						
Montmorillonit < 0,63 µm	1 VIII(1)	2					0,01 XIV	2
	2 VIII(2)	3						
	3 VIII(3)	3						
Serizit 6,3 - 20 µm	1 IX(1)	3					0,01 X V	3
	2 IX(2)	3						
Talk OECD 2 - 63 µm	1 XI	3	1 (XIII)	3				

¹: Durchflußrate der Lösung durch den Reaktor

²: M: mol/l -> 0,01 mol/l entspricht pH ≈ 2,50; 0,05 mol/l entspricht pH ≈ 2,17

6.2 Kaolinit

Kaolinite sind Zweischicht-Mineralen, die aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht mit Si^{4+} in den Tetraeder- und Al^{3+} in den Oktaederpositionen aufgebaut sind. Sie zeigen nur geringe chemische Varianz. Der für die Experimente ausgewählte Kaolinit ist gut kristallin mit hexagonalen Umrissen und scharfen Konturen an den Kanten. In Abbildung 6-1 sind diese morphologischen Eigenschaften beispielhaft in einer FEM- (Abb. 6-1A) und einer AFM-Aufnahme (Abb. 6-1B) gezeigt. In der FEM-Aufnahme ist als ein weiteres Merkmal die Zusammenlagerung von Mineralblättchen zu Stapelpaketen zu erkennen.

In Abbildung 6-2 sind exemplarisch die Reaktionsverläufe von drei Batch-Versuchen dargestellt, die bei unterschiedlichen pH-Bedingungen aber sonst gleichen Startvorgaben durchgeführt wurden (Versuche 1, 2 und 5; Tab. A-5 und A-7).

Aus dem Kurvenverlauf ist zunächst ablesbar, daß sich der Auflösungsprozeß mit steigendem pH verlangsamt. Die Konzentrationen der zu einem bestimmten Zeitpunkt in Lösung gegangenen Ionen sind bei höheren pH-Werten niedriger. Dies spiegelt sich auch deutlich wider in den Lösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} (Tab. 6-4). Neben dem Auflösungsprozeß des Kaolinites muß noch mit anderen Prozessen gerechnet werden, da sich mit steigendem pH auch die $R_{\text{Si}}/R_{\text{Al}}$ -Verhältnisse ändern, die etwa die Element-Molverhältnisse repräsentieren.

Tab. 6-4: Lösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} von Kaolinit in H_2SO_4 -saurer Lösung bzw. in H_2O^{***} in Batch-Versuchen (50 mg Kaolinit / 100 ml Lösung).

Versuch	pH	R_{Si} [mol/(g·h)]	R_{Al} [mol/(g·h)]	$R_{\text{Si}}/R_{\text{Al}}$
1	1	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	1,1
2	2	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	1,4
5	≈ 4	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	7,4

Bei pH 1 liegt das Molverhältnis Si/Al in der Lösung bei ≈ 1 (Abb. 6-2), die Auflösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} sind annähernd gleich groß. Daraus folgt, daß sich der Kaolinit, mit einem Molverhältnis Si/Al im Festkörper von 1,06 (Tab. 5-1), kongruent unter diesen Bedingungen auflöst.

Bei pH 2 liegt im gesamten Versuchsverlauf die Al-Konzentration in der Lösung immer deutlich unter der der Si-Konzentration (Abb. 6-2). Sie spiegelt sich auch in den Lösungsgeschwindigkeiten wider, $R_{\text{Si}} > R_{\text{Al}}$. Bei dem Versuch bei pH ≈ 4 tritt dieser Effekt noch stärker auf, hier steigt der Wert $R_{\text{Si}}/R_{\text{Al}}$ auf fast 10 an. Solche Reaktionsabläufe müßten

Abb. 6-1: FEM- (A) und AFM (B)-Aufnahmen des unbehandelten Kaolinites. In der AFM-Aufnahme ist die Größe der Partikel in x- und y-Richtung in μm aufgetragen. Die Höhenunterschiede der Oberflächentopographie sind als Resultat aus der Wechselwirkung der abrasternden Sonde mit der Oberfläche in nano Newton (nN) angegeben.

als inkongruente Auflösungsprozesse beschrieben werden. Es wurde aber bereits in Kapitel 2.3 darauf hingewiesen, daß eine nichtstöchiometrische Auflösung durch simultan mit der kongruenten Auflösung ablaufende Reaktionen erklärt werden kann. Auf der Basis der Ergebnisse scheinen folgende Reaktionen simultan abzulaufen:

kongruente Auflösung des Kaolinites gekoppelt mit fast gleichzeitigem Entfernen der in Lösung gegangenen Al^{3+} -Ionen durch Adsorption an den Partikeloberflächen. Auf diese simultan ablaufenden Reaktionen hat bereits Heydemann (1966) hingewiesen. Das von ihr untersuchte Fireclay-Mineral zeigte bei pH 3 in H_2SO_4 -saurer Lösung ein ähnliches Verhalten wie der hier untersuchte Kaolinit von Zettlitz, während der von ihr untersuchte Kaolinit H-7 unter den gleichen Bedingungen kongruent - ohne merkliche Adsorptionseffekte - in Lösung ging.

Abb. 6-2: Batch-Versuche mit 50 mg Kaolinit in 100 ml Lösung; Versuche 1 (pH 1 H_2SO_4), 2 (pH 2 H_2SO_4) und 5 (pH > 4 $\text{H}_2\text{O}^{****}$).

Ähnliche Kurvenverläufe wurden bei Versuchen mit erhöhtem Festkörper- / Lösungs-Verhältnis beobachtet (Abb. 6-3). Insgesamt liegen hier die Si- und Al-Konzentrationen bei vergleichbaren Reaktionszeiten höher, die Lösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} sind jedoch vergleichbar. Bemerkenswert ist bei dem Versuch 7 bei pH 1, daß nach etwa 300 Tagen Versuchsdauer die Al-Konzentration langsamer ansteigt. Die zunächst beobachtete kongruente Auflösung scheint nun von einem komplizierteren Prozeß abgelöst zu werden. Möglicherweise findet bei erhöhter Al-Konzentration in der Lösung auch unter diesen sauren Bedingungen Adsorption statt.

Abb. 6-3: Batch-Versuche mit 150 mg Kaolinit in 100 ml H_2SO_4 -saurer Lösung; Versuche 7 (pH 1) und 8 (pH 2).

Die mit H_2SO_4 -sauren Lösungen durchgeführten Durchfluß-Experimente lassen auf ähnliche pH-abhängige Reaktionsabläufe schließen (Tab. 6-5), wie sie in den entsprechenden Batch-Versuchen beobachtet wurden. Auch bei den Durchfluß-Experimenten mit H_2SO_4 -sauren Lösungen geht der Kaolinit bei pH 1 kongruent in Lösung, während bei pH 2 mit simultan erfolgenden Adsorptionsprozessen gerechnet werden muß.

Tab. 6-5: Lösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} sowie Angabe der Si- bzw. Al-Konzentrationen im „steady state“ in Durchfluß-Experimenten mit Kaolinit in H_2SO_4 -sauren Lösungen (0,75 g Kaolinit / 250 ml Lösung, Durchflußgeschwindigkeit ≈ 1 g/h).

Versuch	pH	R_{Si} [mol/(g•h)]	R_{Al} [mol/(g•h)]	Si/Al	Si [μmol/l]	Al [μmol/l]
IV-250(1)	1	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	≈ 1	51	50
IV-250(4)	2	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	2,3	27	12

Bemerkenswert ist, daß die Lösungsgeschwindigkeiten in den Durchfluß-Experimenten mit H_2SO_4 -sauren Lösungen höher liegen als bei den entsprechenden Batch-Versuchen. Dies gilt auch für die Versuche mit Zitronensäure (Versuche 18, X(1), X(2)). Dieser Trend wird nicht auf das unterschiedliche Festkörper-/Lösungs-Verhältnis in den Versuchen zurückzuführen sein, sondern auf die unterschiedliche Art der Suspendierung der Partikel in den Experimenten.

So wird im Fall der Batch-Versuche der Reaktor 30 mal pro Minute über Kopf gedreht, während in den Durchfluß-Experimenten die Rührgeschwindigkeiten in den Reaktoren bei 250 Umdrehungen pro Minute liegen. Durch die stärkere mechanische Beanspruchung der suspendierten Partikel in den Durchfluß-Reaktoren werden wahrscheinlich die teilweise in Form von Stapelpaketen vorliegenden Partikel (Abb. 6-1A) weiter aufbereitet, die reaktive Oberfläche dadurch vergrößert. (vgl. Kap. 4.2).

Bei den Durchfluß-Experimenten mit verdünnter HNO_3 und HCl ist zwar auch eine deutliche Abhängigkeit des Auflösungsprozesses vom pH-Wert erkennbar, aber schon bei pH 1 beobachtet man in diesen Systemen nichtstöchiometrische Auflösung (Tab. 6-6).

Tab. 6-6: Lösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} sowie Angabe der Si- und Al-Konzentrationen im „steady state“ in Durchfluß-Experimenten mit Kaolinit in HNO_3 - und HCl -sauren Lösungen.

Versuch	Säure	pH	R_{Si} [mol/(g•h)]	R_{Al} [mol/(g•h)]	Si/Al	Si [μmol/l]	Al [μmol/l]
V-250(2)	HNO_3	1	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	2,0	41	21
VI-250(1)	HCl	1	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	1,6	90	55
VI-250(2)	HCl	2	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	2,4	11	4,6
VI-250(3)	HCl	3	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	2,9	7,2	2,5
VI-250(4)	HCl	4	$7,9 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	2,1	5,3	2,5

Unter identischen experimentellen Bedingungen jedoch unterschiedlichem Einsatz von Säure-Anionen ist zu beobachten, daß die Auflösungsgeschwindigkeit R_{Si} für H_2SO_4 -saure Lösungen am größten ist, gefolgt von HNO_3 - und HCl -sauren Lösungen (Tab. 6-5 und 6-6).

Abbildung 6-4 gibt noch einmal einen Überblick über die Ergebnisse der verschiedenen Batch- und Durchfluß-Experimente. Die aufgetragenen pH-Werte repräsentieren die in den Lösungen gemessenen Werte, die teilweise von den ursprünglich in den Experimenten eingestellten Werten (Tab. 6-2 und 6-3) abweichen können. Bei den Batch-Versuchen sind die im Verlauf der Versuche akkumulierten Si- und Al-Konzentrationen dargestellt, bei den Durchfluß-Experimenten geben die Konzentrationsangaben die Situation im „steady state“ wider. Dies erklärt die niedrigeren Konzentrationen im Teildiagramm (b)-Durchfluß verglichen mit Teildiagramm (a)-Batch. In beiden Diagrammen deutlich erkennbar ist die Abhängigkeit der Si-Konzentrationen vom pH-Wert der Lösungen, d.h. mit steigendem pH-Wert nimmt die Si-Konzentration in der Lösung ab. Im Fall der Al-Konzentrationen wird diese Abhängigkeit vom

pH noch verstärkt, da die Al-Konzentrationen in der Lösung ja in vielen Fällen durch simultan mit der Auflösung ablaufende Reaktionen zu niedrigeren Werten verändert werden.

Abb. 6-4: Si- und Al-Konzentrationen in den verschiedenen Batch- und Durchfluß-Experimenten in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Batch -> im Verlauf der Versuche akkumulierte Konzentration

Durchfluß -> Konzentrationsangabe im „steady state“

Abb. 6-5: R_{Si}/R_{Al} -Verhältnis in Abhängigkeit vom pH-Wert für die verschiedenen Lösungen in Batch- und Durchfluß-Experimenten. Die durchgezogene Linie entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis im Festkörper. Die gestrichelten Linien repräsentieren den Fehlerbereich.

Aus Abbildung 6-5 ist das unterschiedliche Verhalten von Kaolinit beim Auflösungsprozeß in Lösungen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung abzulesen: Kongruente Auflösung ohne simultan ablaufende Reaktionen ist eigentlich nur in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 vorhanden, das $R_{\text{Si}}/R_{\text{Al}}$ -Verhältnis liegt bei diesen Versuchen bei ≈ 1 .

Das variable Verhalten von Kaolinit-Mineralen beim Auflösungsprozeß beruht mit Sicherheit auf Unterschieden in den Oberflächenladungscharakteristika der Kaolinite, wird aber auch beeinflusst durch die unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften der Komponenten in der Lösung. Die Oberflächenladungen der Kaolinite sind auf strukturell bedingte permanente Ladungen zurückzuführen, die pH unabhängig sind. Sie werden verursacht durch isomorphen Ersatz u.a. von Si^{4+} durch Al^{3+} oder Fe^{3+} in den Tetraederschichten sowie entsprechende geringfügige Substitutionen in der Oktaederschicht. Daraus resultieren negative Ladungen. Nur in Lösungen mit sehr geringer Ionenstärke werden diese für den Ionenaustausch verantwortlichen Plätze für Adsorptionsprozesse in Lösung gegangener Al^{3+} -Ionen zur Verfügung stehen (Huertas et al. 1998). Die pH abhängige Ladung entsteht durch die Komplexierung der Oberfläche als Folge der Wechselwirkung mit der Lösung (Schroth & Sposito 1997, Ward & Brady 1998) und kann negativ oder positiv sein. Der dazwischen liegende Ladungsnullpunkt wird als „point of zero charge“ (PZC) bezeichnet.

Die Auflösung des Kaolinites erfolgt überwiegend durch Abbau über die Kanten, was dem in Kapitel 2 theoretisch beschriebenen Prozeß entspricht. Dabei kommt es zu Rundungseffekten an den Kanten (Abb. 6-6A-C). Dies ist schwach erkennbar nach Versuchsdauern von 28 Tagen bei pH 3, deutlicher aber nach längeren Versuchszeiten und niedrigeren pH-Werten in der Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 336 Tagen läßt sich bei dem Batch-Versuch mit H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 2 außerdem eine Abnahme der Partikelgröße beobachten (Abb. 6-6C). Nach Vergleich mit dem Ausgangszustand (Abb. 6-1) kann nicht entschieden werden, ob dieser Effekt allein auf den Auflösungsprozeß zurückzuführen ist oder gekoppelt ist mit gewisser mechanischer Zerkleinerung der Kaolinitpartikel im Verlauf des Experimentes. Als weiterer Effekt ist eine zunehmende Bildung von Stufen und Rauigkeiten auf den Partikeloberflächen zu beobachten. Als Beispiel dient hier Material aus einem Batch-Versuch nach 56 Tagen in H_2SO_4 -saurer Lösung mit pH 1 (Abb. 6-6D).

Abb. 6-6: Beschreibung siehe nächste Seite

Abb. 6-6: FEM- (A-C) und AFM-Aufnahmen (D) des behandelten Kaolinites. A: Batch-Experiment mit H_2SO_4 bei pH 3 nach 28 Tagen; B: Batch-Experiment mit H_2SO_4 bei pH 2 nach 91 Tagen; C: Batch-Experiment mit H_2SO_4 bei pH 2 nach 336 Tagen; D: Batch-Experiment mit H_2SO_4 bei pH 1 nach 56 Tagen. In der AFM-Aufnahme ist die Größe der Partikel in x- und y-Richtung in μm aufgetragen. Die Höhenunterschiede der Oberflächentopographie sind als Resultat aus der Wechselwirkung der abrasternden Sonde mit der Oberfläche in nano Newton (nN) angegeben.

Ein Vergleich der hier ermittelten Ergebnisse mit Daten aus der Literatur erwies sich als schwierig, da nur wenige Experimentatoren ihre Versuche in verdünnten Lösungen ähnlicher chemischer Zusammensetzung und geringer Ionenstärke durchgeführt haben.

Huang & Keller (1971) berichten über Batch-Versuche mit Kaoliniten aus Georgia und Keokuk in Wasser bei pH 4,2. Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung mit Werten > 10 deuten auf einen ähnlichen Reaktionsablauf wie bei dem Versuch 5 (Tab. 6-4) hin, also möglicherweise kongruente Auflösung gekoppelt mit starken Adsorptionseffekten. Bei Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ beobachteten sie im pH-Bereich 2 - 3 kongruente Auflösung der Kaolinite und führten dies auf die komplexierenden Eigenschaften von $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ in bezug auf gelöste Al-Ionen zurück, also auf einen ligandenkontrollierten Prozeß. Bei eigenen Untersuchungen mit $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Versuche 18, X(1) und X(2)) lagen die Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung $> 1,5$ (Abb. 6-5).

Ganor et al. (1995) arbeiteten mit verdünnter HClO_4 , einem Medium, das in der Natur kaum vorkommt. Sie fanden bei ihren Durchfluß-Experimenten mit Kaolinit aus Georgia sogar noch bei pH 4,2 nach einer Versuchszeit von 29 Stunden annähernd kongruente Auflösung. Das Molverhältnis Si/Al in der Lösung lag bei $\approx 1,2$. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf die komplexierende Wirkung der ClO_4^- -Anionen auf die in Lösung gegangenen Al^{3+} -Ionen.

Viele in der Literatur beschriebenen Auflösungsuntersuchungen wurden in Systemen mit erhöhtem Elektrolytgehalt durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind die Adsorptionseffekte von gelösten Al-Ionen an der Oberfläche der Kaolinitpartikel natürlich stark eingeschränkt, die Ergebnisse also nur bedingt vergleichbar mit den hier vorgestellten Daten.

Carroll-Webb & Walther (1988) verwendeten in ihren Batch-Versuchen im sauren Bereich Puffer ($\text{KCl} + \text{HCl}$, $\text{KHPthalate} + \text{HCl}$) unterschiedlicher Ionenstärke (0,005 - 0,05 Mol/l). Bei einem pH-Wert von 1 beobachteten sie kongruente Auflösung des Kaolinites von Georgia. Mit steigendem pH nahm die Lösungsgeschwindigkeit R_{Si} und R_{Al} ab. Die Werte für das $R_{\text{Si}}/R_{\text{Al}}$ -Verhältnis stiegen an, was ein Hinweis auf nichtstöchiometrische Auflösung ist.

Wieland & Stumm (1992) benutzten für ihre Batch-Experimente (≤ 15 Tage) Lösungen mit konstantem Elektrolytzusatz von 0,1 M NaNO_3 /l. In HNO_3 -sauren Lösungen im pH-Bereich 2 - 5 lösten sich die Kaolinite nichtstöchiometrisch auf. Die bei protonen-gesteuerten Auflösungsprozessen zum Teil gegenüber den R_{Al} -Werten höheren R_{Si} -Werte versuchten sie durch Adsorption von Al an den Kaolinitpartikeln und die Bildung sekundärer Al-reicher Präzipitate zu erklären. Zusatz von Oxalat zu den Lösungen unterband diese Reaktionen im pH-Bereich 2 - 4, der Kaolinit löste sich unter diesen überwiegend ligandenkontrollierten Bedingungen kongruent auf. Die Lösungsgeschwindigkeiten lagen unter diesen Bedingungen höher als bei dem rein protonengesteuerten Abbau (Tab. 6-7).

Auch Sutheimer et al. (1999) untersuchten das Auflösungsverhalten von Kaoliniten in Batch-Experimenten unter Verwendung von Elektrolytzusatz (0,01 M NaNO₃). Der parabolische Verlauf der Kurven zu Beginn der Versuche deutet auf Effekte hin, die von der Auflösung sehr kleiner reaktiver Partikel und/oder von amorphem Material herrühren und bei den kurzen Versuchszeiten (≤ 13 Tage) die Endergebnisse durchaus beeinflussen können. Bei den ligandenkontrollierten Versuchen mit Oxalat-Zusatz beobachteten sie bei pH 3 zum Teil höhere Konzentrationen von Al in der Lösung im Vergleich zu Si, also Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung von 0,7 bis 0,85 (Tab. 6-7). Von Sutheimer et al. (1999) wird dies als annähernd kongruente Auflösung beschrieben. Unter HNO₃-sauren, protonengesteuerten Bedingungen lagen dagegen die Al-Konzentrationen in der Lösung deutlich unter denen von Si (also nichtstöchiometrische Auflösung). Im Gegensatz zu Wieland & Stumm (1992) ist bei Sutheimer et al. (1999) eine Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit durch Ligandenzugabe nicht immer erkennbar.

Tab. 6-7: Auflösungsraten für Si und Al bei protonen- und/oder ligandengesteuerten Auflösungsprozessen von Kaoliniten bei pH 3 und 20 - 25°C in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung (Daten aus der Literatur). k.A.: keine Angabe; ¹ Al << Si [nmol/l]

Literatur (Probe)	Säure	Elektrolyt [mol/l]	Ligand [mol/l]	R _{Si} [nmol/(m ² •h)]	R _{Al} [nmol/(m ² •h)]
Ganor et al. (1995)	HClO ₄	---	---	2,4	3,1
	HClO ₄	---	---	2,4	2,6
Carrol-Webb & Walther (1988)	HCl	KCl: 0,005	---	0,47	0,34
Wieland & Stumm (1992)	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,1	---	2,63	2,71
	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,1	---	3,34	1,78
	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,1	Oxalat: 0,001	3,84	3,83
	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,1	Oxalat: 0,001	4,22	4,18
	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,1	Oxalat: 0,001	4,21	4,09
Sutheimer et al. (1999)					
Kaol 1	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,01	---	1,16	k.A. ¹
	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,01	Oxalat: 0,001	0,96	1,31
Kaol 2	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,01	---	0,86	k.A. ¹
	HNO ₃	NaNO ₃ : 0,01	Oxalat: 0,001	2,27	2,66

In der Literatur werden die Raten R_{Si} und R_{Al} bei den Auflösungsversuchen mit Kaolinit im allgemeinen in [nmol/m²h] angegeben. In dieser Arbeit wird die Angabe für die Lösungsgeschwindigkeit in [mol/(g•h)] bevorzugt. In dieser Form lassen sich auch Untersuchungsergebnisse von Smektit- und Illit-Abbau einander gegenüberstellen (vgl. Kap. 2).

Eine Möglichkeit, die verschiedenen Untersuchungsergebnisse trotzdem miteinander vergleichen zu können, bietet die Reaktionsordnung (vgl. Kap. 2.3). In Abbildung 6-7 ist diese Reaktionsordnung n in Form der Steigung sowohl für die durchgeführten Durchfluß- (Abb. 6-7a) als auch für die Batch-Experimente (Abb. 6-7b) abzulesen.

Bei den Durchfluß-Experimenten lassen sich innerhalb des Fehlerbereiches identische Reaktionsordnungen für die mit H_2SO_4 bzw. HCl durchgeführten Versuche ablesen. Die Ausgleichsgerade für die Experimente mit HCl ist aber mit nur wenig geringeren Auflösungsraten parallel verschoben. Die Reaktionsordnung bei den Batch-Experimenten mit H_2SO_4 ist identisch mit der in den Durchfluß-Experimenten ermittelten Reaktionsordnung.

Abb. 6-7: Logarithmus der Auflösungsrate von Si (R_{Si}) in Abhängigkeit vom pH-Wert für Batch- und Durchfluß-Experimente zur Bestimmung der Reaktionsordnung. Die Reaktionsordnung n ergibt sich jeweils aus der Steigung der Geraden.

In Tabelle 6-8 sind einige Reaktionsordnungen protonengesteuerter Auflösungsversuche aus dieser Arbeit mit Daten aus der Literatur zusammengestellt und in Abbildung 6-8 graphisch dargestellt.

Tab. 6-8: Reaktionsordnungen n für protonengesteuerte Auflösung von Kaolinit bei 20 - 25 °C (a : n basiert auf 2 Datenpunkten).

Lösung	Methode	pH-Bereich	n	Fehler (n) ($\pm$)	Autor
H ₂ SO ₄	Durchfluß	1-2	0,42	0,10	diese Arbeit
HCl	Durchfluß	1-3,5	0,35	0,06	diese Arbeit
H ₂ SO ₄	Batch	1-3	0,41	0,05	diese Arbeit
H ₂ SO ₄	Mixed flow	3-6	0,06	a	Heydemann (1966)
0,1M NaNO ₃ / HNO ₃	Batch	3-4	0,38	0,04	Wieland & Stumm (1992)
0,1M NaNO ₃ / HNO ₃	Batch	4-6,5	0,09	0,01	Wieland & Stumm (1992)
Puffer HCl	Batch	1-4	0,12	0,05	Carroll & Walther (1990)
HClO ₄	Stirred-flow	3,1-4,4	0,5	0,1	Ganor et al. (1995)

Abb. 6-8: Vergleich der ermittelten Reaktionsordnungen n mit Daten aus der Literatur (vgl. Tab. 6-8).

Zusammenfassend läßt sich über das Auflösungsverhalten von Kaolinit sagen:

bei protonenkontrollierten Prozessen können sich Kaolinite in H_2SO_4 -saurer Lösung im pH-Bereich 1 - 3 kongruent auflösen (in der Lösung $R_{\text{Si}} \approx R_{\text{Al}}$), in HNO_3 - oder HCl -saurer Lösung gehen Kaolinite auch bei $\text{pH} \leq 3$ nichtstöchiometrisch in Lösung (in der Lösung im allgemeinen $R_{\text{Si}} > R_{\text{Al}}$), mit steigendem pH nimmt die Lösungsgeschwindigkeit von R_{Si} und R_{Al} ab;

bei ligandengesteuerten Prozessen, also beim Einsatz bestimmter anorganischer oder organischer Säuren oder deren Salzen kann es auch im pH-Bereich ≥ 3 zu kongruenter Auflösung kommen, in HClO_4 -saurer Lösung beobachtet man dies noch bei pH 4.

Es wurde auch beobachtet, daß die Auflösungsgeschwindigkeiten in ligandengesteuerten Systemen größer sind als in vergleichbaren protonengesteuerten Versuchen.

Vor allem die Al-Konzentration in den Lösungen wird nicht allein kontrolliert durch die Auflösungsgeschwindigkeit der Kaolinite, vielmehr spielen Adsorptions- und Komplexbildungseffekte eine wichtige Rolle. Wieland & Stumm (1992) deuteten bei der Interpretation ihrer Versuchsergebnisse auch noch daraufhin, daß man wohl selbst im stärker sauren pH-Bereich mit der Ausfällung Al-reicher Präzipitate rechnen müßte. Im pH-Bereich $\geq 4,5$ kann es aufgrund der Löslichkeitsdaten zur Ausfällung von amorphen Al-Hydroxiden und Gibbsit kommen (Dietzel 1998, Raupach 1960). Nach Nagy & Sturchio (1997) soll die Ausfällung von Gibbsit bevorzugt auf der Tetraederschicht erfolgen. In H_2SO_4 -saurer Lösung kann es im stärker sauren Bereich zur Bildung von Jurbanit oder Basaluminit kommen (Nordstrom 1982). In Abbildung 6-9 sind entsprechende Stabilitätsdiagramme zusammengestellt. Die Al-Konzentrationen in den Batch-Experimenten scheinen noch zu niedrig zu sein, um die Löslichkeitsprodukte solcher Al-Hydroxy-Sulfate oder Al-Hydroxide überschritten zu haben. Geeignete Bedingungen könnten sich in Mikromilieus ausbilden, was durch die ständige Durchmischung der Suspension aber weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Abb. 6-9: Stabilitätskurven für Alunogen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), Jurbanit (AlOHSO_4), Basaluminit ($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$) und Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) nach Nordstrom (1882) für eine SO_4^{2-} -Aktivität von 10^{-4} (a) bzw. 10^{-2} (b) mol/l. Die Datenpunkte repräsentieren die Versuche 3 (a) bzw. 1 und 7 (b).

Welchen Einfluß derartige Mineralausfällungen z.B. von Gibbsit oder Jurbanit auf den Partikeloberflächen auf den Auflösungsprozeß haben, muß noch eingehender untersucht werden (Arias et al. 1995).

6.3 Montmorillonit

Die Montmorillonite gehören zu den Dreischichtmineralen. Sie besitzen eine deutlich geringere negative Schichtladung als die Glimmer. Sie beruht vor allem auf Substitution von Al^{3+} durch Mg^{2+} in den Oktaederpositionen, Substitution in der Tetraederschicht ist nur gering. Der Ladungsausgleich erfolgt durch hydratisierte Kationen, die auf den Zwischenschichtpositionen sitzen und gegen andere Kationen ausgetauscht werden können. Diese Eigenschaft des Kationenaustausches verbunden mit der großen Oberfläche ($> 600 \text{ m}^2/\text{gTon}$) verleiht den Montmorilloniten eine sehr hohe Kationenaustauschkapazität. Sie liegt bei 70 - 120 meq/100 g Montmorillonit im Vergleich zu 1 - 10 meq/100 g Kaolinit (Jasmund & Lagaly 1993). Das bedeutet, die pH unabhängige Oberflächenladung ist relativ groß.

Bei der hier verwendeten Montmorillonitprobe handelt es sich um sehr feinkörniges Material ($< 0,63 \mu\text{m } \phi$) mit überwiegend Na^+ -Ionen auf den Zwischenschichtplätzen. Die FEM-Aufnahme (Abb. 6-10) zeigt gelartige Strukturen, die keine Beschreibung der Oberflächenmorphologie zulassen. Neben den gelartigen Strukturen sind in der FEM-Aufnahme noch kleine Partikel zu erkennen (Abb. 6-10, Pfeile).

Abb. 6-10: FEM-Aufnahme des unbehandelten Montmorillonites. Bereiche mit einer Häufung sehr kleiner Partikel sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

In Abb. 6-11 ist die zeitliche Entwicklung eines Durchfluß-Experimentes mit dem Montmorillonit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 dargestellt. Bereits nach ca. 20 Tagen hat sich quasi ein Gleichgewicht eingestellt. Das im Bereich von 60 - 80 Tagen in der Lösung gemessene mittlere Si/Al-Molverhältnis ist mit einem Wert von 2,45 identisch mit dem des Festkörpers ($\approx 2,44$). Fe und Mg nehmen zunächst deutlich ab, was eventuell durch die Auflösung sehr feiner Partikel bedingt ist. Sie sind aber bis zum Ende des Experimentes in den Output-Lösungen nachweisbar. Mit Werten von $\text{Si/Fe} \approx 18,8$ und $\text{Si/Mg} \approx 16,0$ in der Lösung liegen im Bereich des „steady state“ etwas geringere Werte vor als im Festkörper (Festkörper: $\text{Si/Fe} \approx 21,73$; $\text{Si/Mg} \approx 17,00$). Man wird trotzdem von stöchiometrischer Auflösung des Montmorillonites sprechen können.

Das Na aus der Zwischenschicht wird bereits innerhalb der ersten 20 Tage vollständig gegen H^+ -Ionen ausgetauscht und ist dann in den Output-Lösungen nicht mehr nachweisbar.

Abb. 6-11: Auflösung von Montmorillonit im Durchfluß-Experiment mit H_2SO_4 bei pH 1 (vgl. Versuch VIII(1)).

Bei pH 2 und pH 3 sind ähnliche Versuchsverläufe zu beobachten mit kongruenter Auflösung im „steady state“. Natürlich nimmt mit steigendem pH-Wert die Auflösungsgeschwindigkeit ab (Tab. 6-9). Man kann also im pH-Bereich 1 - 3 in H_2SO_4 -sauren Lösungen von stöchiometrischer Auflösung des Montmorillonites sprechen. Auch bei Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ist der Versuchsablauf vergleichbar, also kongruente Auflösung im „steady state“ bei pH 2,5.

Tab. 6-9: Auflösungsraten R und mittlere Mol-Verhältnisse im „steady state“ für Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1, 2 und 3 (vgl. Versuche VIII(1), VIII(2) und VIII(3)).

H_2SO_4	50 mg Montmorillonit / 250 ml R in [mol/(g·h)]				mittlere Mol-Verhältnisse im Bereich des „steady state“		
	R_{Si}	R_{Al}	R_{Fe}	R_{Mg}	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg
pH 1	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	2,45	18,8	16,0
pH 2	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	2,35	22,5	19,0
pH 3	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	2,53	17,5	9,4

Vergleicht man die aus den Durchfluß-Experimenten ermittelten Informationen, also kongruente Auflösung des Montmorillonites im pH-Bereich 1 - 3, mit den Ergebnissen der Batch-Versuche, so ergeben sich deutliche Unterschiede. Die Reaktionsabläufe der Auflösung von Montmorillonit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 und pH 2 sowie in $C_6H_8O_7$ -saurer Lösung bei pH 2,5 sind in Abbildung 6-12 nebeneinander dargestellt.

Abb. 6-12: Reaktionsabläufe von Batch-Versuchen mit Montmorillonit in H_2SO_4 - (pH 1 (a) und 2 (b)) sowie $C_6H_8O_7$ -sauren (c) Lösungen (vgl. Versuche 16, 17 und 26).

Während bei den Durchfluß-Experimenten das Na bereits nach kurzer Versuchsdauer weitgehend aus dem System entfernt worden war, beobachtet man hier gleich zu Beginn der Versuche hohe Na-Konzentrationen in der Lösung. Der Austausch der Na^+ -Ionen aus dem Zwischenschichtraum gegen H^+ -Ionen geschieht sehr rasch.

Bei pH 1 erfolgt die Auflösung scheinbar kongruent (Abb. 6-12a), was sich aus den zu bestimmten Zeiten in der Lösung ermittelten Molverhältnissen Si/Al sowie Si/Mg und Si/Fe ergibt (Tab. 6-10). Bemerkenswert ist, daß der Kurvenverlauf nach einer Versuchsdauer von ≈ 150 Tagen stark abflacht. Die Si- und Al-Kurven verlaufen dann fast parallel zur Abzisse. Der Auflösungsprozeß ist also stark verlangsamt (Tab. 6-10), die Elementkonzentrationen in der Lösung scheinen sich dem Sättigungswert in bezug auf Montmorillonit zu nähern (Furrer et al. 1993).

Tab. 6-10: Molverhältnisse und Auflösungsraten R für ein Batch-Experiment mit Montmorillonit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 (vgl. Versuch 16).

Tage	Molverhältnisse			R in [mol/(g•h)]	
	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	R_{Si}	R_{Al}
Montmorillonit	2,4	22	17		
bis 142	1,7	24	15	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
142 - 416	2,1	18	14	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
416 - 539	2,1	14	10	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$

Phasenneubildung als konzentrationskontrollierender Prozeß ist weitgehend auszuschließen. Aufgrund der Löslichkeitsdaten von Jurbanit (Abb. 6-9) wäre die Ausfällung dieser Al-Hydroxy-Sulfate möglich (Ball et al. 1982). Dies würde aber nur zu einer Reduzierung der Al-Konzentration in der Lösung führen, die Si-, Fe- und Mg-Konzentrationen müßten weiter ansteigen.

Bei pH 2 deutet der Kurvenverlauf der Si- und Al-Konzentrationen auf einen anderen Reaktionsverlauf hin (Abb. 6-12b). Die Si-Konzentration steigt stetig an, während die Al-Konzentration über den Versuchszeitraum zwar auch ansteigt, aber deutlich langsamer. Besonders ausgeprägt ist dies in den ersten 200 Tagen mit einem Si/Al-Molverhältnis in der Lösung > 20 . Erst nach ca. 300 Tagen steigt die Al-Konzentration deutlicher an und es stellt sich nach 540 Tagen ein Si/Al-Molverhältnis von ≈ 5 ein. Ein ähnlicher Trend war auch bei Untersuchungen mit anderen Montmorilloniten bei pH 3 beobachtet und dort mit Adsorptionseffekten erklärt worden (Heydemann 1966).

Nimmt man in Anlehnung an den Versuch bei pH 1 auch bei pH 2 kongruente Auflösung des Montmorillonites an, so kann man für die einzelnen Zeitabschnitte berechnen, wie groß der Anteil der adsorbierten Al^{3+} -Ionen in bezug auf die insgesamt in Lösung gegangene Al-Menge ist (Tab. 6-11). Statt von Adsorption sollte man in diesem Zusammenhang vielleicht besser von einem Ionenaustausch von H^{+} - gegen Al^{3+} -Ionen sprechen.

Tab. 6-11: Auflösungsvorgang von Montmorillonit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 2 im Batch-Experiment (vgl. Versuch 17).

Tage	[$\mu\text{mol/l}$]			Konzentrationen in [μmol] bezogen auf 150 mg Montmorillonit / 100 ml Lösung			
	[Si] _{gel}	[Al] _{theor}	[Al] _{gel}	[Si] _{gel}	[Al] _{theor}	[Al] _{gel}	[Al] _{ads}
19	188	75	2,4	18,8	7,5	0,2	7,3
40	212	85	2,4	21,2	8,5	0,2	8,3
142	435	174	12	43,5	17,4	1,2	16,2
184	466	186	18	46,6	18,6	1,8	16,8
341	693	277	110	69,3	27,7	11,0	16,7
416	1025	410	158	102,5	41,0	15,8	25,2
539	1218	487	224	121,8	48,7	22,4	26,3
gel: gelöst theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung ads: adsorbiert							

Aus dem Ionenumtauschprozeß Na^{+} gegen H^{+} in der Anfangsphase des Versuches 17 kann man Rückschlüsse ziehen auf die Ionenaustauschkapazität der eingesetzten 150 mg Montmorillonit, also der für den Austausch zur Verfügung stehenden permanenten Ladungspositionen. Es wurden 125 μmol Na^{+} von den 150 mg Montmorillonit freigesetzt (Versuch 17, Tab. A-23). Das entspricht einer Ionenaustauschkapazität von $\approx 85 \text{ meq} / 100 \text{ g}$ für diese Montmorillonitprobe. Sie liegt im Rahmen der bereits weiter oben angegebenen Literaturwerte für Smektite.

Es steht also bei Versuch 17 eine Ionenaustauschkapazität von ca. 125 $\mu\text{eq} / 150 \text{ mg}$ Montmorillonit zur Verfügung. Nach 19 Tagen sind $\approx 22 \mu\text{eq}$ durch Al^{3+} besetzt, nach 539 Tagen $\approx 80 \mu\text{eq}$. Bei diesem Ionenaustauschprozeß kommt es ständig zu neuer Gleichgewichtseinstellung zwischen gelösten und am Festkörper adsorbierten Al^{3+} -Ionen. Mit steigender Al-Konzentration in der Lösung nimmt der Anteil adsorbierter Al^{3+} -Ionen zu. Sind

alle verfügbaren Austauschplätze mit Al^{3+} belegt, müßte der Auflösungsprozeß kongruent fortschreiten, bis der Sättigungszustand erreicht ist. Dieses Stadium ist bei dem Versuch 17 nicht erreicht worden. Die beschriebene Adsorption von Al^{3+} -Ionen auf Kationenaustauschplätzen vor allem in den Zwischenschichten bildet vermutlich den ersten Schritt in Richtung pedogene Chloritbildung (Aluminiumchlorit), während Adsorption, z.B. an den Kanten, zur Verlangsamung des Auflösungsprozesses führen kann (Zysset & Schindler 1996).

Der Versuchsablauf von Montmorillonit in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -saurer Lösung (Abb. 6-12c) zeigt wieder in der Anfangsphase einen kompletten Austausch von Na^+ - gegen H^+ -Ionen. Der Auflösungsprozeß beginnt inkongruent (Tab. 6-12). Das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung liegt zunächst bei 10, sinkt dann langsam und erreicht nach 405 Tagen einen Wert von 2,7 der mit dem Wert im Festkörper nahezu identisch ist (vgl. Tab. 5-1). Nach 405 Tagen scheint sich der Montmorillonit kongruent aufzulösen, wenn man nur das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung betrachtet. Der Reaktionsablauf wird bei diesem Experiment stark beeinflusst durch die komplexierenden Eigenschaften von $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ auf die in der Lösung befindlichen Al^{3+} -Ionen (Stone 1997). Sie stehen unter diesen Bedingungen kaum für den Ionenaustausch bzw. Adsorptionsprozesse zur Verfügung. Der Auflösungsprozeß ist also vor allem ligandenkontrolliert. Die Schwankungen in den Werten für die Si/Fe- und die Si/Mg-Molverhältnisse, die im Verlauf des Auflösungsprozesses gemessen wurden, sind schwer zu interpretieren. Wahrscheinlich spielen auch hier Adsorptions- und Komplexierungsvorgänge eine Rolle (Scheffer & Schachtschabel 1992, Stone 1997).

In HNO_3 -saurer Lösung laufen die Auflösungsprozesse im Batch-Experiment bei pH 1 und pH 2 ähnlich wie im H_2SO_4 -sauren Milieu ab (Abb. 6-13).

Tab. 6-12: Auflösungsvorgang von Montmorillonit in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -saurer Lösung im pH-Bereich 2,5 - 3,2 im Batch-Experiment (vgl. Versuch 26).

Konzentrationen in [μmol] bezogen auf 150 mg Montmorillonit / 100 ml Lösung					
Tage	Si/Al _{Lsg.}	[Si] _{gel}	[Al] _{theor}	[Al] _{gel}	[Al] _{ads}
8	10	16,1	6,4	1,6	4,8
90	4,2	26,4	10,6	6,3	4,3
405	2,7	84,4	33,8	31,6	2,2
gel: gelöst		theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung			ads: adsorbiert

Abb. 6-13: Reaktionsabläufe von Batch-Versuchen mit Montmorillonit in HNO_3 -sauren Lösungen bei pH 1 (a), 2 (b) und im pH-Bereich 3 - 5 (c) (vgl. Versuche 37, 38 und 39).

Auch im HNO_3 -sauren Milieu beobachtet man kongruente Auflösung bei pH 1 mit Erreichen des Sättigungswertes in Bezug auf Montmorillonit nach ≈ 250 Tagen. Die Si- und Al-Konzentrationen steigen dann in der Lösung kaum noch an, die Auflösungsgeschwindigkeiten R_{Si} und R_{Al} tendieren gegen null. Bei pH 2 ist der starke Einfluß von Adsorptions- bzw. Ionenaustauschprozessen auf die Al-Konzentrationen in den Lösungen zu beobachten. Im pH-Bereich 3 - 5 (Abb. 6-13c) bemerkt man zunächst, daß wegen der geringeren H^+ -Ionenkonzentration in der Lösung nur ein teilweiser Austausch von Na^+ -Ionen gegen H^+ -Ionen stattfindet. Die Si-Konzentration steigt zu Beginn des Versuches rasch an, dann nur noch langsam. Die Lösungsgeschwindigkeit R_{Si} nimmt also im Verlauf des Versuches ab (Abb. 6-13c, Tab. A-26). Die Konzentrationen von Al, Fe und Mg stagnieren dagegen von Beginn an auf niedrigem Niveau. Die entsprechenden Molverhältnisse bezogen auf Si liegen weit über den Werten im Festkörper. Neben dem Auflösungsprozeß müssen also andere Reaktionen parallel ablaufen. Die Mg-Konzentration in der Lösung wird sicher überwiegend durch Adsorptions-/Ionenaustauschprozesse kontrolliert sein. Beim Al und Fe werden neben den Adsorptions-/Ionenaustauschprozessen im pH-Bereich ≥ 4 auch Ausfällungsreaktionen der entsprechenden Hydroxide eine wesentliche Rolle spielen.

Tab. 6-13: Auflösung von Montmorillonit in HNO_3 -saurer Lösung bei pH 2 (Versuch 38) und im pH-Bereich 3 - 5 (Versuch 39).

Konzentrationen in [μmol] bezogen auf 150 mg Montmorillonit / 100 ml								
Versuch	Tage	pH	Si/Al _{Lsg.}	Lösung				adsorbierter Anteil des in Lösung gegangenen Al [%]
				[Si] _{gel}	[Al] _{theor}	[Al] _{gel}	[Al] _{ads}	
38	2	2,0	> 100	6,8	2,7	< 0,1	2,7	100
	17	2,1	> 100	17,5	7,0	< 0,1	7,0	100
	160	2,1	95	37,2	14,9	0,4	14,5	97
	235	2,1	40	63,4	25,4	1,6	23,8	94
	288	2,0	16	62,4	25,0	3,9	21,1	84
	357	2,0	15	79,9	32,0	5,2	26,8	84
39	2	3,6	33	8,7	3,5	0,3	3,2	91
	17	4,3	21	10,7	4,3	0,5	3,8	88
	160	3,1	37	16,3	6,5	0,4	6,1	94
	235	5,0	43	21,3	8,5	0,5	8,0	94
	357	4,5	75	21,8	8,7	0,3	8,4	97
gel: gelöst	theor: Al-Konzentration bei ungestörter kongruenter Auflösung						ads: adsorbiert	Lsg.: Lösung

Tab. 6-14: Zusammenstellung von R_{Si} -Daten für die Auflösung von Montmorillonit in Batch- und Durchfluß-Experimenten im pH-Bereich 1 - 3 für verschiedene Säuren.

Typ	Versuch	pH	Säure	Zeitraum	R_{Si} [mol/(g•h)]
Batch	16	1	H_2SO_4	20 - 142 Tage	$1,3 \cdot 10^{-6}$
				416 - 539 Tage	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Durchfluß	VIII(1)	1	H_2SO_4	steady state	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Batch	37	1	HNO_3	17 - 198 Tage	$7,3 \cdot 10^{-7}$
				235 - 357 Tage	$6,6 \cdot 10^{-8}$
Batch	17	2	H_2SO_4	20 - 539 Tage	$5,5 \cdot 10^{-8}$
Durchfluß	VIII(2)	2	H_2SO_4	steady state	$3,5 \cdot 10^{-7}$
Batch	38	2	HNO_3	17 - 357 Tage	$5,2 \cdot 10^{-8}$
Batch	26	2,5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	8 - 405 Tage	$4,4 \cdot 10^{-8}$
Durchfluß	XIV	2,5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	steady state	$5,9 \cdot 10^{-8}$
Batch	30	3	H_2SO_4	17 - 357 Tage	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Durchfluß	VIII(3)	3	H_2SO_4	steady state	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Batch	39	3	HNO_3	17 - 235 Tage	$1,3 \cdot 10^{-8}$

Betrachtet man die Lösungsgeschwindigkeiten R_{Si} bei den verschiedenen Experimenten, so beobachtet man auch hier, daß sie mit steigendem pH-Wert abnehmen (Tab. 6-14, Abb. 6-13). Bei den R_{Al} -Werten ist dies wegen der zum Teil mit der Auflösung simultan ablaufenden Adsorptionsvorgänge nicht so eindeutig nachweisbar. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß sich bei den pH-1-Batch-Versuchen die Lösungsgeschwindigkeiten mit der Zeit erniedrigen, d.h. eine Annäherung an den Sättigungswert in bezug auf Montmorillonit erfolgt.

Zusammenfassend läßt sich über das Auflösungsverhalten von Montmorillonit sagen:

- Wird mit stärker sauren Lösungen ohne Elektrolytzusatz gearbeitet, so beobachtet man in der Anfangsphase der Experimente den Austausch der im Zwischenschichtraum sitzenden Kationen gegen H^+ -Ionen. Bei den Versuchen mit Na-Montmorillonit kann aus der Menge der bei pH 1 und pH 2 ausgetauschten Na^+ -Ionen die Kationenaustauschkapazität ermittelt werden.
- Bei protonenkontrollierten Auflösungsversuchen:
 - Im Durchfluß-Experiment geht Montmorillonit im pH-Bereich 1 - 3 kongruent in Lösung.
 - In Batch-Experimenten geht der Montmorillonit bei pH 1 ebenfalls kongruent in Lösung. Im Versuchsverlauf kann es zur Verminderung der Auflösungsgeschwindigkeit kommen, wenn durch Akkumulation die Elementkonzentrationen in der Lösung so hoch geworden sind, daß es zur Annäherung an den Sättigungswert in bezug auf Montmorillonit gekommen ist.

Im pH-Bereich 2 - 3 ist die kongruente Auflösung des Montmorillonits gekoppelt mit Adsorptionsvorgängen bzw. Ionenaustauschprozessen. Das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung liegt weit über dem Wert des Festkörpers. Die in Lösung gegangenen Al^{3+} -Ionen werden hier abhängig vom pH-Wert und ihrer Konzentration in der Lösung gegen H^+ -Ionen der Zwischenschicht ausgetauscht und zum Teil auch adsorbiert. Die Al-Konzentration in der Lösung wird also kontrolliert durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen ausgetauschten/adsorbierten und in Lösung befindlichen Al^{3+} -Ionen.

 - Werden die Auflösungsversuche mit Elektrolytzusatz durchgeführt, so sind die Ionenaustausch- und Adsorptionsprozesse weitgehend eingeschränkt.
- Bei ligandenkontrollierter Auflösung wird die Adsorption/der Ionenaustausch durch die Komplexierungsreaktionen weitestgehend unterbunden.
- Die Lösungsgeschwindigkeiten nehmen im allgemeinen mit steigendem pH-Wert ab.

Ein Vergleich der hier ermittelten Untersuchungsergebnisse mit Literaturdaten ist im allgemeinen schwierig. Huang & Keller (1971) finden in ihren ebenfalls bei geringer Ionenstärke durchgeführten Untersuchungen an zwei Montmorilloniten sowohl unter Verwendung von Wasser als auch unter Verwendung verschiedener organischer Säuren nichtstöchiometrisches ($\text{Si} > \text{Al}$) Auflösungsverhalten. Metz & Ganor (1999) konnten in ihren Versuchen mit HClO_4 -haltigen Lösungen stöchiometrische Auflösung beobachten. Gleiches gilt auch für Furrer et al. (1993) und Zysset & Schindler (1996), die mit Lösungen relativ hoher Ionenstärke (0,03 - 1 M KCl) noch bei pH-Werten von 3,5 kongruente Auflösung beobachten konnten. Vermutlich sind bei den Versuchen von Metz & Ganor (1999) wieder die bereits beim Kaolinit angesprochenen komplexierenden Eigenschaften von HClO_4 verantwortlich bzw. bei den Versuchen von Zysset & Schindler (1996) die Belegung der Adsorptionsplätze durch Ionen des Elektrolytzusatzes in den Input-Lösungen.

Abb. 6-14: Logarithmus der Auflösungsrate von Si (R_{Si}) in Abhängigkeit vom pH-Wert für Batch- und Durchfluß-Experimente. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich jeweils die Reaktionsordnung n , (a): Durchfluß, (b): Batch.

In Abbildung 6-14 ist der Logarithmus der Auflösungsrate bezogen auf Si (R_{Si}) in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Aus der dargestellten Abhängigkeit läßt sich in Form der Steigung die Reaktionsordnung n ablesen. Die durch das Erreichen der Sättigungskonzentration abnehmenden Auflösungsraten wurden hierbei nicht mit einbezogen.

In Abbildung 6-15 findet sich ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Reaktionsordnungen mit denen anderer Autoren. Es ergibt sich meistens eine recht gute Übereinstimmung der Werte. Eine Ausnahme bilden die von Zysset & Schindler (1996) ermittelten höheren Werte (Tab. 6-15). In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß sich wahrscheinlich Art und Dauer der Vorbehandlung des eingesetzten Tonmaterials auf die Auflösungsraten auswirken kann. Furrer et al. (1993) und Zysset & Schindler (1996) benutzten für ihre Experimente beide den Na-Montmorillonit von Crook County, der vor den Versuchen in die K-Form überführt worden war. Beide Gruppen haben mit vergleichbaren Lösungen und pH-Werten gearbeitet, die unterschiedlichen Reaktionsordnungen sind vermutlich durch die jeweiligen Vorbehandlungen bedingt (Furrer et al. 1993).

Abb. 6-15: Vergleich der ermittelten Reaktionsordnungen n mit Daten aus der Literatur (vgl. auch Tab. 6-15).

Tab. 6-15: Reaktionsordnungen n für protonenkontrollierte Auflösung von Montmorillonit (a : n basiert auf 2 Datenpunkten; k.A.: keine Angabe).

Lösung	Methode	pH- Bereich	n	Fehler (n) ($\pm$)	Autor
H ₂ SO ₄	Durchfluß	1-3	0,51	0,01	diese Arbeit
H ₂ SO ₄	Batch	1-3	0,47	0,25	diese Arbeit
HNO ₃	Batch	1-3	0,45	0,18	diese Arbeit
H ₂ SO ₄	Mixed flow	3-6	0,23	a	Heydemann (1966)
H ₂ SO ₄	Mixed flow	3-6	0,30	a	Heydemann (1966)
0,1M KCl / HCl	Batch	1-4	0,35	k.A.	Furrer et al. (1993)
0,1M KCl / HCl	Mixed-flow	1-4	0,22	k.A.	Furrer et al. (1993)
0,03M KCl / HCl	Batch	1-4	0,91	0,18	Zysset & Schindler (1996)
0,10M KCl / HCl	Batch	1-4	1,22	0,16	Zysset & Schindler (1996)
0,10M KCl / HCl	Batch	1-4	1,17	0,55	Zysset & Schindler (1996)
1,0M KCl / HCl	Batch	1-4	0,85	0,04	Zysset & Schindler (1996)

6.4 Serizit und Illit

Als Vertreter der Glimmerminerale wurde ein sehr feinkörniger Muskovit ausgewählt, hier als Serizit bezeichnet. Die glimmerähnlichen Minerale werden durch zwei Illitproben vertreten, wobei die Illitprobe H-35 polymineralisch ist, also eher einer Bodenprobe entspricht, mit Illit als Hauptkomponente. Eine detaillierte Übersicht über die wichtigsten mineralogischen und chemischen Daten der Mineralproben ist in Tabelle 5-1 gegeben.

In Abbildung 6-16 ist der Auflösungsprozess von Serizit (a), dem Illit OECD (b) und dem Illit H-35 (c) in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 im Durchfluß-Experiment dargestellt. Für alle drei Mineralproben zeigen neben den Si- und Al-Konzentrationen auch die übrigen Gitterbausteine - Fe, Mg und K - einen prinzipiell ähnlichen Verlauf in der Lösung. Dieser ist gekennzeichnet durch abnehmende Elementkonzentrationen mit zunehmender Experimentdauer und der Einstellung des „steady state“ nach ca. 50 Tagen. Die im Vergleich zum Serizit deutlich höheren Elementkonzentrationen bei den Illit-Versuchen sind mit Sicherheit auf die unterschiedlichen Kornfraktionen zurückzuführen. Die beiden Illitproben sind im Gegensatz zum Serizit sehr feinkörnig (Abb. 6-17). Daraus resultiert eine größere Gesamtoberfläche und damit eine relativ große Kantenfläche. Beim Serizit zeigen die Mineralblättchen Durchmesser bis zu 50 μm und sind sehr dünn. Der Anteil der Kantenflächen an der nicht sehr großen Gesamtoberfläche wird damit gering sein. Die in der Anfangsphase der Versuche in allen drei Proben zu beobachtenden höheren Konzentrationen resultieren vor allem aus der bevorzugten Auflösung feinsten Partikel bzw. von Kornüberzügen.

Betrachtet man nun die Auflösungsprozesse im einzelnen, so muß man feststellen, daß sich der Serizit bei pH 1 annähernd kongruent auflöst. Die Werte für das Si/Al-Molverhältnis liegen im „steady state“ bei 1,3 - 1,6, was etwa dem Wert im Serizit-Festkörper entspricht ($\text{Si}/\text{Al} \approx 1,4$; vgl. Tab. 5-1). Auch das Si/Mg-Molverhältnis mit einem Wert von 9 -10 (im Festkörper ≈ 11 , vgl. Tab. 5-1) im „steady state“ deutet auf kongruente Auflösung hin. Der relativ hohe Anteil an Quarz in der Probe scheint kaum zur Si-Konzentration in der Lösung beizutragen. Das läßt sich dadurch erklären, daß unter gleichen Versuchsbedingungen im sauren pH-Bereich die Lösungsraten für Quarz sehr niedrig sind (Heydemann 1966). Die Si/K-Molverhältnisse in der Lösung liegen im „steady state“ mit 2,6 - 3,0 etwas zu niedrig verglichen mit dem Festkörperwert von 3,3 (vgl. Tab. 5-1).

Die Ursache für solche etwas zu niedrigen Si/K-Molverhältnisse in der Lösung hängt wohl mit dem Bautyp der Glimmer zusammen. Die Kalium-Kationen sitzen ja im Zwischenschichtraum. Sie sind über innersphärische Bindungen an die Schichtpakete gebunden. Anders als für Al und Si müssen für das Freisetzen aus dem Schichtpaket keine kovalenten Bindungen aufgebrochen werden. Die Freisetzung erfolgt vielmehr durch eine Art Ionenaustauschreaktion. Da das Aufbrechen solcher Bindungen wesentlich geringere Aktivierungsenergien benötigt, kann K also leichter aus dem Schichtverband freigesetzt werden (Huang & Keller 1971).

Abb. 6-16: Auflösung von Serizit (a), Illit OECD (b) und Illit H-35 (c) in Durchfluß-Experimenten in H_2SO_4 -sauren Lösungen bei pH 1. Wegen der deutlich höheren Konzentrationen für den Illit OECD sind diese logarithmisch aufgetragen (vgl. Versuche (a): IX(1), (b): XII(1), (c): VII(1)).

Abb. 6-17: FEM-Aufnahmen des unbehandelten Serizit (A), Illit OECD (B) und Illit H-35 (C).

Nickel (1973) hatte dieses bevorzugte Herauslösen von K bei seinen Experimenten mit Muskovit ebenfalls beobachtet. Kalinowski & Schweda (1996) beobachteten bei Untersuchungen zur Auflösung von Muskovit-Blättchen bei pH 1 kongruente Auflösung auch in bezug auf K, im pH-Bereich 2 - 4 jedoch auch bevorzugtes Herauslösen von K. Gleichzeitig von ihnen untersuchte Phlogopite und Biotite zeigten im gesamten pH-Bereich bevorzugtes Herauslösen von K.

Bei pH 2 liegen die Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung bei > 2 . Geht man auch in diesem Fall von kongruenter Auflösung aus, so lassen sich die Versuchsergebnisse nur interpretieren durch simultan mit der Auflösung ablaufende Reaktionen, wie z.B. der Adsorption von in Lösung gegangenen Al-Ionen. Die Konzentrationen der anderen Gitterbausteine Fe, Mg und K liegen wegen der abnehmenden Lösungsgeschwindigkeit mit steigendem pH schon an der unteren Grenze der jeweiligen Meßbereiche.

Die Veränderungen der Oberflächenmorphologie zeichnen sich beim Serizit durch die Bildung von Lösungsspuren und Ätzgruben aus (Abb. 6-18). Deutliche Rundungseffekte der Kanten sind hingegen nicht zu beobachten. Für den Serizit kann also ein nicht nur über die Mineralkanten erfolgender Auflösungsmechanismus beobachtet werden, der aber auch überwiegend zu kongruenter Auflösung führt. Die Bildung von Ätzgruben ist in der Regel an Defektstrukturen im Mineralgitter gebunden. Diese Strukturen weisen Überschußenergien auf und fungieren als Nukleationspunkte. Durch den Energieüberschuß an solchen Positionen reicht zum Herauslösen der Elemente aus der Gitterstruktur bereits eine geringere Aktivierungsenergie aus (Hochella & Banfield 1995).

Abb. 6-18: FEM-Aufnahme von Serizit nach Behandlung mit H_2SO_4 -saurer Lösung im Durchfluß-Experiment (1: Ätzgruben, 2: Lösungsspuren, 3: Stufen).

Auch beim Illit OECD erfolgt die Auflösung bei pH 1 scheinbar kongruent, wenn man nur das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung betrachtet (Tab. 6-16). Dieses liegt mit $\approx 2,5$ nahe dem Wert im Festkörper ($\approx 2,3$; vgl. Tab. 5-1). Bemerkenswert sind aber die zu niedrigen Si/Fe- und Si/Mg-Molverhältnisse in der Lösung. Feigenbaum & Shainberg (1975) geben zwei Mechanismen an, die für das bevorzugte Herauslösen von Mg und Fe aus dem Illit verantwortlich sein können:

- 1) Die isomorphe Substitution in der Oktaederschicht eines Tonminerals schwächt die chemische Stabilität des Minerals. Die relativ großen Mg^{2+} - und Fe^{3+}/Fe^{2+} -Ionen passen nicht optimal in die Oktaederposition, es kommt zu Verzerrungen, die dann eine Schwächung der Struktur zur Folge haben.
- 2) Das Aufbrechen der Al-O Bindungen in der Al-O-Si Verknüpfung erfordert mehr Energie als das Aufbrechen der Mg-O (oder Fe-O) Bindungen in den Mg-O-Si oder Mg-O-Al Verknüpfungen. Die Mg-O (oder Fe-O) Bindungen werden also zuerst von Protonen aktiviert, womit bevorzugt Mg^{2+} - oder Fe^{3+}/Fe^{2+} -Ionen in die Lösung abgegeben werden.

Die Tatsache, daß bestimmte oktaedrisch gebundene Ionen bevorzugt aus dem Illitgitter in die Lösung gelangen, ist ein deutlicher Hinweis, daß Auflösung des Illitgitters der dominierende Mechanismus sein muß. Diffusionsprozesse spielen keine Rolle. Auch das leicht bevorzugte Herauslösen von K, das ja zu den etwas zu niedrig liegenden Si/K-Molverhältnissen in der Lösung führt (Tab. 6-16), ist auf diese Auflösungsmechanismen zurückzuführen.

Tab. 6-16: Element-Molverhältnisse aus der Auflösung von Illit OECD in H₂SO₄-saurer Lösung bei pH 1 im Durchfluß-Experiment (vgl. Versuch XII(1)).

	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	Si/K
Illit OECD	2,3	10	10	5,7
am 51. Tag gelöst	2,5	6,1	6,1	5,5
am 65. "-	2,5	6,5	6,5	5,2
am 75. "-	2,5	7,1	7,2	5,5

Bei pH 2 scheint sich der Illit OECD auch kongruent aufzulösen, wenn man nur das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung betrachtet. Aufgrund der niedrigen Auflösungsgeschwindigkeit bei pH 2 liegen die Konzentrationen der anderen Kationen an der unteren Grenze des Meßbereiches. Es kann also nichts ausgesagt werden über ein möglicherweise auch unter diesen Bedingungen bevorzugtes Herauslösen von Mg- oder Fe-Ionen.

Bei der illitreichen Probe H-35 sind bei pH 1 hohe Fe-Konzentrationen in der Lösung zu Beginn des Versuchs zu registrieren (Abb. 6-16c). Sie stammen mit Sicherheit aus der Auflösung der Fe-Oxidhydrat-Überzüge (vgl. Tab. 5-1). Die zunächst < 2 liegenden Si/Al-Molverhältnisse in der Lösung deuten entweder auf die Auflösung Al-reicher Phasen in der Anfangsphase hin oder einem zunächst leicht bevorzugten Herauslösen von Al-Ionen aus der Illit-Komponente zusammen mit den anderen oktaedrisch gebundenen Ionen (Tab. 6-17). Im „steady state“ nähern sich die Si/Al-, Si/Mg- und Si/K-Molverhältnisse in der Lösung denen in der Hauptkomponente Illit an. Man kann hier wohl kongruente Auflösung der Illitkomponente annehmen.

Tab. 6-17: Element-Molverhältnisse aus der Auflösung der Illitprobe H-35 in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 im Durchfluß-Experiment (vgl. Versuch VII(1)).

	Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	Si/K
Illit	2,1	18	11	5,7
Gesamtprobe	2,4	13	18	9,4
am 18. Tag gelöst	1,4	1,4	2,1	6,3
am 56. "-	1,8	5,9	9,9	4,9
am 70. "-	1,8	6,6	11	5,3
am 80. "-	1,9	7,1	11	5,8

Ähnlich sind die Versuchsergebnisse bei pH 2 und pH 3 zu interpretieren. Auch hier ist zu bemerken, daß wegen der Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeiten die Kationen Fe, Mg und K in zu geringen Konzentrationen vorliegen, um bei der Interpretation berücksichtigt werden zu können.

Bei den Batch-Versuchen beobachtet man ähnliche Reaktionsprozesse wie bei den Durchfluß-Experimenten. In Abbildung 6-19 sind die Versuchsabläufe der Auflösung von Serizit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 und pH 2 dargestellt.

Abb. 6-19: Auflösung von Serizit in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 (a) und pH 2 (b) im Batch-Experiment (vgl. Versuche 21 und 24).

In der Anfangsphase kommt es zunächst zur Auflösung sehr feinkörniger, möglicherweise auch amorpher Komponenten. Dann aber spiegeln die Kurvenverläufe die Auflösung des Serizits wider. Die Auflösung des Quarzes wird bei diesen Batch-Versuchen möglicherweise auch zur Si-Konzentration in der Lösung beitragen, da die Versuche über sehr lange Zeiträume durchgeführt wurden. Deutlich erkennbar ist die abnehmende Lösungsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert.

In Abbildung 6-20 sind die Auflösungsvorgänge des Illits OECD in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 (a), pH 2 (b) und pH 3 (c) in den Batch-Versuchen zusammen dargestellt.

Abb. 6-20: Auflösung von Illit OECD in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 (a), pH 2 (b) und pH 3 (c) im Batch-Experiment (vgl. Versuche 19, 22 und 29).

Der Illit OECD geht bei pH 1 sehr rasch in Lösung, die Lösungsgeschwindigkeit von R_{Si} liegt in der Anfangsphase bei $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ [mol/(g·h)]. Man wird von annähernd kongruenter Auflösung sprechen können, muß aber im Auge behalten, daß die Molverhältnisse Si/Fe und Si/Mg in der Lösung auf bevorzugtes Herauslösen dieser Ionen aus den Oktaederpositionen hindeuten. Bereits nach 75 Tagen nimmt die Lösungsgeschwindigkeit stark ab, der R_{Si} -Wert sinkt im Zeitraum von 75 - 132 Tagen auf $\approx 3 \cdot 10^{-7}$ [mol/(g·h)] ab. Die Kurvenverläufe werden immer flacher (Abb. 6-20a). Höchstwahrscheinlich wird dies verursacht durch die langsame Annäherung an den Sättigungswert in Bezug auf Illit. Ähnliches war schon beim Montmorillonit beobachtet worden. Bei pH 2 geht der Illit nach einer raschen Anfangsphase gleichmäßig in Lösung, das Si/Al-Molverhältnis schwankt zwischen 2 und 3. Alle anderen wesentlichen Gitterbausteine sind in der Lösung nachweisbar, das Molverhältnis Si/Mg läßt leicht

bevorzugtes Herauslösen von Mg vermuten, beim K und Fe ist dies nicht genau zu ermitteln. Bei dem Versuch im pH-Bereich 3 - 4 zeigt die Si-Konzentration einen langsamen Anstieg, die Lösungsgeschwindigkeit R_{Si} liegt bei $\approx 7 \cdot 10^{-9}$ [mol/(g•h)]. Die Al-Konzentration scheint dagegen bei einem sehr niedrigen Wert von ≈ 10 $\mu\text{mol Al/l}$ zu stagnieren. Bei ungestörter kongruenter Auflösung müßte die Al-Konzentration deutlich höher liegen. Simultan einsetzende Adsorptionsvorgänge könnten die Al-Konzentration kontrollieren.

Die Auflösungsversuche im HNO_3 -sauren Milieu sind in Abbildung 6-21 dargestellt.

Abb. 6-21: Auflösung von Illit OECD in HNO_3 -saurer Lösung bei pH 1 (a) und pH 2 (b) im Batch-Experiment (vgl. Versuche 34 und 35).

In den Versuchen mit HNO_3 sind die Auflösungsgeschwindigkeiten etwas geringer als bei den Versuchen in H_2SO_4 -saurer Lösung. So wird bei pH 1 auch nach einer Versuchszeit von 350 Tagen noch nicht der Konzentrationsbereich erreicht, in dem die Kurvenverläufe stark abflachen, sich die Konzentrationen in der Lösung also dem Sättigungswert in bezug auf Illit nähern. Die einzelnen Elemente zeigen stetigen, fast parallel verlaufenden Anstieg. Dies läßt eine annähernd kongruente Auflösung vermuten. Ähnlich ist der Kurvenverlauf bei pH 2 zu interpretieren.

Interessant ist der Reaktionsverlauf in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -saurem Milieu (Abb. 6-22). Bei diesem Versuch begann der pH langsam zu höheren pH-Werten zu driften. Während im pH-Bereich 2,5 - 3,2 die Konzentration der einzelnen Ionen stetig zunahm, kam es im pH-Bereich 4,9 - 5,4 beim Al und Fe zu einer Absenkung der Konzentrationen. Die Konzentration der anderen Elemente stagnierte in diesem hohen pH-Bereich, was sicher mit der stark abnehmenden Auflösungsgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert zusammenhängt.

Abb. 6-22: Auflösung von Illit OECD in $C_6H_8O_7$ -saurer Lösung im Batch-Experiment (vgl. Versuch 43).

Der deutliche Konzentrationsabfall im pH-Bereich 4,9 - 5,4 für Al und Fe weist in Richtung Ausfällung von Oxidhydraten oder Hydroxiden. Als Vergleich sind in Tabelle 6-18 entsprechende Daten zusammengestellt.

Tab. 6-18: Zusammenstellung der Sättigungskonzentrationen einiger Fe- und Al-Hydroxide und Oxidhydrate bei ausgewählten pH-Werten. Formeln für Sättigungskonzentrationen nach Lindsay (1979), ¹: nach Morel & Hering (1993).

pH	Al(OH) ₃ Gibbsite $\lg(Al^{3+})=8,04-3 \cdot pH$	Al(OH) ₃ amorph $\lg(Al^{3+})=9,66-3 \cdot pH$	Fe(OH) ₃ amorph ΣFe^1
	Al [mol/l]	Al [mol/l]	Fe [mol/l]
2,6	1,74	1,86	$9,6 \cdot 10^{-5}$
2,9	0,22	0,96	$2,3 \cdot 10^{-5}$
3,2	0,028	0,06	$6,4 \cdot 10^{-6}$
4,9	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
5,4	$6,9 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$

Bei der Illitprobe H-35 erkennt man in allen Batch-Experimenten, vor allem bei pH 1 und pH 2, die rasche Auflösung der Fe-Oxidhydrat-Überzüge in der Anfangsphase (Abb. 6-23). Die Kurvenverläufe auch der anderen Elemente scheinen dann überwiegend durch die Auflösung des Illites kontrolliert zu werden, der ja als Hauptkomponente in dieser multimineralischen Probe vorliegt. Wie schon beim Illit OECD erwähnt, weisen die, verglichen mit dem Festkörper, zu

Abb. 6-23: Auflösung von Illit H-35 in H_2SO_4 -saurer Lösung bei pH 1 (a), pH 2 (b) und pH 3 (c) sowie in HNO_3 -saurer Lösung bei pH 1 (d) und pH 2 (e) in Batch-Experimenten (vgl. Versuche 10, 11, 28, 31 und 32).

niedrigen Molverhältnisse in den Lösungen wohl vor allem auf bevorzugtes Herauslösen der Gitterbausteine Fe und Mg hin (Tab. 6-19). Feigenbaum & Shainberg (1975) beschreiben dieses Phänomen schon bei ihren Auflösungsversuchen mit „Fithian illite“. Leider lassen sich die Untersuchungsergebnisse wegen der sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen nicht direkt miteinander vergleichen. Bei dem Versuch bei pH 3 scheinen Adsorptionseffekte die niedrigen Al-Konzentrationen zu kontrollieren.

Tab. 6-19: Element-Molverhältnisse aus der Auflösung der Illitprobe H-35 in H_2SO_4 - und HNO_3 -saurer Lösung im Batch-Experiment (vgl. Versuch 10, 11, 28, 31 und 32).

			Si/Al	Si/Fe	Si/Mg	Si/K
Illit Festkörper			2,1	19	11	5,7
Gesamtprobe H-35			2,4	13	18	9,4
pH	Säure	Zeitraum				
1	H_2SO_4	142 - 538 Tage	2,9	4,5	6,2	5,9
2	H_2SO_4	40 - 538 -"	2,4	2,3	2,0	6,8
3	H_2SO_4	17 - 286 -"	4,2	1,7	0,8	2,4
1	HNO_3	17 - 357 -"	2,1	3,4	4,4	6,6
2	HNO_3	17 - 286 -"	1,0	0,9	1,5	5,2

Beim Illit H-35 können ähnlich wie beim Kaolinit zunehmende Kantenrundungen, Oberflächenrauigkeiten und Verringerung der Partikelgröße beobachtet werden (Abb. 6-24).

Daß bei den Auflösungsversuchen auch andere Mineralkomponenten der Probe Illit H-35 mit in Lösung gehen können, ist in Abbildung 6-25 zu erkennen. Bei dem in der FEM-Aufnahme gezeigten Mineralkorn handelt es sich nicht um Illit, sondern vermutlich um einen Feldspat, der deutliche Korrosionsspuren zeigt. Die Ausbildung dieser Strukturen scheint für Feldspäte typisch zu sein und ist u.a. bei Hochella & Banfield (1995) dokumentiert.

Abb. 6-24: FEM-Aufnahme der Illitprobe H-35 nach Behandlung mit H₂SO₄-saurer Lösung bei pH 1 im Batch-Experiment.

Abb. 6-25: FEM-Aufnahme von Lösungsspuren -vermutlich an einem Feldspat- der Illitprobe H-35 nach Behandlung mit H₂SO₄-saurer Lösung bei pH 1 im Batch-Experiment.

Zusammenfassend läßt sich zum Auflösungsverhalten des Serizits und der Illite folgendes sagen:

- Sie gehen bei pH 1 und pH 2 annähernd kongruent in Lösung, wenn man das Si/Al-Molverhältnis in der Lösung betrachtet. Die anderen Gitterbausteine Fe, Mg und K gehen im allgemeinen leicht bevorzugt in Lösung. Dies ist erkennbar an den zum Teil zu niedrigen Molverhältnissen in der Lösung im Vergleich zu den Werten im Festkörper.
- Bei pH 3 scheinen Adsorptionsvorgänge die Al-Konzentration in der Lösung zu beeinflussen.
- Bei $\text{pH} \geq 4$ sind Ausfällungsreaktionen für die Al- und Fe-Konzentrationen verantwortlich. Die Löslichkeiten von Al- und Fe-Hydroxiden werden überschritten.
- Die Auflösungsgeschwindigkeiten, vor allem bezogen auf R_{Si} , nehmen mit steigendem pH-Wert deutlich ab. Aus dieser Beziehung lassen sich Reaktionsordnungen ermitteln.

Die aus den Auflösungsraten R_{Si} der Durchfluß-Experimente abgeleiteten Reaktionsordnungen sind in Abbildung 6-26 zusammengefaßt. Bei den Batch-Experimenten ist die Ermittlung von Reaktionsordnungen aus den R_{Si} -Werten erschwert, da die Auflösungsgeschwindigkeiten sich zum Teil im Verlauf der Versuche änderten.

Abb. 6-26: Logarithmus der Auflösungsrate von Si (R_{Si}) in Abhängigkeit vom pH-Wert für Durchfluß-Experimente mit Serizit, Illit OECD und Illit H-35 in H_2SO_4 -saurer Lösung. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich jeweils die Reaktionsordnung n .

Abb. 6-27: Vergleich der ermittelten Reaktionsordnungen n mit Daten aus der Literatur (vgl. auch Tab. 6-20).

Die aus den Auflösungsraten R_{Si} abgeleiteten Reaktionsordnungen n zeigen für die in dieser Arbeit untersuchten Minerale eine große Streuung. Läßt man bei einem Vergleich mit Literaturdaten den recht hohen Wert für den Illit OECD außer acht, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Reaktionsordnung für den Illit H-35 mit denen für Illit von Feigenbaum & Shainberg (1975) bzw. für einen Muskovit bei 70° C von Knauss & Wolery (1989). Die in dieser Arbeit ermittelte Reaktionsordnung für Serizit ist vergleichbar mit der von Stumm et al. (1987) bzw. Nickel (1973) für Muskovit und der von Heydemann (1966) für Illit.

Tab. 6-20: Reaktionsordnungen n für protonenkontrollierte Auflösung von Serizit, Illit und Muskovit (a: n basiert auf 2 Datenpunkten).

Mineral	Lösung	Methode	pH-Bereich	n	Fehler (n) ($\pm$)	Temp. [°C]	Autor
Serizit	H ₂ SO ₄	Durchfluß	1-2	0,11	a	25	diese Arbeit
Illit H-35	H ₂ SO ₄	Durchfluß	1-3	0,52	0,07	25	diese Arbeit
Illit OECD	H ₂ SO ₄	Durchfluß	1-2	1,12	a	25	diese Arbeit
Illit	H ₂ SO ₄	Mixed flow	3-6	0,02	a	20	Heydemann (1966)
Illit	HCl / CaCl ₂	Batch	3-7,5	0,4	a	25	Feigenbaum & Shainberg (1975)
Muskovit	Puffer	Durchfluß	2,1-5,0	0,37	0,02	70	Knauss & Wolery (1989)
Muskovit	0,1M NaNO ₃	Batch	3-5	0,1	a	25	Stumm et al. (1987)
Muskovit	HCl, CO ₂	Stirred flow	0,2-5,6	0,13	0,02	25	Nickel (1973)

6.5 Talk

Talk wurde als Modells substanz für trioktaedrische Dreischichtminerale mit Mg in den Oktaederpositionen ausgewählt. Im pH-Bereich ≥ 4 sollte es beim Auflösungsprozeß des Talks im Gegensatz zu Al-haltigen Schichtsilikaten zu keinen Ausfällungen von Mg-Hydroxiden kommen, da unter den gegebenen Bedingungen die entsprechenden Sättigungskonzentrationen nicht überschritten werden.

Die chemischen und mineralogischen Daten der Talkprobe sind aus Tabelle 5-1 zu ersehen. Das Probenmaterial lag in feingemahlener Form vor. Durch den Mahlprozeß waren viele größere Talkblättchen zerbrochen worden, wodurch es in dem Probenmaterial Bruchflächen und Defektstellen an den Partikeloberflächen gab. Trotz einer Korngrößentrennung durch Sedimentation enthält die hier verwendete Fraktion von 2 - 63 μm ϕ noch viele feinere Partikel, die an den gröberen anhaften. Gut zu erkennen ist dies in der Abbildung 6-28A. In Abbildung 6-28B sind als ein weiteres Merkmal deutliche Stufen im Kantenbereich der Partikel zu erkennen.

Exemplarisch für die Vorgänge, die bei der Auflösung des Talks zu beobachten sind, werden hier nur die Ergebnisse der beiden Durchfluß-Experimente gezeigt (Abb. 6-29). Bei dieser Versuchsanordnung werden die in der Anfangsphase in Lösung gehenden Elemente fortlaufend aus dem System entfernt und können nicht wie in den Batch-Experimenten akkumulieren.

Deutlich erkennbar in beiden Versuchen sind die zunächst sehr hohen Konzentrationen von Si und Mg in der Lösung. Sie resultieren aus der Auflösung der vielen winzigen Partikel und der an den Bruchflächen erzeugten Defektstellen. Im Versuch mit HNO_3 -saurer Lösung liegen die in der Lösung gemessenen Mg-Konzentrationen in der Anfangsphase sogar höher als die Si-Konzentrationen, während im Festkörper das Si/Mg-Molverhältnis bei $\approx 1,4$ liegt. Nach Entfernen dieser leichter löslichen Partikel und/oder Phasen erreicht man in beiden Versuchen nach 50 - 100 Tagen „steady state“-Bedingungen. Im Versuch mit H_2SO_4 -saurer Lösung deutet das Si/Mg-Molverhältnis in der Lösung mit $\approx 2,5$ auf annähernd kongruente Auflösung hin. Bei dem Versuch mit HNO_3 -saurer Lösung liegt das Si/Mg-Molverhältnis in der Lösung bei ≈ 10 . Noch ist keine überzeugende Erklärung für dieses Phänomen gefunden worden.

Abb. 6-28: FEM-Aufnahme des unbehandelten Talks.

Abb. 6-29: Auflösung von Talk in H₂SO₄- (a) und HNO₃-saurer Lösung (b) bei pH 1 im Durchfluß-Experiment (vgl. Versuche XI (a), XIII (b)).

In Abbildung 6-30 sind Talkpartikel nach Behandlung in dem Durchfluß-Experiment mit HNO₃-saurer Lösung gezeigt. Weiterhin deutlich zu erkennen sind die Stufenstrukturen im Kantenbereich der Partikel. Darüber hinaus scheint die Partikelgröße tendenziell kleiner geworden zu sein.

Abb. 6-30: FEM-Aufnahme des Talks nach Behandlung mit HNO₃-saurer Lösung bei pH 1 im Durchfluß-Experiment.

Die Anzahl der mit dem Talk durchgeführten Experimente ist verglichen mit den anderen Mineralen sehr gering. Als sich die durch den Mahlprozeß beschriebenen Probleme abzeichneten, wurde zugunsten der anderen Minerale auf die Durchführung zahlreicher Experimente verzichtet. Die Interpretierbarkeit der Befunde wird durch die Art der Vorbehandlung deutlich erschwert.

6.6 Tonminerale und Porenlösung

Es wurden noch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die Hinweise über Reaktionsprozesse zwischen Tonmineralen und Porenlösung liefern sollten. Als Porenlösung stand die Porenlösung-I von einem Bodenprofil unter Buche aus dem Solling vom Tiefenbereich 0 - 15 cm zur Verfügung (Tab. A-2).

Bei allen Versuchen kam es zu einer Drift des Anfangs-pH-Wertes von 3,5 zu höheren pH-Werten. Die Auflösungsreaktionen wurden im Verlauf der Versuche durch andere Prozesse überlagert, die nur unter höheren pH-Bedingungen stattfinden können.

Bei dem Versuch Porenlösung-I-Kaolinit sollten durch Auflösung des Minerals nur die Si- und Al-Konzentrationen in der Lösung ansteigen. Mit zunehmender Versuchsdauer beobachtet man auch eine leichte Zunahme der Si-Konzentration von 362 auf 429 $\mu\text{mol Si/l}$ (Abb. 6-31a), also tatsächlich einen Hinweis auf die Auflösung von Kaolinitpartikeln. Die Al- und Fe-Konzentrationen nehmen aber in der Lösung mit steigendem pH-Wert von 3,5 bis 5,7 ab und zwar von 20 auf 2 $\mu\text{mol Al/l}$ bzw. von 6,3 auf 1,5 $\mu\text{mol Fe/l}$. Dies muß auf die Ausfällung von Al- und Fe-Hydroxiden zurückgeführt werden. Allein die Löslichkeitsprodukte dieser Phasen kontrollieren in diesem pH-Bereich die Al- und Fe-Konzentration (vgl. Tab. 6-18).

Der Reaktionsablauf bei dem Versuch Porenlösung-I-Montmorillonit ist aus Abbildung 6-31b zu ersehen. Der leichte Anstieg der Si-Konzentration von 362 auf 465 $\mu\text{mol Si/l}$ deutet daraufhin, daß Montmorillonit in Lösung geht. Der zu Beginn beobachtete Anstieg der Na-Konzentration in der Lösung resultiert aus Ionenaustauschreaktionen zwischen Na^+ im Zwischenschichtraum des Montmorillonits und H^+ -Ionen aus der zunächst schwach sauren Lösung. Nur etwa die Hälfte des Na aus dem Zwischenschichtraum wurde dabei ausgetauscht. Das Verhalten der Elemente Al, Fe und Mg deutet wieder auf Prozesse hin, die parallel zum Auflösungsvorgang stattfinden. Die erste starke Konzentrationserniedrigung aller drei Elemente ist sicher auf Adsorptions-/Ionenaustauschreaktionen zurückzuführen. Die maximale Ionenaustauschkapazität der eingesetzten Montmorillonitprobe ($\approx 58 \mu\text{mol M}^+ / 69 \text{ mg}$) reicht aus, um die aus der Porenlösung-I stammenden Ionen und die durch den Auflösungsprozeß zusätzlich in die Lösung gelangten zwei- und dreiwertigen Kationen zu fixieren. Ob die Al- und Fe-Konzentrationen außerdem noch beeinflusst werden durch Ausfällungsmechanismen ist schwer zu entscheiden.

Abb. 6-31: Auflösung von Kaolinit (a), Montmorillonit (b) und Illit OECD (c) in Porenlösung-I vom Solling (vgl. Versuche 47, 45 und 48).

Der Reaktionsablauf beim Versuch Porenlösung-I-Illit OECD ist aus Abbildung 6-31c abzuleiten. Der leichte Anstieg der Si- und K-Konzentrationen deutet auf Auflösung von Illitpartikeln hin. Die Al- und Fe-Konzentrationen nehmen ab, obwohl durch den Auflösungsprozeß auch Al und Fe in die Lösung abgegeben worden sein müßten. Also auch bei diesem Versuch treten Reaktionen auf, die parallel zum Auflösungsprozeß ablaufen. Hier werden es vor allem Ausfällungsprozesse von Al- und Fe-Hydroxiden sein, die die Al- und Fe-Konzentration kontrollieren.

Die bei den einzelnen Mineralen besprochenen Reaktionsmechanismen, die sich in zeitlicher Abfolge mit steigendem pH abspielten (Abb. 6-31), könnten auch Modellcharakter haben für Reaktionsabläufe in Bodenprofilen. Die chemische Zusammensetzung einer Porenlösung wird ja durch verschiedene Einflüsse geprägt, u.a. durch Einträge aus der Atmosphäre, den Chemismus der Festkörper und die pH-Werte der Lösungen. Weiterhin können noch zahlreiche Reaktionen wie Sorptionsreaktionen an Mineraloberflächen, Komplexbierungen durch organische Substanzen, Fällungs- oder Lösungsreaktionen ablaufen und sich auf den Chemismus von Porenlösungen auswirken (Barnekow 1996, Schlabach 1996). Viele dieser Reaktionen laufen in den Bodenprofilen simultan ab, denn es handelt sich bei Böden ja um polymineralische Festkörper. Die einzelnen Reaktionen lassen sich also schlecht separat beobachten.

Im folgenden soll versucht werden, Reaktionsabläufe in einem Bodenprofil durch Vergleich der Änderung von Porenlösungszusammensetzungen mit Meßergebnissen aus Laboruntersuchungen zu interpretieren. Hierzu ist in Abbildung 6-32a die Tiefenverteilung der in abgepreßten Porenlösungen gemessenen Hauptelementkonzentrationen von einem Quarzit-Ton-Fließerden-Profil aus dem Harz (Schlabach 1996) dargestellt und Meßergebnissen eines Batch-Versuches Porenlösung-I-Illit H-35 (Abb. 6-32b) gegenübergestellt. Das Bodenprofil setzt sich zusammen aus einem ≈ 27 cm mächtigen Torfhorizont mit darunter folgenden Ton-Fließerden mit Quarzitgesteinsbruchstücken. Der tonige Feinboden besteht aus Quarz, Illit, Kaolinit, Chlorit, Feldspat und Goethit/Lepidokrokit (Böttcher 1992).

Abb. 6-32: Elementzusammensetzung einer abgepreßten Porenlösungen von einem Quarzit-Ton-Fließerden-Profil (a; Daten Schlabach 1996) und in einem Batch-Experiment Porenlösung-I-Illit H-35 (b).

Die Porenlösungen des Bodenprofils (Abb. 6-32a) zeichnen sich durch starke Änderungen des pH-Wertes der Lösungen aus. Die Werte steigen von $\approx 3,3$ in den obersten Horizonten auf $\approx 5,7$ in 70 - 80 cm Teufe an. Der hohe Anteil organischer Substanz in den oberen 27 cm des Profils ist sicher verantwortlich für die hohen Al-Gehalte in den Porenlösungen dieses Profilabschnitts. Eine starke Abnahme der Al-, Mg- und Fe-Konzentrationen ist dann bei einem pH-Wert von $\approx 4,7$ in 50 - 60 cm Teufe zu beobachten, obwohl die entsprechenden Gehalte im Festkörper nahezu konstant bleiben (Barnekow 1996). Die Abnahme der DOC-Werte bei

gleichzeitig steigendem pH deuten auf zunehmenden Einfluß von Adsorptions-/Ionenaustauschprozessen und Ausfällungsreaktionen hin.

In Abbildung 6-32b sind die Versuchsergebnisse eines Batch-Versuches von Illit H-35 mit der Porenlösung-I dargestellt. Bei diesem Versuch war es zu einer pH-Drift von anfangs 3,5 auf 5,7 nach 188 Tagen gekommen. Abweichend von der bisherigen Darstellungsweise wurden hier die Konzentrationsänderungen gegen den pH-Wert der Lösung aufgetragen und zwar gekoppelt an die pH-Verteilung im Bodenprofil. Die leichte Erhöhung der Si- und Mg-Konzentrationen in der Lösung im Verlauf des Versuches deutet auf Auflösung vor allem der illitischen Hauptkomponente in Probe H-35 hin. Daß die Al- und Fe-Konzentrationen aber nicht ebenfalls ansteigen sondern stark abnehmen, hängt mit dem steigenden pH-Wert zusammen. Die Löslichkeit der Al- und Fe-Hydroxide wird überschritten, und es kommt zur Ausfällung der zunächst wohl noch meist amorphen Phasen.

Im Bodenprofil kontrollieren sicher auch Ausfällungen von Al- und Fe-Hydroxiden im pH-Bereich $\geq 4,7$ die Al- und Fe-Konzentrationen in der Porenlösung. Der im Vergleich mit dem Batch-Experiment geringere DOC-Gehalt in der Porenlösung wird verantwortlich dafür sein, daß im Bodenprofil die Fällungsreaktionen schon bei $\text{pH} \approx 4,7$ einsetzen, bei dem Batch-Experiment aber erst bei Werten $\geq 5,2$. Die rasche Abnahme der Mg-Konzentration in der Porenlösung läßt sich vergleichen mit dem Verhalten des Mg bei dem Versuch Montmorillonit-Porenlösung-I (Abb. 6-31b), bei dem Adsorptions-/Ionenaustauscheffekte als Erklärung herangezogen wurden.

In einem zweiten Beispiel soll demonstriert werden, daß bei Laborexperimenten Lösungszusammensetzungen erzeugt werden können, die natürlichen Porenlösungen in etwa entsprechen. In Abbildung 6-33 sind Versuchsergebnisse eines Batch-Experimentes mit Illit H-35 und $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ der chemischen Zusammensetzung einer Porenlösung in 15 cm Tiefe von einem Bodenprofil unter Fichte im Solling (Schlabach 1996) gegenübergestellt. Abgesehen von den Fe-Gehalten liegen die Konzentrationen der anderen Elemente nach einer Versuchszeit von 188 Tagen in gleicher Größenordnung wie in der Porenlösung. Die hohen Fe-Gehalte in der Versuchslösung stammen aus der Auflösung der Fe-Hydroxidüberzüge, die sich bei der Probe H-35 auf vielen Partikeln befinden. Die mineralogische Zusammensetzung der Illitprobe H-35 entspricht etwa der Zusammensetzung des Bodenprofils in der betrachteten Tiefe.

Abb. 6-33: Auflösung von Illit H-35 in $C_6H_8O_7$ -saurer Lösung im Batch-Experiment und Elementzusammensetzung einer Porenlösung unter Fichte im Solling bei pH 3,2 in 15 cm Profiltiefe (vgl. Versuch 25 und Tab. A-2).

7 Zusammenfassung

Die Auflösung der untersuchten Schichtsilikate in sauren Lösungen ist gekennzeichnet durch abnehmende Lösungsgeschwindigkeiten mit steigendem pH-Wert. Die Konzentrationen der in Lösung gegangenen Ionen werden durch verschiedene Prozesse beeinflusst.

Bei den protonenkontrollierten Prozessen können, je nach pH-Bereich, verschiedene Phänomene beobachtet werden. So liegt bei pH-Werten von 1 - 2 überwiegend kongruente Auflösung der untersuchten Minerale vor, wenn man das Si/Al-Molverhältnis in den Lösungen betrachtet. Im pH-Bereich > 2 und vor allem > 3 laufen simultan mit der Auflösung der Minerale Adsorptionsprozesse und zum Teil auch Ionenaustauschprozesse ab. Besonders deutlich wirken sich diese auf die Al- und Fe-, aber auch auf die Mg-Konzentrationen in den Lösungen aus. Bei weiter steigenden pH-Werten um 4 - 5 ist die Ausfällung von Al- und Fe-Oxidhydroxiden möglich. Deutliche Hinweise für die Bildung solcher Phasen finden sich in einzelnen Experimenten mit den beiden Illiten (Abb. 6-22). Die Bildung von Al-Hydroxo-Sulfaten konnte nicht nachgewiesen werden, obwohl die Ausfällung von Jurbanit aufgrund der Löslichkeitsdaten in einzelnen Experimenten möglich wäre.

Auf zwei Prozesse muß noch hingewiesen werden. Bei den Experimenten mit Montmorillonit beobachtete man bei niedrigen pH-Werten einen sehr raschen Austausch von Na-Ionen aus dem Zwischenschichtbereich gegen H^+ -Ionen aus der Lösung (Abb. 6-12, 6-13). Diese H^+ -Ionen sind nur außersphärisch gebunden und können leicht gegen andere Ionen ausgetauscht werden. Es stellt sich entsprechend der Lösungszusammensetzung ein Gleichgewicht ein. Für die Experimente im pH-Bereich 1 - 2 konnte aus der Menge der ausgetauschten Na^+ -Ionen die Ionenaustauschkapazität des Montmorillonites abgeschätzt werden. Diese Ionenaustauschkapazität konnte in Beziehung zu den adsorbierten bzw. durch Ionenaustausch gebundenen Al-Ionen gesetzt werden (Tab. 6-11, 6-12, 6-13).

Liegt für die Zwischenschichtkationen eine innersphärische Bindung vor wie es für das K beim Serizit und den Illiten der Fall ist, so kann das K bei Auflösungsversuchen zwar bevorzugt in Lösung gehen (Tab. 6-17), wird aber nicht schnell und komplett ausgetauscht. Ein solches bevorzugtes Herauslösen von Ionen aus dem Gitter beobachtet man unter bestimmten Bedingungen auch bei einigen Kationen, die auf Oktaederpositionen sitzen. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Schichtstruktur durch relativ große Ionen, wie Mg und Fe, verzerrt und dadurch destabilisiert wird. Beobachtet werden kann dies insbesondere in den Experimenten mit Montmorillonit (Tab. 6-10), Serizit und den beiden Illiten (Tab. 6-17).

Die Auflösung der Minerale in Anwesenheit von Liganden ($C_6H_8O_7$, DOC, $HClO_4$) zeichnet sich durch stöchiometrische Lösungszusammensetzungen auch bei pH-Werten > 3 aus. Liganden sind also in der Lage, vor allem Al- und Fe-Ionen in der Lösung zu komplexieren. Adsorptions- und Ionenaustauschprozesse sind weitgehend unterbunden.

Werden die Auflösungsversuche in Gegenwart von Elektrolytzusatz durchgeführt, so werden auch in diesem Fall die Adsorptions- und Ionenaustauschprozesse stark eingeschränkt. Die in höheren Konzentrationen vorliegenden Ionen des Elektrolytzusatzes besetzen die Positionen der Oberflächenladungen der Minerale. Bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Ionen in der Lösung und den an der Mineraloberfläche fixierten Ionen spielen die niedrigen Konzentrationen der beim Auflösungsprozeß in Lösung gehenden Ionen kaum eine Rolle.

Neben den pH-Werten scheinen auch die Säure-Anionen einen Einfluß auf das Auflösungsverhalten der Minerale zu haben. So konnte beim Kaolinit in Anwesenheit von HNO_3 und HCl auch bei pH-Werten um 1 nichtstöchiometrische Auflösung mit $R_{\text{Si}} > R_{\text{Al}}$ beobachtet werden.

Der Abbau der in dieser Arbeit betrachteten Minerale erfolgt überwiegend über die Mineralkanten, was dem in Kapitel 2 theoretisch beschriebenen Prozeß entspricht. Sichtbares Merkmal sind die zunehmenden Kantenrundungen. Für den Serizit konnte außerdem die Bildung von Lösungsspuren und Ätzgruben beobachtet werden (Abb. 6-18), die vermutlich auf Defektstellen in der Mineralstruktur zurückzuführen sind. Trotz dieses abweichenden Befundes in der Oberflächenmorphologie konnte für den Serizit bei niedrigen pH-Werten stöchiometrische Auflösung (bezogen auf das Si/Al-Verhältnis in der Lösung) beobachtet werden.

Möglicherweise hat, wie von Sutheimer et al. (1999) vermutet, die Struktur der Minerale, d.h. das Verhältnis von Kanten- zu Basalflächen, den größten Einfluß auf die Auflösung der Minerale. Dieses Verhältnis ist abhängig von der Korngröße und der Kristallinität der Partikel und kann, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, stark variieren. Bei Kaoliniten liegt der Anteil der Seitenflächen an der Gesamtoberfläche beispielsweise zwischen 20 und 47% (Nagy 1995).

Die untersuchten Minerale lösen sich also in sauren Lösungen überwiegend kongruent auf. Nichtstöchiometrische Lösungszusammensetzungen sind auf simultan mit der Auflösung ablaufende Prozesse zurückzuführen. Den geringsten Einfluß haben derartige Prozesse auf das gelöste Si, womit die Si-Konzentrationen die Mineralauflösung am besten widerspiegeln.

Für die Zusammensetzung einer Bodenlösung ist nicht allein die Geschwindigkeit der Mineralauflösung von Bedeutung. Wichtige Faktoren sind die auftretenden sekundären Prozesse, die zu einem großen Teil von der Zusammensetzung der Lösungen abhängen. So können verschiedene Säure-Anionen, die über atmosphärische Depositionen in das System Boden eingetragen werden, unterschiedlich auf die Mineralverwitterung wirken. Besondere Bedeutung kommt den stark komplexierend wirkenden organischen Liganden aus der Biomasse zu, die großen Einfluß auf die Al- und Fe-Konzentrationen in den Lösungen haben. Auch sind die Auflösungsgeschwindigkeiten in ligandengesteuerten Systemen größer als in rein protonengesteuerten. Interessant wären daher Experimente mit natürlich vorkommenden DOC-

Zusammensetzungen. Die in dieser Arbeit in einzelnen Experimenten verwendeten abgepreßten Porenlösungen bzw. der Vergleich von experimentell erzeugten Lösungszusammensetzungen mit Porenlösungszusammensetzungen stellen einen ersten Schritt in diese Richtung dar. Die schwierige chemische Charakterisierung von DOC und die bereits hohen Ionenkonzentrationen in den Porenlösungen erschweren die Interpretation der Ergebnisse. Des weiteren können die natürlich vorkommenden DOC-Zusammensetzungen auf kleinstem Raum sehr variabel sein. Für zukünftige Untersuchungen ist daher die Verwendung einzelner organischer Verbindungen mit definierten funktionellen Gruppen als Modellsubstanzen für DOC eine sinnvolle Alternative.

Generell kann man sagen, daß experimentelle Untersuchungen geeignet sind, den maximalen Elementbeitrag in Bodenlösungen aus der Verwitterung der Minerale zu betrachten. Parameter, wie unterschiedliche pH-Werte, Temperaturen und Lösungszusammensetzungen können leicht variiert werden. Aus den experimentell gewonnenen Auflösungsgeschwindigkeiten können Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen von Verwitterungsabläufen gezogen werden. Die Informationen eignen sich zur Modellierung von Verwitterungsprozessen.

8 Literatur

- Amacher M C (1991) Methods of Obtaining and Analyzing Kinetic Data.- In: Rates of Soil Chemical Processes (eds. D L Sparks, D L Suarez) Soil Science Society of America, Special Publication No 27, Madison, U.S.A., pp. 19-59.
- Anbeek C (1993) The effect of natural weathering on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 4963-4975.
- Arias M, Barral M T, Diaz-Fierros F (1995) Effects of iron and aluminium oxides on the colloidal and surface properties of kaolin.- *Clays and Clay Minerals* 43: 406-416.
- Ball J W, Nordstrom D K, Jenne E A (1980) Additional and reversed thermochemical data and computer code for WATEQ2- a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters.- U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation 78-116: 101-109.
- Barnekow P (1996) Der Einfluß der Silikatverwitterung auf den Chemismus abgepreßter Porenlösungen von versauerten Bodenprofilen (Harz, Solling).- Diplomarbeit am Geochemischen Institut der Universität Göttingen, pp. 94.
- Bloom P R, Nater E A (1991) Kinetics of dissolution of oxide and primary silicate minerals.- In: Rates of Soil Chemical Processes (eds. D L Sparks, D L Suarez) Soil Science Society of America, Special Publication No 27, Madison, U.S.A., pp. 151-189.
- Böttcher G (1992) Wechselwirkungen zwischen Festphasen und Lösungen (z.B. unter Bildung basischer Aluminiumsulfate) in 5 Bodenprofilen über verschiedenartigen Gesteinen in der Sösemulde (Oberharz).- *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Göttingen A93*: pp. 84.
- 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.
- Boss C B, Fredeen K J (1997) Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, CT, pp 101.
- Breemen N van, Driscoll C T, Mulder J (1984) Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and water.- *Nature* 307: 599-604.
- Caroll S A, Walther J V (1990) Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C.- *American Journal of Science* 290: 797-810.
- Carroll-Webb S A, Walther J V (1988) A surface complex reaction model for the pH dependence of corundum and kaolinite dissolution rates.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 2609-2623.
- 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.
- Deutschmann G (1994) Zustand und Entwicklung der Versauerung des Bodens und des oberflächennahen Buntsandsteinuntergrundes eines Waldökosystems im Solling.- *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben Göttingen* 16: pp. 118.
- Dietzel M (1998) Gelöste polymere und monomere Kieselsäuren und die Wechselwirkungen mit Gibbsit und Fe-O-OH-Festphasen.- Habilitationsschrift, Fakultät für Geowissenschaften, Georg-August-Universität Göttingen, pp. 240.

- Drever J I (1973) The Preparation of Oriented Clay Mineral Specimens for X-ray Diffraction Analysis by Filter-Membrane Peel Technique.- *American Mineralogist* 58: 553-554.
- Drever J I (1997) Catchment mass balance. In: *Geochemical Processes, Weathering and Groundwater Recharge in Catchments* (eds. O M Saether, P de Caritat) A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, pp. 241-261.
- Drever J I, Clow D W (1995) Weathering rates in catchments. In: *Chemical weathering rates of silicate minerals* (eds. A F White & S L Brantley) *Reviews in Mineralogy* 31: 463-483.
- Feigenbaum S, Shainberg I (1975) Dissolution of illite - a possible mechanism of potassium release.- *Soil Science Society of America Proceedings* 39: 985-990
- Flehmig W, Kurze R (1973) Die quantitative infrarotspektroskopische Phasenanalyse von Mineralmengen.- *Neues Jahrbuch der Mineralogie, Abhandlungen* 119: 101-112.
- Frei M, Bielert U, Heinrichs H (2000) Effects of pH, alkalinity and bedrock chemistry on metal concentrations of springs in an acidified catchment (Ecker Dam, Harz Mountains, FRG).- *Chemical Geology* 170: 221-242.
- Furrer G, Zysset M, Schindler P W (1993) Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In: *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions* (eds. D A C Manning, P L Hall & C R Hughes) *Mineralogical Society Series* 4, Chapman & Hall, London, pp. 243-262.
- Galan E, Carretero M I, Fernandez-Caliani J C (1999) Effects of acid mine drainage on clay minerals suspended in the Tinto River (Rio Tinto, Spain). An experimental approach.- *Clay Minerals* 34: 99-108.
- 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.
- Hartmann G (1994) Late-medieval glass manufacture in the Eichsfeld Region (Thuringia, Germany).- *Chemie der Erde* 54: 103-128.
- Heinrichs H, Herrmann A G (1990) *Praktikum der Analytischen Geochemie*.- 1. Auflage, Springer, Berlin, pp 669.
- Heinrichs H, Wachtendorf B, Wedepohl K H, Rössner B, Schwedt G (1986) Hydrogeochemie der Quellen und kleineren Zuflüsse der Sösetalsperre (Harz).- *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* 156:23-62.
- Heydemann A (1966) Über die chemische Verwitterung von Tonmineralen (Experimentelle Untersuchungen).- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 30: 995-1035.
- Hochella M F, Banfield J F (1995) Chemical weathering of silicates in nature: a microscopic perspective with theoretical considerations. In: *Chemical weathering rates of silicate minerals* (eds. A F White & S L Brantley) *Reviews in Mineralogy* 31: 353-406.
- Hower J, Mowatt T C (1966) The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites.- *American Mineralogist* 51: 825-854.
- Huang W H, Keller W D (1971) Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature.- *American Mineralogist* 56: 1082-1095.
- 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.

- Jasmund K, Lagaly G [Hrsg.] (1993) Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt.- Steinkopff, Darmstadt, pp. 490.
- Kalinowski B E, Schweda P (1996) Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 367-385.
- Knauss K G, Wolery T J (1989) Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 1493-1501.
- Kuntze H, Herms U (1986) Bedeutung geogener und pedogener Faktoren für die weitere Belastung der Böden mit Schwermetallen.- *Naturwissenschaften* 73: 195-204.
- Lasaga A C (1981) Rate laws of chemical reactions. In: Kinetics of geochemical processes (eds. A C Lasaga & R J Kirkpatrick) *Reviews in Mineralogy* 8: pp. 1-68.
- Lindsay W L (1979) Chemical equilibria in soils.- 1. Auflage, Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 449.
- Malessa V (1993) Depositionsbedingte Tiefengradienten der Bodenversauerung in der Sösemulde (Westharz).- *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Göttingen* A98: pp. 233.
- Malessa V, Andreae H (1990) Lage und Ausdehnung der Versauerungsfront in der Verwitterungsdecke von Diabas, Grauwacke/Tonschiefer und Quarzit an Beispielen aus der Sösemulde.- *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme Göttingen* B19: pp. 52.
- Matschullat J, Heinrichs H, Schneider J, Siewers U (1990) Schwermetalle und Gewässerversauerung - Untersuchungen zum Verhalten von Schadstoffen in bewaldeten Ökosystemen im Harz.- *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft* 141: 139-150.
- Metz V, Ganor J (1998): Auflösungs geschwindigkeit von Kaolinit in Abhängigkeit vom Suspensionsgrad.- *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy* 10: 192.
- Metz V, Ganor J (1999) Congruent dissolution of smectite in a flow-through system. In: Mineral/Water Interactions Close to Equilibrium: Workshop of the Forschungszentrum Karlsruhe held at Speyer 25th and 26th of March 1999 (eds. W Schüßler & A Bauer) *Wissenschaftliche Berichte FZKA* 6291, Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, pp. 87-91.
- Morel F M M, Hering J G (1993) Principles and applications of aquatic chemistry.- John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 588.
- Nagy K L (1995) Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In: Chemical weathering rates of silicate minerals (eds. A F White & S L Brantley) *Reviews in Mineralogy* 31: 173-233.
- Nagy K L, Sturchio N C (1997) Growth kinetics of gibbsite in kaolinite powders.- 11th International Clay Conference Ottawa, Program Abstracts: A54.
- Nickel E (1973) Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intracrystalline solution.- *Contributions to Sedimentology* 1: 1-68.
- Nordstrom D K (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298 K.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46: 681-692.

- Pleßow A, Bielert U, Heinrichs H, Steiner I (1997) Problematik der Grundwasserversauerung und das Lösungsverhalten von Spurenstoffen. In: Geochemie und Umwelt. Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre (Hrsg. J Matschullat, H J Tobschall & H-J Voigt) Springer, pp. 395-408.
- Raupach M (1960) Aluminium Ions in Aluminium Hydroxide, Phosphate and Soil-Water Systems.- *Nature* 188: 1049-1050.
- Reuss J O, Cosby B J, Wright RF (1987) Chemical processes governing soil and water acidification.- *Nature* 329: 27-32.
- Scheffer F, Schachtschabel P (1992) Lehrbuch der Bodenkunde.- 13. durchgesehene Auflage, Enke, Stuttgart, pp. 491.
- Scheffer F, Schachtschabel P (1998) Lehrbuch der Bodenkunde.- 14. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Enke, Stuttgart, pp. 494.
- Schindler D W (1988) Effects of acid rain on freshwater ecosystems.- *Science* 239: 149-157.
- Schlabach S (1996) Konzentrationsänderungen natürlicher und anthropogener Inhaltsstoffe in abgepreßten Porenlösungen mit dem pH-Wert und der Tiefe auf versauerten Waldstandorten (Harz, Solling).- Diplomarbeit am Geochemischen Institut der Universität Göttingen, pp. 99.
- Schnoor J L (1990) Kinetics of chemical weathering: A comparison of laboratory and field weathering rates. In: *Aquatic Chemical Kinetics* (ed. W Stumm) Wiley-Interscience, New York, pp. 475-504.
- Schroth B K, Sposito G (1997) Surface charge properties of kaolinite.- *Clays and Clay Minerals* 45: 85-91.
- Sposito G (1998) Bodenchemie.- Übersetzt von J Niemeyer und Andrea Eifert, Enke, Stuttgart, pp. 230.
- Stone A T (1997) Reactions of extracellular organic ligands with dissolved metal ions and mineral surfaces. In: *Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals* (eds. J F Banfield & K H Nealson) *Reviews in Mineralogy* 35: pp. 309-344.
- Stumm W (1992) Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.- Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 428.
- Stumm W, Morgan J J (1996) *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters.*- 3. Edition, Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1022.
- Stumm W, Wehrli B, Wieland E (1987) Surface complexation and its impact on geochemical kinetics.- *Croatia Chemica Acta* 60: 265-276.
- 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.
- Sverdrup H U, Warfvinge P (1988) Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model.- *Water, Air and Soil Pollution* 38: 387-408.
- Swoboda-Colberg N G, Drever J I (1993) Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments.- *Chemical Geology* 105: 51-69.
- Velbel M A (1993) Constancy of silicate-mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering: implications for hydrologic control of differences in absolute rates.- *Chemical Geology* 105: 89-99.

- 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.
- Wieland E, Stumm W (1992) Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 3339-3355.
- Wieland E, Wehrli B, Stumm W (1988) The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52:1969-1981.
- Wilson M J [Hrsg.] (1987) A handbook of determinative methods in clay mineralogy.- 1. Edition, Blackie, London, pp. 308.
- 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 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis des Anhangs

Abb. A-1: Einzelteile des Durchfluß-Reaktors.....	A-4
Abb. A-2: Beschreibung der Reaktorteile für die Durchfluß-Experimente.....	A-5
Abb. A-3: Schematische Darstellung der Sedimentpresse nach Böttcher et al. (1997).	A-6
Tab. A-1: Charakterisierung der in den Experimenten benutzten abgepreßten Poren-Lösung-I von einem Bodenprofil unter Buche aus dem Solling vom Tiefenbereich 0 -15 cm.....	A-7
Tab. A-2: Charakterisierung der als Vergleich dienenden abgepreßten Poren-Lösung von einem Tonstein-Bodenprofil unter Fichte aus dem Solling.....	A-7
Tab. A-3: Charakterisierung der als Vergleich dienenden abgepreßten Poren-Lösung von einem Quarzit-Ton-Fließerden-Bodenprofil aus dem Harz	A-7
Tab. A-4: Chemische Charakterisierung der Mineralproben.....	A-7
Kaolinit	A-8
Tab. A-5: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 1 und 2.	A-8
Tab. A-6: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 3 und 4.	A-9
Tab. A-7: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 5 und 7.	A-10
Tab. A-8: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 8 und 18.....	A-11
Tab. A-9: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuch 47.....	A-11
Tab. A-10: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch II.....	A-12
Tab. A-11: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV90(1).	A-13
Tab. A-12: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV90(2).	A-14
Tab. A-13: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV250(1).....	A-15
Tab. A-14: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV250(2).....	A-16
Tab. A-15: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV250(4).....	A-17
Tab. A-16: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch V90.....	A-18
Tab. A-17: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch V250(2).....	A-19
Tab. A-18: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch VI90.....	A-20
Tab. A-19: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch VI250(1).....	A-21
Tab. A-20: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuche VI250(2) und VI250(3).....	A-22
Tab. A-21: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuche VI250(4) und X(1).....	A-23
Tab. A-22: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch X(2).	A-24

Montmorillonit.....	A-25
Tab. A-23: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 16 und 17.....	A-25
Tab. A-24: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 26 und 30.....	A-26
Tab. A-25: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 37 und 38.....	A-27
Tab. A-26: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 39 und 45.....	A-28
Tab. A-27: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuch 49.....	A-29
Tab. A-28: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch VIII(1).	A-30
Tab. A-29: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch VIII(2).	A-31
Tab. A-30: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch VIII(3).	A-32
Tab. A-31: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch XIV.	A-33
Serizit	A-34
Tab. A-32: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 21 und 24.....	A-34
Tab. A-33: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 44 und 50.....	A-35
Tab. A-34: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 51 und 52.....	A-36
Tab. A-35: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 53 und 54.....	A-37
Tab. A-36: Batch-Experimente mit Serizit Versuch 55	A-38
Tab. A-37: Durchfluß-Experimente mit Serizit Versuche IX(1)und IX(2).....	A-39
Tab. A-38: Durchfluß-Experimente mit Serizit Versuch XV.....	A-40
Illit H-35.....	A-41
Tab. A-39: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 10 und 11.	A-41
Tab. A-40: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 25 und 28.	A-42
Tab. A-41: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 31 und 32.	A-43
Tab. A-42: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 33 und 46.	A-44
Tab. A-43: Durchfluß-Experimente mit Illit H-35 Versuch VII(1).....	A-45
Tab. A-44: Durchfluß-Experimente mit Illit H-35 Versuch VII(2).....	A-46
Tab. A-45: Durchfluß-Experimente mit Illit H-35 Versuch VII(3).....	A-47
Illit OECD	A-48
Tab. A-46: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 19 und 22.....	A-48
Tab. A-47: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 29 und 34.....	A-49
Tab. A-48: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 35 und 36.....	A-50
Tab. A-49: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 43 und 48.....	A-51
Tab. A-50: Durchfluß-Experimente mit Illit OECD Versuch XII(1).	A-52
Tab. A-51: Durchfluß-Experimente mit Illit OECD Versuch XII(2).	A-53

Talk.....	A-54
Tab. A-52: Batch-Experimente mit Talk Versuche 20 und 23.....	A-54
Tab. A-53: Durchfluß-Experimente mit Talk Versuch XI.....	A-55
Tab. A-54: Durchfluß-Experimente mit Talk Versuch XIII.....	A-56

9.2 Abbildungen

Abb. A-1: Einzelteile des Durchfluß-Reaktors. Beschreibung der Teile s. Abb. A-2

① Behälter -> Polysulphon	⑦ O - Ring -> PTFE bzw. Viton®
② Membran - Halter -> Polysulphon	⑧ Filtermembran -> PTFE
③ Deckel -> Nylon	⑨ Schlauch -> Tygon®
④ Basisplatte -> Polysulphon	⑩ Halter -> Aluminium
⑤ Rührer -> Acetal, Polysulphon	⑪ Schlauchanschluß - Ventil -> Nylon
⑥ O - Ring -> Silikon	⑫ Überdruck-Ventil

Abb. A-2: Beschreibung der Reaktorteile für die Durchfluß-Experimente. Der unter 6 aufgeführte O-Ring aus Silikon steht nicht in Kontakt mit der Lösung.

Abb. A-3: Schematische Darstellung der Sedimentpresse nach Böttcher et al. (1997).

9.3 Tabellen

Die für die Bestimmung der Auflösungsraten R benutzten Daten sind bei den Durchfluß-Experimenten grau hinterlegt bzw. durch die Angabe des Zeitraumes kenntlich gemacht. Bei den Batch-Experimenten wurden meist die Daten des gesamten Zeitraumes benutzt. Bei Abweichungen von dieser Regel ist dies ebenfalls durch Markieren der benutzten Daten hervorgehoben. Die Abkürzung „n.b.“ steht für „nicht bestimmt“.

Tab. A-1: Charakterisierung der in den Experimenten benutzten abgepreßten Poren-Lösung-I von einem Bodenprofil unter Buche aus dem Solling vom Tiefenbereich 0 -15 cm.

	$\mu\text{mol/l}$						mg/l C
pH	Al	Fe	K	Mg	Na	Si	DOC
3,5	20	6,3	58	59	328	362	39

Tab. A-2: Charakterisierung der als Vergleich dienenden abgepreßten Poren-Lösung von einem Tonstein-Bodenprofil unter Fichte aus dem Solling (Daten aus Schlabach 1996).

		$\mu\text{mol/l}$						mg/l C
	pH	Al	Fe	K	Mg	Na	Si	DOC
Solling Mittel	3,22	268	45	172	166	28	821	150
Solling 15 cm	3,20	478	39	128	156	37	495	100

Tab. A-3: Charakterisierung der als Vergleich dienenden abgepreßten Poren-Lösung von einem Quarzit-Ton-Fließerd-Bodenprofil aus dem Harz (Daten aus Schlabach 1996).

		μmol/l					mg/l C
Teufe [cm]	pH	Al	Fe	Mg	Si	DOC	
7,5	3,33	82	4,3	86	196	n.b.	
11,5	4,21	30	5,0	28	55	28	
15,5	4,19	12	4,3	26	51	37	
18,5	4,00	8,9	4,1	28	54	30	
21,5	4,78	7,4	4,7	23	48	29	
25	4,77	4,8	4,7	18	57	26	
29	4,48	9,6	4,7	23	125	30	
34	4,49	7,0	3,4	15	132	25	
39,5	4,72	4,1	2,7	13	128	16	
44,5	4,64	6,3	3,4	15	142	18	
52	4,96	< 1,85	0,90	2,0	167	23	

Tab. A-4: Chemische Charakterisierung der Mineralproben.

Probe	Gew.-%									
	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃ total	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅
Kaolinit	46,3	0,202	37,03	0,74	0,008	0,29	0,14	0,40	0,99	0,046
Montmorillonit	60,3	0,127	21,0	3,69	0,001	2,38	0,33	2,23	0,04	0,03
Serizit	64,7	0,649	19,8	2,75	0,01	2,34	0,21	0,27	7,76	0,13
Illit H-35	56,9	1,260	20,0	5,69	0,03	2,08	0,71	0,49	4,72	0,19
Illit OECD	53,3	0,681	19,8	7,38	0,04	4,18	1,31	0,21	6,74	0,48
Talk	63,7	0,089	0,8	0,89	0,01	30,4	0,43	0,01	0,02	0,16

In den folgenden Tabellen werden für die Rubrik „Tage“ immer zwei Dezimalstellen angegeben. Das entspricht einer Genauigkeit der Angabe auf 15 Minuten (0,01 Tag $\approx$ 15 Minuten).

Kaolinit

Tab. A-5: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 1 und 2.

1

Kaolinit

$\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0502

Einwaage Lösung [g]: 100,0333

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
1-1	7,22	1,1	7,0	< 0,36
1-2	12,99	1,2	6,7	3,1
1-3	21,17	1,1	8,2	5,1
1-4	28,16	1,2	9,9	6,8
1-5	35,31	1,4	11	8,2
1-6	42,22	1,8	12	9,3
1-7	49,07	1,3	13	11
1-8	56,03	1,4	13	12
1-9	84,02	1,2	17	18
1-10	91,02	1,2	17	17
1-11	224,11	1,4	33	38
1-12	329,20	1,5	49	56
1-13	349,20	1,5	45	56
1-14	407,10	1,0	44	49
1-15	452,16	1,2	64	67
1-16	494,05	1,0	65	66
1-17	646,03	1,0	85	83
Rate [mol/(g•h)]			$9,8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

2

Kaolinit

$\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0504

Einwaage Lösung [g]: 100,0635

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
2-1	7,67	2,0	< 0,37	< 0,36
2-2	13,43	2,1	0,67	< 0,36
2-3	21,61	2,0	< 0,37	0,67
2-4	28,61	2,0	< 0,37	1,1
2-5	35,76	2,0	0,96	1,7
2-6	42,67	2,1	0,46	1,9
2-7	49,52	2,3	1,3	2,8
2-8	56,48	2,1	0,85	3,5
2-9	84,47	2,2	1,8	7,0
2-10	91,47	1,9	2,0	7,1
2-11	224,56	2,2	4,2	15
2-12	329,65	2,2	7,2	18
2-13	349,65	2,0	12	20
2-14	407,55	2,0	8,5	18
2-15	452,60	2,0	13	24
2-16	494,50	1,9	15	24
2-17	646,48	2,0	28	42
Rate [mol/(g•h)]			$3,3 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-6: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 3 und 4.

3**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0504

Einwaage Lösung [g]: 100,0080

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
3-1	7,22	2,9	< 0,37	< 0,36
3-2	12,99	3,0	< 0,37	< 0,36
3-3	21,17	3,0	< 0,37	< 0,36
3-4	28,16	3,0	< 0,37	< 0,36
3-5	35,31	2,9	< 0,37	< 0,36
3-6	42,22	3,0	< 0,37	< 0,36
3-7	49,07	3,1	< 0,37	< 0,36
3-8	56,03	3,0	< 0,37	0,62
3-9	84,02	2,9	< 0,37	2,1
3-10	91,02	2,9	< 0,37	1,3
3-11	224,11	3,1	< 0,37	7,2
3-12	329,20	2,9	< 0,37	7,9
3-13	349,20	2,7	< 0,37	8,4
3-14	407,10	2,8	< 0,37	7,3
3-15	452,16	2,7	0,39	9,5
3-16	494,05	2,7	0,48	9,2
3-17	646,03	2,8	0,90	17
3-18	726,09	2,8	1,7	19
3-19	849,00	2,8	1,4	20
Rate [mol/(g•h)]			$2,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$

4**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0501

Einwaage Lösung [g]: 100,0209

Lösung: H_2SO_4 , pH = 4

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
4-1	7,22	3,9	< 0,37	1,9
4-2	12,99	4,0	< 0,37	3,4
4-3	21,17	4,0	< 0,37	5,1
4-4	28,16	3,9	< 0,37	3,3
4-5	35,31	3,8	< 0,37	3,2
4-6	42,22	4,0	< 0,37	2,6
4-7	49,07	4,0	< 0,37	3,3
4-8	56,03	3,9	< 0,37	3,3
4-9	224,11	3,9	< 0,37	3,8
4-10	329,20	3,6	< 0,37	3,7
4-11	349,20	3,4	< 0,37	3,9
4-12	407,10	3,4	< 0,37	3,3
4-13	452,16	3,3	< 0,37	4,5
4-14	494,05	3,3	< 0,37	4,5
4-15	646,04	3,7	< 0,37	10
4-16	726,09	3,4	1,0	11
4-17	849,00	3,6	< 0,37	10
Rate [mol/(g•h)]				$1,3 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-7: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 5 und 7.

5**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0503

Einwaage Lösung [g]: 100,0251

Lösung: H_2O^{***} , pH > 4

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
5-1	7,22	4,4	< 0,37	1,0
5-2	12,99	4,9	< 0,37	1,5
5-3	21,17	4,9	< 0,37	4,2
5-4	28,16	4,6	< 0,37	2,5
5-5	35,31	4,6	< 0,37	2,0
5-6	42,22	4,3	< 0,37	1,8
5-7	49,07	4,5	0,71	2,5
5-8	56,03	4,5	< 0,37	2,4
5-9	224,11	4,4	< 0,37	2,7
5-10	349,20	3,7	< 0,37	3,2
5-11	407,10	3,9	< 0,37	2,4
5-12	452,16	3,9	1,1	4,2
5-13	494,05	4,0	1,5	4,5
5-14	646,04	4,0	0,78	8,9
5-15	726,09	4,3	1,0	9,1
Rate [mol/(g•h)]				
			$2,3 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$

7**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1507

Einwaage Lösung [g]: 100,4055

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
7-1	19,19	1,3	26	29
7-2	40,14	1,3	39	47
7-3	100,09	1,0	63	72
7-4	142,18	1,3	103	111
7-5	184,05	1,0	115	123
7-6	336,07	1,1	181	185
7-7	416,06	1,0	236	312
7-8	538,98	1,0	295	385
Rate [mol/(g•h)]				
			$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-8: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuche 8 und 18.

8**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1508

Einwaage Lösung [g]: 100,1168

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
8-1	19,09	2,0	1,4	15
8-2	40,05	1,9	2,4	21
8-3	99,99	1,9	5,8	28
8-4	142,08	1,9	11	39
8-5	183,95	1,9	14	40
8-6	335,97	1,9	30	64
8-7	415,96	1,9	36	88
8-8	538,88	1,9	46	105
Rate [mol/(g•h)]			$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$

18**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1504

Einwaage Lösung [g]: 100,0049

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M = 0,01

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$	
			Al	Si
18-1	8,08	2,4	1,2	11
18-2	29,01	2,3	2,3	18
18-3	86,01	2,7	5,9	24
18-4	131,01	2,6	11	35
18-5	172,90	2,6	13	37
18-6	187,83	2,5	15	45
18-7	329,98	2,9	25	51
Rate [mol/(g•h)]			$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-9: Batch-Experimente mit Kaolinit Versuch 47. IN kennzeichnet die Input-Lösung.

47**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0380

Einwaage Lösung [g]: 30,6407

Lösung: **abgepreßte Poren-Lösung Solling****0-15 cm Tiefe****pH = 3,5****DOC = 39,15 mg/l**

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$		
			Al	Fe	Si
IN	0	3,5	20	6,3	362
47-1	24,99	4,9	12	2,6	392
47-2	62,01	5,3	8,2	2,0	429
47-3	184,03	5,7	2,0	1,5	429

Tab. A-10: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch II.

II**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1806

Einwaage Lösung [g]: 89,0

Lösung: H_2SO_4 , $\text{pH} = 2$

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
II-1	0,13	1,12	2,1	0,55	8,4
II-2	0,25	1,10	2,1	0,42	13
II-3	0,90	0,61	2,1	<0,37	18
II-4	0,99	0,86	2,1	<0,37	19
II-5	1,07	1,20	2,1	<0,37	19
II-6	1,15	1,09	2,1	<0,37	19
II-7	1,24	1,09	2,1	0,39	19
II-8	1,90	1,08	2,1	<0,37	19
II-9	1,99	1,10	2,1	0,38	19
II-10	2,07	1,09	2,1	<0,37	18
II-11	2,15	1,09	2,1	<0,37	17
II-12	2,97	1,08	2,1	0,38	19
II-13	3,10	1,09	2,1	0,49	23
II-14	3,97	1,08	2,1	0,44	22
II-15	4,09	1,10	2,1	0,54	21
II-16	4,93	1,08	2,1	0,51	21
II-17	5,07	1,09	2,1	0,52	19
II-18	5,20	1,08	2,1	0,52	19
II-19	5,92	1,07	2,1	0,51	18
II-20	6,11	1,09	2,1	0,56	18
II-21	6,34	1,08	2,1	0,53	15
II-22	6,97	1,08	2,1	0,56	14
II-23	7,13	1,08	2,1	0,59	14
II-24	7,31	1,09	2,1	0,57	14
II-25	7,99	1,07	2,1	0,59	13
II-26	8,28	1,08	2,1	0,60	12
II-27	8,93	1,08	2,1	0,67	11
II-28	9,22	1,08	2,1	0,65	11
II-29	10,31	1,08	2,1	0,76	12
II-30	11,21	1,07	2,1	0,83	11
II-31	11,96	1,07	2,1	0,91	9,8
II-32	12,29	1,07	2,1	0,97	9,4
II-33	13,01	1,07	2,1	1,0	10
II-34	13,20	1,07	2,1	1,1	9,5
II-35	13,97	1,07	2,1	1,2	9,3
II-36	14,17	1,09	2,1	1,2	8,2
II-37	14,94	1,07	2,1	1,3	7,9
II-38	15,19	1,07	2,1	1,4	8,7
II-39	16,07	1,07	2,0	1,5	8,0
II-40	16,19	1,07	2,0	1,6	6,5

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
II-41	17,15	1,07	2,0	1,7	6,3
II-42	18,92	1,07	2,0	1,9	5,8
II-43	19,28	1,07	2,0	2,0	5,5
II-44	20,21	1,07	2,0	2,2	5,2
II-45	21,95	1,07	2,0	2,2	5,6
II-46	23,30	1,06	2,0	2,3	5,3
II-47	24,11	1,05	2,0	2,3	5,5
II-48	25,93	1,05	2,0	2,3	5,1
II-49	27,21	1,05	2,0	2,3	4,5
II-50	28,19	1,05	2,0	2,3	4,6
II-51	30,25	1,04	2,0	2,4	4,2
II-52	32,91	0,64	2,0	2,3	4,5
II-53	33,96	1,04	2,0	2,4	5,1
II-54	42,08	1,04	2,0	2,1	3,8
II-55	44,06	0,20	2,0	2,1	3,1
II-56	46,93	0,59	2,0	3,1	3,3
II-57	48,96	0,94	2,0	2,3	3,3
II-58	51,06	0,98	2,1	2,4	4,0
II-59	53,06	0,98	2,1	2,5	4,2
II-60	55,20	0,97	2,0	2,8	3,9
II-61	57,21	0,98	2,1	3,3	3,7
II-62	59,22	0,99	2,0	3,8	5,5
II-63	61,23	1,04	1,9	4,0	5,2
II-64	63,39	1,02	1,9	4,3	3,7
II-65	65,15	1,03	2,1	4,1	5,4
II-66	67,21	1,02	2,0	4,2	5,6
II-67	69,14	1,05	2,1	3,9	5,1
II-68	71,28	1,17	2,1	3,6	4,8
II-69	73,02	1,05	2,1	3,5	4,1
II-70	75,12	1,06	2,1	3,5	4,6
II-71	77,20	1,05	2,1	3,1	3,8
Rate [mol/(g•h)]				$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-11: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV90(1).

IV90(1)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,2704

Einwaage Lösung [g]: 90,7

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV90(1)-1	1,08	0,92	1,1	14	13
IV90(1)-2	3,12	0,91	1,1	19	20
IV90(1)-3	4,08	0,90	0,8	20	23
IV90(1)-4	4,99	0,91	0,8	21	23
IV90(1)-5	6,14	0,90	0,8	21	23
IV90(1)-6	7,18	0,90	0,8	20	23
IV90(1)-7	8,16	0,90	0,8	21	23
IV90(1)-8	9,06	0,91	0,9	21	23
IV90(1)-9	10,16	0,91	0,9	21	23
IV90(1)-10	11,07	0,91	0,8	20	23
IV90(1)-11	11,97	0,91	0,9	21	23
IV90(1)-12	13,11	0,91	0,9	20	22
IV90(1)-13	14,16	0,91	0,9	21	23
IV90(1)-14	15,00	0,92	0,9	21	23
IV90(1)-15	16,05	0,92	0,8	21	22
IV90(1)-16	17,00	0,91	0,8	21	22
IV90(1)-17	17,86	0,91	0,8	21	22
IV90(1)-18	20,14	0,91	0,8	21	22
IV90(1)-19	21,13	0,90	0,8	21	22
IV90(1)-20	22,04	0,91	0,8	21	22
IV90(1)-21	23,03	0,91	0,8	22	23
IV90(1)-22	23,98	0,91	1,1	22	23
IV90(1)-23	24,85	0,91	1,1	22	24
IV90(1)-24	25,88	0,91	1,1	23	24
IV90(1)-25	26,88	0,91	1,1	24	26
IV90(1)-26	27,88	0,91	1,1	26	26
IV90(1)-27	28,98	0,88	1,0	25	25
IV90(1)-28	29,89	0,94	1,0	26	27
IV90(1)-29	30,88	0,94	1,0	26	27
IV90(1)-30	31,84	0,94	1,0	26	27
IV90(1)-31	32,87	0,94	1,0	25	26
IV90(1)-32	33,91	0,92	1,0	25	26
IV90(1)-33	34,90	0,93	1,0	26	26
IV90(1)-34	35,88	0,94	0,9	26	27
IV90(1)-35	36,88	0,95	0,9	27	28
IV90(1)-36	37,83	0,93	1,0	28	29
IV90(1)-37	42,94	0,93	1,0	29	30
IV90(1)-38	43,89	0,93	1,0	30	31
IV90(1)-39	44,90	0,93	1,0	30	31
IV90(1)-40	45,89	0,93	1,0	29	31

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV90(1)-41	46,87	0,93	1,0	28	31
IV90(1)-42	47,88	0,93	1,0	29	31
IV90(1)-43	48,84	0,96	1,0	29	31
IV90(1)-44	49,87	0,94	1,0	29	32
IV90(1)-45	50,87	0,91	1,0	30	32
IV90(1)-46	51,88	0,92	1,0	30	32
IV90(1)-47	52,88	0,91	1,0	28	31
IV90(1)-48	55,01	0,77	1,0	29	32
IV90(1)-49	69,92	0,74	1,1	27	29
Rate [mol/(g•h)]				$9,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-12: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV90(2).

IV90(2)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,2704

Einwaage Lösung [g]: 90,7

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV90(2)-1	25,02	0,52	2,0	9,8	27
IV90(2)-2	26,14	0,52	2,0	9,3	27
IV90(2)-3	26,98	0,51	2,0	9,3	26
IV90(2)-4	28,07	0,51	2,1	9,2	26
IV90(2)-5	29,06	0,51	2,1	9,1	25
IV90(2)-6	30,17	0,51	2,1	9,1	25
IV90(2)-7	47,09	0,22	2,1	19	30
IV90(2)-8	49,07	0,09	2,0	19	30
IV90(2)-9	50,06	0,21	2,1	20	30
IV90(2)-10	51,78	0,29	2,1	20	28
IV90(2)-11	52,97	0,15	2,1	20	28
IV90(2)-12	54,19	0,16	2,1	20	27
IV90(2)-13	56,09	0,23	2,1	20	27
IV90(2)-14	57,93	0,30	2,1	19	26
IV90(2)-15	59,98	0,30	2,1	19	24
IV90(2)-16	61,25	0,24	2,1	19	24
IV90(2)-17	61,96	0,11	2,1	18	25
IV90(2)-18	63,19	0,22	2,1	19	24
IV90(2)-19	64,10	0,16	2,0	19	24
IV90(2)-20	65,15	0,22	2,1	18	23
IV90(2)-21	66,77	0,26	2,1	18	23
IV90(2)-22	68,91	0,29	2,1	17	23
IV90(2)-23	70,77	0,31	2,1	17	22
IV90(2)-24	72,80	0,35	2,1	17	23
IV90(2)-25	74,12	0,49	2,1	17	23
IV90(2)-26	75,88	0,48	2,1	18	23
IV90(2)-27	77,15	0,48	2,1	19	23
IV90(2)-28	78,08	0,48	2,1	19	23
IV90(2)-29	81,93	0,19	2,1	22	27
IV90(2)-30	84,03	0,37	2,1	25	30
IV90(2)-31	85,94	0,39	2,1	25	30
IV90(2)-32	87,98	0,40	2,1	25	29
IV90(2)-33	89,90	0,39	2,1	25	29
IV90(2)-34	91,81	0,41	2,0	25	29
IV90(2)-35	93,89	0,45	2,0	26	29
IV90(2)-36	95,93	0,46	2,1	23	29
IV90(2)-37	97,84	0,47	2,0	24	29
IV90(2)-38	99,90	0,48	2,0	21	26
IV90(2)-39	101,81	0,43	2,0	23	28
IV90(2)-40	103,92	0,39	2,0	23	28

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV90(2)-41	105,82	0,33	2,0	24	29
IV90(2)-42	107,83	0,35	2,0	24	30
IV90(2)-43	109,03	0,31	2,0	25	30
IV90(2)-44	119,89	0,34	2,0	24	31
IV90(2)-45	121,16	0,38	2,1	23	30
IV90(2)-46	141,07	0,39	2,1	21	29
IV90(2)-47	142,84	0,41	2,1	21	26
IV90(2)-48	144,99	0,38	2,1	21	27
IV90(2)-49	146,92	0,38	2,1	22	27
IV90(2)-50	148,86	0,34	2,1	22	27
IV90(2)-51	151,00	0,33	2,0	22	27
IV90(2)-52	152,83	0,37	2,0	23	28
IV90(2)-53	154,90	0,39	2,0	23	28
IV90(2)-54	156,98	0,39	2,0	22	28
IV90(2)-55	159,01	0,34	2,0	23	28
IV90(2)-56	161,02	0,31	2,0	23	28
IV90(2)-57	163,11	0,32	2,1	23	28
IV90(2)-58	165,00	0,33	2,1	24	28
IV90(2)-59	167,21	0,38	2,1	24	28
IV90(2)-60	171,19	0,29	2,1	24	28
IV90(2)-61	173,19	0,32	2,1	24	28
IV90(2)-62	175,14	0,33	2,1	24	28
IV90(2)-63	177,23	0,34	2,1	24	28
Rate [mol/(g•h)]					
				$2,9 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-13: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV250(1).

IV250(1)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7506

Einwaage Lösung [g]: 249,3

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV250(1)-1	1,08	0,96	1,1	16	15
IV250(1)-2	3,12	0,93	1,1	23	25
IV250(1)-3	4,08	0,93	0,8	27	30
IV250(1)-4	4,99	0,94	0,8	28	32
IV250(1)-5	6,14	0,93	0,8	30	34
IV250(1)-6	7,18	0,93	0,8	31	36
IV250(1)-7	8,16	0,94	0,8	32	37
IV250(1)-8	9,06	0,96	0,8	33	38
IV250(1)-9	10,16	0,95	0,8	34	39
IV250(1)-10	11,07	0,95	0,9	35	40
IV250(1)-11	11,97	0,96	0,9	35	40
IV250(1)-12	13,11	0,95	0,9	36	41
IV250(1)-13	14,16	0,96	0,9	36	41
IV250(1)-14	15,00	0,98	0,9	38	43
IV250(1)-15	16,05	0,97	0,9	40	45
IV250(1)-16	17,00	0,94	0,9	40	45
IV250(1)-17	17,86	0,96	0,9	41	46
IV250(1)-18	20,14	0,95	0,9	42	47
IV250(1)-19	21,13	0,94	0,9	43	48
IV250(1)-20	22,04	0,95	0,9	43	48
IV250(1)-21	23,03	0,96	0,9	44	48
IV250(1)-22	23,98	0,96	1,1	45	49
IV250(1)-23	24,85	0,96	1,1	45	50
IV250(1)-24	25,88	0,95	1,1	45	49
IV250(1)-25	26,88	0,96	1,1	46	50
IV250(1)-26	27,88	0,97	1,1	49	52
IV250(1)-27	28,98	0,88	1,0	44	46
IV250(1)-28	29,89	0,99	1,0	45	47
IV250(1)-29	30,88	0,98	1,0	45	48
IV250(1)-30	31,84	0,99	1,0	45	48
IV250(1)-31	32,87	0,94	1,0	46	48
IV250(1)-32	33,91	0,92	1,0	45	48
IV250(1)-33	34,90	0,98	1,0	46	48
IV250(1)-34	35,88	0,98	0,9	47	49
IV250(1)-35	36,88	0,98	0,9	47	49
IV250(1)-36	37,83	0,98	1,0	48	49
IV250(1)-37	42,94	0,98	1,0	48	50
IV250(1)-38	43,89	0,98	1,0	49	51
IV250(1)-39	44,90	0,95	1,0	49	41
IV250(1)-40	45,89	0,97	1,0	49	50

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV250(1)-41	46,87	0,97	1,0	50	51
IV250(1)-42	47,88	0,95	1,0	50	51
IV250(1)-43	48,84	1,00	1,0	50	51
IV250(1)-44	49,87	0,94	1,0	50	51
IV250(1)-45	50,87	0,96	1,0	51	52
IV250(1)-46	51,88	0,82	1,0	56	57
IV250(1)-47	52,88	0,94	1,0	50	51
IV250(1)-48	55,01	1,03	1,0	50	51
IV250(1)-49	56,87	1,01	1,0	50	52
IV250(1)-50	58,90	1,01	1,0	50	52
IV250(1)-51	69,92	0,94	1,1	50	51
Rate [mol/(g•h)]				$6,5 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-14: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV250(2).

IV250(2)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7506

Einwaage Lösung [g]: 249,3

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV250(2)-1	0,95	0,12	2,0	66	92
IV250(2)-2	1,91	0,07	1,9	69	96
IV250(2)-3	2,90	0,23	1,9	71	97
IV250(2)-4	4,63	0,37	2,0	70	96
IV250(2)-5	5,81	0,21	2,0	72	98
IV250(2)-6	7,03	0,23	2,0	72	97
IV250(2)-7	8,93	0,30	2,0	72	97
IV250(2)-8	10,77	0,38	2,0	72	96
IV250(2)-9	12,82	0,34	2,0	72	95
IV250(2)-10	14,09	0,30	2,0	71	94
IV250(2)-11	14,80	0,14	2,0	71	94
IV250(2)-12	16,03	0,26	2,0	71	93
IV250(2)-13	16,94	0,20	2,0	71	93
IV250(2)-14	17,99	0,24	2,0	70	91
IV250(2)-15	19,61	0,31	2,0	69	90
IV250(2)-16	21,75	0,35	2,0	70	91
IV250(2)-17	23,61	0,38	2,0	69	89
IV250(2)-18	25,64	0,34	2,0	71	91
IV250(2)-19	26,96	0,55	2,0	78	99
IV250(2)-20	28,72	0,51	2,0	80	100
IV250(2)-21	29,99	0,55	2,0	78	98
IV250(2)-22	30,92	0,54	2,0	76	95
IV250(2)-23	34,77	0,21	2,0	77	97
IV250(2)-24	36,87	0,41	2,0	76	95
IV250(2)-25	38,78	0,43	2,0	73	91
IV250(2)-26	40,82	0,45	2,0	70	88
IV250(2)-27	42,74	0,44	2,0	68	85
IV250(2)-28	44,65	0,46	2,0	67	83
IV250(2)-29	46,73	0,48	2,0	64	80
IV250(2)-30	48,77	0,48	2,0	59	76
IV250(2)-31	50,68	0,53	2,0	57	73
IV250(2)-32	52,74	0,48	2,0	47	60
IV250(2)-33	54,65	0,48	2,0	48	61
IV250(2)-34	56,76	0,43	2,0	48	61
IV250(2)-35	58,66	0,37	2,0	48	60
IV250(2)-36	60,67	0,38	2,0	48	60
IV250(2)-37	61,88	0,34	2,0	48	60
IV250(2)-38	72,73	0,38	2,0	47	59
IV250(2)-39	74,00	0,41	2,0	46	59
IV250(2)-40	93,91	0,43	2,1	43	56

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV250(2)-41	95,68	0,45	2,1	41	52
IV250(2)-42	97,83	0,41	2,1	42	52
IV250(2)-43	99,76	0,42	2,1	41	51
IV250(2)-44	101,70	0,38	2,1	40	50
IV250(2)-45	103,84	0,37	2,0	41	51
IV250(2)-46	105,67	0,41	2,0	41	50
IV250(2)-47	107,74	0,43	2,0	41	50
IV250(2)-48	109,82	0,44	2,0	41	50
IV250(2)-49	111,85	0,38	2,0	41	50
IV250(2)-50	113,86	0,34	2,0	41	50
IV250(2)-51	115,95	0,35	2,1	41	50
IV250(2)-52	117,84	0,36	2,1	42	50
IV250(2)-53	120,05	0,42	2,1	43	50
IV250(2)-54	122,02	0,34	2,1	42	49
IV250(2)-55	124,03	0,32	2,1	42	49
IV250(2)-56	126,03	0,35	2,1	42	49
IV250(2)-57	127,98	0,36	2,1	42	49
IV250(2)-58	130,07	0,38	2,1	42	49
IV250(2)-59	131,99	0,39	2,0	40	48
IV250(2)-60	133,84	0,15	2,0	39	48
IV250(2)-61	135,96	0,36	2,0	39	47
Rate [mol/(g•h)]					
				$1,9 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-15: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch IV250(4).

IV250(4)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7506

Einwaage Lösung [g]: 249,3

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
IV250(4)-1	7,63	1,18	2,0	46	70
IV250(4)-2	12,62	1,16	2,0	11	28
IV250(4)-3	19,69	1,19	2,0	11	29
IV250(4)-4	26,65	1,18	1,9	11	27
IV250(4)-5	28,67	1,16	1,9	11	26
IV250(4)-6	33,69	1,18	1,9	10	26
IV250(4)-7	40,68	1,18	2,0	11	25
IV250(4)-8	47,67	1,20	1,9	11	25
IV250(4)-9	78,67	1,13	2,1	13	28
IV250(4)-10	83,66	1,24	2,0	13	28
IV250(4)-11	91,72	1,15	2,0	13	29
IV250(4)-12	97,68	1,17	2,0	13	27
IV250(4)-13	103,67	1,17	2,0	14	26
IV250(4)-14	112,79	1,15	2,1	11	28
IV250(4)-15	121,78	1,19	2,0	12	27
IV250(4)-16	125,78	1,12	2,0	12	27
IV250(4)-17	131,80	1,00	2,0	13	30
IV250(4)-18	138,67	1,18	2,0	13	28
IV250(4)-19	145,72	1,17	2,0	12	27
IV250(4)-20	153,64	1,03	2,0	14	30
IV250(4)-21	159,67	1,18	2,0	13	27
IV250(4)-22	166,61	1,22	2,0	12	27
Rate [mol/(g•h)]				$1,9 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-16: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch V90.

V90**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,2702

Einwaage Lösung [g]: 88,8

Lösung: HNO_3 , pH = 1

				$\mu\text{mol/l}$	
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Si
V90-1	0,97	0,58	1,2	3,9	9,1
V90-2	1,98	0,57	1,3	6,5	15
V90-3	3,00	0,54	1,5	7,3	19
V90-4	3,95	0,56	1,4	8,4	21
V90-5	6,13	0,45	1,4	9,8	24
V90-6	7,09	0,56	1,3	11	25
V90-7	7,93	0,55	1,2	11	26
V90-8	8,88	0,51	1,3	11	26
V90-9	10,02	0,51	1,3	12	27
V90-10	10,88	0,51	1,4	12	29
V90-11	12,00	0,52	1,3	13	29
V90-12	12,84	0,51	1,3	14	31
V90-13	13,93	0,51	1,3	15	32
V90-14	14,92	0,50	1,3	15	32
V90-15	16,03	0,41	1,3	16	34
V90-16	17,08	0,39	1,3	16	35
V90-17	18,01	0,34	1,4	16	31
V90-18	20,87	0,15	1,3	21	40
V90-19	23,99	0,12	1,2	24	46
V90-20	25,90	0,23	1,2	24	46
V90-21	27,97	0,26	1,2	27	50
V90-22	29,01	0,31	1,2	30	55
V90-23	29,94	0,93	1,2	29	51
V90-24	30,98	0,43	1,1	28	48
V90-25	32,95	0,35	1,1	29	49
V90-26	33,98	0,30	1,1	32	52
V90-27	34,93	0,28	1,1	32	53
V90-28	35,92	0,45	1,1	30	52
V90-29	37,65	0,48	1,1	29	49
V90-30	38,83	0,39	1,1	29	48
V90-31	40,06	0,41	1,1	30	48
V90-32	41,95	0,42	1,1	30	48
V90-33	43,79	0,48	1,1	29	47
V90-34	45,84	0,42	1,1	29	46
V90-35	47,11	0,46	1,1	28	45
V90-36	47,82	0,48	1,1	27	45
V90-37	49,05	0,46	1,1	27	44
V90-38	49,96	0,46	1,1	26	43
V90-39	51,01	0,48	1,1	25	43
V90-40	52,63	0,45	1,1	24	42
V90-41	54,77	0,45	1,1	22	40
V90-42	56,63	0,48	1,2	23	41

				$\mu\text{mol/l}$	
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Si
V90-43	58,66	0,50	1,3	23	41
V90-44	59,98	0,53	1,3	22	39
V90-45	61,74	0,52	1,3	21	39
V90-46	63,01	0,53	1,3	22	41
V90-47	63,94	0,52	1,3	21	40
V90-48	69,89	0,40	1,2	25	49
V90-49	71,81	0,43	1,2	24	46
V90-50	73,84	0,43	1,2	23	44
V90-51	75,76	0,43	1,2	22	44
V90-52	77,67	0,45	1,2	21	44
V90-53	79,75	0,49	1,2	21	42
V90-54	81,79	0,48	1,2	20	40
V90-55	83,70	0,50	1,3	19	38
V90-56	85,76	0,48	1,3	20	38
V90-57	87,67	0,48	1,3	22	41
V90-58	89,78	0,44	1,3	23	47
V90-59	91,68	0,37	1,3	25	50
V90-60	93,69	0,39	1,2	25	53
V90-61	94,90	0,34	1,2	25	55
V90-62	105,75	0,38	1,2	23	62
V90-63	126,93	0,43	1,2	18	51
V90-64	128,70	0,45	1,3	16	43
V90-65	130,85	0,42	1,3	16	43
V90-66	132,78	0,41	1,3	16	44
V90-67	134,73	0,37	1,3	16	40
V90-68	136,86	0,37	1,3	18	45
V90-69	138,69	0,41	1,3	20	48
V90-70	140,76	0,42	1,1	20	50
V90-71	142,84	0,43	1,2	20	49
V90-72	144,88	0,38	1,2	20	47
V90-73	146,88	0,33	1,2	19	46
V90-74	148,98	0,35	1,3	19	45
V90-75	150,86	0,36	1,3	19	44
V90-76	153,07	0,42	1,4	18	43
V90-77	155,04	0,34	1,3	17	41
V90-78	157,06	0,33	1,3	17	42
V90-79	159,06	0,35	1,3	17	42
V90-80	161,00	0,36	1,3	16	41
V90-81	163,09	0,37	1,3	17	42
V90-82	165,01	0,37	1,3	17	36
V90-83	166,86	0,39	1,3	16	41
V90-84	168,98	0,36	1,3	16	40
Rate [mol/(g•h)]					
				$2,3 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-17: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch V250(2).

V250(2)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7504

Einwaage Lösung [g]: 249,5

Lösung: HNO_3 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
V250(2)-1	1,09	1,03	1,2	139	179
V250(2)-2	2,81	0,42	1,2	131	171
V250(2)-3	4,98	0,46	1,2	128	167
V250(2)-4	6,69	0,46	1,2	124	162
V250(2)-5	6,99	0,47	1,2	122	159
V250(2)-6	7,73	0,46	1,3	122	159
V250(2)-7	8,09	0,46	1,3	120	157
V250(2)-8	8,73	0,47	1,2	119	155
V250(2)-9	13,09	0,44	1,2	114	149
V250(2)-10	13,79	0,45	1,3	112	146
V250(2)-11	15,78	0,47	1,3	108	140
V250(2)-12	20,75	0,47	1,1	106	128
V250(2)-13	23,74	0,48	1,1	104	126
V250(2)-14	27,79	0,46	1,1	98	123
V250(2)-15	37,10	0,64	1,1	100	126
V250(2)-16	43,00	0,68	1,1	82	101
V250(2)-17	55,10	0,95	1,1	69	84
V250(2)-18	62,10	1,03	1,1	65	79
V250(2)-19	68,95	1,01	1,1	61	74
V250(2)-20	75,74	1,01	1,1	62	76
V250(2)-21	77,00	0,80	1,1	62	76
V250(2)-22	80,16	0,81	1,2	66	88
V250(2)-23	83,09	0,85	1,2	67	89
V250(2)-24	87,12	0,83	1,1	67	89
V250(2)-25	90,96	0,81	1,1	71	94
V250(2)-26	94,24	0,82	1,1	69	92
V250(2)-27	97,04	0,85	1,1	70	92
V250(2)-28	101,13	0,80	1,1	69	90
V250(2)-29	104,13	0,86	1,1	66	87
V250(2)-30	112,07	0,91	1,1	85	94
V250(2)-31	171,00	0,84	1,0	58	83
V250(2)-32	173,89	1,28	1,0	48	70
V250(2)-33	175,99	0,82	1,0	42	60
V250(2)-34	178,00	0,90	1,0	38	56
V250(2)-35	181,10	0,93	1,0	33	50
V250(2)-36	187,92	0,94	1,1	13	23
V250(2)-37	189,95	0,88	1,0	26	39
V250(2)-38	190,97	0,92	1,0	25	38
V250(2)-39	196,98	0,90	1,0	24	37
V250(2)-40	198,91	1,06	1,0	23	37

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
V250(2)-41	203,15	0,95	1,1	22	35
V250(2)-42	205,06	0,93	1,1	22	35
V250(2)-43	208,96	1,02	1,1	22	36
V250(2)-44	210,97	0,98	1,1	22	33
V250(2)-45	216,06	0,96	1,1	21	32
V250(2)-46	218,00	0,98	1,0	23	39
V250(2)-47	220,03	0,88	1,0	22	38
V250(2)-48	225,03	0,80	1,0	20	37
V250(2)-49	226,92	0,89	1,0	20	38
V250(2)-50	230,01	0,89	1,0	21	37
V250(2)-51	232,08	1,30	1,0	21	39
V250(2)-52	233,32	0,81	1,0	20	33
V250(2)-53	237,93	0,80	1,0	28	43
V250(2)-54	240,07	0,93	1,0	23	41
V250(2)-55	244,04	0,83	1,0	27	49
V250(2)-56	246,98	0,94	1,0	11	18
V250(2)-57	251,02	1,06	1,0	21	41
V250(2)-58	253,06	0,97	1,0	22	42
V250(2)-59	254,96	0,95	1,0	21	36
V250(2)-60	258,95	0,97	1,1	22	44
V250(2)-61	262,06	1,04	1,0	21	40
V250(2)-62	265,03	0,80	1,0	21	41
Rate [mol/(g•h)]				$2,7 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-18: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch VI90.

VI90**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,2702

Einwaage Lösung [g]: 87,8

Lösung: **HCl, pH = 1**

				$\mu\text{mol/l}$	
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Si
VI90-1	0,97	0,65	1,1	5,7	9,5
VI90-2	1,98	0,63	1,2	7,4	14
VI90-3	3,00	0,88	1,2	7,5	16
VI90-4	3,95	0,71	1,2	7,8	16
VI90-5	6,13	0,45	1,2	7,4	14
VI90-6	7,09	0,98	1,2	7,1	13
VI90-7	7,93	1,11	1,2	5,9	11
VI90-8	8,88	0,50	1,2	7,0	12
VI90-9	10,02	0,51	1,2	7,6	13
VI90-10	10,88	0,51	1,2	8,5	15
VI90-11	12,00	0,51	1,2	8,7	15
VI90-12	12,84	0,50	1,2	9,1	16
VI90-13	13,93	0,50	1,2	9,4	17
VI90-14	14,92	0,50	1,2	9,8	18
VI90-15	16,03	0,42	1,2	11	19
VI90-16	17,08	0,40	1,2	11	20
VI90-17	18,01	0,31	1,2	12	20
VI90-18	20,87	0,14	1,2	13	22
VI90-19	23,99	0,12	1,1	17	27
VI90-20	25,90	0,25	1,1	16	26
VI90-21	27,97	0,26	1,1	20	31
VI90-22	29,01	0,52	1,1	22	33
VI90-23	29,94	0,79	1,1	21	31
VI90-24	30,98	0,83	1,1	21	30
VI90-25	32,95	0,38	1,1	20	27
VI90-26	33,98	0,31	1,1	26	33
VI90-27	34,93	0,28	1,1	26	35
VI90-28	35,92	0,46	1,1	25	34
VI90-29	37,65	0,50	1,1	24	32
VI90-30	38,83	0,39	1,1	24	32
VI90-31	40,06	0,40	1,1	24	32
VI90-32	41,95	0,43	1,1	23	31
VI90-33	43,79	0,49	1,1	22	29
VI90-34	45,84	0,46	1,1	21	28
VI90-35	47,11	0,47	1,1	20	27
VI90-36	47,82	0,48	1,1	20	26
VI90-37	49,05	0,47	1,1	19	26
VI90-38	49,96	0,47	1,1	19	25
VI90-39	51,01	0,48	1,1	18	25
VI90-40	52,63	0,46	1,1	17	24
VI90-41	54,77	0,45	1,1	16	23
VI90-42	56,63	0,43	1,1	15	23

				$\mu\text{mol/l}$	
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Si
VI90-43	58,66	0,47	1,3	14	22
VI90-44	59,98	0,54	1,3	14	21
VI90-45	61,74	0,53	1,3	13	20
VI90-46	63,01	0,53	1,3	13	20
VI90-47	63,94	0,52	1,3	13	19
VI90-48	67,80	0,21	1,3	15	22
VI90-49	69,89	0,40	1,3	17	25
VI90-50	71,81	0,42	1,3	17	25
VI90-51	73,84	0,43	1,3	17	25
VI90-52	75,76	0,45	1,3	18	25
VI90-53	77,67	0,46	1,3	19	24
VI90-54	79,75	0,48	1,3	19	24
VI90-55	81,79	0,48	1,3	19	24
VI90-56	83,70	0,51	1,3	18	24
VI90-57	85,76	0,48	1,3	17	21
VI90-58	87,67	0,51	1,2	17	22
VI90-59	89,78	0,44	1,2	18	23
VI90-60	91,68	0,37	1,2	19	25
VI90-61	93,69	0,39	1,2	19	26
VI90-62	94,90	0,35	1,2	19	27
VI90-63	105,75	0,38	1,2	20	29
VI90-64	107,02	0,42	1,2	20	29
VI90-65	126,93	0,43	1,2	18	29
VI90-66	128,70	0,46	1,3	16	27
VI90-67	130,85	0,42	1,3	16	26
VI90-68	132,78	0,42	1,2	15	25
VI90-69	134,73	0,37	1,2	15	25
VI90-70	136,86	0,36	1,2	15	25
VI90-71	138,69	0,41	1,2	15	25
VI90-72	140,76	0,42	1,2	16	26
VI90-73	142,84	0,43	1,2	15	25
VI90-74	144,88	0,38	1,2	15	24
VI90-75	146,88	0,33	1,2	16	24
VI90-76	148,98	0,35	1,3	15	23
VI90-77	150,86	0,36	1,3	15	24
VI90-78	153,07	0,41	1,3	15	22
VI90-79	155,04	0,33	1,3	14	22
VI90-80	157,06	0,32	1,3	15	21
VI90-81	159,06	0,35	1,3	15	22
VI90-82	161,00	0,36	1,3	16	23
VI90-83	163,09	0,37	1,3	17	24
VI90-84	165,01	0,39	1,3	16	26
VI90-85	166,86	0,36	1,3	17	26
VI90-86	168,98	0,35	1,3	16	24
Rate [mol/(g•h)]				$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-19: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch VI250(1).

VI250(1)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7508

Einwaage Lösung [g]: 248,9

Lösung: **HCl, pH = 1**

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
VI250(1)-1	0,97	0,86	1,1	5,6	9,5
VI250(1)-2	1,98	0,71	1,3	8,0	15
VI250(1)-3	3,00	0,70	1,2	8,8	20
VI250(1)-4	3,95	0,67	1,2	10	23
VI250(1)-5	6,13	0,46	1,2	12	26
VI250(1)-6	7,09	0,73	1,1	13	28
VI250(1)-7	7,93	0,75	1,2	13	29
VI250(1)-8	8,88	0,50	1,1	14	30
VI250(1)-9	10,02	0,51	1,2	15	32
VI250(1)-10	10,88	0,51	1,1	17	35
VI250(1)-11	12,00	0,51	1,2	18	37
VI250(1)-12	12,84	0,50	1,2	20	40
VI250(1)-13	13,93	0,50	1,2	21	43
VI250(1)-14	16,03	0,43	1,1	26	50
VI250(1)-15	17,08	0,40	1,2	27	52
VI250(1)-16	18,01	0,32	1,1	30	52
VI250(1)-17	20,87	0,14	1,1	33	57
VI250(1)-18	23,99	0,12	1,1	39	66
VI250(1)-19	25,90	0,25	1,1	44	73
VI250(1)-20	27,97	0,27	1,1	47	78
VI250(1)-21	29,01	0,46	1,1	52	84
VI250(1)-22	29,94	0,74	1,2	52	81
VI250(1)-23	30,98	0,84	1,1	54	84
VI250(1)-24	32,95	0,38	1,2	49	75
VI250(1)-25	33,98	0,31	1,2	55	81
VI250(1)-26	34,93	0,28	1,1	57	83
VI250(1)-27	35,92	0,45	1,1	58	85
VI250(1)-28	37,65	0,48	1,1	58	85
VI250(1)-29	38,83	0,38	1,1	61	87
VI250(1)-30	40,06	0,39	1,1	63	90
VI250(1)-31	41,95	0,43	1,1	63	90
VI250(1)-32	43,79	0,48	1,1	66	94
VI250(1)-33	45,84	0,42	1,1	67	93
VI250(1)-34	47,11	0,36	1,1	69	96
VI250(1)-35	47,82	0,48	1,1	70	96
VI250(1)-36	49,05	0,47	1,1	71	97
VI250(1)-37	49,96	0,47	1,1	73	100
VI250(1)-38	51,01	0,48	1,1	73	101
VI250(1)-39	52,63	0,46	1,1	74	102
VI250(1)-40	54,77	0,45	1,1	75	104
VI250(1)-41	56,63	0,39	1,1	75	104
VI250(1)-42	58,66	0,48	1,3	77	107

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
VI250(1)-43	59,98	0,53	1,3	79	110
VI250(1)-44	61,74	0,52	1,3	80	111
VI250(1)-45	63,01	0,55	1,3	81	113
VI250(1)-46	63,94	0,99	1,3	92	127
VI250(1)-47	67,80	0,21	1,3	117	161
VI250(1)-48	69,89	0,39	1,3	113	156
VI250(1)-49	71,81	0,42	1,3	105	147
VI250(1)-50	73,84	0,44	1,3	100	140
VI250(1)-51	75,76	0,43	1,3	95	133
VI250(1)-52	77,67	0,45	1,3	92	127
VI250(1)-53	79,75	0,49	1,3	88	121
VI250(1)-54	81,79	0,48	1,2	79	113
VI250(1)-55	83,70	0,49	1,2	78	113
VI250(1)-56	85,76	0,49	1,2	62	88
VI250(1)-57	87,67	0,47	1,2	62	88
VI250(1)-58	89,78	0,42	1,2	62	88
VI250(1)-59	91,68	0,36	1,2	66	93
VI250(1)-60	93,69	0,39	1,2	63	90
VI250(1)-61	94,90	0,34	1,1	64	91
VI250(1)-62	105,75	0,38	1,2	64	93
VI250(1)-63	107,02	0,42	1,2	65	95
VI250(1)-64	126,93	0,43	1,2	65	98
VI250(1)-65	128,70	0,45	1,2	66	100
VI250(1)-66	130,85	0,40	1,1	69	104
VI250(1)-67	132,78	0,41	1,2	66	102
VI250(1)-68	134,73	0,37	1,2	66	101
VI250(1)-69	136,86	0,37	1,2	66	102
VI250(1)-70	138,69	0,41	1,2	66	103
VI250(1)-71	140,76	0,42	1,1	66	103
VI250(1)-72	142,84	0,43	1,1	65	101
VI250(1)-73	144,88	0,37	1,2	64	100
VI250(1)-74	146,88	0,33	1,2	65	102
VI250(1)-75	148,98	0,35	1,2	64	102
VI250(1)-76	150,86	0,36	1,3	64	98
VI250(1)-77	153,07	0,42	1,3	64	97
VI250(1)-78	155,04	0,33	1,3	63	96
VI250(1)-79	157,06	0,32	1,3	63	97
VI250(1)-80	159,06	0,34	1,3	64	98
VI250(1)-81	161,00	0,36	1,3	61	94
VI250(1)-82	163,09	0,37	1,3	61	94
VI250(1)-83	165,01	0,39	1,2	58	93
VI250(1)-84	166,86	0,37	1,2	58	94
VI250(1)-85	168,98	0,35	1,2	55	90
Rate [mol/(g•h)]				$2,9 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-20: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuche VI250(2) und VI250(3).

VI250(2)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7508

Einwaage Lösung [g]: 248,9

Lösung: **HCl, pH = 2**

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
VI250(2)-1	1,81	0,47	1,8	1,7	12
VI250(2)-2	3,97	0,45	1,9	1,8	13
VI250(2)-3	5,69	0,51	1,9	2,0	14
VI250(2)-4	5,99	0,49	2,0	2,1	14
VI250(2)-5	6,73	0,51	2,0	2,1	14
VI250(2)-6	7,08	0,51	2,0	2,2	14
VI250(2)-7	7,72	0,51	2,0	2,3	14
VI250(2)-8	12,08	0,49	2,0	2,8	15
VI250(2)-9	12,78	0,49	2,0	3,2	15
VI250(2)-10	14,77	0,51	2,0	3,6	17
VI250(2)-11	19,74	0,51	2,1	6,3	18
VI250(2)-12	22,73	0,53	2,1	6,9	18
VI250(2)-13	26,78	0,50	2,1	6,7	18
VI250(2)-14	29,98	0,23	2,1	7,5	19
VI250(2)-15	34,88	0,15	2,1	8,1	20
VI250(2)-16	36,09	0,70	2,1	8,3	20
VI250(2)-17	41,27	0,58	2,1	7,2	15
VI250(2)-18	42,00	0,89	2,0	6,8	14
VI250(2)-19	54,09	0,93	2,0	7,8	13
VI250(2)-20	61,09	1,14	2,0	7,7	12
VI250(2)-21	67,94	1,14	2,0	7,0	9,8
VI250(2)-22	74,73	1,14	1,9	5,5	3,4
VI250(2)-23	75,99	0,90	1,8	6,4	9,1
VI250(2)-24	79,15	0,91	1,9	6,4	11
VI250(2)-25	82,08	0,94	2,0	6,3	10
VI250(2)-26	86,11	0,93	2,0	6,2	10
VI250(2)-27	89,95	0,94	2,1	6,1	10
VI250(2)-28	93,23	0,91	2,1	5,9	9,8
VI250(2)-29	96,03	0,95	2,1	6,0	9,7
VI250(2)-30	100,12	0,99	2,1	6,1	9,5
VI250(2)-31	103,12	1,00	2,1	6,2	9,5
VI250(2)-32	111,07	1,01	2,1	7,5	8,7
VI250(2)-33	128,10	1,18	2,4	3,3	8,6
VI250(2)-34	131,02	0,96	2,1	3,2	8,5
VI250(2)-35	147,03	1,06	2,4	4,6	11
Rate [mol/(g•h)]				$7,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$

VI250(3)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7508

Einwaage Lösung [g]: 248,9

Lösung: **HCl, pH = 3**

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
VI250(3)-1	5,97	1,01	2,6	3,6	8,8
VI250(3)-2	8,93	1,04	2,6	3,5	8,1
VI250(3)-3	19,01	1,01	2,6	3,4	8,4
VI250(3)-4	20,96	0,90	2,6	3,3	8,1
VI250(3)-5	22,95	0,98	2,7	3,1	7,9
VI250(3)-6	25,85	1,46	2,7	2,9	7,3
VI250(3)-7	27,95	0,94	2,7	2,0	12
VI250(3)-8	29,96	1,01	2,7	2,2	8,9
VI250(3)-9	33,06	1,04	2,8	1,9	7,1
VI250(3)-10	39,88	1,12	2,8	1,9	6,2
VI250(3)-11	41,91	1,01	2,8	1,8	5,7
VI250(3)-12	42,93	1,04	2,8	1,7	5,3
VI250(3)-13	48,94	1,03	2,9	2,0	5,5
VI250(3)-14	50,87	1,17	2,9	1,8	4,9
VI250(3)-15	55,11	1,07	2,9	1,9	4,7
VI250(3)-16	57,01	1,09	2,9	2,0	4,8
VI250(3)-17	60,92	1,08	2,9	2,2	4,6
VI250(3)-18	62,92	1,02	2,9	2,4	4,8
VI250(3)-19	68,01	1,09	2,9	2,4	4,3
VI250(3)-20	69,96	1,13	2,7	2,0	8,7
VI250(3)-21	71,99	1,04	2,8	1,8	7,8
VI250(3)-22	76,99	1,05	2,8	2,1	8,5
VI250(3)-23	78,88	1,02	2,8	2,2	8,5
VI250(3)-24	81,97	1,07	2,9	2,1	8,9
VI250(3)-25	84,04	1,13	2,9	2,0	8,5
VI250(3)-26	85,91	0,93	2,9	2,0	8,0
VI250(3)-27	89,89	0,89	2,8	1,8	10
VI250(3)-28	92,02	1,14	2,9	2,1	10
VI250(3)-29	96,00	1,20	2,9	2,0	8,0
VI250(3)-30	98,93	1,10	2,9	1,1	6,7
VI250(3)-31	102,98	1,21	2,9	2,0	8,7
VI250(3)-32	105,01	1,13	2,9	2,0	7,1
VI250(3)-33	106,92	1,14	2,9	2,2	7,0
VI250(3)-34	110,91	1,11	2,9	2,1	7,3
VI250(3)-35	114,02	1,19	2,9	2,1	6,6
VI250(3)-36	116,99	0,77	2,8	2,5	7,2
Rate [mol/(g•h)]				$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-21: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuche VI250(4) und X(1).

VI250(4)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7508

Einwaage Lösung [g]: 248,9

Lösung: **HCl, pH = 3,3**

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
VI250(4)-1	7,63	1,12	3,4	0,61	5,8
VI250(4)-2	12,62	1,14	3,4	0,75	5,1
VI250(4)-3	19,69	1,18	3,3	0,82	6,3
VI250(4)-4	26,65	1,18	3,4	1,3	7,1
VI250(4)-5	28,67	1,15	3,5	1,5	6,9
VI250(4)-6	33,69	1,16	3,5	1,9	7,1
VI250(4)-7	40,68	1,16	3,5	2,3	7,1
VI250(4)-8	47,67	1,17	3,4	2,7	6,9
VI250(4)-9	112,79	1,11	3,1	2,3	5,1
VI250(4)-10	121,78	1,15	3,1	2,2	5,1
VI250(4)-11	125,78	1,13	3,1	2,3	5,4
VI250(4)-12	131,80	1,16	3,2	1,9	5,1
VI250(4)-13	138,67	1,26	3,2	1,8	4,8
VI250(4)-14	145,72	1,16	3,2	1,9	4,9
VI250(4)-15	153,64	1,05	3,2	2,2	5,4
VI250(4)-16	159,67	1,16	3,2	2,3	5,2
VI250(4)-17	166,61	1,19	3,2	2,5	5,3
Rate [mol/(g•h)]					
				$3,3 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$

X(1)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,3479

Einwaage Lösung [g]: 89,4

Lösung: **C₆H₈O₇•H₂O; M = 0,01**

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$	
				Al	Si
X(1)-1	0,14	1,27	1,7	0,98	4,8
X(1)-2	0,98	1,01	2,0	1,2	13
X(1)-3	4,83	4,51	2,1	1,3	16
X(1)-4	6,94	1,80	2,1	0,82	14
X(1)-5	8,15	1,71	2,2	0,75	12
X(1)-6	13,33	0,98	2,2	0,53	5,7
X(1)-7	14,06	1,44	2,4	0,68	6,2
X(1)-8	26,15	0,72	2,4	3,7	10
X(1)-9	31,11	3,84	2,4	7,1	19
X(1)-10	39,95	2,47	2,4	2,0	3,7
X(1)-11	45,95	2,49	2,5	2,0	3,6
X(1)-12	47,97	2,14	2,5	2,0	3,6
X(1)-13	50,84	2,90	2,0	2,2	4,3
X(1)-14	54,04	2,42	2,2	2,2	4,2
X(1)-15	58,05	2,33	2,2	2,2	4,2
X(1)-16	61,98	2,37	2,3	2,3	4,1
X(1)-17	64,96	2,40	2,3	2,3	3,9
X(1)-18	68,01	2,36	2,4	2,3	3,8
X(1)-19	72,18	2,07	2,4	2,4	3,7
X(1)-20	74,97	2,68	2,4	2,2	3,6
X(1)-21	82,98	2,41	2,5	2,1	3,3
Rate [mol/(g•h)]					
				$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-22: Durchfluß-Experimente mit Kaolinit Versuch X(2).

X(2)**Kaolinit** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,3479

Einwaage Lösung [g]: 89,4

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M = 0,05$

				$\mu\text{mol/l}$	
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Si
X(2)-1	17,06	2,30	2,2	6,3	13
X(2)-2	20,04	2,49	2,2	3,8	6,3
X(2)-3	35,95	2,83	2,2	4,7	8,7
X(2)-4	41,95	2,74	2,2	3,3	6,3
X(2)-5	44,89	2,85	2,2	3,1	6,1
X(2)-6	54,95	2,62	2,3	3,5	8,5
X(2)-7	57,08	1,94	2,3	3,7	8,9
X(2)-8	58,97	2,71	2,3	3,3	8,7
X(2)-9	61,93	2,65	2,2	2,9	7,5
X(2)-10	63,95	2,54	2,2	1,8	4,6
X(2)-11	86,92	2,91	2,2	1,9	4,9
Rate [mol/(g•h)]				$2,0 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$

Montmorillonit

Tab. A-23: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 16 und 17 (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

16

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1509

Einwaage Lösung [g]: 100,1309

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
16-1	19,27	1,1	186	31	144	1.237	305
16-2	40,20	1,3	592	70	129	1.160	1.179
16-3	97,20	1,0	2.242	201	336	1.040	4.170
16-4	142,20	1,2	3.679	251	406	990	6.100
16-5	184,06	0,9	3.639	411	594	1.028	6.230
16-6	416,18	0,9	4.127	493	635	888	8.684
16-7	539,10	1,0	4.133	639	846	1.312	8.860
Rate [mol/(g•h)] < 142 Tage			$7,9 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	*	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Rate [mol/(g•h)] 142-416 Tage			$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	*	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Rate [mol/(g•h)] 416-539 Tage			$1,3 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	*	$4,0 \cdot 10^{-8}$

17

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1507

Einwaage Lösung [g]: 100,0277

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
17-1	19,17	1,9	2,4	6,0	53	1.250	188
17-2	40,11	1,8	2,4	6,6	60	1.061	212
17-3	142,10	2,2	12	17	95	1.070	435
17-4	183,97	1,9	18	19	86	1.126	466
17-5	341,00	1,7	110	37	162	1.232	693
17-6	416,09	2,0	158	41	163	929	1.025
17-7	539,01	2,0	224	60	230	1.243	1.218
Rate [mol/(g•h)]			$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	*	$5,5 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-24: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 26 und 30 (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

26

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1501

Einwaage Lösung [g]: 100,0008

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 0,01$

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
26-1	8,08	2,6	16	8,2	9,1	1.023	161
26-2	29,02	2,6	20	13	14	976	201
26-3	89,99	2,6	63	22	10	1.003	264
26-4	131,02	2,8	114	28	n.b.	940	350
26-5	187,83	2,8	137	31	n.b.	944	415
26-6	330,01	3,2	286	60	15	890	575
26-7	404,99	3,2	316	57	22	775	844
Rate [mol/(g•h)]			$2,2 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	*	$4,4 \cdot 10^{-8}$

30

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1503

Einwaage Lösung [g]: 100,0036

Lösung: H_2SO_4 , $\text{pH} = 3$

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
30-1	2,22	4,0	2,9	3,3	5,5	450	94
30-2	17,13	4,0	3,9	0,45	1,5	464	110
30-3	159,32	3,5	4,5	0,66	1,7	481	183
30-4	286,02	4,9	6,0	7,0	n.b.	417	238
30-5	357,22	4,7	3,9	0,96	4,4	505	272
Rate [mol/(g•h)] 17-357 Tage			$5,9 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	*	$1,3 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-25: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 37 und 38 (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

37

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1499

Einwaage Lösung [g]: 100,0110

Lösung: HNO_3 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
37-1	2,27	1,0	51	10	84	1.053	93
37-2	17,16	1,0	92	17	91	1.054	237
37-3	198,19	1,2	2.357	227	341	964	5.018
37-4	235,13	1,1	2.903	357	514	932	6.685
37-5	357,26	1,1	3.017	489	721	1.440	6.975
Rate [mol/(g•h)] 2-17 Tage			$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	*	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Rate [mol/(g•h)] 17-198 Tage			$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	*	$7,3 \cdot 10^{-7}$
Rate [mol/(g•h)] 198-235 Tage			$4,1 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	*	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Rate [mol/(g•h)] 235-357 Tage			$2,6 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	*	$6,6 \cdot 10^{-8}$

38

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1491

Einwaage Lösung [g]: 100,0028

Lösung: HNO_3 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
38-1	2,27	2,0	< 0,37	2,7	17	1.049	68
38-2	17,16	2,1	0,71	4,6	24	1.061	175
38-3	160,13	2,1	3,9	15	95	1.158	372
38-4	235,13	2,1	16	20	119	944	634
38-5	357,26	2,0	52	33	192	1.260	799
Rate [mol/(g•h)]			$4,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	*	$5,6 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-26: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuche 39 und 45 (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind). IN kennzeichnet die Input-Lösung.

39

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1492

Einwaage Lösung [g]: 100,0026

Lösung: HNO_3 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
39-1	2,27	3,6	2,6	0,29	< 0,82	430	87
39-2	17,16	4,3	5,1	0,61	< 0,82	409	107
39-3	160,13	3,1	4,4	0,65	1,5	434	163
39-4	235,13	5,0	4,9	0,81	3,8	504	213
39-5	357,26	4,5	2,9	0,75	4,1	n.b.	218
Rate [mol/(g•h)] 17-235 Tage			$-4,0 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	*	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Rate [mol/(g•h)] 235-357 Tage			$-4,6 \cdot 10^{-10}$	$-1,4 \cdot 10^{-11}$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	*	$1,1 \cdot 10^{-9}$

45

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0690

Einwaage Lösung [g]: 40,0085

Lösung: **abgepreßte Porenlösung Solling**

0-15 cm Tiefe

pH = 3,5

DOC = 39,15 mg/l

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
IN	0	3,5	20	6,3	59	328	362
45-1	24,94	5,3	3,5	0,37	1,4	747	409
45-2	62,01	5,6	3,9	0,83	3,4	754	451
45-3	184,02	5,9	9,1	2,0	5,2	931	465

Tab. A-27: Batch-Experimente mit Montmorillonit Versuch 49 (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

49

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1019

Einwaage Lösung [g]: 50,0032

Lösung: H_2O^{***} , pH > 4

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	Mg	Na	Si
49-1	25,00	5,7	8,9	0,77	2,1	155	94
49-2	62,01	5,6	7,0	9,0	13	n.b.	290
49-3	115,01	5,8	41	8,3	n.b.	202	300
49-4	184,03	5,8	168	28	38	288	588
Rate [mol/(g•h)]			$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	*	$5,8 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-28: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch VIII(1) (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

VIII(1)

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,4997

Einwaage Lösung [g]: 239,0

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	Mg	Na	Si
VIII(1)-1	0,70	0,89	1,3	56	17	141	1.438	79
VIII(1)-2	1,89	1,09	1,3	90	23	138	1.312	153
VIII(1)-3	5,74	6,08	1,3	107	25	115	986	186
VIII(1)-4	7,85	1,50	1,3	111	25	95	744	200
VIII(1)-5	9,07	1,71	1,3	113	25	87	639	207
VIII(1)-6	14,24	1,07	1,6	111	18	47	254	218
VIII(1)-7	14,97	1,83	1,2	101	17	43	224	202
VIII(1)-8	40,86	2,38	1,2	94	12	16	< 4,4	206
VIII(1)-9	46,87	2,50	1,2	85	11	14	< 4,4	190
VIII(1)-10	48,89	2,12	1,2	86	11	14	< 4,4	192
VIII(1)-11	51,76	2,82	1,1	91	11	14	< 4,4	217
VIII(1)-12	54,95	2,36	1,1	92	11	14	< 4,4	220
VIII(1)-13	58,97	2,28	1,1	87	11	13	< 4,4	213
VIII(1)-14	62,89	2,28	1,1	91	12	14	< 4,4	221
VIII(1)-15	65,87	2,32	1,1	90	12	14	< 4,4	219
VIII(1)-16	68,92	2,29	1,1	89	11	14	< 4,4	218
VIII(1)-17	73,09	2,14	1,1	87	12	13	< 4,4	215
VIII(1)-18	75,89	2,60	1,1	86	11	13	< 4,4	213
Rate [mol/(g•h)]				$4,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	*	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Tab. A-29: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch VIII(2) (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

VIII(2)

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,4997

Einwaage Lösung [g]: 239,0

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	Mg	Na	Si
VIII(2)-1	17,06	2,27	1,9	3,2	2,5	< 0,82	< 4,4	95
VIII(2)-2	20,04	2,41	2,0	1,7	2,0	< 0,82	< 4,4	76
VIII(2)-3	35,95	2,71	2,0	19	7,4	< 0,82	< 4,4	122
VIII(2)-4	41,95	2,56	2,0	20	4,8	< 0,82	< 4,4	81
VIII(2)-5	44,89	2,72	1,9	38	5,9	< 0,82	< 4,4	75
VIII(2)-6	54,95	2,52	1,9	25	4,1	< 0,82	< 4,4	91
VIII(2)-7	57,08	1,93	1,9	27	4,6	< 0,82	< 4,4	90
VIII(2)-8	58,97	2,51	1,9	29	4,2	< 0,82	< 4,4	86
VIII(2)-9	61,93	2,54	1,9	29	3,9	< 0,82	< 4,4	77
VIII(2)-10	63,95	2,43	2,0	28	3,9	4,3	< 4,4	68
VIII(2)-11	66,08	1,98	2,0	29	4,4	4,2	< 4,4	67
VIII(2)-12	68,99	2,58	2,0	29	4,0	4,1	< 4,4	65
VIII(2)-13	75,99	2,48	2,0	27	3,7	3,8	< 4,4	65
VIII(2)-14	78,03	2,33	2,0	27	3,7	3,9	< 4,4	66
VIII(2)-15	78,97	2,56	2,0	26	3,6	3,8	< 4,4	65
VIII(2)-16	84,92	2,62	2,0	29	3,8	4,1	< 4,4	67
VIII(2)-17	86,92	2,82	2,0	29	3,8	4,1	< 4,4	69
VIII(2)-18	90,88	2,62	2,0	26	3,4	4,1	< 4,4	70
VIII(2)-19	92,86	2,63	2,0	26	3,4	4,2	< 4,4	72
VIII(2)-20	96,95	2,64	2,0	30	3,7	4,0	< 4,4	67
VIII(2)-21	99,01	2,57	1,9	32	4,0	4,0	< 4,4	65
VIII(2)-22	103,91	2,72	1,9	31	3,9	3,9	< 4,4	65
VIII(2)-23	105,97	2,57	1,9	33	3,6	4,0	< 4,4	76
VIII(2)-24	107,89	2,15	1,9	41	4,3	5,0	< 4,4	95
VIII(2)-25	112,94	2,54	1,9	31	3,2	3,7	< 4,4	73
VIII(2)-26	114,99	2,51	2,0	30	3,1	3,7	< 4,4	71
VIII(2)-27	117,96	2,71	2,0	30	3,1	3,5	< 4,4	70
VIII(2)-28	119,89	2,76	2,0	31	3,0	3,7	< 4,4	71
VIII(2)-29	122,03	2,13	1,9	35	3,5	4,1	< 4,4	78
VIII(2)-30	125,90	2,02	1,8	49	5,1	6,2	< 4,4	114
VIII(2)-31	128,01	2,80	1,9	34	3,4	4,2	< 4,4	79
VIII(2)-32	131,97	2,81	1,9	36	3,7	4,2	< 4,4	78
VIII(2)-33	135,05	2,68	1,9	36	3,7	4,2	< 4,4	77
VIII(2)-34	138,92	3,02	2,0	30	3,1	3,7	< 4,4	72
VIII(2)-35	141,13	2,59	2,0	29	3,2	4,0	< 4,4	75
VIII(2)-36	143,00	2,69	2,0	24	2,3	3,0	< 4,4	58
VIII(2)-37	146,92	2,72	1,9	28	3,0	3,2	< 4,4	58
VIII(2)-38	150,00	2,80	1,9	27	2,8	3,0	< 4,4	58
VIII(2)-39	152,89	2,79	2,0	23	2,4	3,0	< 4,4	57
Rate [mol/(g•h)]				$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	*	$3,5 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-30: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch VIII(3) (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

VIII(3)

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,4997

Einwaage Lösung [g]: 239,0

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	Mg	Na	Si
VIII(3)-1	7,50	2,88	3,1	2,1	< 0,18	3,1	< 4,4	29
VIII(3)-2	12,53	2,78	3,0	5,4	0,37	3,2	< 4,4	30
VIII(3)-3	19,58	2,92	3,0	9,1	0,91	2,9	< 4,4	32
VIII(3)-4	26,65	2,84	3,0	11	< 0,18	5,1	< 4,4	30
VIII(3)-5	33,55	2,85	3,0	11	< 0,18	4,8	< 4,4	27
VIII(3)-6	40,57	2,83	2,9	10	< 0,18	4,6	< 4,4	24
VIII(3)-7	47,54	2,87	3,0	10	< 0,18	4,5	< 4,4	23
VIII(3)-8	78,58	2,82	3,0	13	3,5	2,5	< 4,4	22
VIII(3)-9	83,62	2,78	3,0	12	3,3	2,5	< 4,4	20
VIII(3)-10	91,54	2,87	2,9	14	3,4	2,5	< 4,4	18
VIII(3)-11	97,60	2,79	2,9	15	3,4	2,4	< 4,4	19
VIII(3)-12	103,64	2,82	2,9	14	3,3	2,4	< 4,4	20
VIII(3)-13	112,60	2,91	3,0	7,4	1,0	2,4	< 4,4	22
VIII(3)-14	121,64	2,91	3,0	8,3	1,2	2,4	< 4,4	21
VIII(3)-15	125,60	2,80	2,9	8,2	1,2	2,7	< 4,4	21
VIII(3)-16	131,67	3,28	2,9	9,3	1,7	2,7	< 4,4	26
VIII(3)-17	138,67	2,33	2,9	9,4	1,2	2,6	< 4,4	23
VIII(3)-18	145,58	2,93	2,8	10	1,3	2,7	< 4,4	25
VIII(3)-19	153,64	2,19	2,8	10	1,4	2,2	< 4,4	24
VIII(3)-20	159,55	2,82	2,8	8,7	1,3	2,5	< 4,4	23
VIII(3)-21	166,61	2,59	2,9	9,8	1,4	2,8	< 4,4	24
Rate [mol/(g•h)]				$5,1 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	*	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-31: Durchfluß-Experimente mit Montmorillonit Versuch XIV (*: keine Auflösungsrate berechnet, da die Konzentrationen durch eine Ionenaustauschreaktion bedingt sind).

XIV

Montmorillonit

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,3516

Einwaage Lösung [g]: 82,9

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 0,01$

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	Mg	Na	Si
XIV-1	12,92	3,00	2,6	0,98	2,8	4,5	< 4,4	21
XIV-2	17,95	2,84	2,5	0,95	2,3	4,8	< 4,4	18
XIV-3	25,00	2,93	2,6	1,7	2,2	5,3	10	17
XIV-4	83,99	2,89	2,6	7,0	3,4	n.b.	6,6	17
XIV-5	96,96	2,84	2,5	8,7	3,5	n.b.	< 4,4	17
XIV-6	103,02	2,83	2,6	8,8	3,3	n.b.	< 4,4	16
XIV-7	109,06	2,91	2,5	9,4	3,3	n.b.	< 4,4	16
XIV-8	127,06	2,86	2,6	5,5	1,1	3,1	< 4,4	15
XIV-9	131,02	2,78	2,6	5,0	0,93	3,2	< 4,4	12
XIV-10	144,09	2,41	2,6	4,4	0,77	2,4	< 4,4	9,6
XIV-11	150,99	2,91	2,6	3,5	0,58	1,8	< 4,4	7,0
XIV-12	159,06	1,64	2,6	3,4	0,60	1,6	< 4,4	7,9
XIV-13	164,96	2,84	2,6	3,7	0,69	1,8	< 4,4	9,2
XIV-14	172,03	2,59	2,6	3,8	0,66	1,4	< 4,4	8,2
Rate [mol/(g•h)]				$2,7 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	*	$5,9 \cdot 10^{-8}$

Serizit

Tab. A-32: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 21 und 24.

21

Serizit

$\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1503

Einwaage Lösung [g]: 100,0150

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
21-1	33,92	0,9	18	7,3	18	12	18
21-2	74,99	1,1	33	10	20	15	38
21-3	116,85	0,9	37	10	22	16	47
21-4	131,80	0,9	39	12	24	16	61
21-5	273,91	1,1	51	14	29	21	81
21-6	349,71	1,0	78	17	37	27	153
21-7	471,90	0,9	98	25	50	42	190
Rate [mol/(g•h)]			$4,7 \cdot 10^{-9}$	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

24

Serizit

$\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1502

Einwaage Lösung [g]: 100,0000

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
24-1	33,98	1,8	7,8	5,5	6,1	9,1	7,9
24-2	75,00	2,0	13	7,5	9,7	10	13
24-3	116,88	1,8	14	7,6	10	9,7	15
24-4	131,81	1,8	14	8,5	11	9,6	18
24-5	273,96	2,0	19	13	15	16	29
24-6	349,71	1,9	21	13	17	17	37
Rate [mol/(g•h)]			$1,0 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-33: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 44 und 50.

44**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1027

Einwaage Lösung [g]: 40,0083

Lösung: **abgepreßte Porenlösung Solling****0-15 cm Tiefe****pH = 3,5****DOC 39,15 mg/l**

			$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
IN	0	3,5	20	6,3	58	59	362
44-1	24,94	5,0	14	5,0	61	63	386
44-2	62,01	5,2	9,6	4,2	65	65	426
44-3	184,02	5,4	4,9	3,9	82	89	429

50**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1553

Einwaage Lösung [g]: 50,0099

Lösung: **H₂O****, pH > 4**

			$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
50-1	25,00	4,8	1,1	0,72	< 2,6	7,8	3,1
50-2	61,87	4,9	0,68	0,25	< 2,6	11	8,1
50-3	115,01	5,5	2,5	4,0	< 2,6	n.b.	19
Rate [mol/(g•h)]			$2,3 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$		$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-34: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 51 und 52.

51**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1027

Einwaage Lösung [g]: 50,0093

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
51-1	24,99	3,1	7,2	5,1	< 2,6	4,2	7,1
51-2	61,85	3,1	8,7	6,8	15	9,4	13
51-3	115,00	3,2	12	11	31	n.b.	22
Rate [mol/(g•h)]			$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$

52**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1044

Einwaage Lösung [g]: 50,5618

Lösung: HNO_3 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
52-1	24,97	1,1	18	9,8	8,6	19	30
52-2	61,83	1,1	34	14	17	26	69
52-3	114,98	1,1	61	21	28	n.b.	90
52-4	184,00	1,1	64	27	33	43	140
Rate [mol/(g•h)]			$6,0 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-35: Batch-Experimente mit Serizit Versuche 53 und 54.

53**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1037

Einwaage Lösung [g]: 50,1676

Lösung: HNO_3 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
53-1	24,97	2,0	10	7,2	< 2,6	8,4	14
53-2	61,83	2,1	14	11	5,9	12	22
53-3	114,98	2,0	21	17	12	n.b.	28
Rate [mol/(g•h)]			$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$

54**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1057

Einwaage Lösung [g]: 50,4328

Lösung: HNO_3 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
54-1	24,97	3,2	4,4	3,2	< 2,6	4,4	5,2
54-2	61,83	3,2	5,4	4,5	< 2,6	8,4	9,5
54-3	114,98	3,2	8,5	8,5	5,0	n.b.	16
Rate [mol/(g•h)]			$9,2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$		$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-36: Batch-Experimente mit Serizit Versuch 55.

55**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1069

Einwaage Lösung [g]: 50,0368

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 0,01$

			$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
55-1	24,99	2,6	9,4	7,2	< 2,6	5,2	11
55-2	61,85	2,6	14	8,4	< 2,6	6,8	20
55-3	115,00	2,8	22	12	< 2,6	n.b.	27
Rate [mol/(g•h)]			$2,7 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$		$8,5 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-37: Durchfluß-Experimente mit Serizit Versuche IX(1) und IX(2).

IX(1)**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7799

Einwaage Lösung [g]: 246,2

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	K	Mg	Si
IX(1)-1	7,06	1,81	1,4	27	11	16	15	27
IX(1)-2	8,28	1,67	1,4	27	10	16	14	27
IX(1)-3	26,28	1,02	1,2	26	2,7	15	5,7	26
IX(1)-4	40,08	2,40	1,2	20	1,5	13	3,6	21
IX(1)-5	46,08	2,43	1,2	16	1,3	11	3,1	20
IX(1)-6	48,10	2,09	1,2	16	1,2	9,9	2,9	19
IX(1)-7	50,97	2,82	1,1	16	1,3	8,9	2,8	22
IX(1)-8	54,17	2,34	1,1	16	1,2	8,8	2,8	23
IX(1)-9	58,18	2,27	1,1	16	1,2	8,4	2,7	23
IX(1)-10	62,10	2,29	1,1	15	1,1	8,2	2,5	23
IX(1)-11	65,08	2,32	1,1	15	1,1	7,9	2,4	22
IX(1)-12	68,13	2,29	1,1	14	1,1	7,9	2,4	22
IX(1)-13	75,10	2,51	1,1	13	0,94	7,1	2,1	21
IX(1)-14	83,10	2,43	1,2	15	0,87	7,6	< 0,82	20
Rate [mol/(g•h)]				$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$

IX(2)**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7799

Einwaage Lösung [g]: 246,2

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	K	Mg	Si
IX(2)-1	7,50	2,93	2,1	3,6	< 0,18	< 2,6	0,85	6,9
IX(2)-2	12,53	2,75	2,0	5,2	< 0,18	< 2,6	0,91	10
IX(2)-3	19,63	2,28	2,0	5,6	0,53	3,5	1,5	13
IX(2)-4	26,65	2,79	2,0	5,2	< 0,18	< 2,6	3,8	14
IX(2)-5	33,55	2,81	1,9	5,3	< 0,18	< 2,6	3,9	14
IX(2)-6	40,57	2,79	1,9	5,5	< 0,18	< 2,6	3,9	14
IX(2)-7	47,54	2,87	2,0	6,4	< 0,18	< 2,6	4,0	15
Rate [mol/(g•h)]				$2,0 \cdot 10^{-8}$			$1,4 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-38: Durchfluß-Experimente mit Serizit Versuch XV.

XV**Serizit** $\phi = 6,3 - 20 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,3501

Einwaage Lösung [g]: 86,3

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 0,01$

				$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
XV-1	13,04	2,95	2,6	4,5	0,91	< 2,6	4,4	10
XV-2	17,94	2,68	2,6	1,4	< 0,18	< 2,6	1,0	2,8
XV-3	24,99	2,37	2,6	1,8	0,26	< 2,6	1,3	3,9
XV-4	32,06	2,92	2,7	2,5	< 0,18	< 2,6	3,9	5,1
XV-5	38,96	2,82	2,7	2,6	< 0,18	< 2,6	3,8	5,3
XV-6	45,97	2,40	2,7	2,9	< 0,18	< 2,6	3,8	5,1
XV-7	52,95	2,57	2,6	2,6	< 0,18	< 2,6	3,6	5,2
XV-8	118,19	1,77	2,6	1,6	0,30	2,8	1,5	2,1
XV-9	127,05	2,84	2,6	1,3	0,31	< 2,6	0,84	1,7
XV-10	131,01	2,79	2,6	1,3	0,25	< 2,6	< 0,82	1,5
XV-11	144,08	2,27	2,6	1,4	0,27	2,7	0,87	1,2
XV-12	150,98	2,92	2,5	1,3	0,23	< 2,6	0,96	1,1
XV-13	159,05	2,07	2,6	1,4	0,29	3,3	1,0	1,1
XV-14	164,95	2,86	2,6	1,3	0,24	< 2,6	1,3	1,1
XV-15	172,02	2,61	2,6	1,4	0,27	2,7	0,99	1,2
Rate [mol/(g•h)]				$9,9 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$

Illit H-35*Tab. A-39: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 10 und 11.***10****Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1506

Einwaage Lösung [g]: 100,2539

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
10-1	19,21	1,2	388	765	75	287	468
10-2	100,09	1,0	445	469	105	310	608
10-3	184,04	1,0	584	511	142	313	800
10-4	380,02	1,1	807	529	186	327	1.262
10-5	416,06	1,0	844	591	188	351	1.561
10-6	538,98	1,0	963	776	301	484	1.819
Rate [mol/(g•h)]			$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$

11**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1507

Einwaage Lösung [g]: 100,2522

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
11-1	19,11	2,1	157	297	16	141	194
11-2	40,06	1,9	229	531	33	217	286
11-3	99,99	1,9	282	436	48	271	352
11-4	183,94	1,9	345	491	60	280	426
11-5	379,92	2,0	378	529	65	302	566
11-6	415,96	2,0	382	542	65	298	628
11-7	538,88	2,0	385	695	89	402	664
Rate [mol/(g•h)]			$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-40: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 25 und 28.

25**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1506

Einwaage Lösung [g]: 100,0120

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 0,01$

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
25-1	8,08	2,5	114	233	n.b.	95	136
25-2	29,01	2,5	211	519	43	175	257
25-3	89,99	2,6	298	388	57	196	287
25-4	172,90	3,1	334	450	55	254	419
25-5	187,83	3,0	339	487	54	249	490
25-6	330,01	3,5	149	82	51	106	355
25-7	368,86	3,3	64	49	39	224	395
25-8	404,99	5,6	4,7	2,0	41	225	402
25-9	528,00	5,2	0,45	0,67	55	303	363
Rate [mol/(g•h)]			$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$

28**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1489

Einwaage Lösung [g]: 100,0034

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
28-1	2,22	4,0	2,8	0,45	7,5	41	25
28-2	17,13	3,7	4,0	14	8,2	46	45
28-3	159,32	3,4	6,8	42	20	73	58
28-4	234,28	3,5	9,2	37	17	66	73
28-5	286,02	3,7	14	39	26	102	87
Rate [mol/(g•h)]			$9,4 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-41: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 31 und 32.

31**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1500

Einwaage Lösung [g]: 100,0049

Lösung: **HNO₃, pH = 1**

			$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
31-1	2,23	1,0	102	191	34	71	99
31-2	17,14	1,1	243	398	66	167	332
31-3	198,17	1,2	852	446	195	271	1.095
31-4	235,02	1,1	888	602	199	352	1.599
31-5	357,24	1,0	925	805	279	489	1.736
Rate [mol/(g•h)]			$6,8 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

32**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1500

Einwaage Lösung [g]: 100,0038

Lösung: **HNO₃, pH = 2**

			$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
32-1	2,23	2,0	49	55	13	59	57
32-2	17,14	2,1	92	201	14	80	137
32-3	159,40	2,1	218	192	32	173	159
32-4	235,02	2,2	322	494	53	264	490
32-5	357,24	2,0	343	670	74	383	550
Rate [mol/(g•h)]			$2,4 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$

Tab. A-42: Batch-Experimente mit Illit H-35 Versuche 33 und 46. IN kennzeichnet die Input-Lösung.

33

Illit H35

$\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1483

Einwaage Lösung [g]: 100,0070

Lösung: HNO_3 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
33-1	2,23	3,9	2,5	0,27	6,6	40	23
33-2	17,14	3,9	3,4	8,7	8,5	43	40
33-3	159,40	3,2	5,3	33	17	66	52
33-4	235,02	3,7	7,8	33	17	62	68
33-5	286,03	3,6	13	43	26	95	79
33-6	357,24	3,3	11	54	27	91	80
Rate [mol/(g•h)]			$7,6 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$

46

Illit H35

$\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0613

Einwaage Lösung [g]: 39,7198

Lösung: **abgepreßte Porenlösung Solling 0-15 cm Tiefe**

pH = 3,5

DOC = 39,15 mg/l

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
IN	0	3,5	20	6,3	58	59	362
46-1	24,94	5,2	6,0	1,1	54	73	387
46-2	62,01	5,5	4,4	1,3	60	76	432
46-3	184,02	5,7	1,2	1,3	79	105	422

Tab. A-43: Durchfluß-Experimente mit Illit H-35 Versuch VII(1).

VII(1)**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7204

Einwaage Lösung [g]: 249,8

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	K	Mg	Si
VII(1)-1	3,20	1,75	1,4	315	410	54	249	374
VII(1)-2	6,10	0,93	1,4	317	380	57	249	396
VII(1)-3	18,24	1,79	1,4	176	184	40	122	253
VII(1)-4	19,18	1,33	1,3	154	169	38	112	226
VII(1)-5	31,28	0,85	1,2	108	74	41	44	177
VII(1)-6	36,24	6,11	1,2	102	58	37	36	171
VII(1)-7	45,08	2,34	1,2	49	18	21	11	79
VII(1)-8	51,08	2,44	1,2	44	14	19	9,0	72
VII(1)-9	53,10	2,07	1,2	44	14	18	8,7	72
VII(1)-10	55,97	2,72	1,2	47	14	17	8,4	83
VII(1)-11	59,17	2,32	1,1	46	14	17	8,1	82
VII(1)-12	63,18	2,22	1,1	45	13	16	7,8	81
VII(1)-13	67,10	2,27	1,1	44	12	15	7,5	80
VII(1)-14	70,08	2,29	1,1	43	12	15	7,3	79
VII(1)-15	73,13	2,26	1,2	42	11	14	7,0	77
VII(1)-16	77,31	2,14	1,2	39	10	14	6,6	73
VII(1)-17	80,10	2,57	1,2	37	9,8	12	6,2	70
Rate [mol/(g•h)]				$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-44: Durchfluß-Experimente mit Illit H-35 Versuch VII(2).

VII(2)**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7204

Einwaage Lösung [g]: 249,8

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$				
				Al	Fe	K	Mg	Si
VII(2)1	17,06	2,24	1,8	15	6,7	6,3	< 0,82	42
VII(2)2	20,04	2,38	1,9	14	5,4	6,1	< 0,82	35
VII(2)3	35,95	2,68	1,9	32	7,6	8,7	< 0,82	53
VII(2)4	41,95	2,53	1,9	21	4,7	5,7	< 0,82	33
VII(2)5	44,89	2,67	1,9	23	4,5	6,9	< 0,82	32
VII(2)6	54,95	2,44	2,0	17	4,6	5,5	< 0,82	37
VII(2)7	57,08	1,91	2,0	17	5,1	9,3	< 0,82	36
VII(2)8	58,97	2,45	2,0	17	4,3	5,2	< 0,82	35
VII(2)9	61,93	2,47	1,9	15	3,7	4,7	< 0,82	31
VII(2)10	63,95	2,20	2,0	16	3,8	4,8	2,4	30
VII(2)11	66,08	1,68	2,0	17	4,5	7,3	3,1	33
VII(2)12	68,99	2,50	2,0	15	3,5	4,5	2,2	28
VII(2)13	75,99	2,41	2,0	14	3,3	4,4	2,1	27
VII(2)14	78,03	2,40	2,0	14	3,3	4,4	2,1	28
VII(2)15	78,97	2,49	2,0	13	3,3	4,4	2,1	27
VII(2)16	84,92	2,55	2,0	14	3,3	4,6	2,1	28
VII(2)17	86,92	2,60	2,0	15	3,6	5,0	2,4	31
VII(2)18	90,88	2,52	2,0	14	3,4	5,0	2,3	29
VII(2)19	92,86	2,58	2,0	14	3,3	4,6	2,3	29
VII(2)20	96,95	2,50	2,0	15	3,4	4,5	2,2	29
VII(2)21	99,01	2,53	2,0	15	3,3	4,4	2,1	28
VII(2)22	103,91	2,62	2,0	15	3,4	4,4	2,1	28
VII(2)23	105,97	2,62	2,0	16	3,0	< 2,6	2,2	34
VII(2)24	107,89	2,58	2,0	17	2,9	< 2,6	2,2	35
VII(2)25	112,94	2,53	2,0	16	2,8	< 2,6	2,1	35
VII(2)26	114,99	2,53	2,0	16	2,7	< 2,6	2,1	34
VII(2)27	117,96	2,64	2,0	16	2,8	< 2,6	2,1	34
VII(2)28	119,89	2,74	2,0	16	2,7	< 2,6	2,1	34
VII(2)29	122,03	2,20	2,0	17	2,8	< 2,6	2,2	33
VII(2)30	125,90	2,75	1,9	18	3,2	< 2,6	2,4	38
VII(2)31	128,01	2,69	1,9	18	3,0	< 2,6	2,3	35
VII(2)32	131,97	2,81	1,9	18	3,0	< 2,6	2,3	35
VII(2)33	135,05	2,68	1,9	18	3,0	< 2,6	2,1	35
VII(2)34	138,92	2,93	1,9	16	2,9	< 2,6	2,3	35
VII(2)35	141,13	2,62	2,0	17	3,7	< 2,6	2,4	39
VII(2)36	143,00	2,66	1,9	14	2,4	< 2,6	1,8	28
VII(2)37	146,92	2,63	1,9	17	2,7	< 2,6	2,0	32
VII(2)38	150,00	2,72	1,9	16	2,6	< 2,6	2,0	32
VII(2)39	152,89	2,70	2,0	16	2,6	< 2,6	2,0	33
Rate [mol/(g•h)]				$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$		$8,2 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-45: Durchfluß-Experimente mit Illit H-35 Versuch VII(3).

VII(3)**Illit H-35** $\phi = 0,63 - 2 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,7204

Einwaage Lösung [g]: 249,8

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

				$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
VII(3)-1	7,50	2,87	3,1	1,4	0,30	< 2,6	1,0	9,0
VII(3)-2	12,53	2,77	3,0	2,2	0,35	< 2,6	0,84	8,1
VII(3)-3	19,58	2,69	3,0	2,8	0,69	3,3	1,5	9,2
VII(3)-4	26,65	2,57	3,0	3,7	< 0,18	< 2,6	3,7	10
VII(3)-5	33,55	2,55	3,0	4,1	< 0,18	< 2,6	3,8	11
VII(3)-6	40,57	2,53	3,0	4,5	< 0,18	< 2,6	3,9	11
VII(3)-7	47,54	2,59	2,9	4,8	< 0,18	< 2,6	3,8	11
VII(3)-8	112,601	2,68	3,0	2,5	0,66	2,7	2,0	8,7
VII(3)-9	121,639	2,86	2,9	3,1	0,78	2,6	2,0	8,7
VII(3)-10	125,604	2,70	2,9	3,2	0,76	2,7	1,9	8,4
VII(3)-11	131,670	2,71	2,9	3,1	0,75	2,7	1,9	8,4
VII(3)-12	138,674	2,38	2,9	3,4	0,83	3,1	2,0	8,7
VII(3)-13	159,545	2,66	2,8	3,5	0,81	3,0	2,0	9,3
VII(3)-14	166,615	2,57	2,9	3,7	0,90	3,0	1,9	9,3
Rate [mol/(g•h)]				$1,2 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$

Illit OECD*Tab. A-46: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 19 und 22.***19****Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1505

Einwaage Lösung [g]: 100,0064

Lösung: **H₂SO₄, pH = 1**

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
19-1	33,92	1,0	938	271	590	416	1.809
19-2	74,99	1,1	1.885	665	866	782	3.316
19-3	116,85	0,9	1.972	725	1.027	934	3.499
19-4	348,98	0,8	2.884	1.001	1.118	1.079	3.685
19-5	471,90	1,0	3.016	1.313	1.562	1.497	3.655
Rate [mol/(g•h)] 34-75 Tage			$6,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Rate [mol/(g•h)] 75-132 Tage			$5,8 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Rate [mol/(g•h)] 132-472 Tage			$8,5 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$

22**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1510

Einwaage Lösung [g]: 100,0022

Lösung: **H₂SO₄, pH = 2**

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
22-1	33,98	1,7	172	23	141	136	459
22-2	75,00	2,0	329	59	137	188	758
22-3	116,88	1,9	371	83	182	248	868
22-4	131,81	1,9	412	100	200	253	1.083
22-5	312,84	1,9	720	173	298	344	1.506
22-6	349,71	1,9	804	215	322	403	1.983
22-7	471,90	1,9	941	362	535	638	2.372
Rate [mol/(g•h)]			$4,7 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-47: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 29 und 34.

29**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1500

Einwaage Lösung [g]: 100,0026

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
29-1	2,22	4,0	15	< 0,18	16	22	38
29-2	17,13	4,0	14	< 0,18	6,4	23	79
29-3	198,16	3,4	10	< 0,18	14	24	112
29-4	234,28	4,2	12	0,50	16	27	129
29-5	357,22	4,2	10	0,39	24	38	138
Rate [mol/(g•h)]			$-3,8 \cdot 10^{-10}$	$-2,5 \cdot 10^{-11}$	$8,8 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$

29**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1500

Einwaage Lösung [g]: 100,0026

Lösung: H_2SO_4 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
29-1	2,22	4,0	15	< 0,18	16	22	38
29-2	17,13	4,0	14	< 0,18	14	23	79
29-3	198,16	3,4	10	< 0,18	14	24	112
29-4	234,28	4,2	12	0,50	16	27	129
29-5	357,22	4,2	10	0,39	24	38	138
Rate [mol/(g•h)]			$-3,8 \cdot 10^{-10}$	$-2,5 \cdot 10^{-11}$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-48: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 35 und 36.

35**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1503

Einwaage Lösung [g]: 100,0087

Lösung: HNO_3 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
35-1	2,25	2,0	32	0,55	30	50	110
35-2	17,15	2,1	63	1,5	37	72	263
35-3	198,18	2,1	217	6,4	97	120	629
35-4	235,03	2,2	267	11	109	153	805
35-5	286,04	2,0	271	18	150	186	754
35-6	357,24	2,0	314	17	163	237	945
Rate [mol/(g•h)]			$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$

36**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1501

Einwaage Lösung [g]: 100,0018

Lösung: HNO_3 , pH = 3

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
36-1	2,25	3,8	14	< 0,18	16	22	38
36-2	17,15	4,3	11	< 0,18	11	20	74
36-3	159,41	3,3	8,3	< 0,18	11	15	88
36-4	235,03	4,8	7,6	0,46	10	18	115
36-5	357,24	3,7	15	0,34	24	38	144
Rate [mol/(g•h)]			$2,1 \cdot 10^{-11}$	$-2,7 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-49: Batch-Experimente mit Illit OECD Versuche 43 und 48. IN kenzeichnet die Input-Lösung.

43

Illit OECD

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1490

Einwaage Lösung [g]: 100,0057

Lösung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 0,01$

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
43-1	2,25	2,6	56	3,8	25	38	99
43-2	17,14	2,6	97	9,7	33	58	265
43-3	198,17	2,9	229	37	90	89	601
43-4	235,11	3,2	312	64	100	145	853
43-5	288,20	4,9	278	57	124	158	734
43-6	357,24	5,4	47	27	104	167	732
Rate [mol/(g•h)]			$2,7 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^{-9}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$

48

Illit OECD

$\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,0502

Einwaage Lösung [g]: 30,0351

Lösung: **abgepreßte Porenlösung Solling 0-15 cm Tiefe**

pH = 3,5

DOC = 39,15 mg/l

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$				
			Al	Fe	K	Mg	Si
IN	0	3,5	20	6,3	58	59	362
48-1	24,99	5,6	5,8	0,58	55	47	401
48-2	62,01	5,7	3,7	0,70	61	50	445
48-4	184,03	5,9	2,9	1,2	76	63	445

Tab. A-50: Durchfluß-Experimente mit Illit OECD Versuch XII(1).

XII(1)**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,4804

Einwaage Lösung [g]: 90,0

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

				$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
XII(1)-1	5,10	0,63	1,4	472	63	218	285	1.134
XII(1)-2	7,07	0,95	1,4	382	64	176	235	905
XII(1)-3	8,18	0,68	1,4	384	71	181	237	928
XII(1)-4	13,36	0,56	1,6	158	47	76	92	354
XII(1)-5	14,09	0,54	1,3	79	28	41	50	190
XII(1)-6	45,98	2,52	1,1	29	14	15	14	70
XII(1)-7	48,00	2,14	1,1	25	10	13	11	55
XII(1)-8	50,87	2,88	1,1	24	10	11	10	61
XII(1)-9	54,07	2,40	1,1	23	9,6	11	9,5	58
XII(1)-10	58,08	2,32	1,1	15	6,1	7,6	6,2	38
XII(1)-11	62,00	2,35	1,1	13	5,0	6,2	5,0	31
XII(1)-12	64,99	2,38	1,1	12	4,6	5,8	4,6	30
XII(1)-13	68,03	2,34	1,1	14	5,3	6,6	5,2	35
XII(1)-14	72,21	2,09	1,1	11	3,9	5,4	3,9	27
XII(1)-15	75,00	2,69	1,1	17	5,8	7,4	5,7	41
XII(1)-16	83,01	2,44	1,1	25	7,2	8,9	5,8	47
Rate [mol/(g•h)]				$7,6 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-51: Durchfluß-Experimente mit Illit OECD Versuch XII(2).

XII(2)**Illit OECD** $\phi = < 0,63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,4804

Einwaage Lösung [g]: 90,0

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

				$\mu\text{mol/l}$				
Probe	Tage	g/h	pH	Al	Fe	K	Mg	Si
XII(2)-1	17,06	2,44	2,0	11	2,6	4,1	< 0,82	16
XII(2)-2	20,04	2,42	2,1	2,8	1,3	< 2,6	< 0,82	4,6
XII(2)-3	35,95	2,78	2,1	1,7	0,34	< 2,6	< 0,82	3,9
XII(2)-4	41,95	2,73	1,6	3,3	0,64	< 2,6	< 0,82	6,0
XII(2)-5	44,89	2,86	1,7	2,2	0,42	< 2,6	< 0,82	4,4
XII(2)-6	54,95	2,62	1,9	1,6	0,27	< 2,6	< 0,82	4,0
XII(2)-7	57,08	1,90	1,9	1,7	0,39	< 2,6	< 0,82	4,2
XII(2)-8	58,97	2,69	1,9	1,6	0,25	< 2,6	< 0,82	3,7
XII(2)-9	61,93	2,65	1,9	1,5	0,22	< 2,6	< 0,82	3,3
XII(2)-10	68,99	2,66	2,0	1,3	0,20	< 2,6	< 0,82	1,0
XII(2)-11	75,99	2,53	2,0	1,2	< 0,18	< 2,6	< 0,82	0,88
XII(2)-12	78,03	2,45	2,0	1,2	< 0,18	< 2,6	< 0,82	0,94
XII(2)-13	78,97	2,66	2,0	1,1	< 0,18	< 2,6	< 0,82	0,95
XII(2)-14	84,92	2,68	2,0	1,3	< 0,18	< 2,6	< 0,82	1,1
XII(2)-15	90,88	2,74	2,0	1,3	< 0,18	< 2,6	< 0,82	1,2
XII(2)-16	92,86	2,74	2,0	1,2	< 0,18	< 2,6	< 0,82	1,1
XII(2)-17	96,95	2,69	2,0	1,2	< 0,18	< 2,6	< 0,82	1,0
XII(2)-18	99,01	2,69	2,0	1,5	0,22	< 2,6	< 0,82	1,3
XII(2)-19	103,91	2,73	2,0	1,4	< 0,18	< 2,6	< 0,82	1,4
XII(2)-20	105,97	2,77	1,9	1,3	0,21	< 2,6	< 0,82	4,4
XII(2)-21	107,89	2,75	1,9	1,3	< 0,18	< 2,6	< 0,82	3,8
XII(2)-22	112,94	2,66	1,9	1,2	0,25	< 2,6	< 0,82	3,8
XII(2)-23	114,99	2,62	1,9	1,2	< 0,18	< 2,6	< 0,82	3,9
XII(2)-24	117,96	2,74	1,9	1,3	0,24	< 2,6	< 0,82	3,7
XII(2)-25	119,89	2,85	1,9	1,3	0,19	< 2,6	< 0,82	3,8
XII(2)-26	122,03	2,26	1,9	1,4	< 0,18	< 2,6	< 0,82	3,7
XII(2)-27	125,90	2,31	1,8	2,2	0,33	< 2,6	< 0,82	4,9
XII(2)-28	128,01	2,85	1,9	1,5	0,23	< 2,6	< 0,82	4,1
XII(2)-29	131,97	2,91	1,9	1,5	0,21	< 2,6	< 0,82	4,0
XII(2)-30	135,05	2,75	1,8	1,6	0,22	< 2,6	< 0,82	3,9
XII(2)-31	138,92	2,92	1,9	1,7	0,27	< 2,6	< 0,82	4,3
XII(2)-32	141,13	2,61	1,9	2,9	0,54	< 2,6	< 0,82	6,1
XII(2)-33	143,00	2,69	1,9	1,6	0,22	< 2,6	< 0,82	4,0
XII(2)-34	146,92	2,74	1,8	1,5	0,20	< 2,6	< 0,82	3,8
XII(2)-35	150,00	2,81	1,8	1,6	0,21	< 2,6	< 0,82	4,0
XII(2)-36	152,89	2,81	1,9	1,5	0,22	< 2,6	< 0,82	4,0
Rate [mol/(g•h)]				$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$			$2,5 \cdot 10^{-8}$

Talk*Tab. A-52: Batch-Experimente mit Talk Versuche 20 und 23.***20****Talk OECD** $\phi = 2 - 63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1506

Einwaage Lösung [g]: 100,0040

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$			
			Al	Fe	Mg	Si
20-1	33,92	0,9	19	9,6	260	87
20-2	74,99	1,1	35	12	331	155
20-3	116,85	0,9	38	13	403	182
20-4	131,80	0,9	43	14	418	233
20-6	312,83	0,8	71	16	577	467
20-7	349,71	1,1	78	21	644	593
20-8	471,90	0,9	94	31	1.106	816
Rate [mol/(g•h)]			$4,5 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$

23**Talk OECD** $\phi = 2 - 63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,1510

Einwaage Lösung [g]: 100,0005

Lösung: H_2SO_4 , pH = 2

Probe	Tage	pH	$\mu\text{mol/l}$			
			Al	Fe	Mg	Si
23-1	33,98	1,8	9,4	7,1	200	30
23-2	75,00	2,0	17	9,7	247	54
23-3	116,88	1,9	18	9,6	282	62
23-4	131,81	1,8	20	10	285	77
23-5	273,96	2,0	30	13	309	102
23-6	349,71	1,9	34	13	340	141
23-7	471,90	1,9	39	18	444	166
Rate [mol/(g•h)]			$1,8 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$

Tab. A-53: Durchfluß-Experimente mit Talk Versuch XI.

XI**Talk OECD** $\phi = 2 - 63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,4007

Einwaage Lösung [g]: 88,1

Lösung: H_2SO_4 , pH = 1

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$			
				Al	Fe	Mg	Si
XI-1	19,99	2,25	1,1	6,4	2,2	133	128
XI-2	22,97	2,28	1,1	6,4	2,2	135	136
XI-3	26,02	2,23	1,1	7,1	2,5	149	162
XI-4	30,19	2,10	1,2	6,0	2,2	140	148
XI-5	32,99	2,22	1,2	6,1	4,6	139	147
XI-6	40,99	2,41	1,1	11	2,3	162	162
XI-7	58,05	1,76	1,0	20	1,5	66	92
XI-8	61,03	1,85	1,1	9,7	0,77	35	46
XI-9	76,95	3,00	1,1	13	0,72	24	49
XI-10	82,94	2,29	1,1	7,5	0,32	8,0	23
XI-11	85,89	2,64	1,1	7,3	0,42	5,4	22
XI-12	95,95	2,52	1,0	6,8	0,32	5,2	24
XI-13	98,07	1,91	1,0	6,5	0,38	4,5	24
XI-14	99,96	2,58	1,0	6,2	0,30	4,2	24
XI-15	102,92	2,56	1,0	5,3	0,26	3,4	21
XI-16	104,94	2,42	1,1	4,9	0,26	4,0	16
XI-17	107,07	1,95	1,1	5,0	0,28	4,1	18
XI-18	109,98	2,51	1,1	4,6	0,27	5,6	17
XI-19	116,99	2,50	1,1	4,4	0,28	10	24
XI-20	119,02	2,48	1,1	4,5	0,27	7,9	21
XI-21	119,96	2,58	1,1	4,9	0,29	7,7	18
XI-22	125,92	2,60	1,1	5,2	0,29	9,6	23
XI-23	127,91	2,85	1,1	5,8	0,35	10	22
XI-24	131,87	2,69	1,1	6,2	0,31	9,1	25
XI-25	133,85	2,70	1,1	6,2	0,32	9,1	23
XI-26	137,95	2,62	1,1	5,4	0,30	9,1	23
XI-27	140,00	2,61	1,1	5,3	0,30	8,4	24
XI-28	144,90	2,68	1,1	5,3	0,28	9,0	25
Rate [mol/(g•h)]				$3,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$

Tab. A-54: Durchfluß-Experimente mit Talk Versuch XIII.

XIII**Talk OECD** $\phi = 2 - 63 \mu\text{m}$

Einwaage Mineral [g]: 0,3998

Einwaage Lösung [g]: 87,2

Lösung: **HNO₃**, **pH = 1**

Probe	Tage	g/h	pH	$\mu\text{mol/l}$			
				Al	Fe	Mg	Si
XIII-1	3,97	2,57	1,1	5,1	4,0	119	32
XIII-2	5,99	2,16	1,1	4,1	3,2	101	34
XIII-3	8,86	2,90	1,2	3,6	2,2	75	46
XIII-4	12,06	2,40	1,2	2,2	1,2	43	34
XIII-5	16,07	2,33	1,2	1,9	0,69	27	35
XIII-6	19,99	2,34	1,2	2,0	0,54	22	32
XIII-7	22,97	2,39	1,2	1,9	0,44	20	34
XIII-8	26,02	2,34	1,1	2,3	0,51	25	41
XIII-9	30,19	2,16	1,1	2,5	0,81	21	36
XIII-10	32,99	2,79	1,2	2,7	0,47	18	34
XIII-11	40,99	2,49	1,0	2,3	0,25	4,4	18
XIII-12	104,94	2,46	1,1	2,4	0,30	2,5	28
XIII-13	107,07	2,02	1,1	2,9	0,44	3,5	26
XIII-14	109,98	2,59	1,1	2,4	0,29	2,6	21
XIII-15	116,99	2,49	1,1	2,4	0,26	2,0	21
XIII-16	119,02	2,41	1,1	2,4	0,28	1,7	21
XIII-17	119,96	2,59	1,1	2,6	0,27	1,7	21
XIII-18	125,92	2,60	1,1	2,6	0,24	1,6	20
XIII-19	127,91	2,78	1,1	3,7	0,35	2,1	24
XIII-20	131,87	2,69	1,1	2,5	0,28	1,6	19
XIII-21	133,85	2,70	1,1	3,3	0,28	1,8	21
XIII-22	140,00	2,63	1,1	2,7	0,32	2,3	20
XIII-23	144,90	2,70	1,1	4,5	0,55	7,5	25
XIII-24	146,96	2,74	1,1	3,0	0,28	1,7	20
XIII-25	148,88	2,64	1,1	2,9	0,26	1,7	19
XIII-26	153,93	2,59	1,1	2,5	0,29	1,4	17
XIII-27	155,99	2,61	1,1	2,4	0,33	1,2	17
XIII-28	158,95	2,76	1,0	2,7	0,22	1,3	17
XIII-29	160,88	2,81	1,0	2,7	0,21	1,2	17
XIII-30	163,02	2,28	1,0	2,8	0,22	1,3	17
XIII-31	166,90	2,84	1,0	3,6	0,28	3,4	19
XIII-32	169,00	2,70	1,0	3,4	0,28	2,4	18
XIII-33	172,96	2,84	1,0	3,1	0,32	1,8	16
XIII-34	176,05	2,72	1,0	2,8	0,28	1,6	15
XIII-35	179,92	2,91	1,0	3,3	0,26	1,6	16
XIII-36	182,13	2,59	1,0	3,6	0,49	1,7	17
XIII-37	183,99	2,68	1,0	2,8	0,25	1,4	15
XIII-38	187,92	2,70	1,0	2,9	0,25	1,3	14
XIII-39	191,00	2,78	1,0	3,1	0,22	1,3	15
XIII-40	193,89	2,75	1,0	3,2	0,24	1,4	15
Rate [mol/(g•h)]				$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Danksagung

Die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses spannenden Themas verdanke ich Herrn Prof. Dr. Hartmut Heinrichs. Hierfür und für die gute Betreuung möchte ich mich herzlich bedanken.

Für die Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei PD Dr. Martin Dietzel.

Frau Dr. Annerose Heydemann verdanke ich, daß das Thema bis zum Schluß spannend blieb und selbst in manch stressiger Zeit seinen Reiz nicht verlor. Sie hat durch ihr nicht nachlassendes Interesse, ihre Diskussionsbereitschaft und viele Denkanstöße sehr zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Dafür vielen Dank.

Eine Vielzahl von Experimenten wäre ohne den findigen und oft „blitzschnellen“ Einsatz von Reinhold Skrandies und Heinrich Herborg nicht möglich gewesen. Die von ihnen in liebevoller Kleinarbeit gebaute und regelmäßig gewartete Apparatur hat mir bei der Durchführung der vielen Versuche gute Dienste geleistet.

Für manch organisatorische Unterstützung im Laborbetrieb sei Angelika Reitz und Erwin Schiffczyk gedankt.

Für die fachkundige Betreuung am Feldemissions-REM und die Durchführung einiger AFM-Untersuchungen im Institut für Nichtmetallische Werkstoffe in Clausthal-Zellerfeld danke ich Dr. Kirsten Techmer.

Bei Kathrin Brüscke bedanke ich mich für die Übernahme von einzelnen DOC-Messungen.

Neben den genannten Mitarbeitern möchte ich mich auch bei allen nicht genannten „Insassen“ des Geochemischen Instituts bedanken. Sie alle haben durch ein gutes Arbeitsklima zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Für moralische Unterstützung, kritische Diskussionen und die Bereitschaft, sich mit dem Manuskript auseinanderzusetzen, möchte ich mich ganz herzlich bei Peter Barnekow bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Ute Volland und Dr. Christian Reutel für die unkomplizierte Verwaltung und die immer gewährte Unterstützung in verwaltungstechnischen Fragen.

Ohne die Finanzierung des Sonderforschungsbereiches (SFB 468) „Wechselwirkungen an geologischen Grenzflächen“ durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft hätte diese Arbeit im Teilprojekt A4 nicht entstehen können. Auch hierfür und für die Möglichkeit, verschiedene Tagungen und Workshops besuchen zu können, möchte ich mich herzlich bedanken.

Lebenslauf

Name: Sabine Schlabach
geb. am: 17.03.1968 in Göttingen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1974 - 1984 Schulausbildung in Göttingen
Erweiterter Sekundarabschluß I: Juli 1984
1988 - 1991 Abendgymnasium in Göttingen
Allgemeine Hochschulreife Mai 1991

Berufsausbildung:

10/1984 - 06/1987 Ausbildung zur Biologielaborantin an der
Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt in Göttingen

Hochschulausbildung:

10/1991 - 11/1996 Studium der Mineralogie an der Georg-August-Universität
Göttingen mit den Schwerpunkten Geochemie, Petrologie
und Lagerstättenkunde
15.10.1993 Vordiplomprüfungen
Thema der Diplomarbeit:
Konzentrationsänderungen natürlicher und anthropogener
Inhaltsstoffe in Porenlösungen mit dem pH-Wert und der
Tiefe auf versauerten Waldstandorten (Harz, Solling)
Betreuer: Prof. Dr. Hartmut Heinrichs
01.11.1996 Diplomprüfungen

Berufstätigkeit:

07/1987 - 10/1991 Technische Angestellte an der Niedersächsischen
Forstlichen Versuchsanstalt in Göttingen - Abteilung
Waldschutz (Mykologisches Labor) einschließlich
Sachgebiet Luftbild
seit 03/1997 Wissenschaftliche Angestellte (Promotionsstelle) im Projekt
„Wechselwirkungen zwischen Lösungen und Festkörpern
in offenen Systemen und strömenden Medien“ im SFB 468
/ Geochemisches Institut der Georg-August-Universität
Göttingen bei Prof. Dr. Hartmut Heinrichs