

Mineralogische und geochemische Untersuchungen zur
Wechselwirkung zwischen Tonen und
neutralen, basischen und sauren Kontaktwässern

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Min. Wolfgang Klinke
aus Köln

Tag der mündlichen

Prüfung: 14. November 2007

Hauptreferent: Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss

Korreferenten: Prof. Dr. P. Keller

Prof. Dr. H.-J. Kröck

Karlsruhe 2007

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Verzeichnis der Abbildungen.....	IV
Verzeichnis der Tabellen	VIII
Vorwort	XI
1 Einleitung	1
2 Probenmaterial.....	4
2.1 Kaoline	4
2.2 Illite und Bentonit.....	6
2.3 Grundwässer	9
2.4 Probenansätze	10
2.5 Probenbezeichnungen	11
3 Analyseverfahren	12
3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	12
3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)	13
3.3 Simultane Thermische Analyse (STA)	13
3.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	15
3.5 Ionenchromatographie (IC)	16
3.6 Photometrie.....	17
3.7 Glühverlust (LOI)	17
3.8 Indizes der Fehlordnung von Tonmineralen	17
4 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	23
4.1 Kontaktwässer	23
4.2 Kaoline (Proben [01] - [07])	23
4.3 Illite (Proben [08], [09]) und Bentonit (Probe [10]).....	27
5 Ergebnisse.....	30
5.1 Kaoline (Proben [01] - [07])	30
5.1.1 Einfluß der neutralen Kontaktwässer	30
5.1.2 Einfluß der basischen Kontaktwässer.....	35
5.1.3 Einfluß der sauren Kontaktwässer	37
5.2 Ordnungsgrade der Kaolinite	42
5.2.1 Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-XRD-Interferenzen	42
5.2.2 Parameter der endothermen Dehydroxilationspeaks in der DTA	44
5.2.3 Parameter der exothermen Strukturumwandlung in der DTA	48
5.3 Illite (Proben [08], [09]) und Bentonit (Probe [10]).....	54
5.3.1 Einfluß der neutralen Kontaktwässer.....	54
5.3.2 Einfluß der basischen Kontaktwässer	56

5.3.3	Einfluß der sauren Kontaktwässer	59
6	Diskussion	63
7	Zusammenfassung	73
8	Literatur	75
9	Software	79
10	Anhang	80
10.1	XRD-Aufnahmen	80
10.1.01	Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)	80
10.1.02	Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)	81
10.1.03	Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)	82
10.1.04	Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)	83
10.1.05	Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)	84
10.1.06	Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien)	85
10.1.07	Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)	86
10.1.08	Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)	87
10.1.09	Probenserie [09] - Illit (New York, USA)	88
10.1.10	Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)	89
10.2	Chemische Analysen	90
10.2.01	Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)	90
10.2.02	Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)	92
10.2.03	Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)	94
10.2.04	Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)	96
10.2.05	Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)	98
10.2.06	Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien)	100
10.2.07	Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)	102
10.2.08	Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)	104
10.2.09	Probenserie [09] - Illit (New York, USA)	106
10.2.10	Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)	108
10.3	DTA-Aufnahmen	110
10.3.01	Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)	110
10.3.02	Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)	111
10.3.03	Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)	112
10.3.04	Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)	113
10.3.05	Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)	114
10.3.06	Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien)	115
10.3.07	Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)	116
10.3.08	Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)	117
10.3.09	Probenserie [09] - Illit (New York, USA)	118
10.3.10	Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)	119

10.4	SEM-Aufnahmen	120
10.4.01	Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)	121
10.4.02	Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)	122
10.4.03	Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)	123
10.4.04	Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)	124
10.4.05	Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)	125
10.4.06	Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien)	126
10.4.07	Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)	127
10.4.08	Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)	128
10.4.09	Probenserie [09] - Illit (New York, USA)	129
10.4.10	Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)	130
10.5	Mineralogische Zusammensetzung	131
10.5.01	Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)	131
10.5.02	Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)	131
10.5.03	Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)	132
10.5.04	Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)	132
10.5.05	Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)	133
10.5.06	Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien)	133
10.5.07	Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)	134
10.5.08	Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)	134
10.5.09	Probenserie [09] - Illit (New York, USA)	135
10.5.10	Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)	135

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2-1:	Kugelmodel der Kaolinitstruktur	4
Abb. 2-2:	SEM-Aufnahme - Pseudohexagonale Kaolinitblättchen	4
Abb. 2-3:	Kugelmodel der Illitstruktur	7
Abb. 2-4:	SEM-Aufnahme - Illitblättchen mit z.T. umgebogenen Kanten.....	7
Abb. 2-5:	Kugelmodel der Smektitstruktur	9
Abb. 2-6:	SEM-Aufnahme - Smektit.....	9
Abb. 3-1:	Unterschiedliche Methoden der Fehlordnungsgradbestimmung	18
Abb. 3-2:	dTG-Meßsignale von drei Kaolinen aus Georgia (USA), Galicien (Spanien) und der Oberpfalz (Deutschland)	20
Abb. 4-1:	Mineralgehalte der Ausgangstone der Serien [01]-[07]	24
Abb. 4-2:	SEM-Aufnahmen der unbehandelten Kaoline	25
Abb. 4-3:	Mineralgehalte der Ausgangstone (Illite [08], [09] und Bentonit [10])	28
Abb. 4-4:	SEM-Aufnahmen der unbehandelten Illite und des Bentonits	29
Abb. 5-1:	SEM-Aufnahmen der Kaoline nach 14 Tagen bei 80°C in den angesäuerten Wässern	40
Abb. 5-2:	Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-XRD-Interferenzen zur Bestimmung der Kübler-Indizes der Kaolinite [01] - [07]	43
Abb. 5-3:	Halbwertsbreiten (FWHM) der endothermen DTA-Dehydroxilationspeaks der Kaoline [01] - [07] zur Bestimmung der Fehlordnung nach Smykatz- Kloss	48
Abb. 5-4:	Amplitude/FWHM der exothermen Strukturumwandlung (DTA) für die Kaoline [01] - [07] zur Bestimmung der Fehlordnung.....	52
Abb. 5-5:	Zusammenhang zwischen der Veränderung des Kaolinit-Gehaltes der Kaoline [01] - [07] und dem Ordnungsgrad der Ausgangs-Kaoline nach dem Kontakt mit den sauren 80°C-Wässern (exothermer DTA-Effekt)	53
Abb. 5-6:	SEM-Aufnahme der Illite und des Bentonits nach 14 Tagen bei 80°C (angesäuerte Wässer).....	62
Abb. 6-1:	DTA/dTG-Kurven der Proben 01.--.-- und 01.W1.S.80 im Bereich 50- 400°C.....	65
Abb. 6-2:	Al ₂ O ₃ / SiO ₂ - Verhältnis der Kaolin-Proben [01] - [07] in Abhängigkeit von der Konditionierung	65
Abb. 6-3:	Al ₂ O ₃ / SiO ₂ - Verhältnis der Illit-Proben [08] - [09] und der Bentonit- Probe [10] in Abhängigkeit von der Konditionierung.....	66
Abb. 6-4:	Si-Gehalte im Filtrat der sauren 20°C- und 80°C-Proben des Wassers W1	67
Abb. 6-5:	Dehydroxilationspeak (DTA und dTG) der Probe 03.--.--.....	69
Abb. 6-6:	Peakflächen des Dehydroxilationspeaks der Proben [01] und [03]	70
Abb. 6-7:	SEM-Aufnahme des Bentonits [10].....	71
Abb. 6-8:	Teilweise Umwandlung der Bentonitprobe [10] in Kaolinit in den sauren 20°C bzw. 50°C Proben	72
Abb. 10-1:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W1	80
Abb. 10-2:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W2	80
Abb. 10-3:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W1	81
Abb. 10-4:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W2	81
Abb. 10-5:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W1	82

Abb. 10-6:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W2	82
Abb. 10-7:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1	83
Abb. 10-8:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2	83
Abb. 10-9:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1	84
Abb. 10-10:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2	84
Abb. 10-11:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Großbritannien) mit Wasser W1	85
Abb. 10-12:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Großbritannien) mit Wasser W2	85
Abb. 10-13:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W1	86
Abb. 10-14:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W2	86
Abb. 10-15:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W1	87
Abb. 10-16:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [08]] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W2	87
Abb. 10-17:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W1	88
Abb. 10-18:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [09]] (Illit - New York, USA) mit Wasser W2	88
Abb. 10-19:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W1	89
Abb. 10-20:	XRD-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W2	89
Abb. 10-21:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W1	91
Abb. 10-22:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W2	91
Abb. 10-23:	Chemische Veränderungen im Filtrat Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W1	93
Abb. 10-24:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W2	93
Abb. 10-25:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W1	95
Abb. 10-26:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W2	95
Abb. 10-27:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1	97
Abb. 10-28:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2	97
Abb. 10-29:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1	99
Abb. 10-30:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2	99
Abb. 10-31:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Großbritannien) mit Wasser W1	101
Abb. 10-32:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Großbritannien) mit Wasser W2	101
Abb. 10-33:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W1	103

Abb. 10-34:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W2	103
Abb. 10-35:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abauj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W1	105
Abb. 10-36:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abauj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W2	105
Abb. 10-37:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W1	107
Abb. 10-38:	Chemische Veränderungen im Filtrat - - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W2	107
Abb. 10-39:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W1	109
Abb. 10-40:	Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [01] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W2	109
Abb. 10-41:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W1	110
Abb. 10-42:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W2	110
Abb. 10-43:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W1	111
Abb. 10-44:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W2	111
Abb. 10-45:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W1	112
Abb. 10-46:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W2	112
Abb. 10-47:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1	113
Abb. 10-48:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2	113
Abb. 10-49:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1	114
Abb. 10-50:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2	114
Abb. 10-51:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien) mit Wasser W1	115
Abb. 10-52:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien) mit Wasser W2	115
Abb. 10-53:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W1	116
Abb. 10-54:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W2	116
Abb. 10-55:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abauj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W1	117
Abb. 10-56:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abauj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W2	117
Abb. 10-57:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W1	118
Abb. 10-58:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W2	118
Abb. 10-59:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W1	119
Abb. 10-60:	DTA-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W2	119
Abb. 10-61:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [01].	121
Abb. 10-62:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [02].	122

Abb. 10-63:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [03].	123
Abb. 10-64:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [04].	124
Abb. 10-65:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [05].	125
Abb. 10-66:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [06].	126
Abb. 10-67:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [07].	127
Abb. 10-68:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [08].	128
Abb. 10-69:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [09].	129
Abb. 10-70:	SEM-Aufnahmen der Probenserie [10].	130
Abb. 10-71:	Mineralbestand der Probenserie [01] (in MA-%)	131
Abb. 10-72:	Mineralbestand der Probenserie [02] (in MA-%)	131
Abb. 10-73:	Mineralbestand der Probenserie [03] (in MA-%)	132
Abb. 10-74:	Mineralbestand der Probenserie [04] (in MA-%)	132
Abb. 10-75:	Mineralbestand der Probenserie [05] (in MA-%)	133
Abb. 10-76:	Mineralbestand der Probenserie [06] (in MA-%)	133
Abb. 10-77:	Mineralbestand der Probenserie [07] (in MA-%)	134
Abb. 10-78:	Mineralbestand der Probenserie [08] (in MA-%)	134
Abb. 10-79:	Mineralbestand der Probenserie [09] (in MA-%)	135
Abb. 10-80:	Mineralbestand der Probenserie [10] (in MA-%)	135

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 2-1:	Herkunft der Kaoline	6
Tab. 2-2:	Herkunft der Illite und des Bentonits.....	9
Tab. 2-3:	Ansätze und pH-Werte der Wässer	10
Tab. 3-1:	d(060)-Werte und zugehörige 2 Θ -Winkel für Tonminerale	12
Tab. 3-2:	Polynominalkoeffizienten für Thermoelement Typ S - mV \leftrightarrow °C.....	15
Tab. 4-1:	Chemische Zusammensetzung der Kontaktwässer	23
Tab. 4-2:	Chemische Zusammensetzung der Kaoline [01]-[07].....	23
Tab. 4-3:	Kaolinit-Gehalte der Ausgangstone der Serien [01]-[07]	24
Tab. 4-4:	Kristallgrößen und Ausbildung der Kaolinite [01]-[07].....	26
Tab. 4-5:	Fehlordnungsgrade der Kaolinite und Reihenfolge der Ordnung nach Kübler und der Messung des exothermen DTA-Effekts	26
Tab. 4-6:	Chemische Zusammensetzung der Illite [08], [09] und des Bentonits [10]	28
Tab. 4-7:	Illit- und Glimmer-Gehalte der Ausgangstone der Serien [08] und [09]; Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte des Ausgangstons der Serie [10]	28
Tab. 5-1:	Einwaagen und Massenänderungen (Δm) der Kaoline bei den neutralen Kontaktversuchen	31
Tab. 5-2:	Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den unbehandelten Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	32
Tab. 5-3:	Si-, Al- und Fe-Gehalte im neutralen Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2	33
Tab. 5-4:	Kaolin-Gehalte nach der Kontaktierung mit den unbehandelten Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	33
Tab. 5-5:	Einwaagen und Massenänderungen (Δm) der Kaoline bei den basischen Kontaktversuchen	34
Tab. 5-6:	Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage.....	35
Tab. 5-7:	Si-, Al- und Fe-Gehalte im basischen Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2	36
Tab. 5-8:	Kaolin-Gehalte nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	37
Tab. 5-9:	Einwaagen und Massenänderungen (Δm) der Kaoline bei den sauren Kontaktversuchen	38
Tab. 5-10:	Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	39
Tab. 5-11:	Si-, Al- und Fe-Gehalte im sauren Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2	41
Tab. 5-12:	Kaolin-Gehalte nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	42
Tab. 5-13:	Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-Interferenzen (XRD in °-2 Θ)	43
Tab. 5-14:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [01].....	44
Tab. 5-15:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [02].....	45
Tab. 5-16:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [03].....	45
Tab. 5-17:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [04].....	46
Tab. 5-18:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [05].....	46

Tab. 5-19:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [06]	47
Tab. 5-20:	Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [07]	47
Tab. 5-21:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [01]	49
Tab. 5-22:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [02]	49
Tab. 5-23:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [03]	50
Tab. 5-24:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [04]	50
Tab. 5-25:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [05]	51
Tab. 5-26:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [06]	51
Tab. 5-27:	Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [07]	52
Tab. 5-28:	Einwaagen und Massenänderungen (Δm) der Illite und des Bentonits bei den neutralen Kontaktversuchen	54
Tab. 5-29:	Chemische Zusammensetzung der Illite und des Bentonits nach der Kontaktierung mit den neutralen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	55
Tab. 5-30:	Si-, Al- und Fe-Gehalte im neutralen Filtrat der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] sowie Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2	55
Tab. 5-31:	Illit- und Glimmer- bzw. Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den neutralen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	56
Tab. 5-32:	Einwaagen und Massenänderungen (Δm) der Illite und des Bentonits bei den basischen Kontaktversuchen	57
Tab. 5-33:	Chemische Zusammensetzung der Illite und des Bentonits nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	57
Tab. 5-34:	Si-, Al- und Fe-Gehalte im basischen Filtrat der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] sowie Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2	58
Tab. 5-35:	Illit- und Glimmer- bzw. Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	58
Tab. 5-36:	Einwaagen und Massenänderungen (Δm) der Illite und des Bentonits bei den sauren Kontaktversuchen	59
Tab. 5-37:	Chemische Zusammensetzung der Illite und des Bentonits nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	60
Tab. 5-38:	Si-, Al- und Fe-Gehalte im sauren Filtrat der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] sowie Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2	60
Tab. 5-39:	Illit- und Glimmer- bzw. Montmorillonit und Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage	61
Tab. 6-1:	Si- und Al-Gehalte in den sauren Filtraten des Wassers W1	66
Tab. 10-1:	Feststoffanalysen der Probenserie [01] (in MA-%)	90
Tab. 10-2:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [01] (in mg/l)	90
Tab. 10-3:	Feststoffanalysen der Probenserie [02] (in MA-%)	92

Tab. 10-4:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [02] (in mg/l)	92
Tab. 10-5:	Feststoffanalysen der Probenserie [03] (in MA-%)	94
Tab. 10-6:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [03] (in mg/l)	94
Tab. 10-7:	Feststoffanalysen der Probenserie [04] (in MA-%)	96
Tab. 10-8:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [04] (in mg/l)	96
Tab. 10-9:	Feststoffanalysen der Probenserie [05] (in MA-%)	98
Tab. 10-10:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [05] (in mg/l)	98
Tab. 10-11:	Feststoffanalysen der Probenserie [06] (in MA-%)	100
Tab. 10-12:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [06] (in mg/l)	100
Tab. 10-13:	Feststoffanalysen der Probenserie [07] (in MA-%)	102
Tab. 10-14:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [07] (in mg/l)	102
Tab. 10-15:	Feststoffanalysen der Probenserie [08] (in MA-%)	104
Tab. 10-16:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [08] (in mg/l)	104
Tab. 10-17:	Feststoffanalysen der Probenserie [09] (in MA-%)	106
Tab. 10-18:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [09] (in mg/l)	106
Tab. 10-19:	Feststoffanalysen der Probenserie [10] (in MA-%)	108
Tab. 10-20:	Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [10] (in mg/l)	108

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Projektes „Chemische Wechselwirkungen zwischen Tonen und Porenwässern, unter besonderer Berücksichtigung der kristallchemischen Typen und der strukturellen Fehlordnung von Tonmineralen“ (Sm 17/21) auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. P. Keller (Institut für Mineralogie der Universität Stuttgart). Für das stetige Interesse beider am Fortgang dieser Arbeit und für ihre jederzeitige Diskussionsbereitschaft sei ihnen an dieser Stelle gedankt.

Bedanken möchte ich mich bei Frau T. Krebs und Herrn V. Zibat vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe für die Unterstützung bei der sehr zeitaufwendigen Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und für ihre ständige Bereitschaft zur Diskussion über die Problematik und Verbesserungsmöglichkeiten der Aufnahmetechnik.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des Mineralogischen Instituts gilt ein besonderer Dank für die Anfertigung diverser Hilfskonstruktionen zur Durchführung des Projektes, insbesondere für die zweimalige Generalüberholung der Vakuumpumpe, sowie für die Anfertigung der Umbauteile der DTA-Anlage zum wechselweisen Betrieb mit zwei Öfen.

Bei Herrn Dr. E. Karotke bedanke ich mich für das ständige Interesse an den Ergebnissen der Arbeit und die Unterstützung bei allen Gerätefragen, Gerätemodernisierungen und Meßsoftware-Updates.

Herrn Dipl.-Ing. P. Zrinjscak danke ich für die Hilfe in allen Fragen, die chemische Untersuchungsmethoden betrafen, und für die Unterstützung bei der Herstellung der Schmelztabletten für die RFA-Untersuchungen.

Den Mitarbeitern der Firma Dorfner Anzaplan GmbH in Hirschau, insbesondere Herrn Prof. Dr. H.-J. Kröck, der jederzeit als kompetenter Diskussionspartner zur Verfügung stand, danke ich für die Möglichkeit der Durchführung von chemischen Analysen (RFA) und für die Bereitstellung von Probenmaterial.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bin ich für die Finanzierung (DFG Sm 17/21) dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Alle von mir nicht namentlich Aufgeführten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, mögen sich hiermit angesprochen fühlen und meinen Dank entgegennehmen.

AMAZON 88 ist ein eingetragenes Warenzeichen der CADAM S.A., Almeirim, Para, Brasilien.

CALCIGEL ist ein eingetragenes Warenzeichen der Süd-Chemie AG, München.

1 Einleitung

Untersuchungen über Wechselwirkungen zwischen Gesteinen, bzw. den sie aufbauenden Mineralen, und Wässern gehören seit Jahrzehnten zu den Forschungsgebieten der Geowissenschaften und sind in zahlreichen Büchern und Symposiumsbänden dokumentiert (z.B. STUMM 1990, STUMM 1992, KHARAKA & CHUDAEV 1995, WHITE & BRANTLEY 1995, SIGG & STUMM 1996, KHARAKA 2003). Bei diesen Untersuchungen handelt es sich fast ausschließlich um Wechselwirkungen zwischen magmatischen oder metamorphen Gesteinen und hydrothermalen Wässern (z.B. STOBER & BUCHER 2002, WANTY & SEAL 2004). Wurden sedimentäre bzw. Verwitterungs-Prozesse behandelt, sind ebenfalls meist grobkörnige, gut kristallisierte und geordnete Minerale (wie z.B. Feldspäte, Pyroxene, Amphibole, Granate, Carbonate, Sulfide etc.) untersucht worden (LERMAN 1979, MORSE & MACKENZIE 1990, BLUM & STILLINGS 1995, BRANTLEY & CHEN 1995, KHARAKA & HANOR 2003).

Die häufig stark fehlgeordneten Bodenminerale und die feinkörnigen Tonminerale wurden in ihrem Löslichkeitsverhalten sehr viel seltener untersucht. Das lag zum einen an präparativen Schwierigkeiten und zum anderen daran, daß die Boden-Systeme komplexer sind und eine Vielzahl beeinflussender Parameter aufweisen. Hierbei sind neben der Feinstkörnigkeit der Tonminerale und der dadurch bedingten großen Oberfläche vor allem strukturelle Fehlorderungen der Schichtsilikate, ihre große Tendenz zur Wasseraufnahme und daraus resultierende Volumenveränderungen, sowie ihr teilweise großes Adsorptionsvermögen, besonders für Kationen, beachtenswert. Ferner kommt es bei normalen Oberflächenbedingungen in den Böden-Wasser-Wechselwirkungen fast nie zu Gleichgewichtsprozessen, so daß thermodynamische Berechnungen nicht möglich sind (VAN OLPHEN 1977, VELDE 1995).

Die Stabilität von Tonmineralen läßt sich näherungsweise berechnen und in Diagrammen darstellen. So sind die häufigen Zweischicht-Silikate der Kaolinitgruppe im sauren Milieu, die Dreischicht-Aluminiumsilikate im alkalischen Milieu stabil. Das ist Standardwissen der (Boden-) Mineralogie (CORRENS 1949, VELDE 1995). Dieses Wissen beruht auf zahlreichen Lösungsversuchen an Feldspäten und anderen Silikaten, sowie pedologisch-sedimentpe-

trographischen Untersuchungen. Kaolinite sind die Tonminerale der humus-sauren humiden Tropenböden.

So haben ZOTOV ET AL. (1998) in Lösungsversuchen an Kaoliniten und Dickiten gefunden, daß Kaolinite hydrothermal metastabil sind (relativ zu Dickit und bei Temperaturen bis etwa 350°C); diese Umwandlung ist kinetisch kontrolliert und nicht thermodynamisch. CARROLL & WALTHER (1990) haben das Auflösungsverhalten von Al-Silikaten kinetisch studiert sowie die dabei auftretenden Neubildungen (Imogilit) und Aktivierungsenergien bestimmt. SCHOTT & OELKERS (1995) fanden als Auflösungs-kontrollierenden Faktor von Kaoliniten und Alkalifeldspäten (neben pH, Al- und Si-Konzentration) die chemische Affinität während der Hydrolyse, d.h. das variable Al/Si-Verhältnis, und zwar „*far away from equilibrium conditions*“ (SCHOTT & OELKERS 1995).

Diese und andere Arbeiten lassen noch viele Unstimmigkeiten und sogar z.T. gegensätzliche Ergebnisse erkennen.

Diese Vorkenntnisse lassen folgern, daß einfache oder komplizierter aufgebaute Al-Schichtsilikate im Kontakt mit wässrigen Lösungen sich dem durch den pH-Wert gegebenen Milieu anpassen werden, d.h. daß Kaolinite in alkalischen Lösungen, Smektite in sauren Lösungen aufgelöst werden.

In Voruntersuchungen zu diesem Vorhaben, das als eines der Pilot-Projekte für den vor einigen Jahren geplanten Tonmineralogie-Schwerpunkt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schetelig, Gudehus) vorgesehen war, ergaben sich Hinweise darauf, daß derartige vereinfachte Folgerungen zu einfach und lehrbuchhaft sind. Die Kinetik der Auflösungsprozesse wird stark durch die chemischen und kristallphysikalischen Parameter, wie z.B. die Zusammensetzung der Kontaktlösungen und die Fehlordnung der Tonminerale, beeinflußt. Dieses Verhalten sollte (hier) mit diesem, von der DFG über drei Jahre geförderten Vorhaben (Sm 17/21), an möglichst gut charakterisierbaren Schichtsilikaten detailliert untersucht werden.

Dabei galt es vor allem, Antworten auf Fragen zu den Auflösungsbedingungen von Alumosilikaten, den Änderungen im Chemismus der Kontaktlösungen, den Einflüssen kristallphysikalischer Parameter wie Korngröße und struktureller Fehlordnung, zu erhalten. Ist hierbei die Zusammensetzung

der verwandten Wässer von Bedeutung? Wann und wie schnell kommt es zu Ausfällungen und welche Minerale entstehen dabei? Ergeben sich meßmethodisch besonders geeignete Verfahren zur Charakterisierung von Schichtsilikaten?

Die für die Untersuchungen ausgewählten Tone waren sieben Kaoline aus verschiedenen Lagerstätten in Europa und Nord- bzw. Südamerika, zwei illithaltige Proben und ein Bentonit. Als Kontaktwässer wurden zwei Grundwässer aus der Umgebung von Karlsruhe gewählt. Das erste Wasser aus einer Quelle im Oberen Buntsandstein, das andere aus einer Quelle im Unteren Muschelkalk.

Zur Einstellung des chemischen Milieus wurde zur Senkung des pH-Wertes Salzsäure (HCl) und zur Erhöhung des pH-Wertes Ammoniak (NH₃) eingesetzt. Diese Chemikalien wurden gewählt, um den Proben keine Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen zuzuführen, und um die Bildung komplexer chemischer Verbindungen zu verhindern.

Mit den zwei Wässern und der Salzsäure bzw. dem Ammoniak wurden neutrale, saure und basische Lösungen hergestellt, die mit den zehn Tönen bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen (20°C, 50°C und 80°C) für 14 Tage in Kontakt gebracht wurden. So wurden insgesamt 180 Proben hergestellt (10 Tone * 2 Wässer * 3 pH-Werte * 3 Temperaturen = 180 Proben), die anschließend zusammen mit den zehn Original-Tonproben und den zwei Ursprungswässern untersucht wurden. Alle Feststoffe wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenfluoreszenz (XRF), Simultanen Thermischen Analyse (STA) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. Die wässrigen Kontaktlösungen und die Ursprungswässer wurden chemisch mit der Ionenchromatographie (IC) und dem Photometer analysiert.

2 Probenmaterial

2.1 Kaoline

Kaoline sind Gesteine, deren Hauptbestandteil Minerale der Kaolin-Gruppe (Kaolinit, Dickit, Nakrit und Halloysit) sind. Diese Gesteine sind das Ergebnis der Verwitterung in warmfeuchten Regionen oder der hydrothermalen Veränderung von Alumosilikaten, insbesondere von Feldspäten. Bei den Kaolinlagerstätten werden primäre und sekundäre Lagerstätten unterschieden. Primäre Lagerstätten sind die Folge einer in-situ Verwitterung. Sie weisen meist höhere Begleitmineralegehalte auf. Sekundäre Lagerstätten entstehen durch den Transport und die anschließende Sedimentation der bereits gebildeten Kaolinminerale. Diese Lagerstätten zeichnen sich durch hohe Kaolingehalte mit guter Korngrößenklassierung aus.

Die Schichtstruktur der Kaolinite ist aus einer Tetraederschicht mit Si^{4+} in den Tetraederpositionen und einer Oktaederschicht mit Al^{3+} in den Oktaederpositionen aufgebaut (Abb. 2-1). Die dreifach positive Ladung des Aluminiums führt dazu, daß nur jeweils zwei von drei Oktaederpositionen mit Al besetzt sind. Da Kaolinite nur eine sehr geringe chemische Varianz aufwei-

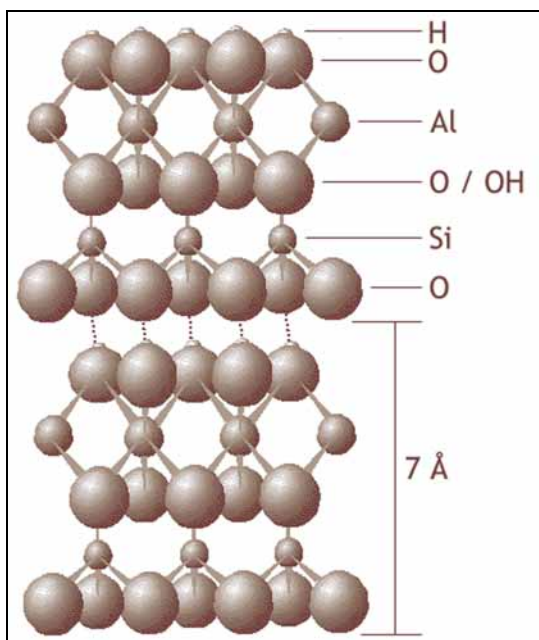


Abb. 2-1: Kugelmodell der Kaolinitstruktur (nach LAGALY & KÖSTER 1993).

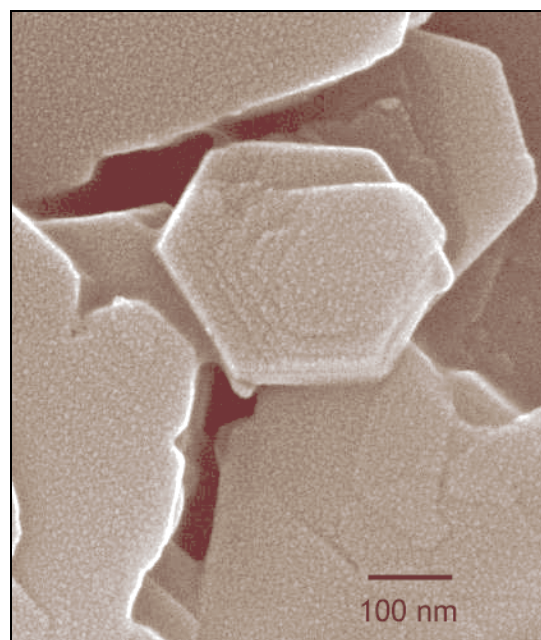


Abb. 2-2: SEM-Aufnahme – Pseudohexagonale Kaolinitblättchen.

sen und die Schichtpakete durch relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, sind sie in Wasser bzw. einer Wasserdampf-atmosphäre nicht quellfähig, d.h. es kann kein Zwischenschichtwasser in die Struktur eingebaut werden. Kaolinite werden als nicht quellfähige 1:1 Tonminerale angesprochen. Ihre chemische Formel ist $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ mit 46,5 MA-% SiO_2 , 39,5 MA-% Al_2O_3 und 14,0 MA-% H_2O (MA-% = Massenanteil in Prozent). Halloysit hat einen höheren Wasser-Anteil, da in die Struktur eine Zwischenschicht aus Wasser eingebaut ist, die ein Aufrollen der Schichten bedingt und schon ab Raumtemperatur zu entweichen beginnt. Bei ca. 120°C ist dieses Wasser komplett verdampft.

Die Abbildung 2-2 zeigt Kaolinit-Blättchen mit fast hexagonalem Umriss. Kaolinit hat allerdings meist nur trikline Symmetrie (Raumgruppe: P1) mit α zwischen 90° und 92°, β um 105° und $\gamma = 90^\circ$. Die Gitterkonstanten betragen $a \approx 5,14 \text{ \AA}$, $b \approx 8,9 \text{ \AA}$ und $c \approx 7,4 \text{ \AA}$. Dickit weist monokline Symmetrie (Raumgruppe: Cc) auf mit β um 96,8° und den Gitterkonstanten $a \approx 5,15 \text{ \AA}$, $b \approx 8,95 \text{ \AA}$ und $c \approx 14,4 \text{ \AA}$. Wie BISH (1993) zeigt, ergeben sich die strukturellen Unterschiede zwischen Kaolinit und Dickit durch die Positionen der H-Atome der OH-Gruppen. Dies führt dazu, daß der Dickit eine besser geordnete Struktur als der Kaolinit aufweist, was sich auch an der um etwa 100°C höheren Dehydroxilationstemperatur des Dickits (668-673°C - BISH & DUFFY 1990, SMYKATZ-KLOSS ET AL. 2003) widerspiegelt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzten kaolinitischen Tone stammen aus Gordon in Georgia (USA), dem Rio Jari-Gebiet in Amapá (Brasilien), aus Hirschau und Ponholz in der Oberpfalz (Deutschland), aus Burela de Cabo in Galicien (Spanien) und aus Devon (Groß-Britannien). Die Handelsbezeichnungen, die Hersteller (bzw. Lieferanten) und die Lokalitäten der Lagerstätten sind in der Tabelle 2-1 aufgeführt.

Der Kaolin aus Georgia ist das Ergebnis der Verwitterung der kristallinen Gesteine des Piedmont-Plateaus während der Kreidezeit bis zum Tertiär (KOGEL ET AL. 2000). Die Genese und das Alter des brasilianischen Kaolins ist umstritten, einige Autoren wie z.B. PANDOLFO (1979) oder COURA ET AL. (1986) sehen einen sedimentären Ursprung, d.h. die Tone liegen auf sekundärer Lagerstätte, während z.B. DUARTE & KOTSCHOUBEY (1994) und DUARTE

(1995) die Tone als in situ gebildet, d.h. auf primärer Lagerstätte, ansehen. Das Alter der Lagerstätten wird bei PANDOLFO (1979) und COURA ET AL. (1986) mit Pliozän angegeben, während DUARTE & KOTSCHOUBEY (1994) die Tone eher ins Quartär datieren. Die Muttergesteine des Hirschauer Kaolins sind Arkosen des Mittleren Buntsandsteins (STEINLEIN 1953, KÖSTER 1974), die der spanischen Kaoline hydrothermal veränderte prähercynische Granite (NEWMAN 1994). Der Kaolin aus Hirschau und die spanischen Kaoline liegen auf primärer Lagerstätte. Der Ball-Clay besteht aus tertiären, sedimentären Tonablagerungen des Bovey-Becken etwa 40 km nordöstlich von Plymouth im südlichen Devon (EDWARDS 1976). Der Ponholzer-Ton stammt aus einer Lagerstätte von jungtertiären Tonen des Urnaabtals im Bereich Wackersdorf (GREGOR 1996). Der britische Ball-Clay und der Ponholzer Ton liegen auf sekundärer Lagerstätte.

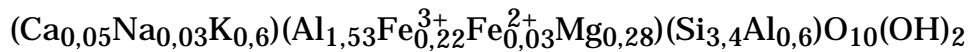
Tabelle 2-1: Herkunft der Kaoline
(Nr. = in dieser Arbeit verwandte Probennummerierung)

Nr.	Bezeichnung	Hersteller (bzw. Lieferant)	Lokalität der Lagerstätte
01	HT	Gebr. Dorfner GmbH, Hirschau	Gordon, Georgia (USA)
02	AMAZON 88	- " -	Rio Jari-Gebiet, Amapá (Brasilien)
03	H1	- " -	Hirschau-Schnaittenbach (Deutschland)
04	C-201	ECESA (Explotaciones Cerámicas Españolas S.A., Madrid, Spanien)	Burela de Cabo, Galicien (Spanien)
05	C-301	- " -	- " -
06	Ball-Clay LM	WBB (Watts Blake Bearne & Co.), Devon (Groß-Britannien)	Devon (Groß-Britannien)
07	Ponholzer-Ton	Oberpfälzische Schamotte- und Tonwerke, Ponholz	Ponholz (Deutschland)

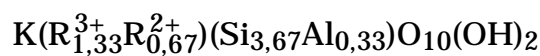
2.2 Illite und Bentonit

Illit bezeichnet eine Gruppe von nicht quellfähigen, dioktaedrischen, glimmerartigen Mineralen. Die Illit-Struktur ist der Muskowit-Struktur sehr ähnlich. Sie besteht aus zwei Si-Tetraederschichten, deren Spitzen nach innen zu einer Oktaederschicht zeigen, der Basisabstand der Schichten in (001)-Richtung beträgt 10 Å. Der Unterschied zum Muskowit besteht in einem etwas höheren Gehalt an Si, Mg, Fe sowie Wasser und einem etwas niedrigeren Gehalt an tetraedrischem Aluminium und Zwischenschicht-Kalium (BAILEY

1980a). Illite entstehen bei der Verwitterung von Silikaten, hauptsächlich Feldspat und Glimmern, und der Veränderung von anderen Tonmineralen (DEER ET AL. 1962). Die Bildung von Illiten findet bevorzugt in einer alkalischen Umgebung mit höheren Konzentrationen von Al und K statt. WEAVER & POLLARD (1973) bestimmten aus der Berechnung von 24 analysierten Illiten folgende durchschnittliche Strukturformel:



Bei der Verwitterung von Biotit bildet sich der grüne eisenreiche Glaukonit. BAILEY (1980b) gibt folgende allgemeine Zusammensetzung an:



Für die Gehalte an Eisen muß gelten, daß der Gehalt an Fe^{3+} größer als der Al-Gehalt und der Fe^{2+} -Gehalt kleiner als der Mg-Gehalt ist. Bei einer typischen Glaukonitzusammensetzung beträgt der Fe_2O_3 -Anteil ~ 24 MA-% und der FeO-Anteil ~ 3,5 MA-%.

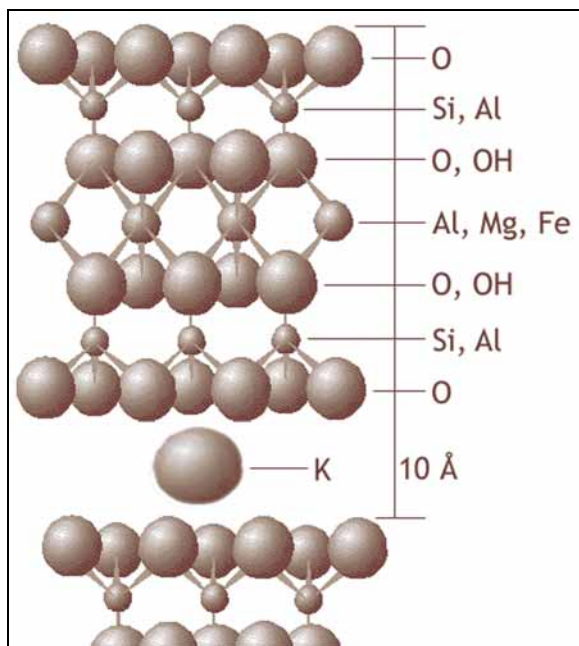


Abb. 2-3: Kugelmodell der Illitstruktur (nach LAGALY & KÖSTER 1993).

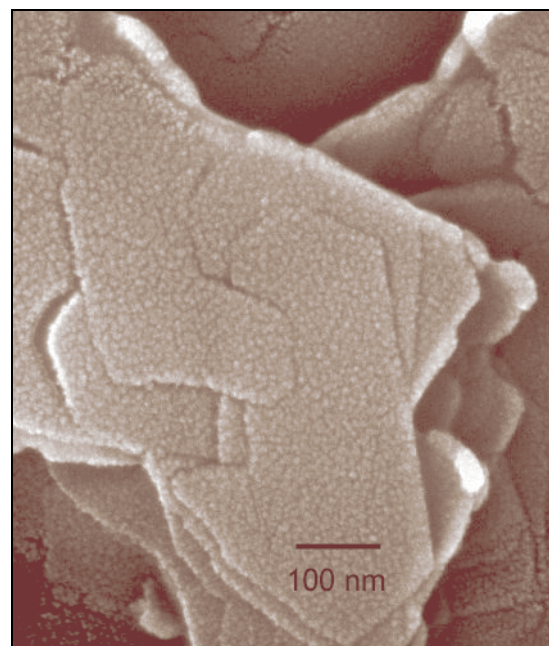


Abb. 2-4: SEM-Aufnahme – Illitblättchen mit z.T. umgebogenen Kanten.

Die illitischen Tone stammen aus Füzérradvány im Zemplén-Gebirge (Komitat Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn) und aus Rochester, NY (USA). Der weiße ungarische Illit wurde von MAEGDEFRAU & HOFMANN (1937) als ‚Glimmer von Sárospatak‘ beschrieben und von SEDLETZKY (1940) als ei-

genes Mineral mit dem Namen ‚Sárospatakit‘ bezeichnet, MAEGDEFRAU (1941) und HOFMANN ET AL. (1943) verwandten ‚Sárospatit‘ als Mineralnamen. Bei dem grau-grünen amerikanischen Illit handelt es sich um den silurischen (Wenlock) Rochester-Schieferton (BRETT 1983), dieser wird von der Firma Ward’s Natural Science Establishment Inc. (Rochester, NY, USA) für mineralogische Sammlungen verkauft (Best.-Nr. 46E0315).

Der Begriff Bentonit ist in seiner Verwendung nicht eindeutig. Zum einen wird er als Synonym für Montmorillonit, zum anderen als Bezeichnung für Tonrohstoffe, deren Hauptminerale (> 50 %) Smektite sind verwandt. Die Gruppe der Smektite umfaßt quellfähige dioktaedrische (u.a. Montmorillonit, Beidellit, Nontronit) und quellfähige trioktaedrische (u.a. Hectorit, Saponit, Saukonit) Tonminerale. Der strukturelle Aufbau ist dem der Illite sehr ähnlich, der Unterschied ist in der Belegung der Zwischenschichten zu finden, so weisen die Smektite in den Zwischenschichten eine Vielzahl der unterschiedlichsten austauschbaren Kationen, sowie verschiedenste Mengenanteile Wasser auf. Die nur schwachen Bindungen zwischen den Schichten führen zu einer ausgezeichneten Spaltbarkeit entlang der Schichtflächen und der Möglichkeit des Einbaus von Wasser oder anderen Molekülen, was zu einer Ausdehnung (Quellen) der Schichtstapel in c-Richtung führt. Der ungequollene Basisabstand in (001)-Richtung beträgt ~ 14 Å und vergrößert sich durch Quellen auf ~ 18 Å.

Nach MOORE & REYNOLDS (1989) ergeben sich folgende idealisierte Formeln für die Smektit-Minerale (+ n · H₂O):

Montmorillonit	$R_{0,33}^+(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
Beidellit	$R_{0,33}^+Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Nontronit	$R_{0,33}^+Fe_2^{3+}(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Hectorit	$R_{0,33}^+(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
Saponit	$R_{0,33}^+(Mg_{2,67}R_{0,33}^{3+})(Si_{3,34}Al_{0,66})O_{10}(OH)_2$

Der in dieser Arbeit eingesetzte Bentonit (Calcigel) wird im Bereich des tertiären Hügellandes nördlich der Alpen bei Moosburg a.d. Isar abgebaut und besteht aus den Sedimenten der Oberen Süßwassermolasse (WEINIG ET AL. 1984).

Tabelle 2-2: Herkunft der Illite und des Bentonits
(Nr. = in dieser Arbeit verwandte Probennummerierung)

Nr.	Bezeichnung	Hersteller (bzw. Lieferant)	Lokalität der Lagerstätte
08	Illit 'A'	Mineralkontor GmbH, München	Füzérradvány, Borsod-Abaúj-Zemplén (Ungarn)
09	Illit 46E0315	Ward's, Rochester, NY	Rochester, New York (USA)
10	Calcigel	Süd-Chemie AG, München	Moosburg (Deutschland)

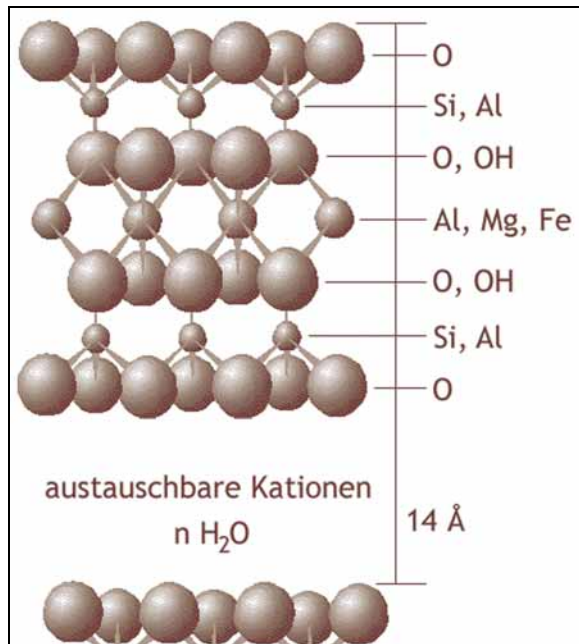


Abb. 2-5: Kugelmodell der Smektitstruktur (nach LAGALY & KÖSTER 1993).

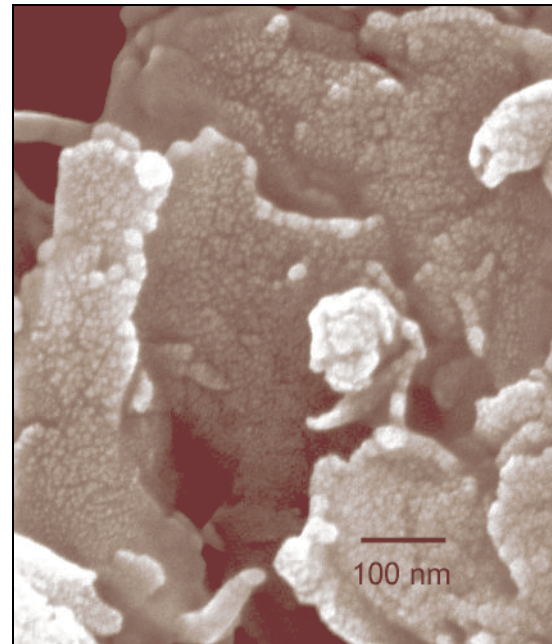


Abb. 2-6: SEM-Aufnahme - Smektit.

Die Handelsbezeichnungen, die Hersteller (bzw. Lieferanten) und die Lokalitäten der Lagerstätten sind in der Tabelle 2-2 aufgeführt.

2.3 Grundwässer

Ein Grundwasser stammt aus der Schüttung des Lindenbrunnens in Ettlingen-Schluttenbach (Deutschland). Die Quelle liegt im Bereich der Grenze zwischen Mittlerem und Oberem Buntsandstein, am Nordrand des Schwarzwaldes. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird es mit der Bezeichnung **W1** versehen.

Das zweite Grundwasser stammt aus einem Gartenbrunnen in Pfinztal-Söllingen (Deutschland). Diese Quelle liegt im Bereich des Muschelkalkes

in unmittelbarer Nähe der Pfinz im Pfinztal. Bei den Probenbezeichnungen wird es als **W2** angesprochen.

2.4 Probenansätze

Für die Herstellung des Probenmaterials werden verschiedene Ansätze verwandt. Zum einen werden die Wässer so eingesetzt, wie sie in der Natur vorkommen, zum anderen mit Salzsäure auf einen niedrigen pH-Wert und mit Ammoniak auf einen hohen pH-Wert eingestellt (Tabelle 2-4). Von den Tonmineralen werden dann jeweils **50,0 g ± 0,1 g** Material in **500 ml** dieser neutralen, sauren und basischen Lösungen gegeben. Dabei wird jeder Ansatz dreimal hergestellt, der erste bei Raumtemperatur (**20°C**) in Polyethylenflaschen, der zweite bei **50°C** in Polyethylenflaschen und der dritte bei **80°C** in Duran-Glasflaschen. Die Ansätze werden für **zwei Wochen** bei regelmäßiger Bewegung kontaktiert. Die 50°C- und 80°C-Ansätze sind während der 14-tägigen Kontaktzeit in einem temperaturgeregelten Trockenschrank unter-

Tabelle 2-3: Ansätze und pH-Werte der Wässer

Lösung (fett = Bezeichnung in dieser Arbeit)	Zusammensetzung	theoretischer pH-Wert (in dest. Wasser)	gemessener pH-Wert (in den beiden Grundwässern)
Neutral	Keine Mischung	---	W1: 7,15 W2: 7,85
Sauer	5 ml HCl (32%) + 495 ml H ₂ O	1,04	W1: 1,21 W2: 1,19
Basisch	50 ml NH ₃ (25%) + 450 ml H ₂ O	11,75	W1: 11,58 W2: 11,44

W1 - Grundwasser aus Ettlingen-Schluttenbach

W2 - Grundwasser aus Pfinztal-Söllingen

gebracht. Das Probenmaterial wird nach Ende der Kontaktzeit in Büchnertrichtern mit Hilfe einer Vakuumpumpe unter Einsatz von Filterpapier der Marke Whatman Typ 42 (Cat No 1442 110 für feinkristalline Substanzen) abfiltriert. Durch Einsatz der Vakuumpumpe kann die für das Filtern notwendige Zeit so kurz wie möglich gehalten werden. So werden alle 10 Proben eines Ansatzes innerhalb eines Tages gefiltert. Die 180 Filtrat-Proben werden in lichtundurchlässigen Polyethylenflaschen für die weiteren Untersuchungen aufbewahrt. Die 180 Filtrerrückstände werden, nachdem sie jeweils zweimal

mit destilliertem Wasser im Filter gespült worden sind, zwei Wochen an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet und gewogen, um die Masseänderung während der Kontaktzeit zu bestimmen. Danach werden sie dann ebenfalls in Polyethylenflaschen zur Aufbewahrung abgefüllt.

Nach der Reaktionszeit von 14 Tagen wurden die Veränderungen im Löslichkeitsverhalten der 180 Proben und die physikalisch-chemischen Veränderungen der Kontaktlösungen gemessen. Hierzu dienten zur Charakterisierung der Feststoffe: Röntgendiffraktometrie, Röntgenfluoreszenz, Simultane Thermische Analyse, Elektronenmikroskopie, und zur Charakterisierung der Kontaktlösungen: Ionenchromatographie, Photometer und pH-Meter.

In den Tabellen und Abbildungen dieser Arbeit werden die neutralen Proben **grün**, die sauren Proben **rot** und die basischen Proben **blau** dargestellt (z.B. Tab. 2-4); das Ausgangsmaterial wird nicht farblich hervorgehoben.

2.5 Probenbezeichnungen

Alle Proben wurden mit einer 10-stelligen Probenbezeichnung nach folgendem Schlüssel versehen:

pp.ww.m.tt

Hierbei ist **pp** die Probenmaterial-Nummer **01** bis **10** (Tab. 2-1 und 2-2), **ww** steht für das im Ansatz verwandte Wasser, **W1** bzw. **W2**, **m** steht für das chemische Milieu, wobei *m* folgende Werte annimmt: **N** = neutral, **S** = sauer, **B** = basisch (Tab. 2-3), **tt** steht für die Reaktionstemperatur **20**, **50** oder **80** °C.

Die Probenbezeichnung der unbehandelten Ausgangsmaterialien besteht aus der Probennummer und Strichen an den Stellen ww, m, und tt.

So handelt es sich z.B. bei der Probe 04.--.-- um das Ausgangsmaterial des spanischen Kaolins C-201 aus Burela de Cabo, 06.W1.S.80 bezeichnet das Probenmaterial des Ball Clay LM nach der Kontaktierung im HCl-angesäuerten Grundwasser W1 bei 80°C.

3 Analyseverfahren

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometer-Analysen zur Bestimmung des qualitativen Phasenbestandes wurden am Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe mit einem Röntgendiffraktometer des Typs D-500 der Firma SIEMENS durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einem Szintillationszähler mit Monochromator ausgerüstet. Die Diffraktogramme wurden mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ (0,154051 nm, $\Delta\lambda= 0.00382 \text{ \AA}$) aufgezeichnet. Die Anodenspannung betrug 45 kV, bei einem Heizstrom von 25 mA, der Detektorschlitze hatte einen Öffnungswinkel von 0,05°.

Die Messungen wurden an Pulverpräparaten durchgeführt, die auf eine Feinheit $\leq 0,063 \text{ mm}$ gemörsert waren. Die Kaolinproben [01]-[07] wurden von 2° - 32° 2 Θ und 50° - 70° 2 Θ mit einer Schrittweite von 0,02° 2 Θ und einer Meßzeit von 5 s pro Schritt gemessen. Die Illite ([08], [09]) und der Bentonit [10] wurden von 2° - 62° 2 Θ mit einer Schrittweite von 0,02° 2 Θ und einer Meßzeit von 5 s pro Schritt gemessen.

Tabelle 3-1: d(060)-Werte und zugehörige 2 Θ -Winkel für Tonminerale (MOORE & REYNOLDS 1989).

Mineral	d(060)	2 Θ - Cu-K $_{\alpha 1}$
Illit	1,499	61,90
Glaukonit	1,511	61,35
Kaolinit	1,490	62,31
Montmorillonit	1,492 - 1,504	62,22 - 61,67
Nontronit	1,521	60,91
Biotit	1,538	60,16
Chloritminerale	1,538 - 1,549	60,16 - 59,69
Serpentinminerale	1,531 - 1,538	60,47 - 60,16
Berthierin	1,555	59,44
Saponit	1,520	60,95
Hectorit	1,530	60,51
Vermiculit	1,541	60,03
Palygorskit	1,560	59,23
Sepiolith	1,540 - 1,550	60,07 - 59,65

Der zweite Meßbereich von 50° - 70° 2Θ bei den Kaolinen wurde zur Messung der (060)-Reflexe der Tonminerale gewählt. Der (060)-Reflex zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen di- und trioktaedrischen Mineralen, da der Gitterabstand in b-Richtung empfindlicher auf Änderungen innerhalb der Oktaederschicht reagiert als in a- bzw. c-Richtung (MOORE & REYNOLDS 1989). Die $d(060)$ -Werte und die zugehörigen 2Θ -Winkel für Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der JCPDS-Datei (PDF-2 Database Sets 1-44) des International Centre for Diffraction Data. Die Bestimmungen von Halbwertsbreiten (FWHM = full width at half maximum) wurden mit dem Programm PeakFit Version 4.0 der Firma Jandel Scientific durchgeführt. Grundlagen über die XRD finden sich bei KLEBER (1985), KRISCHNER (1987) oder JENKINS (1989).

3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Die XRF-Analysen wurden nach DIN 51001 Teil 1 (1983) bei der Firma Dorfner Anzaplan Analysenzentrum und Anlagenplanungsgesellschaft mbH in Hirschau mit einem SIEMENS SRS 300 Gerät durchgeführt. Für die Analysen wurden die bei 1050°C in Korundtiegeln geglühten Proben auf $< 10 \mu\text{m}$ gemahlen. Es wurden aus 2,5 g Probe und 7,5 g MERCK Spectromelt A10 (di-Lithiumtetraborat) in Platintiegeln über Gasbrennern Schmelztabletten hergestellt. Grundlagen über die Röntgenfluoreszenzanalyse sind u.a. bei TERTIAN & CLAISSE (1982), HAHN-WEINHEIMER ET AL. (1984) oder KRISCHNER (1987) zu finden.

3.3 Simultane Thermische Analyse (STA)

Die Messung der Simultanen Thermischen Analyse besteht aus der gleichzeitigen Aufzeichnung der Signale der Differenzthermoanalyse (DTA) und der Thermogravimetrie (TG). Die Messungen wurden mit einer NETZSCH STA-409 am Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe unter standardisierten Bedingungen nach DIN 51006 (1990) und DIN 51007 (1994) durchgeführt. Es wurden jeweils 100 mg ($\pm 0,5$ mg) Probe in Sinterkorund-Tiegeln gegen einen leeren Sinterkorund-Tiegel als Referenz gemes-

sen. Während der Messungen wurde der Ofen mit Luft (50 ml/min) durchströmt. Der aufgezeichnete Meßbereich betrug 85° - 1125°C, die Aufheizrate war 10 K/min. Die Meßsignale wurden mit Thermoelementen des Typs ‚S‘ (Pt/PtRh10) aufgenommen. Die Meßbereiche der rechnergestützten Meßwertaufzeichnung waren für das DTA-Signal 400 µV und für das TG-Signal 100 mg, die Abtastrate lag bei 15 Meßwerten pro Minute.

Die STA-409 des Mineralogischen Instituts wurde zur Durchführung der Messungen auf den wechselweisen Betrieb mit zwei Öfen umgebaut, so daß jeder der Öfen nach einer Messung mehr Zeit zum Abkühlen hatte. Alle Messungen eines Probenmaterials [01]-[10] wurden mit dem gleichen Ofen und dem gleichen Probentiegel durchgeführt, der Referenztiegel war bei allen Messungen der Gleiche.

Da unterschiedliche Thermoelementtypen unterschiedliche Thermospannung erzeugen, wurden die Temperaturdifferenzwerte zur Darstellung in Diagrammen und Tabellen von mV (bzw. µV) in °C umgerechnet. Zur Umrechnung mußten mehrere Schritte durchgeführt werden, da die Referenztemperatur (am Referenztiegel gemessen) nur in °C und das Differenzsignal nur in µV als aufgezeichnete Meßwerte zur Verfügung stehen. Zuerst wurde die Thermospannung (mV) des Referenzthermoelements aus der aufgezeichneten Referenztemperatur (°C) berechnet. Der aufgezeichnete µV-Wert des Differenzsignals und die berechnete Thermospannung wurden addiert (bzw. subtrahiert) und die daraus resultierende Thermospannung (mV) der Probe wieder in einen Temperaturwert umgerechnet. Mit den beiden Temperaturen der Probe und des Referenztiegels konnte die Temperaturdifferenz, das DTA-Signal, in °C berechnet werden. Die für die Berechnungen notwendigen Polynominalkoeffizienten (c_n) der Formeln

$$E \text{ [in mV]} = \sum_0^n c_n t_{90}^n$$

und

$$t_{90} \text{ [in °C]} = \sum_0^n c_n E^n$$

wurden den Tabellen der ITS-90 (Internationale Temperaturskala von 1990) für Thermoelemente des amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) entnommen und in der Tabelle 3-2 wiedergegeben.

Tabelle 3-2: Polynominalkoeffizienten für Thermoelement Typ S - mV ↔ °C.

n	°C in mV -50 → 1064,18°C Grad des Polynoms n = 8	°C in mV 1064,18 → 1664,5°C Grad des Polynoms n = 4	mV in °C -0,235 → 1,874 mV Grad des Polynoms n = 9	mV in °C 1,874 → 11,950 mV Grad des Polynoms n = 9
	0	0,0000000000e ⁰	0,132900444085e ¹	0,00000000e ⁰
1	0,540313308631e ⁻²	0,334509311344e ⁻²	1,84949460e ²	1,466298863e ²
2	0,125934289740e ⁻⁴	0,654805192818e ⁻⁵	-8,00504062e ¹	-1,534713402e ¹
3	-0,232477968689e ⁻⁷	-0,164856259209e ⁻⁸	1,02237430e ²	3,145945973e ⁰
4	0,322028823036e ⁻¹⁰	0,129989605174e ⁻¹³	-1,52248592e ²	-4,163257839e ⁻¹
5	-0,331465196389e ⁻¹³		1,88821343e ²	3,187963771e ⁻²
6	0,255744251786e ⁻¹⁶		-1,59085941e ²	-1,291637500e ⁻³
7	-0,125068871393e ⁻¹⁹		8,23027880e ¹	2,183475087e ⁻⁵
8	0,271443176145e ⁻²³		-2,34181944e ¹	-1,447379511e ⁻⁷
9			2,79786260e ⁰	8,211272125e ⁻⁹

Der Meßwert der Thermowaage wurde in den Diagrammen, in denen er verwendet wurde, als Masseänderung pro Zeit (dTG) in mg/s dargestellt. Diese Form der Darstellung macht Überlagerungen von thermischen Effekten während Masseänderungen besser sichtbar als die Wiedergabe der absoluten Masseänderung in mg bzw. der relativen Masseänderung in %.

Die Bestimmungen von Halbwertsbreiten (FWHM = full width at half maximum) und die mathematische Beschreibung der Peaks der Kaoline [01]-[07] wurden mit dem Programm PeakFit Version 4.0 der Firma Jandel Scientific durchgeführt. Grundlagen über die Thermische Analyse finden sich bei SMYKATZ-KLOSS (1974), HEMMINGER & CAMMENGA (1989) oder SMYKATZ-KLOSS ET AL. (2003).

3.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die SEM-Aufnahmen wurden mit einem LEO 1530 Gemini im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe angefertigt. Zur Messung wurden die Proben auf Aluminiumträger gestreut, die mit einer leitenden doppelseitigen Klebefolie beklebt waren. Lose Teilchen wurden

vorsichtig mit trockener Preßluft abgeblasen. Anschliessend wurden die Proben mit Platin bedampft.

Die Aufnahmen wurden als digitale Bilder im Rechner mit einer Auflösung von 1024x768 Bildpunkten als unkomprimierte TIF-Dateien gespeichert. Mit der eingestellten Vergrößerung ergibt sich für jeden Bildpunkt eine Fläche von 2,25 nm², d.h. die gesamte Bildfläche beträgt 1536x1152 nm², wovon allerdings bei der Aufnahme am unteren Rand ein Streifen von 78 Bildpunkten (~ 117 nm) durch die Meßparameter Einblendung verdeckt wird, so daß sich eine maximale aufgezeichnete Bildfläche von 1536x1035 nm² ergibt.

3.5 Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie beruht auf einer stöchiometrisch verlaufenden chemischen Reaktion zwischen Ionen in einer Lösung und einem üblicherweise festen Stoff, der funktionelle Gruppen trägt und Ionen aufgrund elektrostatischer Kräfte fixieren kann. Grundlagen über die Ionenchromatographie finden sich u.a. bei WEISS (1991), JENSEN (1998) oder EITH ET AL. (2001)

Die Messungen wurden am Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe mit einem Chromatographen METROHM Typ 690 Ion-Chromatograph durchgeführt. Zur Messung der Kationen wurde eine METRO-SEP Cation 1-2 Säule mit einem HCl-Eluenten (1,45 mmol/l) eingesetzt. Die Durchflußrate betrug 2,0 ml/min bei einem Druck von 7,0 MPa. Es ergaben sich folgende Retentionszeiten für Na⁺ 2,8 min, K⁺ 4,5 min, Mg²⁺ 13,0 min und Ca²⁺ 17,2 min.

Für die Anionen wurde eine SUPER-SEP Anion Säule mit einem Eluenten aus 2,5 mmol/l Phthalsäure und 5% Acetonitril mit einem pH-Wert von 4,2 eingesetzt. Die Durchflußrate war 1,5 ml/min mit einem Druck von 2,3 MPa. Die Retentionszeiten waren für Cl⁻ 2,6 min, NO₃⁻ 4,1 min und SO₄²⁻ 5,8 min.

Die quantitative Auswertung der Messungen erfolgte mit der Metrohm Software IC Net 2.0.

3.6 Photometrie

Die Messungen wurden mit einem ZEISS UV VIS Spektral Photometer am Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe durchgeführt. Zur Messung wurden Spectroquant-Analysensätze der Firma MERCK verwendet, für Aluminium Spectroquant 1.14825, für Eisen (II- und III-wertig) Spectroquant 1.14761 und für Silizium (als gelöste Kieselsäure) Spectroquant 1.14794. Die Meßbereiche lagen für Aluminium bei 0,05-1,5 mg/l (ppm), für Eisen bei 0,05-5,0 mg/l und für Silizium bei 0,1-5,0 mg/l; die Meßgenauigkeit lag für Al und Si bei $\pm 3\%$ und für Fe bei $\pm 2\%$ vom Meßbereich.

Grundlagen über die Photometrie sind u.a. bei KOCH & KOCH-DEDIC (1974), MARCZENKO (1976) oder KOCH (1984) beschrieben.

3.7 Glühverlust (LOI)

Der Glühverlust (LOI = loss on ignition) wurde nach DIN 51081 (1996) im Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe bestimmt. Für die Bestimmung wurden von jeder Probe etwa 10 g in einem Korundtiegel eingewogen. Die gefüllten Tiegel wurden im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Entfernen der Bergfeuchte wurden die Tiegel wieder gewogen und in einem geregelten Muffelofen bei 1050°C zwei Stunden geglüht. Nach dem Abkühlen wurden die Tiegel bis zum Wiegen im Exsikkator aufbewahrt.

3.8 Indizes der Fehlordnung von Tonmineralen

Es gibt verschiedene Indizes zur Charakterisierung der strukturellen Fehlordnung von Schichtsilikaten, häufig wird hierbei die Halbwertsbreite von gemessenen Peaks verwendet. So hat z.B. KÜBLER (1964, 1966, 1968) die Halbwertsbreite von (001)-Basisinterferenzen aus XRD-Diagrammen als Maß für die Fehlordnung eingeführt. HINCKLEY (1963) und STOCH (1974) haben die Intensitätsverhältnisse der $(1\bar{1}0)$ und $(11\bar{1})$ bzw. (020) und $(1\bar{1}0)$ Interferenzen zur Berechnung ihres Index herangezogen, HUGHES & BROWN (1979) verwendeten das Verhältnis der Intensität der $(1\bar{1}0)$ Interferenz zur Intensität bei etwa 2,43 Å. Wie APARICIO & GALAN (1999) gezeigt haben, werden diese Indi-

zes durch Mineralbeimengungen mehr oder weniger stark beeinflusst. Bei den Indizes nach Hinckley und Stoch bzw. Hughes und Brown zeigt sich zusätzlich ein Einfluß durch die Texturierung der Röntgenpräparate: handelt es sich um gut texturierte Präparate, treten im Röntgendiffraktogramm die Interferenzen der Ebenen parallel der kristallographischen c-Achse nur gering oder gar nicht auf und es lassen sich keine Indizes berechnen.

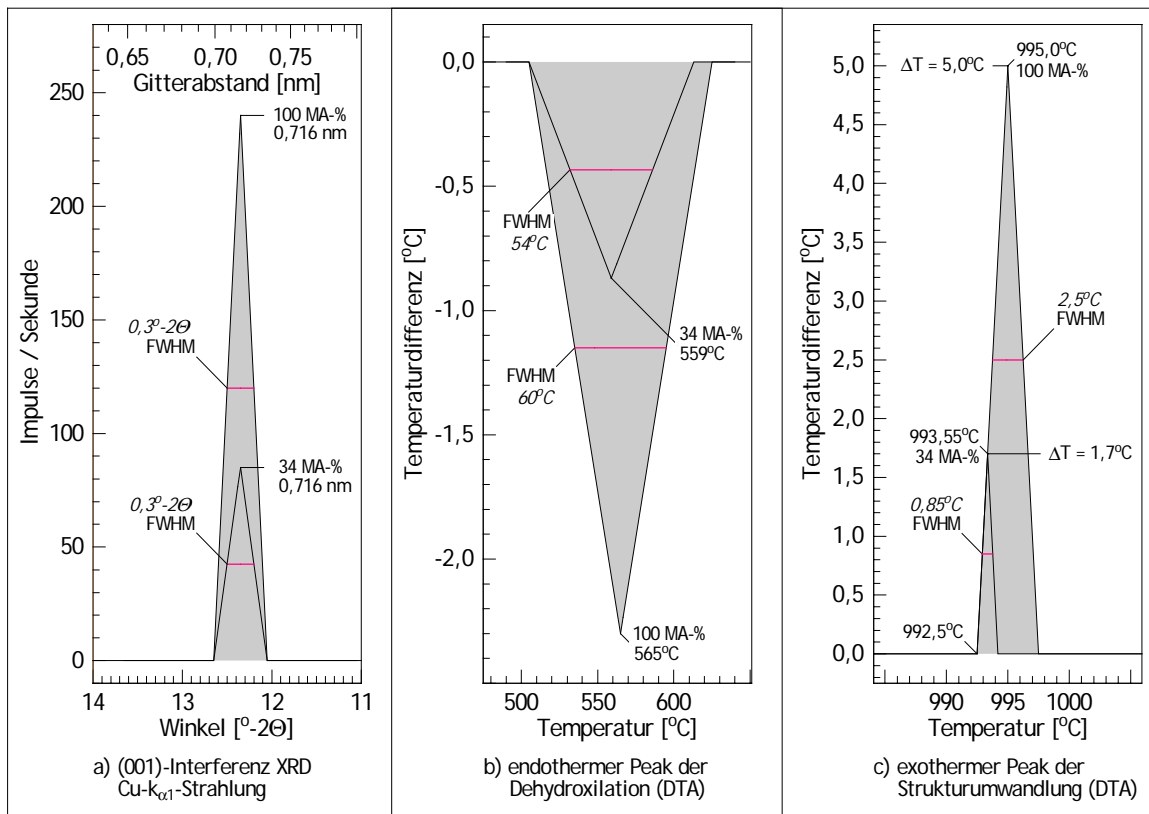


Abb. 3-1: Unterschiedliche Methoden der Fehl Ordnungsgradbestimmung: a) Methode nach KÜBLER (1964, 1966, 1968) mit der (001)-Interferenz der XRD-Aufnahme, b) Methode nach SMYKATZ-KLOSS (1975a) mit dem endothermen Dehydroxilations-Peak der DTA-Messung, c) Methode mit dem exothermen Strukturumwandlungs-Peak der DTA-Messung.

SMYKATZ-KLOSS (1975a) hat die Halbwertsbreite des endothermen Effekts der Dehydroxilation in DTA-Aufnahmen als Maß der Fehlordnung eingeführt. Die Anwendung der DTA zur Charakterisierung der Fehlordnung hat gegenüber der Röntgendiffraktometrie den Vorteil, daß Störungen durch Beimengungen anderer Minerale nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Abbildungen 3-1a - 3-1c zeigen vereinfacht die Darstellung der verschiedenen Indizes anhand von gleichseitigen Dreiecken anstatt gemessener z.T. unsymmetrischer Peaks. In Abbildung 3-1a und 3-1b sind die Bestimmun-

gen der Indizes nach Kübler und Smykatz-Kloss dargestellt, in Abbildung 3-1c die Bestimmung der Fehlordnung mittels des exothermen Strukturumwandlungs-Peaks der DTA-Messung.

Wie die Abbildung 3-1a zeigt, ändert sich bei der Bestimmung nach Kübler bei einer Reduzierung des Anteils des gemessenen Minerals (im Beispiel ein Kaolin-Mineral) von 100 MA-% auf 34 MA-% weder die Peaklage, das Maximum bleibt bei 0,716 nm (7,16 Å), noch die Halbwertsbreite (FWHM). Dies beruht auf der statistischen Verteilung der unterschiedlichen Gitterabstände, einzig die Anzahl der Gitterebenen in Reflexionsstellung reduziert sich an jedem Meßpunkt auf ca. $\frac{1}{3}$, aber die Verteilung bleibt gleich.

Die Abbildung 3-1b gibt die Verhältnisse zweier Dehydroxilations-Peaks eines Kaolin-Minerals mit verschiedenen Massenanteilen in der Probe wieder. Da die Peakflächen die für die Freisetzung der OH-Gruppen benötigte Energie widerspiegeln, sind sie proportional der Mengenanteile des Minerals in der Probe und Proben mit größeren Mengenanteilen weisen eine größere Halbwertsbreite auf. Allerdings liegt hier nicht nur eine statistische Verteilung der benötigten Energien vor, sondern es treten zusätzlich Effekte auf, die u.a. durch den bereits freigesetzten Wasserdampf verursacht werden. Dieser Wasserdampf erhöht den Wasserdampfpartialdruck im Meßtiegel und verhindert so für eine gewisse Zeit die weitere Freisetzung von OH-Gruppen. Diese Verzögerung verschiebt das Ende des Peaks und das Peak-Maximum bei größeren Probenmengen zu höheren Temperaturen (Abb. 3-1b Peak-Maximum von 559°C auf 565°C). Nach den Versuchen von YESKIS ET. AL (1985) erreicht die Peakverschiebung bei einer Erhöhung des Partialdruckes von 1 bar auf 30 bar 66°C. Durch diese Einflüsse ist es nicht möglich, die gemessene Halbwertsbreite mittels der Mengenanteile zu normieren, es würde immer zu einer scheinbar besseren Ordnung, da kleinere Halbwertsbreite, bei Proben mit geringeren Mengenanteilen kommen.

Im Gegensatz zur Küblerschen röntgenographischen Messung, die auf Reflexionen an Gitterebenen bzw. deren Atome und Fehlstellen beruht, basiert die Messung des Dehydroxilations-Peaks der Thermischen Analyse auf unterschiedlichen chemischen Bindungskräften innerhalb der Kristallite. Die Abbildung 3-2 zeigt die Freisetzungsraten der OH-Gruppen von drei verschiedenen

Kaolinen. Die Kurven stellen die Differenzierung des gemessenen TG-Signals dar und geben die Freisetzungsrates (Masseverlust pro Zeiteinheit in mg/s) wieder. Deutlich sind in den Kurven Änderungen der Steigung zu erkennen, die aus unterschiedlichen Bindungskräften resultieren. So weist die Probe des Kaolins aus Georgia [01] fünf (506°C, 524°C, 540°C, 555°C und 570°C), die Probe des Kaolins aus Galicien [04] ebenfalls fünf (501°C, 535°C, 555°C, 570°C und 581°C) und die Probe des Kaolins aus der Oberpfalz [07] drei (496°C, 523°C und 550°C) deutlich unterscheidbare OH-Freisetzungsschübe auf.

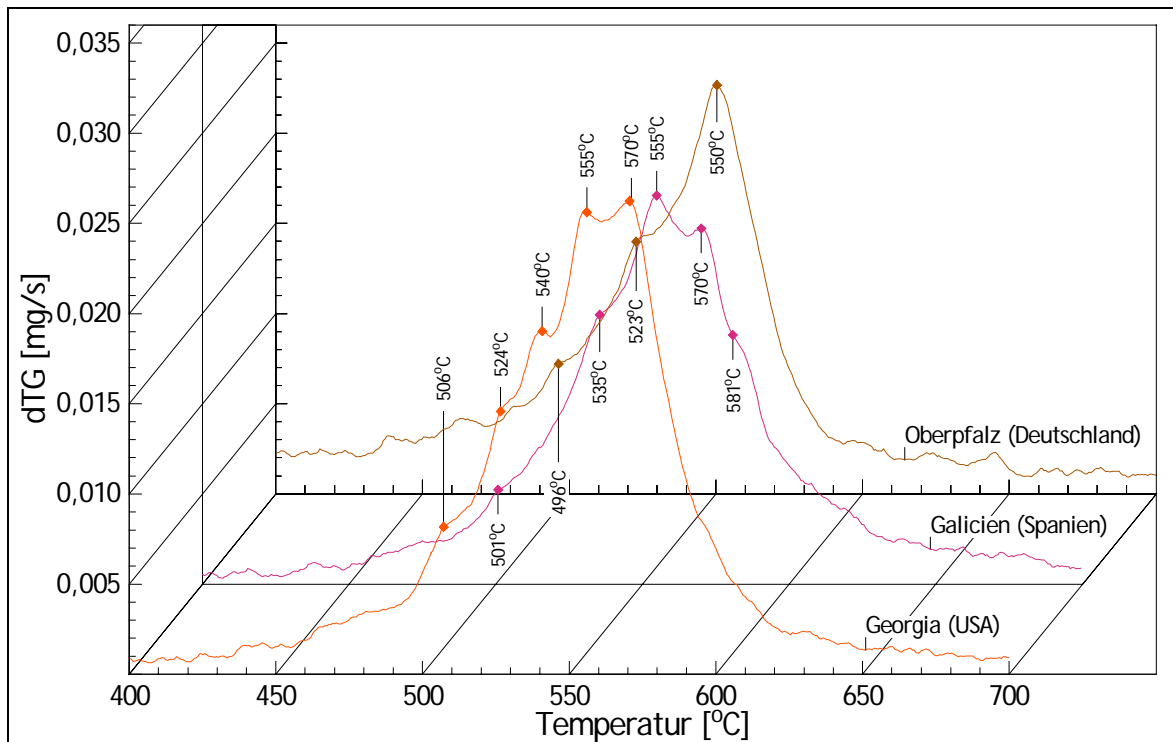


Abb. 3-2: dTG-Meßsignale von drei Kaolinen aus Georgia (USA), Galicien (Spanien) und der Oberpfalz (Deutschland).

Der exotherme Strukturumwandlungs-Peak (Abb. 3-1c) spiegelt die kristallographische Gitteranordnung wider. Nach der Dehydroxilation des Kaolins liegt dieser in Form des amorphen Metakaolins ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$) vor, mit einer räumlichen Nahordnung der Al- und Si-Atome, die weitestgehend der Ordnung im zugrunde liegenden Ausgangsmineral entspricht (SMYKATZ-KLOSS ET AL. 2003). Bei 950°C bis 1000°C kommt es zu einem exothermen Rekristallisationsprozeß, bei dem aus dem Metakaolin eine kristalline Phase entsteht.

Nach WIEGMANN & HORTE (1956) bilden sich je nach den Molarenverhältnissen von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. Sillimanit (Al_2SiO_5) oder Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Bei ihren Versuchen erhielten WIEGMANN & HORTE (1956) bei einem Molarenverhältnis von 1 den größten exothermen Effekt, so daß sie zu dem Schluß kamen, daß die Bildung von Sillimanit die bestimmende Größe des exothermen Effekts ist.

Nach BRINDLEY & NAKAHIRA (1959) wird eine kubische Spinellphase gebildet, die als Al-Si-Spinell ($\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) mit Kationen-Gitterleerstellen betrachtet wird. SONUPARLAK ET AL. (1987) zeigen anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM), daß die im Ausgangsmaterial vorhandene Ausbildung und Anordnung der Kaolin-Blättchen bis zur Spinellbildung vorhanden ist. Auf diesen Reliktstrukturen des amorphen Metakaolins bilden sich bis zu 10 nm große Spinellkristalle mit einem Anteil von weniger als 10 MA-% SiO_2 .

Unabhängig von der Natur der gebildeten Phase ist die Peakfläche auch hierbei wieder der Menge proportional, die Peakform wird aber nur durch die Aufheizrate, die Trägheit des Meßsystems und die Ordnung des Ursprungsmaterials beeinflusst. Werden die zu vergleichenden Proben alle mit den gleichen Meßparametern auf der gleichen Meßapparatur gemessen, bleibt bei einem Vergleich der Peaks als bestimmende Größe nur die Ordnung des ursprünglichen Kristallgitters übrig. Der Einfluß der Probenmenge wird beseitigt, indem der Quotient aus Peakmaximum und Halbwertsbreite berechnet wird. In der Abbildung 3-1c ist dies sowohl beim kleinen Peak (34 MA-%: $1,7^\circ\text{C} / 0,85^\circ\text{C}$), als auch beim großen Peak (100 MA-%: $5,0^\circ\text{C} / 2,5^\circ\text{C}$), der Wert 2. Normiert man die so berechneten Werte aller gemessenen Proben in Bezug auf den größten berechneten Wert und setzt diesen gleich 100%, bekommt man ein relatives Maß für die Ordnung im Kristallgitter innerhalb der gemessenen Proben. Ein direkter Vergleich zwischen Messungen unterschiedlicher Meßlabore bzw. Apparaturen ist nicht möglich.

Während sich die Dehydroxilation über einen relativ großen Temperaturbereich in mehreren Schüben abspielt (Abb. 3-2), ist der exotherme Strukturumwandlungspeak sehr schmal. Seine Breite ergibt sich einzig aus der dynamischen Temperaturerhöhung während der Messung. Würde das

Meßsystem bei der Umwandlungstemperatur auf dieser Temperatur gehalten und die Heizrate auf 0 K/min gesetzt werden (im Beispiel der Abb. 3-1c wäre dies 992,5°C), würde sich sofort das gesamte Kristallgitter umbilden.

4 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

4.1 Kontaktwässer

In Tabelle 4-1 sind die mittels Ionenchromatographie und Photometer bestimmten Anionen- und Kationengehalte der eingesetzten Kontaktwässer, sowie deren pH-Werte wiedergegeben.

Tabelle 4-1: Chemische Zusammensetzung der Kontaktwässer (in mg/l)

Wasser	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
W1	1,8	n.n.	0,4	8,7	n.n.	4,1	9,9	14,3	5,8	11,8	7,2
W2	1,7	n.n.	0,4	55,0	55,2	23,6	53,6	65,1	21,8	59,3	7,9

n.n = nicht nachweisbar

Das Wasser W1 (aus dem Oberen Buntsandstein in Ettlingen-Schluttenbach) hat eine insgesamt sehr geringe Ionenfracht, während das Wasser W2 (aus den Muschelkalkschichten in Pfinztal bei Karlsruhe) für die gemessenen Ionen bei allen Werten (ausgenommen die Si- und Fe-Gehalte) etwa die fünffachen Gehalte gegenüber dem Wasser W1 aufweist.

4.2 Kaoline (Proben [01] - [07])

Aus den Auswertungen der XRD- und DTA-Aufnahmen der Ausgangstöne (Anhang Abb. 10-1 bis 10-14 und 10-41 bis 10-54: ‚Ausgangsmaterial‘) sowie den Ergebnissen der XRF (Tab. 4-2) wurden mit Hilfe des Programms XRDQUANT (KLINKE 1993) die quantitativen Mineralbestände der Ausgangsmaterialien auf ± 1 MA-% berechnet (Abb. 4-1).

Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung der Kaoline [01]-[07] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
01.--.--	44,6	38,0	0,74	1,36	0,20	n.n.	0,08	n.n.	14,2
02.--.--	44,8	37,5	1,93	1,23	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	14,1
03.--.--	47,6	37,4	0,37	0,32	0,73	n.n.	0,05	n.n.	13,3
04.--.--	50,6	34,6	0,62	0,18	1,09	n.n.	n.n.	n.n.	12,5
05.--.--	51,3	33,4	1,05	0,07	1,78	n.n.	0,05	0,40	12,1
06.--.--	50,0	32,5	1,01	0,94	1,84	n.n.	0,09	n.n.	12,6
07.--.--	46,9	32,6	3,23	0,91	1,20	n.n.	0,47	0,53	14,2

n.n. = nicht nachweisbar

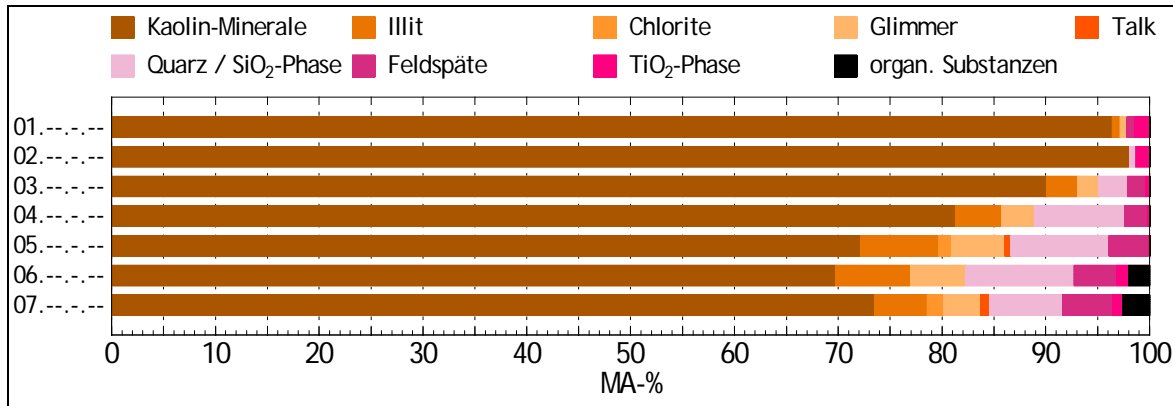


Abb. 4-1: Mineralgehalte der Ausgangsteine der Serien [01]-[07].

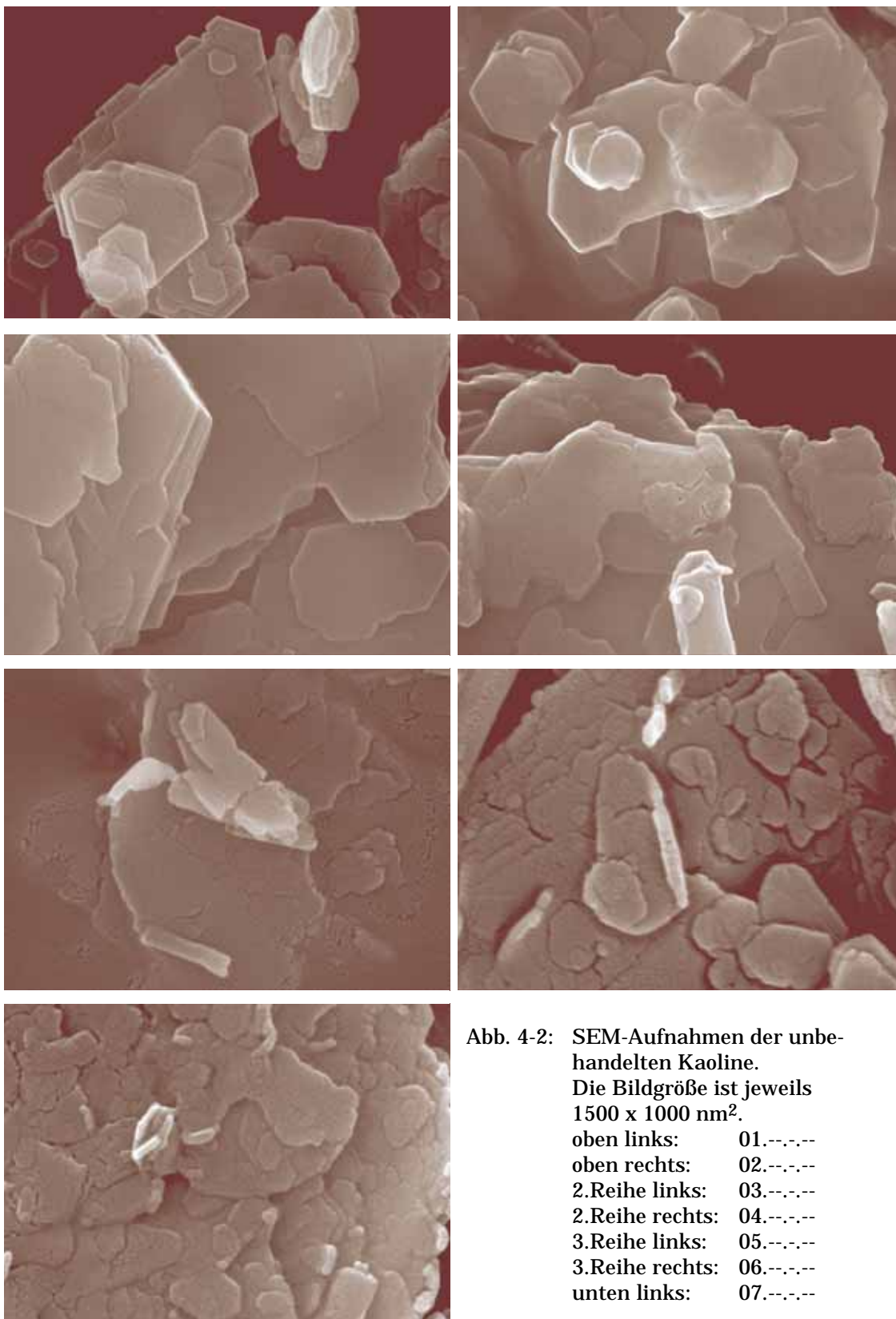
Tabelle 4-3: Kaolinit-Gehalte der Ausgangsteine der Serien [01]-[07] in MA-%.

Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]
01.---.---	96,4
02.---.---	98,5
03.---.---	90,1
04.---.---	81,3
05.---.---	72,2
06.---.---	69,8
07.---.---	73,5

Die Kaoline [01] und [02] weisen mit über 95 MA-% die höchsten Kaolinitgehalte auf (Tab. 4.3). Bei den anderen Kaolinen treten vor allem SiO₂-Phasen und Illit / Glimmer als Begleitminerale auf, bei der Probe [03] unter 5 MA-%, bei den Proben [04] bis [07] jeweils um 10 MA-%. Die Proben [06] und [07] enthalten etwa 3 MA-% organische Substanzen (Braunkohle, Holzreste), die zwischen 250°C und 500°C verbrannt werden, was durch die breiten exothermen Effekte in den DTA-Aufnahmen widerspiegelt wird (Anhang Abb. 10-51 bis 10-54: ‚Ausgangsmaterial‘).

Die Abbildung 4-2 zeigt die SEM-Aufnahmen der Kaoline [01] - [07], die wiedergegebenen Bildausschnitte betragen jeweils 1500 x 1000 nm².

Aus den SEM-Aufnahmen (Abb. 4-2) ergeben sich die in der Tabelle 4-4 dargestellten Werte für die Kristallitgrößen und deren Ausbildung. Die Proben [01] und [03] weisen idiomorph ausgebildete Kristalle auf, während die restlichen Kaoline halb-idiomorphe bis xenomorphe Ausbildung haben. Bei



den überwiegend xenomorph ausgebildeten Kaoliniten kommt es häufig zu aufgerollten Kanten.

Bei der Simulation der XRD-Diagramme mit dem Programm NEWMOD (REYNOLDS & REYNOLDS 1996) durch Prof. Dr. P. Keller (Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart) zeigte sich, daß die röntgenografisch kohärenten Bereiche 4-5 Gitterabstände umfassen (mündl. Mitteilung Prof. Dr. P. Keller 1998).

Tabelle 4-4: Kristallgrößen und Ausbildung der Kaolinite

Probe	Kristallgröße [nm]	Ausbildung
01.--.--	300 - 1000	idiomorph
02.--.--	200 - 700	halb-idiomorph
03.--.--	800 - 2000	idiomorph
04.--.--	200 - 2000	halb-idiomorph bis xenomorph, z.T. aufgerollte Kanten
05.--.--	200 - 2000	xenomorph, z.T. aufgerollte Kanten
06.--.--	100 - 1500	überwiegend xenomorph, häufig aufgerollte Kanten
07.--.--	100 - 1200	überwiegend xenomorph, häufig aufgerollte Kanten

Tabelle 4-5: Fehlordnungsgrade der Kaolinite und Reihenfolge der Ordnung von gut (①) nach schlecht (⑦) nach KÜBLER (1964, 1966, 1968) und der Messung des exothermen DTA-Effekts.

Probe	Kübler-Index [°-2 θ]		exothermer Effekt [%]*	
01.--.--	0,3274	④	63,6	②
02.--.--	0,3235	③	45,7	③
03.--.--	0,2628	①	95,0	①
04.--.--	0,2895	②	45,0	④
05.--.--	0,4076	⑥	29,3	⑥
06.--.--	0,3296	⑤	30,0	⑤
07.--.--	0,4811	⑦	8,6	⑦

*: relativ zum besten Wert in dieser Arbeit = Probe 03.W2.S.20

Die Tabelle 4-5 gibt die aus den XRD- und DTA-Daten bestimmten Ordnungsgrade wieder. Nach dem Kübler-Index und dem exothermen DTA-Effekt zeigen sich die Probe [03] als diejenige mit der geringsten Fehlordnung und die Probe [07] als die Probe mit der größten Fehlordnung.

Die Reihenfolge der Fehlordnung (Tab. 4-5) stimmt zwischen dem Kübler-Index und der Betrachtung des exothermen DTA-Effekts fast überein,

einzig die Proben [01] und [04] sind vertauscht. Betrachtet man zusätzlich zu den reinen Zahlenwerten die SEM-Aufnahmen (Abb. 4-2), so kann man von der idiomorphen Kristallform der Probe [01] auf eine bessere Ordnung gegenüber der Probe [04] (halb-idiomorph bis xenomorph) schließen. Da die Bestimmung der Halbwertsbreite des endothermen DTA-Effekts (SMYKATZ-KLOSS 1975a) von weiteren Parametern beeinflusst wird (vgl. 3.8), sind diese Werte zu ungenau und konnten hier nicht angewandt werden.

Die Beschreibung (Peakfläche, Amplitude, Maximum und FWHM) der endo- und exothermen DTA-Effekte sind in Tabelle 5-14 bis 5-27 (Kapitel 5.2, Proben --.--) aufgeführt. Die grafischen Darstellungen der Verteilung der Werte der einzelnen Indizes sind in den Abbildungen 5-2 bis 5-4 (schwarze Raute = ‚Ausgangsmaterial‘).

4.3 Illite (Proben [08], [09]) und Bentonit (Probe [10])

In Tabelle 4-6 sind die Ergebnisse der XRF für die Illite und den Bentonit wiedergegeben. Der Illit [08] weist dabei einen sehr geringen Eisengehalt auf, was sich auch in der weißen Farbe des Probenmaterials widerspiegelt. Der Illit [09] und der Bentonit [10], beide etwas grünlich, enthalten jeweils etwa 5 MA-% Fe_2O_3 . Aus den Analyseergebnissen wurden mit dem Programm XRDQUANT (KLINKE 1993) die quantitativen Mineralzusammensetzungen berechnet (Abb. 4-3, Tab. 4-7).

Die beiden Illitproben ([08], [09]) mit etwa 30 MA-% Illit weisen zusätzlich noch deutliche Gehalte (ca. 20 MA-%) an besser geordnetem Glimmer auf. Die Probe [09] enthält daneben ungefähr 10 MA-% Chlorit. Der Bentonit hat einen Anteil von etwa 48 MA-% an Tonmineralen, wovon 42 MA-% ein Montmorillonit und der Rest (ca. 6 MA-%) Kaolinit ist. Der Bentonit ist ein industriell hergestelltes Mischprodukt, das etwa zur Hälfte aus dem in Moosburg abgebauten Bentonit-T (Südchemie) mit einem Montmorillonit-Gehalt von ca. 98 MA-% besteht (WEISS 1988). Die DTA-Aufnahme des Bentonits (Anhang Abb. 10-59 bzw 10-60 Kurve ‚Ausgangsmaterial‘) zeigt bei etwa 660°C einen endothermen Effekt, der nach SMYKATZ-KLOSS (1974) einem Al-reichen Smektit entspricht. Der endotherme Effekt bei 850°C wird durch die Mg-Komponente im Smektit verursacht. Nach Vergleichskurven von SMYKATZ-

KLOSS (1975b) handelt es sich um einen di-tri-oktaedrischen Al-Mg-Montmorillonit. Nach Versuchen von WEISS (1988) zur Kationenaustauschkapazität des Bentonit-T weist dieser einen Wert von etwa 90 meq/100 g (Mg^{2+} 30,0 meq/100 g, Ca^{2+} 59,0 meq/100 g) auf. Dadurch läßt sich der Montmorillonit-Anteil der Probenserie [10] als Ca-Mg-Montmorillonit charakterisieren.

Tabelle 4-6: Chemische Zusammensetzung der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
08.--.--	64,1	22,4	0,55	0,07	6,15	0,00	0,12	1,65	5,6
09.--.--	60,1	19,8	4,87	0,94	5,53	0,00	0,78	2,75	6,1
10.--.--	57,3	18,9	4,99	0,43	1,19	0,00	2,98	3,55	11,6

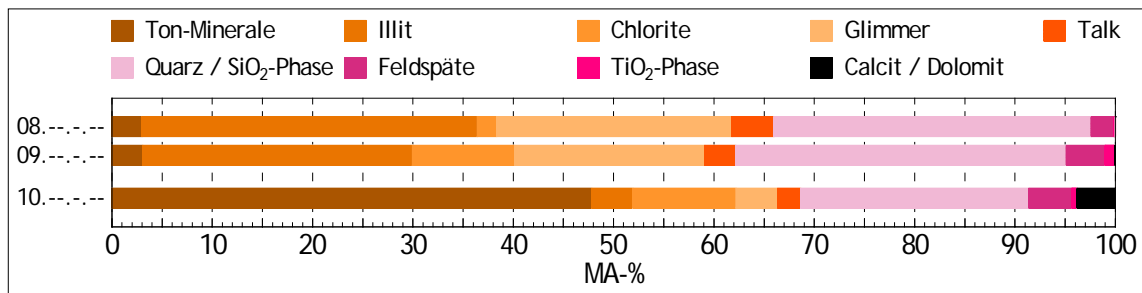


Abb. 4-3: Mineralgehalte der Ausgangstone (Illite [08], [09] und Bentonit [10]).

Tabelle 4-7: Illit- und Glimmer-Gehalte der Ausgangstone der Serien [08] und [09]; Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte des Ausgangstons der Serie [10] in MA-%.

Probe	Illit-Gehalt [MA-%]	Glimmer-Gehalt [MA-%]
08.--.--	33,4	23,5
09.--.--	26,9	18,9
	Montmorillonit-Gehalt [MA-%]	Kaolinit-Gehalt [MA-%]
10.--.--	41,6	6,3

Die SEM-Aufnahmen (Abb. 4-4) zeigen nur für die Probe [08] teilweise idiomorphe Kanten- und Winkelausbildungen, die Proben [09] und [10] sind xenomorph mit zum Teil aufgerollten Kanten. Die Illite sind grobkörniger als der Bentonit, der der feinstkörnigste der untersuchten Tone ist, allerdings sind in der SEM-Aufnahme des Bentonits diese feinkörnigen Teilchen kaum sichtbar, da es durch Kohäsionskräfte zur Bildung von größeren Tonmineral Aggre-

gaten kommt. Diese Feinkörnigkeit des quellfähigen Bentonits bedingt auch eine deutliche Thixotropie des Materials. Der Bentonit ist die einzige Probe in dieser Arbeit, die diese Mineraleigenschaft aufweist.

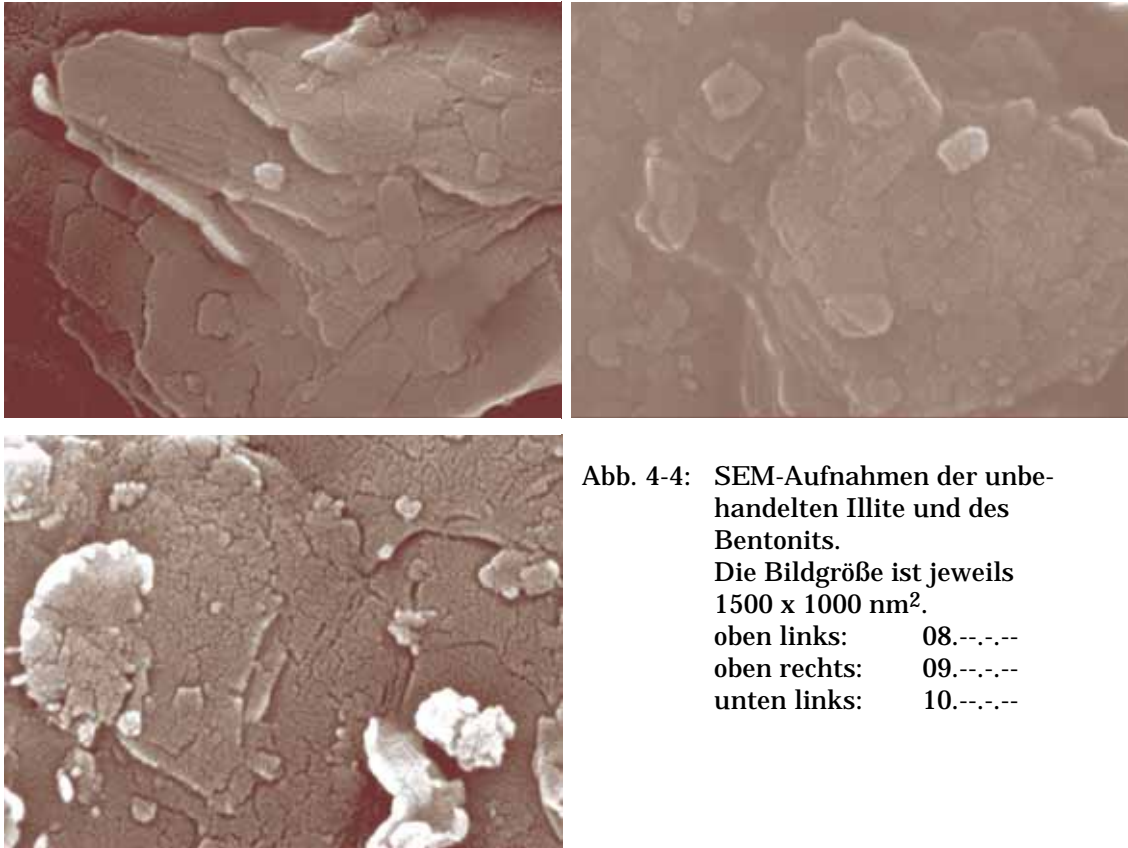


Abb. 4-4: SEM-Aufnahmen der unbehandelten Illite und des Bentonits.

Die Bildgröße ist jeweils $1500 \times 1000 \text{ nm}^2$.

oben links: 08.--.--

oben rechts: 09.--.--

unten links: 10.--.--

5 Ergebnisse

In den nachfolgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der chemisch-mineralogischen Untersuchungen der Probenansätze bezogen auf die Einwaage des Probenmaterials wiedergegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ansätze sind die jeweils gleichermaßen konditionierten Proben (chemisches Milieu und Temperatur) der beiden unterschiedlichen Wässer W1 und W2 direkt untereinander dargestellt.

Die Meßergebnisse (XRF, IC) und Diagramme (XRD, DTA) sowie SEM-Aufnahmen aller Proben sind im Anhang (Kapitel 10) aufgeführt. Die quantitativen Auswertungen der mineralogischen Zusammensetzungen sind im Kapitel 10.5 zu finden.

5.1 Kaoline (Proben [01] - [07])

5.1.1 Einfluß der neutralen Kontaktwässer

Wie zu erwarten war, sind an den Ausgangssubstanzen und in den Lösungen nach 14-tägigem Kontaktieren mit neutralen Wässern keine merkbaren Veränderungen aufgetreten. Die Masseänderungen während der Kontaktzeit (Tab. 5-1) liegen im Bereich der ‚normalen‘ Schwankungen in der Probenzusammensetzung und der Ungenauigkeit beim Wiegen, signifikante Änderungen treten nicht auf. Tabelle 5-2 enthält die XRF-Analysen bezogen auf die Einwaage der Probenansätze unter Berücksichtigung der Massenänderung während der Versuche.

Einzig bei den CaO-Gehalten findet man auffällige Veränderungen. So fällt bei den fast CaO-freien Proben [01]-[06] (CaO-Gehalte von ‚nicht nachweisbar‘ bis 0,09 MA-%) offensichtlich ein Teil des im Wasser W2 gelösten Calciums (53,6 mg/l) aus, während bei der Probe [07] (CaO-Gehalt 0,47 MA-%) sowohl bei Wasser W1, als auch bei Wasser W2, Calcium vom Feststoff in Lösung geht (Tab. 5-2, Anhang Abb. 10-33 und 10-34).

Tabelle 5-3 enthält die Si-, Al- und Fe-Gehalte in den Filtraten der Versuche mit den auf 80°C aufgeheizten neutralen Kontaktwässern. Es ist sowohl die Menge in den Lösungen, als auch der Anreicherungsfaktor gegen-

Tabelle 5-1: Einwaagen und Masseänderungen (Δm) der Kaoline bei den neutralen Kontaktversuchen.

Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm	Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm
01.W1.N.20	50,1	49,9	-0,4%	02.W1.N.20	50,0	50,0	0,0%
01.W2.N.20	49,9	49,8	-0,2%	02.W2.N.20	49,9	49,8	-0,2%
01.W1.N.50	50,0	49,7	-0,6%	02.W1.N.50	49,9	49,8	-0,2%
01.W2.N.50	50,0	49,9	-0,2%	02.W2.N.50	50,1	50,0	-0,2%
01.W1.N.80	50,1	49,8	-0,6%	02.W1.N.80	50,1	50,0	-0,2%
01.W2.N.80	50,0	49,7	-0,6%	02.W2.N.80	50,0	50,0	0,0%
03.W1.N.20	50,0	49,8	-0,4%	04.W1.N.20	50,0	49,9	-0,1%
03.W2.N.20	50,0	49,8	-0,4%	04.W2.N.20	50,1	50,1	-0,0%
03.W1.N.50	50,0	49,7	-0,6%	04.W1.N.50	50,0	49,9	-0,1%
03.W2.N.50	50,0	49,9	-0,1%	04.W2.N.50	50,0	49,9	-0,2%
03.W1.N.80	49,9	49,8	-0,2%	04.W1.N.80	49,9	49,7	-0,4%
03.W2.N.80	50,1	50,1	0,0%	04.W2.N.80	50,1	49,9	-0,5%
05.W1.N.20	50,0	49,9	-0,1%	06.W1.N.20	50,1	50,1	0,0%
05.W2.N.20	49,9	49,4	-1,0%	06.W2.N.20	50,0	49,8	-0,4%
05.W1.N.50	50,0	49,9	-0,1%	06.W1.N.50	50,0	49,8	-0,4%
05.W2.N.50	50,1	49,6	-1,0%	06.W2.N.50	50,0	49,7	-0,7%
05.W1.N.80	50,1	50,1	0,0%	06.W1.N.80	50,1	50,0	-0,1%
05.W2.N.80	50,0	49,7	-0,5%	06.W2.N.80	50,0	49,8	-0,4%
07.W1.N.20	50,0	49,9	-0,1%				
07.W2.N.20	49,9	49,9	0,0%				
07.W1.N.50	50,0	50,0	0,0%				
07.W2.N.50	50,0	50,0	0,0%				
07.W1.N.80	50,1	49,9	-0,4%				
07.W2.N.80	50,0	49,9	-0,1%				

über den Ausgangswässern angegeben. Da beide Wässer kein mit dem Photometer nachweisbares Aluminium enthalten, wird für die Bestimmung des Anreicherungs-faktors als Basis 0,05 mg/l Al (Nachweisgrenze für Aluminium mit dem Photometer) angenommen.

Tabelle 5-4 enthält die Kaolinit-Gehalte der Proben nach den Versuchen. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Werte im Bereich einer ‚natürlichen‘ Schwankungsbreite des Probenmaterials liegen bzw. im Bereich der Rechengenauigkeit des Programms zur quantitativen Mineralberechnung. Aussagekräftige Veränderungen sind nicht zu erkennen; allerdings sind bei den Versuchen mit dem Wasser W1 die Kaolinit-Gehalte fast immer geringfügig höher, als bei den vergleichbaren Proben mit dem Wasser W2. Der etwas höhere

Tabelle 5-2: Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den unbehandelten Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
01.W1.N.20	44,4	37,9	0,72	1,36	0,21	n.n.	0,09	n.n.	14,3	-0,4
01.W2.N.20	44,5	38,1	0,72	1,35	0,22	n.n.	0,06	n.n.	14,5	-0,2
01.W1.N.50	44,5	37,9	0,71	1,36	0,20	n.n.	0,09	n.n.	14,2	-0,6
01.W2.N.50	44,5	38,1	0,73	1,35	0,22	n.n.	0,07	n.n.	14,4	-0,2
01.W1.N.80	44,4	38,0	0,71	1,35	0,20	n.n.	0,04	n.n.	14,3	-0,6
01.W2.N.80	44,4	37,9	0,71	1,35	0,21	n.n.	0,08	n.n.	14,3	-0,6
02.W1.N.20	44,2	37,4	1,93	1,23	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	14,1	0,0
02.W2.N.20	44,8	37,6	1,91	1,23	n.n.	n.n.	0,08	n.n.	14,0	-0,2
02.W1.N.50	44,8	37,4	1,96	1,23	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	14,1	-0,2
02.W2.N.50	44,6	37,4	1,92	1,23	n.n.	n.n.	0,12	n.n.	14,0	-0,2
02.W1.N.80	44,8	37,5	1,92	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14,1	-0,2
02.W2.N.80	44,7	37,3	1,98	1,23	n.n.	n.n.	0,13	n.n.	14,1	0,0
03.W1.N.20	47,4	37,2	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,04	n.n.	13,1	-0,4
03.W2.N.20	47,7	37,3	0,33	0,32	0,74	n.n.	0,06	n.n.	13,2	-0,4
03.W1.N.50	47,5	37,1	0,31	0,32	0,74	n.n.	0,04	n.n.	13,2	-0,6
03.W2.N.50	47,7	37,0	0,33	0,32	0,74	n.n.	0,10	n.n.	13,2	-0,1
03.W1.N.80	47,7	37,3	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,06	n.n.	13,2	-0,2
03.W2.N.80	47,7	37,3	0,33	0,32	0,75	n.n.	0,12	n.n.	13,1	0,0
04.W1.N.20	50,6	34,6	0,60	0,18	1,09	n.n.	n.n.	n.n.	12,5	-0,1
04.W2.N.20	50,4	34,7	0,61	0,18	1,10	n.n.	0,09	n.n.	12,7	0,0
04.W1.N.50	50,5	34,7	0,60	0,18	1,09	n.n.	n.n.	n.n.	12,6	-0,1
04.W2.N.50	50,6	34,5	0,61	0,18	1,10	n.n.	0,10	n.n.	12,6	-0,2
04.W1.N.80	50,5	34,7	0,61	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	12,4	-0,4
04.W2.N.80	50,5	34,7	0,61	0,18	1,10	n.n.	0,10	n.n.	12,5	-0,5
05.W1.N.20	51,0	33,6	1,03	0,07	1,76	n.n.	0,03	0,35	12,2	-0,1
05.W2.N.20	50,7	33,2	1,03	0,07	1,76	n.n.	0,14	0,36	12,0	-1,0
05.W1.N.50	51,1	33,6	1,03	0,07	1,77	n.n.	0,03	0,34	12,0	-0,1
05.W2.N.50	50,7	33,3	1,01	0,07	1,76	n.n.	0,16	0,40	11,9	-1,0
05.W1.N.80	51,2	33,6	1,05	0,07	1,76	n.n.	0,03	0,36	12,1	0,0
05.W2.N.80	51,0	33,4	1,06	0,07	1,78	n.n.	0,17	0,36	11,8	-0,5
06.W1.N.20	50,0	32,8	1,01	0,94	1,82	n.n.	0,11	n.n.	12,6	0,0
06.W2.N.20	49,7	32,6	0,98	0,95	1,75	n.n.	0,16	n.n.	12,6	-0,4
06.W1.N.50	50,1	32,2	1,00	0,94	1,83	n.n.	0,10	n.n.	12,6	-0,4
06.W2.N.50	49,8	32,2	0,97	0,95	1,85	n.n.	0,18	n.n.	12,5	-0,7
06.W1.N.80	50,0	32,6	1,00	0,94	1,88	n.n.	0,09	n.n.	12,6	-0,1
06.W2.N.80	49,7	32,2	1,00	0,95	1,82	n.n.	0,20	n.n.	12,6	-0,4
07.W1.N.20	46,9	32,5	3,18	0,91	1,20	n.n.	0,27	0,51	14,3	-0,1
07.W2.N.20	46,8	32,4	3,17	0,91	1,23	n.n.	0,38	0,55	14,5	0,0
07.W1.N.50	46,9	32,6	3,19	0,91	1,20	n.n.	0,25	0,47	14,3	0,0
07.W2.N.50	46,8	32,5	3,18	0,91	1,22	n.n.	0,40	0,52	14,4	0,0
07.W1.N.80	46,5	32,4	3,31	0,91	1,19	n.n.	0,29	0,48	14,3	-0,4
07.W2.N.80	46,9	32,5	3,21	0,90	1,22	n.n.	0,39	0,52	14,4	-0,1

n.n. = nicht nachweisbar

Kaolinit-Verlust von 1,9 MA-% der Probe 06.W2.N.50 kann durch die, im Vergleich zu den ‚reineren‘ Kaolinen [01]-[03], inhomogenere Probenzusammensetzung des Ball Clay [06] bedingt sein.

Tabelle 5-3: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im neutralen Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Al [mg /l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Fe [mg /l]	Zu- bzw. Abnahme [%]
01.W1.N.80	13,4	644	n.n.	---	0,4	---
01.W2.N.80	5,8	241	n.n.	---	0,4	---
02.W1.N.80	1,8	---	n.n.	---	n.n.	-100
02.W2.N.80	0,9	-47	n.n.	---	n.n.	-100
03.W1.N.80	3,2	78	n.n.	---	n.n.	-100
03.W2.N.80	3,5	106	n.n.	---	n.n.	-100
04.W1.N.80	1,5	-17	n.n.	---	n.n.	-100
04.W2.N.80	n.n.	-100	n.n.	---	n.n.	-100
05.W1.N.80	1,5	-17	n.n.	---	n.n.	-100
05.W2.N.80	n.n.	-100	n.n.	---	n.n.	-100
06.W1.N.80	2,5	39	n.n.	---	n.n.	-100
06.W2.N.80	1,4	-18	n.n.	---	n.n.	-100
07.W1.N.80	15,3	750	0,8	1.500	n.n.	-100
07.W2.N.80	1,9	12	n.n.	---	n.n.	-100

n.n. = nicht nachweisbar, --- = keine Änderung

Tabelle 5-4: Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den unbehandelten Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	Kaolinit- Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Probe	Kaolinit- Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
01.W1.N.20	95,9	-0,5%	02.W1.N.20	98,5	0,0%
01.W2.N.20	95,7	-0,7%	02.W2.N.20	97,6	-0,9%
01.W1.N.50	95,8	-0,6%	02.W1.N.50	98,2	-0,3%
01.W2.N.50	95,5	-0,9%	02.W2.N.50	97,7	-0,8%
01.W1.N.80	96,0	-0,4%	02.W1.N.80	97,9	-0,6%
01.W2.N.80	95,1	-1,3%	02.W2.N.80	97,7	0,0%
03.W1.N.20	89,7	-0,4%	04.W1.N.20	81,3	0,0%
03.W2.N.20	89,5	-0,7%	04.W2.N.20	81,1	-0,2%
03.W1.N.50	89,5	-0,7%	04.W1.N.50	81,4	0,1%
03.W2.N.50	89,5	-0,7%	04.W2.N.50	80,4	-1,1%
03.W1.N.80	89,6	-0,6%	04.W1.N.80	81,1	-0,2%
03.W2.N.80	89,5	-0,7%	04.W2.N.80	80,1	-1,5%

Fortsetzung Tabelle 5-4: Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den unbehandelten Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
05.W1.N.20	72,1	-0,1%	06.W1.N.20	68,3	-0,7%
05.W2.N.20	71,4	-1,1%	06.W2.N.20	68,7	-0,1%
05.W1.N.50	72,0	-0,3%	06.W1.N.50	68,6	-0,3%
05.W2.N.50	71,4	-1,1%	06.W2.N.50	67,5	-1,9%
05.W1.N.80	72,0	-0,3%	06.W1.N.80	69,0	0,3%
05.W2.N.80	71,5	-1,0%	06.W2.N.80	69,1	0,4%
07.W1.N.20	74,5	0,7%			
07.W2.N.20	73,8	-0,3%			
07.W1.N.50	74,7	0,9%			
07.W2.N.50	74,0	0,0%			
07.W1.N.80	74,5	0,7%			
07.W2.N.80	73,9	-0,1%			

Tabelle 5-5: Einwaagen und Masseänderungen (Δm) der Kaoline bei den basischen Kontaktversuchen.

Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm	Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm
01.W1.B.20	50,0	49,8	-0,4%	02.W1.B.20	50,1	49,9	-0,4%
01.W2.B.20	50,1	50,0	-0,2%	02.W2.B.20	49,9	49,8	-0,2%
01.W1.B.50	49,9	49,7	-0,4%	02.W1.B.50	50,0	49,5	-1,0%
01.W2.B.50	50,0	50,0	0,0%	02.W2.B.50	50,0	49,7	-0,6%
01.W1.B.80	49,9	49,8	-0,2%	02.W1.B.80	50,1	49,8	-0,6%
01.W2.B.80	50,0	50,0	0,0%	02.W2.B.80	49,9	49,9	0,0%
03.W1.B.20	50,0	50,0	0,0%	04.W1.B.20	49,9	49,8	-0,1%
03.W2.B.20	49,9	49,8	-0,2%	04.W2.B.20	50,0	49,9	-0,2%
03.W1.B.50	50,0	50,0	0,0%	04.W1.B.50	50,0	49,9	-0,1%
03.W2.B.50	50,0	49,8	-0,3%	04.W2.B.50	50,0	50,0	0,0%
03.W1.B.80	50,1	50,1	0,0%	04.W1.B.80	49,9	49,9	0,0%
03.W2.B.80	50,0	50,0	0,0%	04.W2.B.80	50,1	50,1	0,0%
05.W1.B.20	49,9	49,9	0,0%	06.W1.B.20	50,0	49,9	-0,1%
05.W2.B.20	50,0	49,8	-0,3%	06.W2.B.20	50,1	50,0	-0,1%
05.W1.B.50	50,0	50,0	-0,1%	06.W1.B.50	50,0	49,8	-0,5%
05.W2.B.50	49,9	49,8	-0,1%	06.W2.B.50	49,9	49,7	-0,5%
05.W1.B.80	50,0	49,8	-0,3%	06.W1.B.80	50,1	50,1	0,0%
05.W2.B.80	50,1	50,0	-0,3%	06.W2.B.80	50,0	49,8	-0,5%
07.W1.B.20	50,0	49,9	-0,1%				
07.W2.B.20	50,1	50,1	0,0%				
07.W1.B.50	50,0	49,9	-0,1%				
07.W2.B.50	50,0	49,9	-0,1%				
07.W1.B.80	49,9	49,8	-0,2%				
07.W2.B.80	50,0	50,0	0,0%				

5.1.2 Einfluß der basischen Kontaktwässer

Wie bei den neutralen Wässern weisen die Tone nach dem Kontakt mit den basischen Wässern (W1 bzw. W2 + Ammoniak; Erhöhung der pH-Werte auf 11,6 bei W1 bzw. 11,4 bei W2) nur geringe Veränderungen auf. Die Massenänderungen (Tab. 5-5) liegen auch bei den basischen Proben im Bereich der natürlichen Probenschwankungen und Wiegeungenauigkeiten. Nur die CaO-Gehalte der mit dem Wasser W2 kontaktierten Proben sind gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich erhöht (Tab. 5-6).

Tabelle 5-7 zeigt in den basischen Filtraten geringe Gehalte von gelöstem Aluminium. Die basischen Proben weisen gegenüber den neutralen Proben etwas höhere Veränderungen in den Kaolinit-Gehalten auf (Tab. 5-8). Diese bewegen sich aber immer noch in der Größenordnung der Schwankungen aus Probenzusammensetzung und Rechenungenauigkeit. Auch zeigt sich, wie bei den neutralen Proben, daß die mit dem Wasser W1 kontaktierten Proben zu geringfügig höheren Kaolinit-Gehalten tendieren.

Tabelle 5-6: Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
01.W1.B.20	44,9	38,3	0,72	1,35	0,20	n.n.	0,09	n.n.	13,9	-0,4
01.W2.B.20	44,7	38,2	0,74	1,36	0,21	n.n.	0,21	n.n.	14,1	-0,2
01.W1.B.50	44,8	38,2	0,73	1,35	0,21	n.n.	0,09	n.n.	14,0	-0,4
01.W2.B.50	44,7	38,0	0,75	1,36	0,21	n.n.	0,26	n.n.	14,1	0,0
01.W1.B.80	44,7	38,2	0,73	1,35	0,23	n.n.	0,10	n.n.	14,1	-0,2
01.W2.B.80	44,6	38,3	0,71	1,36	0,22	n.n.	0,24	n.n.	14,1	0,0
02.W1.B.20	45,0	37,7	1,92	1,23	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	13,9	-0,4
02.W2.B.20	44,9	37,8	1,90	1,23	n.n.	n.n.	0,21	n.n.	13,9	-0,2
02.W1.B.50	44,9	37,4	2,09	1,23	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	13,8	-1,0
02.W2.B.50	44,7	37,6	1,94	1,23	n.n.	n.n.	0,24	n.n.	13,8	-0,6
02.W1.B.80	44,8	37,7	1,92	1,23	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	13,8	-0,6
02.W2.B.80	44,8	37,6	1,93	1,23	n.n.	n.n.	0,25	n.n.	13,9	0,0
03.W1.B.20	47,8	37,4	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,04	n.n.	13,0	0,0
03.W2.B.20	47,5	37,1	0,31	0,32	0,74	n.n.	0,28	n.n.	13,2	-0,2
03.W1.B.50	47,7	37,2	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,09	n.n.	13,1	0,0
03.W2.B.50	47,6	37,0	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,34	n.n.	13,1	-0,3
03.W1.B.80	47,8	37,4	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,05	n.n.	13,0	0,0
03.W2.B.80	47,7	37,2	0,31	0,32	0,75	n.n.	0,28	n.n.	13,1	0,0

Fortsetzung Tabelle 5-6: Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
04.W1.B.20	50,5	34,5	0,62	0,18	1,03	n.n.	0,01	n.n.	12,7	-0,1
04.W2.B.20	50,3	34,6	0,61	0,18	1,04	n.n.	0,23	n.n.	12,7	-0,2
04.W1.B.50	50,2	34,6	0,57	0,18	1,01	n.n.	0,06	n.n.	12,8	-0,1
04.W2.B.50	50,5	34,8	0,63	0,18	1,09	n.n.	0,25	n.n.	12,5	0,0
04.W1.B.80	50,4	34,6	0,60	0,18	1,01	n.n.	0,01	n.n.	12,8	0,0
04.W2.B.80	50,7	34,5	0,62	0,18	1,15	n.n.	0,26	n.n.	12,3	0,0
05.W1.B.20	51,2	33,5	1,05	0,07	1,60	n.n.	0,03	0,38	12,2	0,0
05.W2.B.20	51,5	33,4	1,04	0,07	1,95	n.n.	0,25	0,42	11,6	-0,3
05.W1.B.50	51,5	33,6	1,05	0,07	1,79	n.n.	0,14	0,39	11,8	-0,1
05.W2.B.50	51,2	33,3	1,05	0,07	1,64	n.n.	0,34	0,44	12,3	-0,1
05.W1.B.80	51,5	33,3	1,06	0,07	1,87	n.n.	0,03	0,35	11,6	-0,3
05.W2.B.80	51,5	33,4	1,05	0,07	1,79	n.n.	0,27	0,44	11,8	-0,3
06.W1.B.20	50,0	32,6	1,01	0,94	1,83	n.n.	0,11	0,33	12,6	-0,1
06.W2.B.20	49,8	32,9	0,99	0,94	1,83	n.n.	0,38	0,35	13,0	-0,1
06.W1.B.50	49,6	32,9	1,00	0,95	1,77	n.n.	0,12	0,33	12,7	-0,5
06.W2.B.50	49,6	32,2	1,00	0,94	1,79	n.n.	0,36	0,33	12,8	-0,5
06.W1.B.80	50,0	32,7	1,01	0,94	1,88	n.n.	0,10	n.n.	12,5	0,0
06.W2.B.80	49,8	32,1	1,02	0,95	1,86	n.n.	0,36	0,34	12,4	-0,5
07.W1.B.20	47,1	32,4	3,22	0,91	1,18	n.n.	0,32	0,50	14,0	-0,1
07.W2.B.20	47,0	32,6	3,17	0,91	1,22	n.n.	0,60	0,54	14,1	0,0
07.W1.B.50	47,1	32,5	3,23	0,91	1,19	n.n.	0,39	0,51	14,0	-0,1
07.W2.B.50	47,0	32,6	3,17	0,91	1,21	n.n.	0,55	0,56	14,1	-0,1
07.W1.B.80	47,1	32,7	3,20	0,91	1,19	n.n.	0,32	0,54	14,1	-0,2
07.W2.B.80	47,0	32,5	3,21	0,92	1,24	n.n.	0,65	0,60	14,1	0,0

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle 5-7: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im basischen Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Al [mg / l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Fe [mg / l]	Zu- bzw. Abnahme [%]
01.W1.B.80	4,6	156	0,6	1.100	n.n.	-100
01.W2.B.80	3,9	129	0,4	700	n.n.	-100
02.W1.B.80	n.n.	-100	1,6	3.100	n.n.	-100
02.W2.B.80	n.n.	-100	0,7	1.300	n.n.	-100
03.W1.B.80	6,8	278	2,9	5.700	n.n.	-100
03.W2.B.80	4,0	135	2,2	4.300	n.n.	-100
04.W1.B.80	1,0	-44	1,7	3.300	n.n.	-100
04.W2.B.80	n.n.	-100	0,8	1.500	n.n.	-100
05.W1.B.80	0,9	-50	2,2	4.300	n.n.	-100
05.W2.B.80	n.n.	-100	0,8	1.500	n.n.	-100
06.W1.B.80	1,2	-33	0,4	700	0,2	-50
06.W2.B.80	1,5	-12	0,4	700	0,1	-75

Fortsetzung Tabelle 5-7: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im basischen Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Al [mg /l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Fe [mg /l]	Zu- bzw. Abnahme [%]
07.W1.B.80	2,2	22	0,2	300	n.n.	-100
07.W2.B.80	2,0	18	0,1	100	n.n.	-100

n.n. = nicht nachweisbar, --- = keine Änderung

Tabelle 5-8: Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
01.W1.B.20	96,2	-0,2%	02.W1.B.20	97,8	-0,7%
01.W2.B.20	95,4	-1,0%	02.W2.B.20	97,1	-1,4%
01.W1.B.50	96,1	-0,3%	02.W1.B.50	97,5	-1,0%
01.W2.B.50	95,3	-1,1%	02.W2.B.50	96,6	-1,9%
01.W1.B.80	95,1	-1,3%	02.W1.B.80	97,5	-1,0%
01.W2.B.80	95,4	-1,0%	02.W2.B.80	96,9	-1,6%
03.W1.B.20	90,1	0,0%	04.W1.B.20	82,0	0,9%
03.W2.B.20	88,6	-1,7%	04.W2.B.20	81,7	0,5%
03.W1.B.50	89,9	-0,2%	04.W1.B.50	83,3	2,5%
03.W2.B.50	87,9	-2,4%	04.W2.B.50	80,6	-0,9%
03.W1.B.80	90,1	0,0%	04.W1.B.80	82,9	2,0%
03.W2.B.80	88,6	-1,7%	04.W2.B.80	80,4	-1,1%
05.W1.B.20	72,0	-0,3%	06.W1.B.20	70,1	1,9%
05.W2.B.20	70,9	-1,8%	06.W2.B.20	69,8	1,5%
05.W1.B.50	71,6	-0,8%	06.W1.B.50	70,5	2,5%
05.W2.B.50	72,1	-0,1%	06.W2.B.50	69,0	0,3%
05.W1.B.80	71,0	-1,7%	06.W1.B.80	70,4	2,3%
05.W2.B.80	71,1	-1,5%	06.W2.B.80	68,5	-0,4%
07.W1.B.20	74,2	0,3%			
07.W2.B.20	73,7	-0,4%			
07.W1.B.50	73,8	-0,3%			
07.W2.B.50	73,2	-1,1%			
07.W1.B.80	74,2	0,3%			
07.W2.B.80	73,6	-0,5%			

5.1.3 Einfluß der sauren Kontaktwässer

Beide Wässer weisen nach der Säurezugabe (495 ml Wasser + 5 ml HCl_{konz.}) Werte um pH=1,2 auf. In den Kontaktversuchen dieser stark sauren Wässer mit den Tonen treten z.T. drastische Lösungserscheinungen auf. Wie die Daten zeigen, werden die Tone teilweise und unterschiedlich stark an-

bzw. aufgelöst (Tab. 5-9). In den Kontaktwässern reichern sich, abhängig von den weiteren Untersuchungsparametern Temperatur und Fehlordnung, die Alkalien und das Silizium nur recht gering an, wobei das K^+ sogar leicht abzunehmen scheint. Die Silizium-Gehalte in den Lösungen liegen, mit Ausnahme der Probenserie [03], die geringere Werte aufweist, bei etwa 16-17 mg/l.

Drastische Zunahmen weisen Eisen und Aluminium bei den 80°C Proben auf, das Eisen bis 313 mg/l und das Aluminium bis fast 2.500 mg/l (Tab. 5-11). Da sowohl Eisen als auch Aluminium in den Ausgangswässern nahezu nicht nachweisbar sind, stammen die höheren Gehalte in den sauren Filtraten aus den kontaktierten Tonen. Die Proben des Wassers W1 zeigen bei 80°C bei allen Proben höhere Werte als die Proben des Wassers W2. Beim Wasser W1

Tabelle 5-9: Einwaagen und Masseänderungen (Δm) der Kaoline bei den sauren Kontaktversuchen.

Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm	Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm
01.W1.S.20	50,1	49,5	-1,2%	02.W1.S.20	50,1	50,0	-0,2%
01.W2.S.20	50,0	49,5	-1,0%	02.W2.S.20	50,0	49,3	-1,4%
01.W1.S.50	50,0	49,0	-2,0%	02.W1.S.50	49,9	48,1	-3,6%
01.W2.S.50	50,1	48,8	-2,6%	02.W2.S.50	50,0	47,6	-4,8%
01.W1.S.80	49,9	41,0	-17,8%	02.W1.S.80	50,0	39,9	-20,2%
01.W2.S.80	50,1	44,7	-10,8%	02.W2.S.80	49,9	43,0	-13,8%
03.W1.S.20	49,9	49,6	-0,7%	04.W1.S.20	49,9	49,7	-0,4%
03.W2.S.20	50,1	49,9	-0,3%	04.W2.S.20	50,1	49,7	-0,7%
03.W1.S.50	50,0	49,2	-1,6%	04.W1.S.50	50,0	48,3	-3,4%
03.W2.S.50	50,0	49,4	-1,2%	04.W2.S.50	50,0	48,5	-3,1%
03.W1.S.80	50,0	46,4	-7,2%	04.W1.S.80	49,9	42,2	-15,5%
03.W2.S.80	50,0	47,6	-4,8%	04.W2.S.80	50,1	45,3	-9,5%
05.W1.S.20	50,1	49,8	-0,6%	06.W1.S.20	50,0	49,5	-1,0%
05.W2.S.20	50,0	49,1	-1,7%	06.W2.S.20	49,9	49,2	-1,5%
05.W1.S.50	50,0	48,2	-3,7%	06.W1.S.50	50,0	48,0	-4,0%
05.W2.S.50	50,1	47,7	-4,8%	06.W2.S.50	50,1	47,7	-4,8%
05.W1.S.80	49,9	41,6	-16,6%	06.W1.S.80	50,1	40,3	-19,6%
05.W2.S.80	50,1	44,8	-10,6%	06.W2.S.80	50,0	43,5	-12,9%
07.W1.S.20	50,1	49,1	-2,0%				
07.W2.S.20	50,0	48,8	-2,5%				
07.W1.S.50	50,0	46,6	-6,9%				
07.W2.S.50	50,0	45,7	-8,6%				
07.W1.S.80	50,0	38,9	-22,2%				
07.W2.S.80	50,1	42,2	-15,8%				

Tabelle 5-10: Chemische Zusammensetzung der Kaoline nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
01.W1.S.20	44,2	37,8	0,69	1,36	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	14,2	-1,2
01.W2.S.20	44,5	37,8	0,71	1,36	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	14,0	-1,0
01.W1.S.50	44,3	37,1	0,70	1,36	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	14,0	-2,0
01.W2.S.50	44,5	36,9	0,69	1,37	0,19	n.n.	n.n.	n.n.	13,6	-2,6
01.W1.S.80	44,5	23,8	0,46	1,36	0,19	n.n.	n.n.	n.n.	11,6	-11,6
01.W2.S.80	44,6	29,8	0,58	1,38	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	11,9	-10,8
02.W1.S.20	44,7	36,9	1,93	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14,2	-0,2
02.W2.S.20	44,8	36,9	1,88	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13,8	-1,4
02.W1.S.50	44,7	35,2	1,84	1,24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13,3	-3,6
02.W2.S.50	44,8	34,2	1,77	1,24	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	12,9	-4,8
02.W1.S.80	46,0	22,1	1,16	1,26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	9,3	-20,2
02.W2.S.80	45,4	26,9	1,40	1,24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	11,1	-13,8
03.W1.S.20	47,4	37,0	0,31	0,32	0,73	n.n.	n.n.	n.n.	13,1	-0,7
03.W2.S.20	47,9	37,3	0,31	0,32	0,74	n.n.	n.n.	n.n.	13,0	-0,3
03.W1.S.50	47,5	36,8	0,28	0,32	0,72	n.n.	n.n.	n.n.	12,9	-1,6
03.W2.S.50	47,9	36,9	0,26	0,32	0,63	n.n.	n.n.	n.n.	12,9	-1,2
03.W1.S.80	48,4	31,6	0,20	0,32	0,63	n.n.	0,02	n.n.	11,7	-7,2
03.W2.S.80	48,0	34,0	0,23	0,32	0,67	n.n.	n.n.	n.n.	12,0	-4,8
04.W1.S.20	50,6	34,4	0,59	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	12,7	-0,4
04.W2.S.20	50,8	34,2	0,62	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	12,2	-0,7
04.W1.S.50	50,4	32,2	0,53	0,18	1,08	n.n.	n.n.	n.n.	12,1	-3,4
04.W2.S.50	51,2	32,2	0,53	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	11,6	-3,1
04.W1.S.80	51,8	21,7	0,42	0,18	1,07	n.n.	n.n.	n.n.	9,2	-15,5
04.W2.S.80	51,0	26,6	0,48	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	10,9	-9,5
05.W1.S.20	51,4	33,2	0,92	0,07	1,77	n.n.	n.n.	0,33	11,8	-0,6
05.W2.S.20	51,0	32,6	0,89	0,07	1,74	n.n.	n.n.	0,32	11,8	-1,7
05.W1.S.50	51,3	30,8	0,65	0,07	1,77	n.n.	n.n.	0,28	11,3	-3,7
05.W2.S.50	51,7	30,1	0,60	0,07	1,78	n.n.	n.n.	0,34	10,8	-4,8
05.W1.S.80	52,7	20,3	0,49	0,07	1,79	n.n.	n.n.	0,23	7,8	-16,6
05.W2.S.80	53,0	24,6	0,54	0,07	1,79	n.n.	n.n.	0,32	9,2	-10,6
06.W1.S.20	49,8	31,7	0,93	0,94	1,71	n.n.	n.n.	n.n.	12,9	-1,0
06.W2.S.20	49,7	31,8	0,93	0,95	1,80	n.n.	n.n.	n.n.	12,6	-1,5
06.W1.S.50	49,2	29,8	0,88	0,95	1,76	n.n.	n.n.	n.n.	12,4	-4,0
06.W2.S.50	49,0	29,9	0,85	0,97	1,71	n.n.	n.n.	n.n.	11,8	-4,8
06.W1.S.80	48,8	18,5	0,57	0,99	1,55	n.n.	n.n.	n.n.	9,4	-19,6
06.W2.S.80	49,7	23,1	0,69	0,97	1,68	n.n.	n.n.	n.n.	10,1	-12,9
07.W1.S.20	46,9	31,9	2,55	0,91	1,15	n.n.	0,01	0,39	14,1	-2,0
07.W2.S.20	47,3	31,5	2,47	0,90	1,14	n.n.	0,01	0,35	13,8	-2,5
07.W1.S.50	46,8	28,7	2,08	0,91	1,10	n.n.	n.n.	0,32	13,3	-6,9
07.W2.S.50	47,1	27,5	1,93	0,91	1,10	n.n.	n.n.	0,32	12,7	-8,6
07.W1.S.80	47,0	16,7	1,08	0,92	0,96	n.n.	n.n.	0,24	11,0	-22,2
07.W2.S.80	47,7	21,7	1,45	0,91	1,04	n.n.	n.n.	0,30	11,2	-15,8

n.n. = nicht nachweisbar

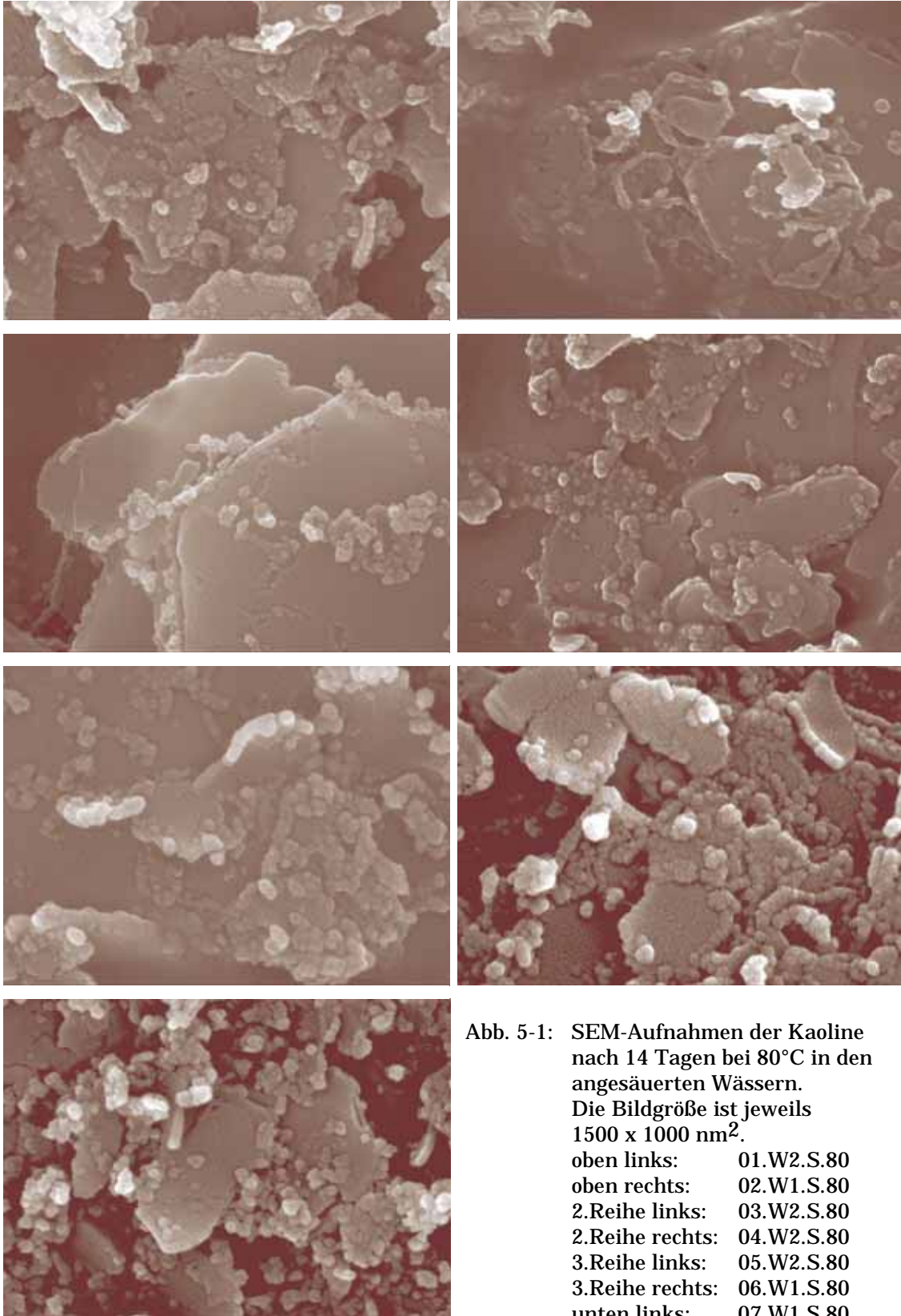


Abb. 5-1: SEM-Aufnahmen der Kaoline nach 14 Tagen bei 80°C in den angesäuerten Wässern.
Die Bildgröße ist jeweils 1500 x 1000 nm².

oben links: 01.W2.S.80
oben rechts: 02.W1.S.80
2.Reihe links: 03.W2.S.80
2.Reihe rechts: 04.W2.S.80
3.Reihe links: 05.W2.S.80
3.Reihe rechts: 06.W1.S.80
unten links: 07.W1.S.80

werden zwischen 17% (Probe [03]) und 28% (Probe [07]) des in den Tonen vorhandenen Eisens in Lösung gebracht, während beim Wasser W2 zwischen 12% (Probe [01]) und 23% (Probe [07]) gelöst wird. Das Aluminium zeigt ein ähnliches Verhalten. Im Wasser W1 gehen zwischen 7% (Probe [03]) und 29% (Probe [07]), im Wasser W2 zwischen 4% (Probe [03]) und 21% (Probe [07]) in Lösung.

Tabelle 5-12 gibt die Kaolinit-Gehalte der Proben nach der Kontaktierung wieder. Bei fast allen Proben weisen die mit dem Wasser W2 kontaktierten 50°C-Proben höhere Kaolinit-Verluste auf als die vergleichbaren Proben des Wassers W1. Bei den 80°C-Proben ist es umgekehrt; hier sind die Kaolinit-Verluste bei den Versuchen mit dem Wasser W1 höher.

Abbildung 5-1 zeigt die SEM-Aufnahmen von sauren 80°C-Proben der Kaoline [01]-[07]. Auf allen Aufnahmen sind an den Kanten der Kristallite Neubildungen zu sehen. Diese neugebildeten Phasen haben im Durchschnitt eine Größe von etwa 40 nm und sind nach dem Auflösen bzw. Anlösen der Kaoline aus den Kontaktlösungen ausgefallen.

Tabelle 5-11: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im sauren Filtrat der Kaoline [01]-[07] und Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Al [mg /l]	Zu- bzw. Abnahme [%]	Fe [mg /l]	Zu- bzw. Abnahme [%]
01.W1.S.80	17,0	844	2.160	4.320.000	53,5	13.300
01.W2.S.80	15,8	829	1.520	3.040.000	30,2	7.450
02.W1.S.80	17,2	856	2.300	4.600.000	140	34.900
02.W2.S.80	16,5	871	1.160	2.320.000	111	27.700
03.W1.S.80	14,3	694	648	1.300.000	21,9	5.380
03.W2.S.80	13,2	676	370	740.000	18,6	4.550
04.W1.S.80	16,4	811	2.390	4.780.000	58,4	14.500
04.W2.S.80	15,7	824	1.540	3.080.000	32,6	8.050
05.W1.S.80	16,4	811	2.040	4.080.000	94,4	23.500
05.W2.S.80	16,1	847	1.660	3.320.000	74,1	18.425
06.W1.S.80	16,2	800	2.130	4.260.000	74,8	18.600
06.W2.S.80	16,1	847	1.500	3.000.000	64,0	15.900
07.W1.S.80	17,3	861	2.460	4.920.000	313	78.200
07.W2.S.80	16,7	882	1.830	3.660.000	257	64.200

Tabelle 5-12: Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Probe	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
01.W1.S.20	95,4	-1,0%	02.W1.S.20	97,7	-0,8%
01.W2.S.20	95,8	-0,6%	02.W2.S.20	96,1	-2,4%
01.W1.S.50	94,5	-2,0%	02.W1.S.50	91,9	-6,7%
01.W2.S.50	93,5	-3,0%	02.W2.S.50	89,2	-9,4%
01.W1.S.80	69,4	-28,0%	02.W1.S.80	57,9	-41,2%
01.W2.S.80	76,8	-20,3%	02.W2.S.80	71,0	-27,9%
03.W1.S.20	89,5	-0,7%	04.W1.S.20	80,6	-0,9%
03.W2.S.20	89,8	-0,3%	04.W2.S.20	79,9	-1,7%
03.W1.S.50	88,4	-1,9%	04.W1.S.50	75,3	-7,4%
03.W2.S.50	88,4	-1,9%	04.W2.S.50	74,6	-8,2%
03.W1.S.80	76,4	-15,2%	04.W1.S.80	48,8	-40,0%
03.W2.S.80	81,8	-9,2%	04.W2.S.80	61,4	-24,5%
05.W1.S.20	71,8	-0,6%	06.W1.S.20	69,5	1,0%
05.W2.S.20	70,9	-1,8%	06.W2.S.20	68,5	-0,4%
05.W1.S.50	66,2	-8,3%	06.W1.S.50	68,4	-0,6%
05.W2.S.50	63,7	-11,8%	06.W2.S.50	68,6	-0,3%
05.W1.S.80	39,0	-46,0%	06.W1.S.80	37,9	-44,9%
05.W2.S.80	49,4	-31,6%	06.W2.S.80	48,9	-28,9%
07.W1.S.20	72,7	-1,8%			
07.W2.S.20	71,6	-3,2%			
07.W1.S.50	67,9	-8,2%			
07.W2.S.50	64,4	-13,0%			
07.W1.S.80	38,1	-48,5%			
07.W2.S.80	50,1	-32,3%			

5.2 Ordnungsgrade der Kaolinite

5.2.1 Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-XRD-Interferenzen

Die aus den XRD-Daten bestimmten FWHM-Werte der (001)-Interferenzen (Indizes nach Kübler) sind in Tabelle 5-13 wiedergegeben und in Abbildung 5-2 grafisch dargestellt (Symbole: schwarz = Ausgangston, grün = neutral, blau = basisch, rot = sauer; gefüllt = Wasser W1, leer = Wasser W2; Kreise = 20°C, Dreiecke = 80°C). Es ergeben sich für jede Probenserie recht eng begrenzte Bereiche, in denen die Meßwerte liegen. Klare Abgrenzungen zwischen den verschiedenen Kaolinen sind nicht sichtbar, so weisen die Kaoline [01], [02] und [06] Werte auf, die sich in der gleichen Größenordnung

Tabelle 5-13: Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-Interferenzen (XRD in °-2Θ).

Proben- serie	Tempera- tur [°C]	original	W1			W2		
			neutral	basisch	sauer	neutral	basisch	sauer
01	20	0,327	0,306	0,339	0,325	0,308	0,308	0,335
	80		0,329	0,311	0,321	0,321	0,327	0,333
02	20	0,324	0,304	0,317	0,312	0,308	0,316	0,300
	80		0,312	0,312	0,330	0,301	0,324	0,324
03	20	0,263	0,261	0,256	0,261	0,257	0,263	0,255
	80		0,255	0,259	0,254	0,254	0,256	0,249
04	20	0,290	0,267	0,277	0,287	0,257	0,272	0,274
	80		0,265	0,277	0,281	0,272	0,272	0,274
05	20	0,408	0,395	0,448	0,412	0,429	0,418	0,428
	80		0,445	0,426	0,406	0,448	0,416	0,401
06	20	0,330	0,326	0,334	0,343	0,327	0,351	0,323
	80		0,334	0,327	0,324	0,329	0,339	0,339
07	20	0,481	0,481	0,479	0,484	0,486	0,471	0,471
	80		0,481	0,496	0,496	0,481	0,481	0,507

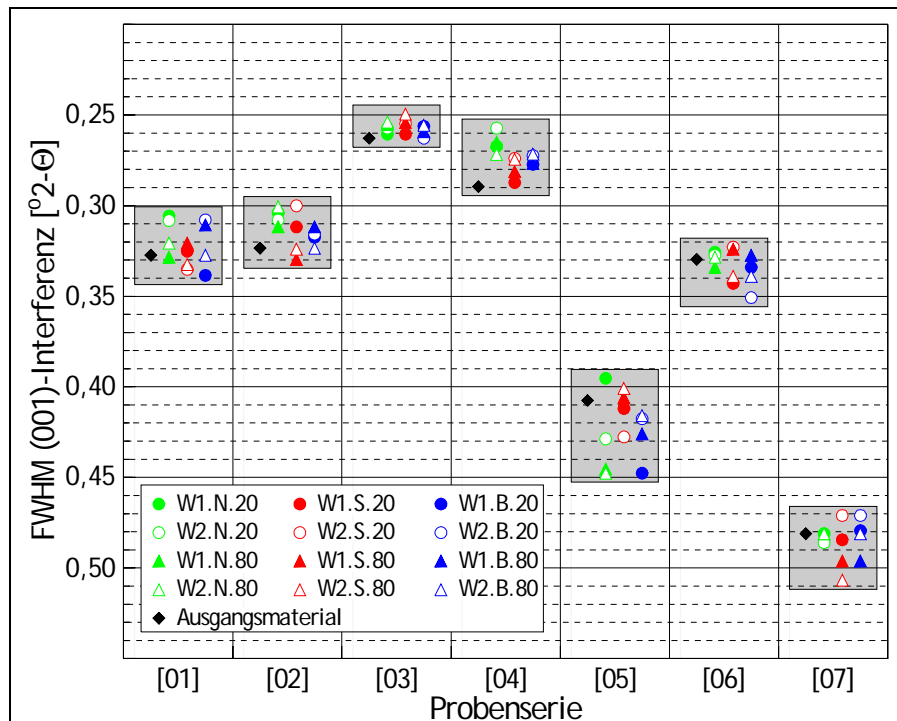


Abb. 5-2: Halbwertsbreiten (FWHM) der (001)-XRD-Interferenzen zur Bestimmung der Kübler-Indizes der Kaolinite [01] - [07]. Kleinere Halbwertsbreiten entsprechen einer geringeren Fehlordnung.

bewegen. Ein Einfluß der Konditionierung der Kontaktwässer ist ebenfalls nicht zu erkennen.

5.2.2 Parameter der endothermen Dehydroxilationspeaks in der DTA

Die Beschreibungen (Peakfläche, Amplitude, Maximum und FWHM) der endothermen DTA-Effekte der 20°C- und 80°C-Proben sind in den Tabellen 5-14 bis 5-20 aufgeführt. Die grafischen Darstellungen der Verteilung (Werte der Indizes nach Smykatz-Kloss) sind in Abbildung 5-3 (Symbole: schwarz = Ausgangston, grün = neutral, blau = basisch, rot = sauer; gefüllt = Wasser W1, leer = Wasser W2; Kreise = 20°C, Dreiecke = 80°C) zu finden. Die Indizes liegen für die neutralen und basischen Proben alle jeweils im Bereich der Werte für die Ausgangstone (Abb. 5-3, linkes Bild). Obwohl der Index nach dem endothermen DTA-Effekt zu stark von z.B. der Zusammensetzung der Probe beeinflusst wird (vgl. 3.8), zeigt die Abbildung 5-3 für einige Proben doch recht gut abgrenzbare Bereiche von Wertepaaren aus Peaktemperatur und FWHM. Einzig die Proben des Kaolins [03] fallen durch hohe Peaktemperaturen und große FWHM auf.

Tabelle 5-14: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [01]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.--	199,2	2,94	568,6	62,6
W1.N.20	197,9	2,86	570,8	64,0
W1.N.80	193,5	2,76	570,9	64,9
W1.B.20	198,0	2,86	571,3	64,2
W1.B.80	191,3	2,70	569,8	65,7
W1.S.20	195,3	2,82	570,8	63,8
W1.S.80	129,9	2,00	564,0	59,6
W2.N.20	195,9	2,80	570,2	64,8
W2.N.80	185,9	2,62	570,5	65,7
W2.B.20	196,5	2,83	570,2	64,3
W2.B.80	196,7	2,76	570,8	66,0
W2.S.20	188,6	2,71	570,3	64,4
W2.S.80	162,9	2,50	567,9	59,7

Tabelle 5-15: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [02]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.---	207,0	3,27	569,3	57,3
W1.N.20	200,3	3,13	569,2	58,3
W1.N.80	196,1	3,06	570,3	58,3
W1.B.20	197,2	3,03	570,0	59,4
W1.B.80	199,7	3,04	569,9	60,0
W1.S.20	206,6	3,23	569,5	58,0
W1.S.80	137,4	2,25	562,0	55,5
W2.N.20	23,0	1,11	569,9	59,5
W2.N.80	23,8	1,02	568,4	58,8
W2.B.20	24,6	1,13	570,8	59,1
W2.B.80	23,9	1,11	570,8	60,1
W2.S.20	24,0	1,08	568,5	59,1
W2.S.80	19,2	0,78	565,7	56,7

Tabelle 5-16: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [03]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.---	202,5	2,00	578,0	96,0
W1.N.20	203,7	2,00	576,2	95,6
W1.N.80	206,8	2,05	579,2	94,8
W1.B.20	211,0	2,04	578,6	96,7
W1.B.80	195,3	1,93	578,5	94,8
W1.S.20	194,5	2,03	576,9	90,0
W1.S.80	164,2	1,86	574,2	82,8
W2.N.20	203,8	1,99	578,0	96,0
W2.N.80	205,7	2,01	579,9	96,0
W2.B.20	198,0	1,92	576,1	96,4
W2.B.80	201,4	2,02	579,2	93,6
W2.S.20	201,3	2,11	578,0	89,4
W2.S.80	173,4	2,01	574,5	80,8

Tabelle 5-17: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [04]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.---	161,3	2,27	566,6	66,5
W1.N.20	162,4	2,26	567,3	67,5
W1.N.80	169,2	2,40	566,6	66,2
W1.B.20	178,3	2,33	569,5	71,4
W1.B.80	174,8	2,26	568,2	72,5
W1.S.20	167,1	2,32	566,5	67,6
W1.S.80	103,2	1,46	559,2	66,3
W2.N.20	167,6	2,24	567,6	70,3
W2.N.80	164,6	2,20	568,2	70,3
W2.B.20	167,6	2,21	567,7	71,2
W2.B.80	166,0	2,17	567,8	71,8
W2.S.20	170,4	2,34	567,3	68,2
W2.S.80	122,5	1,72	560,9	66,9

Tabelle 5-18: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [05]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.---	161,1	2,58	564,2	57,6
W1.N.20	142,1	2,21	560,2	59,2
W1.N.80	152,2	2,44	561,1	57,4
W1.B.20	157,7	2,32	562,8	63,3
W1.B.80	147,1	2,09	559,8	65,3
W1.S.20	155,7	2,37	560,0	60,6
W1.S.80	92,0	1,58	552,5	53,7
W2.N.20	157,5	2,33	563,4	63,0
W2.N.80	156,5	2,30	562,9	63,4
W2.B.20	146,2	2,06	559,0	66,3
W2.B.80	153,7	2,19	562,9	65,2
W2.S.20	154,6	2,40	561,4	59,4
W2.S.80	105,6	1,74	554,1	56,0

Tabelle 5-19: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [06]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.---	145,4	2,11	561,0	64,2
W1.N.20	166,4	2,37	564,3	65,3
W1.N.80	158,5	2,26	562,5	65,1
W1.B.20	159,6	2,32	564,0	64,2
W1.B.80	148,9	2,20	563,6	63,1
W1.S.20	150,3	2,20	561,8	63,6
W1.S.80	94,9	1,44	552,3	61,8
W2.N.20	159,2	2,31	562,5	64,1
W2.N.80	164,7	2,34	564,0	65,8
W2.B.20	176,0	2,45	565,7	66,1
W2.B.80	153,1	2,24	563,2	64,1
W2.S.20	161,6	2,34	562,9	64,2
W2.S.80	114,0	1,74	556,8	61,4

Tabelle 5-20: Parameter der endothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [07]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]
---.---	168,0	2,52	555,9	58,8
W1.N.20	169,4	2,44	554,4	63,6
W1.N.80	180,3	2,47	553,6	66,8
W1.B.20	159,6	2,32	564,0	64,2
W1.B.80	148,9	2,20	563,6	63,1
W1.S.20	146,8	2,28	553,3	59,1
W1.S.80	83,9	1,61	545,2	49,1
W2.N.20	176,7	2,60	557,4	60,3
W2.N.80	167,3	2,39	555,5	63,7
W2.B.20	163,4	2,32	553,3	64,1
W2.B.80	150,4	2,30	553,6	59,6
W2.S.20	147,4	2,36	553,5	57,3
W2.S.80	97,0	1,84	550,4	49,2

Die Indizes nach dem endothermen DTA-Effekt weisen größere Einflüsse durch die Behandlung mit sauren Wässern auf als die Indizes nach Kübler. Abhängig von der Temperatur liegen die Wertepaare aus Peaktemperatur und FWHM einer Probenserie bei beiden Wässern recht eng zusammen (Abb. 5-3, rechtes Bild). Allerdings zeigt sich beim endothermen DTA-Effekt deutlich der Einfluß der Probenmenge. Die 20°C-Proben sind in ihren Werten noch recht nah an den Ausgangstonen. Die Proben mit den größeren Kaolinitverlusten (80°C-Proben) weisen beim endothermen Peak eine geringere FWHM auf, was einer besseren Ordnung entsprechen soll (vgl. 3.8).

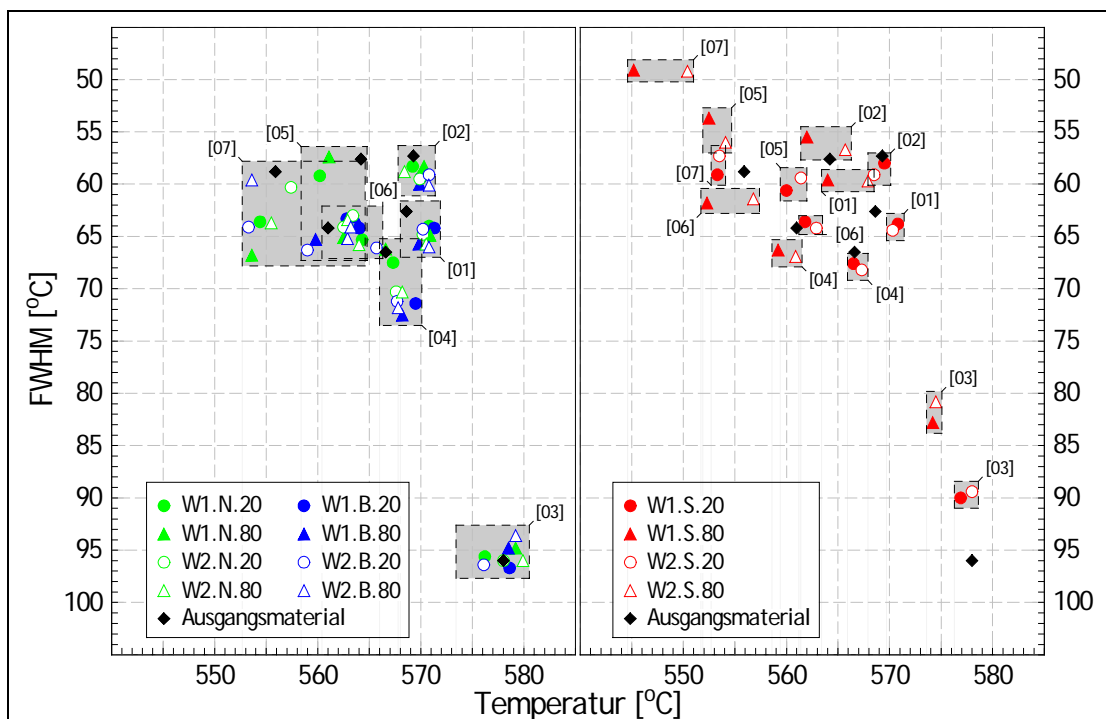


Abb. 5-3: Halbwertsbreiten (FWHM) der endothermen DTA-Dehydroxilationspeaks der Kaoline [01] - [07] zur Bestimmung der Fehlordnung nach Smykatz-Kloss (linke Abbildung = neutral und basisch, rechte Abbildung = sauer). Kleinere Halbwertsbreiten entsprechen einer geringeren Fehlordnung.

5.2.3 Parameter der exothermen Strukturumwandlung in der DTA

Die Beschreibungen (Peakfläche, Amplitude, Maximum, FWHM, Amplitude/FWHM und % relative Ordnung) der exothermen DTA-Effekte der 20°C- und 80°C-Proben sind in den Tabellen 5-21 bis 5-27 aufgeführt. Die grafischen Darstellungen für die Verteilung der Indizes nach dem exothermen Strukturumwandlungspeak (DTA) sind in Abbildung 5-4 (Symbole: schwarz =

Tabelle 5-21: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [01]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ *
--.-.--	25,1	1,44	987,3	16,3	0,089	63,6
W1.N.20	25,1	1,44	988,0	16,4	0,088	62,9
W1.N.80	25,1	1,37	987,1	17,1	0,080	57,1
W1.B.20	24,5	1,44	987,9	16,0	0,090	64,3
W1.B.80	23,5	1,34	988,7	16,4	0,082	58,6
W1.S.20	24,4	1,42	988,9	16,2	0,088	62,9
W1.S.80	14,8	0,77	989,9	18,2	0,042	30,0
W2.N.20	25,1	1,43	987,4	16,5	0,086	61,4
W2.N.80	22,9	1,29	987,7	16,7	0,077	55,0
W2.B.20	24,8	1,36	987,6	17,1	0,079	56,4
W2.B.80	24,4	1,37	987,4	16,6	0,083	59,3
W2.S.20	24,2	1,35	988,4	16,8	0,080	57,1
W2.S.80	19,1	1,01	989,9	17,8	0,057	40,7

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

Tabelle 5-22: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [02]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ *
--.-.--	25,2	1,23	978,6	19,3	0,064	45,7
W1.N.20	24,8	1,20	979,1	19,4	0,062	44,3
W1.N.80	23,5	1,10	979,0	20,1	0,055	39,3
W1.B.20	22,1	1,04	979,6	20,1	0,052	37,1
W1.B.80	24,8	1,10	979,1	19,3	0,057	40,7
W1.S.20	24,1	1,16	978,8	19,6	0,059	42,1
W1.S.80	14,4	0,61	979,1	17,8	0,034	24,3
W2.N.20	23,0	1,11	977,4	19,0	0,058	41,4
W2.N.80	23,8	1,02	977,8	20,0	0,051	36,4
W2.B.20	24,6	1,13	979,2	19,0	0,060	42,9
W2.B.80	23,9	1,11	978,6	20,2	0,055	39,3
W2.S.20	24,0	1,08	980,2	18,0	0,060	42,9
W2.S.80	19,2	0,78	980,0	19,7	0,040	28,6

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

Tabelle 5-23: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [03]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ*
---.---	25,5	1,76	997,5	13,3	0,133	95,0
W1.N.20	26,6	1,75	997,5	13,1	0,134	95,7
W1.N.80	27,9	1,81	997,2	14,5	0,125	89,3
W1.B.20	25,8	1,75	996,2	13,2	0,133	95,0
W1.B.80	23,7	1,59	996,3	14,0	0,114	81,4
W1.S.20	24,7	1,72	997,0	12,8	0,134	95,7
W1.S.80	19,7	1,36	999,2	13,6	0,100	71,4
W2.N.20	26,1	1,75	996,3	13,7	0,127	90,7
W2.N.80	24,9	1,67	995,5	13,5	0,124	88,6
W2.B.20	22,2	1,55	996,0	13,5	0,115	82,1
W2.B.80	23,0	1,60	995,2	13,6	0,118	84,3
W2.S.20	25,1	1,79	997,6	12,8	0,140	100,0
W2.S.80	20,2	1,46	999,1	12,9	0,113	80,7

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

Tabelle 5-24: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [04]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ*
---.---	21,1	1,10	993,9	17,4	0,063	45,0
W1.N.20	20,4	1,10	993,9	16,6	0,066	47,1
W1.N.80	19,2	1,09	992,4	16,5	0,066	47,1
W1.B.20	23,0	1,20	993,0	17,9	0,067	47,9
W1.B.80	21,3	1,10	993,3	18,1	0,061	43,6
W1.S.20	21,0	1,09	993,0	17,0	0,064	45,7
W1.S.80	10,7	0,60	996,8	16,7	0,036	25,7
W2.N.20	20,8	1,14	993,6	16,7	0,068	48,6
W2.N.80	21,2	1,13	992,2	17,5	0,065	46,4
W2.B.20	20,4	1,07	992,4	17,8	0,060	42,9
W2.B.80	22,1	1,10	991,8	17,5	0,063	45,0
W2.S.20	20,8	1,13	994,2	17,2	0,066	47,1
W2.S.80	15,1	0,77	995,7	17,5	0,044	31,4

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

Tabelle 5-25: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [05]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ*
--.-.--	18,8	0,85	988,6	20,7	0,041	29,3
W1.N.20	16,0	0,73	988,9	20,5	0,036	25,7
W1.N.80	17,5	0,84	988,9	19,6	0,043	30,7
W1.B.20	18,5	0,87	988,0	20,0	0,044	31,4
W1.B.80	16,6	0,81	989,6	19,3	0,042	30,0
W1.S.20	17,4	0,84	989,5	19,3	0,044	31,4
W1.S.80	7,3	0,36	991,6	19,3	0,019	13,6
W2.N.20	18,2	0,88	988,0	19,3	0,046	32,9
W2.N.80	18,1	0,86	987,5	19,7	0,044	31,4
W2.B.20	16,1	0,77	988,2	19,5	0,040	28,6
W2.B.80	17,1	0,83	987,6	19,5	0,042	30,0
W2.S.20	18,4	0,87	989,6	19,7	0,044	31,4
W2.S.80	10,1	0,47	991,7	19,9	0,024	17,1

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

Tabelle 5-26: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [06]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ*
--.-.--	13,1	0,72	983,0	17,0	0,042	30,0
W1.N.20	15,2	0,83	983,4	17,2	0,048	34,3
W1.N.80	13,5	0,77	984,4	16,4	0,047	33,6
W1.B.20	14,7	0,81	983,4	17,1	0,047	33,6
W1.B.80	13,8	0,77	984,1	16,9	0,045	32,1
W1.S.20	14,1	0,75	984,8	17,7	0,042	30,0
W1.S.80	6,3	0,33	989,6	17,5	0,019	13,6
W2.N.20	14,8	0,83	984,2	16,8	0,049	35,0
W2.N.80	15,1	0,81	982,7	17,5	0,046	32,9
W2.B.20	14,4	0,77	983,4	17,7	0,043	30,7
W2.B.80	14,0	0,74	982,7	17,7	0,042	30,0
W2.S.20	14,2	0,80	984,8	16,7	0,048	34,3
W2.S.80	8,5	0,46	988,4	17,2	0,027	19,3

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

Tabelle 5-27: Parameter der exothermen Effekte der 20°C- und 80°C-Proben für die Probenserie [07]

Probe	Peakfläche [°C * °C]	Amplitude [°C]	Maximum [°C]	FWHM [°C]	Amplitude / FWHM	% relativ*
---.---	16,3	0,43	955,4	35,9	0,012	8,6
W1.N.20	16,0	0,43	955,4	34,3	0,013	9,3
W1.N.80	18,9	0,49	955,0	36,1	0,014	10,0
W1.B.20	18,7	0,49	955,0	36,2	0,013	9,3
W1.B.80	15,3	0,44	955,3	32,4	0,014	10,0
W1.S.20	16,0	0,50	961,0	30,1	0,017	12,1
W1.S.80	7,8	0,25	979,2	28,9	0,009	6,4
W2.N.20	17,2	0,47	954,8	34,3	0,014	10,0
W2.N.80	17,9	0,49	954,9	34,6	0,014	10,0
W2.B.20	17,5	0,43	954,1	38,0	0,011	7,9
W2.B.80	18,3	0,48	954,1	35,8	0,013	9,3
W2.S.20	16,4	0,50	962,1	30,6	0,016	11,4
W2.S.80	9,3	0,30	977,3	29,4	0,010	7,1

* = bezogen auf den höchsten Wert Amplitude/FWHM innerhalb dieser Arbeit (Probe: 03.W2.S.20 = 100)

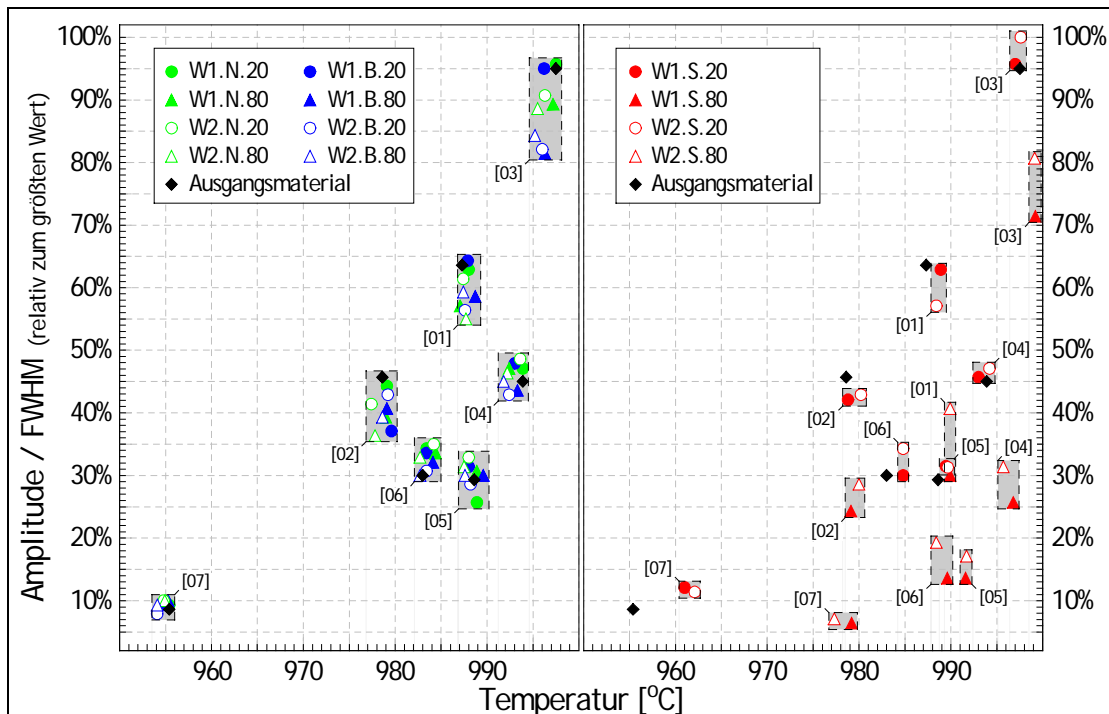


Abb. 5-4: Amplitude/FWHM der exothermen Strukturumwandlung (DTA) für die Kaoline [01] - [07] zur Bestimmung der Fehlordnung, dargestellt in Prozent bezogen auf den höchsten im Rahmen dieser Untersuchungen gemessenen Wert (Probe 03.W2.S.20; linke Abbildung = neutral und basisch, rechte Abbildung = sauer). Höhere Prozentwerte entsprechen einer geringeren Fehlordnung.

Ausgangston, grün = neutral, blau = basisch, rot = sauer; gefüllt = Wasser W1, leer = Wasser W2; Kreise = 20°C, Dreiecke = 80°C) zu finden. Die Indizes liegen für die neutralen und basischen Proben alle jeweils im Bereich der Werte der Ausgangstone (Abb. 5-4, linkes Bild). Alle Kaoline weisen sehr deutlich unterscheidbare Bereiche aus Peaktemperatur und relativer Ordnung auf. Die Kaolinproben [03] fallen, wie schon beim endothermen Dehydroxilationspeak, durch besonders hohe Werte (die höchsten Peaktemperaturen und die größte relative Ordnung) auf.

Die relative Ordnung nach dem exothermen DTA-Effekt zeigt bei den Proben, die mit sauren Wässern behandelt wurden, bei den 20°C-Versuchen nur bei der Probenserie [07] eine deutliche Veränderung. Bei den 80°C-Proben ist in allen Fällen eine Abnahme der relativen Ordnung, verbunden mit einer Erhöhung der Peaktemperatur fest zu stellen (Abb. 5-4, linkes Bild).

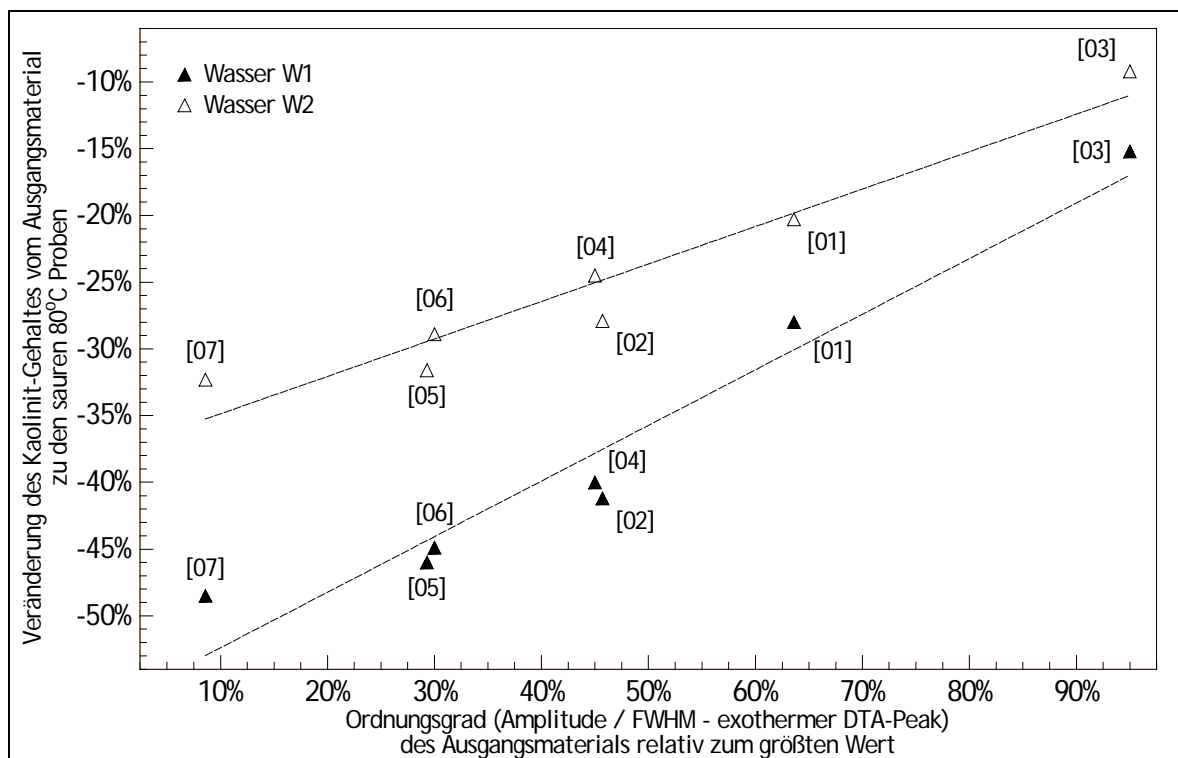


Abb. 5-5: Zusammenhang zwischen der Veränderung des Kaolinit-Gehaltes der Kaoline [01] - [07] und dem Ordnungsgrad der Ausgangs-Kaoline nach dem Kontakt mit den sauren 80°C-Wässern (exothermer DTA-Effekt).

In Abbildung 5-5 ist die Veränderung des Kaolinit-Gehaltes in Abhängigkeit von der relativen Ordnung (nach dem exothermen DTA-Effekt) für die 80°C-Proben (beide Kontaktwässer) aufgetragen. Es zeigt sich, daß bei den

Kontaktversuchen mit Wasser W1 (Symbol: gefüllte Dreiecke) eine höhere Kaolinit-Löslichkeit als beim Wasser W2 (Symbol: leere Dreiecke) vorhanden ist.

5.3 Illite (Proben [08], [09]) und Bentonit (Probe [10])

5.3.1 Einfluß der neutralen Kontaktwässer

Wie bei den Kaolinen sind auch an den Illiten ([08], [09]) und dem Calcigel ([10]) in neutralen Lösungen nach 14 Tagen keine merkbaren Veränderungen aufgetreten. Die Aufnahmen der XRD, der DTA und die chemischen Analysen (XRF, IC) sind im Anhang aufgeführt (Abb. 10-15 bis 10-20, Abb. 10-55 bis 10-60, Tab. 10-15 bis 10-20). Die Masseänderungen während der Kontaktzeit (Tab. 5-28) liegen auch hier im Bereich der ‚normalen‘ Schwankungen in der Probenzusammensetzung und der Ungenauigkeit beim Wiegen, signifikante Änderungen treten nicht auf. Tabelle 5-29 enthält die XRF-Analysen bezogen auf die Einwaage der Probenansätze unter Berücksichtigung der Massenänderung während der Versuche.

Tabelle 5-30 enthält die Si-, Al- und Fe-Gehalte in den Filtraten der Versuche mit den auf 80°C aufgeheizten neutralen Kontaktwässern. Es ist sowohl die Menge in den Lösungen, als auch der Anreicherungsfaktor gegen-

Tabelle 5-28: Einwaagen und Masseänderungen (Δm) der Illite und des Bentonits bei den neutralen Kontaktversuchen.

Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm	Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm
08.W1.N.20	50,0	50,0	0,0%	09.W1.N.20	50,1	50,0	-0,1%
08.W2.N.20	49,9	49,9	0,0%	09.W2.N.20	49,9	49,9	0,0%
08.W1.N.50	50,0	49,8	-0,4%	09.W1.N.50	50,0	49,7	-0,6%
08.W2.N.50	50,1	50,0	-0,1%	09.W2.N.50	50,0	49,8	-0,4%
08.W1.N.80	49,9	49,8	-0,3%	09.W1.N.80	50,1	50,1	0,0%
08.W2.N.80	50,0	50,0	0,0%	09.W2.N.80	50,0	49,9	-0,2%
10.W1.N.20	50,1	50,1	0,0%				
10.W2.N.20	49,9	49,9	0,0%				
10.W1.N.50	50,0	49,9	-0,1%				
10.W2.N.50	49,9	49,9	0,0%				
10.W1.N.80	50,0	49,9	-0,1%				
10.W2.N.80	50,0	49,9	-0,1%				

Tabelle 5-29: Chemische Zusammensetzung der Illite und des Bentonits nach der Kontaktierung mit den neutralen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
08.W1.N.20	63,6	22,2	0,57	0,07	6,22	n.n.	0,12	1,66	6,2	0,0
08.W2.N.20	64,1	22,4	0,59	0,07	6,19	n.n.	0,26	1,71	5,5	0,0
08.W1.N.50	63,8	22,2	0,58	0,07	6,10	n.n.	0,13	1,66	5,4	-0,4
08.W2.N.50	63,0	22,2	0,56	0,07	6,20	n.n.	0,28	1,67	6,6	-0,1
08.W1.N.80	63,6	22,4	0,58	0,07	6,12	n.n.	0,12	1,60	5,7	-0,3
08.W2.N.80	64,0	22,5	0,58	0,07	6,14	n.n.	0,27	1,55	5,4	0,0
09.W1.N.20	60,0	19,8	4,81	0,95	5,36	n.n.	0,77	2,73	6,3	-0,1
09.W2.N.20	59,9	19,7	4,88	0,95	5,32	n.n.	0,87	2,65	6,4	0,0
09.W1.N.50	59,6	19,7	4,84	0,95	5,32	n.n.	0,76	2,71	6,4	-0,6
09.W2.N.50	59,7	19,7	4,81	0,96	5,42	n.n.	0,89	2,76	6,2	-0,4
09.W1.N.80	60,0	19,8	4,89	0,95	5,43	n.n.	0,80	2,82	6,2	0,0
09.W2.N.80	60,1	19,6	4,85	0,96	5,41	n.n.	0,89	2,77	6,2	-0,2
10.W1.N.20	57,1	19,2	5,08	0,43	1,17	n.n.	3,02	3,51	11,7	0,0
10.W2.N.20	57,5	19,1	5,06	0,43	1,20	n.n.	3,14	3,62	11,2	0,0
10.W1.N.50	57,5	19,1	5,02	0,43	1,18	n.n.	2,99	3,60	11,0	-0,1
10.W2.N.50	57,7	19,2	5,00	0,43	1,19	n.n.	3,10	3,62	11,1	0,0
10.W1.N.80	57,5	18,9	4,95	0,43	1,21	n.n.	3,06	3,66	11,3	-0,1
10.W2.N.80	57,4	19,1	5,02	0,44	1,21	n.n.	3,15	3,63	11,1	-0,1

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle 5-30: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im neutralen Filtrat der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] sowie Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Veränderung [%]	Al [mg / l]	Veränderung [%]	Fe [mg / l]	Veränderung [%]
08.W1.N.80	3,2	78	n.n.	---	n.n.	-100
08.W2.N.80	n.n.	-100	n.n.	---	n.n.	-100
09.W1.N.80	8,4	367	n.n.	---	n.n.	-100
09.W2.N.80	7,5	341	n.n.	---	n.n.	-100
10.W1.N.80	18,7	939	n.n.	---	n.n.	-100
10.W2.N.80	22,0	1.190	n.n.	---	n.n.	-100

n.n. = nicht nachweisbar, --- = keine Änderung

über den Ausgangswässern angegeben. Auffällig ist beim Si, daß vom Illit [09] etwa 8 mg/l, vom Bentonit [10] ungefähr 20 mg/l in Lösung gehen. Weder die Kaoline noch der Illit aus Ungarn ([08]) zeigen eine Anreicherung an Silizium in den Filtraten.

Tabelle 5-31 enthält die berechneten Illit- und Glimmer-Gehalte der Proben [08] und [09] und den Montmorillonit- bzw. Kaolinit-Gehalt der Bentonit-Proben ([10]) nach den Versuchen. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Werte im Bereich einer ‚natürlichen‘ Schwankungsbreite des Probenmaterials

liegen bzw. im Bereich der Genauigkeit für das Programm zur quantitativen Mineralberechnung. Die relativ hohen prozentualen Änderungen der Glimmer-Gehalte der Probe [09] und der Kaolinit-Gehalte des Bentonits ([10]) haben ihre Ursache in den geringen Anteilen der jeweiligen Proben.

Tabelle 5-31: Illit- und Glimmer- bzw. Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den neutralen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	Illit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Glimmer-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
08.W1.N.20	34,5	3,3%	23,5	0,0%
08.W2.N.20	33,5	0,3%	23,5	0,0%
08.W1.N.50	33,8	1,2%	23,7	0,9%
08.W2.N.50	34,5	3,3%	23,8	1,3%
08.W1.N.80	33,8	1,2%	23,4	-0,4%
08.W2.N.80	33,3	-0,3%	23,0	-2,1%
09.W1.N.20	26,8	-0,4%	18,5	-2,1%
09.W2.N.20	26,8	-0,4%	18,9	0,0%
09.W1.N.50	27,2	1,1%	18,3	-3,1%
09.W2.N.50	27,1	0,7%	18,1	-4,2%
09.W1.N.80	27,1	0,7%	18,2	-3,7%
09.W2.N.80	27,0	0,4%	18,2	-3,7%
	Montmorillonit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
10.W1.N.20	41,3	-0,7%	6,3	0,0%
10.W2.N.20	40,6	-2,4%	6,8	7,9%
10.W1.N.50	41,0	-1,4%	5,9	-6,3%
10.W2.N.50	40,7	-2,2%	6,7	6,3%
10.W1.N.80	41,8	0,5%	5,9	-6,3%
10.W2.N.80	41,0	-1,4%	6,7	6,3%

5.3.2 Einfluß der basischen Kontaktwässer

Wie bei den neutralen Lösungen sind auch bei den basischen Kontaktversuchen nur geringe Veränderungen aufgetreten. Die Masseänderungen während der Kontaktzeit (Tab. 5-32) liegen auch hier im Bereich der ‚normalen‘ Schwankungen in der Probenzusammensetzung und der Ungenauigkeit beim Wiegen, signifikante Änderungen treten nicht auf. Tabelle 5-33

enthält die XRF-Analysen bezogen auf die Einwaage der Probenansätze unter Berücksichtigung der Massenänderung während der Versuche.

Tabelle 5-32: Einwaagen und Masseänderungen (Δm) der Illite und des Bentonits bei den basischen Kontaktversuchen.

Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm	Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm
08.W1.B.20	49,9	49,9	0,0%	09.W1.B.20	50,0	49,9	-0,3%
08.W2.B.20	49,9	49,8	-0,2%	09.W2.B.20	50,1	49,8	-0,6%
08.W1.B.50	50,0	50,0	0,0%	09.W1.B.50	49,9	49,6	-0,6%
08.W2.B.50	50,0	49,9	-0,2%	09.W2.B.50	50,0	50,0	0,0%
08.W1.B.80	50,0	50,0	0,0%	09.W1.B.80	49,9	49,9	0,0%
08.W2.B.80	50,0	50,0	0,0%	09.W2.B.80	50,0	50,0	0,0%
10.W1.B.20	50,0	49,9	-0,2%				
10.W2.B.20	50,0	49,9	-0,1%				
10.W1.B.50	49,9	49,8	-0,2%				
10.W2.B.50	50,1	50,0	0,0%				
10.W1.B.80	50,0	49,9	-0,2%				
10.W2.B.80	50,0	50,0	-0,1%				

Tabelle 5-33: Chemische Zusammensetzung der Illite und des Bentonits nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
08.W1.B.20	63,9	22,5	0,55	0,07	6,28	n.n.	0,12	1,65	5,6	0,0
08.W2.B.20	63,2	22,3	0,53	0,07	6,21	n.n.	0,38	1,73	6,1	-0,2
08.W1.B.50	63,6	22,4	0,56	0,07	6,05	n.n.	0,25	1,66	6,0	0,0
08.W2.B.50	63,9	22,4	0,55	0,07	6,17	n.n.	0,43	1,66	5,5	-0,2
08.W1.B.80	64,1	22,4	0,55	0,07	6,18	n.n.	0,14	1,56	5,5	0,0
08.W2.B.80	63,9	22,6	0,57	0,07	6,14	n.n.	0,34	1,67	5,6	0,0
09.W1.B.20	60,5	19,0	4,55	0,95	5,52	n.n.	0,80	2,61	5,9	-0,3
09.W2.B.20	59,6	19,6	4,87	0,96	5,43	n.n.	1,08	2,84	6,4	-0,6
09.W1.B.50	59,8	19,6	4,85	0,95	5,35	n.n.	0,84	2,80	6,1	-0,6
09.W2.B.50	60,0	19,5	4,93	0,95	5,34	n.n.	1,15	2,83	6,2	0,0
09.W1.B.80	60,0	19,9	4,98	0,95	5,52	n.n.	0,88	2,85	6,2	0,0
09.W2.B.80	59,7	19,8	4,97	0,94	5,43	n.n.	1,16	2,85	6,6	0,0
10.W1.B.20	58,0	19,1	5,02	0,43	1,19	n.n.	3,11	3,76	10,4	-0,2
10.W2.B.20	57,3	19,0	5,16	0,43	1,20	n.n.	3,32	3,80	11,1	-0,1
10.W1.B.50	57,8	19,1	5,03	0,43	1,17	n.n.	3,21	3,42	10,7	-0,2
10.W2.B.50	57,7	19,2	5,05	0,43	1,18	n.n.	3,34	3,75	10,9	0,0
10.W1.B.80	57,5	19,1	5,07	0,44	1,17	n.n.	3,03	3,75	11,0	-0,2
10.W2.B.80	57,6	19,2	5,04	0,43	1,23	n.n.	3,27	3,80	10,8	-0,1

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle 5-34: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im basischen Filtrat der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] sowie Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Veränderung [%]	Al [mg / l]	Veränderung [%]	Fe [mg / l]	Veränderung [%]
08.W1.B.80	1,6	-11	0,4	700	n.n.	-100
08.W2.B.80	0,8	-53	0,3	500	n.n.	-100
09.W1.B.80	8,4	367	0,1	100	n.n.	-100
09.W2.B.80	7,6	347	0,1	100	n.n.	-100
10.W1.B.80	38,7	2.050	0,1	100	n.n.	-100
10.W2.B.80	33,2	1.850	0,1	100	n.n.	-100

n.n. = nicht nachweisbar, --- = keine Änderung

Tabelle 5-35: Illit- und Glimmer- bzw. Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den basischen Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	Illit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Glimmer-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
08.W1.B.20	34,2	2,4%	23,9	1,7%
08.W2.B.20	33,9	1,5%	23,7	0,9%
08.W1.B.50	33,2	-0,6%	23,6	0,4%
08.W2.B.50	33,5	0,3%	23,4	-0,4%
08.W1.B.80	33,7	1,2%	23,4	-0,4%
08.W2.B.80	33,4	0,0%	23,1	-1,7%
09.W1.B.20	25,9	-3,7%	17,9	-5,3%
09.W2.B.20	27,2	1,1%	18,3	-3,2%
09.W1.B.50	26,7	-0,7%	17,9	-5,3%
09.W2.B.50	26,8	-0,4%	18,1	-4,2%
09.W1.B.80	27,6	2,6%	18,6	-1,6%
09.W2.B.80	27,3	1,5%	18,4	-2,6%
	Montmorillonit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
10.W1.B.20	41,5	-0,2%	6,3	0,0%
10.W2.B.20	41,8	0,5%	6,5	3,2%
10.W1.B.50	41,2	-1,0%	6,8	7,9%
10.W2.B.50	41,2	-1,0%	6,7	6,3%
10.W1.B.80	40,5	-2,6%	6,7	6,3%
10.W2.B.80	41,7	0,2%	6,6	4,8%

Tabelle 5-34 enthält die Si-, Al- und Fe-Gehalte in den Filtraten der Versuche mit den auf 80°C erwärmten basischen Kontaktwässern. Es ist sowohl die Menge in den Lösungen, als auch der Anreicherungsfaktor gegenüber den Ausgangswässern angegeben. Es zeigt sich ein vergleichbares Verhalten

wie bei den neutralen Lösungen. Beim Illit [09] gehen vom Si wiederum etwa 8 mg/l, beim Bentonit [10] diesmal ungefähr 35 mg/l in Lösung. Die drei Tone zeigen in den basischen Lösungen allerdings noch geringe, aber nachweisbare Gehalte an Aluminium.

Die in Tabelle 5-35 aufgeführten Mineralgehalte verhalten sich analog zu den Werten für die neutralen Lösungen. Die Werte liegen im Bereich der normalen Schwankungen der Probenzusammensetzung.

5.3.3 Einfluß der sauren Kontaktwässer

Tabelle 5-36 enthält die Masseänderungen für die Illite und den Bentonit bei Kontaktversuchen mit sauren Lösungen. Der ungarische Illit [08] zeigt recht geringe Masseverluste (max. 8,1% beim Wasser W1 und 80°C); die Verluste des amerikanischen Illits [09] sind rund doppelt so hoch. Der Bentonit weist beim Wasser W1 schon bei den niedrig temperierten Proben recht hohe Auflösraten auf. Dabei nehmen in den Lösungen die Erdalkalien (Ca, Mg) stärker zu als bei allen anderen Proben (Anhang Tabelle 10-20 und Abb. 10-39 und 10-40).

Tabelle 5-37 gibt die chemischen Analysen der kontaktierten Proben bezogen auf die Probeneinwaage wieder. Die Anreicherungen in den Filtraten

Tabelle 5-36: Einwaagen und Masseänderungen (Δm) der Illite und des Bentonits bei den sauren Kontaktversuchen.

Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm	Probe	Einwaage [g]	Masse nach Kontaktversuch [g]	Δm
08.W1.S.20	49,9	48,9	-1,9%	09.W1.S.20	50,1	47,7	-4,8%
08.W2.S.20	50,0	49,6	-0,8%	09.W2.S.20	50,0	47,3	-5,5%
08.W1.S.50	50,0	49,0	-2,0%	09.W1.S.50	50,0	46,7	-6,6%
08.W2.S.50	50,0	48,9	-2,2%	09.W2.S.50	50,1	46,3	-7,5%
08.W1.S.80	50,0	45,9	-8,1%	09.W1.S.80	49,9	41,4	-17,0%
08.W2.S.80	50,1	46,7	-6,7%	09.W2.S.80	50,1	43,8	-12,6%
10.W1.S.20	50,0	46,3	-7,3%				
10.W2.S.20	50,0	48,9	-2,2%				
10.W1.S.50	50,0	43,1	-13,8%				
10.W2.S.50	49,9	45,6	-8,6%				
10.W1.S.80	50,1	39,3	-21,6%				
10.W2.S.80	50,1	40,4	-19,3%				

Tabelle 5-37: Chemische Zusammensetzung der Illite und des Bentonits nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI	Δm
08.W1.S.20	62,4	22,1	0,42	0,07	6,10	n.n.	n.n.	1,59	5,8	-1,9
08.W2.S.20	63,3	21,9	0,41	0,07	5,90	n.n.	n.n.	1,56	5,9	-0,8
08.W1.S.50	63,9	21,8	0,20	0,07	6,12	n.n.	n.n.	1,62	5,2	-2,0
08.W2.S.50	63,7	21,5	0,17	0,07	5,94	n.n.	n.n.	1,56	5,6	-2,2
08.W1.S.80	65,2	16,3	0,12	0,07	4,43	n.n.	n.n.	1,00	5,2	-8,1
08.W2.S.80	63,8	18,4	0,11	0,07	5,03	n.n.	n.n.	1,28	5,2	-6,7
09.W1.S.20	60,6	18,7	3,11	0,95	5,31	n.n.	0,02	1,79	5,1	-4,8
09.W2.S.20	60,4	18,5	2,99	0,96	5,08	n.n.	0,01	1,67	5,1	-5,5
09.W1.S.50	60,7	18,0	2,62	0,96	5,05	n.n.	n.n.	1,66	5,0	-6,6
09.W2.S.50	60,6	17,5	2,48	0,95	4,84	n.n.	n.n.	1,49	5,0	-7,5
09.W1.S.80	61,2	11,8	1,30	0,96	3,36	n.n.	n.n.	1,26	4,0	-17,0
09.W2.S.80	61,0	14,6	1,78	0,95	4,14	n.n.	n.n.	1,24	4,5	-12,6
10.W1.S.20	58,6	18,3	4,06	0,44	1,10	n.n.	0,41	2,20	8,3	-7,3
10.W2.S.20	58,1	24,4	2,84	0,43	1,13	n.n.	0,14	1,48	9,7	-2,2
10.W1.S.50	58,9	14,6	2,76	0,44	1,04	n.n.	0,20	1,42	7,8	-13,8
10.W2.S.50	58,6	19,5	2,14	0,44	1,09	n.n.	0,10	1,07	8,9	-8,6
10.W1.S.80	60,2	8,7	1,51	0,44	1,02	n.n.	0,11	0,79	6,1	-21,6
10.W2.S.80	59,9	10,5	1,84	0,43	1,02	n.n.	0,06	0,92	6,5	-19,3

n.n. = nicht nachweisbar

Tabelle 5-38: Si-, Al- und Fe-Gehalte (in mg/l) im sauren Filtrat der Illite [08], [09] und des Bentonits [10] sowie Zu- bzw. Abnahme gegenüber den Ursprungswässern W1 und W2 (in %).

Probe	Si [mg / l]	Veränderung [%]	Al [mg / l]	Veränderung [%]	Fe [mg / l]	Veränderung [%]
08.W1.S.80	13,4	644	1.230	2.460.000	83,6	20.800
08.W2.S.80	13,8	712	643	1.290.000	76,9	19.100
09.W1.S.80	15,1	739	1.490	2.980.000	320	79.900
09.W2.S.80	14,9	777	900	1.800.000	371	92.700
10.W1.S.80	17,7	889	1.945	3.890.000	371	92.700
10.W2.S.80	16,8	888	1.620	3.240.000	239	59.700

n.n. = nicht nachweisbar, --- = keine Änderung

an Si, Al und Fe zeigt Tabelle 5-38. Die Si-Gehalte der Filtrate bewegen sich, wie auch bei den Kaolinen, im Bereich von ca. 15 mg/l.

Das Bentonit-Ausgangsmaterial ([10]) enthält nach der quantitativen Mineralberechnung zwischen 5-10 MA-% Kaolinit. Bei den mit dem Wasser W1 kontaktierten Proben ändert sich daran kaum etwas (Tabelle 5-39), während die niedrig temperierten Proben der Lösungen des Wassers W2 eine Erhöhung des Kaolinit-Anteils zeigen. Dies ist nicht nur in der Berechnung

Tabelle 5-39: Illit- und Glimmer- bzw. Montmorillonit- und Kaolinit-Gehalte nach der Kontaktierung mit den sauren Wässern W1 und W2 bezogen auf die Probeneinwaage (in MA-%)

Probe	Illit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Glimmer-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
08.W1.S.20	33,8	1,2%	24,0	2,1%
08.W2.S.20	33,2	-0,6%	23,7	0,9%
08.W1.S.50	34,3	2,7%	23,6	0,4%
08.W2.S.50	32,9	-1,5%	23,0	-2,1%
08.W1.S.80	24,7	-26,0%	17,5	-25,5%
08.W2.S.80	28,4	-15,0%	19,5	-17,0%
09.W1.S.20	27,2	1,1%	18,7	-1,1%
09.W2.S.20	26,7	-0,7%	18,8	-0,5%
09.W1.S.50	25,8	-4,1%	18,2	-3,7%
09.W2.S.50	25,5	-5,2%	17,6	-6,9%
09.W1.S.80	16,6	-38,3%	11,9	-37,0%
09.W2.S.80	21,1	-21,6%	14,5	-23,3%
	Montmorillonit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial	Kaolinit-Gehalt [MA-%]	Veränderung gegenüber Ausgangsmaterial
10.W1.S.20	30,3	-27,2%	9,4	49,2%
10.W2.S.20	36,0	-13,5%	17,9	184,1%
10.W1.S.50	24,4	-41,3%	9,4	49,2%
10.W2.S.50	26,6	-36,1%	13,5	114,3%
10.W1.S.80	10,3	-75,2%	8,3	31,7%
10.W2.S.80	14,0	-66,3%	6,9	9,5%

der Mineralgehalte sichtbar, sondern auch in den XRD-Diagrammen (Anhang Abb. 10-20) und den DTA-Aufnahmen (Anhang Abb. 10-60). Die SEM-Aufnahmen dieser Proben (Anhang Abb. 10-70 n) und 10-70 o) zeigen gegenüber dem Ausgangsmaterial (Anhang Abb. 10-70 a) Blättchenstrukturen mit deutlicher ausgebildeten Winkeln und Kanten.

Die Abb. 5-6 der 80°C-Proben der sauren Lösungen zeigt, daß die Probe des ungarischen Illits [08] deutlich weniger Neubildungen aufweist als die Probe des amerikanischen Illits [09]. Dies bestätigt die geringeren Auflösungs-raten des Illits bzw. des Glimmers (Tab. 5-39).

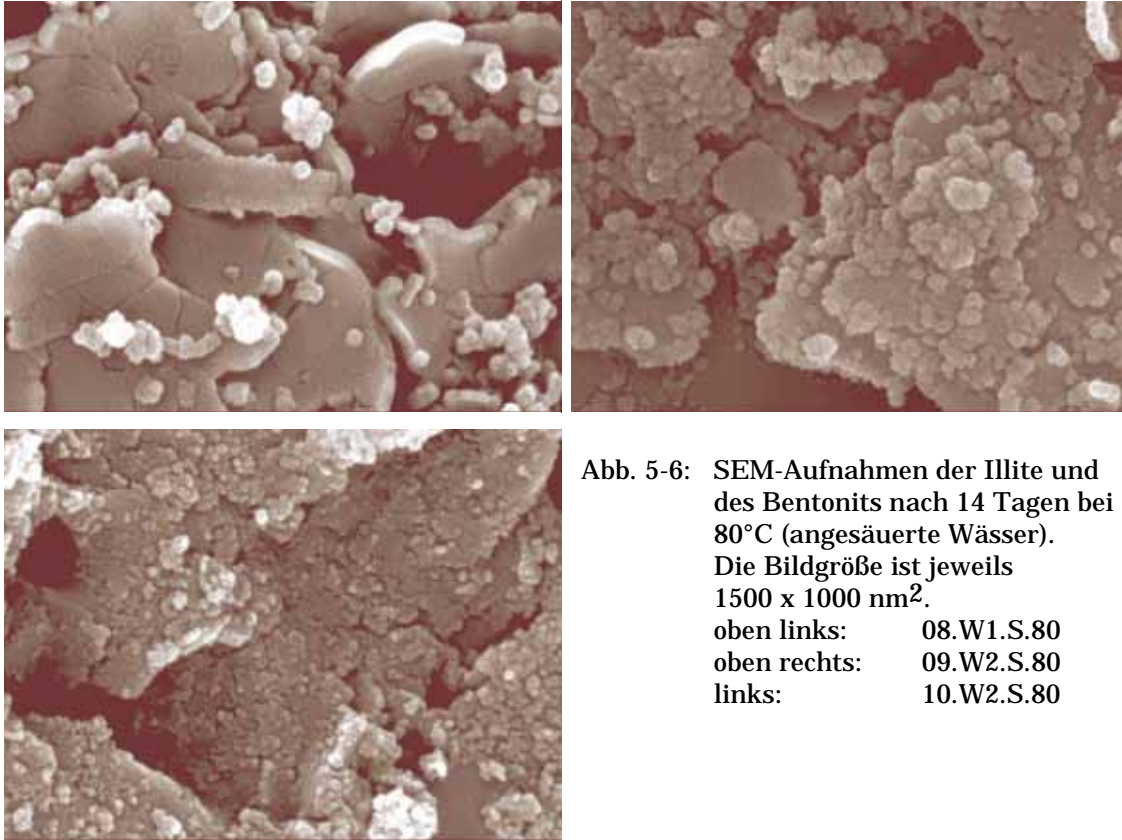


Abb. 5-6: SEM-Aufnahmen der Illite und des Bentonits nach 14 Tagen bei 80°C (angesäuerte Wässer). Die Bildgröße ist jeweils 1500 x 1000 nm².
oben links: 08.W1.S.80
oben rechts: 09.W2.S.80
links: 10.W2.S.80

6 Diskussion

Die Veränderungen nach 14-tägigem Kontakt mit den neutralen, basischen und sauren Wässern lassen sich sowohl in XRD- (Abb. 10-1 bis 10-20) und DTA-Diagrammen (Abb. 10-41 bis 10-60) als auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 10-61 bis 10-70) und schließlich an den chemischen Lösungs- und Löslichkeitsdaten (Tab. 10-1 bis 10-20, Abb. 10-21 bis 10-40) erkennen:

- in XRD-Diagrammen einmal an den Größen der Basis-Interferenzen und zum anderen am Verschmieren und schließlich Verschwinden der (020), ($1\bar{1}0$) und ($11\bar{1}$) Interferenzen (zwischen 20 und $23^\circ 2\Theta$);
- in DTA-Diagrammen an den Intensitäten und Halbwertsbreiten der exothermen Effekte;
- in den SEM-Aufnahmen an den Umrissen und Korngrößen der Schichtplättchen, sowie am Auftreten neugebildeter Phasen;
- in den chemischen Analysen (XRF bzw. IC) der kontaktierten Feststoffe und der Reaktionslösungen.

In den XRD-Aufnahmen fällt auf, daß sich sowohl die Kaoline ([01]–[07]), als auch die beiden Illite ([08] und [09]) und der Bentonit ([10]) im Kontakt mit sauren Lösungen ganz wesentlich verändern. Allerdings sind diese Veränderungen sehr unterschiedlich. Während sie bei den Dreischichtmineralen (Illit, Montmorillonit) erwartet werden (vgl. VELDE 1995), verwundern sie bei den im sauren pH-Bereich eigentlich stabilen Kaoliniten doch sehr (s. VELDE 1995). Offensichtlich ist die Zugabe der sehr sauren Lösungen (pH \sim 1), die der schnelleren Reaktionszeit wegen derart sauer gewählt worden waren, doch zu sauer (‘stark’) gewesen, so daß das Material angegriffen wurde.

Schon allein die Auswahl des Kontaktwassers ist von Einfluß. So ist der Kontakt mit dem ionenreicheren Wasser W2 (pH=7,9) in den Ergebnisdigrammen sichtbarer als im Falle des neutraleren Wassers W1 (pH=7,2). Am deutlichsten ist der Einfluß des Ursprungswassers bei den Erdalkalien Mg^{2+} und Ca^{2+} , wie in den Abbildungen 10-21 bis 10-40 im Anhang zu sehen ist, von den absoluten im Filtrat gelösten Gehalten etwas abgesehen.

Bei den Feststoffen, die mit den (neutralen, basischen, sauren) Lösungen kontaktiert wurden, spielen erwartungsgemäß die neutralen und basischen Kontaktproben keine Rolle. Aber die sauren zeigen sowohl im Feststoff, als auch im Filtrat und – methodisch gesehen – in den DTA-Kurven der Feststoffe (Anhang Abb. 10-41 bis 10-60), in den SEM-Proben (Anhang Abb. 10-61 bis 10-70) und besonders in den chemischen Analysen sehr deutliche Veränderungen. Bei erhöhten Temperaturen (80°C) ergeben sich die deutlichsten Veränderungen. Das ist in den Tabellen 10-1 bis 10-20 (Anhang) zu erkennen (die sauren 80°C Proben sind darin kursiv gedruckt): Abnahme der Elemente Aluminium und Eisen und Zunahme des Siliziums bei den Analysen der Feststoffe, starke Zunahme der Elemente Aluminium und Eisen in den Filtraten.

Besonders das Aluminium ist recht charakteristisch (Anhang Abb. 10-21 bis 10-40). Das Eisen verhält sich im Prinzip analog, ist jedoch in seinen Werten differenzierter, da es – im Gegensatz zum im Wesentlichen nur im Kaolinit steckenden Aluminium – in mehreren Mineralen ursprünglich enthalten sein kann.

Die recht konstante Zunahme des Siliziums im sauren Bereich (in den Lösungen) auf etwa 15-18 mg/l dokumentiert nur einen kleinen Teil des bei 80°C zunächst in Lösung gegangenen Si, denn aus diesen Lösungen haben sich – siehe SEM-Bilder Abb. 5-1 und 5-6 – bereits Neubildungen ausgeschieden.

Diese Neubildungen sind in allen Proben der sauren Kontaktlösungen zu finden, am häufigsten in den 80°C-Aufnahmen der stärker fehlgeordneten Kaoline [04]-[07], am wenigsten in denen der Proben [01]-[03] (Abb. 5-1). Diese drei Proben zeigen die höchsten Al/Si-Verhältnisse. Bei den geringen Partikelgrößen der Neubildungen läßt sich ihr chemischer und mineralogischer Charakter schwierig feststellen (sie sind höchstens 40 nm groß), aber aus den vorigen Überlegungen wird ihr Opal-Charakter recht wahrscheinlich. Das wird unterstrichen einmal durch DTA-Aufnahmen, die einen Wasserverlust schon bei relativ niedrigen Temperaturen (~ 100°C) aufweisen (siehe als Beispiel Probe 01.W1.S.80 in Abb. 6-1), wie er für Opale charakteristisch ist.

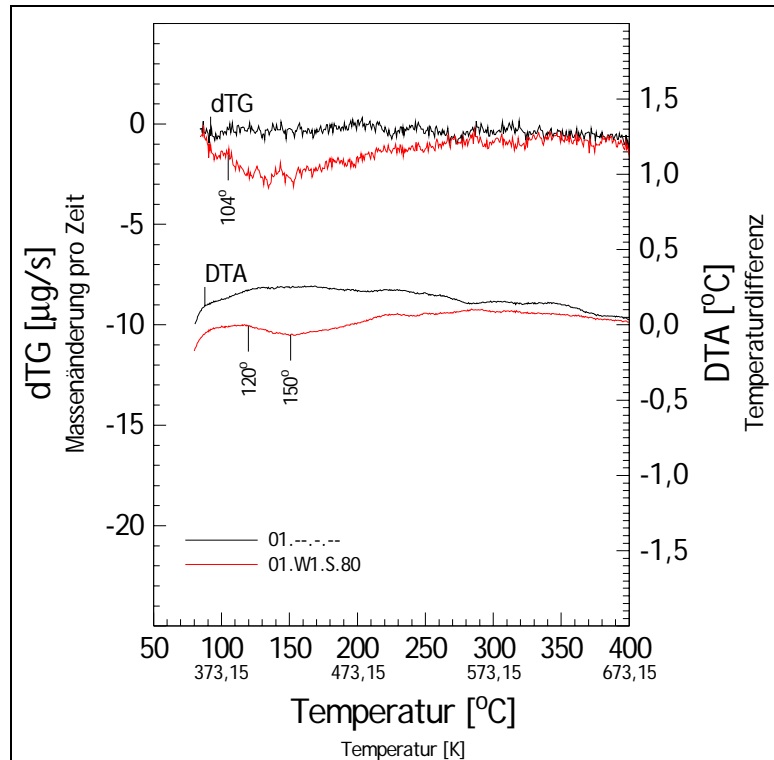


Abb. 6-1: DTA/dTG-Kurven der Proben 01.--.-- (schwarz) und 01.W1.S.80 (rot) im Bereich 50-400°C. Bei ~104°C setzt bei der Probe 01.W1.S.80 ein Masseverlust ein (dTG-Kurve), das Maximum ist bei ~150°C (DTA-Kurve).

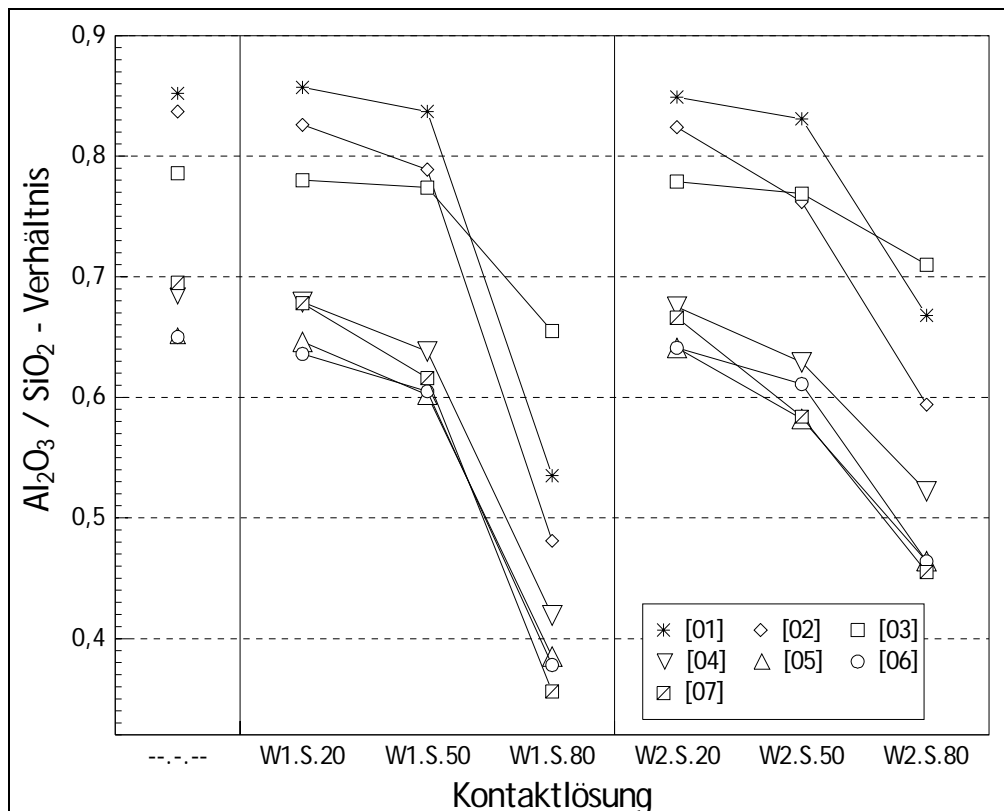


Abb. 6-2: $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ - Verhältnis der Kaolin-Proben [01]-[07] in Abhängigkeit von der Konditionierung.

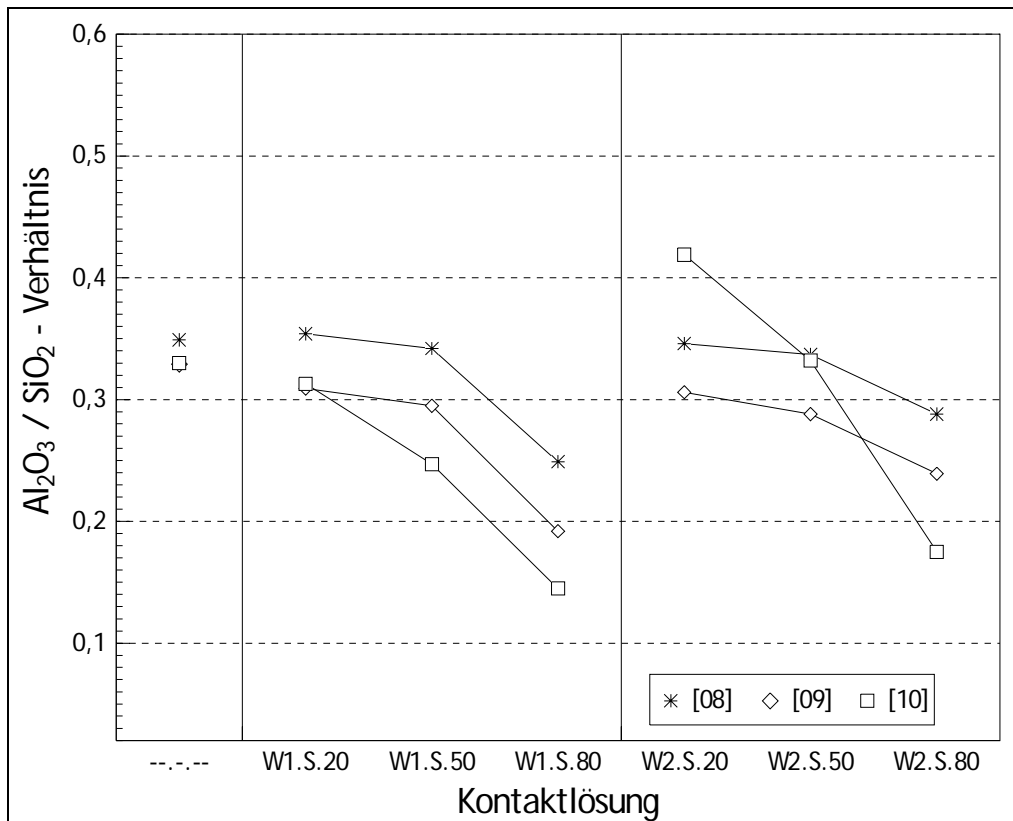


Abb. 6-3: Al₂O₃ / SiO₂ – Verhältnis der Illit-Proben [08]-[09] und der Bentonit-Probe [10] in Abhängigkeit von der Konditionierung.

Tabelle 6-1: Si- und Al-Gehalte (in mg/l) in den sauren Filtraten des Wassers W1.

Probe	Si [mg / l]		Al [mg / l]	
	20°C	80°C	20°C	80°C
01	10,5	17,0	39,7	2.160
02	11,0	17,2	66,7	2.300
03	13,6	14,3	58,2	648
04	9,0	16,4	69,6	2.390
05	11,6	16,4	86,3	2.040
06	12,9	16,2	62,5	2.130
07	13,0	17,3	87,6	2.460
08	16,0	13,4	41,8	1.230
09	13,1	15,1	112	1.490
10	17,8	17,7	261	1.945

Zum anderen geht das aus den Al/Si-Verhältnissen hervor. Wie Abb. 6-2 und 6-3 zeigen, weisen sämtliche 80°C-Proben den niedrigsten Al/Si-Wert auf. Die Al-Gehalte in den Feststoffen nehmen generell nach 50°C stark ab, in den Kontaktlösungen der 80°C-Proben finden sich Gehalte (Tab. 6-1) um 2.000 bis

etwa 2.500 mg/l (Kaoline) wieder, bzw. 1.200 bis 1.500 mg/l (Illite) und ~ 2.000 mg/l (Bentonit).

Die Ausnahme ist der Hirschauer Kaolin [03], der nach allen Untersuchungskriterien den geringsten Fehl Ordnungsgrad aufweist (s. Abb. 5-2 und 5-4).

Die Temperatur erweist sich also neben dem pH-Wert als kontrollierender Faktor bei der Auflösung der Proben. Die Auflösungsrate für das Si läßt sich aus den Diagrammen der Abb. 6-4 erkennen: bis auf den Kaolin [03] (Hirschau) verlaufen die Kurven aller Kaoline fast parallel und steiler als die wesentlich flachere Kurve der Probe [03]. Offensichtlich ist - neben der Temperatur, neben dem pH-Wert und dem Al/Si-Verhältnis - noch ein weiterer Faktor für die Größe der Auflösungsrate verantwortlich.

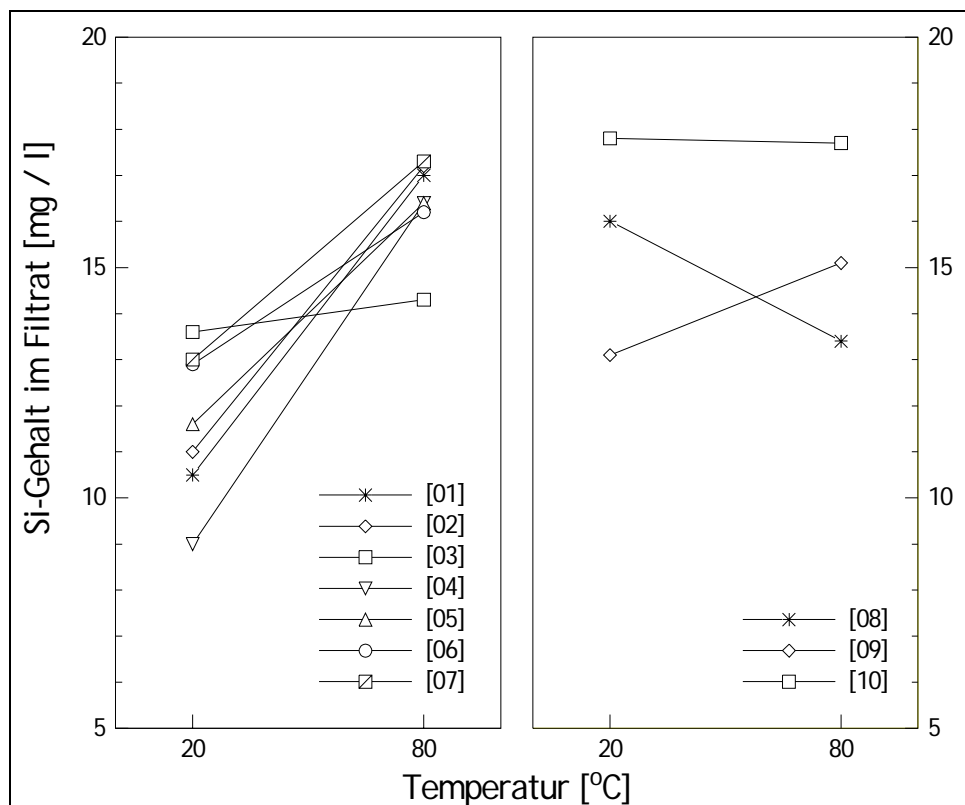


Abb. 6-4: Si-Gehalte im Filtrat der sauren 20°C- und 80°C-Proben des Wassers W1.

Die Probe [03], die bei weitem die geringste Auflösungsrate zeigt, weist nach den vorliegenden Untersuchungen folgende Besonderheiten auf:

- (1) die höchsten Dehydroxilationstemperaturen aller 7 Kaoline (vgl. Tab. 5-14 bis 5-20);

- (2) die geringste Beeinflussung dieser Dehydroxilationstemperatur durch Kontaktwässer und Temperaturbehandlung (e.g. $-3,8^{\circ}\text{C}$ -Erniedrigung bei der sauren- 80°C -Probe);
- (3) die herausfallend große Halbwertsbreite gegenüber allen anderen Kaolinen (vgl. Tab. 5-14 bis 5-20);
- (4) die größten Kristallite (im SEM – Abb. 4-2);
- (5) (nahezu) idiomorphe Gestalt.

Alles in allem: die Probe [03] zeigt den geringsten Fehlordnungsgrad aller Proben (Ausnahme: Punkt 3), wobei dieser Begriff „Fehlordnungsgrad“ alles zusammenfaßt, was von einem „ordentlichen“ Kristall abweicht: Stapelfehler, reelle Kristallstruktur, Versetzungen, kink bands ... etc., inklusive Baufehler durch geringe Partikelgröße und große Oberfläche. Der Fehlordnungsgrad läßt sich sowohl im Röntgendiffraktogramm (I) erkennen als auch in der Thermoanalyse (II) und im SEM (III), er kann in speziellen Meßverfahren konkretisiert werden (Infrarot- u.a. Spektroskopie) und in seiner relativen Größenordnung durch (I)-(III) erkannt und in seinem Einfluß auf Mineraleigenschaften abgeschätzt werden. Eine brauchbare Methode zur Charakterisierung des Fehlordnungsgrades wird in dieser Arbeit entwickelt (vgl. 3.8).

Auf- und anscheinend herausfallend aus den oben angeführten Kriterien ist der Punkt (3), die ungewöhnlich große Halbwertsbreite des Hirschauer Kaolins [03]. Er sollte „eigentlich“ beim Dehydroxilationspeak die geringste Halbwertsbreite aufweisen und zeigt dagegen die größte. Die Auflösung dieser Diskrepanz liegt nach BISH & DUFFY (1990) in der Tatsache, daß der Hirschauer Kaolin einen Anteil an einem zweiten Kaolin-Mineral aufweist, nämlich an immer sehr gut geordneten Mineral Dickit. Dieser dehydroxiliert etwa 100°C später als ein Kaolinit, ist immer hydrothermal gebildet und ab etwa 150°C der stabile Vertreter der Kaolinite (ZOTOV ET AL. 1998). In diesem Temperaturbereich ($\sim 150 - 350^{\circ}\text{C}$) ist der Kaolinit nach ZOTOV ET AL. (1998) metastabil.

Die Dehydroxilationsbereiche beider Minerale, Kaolinit und Dickit überlappen sich (Abb. 6-5), so daß ein breiter Effekt entsteht und eine größere Halbwertsbreite (für beide Minerale zusammen) resultiert. So ist dieser hohe Wert für die Halbwertsbreite hier also durch den Anteil an Dickit zu er-

klären und außerdem ein weiterer Hinweis auf das Vorkommen von Dickit, denn in diesem Temperaturbereich über dem des Kaolinitzerfalls erscheint kein weiteres Mineral als der Dickit. Die Abbildung 6-5 zeigt in der dTG-Kurve zwei Masseverlustzunahmen beginnend bei 627°C und bei 646°C. Das Mineral Dickit ist bisher nicht aus der Region Hirschau/Schnaittenbach beschrieben worden.

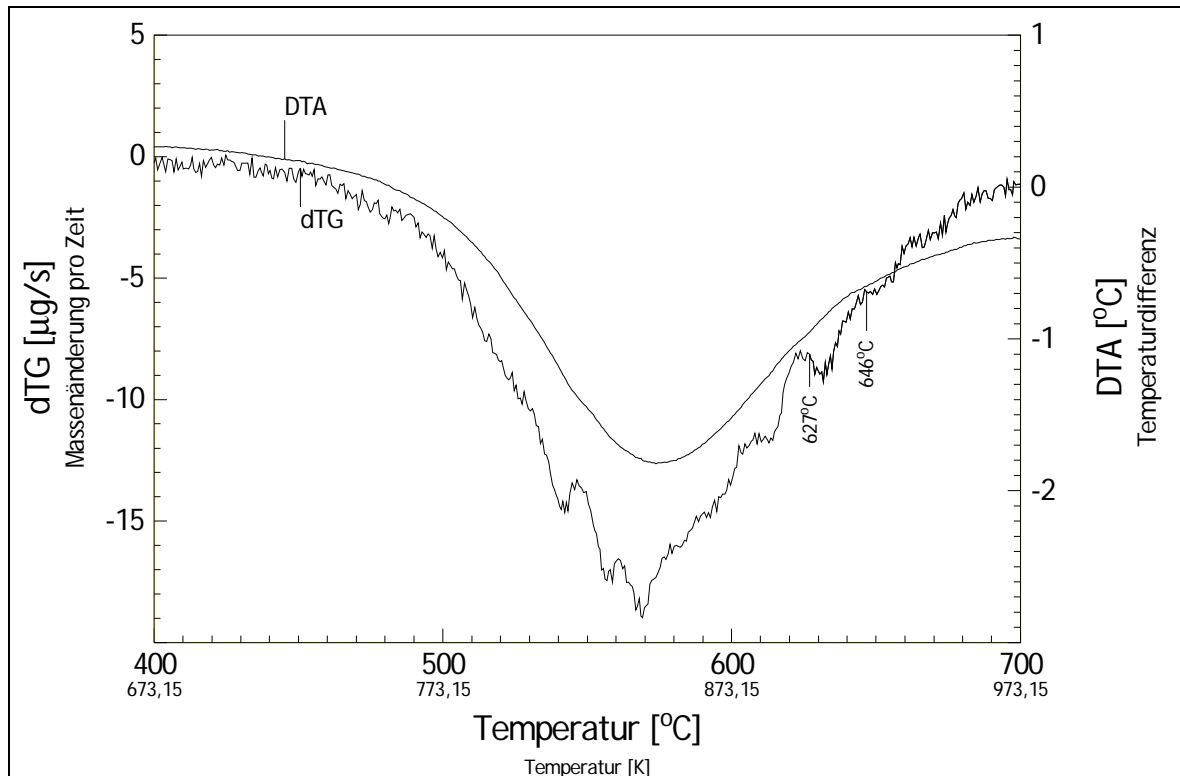


Abb. 6-5: Dehydroxilationspeak (DTA und dTG) der Probe 03.---.---

Der Anteil an Dickit neben dem Kaolinit läßt sich aus dem Flächenvergleich des Dehydroxilationseffekts in den dTG-Kurven mehrerer Kaoline abschätzen. So zeigt die folgende Abbildung 6.6 neben dem Dehydroxilationseffekt von dem ebenfalls recht gut geordneten Kaolin [01] (untere Kurve) den viel breiteren (aber nicht so intensiven) Dehydroxilationspeak der Hirschauer-Probe [03]. Die Peaks sind beinahe flächengleich (Abb. 6-6, integrierte Flächen: 01.---.--- = 2043 Einh., 03.---.--- = 1998 Einh.), da beide etwa die gleiche Menge an Kaolinit bzw. Kaolinit und Dickit aufweisen. Der Peak der Probe [03] ist aufgrund des Dickit-Anteils zu höheren Temperaturen verschoben. Aus dem Verhältnis der Flächen A:B (Abb. 6-6) läßt sich der Anteil an Dickit verlässlich abschätzen. Die Fläche A hat 1543 Einh. (rote schraffierte Fläche),

die Fläche B hat 455 Einh. (blau schraffierte Fläche). Somit errechnet sich der Dickit-Anteil zu $455 / (455 + 1543) = 0,228$, d.h. der Dickit-Anteil liegt bei 20-25 % vom Kaolinit-Gehalt der Probe 03.---.---.

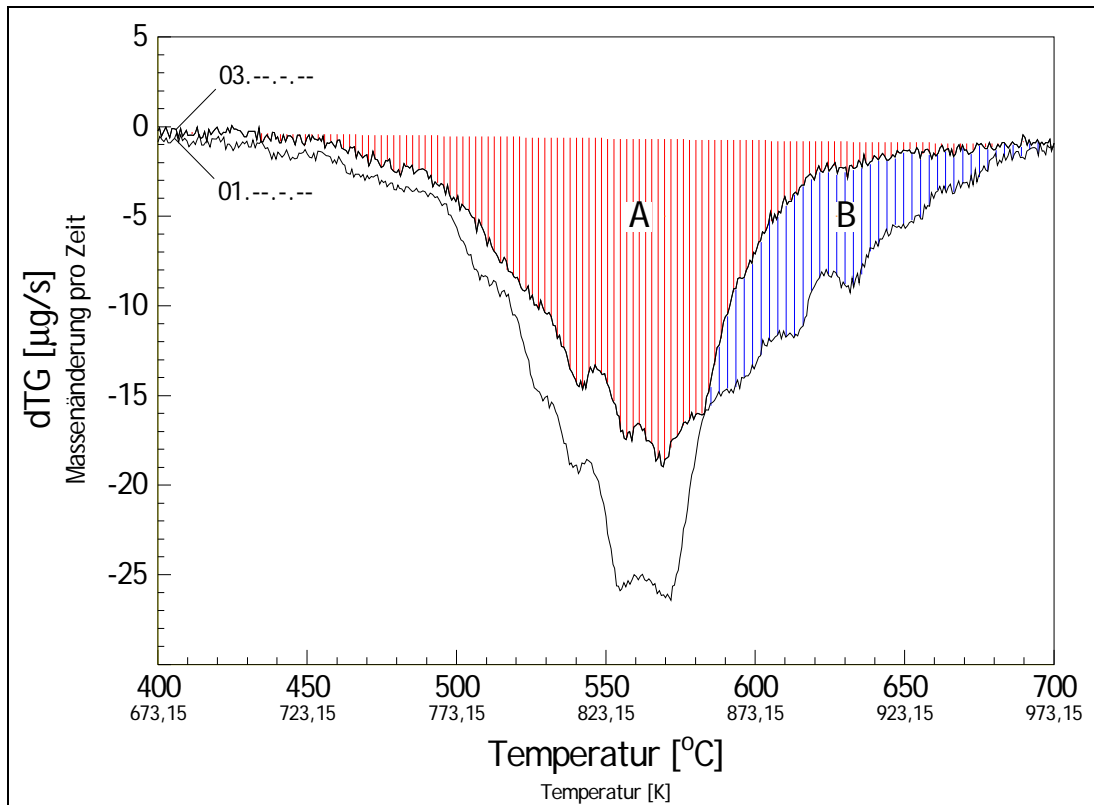


Abb. 6-6: Peakflächen des Dehydroxilationspeaks der Proben [01] (untere Kurve) und [03] (obere Kurve). Peakfläche: Probe [01] = 2043 Einh., Probe [03] = 1998 Einh. (rot schraffierte Fläche A + blau schraffierte Fläche B) und Kaolinit-Anteil der Probe [03] = 1543 Einh. (rot schraffierte Fläche A).

Da der Dickit von allen seinen Fundpunkten bisher als „hydrothermal“ gebildet beschrieben worden ist, werden der relativ gute Ordnungsgrad und die relative Partikelgröße sowie der idiomorphe Charakter des Hirschauer Kaolinites verständlich: letztlich sollte eine teilweise (nach der Kaolinit-Bildung erfolgte) hydrothermale Überprägung des Hirschauer Kaolins stattgefunden haben.

Ungeklärt ist noch die im basischen Bereich (pH=11 !) nicht zu beobachtende Auflösung der Kaoline. Möglicherweise liegt sie an der Reagens Ammoniak und deren fehlender chemischer Affinität zum Al.

Die Messung des Fehl Ordnungsgrades ist aber auf die Kaolinite beschränkt. Bei den Illiten und vor allem beim Bentonit sind die Ursachen für eine Fehlordnung viel komplexer: zu den genannten (s.oben) kommen weitere

Faktoren hinzu, die eine Abschätzung des Fehl Ordnungsgrades sehr schwierig oder fast unmöglich erscheinen lassen: der sehr viel stärker variierende Chemismus (Alkali-, Eisengehalte !), der – v.a. im Bentonit, aber auch in den mixed layern mit Illiten – stets vorhandene und wechselnde Wassergehalt, das viel stärker schwankende Al/Si-Verhältnis (als in den Kaolinen) und schließlich die immer vorhandenen Nebenminerale in Illit- und Bentonitproben.

Während sich für die Kaolinite im basischen-Bereich (noch) keine Umwandlung in Dreischichtminerale (Smektite, Illite) beobachten läßt, ergeben sich für die (gewöhnlich) sehr viel stärker fehlgeordneten, aber auf jeden Fall immer feinkörnigeren Smektite (Bentonite) im sauren Bereich durchaus deutliche Umbildungskriterien zu Kaoliniten. So zeigt der Bentonit [10] im SEM (s. Abb. 6-7) eine zunehmende Ordnung (Kanten, Winkel), die sich als Neu- (Um-) Bildung zu Kaolin-Mineralen interpretieren läßt.

In der DTA und im XRD wird diese Interpretation unterstrichen und bestätigt (s. Abb. 6-8). So erscheint in der DTA der für Kaolin-Mineralen typische exotherme Peak im Bereich von 950-990°C. In den 80°C-Proben ist dieser exotherme Peak bereits wieder am Verschwinden.

Das heißt: die Kaoline sind bereits zu ordentlich, der stark fehlgeordnete Bentonit jedoch nicht; offensichtlich benötigt die Bentonit-Umwandlung zu Kaolinit eine geringere Aktivierungsenergie (im sauren Bereich) als die

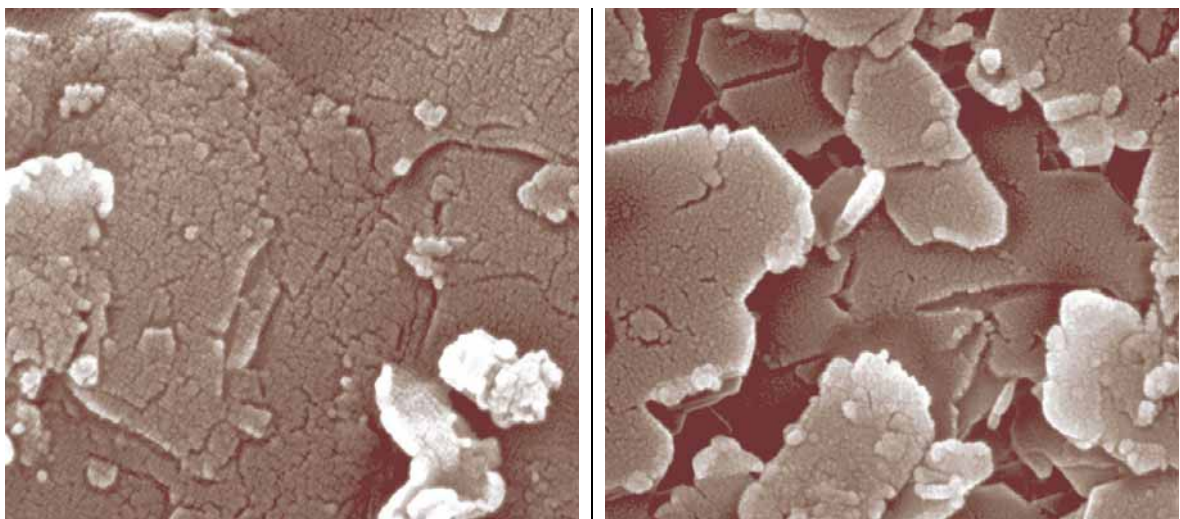


Abb. 6-7: SEM-Aufnahmen des Bentonits [10], links: Ausgangsmaterial 10.---.---, rechts: nach Kontakt im sauren Wasser W2 bei 20°C (10.W2.S.20). Größe des Bildausschnitts ist 1000x1000 nm².

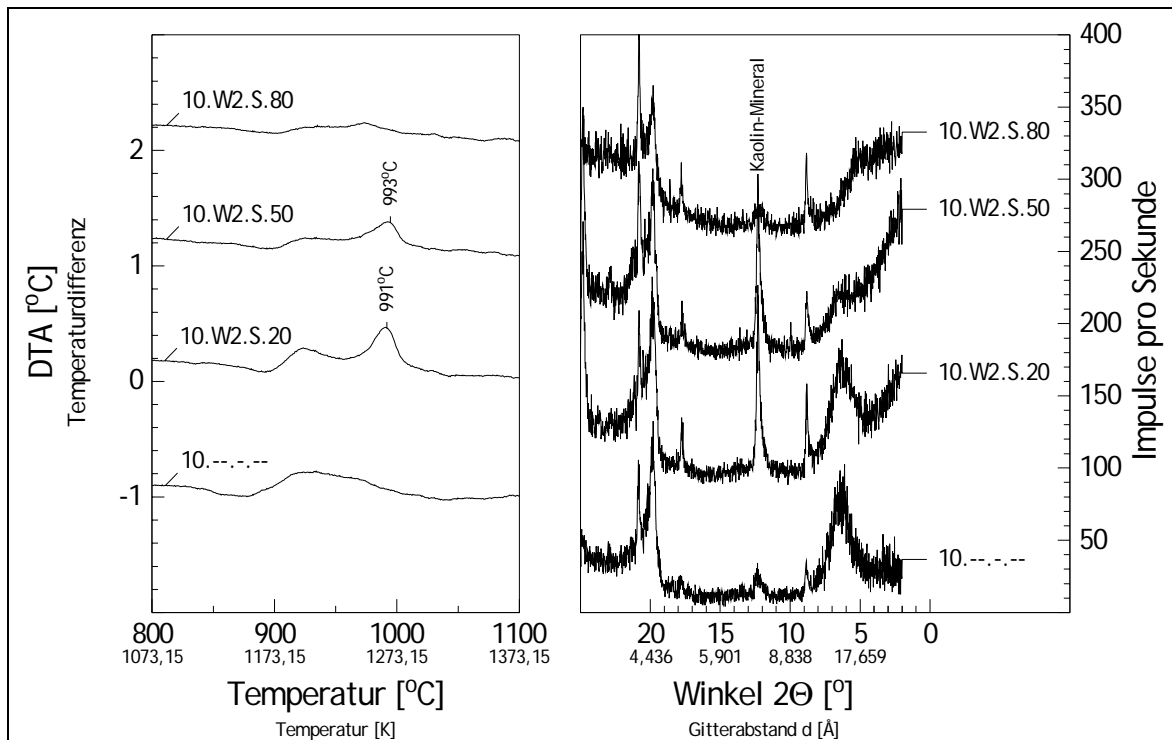


Abb. 6-8: Teilweise Umwandlung der Bentonitprobe [10] in Kaolinit (links: exothermer Kaolinitpeak bei 991°C bzw. 993°C; rechts: (001)-XRD-Interferenz von Kaolinit im Bentonit bei 12,32°-2θ) in den sauren 20°C bzw. 50°C-Proben. Im Ausgangsmaterial (jeweils untere Kurve) und in der 80°C-Probe (oberste DTA bzw. XRD-Kurve) ist Kaolinit nur gering sichtbar.

Kaolinit-Umwandlung zu Dreischichtmineralen im alkalischen Bereich. Der Einfluß des Fehl Ordnungsgrades ist offensichtlich.

Die fortschreitende Opalisierung von Kaolinen im sauren Bereich und in Abhängigkeit von der Temperatur (20-80°C) läßt sich besonders gut in den Abbildungen 10-61 bis 10-67 e)-g) bzw. n)-p) im Anhang erkennen. Die 80°C-Proben sind nochmals in der Abb. 5-1 wiedergegeben. Der Hirschauer Kaolin weist die wenigsten Neubildungen auf. Es ist die Probe mit den geringsten Si- und Al-Anreicherungen im Filtrat. Es ist auch die Probe mit dem geringsten Fehl Ordnungsgrad. Daher ist der Schluß zulässig: generell nimmt zwar die Auflösungsrate aller Kaoline mit der Temperatur zu, doch ist die Auflösungsrate in ihrer Größe stark abhängig von der Beschaffenheit der Probe, von ihrer kristallinen Ordnung. Die Wieder-Ausfällung von $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Opal) aus diesen Lösungen geschieht dann in Abhängigkeit von der Sättigung an (gelöstem) SiO_2 und Al_2O_3 .

7 Zusammenfassung

Zehn Tonproben (darunter 7 Kaoline, 2 Illite und ein Bentonit) wurden mit NH_3 bzw. HCl und in zwei unterschiedlichen Ausgangswässern vierzehn Tage lang kontaktiert, wobei die Proben in regelmäßigen Abständen (2x täglich) von Hand geschüttelt wurden. Die Veränderung der Feststoffe und der Kontaktlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur (20°C , 50°C und 80°C) wurde mit mineralogischen (XRD, STA, SEM) und chemischen Methoden (XRF, IC, Photometer) analysiert. Die sieben Kaoline waren besonders nach ihrem Fehl Ordnungsgrad sehr unterschiedlich.

Als Ergebnisse lassen sich festhalten:

- (1) In basischer ($\text{pH} \sim 11,5$) und neutraler Umgebung sind nahezu keine chemischen und mineralogischen Veränderungen festzustellen (obwohl nach allen bisherigen Untersuchungen gerade die Kaoline im basischen Bereich nicht stabil sind, z.B. VELDE 1995).
- (2) Im (stark) sauren pH -Bereich ($\sim 1,3$) dagegen werden sämtliche Tone angegriffen (obwohl hier gerade – wiederum – die Kaoline stabiler sein sollten als die Dreischichtminerale Illit und Smektit).
- (3) Das Auflösungsverhalten ist deutlich Temperatur-abhängig: während bei 20°C kaum Auflösung zu beobachten ist, reagieren die Tone bei 50°C und darüber sehr stark.
- (4) Bei 80°C und $\text{pH} \sim 1,3$ hat sich nach 14 Tagen Si kaum, Al jedoch sehr stark gelöst. Das Al/Si-Verhältnis hat dadurch von $\sim 0,9$ (Feststoff) auf etwa $0,3-0,4$ abgenommen.
- (5) Als weiterer, Auflösung (und Neubildung) beeinflussender Faktor - neben dem pH -Wert und der Temperatur – erwiesen sich die Partikelgröße und ganz besonders die strukturelle Fehlordnung der Tonminerale, was besonders durch eine neue, hier entwickelte Meßmethode gezeigt wird.
- (6) Mit zunehmender Temperatur sind in allen Kaolin-Proben (am wenigsten in der am besten geordneten Hirschauer-Probe [03]) zahlreiche, mit ~ 40 nm recht kleine Neubildungen entstanden, die nach Interpretation von DTA-Diagrammen und SEM-Bildern aus Opal bestehen.

- (7) Der nach XRD und SEM die geringste Fehlordnung aller Proben aufweisende Hirschauer Kaolin [03] zeigt ein für Kaoline ungewöhnliches DTA-Verhalten, nämlich die größte Halbwertsbreite (obwohl er die geringste Halbwertsbreite aufweisen sollte !). Hieraus wird auf eine Überlappung von zwei Dehydroxilationseffekten gefolgert, d.h. auf die Dehydroxilation von Kaolinit und die von einem Anteil von Dickit.
- (8) Dickit ist nach ZOTOV ET AL. (1998) über 150°C das stabile Kaolin-Mineral (während der Kaolinit hier metastabil vorliegt). Hieraus läßt sich weiter folgern: der Hirschauer Kaolin hat eine spätere hydrothermale Überprägung erhalten, die die Ordnung des Kaolinites [03] verbessert hat und ihn z.T. (etwa 20-25%) in Dickit umgewandelt hat.

8 Literatur

- APARICIO P & GALAN E (1999): Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements.- *Clays and Clay Minerals*, v. 47, no.1, S. 12-27.
- BAILEY SW (1980a): Structures of layer silicates.- in: BRINDLEY GW & BROWN G (eds.): *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*.- Monograph No. 5, Mineralogical Society, London.
- BAILEY SW (1980b): Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals.- *Amer. Minerl.* 65, S. 1-7.
- BISH DL (1993): Studies of Clays and Clay Minerals Using X-Ray Powder Diffraction and the Rietveld Method.- in: REYNOLDS RC JR & WALKER JR (eds.): *CMS Workshop Lectures, Vol. 5, Computer Applications to X-Ray Powder Diffraction Analysis of Clay Minerals*.- The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, USA.
- BISH DL & DUFFY CJ (1990): Thermogravimetric Analysis of Minerals.- in: STUCKI JW, BISH DL & MUMPTON FA (eds.): *CMS Workshop Lectures, Vol. 3, Thermal Analysis in Clay Science*.- The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, USA.
- BLUM AE & STILLINGS LL (1995): Feldspar Dissolution Kinetics.- in: WHITE AF & BRANTLEY SL (1995): *Reviews in Mineralogy, Volume 31, Chemical Weathering Rates in Silicate Minerals*.- Mineralogical Society of America, Washington D.C..
- BRANTLEY SL & CHEN Y (1995): Chemical Weathering Rates of Pyroxenes and Amphiboles.- in: WHITE AF & BRANTLEY SL (1995): *Reviews in Mineralogy, Volume 31, Chemical Weathering Rates in Silicate Minerals*.- Mineralogical Society of America, Washington D.C..
- BRETT CE (1983): Sedimentology, facies and depositional environments of the Rochester Shale (Silurian, Wenlockian) in western New York and Ontario.- *Journal of Sedimentary Research*, 53 (3), 947-971.
- BRINDLEY GW & NAKAHIRA M (1959): The Kaolinite-Mullite Reaction Series.III. The High-Temperature Phases.- *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 319-324.
- CARROLL SA & WALTHER JV (1990): Kaolinite Dissolution at 25°, 60°, and 80°C.- *Amer. Journal of Science*, 797-810.
- CORRENS CW (1949): *Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie)*.- 1. Aufl., Springer, Heidelberg.
- COURA F, MOERI EN & KERN RS (1986): Geologia do Caolim do Jari.- *Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia*, 5, 2248-2258.
- DEER WA, HOWIE RA & ZUSSMAN J (1962): *Rock Forming Minerals*, Vol. 3, Sheet Silicates: Wiley, New York.
- DIN 51001 TEIL 1 (1983): Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA). Allgemeine Arbeitsgrundlagen.- Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51006 (1990): Thermische Analyse (TA). Thermogravimetrie (TG). Grundlagen.- Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51007 (1994): Thermische Analyse (TA). Differenzthermoanalyse (DTA). Grundlagen.- Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51081 (1996): Prüfung oxidischer Roh- und Werkstoffe, Massenänderung beim Glühen.- Beuth Verlag, Berlin.
- DUARTE ALS (1995): Caolim do Morro do Felipe, baixo Rio Jari, Estado do Amapá. Contexto Geológico e Genese.- *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará*, 132 pp.
- DUARTE ALS & KOTSCHOUBEY B (1994): Cobertura caolínica da região do baixo Rio Jari. Proposta de evolução. *Simpósio de Geologia da Amazônia, SBG*, 4, Belém. *Boletim de Resumos Expandidos*, 79 82.
- EDWARDS RA (1976): Tertiary Sediments and Structure of the Bovey Basin, South Devon.- *Proc. Geol. Assoc.*, 87, 1-26.
- EITH C, KOLB M, SEUBERT A & VIEHWEGER KH (2001): *Praktikum der Ionenchromatographie. Eine Einführung*.- Metrohm AG, Herisau, Schweiz.

- GREGOR HJ (1996): Erstnachweis eines miozänen Baumschwammes aus der Tongrube Ponholz / Oberpfalz (Kurzmitteilungen I).- Documenta naturae, 107: 38, München.
- HAHN-WEINHEIMER P, HIRNER A & WEBER-DIEFENBACH K (1984): Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).- Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- HEMMINGER WF & CAMMENGA HK (1989): Methoden der Thermischen Analyse.- Springer-Verlag, Heidelberg.
- HINCKLEY D (1963): Variability in 'crystallinity' values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina.- In: 11th National Conference on Clays and Clay Minerals, Pergamon Press, New York.
- HOFMANN U, ENDELL J & MAEGDEFRAU H (1943): Die Einheitlichkeit des glimmerartigen Tonminerals Sárospatit.-Ber Dtsch Keram Ges, 24:339.
- HUGHES JC & BROWN G (1979): A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity.- J of Soil Sci 30, S. 557-563.
- JENKINS R (1989): Instrumentation.- In: BISH DL & POST JE (eds.): Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Mineral. Society Am.
- JENSEN D (1998): Grundlagen der Ionenchromatographie.- 2. Aufl., Dionex, Idstein.
- KHARAKA YK (2003): Thirty years of water-rock-human interactions: The Geochemical News, no. 116, p. 22-26.
- KHARAKA YK & CHUDAIEV O (1995), Hrsg.: Water-Rock Interaction.- A.A. Balkema, Rotterdam, the Netherlands.
- KHARAKA YK & HANOR JS (2003): Deep fluids in the continents: I. Sedimentary basins.- in: Drever JI (Hrsg.): Surface and Ground Water, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry.- v.5, chapter 16, p. 499-540.
- KLEBER W (1985): Einführung in die Kristallographie.- VEB Verlag Technik, Berlin.
- KLINKE W (1993): Technisch-mineralogische Untersuchungen an Porzellanpreßmassen für Niederspannungs-Elektroporzellan.- Unveröffentlichte Diplomarbeit, Mineralogisches Institut, Universität Karlsruhe.
- KOCH E (1984): Schnelltests zur Umweltanalytik. Analytiker-Taschenbuch. Bd. 5.- Springer-Verlag, Heidelberg.
- KOCH OG & KOCH-DEDIC GA (1974): Handbuch der Spurenanalyse.- 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg.
- KÖSTER HM (1974): Ein Beitrag zur Geochemie und Entstehung der Oberpfälzischen Kaolin-Feldspat-Lagerstätten.- Geol. Rundschau, 63, 655-689.
- KOGEL JE, PICKERING JR S, SHELOBOLINA E, YUAN J, CHOWNS TM & AVANT JR DM (2000): Geology of the Commercial Kaolin Mining District of Central and Eastern Georgia.- Georgia Geological Society Guidebooks, vol. 20, no. 1.
- KRISCHNER H (1987): Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse.- 3. Auflage, Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- KÜBLER B (1964): Les argiles, indicateurs de métamorphisme.- Rev. Inst. Fr. Pétrole, 19, S.1093-1112.
- KÜBLER B (1966): La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme.- in: Colloque sur les Etages Tectoniques, A la Baconnière, S. 105-122.
- KÜBLER B (1968): Evolution quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Etat des progrès réalisés ces dernières années.- Bull. Centre Rech. Pau – S.N.P.A., 2, S. 385-397.
- LAGALY G & KÖSTER HM (1993): Tone und Tonminerale.- In: JASMUND K & LAGALY G (Hrsg.) (1993): Tonminerale und Tone – Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt.- Steinkopff, Darmstadt.
- LERMAN A (1979): Geochemical Processes – Water and Sediment Environments.- John Wiley & Sons, New York.
- MAEGDEFRAU E (1941): Die Gruppe der glimmerartigen Tonmineralien.- Sprechsaal für Keramik – Glas – Email, 74, 369-372, 381-383, 393-396, 399-401 (Teil 1).

- MAEGDEFRAU E & HOFMANN U (1937): Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen.- Z Kristallogr Mineral, Abt. A, 98 Heft 1 (November 1937):31.
- MARCZENKO Z (1976): Spectrometric Determination of Elements.- John Wiley & Sons Inc., New York.
- MOORE DM & REYNOLDS RC JR (1989): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.- Oxford University Press, New York.
- MORSE JW & MACKENZIE FJ (1990): Geochemistry of Sedimentary Carbonates.- Elsevier, Amsterdam.
- NEWMAN HR (1994): The Mineral Industry of Spain.- In: Minerals Yearbook.- U.S. Geological Survey.
- OLPHEN H VAN (1977): Introduction to clay colloid chemistry.- John Wiley & Sons, New York.
- PANDOLFO C (1979): Bauxita, caulins e argilas na Amazônia.- *Cerâmica*, 25, 1-15.
- REYNOLDS RC JR & REYNOLDS RC III (1996): NEWMOD: A computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays.- Hanover, New Hampshire.
- SCHOTT J & OELKERS EH (1995): Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity.- *Pure & Appl. Chem.*, 67, 903-910.
- SEDLITZKY ID (1940): On the principles of classification of argillaceous minerals.- *Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS*, 26/3:240-243.
- SIGG L & STUMM W (1996): *Aquatische Chemie, Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer.*- 4. Aufl., vdf Hochschulverlag an der ETH Zürich, Zürich.
- SMYKATZ-KLOSS W (1974): Differential Thermal Analysis. Application and Results in Mineralogy.- Serie „Minerals and Rocks“, Vol. 11, Springer-Verlag, Heidelberg.
- SMYKATZ-KLOSS W (1975a): The DTA determination of the degree of (dis-) order of kaolinites: Method and application to some kaolin deposits of Germany.- In: *Proc. Int. Clay Conf.*, Wilmette IL., S. 429-438
- SMYKATZ-KLOSS W (1975b): DTA as a tool for the Measurement of Disorder in Kaolinites and for the Classification of Montmorillonites.- In: BUZAS J (Ed.) (1975): *Proceedings of the 4th ICTA*, Akad. Kiado, Budapest, S. 561-567
- SMYKATZ-KLOSS W, HEIDE K & KLINKE W (2003): Applications of Thermal Methods in the Geosciences.- In: BROWN ME (ed.): *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 2. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials.*- Elsevier, Amsterdam.
- SONUPARLAK B, SARIKAYA M & AKSAY IA (1987): Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series.- *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70, 837-842.
- STEINLEIN H (1953): *Der Buntsandstein am Westrand der Böhmisches Masse.*- Erlanger geol. Abhandlungen.
- STOBER I & BUCHER K (2002), Hrsg.: *Water-Rock Interaction.*- Reihe: Water Science and Technology Library, Band 40.- Springer Verlag, Heidelberg.
- STOCH L (1974): *Mineral Ilaste (Clay Minerals).*- Geological Publishers, Warschau.
- STUMM W (1990), Hrsg.: *Aquatic chemical kinetics: reaction rates of processes in natural waters.*- John Wiley & Sons, New York.
- STUMM W (1992): *Chemistry of the Solid-Water Interface.*- John Wiley & Sons, New York.
- TERTIAN R & CLAISSE F (1982): *Principles of Quantitative X-Ray-Fluorescence Analysis.*- Heyden & Sons, London.
- VELDE B (1995): *Origin and Mineralogy of Clays.*- Springer, Heidelberg.
- WANTY RB & SEAL RR III. (2004), Hrsg.: *Water-Rock Interaction. Proceedings of the Eleventh International Symposium on Water-Rock Interaction WRI-11*, Saratoga Springs, New York, 27 June-2 July, 2004. A.A. Balkema, Leiden, the Netherlands.
- WEAVER CE & POLLARD LD (1973): *The Chemistry of Clay Minerals.*- Elsevier, New York.

- WEINIG H., DOBNER A., LAGALLY U, STEPHAN W, STREIT R & WEINELT W (1984):
Oberflächennahe mineralische Rohstoffe von Bayern. Lagerstätten und
Hauptverbreitungsgebiete der Steine und Erden.- *Geologica Bavarica*, 86, 563 S.,
Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- WEISS J (1991): *Ionenchromatographie*.- 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim.
- WEISS K (1988): Experimentelle Untersuchungen zur Veränderung von Kaolin (Hirschau),
„Grünem Ton“ (Eisenberg) und Bentonit-T (Moosburg) im Kontakt mit 1-Butanol,
Dichlormethan und Dimethylamin.- unver. Diplomarbeit, Mineralogisches Institut,
Univ. Karlsruhe.
- WHITE AF & BRANTLEY SL (1995), Hrsg.: *Reviews in Mineralogy, Volume 31, Chemical
Weathering Rates in Silicate Minerals*.- Mineralogical Society of America, Washington
D.C..
- WIEGMANN J & HORTE CH (1956): Über die Exotherme Reaktion des Metakaolins zwischen
950 und 1000°.- *Zeitschrift f. anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley-VCH,
Weinheim, 268-287.
- YESKIS D, KOSTER VAN GROOS AF & GUGGENHEIM S (1985): The Dehydroxylation of
Kaolinite.- *Amer. Mineralogist*, 70, 159-164.
- ZOTOV A, MUKHAMET-GALEEV A & SCHOTT J (1998): An experimental study of kaolinite and
dickite relative stability at 150-300 °C and the thermodynamic properties of dickite.-
Amer. Mineralogist, 83, 516-524.

9 Rechnerprogramme

Liste der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Programme zur Steuerung der Meßgeräte bzw. zur Auswertung der Meßdaten.

Difffrac 11 2.2 - Fortran software system for x-ray diffraction- PDP11 (Fa. Siemens 1984)

Metrodata IC-Net 2.0 (Fa. Metrohm 2000)

NEWMOD (REYNOLDS & REYNOLDS 1996)

PeakFit 4.0 (Fa. Jandel Scientific 1995)

Netzsch-Software SW/STA/531.123 (Fa. Netzsch 1992)

TechPlot für Windows 2.0 (Fa. Software für Forschung und Technik 1994)

XRDQUANT (KLINKE 1993)

10 Anhang

10.1 XRD-Aufnahmen

10.1.01 Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)

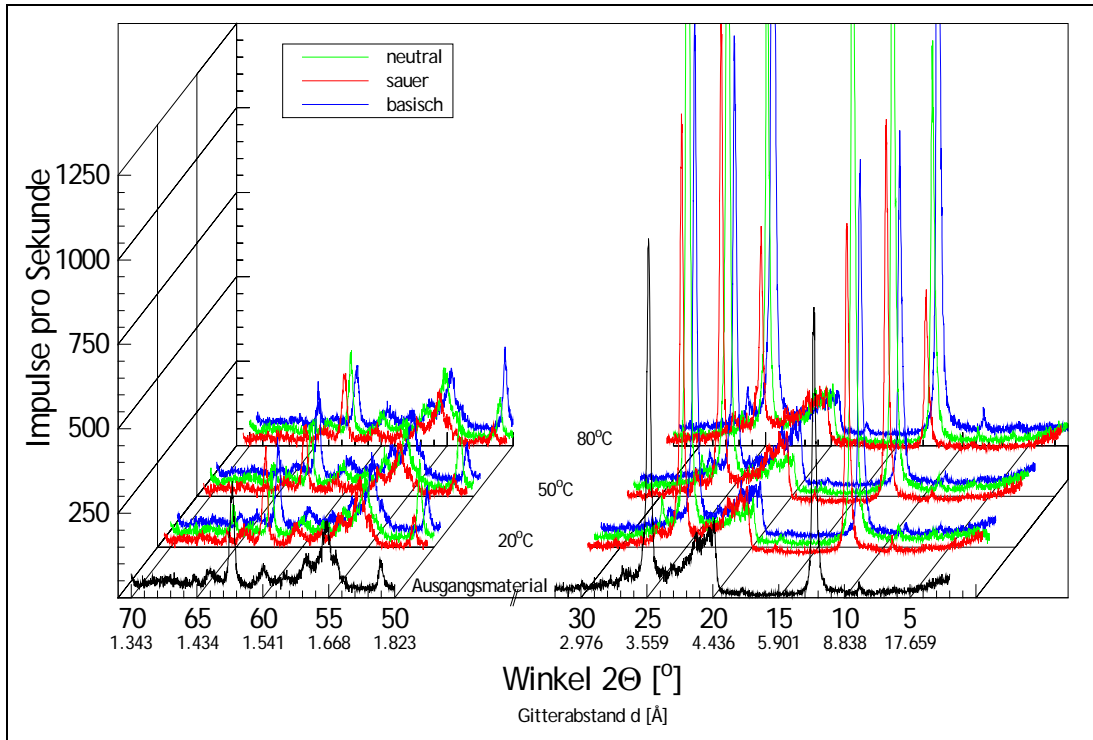


Abb. 10-1: XRD-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W1.

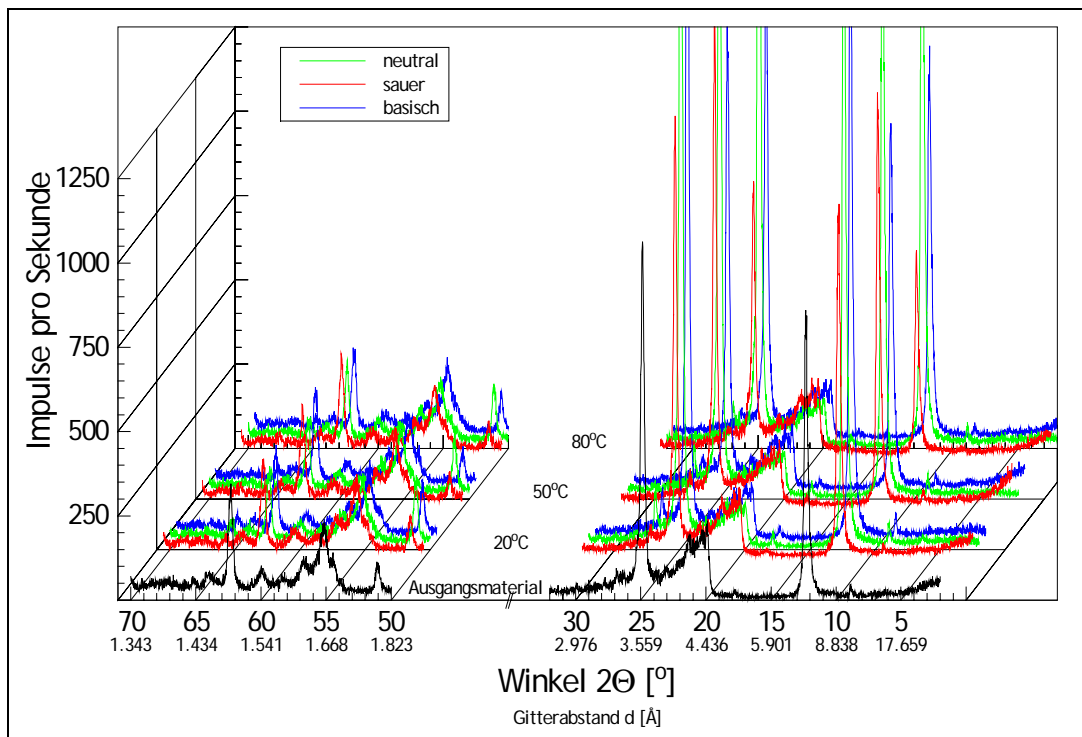


Abb. 10-2: XRD-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W2.

10.1.02 Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)

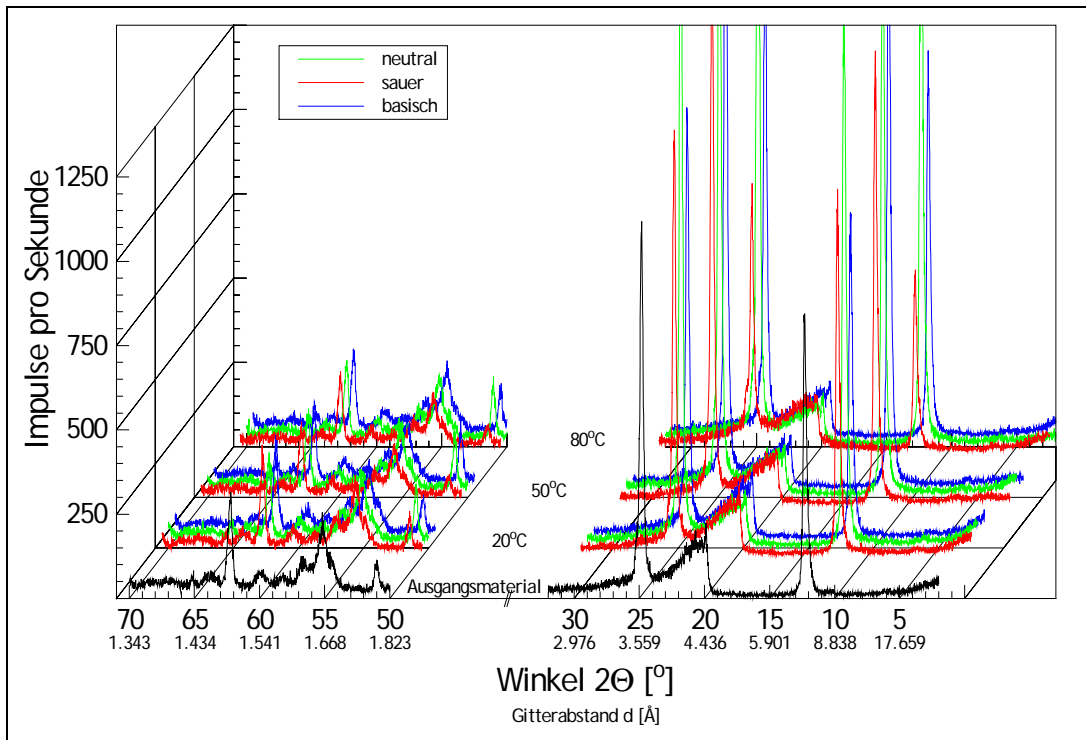


Abb. 10-3: XRD-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W1.

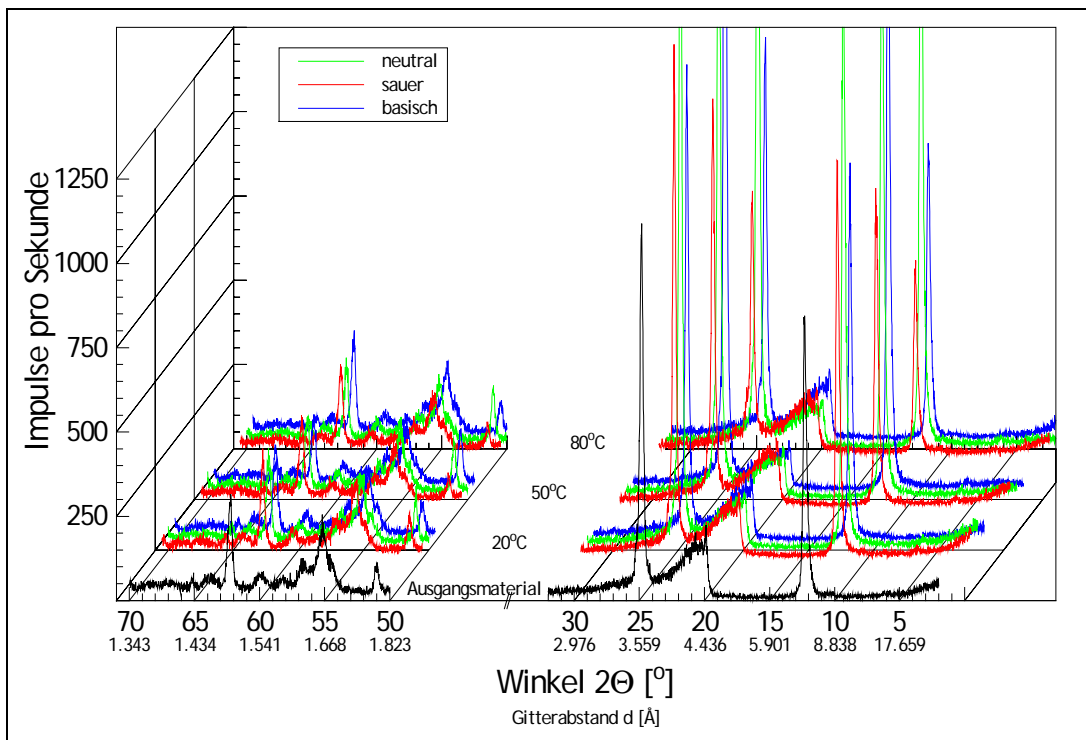


Abb. 10-4: XRD-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W2.

10.1.03 Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)

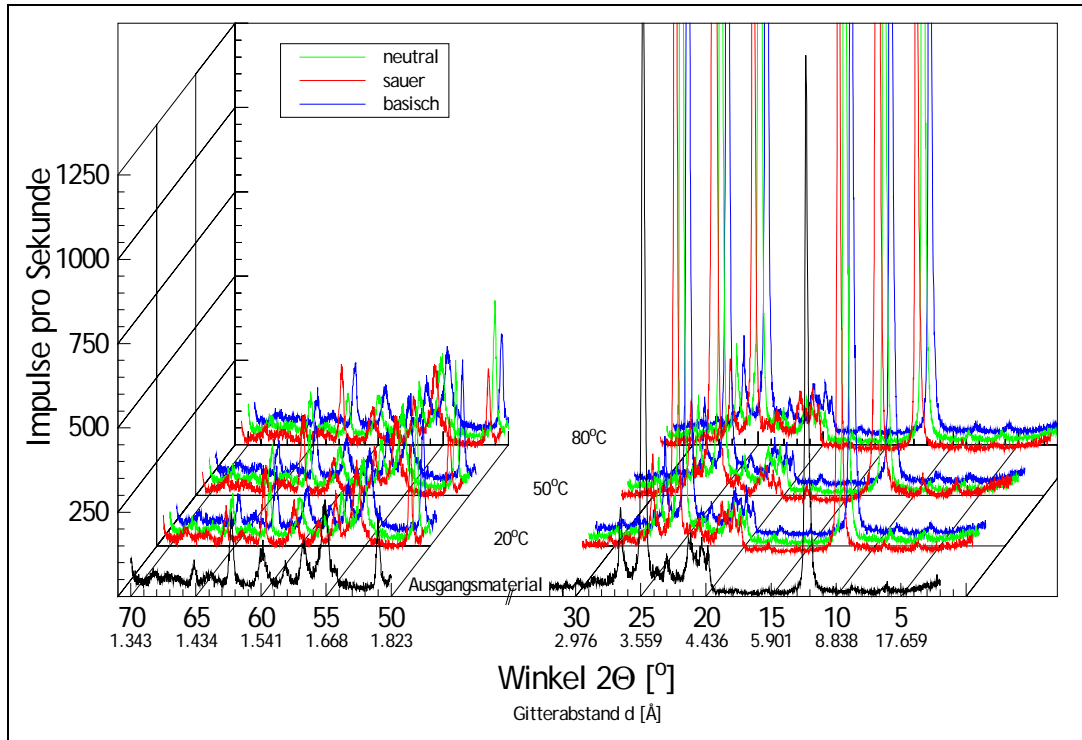


Abb. 10-5: XRD-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W1.

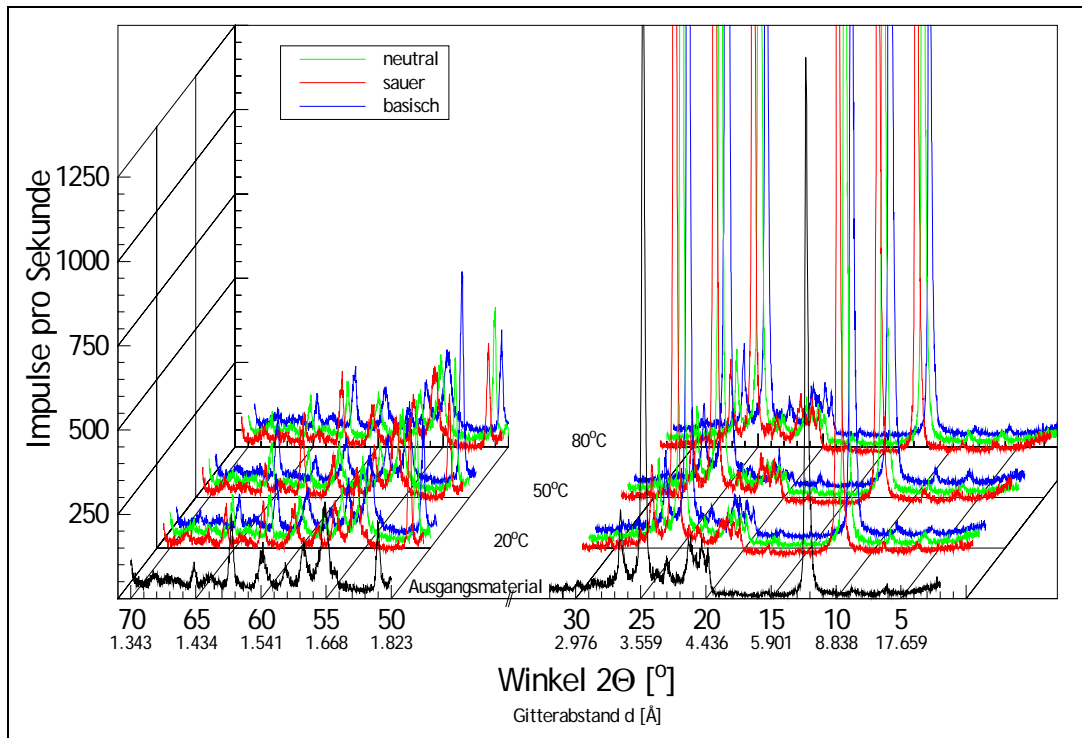


Abb. 10-6: XRD-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W2.

10.1.04 Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)

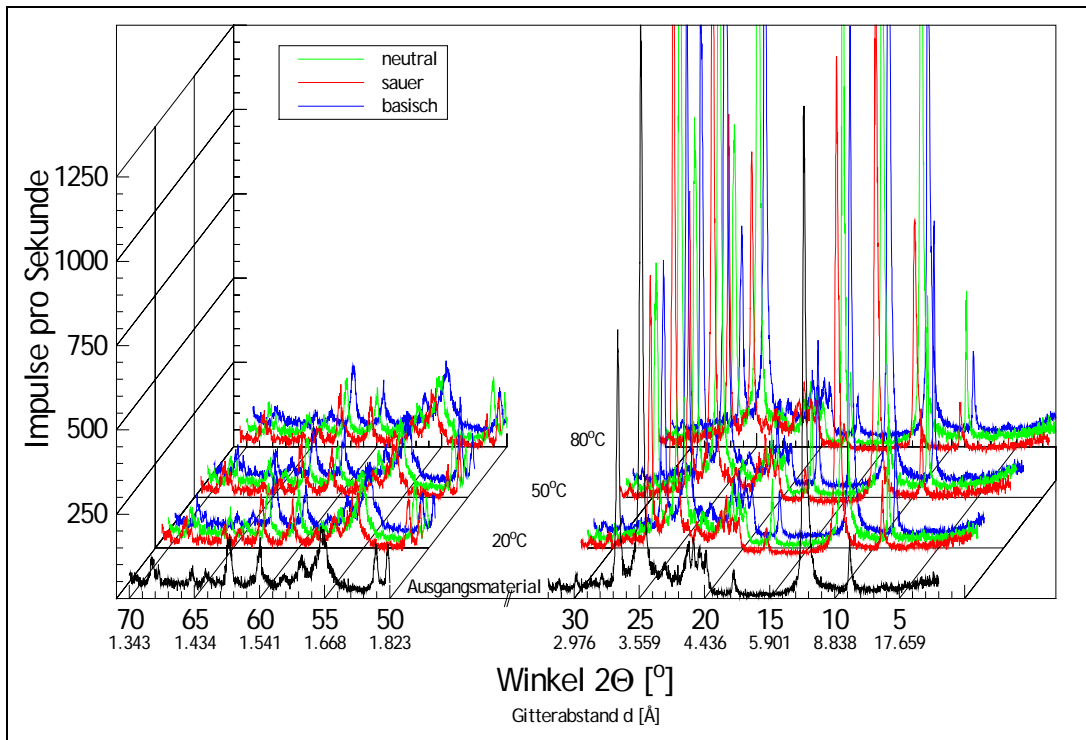


Abb. 10-7: XRD-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1.

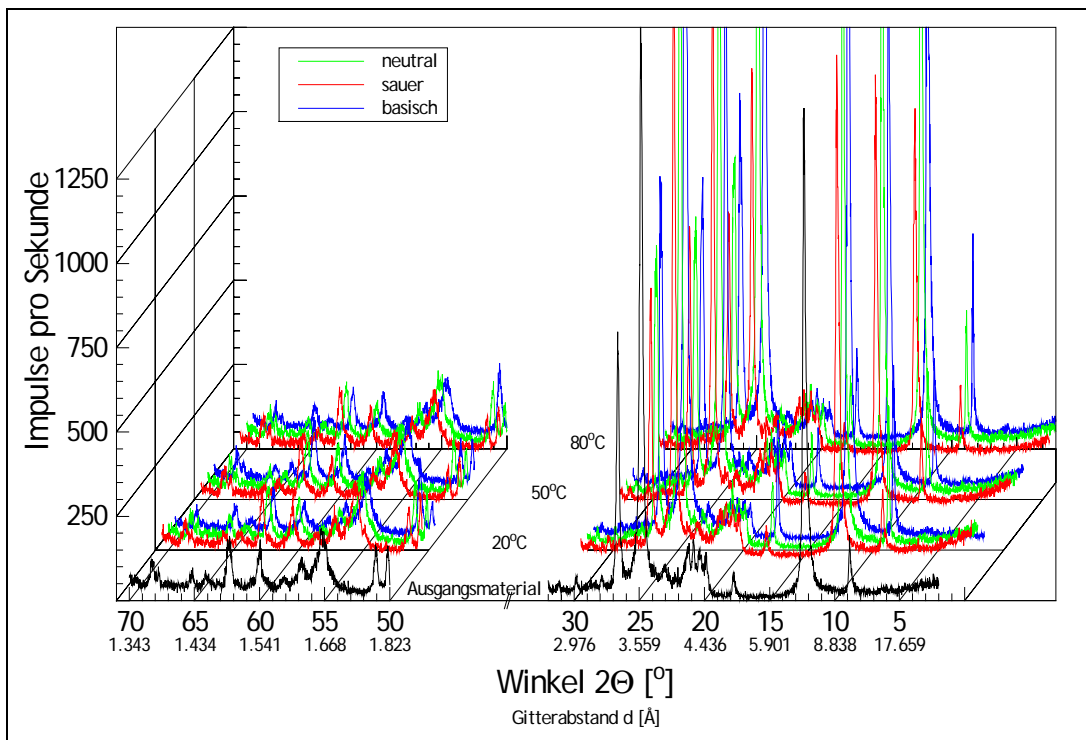


Abb. 10-8: XRD-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2.

10.1.05 Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)

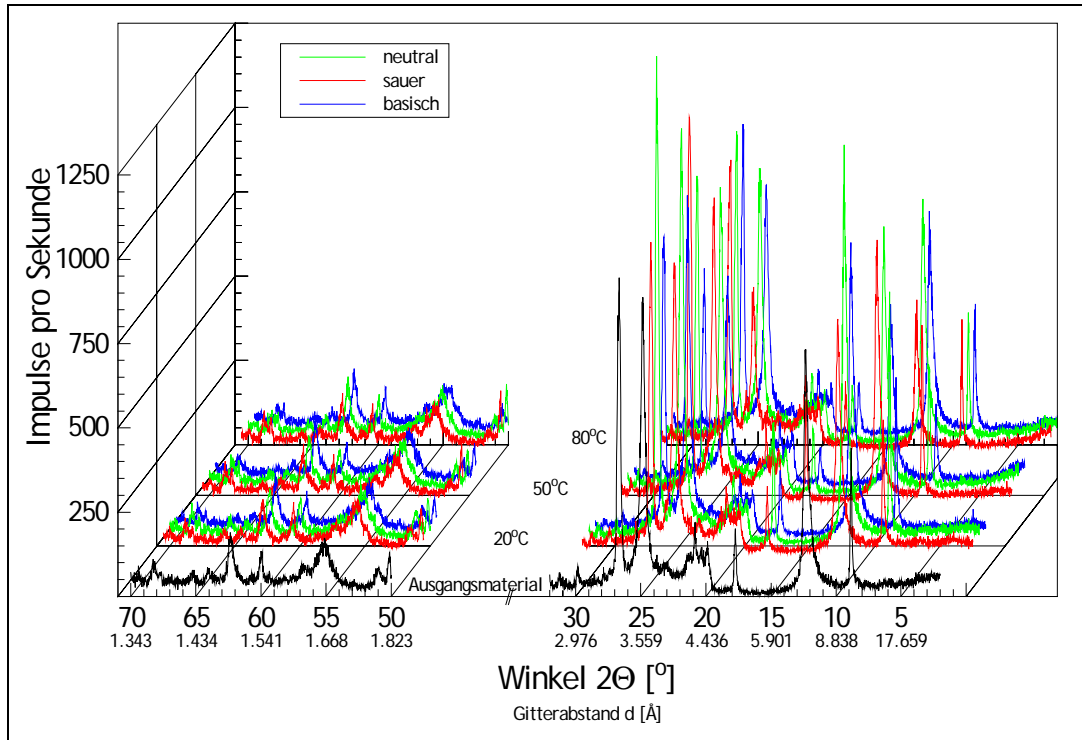


Abb. 10-9: XRD-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1.

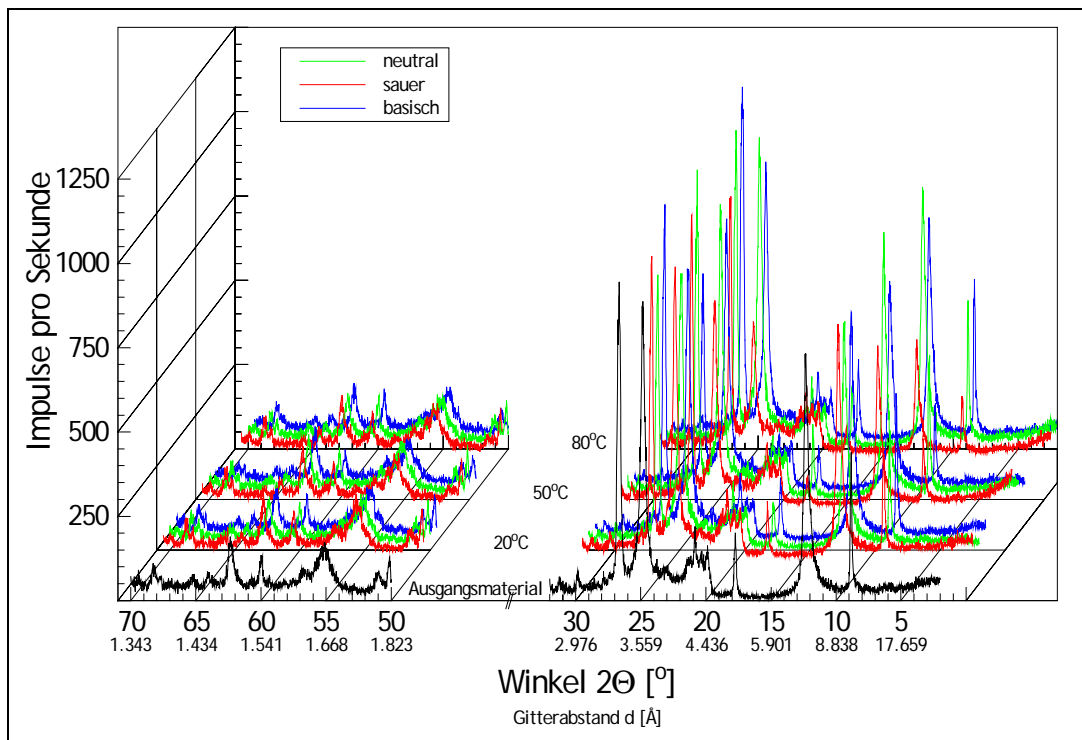


Abb. 10-10: XRD-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2.

10.1.06 Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Groß-Britannien)

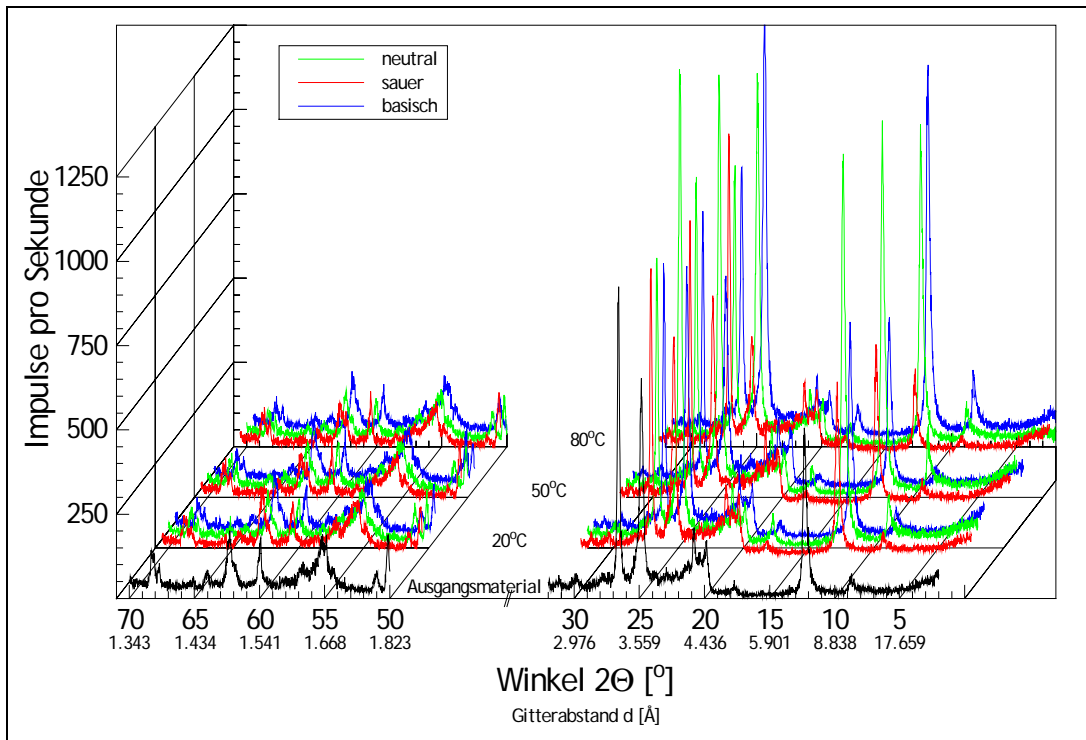


Abb. 10-11: XRD-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Groß-Britannien) mit Wasser W1.

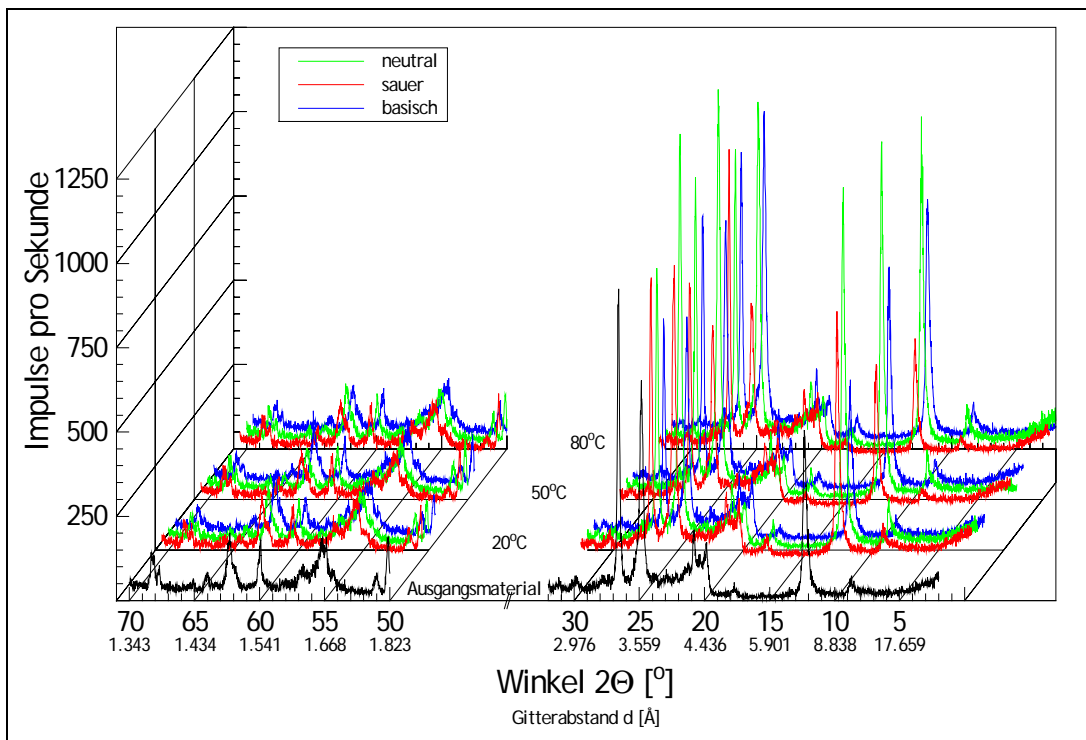


Abb. 10-12: XRD-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Groß-Britannien) mit Wasser W2.

10.1.07 Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)

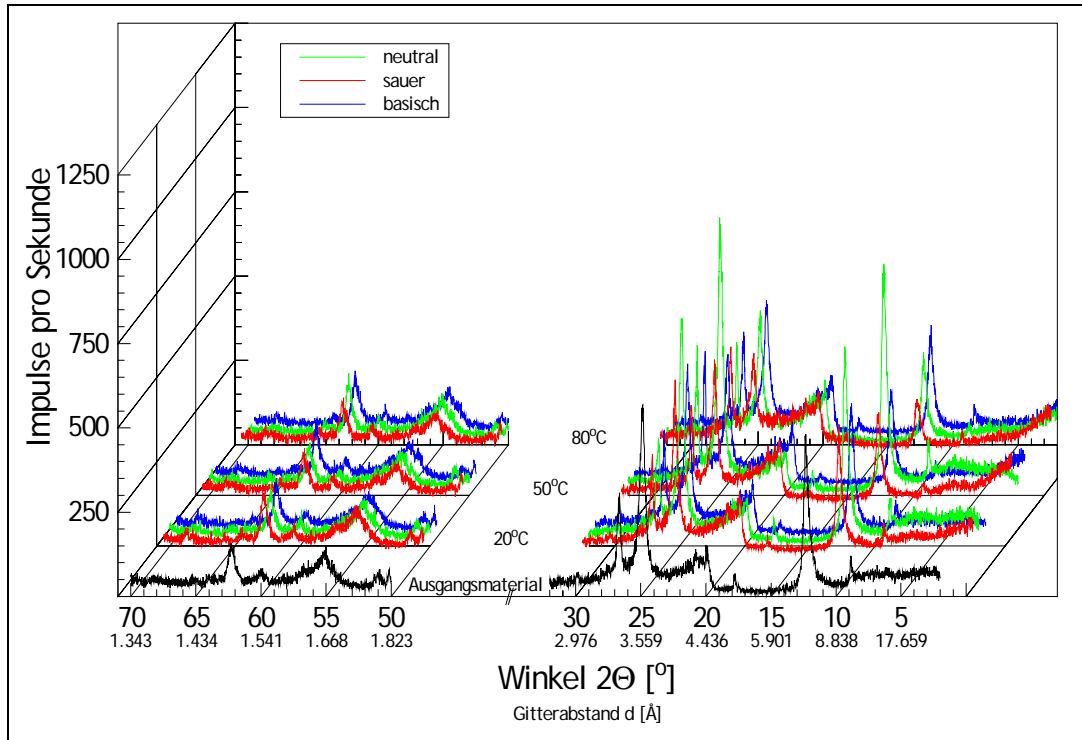


Abb. 10-13: XRD-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W1.

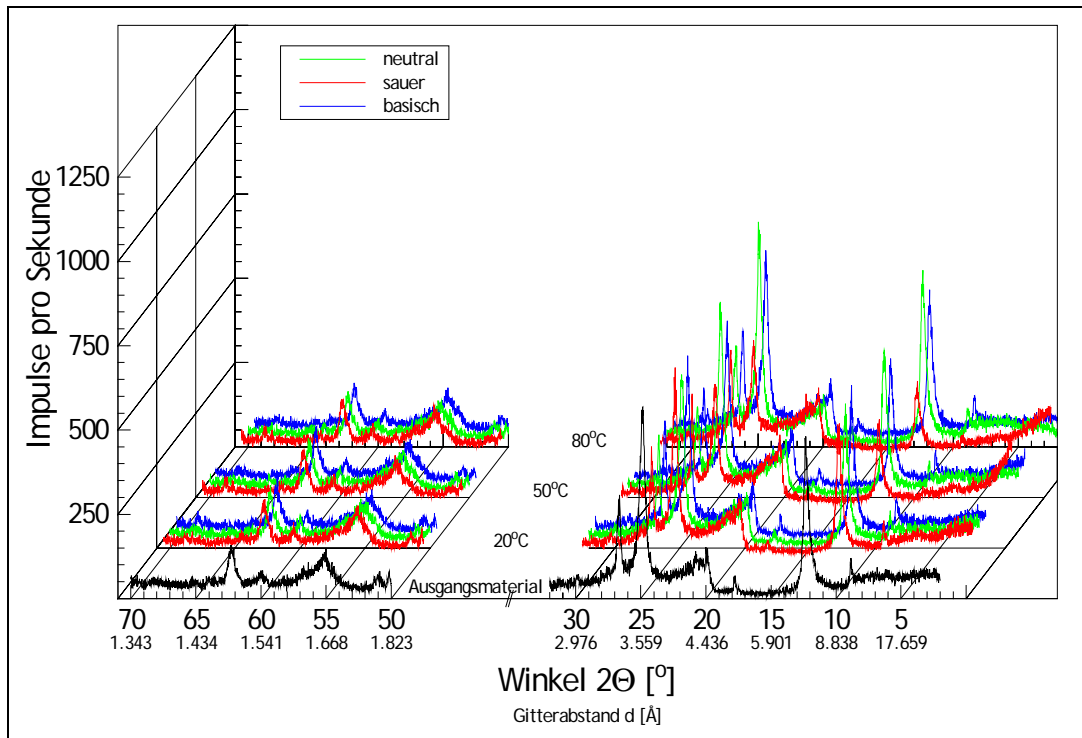


Abb. 10-14: XRD-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W2.

10.1.08 Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)

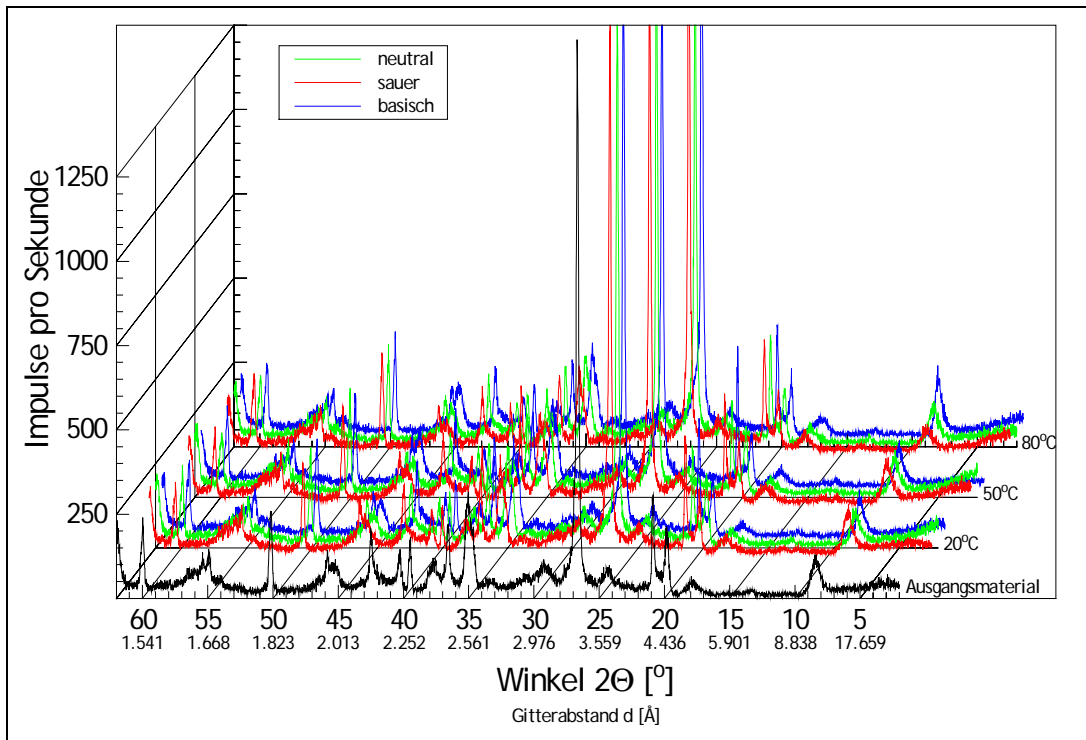


Abb. 10-15: XRD-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn) mit Wasser W1.

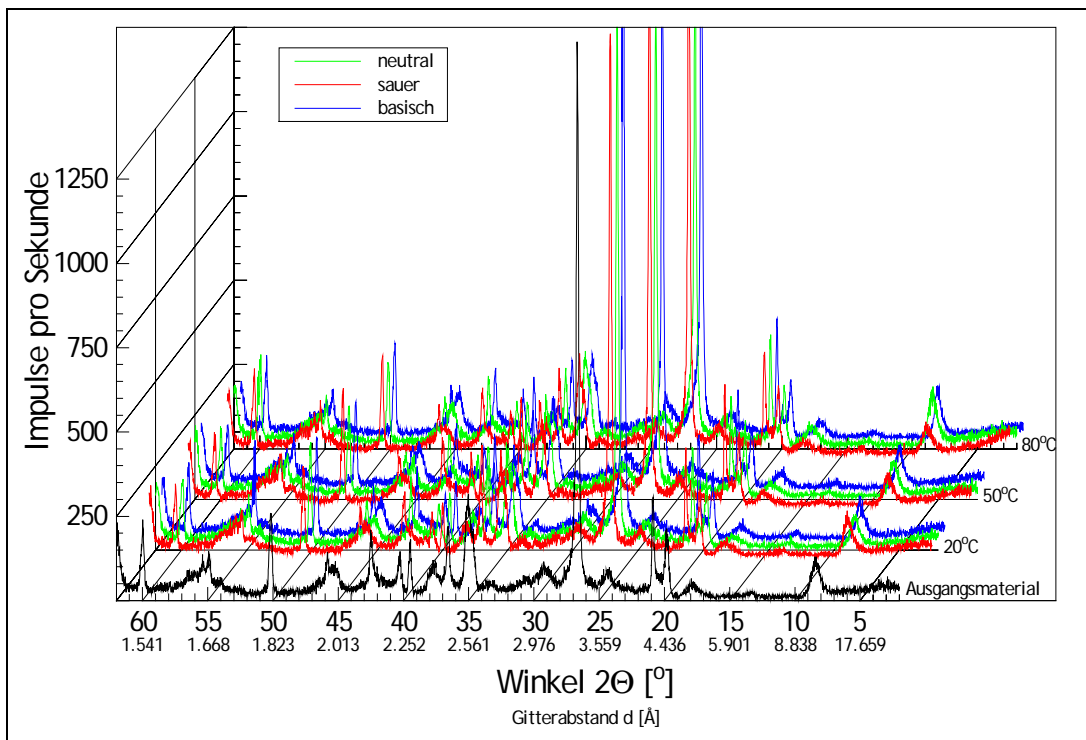


Abb. 10-16: XRD-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn) mit Wasser W2.

10.1.09 Probenserie [09] - Illit (New York, USA)

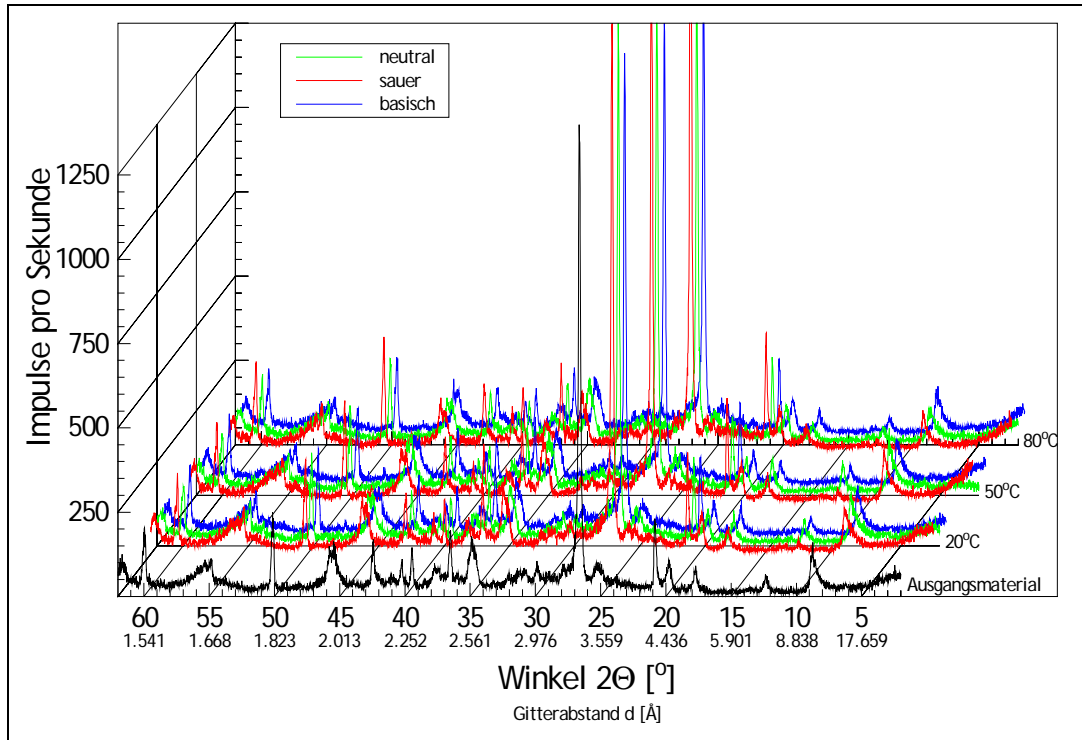


Abb. 10-17: XRD-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W1.

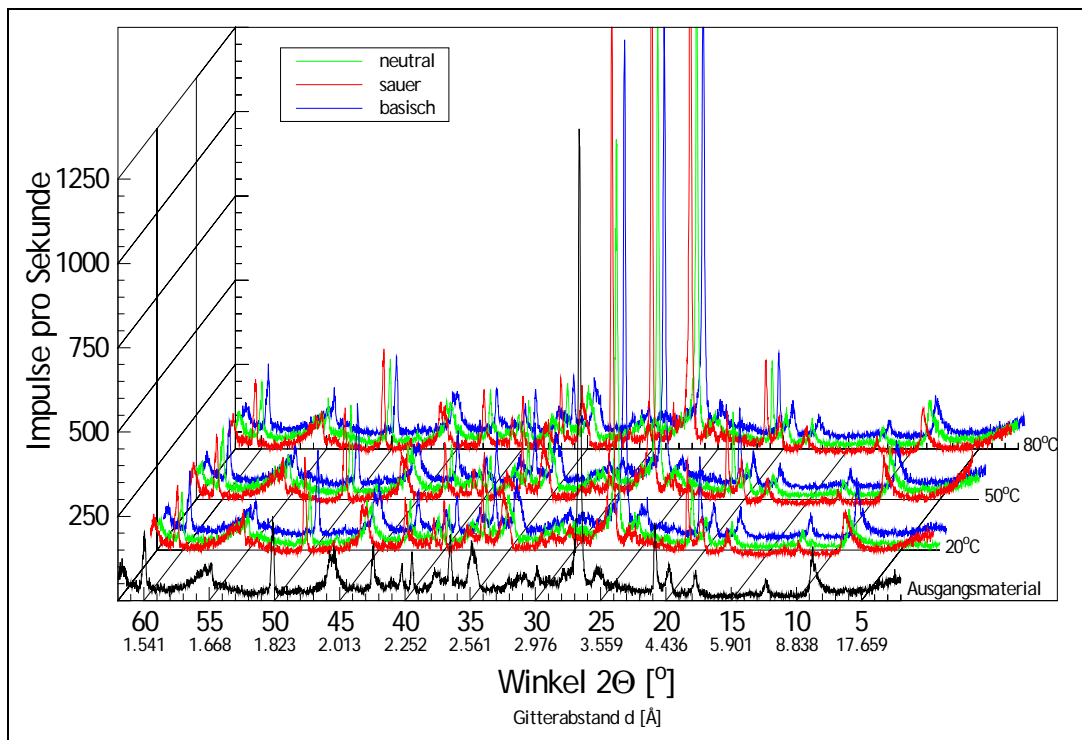


Abb. 10-18: XRD-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W2.

10.1.10 Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)

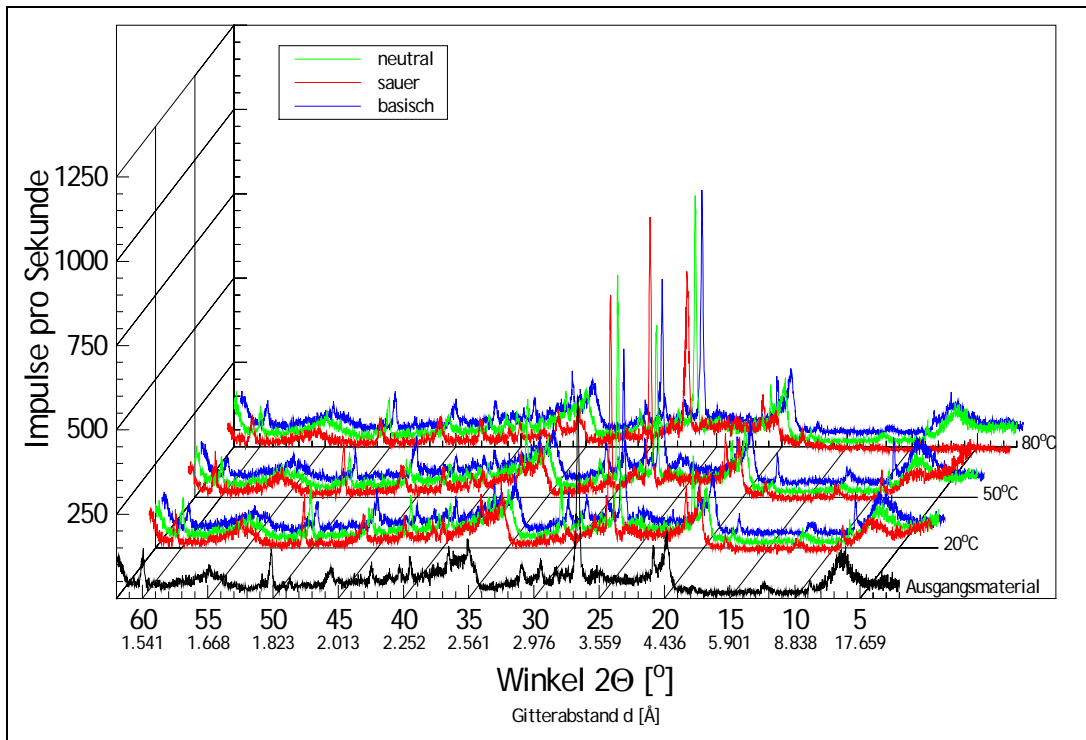


Abb. 10-19: XRD-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W1.

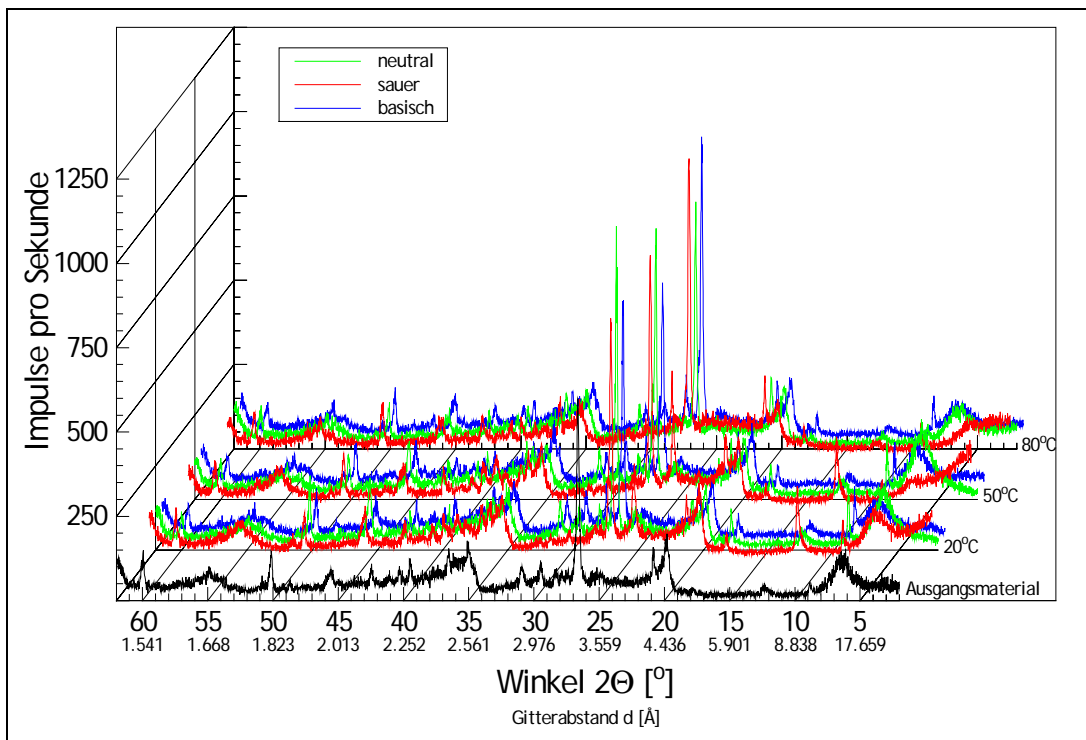


Abb. 10-20: XRD-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W2.

10.2 Chemische Analysen

10.2.01 Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)

Tab. 10-1: Feststoffanalysen der Probenserie [01] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
01.--.--	44,6	38,0	0,74	1,36	0,20	n.n.	0,08	n.n.	14,2
01.W1.N.20	44,6	38,1	0,72	1,36	0,21	n.n.	0,09	n.n.	14,3
01.W1.N.50	44,7	38,1	0,71	1,36	0,20	n.n.	0,09	n.n.	14,3
01.W1.N.80	44,7	38,2	0,71	1,36	0,20	n.n.	0,10	n.n.	14,4
01.W1.S.20	44,7	38,3	0,70	1,38	0,21	n.n.	n.n.	n.n.	14,4
01.W1.S.50	45,3	37,9	0,71	1,39	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	14,3
01.W1.S.80	54,2	29,0	0,56	1,66	0,23	n.n.	n.n.	n.n.	14,1
01.W1.B.20	45,1	38,4	0,72	1,36	0,20	n.n.	0,09	n.n.	14,0
01.W1.B.50	45,0	38,4	0,73	1,36	0,21	n.n.	0,09	n.n.	14,0
01.W1.B.80	44,8	38,3	0,73	1,36	0,23	n.n.	0,10	n.n.	14,1
01.W2.N.20	44,6	38,1	0,73	1,35	0,22	n.n.	0,06	n.n.	14,5
01.W2.N.50	44,6	38,2	0,73	1,35	0,22	n.n.	0,07	n.n.	14,4
01.W2.N.80	44,7	38,1	0,72	1,36	0,21	n.n.	0,08	n.n.	14,4
01.W2.S.20	45,0	38,2	0,72	1,37	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	14,1
01.W2.S.50	45,6	37,9	0,71	1,40	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	13,9
01.W2.S.80	50,0	33,4	0,65	1,55	0,23	n.n.	n.n.	n.n.	13,3
01.W2.B.20	44,8	38,2	0,74	1,36	0,21	n.n.	0,21	n.n.	14,1
01.W2.B.50	44,7	38,1	0,75	1,36	0,21	n.n.	0,26	n.n.	14,1
01.W2.B.80	44,6	38,3	0,71	1,36	0,22	n.n.	0,24	n.n.	14,1

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-2: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [01] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
01.W1.N.20	5,1	n.n.	0,4	69,2	n.n.	3,7	4,6	15,4	8,2	67,6	6,6
01.W1.N.50	8,6	n.n.	0,4	74,8	n.n.	3,6	4,4	15,2	8,3	75,6	6,5
01.W1.N.80	13,4	n.n.	0,4	109	n.n.	3,2	3,1	22,2	12,8	125	6,8
01.W1.S.20	10,5	39,7	7,5	80,3	n.n.	3,0	19,2	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
01.W1.S.50	12,2	126	9,0	69,2	n.n.	2,7	16,9	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
01.W1.S.80	17,0	2160	53,5	67,4	n.n.	2,7	16,7	n.g.	n.g.	n.g.	1,6
01.W1.B.20	5,9	0,3	n.n.	92,7	n.n.	3,1	n.n.	20,5	9,6	76,7	11,1
01.W1.B.50	5,7	0,5	n.n.	90,8	n.n.	2,9	n.n.	22,1	10,0	86,5	10,6
01.W1.B.80	4,6	0,6	n.n.	81,2	n.n.	3,0	n.n.	22,9	10,5	74,9	9,9
01.W2.N.20	4,2	n.n.	0,3	144	45,0	18,1	77,6	67,1	15,8	141	8,3
01.W2.N.50	6,4	n.n.	0,3	159	38,6	14,8	58,0	68,3	18,0	175	8,1
01.W2.N.80	5,8	n.n.	0,4	144	37,2	13,3	54,9	67,5	17,5	161	8,3
01.W2.S.20	10,4	38,1	6,2	150	48,0	41,1	94,1	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
01.W2.S.50	11,3	156	8,6	131	38,4	32,2	80,3	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
01.W2.S.80	15,8	1520	30,2	134	44,6	33,4	72,7	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
01.W2.B.20	4,2	0,2	n.n.	148	43,3	22,7	n.n.	96,1	32,3	77,8	10,9
01.W2.B.50	4,1	0,4	n.n.	147	43,1	21,0	n.n.	97,2	32,4	81,0	11,3
01.W2.B.80	3,9	0,4	n.n.	146	42,0	19,4	n.n.	98,0	35,5	83,4	10,7

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

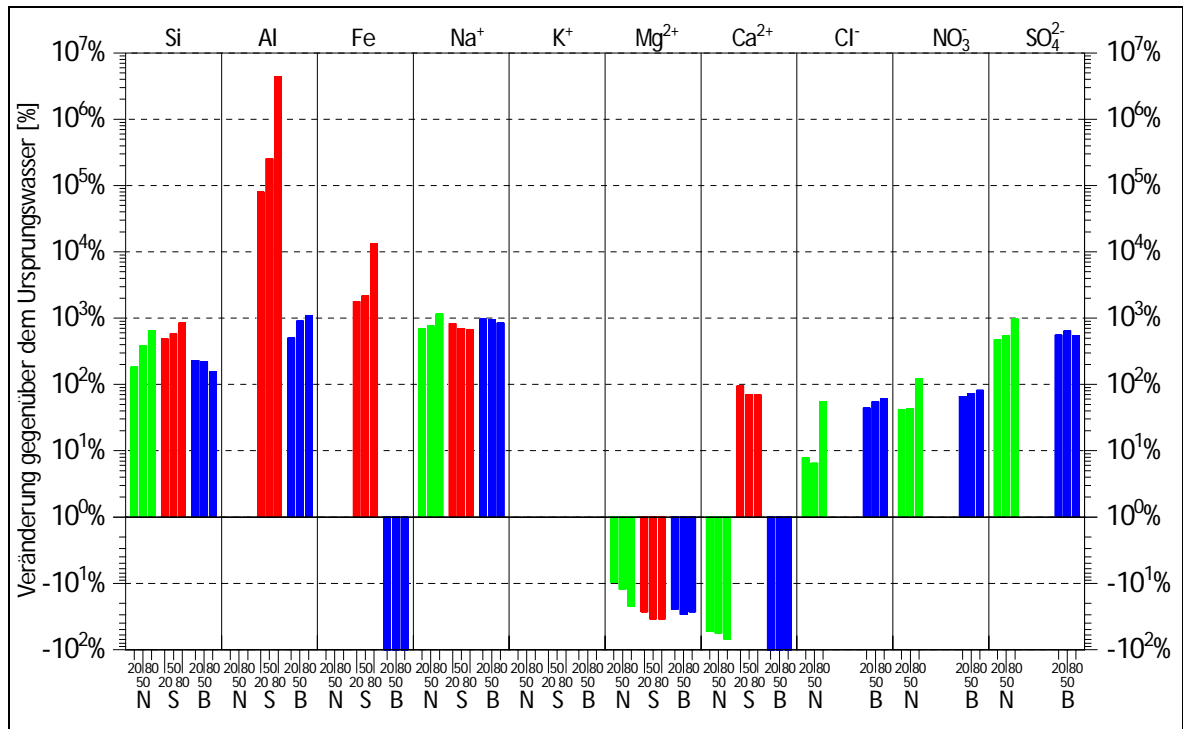


Abb. 10-21: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenreihe [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W1.

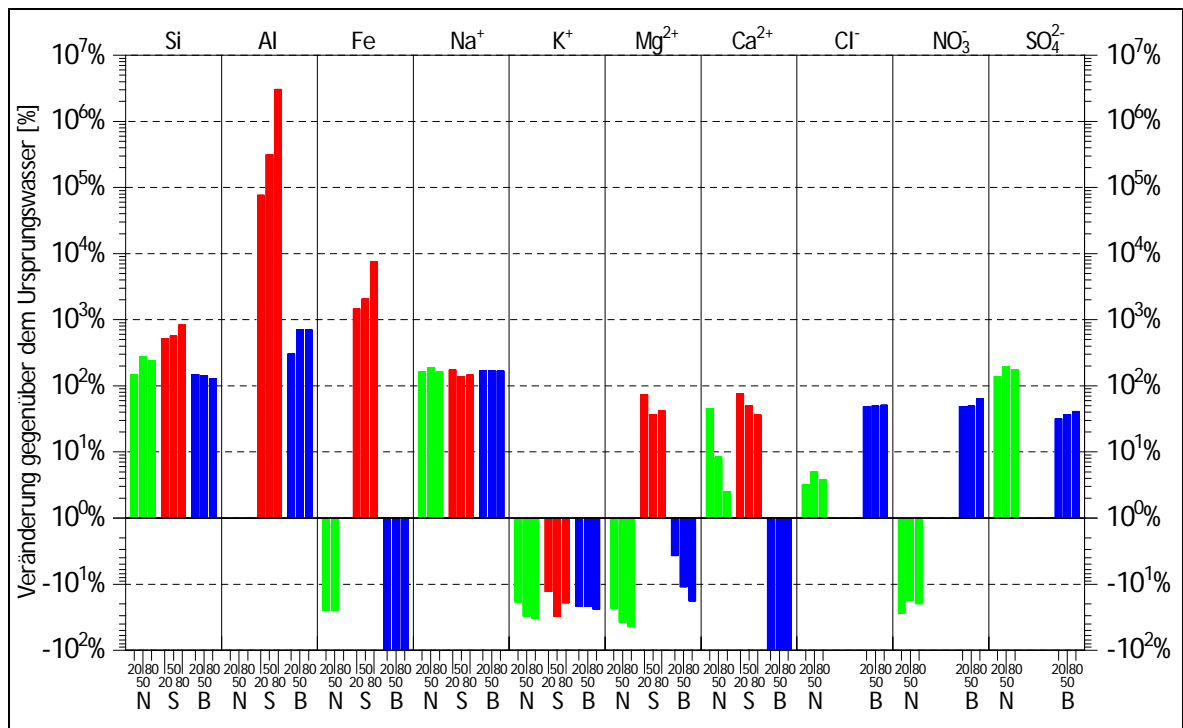


Abb. 10-22: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenreihe [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W2.

10.2.02 Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)

Tab. 10-3: Feststoffanalysen der Probenserie [02] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
02.--.--	44,8	37,5	1,93	1,23	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	14,1
02.W1.N.20	44,2	37,5	1,93	1,23	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	14,1
02.W1.N.50	44,8	37,5	1,96	1,23	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	14,1
02.W1.N.80	44,9	37,6	1,92	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14,1
02.W1.S.20	44,8	37,0	1,93	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14,2
02.W1.S.50	46,4	36,6	1,91	1,28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13,8
02.W1.S.80	57,6	27,7	1,46	1,58	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	11,6
02.W1.B.20	45,1	37,8	1,93	1,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13,9
02.W1.B.50	45,3	37,7	1,95	1,24	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	13,9
02.W1.B.80	45,0	37,9	1,93	1,24	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	13,9
02.W2.N.20	44,9	37,7	1,91	1,22	n.n.	n.n.	0,08	n.n.	14,0
02.W2.N.50	44,7	37,5	1,93	1,24	n.n.	n.n.	0,12	n.n.	14,0
02.W2.N.80	44,8	37,3	1,95	1,23	n.n.	n.n.	0,13	n.n.	14,1
02.W2.S.20	45,4	37,4	1,91	1,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	14,0
02.W2.S.50	47,1	35,9	1,86	1,30	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	13,6
02.W2.S.80	52,7	31,3	1,63	1,45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	12,9
02.W2.B.20	44,9	37,8	1,90	1,23	n.n.	n.n.	0,21	n.n.	13,9
02.W2.B.50	44,9	37,8	1,95	1,24	n.n.	n.n.	0,24	n.n.	13,9
02.W2.B.80	44,9	37,6	1,93	1,23	n.n.	n.n.	0,25	n.n.	13,9

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-4: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [02] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
02.W1.N.20	1,7	n.n.	n.n.	46,9	n.n.	2,0	3,9	12,1	5,8	67,6	7,1
02.W1.N.50	1,8	n.n.	n.n.	48,6	n.n.	2,4	3,7	11,4	5,8	66,8	6,9
02.W1.N.80	1,8	n.n.	n.n.	47,0	n.n.	3,1	3,8	11,3	7,3	66,2	6,9
02.W1.S.20	11,0	66,7	7,6	33,5	n.n.	1,1	6,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
02.W1.S.50	11,9	315	36,0	31,2	n.n.	1,5	5,6	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
02.W1.S.80	17,2	2300	140	29,3	n.n.	1,5	6,0	n.g.	n.g.	n.g.	1,7
02.W1.B.20	n.n.	0,8	n.n.	43,0	n.n.	2,9	n.n.	14,4	8,0	86,7	10,6
02.W1.B.50	n.n.	1,0	n.n.	41,3	n.n.	3,2	n.n.	14,9	8,6	88,9	10,6
02.W1.B.80	n.n.	1,6	n.n.	37,3	n.n.	3,1	n.n.	16,6	9,1	88,3	11,0
02.W2.N.20	n.n.	n.n.	n.n.	100	40,9	20,2	62,5	66,8	15,7	169	7,9
02.W2.N.50	n.n.	n.n.	n.n.	94,5	40,6	16,7	64,0	65,6	16,6	162	8,0
02.W2.N.80	0,9	n.n.	n.n.	91,0	40,2	16,6	70,5	64,0	17,0	156	8,2
02.W2.S.20	11,9	72,8	11,6	94,6	46,6	29,6	74,1	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
02.W2.S.50	14,3	487	36,0	92,3	41,2	34,0	79,2	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
02.W2.S.80	16,5	1160	111	90,9	44,1	32,5	61,1	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
02.W2.B.20	n.n.	0,9	n.n.	93,6	46,5	21,9	n.n.	76,6	19,8	84,0	10,8
02.W2.B.50	n.n.	0,7	n.n.	90,6	46,9	19,9	n.n.	76,9	21,0	86,4	10,9
02.W2.B.80	n.n.	0,7	n.n.	91,0	47,7	21,0	n.n.	77,5	22,0	87,8	10,7

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

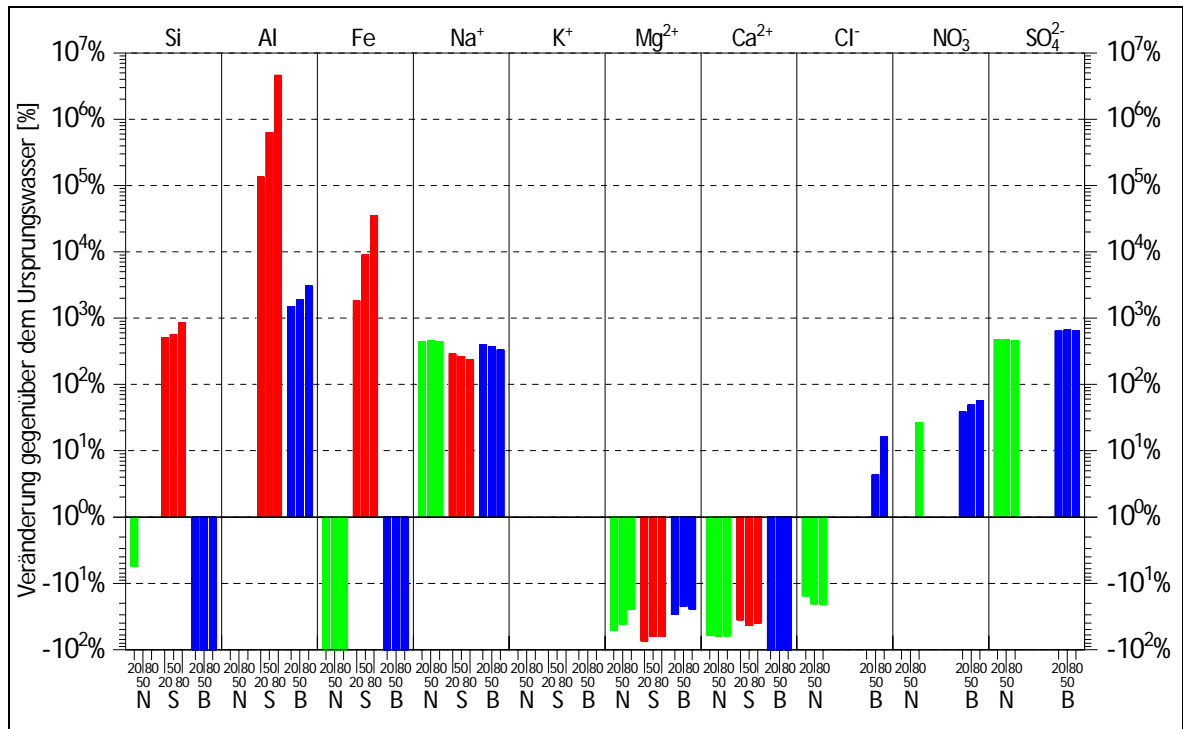


Abb. 10-23: Chemische Veränderungen im Filtrat Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W1.

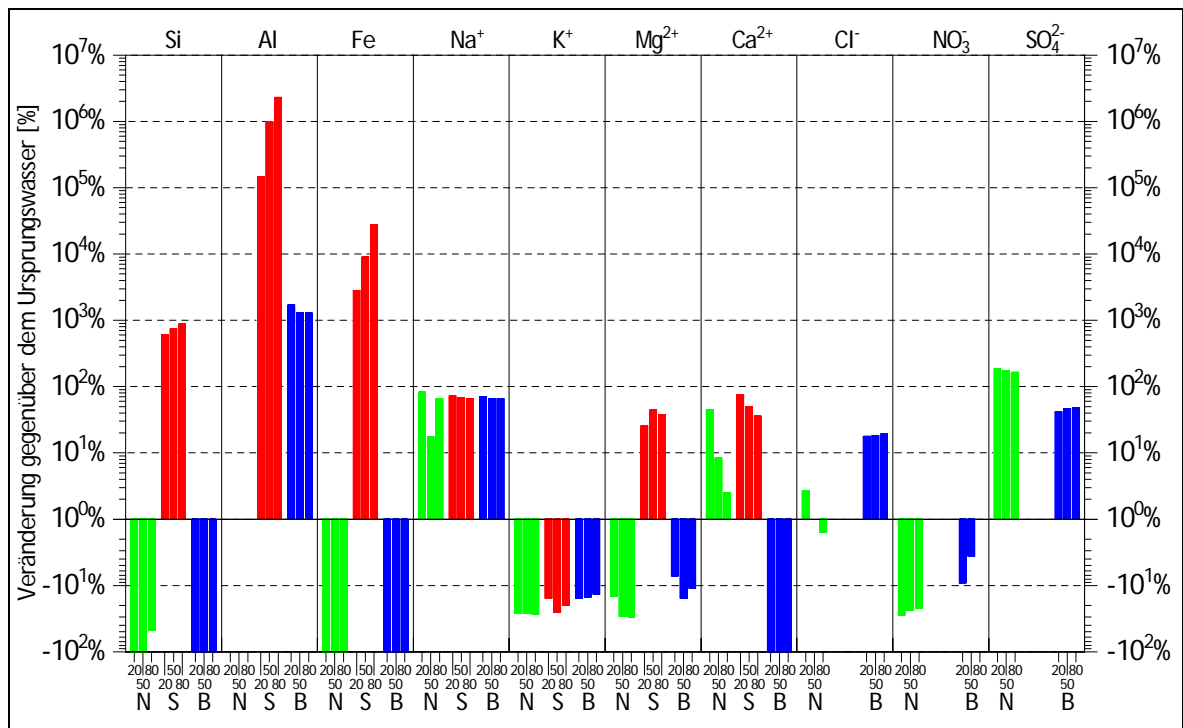


Abb. 10-24: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W2.

10.2.03 Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)

Tab. 10-5: Feststoffanalysen der Probenserie [03] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
03.--.--	47,6	37,4	0,37	0,32	0,73	n.n.	0,05	n.n.	13,3
03.W1.N.20	47,7	37,4	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,04	n.n.	13,2
03.W1.N.50	47,8	37,4	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,04	n.n.	13,3
03.W1.N.80	47,8	37,4	0,32	0,32	0,75	n.n.	0,06	n.n.	13,2
03.W1.S.20	47,7	37,2	0,32	0,32	0,74	n.n.	n.n.	n.n.	13,2
03.W1.S.50	48,3	37,4	0,28	0,32	0,73	n.n.	n.n.	n.n.	13,1
03.W1.S.80	52,1	34,1	0,22	0,34	0,68	n.n.	0,02	n.n.	12,6
03.W1.B.20	47,8	37,4	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,04	n.n.	13,0
03.W1.B.50	47,7	37,2	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,09	n.n.	13,1
03.W1.B.80	47,8	37,4	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,05	n.n.	13,0
03.W2.N.20	47,8	37,4	0,33	0,32	0,74	n.n.	0,06	n.n.	13,2
03.W2.N.50	47,7	37,1	0,33	0,32	0,74	n.n.	0,10	n.n.	13,2
03.W2.N.80	47,7	37,3	0,33	0,32	0,75	n.n.	0,12	n.n.	13,1
03.W2.S.20	48,0	37,4	0,31	0,32	0,74	n.n.	n.n.	n.n.	13,0
03.W2.S.50	48,5	37,3	0,26	0,32	0,74	n.n.	n.n.	n.n.	13,0
03.W2.S.80	50,4	35,8	0,24	0,33	0,70	n.n.	n.n.	n.n.	12,6
03.W2.B.20	47,6	37,2	0,31	0,32	0,74	n.n.	0,28	n.n.	13,2
03.W2.B.50	47,7	37,1	0,32	0,32	0,74	n.n.	0,34	n.n.	13,1
03.W2.B.80	47,7	37,2	0,31	0,32	0,75	n.n.	0,28	n.n.	13,1

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-6: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [03] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
03.W1.N.20	1,9	n.n.	n.n.	9,3	4,1	3,6	9,0	13,3	7,2	18,5	6,8
03.W1.N.50	2,8	n.n.	n.n.	9,4	4,9	2,9	9,5	13,1	6,3	18,3	6,9
03.W1.N.80	3,2	n.n.	n.n.	9,8	2,4	3,5	9,4	12,9	6,5	18,6	6,9
03.W1.S.20	13,6	58,2	5,5	9,4	5,2	6,4	17,6	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
03.W1.S.50	13,1	91,3	11,6	10,7	8,9	7,8	17,9	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
03.W1.S.80	14,3	648	21,9	10,0	26,1	7,6	14,5	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
03.W1.B.20	2,9	0,8	n.n.	10,3	4,1	2,4	n.n.	15,6	8,7	20,7	11,2
03.W1.B.50	3,6	1,9	n.n.	10,6	3,3	2,3	n.n.	15,3	9,2	21,1	11,2
03.W1.B.80	6,8	2,9	n.n.	10,8	1,6	2,6	n.n.	16,4	9,5	20,9	11,1
03.W2.N.20	2,0	n.n.	n.n.	52,6	48,0	25,9	40,9	67,9	17,2	79,3	7,9
03.W2.N.50	2,1	n.n.	n.n.	53,4	46,2	24,6	30,3	68,2	16,5	77,3	8,0
03.W2.N.80	3,5	n.n.	n.n.	52,2	42,2	24,1	25,8	66,5	16,5	74,5	8,2
03.W2.S.20	15,0	57,2	5,4	55,9	55,6	45,9	91,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
03.W2.S.50	10,9	97,4	10,9	54,8	56,0	50,0	97,0	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
03.W2.S.80	13,2	370	18,6	53,8	64,9	57,6	90,7	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
03.W2.B.20	2,2	0,8	n.n.	56,1	51,7	20,1	n.n.	75,0	25,0	37,5	10,5
03.W2.B.50	3,7	1,9	n.n.	61,9	50,6	21,9	n.n.	73,7	23,9	36,9	10,4
03.W2.B.80	4,0	2,2	n.n.	91,0	47,7	20,5	n.n.	71,3	24,0	38,9	10,5

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

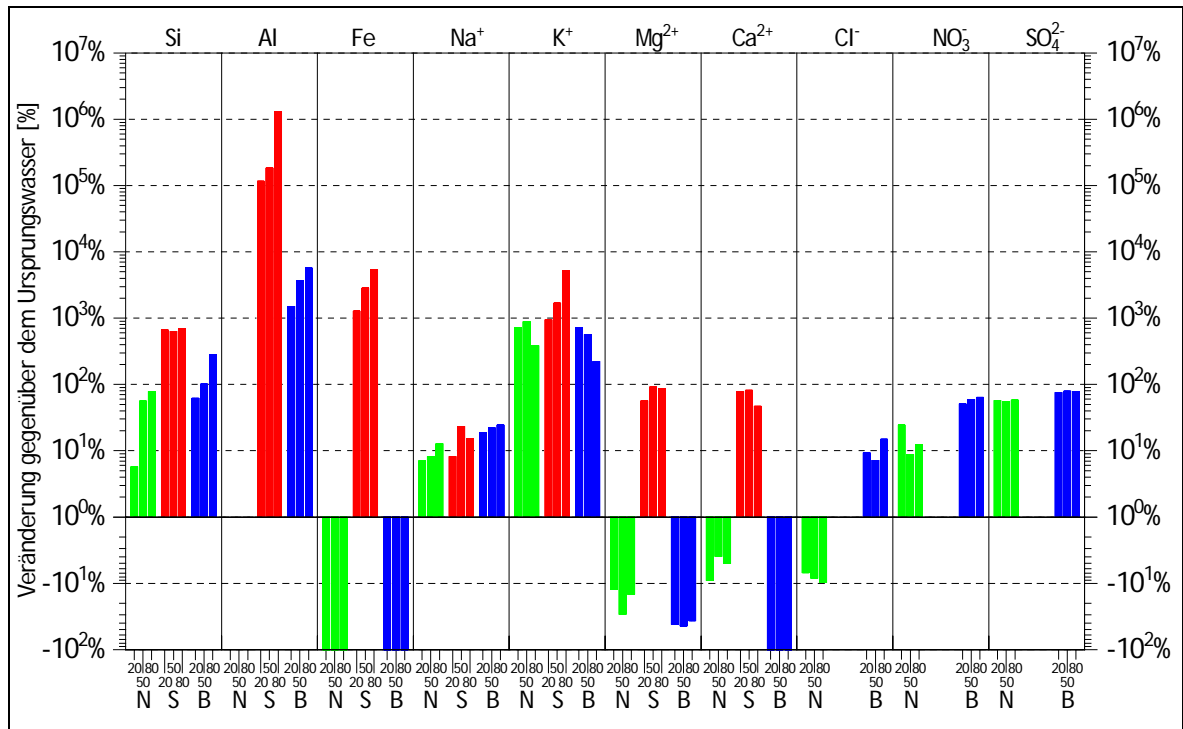


Abb. 10-25: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W1.

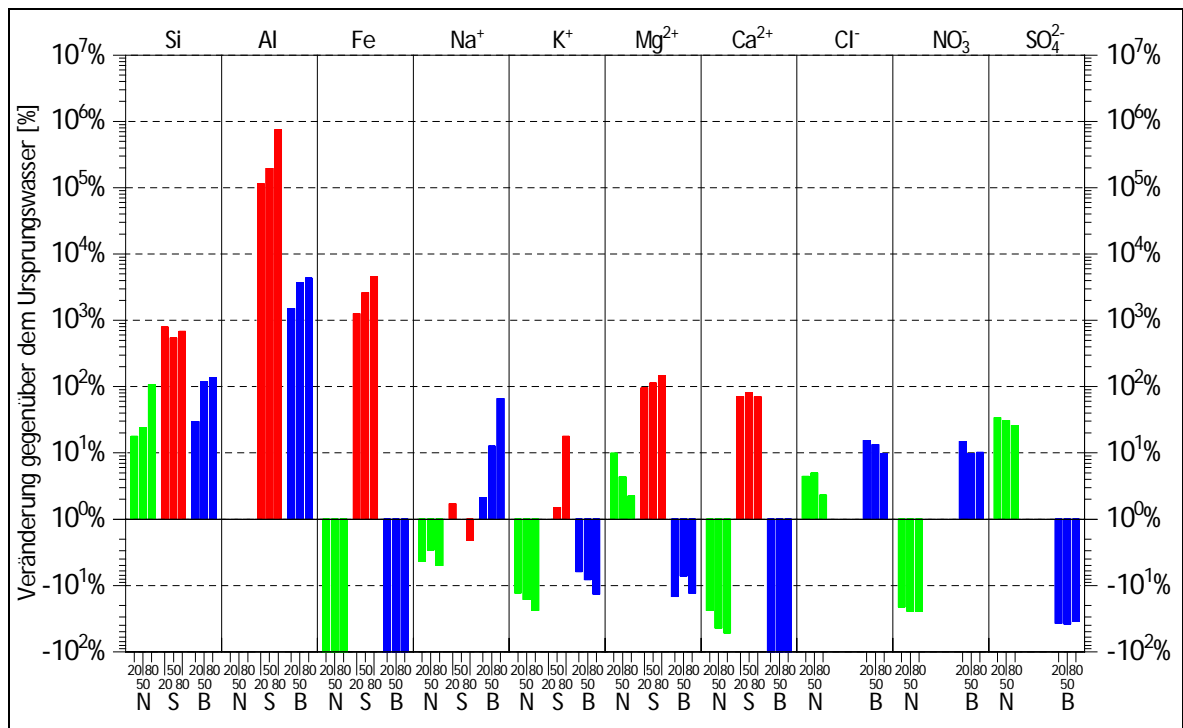


Abb. 10-26: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W2.

10.2.04 Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)

Tab. 10-7: Feststoffanalysen der Probenserie [04] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
04.--.--	50,6	34,6	0,62	0,18	1,09	n.n.	n.n.	n.n.	12,5
04.W1.N.20	50,7	34,7	0,60	0,18	1,09	n.n.	n.n.	n.n.	12,5
04.W1.N.50	50,6	34,7	0,60	0,18	1,09	n.n.	n.n.	n.n.	12,6
04.W1.N.80	50,7	34,8	0,61	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	12,4
04.W1.S.20	50,8	34,5	0,59	0,18	1,10	n.n.	n.n.	n.n.	12,7
04.W1.S.50	52,2	33,3	0,55	0,19	1,12	n.n.	n.n.	n.n.	12,5
04.W1.S.80	61,3	25,7	0,50	0,21	1,27	n.n.	n.n.	n.n.	10,9
04.W1.B.20	50,6	34,6	0,62	0,18	1,03	n.n.	0,01	n.n.	12,7
04.W1.B.50	50,2	34,6	0,57	0,18	0,88	n.n.	0,06	n.n.	12,8
04.W1.B.80	50,4	34,6	0,60	0,18	1,01	n.n.	0,01	n.n.	12,8
04.W2.N.20	50,5	34,7	0,61	0,18	1,10	n.n.	0,09	n.n.	12,7
04.W2.N.50	50,7	34,5	0,61	0,18	1,10	n.n.	0,10	n.n.	12,6
04.W2.N.80	50,7	34,6	0,62	0,18	1,11	n.n.	0,10	n.n.	12,6
04.W2.S.20	51,1	34,5	0,62	0,18	1,11	n.n.	n.n.	n.n.	12,3
04.W2.S.50	52,8	33,2	0,54	0,18	1,14	n.n.	n.n.	n.n.	12,0
04.W2.S.80	56,3	29,4	0,53	0,20	1,21	n.n.	n.n.	n.n.	12,0
04.W2.B.20	50,4	34,7	0,61	0,18	1,04	n.n.	0,23	n.n.	12,7
04.W2.B.50	50,5	34,7	0,62	0,18	1,09	n.n.	0,25	n.n.	12,5
04.W2.B.80	50,7	34,6	0,62	0,18	1,15	n.n.	0,26	n.n.	12,3

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-8: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [04] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
04.W1.N.20	1,5	n.n.	n.n.	8,4	1,7	2,2	7,7	13,5	7,8	9,9	6,6
04.W1.N.50	1,3	n.n.	n.n.	8,3	2,8	2,8	6,5	13,1	7,5	9,5	6,7
04.W1.N.80	1,5	n.n.	n.n.	7,9	2,2	3,8	6,0	13,0	7,8	9,3	6,8
04.W1.S.20	9,0	69,6	5,5	7,5	7,3	4,9	11,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
04.W1.S.50	11,2	524	15,8	8,0	13,0	6,8	11,6	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
04.W1.S.80	16,4	2390	58,4	8,2	35,4	5,8	11,5	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
04.W1.B.20	0,7	2,4	n.n.	8,3	0,4	3,0	n.n.	3,5	3,5	20,8	11,0
04.W1.B.50	0,7	1,9	n.n.	8,2	1,2	2,9	n.n.	4,3	5,4	22,7	10,9
04.W1.B.80	1,0	1,7	n.n.	7,8	2,0	3,1	n.n.	3,9	5,1	25,3	10,4
04.W2.N.20	n.n.	n.n.	n.n.	51,1	34,7	22,7	52,8	67,3	13,0	71,2	7,9
04.W2.N.50	n.n.	n.n.	n.n.	51,6	36,9	20,1	60,5	66,9	15,6	72,3	8,0
04.W2.N.80	n.n.	n.n.	n.n.	51,8	36,2	20,3	67,1	68,6	16,6	74,3	8,0
04.W2.S.20	9,9	69,6	5,0	54,2	48,1	45,7	79,6	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
04.W2.S.50	11,8	511	17,4	54,6	50,0	58,7	83,0	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
04.W2.S.80	15,7	1540	32,6	53,8	54,5	66,6	88,2	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
04.W2.B.20	n.n.	1,0	n.n.	49,7	38,8	23,9	n.n.	64,0	22,2	36,2	10,9
04.W2.B.50	n.n.	1,0	n.n.	48,3	38,1	22,8	n.n.	62,7	22,0	36,1	11,0
04.W2.B.80	n.n.	0,8	n.n.	47,6	39,0	23,7	n.n.	59,3	21,8	38,9	10,9

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

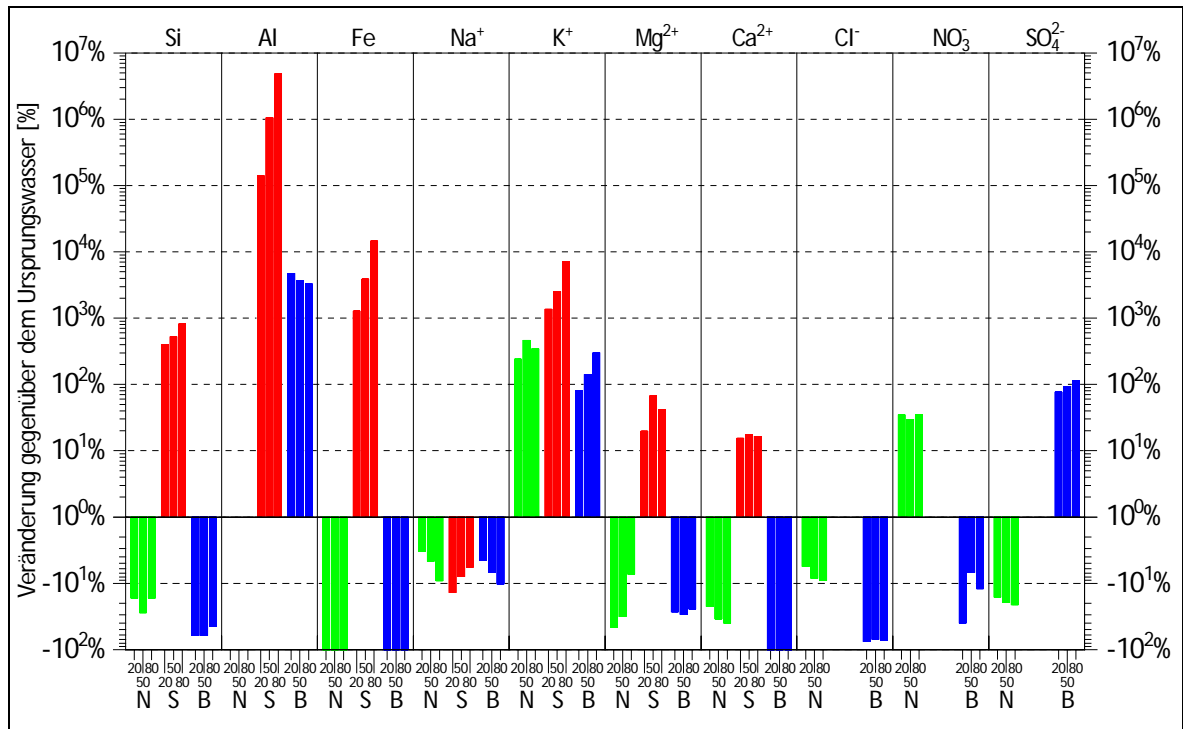


Abb. 10-27: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1.

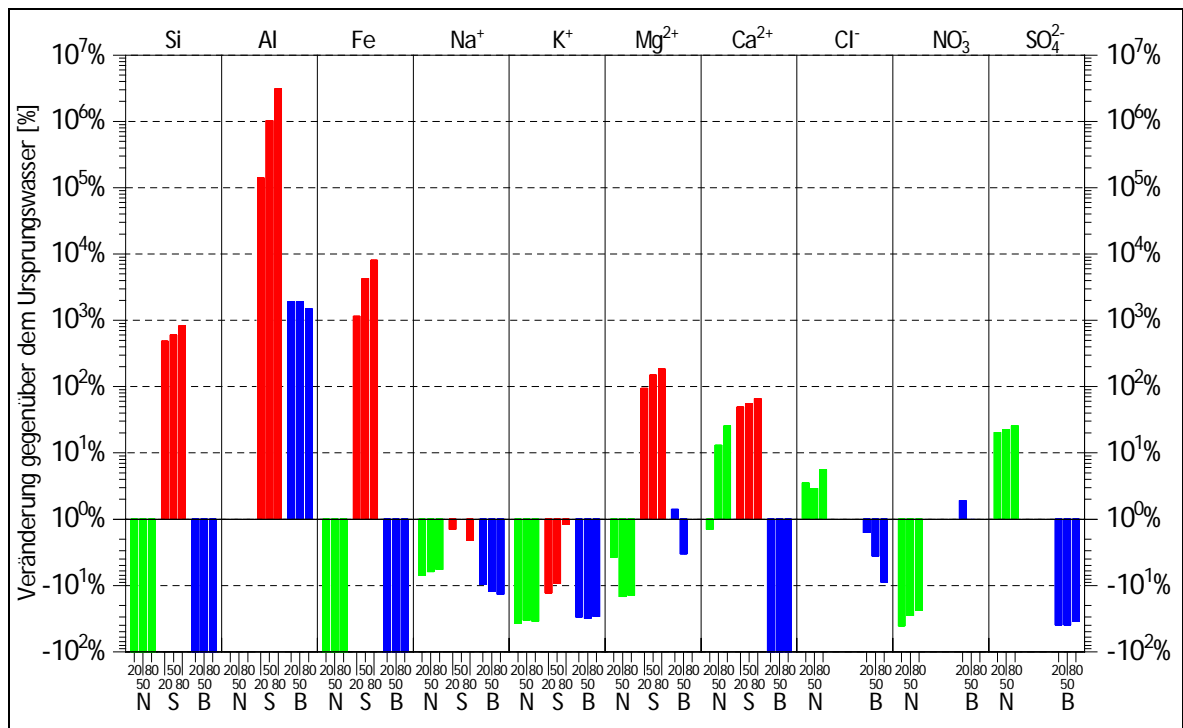


Abb. 10-28: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2.

10.2.05 Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)

Tab. 10-9: Feststoffanalysen der Probenserie [05] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
05.--.--	51,3	33,4	1,05	0,07	1,78	n.n.	0,05	0,40	12,1
05.W1.N.20	51,1	33,6	1,04	0,07	1,76	n.n.	0,03	0,35	12,2
05.W1.N.50	51,1	33,6	1,03	0,07	1,77	n.n.	0,03	0,34	12,0
05.W1.N.80	51,3	33,6	1,05	0,07	1,76	n.n.	0,03	0,36	12,1
05.W1.S.20	51,7	33,4	0,93	0,07	1,78	n.n.	n.n.	0,33	11,9
05.W1.S.50	53,2	32,0	0,67	0,07	1,84	n.n.	n.n.	0,29	11,7
05.W1.S.80	63,1	24,3	0,59	0,09	2,14	n.n.	n.n.	0,28	9,3
05.W1.B.20	51,2	33,5	1,05	0,07	1,60	n.n.	0,03	0,38	12,2
05.W1.B.50	51,5	33,6	1,05	0,07	1,79	n.n.	0,14	0,39	11,8
05.W1.B.80	51,7	33,4	1,06	0,07	1,87	n.n.	0,03	0,36	11,6
05.W2.N.20	51,2	33,5	1,04	0,07	1,78	n.n.	0,14	0,36	12,1
05.W2.N.50	51,2	33,6	1,02	0,07	1,78	n.n.	0,16	0,41	12,0
05.W2.N.80	51,3	33,6	1,07	0,07	1,79	n.n.	0,17	0,36	11,9
05.W2.S.20	51,8	33,2	0,91	0,07	1,77	n.n.	n.n.	0,32	12,0
05.W2.S.50	54,3	31,6	0,63	0,07	1,87	n.n.	n.n.	0,35	11,3
05.W2.S.80	59,3	27,5	0,61	0,08	2,00	n.n.	n.n.	0,36	10,3
05.W2.B.20	51,7	33,5	1,04	0,07	1,95	n.n.	0,25	0,43	11,6
05.W2.B.50	51,2	33,3	1,05	0,07	1,64	n.n.	0,34	0,44	12,3
05.W2.B.80	51,6	33,5	1,05	0,07	1,80	n.n.	0,27	0,44	11,8

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-10: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [05] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
05.W1.N.20	1,4	n.n.	n.n.	8,7	1,8	2,2	4,0	13,3	8,1	9,8	5,1
05.W1.N.50	1,4	n.n.	n.n.	8,9	1,5	3,2	2,8	13,9	8,0	9,0	5,5
05.W1.N.80	1,5	n.n.	n.n.	8,6	1,8	3,4	3,6	14,1	8,2	8,4	6,0
05.W1.S.20	11,6	86,3	26,6	6,9	6,9	15,8	12,6	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
05.W1.S.50	13,0	497	74,8	7,5	8,8	27,7	10,6	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
05.W1.S.80	16,4	2040	94,4	6,5	16,1	42,0	14,8	n.g.	n.g.	n.g.	1,6
05.W1.B.20	n.n.	3,3	n.n.	7,9	2,7	7,1	n.n.	4,4	6,6	24,2	11,1
05.W1.B.50	n.n.	2,8	n.n.	7,8	2,7	6,8	n.n.	7,6	6,5	29,1	11,1
05.W1.B.80	0,9	2,2	n.n.	6,6	1,6	7,2	n.n.	8,6	6,7	25,6	11,0
05.W2.N.20	n.n.	n.n.	n.n.	51,1	34,3	20,7	55,3	67,1	16,6	71,0	7,7
05.W2.N.50	n.n.	n.n.	n.n.	51,2	34,7	18,5	70,1	66,9	13,2	76,8	8,0
05.W2.N.80	n.n.	n.n.	n.n.	49,3	33,5	17,4	67,5	66,7	17,2	78,8	8,2
05.W2.S.20	11,3	96,6	29,9	49,7	47,9	62,4	80,9	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
05.W2.S.50	12,9	577	65,7	38,2	43,6	70,0	80,3	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
05.W2.S.80	16,1	1660	74,1	38,9	30,4	83,4	83,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
05.W2.B.20	n.n.	1,3	n.n.	48,0	37,5	16,3	n.n.	74,4	22,3	40,6	10,9
05.W2.B.50	n.n.	1,3	n.n.	46,5	37,8	15,4	n.n.	71,2	24,1	39,6	10,9
05.W2.B.80	n.n.	0,8	n.n.	46,7	36,2	16,8	n.n.	69,8	23,2	41,4	10,9

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

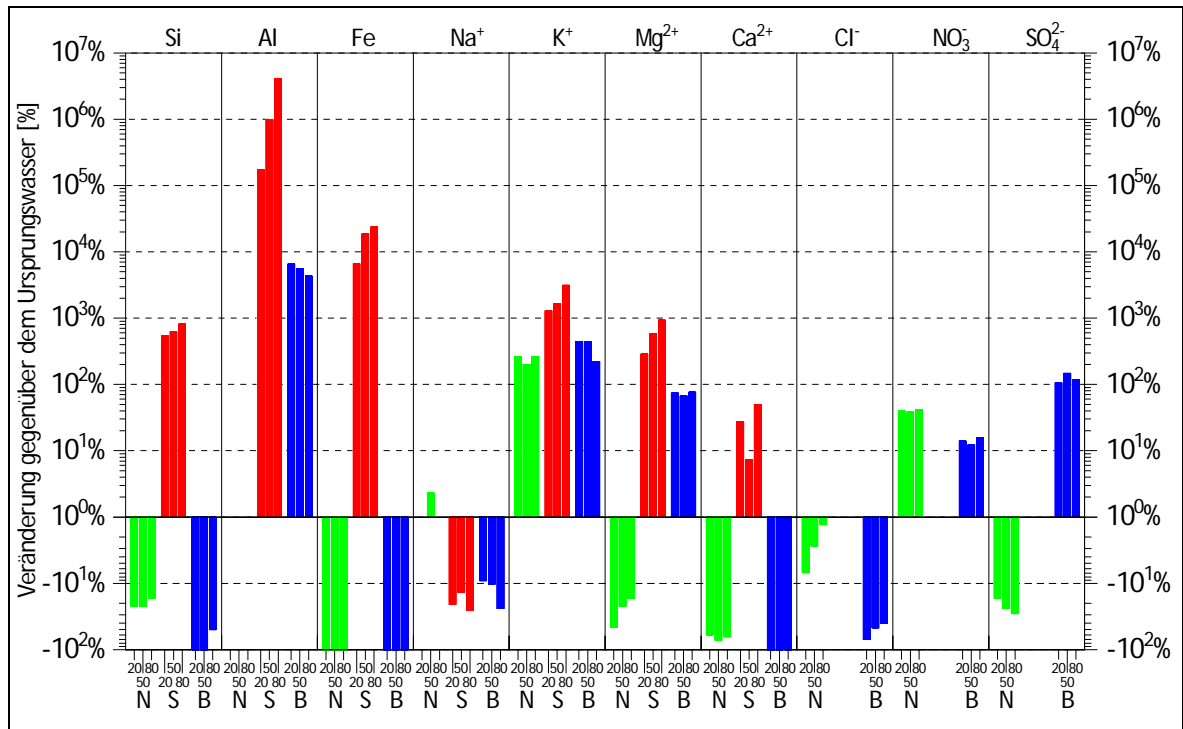


Abb. 10-29: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1.

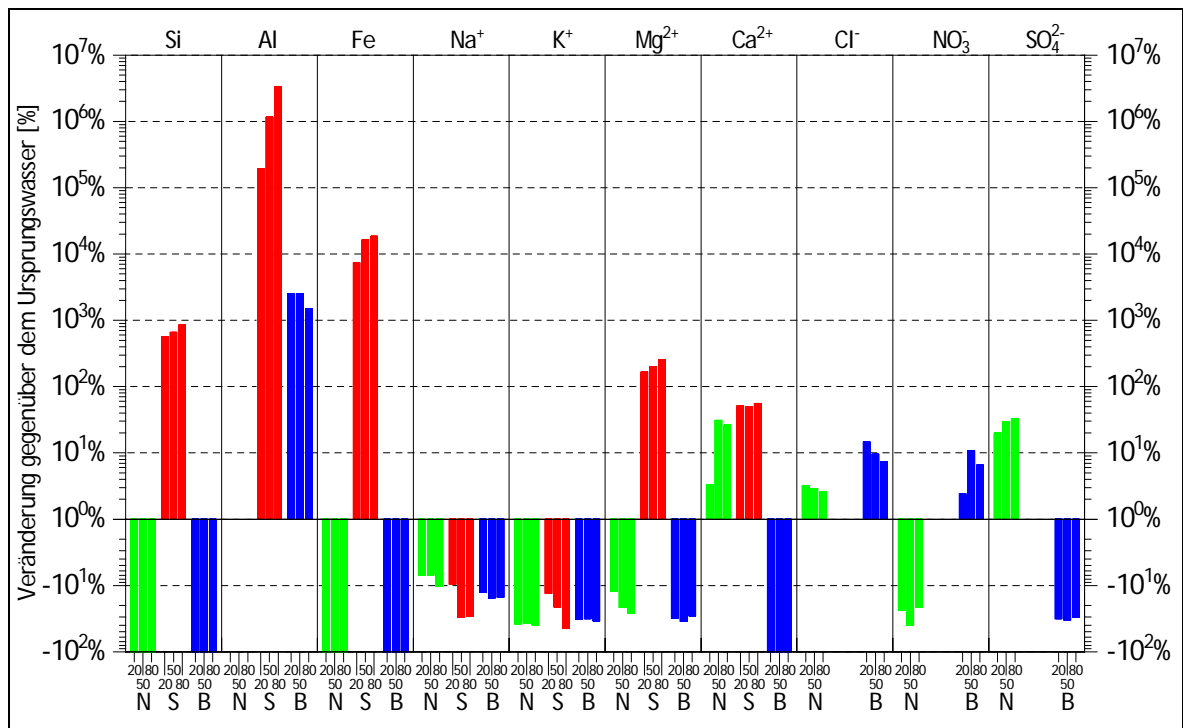


Abb. 10-30: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2.

10.2.06 Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Großbritannien)

Tab. 10-11: Feststoffanalysen der Probenserie [06] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
06.--.--	50,0	32,5	1,01	0,94	1,84	n.n.	0,09	n.n.	12,6
06.W1.N.20	50,0	32,8	1,01	0,94	1,82	n.n.	0,11	n.n.	12,6
06.W1.N.50	50,4	32,4	1,00	0,94	1,84	n.n.	0,10	n.n.	12,7
06.W1.N.80	50,1	32,6	1,01	0,94	1,88	n.n.	0,09	n.n.	12,6
06.W1.S.20	50,3	32,0	0,94	0,95	1,72	n.n.	n.n.	n.n.	13,0
06.W1.S.50	51,2	31,0	0,91	0,99	1,83	n.n.	n.n.	n.n.	12,9
06.W1.S.80	60,8	23,0	0,71	1,23	1,92	n.n.	n.n.	n.n.	11,7
06.W1.B.20	50,1	32,6	1,01	0,94	1,84	n.n.	0,11	0,33	12,6
06.W1.B.50	49,9	33,1	1,00	0,95	1,78	n.n.	0,12	0,33	12,8
06.W1.B.80	50,1	32,7	1,01	0,95	1,88	n.n.	0,10	n.n.	12,5
06.W2.N.20	49,9	32,7	0,99	0,95	1,76	n.n.	0,16	n.n.	12,6
06.W2.N.50	50,2	32,4	0,98	0,95	1,86	n.n.	0,19	n.n.	12,6
06.W2.N.80	49,8	32,3	1,01	0,95	1,83	n.n.	0,20	n.n.	12,6
06.W2.S.20	50,4	32,3	0,94	0,96	1,83	n.n.	n.n.	n.n.	12,8
06.W2.S.50	51,4	31,4	0,89	1,02	1,80	n.n.	n.n.	n.n.	12,4
06.W2.S.80	57,1	26,5	0,79	1,11	1,93	n.n.	n.n.	n.n.	11,6
06.W2.B.20	49,9	32,9	0,99	0,94	1,84	n.n.	0,39	0,35	13,0
06.W2.B.50	49,8	32,3	1,00	0,95	1,80	n.n.	0,36	0,33	12,9
06.W2.B.80	50,1	32,3	1,02	0,95	1,87	n.n.	0,36	0,34	12,5

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-12: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [06] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
06.W1.N.20	1,2	n.n.	n.n.	10,3	2,1	4,1	10,2	13,1	4,2	23,4	5,2
06.W1.N.50	1,7	n.n.	n.n.	9,6	2,5	4,4	10,1	13,3	4,2	24,0	6,0
06.W1.N.80	2,5	n.n.	n.n.	10,5	5,4	4,2	12,5	12,7	5,3	25,1	6,6
06.W1.S.20	12,9	62,5	13,2	9,5	4,3	5,4	22,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
06.W1.S.50	13,4	439	29,4	10,0	3,8	4,9	28,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
06.W1.S.80	16,2	2130	74,8	9,2	6,2	4,9	31,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
06.W1.B.20	n.n.	0,2	0,1	10,3	6,9	n.n.	3,3	6,8	6,1	35,7	10,9
06.W1.B.50	n.n.	0,4	0,2	10,4	5,5	n.n.	3,7	7,4	6,7	36,3	10,7
06.W1.B.80	1,2	0,4	0,2	10,6	5,1	n.n.	3,1	8,5	6,9	31,5	10,8
06.W2.N.20	n.n.	n.n.	n.n.	54,2	43,3	27,5	50,5	77,3	8,3	97,0	7,8
06.W2.N.50	n.n.	n.n.	n.n.	54,6	42,2	25,6	47,8	79,7	11,2	103	7,9
06.W2.N.80	1,4	n.n.	n.n.	54,0	40,6	24,6	65,1	75,2	20,5	99,5	7,7
06.W2.S.20	10,7	78,9	20,1	47,5	52,1	31,3	109	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
06.W2.S.50	13,4	593	27,9	50,1	51,0	34,8	120	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
06.W2.S.80	16,1	1500	64,0	49,0	53,0	33,4	130	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
06.W2.B.20	n.n.	0,3	0,1	52,6	44,6	n.n.	11,3	85,6	31,4	52,6	10,2
06.W2.B.50	1,2	0,5	0,2	53,6	43,6	n.n.	11,5	74,1	28,6	53,4	10,3
06.W2.B.80	1,5	0,4	0,1	50,3	40,4	n.n.	11,4	78,2	27,3	56,2	10,7

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

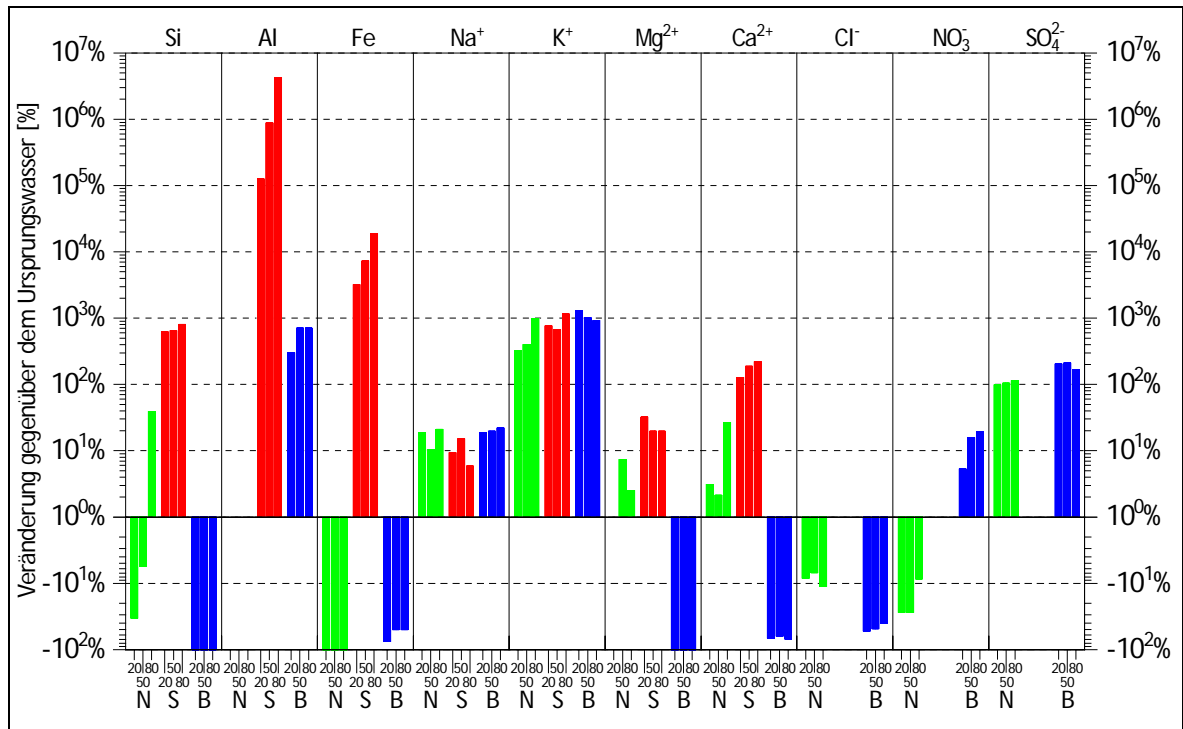


Abb. 10-31: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Groß-Britannien) mit Wasser W1.

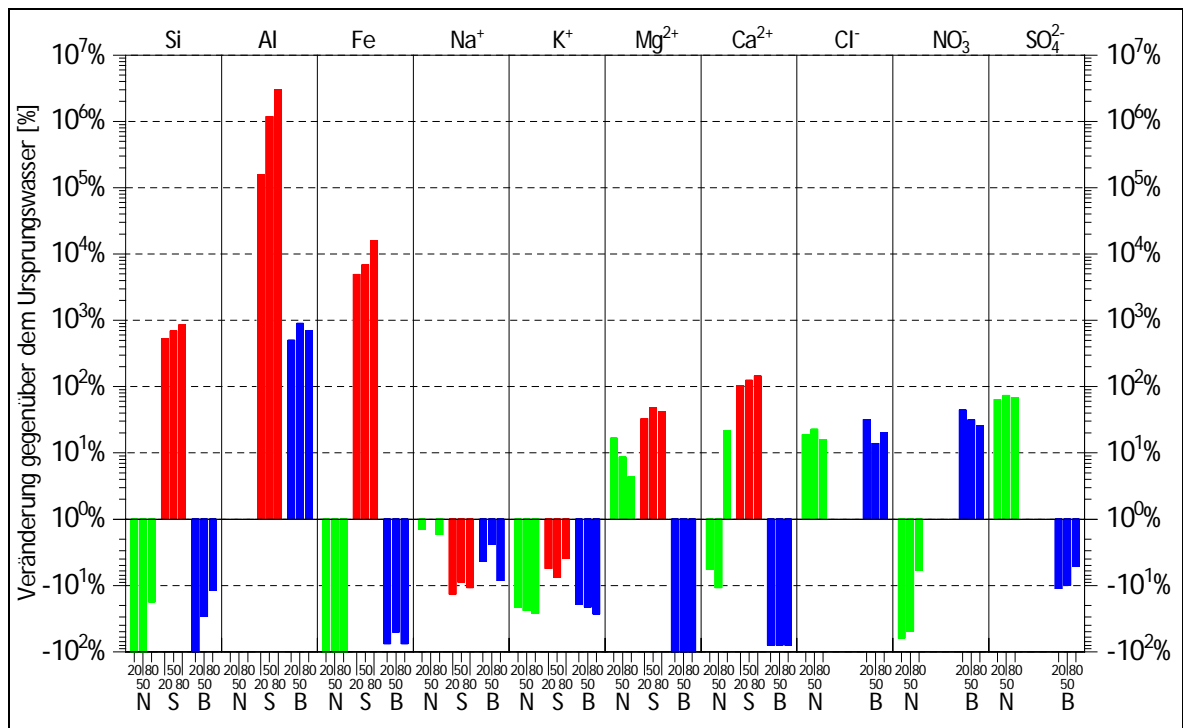


Abb. 10-32: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM - Devon, Groß-Britannien) mit Wasser W2.

10.2.07 Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)

Tab. 10-13: Feststoffanalysen der Probenserie [07] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
07.--.--	46,9	32,6	3,23	0,91	1,20	n.n.	0,47	0,53	14,2
07.W1.N.20	47,0	32,6	3,18	0,91	1,20	n.n.	0,27	0,51	14,3
07.W1.N.50	46,9	32,6	3,19	0,91	1,20	n.n.	0,25	0,47	14,3
07.W1.N.80	46,7	32,5	3,32	0,92	1,20	n.n.	0,29	0,49	14,4
07.W1.S.20	47,9	32,5	2,60	0,92	1,17	n.n.	0,01	0,40	14,4
07.W1.S.50	50,2	30,9	2,24	0,98	1,18	n.n.	n.n.	0,35	14,3
07.W1.S.80	60,4	21,5	1,39	1,17	1,24	n.n.	n.n.	0,31	14,1
07.W1.B.20	47,2	32,5	3,23	0,91	1,19	n.n.	0,32	0,50	14,0
07.W1.B.50	47,1	32,5	3,23	0,91	1,20	n.n.	0,39	0,51	14,0
07.W1.B.80	47,2	32,7	3,20	0,91	1,19	n.n.	0,33	0,54	14,1
07.W2.N.20	46,8	32,4	3,17	0,91	1,23	n.n.	0,38	0,55	14,5
07.W2.N.50	46,8	32,5	3,18	0,91	1,22	n.n.	0,40	0,52	14,4
07.W2.N.80	46,9	32,5	3,21	0,92	1,22	n.n.	0,39	0,52	14,4
07.W2.S.20	48,5	32,3	2,53	0,93	1,17	n.n.	0,01	0,36	14,1
07.W2.S.50	51,5	30,1	2,11	1,00	1,21	n.n.	n.n.	0,35	13,9
07.W2.S.80	56,7	25,8	1,72	1,08	1,23	n.n.	n.n.	0,36	13,3
07.W2.B.20	47,0	32,6	3,17	0,91	1,22	n.n.	0,60	0,54	14,1
07.W2.B.50	47,1	32,6	3,17	0,91	1,21	n.n.	0,55	0,56	14,1
07.W2.B.80	47,0	32,6	3,21	0,92	1,24	n.n.	0,65	0,60	14,1

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-14: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [07] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
07.W1.N.20	4,8	0,7	n.n.	7,0	8,1	13,4	62,0	11,1	8,6	373	4,0
07.W1.N.50	9,3	1,0	n.n.	7,5	9,7	14,2	62,5	11,2	8,6	420	3,6
07.W1.N.80	15,3	0,8	n.n.	6,6	6,7	12,7	56,5	11,2	8,6	399	3,6
07.W1.S.20	13,0	87,6	122	10,0	6,6	21,3	62,7	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
07.W1.S.50	13,1	553	170	9,5	5,2	30,9	60,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
07.W1.S.80	17,3	2460	313	11,2	7,5	35,1	65,2	n.g.	n.g.	n.g.	1,6
07.W1.B.20	1,8	0,1	n.n.	7,1	8,2	n.n.	9,1	10,0	6,1	463	10,7
07.W1.B.50	2,3	0,2	n.n.	7,0	8,8	n.n.	8,2	10,0	7,2	474	10,7
07.W1.B.80	2,2	0,2	n.n.	6,7	8,8	n.n.	8,7	12,4	8,7	456	10,7
07.W2.N.20	1,8	n.n.	n.n.	48,7	37,6	23,1	115	67,0	17,5	539	7,5
07.W2.N.50	2,7	n.n.	n.n.	47,4	37,6	22,7	108	69,6	19,6	559	6,9
07.W2.N.80	1,9	n.n.	n.n.	48,6	38,7	22,5	111	69,9	20,0	531	7,3
07.W2.S.20	13,7	119	125	56,8	50,5	45,8	110	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
07.W2.S.50	14,0	574	196	58,6	49,2	43,6	120	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
07.W2.S.80	16,7	1830	257	57,4	45,7	47,3	130	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
07.W2.B.20	2,3	0,1	n.n.	42,2	39,2	n.n.	12,6	63,7	27,8	421	10,7
07.W2.B.50	2,2	0,1	n.n.	43,2	41,7	n.n.	12,2	60,1	41,2	430	10,5
07.W2.B.80	2,0	0,1	n.n.	45,3	42,9	n.n.	12,8	58,3	39,6	482	10,4

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

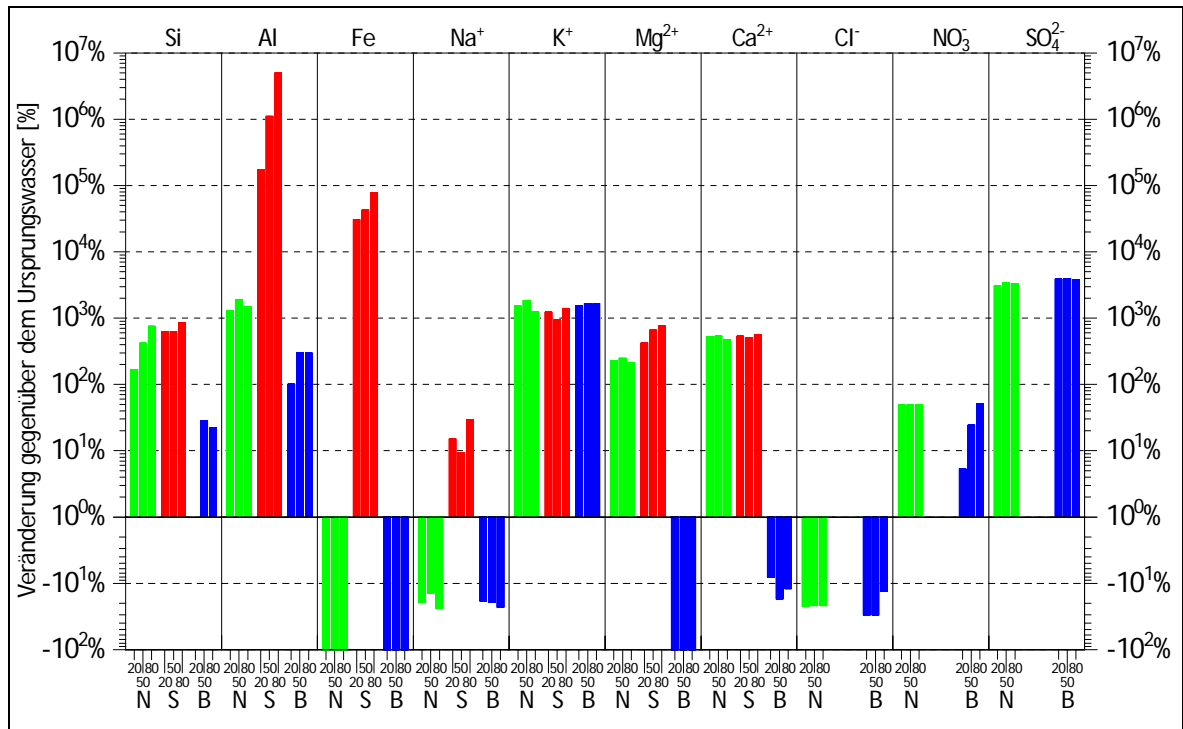


Abb. 10-33: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W1.

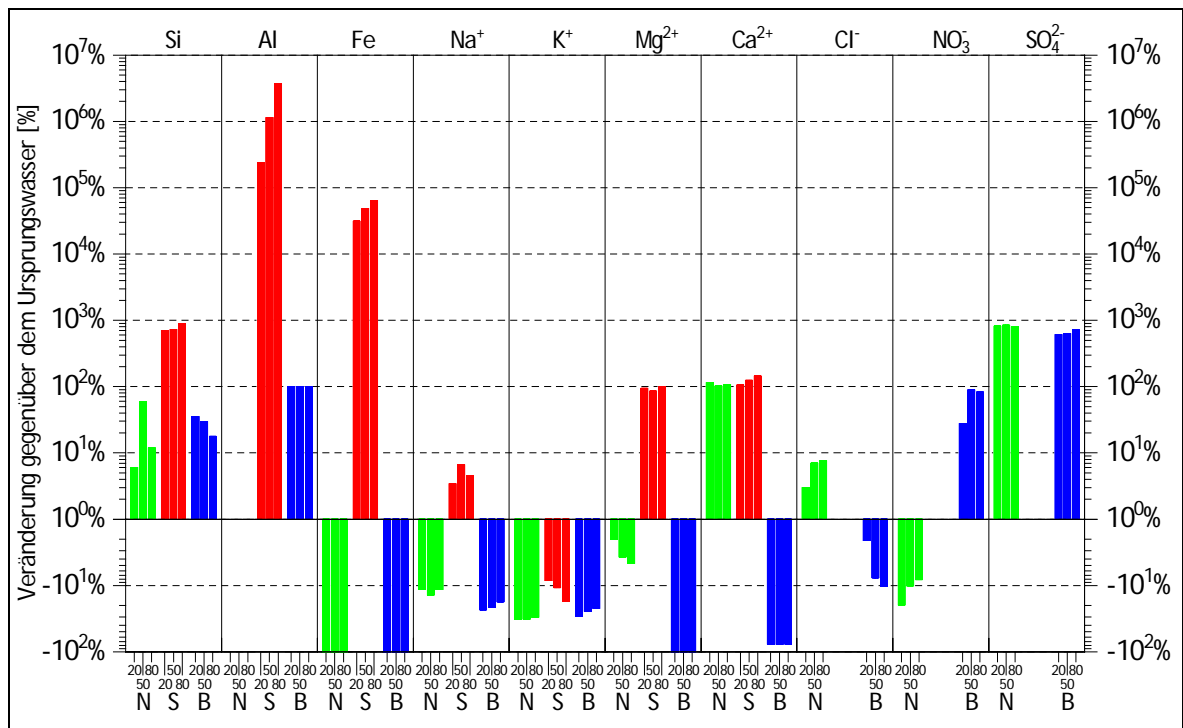


Abb. 10-34: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton - Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W2.

10.2.08 Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)

Tab. 10-15: Feststoffanalysen der Probenserie [08] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
08.--.--	64,1	22,4	0,55	0,07	6,15	n.n.	0,12	1,65	5,6
08.W1.N.20	63,6	22,2	0,57	0,07	6,22	n.n.	0,12	1,66	6,2
08.W1.N.50	64,0	22,3	0,58	0,07	6,13	n.n.	0,13	1,66	5,4
08.W1.N.80	63,8	22,4	0,59	0,07	6,14	n.n.	0,12	1,60	5,7
08.W1.S.20	63,6	22,5	0,43	0,07	6,22	n.n.	n.n.	1,62	5,9
08.W1.S.50	65,3	22,3	0,21	0,07	6,25	n.n.	n.n.	1,66	5,3
08.W1.S.80	71,0	17,7	0,13	0,07	4,82	n.n.	n.n.	1,08	5,7
08.W1.B.20	64,0	22,5	0,55	0,07	6,28	n.n.	0,12	1,65	5,4
08.W1.B.50	63,5	22,4	0,56	0,07	6,04	n.n.	0,25	1,65	6,0
08.W1.B.80	64,1	22,4	0,55	0,07	6,18	n.n.	0,14	1,56	5,5
08.W2.N.20	64,0	22,4	0,58	0,07	6,18	n.n.	0,26	1,71	5,5
08.W2.N.50	63,1	22,2	0,56	0,07	6,21	n.n.	0,28	1,67	6,6
08.W2.N.80	64,0	22,5	0,58	0,07	6,14	n.n.	0,27	1,55	5,4
08.W2.S.20	63,8	22,1	0,42	0,07	5,95	n.n.	n.n.	1,57	5,9
08.W2.S.50	65,2	22,0	0,18	0,07	6,07	n.n.	n.n.	1,59	5,7
08.W2.S.80	68,4	19,7	0,11	0,07	5,39	n.n.	n.n.	1,37	5,6
08.W2.B.20	63,3	22,4	0,54	0,07	6,22	n.n.	0,38	1,73	6,3
08.W2.B.50	64,1	22,5	0,55	0,07	6,18	n.n.	0,43	1,66	5,5
08.W2.B.80	63,9	22,6	0,57	0,07	6,14	n.n.	0,34	1,67	5,6

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-16: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [08] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
08.W1.N.20	1,5	n.n.	n.n.	7,1	10,3	1,2	7,3	12,3	6,4	11,7	5,7
08.W1.N.50	2,0	n.n.	n.n.	6,6	11,1	1,0	4,5	12,7	7,0	11,8	6,7
08.W1.N.80	3,2	n.n.	n.n.	6,2	10,4	1,1	6,4	12,5	9,1	11,5	6,8
08.W1.S.20	16,0	41,8	42,7	11,0	16,4	20,6	33,0	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
08.W1.S.50	13,2	106	69,9	9,5	39,7	32,4	37,1	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
08.W1.S.80	13,4	1230	83,6	10,0	109	57,8	34,8	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
08.W1.B.20	n.n.	0,7	n.n.	7,9	14,8	n.n.	n.n.	4,3	4,1	58,9	10,6
08.W1.B.50	n.n.	0,6	n.n.	7,2	11,7	n.n.	n.n.	3,5	3,9	61,5	11,1
08.W1.B.80	1,6	0,4	n.n.	7,1	11,8	n.n.	n.n.	4,7	3,1	63,0	11,1
08.W2.N.20	n.n.	n.n.	n.n.	48,3	46,4	15,8	46,7	73,1	14,8	71,9	7,9
08.W2.N.50	n.n.	n.n.	n.n.	49,9	46,3	14,1	44,5	74,9	17,1	74,0	8,1
08.W2.N.80	n.n.	n.n.	n.n.	49,2	43,8	14,2	48,9	73,2	17,3	73,4	8,2
08.W2.S.20	14,4	36,5	32,8	48,8	75,8	37,1	71,5	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
08.W2.S.50	14,0	119	76,2	51,1	87,6	46,4	76,4	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
08.W2.S.80	13,8	643	76,9	49,6	109	83,4	96,2	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
08.W2.B.20	n.n.	0,9	n.n.	44,2	44,4	n.n.	n.n.	61,4	26,3	64,5	10,9
08.W2.B.50	n.n.	0,8	n.n.	42,9	36,5	n.n.	n.n.	58,8	23,8	66,1	10,8
08.W2.B.80	0,8	0,3	n.n.	44,6	44,6	n.n.	n.n.	45,4	23,7	79,4	10,8

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

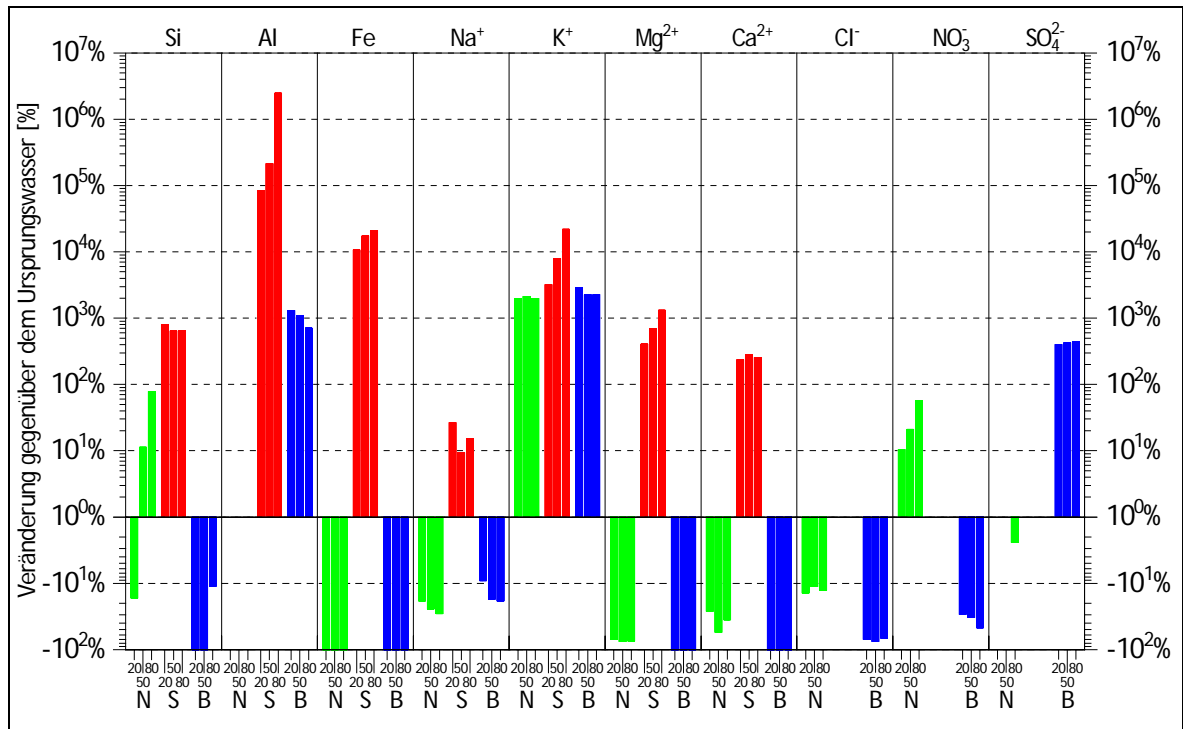


Abb. 10-35: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W1.

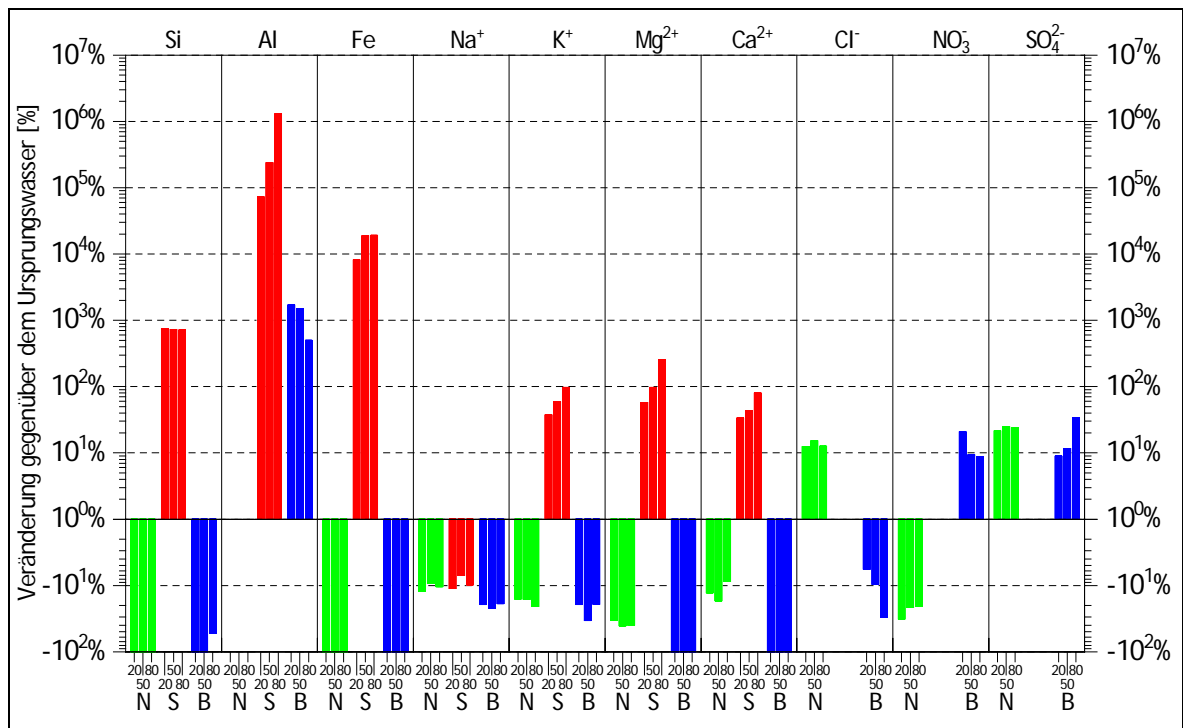


Abb. 10-36: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplen, Ungarn) mit Wasser W2.

10.2.09 Probenserie [09] - Illit (New York, USA)

Tab. 10-17: Feststoffanalysen der Probenserie [09] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
09.--.--	60,1	19,8	4,87	0,94	5,53	n.n.	0,78	2,75	6,1
09.W1.N.20	60,1	19,8	4,82	0,95	5,37	n.n.	0,77	2,74	6,3
09.W1.N.50	60,0	19,8	4,87	0,95	5,35	n.n.	0,76	2,72	6,4
09.W1.N.80	60,0	19,8	4,89	0,95	5,43	n.n.	0,80	2,82	6,2
09.W1.S.20	63,7	19,7	3,27	1,00	5,58	n.n.	0,02	1,88	5,4
09.W1.S.50	65,0	19,2	2,80	1,02	5,41	n.n.	n.n.	1,78	5,3
09.W1.S.80	73,8	14,2	1,56	1,15	4,05	n.n.	n.n.	1,15	4,8
09.W1.B.20	60,7	19,1	4,56	0,95	5,53	n.n.	0,81	2,61	5,6
09.W1.B.50	60,2	19,7	4,88	0,96	5,38	n.n.	0,84	2,82	6,1
09.W1.B.80	60,0	19,9	4,98	0,95	5,52	n.n.	0,88	2,85	6,2
09.W2.N.20	59,9	19,7	4,89	0,95	5,33	n.n.	0,87	2,65	6,4
09.W2.N.50	59,9	19,8	4,83	0,96	5,44	n.n.	0,89	2,78	6,2
09.W2.N.80	60,2	19,6	4,86	0,95	5,42	n.n.	0,89	2,78	6,2
09.W2.S.20	64,0	19,6	3,17	1,01	5,37	n.n.	0,01	1,77	5,4
09.W2.S.50	65,6	18,9	2,68	1,03	5,23	n.n.	n.n.	1,61	5,4
09.W2.S.80	69,8	16,7	2,03	1,09	4,74	n.n.	n.n.	1,41	5,1
09.W2.B.20	60,0	19,8	4,90	0,95	5,47	n.n.	1,09	2,85	6,4
09.W2.B.50	60,0	19,5	4,93	0,95	5,35	n.n.	1,15	2,83	6,2
09.W2.B.80	59,7	19,8	4,97	0,94	5,43	n.n.	1,16	2,85	6,6

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-18: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [09] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
09.W1.N.20	2,5	n.n.	n.n.	13,9	23,1	10,2	24,1	14,0	6,0	31,7	8,0
09.W1.N.50	3,4	n.n.	n.n.	13,4	20,6	11,6	29,7	13,8	9,2	36,9	8,0
09.W1.N.80	8,4	n.n.	n.n.	15,0	18,2	17,0	43,9	13,4	8,9	58,1	8,2
09.W1.S.20	13,1	112	272	14,8	17,3	26,2	73,3	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
09.W1.S.50	13,0	325	342	13,6	29,7	43,7	74,8	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
09.W1.S.80	15,1	1490	320	16,5	93,1	55,1	87,0	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
09.W1.B.20	8,4	0,1	n.n.	13,0	20,1	n.n.	n.n.	4,0	4,6	54,1	11,1
09.W1.B.50	7,7	0,1	n.n.	13,9	26,9	n.n.	n.n.	5,1	5,0	81,4	10,9
09.W1.B.80	8,4	0,1	n.n.	15,9	28,0	n.n.	n.n.	6,1	5,1	142	10,4
09.W2.N.20	2,5	n.n.	n.n.	56,7	59,6	25,7	42,1	76,8	17,3	111	7,9
09.W2.N.50	3,5	n.n.	n.n.	56,2	58,6	24,6	44,7	76,3	19,7	108	8,1
09.W2.N.80	7,5	n.n.	n.n.	56,4	57,3	24,0	53,2	73,5	19,0	124	8,1
09.W2.S.20	13,4	116	283	56,4	77,1	54,9	142	n.g.	n.g.	n.g.	1,3
09.W2.S.50	13,3	373	326	61,7	95,2	67,3	150	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
09.W2.S.80	14,9	900	371	59,2	112	76,8	147	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
09.W2.B.20	5,0	0,1	n.n.	50,4	57,4	n.n.	n.n.	61,9	25,7	67,2	10,9
09.W2.B.50	6,6	0,1	n.n.	48,8	57,5	n.n.	n.n.	57,6	23,3	96,7	11,0
09.W2.B.80	7,6	0,1	n.n.	51,5	58,7	n.n.	n.n.	38,5	22,5	107	10,8

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

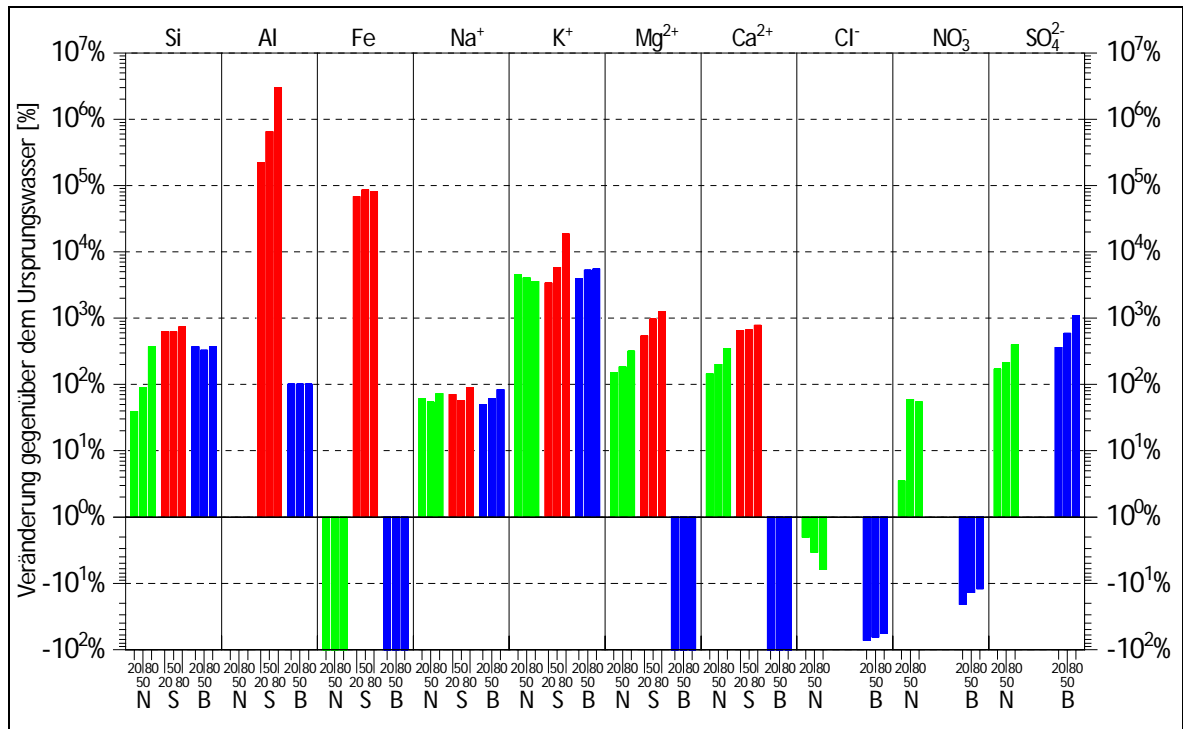


Abb. 10-37: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W1.

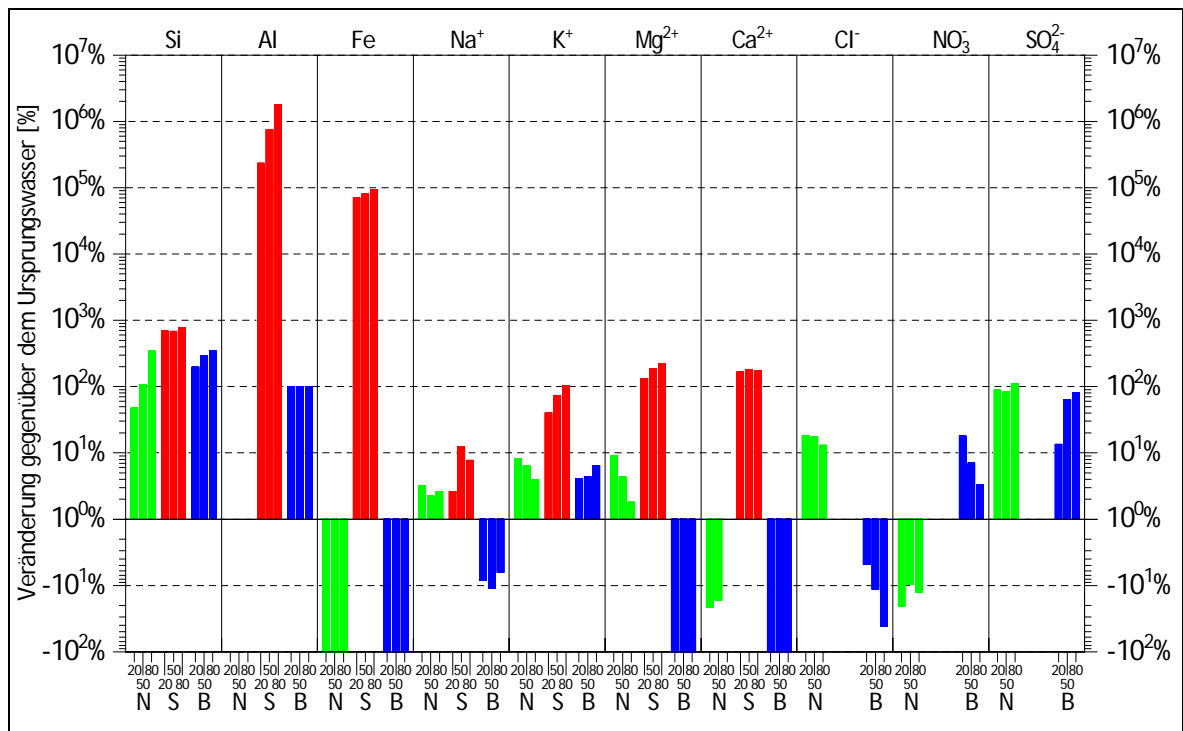


Abb. 10-38: Chemische Veränderungen im Filtrat - - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W2.

10.2.10 Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)

Tab. 10-19: Feststoffanalysen der Probenserie [10] (in MA-%)

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	LOI
10.--.--	57,3	18,9	4,99	0,43	1,19	n.n.	2,98	3,55	11,6
10.W1.N.20	57,0	19,2	5,08	0,43	1,17	n.n.	3,02	3,51	11,7
10.W1.N.50	57,5	19,1	5,02	0,43	1,18	n.n.	2,99	3,60	11,0
10.W1.N.80	57,6	18,9	4,96	0,43	1,21	n.n.	3,06	3,66	11,1
10.W1.S.20	63,3	19,8	4,38	0,48	1,19	n.n.	0,44	2,38	9,0
10.W1.S.50	68,3	16,9	3,20	0,51	1,20	n.n.	0,23	1,65	9,0
10.W1.S.80	76,8	11,1	1,93	0,57	1,30	n.n.	0,14	1,01	7,8
10.W1.B.20	58,2	19,2	5,03	0,44	1,19	n.n.	3,12	3,76	10,4
10.W1.B.50	58,0	19,1	5,04	0,43	1,17	n.n.	3,21	3,43	10,7
10.W1.B.80	57,6	19,1	5,08	0,43	1,17	n.n.	3,03	3,76	11,0
10.W2.N.20	57,5	19,1	5,06	0,43	1,20	n.n.	3,14	3,61	11,2
10.W2.N.50	57,7	19,2	5,00	0,43	1,19	n.n.	3,10	3,62	11,1
10.W2.N.80	57,5	19,1	5,03	0,43	1,21	n.n.	3,16	3,64	11,1
10.W2.S.20	59,4	24,9	2,90	0,44	1,16	n.n.	0,15	1,51	10,4
10.W2.S.50	64,1	21,3	2,34	0,48	1,19	n.n.	0,11	1,17	9,7
10.W2.S.80	74,3	13,0	2,28	0,55	1,26	n.n.	0,08	1,14	8,1
10.W2.B.20	57,3	19,0	5,17	0,43	1,20	n.n.	3,32	3,80	11,1
10.W2.B.50	57,7	19,3	5,05	0,43	1,18	n.n.	3,34	3,75	10,9
10.W2.B.80	57,6	19,2	5,04	0,43	1,23	n.n.	3,27	3,80	10,8

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 10-20: Analysen der gelösten Stoffe der Probenserie [10] (in mg/l)

Probe	Si	Al	Fe	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁺	pH
10.W1.N.20	12,8	n.n.	n.n.	9,0	9,7	18,6	47,0	13,9	8,7	22,4	8,0
10.W1.N.50	15,2	n.n.	n.n.	8,7	8,1	17,1	47,9	13,4	9,3	24,2	8,0
10.W1.N.80	18,7	n.n.	n.n.	8,7	8,5	18,1	52,2	13,6	10,8	27,5	8,2
10.W1.S.20	17,8	261	73,4	9,3	10,1	325	1790	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
10.W1.S.50	18,6	429	258	9,2	11,5	359	1950	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
10.W1.S.80	17,7	1945	371	10,0	10,9	349	2050	n.g.	n.g.	n.g.	1,2
10.W1.B.20	49,1	0,1	n.n.	6,5	5,6	n.n.	7,7	4,6	5,1	32,6	11,0
10.W1.B.50	47,7	0,1	n.n.	5,6	7,0	n.n.	6,0	4,5	5,6	43,0	10,9
10.W1.B.80	38,7	0,1	n.n.	6,1	7,2	n.n.	5,1	4,4	5,7	44,8	11,0
10.W2.N.20	10,8	n.n.	n.n.	45,8	34,0	41,9	54,8	75,5	17,9	86,9	7,9
10.W2.N.50	20,8	n.n.	n.n.	46,3	36,2	35,3	56,0	72,7	17,6	95,8	8,3
10.W2.N.80	22,0	n.n.	n.n.	46,1	33,6	35,8	65,2	74,6	20,0	107	8,0
10.W2.S.20	14,5	196	136	47,3	39,5	272	1880	n.g.	n.g.	n.g.	1,4
10.W2.S.50	14,9	561	193	50,5	41,4	290	1950	n.g.	n.g.	n.g.	1,5
10.W2.S.80	16,8	1620	239	53,6	37,9	313	2150	n.g.	n.g.	n.g.	1,2
10.W2.B.20	44,2	0,1	n.n.	31,1	27,0	6,4	13,9	61,3	24,4	53,2	10,9
10.W2.B.50	41,0	0,1	n.n.	30,8	20,1	6,1	14,9	46,3	25,5	49,8	11,1
10.W2.B.80	33,2	0,1	n.n.	30,1	22,5	6,2	12,7	36,6	22,7	45,3	10,9

n.g. = nicht gemessen, da durch Ansäuerung mit HCl zuviel Chlorid in Lösung, n.n. = nicht nachweisbar

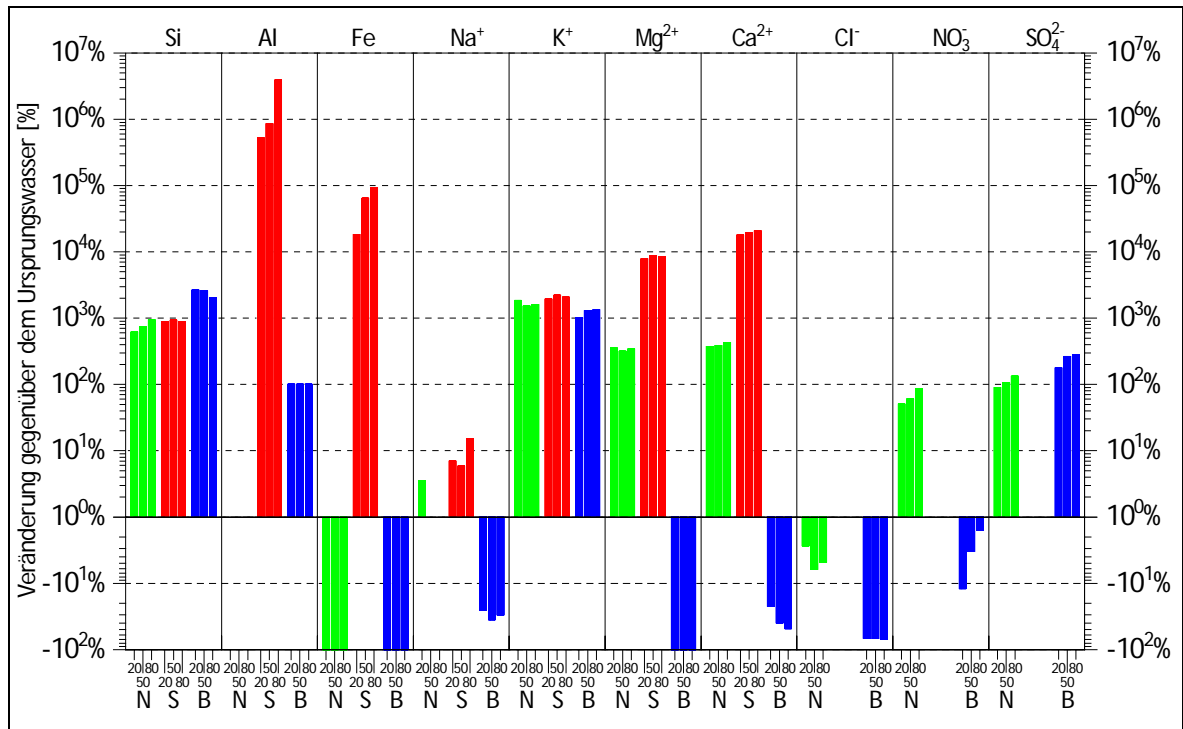


Abb. 10-39: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W1.

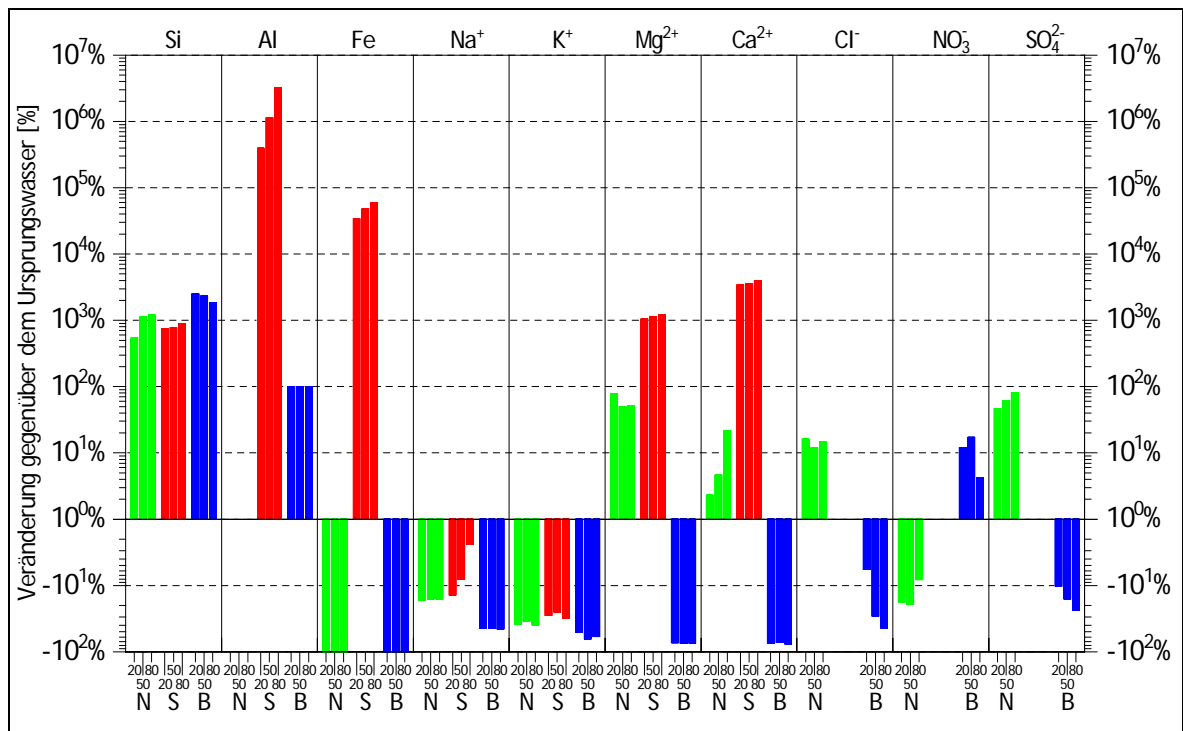


Abb. 10-40: Chemische Veränderungen im Filtrat - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W2.

10.3 DTA-Aufnahmen

10.3.01 Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)

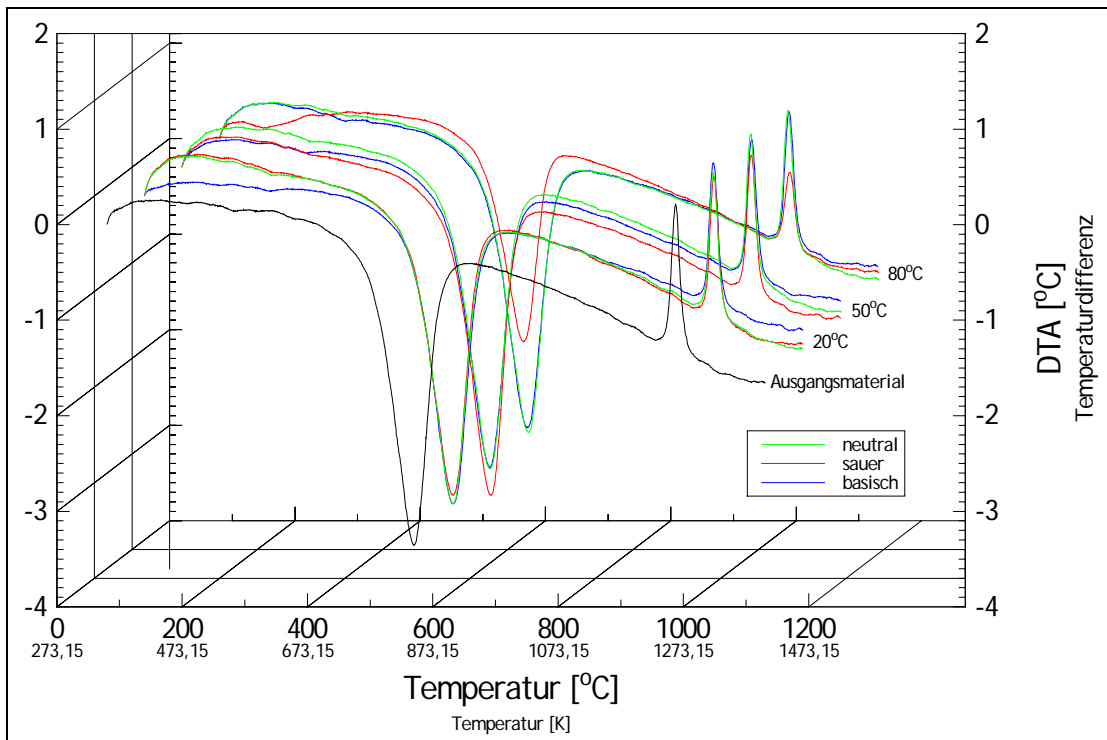


Abb. 10-41: DTA-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W1.

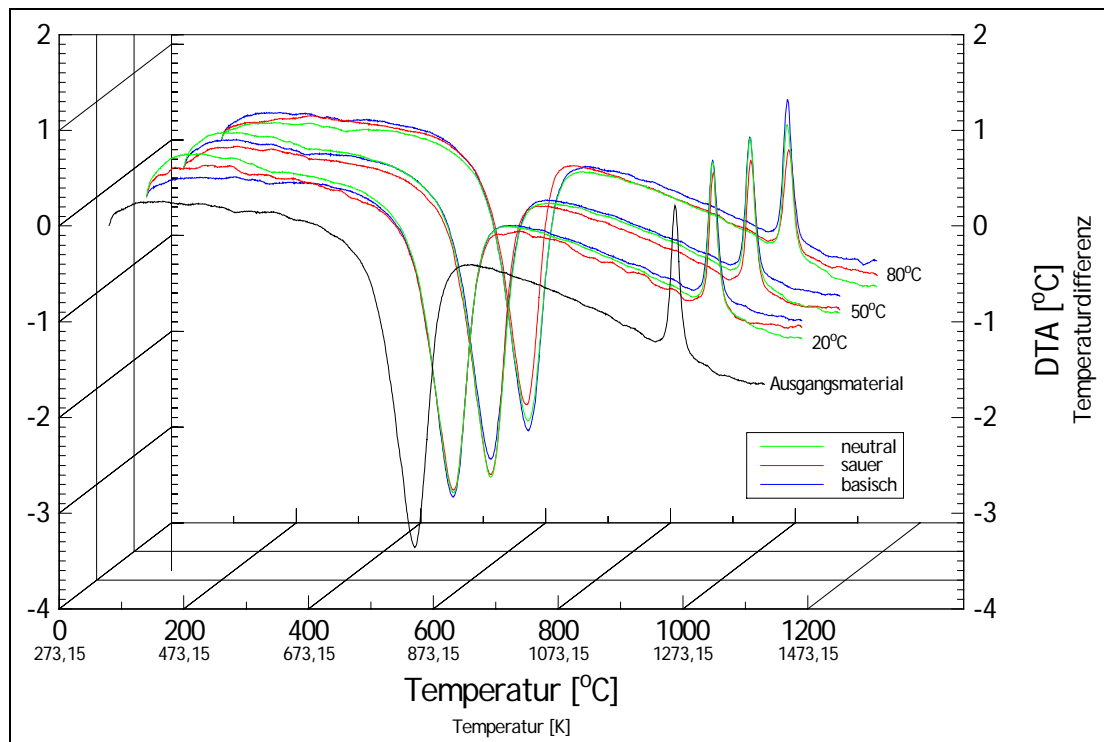


Abb. 10-42: DTA-Aufnahmen - Probenserie [01] (Kaolin HT - Georgia, USA) mit Wasser W2.

10.3.02 Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)

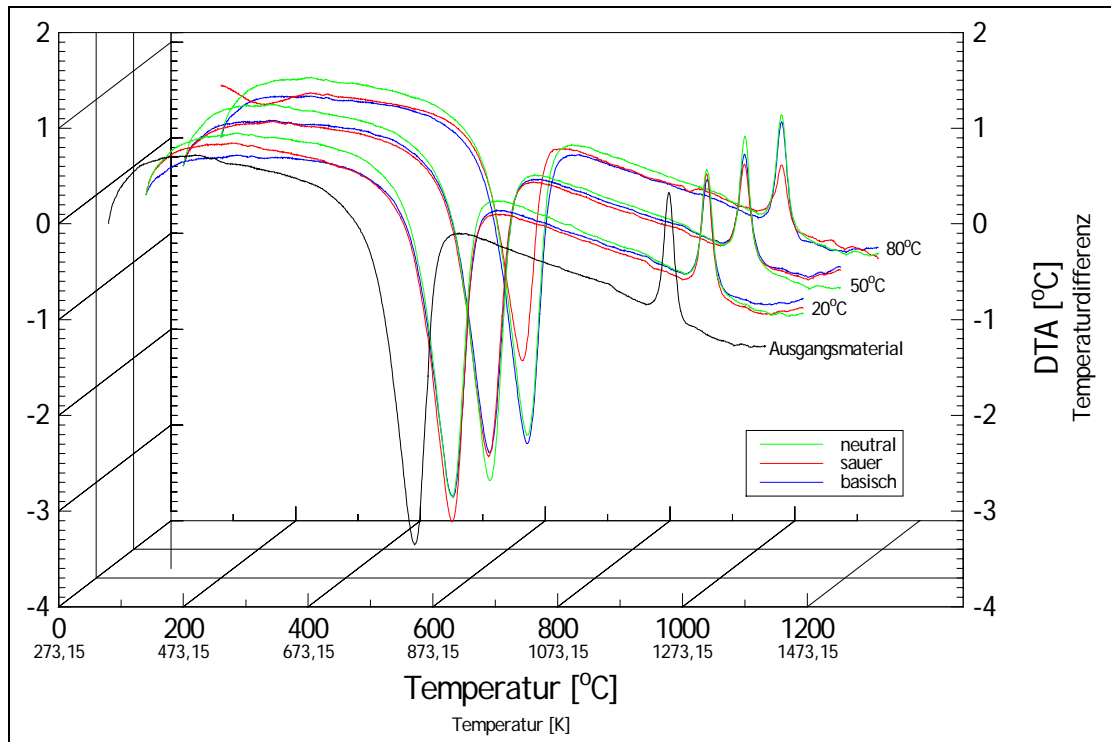


Abb. 10-43: DTA-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W1.

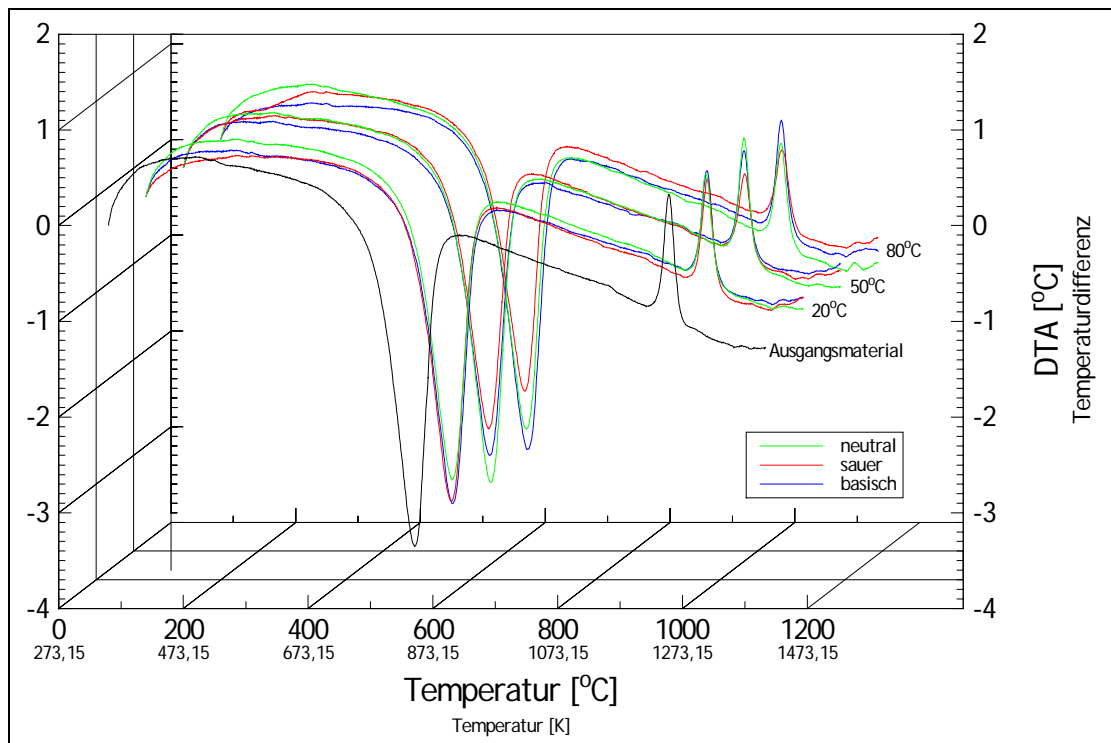


Abb. 10-44: DTA-Aufnahmen - Probenserie [02] (Kaolin AMAZON 88 - Amapá, Brasilien) mit Wasser W2.

10.3.03 Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)

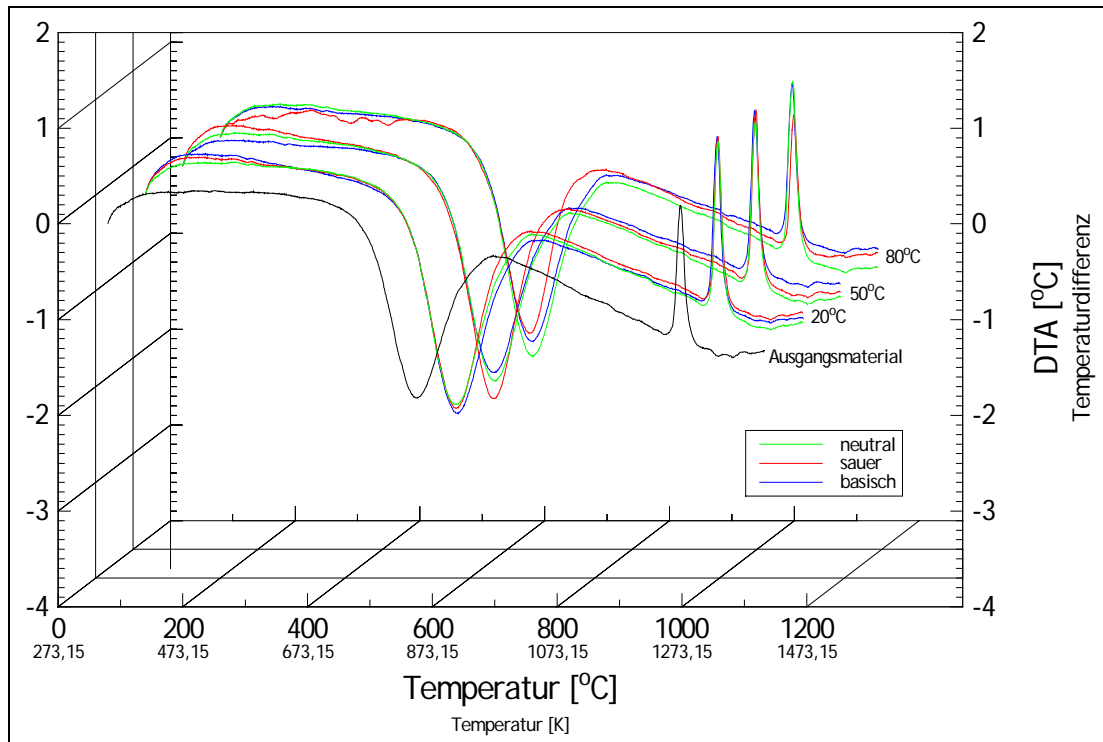


Abb. 10-45: DTA-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W1.

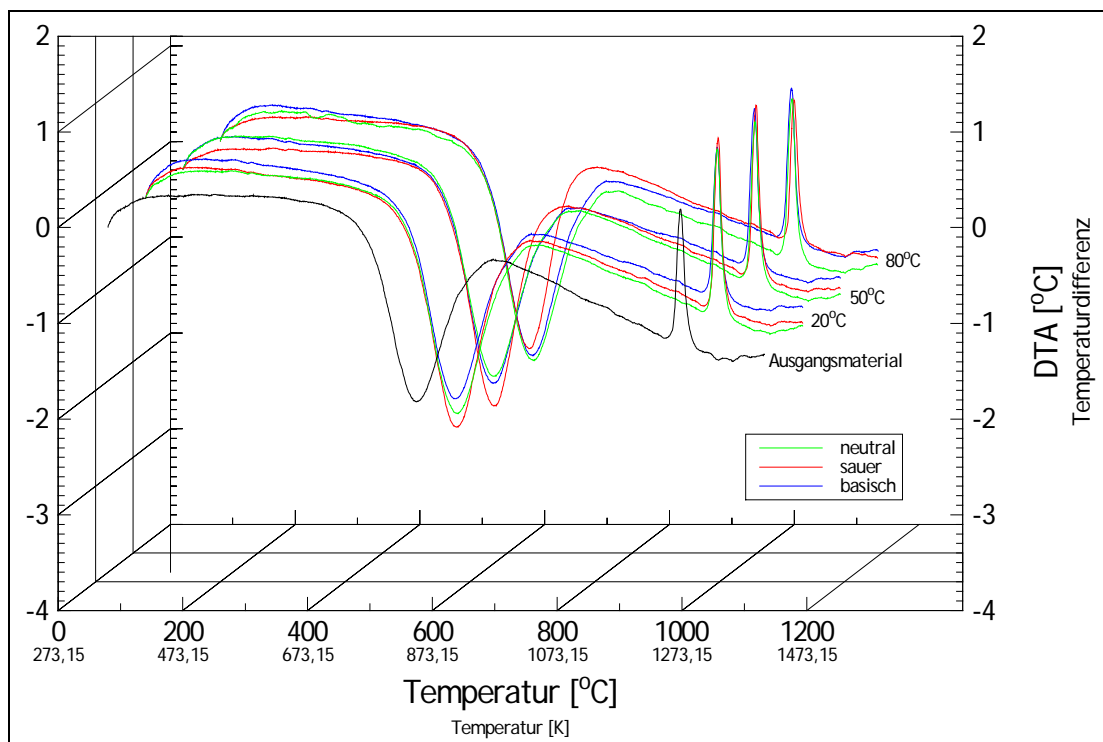


Abb. 10-46: DTA-Aufnahmen - Probenserie [03] (Kaolin H1 - Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz) mit Wasser W2.

10.3.04 Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)

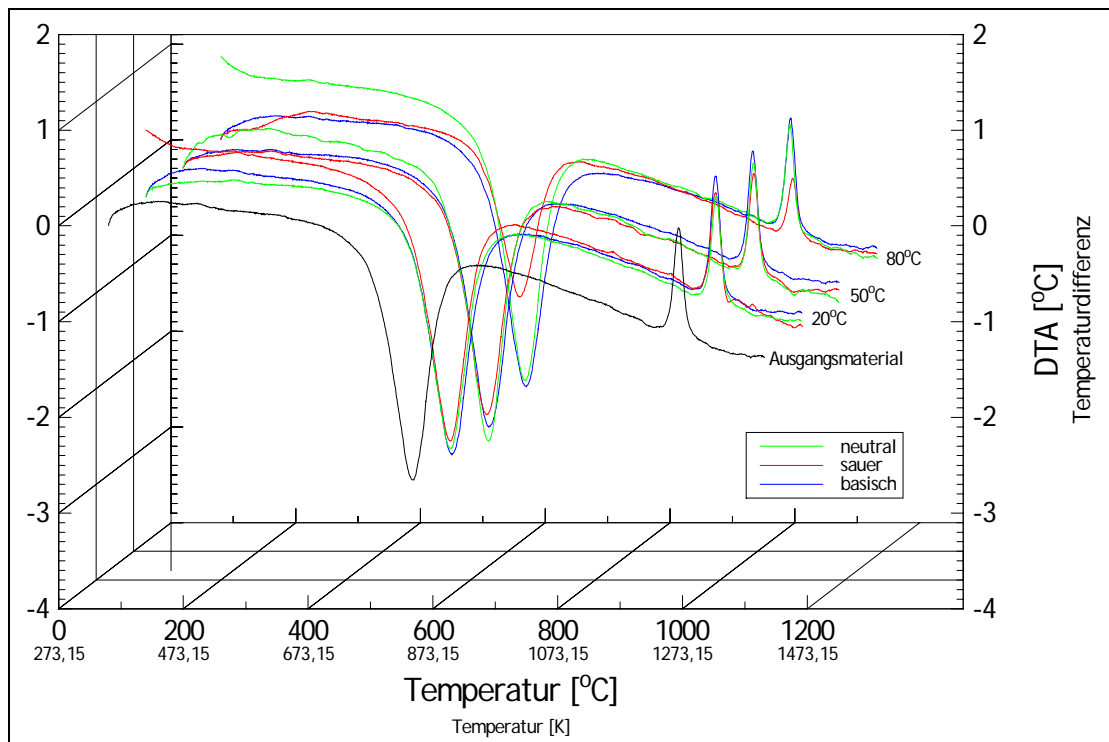


Abb. 10-47: DTA-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1.

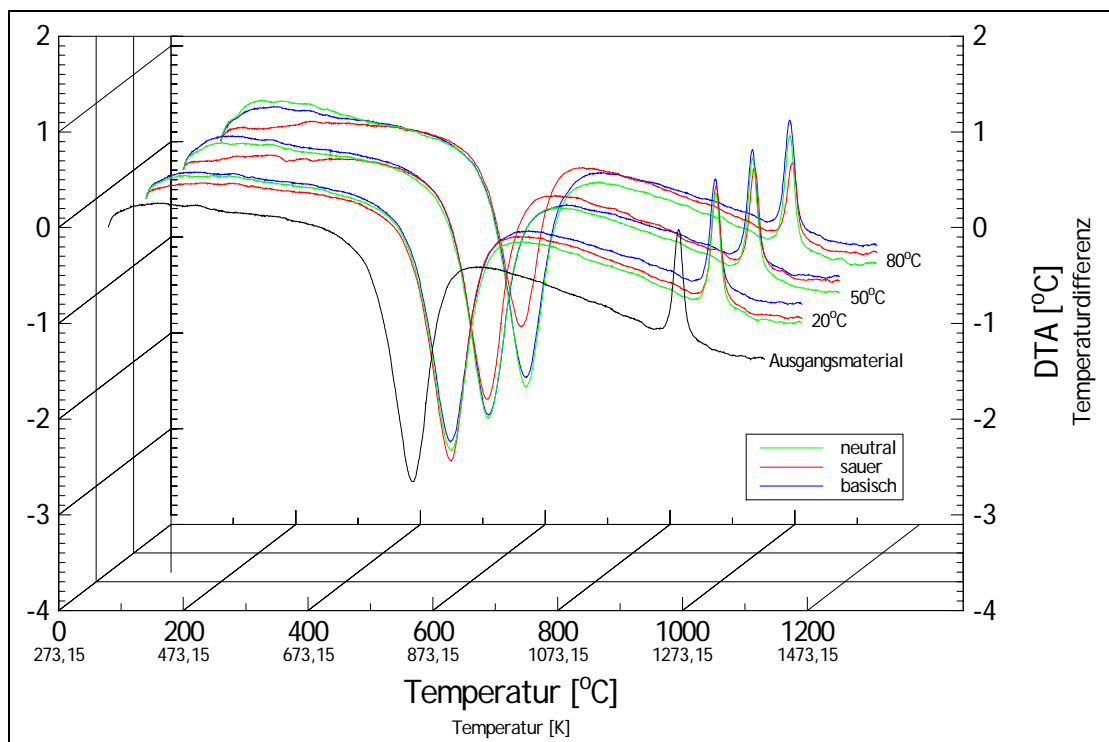


Abb. 10-48: DTA-Aufnahmen - Probenserie [04] (Kaolin C-201 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2.

10.3.05 Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)

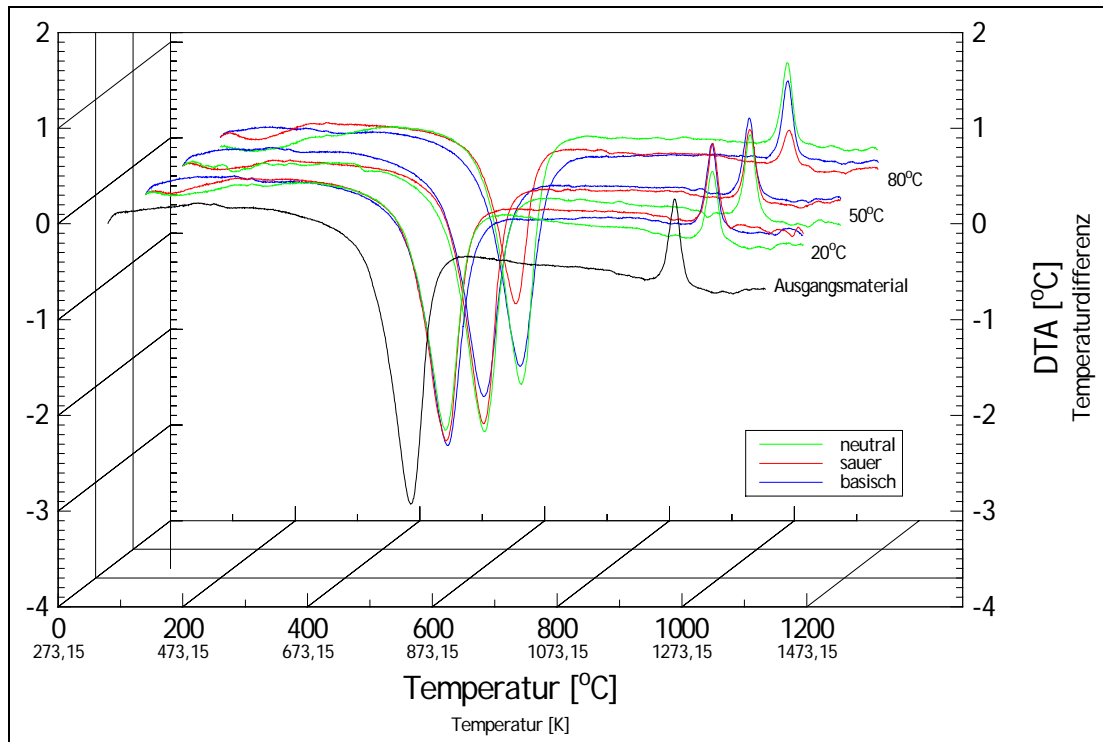


Abb. 10-49: DTA-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W1.

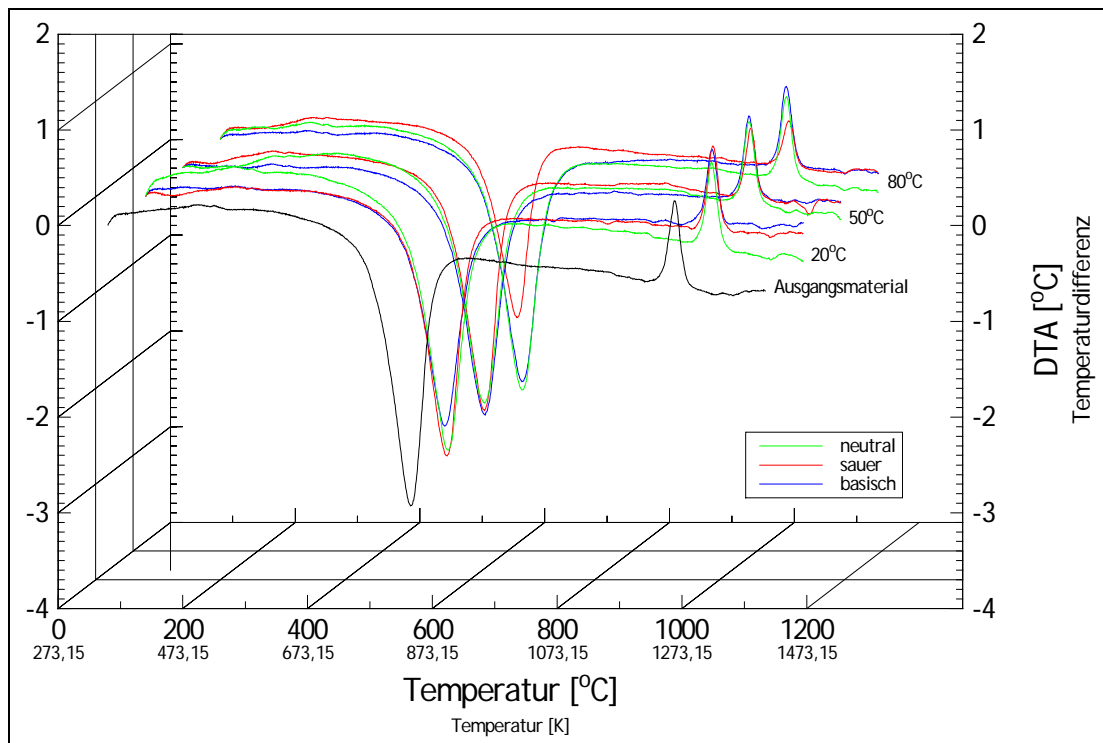


Abb. 10-50: DTA-Aufnahmen - Probenserie [05] (Kaolin C-321 - Galicien, Spanien) mit Wasser W2.

10.3.06 Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Groß-Britannien)

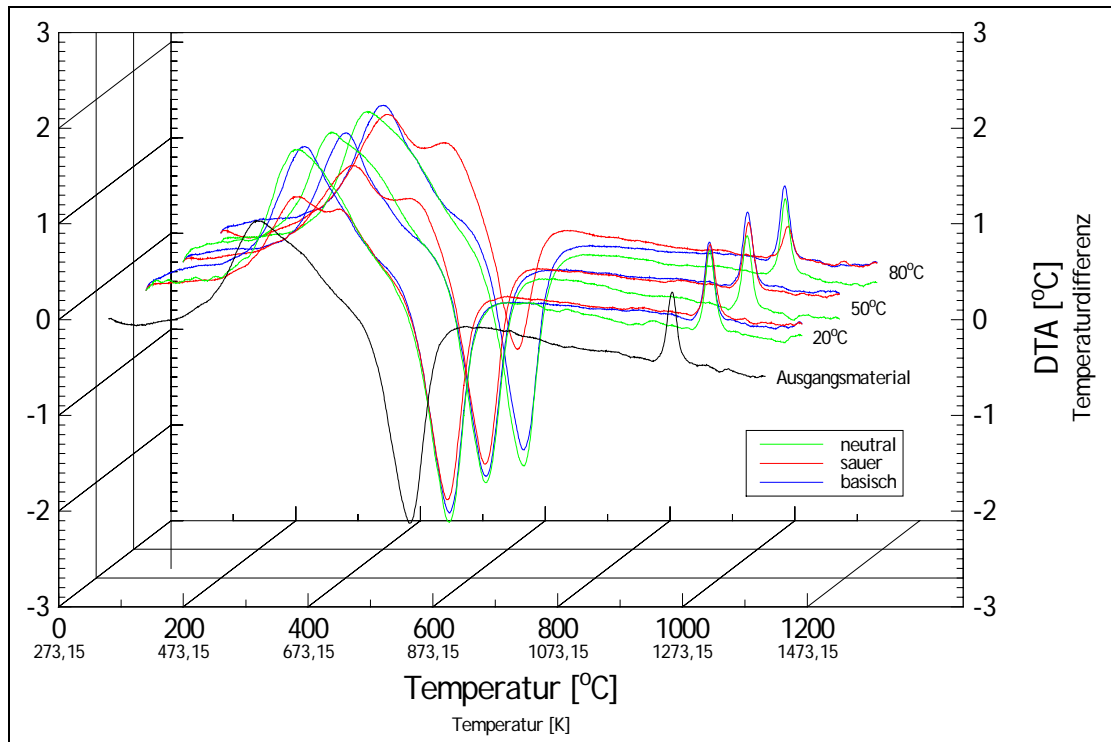


Abb. 10-51: DTA-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Groß-Britannien) mit Wasser W1.

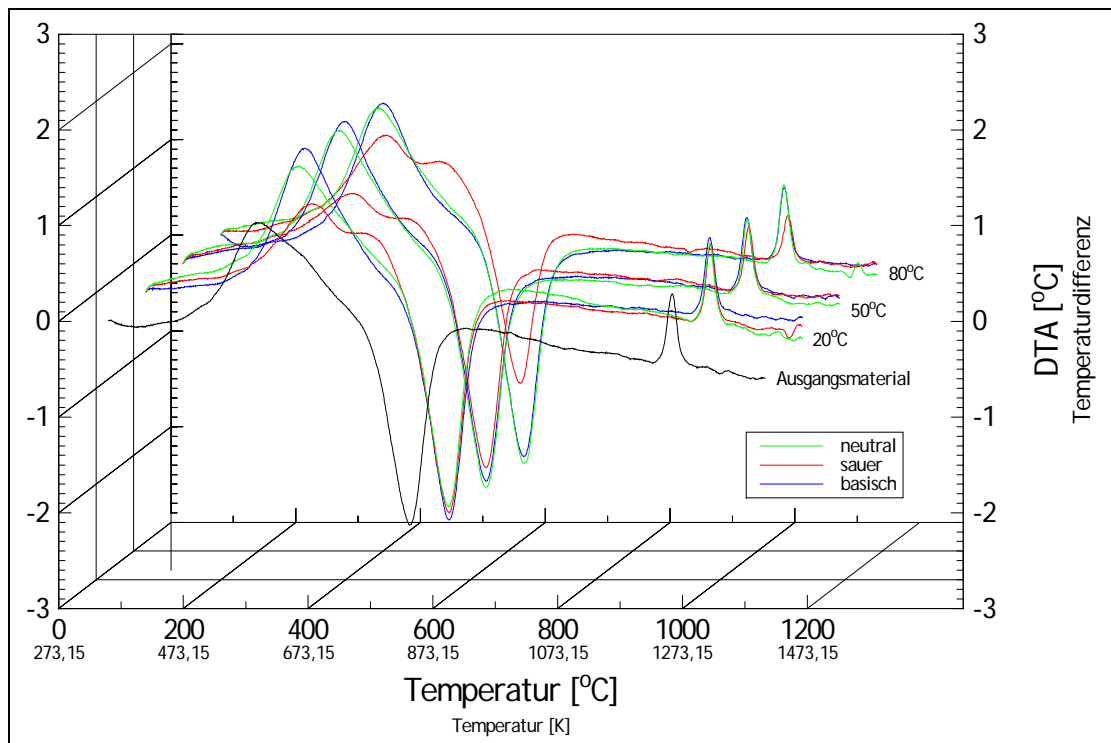


Abb. 10-52: DTA-Aufnahmen - Probenserie [06] (Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Groß-Britannien) mit Wasser W2.

10.3.07 Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)

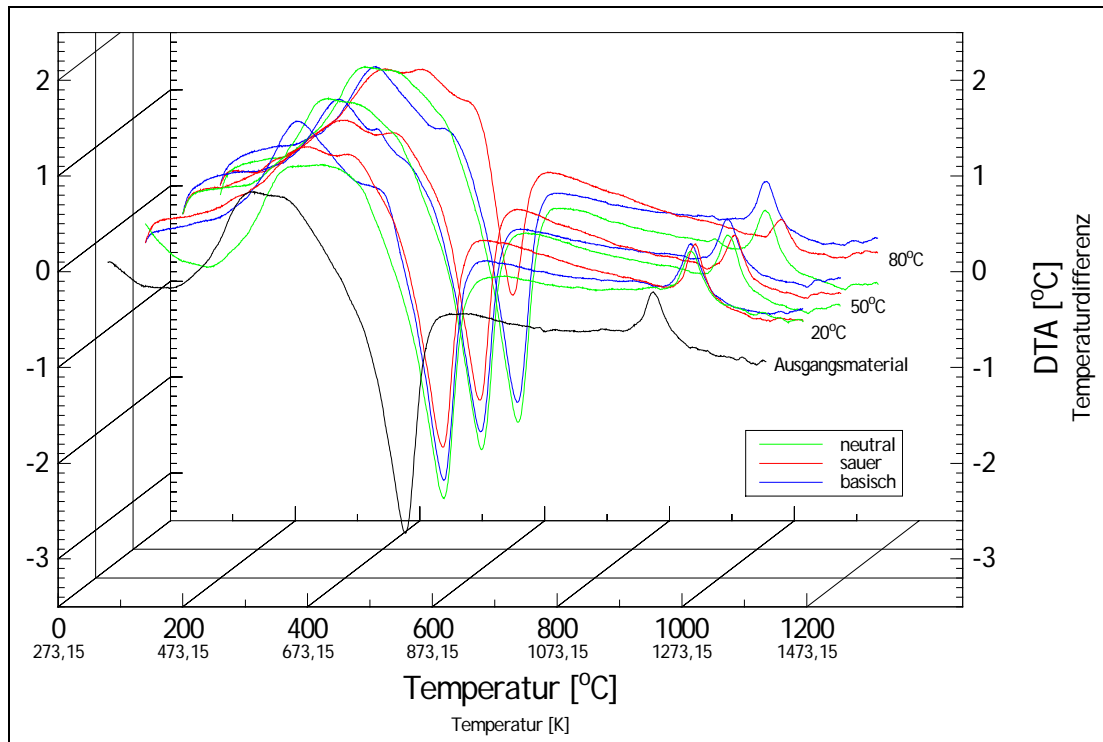


Abb. 10-53: DTA-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W1.

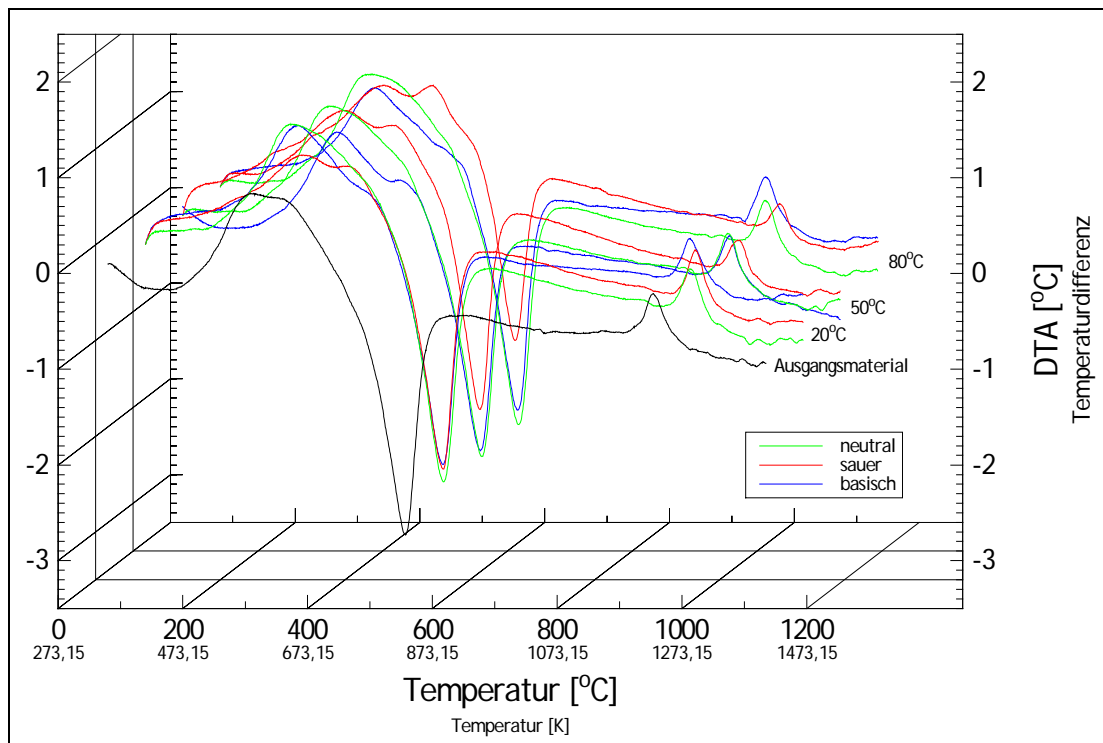


Abb. 10-54: DTA-Aufnahmen - Probenserie [07] (Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz) mit Wasser W2.

10.3.08 Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)

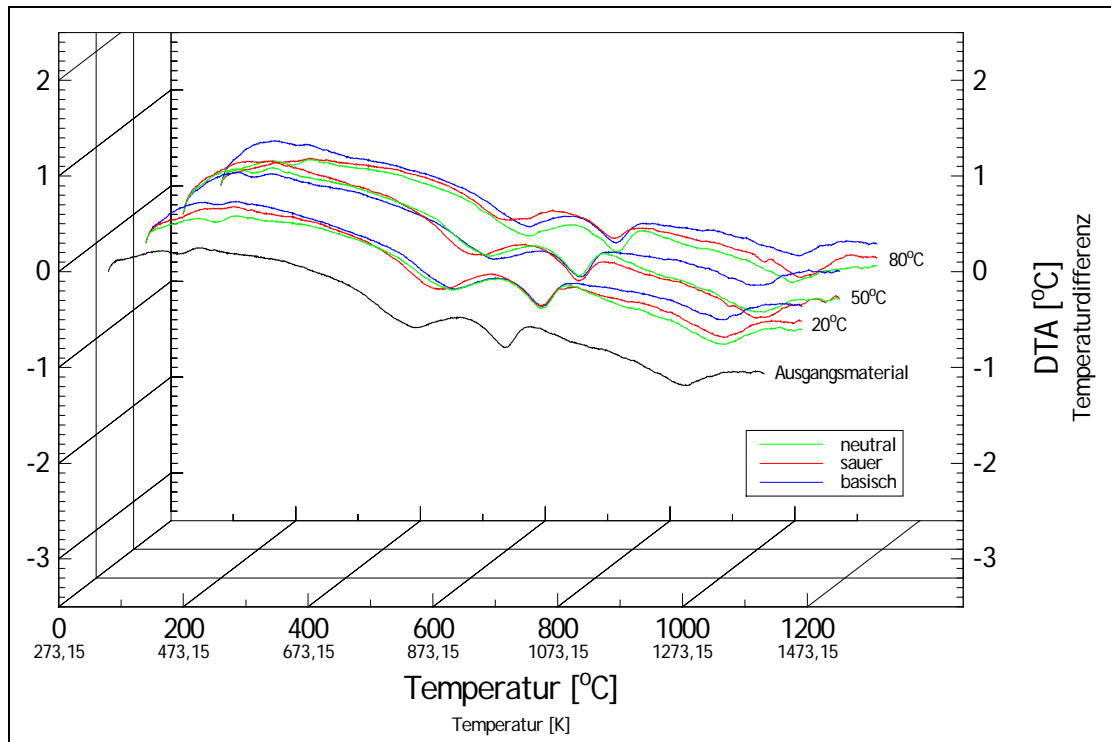


Abb. 10-55: DTA-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn) mit Wasser W1.

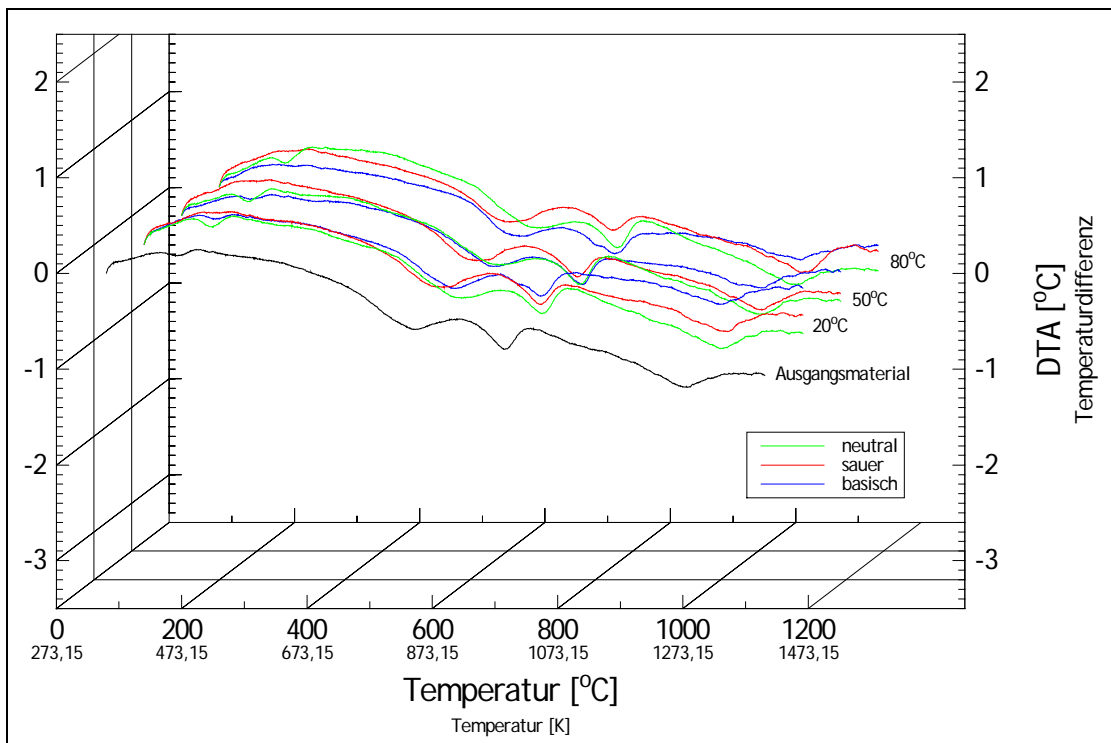


Abb. 10-56: DTA-Aufnahmen - Probenserie [08] (Illit - Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn) mit Wasser W2.

10.3.09 Probenserie [09] - Illit (New York, USA)

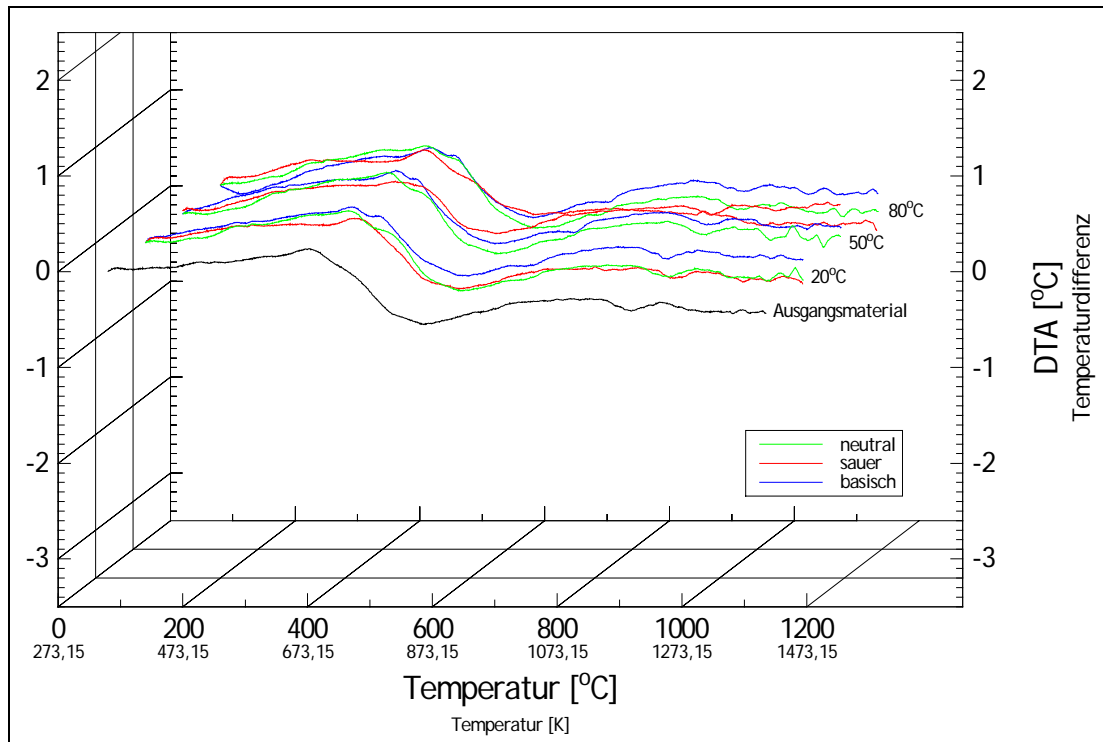


Abb. 10-57: DTA-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W1.

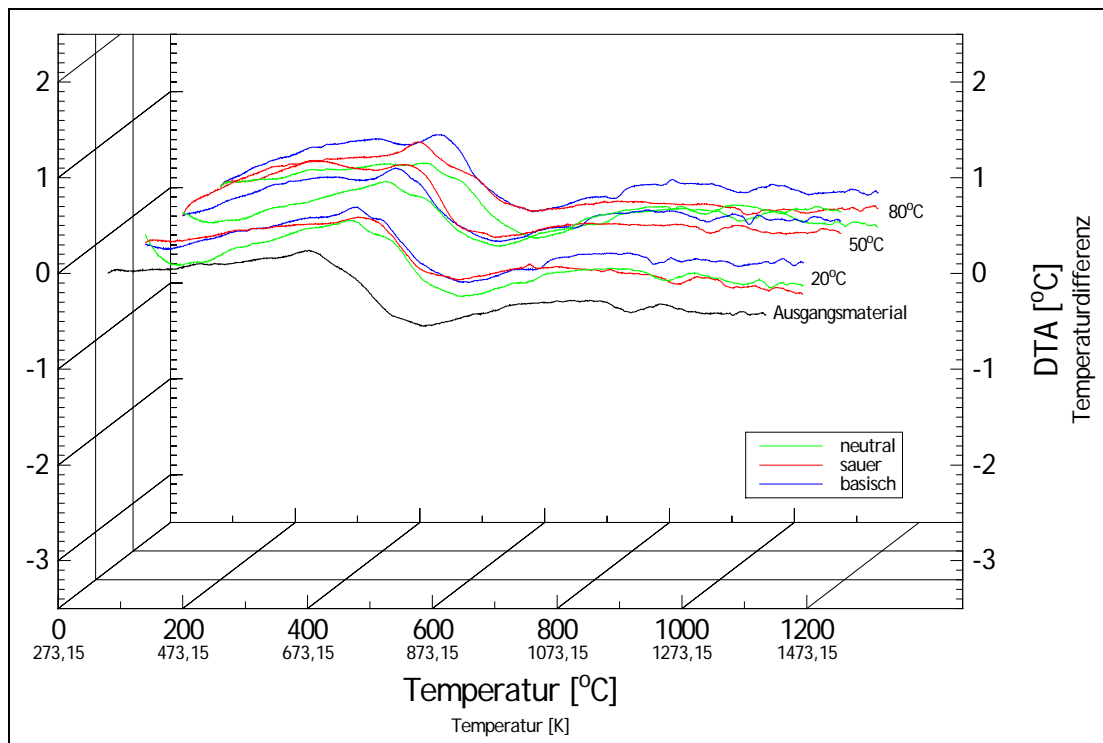


Abb. 10-58: DTA-Aufnahmen - Probenserie [09] (Illit - New York, USA) mit Wasser W2.

10.3.10 Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)

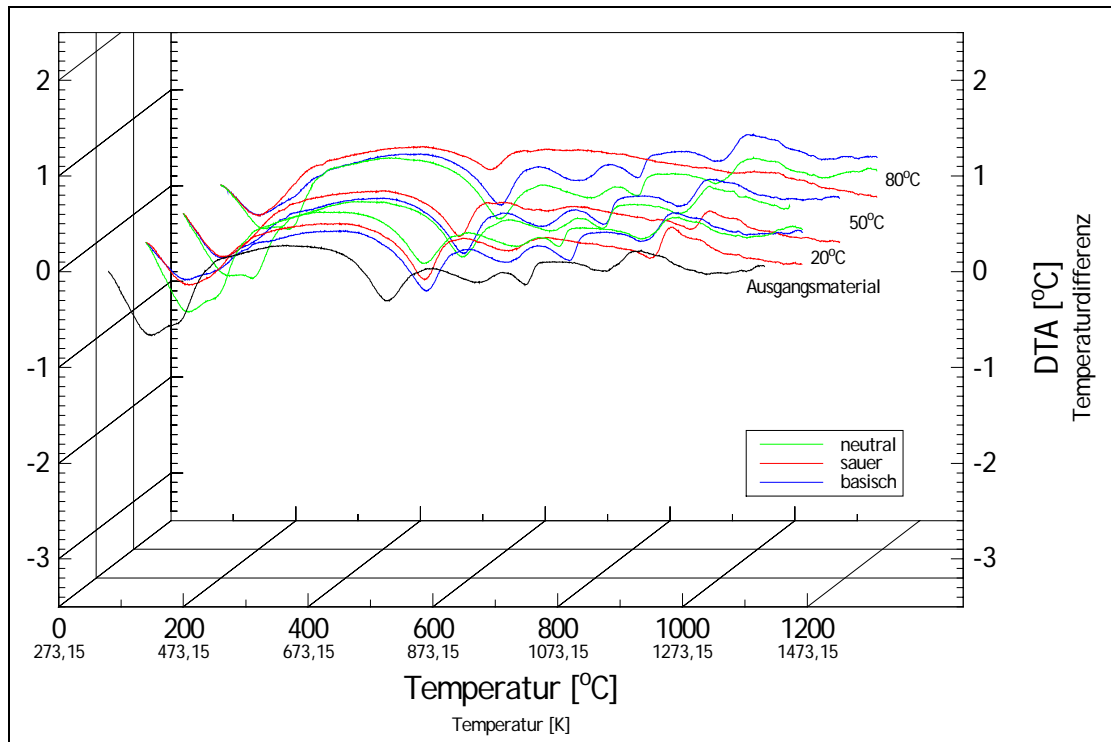


Abb. 10-59: DTA-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W1.

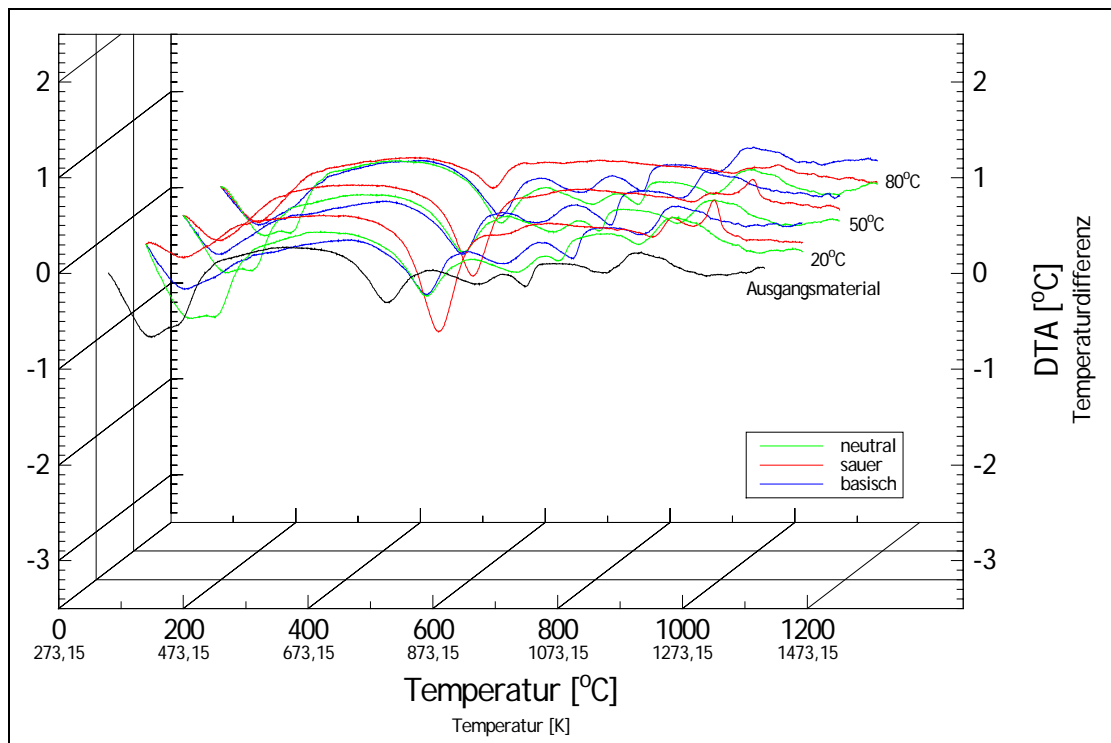


Abb. 10-60: DTA-Aufnahmen - Probenserie [10] (Bentonit CALCIGEL - Moosburg, Oberbayern) mit Wasser W2.

10.4 SEM-Aufnahmen

Feldinhalt der nachfolgenden Bildtafeln der Probenserien [01]-[10].
Der Bildausschnitt beträgt jeweils 1500x1000 nm².

unbehandeltes
Ausgangsmaterial

a) Probe XX.--.--

Wasser: **W1**
neutrale Lösung
20°C

b) Probe XX.W1.N.20

Wasser: **W1**
neutrale Lösung
50°C

c) Probe XX.W1.N.50

Wasser: **W1**
neutrale Lösung
80°C

d) Probe XX.W1.N.80

Wasser: **W1**
saure Lösung
20°C

e) Probe XX.W1.S.20

Wasser: **W1**
saure Lösung
50°C

f) Probe XX.W1.S.50

Wasser: **W1**
saure Lösung
80°C

g) Probe XX.W1.S.80

Wasser: **W1**
basische Lösung
20°C

h) Probe XX.W1.B.20

Wasser: **W1**
basische Lösung
50°C

i) Probe XX.W1.B.50

Wasser: **W1**
basische Lösung
80°C

j) Probe XX.W1.B.80

Wasser: **W2**
neutrale Lösung
20°C

k) Probe XX.W2.N.20

Wasser: **W2**
neutrale Lösung
50°C

l) Probe XX.W2.N.50

Wasser: **W2**
neutrale Lösung
80°C

m) Probe XX.W2.N.80

Wasser: **W2**
saure Lösung
20°C

n) Probe XX.W2.S.20

Wasser: **W2**
saure Lösung
50°C

o) Probe XX.W2.S.50

Wasser: **W2**
saure Lösung
80°C

p) Probe XX.W2.S.80

Wasser: **W2**
basische Lösung
20°C

q) Probe XX.W2.B.20

Wasser: **W2**
basische Lösung
50°C

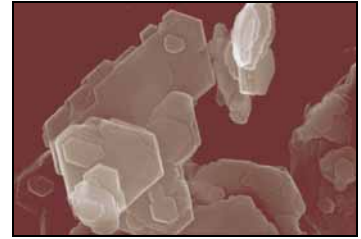
r) Probe XX.W2.B.50

Wasser: **W2**
basische Lösung
80°C

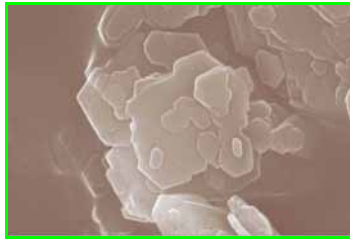
s) Probe XX.W2.B.80

10.4.01 Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)

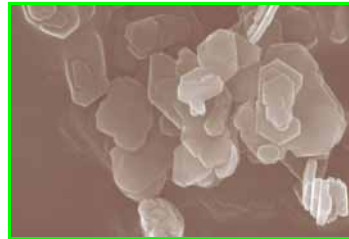
Abb. 10-61: SEM-Aufnahmen der Probenserie [01].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



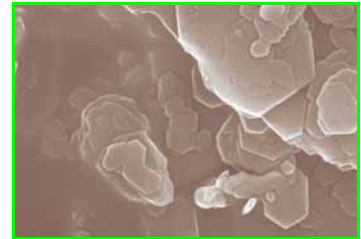
a) Probe 01.---.---



b) Probe 01.W1.N.20



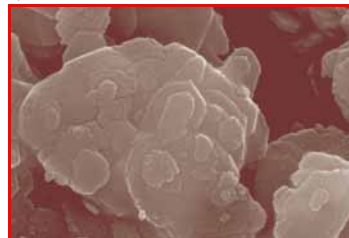
c) Probe 01.W1.N.50



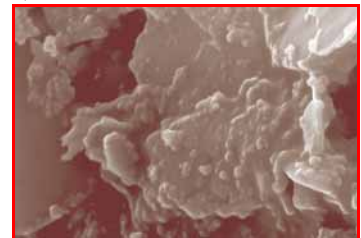
d) Probe 01.W1.N.80



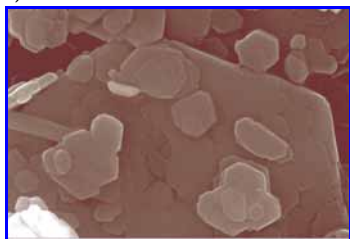
e) Probe 01.W1.S.20



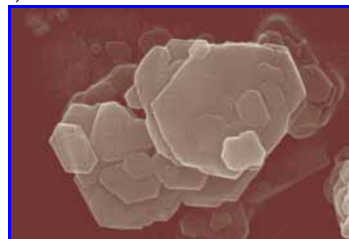
f) Probe 01.W1.S.50



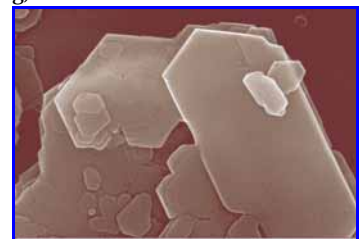
g) Probe 01.W1.S.80



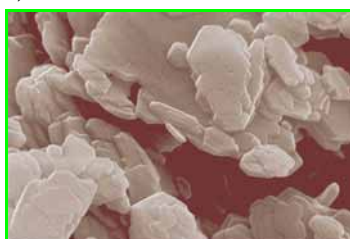
h) Probe 01.W1.B.20



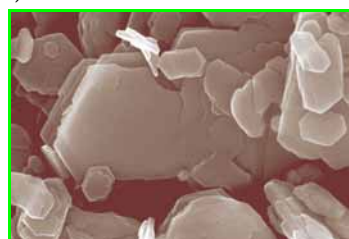
i) Probe 01.W1.B.50



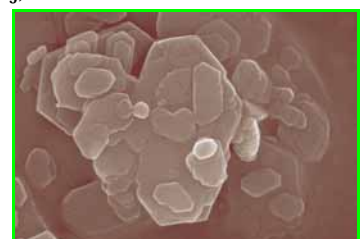
j) Probe 01.W1.B.80



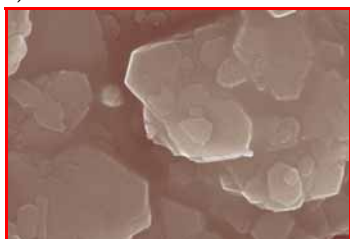
k) Probe 01.W2.N.20



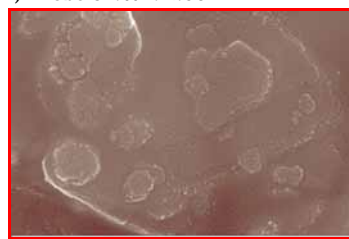
l) Probe 01.W2.N.50



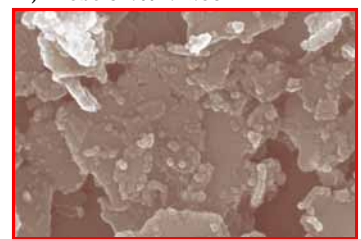
m) Probe 01.W2.N.80



n) Probe 01.W2.S.20



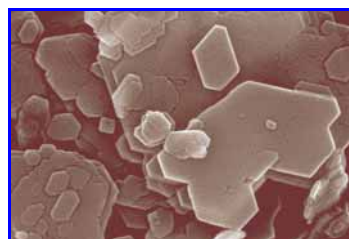
o) Probe 01.W2.S.50



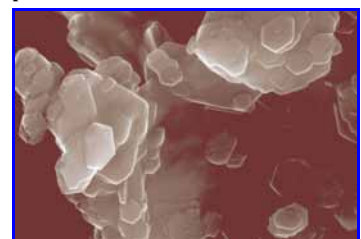
p) Probe 01.W2.S.80



q) Probe 01.W2.B.20



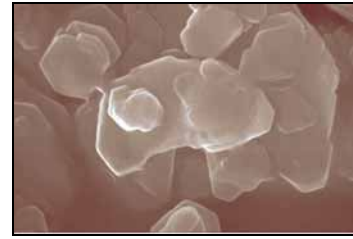
r) Probe 01.W2.B.50



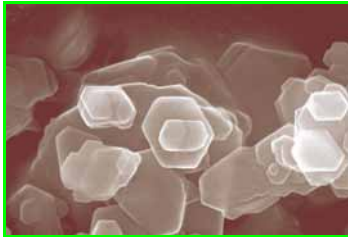
s) Probe 01.W2.B.80

10.4.02 Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88
(Amapá, Brasilien)

Abb. 10-62: SEM-Aufnahmen der Probenserie [02].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



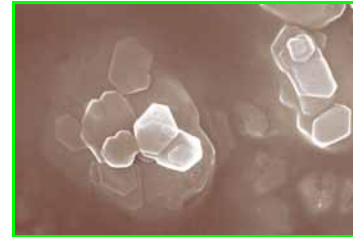
a) Probe 02.---.---



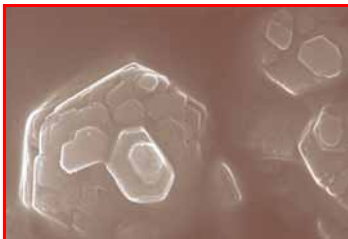
b) Probe 02.W1.N.20



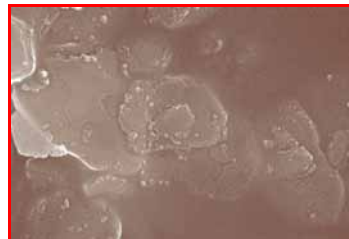
c) Probe 02.W1.N.50



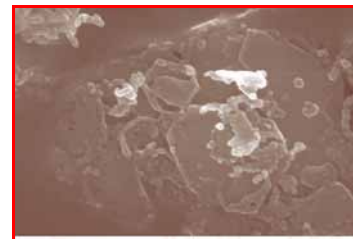
d) Probe 02.W1.N.80



e) Probe 02.W1.S.20



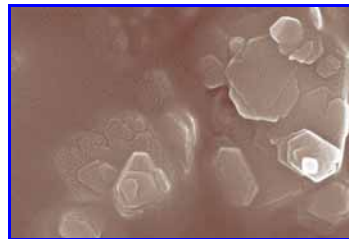
f) Probe 02.W1.S.50



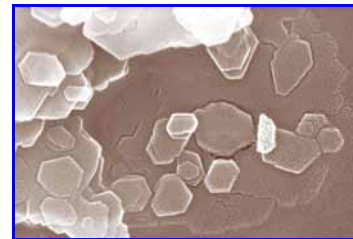
g) Probe 02.W1.S.80



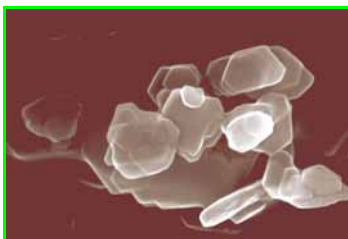
h) Probe 02.W1.B.20



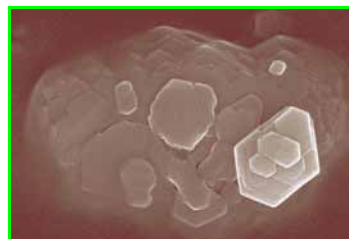
i) Probe 02.W1.B.50



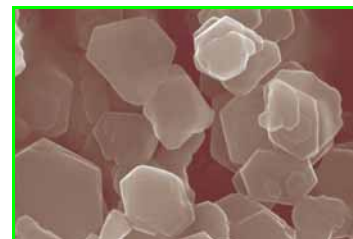
j) Probe 02.W1.B.80



k) Probe 02.W2.N.20



l) Probe 02.W2.N.50



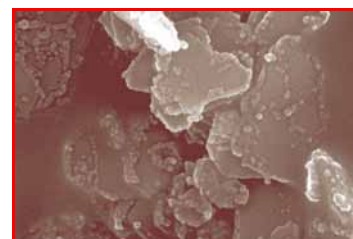
m) Probe 02.W2.N.80



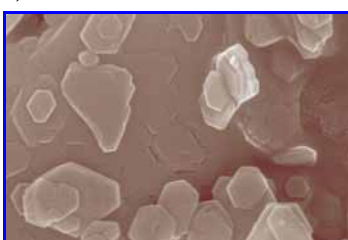
n) Probe 02.W2.S.20



o) Probe 02.W2.S.50



p) Probe 02.W2.S.80



q) Probe 02.W2.B.20



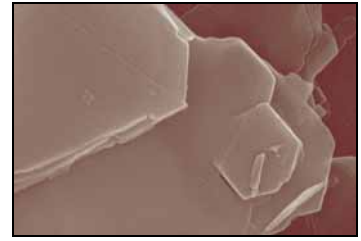
r) Probe 02.W2.B.50



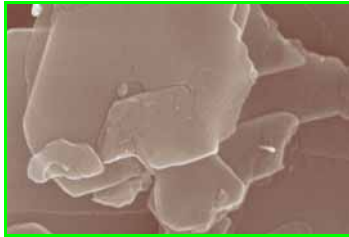
s) Probe 02.W2.B.80

10.4.03 Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)

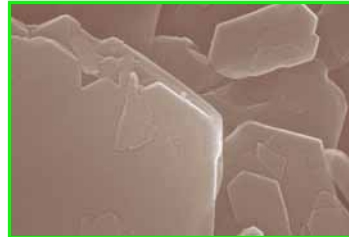
Abb. 10-63: SEM-Aufnahmen der Probenserie [03].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



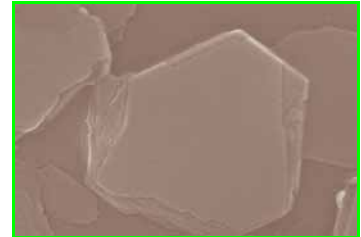
a) Probe 03.---.---



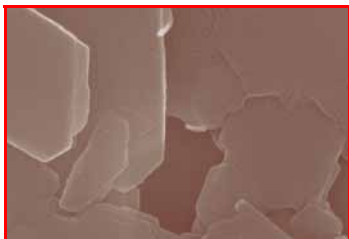
b) Probe 03.W1.N.20



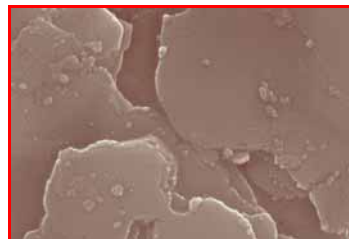
c) Probe 03.W1.N.50



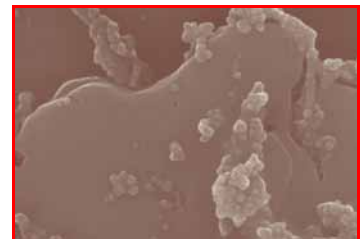
d) Probe 03.W1.N.80



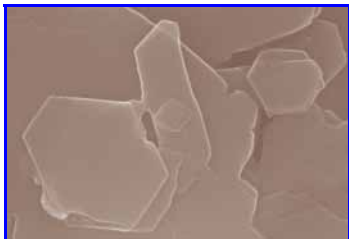
e) Probe 03.W1.S.20



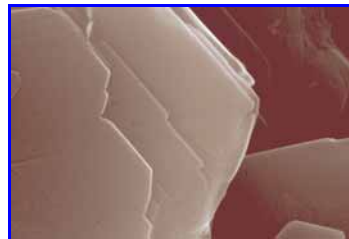
f) Probe 03.W1.S.50



g) Probe 03.W1.S.80



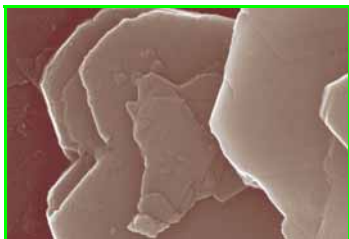
h) Probe 03.W1.B.20



i) Probe 03.W1.B.50



j) Probe 03.W1.B.80



k) Probe 03.W2.N.20



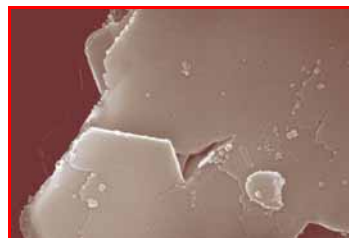
l) Probe 03.W2.N.50



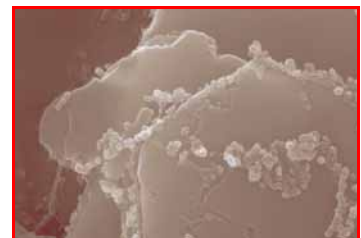
m) Probe 03.W2.N.80



n) Probe 03.W2.S.20



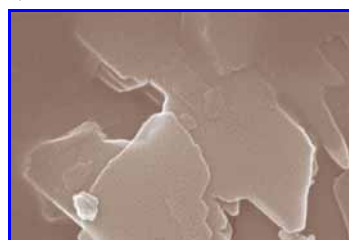
o) Probe 03.W2.S.50



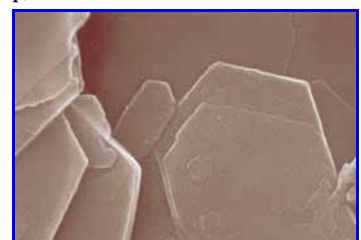
p) Probe 03.W2.S.80



q) Probe 03.W2.B.20



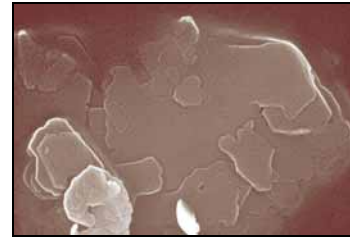
r) Probe 03.W2.B.50



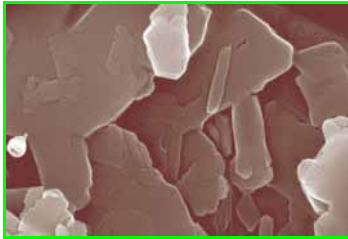
s) Probe 03.W2.B.80

10.4.04 Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)

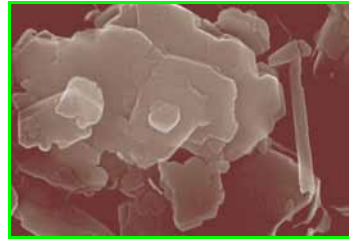
Abb. 10-64: SEM-Aufnahmen der Probenserie [04].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



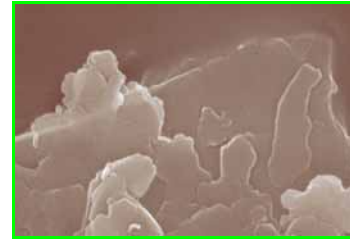
a) Probe 04.---.---



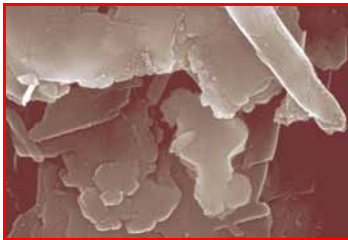
b) Probe 04.W1.N.20



c) Probe 04.W1.N.50



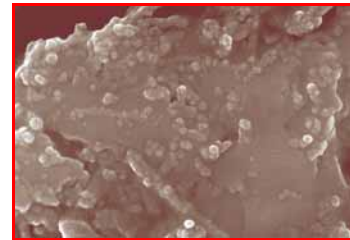
d) Probe 04.W1.N.80



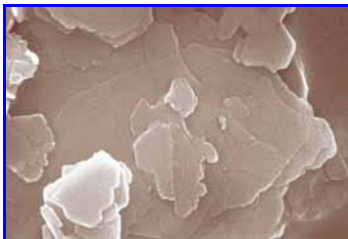
e) Probe 04.W1.S.20



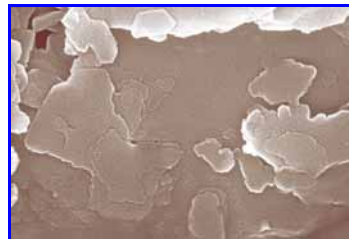
f) Probe 04.W1.S.50



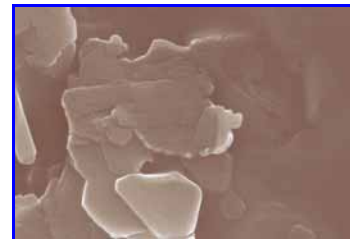
g) Probe 04.W1.S.80



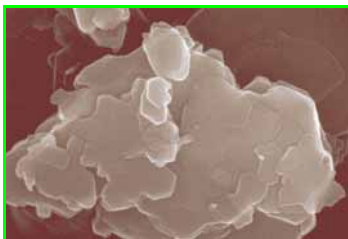
h) Probe 04.W1.B.20



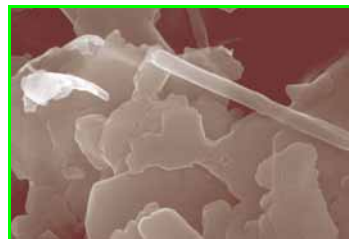
i) Probe 04.W1.B.50



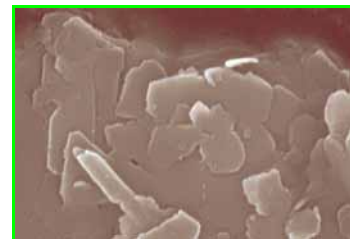
j) Probe 04.W1.B.80



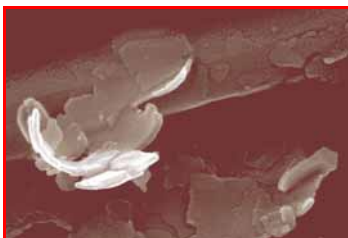
k) Probe 04.W2.N.20



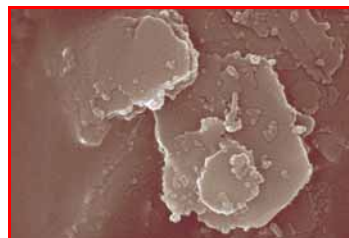
l) Probe 04.W2.N.50



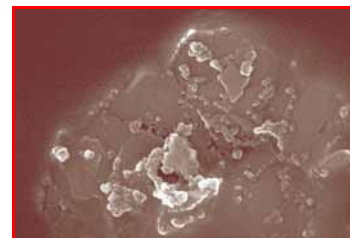
m) Probe 04.W2.N.80



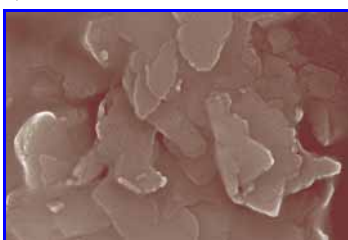
n) Probe 04.W2.S.20



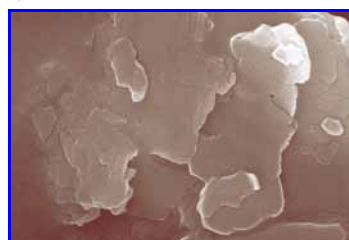
o) Probe 04.W2.S.50



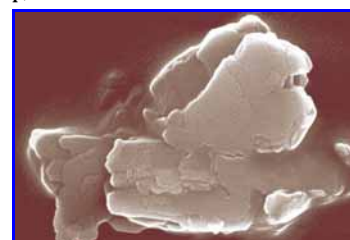
p) Probe 04.W2.S.80



q) Probe 04.W2.B.20



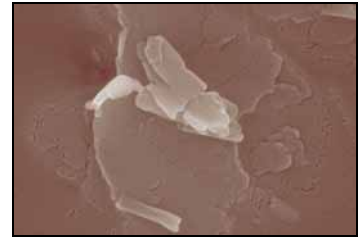
r) Probe 04.W2.B.50



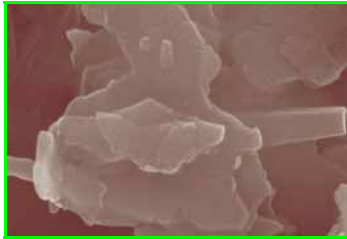
s) Probe 04.W2.B.80

10.4.05 Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)

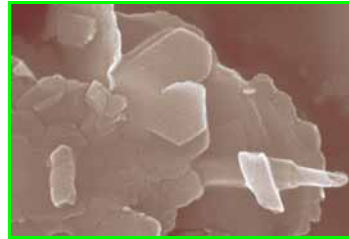
Abb. 10-65: SEM-Aufnahmen der Probenserie [05].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



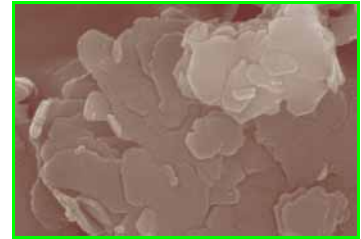
a) Probe 05....-.-



b) Probe 05.W1.N.20



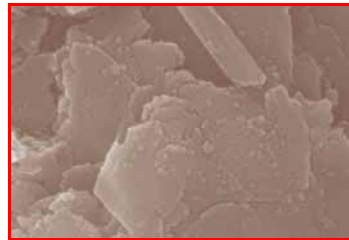
c) Probe 05.W1.N.50



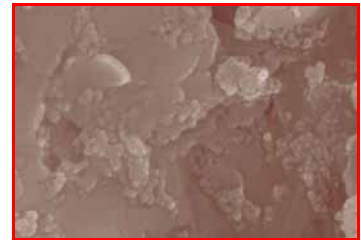
d) Probe 05.W1.N.80



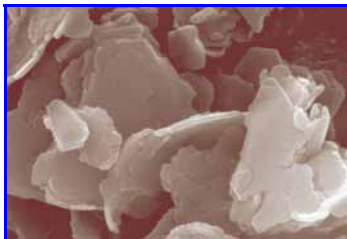
e) Probe 05.W1.S.20



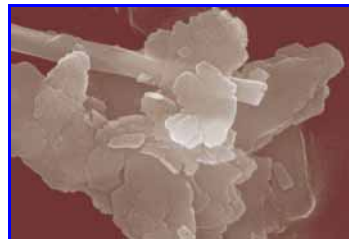
f) Probe 05.W1.S.50



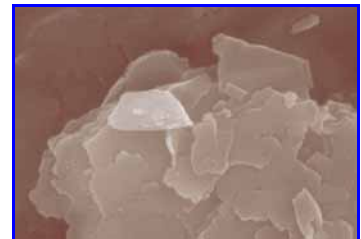
g) Probe 05.W1.S.80



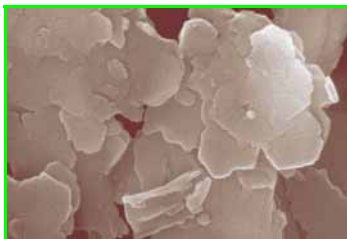
h) Probe 05.W1.B.20



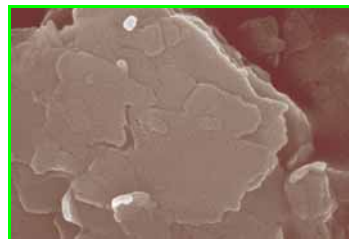
i) Probe 05.W1.B.50



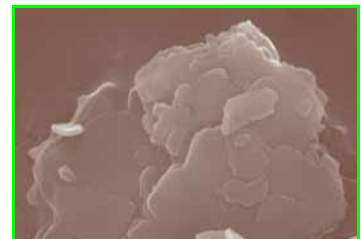
j) Probe 05.W1.B.80



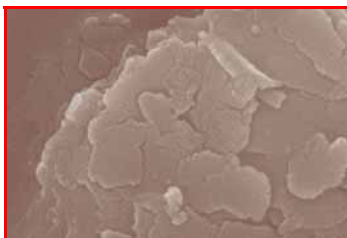
k) Probe 05.W2.N.20



l) Probe 05.W2.N.50



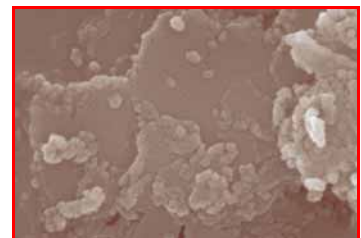
m) Probe 05.W2.N.80



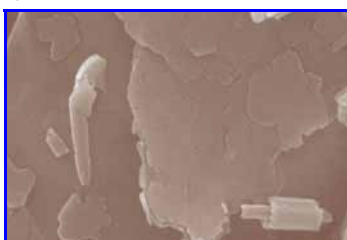
n) Probe 05.W2.S.20



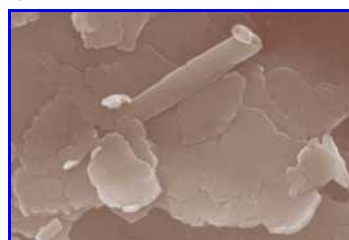
o) Probe 05.W2.S.50



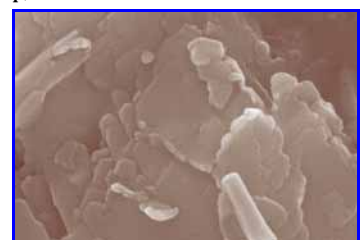
p) Probe 05.W2.S.80



q) Probe 05.W2.B.20



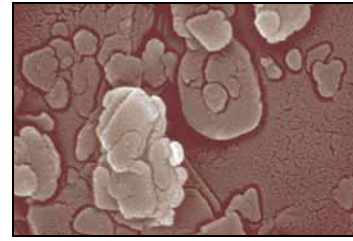
r) Probe 05.W2.B.50



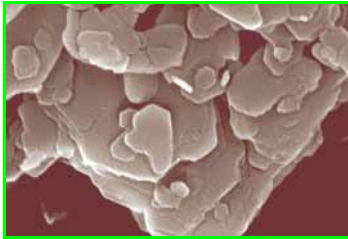
s) Probe 05.W2.B.80

10.4.06 Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM
(Devon, Groß-Britannien)

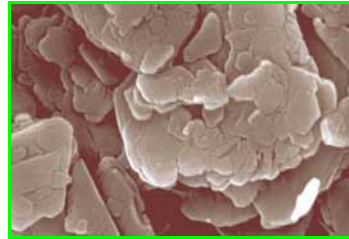
Abb. 10-66: SEM-Aufnahmen der Probenserie [06].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



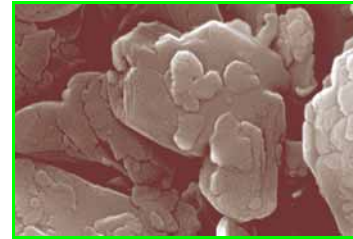
a) Probe 06.---.---



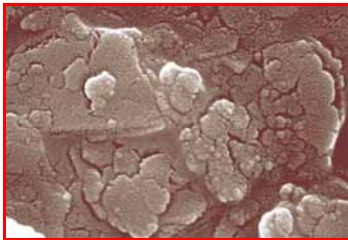
b) Probe 06.W1.N.20



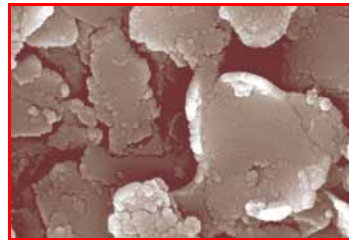
c) Probe 06.W1.N.50



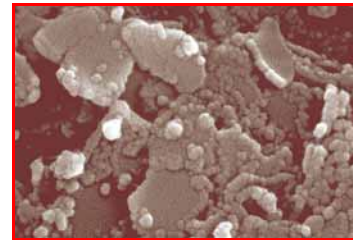
d) Probe 06.W1.N.80



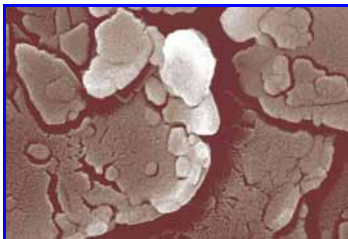
e) Probe 06.W1.S.20



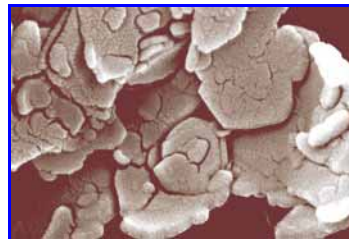
f) Probe 06.W1.S.50



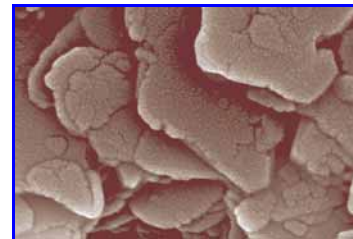
g) Probe 06.W1.S.80



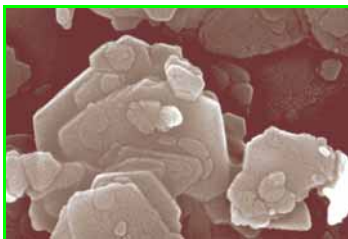
h) Probe 06.W1.B.20



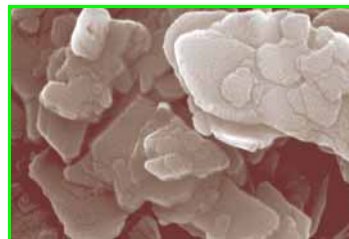
i) Probe 06.W1.B.50



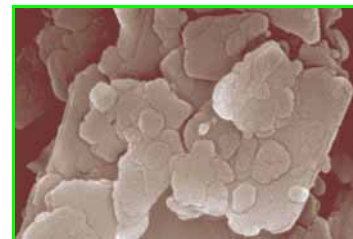
j) Probe 06.W1.B.80



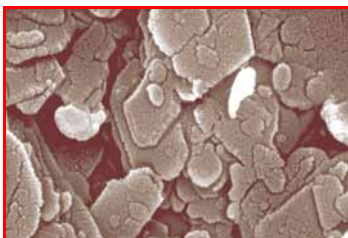
k) Probe 06.W2.N.20



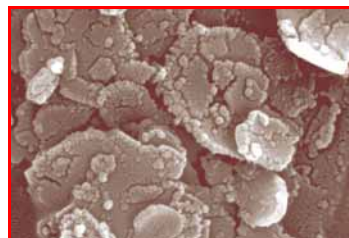
l) Probe 06.W2.N.50



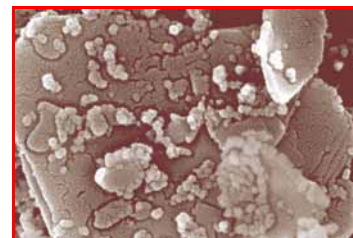
m) Probe 06.W2.N.80



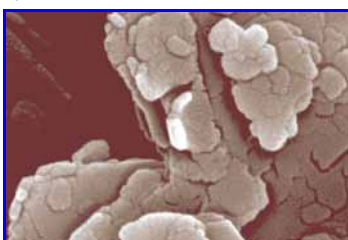
n) Probe 06.W2.S.20



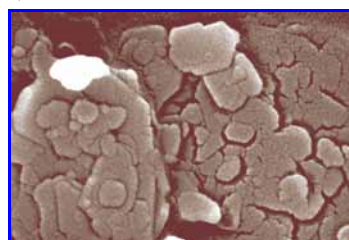
o) Probe 06.W2.S.50



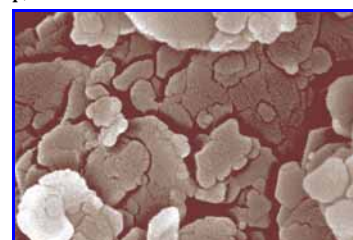
p) Probe 06.W2.S.80



q) Probe 06.W2.B.20



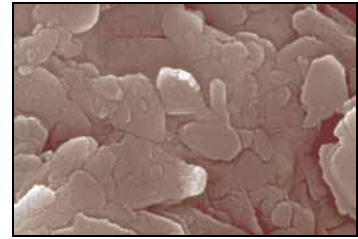
r) Probe 06.W2.B.50



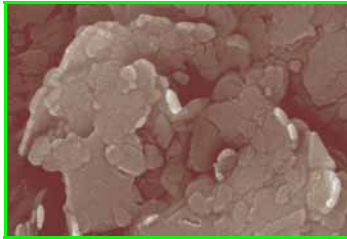
s) Probe 06.W2.B.80

10.4.07 Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)

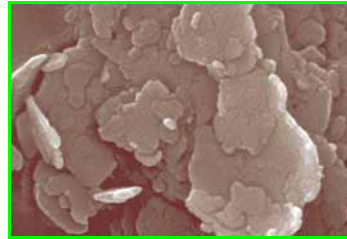
Abb. 10-67: SEM-Aufnahmen der Probenserie [07].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



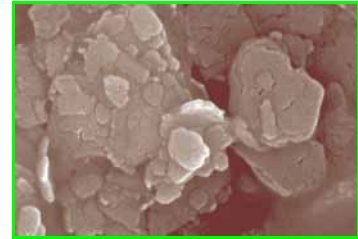
a) Probe 07.---.---



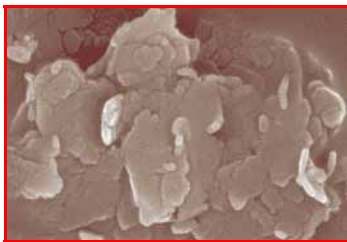
b) Probe 07.W1.N.20



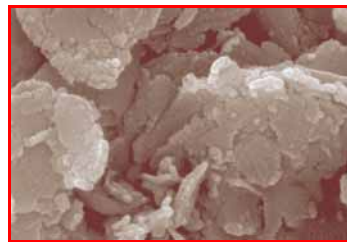
c) Probe 07.W1.N.50



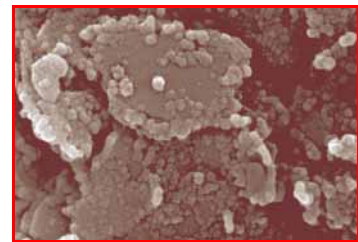
d) Probe 07.W1.N.80



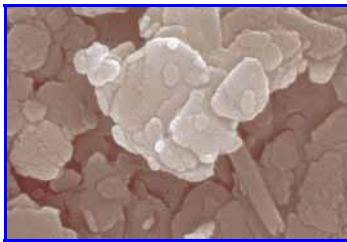
e) Probe 07.W1.S.20



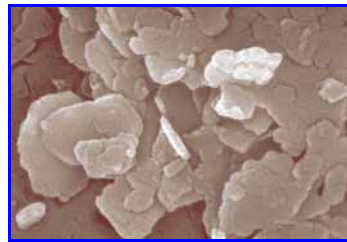
f) Probe 07.W1.S.50



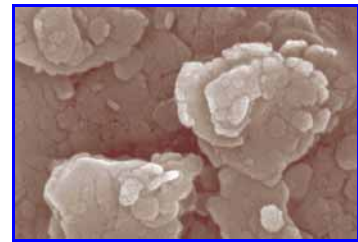
g) Probe 07.W1.S.80



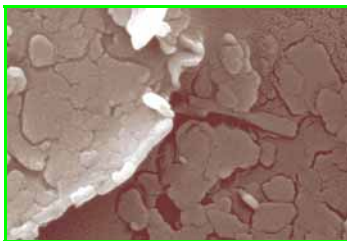
h) Probe 07.W1.B.20



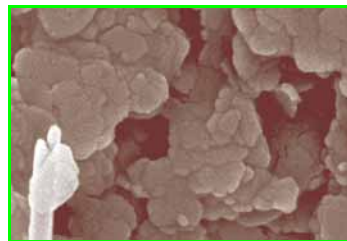
i) Probe 07.W1.B.50



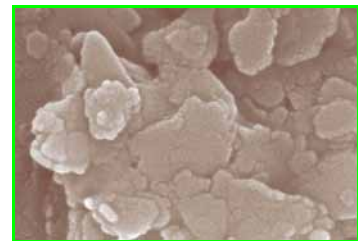
j) Probe 07.W1.B.80



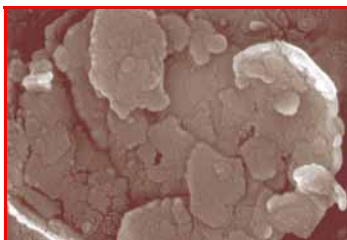
k) Probe 07.W2.N.20



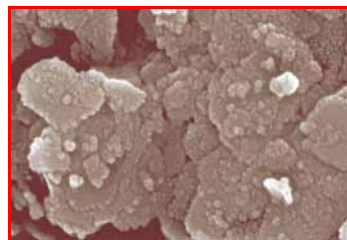
l) Probe 07.W2.N.50



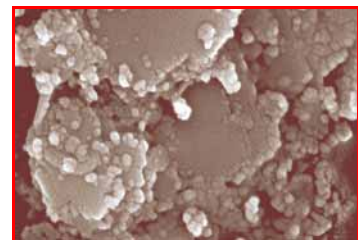
m) Probe 07.W2.N.80



n) Probe 07.W2.S.20



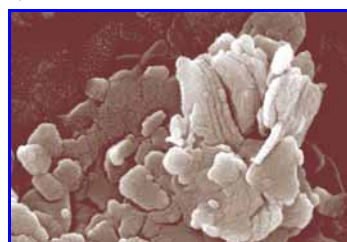
o) Probe 07.W2.S.50



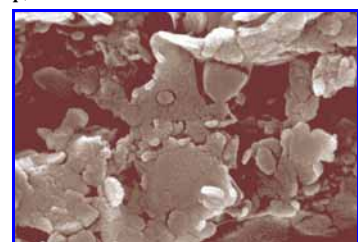
p) Probe 07.W2.S.80



q) Probe 07.W2.B.20



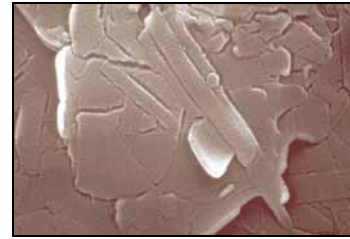
r) Probe 07.W2.B.50



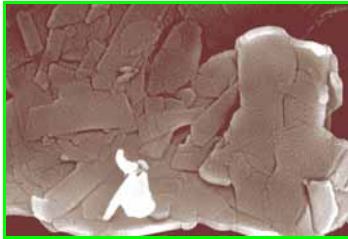
s) Probe 07.W2.B.80

10.4.08 Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)

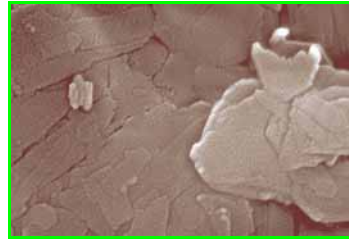
Abb. 10-68: SEM-Aufnahmen der Probenserie [08]. Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



a) Probe 08.--.--



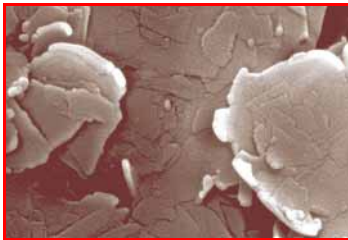
b) Probe 08.W1.N.20



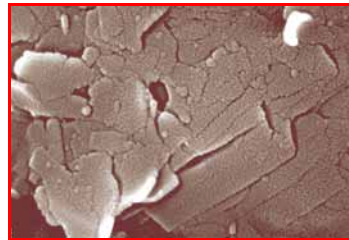
c) Probe 08.W1.N.50



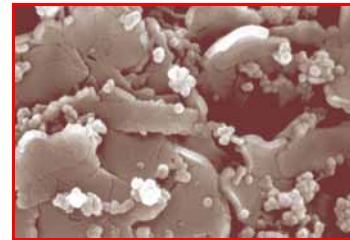
d) Probe 08.W1.N.80



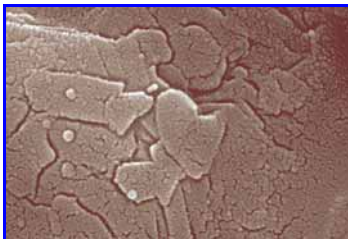
e) Probe 08.W1.S.20



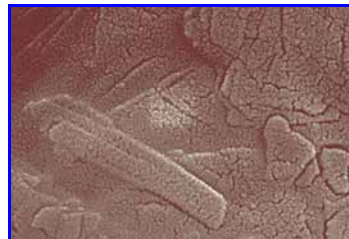
f) Probe 08.W1.S.50



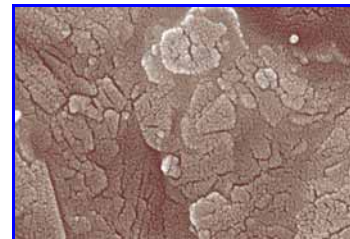
g) Probe 08.W1.S.80



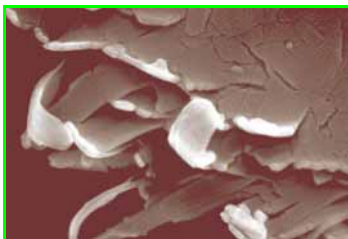
h) Probe 08.W1.B.20



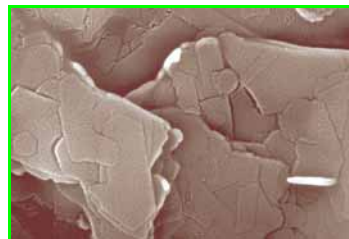
i) Probe 08.W1.B.50



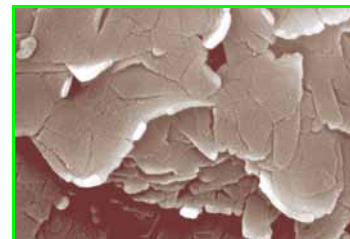
j) Probe 08.W1.B.80



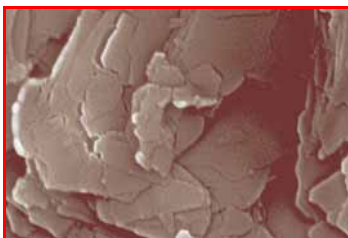
k) Probe 08.W2.N.20



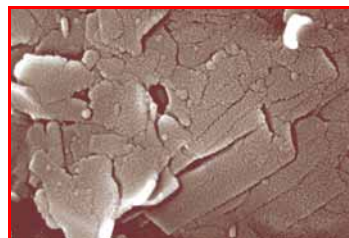
l) Probe 08.W2.N.50



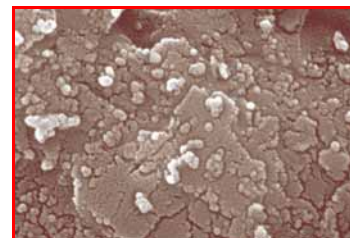
m) Probe 08.W2.N.80



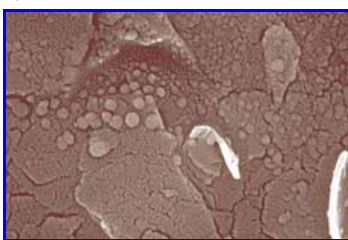
n) Probe 08.W2.S.20



o) Probe 08.W2.S.50



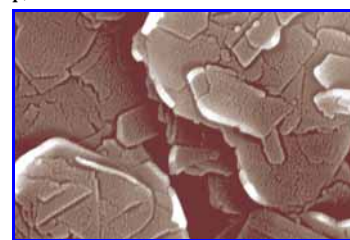
p) Probe 08.W2.S.80



q) Probe 08.W2.B.20



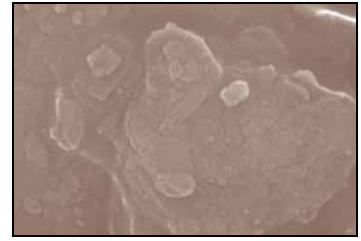
r) Probe 08.W2.B.50



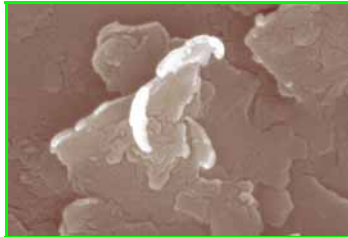
s) Probe 08.W2.B.80

10.4.09 Probenserie [09] - Illit (New York, USA)

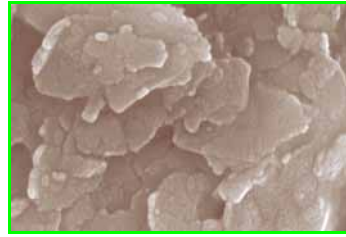
Abb. 10-69: SEM-Aufnahmen der Probenserie [09].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



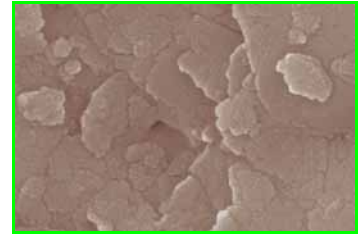
a) Probe 09.---.---



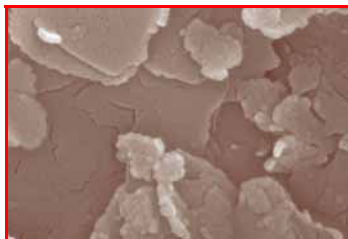
b) Probe 09.W1.N.20



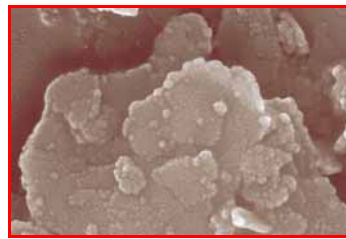
c) Probe 09.W1.N.50



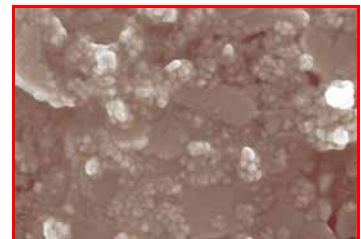
d) Probe 09.W1.N.80



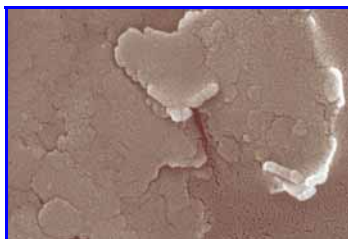
e) Probe 09.W1.S.20



f) Probe 09.W1.S.50



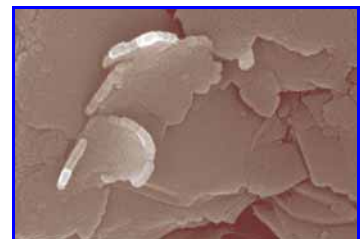
g) Probe 09.W1.S.80



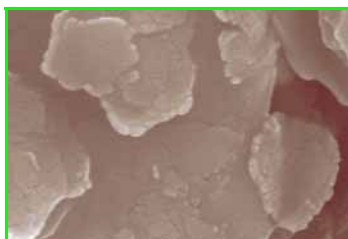
h) Probe 09.W1.B.20



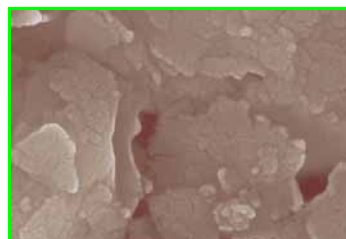
i) Probe 09.W1.B.50



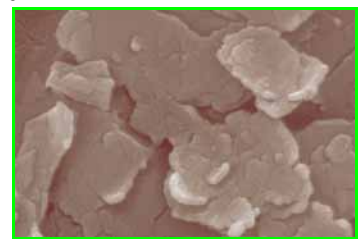
j) Probe 09.W1.B.80



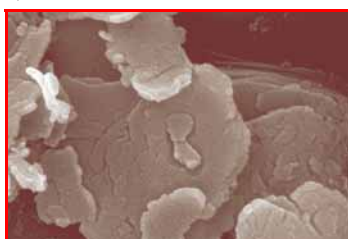
k) Probe 09.W2.N.20



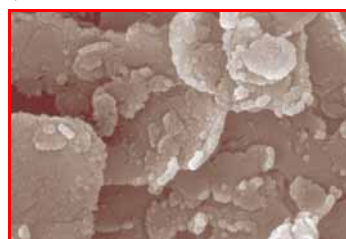
l) Probe 09.W2.N.50



m) Probe 09.W2.N.80



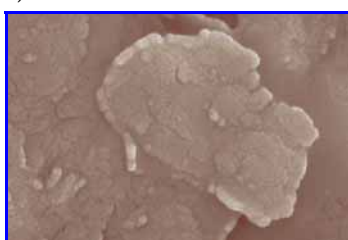
n) Probe 09.W2.S.20



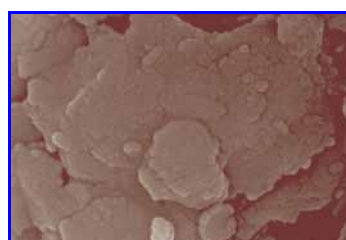
o) Probe 09.W2.S.50



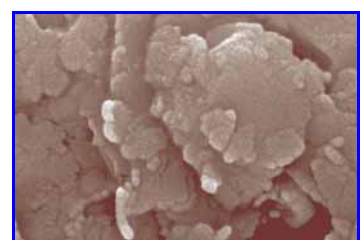
p) Probe 09.W2.S.80



q) Probe 09.W2.B.20



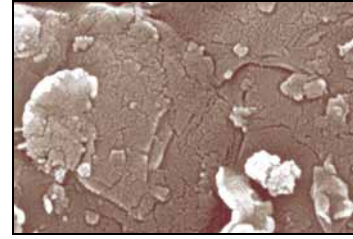
r) Probe 09.W2.B.50



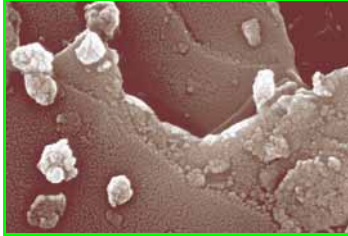
s) Probe 09.W2.B.80

10.4.10 Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL
(Moosburg, Oberbayern)

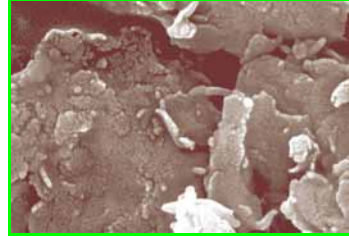
Abb. 10-70: SEM-Aufnahmen der Probenserie [10].
Die Größe der Bildausschnitte der Aufnahmen
a) - s) beträgt jeweils 1500x1000 nm².



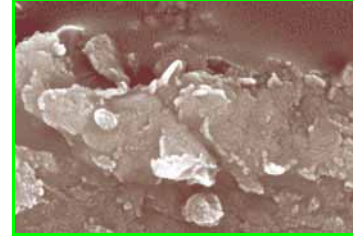
a) Probe 10.--.--



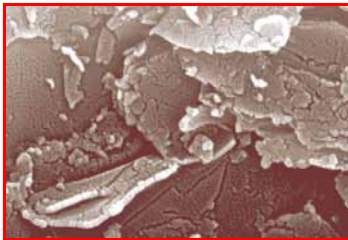
b) Probe 10.W1.N.20



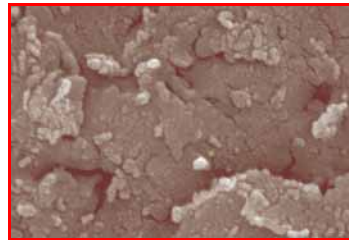
c) Probe 10.W1.N.50



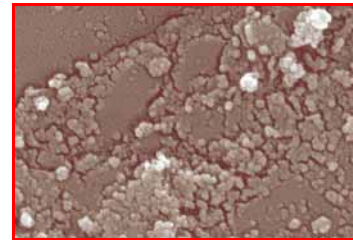
d) Probe 10.W1.N.80



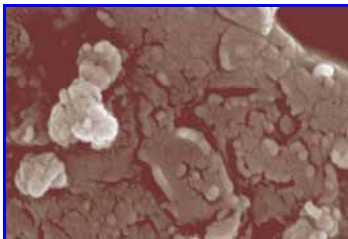
e) Probe 10.W1.S.20



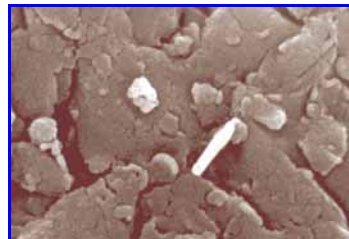
f) Probe 10.W1.S.50



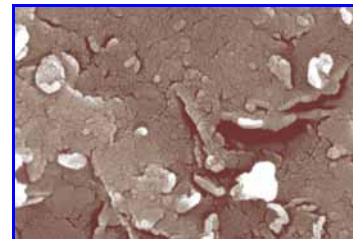
g) Probe 10.W1.S.80



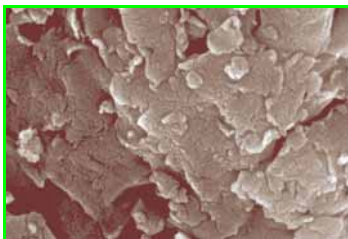
h) Probe 10.W1.B.20



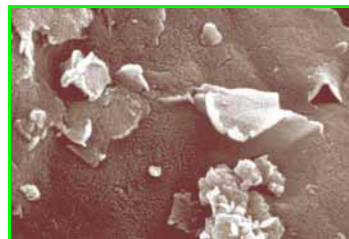
i) Probe 10.W1.B.50



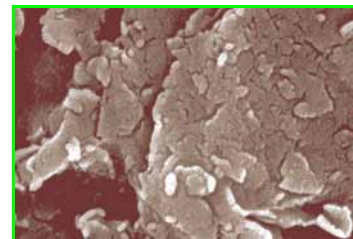
j) Probe 10.W1.B.80



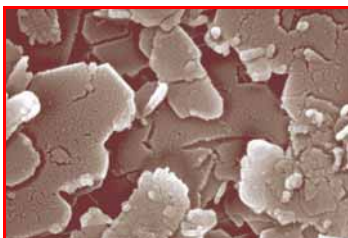
k) Probe 10.W2.N.20



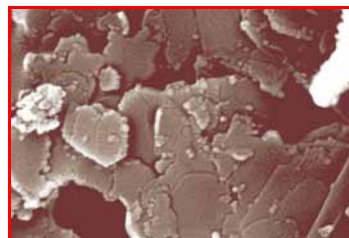
l) Probe 10.W2.N.50



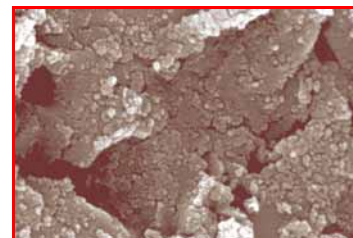
m) Probe 10.W2.N.80



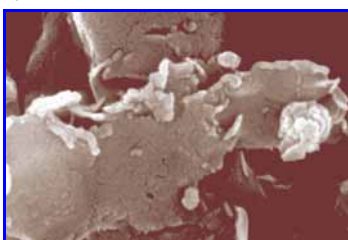
n) Probe 10.W2.S.20



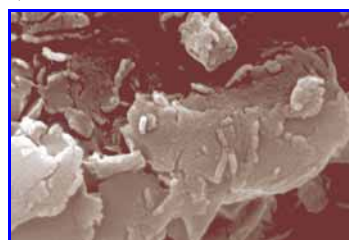
o) Probe 10.W2.S.50



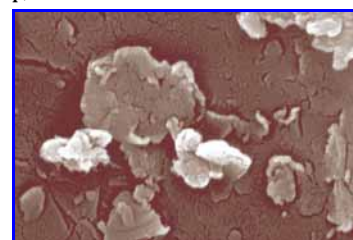
p) Probe 10.W2.S.80



q) Probe 10.W2.B.20



r) Probe 10.W2.B.50



s) Probe 10.W2.B.80

10.5 Mineralogische Zusammensetzung

10.5.01 Probenserie [01] - Kaolin HT (Georgia, USA)

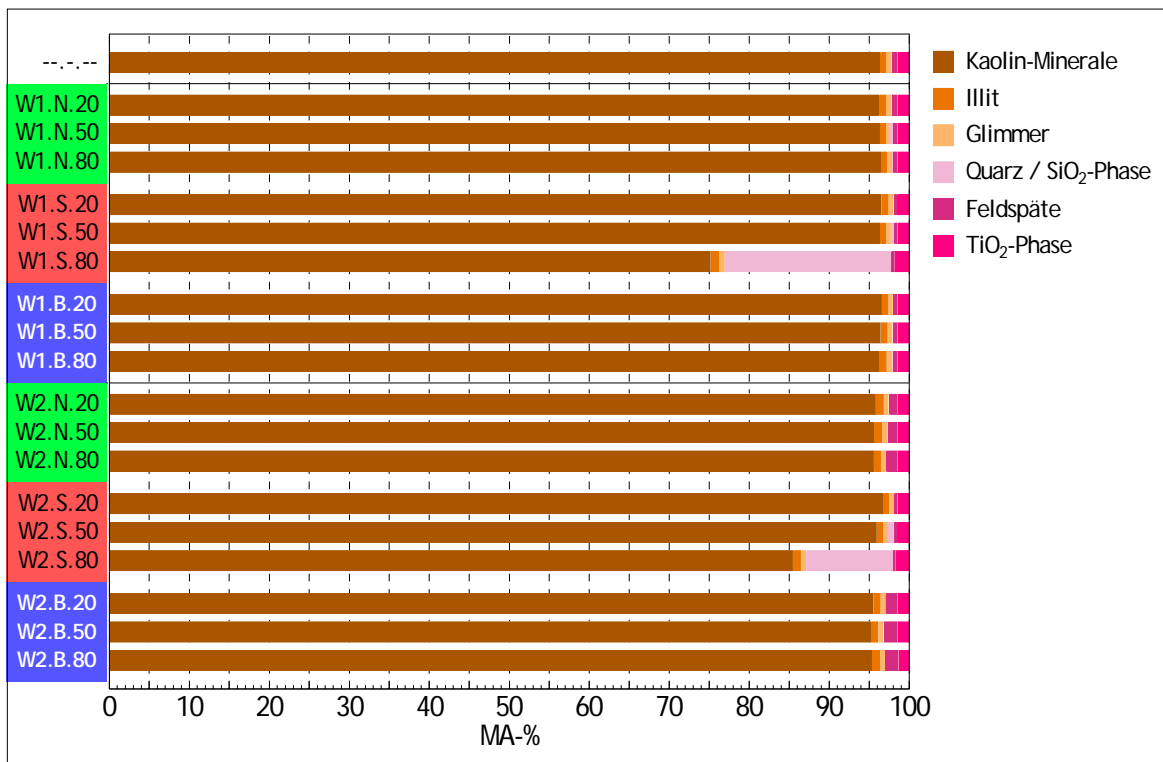


Abb. 10-71: Mineralbestand der Probenserie [01] (in MA-%)

10.5.02 Probenserie [02] - Kaolin AMAZON 88 (Amapá, Brasilien)

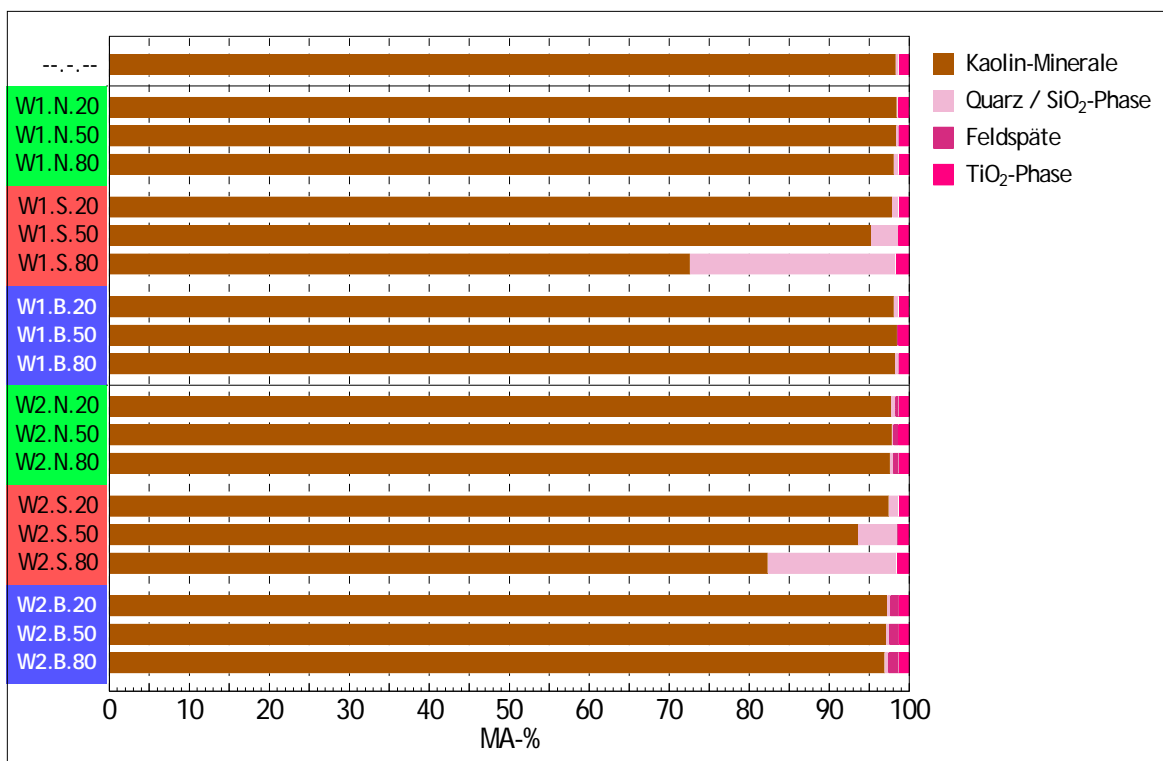


Abb. 10-72: Mineralbestand der Probenserie [02] (in MA-%)

10.5.03 Probenserie [03] - Kaolin H1 (Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz)

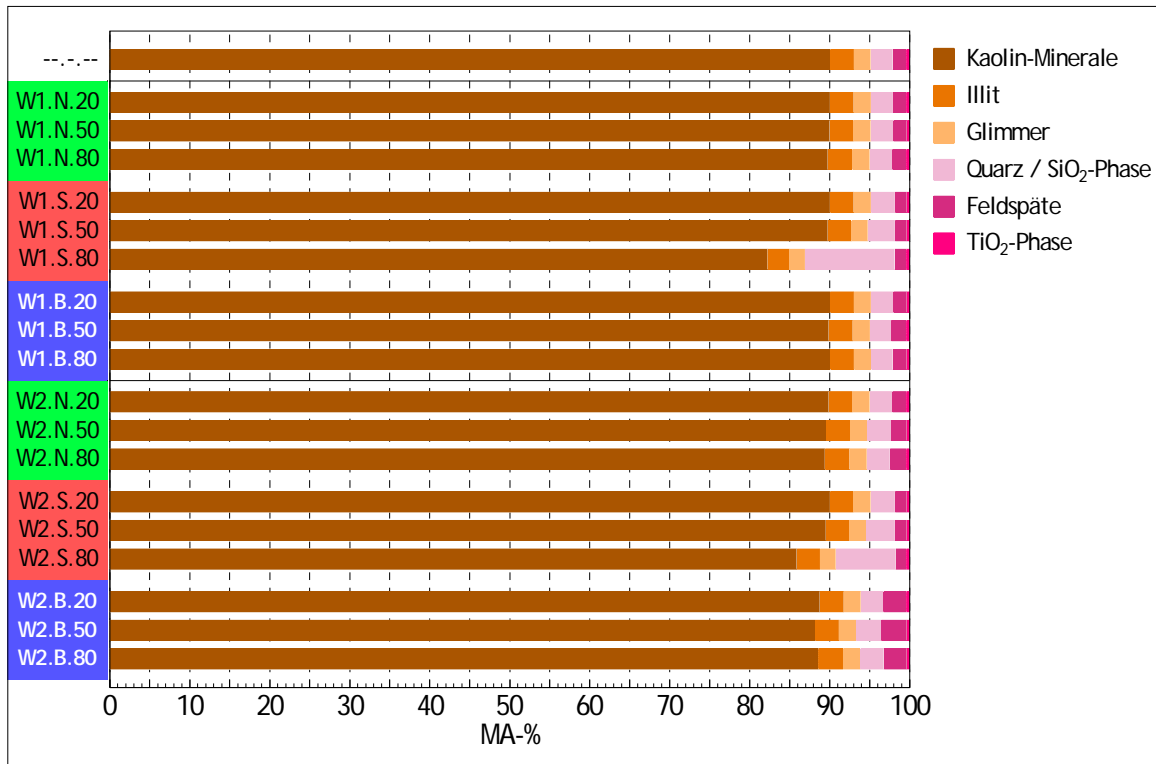


Abb. 10-73: Mineralbestand der Probenserie [03] (in MA-%)

10.5.04 Probenserie [04] - Kaolin C-201 (Galicien, Spanien)

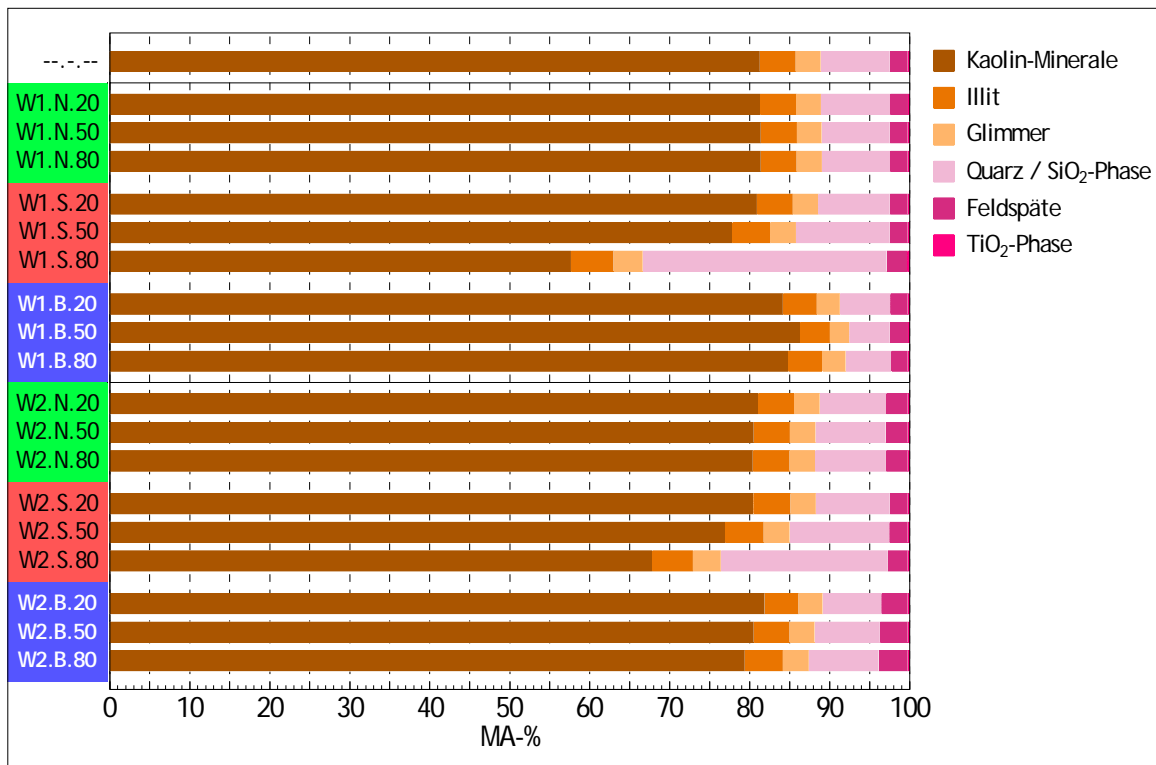


Abb. 10-74: Mineralbestand der Probenserie [04] (in MA-%)

10.5.05 Probenserie [05] - Kaolin C-321 (Galicien, Spanien)

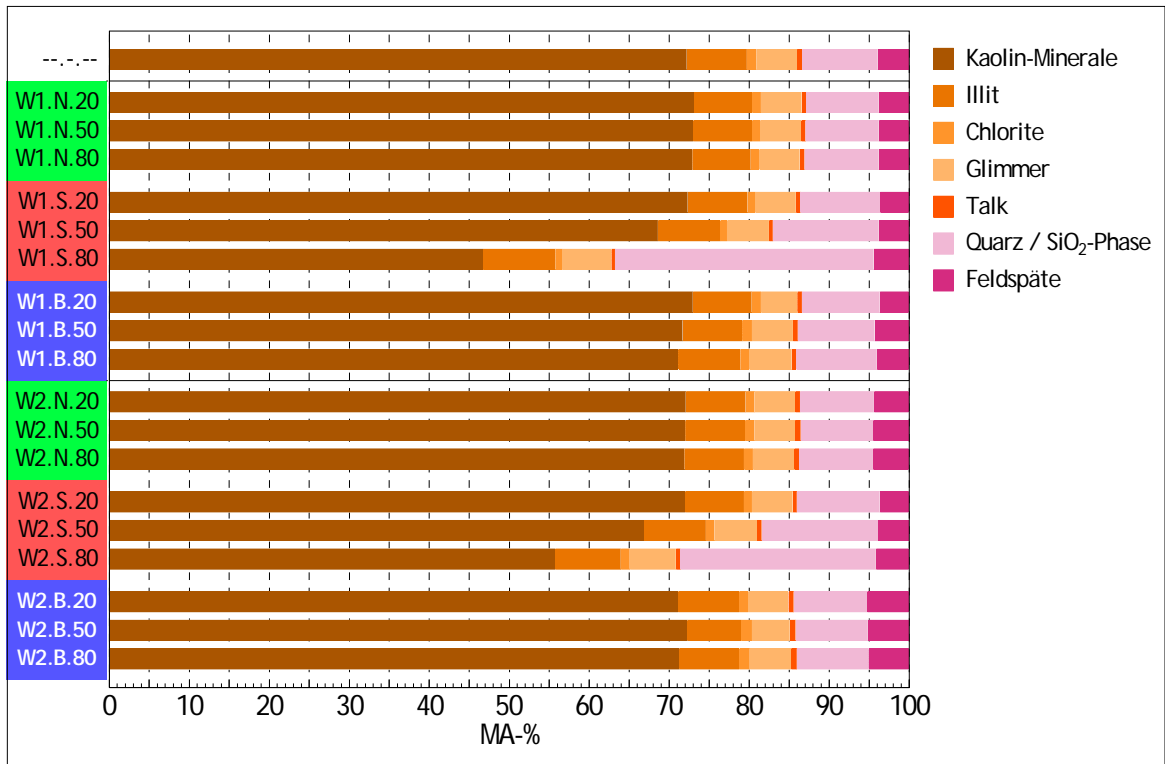


Abb. 10-75: Mineralbestand der Probenserie [05] (in MA-%)

10.5.06 Probenserie [06] - Kaolin Ball-Clay LM (Devon, Groß-Britannien)

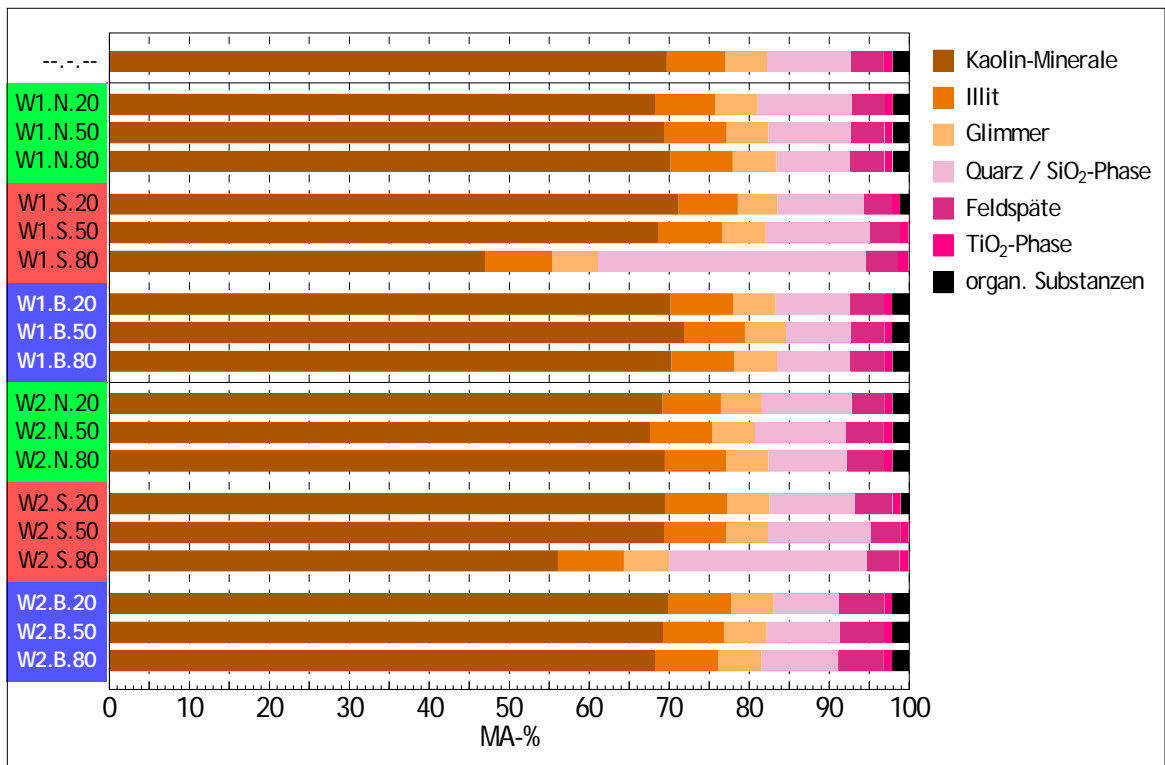


Abb. 10-76: Mineralbestand der Probenserie [06] (in MA-%)

10.5.07 Probenserie [07] - Kaolin Ponholzer Ton (Ponholz, Oberpfalz)

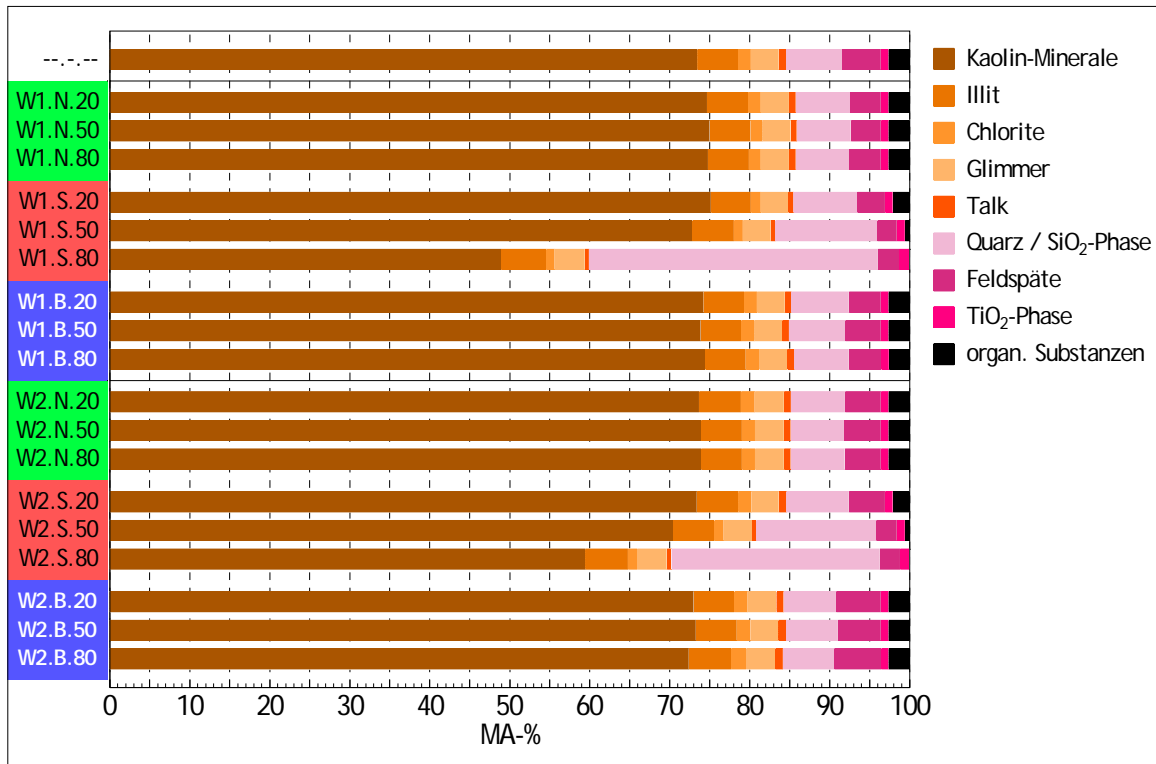


Abb. 10-77: Mineralbestand der Probenserie [07] (in MA-%)

10.5.08 Probenserie [08] - Illit (Borsod-Abaúj-Zemplén, Ungarn)

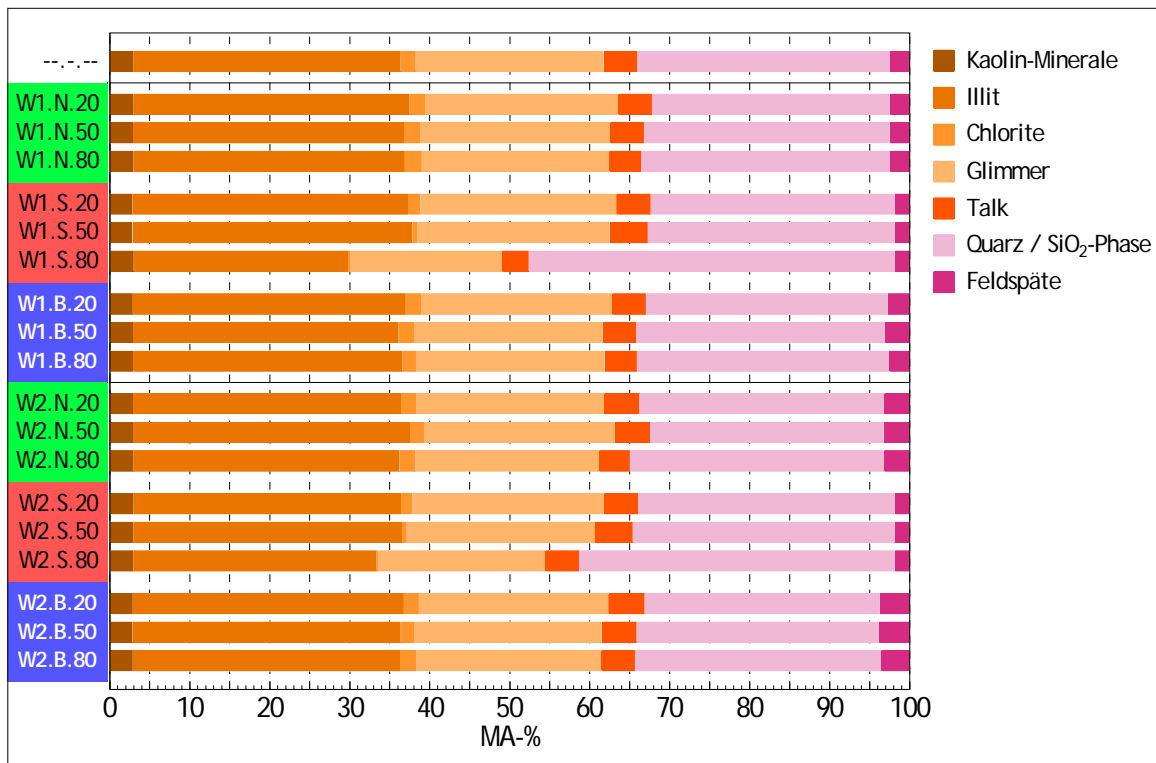


Abb. 10-78: Mineralbestand der Probenserie [08] (in MA-%)

10.5.09 Probenserie [09] - Illit (New York, USA)

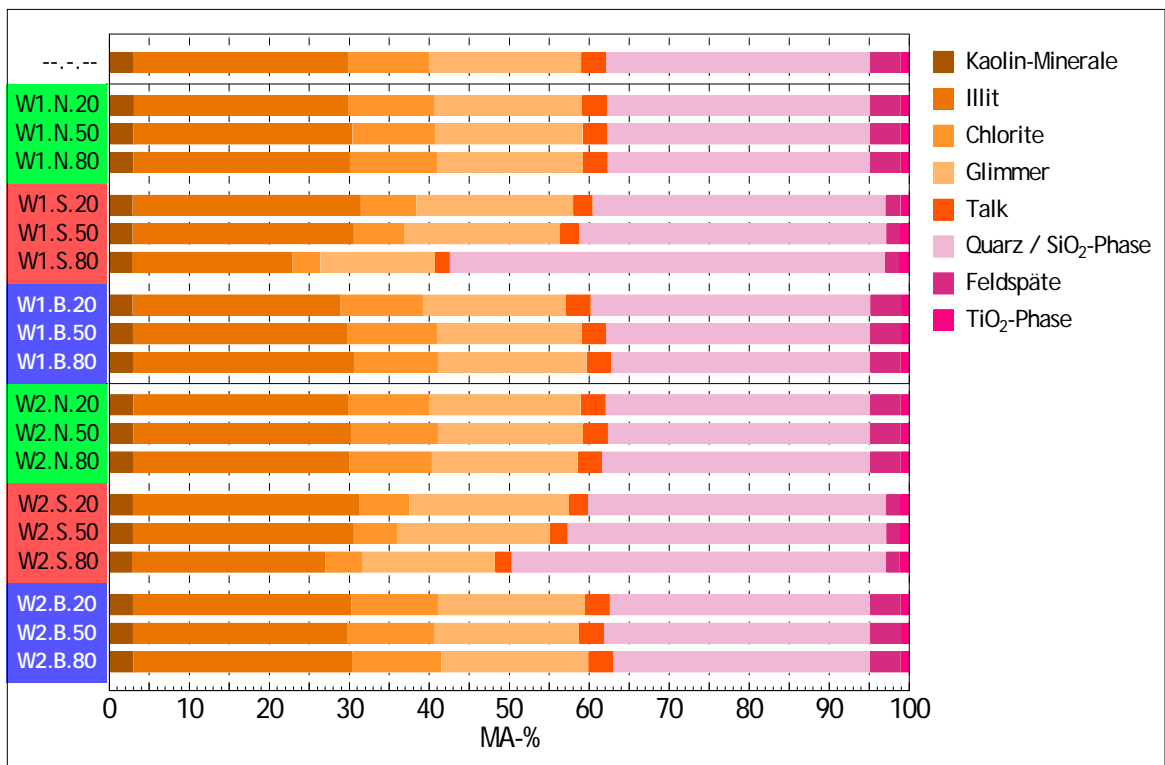


Abb. 10-79: Mineralbestand der Probenserie [09] (in MA-%)

10.5.10 Probenserie [10] - Bentonit CALCIGEL (Moosburg, Oberbayern)

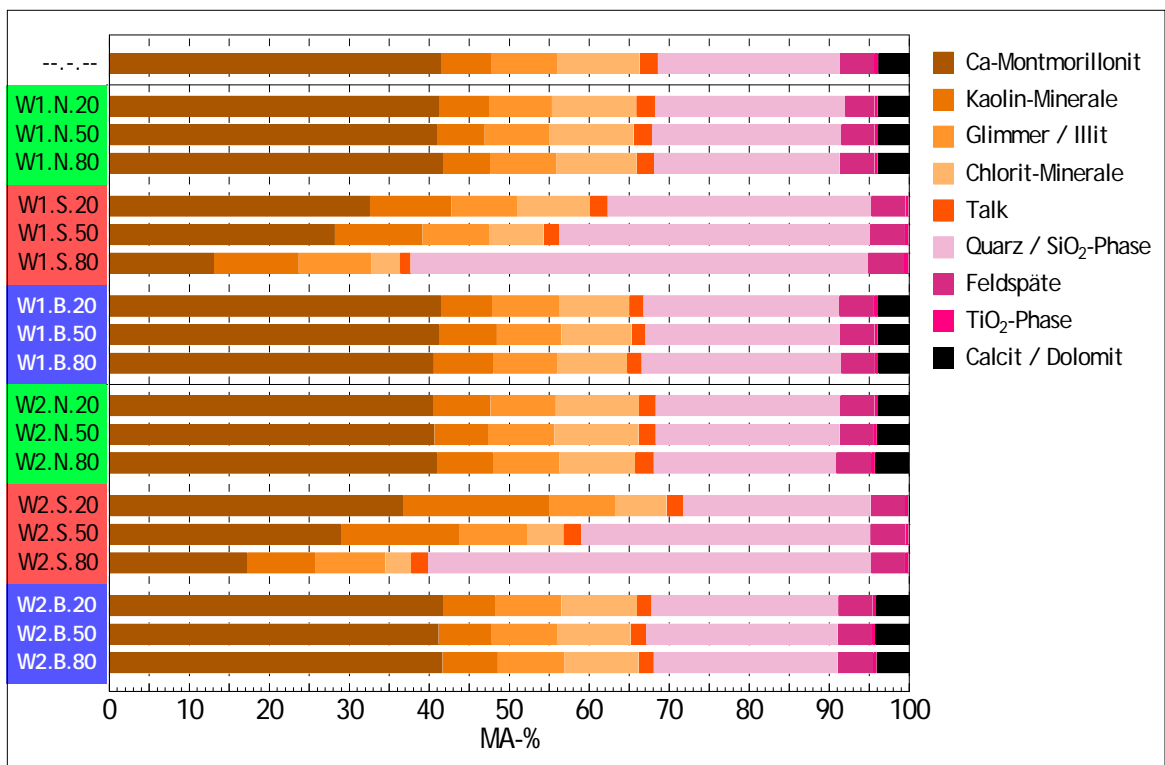


Abb. 10-80: Mineralbestand der Probenserie [10] (in MA-%)

