

Abschnitt 1.3.5

Tonminerale, Ionensorption, Bilder 1.3.5 A bis H

Tonminerale sind außerordentlich interessant. JASMUND et al. (1993) schreiben im Vorwort zu ihrem Buch über Tonminerale: "Die Tonminerale heben sich durch eine Vielfalt von Reaktionen von allen anderen Mineralen und anorganischen Feststoffen ab. Als wichtigste Bestandteile der Tone verleihen sie diesen die besonderen Eigenschaften, die die Menschen in ihren früheren Kulturen als Bau- und Gefäßmaterial auszunutzen wussten. Heute haben die Tonminerale als preiswertes und in großen Mengen zur Verfügung stehendes Rohmaterial für viele industrielle Zweige immer mehr an Bedeutung gewonnen." Insgesamt werden pro Jahr etwa 50 Millionen Tonnen Tone, Bentonite und Kaoline verarbeitet. Haupt-Anwendungen in der Technik: Kaolin: Papierindustrie, keramische Industrie, Bentonite: Gießereiindustrie als Formsandbinder, Zusatz zu Bohrflüssigkeiten, Mittel zur Erzpelletierung. Daneben gibt es noch zahllose Einsatzzwecke mit geringerem Umsatz.

Neben der industriellen Anwendung von Tonmineralen existiert ein zweites wichtiges Gebiet, auf dem Tonminerale eine herausragende Rolle spielen: Landwirtschaft und Bodenkunde. Die Autoren des Lehrbuchs der Bodenkunde (SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL, 1998) setzen an den Anfang des Buches nicht ohne Grund die Tonminerale, ihre Umwandlungsreaktionen und ihre Bedeutung für die Landwirtschaft.

Das dritte Wirkungsspektrum der Tonminerale ist die Wasserchemie. Tonminerale können dramatische Auswirkungen auf die Wasserbeschaffenheit haben, und das über geologische Zeiträume hinweg. Eigenartigerweise kümmert sich der Chemiker lieber um Verschmutzungen im Nanogrammereich als um Stoffumsätze an Tonmineralen im Megatonnenbereich. Im Analysenhang des Buches stammen die Analysen 13 bis 17 von Wässern, die durch Tonminerale beeinflusst sind. Im Folgenden werden Bilder von Bentonit, Kaolin und Glaukonit gezeigt. Die Autoren von SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL geben die nachstehenden Formeln an. Hierbei steht "Montmorillonit" stellvertretend für Bentonit.

Montmorillonit: $(Al_{1,5} Fe^{3+}_{0,12} Fe^{2+}_{0,01} Mg_{0,38}) (Si_{3,95} Al_{0,05}) O_{10}(OH)_2 y H_2O$,

Kaolin: $(Al_{1,91} Fe^{3+}_{0,04} Ti_{0,04}) (Si_{1,95} Al_{0,05}) O_5(OH)_4$

Glaukonit: $(Al_{0,48} Fe^{3+}_{0,96} Fe^{2+}_{0,17} Mg_{0,41}) (Si_{3,74} Al_{0,26}) O_{10}(OH)_2 y H_2O$,

Diese Formeln vermitteln eine Ahnung von der Vielfalt an Stoffumsätzen, die an Tonmineralen möglich sind.

Bentonit und Kaolin

Die folgenden vier Bilder zeigen Bentonit und Kaolin sowie Tagebaue auf der Insel Milos, Griechenland, in denen diese beiden Minerale abgebaut werden.



Bild 1.3.5 A: Bentonit-Tagebau, Insel Milos, Griechenland, 1990



Bild 1.3.5 B: Bentonit (Milos), 73 x 110 mm



Bild 1.3.5 C: Kaolin-Tagebau, Insel Milos, Griechenland, 1990

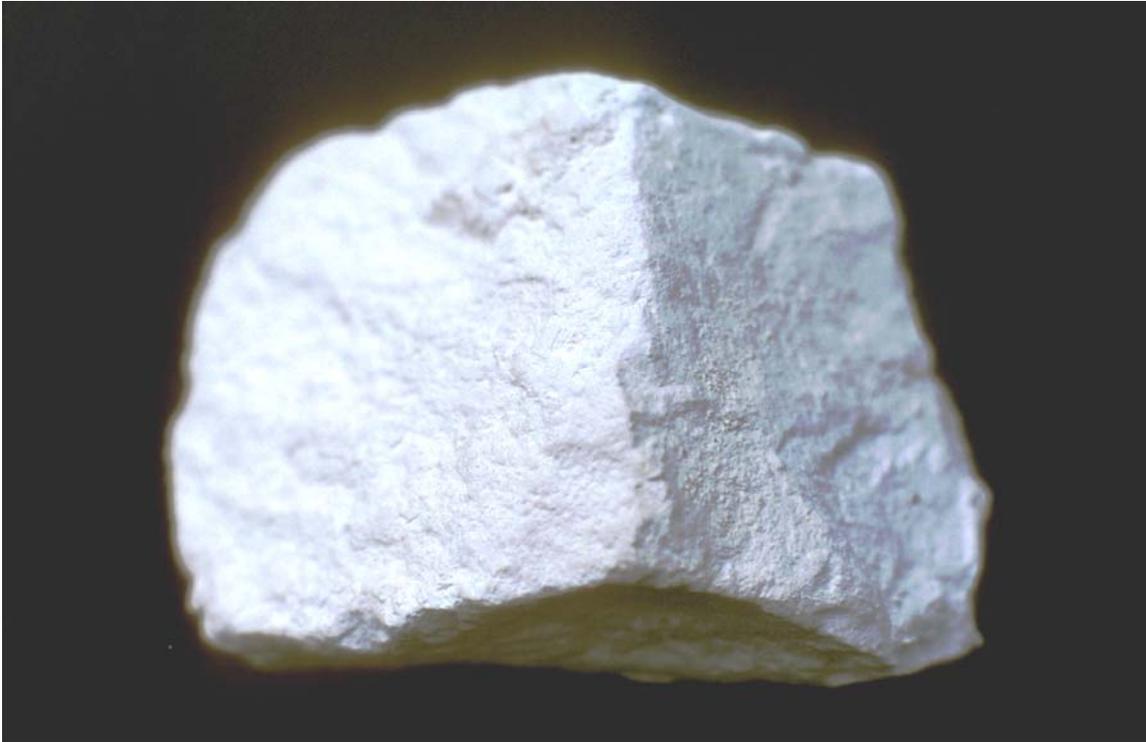
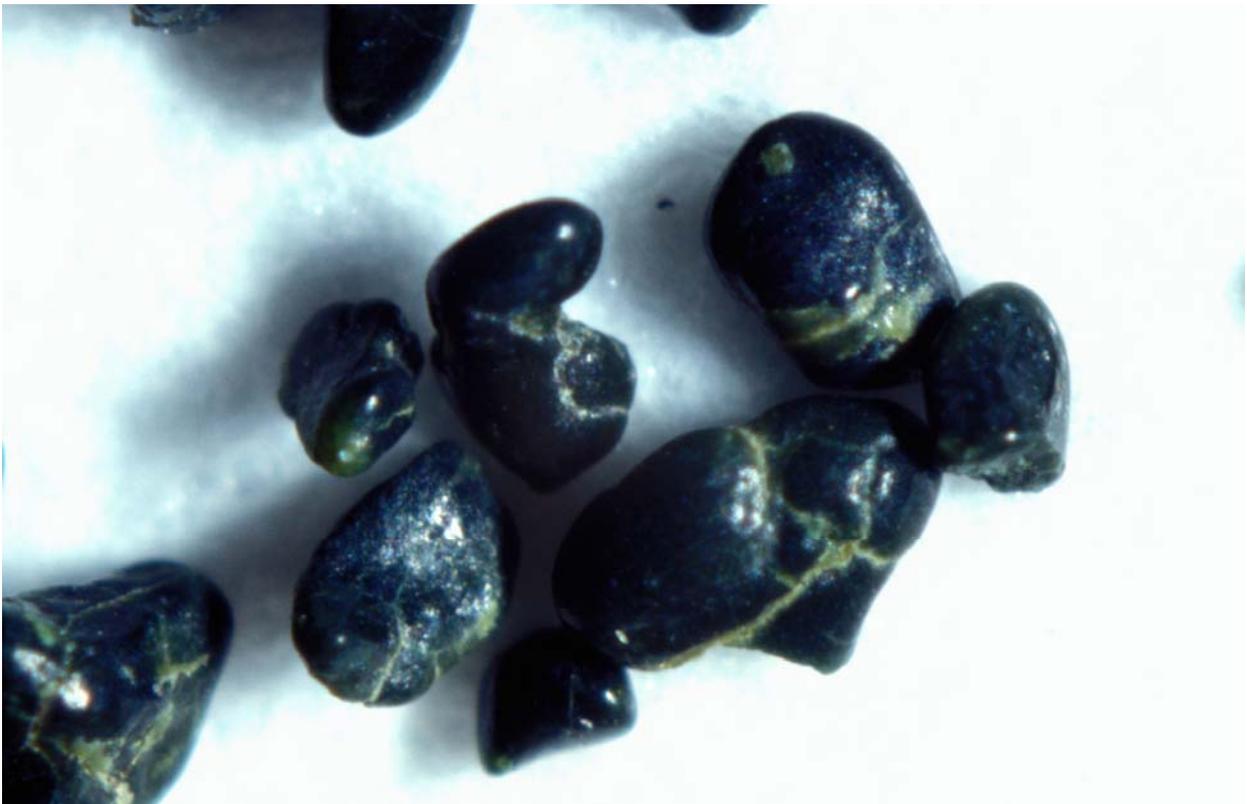


Bild 1.3.5 D: Kaolin (Milos), 106 x 160 mm

Glaukonit

In dem Material von Grundwasserleitern stößt man häufig auf grüne Körner von Glaukonit. Dieses Mineral zählt zu den Tonmineralen. Es enthält zwei- und dreiwertiges Eisen und besitzt außerdem Ionenaustauscher-Eigenschaften. Glaukonit bildet sich in marinen Sedimenten.

Glaukonit wurde aus dem Aquifer-Material eines Brunnens ausgelesen, der im Folgenden als "Tiefbrunnen" bezeichnet wird. Die Wandlungsfähigkeit des Glaukonits hat sich während eines sieben Monate währenden Standversuchs erwiesen, während dessen er einer Lösung von 386 mg/l Natriumchlorid in destilliertem Wasser ausgesetzt war. Während dieser Zeit sind die Mineralkörner vollständig zerfallen und haben ein weißes, schuppiges Produkt gebildet. Diese Beobachtung verdeutlicht den Begriff "Tonmineral-Umwandlung".



Bilder 1.3.5 E und F: Glaukonit aus Tiefbrunnen, 70 m Tiefe, 1988, 1,7 x 2,5 mm.



Bild 1.3.5 G: wie E, nach 7 Monaten in einer Natriumchloridlösung (386 mg/l).

Abgabe von Natrium, Calcium, Chlorid und Sulfat aus Tonstein an Regenwasser

Im Jahre 1988 wurde die Tonkuhle Engelbostel bei Hannover näher untersucht. Insbesondere interessierten der Tonstein und seine Wechselwirkungen mit Regenwasser. Zur Probenahme wurde das Wasser aus Pfützen geschöpft.

Wie die auf Seite 7 wiedergegebenen Analysenergebnisse zeigen, gibt der Tonstein Natrium und Chlorid sowie Calcium und Sulfat an das Wasser ab, was auf eine Bildung unter marinen Bedingungen hinweist. Dies wird auch durch das Vorkommen von versteinerten Ammoniten bestätigt, die im Meer gelebt haben. Bild H zeigt ein Bruchstück des Tonsteins mit Teilen eines versteinerten Ammoniten.

Tabelle 1: Regenwasser im Kontakt mit Tonstein, 03.05.1988,

Parameter		Probe 1, "oben"	Probe 2, "Mitte"
Leitfähigkeit, (20 °C), $\mu\text{S}/\text{cm}$		3.121	4.345
pH-Wert		8,09	8,22
SK4,3	mmol/l	1,22	3,35
Calcium,	mg/l	397,8	59,3
Magnesium,	mg/l	71,2	45,8
Natrium ¹⁾ ,	mg/l	545	990
Eisen, ges.,	mg/l	0,07	0,04
Ammonium,	mg/l	0,05	0,10
Nitrat,	mg/l	0,4	12
Chlorid,	mg/l	127	819
Sulfat,	mg/l	1.870	1.120

¹⁾ aus dem Ionenbilanzdefizit geschätzt



Bild 1.3.5 H: Tonstein, Tongrube Engelbostel bei Hannover, 1988, längster Durchmesser: 215 mm

Natrium- und Chloridgehalt eines Grundwasserleiters

Wenn Ton Kochsalz enthalten kann und Grundwasserleiter Ton enthalten können, muss in Grundwasserleitern grundsätzlich auch Kochsalz vorkommen können – als Natrium- und Chloridionen, die in den Zwischenschichten des Tons gespeichert sind. Der Autor ist auf Kochsalz gestoßen, als er Aquifer-Material aus dem Bereich des erwähnten Tiefbrunnens mit Methanol extrahierte (Methanol ist ein hervorragendes Lösungsmittel für Natriumchlorid). Die zwei höchsten Konzentrationen lagen bei 84 mg/kg in 21 m Tiefe und 71 mg/kg in 32,5 m Tiefe (berechnet als Kochsalz und bezogen auf das lufttrockene Aquifer-Material). In den anderen untersuchten Tiefenbereichen lag der Kochsalzgehalt bei 10 mg/kg und darunter (KÖLLE, 1988).

Ionensorptionsvermögen von Grundwasserleitern

Zur Untersuchung des Ionensorptionsvermögens eignen sich Grundwassermessstellen mit einem Durchmesser DN = 50 mm und einer Filterstrecke von 1 m. Bei den bisherigen Versuchen wurde wie folgt vorgegangen: Es wurde eine Grundwassermessstelle ausgesucht, aus der bei vorangegangenen Untersuchungen Proben entnommen und analytisch untersucht wurden und die sich dabei als besonders mineralstoffarm erwiesen haben. Vor Versuchsbeginn wurde eine aktuelle Probenahme durchgeführt. Anschließend wurden 200 l einer Natriumnitratlösung mit einem Nitratgehalt von 200 mg/l in die Grundwassermessstelle infiltriert. Mit einer Tauchpumpe, die 4 l/min fördert, wurden nach einer Standzeit von 1 Stunde ca. 40 l Wasser abgepumpt und danach die Probe für die Laboruntersuchungen entnommen. Dabei wurden die elektrometrisch messbaren Parameter Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert laufend gemessen und protokolliert. Darauf wurde die Standzeit auf 19 bis 24 Stunden verlängert. Nach Ablauf dieser Zeit wurde ebenso wie nach der Standzeit von 1 Stunde verfahren.

Zum Ansetzen der Natriumnitratlösung wurde Trinkwasser verwendet. Bei der Auswertung der Versuche war festzustellen, dass sich Chlorid wie ein "interner Standard" verhielt. Es nahm weder an den Sorptionsprozessen teil, noch wurde es unter den gewählten Versuchsbedingungen in nennenswertem Maße durch das ursprüngliche Grundwasser verdünnt. Es ist darauf zu achten, dass das Chlorid nur dann als interner Standard verwendet werden kann, wenn die Chloridkonzentration in der Natriumnitratlösung deutlich über der Chloridkonzentration des unbeeinflussten Grundwassers liegt.

Nachfolgend werden die Analyseergebnisse von Versickerungsversuchen im Wassergewinnungsgebiet von zwei Wasserwerken wiedergegeben. Der eine Grundwasserleiter wird u. a. durch den erwähnten Tiefbrunnen erschlossen und ist durch Denitrifikation und (in tieferen Schichten) Desulfurifikation geprägt, der andere führt ein sauerstoffhaltiges Wasser. In beiden Grundwasserleitern laufen Ionensorptionsprozesse ab, die sich u. a. in den niedrigen Werten der Leitfähigkeit des Grundwassers ausdrücken.

Tabelle 2: Versickerungsversuch zur Ionensorption im August 1987: Grundwasserleiter reduzierend, Tiefe: 14,2 m u. G.

	Grundwasser	Infiltr.-Lösung	GW nach 1 Std.	GW nach 19 Std.	GW nach 1 Std., %	GW nach 19 Std., %
Temperatur, °C	9,5	15,5	14,2	10,2	-	-
Leitf., 25 °C, µS/cm	166	739	674	490	91,2	66,3
pH-Wert	4,09	7,61	6,33	6,10	-	-
KS 4,3, mmol/l	0	1,82	0,78	0,36	42,9	19,8
Calcium, mg/l	7	50	34	23	68	46
Magnesium, mg/l	3,1	6,7	5,2	2,5	77,6	37,3
Natrium, mg/l	7,2	91,8	87,6	65,4	95,4	71,2
Kalium, mg/l	1,15	2,0	2,4	2,1	120	105
Eisen(II), mg/l	8,86	0,04	0,46	0,22	5,2 ¹⁾	2,5 ¹⁾
Mangan, mg/l	0,12	<0,02	<0,02	<0,02	-	-
Ammonium, mg/l	0,84	<0,05	0,22	0,50	26,2 ¹⁾	59,5 ¹⁾
Nitrit, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	0,02	-	-
Nitrat, mg/l	0,1	226	225	128	99,6	56,6
Chlorid, mg/l	17,7	49,6	47,9	47,9	96,6	96,6
Sulfat, mg/l	42	34	36	36	105,9	105,9
Phosphat, mg/l	0,06	1,65	0,23	0,15	13,9	9,1
Kieselsäure, mg/l	14,7	18,5	14,1	14,6	-	-
DOC, mg/l	5,8	5,7	6,1	4,5	-	-
Oxidierb., O ₂ , mg/l	3,24	3,92	3,39	3,21	-	-
Sauerstoff, mg/l	<0,1	9,4	4,2	-	-	-
Freies CO ₂ , mg/l ²⁾	-	4,6	40	34	-	-

¹⁾ Die so gekennzeichneten Angaben beziehen sich nicht auf die Konzentrationen in der infiltrierten Lösung, sondern auf die im Grundwasser.

²⁾ berechnet

Anhand der Chloridkonzentrationen kann festgestellt werden, dass das nach der Infiltration wiedergewonnene Wasser nicht nennenswert durch Grundwasser verdünnt worden sein kann. Sehr stark erniedrigt wurden die Konzentrationen von Calcium, Magnesium, Natrium, Nitrat und Phosphat. Mit umgekehrtem Vorzeichen reagierten Eisen(II) und Ammonium. Im Übrigen wirkt der Grundwasserleiter als Säure und führt eine "m-Wert-Titration" durch, die bei einer Säurekapazität bis pH 4,3 von 0,36 mmol/l abbricht. Dem steht eine Zunahme der CO₂-Konzentration gegenüber.

Tabelle 3: Versickerungsversuch zur Ionensorption im April 1988: Grundwasserleiter oxidierend, Tiefe: 17,2 m u. G. Herrn Dr. Bernd Schneider sei für die Durchführung dieses Versuchs ausdrücklich gedankt.

	Grund- wasser	Infiltr.- Lösung	GW nach 1 Std.	GW nach 24 Std.	GW nach 1 Std., %	GW nach 24 Std., %
Temperatur, °C	8,7	9,0	8,7	8,7	-	-
Leitf., 25 °C $\mu\text{S/cm}$	103	600	561	511	93,5	85,2
pH-Wert	5,51	6,99	6,60	6,30	-	-
KS 4,3, mmol/l	0,14	1,49	1,16	0,76	77,8	51,0
Calcium, mg/l	6,0	40,0	35,2	28,6	88,0	71,5
Magnesium, mg/l	1,6	4,8	4,2	4,1	88,7	86,1
Natrium, mg/l	9,4	82,3	78,4	70,5	95,3	85,7
Kalium, mg/l	1,6	1,9	1,8	1,9	95	100
Eisen(II), mg/l	0,02	0,02	0,03	0,02	-	-
Mangan, mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-
Ammonium, mg/l	<0,05	0,09	0,07	0,05	-	-
Nitrit, mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	0,01	-	-
Nitrat, mg/l	0,7	201,4	200,6	181,7	99,6	90,2
Chlorid, mg/l	23,4	36,9	36,9	36,2	100,0	98,1
Sulfat, mg/l	14,6	23,3	22,1	21,8	94,8	93,6
Phosphat, mg/l	<0,05	6,49	2,82	1,12	43,4	17,3
Kieselsäure, mg/l	20,1	19,7	14,4	14,6	-	-
DOC, mg/l	1,5	4,8	4,2	3,3	-	-
Oxidierb., O ₂ , mg/l	2,45	8,20	7,87	6,12	-	-
Sauerstoff, mg/l	7,7	~ 10	-	-	-	-
Freies CO ₂ , mg/l ¹⁾	57,1	18,5	35,8	47,3	-	-

¹⁾ berechnet.

Auch in diesem Grundwasserleiter zeigen die Chloridgehalte, dass das wiedergewonnene Wasser nicht nennenswert durch Grundwasser verdünnt wurde. Auch hier wurden die Konzentrationen von Calcium, Magnesium, Natrium, Nitrat und Phosphat erniedrigt, jedoch nicht so stark wie bei dem mit Tabelle 2 geschilderten Versuch. Der Grundwasserleiter wirkt auch hier als Säure. Die "m-Wert-Titration" endet bei einer Säurekapazität bis pH 4,3 von 0,76 mmol/l. Der Erniedrigung der Säurekapazität um 0,73 mmol/l steht eine Zunahme der CO₂-Konzentration um 0,65 mmol/l gegenüber.