

**Sorptionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  an Bentoniten unter  
Berücksichtigung von Nebengemengteilen sowie  
Strukturänderungen nach moderater Wärmebehandlung**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor - Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der  
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von  
Torsten Seiffarth  
aus Leinefelde

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps  
Prof. Dr. Reinhard Gaupp  
Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann

Tag der Disputation: 19.06.2013



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	IX
Abkürzungsverzeichnis .....	XI
Vorwort.....	XIII
1 Einleitung und Zielstellung.....	1
2 Bentonit und quellfähige Tonminerale .....	5
2.1 Was ist Bentonit?.....	5
2.2 Struktur und Zusammensetzung von Montmorillonit .....	6
2.3 Vorkommen und Eigenschaften von Kupfer und Ammonium in Tonen und Böden .....	10
3 Chemisch-Mineralogische Vorbetrachtungen.....	15
3.1 Kupfer-Einbindung in Bentonite.....	15
3.1.1 Sorptionsmechanismen im Überblick .....	15
3.1.2 Kationenaustauschvermögen von Bentoniten .....	18
3.1.3 Spezifische Adsorption .....	20
3.1.4 Thermisches Verhalten von Bentoniten / Hofmann-Klemen-Effekt.....	22
3.2 Modifizierung von Bentoniten durch saure Aktivierung.....	24
3.2.1 Behandlung mit Säuren und Harzaustauschern .....	24
3.2.2 Hydrolyse und Wasserdampf.....	25
3.2.3 Thermische Umwandlung ammonium-belegter Bentonite .....	26
4 Material und Methoden.....	31
4.1 Probenauswahl und Aufbereitung.....	31
4.1.1 Bentonite und Montmorillonite .....	31
4.1.2 Vorbehandlung und Gewinnung der < 2 µm-Fraktion der Bentonite .....	31
4.2 Aktivierung und Durchführung der Sorptionsversuche .....	35
4.2.1 Belegung mit Kupfer- und Ammoniumionen .....	35
4.2.2 Thermische Behandlung.....	37
4.2.3 Elutionsversuche zur Kupfer-Einbindung.....	37
4.3 Analytische Methoden .....	39
4.3.1 Chemische Analyse .....	40

4.3.2	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) .....	40
4.3.3	Kationenaustauschkapazität (KAK) .....	41
4.3.4	pH-Wert Messungen .....	42
4.3.5	Thermische Analyse, Gasanalyse .....	42
4.3.6	Infrarotspektroskopie .....	43
4.3.7	Röntgendiffraktometrie .....	45
4.3.8	Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	46
4.3.9	Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) .....	47
4.3.10	Bestimmung des Quellvolumens .....	48
4.4	Fehlerbetrachtung .....	48
5	Charakterisierung der Bentonite und aufbereiteten Proben .....	51
5.1	Chemische Zusammensetzung .....	51
5.2	Kationenaustauschkapazität und physikalische Parameter .....	51
5.3	Schichtladung und Schichtladungsverteilung .....	53
5.4	Mineralogische Zusammensetzung .....	54
6	Ergebnisse und Auswertung .....	59
6.1	Thermisches Verhalten der Bentonite – Untersuchungen mittels simultaner Thermoanalyse und Gasanalyse .....	59
6.1.1	Thermisches Verhalten der technischen und entcarbonatisierten Bentonite ..	59
6.1.2	Thermisches Verhalten der $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite .....	62
6.2	Zum Sorptionsverhalten von Kupfer in den untersuchten Bentoniten .....	73
6.2.1	Kupfer-Eintrag in die Bentonite bei Raumtemperatur .....	73
6.2.2	Kupfer-Einbindung bei der thermischen Behandlung ammonium-freier Bentonite .....	79
6.2.3	Einfluss der Ammonium-Präsenz auf die Kupfer-Einbindung .....	83
6.2.4	Quellverhalten der technischen Bentonite sowie nach Belegung mit Kupfer- und Ammoniumionen .....	90
6.3	Zum Mechanismus der Kupfer-Einbindung anhand thermoanalytischer, infrarotspektroskopischer und röntgendiffraktometrischer Untersuchungen .....	93
6.3.1	DSC .....	93
6.3.2	XRD .....	96
6.3.3	FTIR-Spektroskopie .....	100

6.4	Ergänzende Untersuchungen mittels magnetischer Resonanzspektroskopie.....	105
6.4.1	NMR-Spektroskopie.....	105
6.4.2	ESR-Spektroskopie .....	109
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	113
8	Literatur .....	119



## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1</b> Struktur der Schichtsilicate mit 2:1-Schichtpaketen, <b>T</b> = Tetraederschicht, <b>O</b> = Oktaederschicht, $d_L$ = Schichtabstand (Lagaly & Köster, 1993).....	8
<b>Abbildung 2.2</b> Schematische Darstellung der Struktur von Pyrophyllit mit Angabe der Ladungsverteilung (Grim, 1953, Petzold, 1991).....	8
<b>Abbildung 2.3</b> Schematische Darstellung von trans- und cis-vakanten.....	9
<b>Abbildung 3.1</b> Übersicht zu Sorptionsmechanismen in Bentoniten.....	15
<b>Abbildung 3.2</b> Sorption von Ionen an einem Mineral (nach Kretzschmar, 2010, S. 134, leicht verändert).....	17
<b>Abbildung 3.3</b> Austauschbare Kationen in einem Smectit.....	19
<b>Abbildung 3.4</b> pH-abhängige Ladungen und austauschbare Kationen ( $M^+$ , $C^+$ ) und Anionen ( $A^-$ , $X^-$ ) an der äußeren Oberfläche von Tonmineralen (Lagaly, 1993a, S. 90). ....	21
<b>Abbildung 3.5</b> Draufsicht auf Tetraeder- und Oktaederschicht (Bouchet et al., 2000). ....	23
<b>Abbildung 3.6</b> Übersicht zu den Ionenradien einiger nicht hydratisierter und hydratisierter Kationen. Zusammengestellt aus Daten von Conway (1981), Holleman (1995, S. 233), Nightingale (1959), Roobottom et al. (1999), Shannon (1976). ....	23
<b>Abbildung 3.7</b> Fixierung von Kupfer bei der sauren Aktivierung durch thermische Umwandlung von partiell mit $NH_4^+$ belegten Bentoniten. ....	28
<b>Abbildung 4.1</b> Belegung der Bentonite mit Kupfer- und Ammoniumionen. ....	36
<b>Abbildung 4.2</b> Fraktionierung von Schwermetallen – Einordnung unterschiedlicher Elutionsmittel (nach Fränze, 1995).....	38
<b>Abbildung 4.3</b> Einordnung der Untersuchungsmethoden nach dem Frequenzbereich (nach Skoog & Leary, 1996).....	40
<b>Abbildung 5.1</b> Röntgenpulverdiffraktogramme der Bentonite (oben: Calcigel (roh), unten Calcigel, ( $< 2 \mu m$ )); bezeichnet sind jeweils die 001-Reflexe bzw. Hauptreflexe der identifizierten Mineralspezies. ....	54
<b>Abbildung 5.2</b> FTIR-ATR-Spektren der Bentonite Calcigel (roh) und Calcigel ( $< 2 \mu m$ ).....	55
<b>Abbildung 5.3</b> Röntgenpulverdiffraktogramme der Bentonite (oben: Volclay (roh), unten: Volclay ( $< 2 \mu m$ )); bezeichnet sind jeweils die 001-Reflexe bzw. Hauptreflexe der identifizierten Mineralspezies. ....	56
<b>Abbildung 5.4</b> FTIR-ATR-Spektren der Bentonite Volclay (roh) und Volclay ( $< 2 \mu m$ ).....	57
<b>Abbildung 6.1</b> Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Calcigel (soda-aktiviert) und Calcigel (entcarb.), 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel.....	60
<b>Abbildung 6.2</b> Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Calcigel (entcarb.), Na-Form und $NH_4$ -Form, 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel.....	63
<b>Abbildung 6.3</b> Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Volclay (roh), Na-Form und $NH_4$ -Form, 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel. ...	65
<b>Abbildung 6.4</b> Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Calcigel (entcarb.), Na-Form und $NH_4$ -Form, 10 K/min, 1000°C, Argon, $Al_2O_3$ -Tiegel.....	67

---

<b>Abbildung 6.5</b> Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Volclay (roh), Na-Form und NH <sub>4</sub> -Form, 10 K/min, 1000°C, Argon, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel.....	68
<b>Abbildung 6.6</b> FTIR-ATR-Spektren (1550 – 1300 cm <sup>-1</sup> ) der NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -belegten Bentonite Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh) bei 60°C getrocknet sowie nach thermischer Behandlung bei 300 – 550°C, Luft, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel, 200 K/h, bis zur Endtemperatur ohne Haltezeit). .....	70
<b>Abbildung 6.7</b> Relativer NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Abbau ermittelt anhand der Intensitätsänderung der NH-Bande bei 1440 cm <sup>-1</sup> in den FTIR-ATR-Spektren der NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -belegten Bentonite Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh) nach thermischer Behandlung bei 300 – 550°C (Luft, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel, 200 K/h, bis zur Endtemperatur ohne Haltezeit).....	71
<b>Abbildung 6.8</b> Relativer NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Abbau verschiedener NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -belegter Montmorillonite nach thermischer Behandlung. ....	71
<b>Abbildung 6.9</b> Cu <sup>2+</sup> -Eintrag in die Bentonite Calcigel und Volclay bei einstufiger Behandlung mit unterschiedlich konzentrierten Cu <sup>2+</sup> -Lösungen. ....	74
<b>Abbildung 6.10</b> Cu <sup>2+</sup> -Eintrag in die Bentonite Calcigel und Volclay bezogen auf deren Kationenaustauschkapazität bei einstufiger Behandlung mit unterschiedlich konzentrierten Cu <sup>2+</sup> -Lösungen. ....	74
<b>Abbildung 6.11</b> Cu <sup>2+</sup> -Eintrag und pH-Wert-Einstellung in der Gleichgewichtslösung in Abhängigkeit vom Carbonatphasengehalt der Ausgangsfeststoffe bei einstufiger Behandlung mit 0,02 M Cu <sup>2+</sup> -Lösung (pH 4,2). ....	75
<b>Abbildung 6.12</b> Entwicklung des Cu <sup>2+</sup> -Gehaltes in den Bentoniten Calcigel und Volclay (roh und < 2 µm) und im Calcit bei mehrstufiger Behandlung mit 0,02 M Cu <sup>2+</sup> -Lösungen. ....	77
<b>Abbildung 6.13</b> Röntgenpulverdiffraktogramme von Bentonit (Calcigel, roh) vor und nach der mehrstufigen Behandlung mit CuSO <sub>4</sub> -Lösung.....	78
<b>Abbildung 6.14</b> Schichtenbildung nach dem Zentrifugieren der Suspensionen mit CuSO <sub>4</sub> -Lösung, Sm = Feinkornfraktion (Tonminerale, Smectit), Kpf = zusätzliche Cu(II)-Phasen (Malachit, Posnjakit), Qu = Grobkornfraktion (Quarz). ....	78
<b>Abbildung 6.15</b> Cu <sup>2+</sup> -Fixierung in den Bentoniten Calcigel (roh) und Calcigel (< 2 µm) mit verschiedenen Cu <sup>2+</sup> -Totalgehalten nach dreimaliger Elution mit 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> -Lösung und nach thermischer Behandlung der Feststoffe bei Temperaturen bis 450°C.....	80
<b>Abbildung 6.16</b> Cu <sup>2+</sup> -Fixierung in den Bentoniten Calcigel (roh) soda-aktiviert und Volclay (roh) mit verschiedenen Cu <sup>2+</sup> -Totalgehalten nach dreimaliger Elution mit 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> -Lösung oder 0,1 M EDTA-Na-Lösung und nach thermischer Behandlung der Feststoffe bei Temperaturen bis 450°C. ....	81
<b>Abbildung 6.17</b> Cu <sup>2+</sup> -Fixierung in den Bentoniten Calcigel (roh) mit verschiedenen Cu <sup>2+</sup> -Totalgehalten in der Cu-Ca,Mg- oder Cu-NH <sub>4</sub> -Form nach dreimaliger Elution mit 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> -Lösung und nach thermischer Behandlung der Feststoffe bei Temperaturen bis 400°C.....	83
<b>Abbildung 6.18</b> Cu <sup>2+</sup> -Fixierung in den bei 300°C calcinierten Bentoniten Calcigel (roh) soda-aktiviert und Volclay (roh) mit verschiedenen Cu <sup>2+</sup> -Totalgehalten in der Cu-Na oder Cu-NH <sub>4</sub> -Form nach dreimaliger Elution mit 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> -Lösung bzw. 0,1 M EDTA-Na-Lösung.....	85
<b>Abbildung 6.19</b> Entwicklung der Kationengehalte (Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ) im Bentonit Calcigel (soda-aktiviert) nach verschiedenen Behandlungsschritten einmal mit 0,02 M CuSO <sub>4</sub> -Lösung (Kupfer-Adsorption) gefolgt von der Elution viermal mit 1M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> -Lösung. Die 300°C-Linie kennzeichnet den Zwischenschritt der thermischen Behandlung des Feststoffes bei 300°C. ....	86



<b>Abbildung 6.20</b> Entwicklung der Kationengehalte ( $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ) im Bentonit Volclay (roh) nach verschiedenen Behandlungsschritten einmal mit 0,02 M $\text{CuSO}_4$ -Lösung (Kupfer-Adsorption) gefolgt von der Elution viermal mit 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung. Die 300°C-Linie kennzeichnet den Zwischenschritt der thermischen Behandlung des Feststoffes bei 300°C. ....	88
<b>Abbildung 6.21</b> Entwicklung der Kationengehalte ( $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ) im Bentonit Calcigel (< 2 $\mu\text{m}$ ) nach verschiedenen Behandlungsschritten fünfmal mit 0,02 M $\text{CuCl}_2$ -Lösung (Kupfer-Adsorption) gefolgt von der Elution einmal mit 0,5 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung (I) und dreimal mit 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung (II, III, IV). Die 300°C-Linie kennzeichnet den Zwischenschritt der thermischen Behandlung des Feststoffes bei 300°C. ....	89
<b>Abbildung 6.22</b> Quellverhalten der technischen Bentonite Volclay (roh): VOL-Na, Calcigel (soda-aktiviert): CAL-Na und Calcigel (roh): CAL-Ca,Mg sowie nach Belegung mit den Kationen $\text{NH}_4^+$ oder $\text{Cu}^{2+}$ nach thermischer Behandlung der Feststoffe bis 550°C, 24h.....	90
<b>Abbildung 6.23</b> Kationenaustauschkapazität (Cu-Trien) der technischen Bentonite Volclay (roh): VOL-Na, Calcigel (soda-aktiviert): CAL-Na und Calcigel (roh): CAL-Ca,Mg nach thermischer Behandlung der Feststoffe bis 550°C, 24h.....	92
<b>Abbildung 6.24</b> Simultane Thermoanalyse an den bi-ionisch belegten Montmorilloniten (Calcigel, < 2 $\mu\text{m}$ , links: Cu-Na-Form, rechts: Cu- $\text{NH}_4$ -Form, 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel). ....	94
<b>Abbildung 6.25</b> Simultane Thermoanalyse an homo-ionisch $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorilloniten (links: Calcigel, < 2 $\mu\text{m}$ , rechts: Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ , 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel).....	95
<b>Abbildung 6.26</b> Dehydroxylierungstemperatur (cis) der homo-ionisch und bi-ionisch belegten Montmorillonite (Calcigel und Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ , Na-Form, Cu-Na-Form, Cu-Form, Cu- $\text{NH}_4$ -Form, $\text{NH}_4$ -Form) mit Vergleichsdaten aus der Literatur.....	95
<b>Abbildung 6.27</b> Röntgenpulverdiffraktogramme der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C. ....	98
<b>Abbildung 6.28</b> Röntgenpulverdiffraktogramme der Montmorillonite (Volclay und Calcigel, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach homo-ionischer Belegung mit $\text{NH}_4^+$ und thermischer Behandlung bei 60°C und 450°C sowie nach Behandlung mit 6 M HCl (1 g, 100 ml, 6 h, 95°C). ....	99
<b>Abbildung 6.29</b> DRIFT-Spektren (850 - 400 $\text{cm}^{-1}$ ) der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C. ....	100
<b>Abbildung 6.30</b> DRIFT-Spektren (1200 - 800 $\text{cm}^{-1}$ ) der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C. ....	101
<b>Abbildung 6.31</b> Lage der Si-O-Streckschwingungen der $\text{Na}^+$ -, ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel und Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei Temperaturen bis 450°C. ....	102
<b>Abbildung 6.32</b> FTIR-ATR-Spektren (4000 - 1200 $\text{cm}^{-1}$ ) der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 300°C und 450°C. ....	103
<b>Abbildung 6.33</b> Lage der OH-Streckschwingungen der $\text{Na}^+$ -, ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel und Volclay, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei Temperaturen bis 450°C. ....	104
<b>Abbildung 6.34</b> DRIFT-Spektren (1300 - 400 $\text{cm}^{-1}$ ) der Montmorillonite (Volclay und Calcigel, < 2 $\mu\text{m}$ ) nach homo-ionischer Belegung mit $\text{NH}_4^+$ und thermischer Behandlung bei 60°C und 450°C sowie nach Behandlung mit 6 M HCl (1 g, 100 ml, 6 h, 95°C). ....	105

**Abbildung 6.35**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . ..... 106

**Abbildung 6.36**  $^{27}\text{Al}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) der homo-ionisch  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$ . ..... 107

**Abbildung 6.37** ESR-Spektren der homo-ionisch  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ),  $\text{Cu} = 1,9 \text{ ma.-%}$ , nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$ . ..... 110

**Abbildung 6.38** ESR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . ..... 111

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1</b> Einsatzmöglichkeiten von Bentonit in der Bau- und Umwelttechnik (nach SÜD-CHEMIE). .....	6
<b>Tabelle 2.2</b> Einordnung des Tonminerals Montmorillonit in die Schichtsilicate mit 2:1-Schichtpaketen (nach Guggenheim et al., 2006). .....	7
<b>Tabelle 2.3</b> Gegenüberstellung der Tonminerale Montmorillonit und Beidellit nach der Schichtladungsverteilung (Tetraeder- oder Oktaederschicht) (Dohrmann, 2005). .....	9
<b>Tabelle 2.4</b> Grenzwerte für Kupfer in Böden (nach LAGA, 2003). .....	11
<b>Tabelle 2.5</b> Eigenschaften verschiedener Kationen in Relevanz zu Dreischichttonmineralen. ....	12
<b>Tabelle 3.1</b> Gegenüberstellung von unspezifischer Adsorption und spezifischer Adsorption (ergänzt nach Sposito, 2008, S. 228). .....	18
<b>Tabelle 3.2</b> Position von fixierten $\text{Cu}^{2+}$ in Montmorilloniten mit Quellenangabe. ....	22
<b>Tabelle 4.1</b> Gegenüberstellung der Bentonite Calcigel und Volclay. ....	31
<b>Tabelle 4.2</b> Übersicht zu den eingesetzten Untersuchungsmethoden. ....	39
<b>Tabelle 4.3</b> Bereiche der KAK-Werte [meq/100 g] von Schichtsilicaten mit Quellenangabe. ....	42
<b>Tabelle 4.4</b> Thermisches Verhalten von Tonen (Emmerich & Plötze, 2002). .....	43
<b>Tabelle 4.5</b> Ausgewählte Spezies bei der Gasanalyse. ....	43
<b>Tabelle 4.6</b> Streck- und Deformationsschwingungen in Schichtsilicaten und Begleitmineralen (Farmer, 1974, Moenke, 1974). .....	44
<b>Tabelle 4.7</b> $d_{001}$ -Werte (in Å) von Schichtsilicaten (Rösch, 1998). .....	45
<b>Tabelle 5.1</b> Chemische Zusammensetzung. ....	51
<b>Tabelle 5.2</b> Kationenaustauschkapazität (KAK) 105°C in meq/100 g. ....	52
<b>Tabelle 5.3</b> Physikalische Parameter der Rohbentonite. ....	52
<b>Tabelle 5.4</b> Schichtladung in Ladungen je Formeleinheit. ....	54
<b>Tabelle 5.5</b> Mineralogische Zusammensetzung der Bentonite CAL (roh) und CAL (soda-aktiviert). .....	55
<b>Tabelle 5.6</b> Mineralogische Zusammensetzung des Bentonits VOL (roh). .....	57
<b>Tabelle 6.1</b> Thermische Reaktionsmaxima der Rohbentonite und nach Belegung mit $\text{NH}_4^+$ [°C]. .....	69
<b>Tabelle 6.2</b> $d_{001}$ -Werte (in Å) der Texturpräparate (Tropfpräparate mit Wasser) und Pulverpräparate von mit verschiedenen Kationen belegten und thermisch behandelten Montmorilloniten (Calcigel und Volclay, < 2 µm). .....	97

**Tabelle 6.3**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Parameter  $\delta$  in ppm der homo-ionisch  $\text{NH}_4^+$ -belegten und bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung. .... 108

## Abkürzungsverzeichnis

AgTH	Silberthioharnstoff
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer-Emmit-Teller
CAL	Calcigel
Cu-Trien	Kupfertriethylentetramin
DRIFT	Diffuse Reflexion Fourier Transform Infrarot
DSC	differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
DTA	differential thermal analysis (Differenz-Thermoanalyse)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure bzw. Ethylendiamintetraacetat
entcarb.	entcarbonatisiert
EGA	Emissionsgasanalyse
ESR	Elektronenspinresonanz
FTIR	Fourier Transform Infrarot
ICP-OES	optische Emissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KAK	Kationenaustauschkapazität
KAK <sub>eff</sub>	effektive Kationenaustauschkapazität
KAK <sub>pot</sub>	potenzielle Kationenaustauschkapazität
MS	Massenspektroskopie
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernresonanz)
O	Oktaederschicht
STA	simultane Thermoanalyse
T	Tetraederschicht
TC	total carbon (totaler Kohlenstoffgehalt)
TG	Thermogravimetrie
TIC	total inorganic carbon (carbonatischer Kohlenstoffgehalt)
TOC	total organic carbon (nichtcarbonatischer Kohlenstoffgehalt)
TS	Trockensubstanz
VOL	Volclay
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)



## Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand an der Professur Bauchemie der Bauhaus-Universität Weimar. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christian Kaps für die Überlassung der interessanten Themenstellung und die langjährige und wohlwollende Unterstützung und Betreuung der Arbeit.

Prof. Dr. Reinhard Gaupp und Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann möchte ich für die Begutachtung der Dissertation danken.

Ich danke dem Freistaat Thüringen für das gewährte Stipendium, wodurch der Beginn dieser Arbeit erst ermöglicht wurde.

Dr. Katja Emmerich (KIT Karlsruhe) möchte ich an dieser Stelle für die interessanten Gespräche zu Beginn der Arbeit danken, woraus erst das besondere Interesse für das Themengebiet im Bereich der Tonminerale und Tone gewachsen ist. Für ihre Hilfe bei der Auswahl von Probenmaterial und bei der Auswahl von Methoden zur Probenaufbereitung sowie bei der Durchführung und Interpretation von Messungen mittels simultaner Thermoanalyse und Gasanalyse möchte ich mich besonders bedanken.

Prof. Dr. Rolf Nüesch (†) danke ich für die Möglichkeit, die STA-Messungen in Karlsruhe durchführen zu können.

Mein Dank gilt Dr. Manfred Friedrich (FSU Jena) für die Durchführung und Unterstützung bei der Auswertung der Messungen mittels ESR-Spektroskopie.

Prof. Dr. Christian Jäger (BAM Berlin) danke ich für die Durchführung und die Hilfe bei der Auswertung der Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie.

Dr. Ursula Stark und Herrn Steffen Hildemann gebührt mein Dank für die Realisierung von Oberflächen- und Partikelgrößenmessungen.

Der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. (Vorsitzender: Prof. Dr. Helge Stanjek) danke ich für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf den verschiedenen Veranstaltungen präsentieren und diskutieren zu können. Für die interessanten Gespräche und Anregungen danke ich Dr. Annett Steudel, Dr. Felicitas Wolters, Dr. Reiner Dohrmann und Dr. Michael Plötze sowie all denjenigen, die hier nicht namentlich genannt sind.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Professur Bauchemie der Bauhaus-Universität Weimar danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die verschiedene praktische Unterstützung. Insbesondere danke ich meinem Zimmerkollegen Dr. Konrad Posern für die vielen praktischen Ratschläge und motivierende Unterstützung.





# 1 Einleitung und Zielstellung

Quellfähige Tone wie Bentonit haben eine vielfältige technische Bedeutung. Aufgrund ihrer ausgeprägten Sorptions- und Quelleigenschaften werden sie beispielsweise in Abdichtungsbauwerken in Deponien oder in der Bodensanierung eingesetzt. Ihre Aufgabe ist es, schadstoffbelastete Wässer zurückzuhalten und deren Austrag in das Grundwasser zu verhindern.

Durch den Kontakt und die Wechselwirkungen mit aggressiven und sehr vielfältig zusammengesetzten Wässern können sich die Eigenschaften von Bentoniten bis hin zur Mikrostruktur dauerhaft verändern. Ausschlaggebend für diese Änderungen sind die chemischen Vorgänge in Flüssigphasen und Feststoffphasen sowie Grenzflächenreaktionen unter der Beteiligung von Kationen.

Die Eigenschaften von Bentoniten werden durch den Gehalt an quellfähigen Tonmineralen (Smectite), die Kationenbelegung sowie die Art und den Anteil an Nebengemengteilen (wie Carbonat und Sulfat) geprägt.

So weisen Na<sup>+</sup>-belegte Bentonite besondere Quelleigenschaften auf und werden deshalb bevorzugt als Abdichtungsmaterial eingesetzt. Natürliche Ca<sup>2+</sup>-belegte Bentonite werden zunächst durch technische Vorbehandlung mit Soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) weitgehend in die Na-Form überführt, um vergleichbare Quelleigenschaften zu erreichen.

Kommen Bentonite in Kontakt mit salzhaltigen Wässern, finden Ionenaustauschvorgänge statt, wodurch sich die Kationenbelegung ändert. Neben Alkali- und Erdalkalitionen sind häufig Schadstoffe wie Schwermetalle oder Ammonium in den anstehenden Wässern enthalten.

Sind Carbonate oder Sulfate präsent, können diese gelöst und wieder ausgefällt werden und die Ionenaustauschvorgänge beeinflussen. So kann die Zugänglichkeit von Kationen zur Tonmineraloberfläche einerseits verbessert oder andererseits durch ausgefallte Verbindungen verschlechtert werden (Tadjerpisheh & Kohler, 1998, Wagner, 1992).

Im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen die Kationen Cu<sup>2+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Kupfer wurde als Vertreter von Schwermetallen ausgewählt. Unter den anorganischen Schadstoffen in Deponiekörpern oder Altlasten kommen Schwermetalle am häufigsten vor (DVWK, 1997). Ammonium entsteht aus dem Abbau von organischen Stoffen und ist ein wesentliches Kation unter den verschiedenen Inhaltstoffen in Deponiesickerwässern. Der größte Anteil (70-85%) aller Stickstoffspezies in Deponien besteht aus NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Gautier et al., 2009, Trabelsi et al., 2000).

Seit einigen Jahren gibt es zwar Bemühungen, den Anteil an organischer Substanz in Deponien deutlich zu verringern. In Deutschland schreibt die Deponieverordnung (DepV, 2009) eine Begrenzung des organischen Anteils von Abfällen, die deponiert werden sollen, gesetzlich vor. Dadurch wird auch der Gehalt an NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in Deponien verringert.

Der Abbau der Stickstoffspezies in Deponien erfolgt sehr langsam (viele Jahre), so dass auch in älteren Deponien noch erhebliche Mengen dieser Stoffe auftreten können. Die

andauernde Wechselwirkung einer Deponieabdichtung aus Bentonit mit den  $\text{NH}_4^+$  im Sickerwasser durch Ionenaustausch kann die Durchlässigkeit der Abdichtung erhöhen (Gautier et al., 2010). Eine wichtige Aufgabe solcher Abdichtungen ist jedoch, eine sehr geringe Durchlässigkeit gegenüber Wasser zu besitzen.

Beide Ionenarten,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$ , sind in ihren Eigenschaften (Ionenradius, Geometrie, Hydratationsenthalpie, Polarisierbarkeit) sehr unterschiedlich. Dennoch haben beide Ionenarten eine hohe Affinität zur Oberfläche von Tonmineralen. Bereits durch einfachen Ionenaustausch mit  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{NH}_4^+$  können sich die Eigenschaften wie Quelfähigkeit von Bentoniten verändern.

$\text{Cu}^{2+}$  wird von den Tonmineralen zusätzlich spezifisch adsorbiert in Form von stabilen Komplexen (McBride, 1976, 1982).  $\text{NH}_4^+$  bewirkt in Smectiten eine höhere Porosität, geringere Quelfähigkeit und eine deutlich höhere Durchlässigkeit gegenüber Wasser im Vergleich zu einer Belegung mit  $\text{Na}^+$  (Gautier et al., 2010).

$\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{NH}_4^+$ -ausgetauschte Bentonite sind wiederum besonders in ihrem thermischen Verhalten. In Deponiekörpern können durchaus über einen längeren Zeitraum höhere Temperaturen auftreten. In Siedlungsabfalldeponien betragen die Temperaturen bis zu  $60^\circ\text{C}$  (Krümpelbeck, 2000). Barrieren in radioaktiven Endlagern sind weitaus höheren Temperaturen ausgesetzt (Engelhardt, 2004).

Kleine Kationen wie  $\text{Cu}^{2+}$  können bei Temperaturen ab  $200^\circ\text{C}$  tief in die Struktur der Tonminerale (hexagonale Öffnungen der Tetraederschicht) des Bentonits eindringen und dort dauerhaft fixiert werden (Hofmann & Klemen, 1950). Die Folge ist eine Verringerung der Schichtladung und des Kationenaustauschvermögens der Bentonite. Quelfähigkeit und abdichtende Wirkung gehen drastisch zurück.

$\text{NH}_4^+$  wird bereits bei Raumtemperatur stark an der inneren Oberfläche der Tonminerale gehalten. Bei Temperaturen von  $100^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  erfolgt die Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ). Der Ammoniak entweicht gasförmig und die Protonen werden in die Tonmineralstruktur eingebunden oder reagieren unter Neutralisation von strukturellen OH-Gruppen (Davidtz, 1976).

Ziel der Arbeit ist die Klärung, wie die unterschiedliche Kationenbelegung die Eigenschaften der ausgewählten Bentonite bei Raumtemperatur und nach moderater Wärmebehandlung beeinflusst und wie sich die verschiedenen Kationen dabei gegenseitig beeinflussen. Im Blickpunkt stehen die Kationen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$ , die einzeln oder in Kombination mit Alkali- und Erdalkaliumionen auftreten können. Insbesondere wird die gleichzeitige Präsenz von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  betrachtet.

Wichtiger Gesichtspunkt ist dabei, die Änderungen der Mikrostruktur der Tonminerale nachzuweisen. Dazu erfolgten gezielte Untersuchungen zum Mechanismus der  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung an speziell aufbereiteten Proben (carbonatfrei,  $< 2 \mu\text{m}$ ), um die Einflüsse von Nebengemengteilen ausschließen zu können. Erst dadurch wird es möglich, die bevorzugte Position der  $\text{Cu}^{2+}$  in den Tonmineralen (Tetraeder- oder Oktaederschicht) nach der thermischen Behandlung zu untersuchen. Ebenso wird die Chance geboten, Strukturänderungen an den thermisch behandelten  $\text{NH}_4^+$ -belegten Smectiten zu untersuchen

und deren Einfluss auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung. Die gleichzeitige Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  könnte die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung nach der thermischen Behandlung der Tonminerale einerseits verstärken durch die Generierung von zusätzlichen Bindungszentren oder andererseits sogar eine mobilisierende Wirkung für  $\text{Cu}^{2+}$  auslösen.

Diese vorliegende Arbeit beginnt mit einer kurzen Einführung in die Terminologie der Tone (Bentonit) und Tonminerale (Montmorillonit). Die Eigenschaften von  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonen werden vorgestellt und mit denen von mit Alkali- oder Erdalkalitionen belegten Bentoniten verglichen.

Anschließend erfolgt ein Überblick zu den bekannten Möglichkeiten der chemischen Modifizierung von Bentoniten (Sorption von Kationen, thermische Aktivierung, saure Aktivierung).

Danach werden die im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Materialien ausführlich charakterisiert und die eingesetzten Analysemethoden vorgestellt.

Sämtliche Untersuchungen erfolgten an Pulverproben. Dabei wurden sowohl technische Bentonite, die neben der Hauptkomponente Montmorillonit noch verschiedene Nebengemengteile enthalten, als auch speziell aufbereitete Proben (reiner Montmorillonit,  $< 2 \mu\text{m}$ ) eingesetzt. Die Untersuchung von mechanischen Eigenschaften wie etwa an kompaktierten Materialien war nicht Gegenstand der Arbeit.

Im experimentellen Teil wird zunächst das thermische Verhalten der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite untersucht und mit dem der  $\text{Na}^+$ - und  $(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$ -belegten Bentonite verglichen.

Anschließend wird der Eintrag von  $\text{Cu}^{2+}$  in die Bentonite bei Raumtemperatur untersucht. Der Einfluss von carbonatischen Nebengemengteilen auf den  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag wird aufgezeigt. Die Darstellung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung in den Bentoniten bei Raumtemperatur und nach moderater Wärmebehandlung erfolgt durch die Bewertung von Elutionstests.

Abschließend wird der Mechanismus der  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung mittels verschiedener thermischer und spektroskopischer Messmethoden an den speziell aufbereiteten Proben ( $< 2 \mu\text{m}$ ) untersucht, um den Zusammenhang von  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung und initiierten Änderungen der Mikrostruktur aufzuzeigen. Die Abhängigkeit von möglichen Strukturänderungen durch die Wärmebehandlung von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Smectiten auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung in die Smectite ist bisher nicht untersucht worden.

Insgesamt soll die Arbeit zu einem verbesserten Verständnis der Zusammenhänge zwischen makroskopischen Eigenschaften (Quellverhalten) von Bentoniten und mikrostrukturellen Änderungen im Hinblick auf eine Beständigkeit von Abdichtungsmaterialien beitragen. Der Bezug der Arbeit wird insbesondere dort gesehen, wo technische Bentonite in Gegenwart von aggressiven und komplexen Medien (hochkonzentrierte Salzlösungen, stark saure oder alkalische Wässer, schwermetallbelastete und radioaktive Stoffe) und gegebenenfalls unter erhöhten Temperaturen eingesetzt werden, so dass die Sorptionsvorgänge von chemisch-strukturellen Änderungen gegenseitig beeinflusst werden.

Darüber hinaus können die Erkenntnisse dieser Arbeit auch in der thermischen Bodensanierung von Nutzen sein, wobei durch eine Wärmebehandlung eine Immobilisierung von Schadstoffen (wie Schwermetalle) im Boden erfolgen soll.

Für eine dauerhafte Einbindung von Schwermetallen in Böden sind im Allgemeinen hohe Behandlungstemperaturen ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ) erforderlich, wobei allerdings ein „totgebranntes“ Bodenmaterial entsteht. Durch Erhöhung des Tonmineralgehaltes und Reduzierung des Carbonatgehaltes im Boden können die Schwermetalle bei herabgesetzten Temperaturen immobilisiert werden (Margane, 1992, Wiebe, 1997).

Schwermetalle können in chemisch modifizierte Tone bereits bei moderaten Temperaturen ( $< 400^{\circ}\text{C}$ ) eingebunden werden (Koppen, 2005).

In dieser Arbeit soll unter anderem der Frage nachgegangen werden, ob bei gleichzeitiger  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung in Bentonite bereits bei abgesenkten Temperaturen und ohne Verlust des Quellvermögens erfolgen kann.

## 2 Bentonit und quellfähige Tonminerale

### 2.1 Was ist Bentonit?

#### *Eigenschaften*

Bentonit ist ein quellfähiges Tongestein, das hauptsächlich aus den Tonmineralen der Smectitgruppe (Montmorillonit) besteht (Eisenhour & Brown, 2009).

Seinen Namen erhielt Bentonit im Jahre 1898 nach der ersten Fundstätte in den Schichten der Fort Benton Formation in Wyoming/USA (Grim & Güven, 1978).

Die Gehalte an Montmorillonit und Nebengemengteilen können je nach Lagerstätte beachtlich variieren. Der Montmorillonitgehalt beträgt meist 40 bis 80 ma.-% (Lagaly, 1993b). Als Nebengemengteile bezeichnet man die Gemengteile eines Gesteins, die nur in geringen Prozentsätzen auftreten (Murawski & Meyer, 2004). Im Fall von Bentonit können noch Glimmer, Feldspat, Quarz, Cristobalit, amorphe Kieselsäure, Chlorit, Kaolinit, Carbonate, Zeolithe, Glasreste, Eisenoxide, Titanoxide, Pyrit und Sulfate enthalten sein (Grim & Güven, 1978, Lagaly, 1993b, Vogt, 1975).

Aufgrund des hohen Tonmineralgehaltes ist Bentonit aus sehr kleinen blättchenförmigen Teilchen ( $< 2 \mu\text{m}$ ) aufgebaut. Zu den charakteristischen Eigenschaften zählen außerdem: hohes Quellvermögen, hohes Wasseraufnahmevermögen, große spezifische Oberfläche (bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ), hohes Kationenaustauschvermögen (50-120 meq/100 g) und die Fähigkeit zur Ausbildung von stabilen kolloidalen Suspensionen (Eisenhour & Brown, 2009, Lagaly & Köster, 1993, Kretschmar, 2010).

#### *Entstehung und Vorkommen*

Bentonite sind durch Umwandlung und Sedimentation von vulkanischen Aschen, durch hydrothermale Umwandlung bzw. Verwitterung basischer Gesteine (Basalttuffe, Basalte) oder durch Sedimentation von Smectiten in vulkanischen Gebieten entstanden (Störr, 1993). In Deutschland sind die Bentonitlagerstätten in Bayern in der Umgebung von Moosburg, Landshut und Mainburg von wirtschaftlicher Bedeutung (Vogt & Köster, 1978). Im Jahre 2009 wurden in Deutschland etwa 0,3 Millionen Tonnen verwertbarer Bentonit produziert. Das entspricht 2,4% der Weltproduktion. In Europa ist Deutschland nach Griechenland und Russland der drittgrößte Bentonitproduzent. Die weltgrößten Bentonitproduzenten sind die USA und China mit einem jeweiligen Anteil von 30% und 25% an der Gesamtproduktion (Weber et al., 2011). In der vorliegenden Arbeit wurden Bentonite aus den Lagerstätten von Bayern und Wyoming/USA eingesetzt.

#### *Verwendung*

Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht zu den Einsatzmöglichkeiten von Bentoniten in der Bau- und Umwelttechnik. Bentonite werden sehr vielfältig angewendet als Rohbentonite und nach alkalischer, saurer oder organischer Aktivierung (Lagaly, 1993b).

Aufgrund ihres Kationenaustauschvermögens haben die natürlichen Bentonite eine unterschiedliche Kationenbelegung. Die in mariner Umgebung entstandenen Bentonite aus Wyoming/USA sind meistens  $\text{Na}^+$ -belegt. Dagegen sind die aus der Ablagerung in Flüssen

oder Seen hervorgegangenen Bentonite aus Bayern mit den Erdalkalitionen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  belegt (Fahn, 1965, Störr, 1993).

Durch die natürliche  $\text{Na}^+$ -Belegung besitzt der Wyoming Bentonit ausgeprägte kolloidale, plastische und bindende Eigenschaften (Grim & Güven, 1978). Die Bentonite aus Bayern müssen zunächst technisch vorbehandelt werden, um vergleichbare Eigenschaften zu erzielen. Bei der alkalischen Aktivierung wird der Bentonit mit Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) versetzt und weitgehend in die Na-Form umgewandelt. Dabei verbleiben die ursprünglich austauschbaren Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  als ausgefälltes Carbonat im Bentonit (Lagaly, 1993b).

Sauer aktivierte Bentonite erhält man üblicherweise durch Behandlung mit hochkonzentrierten Mineralsäuren. Dadurch wird eine Steigerung der Porosität und Vergrößerung der inneren Oberfläche erzielt (Srasra et al., 1989, Jozefaciuk & Bowanko, 2002). Sauer aktivierte Bentonite können beispielsweise als Adsorptionsmittel/Bleicherde (Pradas et al., 1994, Kaufhold, 2001, Kara et al., 2003) oder aufgrund der ausgebildeten aktiven Zentren als Katalysator (Chitnis & Sharma, 1997) eingesetzt werden.

Organisch aktivierte Bentonite werden beispielsweise durch Umsatz mit Alkylammoniumverbindungen gewonnen und als Dispergiemittel oder in organischen Lösungsmitteln, Ölen, Fetten und Salben o. Ä. angewendet (Lagaly, 1993b).

**Tabelle 2.1** Einsatzmöglichkeiten von Bentonit in der Bau- und Umwelttechnik (nach SÜD-CHEMIE).

	Rohbentonit	sauer aktiviert	alkalisch aktiviert	organisch aktiviert
• Zusatzmittel in Beton, Bindemitteln	x		x	
• Bestandteil von Erdbeton, Einbettung von Kabeln und Rohrleitungen	x		x	
• Stützsuspension beim Schlitzwandverfahren und Schildvortrieb	x		x	
• Gleitmittel bei Durchpressungen und Absenkungen	x		x	
• Zusatzmittel in keramischen Massen	x		x	
• Zusatzmittel in Farben, Lacken, Anstrichmitteln			x	x
• Flockungsmittel zur Abwasserreinigung	x	x	x	x
• Adsorptionsmittel für kontaminierte Böden	x	x	x	x
• Adsorptionsmittel für Schwermetalle und radioaktive Stoffe	x	x	x	
• Deponieabdichtung, Teichabdichtung, Dammbau, Dichtwandmassen	x		x	
• Bodenverbesserung	x		x	
• Abluftreinigung				x
• Entfärbung und Reinigung von Altölen		x		
• Bindemittel für Öl auf Wasser	x	x		

## 2.2 Struktur und Zusammensetzung von Montmorillonit

Montmorillonit ist ein Tonmineral benannt nach einer Lagerstätte bei Montmorillon in Südfrankreich (Rösler, 1984, S. 567). Das Tonmineral Montmorillonit ist ein

blättchenförmiges Schichtsilicat mit 2:1-Schichtpaketen und gehört zur Gruppe der Smectite (Tabelle 2.2).

**Tabelle 2.2** Einordnung des Tonminerals Montmorillonit in die Schichtsilicate mit 2:1-Schichtpaketen (nach Guggenheim et al., 2006).

Zwischenschicht-material	$\xi$ = Ladung je Formeleinheit	Gruppe	Oktaeder-charakter	Mineral-Spezies
kein	$\xi \approx 0$	Talk-Pyrophyllit	trioktaedrisch dioktaedrisch	Talk Pyrophyllit
<b>hydratisierte austauschbare Kationen</b>	<b><math>\xi \approx 0,2 - 0,6</math></b>	<b>Smectit</b>	trioktaedrisch <b>dioktaedrisch</b>	Saponit Hectorit <b>Montmorillonit</b> Beidellit
hydratisierte austauschbare Kationen	$\xi \approx 0,6 - 0,9$	Vermiculit	trioktaedrisch dioktaedrisch	trioktaedrischer Vermiculit dioktaedrischer Vermiculit
nicht hydratisierte einwertige Kationen ( $\geq 50\%$ einwertig)	$\xi \approx 0,85 - 1,0$ für dioktaedrisch	echte Glimmer	trioktaedrisch dioktaedrisch	Phlogopit Muskovit
nicht hydratisierte ein- oder zweiwertige Kationen	$\xi \approx 0,6 - 0,85$	zwischen-schicht-defizitäre Glimmer	trioktaedrisch dioktaedrisch	Wonesit Illit
nicht hydratisierte zweiwertige Kationen ( $\geq 50\%$ zweiwertig)	$\xi \approx 1,8 - 2,0$	Sprödglimmer	trioktaedrisch dioktaedrisch	Clintonit Margarit
Hydroxidschicht	$\xi = \text{variabel}$	Chlorit	trioktaedrisch dioktaedrisch di-trioktaedrisch	Klinochlor Donbassit Cookeit

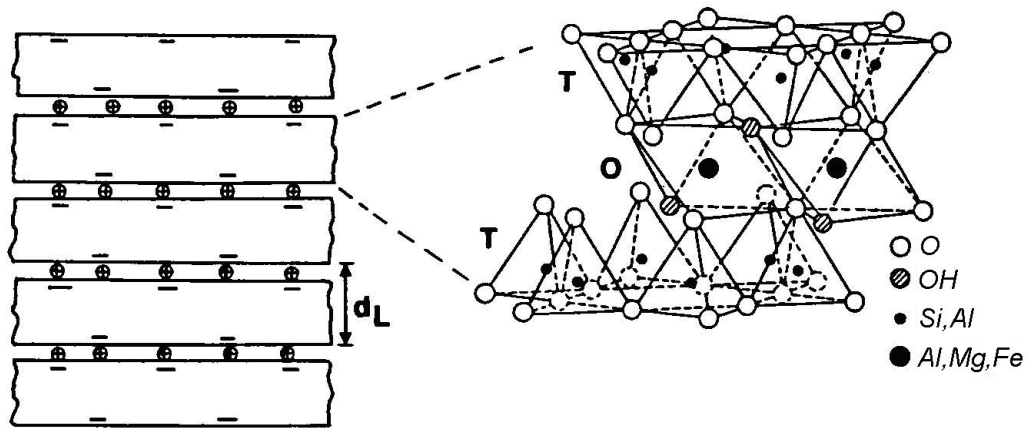
$\xi$ ... Schichtladung (Ladungen je Formeleinheit  $[(\text{Si}, \text{M}^{3+})_4(\text{M}^{3+}, \text{M}^{2+}, \text{M}^+)_{2-3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ )  
 $(\text{Si}, \text{M}^{3+})$ ... tetraedrisch koordinierte Kationen  
 $(\text{M}^{3+}, \text{M}^{2+}, \text{M}^+)$ ... oktaedrisch koordinierte Kationen

Die Struktur der Schichtsilicate mit 2:1-Schichtpaketen ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Als Schichtabstand bezeichnet man die Entfernung  $d_L$  (Schichtpaket + Zwischenschicht).

Die Schichtpakete bestehen aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaedern. Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffionen zu Schichten verbunden. In der Ebene sind die Tetraeder zu einem Netzwerk aus hexagonalen Ringen verknüpft. Die 2:1-Schichtpakete bestehen jeweils aus zwei Tetraederschichten (**T**), die mit ihren freien, jeweils in eine Richtung zeigenden Spitzen entgegengerichtet angeordnet sind. Dazwischen befindet sich eine Oktaederschicht (**O**). Die Oktaeder sind über Kanten verknüpft, wobei zwei ihrer Dreiecksflächen parallel zur Ebene der hexagonalen Ringe der Tetraederschicht angeordnet

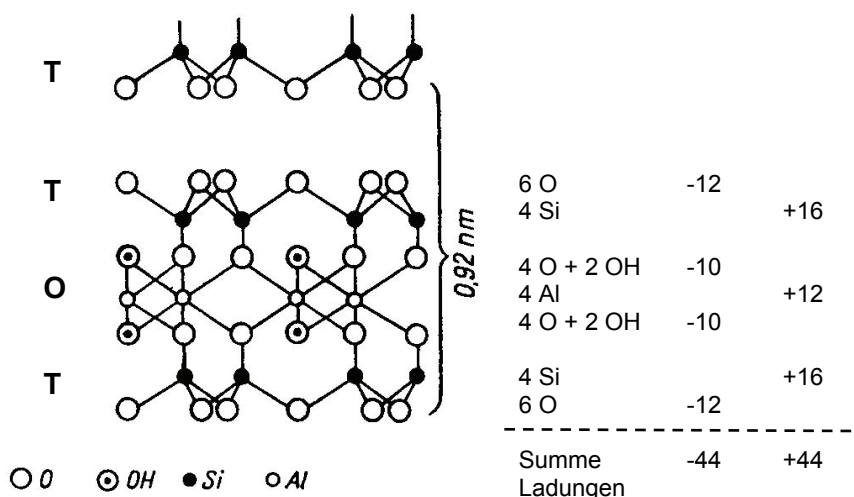
sind. Alle Sauerstoffionen der Oktaederschicht, die nicht gleichzeitig zu einer Tetraederschicht gehören, liegen als OH-Gruppe vor (Lagaly & Köster, 1993).

Den Tetraeder-Teilchen und Oktaeder-Teilchen wird im Allgemeinen Ionencharakter (Sauerstoffionen, tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Kationen) zugeschrieben, wobei jedoch ein hoher Anteil an kovalenten Bindungen existiert. So beträgt der Ionencharakter in Si-O-Bindungen nur etwa 50% (Holleman, 1995, S. 145).



**Abbildung 2.1** Struktur der Schichtsilicate mit 2:1-Schichtpaketen, T = Tetraederschicht, O = Oktaederschicht,  $d_L$  = Schichtabstand (Lagaly & Köster, 1993).

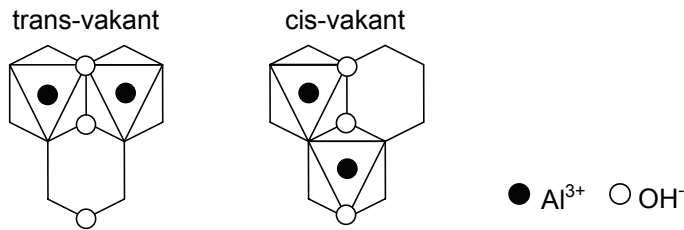
Die Struktur von Montmorillonit lässt sich formal aus der Struktur von Pyrophyllit (Abbildung 2.2) ableiten. Beide haben einen dioctaedrischen Charakter, wobei jeder dritte Oktaederplatz nicht mit einem Kation besetzt ist.



**Abbildung 2.2** Schematische Darstellung der Struktur von Pyrophyllit mit Angabe der Ladungsverteilung (Grim, 1953, Petzold, 1991).



Je nach Lage der unbesetzten Oktaeder unterscheidet man trans-vakante und cis-vakante Varietäten. Befinden sich die OH-Gruppen an den gegenüberliegenden Spitzen des freien Oktaeders, spricht man von einer trans-vakanten Konfiguration. Sind die OH-Gruppen nebeneinander auf der gemeinsamen Kante eines unbesetzten und eines besetzten Oktaeders angeordnet, nennt man diese Konfiguration cis-vakant (Abbildung 2.3). Die beiden Varietäten unterscheiden sich in ihrem Dehydroxylierungsverhalten (Drits et al., 1995, Wolters & Emmerich, 2007).



**Abbildung 2.3** Schematische Darstellung von trans- und cis-vakanten Oktaederschichten (Emmerich, 2000).

Im Pyrophyllit existiert keine Schichtladung und der Schichtabstand  $d_L$  beträgt 9,2 Å. Alle Kationen der Tetraederschicht bestehen aus Siliciumionen und alle Kationen der Oktaederschicht aus Aluminiumionen. Positive und negative Ladungen innerhalb des Schichtpaketes heben sich gegenseitig auf.

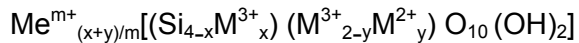
Beim Montmorillonit ist ein Teil der Al<sup>3+</sup> der Oktaederpositionen durch Mg<sup>2+</sup> ersetzt. Manchmal sind auch einige Si<sup>4+</sup> der Tetraederschichten durch Al<sup>3+</sup> substituiert. Vor allem durch diesen Ersatz von höherwertigen durch niederwertige Kationen in den Schichtpaketen resultiert die negative Schichtladung im Montmorillonit. Beim Beidellit, der ebenfalls zu den dioktaedrischen Smectiten gehört, wird die negative Schichtladung hauptsächlich durch den Ersatz von Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> in der Tetraederschicht verursacht (Tabelle 2.3). Für Smectite beträgt die negative Schichtladung  $\xi$  0,2–0,6 Ladungen je Formeleinheit [(Si,M<sup>3+</sup>)<sub>4</sub>(M<sup>3+</sup>,M<sup>2+</sup>,M<sup>+</sup>)<sub>2-3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]. Die meisten Montmorillonite haben eine Schichtladung um 0,3 (Lagaly & Köster, 1993, Köster & Schwertmann, 1993).

**Tabelle 2.3** Gegenüberstellung der Tonminerale Montmorillonit und Beidellit nach der Schichtladungsverteilung (Tetraeder- oder Oktaederschicht) (Dohrmann, 2005).

	Montmorillonit	Beidellit
Schichtpaket mit negativer Schichtladung $\xi$	<p>T = Tetraederschicht O = Oktaederschicht T = Tetraederschicht</p> <p><math>\xi \approx 0</math> <math>\xi \approx 0,3</math> <math>\xi \approx 0</math></p>	<p><math>\xi \approx 0,15</math> <math>\xi \approx 0</math> <math>\xi \approx 0,15</math></p>

Zum Ausgleich der negativen Schichtladung befinden sich Kationen in der Zwischenschicht. Da die negativen Ladungen nicht gleichmäßig verteilt sind, kann die Kationendichte in den Zwischenschichten variieren (Lagaly & Köster, 1993).

Unter Berücksichtigung der austauschbaren Kationen ( $\text{Me}^{m+}$ ) kann man für einen Montmorillonit (ohne Hydratwasser) folgende allgemeine chemische Formel angeben:



$(x+y) \dots$	Schichtladung $\xi$
$\text{Me}^{m+} \dots$	austauschbare Kationen
$(\text{Si}_{4-x}\text{M}^{3+}_x) \dots$	tetraedrisch koordinierte Kationen
$(\text{M}^{3+}_{2-y}\text{M}^{2+}_y) \dots$	oktaedrisch koordinierte Kationen

Montmorillonit gehört zum monoklinen Kristallsystem. Aufgrund der schwachen Bindung zwischen den einzelnen Schichtpaketen liegen diese nicht genau übereinander, sondern sind gegeneinander verschoben, so dass eine ungeordnete (turbostratische) Struktur resultiert (Petzold, 1991).

Ein Montmorillonitkristall besteht aus 15 bis 20 Schichtpaketen und ist nur wenige Hundertstel Mikrometer dick. Der Durchmesser der blättchenförmigen Kristalle beträgt einige Zehntel Mikrometer. Durch Hydratation der Kationen in der Zwischenschicht können erhebliche Mengen an Wasser eingelagert werden. Dadurch kann der Schichtabstand (Schichtpaket + Zwischenschicht) auf bis zu 20 Å ansteigen. Diese Eigenschaft bezeichnet man als innerkristalline Quellfähigkeit. Auch organische Stoffe können in den Zwischenschichten eingelagert werden (Fahn, 1973, Vogt, 1975).

Bei  $\text{Na}^+$ -belegten Smectiten kann der Schichtabstand mit zunehmendem Wassergehalt so sehr ansteigen, dass sich die Schichten voneinander trennen. Es entsteht eine kolloidale Dispersion (Lagaly, 1993a).

## 2.3 Vorkommen und Eigenschaften von Kupfer und Ammonium in Tonen und Böden

### Kupfer

$\text{Cu}^{2+}$ -reiche Tonminerale kommen in der Natur selten vor. Ein gut bekanntes  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiges Schichtsilicat ist Chrysokoll ( $\text{Cu}_4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), welches man beispielsweise in ehemaligen Bergbaugebieten in Arizona/USA (Sun, 1963), Chuquicamata/Chile (Kelm et al., 2001), im Ural/Russland und auch im Erzgebirge/Deutschland (Rösler, 1984, S. 619) findet. Eine Mischung aus Chrysokoll und Glimmer wurde als Medmontit mit Vorkommen in Dzhezkazgan/Kazakhstan beschrieben (Chukhrov et al., 1969).

Mosser et al. (1990) untersuchten Smectite aus Burkina Faso/Westafrika mit natürlichen Kupfergehalten von 2,3 ma.-%, wobei die  $\text{Cu}^{2+}$  in der Zwischenschicht und auch in der Oktaederschicht der Smectite identifiziert wurden.

Der durchschnittliche Gehalt an Kupfer in Böden weltweit beträgt 20-30 mg/kg. Kupfer tritt in Böden hauptsächlich als  $\text{Cu}^{2+}$  in hydratisierter Form als  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  auf und ist vor allem an organischem Material, an Fe-Mn-Oxiden und an den Tonmineralen gebunden. Neben der Adsorption durch Ionenaustausch wird  $\text{Cu}^{2+}$  in Böden spezifisch in Abhängigkeit vom pH-Wert adsorbiert.

Kupfer gilt als wichtiges Spurenelement für Pflanzen. Die von den Tonmineralen adsorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  werden je nach Milieubedingung sukzessive freigesetzt und in eine pflanzenverfügbare Form überführt. Somit leisten die Tonminerale einen wichtigen Beitrag für die Pflanzenernährung. Unter extremen Bedingungen bei anstehenden salzhaltigen und sauren ( $\text{pH} < 6$ ) Wässern ist mit einer stärkeren Mobilität von  $\text{Cu}^{2+}$  zu rechnen, so dass für die Bodenorganismen und Pflanzen eine toxische Wirkung eintreten kann. Gleichzeitige  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz in Böden setzt indessen die Mobilität und somit die Verfügbarkeit von Kupfer für die Pflanzen herab. Die Wechselwirkung von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  ist auch für die Pflanzenernährung von großer Bedeutung (Baker & Senft, 1999).

Mit Schwermetallen wie Kupfer kontaminierte Böden müssen für eine Wiederverwertung einer Sanierung zugeführt werden. Für die Bodenart Ton gilt gemäß LAGA ein Kupfergehalt von 60 mg/kg Trockensubstanz als Obergrenze für eine uneingeschränkte Wiederverwertung nach der Einbauklasse 0 (Tabelle 2.4). Eine eingeschränkte Wiederverwertung mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen nach der Einbauklasse 2 ist bis zu einem Kupfergehalt von 400 mg/kg Trockensubstanz möglich.

**Tabelle 2.4** Grenzwerte für Kupfer in Böden (nach LAGA, 2003).

	Einheit	Z 0	Z 1.1	Z 1.2	Z 2
Feststoff	mg/kg TS	20-80 (je nach Bodenart)	120	120	400
Eluat	mg/l TS	0,02	0,02	0,06	0,10

$\text{Cu}^{2+}$  haben eine ähnlich hohe Hydratationsneigung wie auch andere zweiwertige Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Der Schichtabstand ( $d_{001}$ -Wert)  $\text{Cu}^{2+}$ -belegter Smectite vergrößert sich stark mit dem Wassergehalt (Tabelle 2.5). Die Selektivität von Dreischichttonmineralen gegenüber  $\text{Cu}^{2+}$  ist hoch. Eine Ursache hierfür ist die starke Hydrolyseneigung von  $\text{Cu}^{2+}$  und damit verbundenen spezifischen Adsorption (Komplexbildung). Der kleine Ionenradius von  $\text{Cu}^{2+}$  bewirkt dessen starke Mobilität im Kristallgitter von Smectiten insbesondere nach thermischer Behandlung.

### Ammonium

$\text{NH}_4^+$ -ausgetauschte Tone sind seit langem von Interesse insbesondere für die Landwirtschaft wegen ihrer Bedeutung für die Pflanzenernährung (Schwertmann & Niederbudde, 1993).

Als erstes natürliches  $\text{NH}_4^+$ -haltiges Alumosilicat wurde ein Feldspat (Buddingtonit) in Kalifornien/USA entdeckt (Erd et al., 1964). Natürliche  $\text{NH}_4^+$ -haltige Glimmer findet man beispielsweise in Nord-Alaska/USA (Sterne et al., 1982), in Tobe/Ehime/Japan (Higashi, 1982) oder in Bengalen/Indien (Vedder, 1965).  $\text{NH}_4^+$ -ausgetauschte glimmer- und

smectithaltige Tone treten in Aira/Kagoshima/Japan (Kawano & Tomita, 1990) und im Untergrund der Nordsee/Dänemark (Lindgreen, 1994) auf.

**Tabelle 2.5** Eigenschaften verschiedener Kationen in Relevanz zu Dreischichttonmineralen.

Eigenschaft	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Ionenradius [pm] <sup>a</sup>	138	102	100	72	73	136 <sup>b</sup>
Adsorbierbarkeit in Dreischichttonmineralen (Selektivität) <sup>c</sup>	++++	+	+++	++	+++++	++++
pK-Wert der ersten Hydrolysekonstante (Spezifische Adsorption) <sup>d</sup>	14,50	14,20	12,70	11,45	7,70	9,25
Hydratationsenthalpie [kJ/mol] <sup>e</sup>	321	406	1593	1923	2101	304 <sup>f</sup>
d <sub>001</sub> -Werte [Å] (luftgetrocknet) <sup>g</sup>	11,9-12,3	11,9-12,6	15,1-15,2	14,8-15,1	12,4 <sup>h</sup>	12,1-12,4
d <sub>001</sub> -Werte [Å] (unter Wasser) <sup>g</sup>	13,2	18-24	17,9-19,6	19,4-20,7	19,4 <sup>h</sup>	13,2-13,7

<sup>a</sup> effektiver Ionenradius bei Sechsfachkoordination nach Shannon (1976)

<sup>b</sup> thermochemischer Ionenradius nach Roobottom et al. (1999)

<sup>c</sup> angepasst nach Wild (1995) und Yong (2001)

<sup>d</sup> pK-Wert (negativer dekadischer Logarithmus) der ersten Hydrolysekonstante nach Lindsay (1979)

<sup>e</sup> nach Burgess (1978, S. 182f)

<sup>f</sup> nach Holleman (1995, S. 161)

<sup>g</sup> Schichtabstand in Montmorilloniten nach Barshad (1950)

<sup>h</sup> Schichtabstand in Montmorilloniten nach McBride & Mortland (1974)

In Böden bilden sich die NH<sub>4</sub><sup>+</sup> vor allem durch den Abbau von organischer Substanz und werden über Ionenaustauschvorgänge in den Tonmineralen angereichert. Dort sind die NH<sub>4</sub><sup>+</sup> teils so fest gebunden (Ammonium-Fixierung), dass sie für die Pflanzen zunächst nicht verfügbar sind. Bei der Adsorption an Tonminerale zeigen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ein ähnliches Verhalten wie K<sup>+</sup> (Tabelle 2.5). Beide passen aufgrund ihrer Geometrie (Ionenradius) gut in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht der Tonminerale, was sich in einer geringen Mobilität widerspiegelt. Auf diese Weise werden eine schnelle Nitrifikation und Austrag des Nitrats aus dem Boden verhindert. Erst bei Verringerung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration in der Bodenlösung werden die in den Tonmineralen fixierten NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in die Bodenlösung nachgeliefert. Die Tonminerale dienen somit als Speicher für Pflanzennährstoffe (Schwertmann & Niederbudde, 1993).

Andererseits kann eine Anreicherung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in Böden bei nicht ausreichender Pufferkapazität zur Bodenversauerung beitragen, da bei der Oxidation von Ammonium zu Nitrit Protonen freigesetzt werden (Wild, 1995):



Eine Verringerung des pH-Wertes im Boden kann wiederum zur Mobilisierung von vorhandenen Schwermetallen führen.

$\text{NH}_4^+$ -belegte Tone sind durch spezifische Merkmale unter den mit Kationen ausgetauschten Tonen gekennzeichnet.  $\text{NH}_4^+$  haben eine geringe Hydratationsneigung, ausgeprägte Polarisierbarkeit und H-Bindungskapazität. Der Schichtabstand in  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonmineralen ist gering (Tabelle 2.5). Die Selektivität der Dreischichttonminerale gegenüber  $\text{NH}_4^+$  ist hoch (Barshad, 1950, Pérez-Rodríguez et al., 2004). Aufgrund der besonderen Eigenschaften werden  $\text{NH}_4^+$ -Verbindungen zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (Lagaly, 1993a) und zur Bestimmung der Schichtladungsverteilung (Chourabi & Fripiat, 1981, Petit et al., 1999) von Tonen herangezogen.

Die charakteristischen Eigenschaften der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tone spielen auch eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit Deponieabdichtungen. In solchen Abdichtungen werden quellfähige Tone eingesetzt, um eine geringe Durchlässigkeit gegenüber Wasser zu erreichen. In Abfalldeponien kommen die Tone in Kontakt mit sehr vielfältigen Lösungen. Deponiesickerwässer haben eine komplexe Zusammensetzung an verschiedenen Kationen. Darunter ist  $\text{NH}_4^+$  ein wesentliches Kation (Trabelsi et al., 2000).

Die andauernde Wechselwirkung einer Deponieabdichtung mit den  $\text{NH}_4^+$  im Sickerwasser durch Ionenaustausch kann die Durchlässigkeit der Tonminerale erhöhen.  $\text{NH}_4^+$ -belegte Smectite haben eine höhere Porosität, geringere Quellfähigkeit und eine 5-mal höhere Durchlässigkeit gegenüber Wasser als  $\text{Na}^+$ -belegte Smectite. Für kompaktiertes Material beträgt die Durchlässigkeit für  $\text{Na}^+$ -belegte Smectite  $0,3 \cdot 10^{-12}$  m/s und für  $\text{NH}_4^+$ -belegte Smectite wie auch für  $\text{Ca}^{2+}$ -belegte Smectite  $1,4 \cdot 10^{-12}$  m/s (Gautier et al., 2010).

Die Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  kann ebenso die Auflösung von carbonatischen Bestandteilen fördern. Die Wechselwirkung mit den gelösten  $\text{Ca}^{2+}$  kann wiederum die Durchlässigkeit von Abdichtungsmaterialien erhöhen. Vielmehr geben einige Hersteller Additive wie Na-Polyphosphat zu, die gelöstes Calcium ausfällen sollen (Egloffstein, 2000).

In kompaktierten Materialien ist neben dem Ionenaustausch vor allem die Gefügeänderung infolge Austrocknens ausschlaggebend für die Erhöhung der Durchlässigkeit gegenüber Wasser. Wird ein Austrocknen vermieden, bleiben die Eigenschaften von Bentoniten bis zu einer Verringerung des  $\text{Na}^+$ -Anteils auf 40% der austauschbaren Kationen weitgehend erhalten (Egloffstein, 2000).

Andererseits kann eine Gefügeänderung auch dann eintreten, wenn organische Stoffe in den anstehenden Wässern präsent sind (Hasenpatt, 1988).



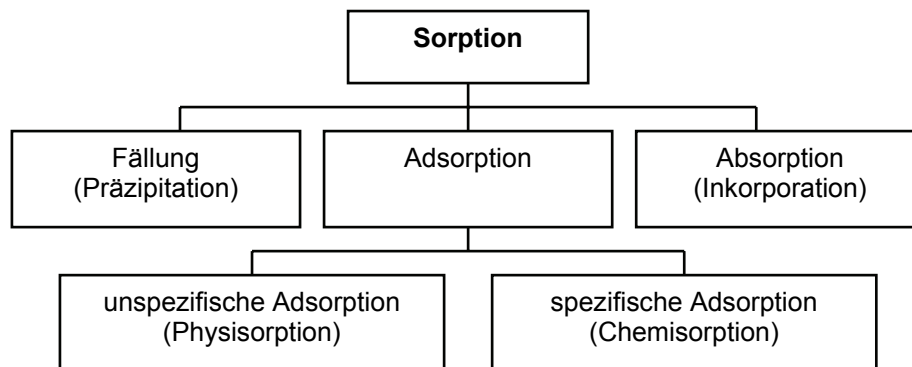
### 3 Chemisch-Mineralogische Vorbetrachtungen

#### 3.1 Kupfer-Einbindung in Bentonite

##### 3.1.1 Sorptionsmechanismen im Überblick

Die Sorptionsvorgänge, die an Bentoniten auftreten können, sind sehr komplex und überlagern sich gegenseitig. Eine eindeutige Trennung zwischen einzelnen Vorgängen ist nicht immer möglich.

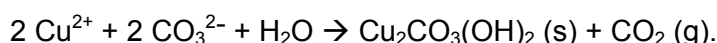
Unter **Sorption** versteht man allgemein alle Vorgänge, bei denen ein Stoff durch einen anderen Stoff, der mit ihm in Berührung steht, selektiv aufgenommen wird (Falbe & Regitz, 1998). Für Bentonite lassen sich daraus vor allem die Mechanismen Fällung, Adsorption und Absorption ableiten (Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1** Übersicht zu Sorptionsmechanismen in Bentoniten.

**Fällung** tritt immer dann auf, wenn das Löslichkeitsprodukt eines Salzes in einer Lösung, welches die beteiligten Ionen enthält, überschritten wird. Das Ausfällen eines Salzes kann zur Folge haben, dass gleichzeitig weitere Salze mit ausgefällt werden, auch wenn deren Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten ist. Dieser Vorgang wird als Mitfällung bezeichnet (Sposito, 2008).

In Bentoniten können Salze aus den anstehenden Lösungen ausgefällt und auf der Oberfläche der Tonminerale und anderer Phasen als Niederschlag angereichert werden. Wenn die anstehenden Lösungen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  enthalten, kann beispielsweise Malachit ausfallen. Dafür lässt sich folgende Reaktionsgleichung angeben:



Es ist bekannt, dass in den Zwischenschichten von  $\text{Al}^{3+}$ -modifizierten Smectiten Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ausgefällt werden kann (Furrer et al., 2001, Harsh & Doner, 1984).

Weiterhin wird die Ausfällung von neuen Feststoffphasen auf der Oberfläche von Tonmineralen beschrieben, wobei Kationen wie  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  in Doppelschichthydroxiden eingebunden werden (Kretzschmar, 2010).

Bei der **Adsorption** erfolgt allgemein eine Anlagerung von Stoffen an den Grenzflächen von fester, flüssiger oder gasförmiger Materie (Falbe & Regitz, 1998). Die Oberfläche von Tonmineralen trägt üblicherweise eine negative Ladung, so dass positiv geladene Teilchen (Kationen) zum Ladungsausgleich an der Oberfläche von Tonmineralen angereichert werden können. Je nachdem wie stark die Teilchen an der Oberfläche gebunden werden, unterscheidet man zwischen unspezifischer Adsorption und spezifischer Adsorption (Kretzschmar, 2010, Wild, 1995).

Die **unspezifische Adsorption**, auch Physisorption genannt, beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen (vor allem Van-der-Waals-Kräfte). Hierbei sind die Bindungskräfte für das Haften der Teilchen an der Oberfläche gering (Bindungsenergie  $< 41,9$  kJ/mol) (Falbe & Regitz, 1998).

Die unspezifische Adsorption ist wenig stabil und reversibel. Die adsorbierten Kationen können durch eine äquivalente Menge anderer Kationen ausgetauscht werden. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Kationenaustauschvermögen (Kretzschmar, 2010).

Bei Smectiten werden die Kationen hauptsächlich an der inneren Oberfläche (Zwischenschicht) adsorbiert. Diese Adsorption wird durch die permanenten, pH-Wert-unabhängigen, negativen Ladungen der Tonminerale verursacht, die durch den isomorphen Ersatz von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Tonmineralstruktur entstehen (Wild, 1995).

Dabei werden die Kationen über einen außersphärischen Komplex gebunden, wobei mindestens ein Wassermolekül zwischen dem Kation und der Oberfläche vorhanden ist (Kretzschmar, 2010, Sposito, 2008).

Auch an der äußeren Oberfläche (Kanten) der Tonminerale können Kationen über einen außersphärischen Komplex angelagert werden. Diese Adsorption wird durch die variablen, pH-Wert-abhängigen, negativen Ladungen verursacht, die durch Protonenabgabe an den Rändern der Tonmineral Kristalle entstehen (Wild, 1995).

Da die Oberfläche unterschiedliche Affinität gegenüber verschiedenen Kationen besitzt, werden bestimmte Kationen bevorzugt angelagert. Die Affinität des zu adsorbierenden Kations zur Oberfläche steigt mit zunehmendem Ionenradius und mit zunehmender Ionenwertigkeit. Dabei ändert sich die Selektivität mit dem Belegungsgrad (Sposito, 2008).

Die **spezifische Adsorption**, auch Chemisorption genannt, beruht auf stärkeren Bindungskräften mit kovalenten Anteilen (Bindungsenergie  $\geq 41,9$  kJ/mol) (Falbe & Regitz, 1998).

Einige Kationen werden unabhängig von ihrer Ladung oder Ionengröße von der Oberfläche von Tonmineralen bevorzugt adsorbiert, über stabile und teils irreversible Bindungen. Die adsorbierten Kationen können dann meist nicht durch Ionenaustausch von der Oberfläche entfernt werden.

Die spezifische Adsorption ist mit der Neigung der Kationen zur Hydrolyse und der Bildung von Hydroxokomplexen verbunden. Die Affinität des zu adsorbierenden Kations zur Oberfläche von Tonmineralen steigt mit abnehmendem pK-Wert der ersten

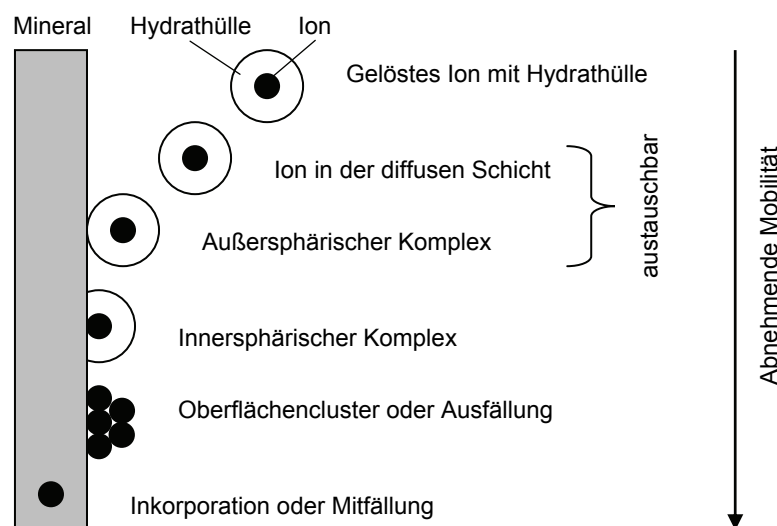


Hydrolysekonstante des Kations. Insbesondere Schwermetallionen können in Form von stabilen Komplexen gebunden werden (Sposito, 2008).

Nach Kretzschmar (2010) lässt sich die hohe Selektivität von  $K^+$  und  $NH_4^+$  gegenüber Smectiten auch der spezifischen Adsorption zuordnen. Ursache hierfür ist, dass diese Kationen leicht dehydratisiert werden können und schließlich aufgrund ihres ähnlich großen Ionenradius gut in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht passen. Auf diese Weise gelangen sie sehr dicht an die Oberfläche und werden dort sehr fest gehalten.

Die spezifische Adsorption erfolgt nach Sposito (2008) über einen innersphärischen Komplex, wobei die Wassermoleküle zwischen den zu adsorbierenden Teilchen und der Oberfläche verdrängt werden. Die Ionen werden direkt an die Oberfläche gebunden.

In Abbildung 3.2 ist schematisch dargestellt wie die Sorption von Kationen an einem Mineral erfolgen kann.



**Abbildung 3.2** Sorption von Ionen an einem Mineral (nach Kretzschmar, 2010, S. 134, leicht verändert).

Nach dem Prinzip der diffusen Ionenschicht entspricht die spezifische Adsorption der Anreicherung eines fester haftenden, geordneten Teils mit hoher Konzentration an Kationen in der sogenannten Sternschicht in unmittelbarer Nähe der Oberfläche. Dagegen interagieren die unspezifisch adsorbierten Kationen in der sich anschließenden, diffusen Ionenschicht, wobei die Ionendichte mit der Entfernung von der Oberfläche abnimmt (Kretzschmar, 2010, Yong, 2001).

Stark hydratisierte, einwertige Kationen wie  $Na^+$  bilden schwache außersphärische Komplexe an den negativ geladenen Oberflächen. Der größte Teil hält sich im diffusen Ionenschwarm um die negativ geladene Oberfläche auf (Kretzschmar, 2010).

Diffuse Ionenschichten treten bei Smectiten dann auf, wenn der Schichtabstand (wie im Fall von  $Li^+$  oder  $Na^+$  als Zwischenschichtkationen) deutlich größer als 20 Å ist oder sich die Schichten ganz voneinander trennen (Lagaly, 1993a).

Eine Zusammenfassung der Eigenschaften von unspezifischer Adsorption und spezifischer Adsorption befindet sich in Tabelle 3.1.

**Tabelle 3.1** Gegenüberstellung von unspezifischer Adsorption und spezifischer Adsorption (ergänzt nach Sposito, 2008, S. 228).

Eigenschaft	unspezifische Adsorption (Physisorption)	spezifische Adsorption (Chemisorption)
Oberflächenkomplex	außersphärischer Komplex und diffuser Ionenschwarm	innersphärischer Komplex
Hydratzustand	mindestens ein H <sub>2</sub> O-Molekül verbleibt an dem adsorbierten Ion	kein H <sub>2</sub> O-Molekül zwischen adsorbiertem Ion und der Oberfläche
Ladung der Oberfläche im Vergleich zur Ladung des zu adsorbierenden Teilchens	stets entgegengesetzt	entgegengesetzt oder gleich
Bindungscharakter	elektrostatischer Natur; Van-der-Waals-Kräfte (und Ionenbindung)	kovalente Bindungsanteile
Stabilität der Bindung	unstabil, reversibel, austauschbar	stabil, teils irreversibel
pH-Wert-Einfluss	größtenteils pH-Wert-unabhängig (permanente Ladungen)	pH-Wert-abhängig
Affinität des zu adsorbierenden Kations zur Oberfläche	steigt mit zunehmendem Ionenradius und zunehmender Ionenwertigkeit	steigt mit abnehmendem pK-Wert der ersten Hydrolysekonstante des Kations

Unter der **Absorption** versteht man allgemein, dass ein Stoff im Inneren eines anderen Stoffes aufgenommen wird (Falbe & Regitz, 1998). In Tonmineralen können unter bestimmten Bedingungen zuvor an der Oberfläche adsorbierte Ionen in das Innere der Tonminerale migrieren und dort auf bestimmten Gitterplätzen fixiert werden (Brümmer et al., 1986, Gerth, 1985). Diese Art der Bindung beruht auf starken Bindungskräften (kovalente Bindungsanteile), ist sehr stabil und irreversibel. Die Ionen werden direkt in die Aluminosilicatstruktur eingebunden.

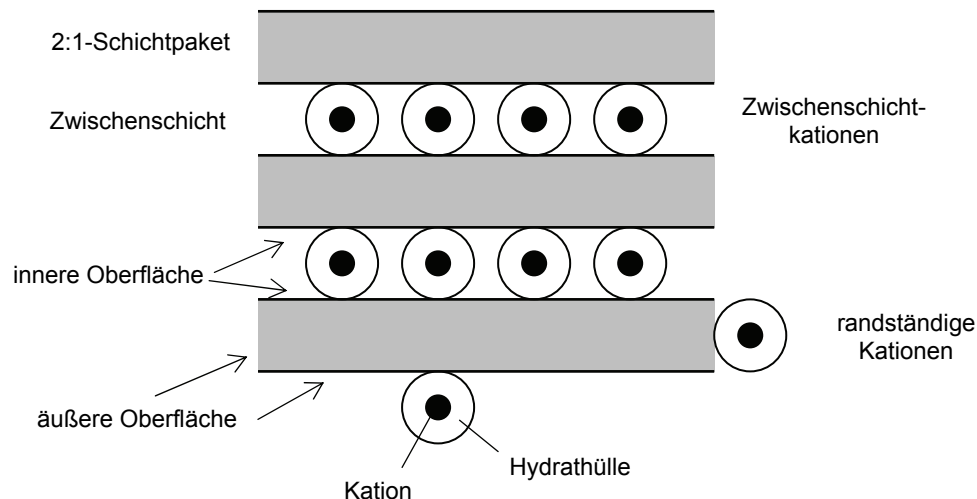
### 3.1.2 Kationenaustauschvermögen von Bentoniten

Das ausgeprägte Kationenaustauschvermögen ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Tonminerale. Die Höhe des Austauschvermögens ist durch die vorherrschenden permanenten negativen Ladungen (Schichtladung) der Tonminerale festgelegt. Um diese Ladung auszugleichen, befindet sich eine entsprechende Menge an austauschfähigen und

somit reversibel adsorbierten Kationen in den Zwischenschichten der Dreischichttonminerale (Lagaly, 1993a).

Daneben tragen die Ränder der Tonmineralokristalle eine variable Ladung (Kantenladung), die pH-Wert-abhängig ist. Bei Smectiten beträgt der Anteil der randständigen austauschbaren Kationen bei pH-Werten im neutralen Bereich etwa 20% aller austauschbaren Kationen (Vogt, 1975).

Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung zur Anordnung der austauschbaren Kationen in einem Smectit.



**Abbildung 3.3** Austauschbare Kationen in einem Smectit.

Die Gesamtheit der austauschbaren Kationen im Bentonit wird durch die Kationenaustauschkapazität (KAK) beschrieben. Sie wird in Milliäquivalent pro 100 g Feststoff [meq/100 g] ausgedrückt (1 meq = 1 mmol/z; z = Ladung). Die KAK bei pH-Werten im Carbonatpufferbereich (pH 7 – 8) wird als potenzielle Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{pot}$ ) bezeichnet und die KAK bei vorhandenem, bentoniteigenem pH-Wert als effektive Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{eff}$ ). Die Ermittlung der  $KAK_{pot}$  wird gewöhnlich mit gepufferten Austauschlösungen (Carbonatpuffer) durchgeführt und die Bestimmung der  $KAK_{eff}$  mit ungepufferten Austauschlösungen (Dohrmann, 1997, Heimerl, 1998).

Die Summe der austauschbaren Kationen  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  wird als S-Wert bezeichnet und die Summe der austauschbaren Kationen  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H^+$  (bzw.  $H_3O^+$ ) als H-Wert. Der T-Wert entspricht der gesamten Kationenaustauschkapazität ( $T = S + H$ ). Dabei steigt der S-Wert mit zunehmendem pH-Wert an, wobei der H-Wert mit abnehmendem pH-Wert steigt.

Zur Bestimmung der KAK sind mehrere Verfahren bekannt. Häufig wird die Ammoniumacetatmethode eingesetzt, wobei alle austauschfähigen Kationen im Ton durch  $NH_4^+$  ersetzt werden (Schollenberger & Dreibelbis, 1930, Mackenzie, 1951, Bain & Smith, 1994):  $Na^+$ -belegter Bentonit +  $CH_3COONH_4 \rightarrow NH_4^+$ -belegter Bentonit +  $CH_3COONa$ .

Auch zur Bestimmung der austauschbaren Schwermetall-Fraktion in Böden und Sedimenten werden Ammonium-Salze verwendet (Gatehouse et al., 1977, Gibson & Farmer, 1986, Kersten & Förstner, 1995, Zeien & Brümmer, 1989).

Allgemein anerkannt ist ebenfalls die Methode nach Tessier et al. (1979), wobei eine  $MgCl_2$ -Lösung als Elutionsmittel genutzt wird und die austauschbar gebundenen Schwermetallionen durch Magnesiumionen ersetzt werden.

Nach DIN ISO 13536 wird der Einsatz von  $BaCl_2$ - und  $MgSO_4$ -Lösung zur Bestimmung der KAK empfohlen. Dabei werden die austauschfähigen Kationen durch  $Ba^{2+}$  ersetzt und anschließend durch  $Mg^{2+}$  verdrängt.

Eine weitere, von der Industrie bevorzugte Möglichkeit zur Ermittlung der KAK von Tonen ist die Verwendung einer Austauschlösung aus Methylenblau (Lagaly, 1993a).

Alle oben genannten Verfahren sind jedoch zum Teil sehr aufwendig und liefern bei ungünstiger mineralogischer Zusammensetzung (wie Präsenz von Carbonat) keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Überschussadsorption, unvollständiger Austausch und Austauschkonkurrenz durch gelöste Festphasen sind nur einige Probleme, die bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Tonen auftreten können (Dohrmann, 1997).

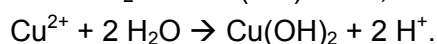
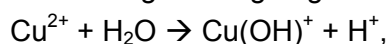
Ein exakteres Verfahren ist die Silber-Thioharnstoff-Methode nach Dohrmann (1997), wobei die Probe mit einer Silber-Thioharnstoff-Lösung in einem Ammoniumacetat-Puffer (oder ungepuffert je nach pH-Wert der Probe) in Kontakt gebracht wird und alle austauschfähigen Kationen durch komplexierte Silberionen ersetzt werden.

Ein neueres Verfahren wurde auf Basis des Cobalthexamin-Komplexes entwickelt und kann ebenso vorteilhaft zur Bestimmung der KAK und austauschbaren Kationen von carbonathaltigen Tonen angewendet werden (Dohrmann & Kaufhold, 2009).

Bei pH-Werten von 5,5 bis 6,5 eignet sich auch die Cu(II)-Triethylentetramin-Methode nach Meier & Kahr (1999), wobei die adsorbierten Kationen gegen komplexierte Cu(II)-Ionen ausgetauscht werden.

### 3.1.3 Spezifische Adsorption

Schwermetallionen wie  $Cu^{2+}$  können auch in Form von stabilen, innersphärischen Komplexen an der Oberfläche von Tonmineralen gebunden werden (McBride, 1976, 1982). Mit steigendem pH-Wert unterliegen die in Lösung vorliegenden  $Cu^{2+}$  der Hydrolyse. Die häufigsten Hydrolyseprodukte sind  $Cu(OH)^+$  und  $Cu(OH)_2$ , die nach folgenden Reaktionsgleichungen gebildet werden:



Auch andere Kationen können in Wasser Hydroxokomplexe bilden. Maßgebend für die Neigung zur Ausbildung von Hydroxokomplexen bei einem bestimmten pH-Wert ist der pK-Wert der ersten Hydrolysekonstante des Kations (Formel 3.1). Ein großer pK-Wert bedeutet,

dass das erste Hydrolyseprodukt erst bei einem höheren pH-Wert gebildet wird (Kretzschmar, 2010).

$$pK_1 = -\lg \frac{c[\text{Cu}(\text{OH})^+] \times c[\text{H}^+]}{c[\text{Cu}^{2+}]}$$

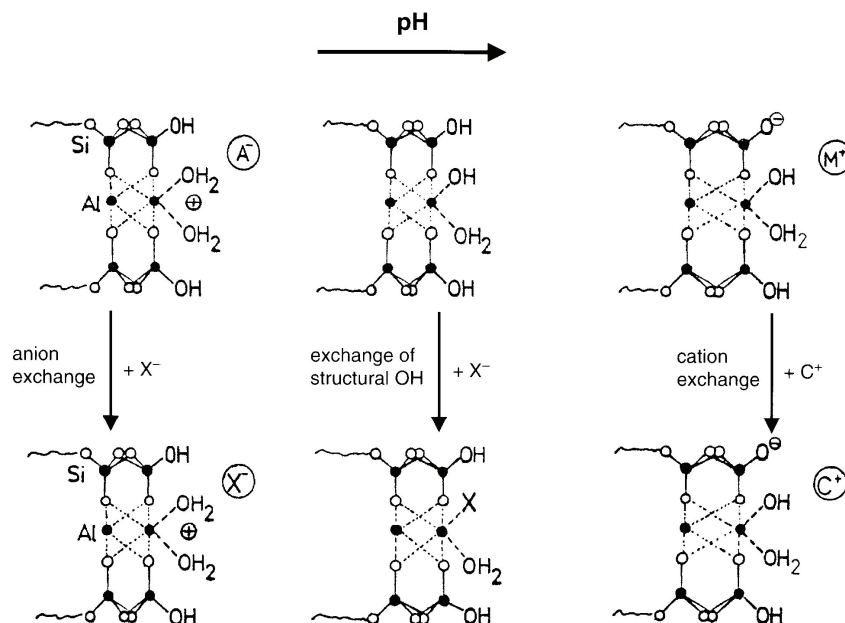
**Formel 3.1**

$pK_1$ ... negativer dekadischer Logarithmus der ersten Hydrolysekonstante  
 $c$ ... Stoffmengenkonzentration der Stoffe in der Gleichgewichtslösung

Je mehr Bindungen ein adsorbiertes Kation zu einer reaktiven Oberflächengruppe ausbildet desto stabiler ist der Komplex. Unter reaktiven Oberflächengruppen versteht man OH-Gruppen, Silanolgruppen (Si-OH) und Aluminolgruppen (Al-OH), an der äußeren Oberfläche der Tonminerale, welche Protonen aufnehmen bzw. abgeben können. Mit zunehmendem pH-Wert geben die Oberflächen Protonen ab und werden stärker negativ geladen:

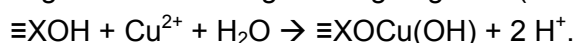


Dadurch entstehen variable Ladungen (Abbildung 3.4). Die spezifische Adsorption hängt nicht nur von der Oberflächenladung sondern auch von der Art, Anordnung und Reaktivität der funktionellen Oberflächengruppen ab (Baeyens & Bradbury, 1997, Kretzschmar, 2010).



**Abbildung 3.4** pH-abhängige Ladungen und austauschbare Kationen ( $M^+$ ,  $C^+$ ) und Anionen ( $A^-$ ,  $X^-$ ) an der äußeren Oberfläche von Tonmineralen (Lagaly, 1993a, S. 90).

Ab pH-Werten von 5,5 ist mit einer spezifischen Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$  zu rechnen. Dabei ist die Gruppe  $\equiv\text{XOCu}(\text{OH})$  die vorherrschende Spezies bei der spezifischen Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$  an Smectiten. Für die Ausbildung eines Oberflächenkomplexes mit  $\text{Cu}^{2+}$  kann man folgende Reaktionsgleichung angeben (Stadler & Schindler, 1993):



Bei höheren pH-Werten, im basischen Bereich, kommt es bevorzugt zur Ausbildung von Clustern (Cu-Cu) an der Oberfläche der Tonminerale. Hyun et al. (2000) geben für einen dimeren Oberflächenkomplex an Montmorillonit einen Abstand (Cu-Cu) von etwa 3,3 Å an. Nach Strawn et al. (2004) erfolgt eine Clusterbildung bei hoher Ionenstärke der Austauschlösung, die neben Cu<sup>2+</sup> einen höheren Anteil anderer Kationen wie Ca<sup>2+</sup> aufweist, so dass Cu<sup>2+</sup> nicht an der unspezifischen Adsorption beteiligt sind, sondern zur Bildung von kleinen, dimeren Clustern an der äußeren Oberfläche der Tonminerale neigen.

### 3.1.4 Thermisches Verhalten von Bentoniten / Hofmann-Klemen-Effekt

Durch thermische Behandlung bei Temperaturen ab 200°C können zuvor an der Oberfläche adsorbierte Kationen in das Innere der Tonminerale migrieren und dort auf bestimmten Gitterplätzen fixiert werden. Dieser als Hofmann-Klemen-Effekt bekannte Vorgang wurde erstmals für Li<sup>+</sup>-belegte Smectite beschrieben (Hofmann & Klemen, 1950).

Der Hofmann-Klemen-Effekt wird zur Unterscheidung von Montmorilloniten und Beidelliten (vgl. Tabelle 2.3, S. 9) angewendet. Im Fall von Montmorillonit gelangen die Li<sup>+</sup> bei thermischer Behandlung bis in die Oktaederschicht, was zum Verlust der Kationenaustauschfähigkeit führt. Bei Beidelliten bleibt dagegen die Austauschfähigkeit größtenteils erhalten (Greene-Kelly, 1953).

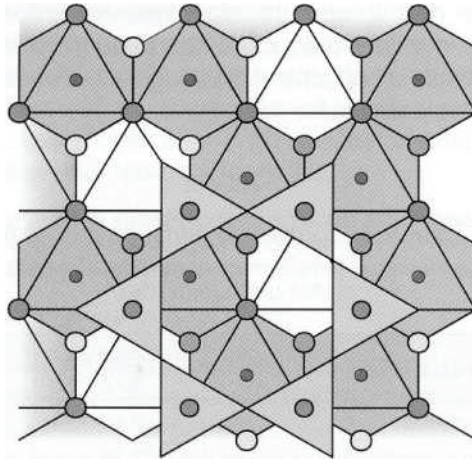
Der Hofmann-Klemen-Effekt wird gezielt genutzt, um Smectite mit verringerter Schichtladung (Komadel et al., 2005) bzw. reduziertem Quellverhalten (Chorom & Rengasamy, 1996) herzustellen.

Verschiedene Kationen dringen unterschiedlich tief in die Schichtpakete von Montmorilloniten ein. Nach Madejová et al. (1999) können Lithiumionen bis in die Oktaederschicht wandern. Kupfer- und Cadmiumionen können bis in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht migrieren (Karakassides et al., 1999). Dadurch verringern sich Quellfähigkeit und Kationenaustauschkapazität (Hrobáriková et al., 2001). Für die genaue Position von fixierten Cu<sup>2+</sup> in Montmorilloniten findet man in der Literatur unterschiedliche Angaben (Tabelle 3.2).

**Tabelle 3.2** Position von fixierten Cu<sup>2+</sup> in Montmorilloniten mit Quellenangabe.

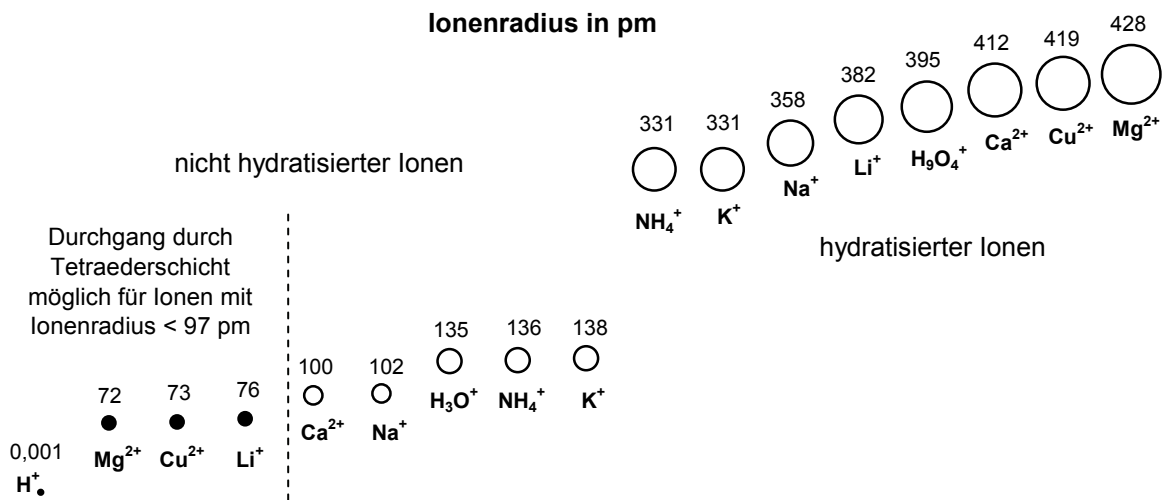
Tetraederschicht	Oktaederschicht	Tetraeder- und Oktaederschicht
Karakassides et al. (1999)	Emmerich (2000)	McBride & Mortland (1974)
Madejová et al. (1999, 2006)	Mosser et al. (1997)	He et al. (2001)
Tettenhorst (1962)	Shaiek et al. (2003)	Heller-Kallai & Mosser (1995)

Damit die Kationen bis in die Oktaederschicht vordringen können, müssen sie die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht passieren (Abbildung 3.5). Ein Durchgang durch diese Öffnungen ist prinzipiell für Kationen möglich, deren Ionenradius kleiner als 97 pm beträgt (Emmerich et al., 2001). Das trifft beispielsweise für die nicht hydratisierten Kationen H<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Li<sup>+</sup> zu.



**Abbildung 3.5** Draufsicht auf Tetraeder- und Oktaederschicht (Bouchet et al., 2000).

Abbildung 3.6 zeigt dazu eine Übersicht zu den Ionenradien einiger nicht hydratisierter und hydratisierter Kationen. Liegen die Kationen bei Präsenz von Wasser wie nach einer Wärmebehandlung bei zu geringen Temperaturen in hydratisierter Form vor, können diese Kationen aufgrund ihrer Größe (zusätzliche Hydrathülle) nicht in die Schichtpakete von Montmorilloniten eindringen.

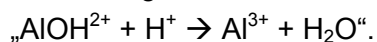


**Abbildung 3.6** Übersicht zu den Ionenradien einiger nicht hydratisierter und hydratisierter Kationen. Zusammengestellt aus Daten von Conway (1981), Holleman (1995, S. 233), Nightingale (1959), Roobottom et al. (1999), Shannon (1976).

## 3.2 Modifizierung von Bentoniten durch saure Aktivierung

### 3.2.1 Behandlung mit Säuren und Harzaustauschern

Unter der sauren Aktivierung von smectitischen Tönen versteht man üblicherweise deren Behandlung mit hochkonzentrierten Mineralsäuren, um eine Steigerung der Porosität und Vergrößerung der inneren Oberfläche zu erzielen (Srasra et al., 1989, Jozefaciuk & Bowanko, 2002). Sauer aktivierte Bentonite können als Adsorptionsmittel/Bleicherde (Pradas et al., 1994, Kaufhold, 2001, Kara et al., 2003) oder aufgrund der ausgebildeten aktiven Zentren als Katalysator (Chitnis & Sharma, 1997) eingesetzt werden. Die dabei zugrundeliegenden strukturellen Änderungen der Tonminerale sind schon länger untersucht worden. Paver & Marshall (1934) resümierten bereits, dass im Laufe der Bodenversauerung die im Ton fest gebundenen Aluminium- und Eisenionen freigesetzt und je nach pH-Wert in eine austauschbare Form überführt werden. Es stellte sich die Frage, ob die „(Al)-Tone“ über „(H)-Tone“ entstehen oder ob die oktaedrischen Aluminiumionen direkt durch die Protonen freigesetzt werden (Veith, 1969). Dabei existieren in den „(H)-Tonen“ bei Präsenz von Wasser keine Protonen in den Zwischenschichten der Tonminerale, sondern hydratisierte Hydroniumionen (Holleman, 1995, S. 233), welche als Protonendonatoren agieren. Banin & Ravikovitch (1966) gehen davon aus, dass der Ionenaustausch und die Zersetzung der Oktaederschicht gleichzeitig ablaufen. Es wird folgende Reaktionsgleichung für die Zersetzung der Oktaederschicht angegeben:



Neuere Untersuchungen zeigen, dass beide Reaktionen unmittelbar nacheinander ablaufen. „(H)-Tone“ sind nicht stabil und wandeln sich spontan zur „(H,Al,Fe,Mg)-Form“ um (Autotransformation). Die oktaedrischen Kationen, die durch den Säureangriff freigesetzt werden, wandern in die Zwischenschicht, um den Ladungsausgleich der autotransformierten Smectite zu gewährleisten (Janek & Komadel, 1993; Komadel et al., 1997).

Die Strukturänderungen an sauer aktivierten Smectiten können mittels Infrarotspektroskopie durch die Abnahme der Si-O-Al-Banden (Freisetzung von oktaedrischen Kationen) und Zunahme der Si-O-Banden (Ausbildung von amorphem Quarz) aufgezeigt werden (Breen et al., 1997). Mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) wurde der primäre Ort des Protonenangriffs (vorzugsweise über die Kanten) auf die Tonmineralstruktur untersucht (Kaufhold et al., 2002). Die aufgelockerte, poröse Struktur, die bei der sauren Aktivierung der Tonminerale entsteht, lässt sich elektronenmikroskopisch anhand der abnehmenden Parallelordnung der Schichten nachweisen (Fahn, 1973). In den Röntgendiffraktogrammen an gealterten „sauren“ Bentoniten lässt sich eine Verschärfung des 001-Smectitreflexes (CT-Opal aus polymerisierter Kieselsäure) feststellen. Die spezifische Oberfläche/Porenvolumen und der Gehalt an in 2 %-iger Sodalösung löslichem SiO<sub>2</sub> nehmen ab. Durch die Zersetzung der Oktaederschicht entsteht zunächst poröse amorphe Kieselsäure. Mit der Alterung rekristallisiert die Kieselsäure und es entsteht von den Rändern her CT-Opal (Kaufhold, 2001, Kaufhold & Decher, 2003). CT-Opal ist eine Mischung aus amorphem SiO<sub>2</sub> und schlecht kristallisiertem Cristobalit oder Tridymit (Köster & Schwertmann, 1993).



Die saure Aktivierung kann auch durch Behandlung mit H-Harzaustauschern (Barshad, 1969, Schwertmann, 1969, Janek & Lagaly, 2001) oder durch Elektrodialyse (Weiss, 1958a) erfolgen.

Durch Einsatz von gering konzentrierten Säuren kann die strukturelle Zersetzung der Tonminerale begrenzt werden (Komadel et al., 1997).

Natürliche saure Bentonite findet man beispielsweise auf der Insel Milos/Griechenland (Decher, 1997).

### 3.2.2 Hydrolyse und Wasserdampf

Für den Bereich der Keramiktechnologie ist die vorteilhafte Wirkung des Wasserdampfes schon lange bekannt. Nechoroschew (1964) konnte nach dem Brennen bei 600°C ziegelartige Produkte erzielen, wenn die Calcinierung von quarzreichen Tonen in Wasserdampfatosphäre stattfand. Gewöhnlich wird das Tonbrennen in Luft bei Temperaturen über 1000°C durchgeführt. Doch bewirkt ein hydrothermales Brennen von Ton eine um bis zu 20% höhere Festigkeit gegenüber dem oxidierend bei gleicher Temperatur gebrannten Ton (Hohmann & Plüschke, 1981, Rotter & Hohmann, 2001). Hohmann (1991) diskutiert, dass der Wasserdampf eine „Neuorientierung der Ionen der Tonminerale im Sinne einer interatomaren Verknüpfung bewirkt, wobei die Tonminerale abgebaut und neue Valenzbindungen geknüpft werden“. Temuujin et al. (1998, 2000) fanden heraus, dass der Wasserdampf die Dehydroxylierung von Kaolinit und Montmorillonit erleichtert und die Temperaturen der nachfolgenden Reaktionen herabsetzt. Durch den Wasserdampf werden hydrolysierte Alumosilicate gebildet.

Nach Scholze (1988) kann Wasser selbst das Si-O-Netzwerk von Glas aufspalten, so dass hydrolysierte Oberflächen entstehen.

Kontaminierte Böden können durch Strahlrohrerhitzung unter Luftabschluss in sich entwickelnder Wasserdampfatosphäre verfestigt werden (Hülseberg et al., 1998).

Hydrothermal behandelte Tone weisen in Kontakt mit belastetem Klärschlamm ein gesteigertes Rückhaltevermögen von Schwermetallen (insbesondere Cadmium) auf (Kaps et al., 1997). Wasserdampf wurde in der Bodensanierung eingesetzt (Petzoldt & Becker, 1994). Durch Untersuchungen an Tonen konnte festgestellt werden, dass der freie Quarzanteil im Ton während der hydrothermalen Behandlung mit der Temperatur ansteigt. Die Ergebnisse ergaben Hinweise auf hydrolysierte Silicate und die Ausbildung einer Schwermetall-Silicat-Bindung, welche eine Gefügeverfestigung bzw. eine Schwermetall-Immobilisierung bewirkt (Kaps et al., 1999, Kaps & Hohmann, 2000, Kaps et al., 2002).

Durch die Wirkung des Wasserdampfes kann eine verstärkte Hydrolyse der austauschbaren Ionen der Tonminerale erfolgen, denn an Tonmineraloberflächen existiert eine bis zu 107 mal häufigere Dissoziation von Wasser (Frenkel, 1974, Benesi & Winquist, 1978, Kaufhold, 2001). Mit fortschreitender Hydrolyse können die Kationen der Oktaederschicht freigesetzt werden (Emmerich, 2000). Dafür lassen sich folgende Reaktionsgleichungen angeben:

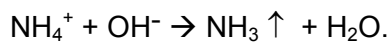




Somit können die hydratisierten Kationen als Säure bzw. Protonendonator agieren (Mortland & Raman, 1968, Yong, 2001). Auf diese Weise entsteht ein „Protonen-Ton“ bzw. ein „Hydronium-Ton“ mit einer möglichen Ausbildung von aktiven Silicatoberflächen durch Protonenumlagerung.

Bei einer thermischen Behandlung dringen die Kationen unterschiedlich tief in die Tonmineralstruktur ein (Hofmann-Klemen-Effekt). Dadurch verringern sich Quellfähigkeit und Kationenaustauschkapazität (Hrobáriková et al., 2001). Durch die Präsenz von Wasserdampf (bei hohen Dampfdrücken) bleiben Quellfähigkeit und Kationenaustauschkapazität erhalten, weil anstelle der ursprünglichen Kationen nun die freigewordenen oktaedrischen Kationen in der Zwischenschicht zur Verfügung stehen (Emmerich, 2000).

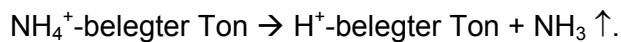
Ein bekanntes Phänomen in natriumreichen Böden ist die Hydrolyse der  $\text{Na}^+$ -belegten Tone, wodurch letztlich höhere pH-Werte resultieren. Bei solchen höheren pH-Werten, wie sie in natriumreichen oder carbonatreichen Böden vorkommen, kann gegebenenfalls Ammoniak aus dem Ton ausgasen, indem präsente Ammoniumionen abgebaut werden (Rowell, 1997, S.380, 520):



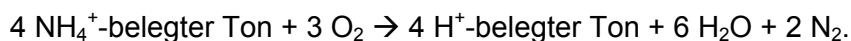
### 3.2.3 Thermische Umwandlung ammonium-belegter Bentonite

Eine weitere Möglichkeit zur Aktivierung von Silicatoberflächen kann durch den gezielten Einsatz von Ammonium erfolgen. Diese Art der Strukturmodifizierung von Silicaten ist beispielsweise durch die Untersuchungen an Zeolithen (Kühl, 1999) und alumosilicatischen Glaskeramiken (Müller & Sternitzke, 1991) bekannt.

Es wurden thermische Untersuchungen an  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonen bzw.  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithen durchgeführt (Barshad, 1950, Chu, 1976, Beyer et al., 1981, Chandrasekhar & Pramada, 2001, Bishop et al., 2002). Üblicherweise wird bei der thermischen Umwandlung von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonen Ammoniak freigesetzt, so dass ein „Protonen-Ton“ entsteht (Chaminade, 1962, Earnest, 1991):



Nach Barrer (1949) erfolgt in Sauerstoffatmosphäre eine intrakristalline Oxidation der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, wobei letztendlich kein Ammoniak, sondern umweltfreundlicher Stickstoff freigesetzt wird:



$\text{H}^+$ -belegte Zeolithe wurden durch thermische Umwandlung oder Evakuierung von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithen hergestellt (Uytterhoeven et al., 1965, Vega & Luz, 1987, Benesi, 1967).

An  $\text{NH}_4^+$ -belegten Vermiculiten konnte ein Zusammenhang zwischen der thermischen  $\text{NH}_4^+$ -Zersetzung und dem Abbau struktureller OH-Gruppen festgestellt werden (Jiménez de Haro et al., 2003). Bei  $\text{NH}_4^+$ -belegten Vermiculiten erfolgt im Gegensatz zu  $\text{NH}_4^+$ -belegten Smectiten die Deammonisierung deutlich oberhalb 450°C (Poyato et al., 2002, Pérez-

Maqueda et al., 2003, Pérez-Rodríguez et al., 2004). Ziel für eine moderate Aktivierung muss es sein, dass die Deammonisierung unterhalb der Dehydroxylierungstemperatur erfolgt.

Durch die thermische Umwandlung von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Mehrschichttonmineralen bietet sich eine moderate Möglichkeit zur sauren Aktivierung. Dieses Verfahren wurde bereits von Cook (1935) genutzt, um ein „saures“ Material herzustellen. Doch erfolgt bis heute keine Nutzung im technischen Maßstab. Jankovič & Komadel (2000) konnten jedoch zeigen, dass bei  $300^\circ\text{C}$  thermisch umgewandelte  $\text{NH}_4^+$ -belegte Montmorillonite nahezu die gleiche katalytische Aktivität aufweisen wie durch Säurebehandlung aktivierte Montmorillonite.

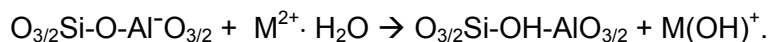
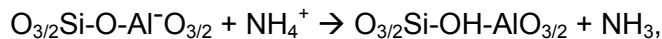
Die katalytisch wirkenden aktiven Zentren werden beispielsweise durch zusätzliche Brücken-OH-Gruppen (Brönstedt-Zentren) ausgebildet (Fischer, 1993).

Bosáček et al. (1984) untersuchten an  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithen die aciden Zentren bei verschiedenen Aktivierungsbedingungen und stellten fest, dass nach einer Wärmebehandlung bei  $350^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  die größte Zahl an OH-Gruppen existiert.

Diese Säurezentren konnten infrarotspektroskopisch durch das Auftreten von zusätzlichen OH-Banden bei  $3476\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $3660\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden (Uytterhoeven et al., 1965, Russel & White, 1966).

Thermisch behandelte  $\text{NH}_4^+$ -ausgetauschte Tone zeigen ähnliche Infrarotspektren wie Tone mit Kationen hoher Hydratationsenthalpie (wie  $\text{Li}^+$ -belegte Tone oder  $\text{Mg}^{2+}$ -belegte Tone). An beiden können zusätzliche Säurezentren aufgezeigt werden (Russel & Farmer, 1964, Farmer & Russel, 1967, White & Burns, 1963).

Uytterhoeven (1978) gibt folgende Mechanismen zur Ausbildung von aciden OH-Gruppen an:



An thermisch behandelten  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithen bzw.  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonen können neben den Brönstedt-Zentren auch Lewis-Zentren (wie dreifach koordiniertes Aluminium) in der Tetraederschicht auftreten (Beyer et al., 1981, Wright et al., 1972, Kühl, 1999).

Dagegen würden keine katalytischen Zentren auftreten, wenn die bei der Deammonisierung freigesetzten Protonen bis in die Oktaederschicht vordringen und dort vorhandene OH-Gruppen neutralisieren und somit die Oktaederschicht abbauen (Davidtz, 1976).

### *Schlussfolgerung*

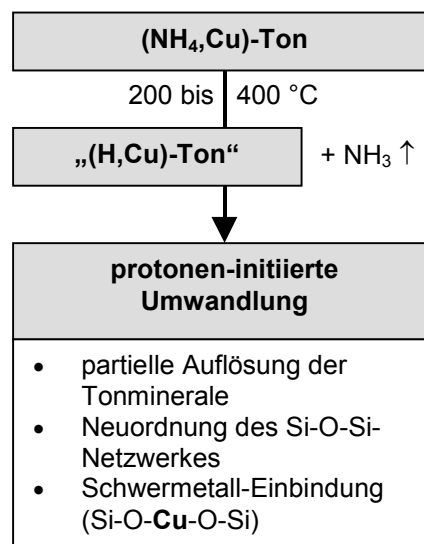
Eine Zusammenfassung zu den Möglichkeiten der chemischen Modifizierung von Smectiten findet man bei Komadel (2003). Aus den aufgezeigten Wegen zur chemischen Modifizierung bzw. sauren Aktivierung einschließlich der thermischen Behandlung von Smectiten lassen sich folgende Schlussfolgerungen für die Zielstellung der eigenen Arbeit ableiten.

Bei den Untersuchungen der Bentonite und Montmorillonite ( $< 2\ \mu\text{m}$ ) spielen strukturelle und makroskopische Änderungen eine Rolle, die sowohl aus einer sauren Aktivierung resultieren können als auch aus einer thermisch bedingten Migration von Kationen in das Innere der Tonminerale. Das daraus abgeleitete Untersuchungskonzept sieht vor, dass der Ton mit oder ohne einen Reaktionspartner bei einer bestimmten Temperatur umgesetzt wird, so dass

ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -belegter Ton bzw. ein  $\text{H}^+$ -belegter Ton entsteht, der je nach Stärke des Protonenangriffs zu einer vorteilhaften protonen-initiierten Umwandlung (Säure-Aktivierung) oder zur Auflösung der Oktaederschicht (Autotransformation, Säure-Dehydroxylierung) führen kann. Bei der moderaten sauren Aktivierung durch thermische Umwandlung von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonen sollte die Stärke des Protonenangriffs im Gegensatz zur Behandlung mit starken Mineralsäuren gering (moderat) sein.

Die Eignung solch aktivierter Tone hinsichtlich der irreversiblen bzw. festen Fixierung von Schwermetallionen (keine Mobilisierung durch Ionenaustausch) ist in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es wird jedoch berichtet, dass sauer aktivierte Montmorillonite ein amorphes Si-O-Si-Netzwerk ausbilden können (Boukerroui & Ouali, 2000, Kaufhold & Decher, 2003. Kaufhold et al. (2002) schlussfolgern, dass sich „die Kieselsäure ab einem bestimmten Zersetzungsgrad reorganisiert, was durch das bevorzugte Entstehen von 3-dimensionalen Si-O-Si-Verknüpfungen charakterisiert wird. Damit einher geht die Entstehung eines Mesoporensystems, das synthetischen Kieselgelen ähnelt“. Das finale Reaktionsprodukt entsteht durch fortschreitende Umwandlung der Tetraederschichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk von amorpher Kieselsäure (Madejová et al., 1998).

An deammonisierten Smectiten ist zwar primär keine Säure-Dehydroxylierung zu erwarten. Doch könnten partiell Si-O-Si-Verknüpfungen entstehen und dabei Schwermetallionen ( $\text{M}^{2+}$ ) eingebunden werden (Si-O-M-O-Si). Vor diesem Hintergrund erfolgten die Untersuchungen an Tonen, die sowohl mit  $\text{Cu}^{2+}$  als auch mit  $\text{NH}_4^+$  belegt waren. Das bedeutet eine gleichzeitige Präsenz von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  in den Feststoffen vor einer Wärmebehandlung. In Abbildung 3.7 ist schematisch dargestellt, wie die Aktivierung und Kupfer-Fixierung an einem ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )-belegten Ton erfolgen kann.



**Abbildung 3.7** Fixierung von Kupfer bei der sauren Aktivierung durch thermische Umwandlung von partiell mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentoniten.

Andererseits ist bekannt, dass an aluminium-modifizierten Montmorilloniten eine gesteigerte Fixierung von kleineren Kationen wie Nickel durch Einbindung in eine in der Zwischenschicht der Dreischichttonminerale eingelagerten Gibbsschicht ( $\text{Al}(\text{OH}_3)$ ) erreicht werden kann (Furrer et al., 2001).

Je nach Anwendung kann eine Fixierung von Schwermetallionen in Tonen wie im Fall der thermischen Bodensanierung gezielt genutzt werden, um beispielsweise eine mögliche Kontamination von Grundwasser durch die Schadstoffe zu verhindern. Im Hinblick auf Abdichtungsmaterialien wäre zu klären, wie eine Einbindung von Schwermetallionen infolge von äußeren Bedingungen (Wärme, Präsenz von Schwermetallen und Ammonium) die einsetzspezifischen Eigenschaften wie das Quellvermögen der Tone verändert.

Im Folgenden werden die chemischen Reaktionen, die bei den Untersuchungen an  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten auftreten können, zusammenfassend aufgeführt:

- Ionenaustausch
  - $\text{Ca}^{2+}$ -belegter Bentonit (s) +  $\text{Cu}^{2+}$  (aq)  $\rightarrow$   $\text{Cu}^{2+}$ -belegter Bentonit (s) +  $\text{Ca}^{2+}$  (aq)
  - $\text{Na}^+$ -belegter Bentonit (s) +  $\text{NH}_4^+$  (aq)  $\rightarrow$   $\text{NH}_4^+$ -belegter Bentonit (s) +  $\text{Na}^+$  (aq)
- Hydratation
  - $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
  - $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_4^+ + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 4 \text{H}_3\text{O}^+$
- Hydrolyse
  - $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+ + \text{H}^+$
- Protonenübergang
  - $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$  stets in dissoziierter Form)
  - $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- Deammonisierung
  - $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3$  (g) +  $\text{H}^+$
- Bildung von reaktiven Oberflächen (Silanol- oder Aluminolgruppen)
  - $\equiv\text{XO}^-$  (s) +  $\text{NH}_4^+$   $\rightarrow$   $\equiv\text{XOH}$  (s) +  $\text{NH}_3$  (g)
- Bindung an einer reaktiven Oberfläche
  - $\equiv\text{XOH}$  (s) +  $\text{Cu}^{2+}$  +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{XOCu}(\text{OH})$  (s) + 2  $\text{H}^+$
- Neutralisation von strukturellen OH-Gruppen
  - $[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]_{\text{Okt.}} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- Oxidation
  - $2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+$
  - $2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^-$
  - $4 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+ + 6 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{N}_2$
- Fällung
  - $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (s) +  $\text{CO}_2$  (g)



## 4 Material und Methoden

### 4.1 Probenauswahl und Aufbereitung

#### 4.1.1 Bentonite und Montmorillonite

Für die Untersuchungen wurden zwei Bentonite – Calcigel (aus Bayern) und Volclay (aus Wyoming/USA) – mit ähnlichem Kationenaustauschvermögen ausgewählt, die sich in der ursprünglichen Kationenbelegung unterscheiden. Während der Calcigel naturgemäß mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  belegt ist, enthält der Volclay eine  $\text{Na}^+$ -Belegung. Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Bentonite ist in Tabelle 4.1 gegeben.

**Tabelle 4.1** Gegenüberstellung der Bentonite Calcigel und Volclay.

	Calcigel	Volclay
Herkunft	Moosburg (Deutschland)	Wyoming (USA)
Montmorillonitgehalt	67 ma.-%	83 ma.-%
KAK (Cu-Trien)	62 meq/100g	83 meq/100 g
Austauschbare Kationen	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$
Nebengemengteile	Glimmer > Carbonat > Feldspat	Feldspat > Glimmer > Sulfat >> Carbonat >> Sulfid
Schichtladungsverteilung im Montmorillonit	Oktaederschicht, Tetraederschicht	Oktaederschicht
Dehydroxylierung	zweistufig	einstufig
Anordnung der OH-Gruppen bezüglich der unbesetzten Oktaederplätze im Montmorillonit	trans, cis	cis

Beide Bentonite unterscheiden sich in Art und Anteil an Nebengemengteilen. Die Bentonite aus Bayern sind im Gegensatz zu den Bentoniten aus Wyoming/USA durch höhere Gehalte an Glimmer und geringere Gehalte an Feldspat gekennzeichnet (Vogt & Köster, 1978).

Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Struktur (Oktaederschicht) und Schichtladungsverteilung der Montmorillonite. Wie sich diese Unterschiede auf das Sorptionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  auswirken war eine Aufgabe dieser Arbeit.

Neben den Bentoniten erfolgten die Untersuchungen auch an nahezu reinen Tonmineralen (Montmorillonit), die durch Aufbereitung und Abtrennung der < 2  $\mu\text{m}$ -Fraktion aus den Rohbentoniten gewonnen wurden.

#### 4.1.2 Vorbehandlung und Gewinnung der < 2 $\mu\text{m}$ -Fraktion der Bentonite

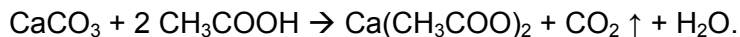
Um den Einfluss der im Bentonit enthaltenen Nebengemengteile und Akzessorien (wie Carbonate, Eisenoxide, Humus, Quarz) auf die folgenden Untersuchungen auszuschließen, wurden diese durch mehrere Reinigungsschritte entfernt. Die Nebenbestandteile stören zudem bei einer genauen Charakterisierung des Materials. So können in

Röntgenbeugungsdiagrammen durch die Nebenbestandteile Reflexe erzeugt werden, die mit denen der Tonminerale überlagern, so dass die Basisreflexe der Tonminerale nur schlecht ausgewertet werden können.

Die Aufbereitung erfolgte in Anlehnung an Tributh & Lagaly 1986, Emmerich, 2000, Wolters, 2005, Steudel, 2008, Wolters et al., 2009. Folgende Behandlungsschritte wurden durchgeführt: Entfernung der Carbonate, Entfernung der Eisenoxide, Entfernung von Humus, Abtrennung der < 2 µm-Fraktion durch Sedimentation.

#### *Entfernung der Carbonate*

Die Calciumcarbonate wurden durch Behandlung mit einem 2 M Natriumacetat-Essigsäurepuffer (pH 4,8) entfernt und das entstehende Calciumacetat ausgewaschen:

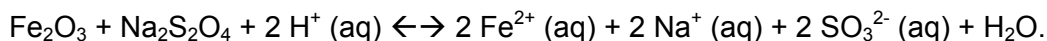


Gleichzeitig werden andere Carbonate mit zerstört, wobei sich die Reaktionszeiten für die Auflösung verschiedener Carbonatphasen unterscheiden. Die vollständige Auflösung von Dolomit erfordert eine längere Reaktionszeit als von Calcit. Der pH-Wert der Reaktionslösung soll nicht kleiner als 4,8 sein, damit die Tonminerale nicht angegriffen werden. 200 ml der Pufferlösung wurden in einem 500 ml-Becherglas mit 20 g Bentonit kontaktiert und täglich eine Stunde mit dem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion dauerte bis zu mehreren Tagen und war abgeschlossen, wenn keine CO<sub>2</sub>-Freisetzung (Blasenbildung) mehr erfolgte. Anschließend wurde die Suspension in Zentrifugenröhrchen überführt und bei 3500 U/min 10 min zentrifugiert und die überstehende Lösung durch Dekantieren entfernt. Das Sediment wurde viermal mit jeweils 250 ml 1 M NaCl-Lösung gewaschen und die Suspension jeweils zentrifugiert und die überstehende Lösung entfernt.

#### *Entfernung von Eisenoxiden*

Die Entfernung der Eisenoxide wurde in Anlehnung an Mehra & Jackson (1960) mit einem gepufferten Dithionit-Citratsystem durchgeführt. Dabei erfolgt die Reduktion der Eisenoxide durch Natrium-Dithionit und die Komplexbildung der entstehenden Fe<sup>2+</sup> durch Tri-Natrium-Citrat.

Für die Reduktion von Eisen(III)-oxid kann man beispielsweise folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Die gebildeten Sulfite sind wenig stabil, so dass letztlich durch Luftsauerstoff eine Oxidation zu Natrium-Sulfat stattfindet. Die Fe<sup>2+</sup> werden komplex an Citrat gebunden und somit in Lösung gehalten. Auch Aluminium- und Manganoxide werden auf diese Weise aus dem Bentonit entfernt.

Natrium-Hydrogencarbonat dient zusammen mit Kohlensäure (CO<sub>2</sub> aus der Luft) als Puffersystem, um den pH-Wert auf 6-7 zu halten. Dadurch wird eine Freisetzung von silicatisch gebundenem Eisen aus dem Bentonit im Fall von zu niedrigen pH-Werten verhindert. Gleichzeitig wird ungewünschten Effekten wie der Protonierung der Citranionen entgegengewirkt.



Der gewaschene, carbonatfreie Rückstand aus dem vorherigen Reinigungsschritt wurde mit einer Lösung aus 200 ml 0,3 M Tri-Natrium-Citrat-Lösung und 25 ml 1 M Natrium-Hydrogencarbonat-Lösung in ein 500 ml-Becherglas überführt. Nachdem die Suspension unter Rühren mittels Magnetrührer auf 76°C erhitzt wurde, erfolgte die vorsichtige Zugabe von 5 g Natrium-Dithionit. Nach weiterem Halten der Temperatur zwischen 75°C und 80°C für 15 min wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und in Zentrifugenröhrchen überführt und danach bei 3500 U/min 10 min zentrifugiert und die überstehende Lösung durch Dekantieren entfernt. Das Sediment wurde einmal mit 250 ml 1 M NaCl-Lösung gewaschen und die Suspension zentrifugiert und die überstehende Lösung entfernt. Dann erfolgte die Wiederholung der gesamten Prozedur beginnend mit der Zugabe der gepufferten Citrat-Lösung in einem Becherglas bis zum Waschen mit der 1 M NaCl-Lösung. Das abschließende Waschen mit 1 M NaCl-Lösung fand noch dreimal statt.

Zu beachten ist, dass durch den Verfahrensschritt auch silicatisch gebundenes Eisen angegriffen werden kann, insbesondere dann, wenn die Reaktionslösung zu sehr erhitzt wird und wenn Chlorit als Nebengemengteil im Bentonit enthalten ist.

Infolge der Reduktion von Eisen(III)-Komponenten durch Natrium-Dithionit ändert sich die Schichtladung. Diese Änderung kann beim nachfolgenden Behandlungsschritt (Oxidation) wieder ausgeglichen werden.

#### *Entfernung von Humus*

Bei Humus handelt es sich um organische Bodenbestandteile, die größtenteils an die Tonminerale gebunden sind (Ton-Humus-Komplex). Humus besteht aus unterschiedlichen chemischen, organischen Verbindungen und Gruppen von Verbindungen (Wild, 1995).

Zur Zerstörung der organischen Bestandteile hat sich die Behandlung mit Wasserstoffperoxid bewährt. Dabei werden die organischen Stoffe zum Teil vollständig zu gasförmigen Reaktionsprodukten oxidiert. Daneben entstehen verschiedene niedermolekulare Verbindungen wie Oxalat, die partiell durch Auswaschen entfernt werden können (Tributh & Lagaly, 1986).

Der nach der Entfernung der Eisenoxide gewaschene Rückstand wurde mit 375 ml deionisiertem Wasser in ein 750 ml-Becherglas überführt. Dann erfolgte die stufenweise Zugabe von verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung. Zunächst wurde die Suspension auf einen Gehalt von 5 ma.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingestellt. Am nächsten Tag erfolgte die weitere Zugabe bis ein Gesamtgehalt von 10 ma.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreicht wurde. Die Freisetzung gasförmiger Reaktionsprodukte ist an der Schaumbildung deutlich zu erkennen. Die Reaktion dauerte bis zu mehreren Tagen und war abgeschlossen, wenn keine Schaumbildung mehr auftrat. Die dann immer noch aufsteigenden Gase resultierten aus der Zersetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Wasser ( $2 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4 \text{ H}_2\text{O}$ ). Anschließend wurde die Suspension in Zentrifugenröhrchen überführt und bei 4000 U/min 10 min zentrifugiert und die überstehende Lösung durch Dekantieren entfernt. Um die Sedimentation der festen Partikel zu unterstützen, erfolgte vor dem Zentrifugieren die Zugabe von Natriumchlorid-Lösung. Das Sediment wurde noch viermal mit jeweils 250 ml 1 M NaCl-Lösung gewaschen und die Suspension zentrifugiert und die überstehende Lösung entfernt. Schließlich wurden die abgesetzten

Teilchen mit jeweils 500 ml deionisiertem Wasser so oft gewaschen, bis keine Sedimentation der festen Partikel durch Zentrifugieren bei 3500 U/min mehr möglich war.

#### *Abtrennen der < 2 µm-Fraktion*

Die Gewinnung der < 2 µm-Fraktion der aufbereiteten Proben erfolgte durch Sedimentation. Ein Teilchen wird dann als 2 µm-Teilchen bezeichnet, wenn es mit der gleichen Geschwindigkeit in einer stehenden Flüssigkeit sinkt wie eine Kugel mit gleicher Dichte und einem Durchmesser von 2 µm. Die Absetzzeit  $t$  der 2 µm-Partikel lässt sich aus dem Stokes'schen Gesetz ableiten (Formel 4.1) (Rowell, 1997). Für eine Sinkstrecke von 20 cm benötigen die Bentonit-Partikel eine Zeit von 15,5 h bei 20°C.

$$t = \frac{18\eta_0}{(\rho - \rho_0) \times g} \times \frac{h}{d^2} \quad \text{Formel 4.1}$$

- $\eta_0$ ... Viskosität von Wasser temperaturabhängig
- $\rho$ ... Dichte von bei 105°C getrocknetem Bentonit
- $\rho_0$ ... Dichte von Wasser temperaturabhängig
- $h$ ... Sinkstrecke der Partikel
- $d$ ... Partikeldurchmesser
- $g$ ... Erdbeschleunigung 9,81 m/s<sup>2</sup>

Zunächst wurde die Suspension durch ein 63 µm-Sieb gegeben und anschließend mit deionisiertem Wasser auf etwa 10 l aufgefüllt, so dass ein Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 2 g/l vorlag. Die Feststoffkonzentrationen sollten so gering sein, um eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen bei der Sedimentation zu vermeiden. Diese Suspension wurde dann in zwei 5 l-Bechergläser überführt und aufgerührt. Nach kurzem Warten bis keine Turbulenzen mehr zu erkennen waren, erfolgte die Zeitnahme für die Absetzzeit der 2 µm-Partikel für eine Strecke von 20 cm. Bei Erreichen der Absetzzeit wurden die oberen 20 cm abgehebert und in 10 l-Eimern gesammelt. Die Bechergläser wurden erneut mit Wasser aufgefüllt und der Sedimentationsvorgang noch dreimal wiederholt, um die < 2 µm-Fraktion möglichst vollständig aus der Suspension zu entfernen. Die Zugabe von 300 bis 500 g festem NaCl ermöglichte die Flockung der in den Eimern gesammelten < 2 µm-Fraktion. Nach dem Absetzenlassen der geflockten Fraktion über Nacht wurde die klare überstehende Lösung abgesaugt. Das Sediment gelangte in einen Dialysierschlauch (Fa. Medicell Int. Ltd., Größe 13,  $d = 50,8$  mm, Porengröße: 0,12-0,14 µm). Vor Gebrauch erfolgte eine Lagerung des Dialysierschlauches für mehrere Stunden in siedendem Wasser, um Verunreinigungen aus dem Membranmaterial zu entfernen. Der mit der geflockten < 2 µm-Fraktion gefüllte Dialysierschlauch wurde in eine mit etwa 25 l deionisiertem Wasser gefüllte Plastikwanne eingehängt, um die Migration der Salzionen durch den Schlauch zu ermöglichen. Dabei wurde das den Dialysierschlauch umgebende Wasser alle 3 h für 15 min mit einem Rührwerk bewegt, um den Konzentrationsausgleich zu beschleunigen. Das Wasser in der Plastikwanne wurde täglich erneuert. Die Dialyse dauerte bis zu mehreren Wochen und war abgeschlossen, wenn das den Dialysierschlauch umgebende Wasser eine elektrische Leitfähigkeit von < 3 µS/cm erreichte. Danach wurde die Dispersion aus dem Schlauch in einen 5 l-Eimer überführt und einer Trocknung bei 60°C im Trockenschrank unterzogen. Die

abschließende vorsichtige Zerkleinerung der nun getrockneten < 2 µm-Fraktion fand mit einem Achatmörser statt.

Zu beachten ist, dass zu lange Dialysierzeiten zu einer Hydrolyse der Zwischenschichtkationen im Ton mit Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  führen können.

Die gesamte Aufbereitung der Proben und Gewinnung der < 2 µm-Fractionen dauerte mehrere Monate. Aus jeweils 20 g Rohmaterial konnten 11 g Calcigel und 14 g Volcay an gereinigtem,  $\text{Na}^+$ -belegten < 2 µm-Material hergestellt werden.

## **4.2 Aktivierung und Durchführung der Sorptionsversuche**

### **4.2.1 Belegung mit Kupfer- und Ammoniumionen**

Der Austausch der  $\text{Na}^+$ - und ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )-belegten Bentonite durch die Kationen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  erfolgte durch einstufige oder mehrstufige Behandlung der Feststoffe mit unterschiedlich konzentrierten Kupfer- und Ammonium-Lösungen. Neben homo-ionischen Formen wurden bi-ionische Formen der Bentonite mit verschiedenen Gehalten an  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  hergestellt.

Als Ausgangsstoffe für die Kationenbelegung dienten sowohl die Rohbentonite (Volclay und Calcigel) als auch die aufbereiteten < 2 µm-Fractionen dieser Bentonite. Dadurch konnte der Einfluss der Nebenbestandteile wie Carbonat auf die Kationenbelegung herausgearbeitet werden.

Für eine homo-ionische Belegung der Bentonite mit  $\text{Cu}^{2+}$  wurde jeweils 1 g des bei 60°C getrockneten Feststoffes in ein 50 ml-Zentrifugenröhrchen überführt und mit 25 ml 0,02 M  $\text{CuCl}_2$ - oder  $\text{CuSO}_4$ -Lösung kontaktiert. Die Dispergierung der Feststoffpartikel gelang mit Hilfe mechanischer Vibration. Nach dem Schütteln im Überkopfschüttler für 2 h wurde die Suspension bei 4000 U/min zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert und filtriert. Das Sediment wurde in dieser Weise noch viermal mit jeweils 25 ml 0,02 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung behandelt. Nach dem letzten Schritt wurde der feste Rückstand mit jeweils 25 ml deionisiertem Wasser so oft gewaschen bis keine Sedimentation der festen Partikel durch Zentrifugieren mehr möglich war. Die Entfernung der restlichen Salze aus der Dispersion gelang durch Dialyse (zur Beschreibung der Dialyse siehe Kapitel 4.1.2). Es wurde ein Dialysierschlauch (Fa. Medicell Int. Ltd., Größe 9, d = 28,6 mm, Porengröße: 0,12-0,14 µm) eingesetzt. Die Trocknung der Dispersion nach dem Dialysierschritt fand bei 60°C im Trockenschrank statt. Abschließend erfolgte die vorsichtige Zerkleinerung der nun getrockneten  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Fraktion mit einem Achatmörser. In den gesammelten Filtraten wurden die Gehalte an Cu, K, Na, Ca und Mg mittels ICP-OES bestimmt (zur Beschreibung des ICP-OES siehe Kapitel 4.3.2). Bei allen Schritten, an denen sich ein oder mehrere Waschschrte mit deionisiertem Wasser anschlossen, wurden die während des Waschens gewonnenen Filtrate mit dem letzten Filtrat aus der  $\text{Cu}^{2+}$ -Behandlung vereinigt und in einem Messkolben auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und ebenfalls der Analyse mittels ICP-OES zugeführt.

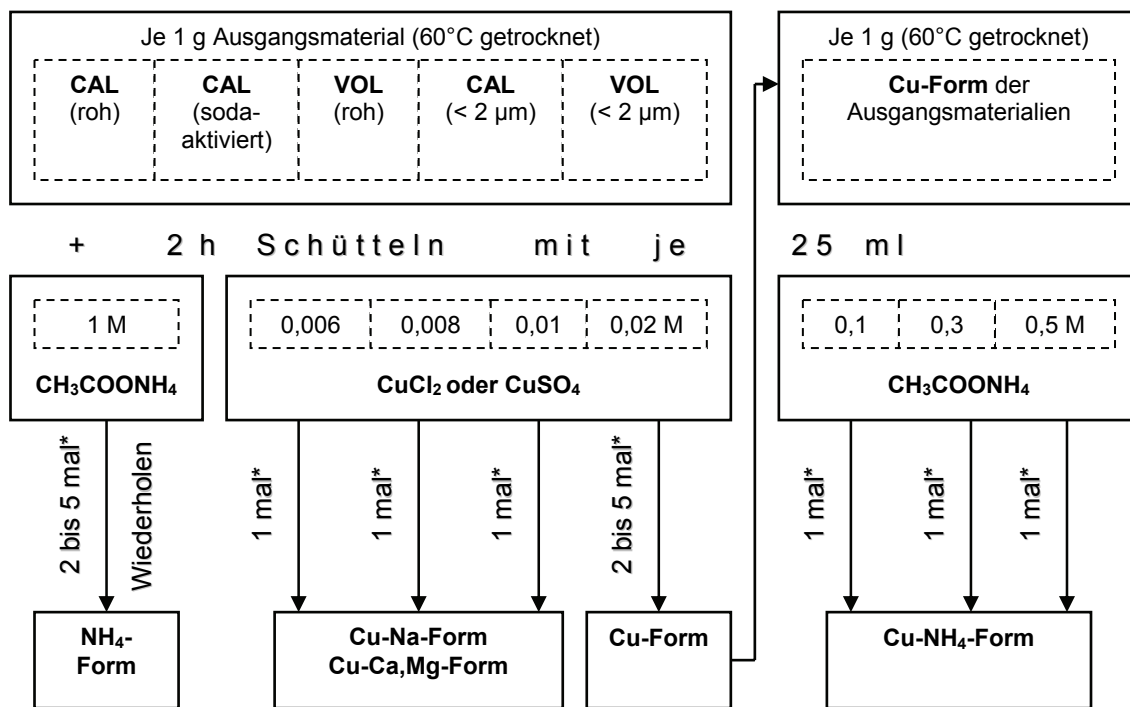
Bei den Bentoniten (Calcigel und Volclay, roh) wurden die Behandlungsschritte mit der  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung variiert (ein bis fünf Schritte). Zudem fand bei den Rohbentoniten am Ende der Behandlung keine Dialyse statt, sondern nur zwei bis drei Waschschrte mit deionisiertem Wasser.

Die homo-ionische Belegung mit  $\text{NH}_4^+$  erfolgte analog zur Belegung mit  $\text{Cu}^{2+}$ . Anstelle von  $\text{CuCl}_2$ - oder  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wurde 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung eingesetzt.

Eine bi-ionische Belegung mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  wurde erzielt, indem der Bentonit nur einmal mit unterschiedlich konzentrierter  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung behandelt wurde. Daran schloss sich bereits das Waschen mit deionisiertem Wasser und für die  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion zusätzlich ein Dialysierschritt.

Als Ausgangsmaterial für eine bi-ionische Belegung mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  diente der homo-ionisch mit  $\text{Cu}^{2+}$  belegte Bentonit. Dieser wurde einmal mit unterschiedlich konzentrierter  $\text{NH}_4^+$ -Lösung behandelt. Daran schloss sich das Waschen mit deionisiertem Wasser und für die  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion zusätzlich ein Dialysierschritt.

Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht der einzelnen Behandlungsschritte, die zur Herstellung der verschiedenen Produkte führte.



\* nach dem letzten Elutionsschritt Waschen mit Wasser (je 25 ml, kurz Schütteln, 2 bis 5 mal), anschließend Dialyse (nur bei der  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion, mehrere Tage)

**Abbildung 4.1** Belegung der Bentonite mit Kupfer- und Ammoniumionen.

Somit standen für die weiteren Untersuchungen technische Bentonite und Montmorillonite ( $< 2 \mu\text{m}$ ) mit unterschiedlichen Gehalten an  $\text{Cu}^{2+}$  und/oder  $\text{NH}_4^+$  zur Verfügung. Wie sich die unterschiedlichen Gehalte an  $\text{Cu}^{2+}$  und gegebenenfalls eine gleichzeitige Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  auf eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung bei moderater Wärmebehandlung auswirken, war Gegenstand der

weiteren Arbeit. An den technischen Bentoniten erfolgten die Untersuchungen durch Bewertung von Elutionstests vor und nach einer Wärmebehandlung. An den aufbereiteten Proben fanden gezielte Untersuchungen statt, um strukturelle Veränderungen während der Wärmebehandlung und deren Wirkung auf das Sorptionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  aufzuzeigen.

#### 4.2.2 Thermische Behandlung

Ziel war eine thermische Aktivierung der Bentonite und Montmorillonite bei moderaten Temperaturen im Bereich zwischen Dehydratisierung und Dehydroxylierung, wobei einerseits austauschbare  $\text{Cu}^{2+}$  fixiert werden können (ab  $200^\circ\text{C}$ ) und andererseits die Deammonisierung von  $\text{NH}_4^+$  stattfindet (bis  $550^\circ\text{C}$ ).

Um Hydrolyseeffekte während der Deammonisierung gering zu halten, wurden die Proben zuvor für 3 h bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Es sollte die Wirkung der Protonen auf strukturelle Änderungen untersucht werden, die allein durch die Deammonisierung der  $\text{NH}_4^+$  initiiert werden. Allerdings ließen sich hydrothermale Bedingungen nicht ganz vermeiden, da die Deammonisierung teilweise mit der Dehydroxylierung überlagerte und in den technischen Bentoniten die Oxidation von organischen Nebenbestandteilen für eine Freisetzung von Wasser sorgte. Zudem bestand die Möglichkeit, dass bei einer oxidativen Umsetzung (Luft) der  $\text{NH}_4^+$  Wasser frei wird.

Die thermische Behandlung der Feststoffproben erfolgte in einem Laborbrennofen für 24 h jeweils bei Temperaturen im Bereich von  $250 - 550^\circ\text{C}$ . Es wurde eine Aufheizrate von  $200 \text{ K/h}$  gewählt. Die Wärmebehandlung fand in Luft statt, wobei die Proben in offenen Korundschißchen platziert wurden. Im Anschluss erfolgte die Abkühlung der Proben innerhalb des Ofens durch Ausgleich mit der Umgebungstemperatur ohne technische Unterstützung.

Zwischen den einzelnen Temperaturstufen wurde die Temperatur jeweils um  $50 \text{ K}$  gesteigert, wobei die Probenanzahl in den Temperaturstufen variierte. Die Mehrzahl der wärmebehandelten Proben entstand in den Temperaturstufen zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ .

Nach der thermischen Behandlung wurden die Proben in Polyethyldosen oder Rollrandgläschen ohne Schutzgas gelagert.

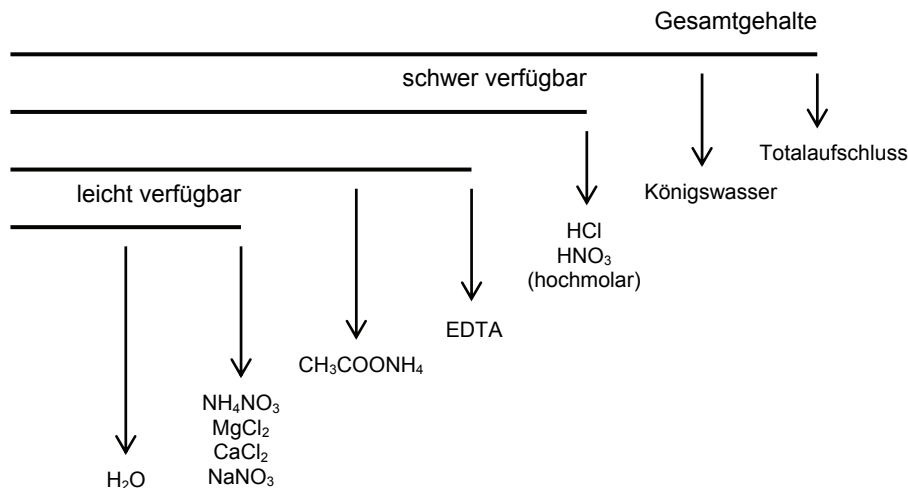
#### 4.2.3 Elutionsversuche zur Kupfer-Einbindung

Um die  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung in den thermisch behandelten Bentoniten zu verfolgen, wurden Elutionsversuche durchgeführt.

Für eine feste Einbindung von  $\text{Cu}^{2+}$  ist maßgebend, welcher Anteil der adsorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  durch ein geeignetes Elutionsmittel wieder mobilisiert werden kann. Der  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil, der nicht wieder mobilisierbar ist, kann als irreversibel bzw. fest eingebunden betrachtet werden.

Der Anteil der Teilchen, der aus einem Feststoff und von dessen Oberfläche entfernt werden kann, wird von der Art des Elutionsmittels und dem Elutionsverfahren (einstufig, mehrstufig) beeinflusst.

Abbildung 4.2 zeigt eine Übersicht zur Einordnung der Elutionsmittel, mit denen verschiedene Schwermetallfraktionen in Böden erfasst werden können. Durch Elution mit Wasser werden nur die in Wasser löslichen Anteile bestimmt. Dagegen berücksichtigt ein Aufschluss mit Königswasser bzw. ein Totalaufschluss auch die schwer mobilisierbaren, silicatisch gebundenen Anteile.



**Abbildung 4.2** Fraktionierung von Schwermetallen – Einordnung unterschiedlicher Elutionsmittel (nach Fränzle, 1995).

Werden Schwermetalle durch Kontakt mit hochkonzentrierten Säuren aus einem Ton eluiert, besteht ebenfalls die Gefahr, dass die Struktur der Tonminerale angegriffen wird. Solche Elutionsmittel sind dann geeignet, wenn eben diese Strukturänderungen gezielt genutzt und der Ton beispielsweise als Bleicherde weiterverwendet werden soll (Kruse, 1993).

Ausschlaggebend zur Bewertung eines Schadstoffpotenzials sind die leicht und mäßig mobilisierbaren Anteile. Nach Brümmer & Welp (2001) können die leicht mobilisierbaren, unspezifisch adsorbierten Anteile durch Extraktion mit Ammonium-Lösungen und die mäßig mobilisierbaren, spezifisch, an den äußeren Oberflächen adsorbierten Anteile durch Extraktion mit EDTA-Lösungen erfasst werden. Während bei Verwendung von Ammonium-Lösung die Extraktion durch Löse- und Ionenaustauschreaktionen erfolgt, werden beim Einsatz von EDTA-Lösung zusätzlich dessen Komplexbildungseigenschaften ausgenutzt.

In Anlehnung an dieses Konzept erfolgten die Elutionsversuche mit Lösungen aus CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> und EDTA-Na. Es wurde jeweils 1 g des bei 60°C getrockneten Feststoffes in ein 50 ml-Zentrifugenröhrchen überführt und mit 25 ml 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>- bzw. 0,1 M EDTA-Na-Lösung kontaktiert. Die Dispergierung der Feststoffpartikel gelang mit Hilfe mechanischer Vibration. Nach dem Schütteln im Überkopfschüttler für 2 h wurde die Suspension bei 4000 U/min zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert und filtriert. Der feste Rückstand

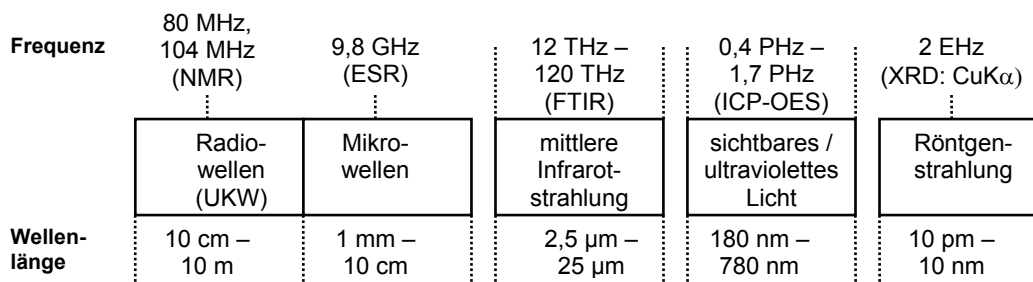
wurde in dieser Weise noch zweimal mit jeweils 25 ml der gleichen Lösung behandelt. Nach dem letzten Schritt wurde der feste Rückstand zwei- bis dreimal mit jeweils 25 ml deionisiertem Wasser durch kurzes Schütteln gewaschen. Die während des Waschens gewonnenen Filtrate wurden mit dem Filtrat des letzten Extraktionsschrittes vereinigt und in einem Messkolben auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. In den gesammelten Filtraten erfolgte die Bestimmung der Gehalte an Cu, K, Na, Ca und Mg mittels ICP-OES.

### 4.3 Analytische Methoden

Eine Übersicht zu den eingesetzten Untersuchungsmethoden zeigt Tabelle 4.2. Es wurden verschiedene chemische und physikalische Methoden eingesetzt. Darunter waren spektroskopische Methoden aus einem breiten Frequenzbereich des elektromagnetischen Spektrums vertreten Abbildung 4.3.

**Tabelle 4.2** Übersicht zu den eingesetzten Untersuchungsmethoden.

Methode		Untersuchungsergebnis
chemische Analyse, optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	ICP-OES	chemische Zusammensetzung, Elementkonzentrationen, Kationenaustauschkapazität, austauschbare Kationen
Photometrie		Kationenaustauschkapazität
Thermogravimetrie/ Dynamische Differenzkalorimetrie Massenspektroskopie	TG/ DSC MS	Masseverlust, thermische Reaktionen (exotherm, endotherm), Zusammensetzung Reaktionsgase
Fourier-Transform- Infrarotspektroskopie • Abgeschwächte Totalreflexion • Diffuse Reflexion	FTIR ATR DRIFT	mineralogische Zusammensetzung, struktureller Aufbau der Silicatschichten (Bindungszustände)
Röntgendiffraktometrie • Pulverpräparate • Texturpräparate (Tropf- und Streichpräparate)	XRD	mineralogische Zusammensetzung, Schichtabstand
Kernresonanzspektroskopie	NMR	Struktureller Aufbau der Silicatschichten, lokale Umgebung von Atomen (Bindungs- und Koordinationszustände)
Elektronenspinresonanz- spektroskopie	ESR	Struktureller Aufbau der Silicatschichten, Hydratzustand von Kationen
Gasadsorptionsmessung nach <u>Brunauer-Emmit-Teller</u>	BET	Spezifische Oberfläche
Sedimentationsanalyse		Angabe des Quellvolumens, Korngrößenfraktionierung



**Abbildung 4.3** Einordnung der Untersuchungsmethoden nach dem Frequenzbereich (nach Skoog & Leary, 1996).

### 4.3.1 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Feststoffe wurde mittels nasschemischer Analyse ermittelt. Neben Trockenverlust und Glühverlust wurden die Gehalte der Hauptoxide sowie des Schwefels und Kohlenstoffs verfolgt. Die Bestimmungen von Glühverlust (GV), der Gehalte an SiO<sub>2</sub> und Sulfidschwefel (S) erfolgten in Anlehnung an die DIN EN 196-2. Der nichtcarbonatische Kohlenstoffgehalt (TOC) ergibt sich aus der Differenz von totalem Kohlenstoffgehalt (TC) und carbonatischem Kohlenstoffgehalt (TIC). Die Ermittlungen von TC und TIC erfolgten durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bzw. Behandlung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wobei das freigesetzte CO<sub>2</sub> jeweils mit IR-Zelle (ELTRA) detektiert wurde. Der Trockenverlust (TV) entspricht dem Masseverlust der Probe bei 105°C. Die restlichen Parameter wurden spektralanalytisch aus der nach Flusssäureaufschluss hergestellten Lösung mittels ICP-OES bestimmt.

### 4.3.2 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Bei der Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma wird die flüssige Probe in fein zerstäubter Form mit Hilfe eines Argonträgerstrom in ein mehrere Tausend Kelvin heißes Plasma geleitet. Dort wird die Probensubstanz zur Emission elektromagnetischer Strahlung angeregt, welche elementspezifisch ist. Nach spektraler Zerlegung der emittierten Strahlung mit einer Optik kann die Identifikation und quantitative Bestimmung der in der Probe enthaltenen Elemente erfolgen (Hirner et al., 2000, S. 622ff, Nölte, 2002).

Die Analyse mittels ICP-OES wurde mit dem ICP Optima 3000 (Perkin-Elmer) nach DIN EN ISO 11885 durchgeführt.

Die Methode wurde schwerpunktmäßig genutzt, um in den Elutionslösungen die Gehalte an Cu, K, Na, Mg und Ca zu ermitteln. Durch Verwendung verschiedener Eluenten konnten Rückschlüsse auf die Bindungsformen der Elemente in den Bentoniten und deren Beeinflussung durch eine thermische Behandlung gezogen werden. Es wurden Aussagen zu



den austauschbaren Kationen und zum Sorptionsverhalten von Kupfer an den Bentoniten gewonnen.

Bestimmungs- und Nachweisgrenze der zu analysierenden Elemente wurden aus Kalibrierdaten nach DIN 32645 ermittelt. Für das Element Kupfer betragen die Bestimmungsgrenze 0,01 mg/l und die Nachweisgrenze 0,005 mg/l.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Bentonite wurde die nach Flusssäureaufschluss hergestellte Lösung mittels ICP-OES analysiert.

### 4.3.3 Kationenaustauschkapazität (KAK)

Die Kationenaustauschkapazität wurde mit der Cu(II)-Triethylentetramin-Methode nach Meier & Kahr (1999) bestimmt. Zur Herstellung der Austauschlösung wurden 1,508 g Triethylentetramin (97,0%) in 100 ml deionisiertem Wasser gelöst und in einen 1 Liter-Messkolben überführt. Anschließend wurden 2,4969 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in deionisiertem Wasser gelöst und in den gleichen Messkolben überführt und dieser bei 20°C auf 1 Liter mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

50 mg Feststoff gelangten zusammen mit 10 ml deionisiertem Wasser in ein 50 ml-Zentrifugenröhrchen. Danach erfolgte die Zugabe von 5 ml der Cu-Trien-Lösung. Die Dispergierung der Feststoffpartikel gelang mit Hilfe mechanischer Vibration. Nach dem Schütteln im Überkopfschüttler für 2 h wurde die Suspension bei 4500 U/min zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert und filtriert. Die photometrische Messung der Filtrate fand in Küvetten mit dem Spektralphotometer Spekol 11 (Fa. Carl-Zeiss Jena) bei einer Wellenlänge von 580 nm statt. Zur Kalibrierung wurden Lösungen mit definierten Konzentrationen an Cu-Triethylentetramin verwendet. Eine mit deionisiertem Wasser gefüllte Küvette diente als Leerprobe.

In den gesammelten Filtraten wurden außerdem die Gehalte an Cu, K, Na, Ca und Mg mittels ICP-OES bestimmt (zur Verfahrensbeschreibung des ICP-OES siehe Kapitel 4.3.2).

Aus der photometrisch ermittelten Konzentration  $c_{\text{Cu-Trien}}$  (Formel 4.2) wurde die KAK nach Formel 4.3 berechnet und in meq/100 g angegeben.

$$c_{\text{Cu-Trien}} = a \times E \quad \text{Formel 4.2}$$

$$\text{KAK}[\text{meq}/100\text{g}] = \frac{(0,01\text{mol}/\text{l} \cdot 5\text{ml} - c_{\text{Cu-Trien}} \cdot 0,015\text{l}) \cdot 100 \cdot 2}{m} \quad \text{Formel 4.3}$$

$c_{\text{Cu-Trien}}$ ...	Konzentration an Cu-Trien [mmol/l]
a...	Anstieg der Kalibriergerade [mmol/l]
E...	Extinktion
m...	Masse an Feststoff [g]

In Tabelle 4.3 sind die Bereiche der KAK-Werte von Schichtsilicaten zusammengefasst. Bei Smectiten beträgt die KAK 50-120 meq/100 g (Lagaly, 1993a).

**Tabelle 4.3** Bereiche der KAK-Werte [meq/100 g] von Schichtsilicaten mit Quellenangabe.

Tonmineral / Tonmineralgruppe	Drever (1997, S. 82)	Lagaly (1993a), Weiss (1958b)	Grim (1953, S. 129)
Kaolinit	1-10	1-10	3-15
Chlorit	< 1		10-40
Smectit	80-150	50-120	80-150
Vermiculit	120-200	130-210	100-150
Glimmer	10-40	< 35	10-40

#### 4.3.4 pH-Wert Messungen

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Sorptions- und Elutionsversuche herauszuarbeiten, wurde der pH-Wert in den Startlösungen und den gewonnenen Eluaten mit einer Glaselektrode gemessen (zur Durchführung der Sorptionsversuche siehe Kapitel 4.2). Dadurch konnte die Änderung des pH-Wertes in der Lösung durch den Kontakt mit dem Feststoff verfolgt werden.

Die Angabe des pH-Wertes von Feststoffen selbst ist schwierig und nur in Kontakt mit einem definierten Volumen eines wässrigen Mediums möglich. Zur Bestimmung des Boden-pH-Wertes wird der Feststoff mit deionisiertem Wasser oder verdünnter Salzlösung im Volumenverhältnis Feststoff/Flüssigkeit von 1 : 5 gemischt, geschüttelt und anschließend der pH-Wert in der Suspension gemessen (DIN ISO 10390, Rowell, 1997, S. 276).

Bei Bentoniten muss aufgrund der hohen Wasseraufnahme ein geringeres Mischungsverhältnis gewählt werden (Dohrmann, 1997). 1 g Feststoff wurde mit 25 ml deionisiertem Wasser gemischt und 2 h über Kopf geschüttelt. Anschließend erfolgte die Messung des pH-Wertes.

#### 4.3.5 Thermische Analyse, Gasanalyse

Bei der simultanen Thermoanalyse wird die Probe einem definierten Temperaturprogramm unterworfen. Dabei werden Masseänderungen (TG) sowie Änderungen der Wärmeflussdifferenz zwischen Probe und einer inerten Referenzprobe (DSC) verfolgt. Als weitere Kopplungsmöglichkeit wird häufig die Emissionsgasanalyse (EGA) genutzt (DIN 51005, Hemminger & Cammenga, 1989, S. 232ff).

Die Untersuchungen wurden mit dem STA 449 C Jupiter (Netzsch) durchgeführt. Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte mit dem gekoppelten Quadrupolmassenspektrometer (QMS 403 C, Aeolos, Netzsch). Weitere Messungen wurden mit der STA-Apparatur Setsys 16/18 (Setaram) vollzogen.

Bei der Gasanalyse mittels Massenspektroskopie werden die Gase zunächst meist durch Elektronenstoßionisation ionisiert und dann nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt und detektiert (Budzikiewicz & Schäfer, 2005).

Die Thermoanalyse bietet die Möglichkeit, Entwässerung, Phasenumwandlung, Phasenzersetzung und Rekristallisation von Tonen zu untersuchen (Czurda, 1998). Aus dem Dehydroxylierungsverhalten können unter anderem Informationen über die Zusammensetzung der Oktaederschicht der Tonminerale und über den Smectitgehalt von Bentoniten gewonnen werden (Drits et al., 1995, Emmerich et al., 1999, Wolters & Emmerich, 2007). Charakteristische thermische Reaktionen von Tonen sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

**Tabelle 4.4** Thermisches Verhalten von Tonen (Emmerich & Plötze, 2002).

Temperaturbereich	Reaktionstyp	Reaktion
bis 300°C	endotherm	Abgabe von adsorbiertem Wasser, Dehydratation der Zwischenschicht-Kationen
120 – 240°C	endotherm	Dehydratation von Gips
400 – 600°C	exotherm	Umwandlung von Pyrit (FeS <sub>2</sub> ) und anderen Fe(II)-Phasen
bis 550°C	exotherm	Oxidation von organischem Material
450 – 850 (1050)°C	endotherm	Dehydroxylierung der Tonminerale
573°C	endotherm	Umwandlung von α- → β-Quarz
> 800°C	endotherm / exotherm	Phasenneubildung / Rekristallisation
550 – 1010°C	endotherm	Zersetzung von Carbonaten
700 – 1200°C	endotherm	Zersetzung von Anhydrit und anderen Sulfaten

Die thermoanalytischen Untersuchungen erfolgten mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Maximaltemperatur von 1000°C jeweils in Luft und Argon. Es kamen Platin-Tiegel oder Korund-Tiegel zum Einsatz mit Probenmengen von etwa 60 mg. Die freiwerdenden Gase wurden einer Gasanalyse unterzogen. Dabei wurden die Gasspezies mit den m/z-Werten 17, 18 und 44 betrachtet, die für die Freisetzung von Ammoniak, Wasser und Kohlendioxid stehen (Tabelle 4.5). Dadurch konnten unter anderem Aussagen zur Deammonisierung von ammonium-haltigen Bentoniten gewonnen werden.

**Tabelle 4.5** Ausgewählte Spezies bei der Gasanalyse.

m/z	Gasspezies
17	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>

### 4.3.6 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie nutzt die Wechselwirkung von Infrarotstrahlung mit den Atomgruppen einer Substanz. Bestimmte Atomgruppen können durch Infrarotstrahlung zu Schwingungen angeregt werden, wodurch ein Teil der Strahlungsenergie absorbiert wird. Nachweisbar sind Schwingungen, die zu einer Änderung des Dipolmomentes führen. Zur Auswertung wird das nach Fouriertransformation gewonnene Extinktionsspektrum

herangezogen, welches die Extinktion der eingehenden Strahlung durch die Probensubstanz in Abhängigkeit der Wellenzahl der eingehenden Strahlung unter Berücksichtigung einer Referenzmessung darstellt. Je nach Messmodus (Transmission, Reflexion) wird das Extinktionsspektrum indirekt erhalten (Gottwald & Wachter, 1997).

Mittels der Infrarotspektroskopie kann der strukturelle Aufbau der Silicatschichten von Tonmineralen untersucht werden, da bestimmte Atomgruppen spezifische Extinktionsbanden erzeugen. Die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomgruppen kann genutzt werden, um Strukturunterschiede zu charakterisieren (Gehlken, 1998).

Tabelle 4.6 zeigt charakteristische Schwingungen einzelner Atomgruppen in Schichtsilicaten und einigen Begleitmineralen. Schwingungen, die den Bindungswinkel in einer Atomgruppe verändern, nennt man Deformationsschwingungen (oder Beugeschwingungen). Wird die Bindungslänge zwischen den Atomen verändert, resultieren Streckerschwingungen (oder Valenzschwingungen) (Gottwald & Wachter, 1997).

**Tabelle 4.6** Streck- und Deformationsschwingungen in Schichtsilicaten und Begleitmineralen (Farmer, 1974, Moenke, 1974).

Atomgruppe	Streckerschwingungen [cm <sup>-1</sup> ]	Deformationsschwingungen [cm <sup>-1</sup> ]
X-OH	3750-3400	950-600
Al(OH)Al		950-915
Al(OH)Fe		~890
Al(OH)Mg		~840
Si-O	1200-700	600-400
H <sub>2</sub> O	3660-2800	1690-1590
NH <sub>4</sub>	3330-2800	1500-1390
CO <sub>3</sub>	1600-1300	900-670
SO <sub>4</sub>	1200-1100	680-600

Die Untersuchungen wurden an einem Fourier-Transform-Spektrometer FTS 175C Biorad durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im DRIFT-Modus (diffuse Reflexion) im mittleren Infrarotbereich (MIR) bei Wellenzahlen zwischen 4000 und 400 cm<sup>-1</sup>.

Die DRIFT-Technik bietet gegenüber der KBr-Pressstechnik und der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) den Vorteil, dass schwache Banden überhöht dargestellt und somit besser detektiert werden können (Gottwald & Wachter, 1997).

Zur Vorbereitung der Proben wurden 4 mg Probe mit 400 mg KBr in einer elektrischen Schwingmühle eine Minute gemahlen und homogenisiert. Das Pulver wurde anschließend locker in den Probenbehälter überführt, welcher dann in das Spektrometer eingesetzt wurde.

Darüber hinaus wurden Messungen mittels ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) durchgeführt. Zum Einsatz kam die ATR-Einheit (DuraSamplIR-Einheit von SensIR). Die Probe wurde direkt auf den ATR-Kristall aufgebracht und mit einem Edelstahlstempel angepresst, worauf unmittelbar die Messung startete. Da auch ammonium-haltige Proben untersucht wurden, konnte durch den Einsatz der ATR-Technik eine Wechselwirkung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> mit dem KBr ausgeschlossen werden (Petit et al., 1999).

### 4.3.7 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD = X-ray Diffraction Analysis) ist eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung von Tonen. Dabei wird die Beugung von Röntgenstrahlen mit den Kristallgittern der Minerale genutzt. Aus dem gemessenen Beugungswinkel  $2\Theta$ , bei dem ein Reflex entsteht, kann bei bekannter Wellenlänge der Röntgenstrahlung der d-Wert (Netzebenenabstand) berechnet werden (Formel 4.4). Das durch d-Werte und Intensitäten definierte Röntgendiagramm bietet die Grundlage für die qualitative und quantitative Analyse (Rösch, 1998).

$$\lambda = 2d \times \sin \Theta$$

Formel 4.4

$\lambda$ ... Wellenlänge der Röntgenstrahlung (1,5406 Å für  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)  
 $d$ ... Netzebenenabstand  
 $2\Theta$ ... Beugungswinkel

Zur Charakterisierung von Smectiten werden die Basisreflexe eines Röntgendiffraktogramms herangezogen. Durch eine gute Parallelordnung der plättchenförmigen Tonmineralteilchen (Textur) kann die Intensität der Basisreflexe erhöht werden. Der 001-Reflex wird genutzt, um den Schichtabstand in den Smectiten zu ermitteln (Lagaly & Köster, 1993). Tabelle 4.7 zeigt typische  $d_{001}$ -Werte von Schichtsilicaten. Quellfähige Tonminerale wie Smectite können ihre Schichten durch Anlagerung von Ethylenglycol auf 17 – 18 Å aufweiten.

**Tabelle 4.7**  $d_{001}$ -Werte (in Å) von Schichtsilicaten (Rösch, 1998).

Tonmineral / Tonmineralgruppe	Pulverpräparat unbehandelt	Nach Glycolbehandlung	Nach thermischer Behandlung 520°C
Kaolinit	7	7	-
Chlorit	7	7	7
Smectit	12-14	17-18	10
Glimmer	10	10	10

Mittels der Röntgendiffraktometrie sollte festgestellt werden, wie sich der Schichtabstand in den Montmorilloniten durch die verschiedene Kationenbelegung und thermische Behandlung ändert. Dazu wurden die  $d_{001}$ -Werte betrachtet. Andererseits sollten Strukturänderungen oder Änderungen im Phasenbestand, die durch die verschiedenen Behandlungen hervorgerufen werden könnten, untersucht werden.

In der Literatur sind verschiedene Präparationstechniken beschrieben (Brown & Brindley, 1984, Moore & Reynolds, 1993). Zur Herstellung von orientierten Präparaten wurden 60 mg Ton mit 2 ml deionisiertem Wasser in einem Rollrandgläschen gemischt und aufgeschüttelt. Danach wurde die Probe mit einer Pipette auf einen Glasobjektträger aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet.

Um Streichpräparate herzustellen, wurden wenige  $\text{mm}^3$  Ton direkt auf den Objektträger gegeben und mit je einem Tropfen Wasser und Ethylenglycol auf den Objektträger aufgestrichen.

Zur Herstellung ungeordneter Pulverpräparate wurde der Ton direkt in den Probenhalter gefüllt und in das Diffraktometer eingesetzt.

Für eine quantitative Analyse wurde der Ton mit 10 ma.-% Standard (ZnO) gemischt und zusammen mit Isopropanol in einer McCrone-Mühle (McCrone™-Micronizer, McCrone Ltd., UK) eine Minute gemahlen.

Die Untersuchungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer (Seifert 3003 TT) unter CuK $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Das Gerät wird mit einem Graphit-Monochromator in Bragg-Brentano-Geometrie betrieben. Die Aufnahmen erfolgten im Bereich von 2°-30° 2 $\theta$  (orientierte Präparate) und im Bereich von 4°-70° 2 $\theta$  (ungeordnete Präparate). Die Schrittweite betrug 0,03° bei einer Zählzeit von 3 bzw. 5 s.

Zur quantitativen Phasenanalyse wurde die Rietveld Software AutoQuan™ verwendet. Eine Quantifizierung der Bentonite durch Rietveldverfeinerung ist aufgrund der turbostratischen Unordnung der Smectite schwierig (Ufer et al., 2008). Für die komplexe Phasenanalyse wurden ebenso die Ergebnisse weiterer Analysenmethoden wie der chemischen Vollanalyse berücksichtigt.

#### 4.3.8 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy) ist eine Methode zur Untersuchung von Substanzen, die Atomkerne mit Kernspin enthalten. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erfolgt ein Aufspalten der Spinzustände. Dabei untersucht man die Übergänge der Energieniveaus, die durch Einstrahlung von Radiowellen induziert werden. Im Resonanzfall entspricht die Frequenz der einfallenden Radiowellenstrahlung der Energiedifferenz der Spinzustände. Ein NMR-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einem starken Magneten, in den die Probe mit einer Sonde eingeführt wird, einer Radiowellenquelle und einem Detektor. Moderne Pulstechniken bieten unter anderem die Möglichkeit, die Messzeiten erheblich zu verkürzen. Zur Auswertung werden die empfangenen Signale digitalisiert und einer Fourier-Transformation unterzogen. Als Zielgröße betrachtet man die isotrope chemische Verschiebung  $\delta$  (Formel 4.5), die den Unterschied zwischen der Resonanzfrequenz des untersuchten Kerns und der eines Referenzkerns beschreibt und somit die Abschirmung eines Kerns relativ zur Bezugssubstanz angibt (Atkins, 2001, S.587ff, Skoog & Leary, 1996, S. 333ff).

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6$$

**Formel 4.5**

- $\nu$ ... Resonanzfrequenz des untersuchten Kerns
- $\nu_0$ ... Resonanzfrequenz des Referenzkerns

Diese Abschirmung entsteht durch zusätzliche Magnetfelder (Elektronenhülle), die dem angelegten Feld entgegenstehen. Durch paramagnetische Effekte kann das effektive

Magnetfeld auch verstärkt werden. Die chemischen Verschiebungen werden üblicherweise auf der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben. Die Kerne unterschiedlicher Elemente weisen verschiedene Bereiche von chemischen Verschiebungen auf, die durch die lokale Umgebung beeinflusst werden (Atkins, 2001, S.587ff, Skoog & Leary, 1996, S. 333ff).

Zur Untersuchung der Mikrostruktur von Smectiten werden hauptsächlich die  $^{29}\text{Si}$ - und die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie verwendet. MAS (Magic-Angle-Spinning) ist dabei eine Methode, um die anisotropen Wechselwirkungen zu eliminieren und die Linienbreite der magnetischen Resonanzen zu verringern.  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Kern haben jeweils einen Kernspin von  $1/2$  und  $5/2$ . Für den  $^{27}\text{Al}$ -Kern tritt aufgrund der inhomogenen Ladungsverteilung eine zusätzliche Verschiebung (Quadrupolshift) und Verbreiterung der Resonanzsignale ein (MacKenzie & Smith, 2002).

Die Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer BRUKER DMX 400 mit einer Magnetfeldstärke von rund 9 Tesla mit 104,2 MHz für  $^{27}\text{Al}$  und 79,5 MHz für  $^{29}\text{Si}$  durchgeführt. Die Rotationsfrequenz betrug jeweils 12,5 KHz und 6 KHz. Weitere Parameter waren jeweils:  $90^\circ$ -Anregung mit Pulsdauer der Radiofrequenzen: 1  $\mu\text{s}$  und 10  $\mu\text{s}$ ; Relaxationsdelay: 3 s und 5 s; Anzahl der Scans: 512 und 256; Probenkopfhöhe: 4 mm und 7 mm; Referenzsubstanzen: Aluminiumchlorid und Tetramethylsilan.

#### 4.3.9 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Die ESR-Spektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung von Substanzen, die Elektronen mit ungepaarten Spins enthalten und somit paramagnetisch sind. Diese Form der Spektroskopie wird daher auch als elektronische paramagnetische Resonanz (EPR) bezeichnet (Banwell & McCash, 1999, S. 331). Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erfolgt ein Aufspalten der Spinzustände. Dabei untersucht man die Übergänge der Energieniveaus, die durch Einstrahlung von Mikrowellen induziert werden. Im Resonanzfall entspricht die Frequenz der einfallenden Mikrowellenstrahlung der Energiedifferenz der Spinzustände. Ein ESR-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einer Mikrowellenquelle, einer Probenkammer mit Glas- oder Quarzbehälter, einem Detektor für die Mikrowellen und dem Elektromagneten (Atkins, 1990, S. 616).

In der Praxis wird die Absorption der Mikrowellenstrahlung bei konstanter Frequenz (meist ca. 9 GHz; X-Band) gemessen, wobei die Magnetfeldstärke variiert wird. Aufgezeichnet wird die erste Ableitung der Absorption, welche durch den dabei beobachteten g-Wert (Formel 4.6) ausgedrückt wird (Atkins, 1990, S. 616f). Die Richtungsabhängigkeit des g-Wertes wird durch die Anisotropie der Umgebung bestimmt. Der g-Wert eines freien Elektrons ist 2,0023. Bei axialer Symmetrie sind in einem ESR-Spektrum zwei g-Werte zu beobachten,  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$ . In Pulverproben sind die  $g_{\parallel}$ -Signale jedoch sehr schwach ausgeprägt und manchmal kaum zu erkennen (Mabbs and Collison, 1992, S. 35).

Bei der Untersuchung von Smectiten kann die ESR-Spektroskopie genutzt werden, um paramagnetische Ionen an der äußeren Oberfläche, in den Zwischenschichten und innerhalb der Aluminosilicatstruktur der Smectite zu identifizieren und die Wechselwirkung dieser Ionen

mit ihrer Umgebung zu untersuchen. So ist es beispielsweise möglich, Aussagen über den Hydratzustand von  $\text{Cu}^{2+}$  in den Zwischenschichten von Smectiten zu gewinnen (Brown & Kevan, 1988, Goodman and Hall, 1994).

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B}$$

**Formel 4.6**

g...	g-Faktor ohne Einheit
h...	Planksches Wirkungsquantum $6,62608 \cdot 10^{-34}$ J·s
$\nu$ ...	Frequenz der Mikrowellenstrahlung in GHz (Gigahertz)
$\mu_B$ ...	Bohrsches Magneton $9,27402 \cdot 10^{-28}$ J/G
B...	Magnetfeldstärke in G (Gauß)

$\text{Cu}^{2+}$  haben eine Elektronenkonfiguration von  $3d^9$ . Gewöhnlich liegt dabei eine axiale Symmetrie vor, so dass in einem ESR-Spektrum zwei g-Werte zu erwarten sind:  $g_{\perp} \approx 2,00$ - $2,20$  und  $g_{\parallel} \approx 2,30$ - $2,40$ .  $\text{Cu}^{2+}$  besitzen einen Kernspin von  $3/2$ , was zu einer Hyperfeinstrukturaufspaltung führen kann (Hall, 1980).

Die Untersuchungen wurden mit einem X-Band ESR-Spektrometer (Bruker) bei Raumtemperatur durchgeführt bei einer Mikrowellen-Frequenz von 9,8 GHz.

### 4.3.10 Bestimmung des Quellvolumens

Das Quellvolumen der Bentonite wurde in Anlehnung an ASTM D 5890-02 ermittelt. Dazu wurden 500 mg Probe in 20 ml deionisiertem Wasser in einem 25 ml-Standzylinder gegeben. Die Zugabe der Probenmenge erfolgte in Teilmengen von 100 mg jeweils innerhalb von 10 Minuten. Diese Vorgehensweise ist erforderlich, um eine Agglomeration beim Herabsinken der Bentonitpartikel zu vermeiden. Danach wurde der Standzylinder auf 25 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Nach 16 Stunden wurde das Sedimentvolumen abgelesen und in ml / 2 g angegeben.

## 4.4 Fehlerbetrachtung

Alle Untersuchungen erfolgten mit dem Ziel, systematische und zufällige Fehler möglichst gering zu halten.

Systematische Fehler, die die Messwerte in eine bestimmte Richtung verschieben, wurden durch die Mitbestimmung von Standardproben minimiert. Darüber hinaus kamen unabhängige Messmethoden zum Einsatz. Beispielsweise konnte der Kupfergehalt in den Lösungen einerseits photometrisch und andererseits mittels ICP-OES ermittelt werden. Gravimetrisch gewonnene Messwerte von Feststoffproben konnten durch Analyse der nach Flusssäureaufschluss hergestellten Lösung bestätigt werden.



Weiterhin wurden zu Absicherung der Messergebnisse Leermessungen (Blindmessungen) durchgeführt. Als Blindprobe dienten in der Regel Reaktionsgefäße (Röhrchen, Flaschen) mit deionisiertem Wasser, die dem gleichen Analyseverfahren unterzogen wurden wie die eigentlichen Proben. Die Konzentration des zu ermittelnden Analyten in der Blindprobe wurde entsprechend berücksichtigt und von den Messwerten der eigentlichen Proben abgezogen. Bestimmungs- und Nachweisgrenze der zu analysierenden Elemente wurden nach DIN 32645 ermittelt und berücksichtigt.

Zufällige Fehler, die eine Streuung der Messwerte um einen Mittelwert bewirken, wurden durch Mehrfachmessungen gering gehalten. Bei der Analyse mittels ICP-OES fanden stets Doppelbestimmungen statt. Innerhalb der mehrstufigen Elutionsverfahren wurden in jeder Stufe zwischen zwei und zehn Messwerten gewonnen. Die Ermittlung der mittleren Abweichungen erfolgte unter Berücksichtigung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes für jeden Elutionsschritt. Wichtungsfaktoren aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Messwerten in jeder Stufe wurden nicht berücksichtigt. In den grafischen Darstellungen sind die Fehlerbalken (mittlere Abweichungen) angegeben, sofern ihr Wert die Symbolgröße überstieg.

Weitere Fehlermöglichkeiten bei den qualitativen und quantitativen Messungen, die aus der Probenpräparation und dem Ablauf des Messverfahrens resultieren können, sind an den entsprechenden Stellen im Kapitel 4 aufgeführt. Maßnahmen zur Begrenzung derartiger Fehler sind angegeben.

Messmethoden wie die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (Cu-Trien) wurden durch vergleichende Analysen desselben Materials in externen Laboren überprüft. Die mittlere Abweichung der in verschiedenen Laboren gewonnenen Messwerte lag bei 2%.

An verschiedenen Stellen dieser Arbeit sind aus der Literatur bekannte Angaben von Messungen an ähnlichen Materialien zum kritischen Vergleich der eigenen Messwerte mit aufgeführt.



## 5 Charakterisierung der Bentonite und aufbereiteten Proben

### 5.1 Chemische Zusammensetzung

Tabelle 5.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der technischen Bentonite und der durch Aufbereitung gewonnenen Montmorillonite ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Die jeweilige Kationenbelegung der Bentonite und Montmorillonite äußerte sich in den unterschiedlichen Oxidgehalten. Der ausgeprägte Gehalt an  $\text{K}_2\text{O}$  im Fall von Calcigel ist auf den höheren Glimmeranteil im Vergleich zum Volclay zurückzuführen. In den Montmorilloniten ( $< 2 \mu\text{m}$ ) konnte kein  $\text{CaO}$  nachgewiesen werden. Durch die Aufbereitung wurden sulfatische, carbonatische und organische Bestandteile entfernt. Die Kationenbelegung wurde in eine  $\text{Na}^+$ -Belegung überführt.

**Tabelle 5.1** Chemische Zusammensetzung.

[ma.-%]	CAL (roh)	CAL (soda-aktiviert)	CAL ( $< 2 \mu\text{m}$ )	VOL (roh)	VOL ( $< 2 \mu\text{m}$ )
TV 105°C	7,2	6,7	8,4	8,1	4,9
GV 1000°C	9,9	9,9	5,0	7,9	6,0
$\text{SiO}_2$	50,2	49,2	55,3	55,7	59,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,2	15,8	19,0	18,6	21,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,6	4,8	5,8	3,2	3,6
$\text{CaO}$	4,1	5,5	$< 0,01$	1,2	$< 0,01$
$\text{MgO}$	4,3	3,9	3,2	2,3	2,4
$\text{TiO}_2$	0,26	0,27	0,24	0,17	0,15
$\text{MnO}$	0,04	0,05	0,02	0,01	0,01
$\text{K}_2\text{O}$	1,4	1,6	0,98	0,53	0,10
$\text{Na}_2\text{O}$	0,33	2,78	1,95	2,23	2,28
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10	0,15	0,06	0,10	0,05
<b>Summe</b>	<b>99,63</b>	<b>100,65</b>	<b>99,95</b>	<b>100,04</b>	<b>99,98</b>
$\text{SO}_3$	0,12	0,10	$< 0,03$	0,44	$< 0,03$
S	0,05	0,02	k.A.	0,19	k.A.
TOC	0,18	0,44	k.A.	0,87	k.A.
TIC	0,82	1,08	k.A.	0,04	k.A.
[ma.-ppm]					
Cu	$< 1$	$< 1$	k.A.	$< 1$	k.A.
Ni	85	58	k.A.	61	k.A.
Cd	2	1	k.A.	10	k.A.
Zn	91	67	k.A.	88	k.A.

k.A.... keine Angabe

### 5.2 Kationenaustauschkapazität und physikalische Parameter

In Tabelle 5.2 ist die Kationenaustauschkapazität (KAK) der Bentonite und Montmorillonite angegeben. Die mit der Cu-Trien-Methode ermittelte KAK der Rohbentonite stimmt gut mit

den Angaben aus früheren Arbeiten überein (Steudel, 2008), in denen ähnliche Materialien untersucht wurden. Mit 62 bis 83 meq/100 g besaßen die Ausgangsfeststoffe einen für Bentonite mittleren KAK-Wert. Die gegenüber den früheren Untersuchungen geringere KAK der aufbereiteten Proben ( $< 2 \mu\text{m}$ ) ist wahrscheinlich auf eine unterschiedliche Änderung der Kantenladung durch die Aufbereitung und eine unterschiedliche Anreicherung von Montmorillonit zurückzuführen. Der im Fall der  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion erfolgte Ionenaustausch mit  $\text{CuCl}_2$  war für die Rohbentonite aufgrund der zusätzlichen Phasenbildung und Austauschkonkurrenz ungeeignet. Für die  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion konnte eine gute Korrespondenz zwischen dem äquivalenten  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt vor dem Kationenaustausch und dem anschließenden  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag nach Kontakt mit  $\text{CuCl}_2$  festgestellt werden.

**Tabelle 5.2** Kationenaustauschkapazität (KAK) 105°C in meq/100 g.

	Cu-Trien	Cu-Trien*	$\text{CuCl}_2$ (ICP-OES)	berechnet aus $\text{Na}_2\text{O}$ - Gehalt im Feststoff
CAL (roh)	62	63		
CAL (soda-aktiviert)	64			
VOL (roh)	83	85		
CAL ( $< 2 \mu\text{m}$ )		88	63	69
VOL ( $< 2 \mu\text{m}$ )		85	75	77

\* Steudel (2008)

Physikalische Parameter wie Angaben zur Dichte, zum Quellverhalten und zur spezifischen Oberfläche der eingesetzten Feststoffe sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die  $\text{Na}^+$ -belegten Bentonite CAL (soda-aktiviert) und VOL (roh) zeigten erwartungsgemäß ein stark ausgeprägtes Quellverhalten.

**Tabelle 5.3** Physikalische Parameter der Rohbentonite.

		CAL (roh)	CAL (soda-aktiviert)	VOL (roh)
Reindichte 105°C (Heliumpyknometrie)	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,66	2,67	2,66
Quellvolumen 105°C (ASTM D 5890-02)	[ml/2 g]	7,8	23,6	30,5
Spezifische Oberfläche BET (DIN ISO 9277)	[m <sup>2</sup> /g]	61	78	23

Die Rohbentonite wiesen erwartungsgemäß einen hohen Feinkornanteil auf. Der Anteil mit einer Partikelgröße  $< 63 \mu\text{m}$  lag bei 96 bis 98 vol.-%. Der Anteil mit einer Korngröße  $< 2 \mu\text{m}$  betrug entsprechend dem Tonmineralgehalt über 60 vol.-% (Calcigel) bzw. über 80 vol.-% (Volclay). Dieser hohe Anteil ( $< 2 \mu\text{m}$ ) konnte mittels Lasergranulometrie nicht bestätigt werden, was wahrscheinlich auf eine unzureichende Dispergierung der Partikel zurückzuführen ist. Durch Sedimentation in Wasser konnten 55 ma.-% (Calcigel) bzw. 70 ma.-% (Volclay) des Materials als  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion abgetrennt werden (Kapitel 4.1.2). Der

tatsächliche Anteil (< 2 µm) dürfte aufgrund von Materialverlusten und einer unvollständigen Abtrennung bei dem mehrstufigen Sedimentationsverfahren noch um einiges höher sein.

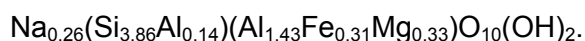
### 5.3 Schichtladung und Schichtladungsverteilung

Die Schichtladung sowie die Schichtladungsverteilung wurden an den untersuchten Proben nicht gemessen. Steudel (2008) ermittelte beispielsweise für die Bentonite (Calcigel und Volclay, roh) durch Messung mittels Alkylammoniummethode jeweils eine Schichtladung von 0,30 bzw. 0,27 Ladungen je Formeleinheit.

Für die Montmorillonite (< 2 µm-Fraktion) wurde die Strukturformel nach Köster (1977) aus Analysenwerten berechnet und daraus die Schichtladung und Schichtladungsverteilung ermittelt.

Die Berechnung der Strukturformel basiert auf folgenden Annahmen. Im Montmorillonit sind je Formeleinheit 10 Sauerstoffionen und 2 Hydroxylgruppen enthalten. Das entspricht 22 negativen Ladungen. Dem gegenüber stehen 4 Kationen (meist Si<sup>4+</sup>) auf den Tetraederplätzen und 2 Kationen (meist Al<sup>3+</sup>) auf den Oktaederplätzen. Die zum Ladungsausgleich erforderlichen positiven Ladungen infolge der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen werden durch Zwischenschichtkationen (Na<sup>+</sup>) realisiert. Das gesamte Silicium aus der chemischen Analyse des Montmorillonites wird der Tetraederschicht zugeordnet. Die fehlenden Tetraederpositionen werden mit Aluminium aufgefüllt. Das restliche Aluminium, Eisen und Magnesium gehören zur Oktaederschicht. Dabei wird Eisen als Fe(III) betrachtet unter der Annahme, dass während die Aufbereitung reduziertes Eisen wieder vollständig zu Fe(III) oxidiert worden ist.

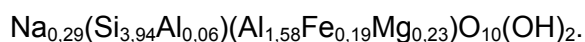
Für Calcigel (< 2 µm) ergab sich folgende Strukturformel:



Daraus resultierte eine Schichtladung von 0,26 Ladungen je Formeleinheit, wobei 0,14 Ladungen auf die Tetraederschicht und 0,12 Ladungen auf die Oktaederschicht entfielen.

Steudel (2008) ermittelte für Calcigel (< 2 µm) durch Messung mittels Alkylammoniummethode eine Schichtladung von 0,31 Ladungen je Formeleinheit.

Für Volclay (< 2 µm) ergab sich folgende Strukturformel:



Daraus resultierte eine Schichtladung von 0,29 Ladungen je Formeleinheit, wobei 0,06 Ladungen auf die Tetraederschicht und 0,23 Ladungen auf die Oktaederschicht entfielen.

Steudel (2008) ermittelte für Volclay (< 2 µm) durch Messung mittels Alkylammoniummethode eine Schichtladung von 0,26 Ladungen je Formeleinheit.

In Tabelle 5.4 sind die Schichtladungen von Calcigel und Volclay (< 2 µm) gegenübergestellt.

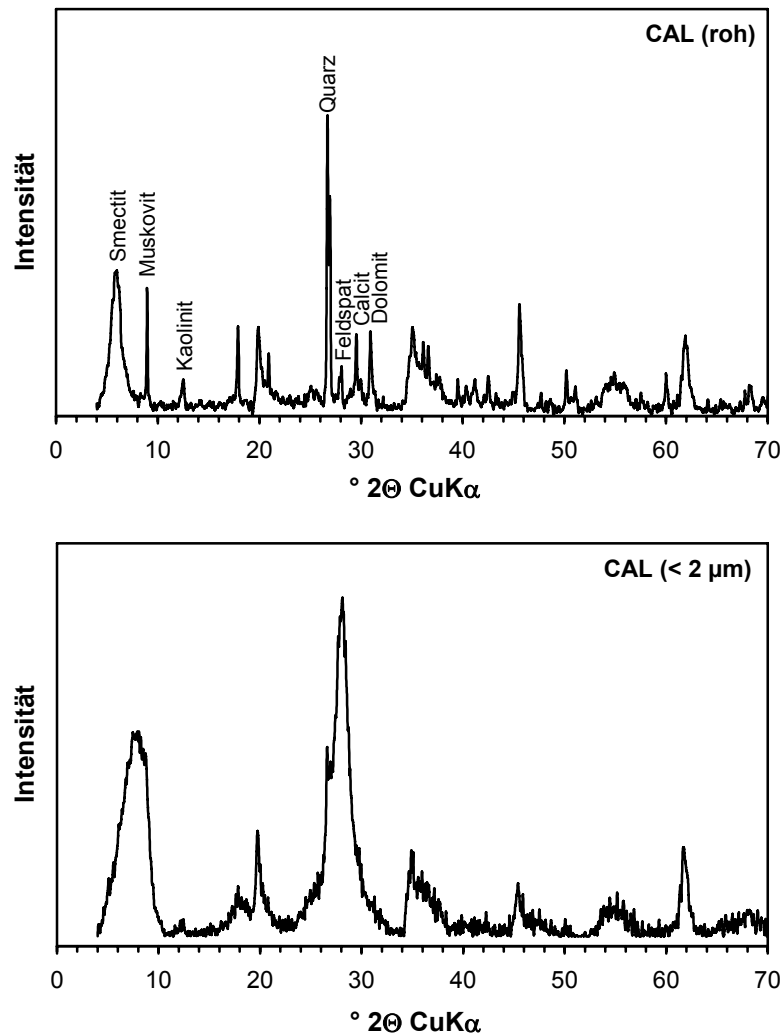
**Tabelle 5.4** Schichtladung in Ladungen je Formeleinheit.

	experimentell ermittelt*	berechnet aus Strukturformel		
	Gesamt	Gesamt	Tetraederschicht	Oktaederschicht
CAL (< 2 µm)	0,31	0,26	0,14	0,12
VOL (< 2 µm)	0,26	0,29	0,06	0,26

\* Steudel (2008)

## 5.4 Mineralogische Zusammensetzung

Abbildung 5.1 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme des Bentonits Calcigel (roh) und des durch Aufbereitung gewonnenen Calcigels (< 2 µm). Der CAL (roh) bestand zum größten Teil aus Smectit.



**Abbildung 5.1** Röntgenpulverdiffraktogramme der Bentonite (oben: Calcigel (roh), unten Calcigel, (< 2 µm)); bezeichnet sind jeweils die 001-Reflexe bzw. Hauptreflexe der identifizierten Mineralspezies.

Daneben waren noch Glimmer (Muskovit), Kaolinit, Quarz, Feldspat (Albit) und Carbonat (Calcit, Dolomit) enthalten. Zur Identifikation dieser Mineralphasen wurden die charakteristischen Röntgenreflexe herangezogen (Brown & Brindley, 1984, Moore & Reynolds, 1993). Die durch Rietveldanalyse ermittelten Mengenanteile der identifizierten Mineralphasen sind in Tabelle 5.5 angegeben. Zum Vergleich wurden aus der Literatur bekannte Daten der untersuchten Materialien mit aufgeführt. Der Calcigel (soda-aktiviert) wies durch die Aktivierung einen deutlich höheren Calcitgehalt auf.

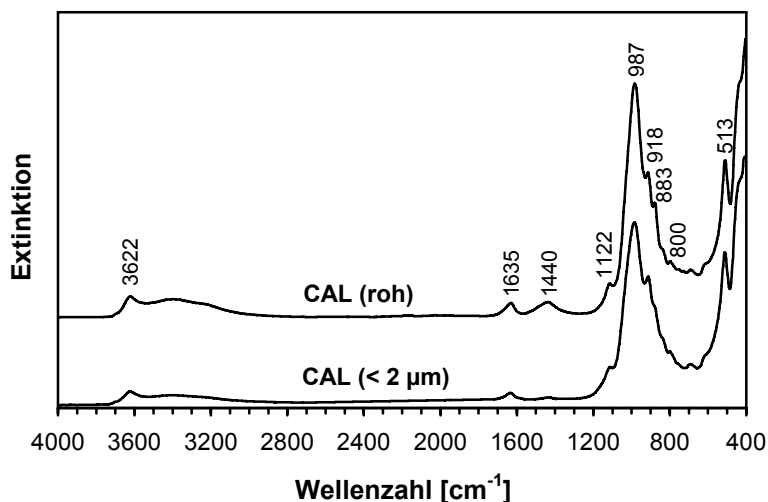
Das Röntgendiffraktogramm des Calcigels ( $< 2 \mu\text{m}$ ) ist durch eine Intensivierung der Reflexe, die auf die Tonminerale zurückzuführen sind, gekennzeichnet. Die Intensität des Quarzpeaks verringerte sich deutlich. Die Reflexe carbonatischer Phasen waren nahezu verschwunden.

**Tabelle 5.5** Mineralogische Zusammensetzung der Bentonite CAL (roh) und CAL (soda-aktiviert).

Mineralphase [ma.-%]	CAL (roh)	CAL (soda- aktiviert)	Vergleichsangaben Literatur	
			Steudel (2008)	Müller-Vonmoos & Kahr (1983)
Smectit	67,0	65,5	63,5	66
Muskovit	15,0	15,0	13,7	12 – 15
Kaolinit	3,6		3,8	2
Quarz	4,5	5,8	5,9	8,3
Feldspat (Albit)	1,0	2,0	2,5	2 – 4
Calcit	2,2	6,3	3,3	Carbonate: 3,8
Dolomit	5,9	4,5	7,3	

Verwendete Strukturmodelle der Rietveldanalyse: smectited1wCa, smectited1wNa, muscovite (6-0263), kaolinite (14-0164), quartz (33-1161), plagioclase/albite (75-1630), calcite (5-0586), dolomite (36-0426).

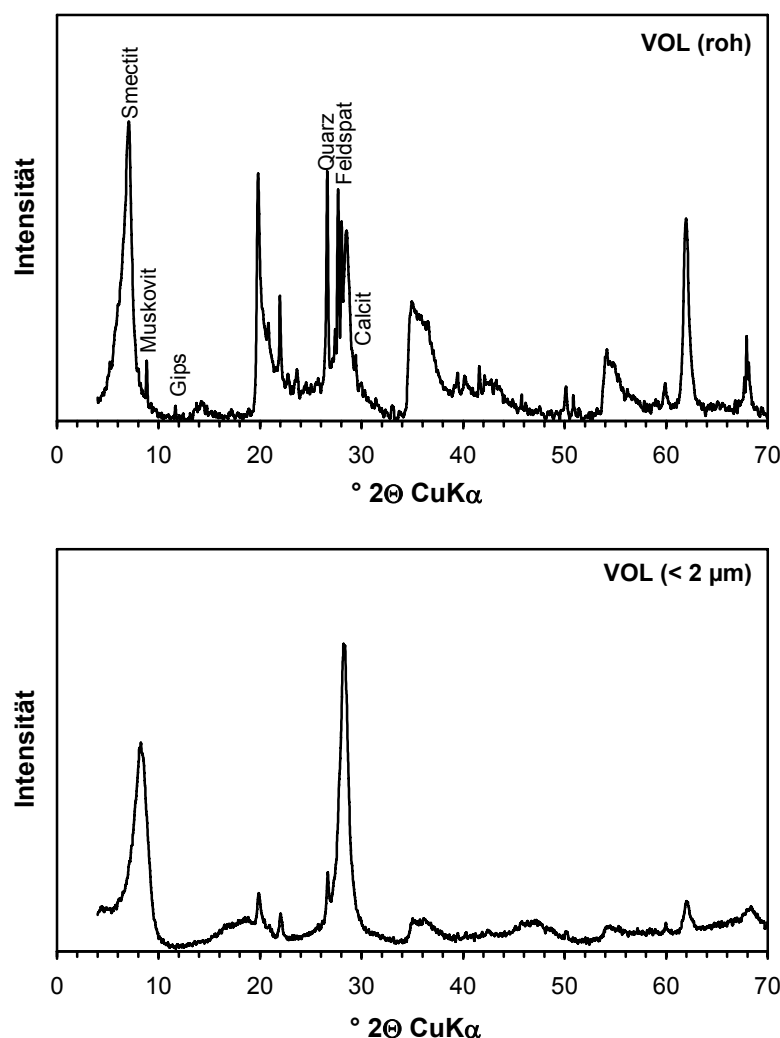
Abbildung 5.2 zeigt die FTIR-ATR-Spektren des Bentonits Calcigel (roh) und des durch Aufbereitung gewonnenen Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ ).



**Abbildung 5.2** FTIR-ATR-Spektren der Bentonite Calcigel (roh) und Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

Es konnten die für Tonminerale, Quarz und Feldspat typischen Streck- und Deformationsschwingungen der OH- und Si-O-Gruppen detektiert werden (Farmer, 1974, Moenke, 1974. Das Spektrum des CAL (roh) offenbarte eine zusätzliche Streckschwingung bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  aufgrund des Carbonatgehaltes.

Abbildung 5.3 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme des Bentonits Volclay (roh) und des durch Aufbereitung gewonnenen Volclays ( $< 2\ \mu\text{m}$ ). Der VOL (roh) bestand zum größten Teil aus Smectit. Daneben waren noch Glimmer (Muskovit), Quarz, Feldspat (Orthoklas, Albit) und Carbonat (Calcit) und Sulfat (Gips) enthalten. Die Intensitätsunterschiede der Röntgenreflexe im Vergleich zum Bentonit Calcigel wiesen auf geringere Gehalte an Quarz und Glimmer sowie auf einen höheren Gehalt an Feldspat hin.



**Abbildung 5.3** Röntgenpulverdiffraktogramme der Bentonite (oben: Volclay (roh), unten: Volclay ( $< 2\ \mu\text{m}$ )); bezeichnet sind jeweils die 001-Reflexe bzw. Hauptreflexe der identifizierten Mineralspezies.

Die durch Rietveldanalyse ermittelten Mengenanteile der identifizierten Mineralphasen sind in Tabelle 5.6 angegeben. Zum Vergleich wurden aus der Literatur bekannte Daten der untersuchten Materialien mit aufgeführt. Aufgrund der chemischen Analyse waren im Volclay



(roh) noch geringe Mengen an Sulfiden (Pyrit) und organische Bestandteile enthalten. Der Bentonit Volclay wies im Gegensatz zum Calcigel einen höheren Smectitgehalt auf. Im Röntgendiffraktogramm des VoL (< 2 µm) verschwanden im Vergleich zu VOL (roh) die Reflexe, die aus carbonatischen und sulfatischen Nebengemengteilen resultierten. Die Intensität des Quarzpeaks verringerte sich.

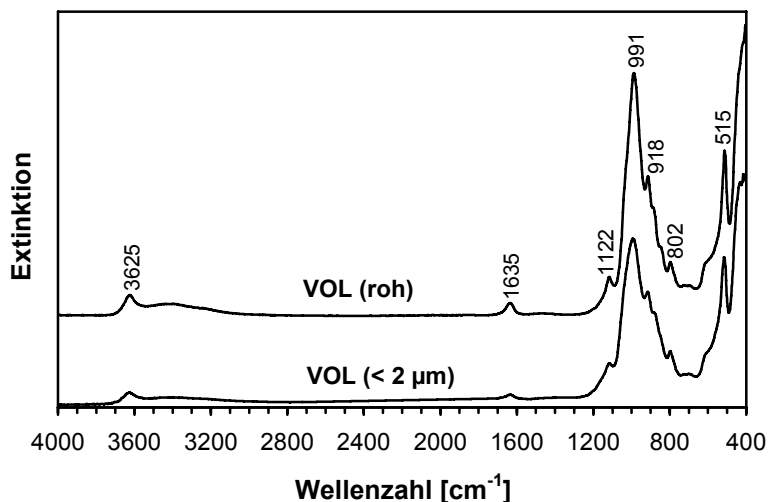
**Tabelle 5.6** Mineralogische Zusammensetzung des Bentonits VOL (roh).

Mineralphase [ma.-%]	VOL (roh)	Vergleichsangaben Literatur	
		Steudel (2008)	Müller-Vonmoos & Kahr (1983) <sup>#</sup>
Smectit	83,0	79,8	75
Muskovit	4,2	2,8	< 1
Quarz	3,6	4,4	15,2
Feldspat (Orthoklas)	2,4	4,0	5 – 8
Feldspat (Albit)	5,9	4,1	
Calcit		1,2	Carbonate: 1,4
Gips	1,0	3,6	

Verwendete Strukturmodelle der Rietveldanalyse: smectited1wNa, muscovite (6-0263), quartz (33-1161), plagioclase/albite (19-1184), orthoclase (31-0966), gypsum (36-0432).

#...Die Angaben beziehen sich auf den Bentonit MX-80 gleicher Herkunft mit höherem Quarzanteil.

Die Mengenanteile von Carbonat und Sulfat waren im Volclay so gering, dass sie in den FTIR-ATR-Spektren nicht nachgewiesen werden konnten (Abbildung 5.4).



**Abbildung 5.4** FTIR-ATR-Spektren der Bentonite Volclay (roh) und Volclay (< 2 µm).



## 6 Ergebnisse und Auswertung

### 6.1 Thermisches Verhalten der Bentonite – Untersuchungen mittels simultaner Thermoanalyse und Gasanalyse

Ziel der Untersuchungen mittels simultaner Thermoanalyse und Gasanalyse war es, herauszufinden, bei welchen Temperaturen die Entwässerung, Phasenumwandlung, Zersetzung und Rekristallisation der Bentonite stattfindet. Die Untersuchungen wurden zunächst durchgeführt, um das thermische Verhalten der Ausgangsrohstoffe, d.h. der technischen Bentonite zu charakterisieren.

In einem ersten Unterkapitel 6.1.1 werden die Ergebnisse zu den technischen Bentoniten Volclay und Calcigel (roh) sowie Calcigel (soda-aktiviert) und dem im Labor durch Behandlung mit Essigsäure aufbereiteten Calcigel (entcarbonatisiert) vorgestellt. Durch die Entcarbonatisierung konnte der Einfluss der carbonatischen Nebenbestandteile auf die thermischen Reaktionen der Bentonite ausgeschlossen werden. Anschließend werden in einem zweiten Unterkapitel 6.1.2 die Ergebnisse zu den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten, die durch Kontakt der Rohbentonite mit Ammoniumlösungen gewonnen wurden, präsentiert. Diese Experimente dienten dazu, um den Einfluss der  $\text{NH}_4^+$ -Belegung auf das thermische Verhalten der technischen Bentonite herauszuarbeiten und sollen als Voruntersuchungen zu dem im Kapitel 6.2 abgehandelten Sorptionsverhalten von Kupfer an den Bentoniten bei gleichzeitiger Präsenz von Ammonium und nach erfolgter Wärmebehandlung verstanden werden.

Die Ergebnisse zum thermischen Verhalten der durch vollständige Aufbereitung gewonnenen Montmorillonite (< 2  $\mu\text{m}$ -Fraktion) sind im Kapitel 6.3.1 zu finden, da diese Untersuchungen im Zusammenhang mit der Klärung zum Mechanismus der Kupfer-Einbindung herangezogen wurden.

#### 6.1.1 Thermisches Verhalten der technischen und entcarbonatisierten Bentonite

##### *Calcigel (soda-aktiviert)*

Der Bentonit Calcigel (soda-aktiviert) zeigte vier thermische Reaktionen, die der Dehydratisierung, Dehydroxylierung, Decarbonatisierung und Rekristallisation zugeordnet werden können (Greene-Kelly, 1957, Webb & Heystek, 1957). In Abbildung 6.1, links oben, sind die TG- und DSC-Kurven für den Bentonit Calcigel (soda-aktiviert) dargestellt. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die jeweiligen Peaktemperaturen.

Dehydratisierung: Die endotherme Reaktion bei 135°C (Peaktemperatur) ist auf den Entzug des Oberflächenwassers und des Zwischenschichtwassers zurückzuführen.

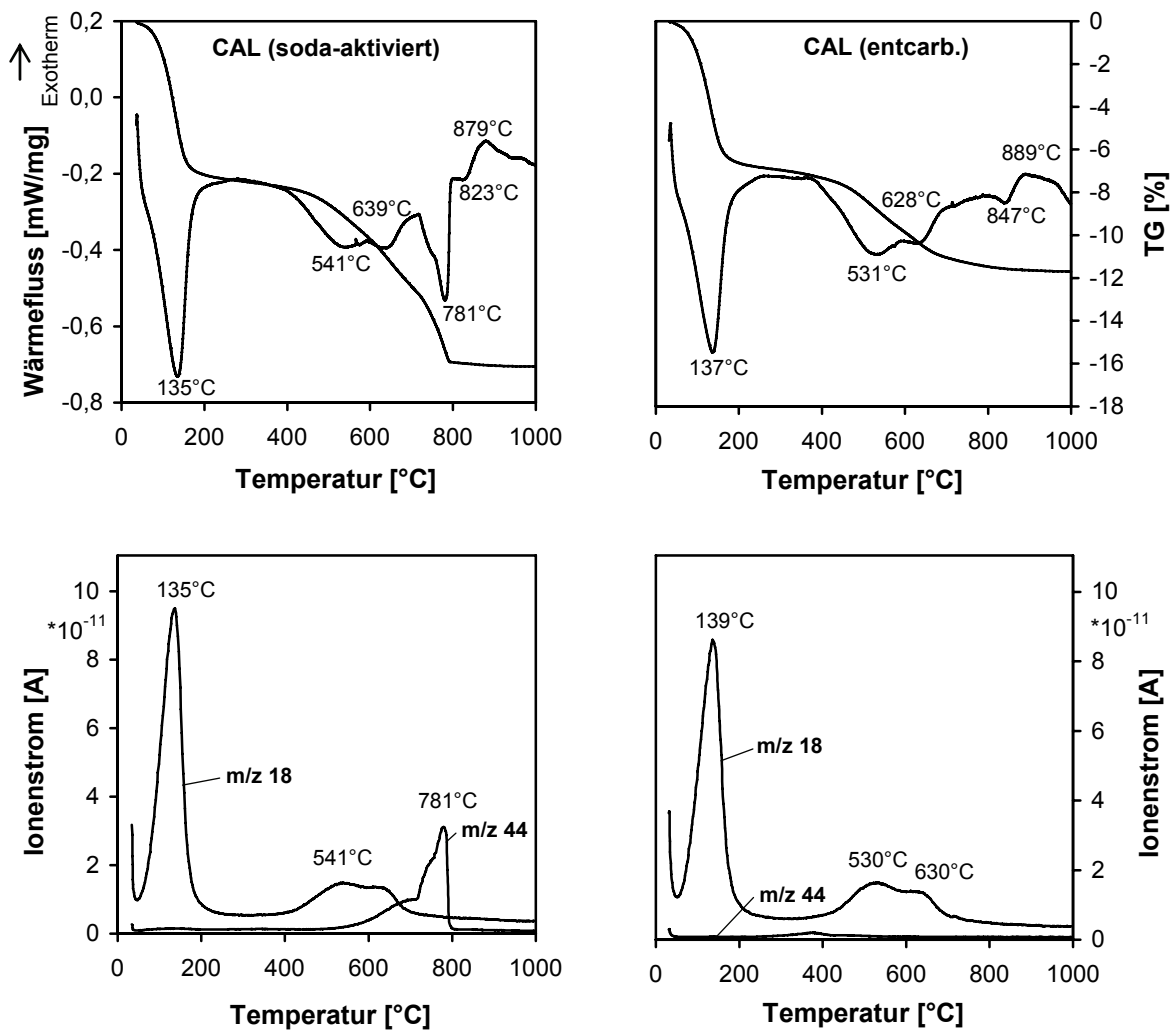
Dehydroxylierung: Die endotherme Dehydroxylierung der strukturellen OH-Gruppen erfolgte zweistufig bei 541°C und 639°C. Dabei handelt es sich jeweils um den Abbau von OH-Gruppen, die sich in unterschiedlicher Konfiguration in den Schichtpaketen der Tonminerale

(Montmorillonit) befinden. Bei der ersten Stufe werden die OH-Gruppen abgebaut, die in einer trans-vakanten Konfiguration angeordnet sind und bei der zweiten Stufe die OH-Gruppen in einer cis-vakanten Konfiguration (Drits et al., 1995, Wolters & Emmerich, 2007). Eine genaue Beschreibung der Struktur und Zusammensetzung von Montmorillonit ist im Kapitel 2.2 zu finden.

**Decarbonatisierung:** Die endotherme Reaktion bei 781°C (inklusive Schulter) entspricht der Decarbonatisierung, welche in zwei Stufen ablief ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) und teils mit der Dehydroxylierung überlagerte.

**Rekristallisation:** Die exotherme Rekristallisation erfolgte bei 879°C unmittelbar nach einem schwachen endothermen Effekt bei 823°C.

Durch die gekoppelte Gasanalyse wurden die thermischen Effekte im Hinblick auf die thermische Zersetzung bestätigt (Abbildung 6.1, links unten). Es konnte ein Ansteigen des Ionenstroms der  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies (m/z 18) im Temperaturbereich der Dehydratisierung und Dehydroxylierung sowie ein Ansteigen des Ionenstroms der  $\text{CO}_2$ -Spezies (m/z 44) im Temperaturbereich der Decarbonatisierung registriert werden.



**Abbildung 6.1** Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Calcigel (soda-aktiviert) und Calcigel (entcarb.), 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel.

### *Calcigel (roh)*

Der Bentonit Calcigel (roh) zeigte ein ähnliches thermisches Verhalten wie der Bentonit Calcigel (soda-aktiviert), wobei die Decarbonatisierungsreaktion weniger stark ausgeprägt war (ohne Abbildung).

### *Calcigel (entcarbonatisiert)*

In Abbildung 6.1, rechts oben, sind die TG- und DSC-Kurven für den Bentonit Calcigel (entcarb.) dargestellt.

Dehydratisierung: Der Bentonit Calcigel (entcarb.) zeigte eine endotherme Reaktion bei 137°C (Peaktemperatur), welche auf die Dehydratisierung zurückzuführen ist.

Dehydroxylierung: Die Dehydroxylierung erfolgte zweistufig bei 531°C und 628°C, bei etwas niedrigeren Temperaturen als beim Bentonit Calcigel (soda-aktiviert).

Decarbonatisierung: Der Bentonit Calcigel (entcarb.) zeigte wie erwartet keine thermische Reaktion der Decarbonatisierung. Durch die Behandlung mit Essigsäure wurden die carbonatischen Phasen vollständig aus dem Bentonit entfernt.

Rekristallisation: Der exotherme Effekt der Rekristallisation wurde bei 889°C detektiert unmittelbar nach einem schwachen endothermen Effekt bei 847°C.

Oxidation: Ein schwacher exothermer Peak im Temperaturbereich von 300°C bis 400°C kann präparationsbedingt, durch die Behandlung mit Essigsäure, auf Reste von organischen Substanzen im Bentonit und deren Oxidation zurückgeführt werden.

Durch die gekoppelte Gasanalyse wurden die thermischen Effekte im Hinblick auf die thermische Zersetzung bestätigt (Abbildung 6.1, rechts unten). Es konnte ein Ansteigen des Ionenstroms der H<sub>2</sub>O-Spezies (m/z 18) im Temperaturbereich der Dehydratisierung und Dehydroxylierung beobachtet werden. Ein Ansteigen des Ionenstroms der CO<sub>2</sub>-Spezies (m/z 44) war nur sehr schwach bei 380°C zu erkennen (Oxidation organischer Verunreinigungen). Eine weitere CO<sub>2</sub>-Freisetzung wurde nicht festgestellt, da keine carbonatischen Phasen im Bentonit enthalten waren.

### *Volclay (roh)*

Die TG- und DSC-Kurven für den Bentonit Volclay (roh) sind in Abbildung 6.3 (links oben, Seite 65) zu sehen, dort im Vergleich zu dem NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Bentonit. Nachstehend werden die thermischen Effekte von VOL (roh) in der ursprünglichen Na-Form erläutert.

Dehydratisierung: Die endotherme Dehydratisierung erfolgte bei 136°C (Peaktemperatur).

Oxidation (I): Im Temperaturbereich von 300°C bis 400°C erfolgte eine schwache exotherme Reaktion, die auf die Oxidation von organischen Nebenbestandteilen zurückgeführt werden kann.

Oxidation (II): Eine deutliche exotherme Reaktion bei 523°C resultierte aus der Oxidation von sulfidischen und weiteren organischen Nebenbestandteilen.

Dehydroxylierung: Die Dehydroxylierung fand als einstufige Reaktion bei 702°C statt. In den Schichtpaketen der Tonminerale des Bentonits sind nur OH-Gruppen enthalten, die sich in einer cis-vakanten Konfiguration befinden, so dass eine einstufige Dehydroxylierung resultiert (Drits et al., 1995, Wolters & Emmerich, 2007).

Rekristallisation: Die exotherme Rekristallisation erschien bei 948°C unmittelbar nach einem endothermen Effekt bei 908°C.

Die Gasanalyse bestätigte die thermischen Effekte im Hinblick auf die thermische Zersetzung (Abbildung 6.3, links unten, Seite 65). Es konnte ein Ansteigen der Ionenströme der H<sub>2</sub>O-Spezies (m/z 17, 18) im Temperaturbereich der Dehydratisierung und Dehydroxylierung beobachtet werden. Zusätzlich war eine schwache H<sub>2</sub>O-Freisetzung (m/z 17, 18) im Temperaturbereich ab 280°C mit einem Maximum bei 526°C zu erkennen, welche mit der CO<sub>2</sub>-Freisetzung (m/z 44) korrespondierte und auf die Oxidation organischer und sulfidischer Nebenbestandteile zurückgeführt werden kann. Die CO<sub>2</sub>-Freisetzung im Temperaturbereich von 600°C bis 800°C war marginal, aufgrund des geringen Carbonatgehaltes in diesem Bentonit. Der Ionenstrom der SO<sub>2</sub>-Spezies (m/z 64) infolge der Oxidation sulfidischer Nebenbestandteile wurde nicht registriert bzw. untersucht.

### 6.1.2 Thermisches Verhalten der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Bentonite

Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Belegung auf das thermische Verhalten der technischen Bentonite herauszuarbeiten und ob die Art der Gasatmosphäre (Luft, Argon) ein geändertes Verhalten bewirkt. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den thermischen Untersuchungen der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Bentonite Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh), jeweils in Luft und Argon präsentiert. Die Bentonite Calcigel (roh) und Calcigel (sodaaktiviert) wurden aufgrund ihres hohen Carbonatgehaltes für diese Untersuchungen nicht herangezogen.

Ergebnisse zum thermischen Verhalten der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Montmorillonite (< 2 µm-Fraktion) sind im Kapitel 6.3.1 zu finden, im Zusammenhang mit der Klärung zum Mechanismus der Kupfer-Einbindung an (Cu<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorilloniten.

#### *Calcigel (entcarbonatisiert), NH<sub>4</sub>-Form in Luft*

Abbildung 6.2, rechts, zeigt das thermische Verhalten in Luft für den NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Bentonit Calcigel (entcarb.) im Vergleich zum nicht mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> belegten Bentonit (Abbildung 6.2, links). Im oberen Teil der Abbildungen befinden sich jeweils die TG- und DSC-Kurve und im unteren Teil jeweils die Ionenstromverläufe (m/z 17, 18, 44) aus den Gasmessungen.

Nachstehend werden die thermischen Effekte der NH<sub>4</sub>-Form von CAL (entcarb.) erläutert.

Dehydratisierung: In Luft erfolgte die endotherme Dehydratisierung bei 129°C (Peaktemperatur).

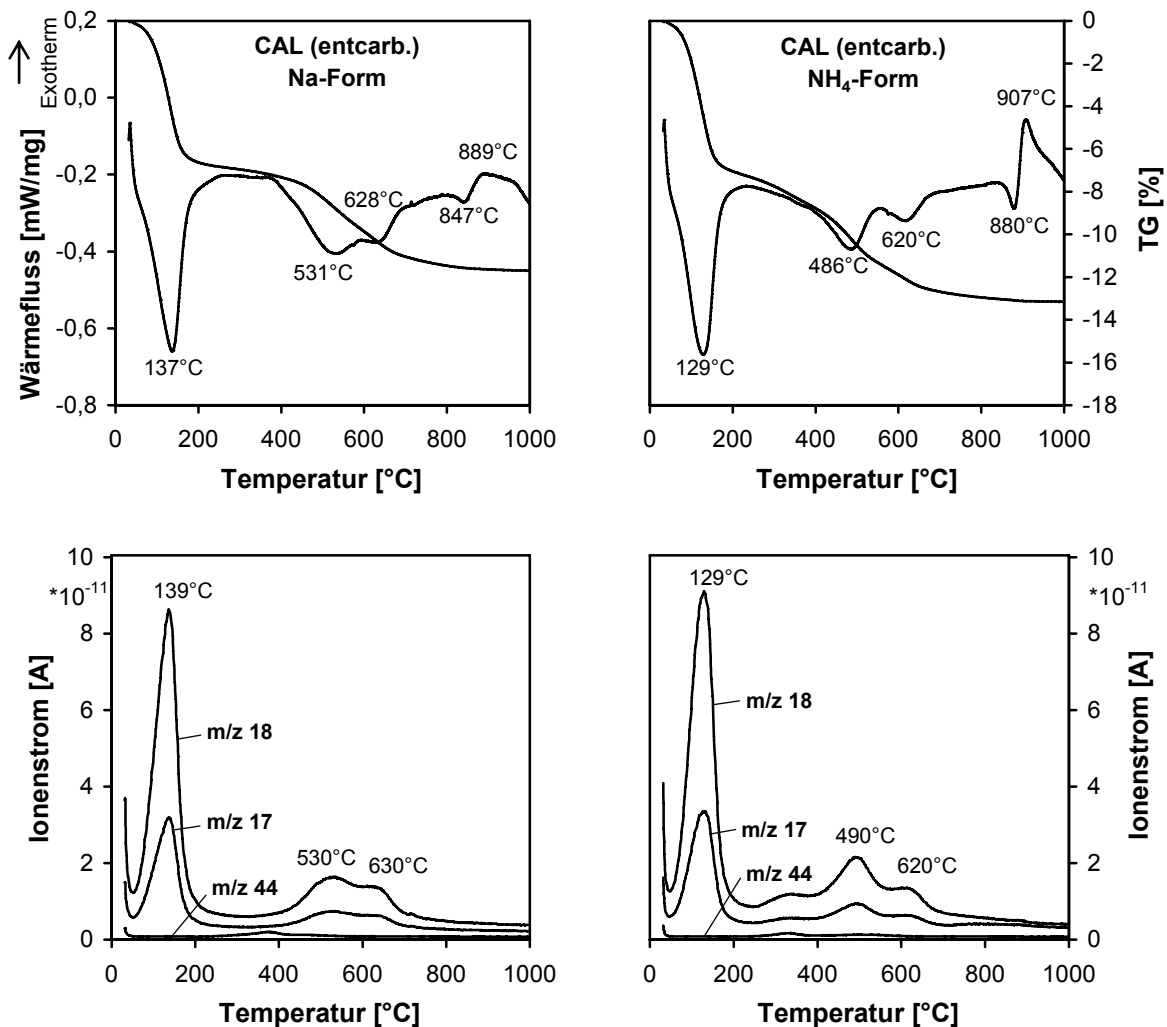
Dehydroxylierung: Die zweistufige endotherme Dehydroxylierung wurde bei 486°C und 620°C (trans, cis) detektiert.

Rekristallisation: Die exotherme Rekristallisation wurde bei 907°C unmittelbar nach einem endothermen Effekt bei 880°C beobachtet.

Die Gasanalyse (Abbildung 6.2, rechts unten) bestätigte die thermischen Effekte im Hinblick auf die thermische Zersetzung. Es konnte ein Ansteigen der Ionenströme der H<sub>2</sub>O-Spezies

(m/z 17, 18) im Temperaturbereich der Dehydratisierung und Dehydroxylierung beobachtet werden.

Im Vergleich zum nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentonit (Abbildung 6.2, links) erschienen diese thermischen Effekte bei niedrigeren Temperaturen und die Rekrystallisation war stärker ausgeprägt. Die Dehydratisierung hängt vom Ionenradius und der Wertigkeit der Zwischenschichtkationen ab (Barshad, 1950, Schwiete et al., 1962). Im nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentonit sind neben  $\text{Na}^+$  auch noch merkliche Mengen zweiwertiger Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  enthalten, so dass in diesem Fall die Dehydratisierung über einen größeren Temperaturbereich statt fand.



**Abbildung 6.2** Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Calcigel (entcarb.), Na-Form und NH<sub>4</sub>-Form, 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel.

Oxidation/ Deammonisierung: Mittels Gasanalyse konnte bei der NH<sub>4</sub>-Form von CAL (entcarb.) (Abbildung 6.2, rechts unten) ab einer Temperatur von etwa 260°C eine deutliche Freisetzung der Gasspezies NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O (m/z 17, 18) sowie eine schwache Freisetzung der Gasspezies CO<sub>2</sub> (m/z 44) beobachtet werden, welche wahrscheinlich auf die Zersetzung von

organischen Nebenbestandteilen (präparationsbedingt) und die Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ) zurückzuführen ist. Die Wärmeflusskurve in diesem Temperaturbereich wies auf eine breite endotherme Reaktion hin, bevor mit steigender Behandlungstemperatur die erste Dehydroxylierungsstufe folgte.

Die Dehydroxylierungstemperatur hängt ebenfalls von der Art der Zwischenschichtkationen ab (Emmerich, 2000). Im Fall der  $\text{NH}_4$ -Form werden die infolge der Deammonisierung entstehenden Protonen in die Tonmineralstruktur eingebunden oder reagieren mit den strukturellen OH-Gruppen, wodurch sich die Schichtladung verringert. Die Bindungskräfte zwischen den Schichtpaketen der Tonminerale nehmen ab, was wahrscheinlich dazu führt, dass die Wassermoleküle (Dehydroxylierung) leichter aus den Tonmineralen entweichen können. Dadurch resultiert eine geringere Dehydroxylierungstemperatur (Mackenzie & Bishui, 1958).

Der Temperaturbereich der Deammonisierung mit der  $\text{NH}_3$ -Freisetzung ließ sich aus der Gasanalyse nicht genau ermitteln. Eine ausschließliche Zuordnung der Massenzahl 17 zur Gasspezies des  $\text{NH}_3$  war aufgrund der Überlagerung mit der Gasspezies des  $\text{H}_2\text{O}$  nicht möglich. Die Deammonisierung wird stets von der Freisetzung von Wasser begleitet, welches aus der Oxidation von organischen Nebenbestandteilen sowie aus der beginnenden Entwässerung schwächer gebundener OH-Gruppen an den Oberflächen der Tonminerale resultiert.

#### *Volclay (roh), $\text{NH}_4$ -Form in Luft*

Abbildung 6.3, rechts, zeigt das thermische Verhalten in Luft für den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonit Volclay im Vergleich zum nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentonit (Abbildung 6.3, links). Im oberen Teil der Abbildungen befinden sich jeweils die TG- und DSC-Kurve und im unteren Teil jeweils die Ionenstromverläufe aus den Gasmessungen.

Nachstehend werden die thermischen Effekte der  $\text{NH}_4$ -Form von VOL (roh) erläutert.

Dehydratisierung: In Luft erfolgte die endotherme Dehydratisierung bei  $136^\circ\text{C}$  (Peaktemperatur).

Dehydroxylierung: Die endotherme Dehydroxylierung fand einstufig bei  $658^\circ\text{C}$  statt.

Rekristallisation: Die exotherme Rekristallisation wurde bei  $950^\circ\text{C}$  unmittelbar nach einem endothermen Effekt bei  $933^\circ\text{C}$  beobachtet.

Oxidation (I)/ Deammonisierung: Bei  $329^\circ\text{C}$  erfolgte eine deutliche exotherme Reaktion, welche wahrscheinlich auf die Oxidation von organischen Nebenbestandteilen und die Zersetzung der  $\text{NH}_4^+$  zurückgeführt werden kann.

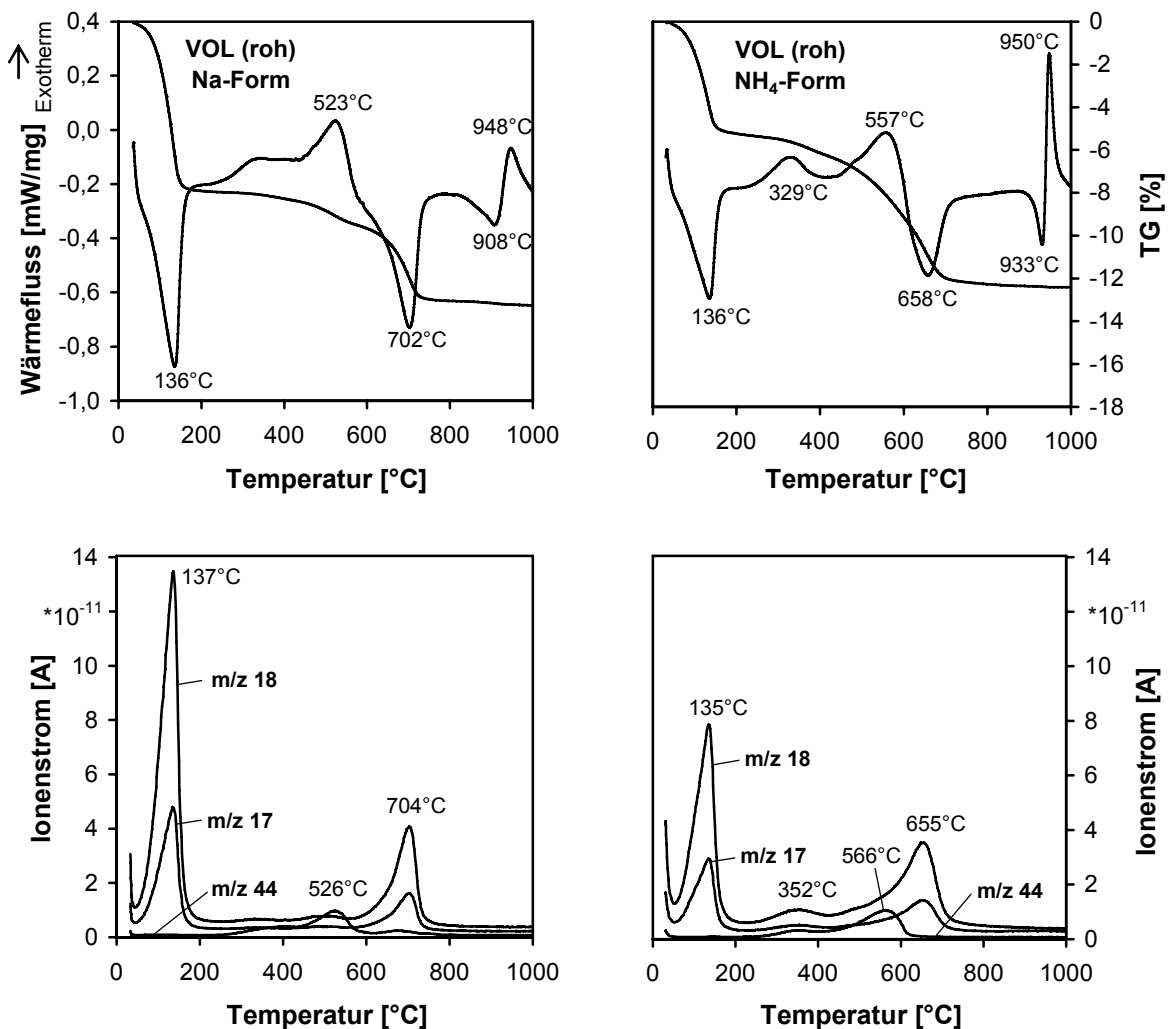
Oxidation (II): Die exotherme Reaktion bei  $557^\circ\text{C}$  resultierte aus der Oxidation von sulfidischen und weiteren organischen Nebenbestandteilen.

Die Dehydroxylierung erschien im Vergleich zum nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten VOL (roh) (Abbildung 6.3, links) bei niedrigeren Temperaturen und die Rekristallisation war stärker ausgeprägt. Im Bentonit Volclay sind nur einwertige Zwischenschichtkationen enthalten, so dass die Dehydratisierung für beide Formen, Na-Form und  $\text{NH}_4$ -Form, ähnlich ablief.



Die niedrigere Dehydroxylierungstemperatur bei der  $\text{NH}_4$ -Form im Vergleich zur Na-Form ist, wie bereits für den CAL (entcarb.) erläutert, auf die Deammonisierung und in deren Folge verringerten Schichtladung der Tonminerale zurückzuführen.

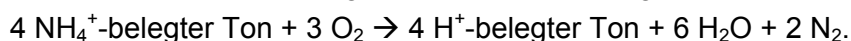
Durch die Gasanalyse (Abbildung 6.3, rechts, unten) wurden die thermischen Effekte im Hinblick auf die thermische Zersetzung bestätigt. Dehydratisierung und Dehydroxylierung korrespondierten mit der Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies ( $m/z$  17, 18) bei einer Peaktemperatur von  $655^\circ\text{C}$ . Maxima der Ionenströme der Gasspezies  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  17, 18, 44) erschienen bei  $352^\circ\text{C}$  und sind auf die Zersetzung von zusätzlichen organischen Nebenbestandteilen (präparationsbedingt) und die Deammonisierung zurückzuführen. Eine ausschließliche Zuordnung der Massenzahl 17 zur Gasspezies des  $\text{NH}_3$  war aufgrund der Überlagerung mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht möglich. Eine Freisetzung von  $\text{CO}_2$  bei  $566^\circ\text{C}$  wies auf die Zersetzung von weiteren organischen Bestandteilen hin.



**Abbildung 6.3** Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Volclay (roh), Na-Form und  $\text{NH}_4$ -Form, 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel.

Die in der Wärmeflusskurve von dem  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonit Volclay deutlich auftretende exotherme Reaktion bei  $329^\circ\text{C}$  wurde auch von Yariv (1985) beobachtet, der ebenfalls einen Bentonit aus Wyoming/USA nach  $\text{NH}_4^+$ -Belegung untersuchte. Gautier et al. (2010) fanden für solchen Bentonit dagegen eine schwache endotherme Reaktion bei  $330^\circ\text{C}$ . Barshad (1950) beobachtete wiederum zwei exotherme Peaks in den DTA-Kurven von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorilloniten bei  $360^\circ\text{C}$  und  $470^\circ\text{C}$ . Diese Effekte entsprechen genau den Temperaturen, die auch Cornet (1943) für die mehrstufige Freisetzung von  $\text{NH}_3$  aus  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten angibt.

Die exotherme Reaktion in Luft könnte nach Barrer (1949) auf eine intrakristalline Oxidation der  $\text{NH}_4^+$  unter Freisetzung von Stickstoff zurückgeführt werden:



Unter welchen Bedingungen eine solche intrakristalline Oxidation stattfinden kann, wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Chu (1976) stellte bei der DTA-Untersuchung eines  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithes sowohl unter inerten als auch unter oxidierenden Bedingungen nur endotherme Peaks fest. Eine intrakristalline Oxidation der  $\text{NH}_4^+$  konnte nicht nachgewiesen werden. Exotherme Effekte unter oxidierenden Bedingungen können nur dann auftreten, wenn es nicht vorher bereits zur Deammonisierung gekommen ist.

Beyer et al. (1981) berichtete von Untersuchungen an  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithen, wobei auch unter inerten Bedingungen exotherme Effekte auftreten. Bishop et al. (2002) stellten bei der DTA-Untersuchung von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Tonen in Stickstoffatmosphäre einen schwachen exothermen Peak im Temperaturbereich von  $270^\circ\text{C}$  bis  $280^\circ\text{C}$  fest.

#### *Calcigel (entcarbonatisiert), $\text{NH}_4$ -Form in Argon*

Abbildung 6.4, rechts, zeigt das thermische Verhalten in Argon für den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonit CAL (entcarb.) im Vergleich zum nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentonit (Abbildung 6.4, links). Im oberen Teil der Abbildungen befinden sich jeweils die TG- und DSC-Kurve und im unteren Teil jeweils die Ionenstromverläufe aus den Gasmessungen.

Die Wärmeflusskurve des  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonits wies in Argon einen ähnlichen Verlauf wie in Luft (vgl. Abbildung 6.2, rechts) auf. In Argon fand ebenso eine schwache endotherme Reaktion im Temperaturbereich von  $300^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  statt, welche mit einem geringen Ansteigen der Ionenströme der Gasspezies mit  $m/z$  17 und  $m/z$  18 korrespondierte. Dieser thermische Effekt fehlte in der Wärmeflusskurve des nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentonits und ist auf die Zersetzung von organischen Nebenbestandteilen (präparationsbedingt) und die Deammonisierung zurückzuführen.

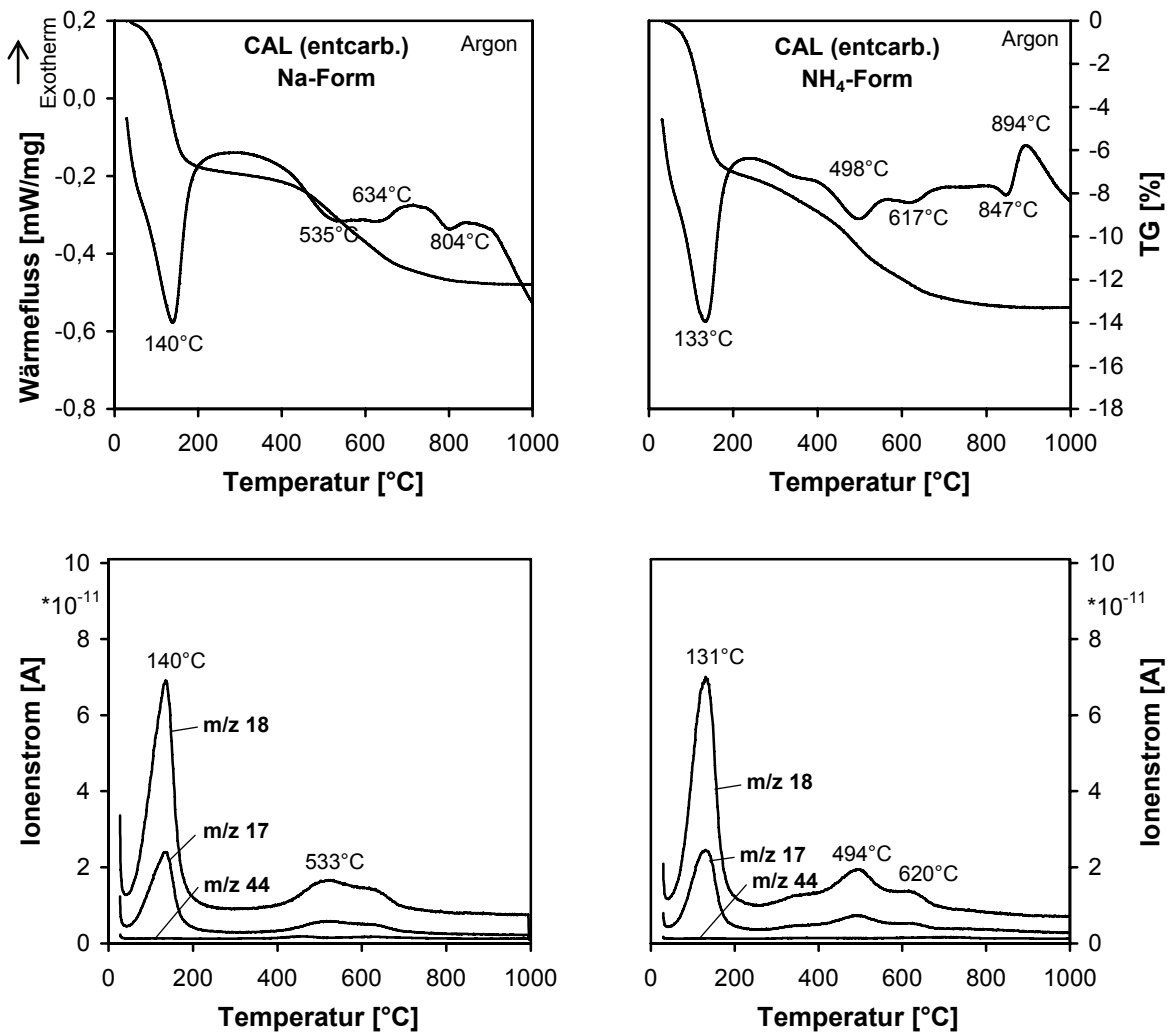
Maxima in den Ionenstromkurven ( $m/z$  17, 18) der  $\text{NH}_4$ -Form erschienen bei  $131^\circ\text{C}$ ,  $494^\circ\text{C}$  und  $620^\circ\text{C}$  im Temperaturbereich der Dehydratisierung und Dehydroxylierung. Durch die  $\text{NH}_4^+$ -Belegung verringerten sich die Dehydroxylierungstemperaturen und die Rekristallisationsreaktion wurde intensiviert. Eine Freisetzung von  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) war in Argon erwartungsgemäß nicht erkennbar.

#### *Volclay (roh), $\text{NH}_4$ -Form in Argon*

Abbildung 6.5, rechts, zeigt das thermische Verhalten in Argon für den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonit Volclay im Vergleich zum nicht mit  $\text{NH}_4^+$  belegten Bentonit (Abbildung 6.5, links). Im

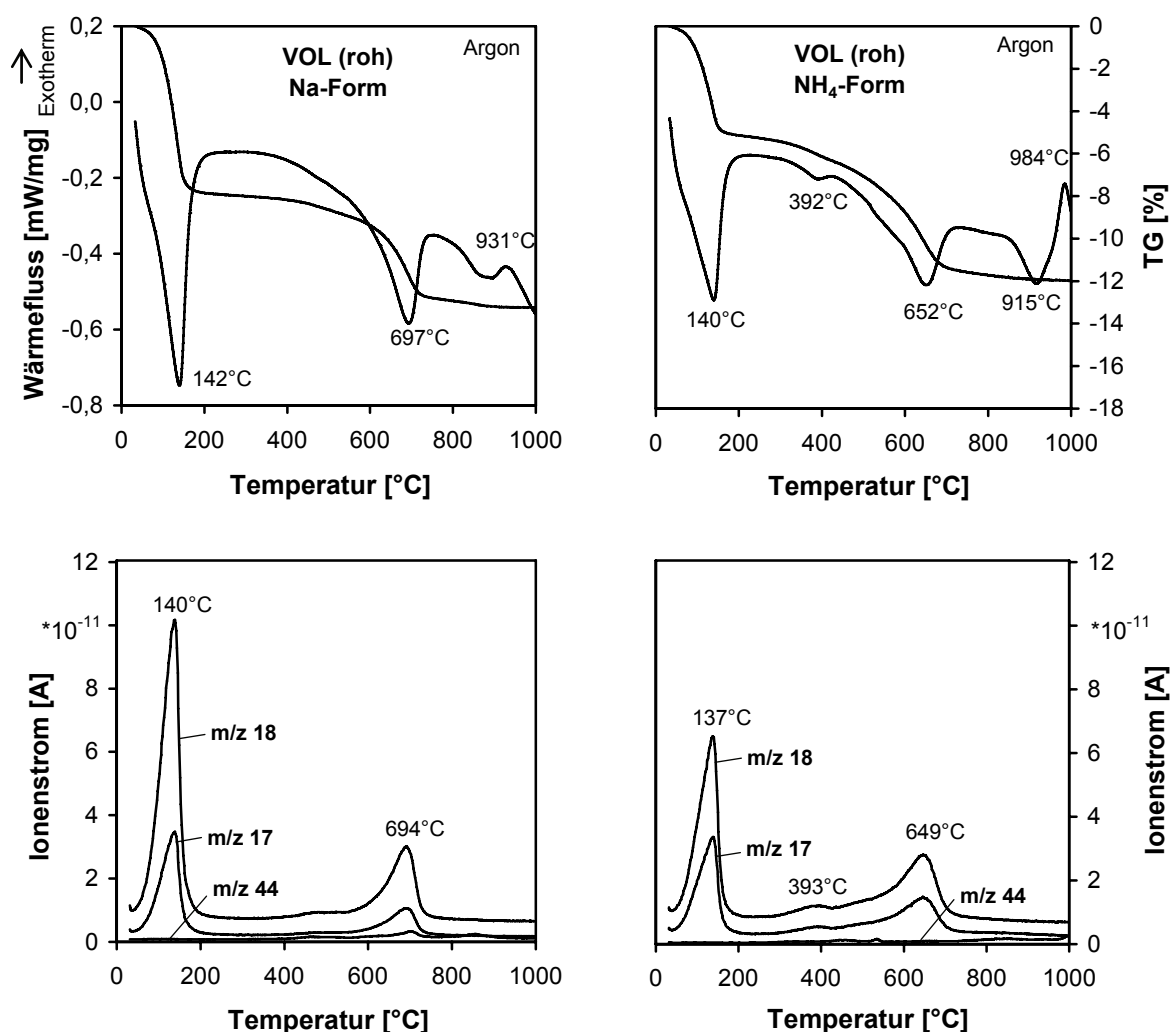
oberen Teil der Abbildungen befinden sich jeweils die TG- und DSC-Kurve und im unteren Teil jeweils die Ionenstromverläufe aus den Gasmessungen.

In Argon fand bei der  $\text{NH}_4$ -Form keine exotherme Reaktion statt. Die Zersetzung von organischen Nebenbestandteilen und die Deammonisierung bei  $392^\circ\text{C}$  erfolgten als endotherme Reaktion bei etwas höheren Temperaturen als die exotherme Reaktion in Luft (vgl. Abbildung 6.3, rechts oben). Entsprechend waren auch die Ionenstrommaxima der Gasspezies mit  $m/z$  17 und  $m/z$  18 zu höheren Temperaturen verschoben. Der endotherme Peak der Deammonisierung ist generell schwach ausgeprägt und erscheint bei höheren Temperaturen als der in oxidierender Atmosphäre entsprechende exotherme Peak (Beyer et al., 1981).



**Abbildung 6.4** Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Calcigel (entcarb.), Na-Form und NH<sub>4</sub>-Form, 10 K/min, 1000°C, Argon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel.

Durch die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Belegung verringerte sich auch in Argon die Dehydroxylierungstemperatur und die Rekristallisationsreaktion wurde intensiviert. Eine Freisetzung von CO<sub>2</sub> war in Argon nur geringfügig im Temperaturbereich der Dehydroxylierung erkennbar.



**Abbildung 6.5** Simultane Thermoanalyse (oben) mit gekoppelter Gasanalyse (unten) an den Bentoniten Volclay (roh), Na-Form und NH<sub>4</sub>-Form, 10 K/min, 1000°C, Argon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel.

Die Reaktionsmaxima der Rohbentonite und nach Belegung mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Aufgrund der Überlagerung der Deammonisierung mit der Zersetzung organischer Nebenbestandteile und der beginnenden Dehydroxylierung konnte der genaue Temperaturbereich der Deammonisierung aus der simultanen Thermoanalyse mit gekoppelter Gasanalyse nicht ermittelt werden. Es wurden ergänzende Untersuchungen zur Deammonisierung NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegter Bentonite durchgeführt.

#### *Ergänzende Untersuchungen zur Deammonisierung NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegter Bentonite*

Der thermische Abbau von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in Bentoniten wird von einer Reihe von Faktoren beeinflusst. So können Ammoniumsalze, die durch die Probenpräparation im Bentonit vorhanden sind und durch Auswaschen nicht entfernt wurden, bereits bei niedrigen Temperaturen leicht abgebaut werden. Auch die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, die an der äußeren Oberfläche der

Tonminerale adsorbiert sind, lassen sich leicht deammonisieren. In vielen Fällen reicht ein Evakuieren bei Raumtemperatur aus, um den  $\text{NH}_3$  aus dem Bentonit auszutreiben.

**Tabelle 6.1** Thermische Reaktionsmaxima der Rohbentonite und nach Belegung mit  $\text{NH}_4^+$  [°C].

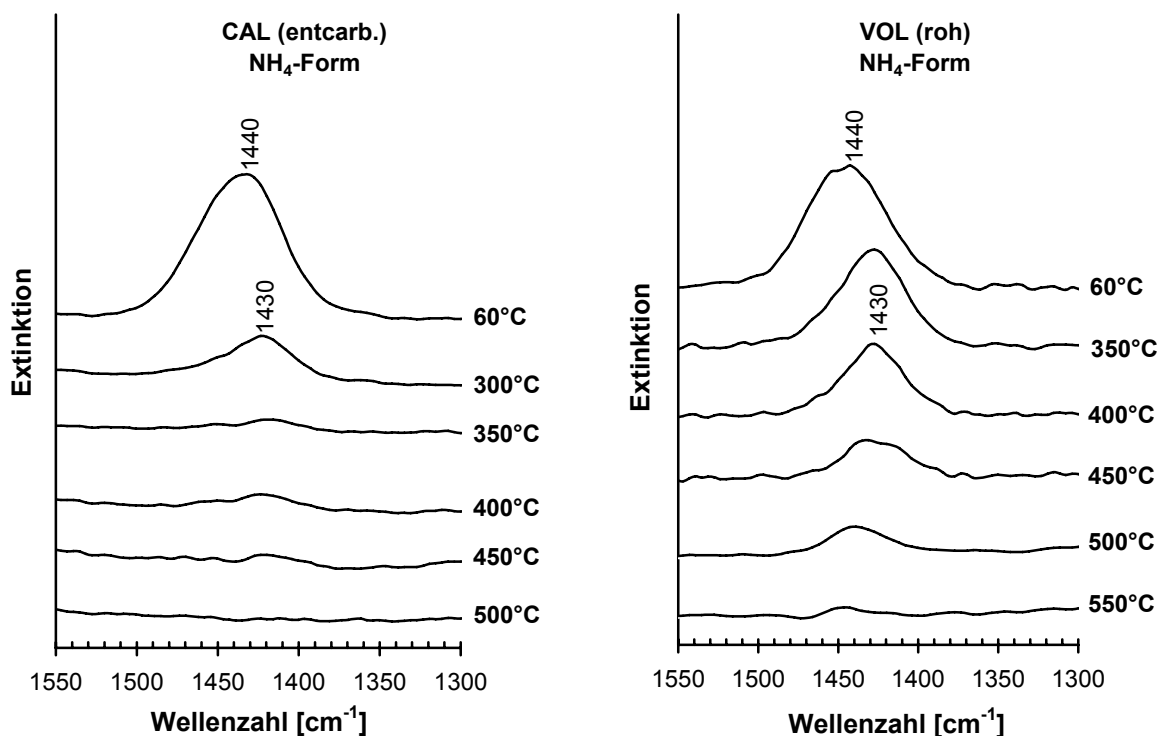
	Atmosphäre	Dehydratisierung	Oxidation / Deammonisierung	Dehydroxylierung		Rekristallisation
				trans	cis	
CAL (entcarb.)	Luft	137		531	628	889
Na-Form	Argon	140		535	634	880
CAL (entcarb.)	Luft	129	ab 260	486	620	907
$\text{NH}_4$ -Form	Argon	133	ab 260	498	617	894
VOL (roh)	Luft	136	ab 280		702	948
Na-Form	Argon	142	ab 300		697	931
VOL (roh)	Luft	136	ab 250		658	950
$\text{NH}_4$ -Form	Argon	140	ab 280		652	984

Die austauschbaren  $\text{NH}_4^+$  in den Zwischenschichten der Tonminerale werden aufgrund ihrer Geometrie (Ionenradius) fest an der inneren Oberfläche gehalten. Je höher die Schichtladung der Schichtpakete ist, desto fester erfolgt die Adsorption der  $\text{NH}_4^+$  an der Oberfläche. Für Glimmer und Vermiculite, die eine höhere Schichtladung als Montmorillonite besitzen, erfolgt die Deammonisierung deutlich oberhalb 400°C und reicht bis in den Temperaturbereich der Dehydroxylierung (Kawano & Tomita, 1990, Poyato et al., 2002, Pérez-Maqueda et al., 2003, Pérez-Rodríguez et al., 2004).

Ebenso spielt für den Abbau der  $\text{NH}_4^+$  die Schichtladungsverteilung (Tetraeder- oder Oktaederschicht) eine wichtige Rolle. Resultiert die Schichtladung in den Schichtpaketen aus der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Tetraederschicht, erfolgt die Deammonisierung wie im Fall von Beidellit bei höheren Temperaturen. Dabei kommt es bevorzugt zur Ausbildung von Silanol- oder Aluminolgruppen an der inneren Oberfläche der Tonminerale. Die thermische Stabilität der Schichtpakete im Hinblick auf die Dehydroxylierung bleibt erhalten.

Entsteht die Schichtladung in den Schichtpaketen aus der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Oktaederschicht, dann erfolgt der thermische Abbau der  $\text{NH}_4^+$  bei niedrigeren Temperaturen. Die freiwerdenden Protonen werden nicht in die Struktur unter Bildung von Silanol- oder Aluminolgruppen eingebunden, sondern reagieren mit der Oktaederschicht unter Neutralisation von strukturellen OH-Gruppen. Dadurch verringert sich die thermische Stabilität. Die Dehydroxylierungstemperatur sinkt (Chourabi & Fripiat, 1981, Farmer & Russel, 1967).

Um die Deammonisierung verfolgen zu können, wurden die FTIR-ATR-Spektren der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh) nach thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen herangezogen, die in Abbildung 6.6 zu sehen sind. Mit zunehmender Behandlungstemperatur verringerte sich für beide Bentonite die Intensität der NH-Bande bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  (Mortland et al., 1963) infolge der Deammonisierung.



**Abbildung 6.6** FTIR-ATR-Spektren ( $1550 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh) bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet sowie nach thermischer Behandlung bei  $300 - 550^\circ\text{C}$ , Luft,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel,  $200 \text{ K/h}$ , bis zur Endtemperatur ohne Haltezeit).

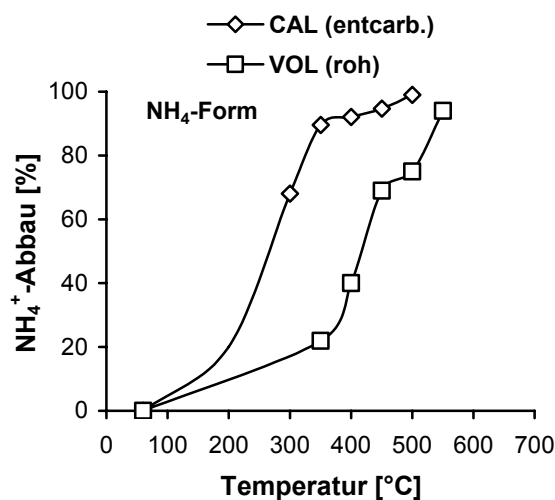
In Abbildung 6.7 ist der relative Abbau der  $\text{NH}_4^+$ , ermittelt aus der Intensitätsänderung der NH-Bande bei  $1440 \text{ cm}^{-1}$ , dargestellt. Für beide Bentonite, Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh), begann der  $\text{NH}_4^+$ -Abbau bei einer Temperatur von unterhalb  $300^\circ\text{C}$  und war bis zu einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  abgeschlossen.

Dieses für  $\text{NH}_4^+$ -belegte Montmorillonite charakteristische Verhalten wird auch durch andere Untersuchungen (Chourabi & Fripiat, 1981, Cornet, 1943, Farmer & Russel, 1967) bestätigt. In Abbildung 6.8 ist der relative  $\text{NH}_4^+$ -Abbau verschiedener  $\text{NH}_4^+$ -belegter Montmorillonite nach thermischer Behandlung dargestellt.

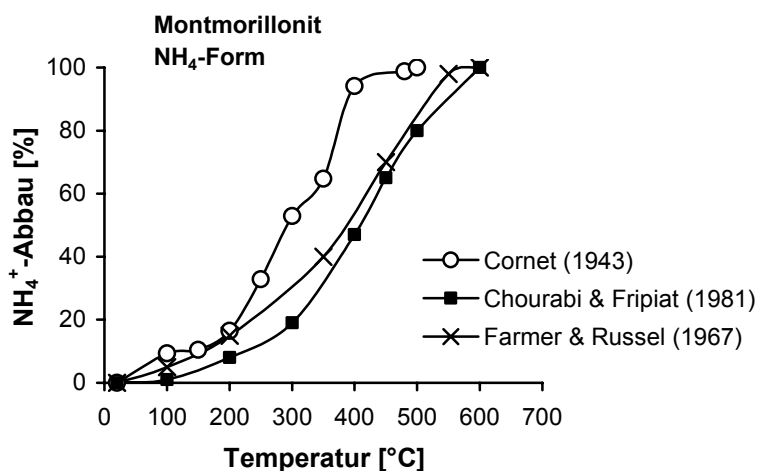
In den eigenen Untersuchungen erfolgte beim Calcigel (entcarb.) die Deammonisierung bei etwas niedrigeren Temperaturen als beim Volclay (roh). Bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  wurden bereits 70% der  $\text{NH}_4^+$  abgebaut. Für den gleichen Abbau wurde beim Volclay (roh) eine Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  benötigt. Der Calcigel (entcarb.) enthält wahrscheinlich mehr  $\text{NH}_4^+$  an der äußeren Oberfläche, die leichter abgebaut werden können (Cornet, 1943). Der Volclay (roh) besitzt dagegen mehr organische Nebenbestandteile, an denen zusätzlich  $\text{NH}_4^+$  adsorbiert sein können.

Die  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion der Bentonite (Calcigel und Volclay) wies kaum noch Unterschiede beim Abbau der  $\text{NH}_4^+$  auf (ohne Abbildung), was auf die komplexe Wirkung der Nebenbestandteile hinweist. Durch die Aufbereitung wurden die organischen Nebenbestandteile entfernt und die Ladung der äußeren Oberfläche der Tonminerale verändert. Weitere Ergebnisse zu der  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion der Bentonite sind im Kapitel 6.3 im Zusammenhang mit den Untersuchungen

zum Mechanismus der Kupfer-Einbindung an  $(\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+)$ -belegten Montmorilloniten zu finden.



**Abbildung 6.7** Relativer  $\text{NH}_4^+$ -Abbau ermittelt anhand der Intensitätsänderung der NH-Bande bei  $1440 \text{ cm}^{-1}$  in den FTIR-ATR-Spektren der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite Calcigel (entcarb.) und Volclay (roh) nach thermischer Behandlung bei  $300 - 550^\circ\text{C}$  (Luft,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, 200 K/h, bis zur Endtemperatur ohne Haltezeit).



**Abbildung 6.8** Relativer  $\text{NH}_4^+$ -Abbau verschiedener  $\text{NH}_4^+$ -belegter Montmorillonite nach thermischer Behandlung.

Die Bentonite Calcigel und Volclay unterscheiden sich in ihrer Schichtladungsverteilung (Tetraeder- oder Oktaederschicht). Die Schichtladung ist für beide Bentonite ähnlich groß. Beim Volclay resultiert die Schichtladung hauptsächlich aus der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Oktaederschicht der Tonminerale. Beim Calcigel werden die Ladungen auch durch den Ersatz von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Tetraederschicht der Schichtpakete hervorgerufen. Die

unterschiedliche Schichtladungsverteilung beeinflusst die thermische Stabilität der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite im Hinblick auf die Dehydroxylierung.

Durch die  $\text{NH}_4^+$ -Belegung wurde die Dehydroxylierungstemperatur beim Volclay (roh) um 45 K gegenüber der  $\text{Na}^+$ -Belegung herabgesetzt und damit deutlich stärker als beim Calcigel (entcarb.) mit einer Herabsenkung von 17 K (cis-Position, Argon).

Beim Volclay können wahrscheinlich mehr Protonen infolge der Deammonisierung mit der Oktaederschicht der Tonminerale unter Neutralisation von strukturellen OH-Gruppen reagieren als beim Calcigel. Dadurch erfolgt eine stärkere Wirkung im Hinblick auf die Abnahme der Dehydroxylierungstemperatur.

Beim Calcigel wird dagegen die Oktaederschicht weniger stark angegriffen als beim Volclay, so dass eine geringere Abnahme der Dehydroxylierungstemperatur resultiert. Die Bildung von Silanol- oder Aluminolgruppen durch Einbindung der Protonen in die Struktur der Tonminerale konnte nicht nachgewiesen werden. In den FTIR-Spektren des thermisch behandelten Bentonits Calcigel ( $\text{NH}_4$ -Form) konnten keine zusätzlichen OH-Gruppen im Wellenzahlenbereich von  $3500 - 3420 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Silanolgruppen können sich nur bilden, wenn die Schichtladung hoch genug ist und vorzugsweise wie im Fall von Beidellit aus der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Tetraederschicht der Tonminerale resultiert. Dann würde sich die Deammonisierung in Richtung höherer Temperaturen ( $> 300^\circ\text{C}$ ) verschieben und mit der Dehydroxylierung überlagern (Chourabi & Fripiat, 1981, Farmer & Russel, 1967).

Andererseits besitzt der Calcigel eine geringere Kationenaustauschkapazität als der Volclay, so dass im Calcigel aufgrund des geringeren  $\text{NH}_4^+$ -Gehaltes auch weniger Protonen bei der Deammonisierung gebildet werden können und deswegen die Oktaederschicht weniger stark angegriffen wird.

### *Schlussfolgerung*

Insgesamt zeigten die thermischen Untersuchungen der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite, dass durch die  $\text{NH}_4^+$ -Belegung die Dehydroxylierungstemperatur deutlich herabgesetzt wird. Dies kann als Hinweis dafür gesehen werden, dass in  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten bei abgesenkten Temperaturen reaktionsfähige Aluminosilicatformen vorliegen. Zusätzlich trat eine Intensivierung der Rekristallisationsreaktion bei  $850^\circ\text{C}$  bis  $950^\circ\text{C}$  auf, was auf eine Neuverknüpfung der Silicatschichten (Vernetzung von Silicaten) an den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten hindeutet. Diese Änderungen traten beim Bentonit Volclay am stärksten in Erscheinung, was auf den höheren Gehalt an  $\text{NH}_4^+$  und die Schichtladungsverteilung in diesem Bentonit zurückgeführt werden kann. Die Deammonisierung der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite erfolgte in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C}$  bis zu  $600^\circ\text{C}$ . In den Wärmeflusskurven an den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten konnten schwache endotherme Effekte beobachtet werden, die auf die  $\text{NH}_3$ -Freisetzung hindeuten. FTIR-Spektren bestätigten den thermischen Abbau der  $\text{NH}_4^+$  durch Abnahme der Intensität der NH-Bande bei  $1440 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Art der Gasatmosphäre (Luft, Argon) beeinflusste das thermische Verhalten des Bentonits Volclay. Eine exotherme Reaktion, die bei der thermischen Untersuchung in oxidierender Atmosphäre beobachtet wurde, könnte auf eine intrakristalline Oxidation der  $\text{NH}_4^+$  hinweisen.



Die erzielten Ergebnisse bieten die Grundlage für die weiteren Untersuchungen zur  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung bei der Wärmebehandlung  $\text{NH}_4^+$ -belegter Bentonite. Für die Präparation der Proben durch thermische Behandlung eignen sich Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  (für Calcigel) bis  $450^\circ\text{C}$  (für Volclay). Bei diesen Temperaturen hat die Deammonisierung zum größten Teil stattgefunden und es tritt noch keine Überlagerung mit der Dehydroxylierung auf, was im Hinblick auf eine moderate Aktivierung der Bentonite angestrebt wurde. Dabei soll der aktive, reaktionsfähige Zustand thermisch behandelter  $\text{NH}_4^+$ -belegter Bentonite genutzt werden, um gleichzeitig präsenzte  $\text{Cu}^{2+}$  in die Tonmineralstruktur einzubinden.

## 6.2 Zum Sorptionsverhalten von Kupfer in den untersuchten Bentoniten

### 6.2.1 Kupfer-Eintrag in die Bentonite bei Raumtemperatur

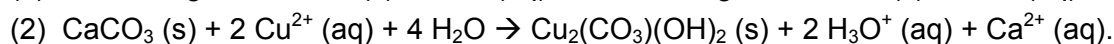
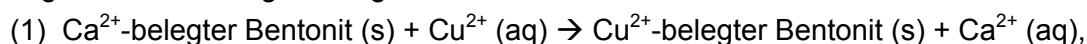
Technische Bentonite enthalten häufig carbonatische Nebengemengteile, die die Ionenaustauschvorgänge deutlich beeinflussen können. Wie sich die Nebenbestandteile unter den gewählten Versuchsbedingungen auf das Sorptionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  auswirken, sollte für die verwendeten Bentonite herausgearbeitet werden. Dazu wurde der  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die technischen Bentonite und in die durch Aufbereitung gewonnenen nahezu reinen Montmorillonite ( $< 2 \mu\text{m}$ ) verfolgt. Im Fokus der Betrachtungen standen die Art der Behandlung mit der Austauschlösung (einstufig, mehrstufig), der sich einstellende pH-Wert und die Art der Austauschlösung ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ). Die Möglichkeiten der Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$  sowie die Fällung neuer Phasen wurden in die Untersuchungen einbezogen.

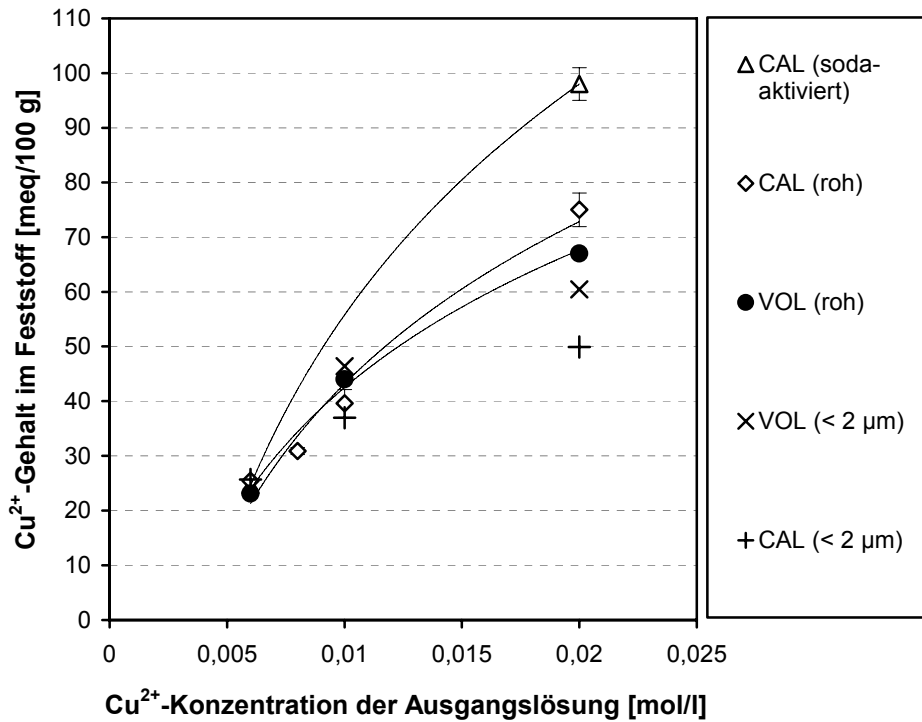
#### *$\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag bei einstufiger Behandlung mit der Austauschlösung*

In Abbildung 6.9 ist der  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die Bentonite Calcigel (roh, soda-aktiviert und  $< 2 \mu\text{m}$ ) sowie Volclay (roh und  $< 2 \mu\text{m}$ ) bei einstufiger Behandlung in Abhängigkeit der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration der Ausgangslösung dargestellt. Wie erwartet erfolgte mit steigender  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration der Ausgangslösung ein höherer  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die Feststoffe. Für die carbonatfreien Proben Calcigel und Volclay ( $< 2 \mu\text{m}$ ) und auch für den carbonatarmen Volclay (roh) konnten durch die einstufige Behandlung mit  $0,02 \text{ M}$   $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen 80% der austauschbaren Kationen im Feststoff durch  $\text{Cu}^{2+}$  ersetzt werden.

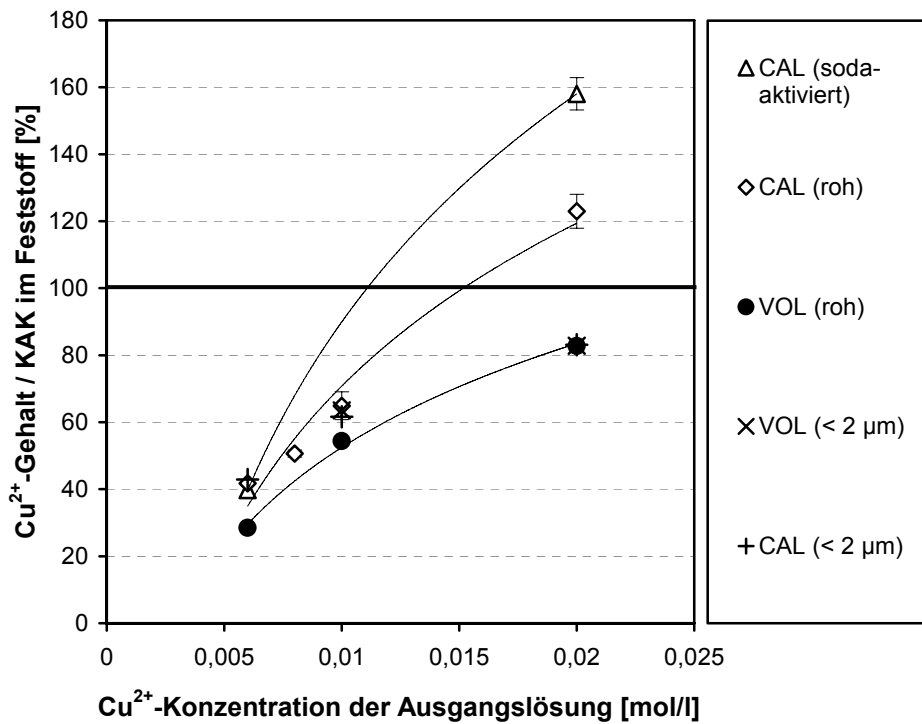
In Abbildung 6.10 ist dazu der  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt im Feststoff bezogen auf die Kationenaustauschkapazität nach einstufiger Behandlung in Abhängigkeit der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration der Ausgangslösung dargestellt.

Bei dem carbonathaltigen Bentonit Calcigel (roh) zeigte sich deutlich der Einfluss der carbonatischen Nebenbestandteile auf den  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in den Feststoff. Neben dem Kationenaustausch (1) wurden zusätzliche  $\text{Cu(II)}$ -Phasen (2) gebildet. Dafür lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:





**Abbildung 6.9** Cu<sup>2+</sup>-Eintrag in die Bentonite Calcigel und Volclay bei einstufiger Behandlung mit unterschiedlich konzentrierten Cu<sup>2+</sup>-Lösungen.



**Abbildung 6.10** Cu<sup>2+</sup>-Eintrag in die Bentonite Calcigel und Volclay bezogen auf deren Kationenaustauschkapazität bei einstufiger Behandlung mit unterschiedlich konzentrierten Cu<sup>2+</sup>-Lösungen.

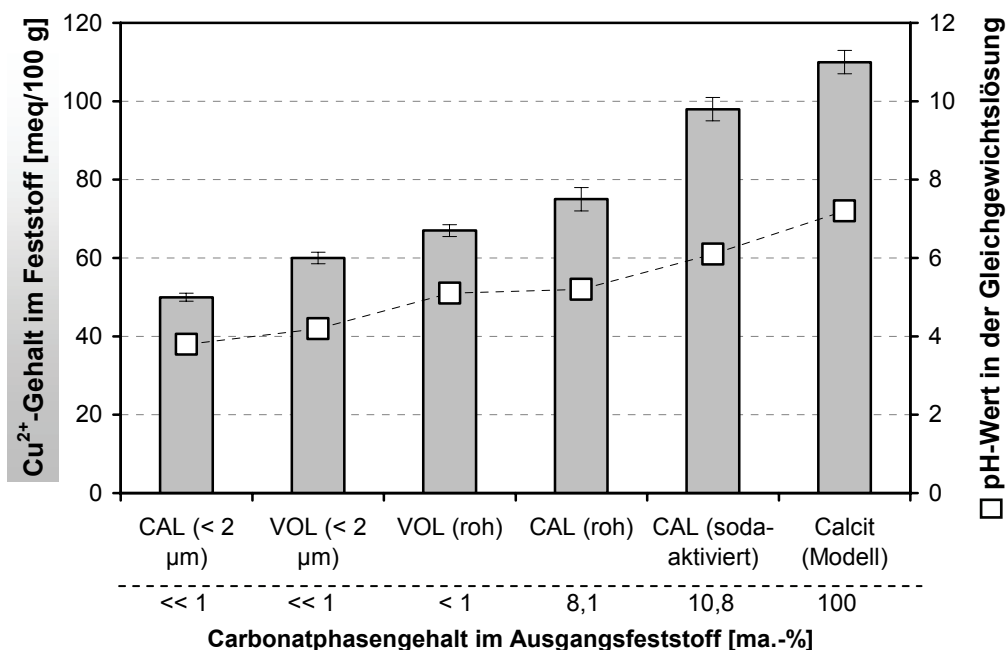
Die zusätzliche Anreicherung von Kupfer führte dazu, dass bereits bei einstufiger Behandlung mit 0,02 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen ein  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag erfolgte, der deutlich oberhalb der möglichen Kationenaustauschkapazität liegt. Der Calcigel (soda-aktiviert) hat von den untersuchten Materialien den höchsten Carbonatgehalt und reicherte somit auch das meiste  $\text{Cu}^{2+}$  an.

Zudem kann durch ausgefällte Verbindungen die Zugänglichkeit von Kationen zur Tonmineraloberfläche verschlechtert und dadurch der Kationenaustausch behindert werden (Tadjerpisheh & Kohler, 1998, Wagner, 1992).

Es ist bekannt, dass sich Tonminerale in wässrigen  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen anders verhalten als Carbonate. In beiden Fällen nimmt zunächst die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration in der Lösung mit der Zeit ab. Bei den Tonmineralen stellt sich nach einiger Zeit (< 1 h) ein Austauschgleichgewicht zwischen fester Phase und gelöster Phase ein. Im Gegensatz dazu, verringert sich bei Carbonaten die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration in der Lösung kontinuierlich, wobei selbst nach 24 h noch eine chemische Reaktion (Löse- und Fällungsreaktion) stattfindet (Heydemann, 1959).

#### pH-Wert

Abbildung 6.11 zeigt den  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die festen Proben und die pH-Wert Einstellung in der Gleichgewichtslösung in Abhängigkeit des Carbonatphasengehaltes der Ausgangsfeststoffe. Je höher die Kationenaustauschkapazität und je höher der Carbonatphasengehalt der Feststoffe ist, desto mehr Kupfer wurde in die Proben eingetragen. Mit zunehmendem Carbonatphasengehalt der festen Stoffe stellte sich ein höherer pH-Wert in der Austauschlösung ein.



**Abbildung 6.11**  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag und pH-Wert-Einstellung in der Gleichgewichtslösung in Abhängigkeit vom Carbonatphasengehalt der Ausgangsfeststoffe bei einstufiger Behandlung mit 0,02 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung (pH 4,2).

Bei Kontakt der Pulverproben mit 0,02 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen (pH 4,2) stieg der pH-Wert in der Austauschlösung in der Reihenfolge CAL (< 2  $\mu\text{m}$ ) < VOL (< 2  $\mu\text{m}$ ) < VOL (roh) < CAL (roh) < CAL (soda-aktiviert) auf einen Wert von 6,1. Für reinen Calcit (Modell) wurde ein pH-Wert von 7,2 in der gelösten Phase gemessen. Mit steigendem pH-Wert in der Lösung erfolgte der  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die Feststoffe nicht nur durch Kationenaustausch sondern auch durch Ausfällung zusätzlicher Cu(II)-Phasen (wie Malachit) sowie durch spezifische Adsorption.

Ab einem pH-Wert von 5,5 in der Lösung ist mit einer spezifischen Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$  zu rechnen (Stadler & Schindler, 1993). In Lösungen (pH 7,8), die 1,0 mmol/l Carbonat und 0,1  $\mu\text{mol/l}$  Kupfer enthalten, beträgt zum Beispiel der Anteil an Hydrolyseprodukten und carbonatischen Cu(II)-Phasen 81% bzw. 16% der gesamten Kupferkomponenten. Dagegen sind bei einem pH-Wert von 6,0 Hydrolyseprodukte nur mit einem Anteil von 2% der gesamten Kupferkomponenten vertreten (Essington, 2004, S. 225f).

Eine Ausbildung von Clustern (Cu-Cu) an der Oberfläche der Tonminerale ist erst bei höherem pH-Wert, im basischen Bereich und bei hoher Ionenstärke durch zusätzliche Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$  in der Austauschlösung zu erwarten (Hyun et al., 2000, Strawn et al., 2004).

Von den untersuchten Bentoniten stellte sich für die CAL (soda-aktiviert) ein pH-Wert in der Austauschlösung von größer als 5,5 ein, so dass  $\text{Cu}^{2+}$  auch spezifisch an der Oberfläche der Tonminerale adsorbiert wurden.

Bei Verwendung von Austauschlösungen mit geringerer  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration (0,01 M), wurden für alle technischen Bentonite pH-Werte in den Austauschlösungen von größer als 5,5 erreicht, so dass eine spezifische Adsorption zu erwarten war. Eine Ausfällung zusätzlicher Cu(II)-Phasen und spezifische Adsorption konnten dann nur für die aufbereiteten Proben CAL (< 2  $\mu\text{m}$ ) und VOL (< 2  $\mu\text{m}$ ) ausgeschlossen werden.

#### *Art des Salzes*

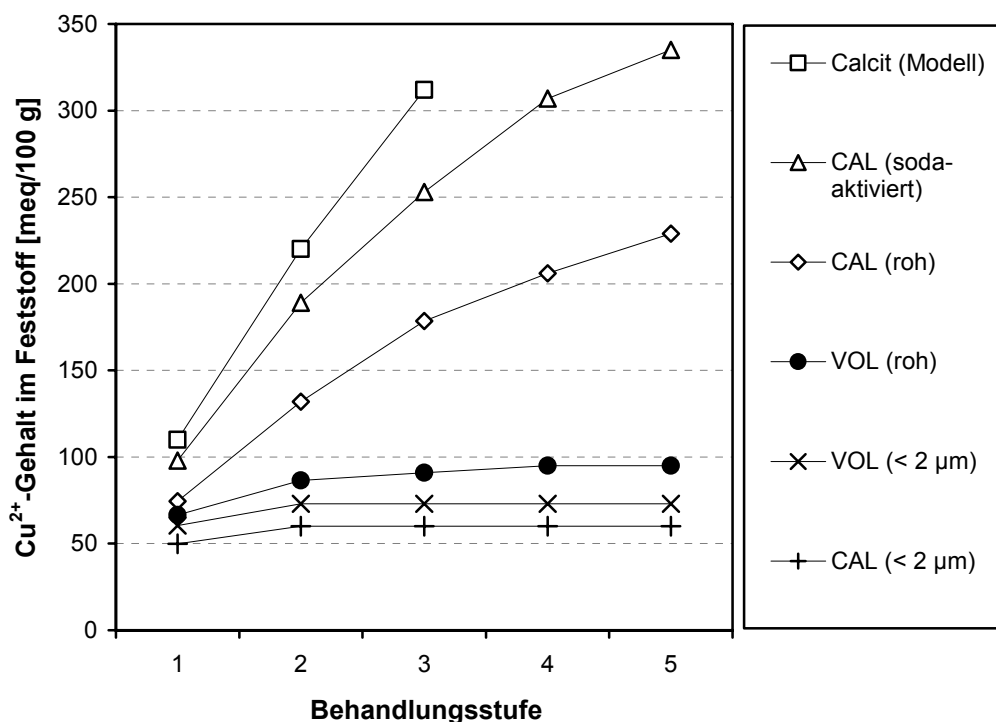
Die Art des Salzes ( $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$ ) in der Ausgangslösung hatte nur einen geringen Einfluss auf den  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die Feststoffe. Der pH-Wert der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung lag etwas oberhalb von dem einer  $\text{CuCl}_2$ -Lösung. Durch Verwendung von  $\text{CuCl}_2$ -Lösung konnte die Bildung von schwerlöslichen sulfatischen Cu(II)-Phasen vermieden werden.

#### *$\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag bei mehrstufiger Behandlung mit der Austauschlösung*

Für einen vollständigen Kationenaustausch waren mehrstufige Behandlungen notwendig. Abbildung 6.12 zeigt die Entwicklung des  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehaltes in den untersuchten Materialien bei mehrstufiger Behandlung mit 0,02 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen.

Die carbonatfreien Proben Calcigel und Volclay (< 2  $\mu\text{m}$ ) und auch der carbonatarmer Volclay (roh) erreichten nach der vierten Behandlungsstufe einen vollständigen Austausch der Kationen im Feststoff durch  $\text{Cu}^{2+}$ . Weitere Behandlungsschritte erhöhten den  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt nicht. Dagegen reicherten die carbonathaltigen Proben Calcigel (roh) mit jedem Behandlungsschritt mehr  $\text{Cu}^{2+}$  im Feststoff an. Es wurden zusätzliche, carbonatische Cu(II)-Phasen gebildet. Die stärkste Anreicherung von  $\text{Cu}^{2+}$  wurde bei dem Calcigel (soda-aktiviert) erzielt. Die Generierung von carbonatischen Cu(II)-Phasen wird deutlich, wenn man den Eintrag von  $\text{Cu}^{2+}$  in reinen Calcit betrachtet. Bereits nach drei Behandlungsstufen mit 0,02 M

$\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen wurde ein  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt von etwa 300 meq/100 g im Feststoff ermittelt. Das entspricht etwa 10 ma.-% an Kupfer. In reinem  $\text{CuCO}_3$  beträgt der Kupfergehalt 51 ma.-%.



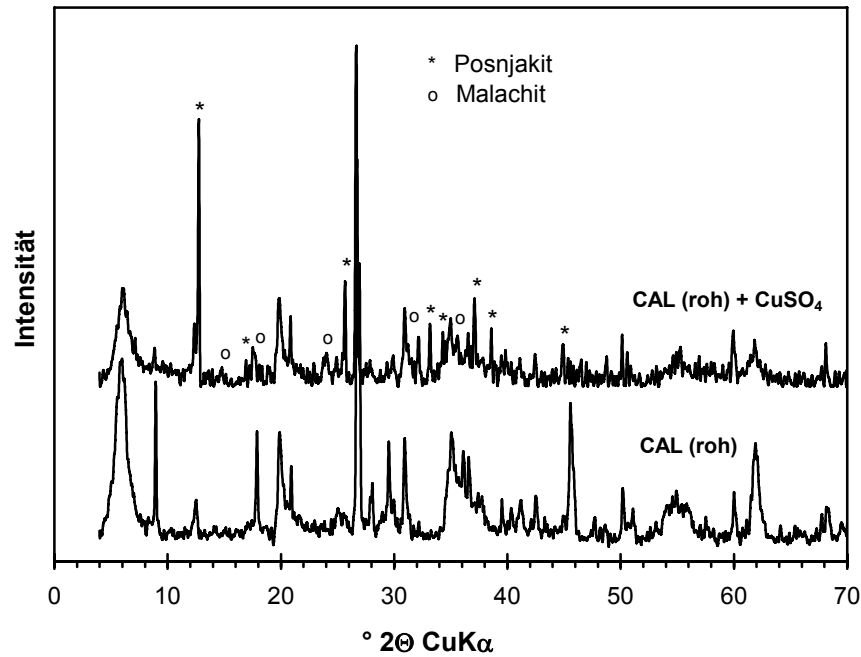
**Abbildung 6.12** Entwicklung des  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehaltes in den Bentoniten Calcigel und Volclay (roh und < 2  $\mu\text{m}$ ) und im Calcit bei mehrstufiger Behandlung mit 0,02 M  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen.

#### Anreicherung zusätzlicher Cu(II)-Phasen im Bentonit

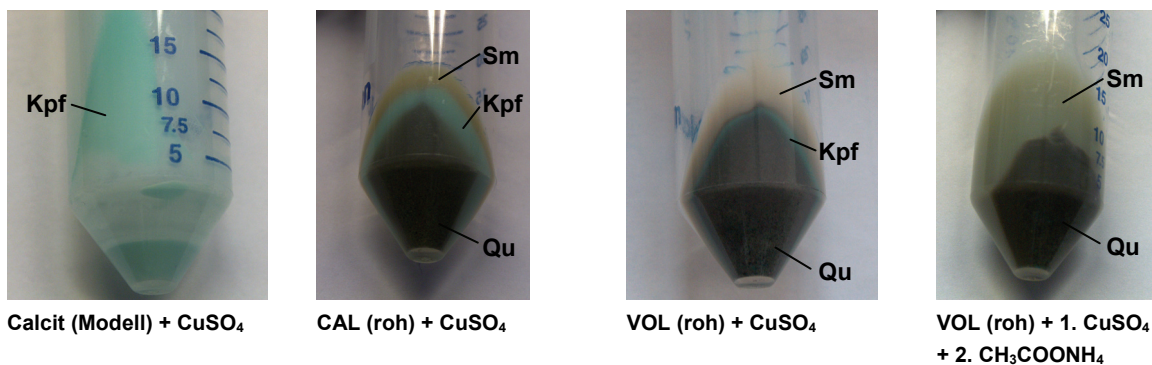
Abbildung 6.13 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Pulverpräparate von Calcigel (roh) vor und nach der Behandlung mit 0,02 M  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Die Schichtenbildung im Sediment nach dem Zentrifugieren der Suspension mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wies bereits deutlich auf die Bildung von zusätzlichen Cu(II)-Phasen hin, wie man in Abbildung 6.14 erkennen kann. Dabei erfolgte die schichtweise Ablagerung der Feststoffe während des Zentrifugierens entsprechend der Größe und Dichte der Partikel. In den Röntgendiffraktogrammen der aus den  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Sedimenten gewonnenen Präparate konnten Röntgenreflexe detektiert werden, die auf die Präsenz von Malachit ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) und Posnjakit ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) hindeuten.

Anschließende Behandlung dieser  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Sedimente mit  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung führte zur Auflösung der zusätzlichen Cu(II)-Phasen. Carbonate zeigen im Allgemeinen eine höhere Löslichkeit in  $\text{NH}_4^+$ -haltigen Lösungen, was im Zusammenhang mit der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität von Tonen zu Problemen (Austauschkonkurrenz) führen kann (Bower et al., 1952, Dohrmann, 1997).

Eine erneute Generierung von zusätzlichen Cu(II)-Phasen konnte beobachtet werden, wenn nach der Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung ein Waschschrift mit  $\text{H}_2\text{O}$  folgte. Durch Verwendung von  $\text{CuCl}_2$ -Lösung anstatt  $\text{CuSO}_4$ -Lösung als Austauschlösung ließ sich die Bildung von schwerlöslichen sulfatischen Cu(II)-Phasen vermeiden.



**Abbildung 6.13** Röntgenpulverdiffraktogramme von Bentonit (Calcigel, roh) vor und nach der mehrstufigen Behandlung mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung.



**Abbildung 6.14** Schichtenbildung nach dem Zentrifugieren der Suspensionen mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, Sm = Feinkornfraktion (Tonminerale, Smectit), Kpf = zusätzliche Cu(II)-Phasen (Malachit, Posnjakit), Qu = Grobkornfraktion (Quarz).

### Schlussfolgerung

Es lässt sich schlussfolgern, dass für carbonatreiche Bentonite kein vollständiger Austausch der Kationen durch  $\text{Cu}^{2+}$  erzielt werden kann, ohne dass zusätzliche Cu(II)-Phasen entstehen. Bedingt durch den höheren pH-Wert in den carbonatischen Lösungen werden die  $\text{Cu}^{2+}$  außerdem spezifisch an der Oberfläche der Tonminerale adsorbiert. Durch einstufige Behandlung mit der Austauschlösung wird kein vollständiger Kationenaustausch erreicht, jedoch eine komplette Auflösung der Carbonate vermieden. Für carbonatfreie Bentonite eignen sich mehrstufige Behandlungen mit der Austauschlösung, um einen vollständigen Kationenaustausch zu erzielen.

Emmerich & Steudel (2010) geben ähnliche Schlussfolgerungen aus ihren Untersuchungen an. Demnach können für Smectite Belegungsraten mit  $\text{Cu}^{2+}$  von größer 95% nur bei aufbereiteten Smectiten ( $< 2 \mu\text{m}$ ) erzielt werden. Eine Belegung von Bentoniten (Calcigel und Volclay, roh) gelingt aufgrund von löslichen Nebengemengteilen (Sulfat, Carbonat) zu 60-93% bzw. 94-97%. Die aus den Nebenbestandteilen gelösten  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  führen zur Austauschkonkurrenz, was eine vollständige Belegung mit  $\text{Cu}^{2+}$  behindert.

### 6.2.2 Kupfer-Einbindung bei der thermischen Behandlung ammoniumfreier Bentonite

Um die  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung in den thermisch behandelten Bentoniten zu verfolgen, wurden Elutionsversuche durchgeführt. Für eine feste Einbindung von  $\text{Cu}^{2+}$  ist maßgebend, welcher Anteil an  $\text{Cu}^{2+}$  im Feststoff durch ein geeignetes Elutionsmittel wieder mobilisiert werden kann. Der prozentuale  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil, der nicht wieder mobilisierbar ist, kann als irreversibel bzw. fest eingebunden betrachtet werden und wird im Folgenden als  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate bezeichnet. Es wurden Elutionsversuche mit Ammoniumacetatlösung und EDTA-Na-Lösung durchgeführt. Während durch  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen die austauschbaren sowie die carbonatisch und sulfatisch gebundenen  $\text{Cu}^{2+}$  erfasst wurden, konnten durch EDTA-Na-Lösung auch die spezifisch sorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  berücksichtigt werden (Brümmer & Welp, 2001).

#### *Elutionsversuche mit Ammoniumacetatlösung*

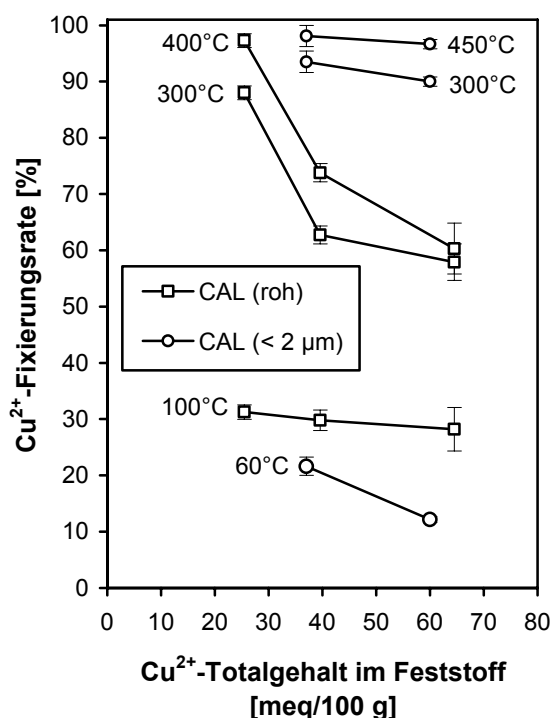
In Abbildung 6.15 sind die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten für die Bentonite Calcigel (roh) und Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ ) in Abhängigkeit des  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehaltes im Feststoff und der Temperatur der thermischen Behandlung nach dreimaliger Elution mit 1 M Ammoniumacetatlösung dargestellt. Für alle bei  $60^\circ\text{C}$  bzw.  $100^\circ\text{C}$  getrockneten Proben war der größte  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil rücktauschbar eingebunden. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten lagen bei 12% bis 30%.

Mit steigender Behandlungstemperatur erhöhten sich die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten. Es ist bekannt, dass kleine Kationen wie  $\text{Cu}^{2+}$  bei Erhitzung irreversibel in der Tonmineralstruktur von Mehrschichttonmineralen eingebunden werden können (Hofmann & Klemen, 1950, Karakassides et al., 1999).

Wie man ebenfalls in der Abbildung 6.15 erkennen kann, hatten neben der Behandlungstemperatur auch der  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt und die Präsenz von Nebengemengteilen in den Bentoniten Einfluss auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung.

Im Fall von **Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ )**, den man als nahezu reinen Montmorillonit betrachten kann, wurde bei vollständiger Belegung mit  $\text{Cu}^{2+}$  (von 60 meq/100 g) nach thermischer Behandlung bei  $300^\circ\text{C}$  eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate von 90% ermittelt. Eine Erhöhung der Behandlungstemperatur auf  $450^\circ\text{C}$  steigerte die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung auf 97%. Aus den Untersuchungen von Emmerich et al. (1999) geht ebenfalls hervor, dass bei vollständig (95-100% der KAK) mit  $\text{Cu}^{2+}$  belegten Smectiten Behandlungstemperaturen von über  $400^\circ\text{C}$  erforderlich sind, um  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von über 90% zu erreichen.

Bei dem partiell (60% der KAK) mit  $\text{Cu}^{2+}$  belegten Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ ) mit einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt von 37 meq/100 g resultierten für alle Behandlungsstufen geringfügig höhere  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten, bezogen auf den  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt im Feststoff, als bei der vollständig mit  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Probe.



**Abbildung 6.15**  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung in den Bentoniten Calcigel (roh) und Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ ) mit verschiedenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten nach dreimaliger Elution mit 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung und nach thermischer Behandlung der Feststoffe bei Temperaturen bis 450°C.

Im Fall von **Calcigel (roh)**, der nicht aufbereitet wurde und somit Nebengemengteile enthielt, zeigte sich ein stärkerer Einfluss des  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehaltes im Feststoff auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten nach der thermischen Behandlung. Bei einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 65 meq/100 g resultierten nach einer Wärmebehandlung bei 300°C bzw. 400°C  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von 58% bzw. 60%. Dagegen führte ein geringerer  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 25 meq/100 g zu deutlich höheren  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von 88% bzw. 97%. In den partiell ( $< 40\%$  der KAK) mit  $\text{Cu}^{2+}$  belegten Bentoniten standen offenbar infolge der thermischen Behandlung genügend Bindungszentren zur Verfügung, um hohe  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten zu erreichen.

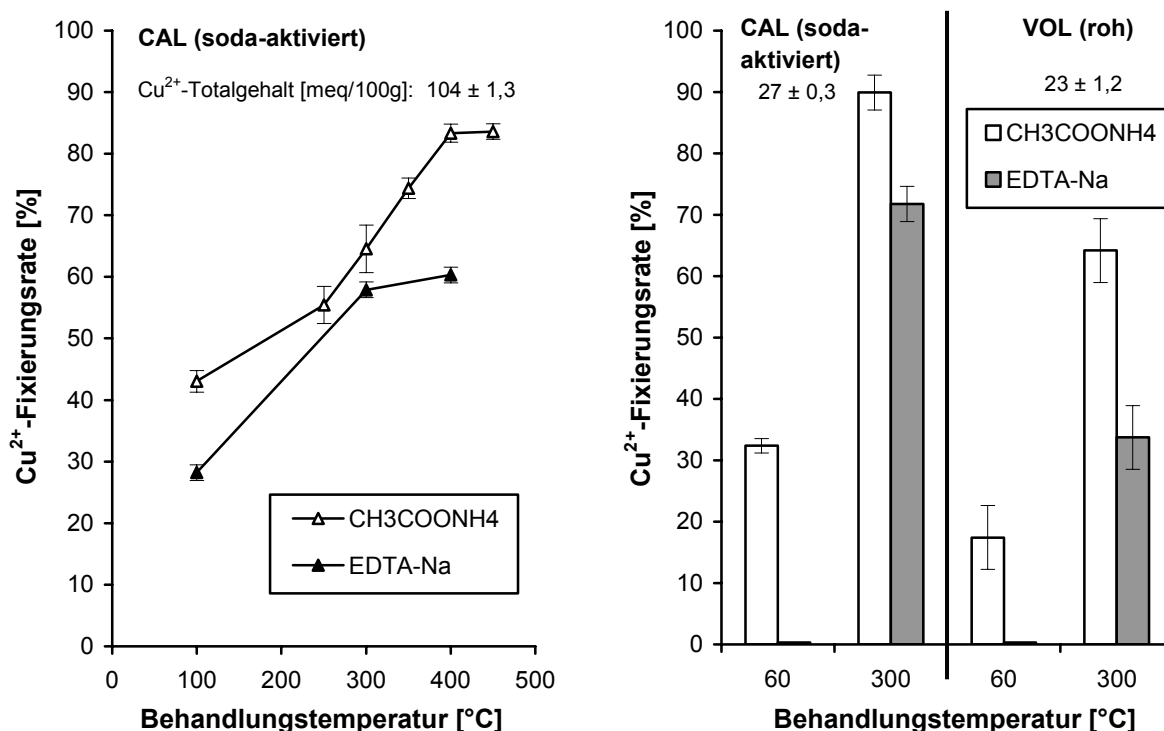
In den Proben mit höherem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt waren außerdem carbonatische und sulfatische Cu(II)-Phasen vermehrt angereichert. Die bei Temperaturen bis 400°C noch nicht zersetzten Cu(II)-Phasen wurden schließlich bei der Elution mit Ammoniumacetatlösung herausgelöst, so dass geringere  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten ermittelt wurden.



In Abbildung 6.16, links, sind die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsgraten für den Bentonit **Calcigel (soda-aktiviert)**, der einen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 104 meq/100 g und mehr Nebengemengteile aufwies als Calcigel (roh), in Abhängigkeit der Temperatur der thermischen Behandlung nach dreimaliger Elution mit 1 M Ammoniumacetatlösung oder 0,1 M EDTA-Na-Lösung dargestellt. Bei dem hohen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 104 meq/100 g resultierte nach thermischer Behandlung bei 300°C eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate von 65% nach Elution mit Ammoniumacetatlösung. Eine Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 400°C steigerte die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate auf 83%. Dies kann unter anderem auf den hohen Gehalt an carbonatischen Cu(II)-Phasen in diesem Bentonit zurückgeführt werden. Es ist bekannt, dass carbonatische Cu(II)-Phasen wie Malachit bei Temperaturen von 400°C decarbonatisieren:  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Frost et al., 2002). Die bei dieser Umwandlung gebildeten Kupferoxide sind in Ammoniumacetatlösung nicht lösbar.

Die Kupfer-Einbindung in Calcigel (soda-aktiviert) bei einem geringeren  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 27 meq/100 g ist in der Abbildung 6.16, rechts, zu sehen. In diesem Fall wurde bereits nach einer Behandlung bei 300°C eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate von 90% nach Elution mit Ammoniumacetatlösung erzielt.

Es wird deutlich, dass die zunehmende Präsenz von carbonatischen und sulfatischen Cu(II)-Phasen mit steigendem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt das  $\text{Cu}^{2+}$ -Elutionsverhalten prägt.



**Abbildung 6.16**  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung in den Bentoniten Calcigel (roh) soda-aktiviert und Volclay (roh) mit verschiedenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten nach dreimaliger Elution mit 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung oder 0,1 M EDTA-Na-Lösung und nach thermischer Behandlung der Feststoffe bei Temperaturen bis 450°C.

### *Elutionsversuche mit EDTA-Na-Lösung*

In der Abbildung 6.16 sind die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten für die wärmebehandelten Bentonite nach Elution mit Ammoniumacetatlösung und auch nach Elution mit EDTA-Na-Lösung dargestellt. Bei allen Proben wurden geringere  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten ermittelt, wenn die Elution mit EDTA-Na-Lösung erfolgte. Mit diesem Elutionsmittel wurden auch stärker sorbierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteile erfasst, was auf die Komplexbildnerwirkung und den niedrigen pH-Wert (pH 4,8) der Elutionslösung zurückgeführt werden kann.

Für alle bei 60°C getrockneten Proben konnten die  $\text{Cu}^{2+}$  durch EDTA-Na-Lösung nahezu vollständig aus den Feststoffen eluiert werden ( $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung < 1%).

Für den bei 400°C behandelten **Calcigel (soda-aktiviert)** mit hohem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 104 meq/100 g wurde bei Austausch des Elutionsmittels Ammoniumacetatlösung durch EDTA-Na-Lösung eine um absolut 23% geringere  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate ermittelt (Abbildung 6.16, links). Das nach einer Behandlung bei 400°C teils oxidisch gebundene Kupfer, welches aus der Decarbonatisierung von carbonatisch gebundenem Kupfer hervorging, konnte durch EDTA-Na-Lösung zusätzlich remobilisiert werden (Lorenz, 1997).

Ein ähnliches Elutionsverhalten zeigte sich bei der Probe mit geringerem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 27 meq/100 g bereits nach einer Behandlung bei 300°C (Abbildung 6.16, rechts). In dieser Probe waren jedoch weniger elutions-beeinflussende carbonatische und sulfatische Cu(II)-Phasen präsent, so dass das  $\text{Cu}^{2+}$ -Elutionsverhalten durch die unterschiedlich stark (unspezifisch und spezifisch) adsorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  geprägt wurde.

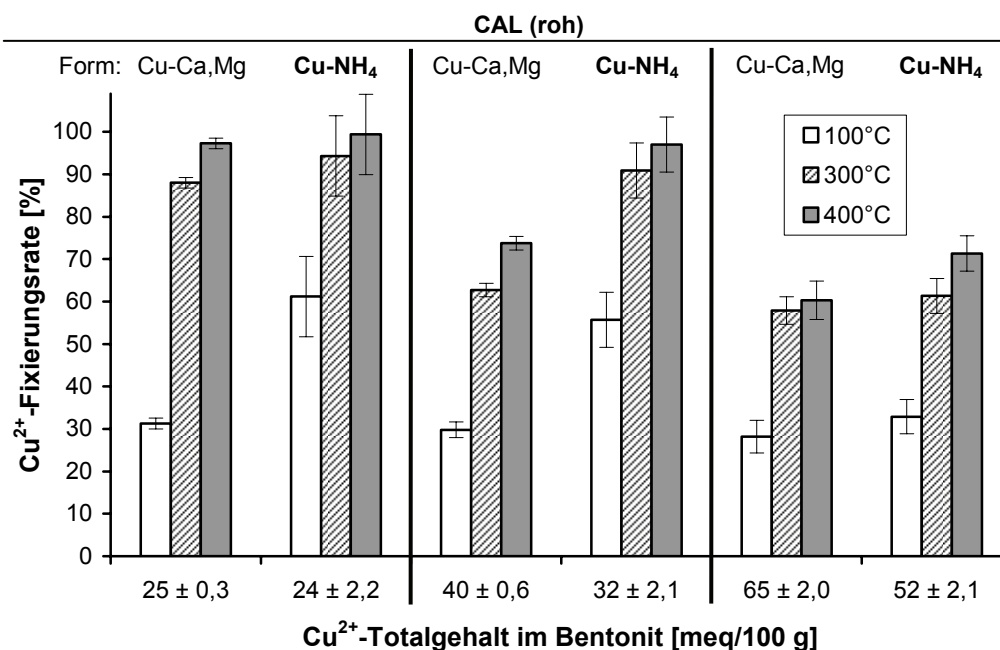
In der Abbildung 6.16, rechts, sind die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten noch für einen weiteren wärmebehandelten Bentonit, **Volclay (roh)**, mit einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt von 23 meq/100 g nach Elution mit Ammoniumacetatlösung und EDTA-Na-Lösung dargestellt. Dieser Bentonit wies weniger carbonatische Nebengemengteile als Calcigel (roh) und Calcigel (soda-aktiviert) auf. Beim Volclay (roh) lag die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate für die bei 300°C behandelte Probe nach Elution mit Ammoniumacetatlösung bei 65% und nach Elution mit EDTA-Na-Lösung bei 34%. Der Volclay (roh) zeigte insgesamt von den untersuchten Proben die geringsten Fixierungsraten. Die sorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  waren nur schwach gebunden, so dass sie überwiegend durch EDTA-Na-Lösung remobilisiert werden konnten. Für den Bentonit Volclay waren höhere Temperaturen erforderlich, um eine vergleichbare  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung wie für den Bentonit Calcigel zu erreichen, was wahrscheinlich auf die unterschiedliche Schichtladungsverteilung zurückgeführt werden kann.

Im Volclay resultiert die Schichtladung vor allem aus der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Oktaederschicht der Tonminerale. Da die  $\text{Cu}^{2+}$  bei der thermischen Behandlung nicht bis in die Oktaederschicht vordringen können, sondern eher in den hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht verbleiben, werden die  $\text{Cu}^{2+}$  infolge der größeren Bindungslängen wahrscheinlich schwächer an den Tonmineralen gebunden als beim Calcigel. Dort resultiert die Schichtladung teils durch Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Tetraederschicht. Gelangen die  $\text{Cu}^{2+}$  im Fall von Calcigel durch die thermische Behandlung in die Tetraederschicht, entstehen kürzere Bindungslängen und die  $\text{Cu}^{2+}$  werden stärker gebunden.

### 6.2.3 Einfluss der Ammonium-Präsenz auf die Kupfer-Einbindung

#### Elutionsversuche mit Ammoniumacetatlösung

In Abbildung 6.17 sind die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten für den Bentonit **Calcigel (roh)**, der nicht aufbereitet wurde und somit Nebengemengteile enthielt, in Abhängigkeit des  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehaltes, der Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  im Feststoff und der Temperatur der thermischen Behandlung nach dreimaliger Elution mit 1 M Ammoniumacetatlösung dargestellt.



**Abbildung 6.17**  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung in den Bentoniten Calcigel (roh) mit verschiedenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten in der Cu-Ca,Mg- oder Cu-NH<sub>4</sub>-Form nach dreimaliger Elution mit 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung und nach thermischer Behandlung der Feststoffe bei Temperaturen bis 400°C.

Einem bestimmten  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt im Bentonit entspricht eine bestimmte Menge an austauschbaren ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) in den ammonium-freien Proben bzw.  $\text{NH}_4^+$  in den ammonium-haltigen Proben vor der thermischen Behandlung. Es ist jedoch davon auszugehen, dass in den Proben mit höherem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt und geringerem  $\text{NH}_4^+$ -Gehalt die  $\text{Cu}^{2+}$  teils in carbonatischen oder sulfatischen Phasen angereichert wurden, was den Bezug des  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehaltes zu den austauschbaren Kationen im Bentonit erschwert. Dagegen enthielten die Proben mit geringerem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt und höherem  $\text{NH}_4^+$ -Gehalt weniger Nebengemengteile.

Für die bei 100°C getrockneten, ammonium-freien Proben war der größte  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil rücktauschbar eingebunden. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten lagen bei 30%. In den ammonium-haltigen Proben wurden dagegen höhere Fixierungsraten von bis zu 60% ermittelt, wobei die Fixierungsrate mit zunehmendem  $\text{NH}_4^+$ -Totalgehalt und abnehmendem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt anstieg. In den ammonium-haltigen Proben waren mehr spezifisch sorbierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteile infolge des höheren pH-Wertes bei der Probenpräparation enthalten, die bei der Elution mit

Ammoniumacetatlösung nicht erfasst werden konnten. Die ammonium-freien Proben enthielten zudem mehr carbonatische und sulfatische Cu(II)-Phasen, die in Ammoniumacetatlösung lösbar sind.

Auch für die bei 300°C bzw. 400°C thermisch behandelten Proben wurden mit zunehmendem  $\text{NH}_4^+$ -Totalgehalt und abnehmendem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt höhere  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten ermittelt. Durch die Temperaturerhöhung bei der thermischen Behandlung von 300°C auf 400°C konnten die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten absolut um bis zu 10% gesteigert werden.

Bei geringen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten (< 40% der KAK) von 25 bzw. 24 meq/100 g führte eine einfache Wärmebehandlung bis 400°C bereits zu hohen  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von über 90%. Die hohe  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz (> 40% der KAK) während der Wärmebehandlung hatte bei geringen  $\text{Cu}^{2+}$ -gehalten nur einen marginalen Einfluss auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate. Es standen genügend Bindungszentren zur Verfügung, um durch einfache Wärmebehandlung eine hohe  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate zu erreichen.

Bei hohen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten (> 80% der KAK) von 65 bzw. 52 meq/100 g wurden infolge des präparationsbedingt höheren Anteils an carbonatischen und sulfatischen Cu(II)-Phasen in den Proben geringere  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten nach thermischer Behandlung bei 300°C bzw. 400°C ermittelt als bei den Proben mit geringeren  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten. Die Fixierungsraten lagen bei 58 bis 71%. Die zwangsläufig geringe  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz (< 20% der KAK) in den Proben mit hohem  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt wirkte sich nicht wesentlich auf die Fixierungsraten aus.

Bei mittleren  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten (65% bzw. 50% der KAK) von 40 bzw. 32 meq/100 g wurden für die ammonium-freien Proben  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von 63% bzw. 74% (300°C bzw. 400°C) ermittelt. Durch die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz konnte die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung auf über 90% gesteigert werden. Diese Steigerung kann auf einen geringeren Anteil an carbonatischen und sulfatischen Cu(II)-Phasen und ggf. auf eine zusätzliche Fixierung von  $\text{Cu}^{2+}$  in der Tonmineralstruktur der ammonium-haltigen Proben zurückgeführt werden.

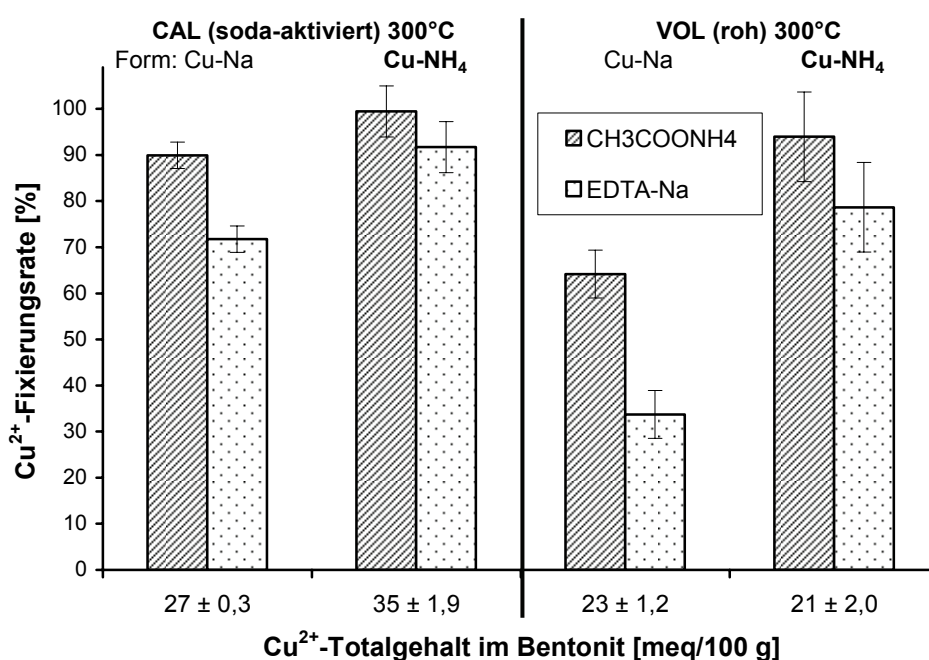
#### *Elutionsversuche mit EDTA-Na-Lösung*

Elutionsversuche mit EDTA-Na-Lösung wurden für die Bentonite Calcigel (soda-aktiviert) und Volclay (roh) nach thermischer Behandlung bei 300°C durchgeführt. Abbildung 6.18 zeigt die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten in Abhängigkeit des  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehaltes und der Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  im Feststoff nach dreimaliger Elution mit 1 M Ammoniumacetatlösung bzw. 0,1 M EDTA-Na-Lösung.

Für den **Calcigel (soda-aktiviert)**, der carbonatische Nebengemengteile aufwies, mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten (45% bzw. 55% der KAK) von 27 bzw. 35 meq/100 wurde bereits für die ammonium-freie Probe eine hohe  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate von 90% ermittelt, wenn die Elution mit Ammoniumacetatlösung erfolgte. Der durch EDTA-Na-Lösung nicht mobilisierbare  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil lag bei 73%.

Durch die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz während der thermischen Behandlung konnte die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung auf über 90% gesteigert werden. Diese hohe Fixierungsrate ergab sich sowohl mit Ammoniumacetatlösung als auch mit EDTA-Na-Lösung. Die  $\text{Cu}^{2+}$  wurden demnach fester gebunden, wenn während der thermischen Behandlung  $\text{NH}_4^+$  in den Proben präsent war, was auf einen geringeren Anteil an spezifisch sorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  infolge eines niedrigeren pH-Wertes bei der Probenpräparation zurückgeführt werden kann.

Die insgesamt höheren  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten im Fall der  $\text{Cu-NH}_4$ -Form resultieren wahrscheinlich aus einem geringeren Anteil an carbonatischen  $\text{Cu(II)}$ -Phasen und ggf. aus einer zusätzlichen Fixierung von  $\text{Cu}^{2+}$  in der Tonmineralstruktur.



**Abbildung 6.18**  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung in den bei 300°C calcinierten Bentoniten Calcigel (roh) soda-aktiviert und Volclay (roh) mit verschiedenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten in der  $\text{Cu-Na}$  oder  $\text{Cu-NH}_4$ -Form nach dreimaliger Elution mit 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung bzw. 0,1 M EDTA-Na-Lösung.

Für den **Volclay (roh)**, der nur wenige carbonatische Nebengemengteile aufwies, mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalten (< 30% der KAK) von 21 bzw. 25 meq/100 g konnten trotz der geringen  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalte nur 64% bzw. 34% der  $\text{Cu}^{2+}$  (Elution mit Ammoniumacetatlösung bzw. EDTA-Na-Lösung) fixiert werden. Für den Bentonit Calcigel erfolgte bei vergleichbaren  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalten eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung von über 90%. Eine solche Fixierungsrate wurde für den Bentonit Volclay erst erreicht, wenn während der thermischen Behandlung  $\text{NH}_4^+$  im Feststoff präsent war. Dadurch konnte die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate auf 94% (Elution mit Ammoniumacetatlösung) gesteigert werden. Die sorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  waren überwiegend fest gebunden. Der durch EDTA-Na-Lösung nicht mobilisierbare  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil lag bei 79%.

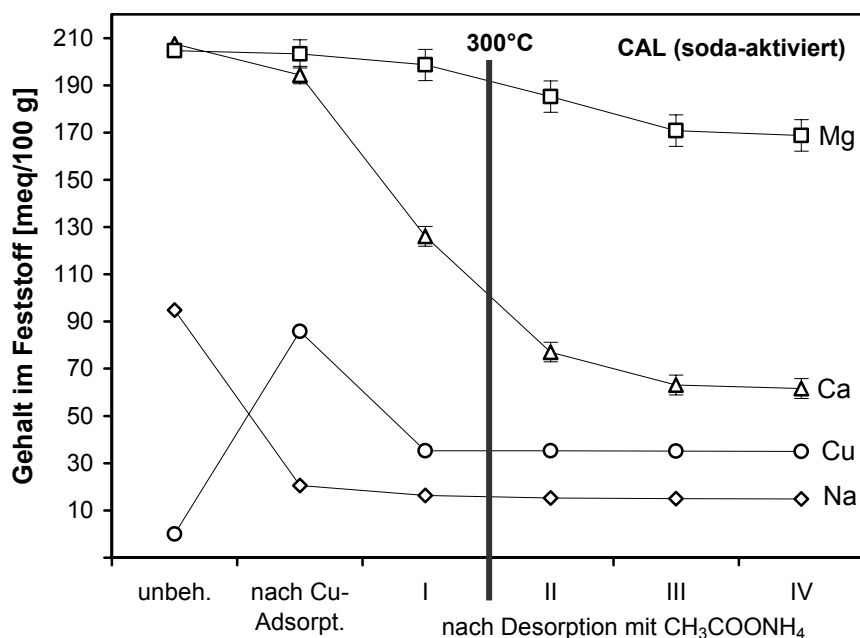
Es lässt sich ableiten, dass beim Bentonit Volclay die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz während der thermischen Behandlung eine stärkere Wirkung auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung aufweist als beim

Bentonit Calcigel. Erst die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz während der thermischen Behandlung führt beim Volclay dazu, dass bei abgesenkten Temperaturen ( $300^\circ\text{C}$ ) die  $\text{Cu}^{2+}$  tief in die Tonmineralstruktur eindringen können und dort fixiert werden. Die unterschiedliche Wirkung der  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung kann unter anderem auf die jeweilige Schichtladungsverteilung in den Bentoniten Volclay und Calcigel zurückgeführt werden.

### Kationenentwicklung

In den vorhergehenden Betrachtungen wurde gezeigt, dass sowohl der  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag in die Bentonite als auch die im Anschluss an eine thermische Behandlung erfolgte  $\text{Cu}^{2+}$ -Desorption mit verschiedenen Elutionsmitteln von der Anwesenheit carbonatischer und sulfatischer Nebengemengteile beeinflusst werden. Die damit einhergehenden unterschiedlichen pH-Werte in den Austauschlösungen bedingen wiederum die ungleiche Neigung zur spezifischen Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$ . In Ergänzung zu den bisherigen Betrachtungen zum  $\text{Cu}^{2+}$ -Sorptionsverhalten sollen im Folgenden neben  $\text{Cu}^{2+}$  die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  mit einbezogen werden. Dazu werden die Bentonite Calcigel (soda-aktiviert), der einen höheren Anteil an carbonatischen Nebengemengteilen aufweist, der carbonat-arme Volclay (roh) sowie der entcarbonatisierte Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ ) herangezogen.

In Abbildung 6.19 ist die Entwicklung der Kationengehalte im Bentonit **Calcigel (soda-aktiviert)** nach verschiedenen Behandlungsschritten mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung dargestellt.



**Abbildung 6.19** Entwicklung der Kationengehalte ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) im Bentonit Calcigel (soda-aktiviert) nach verschiedenen Behandlungsschritten einmal mit  $0,02 \text{ M}$   $\text{CuSO}_4$ -Lösung (Kupfer-Adsorption) gefolgt von der Elution viermal mit  $1 \text{ M}$   $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung. Die  $300^\circ\text{C}$ -Linie kennzeichnet den Zwischenschritt der thermischen Behandlung des Feststoffes bei  $300^\circ\text{C}$ .

Der hohe Anteil an Calcium und Magnesium im Ausgangsbentonit ist vor allem auf den Gehalt an carbonatischen Nebengemengteilen zurückzuführen. 1 ma.-% Calcit im Bentonit entspricht beispielsweise einem Calciumgehalt von 20 meq/ 100 g. Durch die Sodaaktivierung wurden die im Bentonit enthaltenen austauschbaren  $\text{Ca}^{2+}$  weitgehend durch  $\text{Na}^+$  ersetzt und der Gehalt carbonatischer Nebengemengteile erhöht.

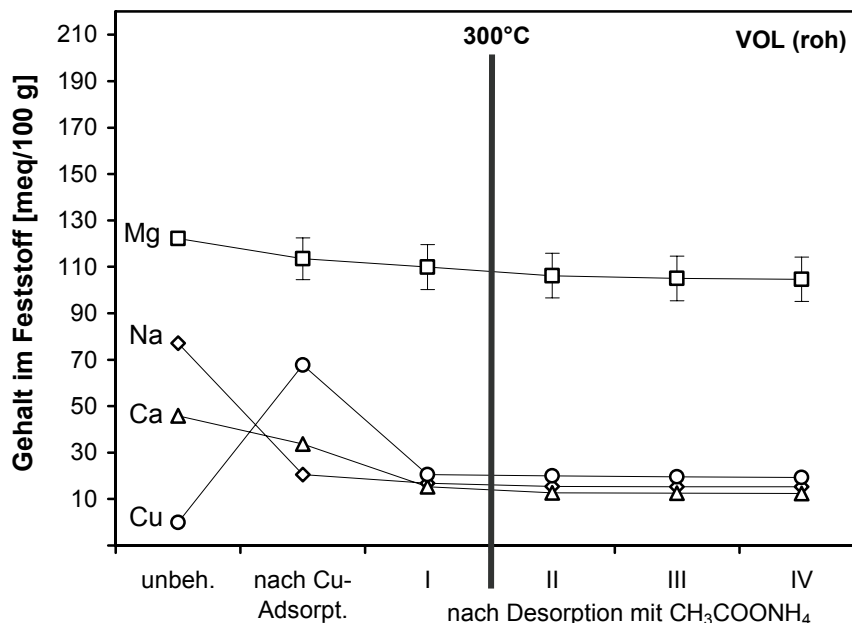
Mit dem  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag durch Kontakt des Feststoffes mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung wurden die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  aus dem Bentonit ausgetragen. Der  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag erfolgte durch Kationenaustausch und Anreicherung von carbonatischen und sulfatischen Cu(II)-Phasen. Es wurde mehr als eine äquivalente Menge an Kationen ausgetragen als eingetragen wurde, was auf eine zusätzliche Auflösung (Carbonat) schließen lässt. Besonders deutlich zeigte sich dies nach dem ersten Behandlungsschritt mit Ammoniumacetatlösung (I). Der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt im Bentonit ging drastisch zurück (Auflösung von Calcit und Dolomit). Carbonate besitzen eine höhere Löslichkeit in  $\text{NH}_4^+$ -haltigen Lösungen (Bower et al., 1952, Dohrmann, 1997). Zudem nahm der Gehalt an  $\text{Cu}^{2+}$  im Bentonit durch Ionenaustausch mit  $\text{NH}_4^+$  wieder ab.

Auch nach thermischer Behandlung des nunmehr vorliegenden Bentonits (Cu- $\text{NH}_4$ -Form) bei 300°C erfolgte eine weitere Auflösung (Carbonat) bei erneutem Kontakt des Feststoffes mit Ammoniumacetatlösung (II, III, IV). Allerdings ist davon auszugehen, dass keine carbonatischen und sulfatischen Cu(II)-Phasen mehr existierten, da der  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt mit jedem weiteren Behandlungsschritt mit Ammoniumacetatlösung nahezu unverändert blieb. Die  $\text{Cu}^{2+}$  wurden durch die thermische Behandlung bei 300°C fast vollständig fixiert. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate lag bei über 90% (vgl. Abbildung 6.18, links).

In Abbildung 6.20 ist die Entwicklung der Kationengehalte im Bentonit **Volclay (roh)** nach verschiedenen Behandlungsschritten mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung dargestellt.

Der Volclay ist durch geringere Mengen an carbonatischen und sulfatischen Nebengemengteilen gekennzeichnet. Entsprechend waren die Calcium- und Magnesiumgehalte im Ausgangsbentonit geringer als beim Calcigel. Mit dem  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag wurden die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  aus dem Bentonit ausgetragen. Als austauschbare Kationen waren vor allem  $\text{Na}^+$  in diesem Bentonit enthalten. Durch Löse- und Fällungsreaktionen erfolgte eine Anreicherung von carbonatischen und sulfatischen Cu(II)-Phasen. Es wurde mehr als eine äquivalente Menge an Kationen ausgetragen als eingetragen wurde, was auf eine zusätzliche Auflösung (Carbonat, Sulfat) schließen lässt. Durch Behandlung mit Ammoniumacetatlösung (I) verringerten sich die Gehalte der Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  im Feststoff weiter, jedoch nicht so stark wie beim Calcigel (sodaaktiviert). Der  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt ging zurück.

Nach thermischer Behandlung des nunmehr vorliegenden Bentonits (Cu- $\text{NH}_4$ -Form) bei 300°C blieben die Kationengehalte im Feststoff nach jedem weiteren Kontakt mit Ammoniumacetatlösung (II, III, IV) nahezu unverändert. Die  $\text{Cu}^{2+}$  wurden durch die thermische Behandlung bei 300°C fast vollständig fixiert. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate lag bei über 90% (vgl. Abbildung 6.18, rechts).



**Abbildung 6.20** Entwicklung der Kationengehalte ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) im Bentonit Volclay (roh) nach verschiedenen Behandlungsschritten einmal mit 0,02 M  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (Kupfer-Adsorption) gefolgt von der Elution viermal mit 1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung. Die 300°C-Linie kennzeichnet den Zwischenschritt der thermischen Behandlung des Feststoffes bei 300°C.

In Abbildung 6.21 ist die Entwicklung der Kationengehalte im Bentonit **Calcigel (< 2  $\mu\text{m}$ )** nach verschiedenen Behandlungsschritten mit  $\text{CuCl}_2$ -Lösung und  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung dargestellt.

Der Calcigel (< 2  $\mu\text{m}$ ) enthielt keine carbonatischen und sulfatischen Nebengemengteile. Die Calcium- und Magnesiumgehalte im Ausgangsfeststoff waren somit deutlich geringer als bei den technischen Bentoniten Calcigel (soda-aktiviert) und Volclay (roh). Mit dem  $\text{Cu}^{2+}$ -Eintrag wurde eine äquivalente Menge an  $\text{Na}^+$  aus dem Feststoff ausgezogen. Als austauschbare Kationen waren nur  $\text{Na}^+$  in diesem Montmorillonit enthalten. Durch Behandlung mit Ammoniumacetatlösung (I) verringerte sich der Gehalt an  $\text{Cu}^{2+}$  im Feststoff wieder. Löse- und Fällungsreaktionen fanden nicht statt.

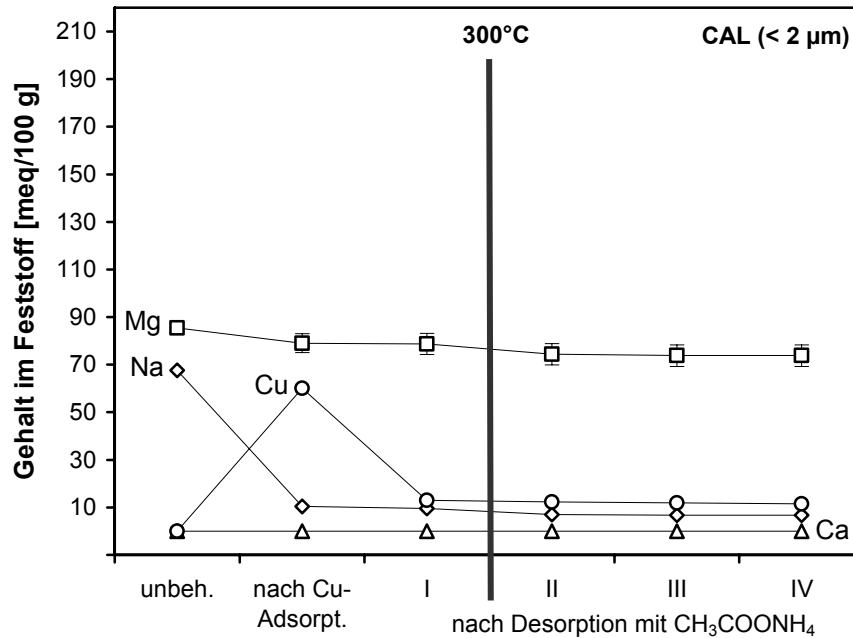
Nach thermischer Behandlung des nunmehr vorliegenden Montmorillonites ( $\text{Cu-NH}_4$ -Form) bei 300°C blieben die Kationengehalte im Feststoff nach jedem weiteren Kontakt mit Ammoniumacetatlösung (II, III, IV) nahezu unverändert. Die  $\text{Cu}^{2+}$  wurden durch die thermische Behandlung bei 300°C fast vollständig fixiert. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate lag bei über 90%.

#### Schlussfolgerung

Die Einbeziehung der Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  in die Betrachtungen zum  $\text{Cu}^{2+}$ -Sorptionsverhalten an den Bentoniten bestätigte das komplexe Verhalten bei Präsenz von carbonatischen und sulfatischen Nebengemengteilen. Bei Kontakt des Ausgangsfeststoffes mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösungen erfolgt zwangsläufig neben dem Kationenaustausch eine spezifische



Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$  und die Bildung von zusätzlichen Cu(II)-Phasen, wenn solche Nebengemengteile vorhanden sind. Eine anschließende Behandlung mit  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen bewirkt neben dem Kationenaustausch vor allem einen Löseprozess, wobei carbonatische und sulfatische Phasen abgebaut werden.



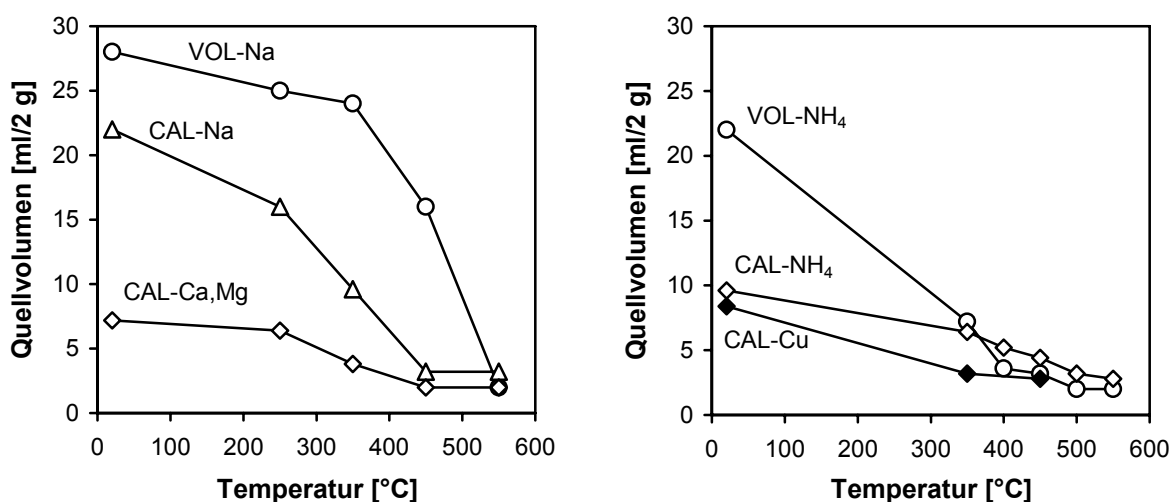
**Abbildung 6.21** Entwicklung der Kationengehalte ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) im Bentonit Calcigel (< 2  $\mu\text{m}$ ) nach verschiedenen Behandlungsschritten fünfmal mit 0,02 M  $\text{CuCl}_2$ -Lösung (Kupfer-Adsorption) gefolgt von der Elution einmal mit 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung (I) und dreimal mit 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung (II, III, IV). Die 300°C-Linie kennzeichnet den Zwischenschritt der thermischen Behandlung des Feststoffes bei 300°C.

Werden die  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Bentonite einer Wärmebehandlung (> 200°C) unterzogen, dann werden die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in den Schichtpaketen der Tonminerale fest eingebunden, so dass sie durch Kontakt mit einem Elutionsmittel (wie Ammoniumacetatlösung) nicht wieder mobilisiert werden können. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung wird vom  $\text{Cu}^{2+}$ -Totalgehalt in den Bentoniten, der Präsenz von Nebengemengteilen und der Schichtladungsverteilung in den Montmorilloniten beeinflusst. Für die untersuchten Bentonite sind generell Behandlungstemperaturen von > 400°C erforderlich, um  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von > 95% zu erreichen. Sind während der Wärmebehandlung neben  $\text{Cu}^{2+}$  gleichzeitig  $\text{NH}_4^+$  in den Bentoniten präsent, wird im Fall von Bentonit Volclay eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung von > 90% bereits nach einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 300°C erzielt.

## 6.2.4 Quellverhalten der technischen Bentonite sowie nach Belegung mit Kupfer- und Ammoniumionen

Das Quellverhalten ist eine wichtige Eigenschaft, um technische Bentonite zu charakterisieren. Es wird durch die Mikrostruktur, die chemische Zusammensetzung und die Kationenbelegung geprägt (Chorom & Rengasamy, 1996). Chemische Modifizierungen (wie saure Aktivierung, Migration von Kationen) gehen häufig mit einem Verlust der Quellfähigkeit einher. Im Folgenden soll betrachtet werden, wie sich die verschiedene Kationenbelegung und thermische Behandlung auf das Quellverhalten der untersuchten Bentonite auswirkten. Zur Bewertung des Quellverhaltens der untersuchten Bentonite wurde das nach ASTM D 5890-02 ermittelte Quellvolumen herangezogen (vgl. Kapitel 4.3.10).

In Abbildung 6.22 ist das Quellvolumen für die technischen Bentonite Volclay (roh), Calcigel (roh) und Calcigel (soda-aktiviert) sowie nach Belegung mit  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  und nach thermischer Behandlung dargestellt.



**Abbildung 6.22** Quellverhalten der technischen Bentonite Volclay (roh): VOL-Na, Calcigel (soda-aktiviert): CAL-Na und Calcigel (roh): CAL-Ca,Mg sowie nach Belegung mit den Kationen  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  nach thermischer Behandlung der Feststoffe bis 550°C, 24 h.

Die Rohbentonite zeigten das typische Quellverhalten in Abhängigkeit der Kationenbelegung. Für den Volclay (VOL-Na) mit einer natürlichen  $\text{Na}^+$ -Belegung wurde ein Quellvolumen von 28 ml/2 g ermittelt. Der Calcigel (CAL-Ca,Mg), der naturgemäß mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  belegt ist, besaß ein deutlich geringeres Quellvolumen von 7 ml/2 g. Für den soda-aktivierten Calcigel (CAL-Na) betrug das Quellvolumen 22 ml/2 g. Durch überwiegenden Austausch der  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Na}^+$  (infolge der Sodaaktivierung) verbesserte sich die Quellfähigkeit. Mit steigender Temperatur der thermischen Behandlung (24 h) ging das Quellvermögen zurück. Dabei verlor der Calcigel sein Quellvermögen in Wasser bei einer

Behandlungstemperatur von oberhalb 350°C. Der thermisch stabilere Volclay büßte sein Quellvermögen in Wasser bei einer Behandlungstemperatur von oberhalb 450°C ein.

Mit einwertigen Kationen wie Na<sup>+</sup> belegte Bentonite weisen grundsätzlich ein hohes Quellvermögen auf. Die Na<sup>+</sup> in den Zwischenschichten der Tonminerale (Montmorillonit) werden über ionare Bindungen sehr stark von den Silicatoberflächen angezogen und umgeben diese als diffuse Ionenschichten. Dadurch wird die abstoßende Wirkung einzelner Schichtpakete begünstigt. In den Zwischenschichten kann somit sehr viel Wasser eingelagert werden, so dass sich die Schichtpakete ganz voneinander trennen können. Es entstehen kolloidale Dispersionen (Lagaly, 1993a).

Zweiwertige Kationen wie Ca<sup>2+</sup> lagern sich bevorzugt in der Mitte der Zwischenschichten an. Sie sind zum Teil über kovalente Bindungen an die Schichtpakete gebunden. Die Schichtpakete werden durch elektrostatische Anziehungskräfte auch nach Hydratisierung der Ca<sup>2+</sup> zusammengehalten (Lagaly, 1993a).

Bei thermischer Behandlung wird das Hydratwasser entfernt und die Kationen gelangen dichter an die Silicatoberflächen heran. Der kovalente Bindungsanteil nimmt zu. Die Quellfähigkeit sinkt. Kleine Kationen wie Mg<sup>2+</sup> können in das Innere der Schichtpakete migrieren, was zum Verlust des Quellvermögens führt (Chorom & Rengasamy, 1996).

Andererseits konnten Emmerich et al. (1999) für schwermetall-belegte Montmorillonite zeigen, dass bei einer thermischen Behandlung in Wasserdampf-atmosphäre (bei hohen Dampfdrücken) die Quellfähigkeit erhalten bleibt.

Eine Belegung mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> führte im Vergleich zu Na<sup>+</sup> zu einer Abnahme des Quellvolumens der Bentonite Volclay und Calcigel auf Werte von 22 bzw. 10 ml/2 g. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> haben eine geringe Hydratationsenthalpie und passen aufgrund ihrer Geometrie (Ionenradius) ähnlich wie K<sup>+</sup> gut in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht. Die stärkere Abnahme des Quellvolumens nach Belegung mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> im Fall von Calcigel ist wahrscheinlich auf die Schichtladungsverteilung (Beidellitcharakter) und einen höheren Belegungsgrad mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zurückzuführen.

Für den Cu<sup>2+</sup>-belegten Calcigel wurde ein Quellvolumen von 8 ml/2 g ermittelt ähnlich wie für den mit Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> belegten Rohbentonit.

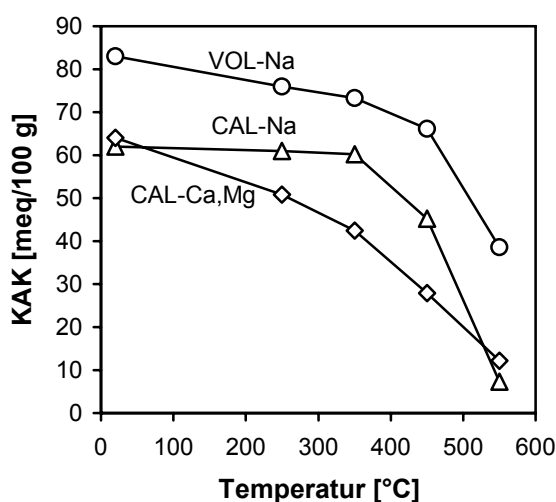
Mit Erhöhung der Temperatur der thermischen Behandlung (24 h) verringerte sich die Quellfähigkeit der Cu<sup>2+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Bentonite. Der Cu<sup>2+</sup>-belegte Calcigel war nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 350°C nicht mehr in Wasser quellfähig. Die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Bentonite verloren ihr Quellvermögen in Wasser durch Deammonisierung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup> im Temperaturbereich von 400°C bis 500°C.

Das geänderte Quellverhalten der untersuchten Proben mit zunehmender Behandlungstemperatur korrespondierte mit der Änderung der aus Röntgenbeugungsdiagrammen gewonnenen Schichtabstände von Montmorilloniten (vgl. Kapitel 6.3.2.). Aus den Untersuchungen ging hervor, dass Cu<sup>2+</sup>-belegte Montmorillonite nach einer Behandlung bei 350°C auch in stark polaren organischen Stoffen wie Ethylenglycol nicht mehr quollen, wobei die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Montmorillonite noch quellfähig

waren, jedoch nicht mehr nach einer Behandlung bei 450°C. Die Na<sup>+</sup>-belegten Montmorillonite waren dagegen auch nach einer Behandlung bei 450°C noch quellfähig in Ethylenglycol.

Diesen Zusammenhang zeigt auch die Änderung der Kationenaustauschkapazität der untersuchten Bentonite mit der Temperatur der thermischen Behandlung (Abbildung 6.23). Die Rohbentonite verloren mit der thermischen Behandlung ihr Quellvermögen in Wasser. Die ursprünglich austauschbaren Kationen waren nicht mehr hydratisierbar, konnten jedoch durch Kationen die eine noch stärkere Bindung zur Silicatoberfläche ausbilden können (wie komplexierte Kupferionen) verdrängt werden. Die Kationenaustauschkapazität (Cu-Trien) der Rohbentonite verringerte sich durch thermische Behandlung (24 h) bei 450°C auf 44% (Calcigel) bzw. 88% (Volclay) der anfänglichen Kationenaustauschkapazität.

Bei den Cu<sup>2+</sup>-belegten Bentoniten (> 80% der KAK) waren nach der Wärmebehandlung bei 400°C nur noch 20 bis 40% der ursprünglich austauschbaren Kationen mobilisierbar (bei Elution mit Ammoniumacetatlösung), entsprechend den ermittelten Cu<sup>2+</sup>-Fixierungsraten von 60 bis 80%.



**Abbildung 6.23** Kationenaustauschkapazität (Cu-Trien) der technischen Bentonite Volclay (roh): VOL-Na, Calcigel (soda-aktiviert): CAL-Na und Calcigel (roh): CAL-Ca,Mg nach thermischer Behandlung der Feststoffe bis 550°C, 24 h.

### Schlussfolgerung

Alle untersuchten technischen Bentonite verloren nach einer Wärmebehandlung ihre Quellfähigkeit in Wasser. Cu<sup>2+</sup>- und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegte Bentonite quollen nach dem Ausheizen auch nicht in stark polaren organischen Stoffen wie Ethylenglycol. Bei Bentoniten, die anteilig mit Cu<sup>2+</sup> und/oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup> belegt sind, ist für das Quellvermögen maßgebend, welche Kationenart mehrheitlich vorhanden ist. Bei der Kationenart Cu<sup>2+</sup> tritt bereits ab einer Behandlungstemperatur von etwa 300°C der Verlust des Quellvermögens ein und bei der Kationenart NH<sub>4</sub><sup>+</sup> je nach Deammonisierungstemperatur bei 400°C bis 500°C, wenn die Bentonite für 24 h bei der jeweiligen Temperatur behandelt wurden.

Werden technische Bentonite in der Umwelttechnik eingesetzt, ist zu berücksichtigen, dass bereits durch einfachen Ionenaustausch eine Verringerung des Quellvermögens auftreten kann. Kommen Bentonite in Kontakt mit ammoniumhaltigen Wässern, kann vorhandener Calcit gelöst werden, was wiederum die Ionenaustauschvorgänge des Bentonits beeinflusst. Die Aggregatbildung wird gefördert und dadurch das Quellvermögen verringert sowie die Durchlässigkeit gegenüber Wasser erhöht. Auftretende Schrumpfrisse in kompaktierten Materialien können sich negativ auf eine Abdichtung aus Bentonit auswirken, wenn der Bentonit austrocknet und keine Gefügeheilung stattfinden kann (Egloffstein, 2000). Trocknet der Bentonit aus oder setzt bei höheren Temperaturen ab 200°C eine Migration von kleinen Kationen wie  $\text{Cu}^{2+}$  in den Tonmineralen ein, geht die Quellfähigkeit dauerhaft verloren und die Durchlässigkeit gegenüber Wasser bleibt bestehen.

### **6.3 Zum Mechanismus der Kupfer-Einbindung anhand thermoanalytischer, infrarotspektroskopischer und röntgendiffraktometrischer Untersuchungen**

*Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden im Journal „Clays and Clay Minerals“ veröffentlicht:*

*Seiffarth, T. and Kaps, Ch. (2009) Structural characterization of  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+)$ - and  $(\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+)$ -exchanged bentonites upon thermal treatment. Clays and Clay Minerals, 57, 40-45.*

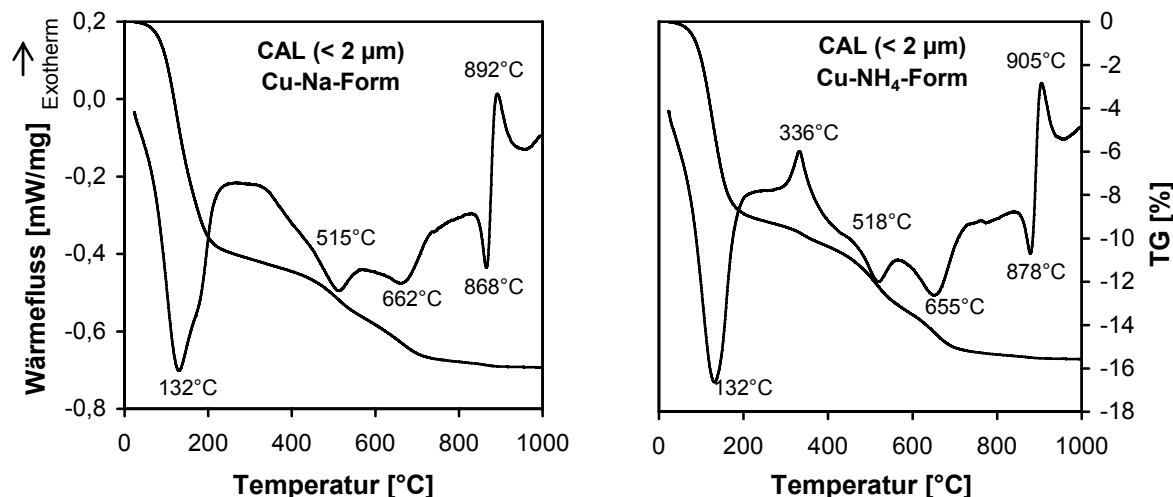
Die Untersuchungen zum Mechanismus der Kupfer-Einbindung erfolgten an aus den Rohbentoniten Calcigel und Volclay durch vollständige Aufbereitung gewonnenen nahezu reinen Montmorilloniten ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Dadurch konnte der Einfluss der Nebengemengteile auf die Strukturuntersuchungen ausgeschlossen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie Infrarotspektroskopie (FTIR) präsentiert.

Ergebnisse zum thermischen Verhalten der nicht aufbereiteten technischen Bentonite sind im Kapitel 6.1 zu finden, dort im Zusammenhang mit den Voruntersuchungen zum Sorptionsverhalten von Kupfer an technischen Bentoniten.

#### **6.3.1 DSC**

In Abbildung 6.24 sind die TG- und DSC-Kurven für den Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ , Cu-Na-Form und Cu-NH<sub>4</sub>-Form) dargestellt. Eine thermische Behandlung der Cu-NH<sub>4</sub>-Form führte in der Wärmeflusskurve zu einem exothermen Peak im Temperaturbereich zwischen 300°C und 400°C infolge der Deammonisierung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Ebenso wurde das auch für die vollständig mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> belegten Montmorillonite Calcigel und Volclay (NH<sub>4</sub>-Form) beobachtet. Die zugehörigen TG- und DSC-Kurven sind in Abbildung 6.25 zu sehen. Der exotherme Effekt ist wahrscheinlich auf eine intrakristalline Oxidation der NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in oxidierender Atmosphäre zurückzuführen, in Anlehnung an Barrer (1949), der diesen Effekt für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegte Zeolithe beschrieb. Bei einer thermischen Behandlung in Argon konnte kein exothermer Effekt

beobachtet werden. Weitere Erläuterungen zum Einfluss der Atmosphäre der thermischen Behandlung auf die Deammonisierung sind im Kapitel 6.1.2 im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum thermischen Verhalten  $\text{NH}_4^+$ -belegter Bentonite (mit Nebengemengteilen) zu finden.



**Abbildung 6.24** Simultane Thermoanalyse an den bi-ionisch belegten Montmorilloniten (Calcigel, < 2 µm, links: Cu-Na-Form, rechts: Cu-NH<sub>4</sub>-Form, 10 K/min, 1000°C, Luft, Pt-Tiegel).

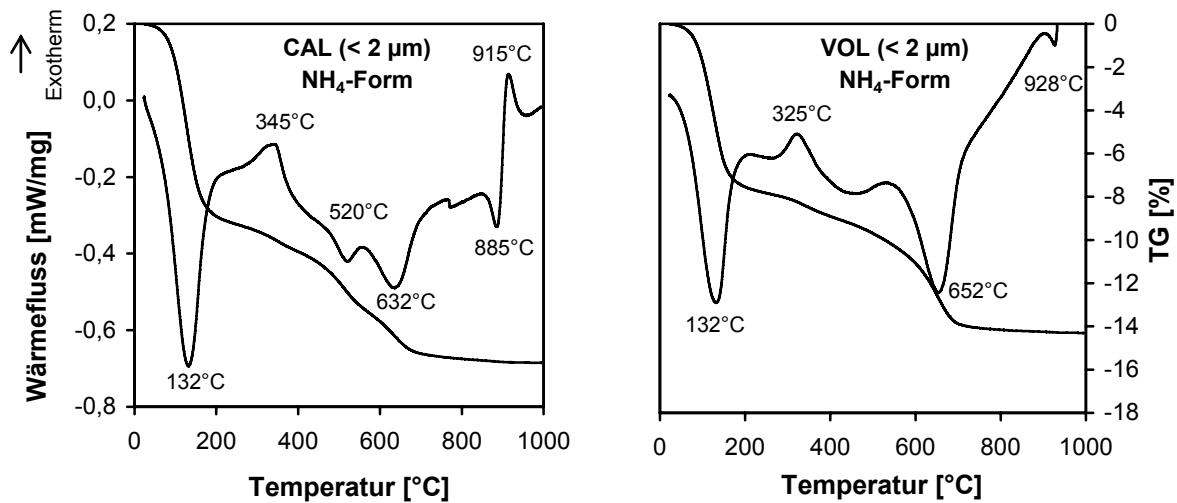
In Abbildung 6.24 ist weiterhin zu sehen, dass die Dehydroxylierung der untersuchten Montmorillonite (Calcigel, < 2 µm, Cu-Na-Form und Cu-NH<sub>4</sub>-Form) in zwei Stufen (515°C bis 660°C) erfolgte. Der Montmorillonit Calcigel enthält trans- und cis-vakante Varietäten in seiner Oktaederschicht, wodurch zwei Dehydroxylierungspeaks resultieren (Wolters & Emmerich, 2007). Dagegen enthält die Oktaederschicht von Volclay nur cis-vakante Varietäten, wodurch im Fall von Volclay nur ein Dehydroxylierungspeak erscheint wie auch in Abbildung 6.25, rechts, für die NH<sub>4</sub>-Form deutlich wird.

Die Präsenz von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in den Montmorilloniten während der thermischen Behandlung führte zur Verringerung der Dehydroxylierungstemperatur (cis). Dies ist wahrscheinlich auf die Generierung von Protonen infolge der Deammonisierung der NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und daraus resultierenden Verringerung der Schichtladung der Montmorillonite zurückzuführen, wie bereits im Kapitel 6.1.2 erläutert.

Der Calcigel (< 2 µm) zeigte erwartungsgemäß keine thermischen Effekte der Decarbonatisierung, im Gegensatz zu den technischen Bentoniten mit carbonatischen Nebengemengteilen (vgl. Kapitel 6.1). Die Dehydroxylierung und Rekristallisation erfolgten beim Calcigel (< 2 µm) im Vergleich zu den technischen Bentoniten intensiver aufgrund der angereicherten Tonminerale in der < 2 µm-Fraktion. Zudem fand die Dehydroxylierung über einen größeren Temperaturbereich statt.

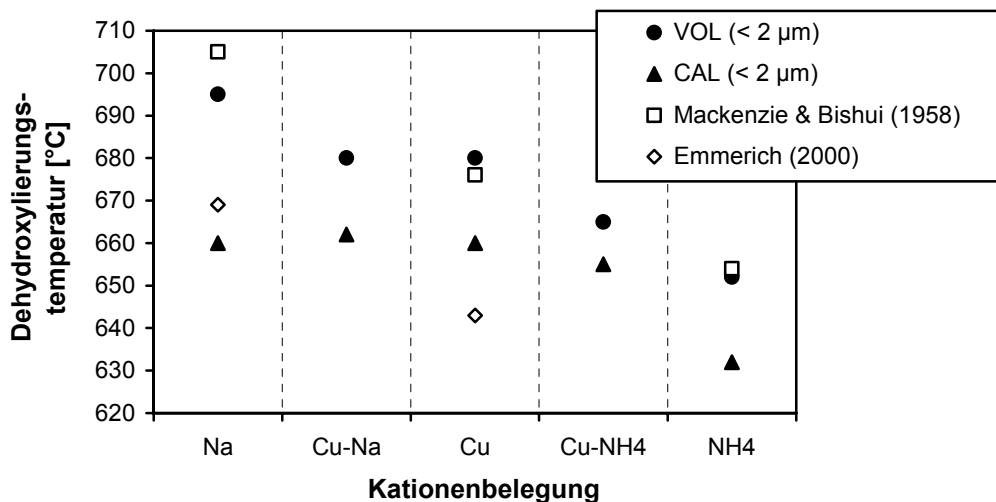
Der Volclay (< 2 µm) (ohne Abbildung) zeigte gegenüber dem technischen Volclay (roh) (vgl. Abbildung 6.3, S. 65) kein geändertes Dehydroxylierungsverhalten, da bereits im Volclay (roh) ein hoher Anteil an Tonmineralen vorherrschte. Eine exotherme Reaktion infolge der

Oxidation von organischen Nebenbestandteilen war in den Wärmeflusskurven der  $< 2 \mu\text{m}$ -Proben erwartungsgemäß nicht so ausgeprägt. Die organischen Nebenbestandteile wurden durch die Aufbereitung entfernt.



**Abbildung 6.25** Simultane Thermoanalyse an homo-ionisch  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorilloniten (links: Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ , rechts: Volclay,  $< 2 \mu\text{m}$ , 10 K/min, 1000 $^\circ\text{C}$ , Luft, Pt-Tiegel).

Die Dehydroxylierungstemperatur ist abhängig von der Art des Zwischenschichtkations (Emmerich, 2000). Abbildung 6.26 zeigt, dass sich die Dehydroxylierungstemperatur (cis) der Montmorillonite in der Reihe Na-Form, Cu-Na-Form, Cu-Form, Cu- $\text{NH}_4$ -Form,  $\text{NH}_4$ -Form verringerte.



**Abbildung 6.26** Dehydroxylierungstemperatur (cis) der homo-ionisch und bi-ionisch belegten Montmorillonite (Calcigel und Volclay,  $< 2 \mu\text{m}$ , Na-Form, Cu-Na-Form, Cu-Form, Cu- $\text{NH}_4$ -Form,  $\text{NH}_4$ -Form) mit Vergleichsdaten aus der Literatur.

Je kleiner der Ionenradius des Zwischenschichtkations (vgl. Abbildung 3.6, S. 23) ist, desto tiefer dringen die Kationen infolge der Wärmebehandlung in die Schichtpakete der Tonminerale ein, wodurch sich die Bindungskräfte zwischen den Schichtpaketen der Tonminerale verringern. Das hat wahrscheinlich zur Folge, dass die Wassermoleküle (Dehydroxylierung) leichter aus den Tonmineralen entweichen können. Dadurch resultiert eine geringere Dehydroxylierungstemperatur (Mackenzie & Bishui, 1958).

Im Fall der  $\text{NH}_4$ -Form werden die infolge der Deammonisierung freigesetzten Protonen in die Tonmineralstruktur eingebunden oder reagieren mit den strukturellen OH-Gruppen, wodurch sich die Bindungskräfte zwischen den Schichtpaketen am stärksten verringern. Dadurch resultiert die verminderte Dehydroxylierungstemperatur der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite.

Die stärkere Abnahme der Dehydroxylierungstemperatur der  $\text{NH}_4$ -Form im Fall von Volclay (um 43 K) gegenüber Calcigel (um 28 K), bezogen auf die Na-Form, ist auf die jeweilige Schichtladungsverteilung zurückzuführen. Im Calcigel resultiert die Schichtladung teils aus der Substitution von höherwertigen durch niederwertige Kationen in der Tetraederschicht. In diesem Fall neigen die infolge der Deammonisierung generierten Protonen teils zur Ausbildung von Silanolgruppen und reagieren dann nicht mit der Oktaederschicht (Chourabi & Fripiat, 1981). Dadurch resultiert im Fall von Calcigel ( $\text{NH}_4$ -Form) eine schwächere Wirkung im Hinblick auf die Abnahme der Dehydroxylierungstemperatur.

Insgesamt waren jedoch die Dehydroxylierungstemperaturen (cis) beim Calcigel stets niedriger als beim Volclay.

### 6.3.2 XRD

Mittels der Röntgendiffraktometrie sollte festgestellt werden, wie sich der Schichtabstand in den Montmorilloniten durch die verschiedene Kationenbelegung und thermische Behandlung ändert. Dazu wurden die  $d_{001}$ -Werte betrachtet. Andererseits sollten Strukturänderungen oder Änderungen im Phasenbestand, die durch die verschiedenen Behandlungen hervorgerufen werden könnten, untersucht werden.

In der Tabelle 6.2 sind die an Textur- und Pulverpräparaten gewonnenen  $d_{001}$ -Werte der mit den verschiedenen Kationen belegten und thermisch behandelten Montmorillonite (Calcigel und Volclay,  $< 2 \mu\text{m}$ ) aufgeführt.

Vor der thermischen Behandlung ( $> 60^\circ\text{C}$ ) wiesen die Montmorillonite  $d_{001}$ -Werte von 11,3 bis 12,6 Å auf. Die geringeren Basisabstände der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die  $\text{NH}_4^+$  aufgrund ihrer Geometrie (Ionenradius) tiefer in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht eindringen können, ähnlich wie das auch bei  $\text{K}^+$ -belegten Montmorilloniten zu beobachten ist (MacEwan and Wilson, 1984). Alle nicht ausgeheizten Proben quollen in Ethylenglycol (stark polarer organischer Stoff) auf  $d_{001}$ -Werte von 17,0 bis 17,5 Å. Bei allen Proben war eine Verringerung der  $d_{001}$ -Werte durch die thermische Behandlung infolge des geänderten Hydratzustandes der Zwischenschichtkationen zu beobachten.



**Tabelle 6.2**  $d_{001}$ -Werte (in Å) der Texturpräparate (Tropfpräparate mit Wasser) und Pulverpräparate von mit verschiedenen Kationen belegten und thermisch behandelten Montmorilloniten (Calcigel und Volclay,  $< 2 \mu\text{m}$ ).

Probe	Belegung	Behandlungstemperatur [°C]							
		Texturpräparat				Pulverpräparat			
		60	300	350	450	60	300	350	450
Calcigel ( $< 2 \mu\text{m}$ )	Na	12,3	10,1		9,9				
	Cu	12,6	9,8		9,7	12,5	9,5		9,5
	NH <sub>4</sub>	12,2	10,3		10,0	12,2	10,0		10,0
	Cu-Na					12,5	9,5		9,5
	Cu-NH <sub>4</sub>					12,2	10,2		10,0
Volclay ( $< 2 \mu\text{m}$ )	Na	12,0		9,9	9,8				
	Cu	12,4		9,6	9,6	12,1		9,6	9,4
	NH <sub>4</sub>	11,9		10,2	9,9	11,3		9,9	9,9
	Cu-Na					11,8		9,6	9,4
	Cu-NH <sub>4</sub>					11,5		9,9	9,8

Die  $d_{001}$ -Werte der homo-ionisch Na<sup>+</sup>-belegten Montmorillonite verringerten sich durch die thermische Behandlung auf 9,8 bis 10,1 Å. Dabei blieb die Quellfähigkeit in Ethylenglycol erhalten.

Die Schichten der homo-ionisch Cu<sup>2+</sup>-belegten und bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite kollabierten bei der Behandlung bei 300°C bzw. 350°C auf  $d_{001}$ -Werte von 9,5 bis 9,8 Å. Ein solches Verhalten wurde bereits in verschiedenen Studien festgestellt (Mosser et al., 1997, Emmerich, 2000, Shaiek et al., 2003, Karmous et al., 2006) und resultiert daraus, dass die Cu<sup>2+</sup> irreversibel in die Montmorillonitstruktur wandern (Hofmann-Klemen-Effekt). Diese thermisch behandelten Proben quollen nicht (Cu-Form) oder nur wenig (Cu-Na-Form) in Ethylenglycol.

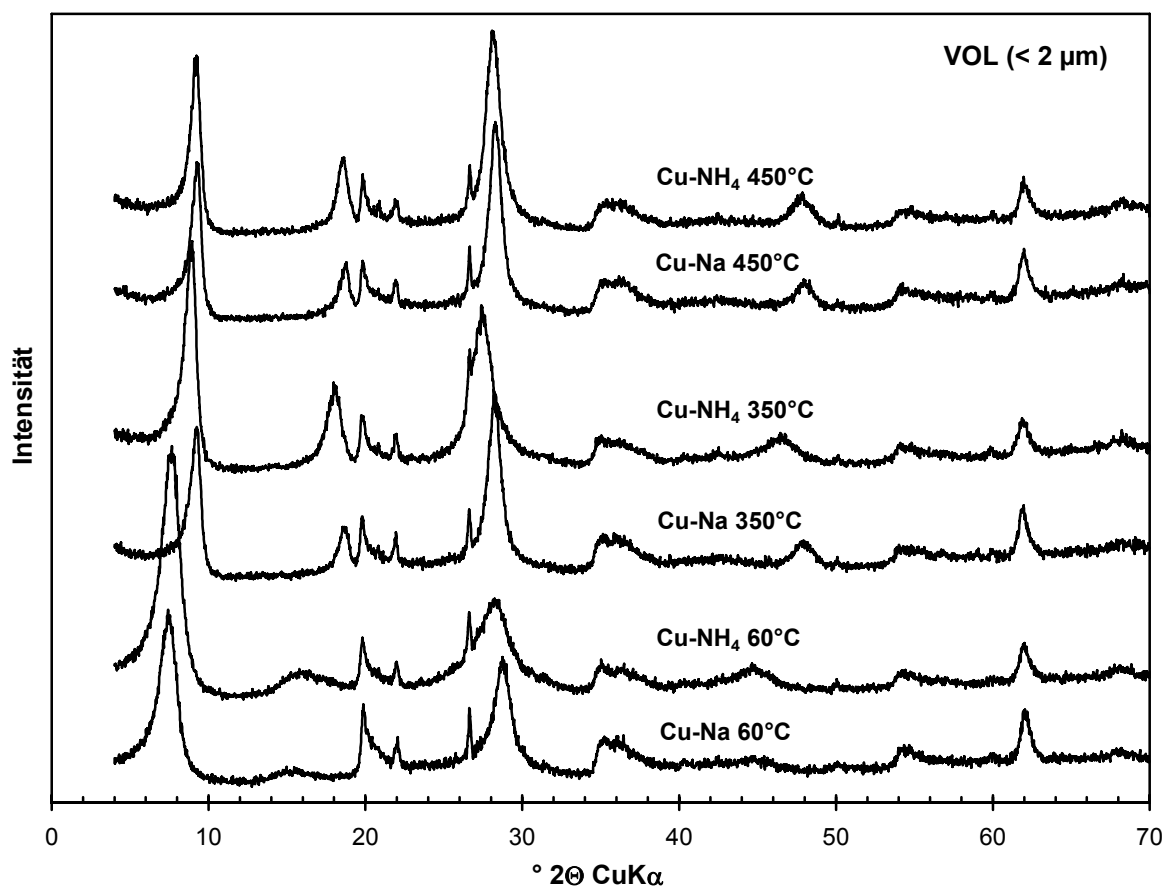
Im Gegensatz dazu verringerten sich die  $d_{001}$ -Werte der homo-ionisch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten und bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Proben nach dem Ausheizen bei 300°C, 350°C bzw. 450°C weniger stark, auf 9,9 bis 10,3 Å. Der Cu<sup>2+</sup>-Gehalt in der Cu-NH<sub>4</sub>-Form ist geringer als in der Cu-Na-Form und der Cu-Form, so dass größere  $d_{001}$ -Werte nach der thermischen Behandlung zu erwarten waren. In den bei 300°C bzw. 350°C behandelten Proben sind noch quellfähige NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in den Zwischenschichten präsent. Die Schichten quollen in Ethylenglycol auf  $d_{001}$ -Werte von 17,5 Å.

Die etwas höheren Schichtabstände in den bei 450°C behandelten Montmorilloniten bei Präsenz von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in den Ausgangsproben könnte daraus resultieren, dass die Deammonisierung bei 450°C noch nicht vollständig abgelaufen ist und somit Restammonium-Ionen in den Zwischenschichten auftreten. Auch Russel & Farmer (1964) benötigten eine höhere Temperatur als 450°C, um eine vollständige Deammonisierung NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegter Montmorillonite zu erzielen. Für Tonminerale wie Vermiculit mit einer anderen Zusammensetzung der Oktaederschicht und einer höheren Schichtladung als im Montmorillonit erfolgt die Deammonisierung beispielsweise deutlich oberhalb 450°C (Poyato et al., 2002, Pérez-Maqueda et al., 2003, Pérez-Rodríguez et al., 2004).

Es ist auch möglich, dass die moderate saure Aktivierung zur partiellen Auflösung der Oktaederschicht führt, so dass Kationen aus der Oktaederschicht nunmehr in der Zwischenschicht vorliegen. Beispielsweise beträgt der Gehalt an austauschbaren Al<sup>3+</sup> 12

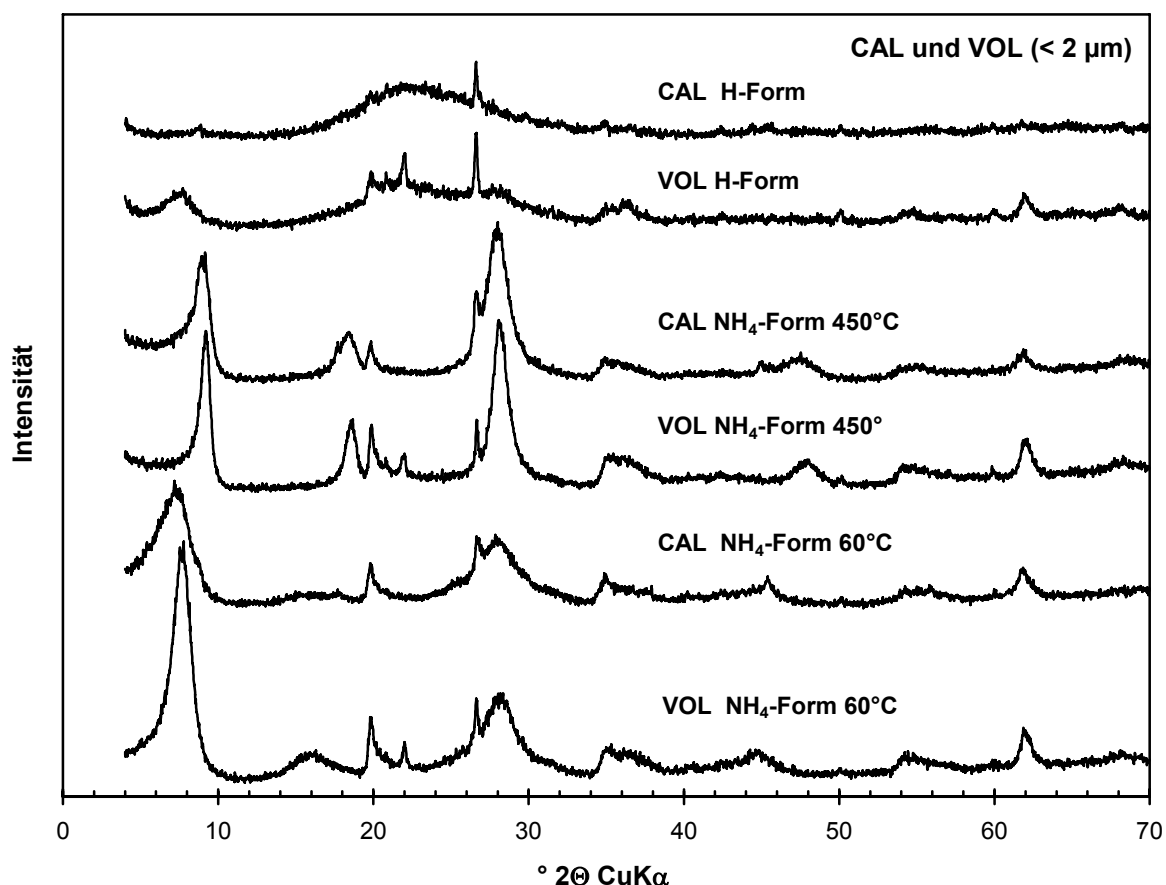
meq/100 g, wenn 0,1 g der 450°C behandelten NH<sub>4</sub>-Form (Calcigel) mit 25 ml einer 0,02 M CuCl<sub>2</sub>-Lösung (pH 4,2) für 2 h (drei Mal) geschüttelt wurde. Der Gehalt an austauschbaren Kationen nach einer Behandlung der Cu-NH<sub>4</sub>-Form und der NH<sub>4</sub>-Form bei 450°C ist so gering, dass kein Quellen mehr in Ethylenglycol erfolgt.

Abbildung 6.27 zeigt die Röntgendiffraktogramme der bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 µm) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C. Die Veränderung der Schichtabstände kann anhand der Röntgenreflexe verfolgt werden. Mit zunehmender Behandlungstemperatur verschiebt sich der Basisreflex im Bereich von 7° bis 10° 2θ. Der Peak bei 28° 2θ verschiebt sich leicht und gewinnt an Intensität. Ein Peak bei 18° 2θ entsteht. Besonders deutlich wird dies bei der Cu-NH<sub>4</sub>-Form nach Behandlung bei 350°. In diesem Fall sind nur NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in der Zwischenschicht präsent jedoch tief in den hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht eingebunden, so dass ähnliche Röntgenreflexe wie beim Muskovit auftreten. Andererseits verschwindet der für Muskovit typische Peak bei 18° 2θ beispielsweise in Röntgendiffraktogrammen von Muskoviten, in deren Zwischenschichten Cu<sup>2+</sup> eingebracht wurden (Friedrich, 2004).



**Abbildung 6.27** Röntgenpulverdiffraktogramme der bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 µm) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C.

Die Röntgendiffraktogramme der thermisch behandelten Cu-NH<sub>4</sub>-Form liefern keine Hinweise, die auf Strukturänderungen infolge der Deammonisierung (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → H<sup>+</sup>) zurückzuführen wären. Dies gilt auch für die homo-ionisch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten Montmorillonite sowohl für Volclay als auch für Calcigel, deren Röntgendiffraktogramme in Abbildung 6.28 (NH<sub>4</sub>-Form) dargestellt sind. Deutliche Strukturänderungen zeigen dagegen die mit starker Mineralsäure (6 M HCl) behandelten Proben (Abbildung 6.28, H-Form). Eine solche Behandlung führt in den Röntgendiffraktogrammen zu einer drastischen Verringerung der Intensität des d<sub>001</sub>-Reflexes sowie dessen Aufweitung, was auf eine Zersetzung des Montmorillonites zurückzuführen ist. Die Intensitätszunahme im Bereich von 18° bis 30° 2θ weist auf die Entstehung von röntgenamorphem Material hin (Kaufhold, 2001). Aus diesem breiten Reflex tritt bei 26,7° 2θ der Quarzpeak hervor, wobei der Quarz aus der ursprünglichen Verunreinigung in den Proben resultiert.



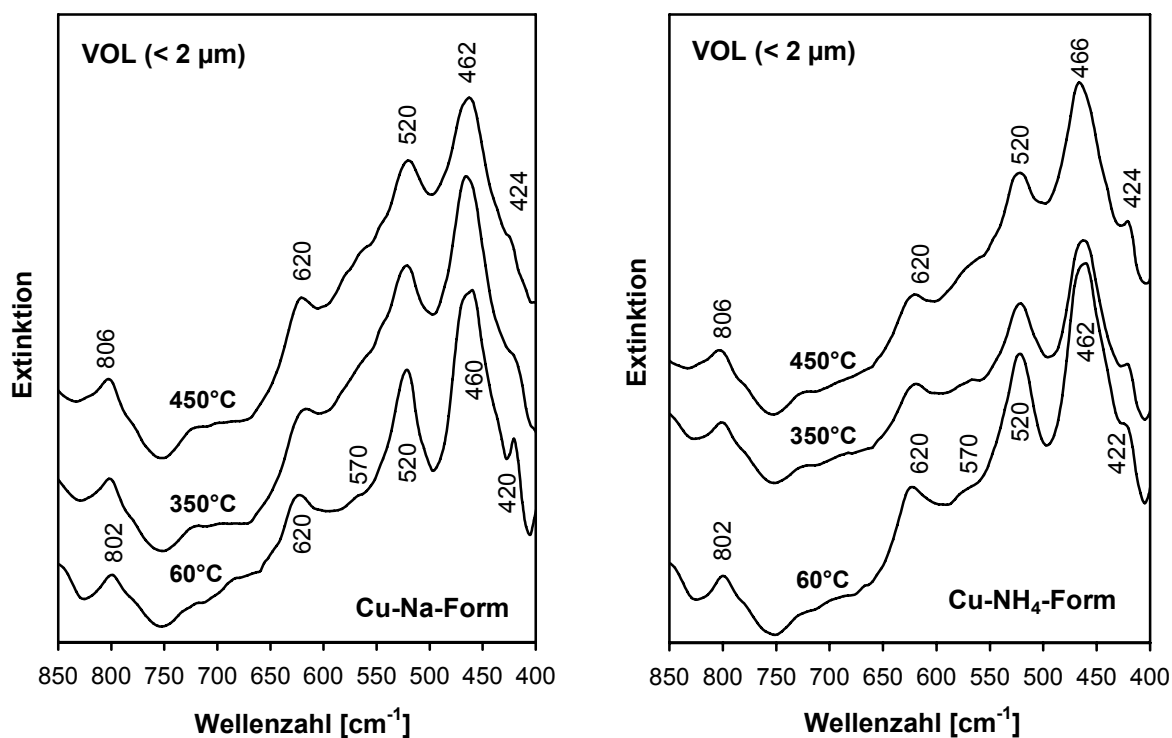
**Abbildung 6.28** Röntgenpulverdiffraktogramme der Montmorillonite (Volclay und Calcigel, < 2 μm) nach homo-ionischer Belegung mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und thermischer Behandlung bei 60°C und 450°C sowie nach Behandlung mit 6 M HCl (1 g, 100 ml, 6 h, 95°C).

### 6.3.3 FTIR-Spektroskopie

Mittels der FTIR-Spektroskopie sollten Strukturänderungen an den Montmorilloniten infolge der unterschiedlichen Kationen-Belegung und thermischen Behandlung beobachtet werden. Die DRIFT-Spektren wurden für den Bereich der Si-O-Schwingungen und OH-Deformationsschwingungen ( $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) ausgewertet. Die FTIR-ATR-Spektren wurden für die Betrachtung der OH- und NH-Streckschwingungen im Bereich ( $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) herangezogen.

#### Si-O-Schwingungen

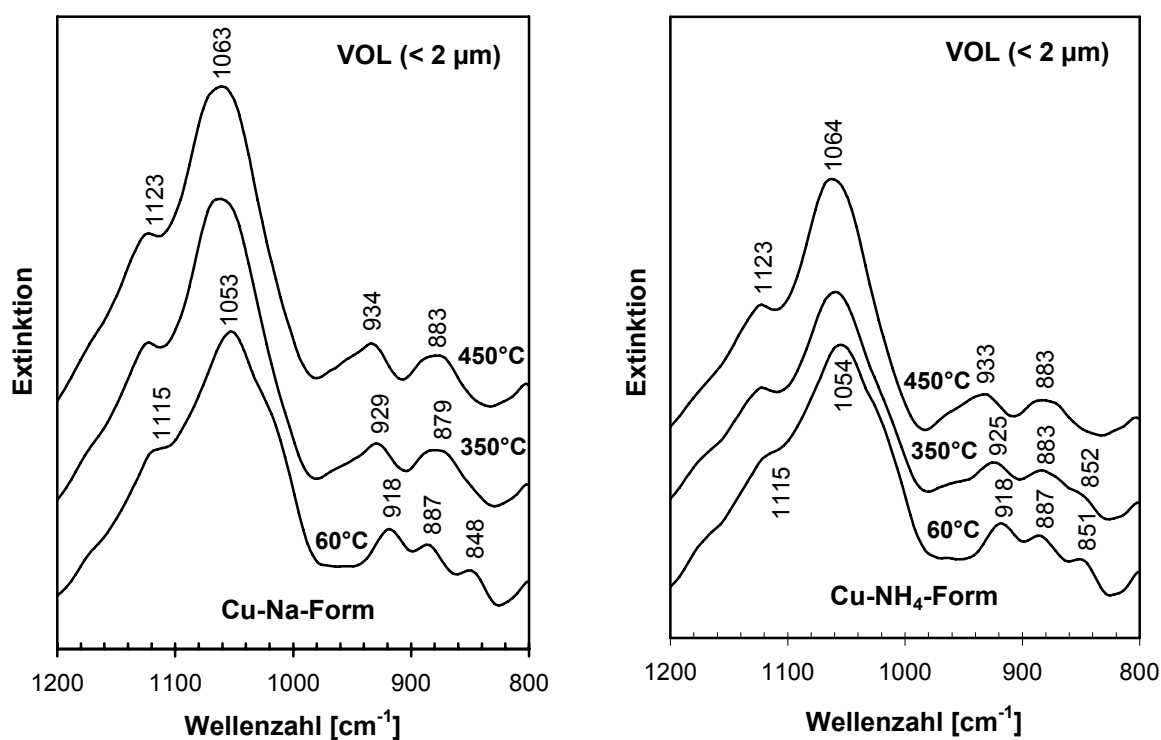
Abbildung 6.29 zeigt die DRIFT-Spektren im Bereich der Si-O-Schwingungen ( $850 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Volclay,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . Die Si-O-Deformationsbanden wurden bei  $620$ ,  $520$  und  $460 \text{ cm}^{-1}$  detektiert. Deren Lagen änderten sich durch die unterschiedliche Kationenbelegung und die thermische Behandlung nicht oder nur geringfügig. Für alle bei  $450^\circ\text{C}$  ausgeheizten Proben konnte eine geringe Intensitätsabnahme der Si-O-Al-Banden bei  $620$  und  $520 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz in den Montmorilloniten führte demnach nicht zu einer strukturellen Änderung der Oktaederschicht infolge der Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) durch die thermische Behandlung. Im Gegensatz dazu sind strukturelle Änderungen an Montmorilloniten nach einer Behandlung mit starken Mineralsäuren zu erwarten (Madejová et al., 1998).



**Abbildung 6.29** DRIFT-Spektren ( $850 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Volclay,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ .

In dem gezeigten DRIFT-Spektrum der Cu-NH<sub>4</sub>-Form (Abbildung 6.29, rechts, 450°C) ist keine Ausbildung einer Si-O-Bande bei 500 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, welche auf die Präsenz von Cu-O-Si hinweisen würde, ähnlich wie in den Spektren von Chrysokoll, einem Cu-Silicat (Kelm et al., 2001). Dies würde eine stärkere Einbindung der Cu<sup>2+</sup> in die Tonmineralstruktur (Oktaederschicht) nach der thermischen Behandlung bedeuten. Eine Intensitätsänderung und eine Verschiebung der Si-O-Al-Bande bei 700 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen würde auch auf eine Migration von Cu<sup>2+</sup> in die Oktaederschicht hindeuten, ähnlich wie das für mit Cu<sup>2+</sup> intercalierte Muskovite beschrieben ist (Friedrich, 2004). Allerdings ist es schwierig, diesen Wellenzahlenbereich für die Montmorillonite zu diskutieren, da in den Proben Feldspat als Nebenbestandteil enthalten ist.

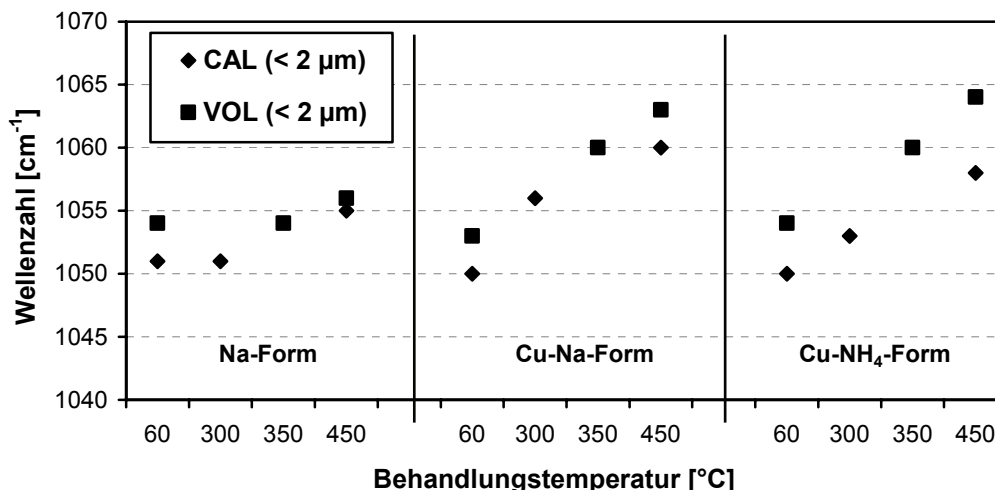
Abbildung 6.30 zeigt die DRIFT-Spektren im Wellenzahlenbereich (1200 – 800 cm<sup>-1</sup>) der bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 μm) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C.



**Abbildung 6.30** DRIFT-Spektren (1200 - 800 cm<sup>-1</sup>) der bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Volclay, < 2 μm) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 350°C und 450°C.

Die breite Bande bei 1053 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 1115 cm<sup>-1</sup>, die in den DRIFT-Spektren der bei 60°C getrockneten Montmorillonite erschien, ist auf die Si-O-Streckschwingung in der Tetraederschicht zurückzuführen (Farmer, 1974). Durch die thermische Behandlung der Proben bei 350°C und 450°C verschob sich die Position der Si-O-Streckbande in Richtung höherer Wellenzahlen auf 1063 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 1123 cm<sup>-1</sup>. Dieses Verhalten wurde bereits in früheren Studien festgestellt und ist auf die Migration der Cu<sup>2+</sup> von der Zwischenschicht in die Tetraederschicht oder Oktaederschicht der Montmorillonite

zurückzuführen (Madejová et al., 1999, 2006). Die Verschiebung der Si-O-Streckschwingung nach thermischer Behandlung konnte für beide Montmorillonite, Calcigel und Volclay, in der Cu-Na-Form sowie der Cu-NH<sub>4</sub>-Form beobachtet werden, wie in Abbildung 6.31 dargestellt ist.



**Abbildung 6.31** Lage der Si-O-Streckschwingungen der Na<sup>+</sup>-, (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Calcigel und Volclay, < 2 µm) nach thermischer Behandlung bei Temperaturen bis 450°C.

#### *OH-Deformationsschwingungen*

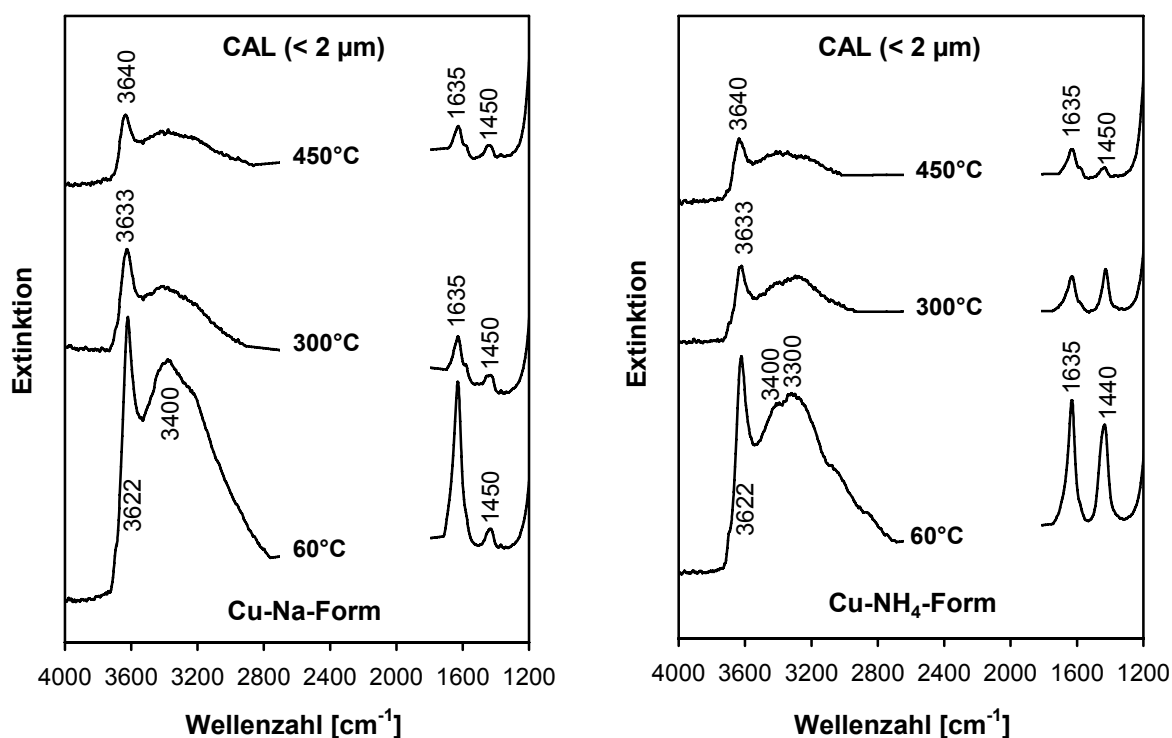
Die OH-Deformationsbanden, welche OH-Gruppen entsprechen, die von (AlAl)-Paaren, (AlFe)-Paaren und (AlMg)-Paaren umgeben sind, zeigten sich in den DRIFT-Spektren der bei 60°C getrockneten (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Abbildung 6.30) bei den erwarteten Wellenzahlen (Farmer, 1974), jeweils bei 918, 887 und 848/851 cm<sup>-1</sup>. Eine thermisch bedingte Migration der Cu<sup>2+</sup> von der Zwischenschicht in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht der Montmorillonite sollte die OH-Deformationsschwingungen deutlich beeinflussen (McBride and Mortland, 1974, Madejová et al., 1999, 2006).

Durch die thermische Behandlung der Proben bei 350°C und 450°C verschob sich die Al(OH)Mg-Bande in Richtung höherer Wellenzahlen und überlagerte mit der Al(OH)Fe-Bande, woraus eine Verbreiterung der Bande bei 887 cm<sup>-1</sup> resultierte. Die Al(OH)Al-Bande verschob sich ebenfalls in Richtung höherer Wellenzahlen. Im Spektrum der CuNH<sub>4</sub>-Form (350°C) war die ursprüngliche Al(OH)Mg-Bande noch als Schulter bei 852 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Es gab keine weiteren Unterschiede zwischen der Cu-Na-Form und der Cu-NH<sub>4</sub>-Form für den Bereich der OH-Deformationsschwingungen. Es konnte keine OH-Bande bei 680 cm<sup>-1</sup> detektiert werden (Abbildung 6.29), die OH-Gruppen entspricht, welche von (CuCu)-Paaren umgeben sind (Kelm et al., 2001).

#### *OH-Streckschwingungen*

Abbildung 6.32 zeigt die FTIR-ATR-Spektren im Bereich der OH- und NH-Streckschwingungen (4000 – 1200 cm<sup>-1</sup>) der bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten

Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . Die OH-Streckbande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  resultierte aus dem umgebenden Hydratwasser der Zwischenschichtkationen und verlor nach dem Ausheizen der Proben stark an Intensität. Dies korrespondierte auch mit dem Verhalten der OH-Deformationsbande bei  $1635 \text{ cm}^{-1}$ . Die Bande bei  $3622 \text{ cm}^{-1}$  folgte aus den Schwingungen der OH-Gruppen in der Oktaederschicht (Farmer, 1974) und verschob sich nach dem Ausheizen der Proben bei  $350^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  in Richtung höherer Wellenzahlen, jeweils auf  $3633$  und  $3640 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Verschiebung bedeutet eine Verringerung der Schichtladung durch die Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Tonmineralstruktur. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für thermisch behandelten  $\text{Ni}^+$ -belegte Montmorillonite beobachtet werden (Pálková et al., 2003).



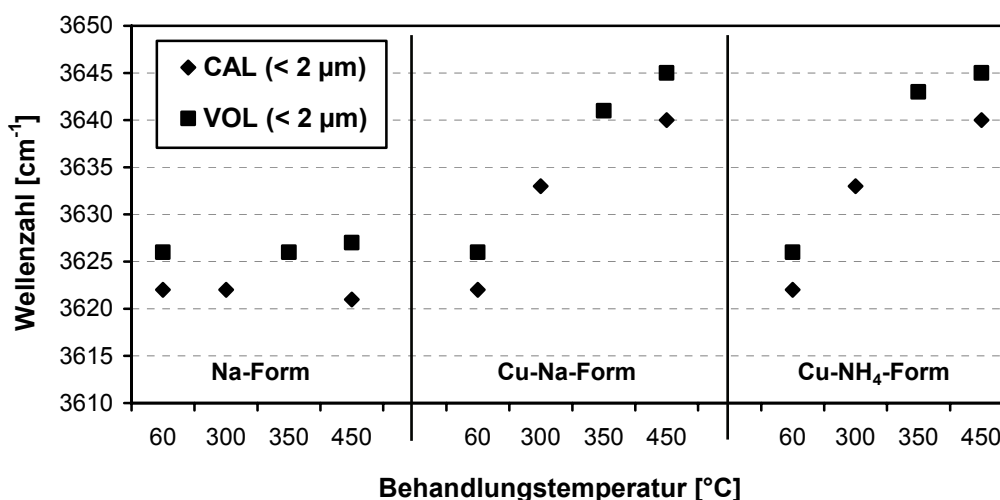
**Abbildung 6.32** FTIR-ATR-Spektren ( $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ .

Die Verschiebung der OH-Streckbande nach thermischer Behandlung konnte für beide Montmorillonite, Calcigel und Volclay, in der Cu-Na-Form sowie der Cu-NH<sub>4</sub>-Form registriert werden, wie in Abbildung 6.33 dargestellt ist.

#### NH-Schwingungen

Die FTIR-ATR-Spektren (Abbildung 6.32, rechts) der bei  $60^\circ\text{C}$  getrockneten ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) zeigten ein breite NH-Bande bei  $3300 \text{ cm}^{-1}$  und eine weitere NH-Bande bei  $1440 \text{ cm}^{-1}$  (Mortland et al., 1963). Die Intensität dieser Banden verringerte sich deutlich durch die thermische Behandlung der Montmorillonite, was auf die Deammonisierung der  $\text{NH}_4^+$  in der Zwischenschicht und an der Oberfläche zurückzuführen

ist. Die schmale Bande bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  welche in den Spektren der  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+)$ -belegten Probe erschien, resultierte wahrscheinlich aus einem Rest an carbonatischen Verunreinigungen in diesem Material.



**Abbildung 6.33** Lage der OH-Streckschwingungen der  $\text{Na}^+$ -,  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+)$ - und  $(\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+)$ -belegten Montmorillonite (Calcigel und Volclay,  $< 2\ \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei Temperaturen bis  $450^\circ\text{C}$ .

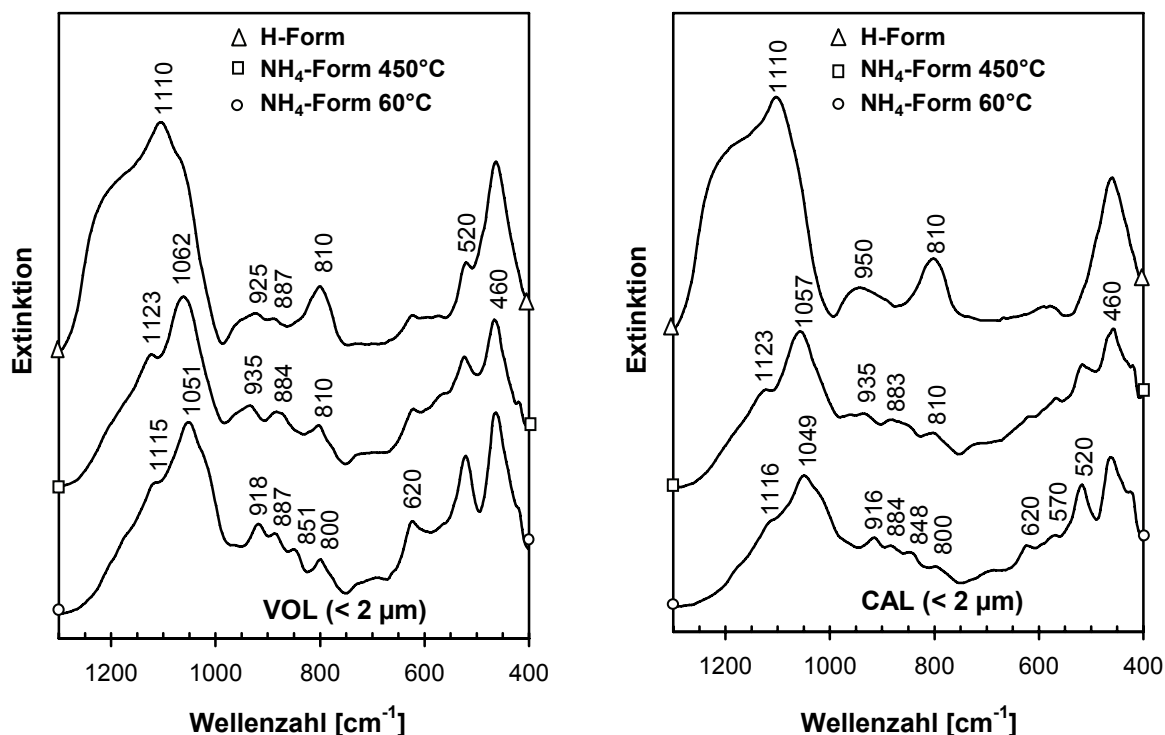
Im Gegensatz zur moderaten sauren Aktivierung der Montmorillonite durch thermische Behandlung der  $\text{NH}_4^+$ -Form wurde ergänzend eine klassische Behandlung mit starken Mineralsäuren durchgeführt. Abbildung 6.34 zeigt die DRIFT-Spektren im Bereich von  $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite Volclay und Calcigel nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  sowie nach Behandlung der  $\text{Na}^+$ -belegten Montmorillonite mit  $6\text{ M HCl}$  bei  $95^\circ\text{C}$  für  $6\text{ Stunden}$  (H-Form). Durch die Behandlung mit starker Mineralsäure wurde die Oktaederschicht aufgelöst, was anhand der Intensitätsabnahme der OH-Deformationsbanden bei  $916, 884, 848\text{ cm}^{-1}$  (Calcigel) deutlich zu erkennen ist. Ebenso verloren die Si-O-Deformationsbanden bei  $620$  und  $520\text{ cm}^{-1}$  drastisch an Intensität. Die Erscheinung der Banden bei  $1110, 950$  und  $810\text{ cm}^{-1}$  ist auf die Präsenz von amorphem  $\text{SiO}_2$  in den säurebehandelten Montmorilloniten zurückzuführen (Madejová et al., 1998). Diese drastischen Bedingungen demonstrieren deutlich den Kontrast zwischen der moderaten sauren Aktivierung durch thermische Umwandlung  $\text{NH}_4^+$ -belegter Montmorillonite und der klassischen sauren Aktivierung mit starken Mineralsäuren.

### Schlussfolgerung

Durch die Strukturuntersuchungen (XRD, FTIR) zum Mechanismus der  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung an nahezu reinen Montmorilloniten ( $< 2\ \mu\text{m}$ ) konnte nachgewiesen werden, dass in den  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Montmorilloniten die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen infolge der Wärmebehandlung nicht bis in die Oktaederschicht der Tonminerale vordringen, sondern nur bis in die Tetraederschicht wandern. In den  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorilloniten treten im Zusammenhang mit der Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) keine zusätzlichen Strukturänderungen (wie Auflösung der



Oktaederschicht) infolge der Wärmebehandlung auf. Weitere Schlussfolgerungen, die sich aus den Untersuchungen mittels DSC ergeben, sind am Ende des Kapitels 6.1 zu finden.



**Abbildung 6.34** DRIFT-Spektren ( $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) der Montmorillonite (Volclay und Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach homo-ionischer Belegung mit  $\text{NH}_4^+$  und thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  sowie nach Behandlung mit  $6 \text{ M HCl}$  ( $1 \text{ g}$ ,  $100 \text{ ml}$ ,  $6 \text{ h}$ ,  $95^\circ\text{C}$ ).

## 6.4 Ergänzende Untersuchungen mittels magnetischer Resonanzspektroskopie

### 6.4.1 NMR-Spektroskopie

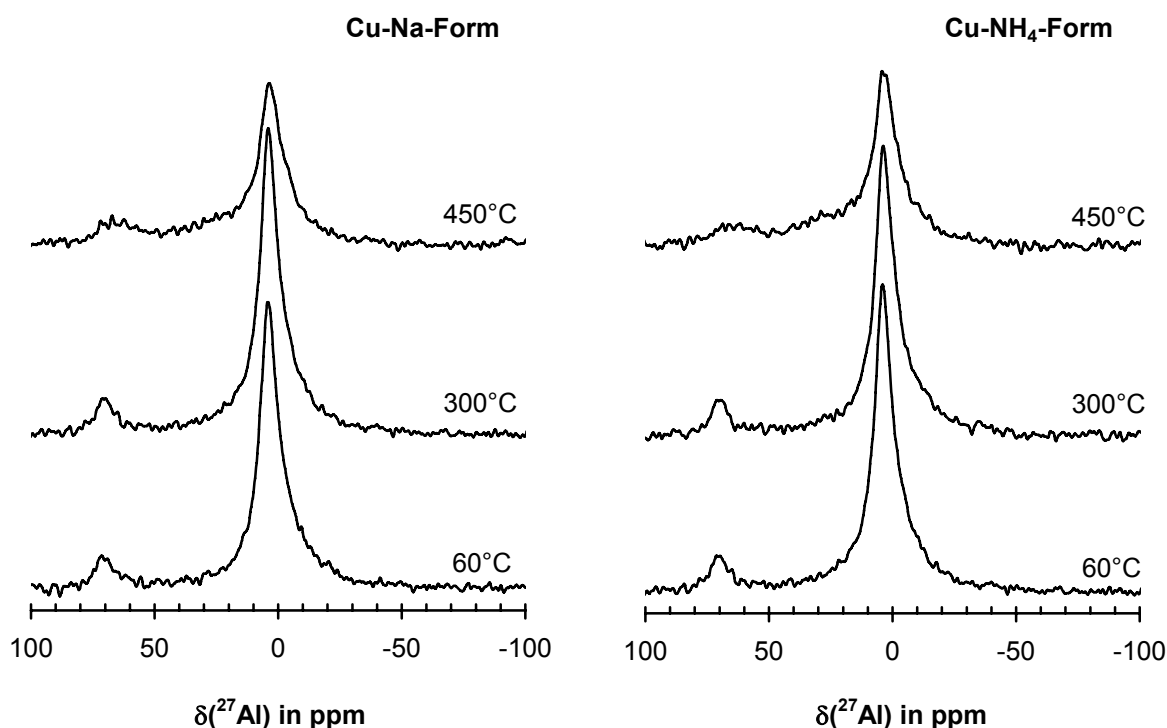
Mittels der NMR-Spektroskopie wurde das Ziel verfolgt, die aluminium- und siliciumseitigen Strukturänderungen in den mit verschiedenen Kationen belegten und thermisch behandelten Montmorilloniten herauszuarbeiten.

#### $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren

Abbildung 6.35 zeigt die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . In den Spektren der bei  $60^\circ\text{C}$  behandelten Proben sind deutlich zwei verschiedene für Montmorillonit charakteristische Signale zu sehen, die auf unterschiedliche Aluminiumspezies hindeuten. Im ersten, schwächeren Signal bei  $\delta = 69 \text{ ppm}$  zeigt sich tetraedrisch sauerstoffkoordiniertes Aluminium ( $\text{AlO}_4$ -Einheit), während sich im zweiten Signal bei  $\delta = 3 \text{ ppm}$  die oktaedrische Sauerstoffkoordination ( $\text{AlO}_6$ -Einheit) widerspiegelt

(Goodman & Stucki, 1984, Kinsey, 1985). Die Kurven beider Signale zeigen jeweils einen schwachen asymmetrischen Verlauf, der auf leicht verschiedenen Oxikoordinationen in den Aluminaten (amorphe Aluminate) zurückgeführt werden kann.

In den Spektren der bei 300°C behandelten Feststoffe sind ebenfalls die Signale für tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Aluminium zu sehen. Dabei gibt es keinen signifikanten Unterschied zu den Spektren der bei 60°C behandelten Proben. Eine thermisch bedingte Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Tonmineralstruktur hat kaum Einfluss auf die  $^{27}\text{Al}$ -Spektren. Dies könnte als Hinweis gedeutet werden, dass die  $\text{Cu}^{2+}$  nicht bis in die Oktaederschicht vordringen. Luca et al. (1989) und Gates et al. (2000) können allerdings auch nach der Fixierung von  $\text{Li}^+$  in Montmorilloniten keine bzw. wenige Änderungen in den  $^{27}\text{Al}$ -Spektren feststellen, obwohl  $\text{Li}^+$  (59 pm) einen ähnlich kleinen Ionenradius wie  $\text{Cu}^{2+}$  (53 pm) haben.



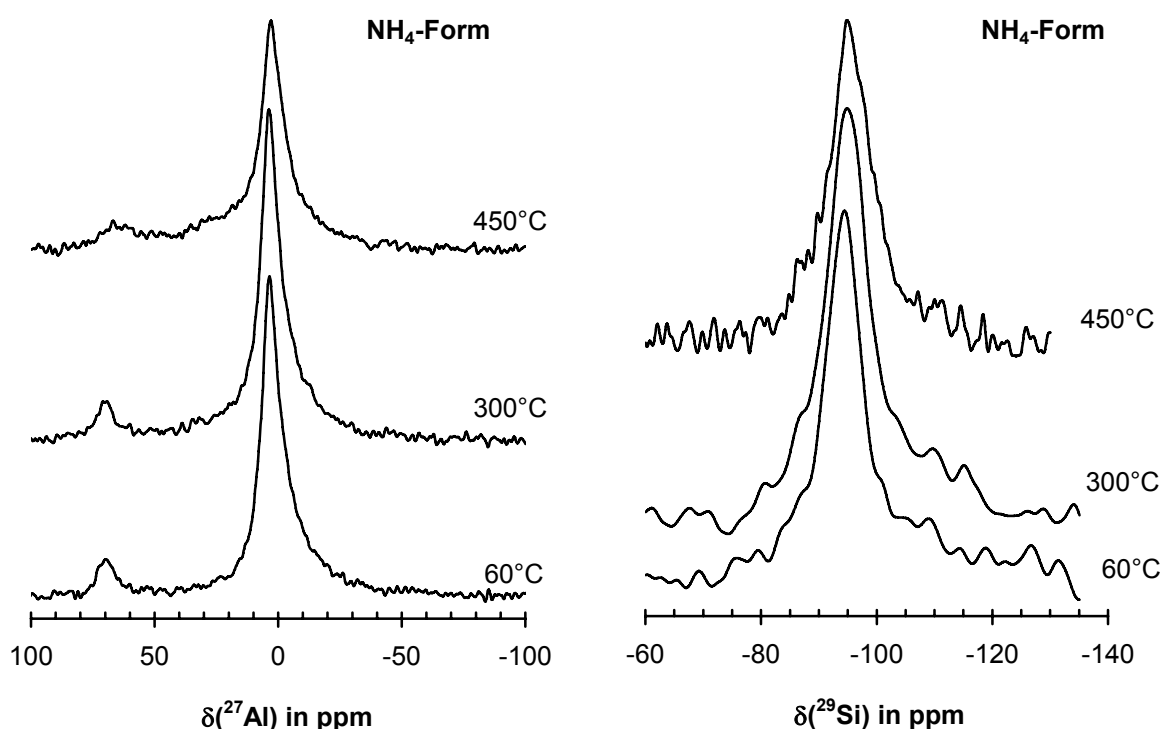
**Abbildung 6.35**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei 60°C, 300°C und 450°C.

Durch die thermische Behandlung bei 450°C werden neue Aluminate gebildet (Schulter bei  $\delta = 20$  bis  $30 \text{ ppm}$ ), die einer fünffachen Sauerstoffkoordination zuzuordnen sind (Fitzgerald et al., 1989). Gleichzeitig verbreitert sich das vierfach koordinierte Al-Signal deutlich. Die Intensität des sechsfach koordinierten Al-Signals verringert sich. Dies ist als Hinweis für die beginnende Dehydroxylierung bei 450°C zu werten (Brown et al., 1987). Die bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite verhalten sich ähnlich.

Abbildung 6.36, links, zeigt die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der homo-ionisch  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . Auch in den Spektren der  $\text{NH}_4$ -Form sind keine neuen NMR-Signale zu sehen. Die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz führt demnach nicht zu zusätzlichen aluminiumseitigen Strukturänderungen aufgrund der Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) der bei  $450^\circ\text{C}$  behandelten Probe. Dagegen würde eine Behandlung von Smectiten mit starken Mineralsäuren zu einer Auflösung der Oktaederschicht mit einer deutlichen Verringerung der Intensität des oktaedrisch koordinierten Al-Signals führen (He et al., 2002, Komadel et al., 1996b, Tkáč et al., 1994). Andererseits ist bekannt, dass bei der thermischen Behandlung ( $300^\circ\text{C}$  bis  $450^\circ\text{C}$ ) von  $\text{NH}_4^+$ -belegten Zeolithen tetraedrisch koordiniertes Aluminium aus der Zeolithstruktur freigesetzt wird und dieser Effekt anhand von  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren verfolgt werden kann (z.B. Engelhardt et al., 1984, Vega & Luz, 1987).

#### $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 6.36, rechts, für die homo-ionisch  $\text{NH}_4^+$ -belegten Proben dargestellt. Das starke Grundrauschen in den Spektren und die große Linienbreite der  $^{29}\text{Si}$ -Signale können auf den paramagnetischen Einfluss von  $\text{Fe}^{3+}$  zurückgeführt werden (Watanabe et al., 1983, Goodman & Chudek, 1994). Der Eisengehalt in der untersuchten Probe beträgt 3,2 ma.-%. Dadurch wird eine Auswertung der Spektren deutlich erschwert.



**Abbildung 6.36**  $^{27}\text{Al}$ - (links) und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (rechts) der homo-ionisch  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ$  und  $450^\circ\text{C}$ .

Für die bei 60°C behandelte Probe erscheint ein Q<sup>3</sup>(0Al)-Signal bei  $\delta = -94$  ppm, das dem tetraedrisch sauerstoffkoordinierten Silicium im Montmorillonit entspricht (Breen et al., 1995a, Smith et al., 1983). Die Q<sup>(n)</sup>-Nomenklatur berücksichtigt für Si, an wie vielen Si-O-Si-Brücken eine SiO<sub>4</sub>-Einheit beteiligt ist (Eckert, 1989). Es ist bekannt, dass das vierfach koordinierte Si-Signal mit zunehmendem Vernetzungsgrad (Polymerisation) und mit abnehmender Zahl von Si-O-Al-Brücken in der Tetraederschicht bei negativeren  $\delta$ -Werten erscheint (Engelhardt & Michel, 1987, Goodman & Chudek, 1994, Lippmaa et al., 1980, MacKenzie & Smith, 2002).

Die Schulter bei  $\delta = -88$  ppm könnte aus einem Q<sup>3</sup>(1Al)-Signal resultieren, welches auf eine Präsenz von Aluminium in der Tetraederschicht hinweist (Thompson, 1984, Weiss et al., 1987). Das wird auch durch die <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektren bestätigt.

Zudem gibt es Hinweise auf ein weiteres, sehr breites Signal bei etwa  $\delta \sim -105$  ppm, welches durch Q<sup>4</sup>-Gruppen (Quarz, amorphe Kieselsäure) hervorgerufen werden kann (Breen et al., 1995b, Smith et al., 1983).

In den <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren der bei 300°C und 450°C thermisch behandelten Proben zeigt sich eine geringe Verschiebung des primären Si-Signals in Richtung negativerer Werte auf  $\delta = -95$  ppm. Solches Verhalten zeigen auch die bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Proben (Tabelle 6.3).

**Tabelle 6.3** <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Parameter  $\delta$  in ppm der homo-ionisch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-belegten und bi-ionisch (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- und (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-belegten Montmorillonite (Calcigel, < 2  $\mu$ m) nach thermischer Behandlung.

Probe	Behandlungstemperatur		
	60°C	300°C	450°C
NH <sub>4</sub> -Form	-94,4	-94,9	-94,9
Cu-Na-Form	-93,1	-95,2	
Cu-NH <sub>4</sub> -Form	-94,0	-95,3	

Brown et al. (1987) schlussfolgern, dass diese Verschiebung des Si-Signals in den Spektren von Montmorilloniten nach der Dehydratisierung von der Art des Zwischenschichtkations abhängt. Auch für Li<sup>+</sup>-belegte Montmorillonite ist nach der thermischen Behandlung eine Verschiebung des Si-Signals in Richtung negativerer Werte beschrieben (Luca et al., 1989, Gates et al., 2000). Weiss et al. (1987) geben für einen Pyrophyllit, der bekannterweise keine Kationen in der Zwischenschicht und keine Schichtladung aufweist, ein Q<sup>3</sup>(0Al)-Signal bei  $\delta = -95,9$  an. Das bedeutet, mit zunehmender Migration von Kationen aus der Zwischenschicht in die Tonmineralstruktur nimmt die Schichtladung ab und der Pyrophyllit-Charakter nimmt zu (Komadel et al., 1996a).

Die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Präsenz in den untersuchten Proben führt nicht zu weiteren Änderungen in den <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren. Es ergeben sich keine Hinweise auf zusätzliche siliciumseitige Strukturänderungen durch die Deammonisierung (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\rightarrow$  H<sup>+</sup>) der bei 450°C behandelten Probe. Dagegen würde eine Behandlung von Smectiten mit starken Mineralsäuren zu deutlichen Strukturänderungen wie Verringerung der Intensität des Q<sup>3</sup>(0Al)-Signals bei  $\delta = -94$  ppm und Auftreten von Q<sup>4</sup>-Signalen (amorpher Quarz) führen. Außerdem könnten Q<sup>3</sup>-

Signale erscheinen, die auf Si-OH-Gruppen zurückzuführen wären (Breen et al., 1995a, 1995b, He et al., 2002, Rhodes & Brown, 1992, Tkáč et al., 1994).

#### *Schlussfolgerung*

Aus den Ergebnissen zur NMR-Spektroskopie lässt sich schlussfolgern, dass durch die thermische Behandlung der Montmorillonite  $\text{Cu}^{2+}$  aus der Zwischenschicht in die Tonmineralstruktur migrieren, aber wahrscheinlich nicht bis in die Oktaederschicht vordringen. Eine Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  in den Ausgangsproben hat keinen Einfluss auf die Migration der  $\text{Cu}^{2+}$ . Es sind keine neuen Strukturänderungen infolge der Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) nachzuweisen. In allen bei  $450^\circ\text{C}$  behandelten Proben lassen sich fünffach sauerstoffkoordinierte Aluminiumspezies feststellen, was auf die beginnende Dehydroxylierung bei dieser Temperatur zurückzuführen ist.

### **6.4.2 ESR-Spektroskopie**

Mittels der ESR-Spektroskopie wurde das Ziel verfolgt, Aussagen zur Umgebung der  $\text{Cu}^{2+}$  in den mit verschiedenen Kationen belegten und thermisch behandelten Montmorilloniten herauszuarbeiten.

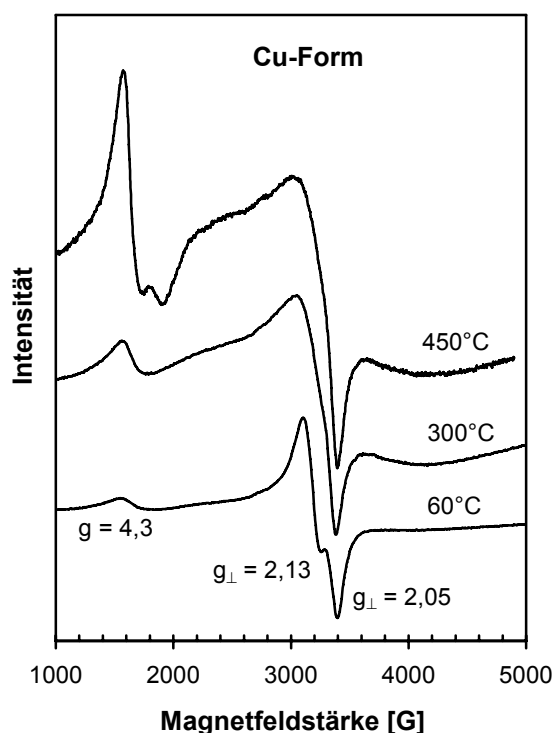
Abbildung 6.37 zeigt die ESR-Spektren der homo-ionisch  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ . Bei allen Proben sind mehrere ESR-Signale zu sehen, bei  $g = 4,3$  und um  $g = 2$  ein breites ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sowie ein oder zwei schmalere Signale ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Eisen ist mit 3,2 ma.-% in der Probe enthalten und sollte vorzugsweise als  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegen, indem es  $\text{Al}^{3+}$  in der Oktaederschicht des Montmorillonites substituiert. Somit ist bei allen Proben ein deutliches  $\text{Fe}^{3+}$ -Signal bei  $g = 4,3$  zu erwarten. Das breite Signal bei  $g = 2,0$  könnte auch durch Eisenoxide oder Eisenhydroxooxide an der Oberfläche oder durch Gitterdefekte verursacht werden (Bahranowski et al., 1996, McBride et al., 1975, Hall, 1980). Mit zunehmender Behandlungstemperatur erfolgt eine Intensivierung des Signals bei  $g = 4,3$ . Intensitätsänderungen der ESR-Signale nach der thermischen Behandlung können auf die steigende Wechselwirkung der  $\text{Fe}^{3+}$  mit den  $\text{Cu}^{2+}$  zurückgeführt werden (Karakassides et al., 1999). Eine veränderte Umgebung der  $\text{Fe}^{3+}$  könnte auch durch die beginnende Dehydroxylierung bei  $450^\circ\text{C}$  verursacht werden.

Ein schwaches Signal bei  $g = 4$  ist nur bei der  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Probe nach der thermischen Behandlung bei  $450^\circ\text{C}$  zu erkennen. Die Intensität dieses Signals sollte nach der thermischen Behandlung abnehmen, wenn es aus  $\text{Fe}^{3+}$  resultiert, die in der Nachbarschaft von  $\text{Mg}^{2+}$  in der Oktaederschicht angeordnet sind und die austauschbaren Kationen ihre Hydrathüllen abgegeben haben (Pinnavaia, 1980). Ein Zusammenhang des Signals mit der Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Tonmineralstruktur lässt sich nicht aufzeigen, da das Signal in den unbehandelten Proben nicht zu erkennen ist.

Das breite Signal bei  $g = 2,0$  überlagert mit den für  $\text{Cu}^{2+}$  charakteristischen Signalen. Bei höheren Gehalten an paramagnetischer Substanz ( $> 1 \text{ ma.-%}$ ) erfolgt eine intermolekulare

Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins der einzelnen Moleküle (Kirmse & Stach, 1985, S. 64). In der vollständig mit  $\text{Cu}^{2+}$  belegten Probe sind 1,9 ma.-% Kupfer und 3,2 ma.-% Eisen enthalten. Somit entstehen breite und schlecht aufgelöste Signale.



**Abbildung 6.37** ESR-Spektren der homo-ionisch  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ),  $\text{Cu} = 1,9 \text{ ma.-%}$ , nach thermischer Behandlung bei  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}$  und  $450^{\circ}\text{C}$ .

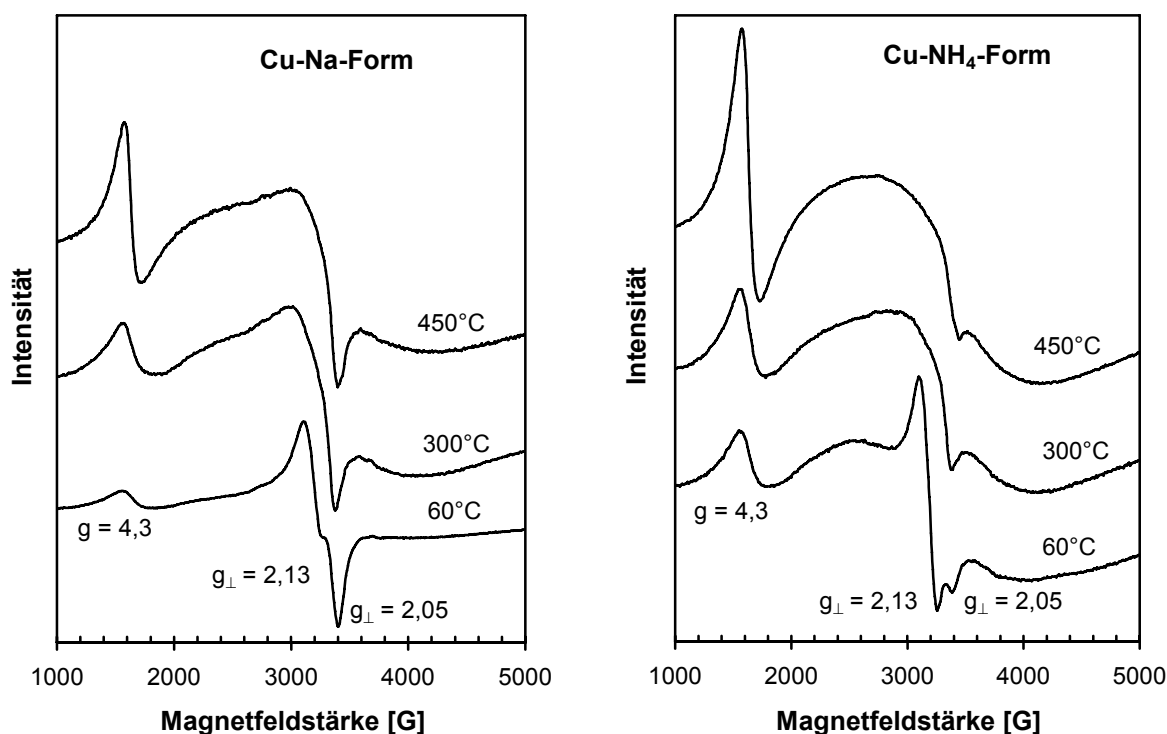
Die homo-ionisch  $\text{Cu}^{2+}$ -belegte Probe zeigt zwei  $g_{\perp}$  Signale bei 2,13 und 2,05. Nach thermischer Behandlung bei  $300^{\circ}\text{C}$  und  $450^{\circ}\text{C}$  verschwindet das Signal bei 2,13 und läuft mit dem Signal bei 2,05 zusammen. Das Signal bei  $g = 2,13$  ist charakteristisch für Montmorillonit mit hydratisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Zwischenschicht (Heller-Kallai & Mosser, 1995). Das Signal bei  $g = 2,05$ , welches auch in den thermisch behandelten Proben erscheint, weist auf einen geänderten Hydratzustand für  $\text{Cu}^{2+}$  hin (Mosser et al., 1997, He et al., 2001). Es ist bekannt, dass mit zunehmender Dehydratisierung der  $\text{Cu}^{2+}$  in der Zwischenschicht eine Verschiebung der g-Werte in Richtung kleinerer Werte auftritt (Clementz et al., 1973, 1974, McBride & Mortland, 1974, Brown & Kevan, 1988). Es würde jedoch keine Verschiebung der g-Werte in Abhängigkeit vom Wassergehalt auftreten, wenn die  $\text{Cu}^{2+}$  in der Oktaederschicht gebunden sind (Mosser et al., 1990, 1997, Emmerich et al., 2001).

Intensitätsänderungen der  $g_{\perp}$  Signale mit der Behandlungstemperatur sind auch auf die steigende Wechselwirkung des  $\text{Cu}^{2+}$  mit  $\text{Fe}^{3+}$  zurückzuführen (Karakassides et al., 1999).

Abbildung 6.38 zeigt die ESR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^{+}$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^{+}$ )-belegten Montmorillonite bei den verschiedenen Behandlungstemperaturen. Bei der ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^{+}$ )-belegten Probe sind g-Signale wie bei der vollständig mit  $\text{Cu}^{2+}$  belegten Probe (Abbildung 6.37) zu finden, was auf den hohen  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt (1,2 ma.-%) zurückgeführt werden kann. In

den ESR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Probe mit einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt von 0,4 ma.-% erscheinen auch zwei Signale bei  $g = 2,13$  und  $2,05$ . Das Signal bei  $g = 2,13$  ist stärker ausgeprägt und weniger breit als bei der  $\text{Cu}^{2+}$ -Form und der ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )-Form. Auch Brown & Kevan (1988) finden schmalere Signale bei Montmorilloniten mit ähnlich niedrigem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt.

Durch einen Kupfertetramminkomplex, der sich im Zwischenschichtraum bei Präsenz von  $\text{H}_2\text{O}$  bilden kann:  $(\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_4^+ + 6 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + 4 \text{H}_3\text{O}^+)$ , sind keine neuen  $g$ -Signale zu erwarten. Die  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  haben eine ähnliche Geometrie wie die  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . In beiden Fällen ist  $\text{Cu}^{2+}$  von vier nächsten Nachbarn planar-quadratisch umgeben. Zu den zwei weiteren Nachbarn in  $z$ -Richtung bestehen verlängerte Bindungen zu einem verzerrten Oktaeder (Holleman, 1995, S. 1333). Jedoch könnte die Wechselwirkung zwischen Kupfer und Stickstoff zu einer stärkeren Auflösung der Hyperfeinstrukturlinien in den ESR-Spektren führen (Flentge et al., 1975). Harsh & Doner (1984) konnten gut aufgelöste ESR-Spektren an  $\text{Al}^{3+}$ -modifizierten Montmorilloniten bei Präsenz von Kupfertetrammin gewinnen.



**Abbildung 6.38** ESR-Spektren der bi-ionisch ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Na}^+$ )- und ( $\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+$ )-belegten Montmorillonite (Calcigel,  $< 2 \mu\text{m}$ ) nach thermischer Behandlung bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ .

Nach thermischer Behandlung bei  $300$  und  $450^\circ\text{C}$  verschwindet das Signal bei  $g = 2,13$  und läuft mit dem Signal bei  $g = 2,05$  zusammen, was nur noch schwach ausgeprägt ist. Bei  $450^\circ\text{C}$  erscheint eine weitere Linienverbreiterung und das  $\text{Cu}^{2+}$ -Signal ist unter dem breiten  $\text{Fe}^{3+}$ -Signal nur noch schwach zu erkennen.

Die zu den  $g_{\perp}$  Signalen bei  $g = 2,05$  und  $2,13$  gehörigen  $g_{\parallel}$  Signale, die man üblicherweise im Bereich von  $g = 2,35$  bis  $2,40$  findet, kann man in den ESR-Spektren der untersuchten

Proben kaum erkennen, was auf die Wechselwirkung mit dem  $\text{Fe}^{3+}$  zurückgeführt werden kann (Karakassides et al., 1999). Untersuchungen an orientierten Proben (Texturpräparate) wurden nicht durchgeführt. Dadurch wäre es gegebenenfalls möglich, deutlichere  $g_{\parallel}$  Signale in den ESR-Spektren zu erzielen (Clementz et al., 1973, 1974, McBride, 1982, Brown & Kevan, 1988, Hyun et al., 2000). Die Hyperfeinstrukturlinien der  $g_{\parallel}$  Signale könnten schließlich genutzt werden, um den kovalenten Charakter der  $\text{Cu}^{2+}$ -Umgebung zu beschreiben und somit Hinweise auf die Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Silicatschichten zu erhalten (Bahranowski et al., 1996, He et al., 2001, Kivelson & Neiman, 1961, McBride, 1976). Die  $g_{\perp}$  Signale sind im Allgemeinen schlecht aufgelöst, so dass man keine Hyperfeinstrukturlinien erkennen kann (McBride & Mortland, 1974, Karakassides et al., 1999).

### *Schlussfolgerung*

In den ESR-Spektren der nicht thermisch behandelten  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Proben sind die typischen zwei  $g_{\perp}$  Signale bei 2,13 und 2,05 zu erkennen, welche charakteristisch für  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  in der Zwischenschicht sind (Emmerich, 2000, Plötze & Emmerich, 2004). Mit zunehmender Dehydratisierung der Proben (300°C und 450°C) gelangen die  $\text{Cu}^{2+}$  dichter an die Silicatschichten heran. Das Signal bei  $g = 2,13$  verschwindet und läuft mit dem Signal bei 2,05 zusammen. Mit der Verringerung der Intensität der  $\text{Cu}^{2+}$ -Signale ist eine Abnahme der Symmetrie der  $\text{Cu}^{2+}$ -Umgebung verbunden (Goodman & Hall, 1994). Intensitätsänderungen der  $\text{Cu}^{2+}$ -Signale sind auch auf die steigende Wechselwirkung zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zurückzuführen (Karakassides et al., 1999). Die Bildung von Hydrolyseprodukten mit Symmetrieänderung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Umgebung oder paramagnetische Verluste durch mögliche Spinpaarung könnten außerdem zur Intensitätsverringering der  $\text{Cu}^{2+}$ -Signale beitragen (McBride, 1982, Strawn et al., 2004).

Das veränderte Aussehen der ESR-Spektren in den  $(\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+)$ -belegten Proben ist wahrscheinlich auf den geringeren Kupfergehalt und damit auf die veränderte Wechselwirkung zwischen den  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zurückzuführen.

Die  $g_{\parallel}$  Signale sind in allen ESR-Spektren der untersuchten Proben nur schwer zu erkennen. Gegebenenfalls könnte eine Verbreiterung des  $g_{\parallel}$  Signals nach der thermischen Behandlung insbesondere bei der  $(\text{Cu}^{2+}, \text{NH}_4^+)$ -belegten Probe auf eine stärkere kovalente Umgebung der  $\text{Cu}^{2+}$  hindeuten. Dies würde eine stärkere Einbindung der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Tonmineralstruktur nach der thermischen Behandlung bedeuten.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Bentonite sind quellfähige Tone, die häufig in der Umwelttechnik eingesetzt werden. Dabei können sie von aggressiven und vielfältig zusammengesetzten Medien umgeben sein und mit diesen wechselwirken. Dies kann zur Folge haben, dass sich die einsatzspezifischen Eigenschaften der Bentonite dauerhaft verändern. Der Gehalt an quellfähigen Tonmineralen, die Kationenbelegung sowie Art und Anteil an Nebengemengteilen sind für die Ausprägung der Wesensmerkmale eines Bentonits entscheidend.

Ziel der Arbeit war die Klärung, wie eine unterschiedliche Kationenbelegung mit  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  die Eigenschaften der Bentonite bei Raumtemperatur und nach moderater Wärmebehandlung (300°C bis 450°C) beeinflusst. Die Kationen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  wurden als Vertreter für häufig auftretende Inhaltsstoffe von Wässern in der Umgebung von technischen Bentoniten ausgewählt. Dabei können die beiden Kationenarten einzeln, gemeinsam oder in Kombination mit Alkali- und Erdalkalitionen in den Bentoniten vorkommen. Im Blickpunkt stand insbesondere die gleichzeitige Präsenz von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$ .

Die Untersuchungen erfolgten an Pulverproben von technischen Bentoniten, die neben der Hauptkomponente Montmorillonit noch verschiedene Nebengemengteile enthielten, sowie an durch vollständige Aufbereitung gewonnenen, nahezu reinen Montmorilloniten ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Dabei wurden zwei Bentonite – Calcigel und Volclay – ausgewählt, die sich in der ursprünglichen Kationenbelegung, Art und Anteil an Nebengemengteilen, sowie der Schichtladungsverteilung in den Montmorilloniten unterschieden.

In einem ersten Abschnitt wurde das thermische Verhalten der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite im Vergleich zu den Rohbentoniten untersucht. Die Deammonisierung der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ) erfolgte während des Aufheizens in einem Temperaturbereich von 100°C bis 600°C und größtenteils unterhalb der Entwässerungstemperatur (Dehydroxylierung). Bis zu einer Aufheiztemperatur von 300°C (Calcigel) bzw. 450°C (Volclay) wurden bereits 70% der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen abgebaut. In den Wärmeflusskurven der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite konnten schwache endotherme Effekte beobachtet werden, die auf die  $\text{NH}_3$ -Freisetzung infolge der Deammonisierung hindeuten. Durch eine Gasanalyse konnte die Entstehung von Ammoniak nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Der Abbau der  $\text{NH}_4^+$  wurde unter anderem mittels FTIR-Spektroskopie bestätigt.

Die Art der Gasatmosphäre (Luft, Argon) beeinflusste das thermische Verhalten der  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite (Volclay oder  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion). Eine exotherme Reaktion, die bei der thermischen Untersuchung in oxidierender Atmosphäre beobachtet wurde, deutete auf eine intrakristalline Oxidation der  $\text{NH}_4^+$  hin, wobei letztlich kein Ammoniak sondern umweltfreundlicher Stickstoff freigesetzt wird.

Die  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentonite wiesen gegenüber den Rohbentoniten herabgesetzte Dehydroxylierungstemperaturen sowie eine Intensivierung der Rekristallisationsreaktion bei 850°C bis 950°C auf, was indiziert, dass in  $\text{NH}_4^+$ -belegten Bentoniten bei abgesenkten Temperaturen reaktionsfähige Aluminosilicatformen vorliegen. Diese Änderungen traten

beim Bentonit Volclay am stärksten in Erscheinung, was auf den höheren Gehalt an  $\text{NH}_4^+$  und die Schichtladungsverteilung in diesem Bentonit zurückgeführt werden kann.

Die erzielten Ergebnisse waren die Grundlage für die weiteren Untersuchungen zur  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung bei der thermischen Behandlung  $\text{NH}_4^+$ -belegter Bentonite. Dabei sollte der aktive, reaktionsfähige Zustand thermisch behandelter  $\text{NH}_4^+$ -belegter Bentonite genutzt werden, um gleichzeitig präsenzte  $\text{Cu}^{2+}$  in die Tonmineralstruktur einzubinden.

Zunächst wurden die Bentonite durch Kontakt mit unterschiedlich konzentrierten  $\text{Cu}^{2+}$ - und/oder  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen mit verschiedenen Gehalten an  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  belegt. Die carbonatischen und sulfatischen Nebengemengteile beeinflussten erwartungsgemäß den Kationenaustausch der Bentonite, wodurch eine vollständige Belegung mit  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{NH}_4^+$  behindert wurde. Die während des Austauschs gelösten Nebengemengteile erhöhten den pH-Wert in der Gleichgewichtslösung, so dass die  $\text{Cu}^{2+}$  zusätzlich (in Form von Hydrolyseprodukten) spezifisch an den Bentoniten adsorbiert wurden. Zudem erfolgte eine Anreicherung von  $\text{Cu}^{2+}$  in festen Phasen (Malachit). Durch einstufige Behandlung von carbonathaltigen Bentoniten mit der Austauschlösung wurde kein vollständiger Kationenaustausch erreicht, jedoch eine komplette Auflösung der Carbonate vermieden. Für carbonatfreie Bentonite ( $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion) eigneten sich mehrstufige Behandlungen mit der Austauschlösung, um einen vollständigen Kationenaustausch zu erzielen. Dabei erfolgte nach der ersten Behandlungsstufe bereits ein Austausch von 80% der KAK. Wurden die  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Bentonite im Anschluss mit  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen behandelt, wurden gegebenenfalls vorhandene carbonatische  $\text{Cu}(\text{II})$ -Phasen gelöst und die austauschbaren  $\text{Cu}^{2+}$  im Bentonit partiell durch  $\text{NH}_4^+$  ersetzt. Auf diese Weise resultierten Bentonite, die sowohl mit  $\text{Cu}^{2+}$  als auch mit  $\text{NH}_4^+$  belegt waren.

Bei einer thermischen Behandlung der  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Bentonite wanderten die austauschbaren  $\text{Cu}^{2+}$  infolge ihres geringen Ionenradius nach der Dehydratation von ihren Austauschplätzen der Zwischenschicht in die Tetraederschicht der Schichtpakete der Tonminerale, wo sie fest gebunden wurden. Das bedeutet, ein Rücktausch durch Kontakt mit einem Elutionsmittel wie Ammoniumacetatlösung war nicht mehr möglich.

Je nach  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt und Vorhandensein von carbonatischen Phasen variierten die ermittelten  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten. Dabei entspricht der prozentuale  $\text{Cu}^{2+}$ -Anteil, der nicht wieder durch das Elutionsmittel mobilisiert werden kann, der  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsrate. Für alle untersuchten Proben waren Behandlungstemperaturen von  $> 400^\circ\text{C}$  erforderlich, um  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von  $> 95\%$  zu erzielen.

Für die technischen Bentonite (Calcigel) mit geringem  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalt ( $< 40\%$  der KAK) sowie für die carbonatfreien Proben ( $< 2 \mu\text{m}$ ) resultierten nach einer Behandlung bei  $300^\circ\text{C}$   $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten von jeweils 90%. Der  $\text{Cu}^{2+}$ -haltige ( $> 50\%$  der KAK) und carbonathaltige Calcigel sowie der carbonatarmer Volclay erreichten dagegen nur Fixierungsraten von 60 bis 70%. Dies ist im Fall von Calcigel auf das Vorhandensein von Kupfercarbonat sowie im Fall von Volclay auf dessen Schichtladungsverteilung im Montmorillonit zurückzuführen.

Die Kupfercarbonate wurden erst durch Behandlung bei einer Temperatur von  $\geq 400^\circ\text{C}$  in eine oxidische und somit schwer lösliche Verbindung überführt. Eine Wärmebehandlung der

carbonathaltigen Bentonite mit hohen  $\text{Cu}^{2+}$ -Gehalten ( $> 50\%$  der KAK) bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  bewirkte eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung von  $85\%$ .

Im Fall von Volclay waren die  $\text{Cu}^{2+}$  nach dem Ausheizen bei  $300^\circ\text{C}$  weniger fest gebunden als beim Calcigel und konnten überwiegend durch ein stärkeres Elutionsmittel wie EDTA-Na-Lösung wieder mobilisiert werden ( $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung  $< 40\%$ ). Bei allen anderen thermisch behandelten  $\text{Cu}^{2+}$ -haltigen Proben wurden mit EDTA-Na-Lösung absolut etwa 10 bis  $25\%$  mehr  $\text{Cu}^{2+}$  eluiert als mit Ammoniumacetatlösung, indem zusätzlich spezifisch adsorbierte und oxidisch gebundene  $\text{Cu}^{2+}$  erfasst wurden.

Waren vor der thermischen Behandlung neben  $\text{Cu}^{2+}$  gleichzeitig  $\text{NH}_4^+$  im Bentonit enthalten, hatte dies im Fall von Calcigel kaum Einfluss auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung. Die meisten  $\text{Cu}^{2+}$  wurden bereits vor Erreichen der Deammonisierungstemperatur fest im Bentonit eingebunden. Die Unterschiede in den ermittelten  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierungsraten resultierten aus den verschiedenen Carbonatgehalten in den Bentoniten mit und ohne  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz.

Dagegen hatte beim Bentonit Volclay die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz während der thermischen Behandlung eine stärkere Wirkung auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung als beim Bentonit Calcigel. Erst die  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz führte beim Volclay dazu, dass bei abgesenkten Temperaturen ( $300^\circ\text{C}$ ) die  $\text{Cu}^{2+}$  tief in die Tonmineralstruktur eindringen konnten und dort fixiert wurden ( $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung  $> 90\%$ ). Die sorbierten  $\text{Cu}^{2+}$  waren überwiegend fest gebunden. Die unter den gleichen Bedingungen mit EDTA-Na-Lösung ermittelte Fixierungsrate lag bei  $80\%$ . Die unterschiedliche Wirkung der  $\text{NH}_4^+$ -Präsenz auf die  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung kann unter anderem auf die jeweilige Schichtladungsverteilung in den Bentoniten Volclay und Calcigel zurückgeführt werden.

Strukturuntersuchungen zum Mechanismus der  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung wurden an den durch vollständige Aufbereitung gewonnenen, nahezu reinen Montmorilloniten ( $< 2 \mu\text{m}$ ) durchgeführt. Strukturelle Änderungen bei der thermischen Behandlung von Montmorilloniten werden von der Art des Kations beeinflusst. Es waren Strukturänderungen infolge der Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Schichtpakete, der Deammonisierung von vorhandenen  $\text{NH}_4^+$  und der Entwässerung der Tonminerale zu erwarten.

In den FTIR-Spektren konnten infolge der Wärmebehandlung der  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Montmorillonite Lage- und Intensitätsänderungen der Si-O- sowie OH-Banden beobachtet werden, die auf eine Verringerung der Schichtladung infolge der Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Schichtpakete des Montmorillonites hindeuten. Es erschienen keine OH-Banden, die auf Schwingungen von OH-Gruppen in einer Cu-Umgebung zurückzuführen wären. Das bedeutet, dass die  $\text{Cu}^{2+}$  nicht bis in Oktaederschicht des Montmorillonites wanderten, sondern tief in die hexagonalen Öffnungen der Tetraederschicht eindrangen.

Waren vor der Wärmebehandlung  $\text{NH}_4^+$  in den Proben präsent, konnte die Deammonisierung mit zunehmender Behandlungstemperatur anhand der Intensitätsverringering der NH-Streckbande bei  $1440 \text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden. Darüber hinaus waren keine zusätzlichen Strukturänderungen (Auflösung der Oktaederschicht) oder zusätzliche OH-Banden infolge der Einbindung von Protonen in die Tonmineralstruktur (Silanolgruppen) zu beobachten, wie sie drastischerweise bei einer Behandlung mit starken Mineralsäuren auftreten würden.

Mittels der NMR-Spektroskopie wurden aluminium- und siliciumseitige Strukturänderungen infolge der Wärmebehandlung der Montmorillonite beobachtet. Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren wurden durch die Wärmebehandlung der  $\text{Cu}^{2+}$ -belegter Montmorillonite nicht beeinflusst, was darauf hindeutet, dass die  $\text{Cu}^{2+}$  nicht bis in die Oktaederschicht der Tonminerale vordrangen. Die Verschiebung des primären Si-Signals der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren in Richtung negativerer Werte war Ausdruck von einer verringerten Schichtladung infolge der  $\text{Cu}^{2+}$ -Migration durch die Wärmebehandlung. Darüber hinaus konnten keine Strukturänderungen infolge der Deammonisierung ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}^+$ ) nachgewiesen werden, wenn vor der Wärmebehandlung  $\text{NH}_4^+$  in den Proben präsent war. In allen bei  $450^\circ\text{C}$  behandelten Proben ließen sich fünffach sauerstoffkoordinierte Aluminiumspezies feststellen, was auf die beginnende Dehydroxylierung bei dieser Temperatur zurückzuführen ist.

Anhand von ESR-Spektren wurden Änderungen der Umgebung der  $\text{Cu}^{2+}$  in den Montmorilloniten infolge der Wärmebehandlung beobachtet. Eine Verschiebung der g-Werte in Richtung kleinerer Werte war Ausdruck des geänderten Hydratzustandes der  $\text{Cu}^{2+}$  in den Montmorilloniten. Das bedeutet, dass die  $\text{Cu}^{2+}$  mit zunehmender Behandlungstemperatur dichter an die Silicatschichten wanderten. Die Verringerung der Intensität der Signale ist vermutlich auf Symmetrieänderungen durch die Migration der  $\text{Cu}^{2+}$  in die Schichtpakete infolge der Wärmebehandlung zurückzuführen.

$\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{NH}_4^+$ -belegte Bentonite verloren nach der thermischen Behandlung ihre Quellfähigkeit in Wasser und quollen auch nicht in Flüssigkeiten, die stark polare organische Stoffe wie Ethylenglycol enthalten. Bei der Kationenart  $\text{Cu}^{2+}$  trat bereits ab einer Behandlungstemperatur von etwa  $300^\circ\text{C}$  der Verlust des Quellvermögens ein und bei der Kationenart  $\text{NH}_4^+$  je nach Deammonisierungstemperatur bei  $400^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$ . Bei bivalenten Belegung ist die Wirkung des Kations maßgebend, welches mit größerem Anteil vorhanden ist. Dabei tritt keine gegenseitige Beeinflussung der Kationen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{NH}_4^+$  auf. Das geänderte Quellverhalten der untersuchten Proben mit zunehmender Behandlungstemperatur korrespondierte mit der Änderung der aus Röntgenbeugungsdiagrammen gewonnenen Schichtabstände von Montmorilloniten. Die Schichten der  $\text{Cu}^{2+}$ -belegten Montmorillonite kollabierten bereits nach einer Behandlung bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  auf  $d_{001}$ -Werte von  $< 10,0 \text{ \AA}$ . Die  $\text{NH}_4^+$ -belegten Montmorillonite benötigten Behandlungstemperaturen von etwa  $350^\circ\text{C}$  (Volclay) bzw.  $450^\circ\text{C}$  (Calcigel), um  $d_{001}$ -Werte  $< 10,0 \text{ \AA}$  zu erreichen.

Werden technische Bentonite als Abdichtungsmaterialien gegen aggressive und vielfältig zusammengesetzte Wässer bei höheren Temperaturen eingesetzt, ist zu berücksichtigen, dass bereits durch einfachen Ionenaustausch eine Verringerung des Quellvermögens auftreten kann. Kommen Bentonite in Kontakt mit ammoniumhaltigen Wässern, können carbonatische Nebengemengteile gelöst werden, was wiederum die Ionenaustauschvorgänge des Bentonits beeinflusst. Die Aggregatbildung wird gefördert und dadurch das Quellvermögen verringert sowie die Durchlässigkeit gegenüber Wasser erhöht. Trocknet der Bentonit aus oder setzt bei höheren Temperaturen ab  $200^\circ\text{C}$  eine Migration von kleinen

Kationen wie  $\text{Cu}^{2+}$  in den Tonmineralen ein, geht die Quelfähigkeit dauerhaft verloren und die Durchlässigkeit gegenüber Wasser bleibt bestehen. Sind in den Bentoniten gleichzeitig  $\text{NH}_4^+$  präsent, kann je nach Art und Struktur der Tonminerale wie im Fall von Volclay die Einbindung der  $\text{Cu}^{2+}$  und somit die Durchlässigkeit gegenüber Wasser begünstigt werden. Um die an Pulverproben gewonnenen Erkenntnisse auf Abdichtungsmaterialien zu übertragen, könnten weiterführende Untersuchungen an kompaktierten Materialien durchgeführt werden. Die Eigenschaften kompaktierter Materialien werden vor allem durch das Volumen bestimmt. Wie sich Reaktionen an Grenzflächen unter aggressiven Bedingungen (stark sauer, salzhaltig, schwermetallbelastet) auswirken, müsste untersucht werden.

Weiterhin könnte untersucht werden, wie sich die aus den Laboruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zur  $\text{Cu}^{2+}$ -Fixierung an Bentoniten auf den technischen Maßstab einer thermischen Sanierung von schwermetallbelasteten Böden übertragen lassen. Durch einen vorgeschalteten Waschschrift mit ammoniumhaltigem Wasser würden vorhandene Carbonate gelöst,  $\text{NH}_4^+$  in das zu behandelnde Material eingebracht und schließlich bei abgesenkten Temperaturen eine Immobilisierung von Schwermetallen wie Kupfer ermöglicht. Eine gezielte Zugabe von Bentoniten unter Berücksichtigung von Art und Struktur der Tonminerale könnte sich dabei vorteilhaft auf die Immobilisierung auswirken.

Massive Strukturänderungen infolge der Deammonisierung (bei Präsenz von  $\text{NH}_4^+$  in den Bentoniten vor einer Wärmebehandlung) konnten an den untersuchten Proben nicht festgestellt werden. Dies ist Ausdruck einer moderaten Aktivierung. Ein anderes Verhalten ist gegebenenfalls bei einer vollständigen Belegung mit  $\text{NH}_4^+$ , bei hoher KAK und Schichtladung zu erwarten. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bentonite – Calcigel und Volclay – waren durch eine mittlere Schichtladung und KAK gekennzeichnet. Wie sich eine geänderte Schichtladung und Schichtladungsverteilung auf die Mechanismen der  $\text{Cu}^{2+}$ -Einbindung auswirken, könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.



## 8 Literatur

- Atkins, P.W. (2001) *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1106 S.
- ASTM D 5890-02 (2002) Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners. *Annual book of ASTM Standards*, **04.13**, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, **27**, 199-222.
- Bahranowski, K., Dula, R., Labanowska, M. and Serwicka, E.M. (1996) ESR study of Cu centres supported on Al-, Ti-, and Zr-pillared montmorillonite clays. *Applied Spectroscopy*, **50**, 1439-1445.
- Bain, D.C. and Smith, B.F.L. (1994) Chemical analysis. – In: Wilson, M.J. (editor) *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, London, Glasgow, Weinheim, 300-332.
- Baker, D.E. und Senft, J.P. (1999) Kupfer. – In: Alloway, B.J. (Hrsg.) (Übersetzung von Reimer, T. und Eis, R.) *Schwermetalle in Böden*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 211-239.
- Banin, A. and Ravikovitch, S. (1966) Kinetics of reactions in the conversion of Na- or Ca-saturated clay to H-Al clay. *Clays and Clay Minerals, Proceedings of the 14<sup>th</sup> National Conference*, Berkeley, Calif., 193-204.
- Banwell, C.N. und McCash, E.M. (Übersetzung von Kreiner, W.A.) (1999) *Molekülspektroskopie. Ein Grundkurs*. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 417 S.
- Barrer, R.M. (1949) Preparation of some crystalline hydrogen zeolites. *Nature (London)*, **164**, 112-113.
- Barshad, I. (1950) The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. *American Mineralogist*, **35**, 225-238.
- Barshad, I. (1969) Preparation of H saturated montmorillonites. *Soil Science*, **108**, 38-42.
- Benesi, H.A. (1967) Relationship between catalytic activity and nature of acidity of the crystalline zeolites, mordenite and Y faujasite. *Journal of Catalysis*, **8**, 368-374.
- Benesi, H.A. and Winquist, B.H.C. (1978) Surface acidity of solid catalysts. *Advances in Catalysis*, **27**, 97-182.
- Beyer, H.K., Mihályfi J., Kiss, A. und Jacobs, P.A. (1981) Oxydative Deammonisierung von NH<sub>4</sub>-Zeolithen. *Journal of Thermal Analysis*, **20**, 351-359.
- Bishop, J.L., Banin, A., Mancinelli, R.L. and Klovstad, M.R. (2002) Detection of soluble and fixed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in clay minerals by DTA and IR reflectance spectroscopy: a potential tool for planetary surface exploration. *Planetary and Space Science*, **50**, 11-19.
- Bouchet, A., Meunier, A. and Sardini, P. (2000) *Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X*. Bulletin Centre de Recherches Elf Exploration Production, Mémoire **23**, Total Fina Elf, Pau, pp 136.
- Boukerroui, A. and Ouali, M.-S. (2000) Activation of a bentonite by an ammonium salt: evolution of the exchange capacity and of the specific surface area. *Annales de chimie - science des matériaux*, **25**, 583-590.
- Bosáček, V., Freude, D., Gründer, W., Meiler, W. und Pfeifer, H. (1984) Charakterisierung acider Zentren im HY-Zeolith durch NMR-Untersuchungen des adsorbierten Acetonitrils. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **265**, 241-249.

- Bower, C.A., Reitmeier, R.F. and Fireman, M. (1952) Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, **73**, 251-261.
- Breen, C., Madejová, J. and Komadel, P. (1995a) Characterisation of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR spectroscopy and thermal analysis. *Journal of Materials Chemistry*, **5**, 469-474.
- Breen, C., Madejová, J. and Komadel, P. (1995b) Correlation of catalytic activity with infra-red,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites. *Applied Clay Science*, **10**, 219-230.
- Breen, Ch., Zahoor, F.D., Madejová, J. and Komadel, P. (1997) Characterization and catalytic activity of acid-treated, size-fractionated smectites. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5324-5331.
- Brown, G. and Brindley, G.W. (1984) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. – In: Brindley, G.W. and Brown, G. (editors) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 305-360.
- Brown, I.W.M., MacKenzie, K.J.D. and Meinhold, R.H. (1987) The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR. *Journal of Materials Science*, **22**, 3265-3275.
- Brown, D.R. and Kevan, L. (1988) Aqueous coordination and location of exchangeable  $\text{Cu}^{2+}$  cations in montmorillonite clay studied by electron spin resonance and electron spin-echo modulation. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 2743-2748.
- Brümmer, G.W., Gerth, J. and Herms, U. (1986) Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **149**, 382-398.
- Brümmer, G.W. und Welp, G. (2001) Mobile und mobilisierbare Fraktionen anorganischer Schadstoffe in Böden: Konzeptionelle Grundlagen und Analysenbefunde. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, **96**, 163-164.
- Budzikiewicz, H und Schäfer, M. (2005) *Massenspektrometrie. Eine Einführung*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 214 S.
- Burgess, J. (1978) *Metal ions in solution*. Ellis Horwood Limited, Chichester, Sussex, pp 481.
- Chaminade, R. (1962) Science du sol – Désorption par la chaleur de l'ion ammonium fixé par les argiles. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, **254**, 902-904.
- Chandrasekhar, S. and Pramada, P.N. (2001) Sintering behaviour of ammonium exchanged low silica zeolites synthesised by two different routes. *Ceramics International*, **27**, 351-361.
- Chapman, H.D. (1965) Cation-exchange capacity. – In: Black, C.A., Miller, R.H., Page, A.L. and Klute, A. (editors) *Methods of Soil Analysis*. (Agronomy, **9**) American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 891-901.
- Chitnis, S.R. and Sharma, M.M. (1997) Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive & Functional Polymers*, **32**, 93-115.
- Chorom, M. and Rengasamy, P. (1996) Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of a smectite. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 783-790.
- Chourabi, B. and Fripiat, J.J. (1981) Determination of tetrahedral substitutions and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium in smectites. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 260-268.
- Chu, P. (1976) The deammoniation reaction of ammonium Y zeolite. *Journal of Catalysis*, **43**, 346-352.



- Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Gorshikov, A.I., Yermolova, L.P. and Rudnitskaya, Y.S. (1969) The nature of medmontites. *International Geological Review*, **11**, 1355-1359.
- Clementz, D.M., Pinnavaia, T.J. and Mortland, M.M. (1973) Stereochemistry of hydrated copper(II) ions on the interlamellar surfaces of layer silicates. An electron spin resonance study. *The Journal of Physical Chemistry*, **77**, 196-200.
- Clementz, D.M., Mortland, M.M. and Pinnavaia, T.J. (1974) Properties of reduced charge montmorillonites: Hydrated Cu(II) ions as a spectroscopic probe. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 49-57.
- Conway, B.E. (1981) *Ionic hydration in chemistry and biophysics*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, pp 774.
- Cornet, I. (1943) Sorption of NH<sub>3</sub> on montmorillonite clay. *The Journal of Chemical Physics*, **11**, 217-226.
- Cook, R.L. (1935) Divergent influence of degree of base saturation of soils on the availability of native, soluble, and rock phosphates. *Journal of the American Society of Agronomy*, **27**, 297-311.
- Czurda, K. (1998) Thermoanalyse. – In: Hiltmann, W. und Stribrny, B. (Hrsg.) *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*, **Band 5**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 184-188.
- Davidtz, J.C. (1976) The acid activity of 2:1 layer silicates. *Journal of Catalysis*, **43**, 260-263.
- Decher, A. (1997) *Bentonite der Insel Milos/Griechenland. Mineralogie, Geochemie und Entstehung sowie ihre geotechnische Anwendung. Dissertation*, RWTH Aachen, 194 S.
- DepV (2009) *Verordnung über Deponien und Langzeitlager*. Deponieverordnung vom 27. April 2009 (Bundesgesetzblatt I S. 900), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 11 der Verordnung vom 26. November 2010 (Bundesgesetzblatt I S. 1643) geändert worden ist.
- DIN ISO 13536 (1997) *Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität und der austauschbaren Kationen unter Verwendung einer bei pH = 8,1 gepufferten Bariumchloridlösung*. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN ISO 9277 (2003) *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 196-2 (2005) *Prüfverfahren für Zement. Teil 2: Chemische Analyse von Zement*. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 51005 (2005) *Thermische Analyse (TA) – Begriffe*. Beuth-Verlag, Berlin.
- DIN ISO 10390 (2005) *Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes*. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 32645 (2008-11) *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 11885 (2009) *Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie*. Beuth Verlag, Berlin.
- Dohrmann, R. (1997) *Kationenaustauschkapazität von Tonen. Bewertung bisheriger Analysenverfahren und Vorstellung einer neuen und exakten Silber-Thioharnstoff-Methode*. Dissertation, RWTH Aachen, 273 S.
- Dohrmann, R. (2005) Crystal structures of clay minerals. *Workshop on Qualitative and Quantitative Analysis of Clays*, 05. – 08. October, 2005, Hannover.
- Dohrmann, R. and Kaufhold, S. (2009) Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 338–352.

- Drever, J.I. (1997) *The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, pp 436.
- Drits, V.A., Besson, G. and Muller, F. (1995) An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 718-731.
- DVWK (Hrsg.) (1997) Sanierung kontaminierter Böden. *Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.*, Heft **116**, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 267 S.
- Earnest, C.M. (1991) Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part II. Smectite clay minerals. – In: Smykatz-Kloss, W. and Warne, S.St.J. (Eds.) *Thermal Analysis in the Geosciences*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 288-313.
- Eckert, H. (1989) Structural characterization of non-oxide chalcogenide glasses using solid state NMR. *Angewandte Chemie Advanced Materials*, **101**, 1763-1772.
- Egloffstein, T. (2000) *Der Einfluss des Ionenaustausches auf die Dichtwirkung von Bentonitmatten in Oberflächenabdichtungen von Deponien*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 163 S.
- Eisenhour, D.D. and Brown, R.K. (2009) Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, **5**, 83-88.
- Emmerich, K., Madsen, F.T. and Kahr, G. (1999) Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 591-604.
- Emmerich, K. (2000) *Die geotechnische Bedeutung des Dehydroxylierungsverhaltens quellfähiger Tonminerale*. Dissertation Nr. 13508, ETH Zürich, Institut für Geotechnik, 143 S.
- Emmerich, K., Plötze, M. and Kahr, G. (2001) Reversible collapse and Mg<sup>2+</sup> release of de- and re-hydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, **19**, 143-154.
- Emmerich, K. and Plötze, M. (2002) Characterisation of clays and clay minerals by different analytical methods. *2<sup>nd</sup> European Workshop on Clay Mineralogy*, 23. – 26. September, 2002, Jena.
- Emmerich, K. and Steudel, A. (2010) Preparation of homoionic exchanged smectites in bentonites: influence of cation valence and soluble minerals on the success of exchange. *5<sup>th</sup> Mid-European Clay Conference, MECC 2010*, Budapest, 25. – 29. August, 2010, 753.
- Engelhardt, G., Lohse, U., Mägi, M. and Lippmaa, E. (1984) Solid state <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR studies of decationized and dealuminated zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **18**, 23-30.
- Engelhardt, G. and Michel, D. (1987) *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, pp 485.
- Engelhardt, I. (2004) *Experimental and Numerical Investigations with Respect to the Material Properties of Geotechnical Barriers*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Geowissenschaftliche Fakultät.
- Erd, R.C., White, D.E., Fahey, J.J. and Lee, D.E. (1964) Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water. *The American Mineralogist*, **49**, 831-850.
- Essington, M.E. (2004) *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., pp 534.
- Fahn, R. (1965) Über die Gewinnung und Aufbereitung von Bentonit. *Keramische Zeitschrift*, **17**, 596-598.
- Fahn, R. (1973) Einfluß der Struktur und der Morphologie von Bleicherden auf die Bleichwirkung bei Ölen und Fetten. *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **75**, 77-82.

- Falbe, J. und Regitz, M. (Hrsg.) (1998) *Römpf Lexikon Chemie*. Band 5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Farmer, V.C. and Russel, J.D. (1967) Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays and Clay Minerals, Proceedings of the 15<sup>th</sup> Conference*, 121-142.
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. – In: Farmer, V.C. (editor) *The Infrared Spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London, 331-363.
- Fischer, S. (1993) *Amorphe Alumosilikate als feste Säuren und Isomerisierungskatalysatoren*. Dissertation, RWTH Aachen, Mathematisch - Naturwissenschaftliche Fakultät, 145 S.
- Fitzgerald, J.J., Dec, S.F. and Hamza, A.I. (1989) Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solid-state <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy at 14 T. *American Mineralogist*, **74**, 1405-1408.
- Flentge, D.R., Lunsford, J.H., Jacobs, P.A. and Uytterhoeven, J.B. (1975) Spectroscopic evidence for the tetraamminecopper(II) complex in a Y-type zeolite, *The Journal of Physical Chemistry*, **79**, 354-360.
- Fränze, O. (Hrsg.) (1995) Handlungsanleitung für Schadstoffuntersuchungen in Böden. *UBA-Texte*, **26**, Berlin.
- Frenkel, M. (1974) Surface acidity of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **22**, 435-441.
- Friedrich, F. (2004) *Spectroscopic investigations of delaminated and intercalated phyllosilicates*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 145 S.
- Frost, R.L., Ding, Z., Klopogge, J.T. and Martens, W.N. (2002) Thermal stability of azurite and malachite in relation to the formation of mediaeval glass and glazes. *Thermochimica Acta*, **390**, 133-144.
- Furrer, G., Scheidegger, A., Plötze, M., Kahr, G., Studer, B., Lothenbach, B. and Schulin, R. (2001) Specific immobilization of heavy metals in soil using modified montmorillonite, *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, **96**, 181-182.
- Gatehouse, S., Russell, D.W. and van Moort, J.C. (1977) Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **8**, 483-494.
- Gates, W.P., Komadel, P., Madejová, J., Bujdák, J., Stucki, J.W. and Kirkpatrick, R.J. (2000) Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites. *Applied Clay Science*, **16**, 257-271.
- Gautier, M., Muller, F., Beny, J.-M., Le Forestier, L., Alberic, P. and Baillif, P. (2009) Interactions of ammonium smectite with low-molecular-weight carboxylic acids. *Clay Minerals*, **44**, 207-219.
- Gautier, M., Muller, F., Le Forestier, L., Beny, J.-M. and Guegan, R. (2010) NH<sub>4</sub>-smectite: Characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Applied Clay Science*, **49**, 247-254.
- Gehlken, P.-L. (1998) Infrarot-Spektroskopie. – In: Hiltmann, W. und Stribny, B. (Hrsg.) *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*, **Band 5**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 166-178.
- Gerth, J. (1985) *Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedener Bodenkomponenten*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Agrarwissenschaftliche Fakultät, 267 S.
- Gibson, M.J. and Farmer, J.G. (1986) Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution*, **11**, 117-135.

- Goodman, B.A. and Stucki, J.W. (1984) The use of nuclear magnetic resonance (NMR) for the determination of tetrahedral aluminium in montmorillonite. *Clay Minerals*, **19**, 663-667.
- Goodman, B.A. and Chudek, J.A. (1994) Nuclear magnetic resonance spectroscopy. – In: Wilson, M.J. (editor) *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Chapman & Hall, London, Glasgow, Weinheim, 121-172.
- Goodman, B.A. and Hall, P.L. (1994) Electron paramagnetic resonance spectroscopy. – In: Wilson, M.J. (editor) *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Chapman & Hall, London, Glasgow, Weinheim, 173-225.
- Gottwald, W. und Wachter, G. (1997) *IR-Spektroskopie für Anwender*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 294 S.
- Greene-Kelly, R. (1953) The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, **4**, 232-237.
- Greene-Kelly, R. (1957) The montmorillonite minerals (smectites). – In: Mackenzie, R.C. (editor) *The differential thermal investigation of clays*. Mineralogical Society, London, 140-164.
- Grim, R.E. (1953) *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, pp 384.
- Grim, R.E. and Güven, N. (1978) Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and Uses. *Developments in Sedimentology*, **24**, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, pp 256.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T. and Stanjek, H. (2006) Summary of recommendations of the nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, **41**, 863-877.
- Hall, P.L. (1980) The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, **15**, 321-335.
- Harsh, J.B. and Doner, H.E. (1984) Specific adsorption of copper on an hydroxy-aluminum-montmorillonite complex. *Soil Science Society of America Journal*, **84**, 1034-1039.
- Hasenpatt, R. (1988) *Bodenmechanische Veränderungen reiner Tone durch Adsorption chemischer Verbindungen (Batch- und Diffusionsversuche)*. Dissertation Nr. 8603, ETH Zürich, Institut für Grundbau und Bodenmechanik, 146 S.
- He, H.P., Guo, J.G., Xie, X.D. and Peng, J.L. (2001) Location and migration of cations in Cu<sup>2+</sup>-adsorbed montmorillonite. *Environment International*, **26**, 347-352.
- He, H.P., Guo J.G., Xie, X.D., Lin, H.F. and Li, L.Y. (2002) A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. *Clay Minerals*, **37**, 337-344.
- Heimerl, H. (1998) Physikalisch-chemische Verfahren. Kationenaustauschkapazität. – In: Hiltmann, W. und Stribny, B. (Hrsg.) *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*, **Band 5**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 199-201.
- Heller-Kallai, L. and Mosser, C. (1995) Migration of Cu ions in Cu montmorillonite heated with and without alkali halides. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 738-743.
- Hemminger, W.F. und Cammenga, H.K. (1989) *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 299 S.
- Heydemann, A. (1959) Adsorption aus sehr verdünnten Kupferlösungen an reinen Tonmineralen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 305-329.
- Higashi, S. (1982) Tobelite, a new ammonium dioctahedral clay. *Mineralogical Journal*, **11**, 138-146.

- Hirner, A.V., Rehage, H. und Sulkowski, M. (2000) *Umweltgeochemie. Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 836 S.
- Hofmann, U. und Klemen, R. (1950) Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, **262**, 95-99.
- Hohmann, H. und Plüschke, S. (1981) Inbetriebnahme des Ziegelwerkes Niedertopfstedt - Anwendung des Hydritverfahrens in der Ziegelindustrie. *Baustoffindustrie*, **24**, 47-50.
- Hohmann, H. (1991) Ziegelherstellung nach dem Hydritverfahren. *ZI Ziegelindustrie*, **44**, 176-181.
- Holleman, A.F. (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg, Begründet von Hollemann, A.F., Fortgeführt von Wiberg, E.*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 2033 S.
- Hrobáriková J., Madejová, J. and Komadel, P. (2001) Effect of heating temperature on Li-fixation, layer charge and properties of fine fractions of bentonites. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1452-1457.
- Hülsenberg, D., Heusing, S., Hohmann, H. und Rotter, F. (1998) *Entwicklung eines Verfahrens zur In-situ-Sanierung tonmineralhaltiger, kontaminierter Böden durch Ausdampfen der Schadstoffe und Verfestigung des Bodens*. Forschungs-Bericht TMWFK B 403-96062, Ilmenau, Weimar.
- Hyun, S.P., Cho, Y.H., Kim, S.J. and Hahn, P.S. (2000) Cu(II) sorption mechanism on montmorillonite: an electron paramagnetic resonance study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **222**, 254-261.
- Janek, M. and Komadel, P. (1993) Autotransformation of H-smectites in aqueous solution. The effect of octahedral iron content. *Geologica Carpathica - Series Clays*, **44**, 59-64.
- Janek, M. and Lagaly, G. (2001) Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions. *Applied Clay Science*, **19**, 121-130.
- Jankovič, L. and Komadel, P. (2000) Catalytic properties of a heated ammonium-saturated dioctahedral smectite. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **65**, 1527-1536.
- Jiménez de Haro, M.C., Poyato, J., Pérez Maqueda, L.A., Lerf, A. and Pérez-Rodríguez, J.L. (2003) Effect of the tetrahedral and octahedral charge on the thermal behaviour of  $\text{NH}_4^+$ -vermiculites. *10<sup>th</sup> Conference of the European Clay Groups Association, Euroclay 2003*, Modena, Abstracts, 141-142.
- Jozefaciuk, G. and Bowanko, G. (2002) Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 771-783.
- Kaps, Ch., Hohmann, M., Hohmann, H. und Sourell, B. (1997) *Aktivtonverfahren für Klärschlamm*. Forschungs-Bericht TMWFK B-403-96025, Weimar.
- Kaps, Ch., Hohmann, M. und Hohmann, H. (1999) Ein mineralisch gebundener Leichtbau-Werkstoff. – In: Wittmann, F.H. und Gerdes, A. (Hrsg.) *Berichtsband zum Fünften Internationalen WTA-Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen – MSR V*, Technische Akademie Esslingen, Band 2, 1593-1601.
- Kaps, Ch. und Hohmann, M. (2000) Mineralogische Polymerbinder aus hydrothermal gebranntem Ton. – In: F.A. Finger-Institut für Baustoffe, Prof. Dr. J. Stark (Hrsg.) *Tagungsbericht 14. Internationale Baustofftagung IBAUSIL*, Weimar, Band 1, 0415-0424.
- Kaps, Ch., Seiffarth, T. und Hohmann, M. (2002) Zur Reaktion von mineralischen Phasen mit heißem Wasserdampf. *GDCh-Monographie*, **24**, 45-49.
- Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E. and Celik, M.S. (2003) Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, **37**, 224-232.

- Karakassides, M.A., Madejová, J., Arvaiová, B., Bourlinos, A., Petridis, D. and Komadel, P. (1999) Location of Li(I), Cu(II) and Cd(II) in heated montmorillonite: Evidence from specular reflectance infra-red and electron spin resonance spectroscopies. *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 1553-1558.
- Karmous, M.S., Ben Rhaiem, H., Naamen, S., Oueslati, W. and Ben Haj Amara, A. (2006) The interlayer structure and thermal behavior of Cu and Ni montmorillonites. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, **23**, 431-436.
- Kaufhold, S. (2001) *Untersuchungen zur Eignung von natürlich alterierten sowie mit Oxalsäure aktivierten Bentoniten als Bleicherde für Pflanzenöle*. Dissertation, RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, 195 S.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Decher, A. und Meyer, F.M. (2002) Ein neuer Aspekt bei der sauren Aktivierung von Bentonit? *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.*, **9**, 85-86.
- Kaufhold, S. and Decher, A. (2003) Natural acidic bentonites from the island of milos, Greece. *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **49**, 7-12.
- Kawano, M. and Tomita, K. (1990) Mineralogical properties of interstratified ammonium-bearing mica/smectites from Aira, Kagoshima prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*, **15**, 19-31.
- Kelm, U., Sanhueza, V., Madejová, J., Sucha, V. and Elsass, F. (2001) Evaluation of identification methods for chrysocolla - a Cu-smectite-like hydrous silicate: implications for heap-leaching extraction of copper. *Geologica Carpathica*, **52**, 111-121.
- Kersten, M. and Förstner, U. (1995) Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. – In: Ure, A.M. and Davidson, C.M. (editors) *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic & Professional, London, 243-275.
- Kinsey R.A. (1985) High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals. *American Mineralogist*, **70**, 537-548.
- Kirmse, R. und Stach, J. (1985) *ESR-Spektroskopie. Anwendungen in der Chemie*. Akademie-Verlag, Berlin, 188 S.
- Kivelson, D. and Neimann, R. (1961) ESR studies on the bonding in copper complexes. *Journal of Chemical Physics*, **35**, 149-155.
- Köster, H.M. (1977) Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilicaten. *Clay Minerals*, **12**, 45-54.
- Köster, H.M. und Schwertmann, U. (1993) Beschreibung einzelner Tonminerale. – In: Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 33-88.
- Komadel, P., Bujdák, J., Madejová, J., Šucha, V. and Elsass, F. (1996a) Effect of non-swelling layers on the dissolution of reduced-charge montmorillonites in hydrochloric acid. *Clay Minerals*, **31**, 333-345.
- Komadel, P., Madejová, J., Janek, M., Gates, W.P., Kirkpatrick, R.J., and Stucki, J.W. (1996b) Dissolution of hectorite in inorganic acids. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 228-236.
- Komadel, P., Janek, M., Madejová, J., Weekes, A. and Breen, Ch. (1997) Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **93**, 4207-4210.
- Komadel, P. (2003) Chemically modified smectites. *Clay Minerals*, **38**, 127-138.
- Komadel, P., Madejová, J. and Bujdák, J. (2005) Preparation and properties of reduced-charge smectites - A review. *Clays and Clay Minerals*, **53**, 313-334.

- Koppen, L. (2005) pers. Mitt., 06.07.2005, VOMM Impianti e Processi S.p.A., Mailand, Italien.
- Kretzschmar, R. (2010) Chemische Eigenschaften und Prozesse. – In: *Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 121-170.
- Krümpelbeck, I. (2000) *Untersuchungen zum langfristigen Verhalten von Siedlungsabfalldeponien*. Dissertation, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, Fachbereich Bauingenieurwesen, 206 S.
- Kruse, K. (1993) *Die Adsorption von Schwermetallionen an verschiedenen Tonen*. Dissertation Nr. 9737, ETH Zürich, 102 S.
- Kühl, G.H. (1999) Modification of Zeolites. – In: Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.) *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 81-197.
- LAGA (Hrsg.) (2003) Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen. Technische Regeln. *Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall*, **20**, Mainz.
- Lagaly, G. (1993a) Reaktionen der Tonminerale. – In: Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 89-167.
- Lagaly, G. (1993b) Praktische Verwendung und Einsatzmöglichkeiten von Tonen. – In: Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 358-427.
- Lagaly, G. und Köster, H.M. (1993) Tone und Tonminerale. – In: Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1-32.
- Lindgreen, H. (1994) Ammonium fixation during illite-smectite diagenesis in upper Jurassic shale, North Sea. *Clay Minerals*, **29**, 527-537.
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical Equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, pp 449.
- Lippmaa, E., Mägi, M., Samoson, A., Engelhardt, G. and Grimmer, A.-R. (1980) Structural studies of silicates by solid-state high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR. *Journal of the American Chemical Society*, **102**, 4889-4893.
- Lorenz, J. (1997) *Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewässersedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasserphase*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät Chemie, 183 S.
- Luca, V., Cardile, C.M. and Meinhold, R.H. (1989) High-resolution multinuclear NMR study of cation migration in montmorillonite. *Clay Minerals*, **24**, 115-119.
- Mabbs, F.E. and Collison, D. (1992) Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds. *Studies in Inorganic Chemistry*, **16**, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, pp 1326.
- MacEwan, D.M.C. and Wilson, M.J. (1984) Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. – In: Brindley, G.W. and Brown, G. (editors) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 197-248.
- MacKenzie, K.J.D. and Smith, M.E. (2002) Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. *Pergamon Materials Series*, **6**, Pergamon, Amsterdam, London, New York, Tokyo, pp 727.
- Mackenzie, R.C. (1951) A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay. *Journal of Colloid Science*, **6**, 219-222.
- Mackenzie, R.C. and Bishui, B.M. (1958) The montmorillonite differential thermal curve. II. Effect of exchangeable cations on the dehydroxylation of normal montmorillonite. *Clay Minerals Bulletin*, **20**, 276-286.

- Madejová, J., Bujdák, J. Janek, M. and Komadel, P. (1998) Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta Part A*, **54**, 1397-1406.
- Madejová, J., Arvaiová, B. and Komadel, P. (1999) FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Li<sup>+</sup> montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A*, **55**, 2467-2476.
- Madejová, J., Pálková, H. and Komadel, P. (2006) Behaviour of Li<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> in heated montmorillonite: Evidence from far-, mid-, and near-IR regions. *Vibrational Spectroscopy*, **40**, 80-88.
- Margane, J. (1992) *Änderung der Schwermetall-Bindungsformen in thermisch behandeltem Bodenmaterial*. Dissertation, Universität zu Köln, Geologisches Institut, 192 S.
- McBride, M.B. and Mortland M.M. (1974) Copper (II) interactions with montmorillonite: evidence from physical methods. *Soil Science Society of America Proceedings*, **38**, 408-415.
- McBride, M.B., Pinnavaia, T.J. and Mortland, M.M. (1975) Perturbation of structural Fe<sup>3+</sup> in smectites by exchange ions. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 103-107.
- McBride, M.B. (1976) Hydration structure of exchangeable Cu<sup>2+</sup> in vermiculite and smectite. *Clays and Clay Minerals*, **24**, 211-212.
- McBride, M.B. (1982) Hydrolysis and dehydration reactions of exchangeable Cu<sup>2+</sup> on hectorite. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 200-206.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate-system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings of the 7th National Conference on Clays and Clay Minerals*, Washington, D.C., 317-327.
- Meier, L.P. and Kahr, G. (1999) Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 386-388.
- Moenke, H.H.W. (1974) Vibrational spectra and crystal-chemical classification of minerals. – In: Farmer, V.C. (editor) *The Infrared Spectra of Minerals*. Monograph **4**, Mineralogical Society, London, 111-118.
- Moore, D.M. and Reynolds, C.R. (1997) *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, Inc. Oxford, New York, pp 378.
- Mortland, M.M., Fripiat, J.J., Chaussidon, J. and Uytterhoeven; J. (1963) Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *Journal of Physical Chemistry*, **67**, 248-258.
- Mortland, M.M. and Raman, K.V. (1968) Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. *Clays and Clay Minerals*, **16**, 393-398.
- Mosser, C., Mestdagh, M., Décarreau, A. and Herbillon, A.J. (1990) Spectroscopic (ESR, EXAFS) evidence of Cu for (Al-Mg) substitution in octahedral sheets of smectites. *Clay Minerals*, **25**, 271-282.
- Mosser, C., Michot, L.J., Villieras, F. and Romeo, M. (1997) Migration of cations in copper(II)-exchanged montmorillonite and laponite upon heating. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 789-802.
- Müller-Vonmoos, M. und Kahr, G. (1983) Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel. *NAGRA Technischer Bericht*, **83-12**, Institut für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich, 15 S.



- Müller, G. und Sternitzke M. (1991) Keatit-artige Aluminosilicate in Glaskeramiken: Strukturen, substitutionelle und thermische Ausdehnung. – In: *Sitzung des Fachausschusses I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft "Physik und Chemie des Glases"* am 07.03.1991 in Berlin.
- Murawski, H. und Meyer, W. (2004) *Geologisches Wörterbuch*. Spektrum Akademischer Verlag, München, 262 S.
- Nechoroschew, A.W. (1964) Das Baumaterial "Glian" (russisch). *steklo i keramika*, **21**, 30-35.
- Nightingale, E.R. (1959) Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, **63**, 1381-1387.
- Nölte, J. (2002) *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker. Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 271 S.
- Pálková, H., Madejová, J. and Righi, D. (2003) Acid dissolution of reduced-charge Li- and Ni-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 133-142.
- Paver, H. and Marshall, C.E. (1934) The role of aluminium in the reactions of clays. *Chemistry & Industry*, **12**, 750-760.
- Pérez-Maqueda, L.A., Jiménez de Haro, M.C., Poyato, J. and Pérez-Rodríguez, J.L. (2003) Ammonia release on heating of mechanically treated vermiculite saturated subsequently with ammonium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 809-820.
- Pérez-Rodríguez, J.L., Poyato, J., Jiménez de Haro, M.C., Pérez-Maqueda, L.A. and Lerf, A. (2004) Thermal decomposition of  $\text{NH}_4^+$ -vermiculite from Santa Olalla (Huelva, Spain) and its relation to the metal ion distribution in the octahedral sheet. *Physics and Chemistry of Minerals*, **31**, 415-420.
- Petit, S., Righi, D., Madejová, J. and Decarreau, A. (1999) Interpretation of the infrared  $\text{NH}_4^+$  spectrum of the  $\text{NH}_4^+$ -clays: application to the evaluation of the layer charge. *Clay Minerals*, **34**, 543-549.
- Petzold, A. (1991) *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 212 S.
- Petzoldt, O. und Becker, St. (1994) Behandlung kontaminierter Böden mit Heißdampf - die Verfahren SOILEX und TERRASTEAM, *Chemie Ingenieur Technik*, **66**, 1245-1245.
- Pinnavaia, T.J. (1980) Applications of ESR spectroscopy to inorganic-clay systems. – In: Stucki, J.W. and Banwart, W.L. (editors) *Advanced chemical methods for soil and clay minerals research*. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, 391-421.
- Plötze, M. and Emmerich, K. (2004) EPR studies of copper exchanged smectite and the behaviour upon heating. *Proceedings of the 41st Meeting of the Clay Minerals Society*, June 19-24, 2004, Richland, Washington, 113-113.
- Poyato, J., Pérez-Maqueda, L.A., Jiménez de Haro, M.C., Pérez-Rodríguez, J.L., Šubrt, J. and Balek, V. (2002) Effect of  $\text{Na}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  cations on microstructure changes of natural vermiculite during heat treatment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **67**, 73-82.
- Pradas, E.G., Sanchez, M.V., Cruz, F.C., Viciano, M.S. and Perez, M.F. (1994) Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **59**, 289-295.
- Rhodes, C.N. and Brown, D.R. (1992) Structural characterisation and optimisation of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica supports for  $\text{ZnCl}_2$  alkylation catalysts. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **88**, 2269-2274.

- Roobottom, H.K., Jenkins, H.D.B., Passmore, J. and Glasser, L. (1999) Thermochemical radii of complex ions. *Journal of Chemical Education*, **76**, 1570-1573.
- Rösch, H. (1998) Röntgendiffraktometrie. – In: Hiltmann, W. und Stribny, B. (Hrsg.) *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*, **Band 5**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 149-166.
- Rösler, H.J. (1984) *Lehrbuch der Mineralogie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 833 S.
- Rotter, F. und Hohmann, M. (2001) Kohlenstoffausbrand aus Ziegelmassen bei wechselnden Brennatosphären. *Ziegelindustrie ZI International*, **54**, 54-61.
- Rowell, D.L. (Übersetzung von Börsch-Supan, M.) (1997) *Bodenkunde. Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 614 S.
- Russel, J.D. and Farmer, V.C. (1964) Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay Minerals Bulletin*, **5**, 443-464.
- Russel, J.D. and White, J.L. (1966) Infrared study of the thermal decomposition of ammonium rectorite. *Clays and Clay Minerals*, **26**, *Proceedings of the 14<sup>th</sup> National Conference*, Berkeley, Californian, 181-191.
- Schollenberger, C.J. and Dreibelbis, F.R. (1930) Analytical methods in base exchange investigations on soils. *Soil Science*, **30**, 161-173.
- Scholze, H. (1988) *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 407 S.
- Schwertmann, U. (1969) Aggregation of aged hydrogen clays. *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo*, 683-690.
- Schwertmann, U. und Niederbudde, E.-A. (1993) Tonminerale in Böden. – In: Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 212-265.
- Schwiete, H.E., Gauglitz, R. und Ackermann, Ch. (1962) Der Einfluss der Art, der Korngröße und der Kationenbelegung von Montmorillonit auf sein thermochemisches Verhalten. *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, **Nr. 1076**, Westdeutscher Verlag, Köln, Opladen, 49 S.
- Seiffarth, T. and Kaps, Ch. (2009) Structural characterization of (Cu<sup>2+</sup>,Na<sup>+</sup>)- and (Cu<sup>2+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-exchanged bentonites upon thermal treatment. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 40-45.
- Shaiek, M., Karmous, M.S., Naamen, S., Ben Rhaiem, H., Ben Haj Amara, A. and Plançon, A. (2003) Structural evolution of the heated dioctahedral montmorillonite saturated by Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup>. *Abstracts of the 10th Conference of the European Clay Groups Association, Euroclay 2003*, Modena, p. 258.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767.
- Skoog, D.A. und Leary, J.J. (Übersetzung von Brendel, D. und Hoffstetter-Kuhn, S.) (1996) *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 898 S.
- Smith, K.A., Kirkpatrick, R.J., Oldfield, E. and Henderson, D.M. (1983) High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates. *American Mineralogist*, **68**, 1206-1215.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc., Oxford, New York, pp 329.

- Srasra, E., Bergaya, F., van Damme, H. and Ariguib, N.K. (1989) Surface properties of an activated bentonite - decolorization of rape-seed oils. *Applied Clay Science*, **4**, 411-421.
- Stadler, M. and Schindler, P.W. (1993) Modeling of H<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 288-296.
- Sterne, E.J., Reynolds, R.C., Jr. and Zantop, H. (1982) Natural ammonium illites from black shales hosting a stratiform base metal deposit, Delong Mountains, Northern Alaska. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 161-166.
- Steudel, A. (2008) *Selection strategy and modification of layer silicates for technical applications*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 258 S.
- Störr, M. (1993) Lagerstätten von Tonrohstoffen. – In: Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 193-211.
- Strawn, D.G., Palmer, N.E., Furnare, L.J., Goodell, C., Amonette, J.E. and Kukkadapu, R.K. (2004) Copper sorption mechanism on smectites. *Clays and Clay Minerals*, **52**, 321-333.
- SÜD-CHEMIE (ohne Jahresangabe) *Was ist Bentonit? Wissenswertes über einen wertvollen und vielseitigen Rohstoff*. Produktinformation, SÜD-CHEMIE AG, München.
- Sun, M.S. (1963) The nature of chrysocolla from inspiration mine, Arizona. *The American Mineralogist*, **48**, 649-658.
- Tadjerpisheh, N. und Kohler, E.E. (1998) Einfluß von Deponie-Inhaltsstoffen auf die Barriereigenschaften von Tonen. – In: Hiltmann, W. und Stribny, B. (Hrsg.) *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*, **Band 5**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 5-10.
- Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K.J.D. and Jadambaa, Ts. (1998) The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR. *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 105-112.
- Temuujin, J., Jadambaa, Ts. and MacKenzie, K.J.D. (2000) Effect of water vapour atmospheres on thermal transformations and mechanical strength of montmorillonite clay compacts. *British Ceramic Transactions*, **99**, 63-66.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- Tettenhorst, R. (1962) Cation migration in montmorillonites. *The American Mineralogist*, **47**, 769-773.
- Thompson, J.G. (1984) <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals. *Clay Minerals*, **19**, 229-236.
- Trabelsi, I., Horibe, H., Tanaka, N. and Matsuto, T. (2000) Origin of low carbon/nitrogen ratios in leachate from old municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research*, **18**, 224-234.
- Tributh, H. and Lagaly, G. (1986) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen Teil I – Aufbereitung der Proben im Labor. *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium*, **30**, 524-529.
- Tkáč, I., Komadel, P. and Müller, D. (1994) Acid-treated montmorillonites – A study by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR. *Clay Minerals*, **29**, 11-19.
- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R. and Kaufhold, S. (2008) Quantitative phase analysis of bentonites by rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, **56**, 272-282.
- Uytterhoeven, J.B., Christner, L.G. and Hall, W.K. (1965): Studies of the hydrogen held by solids. VIII. The decationated zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 2117-2126.

- Uytterhoeven, J.B. (1978) Zeolites and their role in sorption and catalysis. *Progress in Colloid & Polymer Science*, **65**, 233-244.
- Vedder, W. (1965) Ammonium in muscovite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **29**, 221-228.
- Vega, A.J. and Luz, Z. (1987) Characterization of NH<sub>4</sub>-rho and vacuum-calcined H-rho zeolites by multinuclear NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, **91**, 365-373.
- Veith, J. (1969) *Reaktionen von Ca-Montmorillonit und Ca-Vermiculit mit Kohlensäure und organischen Säuren*. Dissertation D83, TU Berlin, Fakultät für Landbau, 99 S.
- Vogt, K. (1975) *Mineralogische und chemische Untersuchungen an niederbayrischen, amerikanischen und japanischen Bentoniten*. Dissertation, TU München, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, 101 S.
- Vogt K. und Köster, H.M. (1978) Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten. *Clay Minerals*, **13**, 25-43.
- Wagner, J.-F. (1992) Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien. *Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe*, **22**, 246 S.
- Watanabe, T., Shimizu, H., Masuda, A. and Saito, H. (1983) Studies of <sup>29</sup>Si spin-lattice relaxation times and paramagnetic impurities in clay minerals by magic-angle spinning <sup>29</sup>Si-NMR and EPR, *Chemistry Letters*, 1293-1296.
- Webb, T.L. and Heystek, H. (1957) The carbonate minerals. – In: Mackenzie, R.C. (editor) *The differential thermal investigation of clays*, Mineralogical Society, London, 329-363.
- Weber, L., Zsak, G., Reichl, C. and Schatz, M. (2011) *World-Mining-Data / Minerals Production, Volume 26*, Federal Ministry of Economy, Family and Youth of the Republic of Austria (editor), Vienna.
- Weiss, A. (1958a) Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. I. Vergleich der Untersuchungsmethoden. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **297**, 232-256.
- Weiss, A. (1958b) Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. II Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermiculit- und Montmorillonitgruppe. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **297**, 257-286.
- Weiss, Ch.A., Altaner, S.P. and Kirkpatrick, R.J. (1987) High-resolution <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates: Correlations among chemical shifts, structural distortions, and chemical variations. *American Mineralogist*, **72**, 935-942.
- White, J.L. and Burns, A.F. (1963) Infrared spectra of hydronium ion in micaceous minerals. *Science*, **141**, 800-801.
- Wiebe, A. (1997) *Schwermetallfixierung in thermisch behandelten Bodenmaterialien. Auswirkungen unterschiedlich hoher Kontaminationen und Optimierung durch Zuschläge*. Dissertation, Universität Köln, Mathematisch - Naturwissenschaftliche Fakultät, 184 S.
- Wild, A. (Übersetzung von Pause, A.) (1995) *Umweltorientierte Bodenkunde. Eine Einführung*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, Oxford, 328 S.
- Wolters, F. (2005) *Classification of montmorillonites*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umeltwissenschaften, 155 S.
- Wolters, F. and Emmerich, K. (2007) Thermal reactions of smectites – Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta*, **462**, 80-88.
- Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G., Nüesch, R. (†) and Emmerich, K. (2009) A comprehensive characterisation of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 104-114.

- Wright, A.C., Granquist, W.T. and Kennedy, J.V. (1972) Catalysis by layer lattice silicates. I. The structure and thermal modification of a synthetic ammonium dioctahedral clay. *Journal of Catalysis*, **25**, 65-80.
- Yariv, S. (1985) Study of the adsorption of organic molecules on clay minerals by differential thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **88**, 49-68.
- Yong, R.N. (2001) *Geoenvironmental Engineering. Contaminated soils, pollutant fate, and mitigation*. CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., pp 307.
- Zeien, H. und Brümmer, G.W. (1989) Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, **59**, 505-510.