

OBERFLÄCHENPOTENTIAL VON STRASSENBAUGESTEINEN

Meissner M.¹, Schwaighofer B.¹, Kugler H.¹, Ottner F.¹, Dultz S.²

¹ Institut für Angewandte Geologie, Universität für Bodenkultur Wien, Peter-Jordan-Str. 70, A-1190 Wien

² Institut für Bodenkunde, Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

Kurzfassung

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist, den möglichen Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung und dem Wasseraufnahmevermögen der Tonfraktion von Bruchgesteinen, die im Straßenbau Verwendung finden, zu untersuchen.

Zunächst werden die Mechanismen beschrieben, welche bei der Dispersion von Feststoffen in Wasser eine Rolle spielen. Warum entstehen Wasserfilme und wie sind sie gebunden?

Als Versuchsmaterialien lagen die durch Sedimentation abgetrennten Tonfraktionen von 15 Bruchgesteinen aus Österreich vor. Die röntgenographische Bestimmung der Mineralogie bildete die Ausgangsbasis der weiteren Untersuchungen.

Das Oberflächenpotential wurde mittels eines Partikelladungsdetektors ermittelt. Die Beziehung Wasser – Teilchen konnte an Hand verschiedener, in der Praxis bewährter, Methoden beschrieben werden: Wasseraufnahme nach Enslin/Neff, Kationenaustauschkapazität und hygroskopische Sorption.

Es konnte keine direkte Beziehung zwischen der Oberflächenladung und der mineralogischen Zusammensetzung festgestellt werden. Ebenfalls war es nicht möglich, statistische Verbindungen zwischen den Versuchen zur Wasseraufnahme zu finden. Es muss jedoch erwähnt werden, dass durch die weite petrographische Streuung der vorhandenen Proben (von eiszeitlichen Schottern bis zu Gesteinen der Böhmisches Masse) eine gesicherte statistische Aussage nicht zu treffen war.

1 Einleitung und Problemstellung

Im Zuge eines Forschungsauftrages des Wirtschaftsministeriums mit dem Thema: „Frotsicherheit im Straßenbau - auf der Suche nach einem verbesserten Mineralkriterium“ wurde die Einsatzmöglichkeit der Oberflächenladung zur Problematik der Wasserbindung in natürlichen Korngemischen untersucht. Eventuelle Zusammenhänge zwischen dem Oberflächenpotential und ausgewählten Schnellversuchen sollten untersucht werden.

Oberflächenladung

Tonminerale erhalten ihre Ladung durch isomorphe Substitution und Fehlstellen in den Schichten: Die Oktaederzentren können anstelle von z. B. Al^{3+} durch niederwertigere Metallionen besetzt werden; ebenso können auch durch Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederzentren Ladungen entstehen. Diese Ladungen sind fix, also nicht von der Umgebung beeinflusst. An den Rändern der Schichtpakete sitzen zusätzlich variable Ladungen, die abhängig vom jeweiligen pH-Wert sind.

In wässrigen Lösungen bilden oberflächengeladene Partikel einen Wasserfilm aus. Innerhalb dieser Schicht wird durch unterschiedliche Ionenkonzentrationen die Oberflächenladung neutralisiert. Während die Sternschicht (Abbildung 1) fix gebunden ist, sind die Ionen der diffusen Schicht beweglich und unterliegen Einflüssen der van-der-Waals-Kräfte und elektrostatischen Wechselwirkungen.

Da die Sternschicht sehr stark mit dem Teilchen verbunden ist und so einen Teil der stöchiometrischen Ladung neutralisiert, ist die nach außen wirksame Ladung mit dem Stern-Potential gleichzusetzen. Für die verwendete Detektionsmethode kann als weitere Näherung gelten: Stern-Potential = Oberflächenpotential.

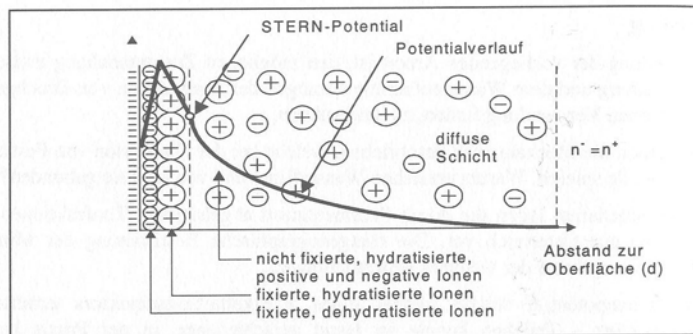


Abbildung 1: Schichtenaufbau und Potentialverlauf um ein Partikel in elektrolythaltigem Lösungsmittel: Durch die hohe Affinität kommt als innerster Belag eine Schicht dehydratisierter Anionen zu liegen. Daran schließt eine Lage hydratisierter Kationen an. Das Potential an diesem Punkt wird *Stern-Potential* genannt, der Ionenbelag *Stern-Schicht*. Der endgültige Ladungsausgleich erfolgt in der diffusen Schicht durch frei bewegliche, gelöste Ionen. Außerhalb der diffusen Schicht ist die Lösung ungestört, die Konzentration an Kationen n^+ ist gleich jener der Anionen n^- (MÜLLER, 1995).

2 Material und Methoden

Zur Verfügung standen fünfzehn, im Straßenbau verwendete Steinbruchmaterialien verschiedener geologischer Einheiten Österreichs:

Magmatite: Granit, Kersantit, Diabas 1 und 2, Basalt 1 bis 3

Metamorphite: Amphibolit, Grünschiefer und Serpentin 1 bis 3

Sedimente: Schotter 1 und 2, Kalk

Der Fragestellung entsprechend (Verhalten von Gesteinen unter Wassereinfluss) wurden die Massenanteile der einzelnen Minerale zu Gruppen zusammengefasst: **Tonminerale** (Kaolinit-, Serpentin-, Illit-, Vermikulit-, Smektit- und Chloritgruppe) und **Nicht-Tonminerale** (Quarz, Feldspäte, Pyroxene, Amphibole, Talk, Feldspatvertreter (Analcim), Kalzit, Dolomit, Magnesit, Pyrit und Eisenoxide). Für die Beurteilung des Verhältnisses zwischen Wasser und den Gesteinsproben wurde aus den oben genannten Mineralen eine weitere Gruppe geformt, die **Aktiven Phasen**. In ihr werden jene Minerale zusammengefasst, welche die Beziehung des Bruchgesteins zu Wasser maßgeblich beeinflussen: Quellbare und/oder oberflächenaktive Phasen wie Smektite, Vermikulite und Eisenoxide/-hydroxide.

Ausgangspunkt war die Bestimmung des Gesamtmineralbestandes (nach SCHULTZ, 1964) und eine semiquantitative Tonmineralanalyse (MOORE & REYNOLDS, 1997). Aus der

durch Nasssiebung gewonnenen Fraktion $<20 \mu\text{m}$ wurde die Tonfraktion durch Sedimentation nach dem Stoke'schen Gesetz gewonnen.

Die gewählte Untersuchungsmethode für die Oberflächenladung war die Strömungspotentialmessung mittels Partikelladungsdetektors (MÜLLER, 1995), eine relativ rasche und kostengünstige Methode, welche ohne speziellen Präparationsaufwand durchzuführen ist.

Um das Oberflächenpotential zu ermitteln, muss die diffuse Schicht abgetrennt werden. Im *Partikelladungsdetektor (PCD)* geschieht dies mit Hilfe einer Flüssigkeitsströmung: Aufgebaut wird der PCD aus einer Messzelle aus Polytetrafluorethylen (PTFE). In einer einseitig geschlossenen Bohrung wird ein Kolben (ebenfalls PTFE) mit 4 Hz periodisch auf und ab bewegt (Abbildung 2). Der Kolbenhub beträgt ca. 5 mm.

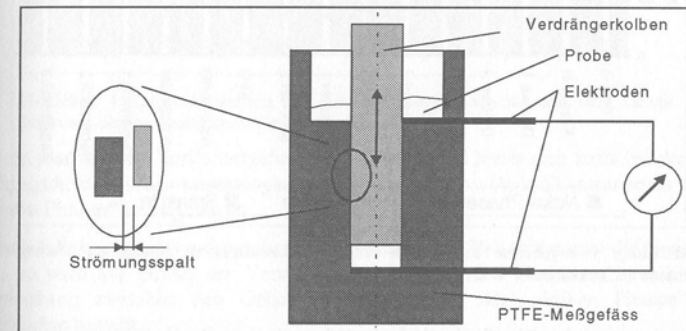


Abbildung 2: Prinzipskizze des Partikelladungsdetektors (MÜLLER, 1995).

Zwischen Kolben und Zelle entsteht auf diese Weise eine oszillierende Flüssigkeitsströmung. Im schmalen Spalt ist die Flüssigkeitsströmung so stark, dass auf Grund unterschiedlicher Massenträgheit die diffuse Schicht vom Partikel abgetrennt wird. Es kommt zur räumlichen Trennung von Ladungen und zum Fließen eines Stromes. Mittels Goldelektroden wird dieses Signal aufgenommen und elektronisch verarbeitet. Wesentliche Versuchsparameter sind der pH-Wert und die Leitfähigkeit als Maße für die Ionenkonzentration.

Bei der Ermittlung der *Hygroskopischen Sorption* besteht das Prinzip darin, die Probe gezielt einer oder mehreren Stufen definierter Luftfeuchte auszusetzen, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Überprüft wird dieses Gleichgewicht durch Abwägen (DIN EN ISO 12 571). Gewählt wurden fünf Feuchtigkeitsstufen: Trocknung bei 60°C (als Bezugspunkt), 23 %, 54 %, 75 % und 97 %. Die unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitsstufen wurden über ausgewählten, gesättigten Salzlösungen in Exsikkatoren eingestellt.

Der mit Hilfe des Versuches nach Enslin/Neff (DIN 18 132) ermittelte *Indexwert zur Wasseraufnahme* von bindigen Böden korreliert mit verschiedenen Kennwerten des Erd-/Grundbaues, wie z.B. Fließ-/Ausrollgrenze oder Schrumpfmaß. Zur Erfassung der *Kationenaustauschkapazität (KAK)* wird eine photometrische Methode nach MEIER & KAHR (1999) angewandt.

3 Ergebnisse und Interpretation

Tonminerale stellen den Hauptbestandteil der Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ dar (Abbildung 3), Smektitische Phasen finden sich in den meisten Materialien. Die Anteile an „Aktiven Phasen“ schwanken stark zwischen wenigen Prozenten (z.B. Serpentinite) und um 50 % (z.B. Grünschiefer).

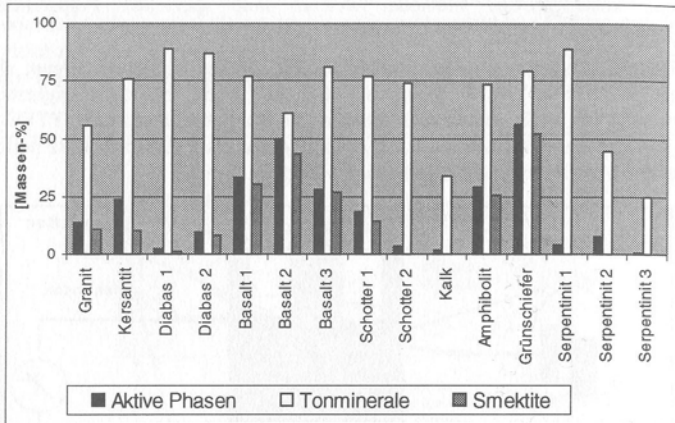


Abbildung 3: Ergebnisse der Gesamt- und Tonmineralanalyse: Anteile an „Aktiven Phasen“, „Tonminerale“ und „Smektit“.

Bei der Bestimmung der *Oberflächenladungsdichte* mit dem Partikelladungsdetektor wurden zwei Messreihen durchgeführt (dest. Wasser und $5\text{mmol CaCl}_2/\text{l}$). Dem Vorteil stabilerer Messbedingungen in einer verdünnten Salzlösung steht ein stärkeres Abweichen von der Näherung Sternpotential = Oberflächenpotential entgegen. Die Auswertung zeigte allerdings, dass nur unwesentlich geringere Ladungsdichten gemessen wurden.

Für die *Hygroskopische Sorption* wurde sowohl der Adsorptions- als auch der Desorptionsast einmal durchlaufen. Eine statistische Analyse zeigte, dass ein Messpunkt bei 75 % relativer Luftfeuchte repräsentativ für die Ergebnisse des gesamten Versuches ist.

Die Bestimmung des *Kationenaustauschvermögens mit Kupfer(II)-Triethyl-tetramin-Komplex* hat sich auch bei natürlichen Mineralgemischen als durchführbar erwiesen. Eine Gegenüberstellung zu den ermittelten Smektitgehalten zeigt Abbildung 4. Auffallend sind die drei Datenpunkte am unteren Rand der Abbildung 4, für welche trotz geringen Smektitgehaltes hohe KAK-Werte berechnet wurden. Es stellte sich heraus, dass es sich dabei um die Serpentin-Proben handelte. Der Versuch basiert auf der Entfärbung eines blauen Komplexes durch Einbau in die Zwischenschichten quellbarer Schichtsilikate. Wegen der Abwesenheit solcher Minerale muss bei den Serpentiniten ein anderer Grund für die Entfärbung der Lösung vorliegen.

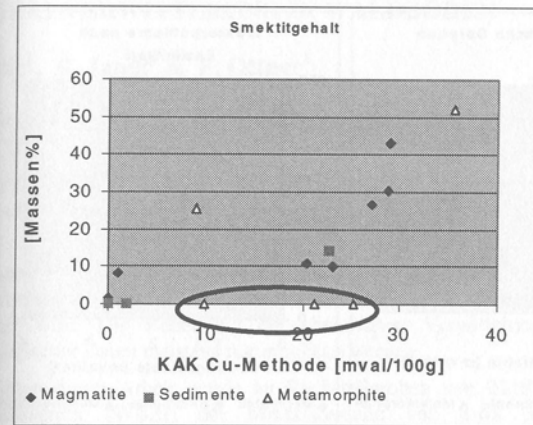


Abbildung 4: Gegenüberstellung der Kationenaustauschkapazität und dem Gehalt an Smektiten. Schwarz eingekreist die drei Serpentin-Proben.

Vergleicht man nun die Versuchsergebnisse miteinander, so bietet sich zunächst der Vergleich der Ladungsdichte mit den mineralogischen Ergebnissen an: Als Indikator werden die Gehalte an „aktiven Phasen“ herangezogen.

Abbildung 5 links zeigt das entsprechende Streudiagramm. Betrachtet man die Gesamtheit der Proben, so wird auf Grund der Verteilung der Datenpunkte klar, dass kein funktioneller Zusammenhang zwischen den Gehalten an Mineralen der „aktiven Phasen“ und der Ladungsdichte besteht.

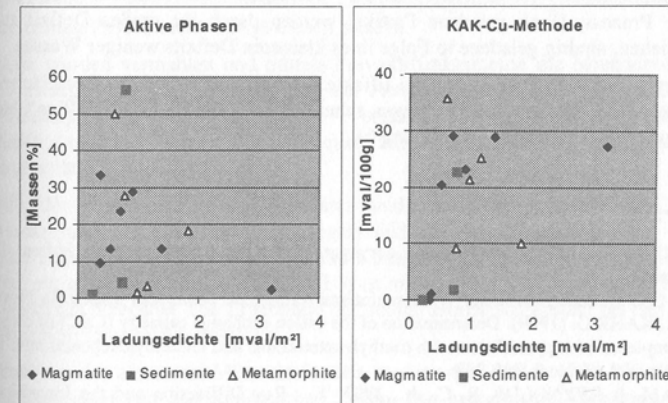


Abbildung 5: Links: Streudiagramm der Oberflächenladungsdichte versus den Gehalt an „aktiven Phasen“. Rechts: Streudiagramm der Oberflächenladungsdichte versus Kationenaustauschkapazität“.

Abbildung 5 rechts stellt den Vergleich der Oberflächenladung mit dem Kationenaustauschvermögen dar. Auch hier bestätigt sich das Bild, wonach kein Zusammenhang gefunden werden kann. Die Datenpunkte verteilen sich scheinbar willkürlich im Diagramm.

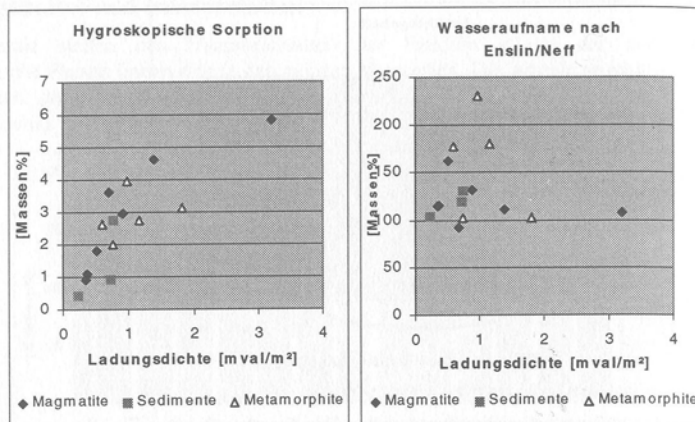


Abbildung 6: Links: Streudiagramm der Oberflächenladungsdichte versus der Hygroskopische Sorption. Rechts: Streudiagramm der Oberflächenladungsdichte versus Wasseraufnahme nach Enslin/Neff.

Vergleicht man die Ladungsdichte mit den Versuchen zur Wasseraufnahme (Abbildung 6) so fällt die unterschiedliche Anordnung der Datensätze auf. Bei der hygroskopischen Sorption (Links) ist ein Zusammenhang erkennbar: Mit steigender Ladungsdichte nimmt die hygroskopische Sorption zu. Eine hohe Ladungsdichte hat bei Dispergierung des Teilchens in Wasser eine dicke Wasserhülle zur Folge. Bei Trocknung des Partikels wird die Energie dazu verwendet, die Wassermoleküle aus der Hülle zu entfernen. Bei einer dicken Wasserhülle wird mehr Energie notwendig sein als bei einer schmalen. Stellt nun die Umgebungsluft Wassermoleküle zur Verfügung, so vollzieht sich genau der umgekehrte Prozess: Hoch geladene Partikel werden durch ihr großes Defizit rasch viel Wasser anziehen, niedrig geladene in Folge ihres kleineren Defizits weniger Wasser.

Beim Enslin-Versuch überlagern sich die Effekte der Kapillarität und der Oberflächenladung, wobei der kapillare Einfluss zu überwiegen scheint. Die Folge ist die „zufällige“ Verteilung der Datenpunkte im Diagramm (Abbildung 6).

Literatur:

- DIN EN ISO 12 571 (2000): Bestimmung der hygroskopischen Sorptionseigenschaften. Deutsches Inst. f. Normung.
- DIN 18 132 (1995): Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens. Deutsches Institut für Normung.
- MEIER L.P., 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*, Vol.47, No.3, 386-388.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R. C., Jr., 1997: X - Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. - Oxford Univ. Press, New York.
- MÜLLER R.H., 1995: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- SCHULTZ, L. G., 1964: Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-Ray and Chemical Data of the Pierre Shales. - *Geol. Surv. Prof. Paper*, 391C, 1-31, 10 Abb., 8 Tab., Washington.

MINERALVERWITTERUNG IN WALDBÖDEN

T. Mistic¹, R. Jandl² & F. Ottner¹

¹ Institut für Angewandte Geologie, Universität für Bodenkultur Wien, Peter Jordan-Straße 70, A-1190 Wien

² Institut für Forstökologie, Bundesamt und Forschungszentrum für Wald, Seckendorff Gudent Weg 8, A-1131 Wien

Die chemische Gesteinsverwitterung ist ein essentieller Teil von Stoffflüssen durch Waldökosysteme und der einzige Prozess, mit dem Waldböden kontinuierlich Alkalinität zugeführt wird. Die Bedeutung der chemischen Verwitterung kann mangels genauer mineralogischer Daten meistens nur geschätzt werden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an Rückstellproben von 91 Standorten der Waldboden-zustandsinventur (WBZI) der Mineralbestand von etwa 380 Einzelproben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) an ausgewählten österreichischen Waldböden bestimmt. Die Daten wurden mit dem geochemischen Simulationsprogramm PROFILE bearbeitet, grafisch dargestellt und interpretiert. Daraus wurde die Nährstoffnachlieferung, die sich aus der chemischen Gesteinsverwitterung auf Grund der mineralogischen Zusammensetzung ergibt, quantifiziert und bewertet.

Folgende Regionen mit silikatischem Ausgangsmaterial wurden ausgewählt: Wuchsräum Mühl- und Waldviertel, Bucklige Welt, Mittelburgenländisches Hügelland, Südöstliches Hügelland, Südöstliche Randalpen.

Folgende Minerale wurden erfasst: Kalifeldspat, Plagioklas, Muskovit, Biotit, Hornblende, Quarz, Kaolinit, Chlorit, Vermikulit. Weitere Minerale wie Kalzit, Dolomit, Epidot, Turmalin, Granate, Pyroxene etc. waren im Analysenprogramm vorgesehen, konnten aber in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden.

Die Proben wurden vermahlen und mittels Pulverdifferaktometrie die Mineralphasen vorerst qualitativ erfasst. Nach einer Vermischung der Proben mit Kunstharz (zur Vermeidung von Texturereffekten) sowie einer neuerlichen Vermahlung, Präparation und Messung im Röntgendiffraktometer, wurde der semiquantitative Mineralbestand berechnet und in Stammdatenblätter eingetragen.

Mit Hilfe der oben genannten Input-Daten und PROFILE-internen Daten (chemische Zusammensetzung der Minerale, Säureempfindlichkeit der Vegetation etc.) rechnet das Modell die chemische Zusammensetzung und Konzentration der Bodenlösung der einzelnen Horizonte von oben nach unten aus. Der pH-Wert und die Rate der chemischen Verwitterung werden ebenfalls berechnet. Die Ergebnisse der oberen Horizonte werden bei der Berechnung der tieferen Horizonte berücksichtigt.

Die Verteilung der einzelnen Minerale in den analysierten Böden zeigt überwiegend eine starke Abhängigkeit von den geologischen Zonen. Die berechneten Verwitterungsraten der untersuchten Standorte lassen sowohl horizontal als auch vertikal eine große Bandbreite an Intensitäten erkennen. Einerseits sind eindeutige Korrelationen zu Mineralverteilungen erkennbar. Andererseits jedoch zeigen sich in einigen Wuchsgebieten stärkere Abhängigkeiten von der Bestockung und historischen Nutzung (z.B. Streuentnahme) als vom Mineralbestand des Bodens im Waldökosystem.