©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

Ber. Inst. Erdwiss. K.-F.-Univ. Graz	ISSN 1608-8166	Band 9 Anhang	Graz 2004

UNTERSUCHUNG DER PHOSPHATBILDUNG BEI DER REAKTION VON PHOSPHATLÖSUNGEN MIT CALCIT UNTER DER BESONDEREN BERÜCKSICHTIGUNG DES EINFLUSSES VON MG^{2+} UND NH_4^+

Ulrike BARTH-WIRSCHING, Franz BERNHARD, Maria HIERZ,
Helmut HÖLLER & Dietmar KLAMMER

Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz

Einleitung

Die Untersuchungen sind Teil eines Forschungsprogramms, welches sich mit der Phosphatbildung aus Karbonatgesteinen unter der Einwirkung von Phosphatlösungen beschäftigt.

Ziel dieses Programms ist, mit Hilfe von definierten Experimenten Lösungsansätze zum Problemkreis Bauschäden an karbonatführenden Natursteinen und Baustoffen durch phosphathaltige Lösungen, die z.B. durch Tauben- und Fledermausexkremente verursacht wurden, zu erhalten.

Problemstellung

Die Experimente sollen letztlich Antworten auf den Fragenkomplex geben, der das Verhalten von Kalksteinen, Marmoren, karbonatisch gebundenen Sandsteinen und karbonathaltigen Baustoffen in Abhängigkeit von z.B. Korngröße, Kornform und Porosität unter dem Einfluss von Phosphatlösungen umfasst. Dabei sind das Lösungsverhalten des Karbonatanteils (Auflockerung des Gefüges), die Phosphatkristallisation (Krustenbildung, Auflockerung des Gefüges durch den Kristallisationsdruck) und die Löslichkeit der gebildeten Phosphate (Remobilisierung der Phosphatlösung) von essentieller Bedeutung.

Die experimentellen Untersuchungen wurden angestellt, um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Lösung, der Konzentration der Lösung, des pH-Wertes, der Temperatur und der Reaktionszeit auf die Phosphatbildung zu untersuchen. Bei den Experimenten stand im Besonderen der Einfluss von Mg^{2+} bzw. Mischungen von Mg^{2+} + NH_4^+ auf die Art der gebildeten Phosphate sowie die Bildungs- und Stabilitätsbereiche, die Prozentanteile, die experimentellen Ausbeuten, den Chemismus und die Löslichkeit der experimentell gebildeten Phosphate im Vordergrund. Schließlich wurde auch die Frage nach dem Bildungsmechanismus, d. h. die Bildung der Phosphate mittels Umwandlung mit oder ohne Übergangsphasen bzw. durch einen Auflösungs-/Ausfällungsprozess, untersucht.

Versuchsbedingungen

Als Ausgangsmaterial für die Experimente wurde 1,0 g synthetischer Calcit (Firma Merk) herangezogen. Die Korngröße betrug 5 – 10 µm, die Kornform war rhomboedrisch. 1,0 g Calcit in 25 ml gelöst, ergibt 16018 µg/ml Ca. Als Mg-Lieferant (1,0 g) diente ein synthetischer Newberyit ($MgH[PO_4]$ x $3H_2O$ Firma Merk) mit einer Korngröße von < 100 µm. 1,0 g Newberyit in 25 ml gelöst ergibt 5600 µg/m Mg bzw. 7100 µg/ml P. Die einwirkenden Lösungen (25ml) waren H_3PO_4 bzw. Mischungen aus H_3PO_4 und $(NH_4)_2CO_3$ im Verhältnis von 1 : 1, mit den Konzentrationen 0,01 m (316 µg/ml P, bzw. 158 µg/ml), 0,1 m (3161 µg/ml P, bzw. 1581 µg/ml P), 0,5 m (15803 µg/ml P, bzw. 7902 µg/ml) und 1,0 m (31606 µg/ml P, bzw. 15803 µg/ml P). Die Reaktionstemperatur betrug 25°, 50° und 100°C, die Reaktionszeit 2, 4, 8, 40 und 80 Tage.

Die Experimente wurden ohne Rühren im geschlossenen System bei gesättigtem Wasserdampfdruck in Teflon-ausgekleideten Stahlautoklaven (Inhalt: 70 ml) durchgeführt.

©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

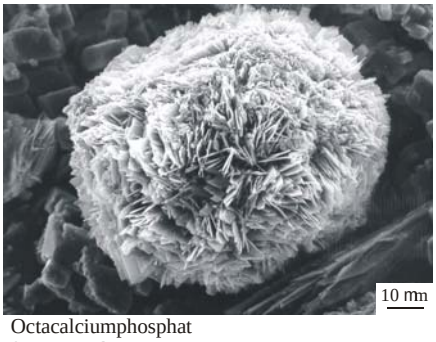
Als Untersuchungsmethoden kamen die Röntgenpulverdiffraktometrie (Philips PW 1800, CoK_{α} -Strahlung), die Rasterelektronenmikroskopie (Leitz AMR-100) und die energiedispersive Röntgenanalyse (JEOL JSM-6310) zum Einsatz.

Experimentelle Ergebnisse

Unter den o.a. Versuchsbedingungen haben sich experimentell folgende Phosphate gebildet: (Aufzählung in alphabetischer Reihenfolge):

Bobierrit $Mg_4[PO_4]_2$ x $8H_2O$; Brushit $CaH[PO_4]$ x $2H_2O$; Dittmarit $(NH_4)Mg[PO_4]$ x H_2O; Hydroxylapatit $Ca_{10}[PO_4]_6(OH)_2$; Monetit $CaH[PO_4]$; Newberyit $MgH[PO_4]$ x $3H_2O$; Octacalciumphosphat $Ca_3H_2[PO_4]_6$ x $5H_2O$; Struvit $(NH_4)Mg[PO_4]$ x $6H_2O$ und Whitlockit $Ca_9Mg[PO_4]_6[PO_3OH]$.

In ausschließlich Mg-freien Systemen bilden sich OCTACALCIUMPHOSPHAT und APATIT als stabile Phasen mit und ohne NH_4^+ bei pH-Werten ≥ 6, ohne NH_4^+ bei Temperaturen ≥ 50°C sowie mit NH_4^+ ab 25°C. Octacalciumphosphat entsteht in blättriger, Apatit in blättriger bis stängeliger Morphologie. Beide Phosphatneubildungen treten in eine Korngröße von ≤ 20µm auf.

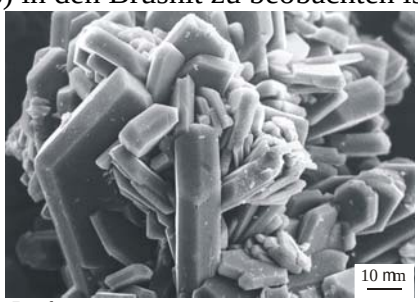


Octacalciumphosphat
0.1 m H_3PO_4,
1 g Calcit,
50° C, 8 Tage

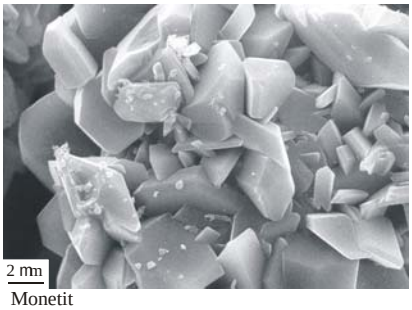
Hydroxylapatit
0.1 m H_3PO_4,
1 g Calcit,
100° C, 8 Tage

Der Einfluss von MAGNESIUM auf die Phosphatbildung stellt sich wie folgt dar:

- Mg erhöht im Vergleich mit Mg-freien Systemen die pH-Werte nach erfolgter Reaktion, vor allem bei der Einwirkung von ~ 0.5 m H_3PO_4-Lösungung.
- Mg verhindert die Bildung der Ca-Phosphate OCTACALCIUMPHOSPHAT und APATIT im gesamten untersuchten Temperatur- und pH-Bereich.
- Mg führt zu einer Ausdehnung des Bildungsbereiches von BRUSHIT als metastabile Phase. So entsteht Brushit vorübergehend bei höheren H_3PO_4-Konzentrationen (bis 1.0 m bei 25°C) auf Grund der Erhöhung des pH-Wertes durch das Magnesium, sowie bei kleineren pH-Werten ~ 2.5 ohne wesentlichen Einbau von Mg. Des Weiteren verschiebt sich der Bildungsbereich zu höheren Temperaturen (bis 50°C) bei pH-Werten von ~ 4.5 bzw. 6 – 7, wobei ein geringfügiger Einbau von Magnesium (bis 1,3 mol%) in den Brushit zu beobachten ist.



Brushit
1.0 m H_3PO_4,
1 g Calcit + 1 g $MgH[PO_4]$ x $3H_2O$,
25° C, 2 Tage



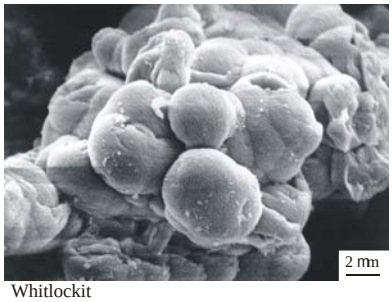
Monetit
1 m H_3PO_4,
1 g Calcit + 1 g $MgH[PO_4]$ x $3H_2O$,
25° C, 80 Tage

©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

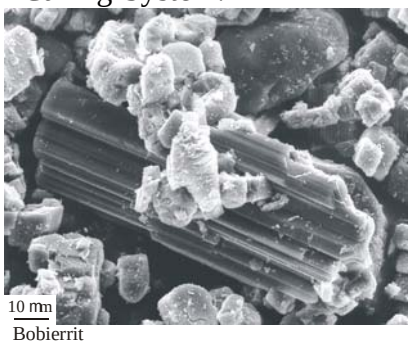
- Mg erniedrigt, wie aus dem Chemismus der Reaktionslösungen hervorgeht, wesentlich die von der Bildungstemperatur abhängige Löslichkeit von MONETIT bei pH-Werten < 3, obwohl kein essentieller Mg-Einbau in Monetit festgestellt werden kann. In Folge dessen ist eine temperaturabhängige Erhöhung der Ausbeuten an neugebildetem Monetit bei der Reaktion mit 1.0 m H_3PO_4 zu beobachten.
- Mg hat hingegen keinen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie der Ca-Phosphate Brushit und Monetit.

MAGNESIUM und AMMONIUM üben folgenden Einfluss auf die Phosphatbildung aus:

- Mg + NH_4^+ führt im Vergleich zum Ca-Mg-System erst bei der Einwirkung von ≥ 0.5m Lösungsgemischen zu einer weiteren gravierenden Erhöhung der pH-Werte nach erfolgter Reaktion mit dem Ausgangsmaterial.
- Mg + NH_4^+ verhindert im Vergleich zum Ca-System die Bildung der Ca-Phosphate OCTACALCIUMPHOSPHAT und APATIT, sowie die Bildung von MONETIT auf Grund des durch das NH_4^+ hervorgerufenen generell hohen pH-Wertes nach der Reaktion.
- Mg + NH_4^+ führt wegen der gravierenden Erhöhung des pH-Wertes zu einer Ausdehnung des Bildungsbereiches von BRUSHIT. Brushit bildet sich demnach im Gegensatz zu NH_4^+-freien Ca-Mg-System als stabile Phase auch bei hohen H_3PO_4-Konzentrationen bei 25°C und als metastabile Phase bei höheren Temperaturen (bis 50°C) im Vergleich zum Ca-System.
- Mg + NH_4^+ ermöglicht die Bildung von WHITLOCKIT und BOBIERRIT in hohen Prozentanteilen im Vergleich zum NH_4^+-freien Ca-Mg-System.



Whitlockit
0.1 m H_3PO_4,
1 g Calcit + 1 g $MgH[PO_4] \times 3H_2O$,
100° C, 8 Tage



Bobierrit
0.01 m H_3PO_4 + 0.01 m $(NH_4)_2CO_3$,
1 g Calcit + 1 g $MgH[PO_4] \times 3H_2O$,
50° C, 80 Tage

- Mg + NH_4^+ führt zur Bildung der Mg NH_4^+-Phosphate STRUVIT und DITTMARIT, vorausgesetzt, dass das einwirkende Lösungsgemisch eine Konzentration von ≥ 0.5 m aufweist.
- Mg + NH_4^+ veranlasst zum Unterschied zum NH_4^+-freien Ca-Mg-System vor allem bei der Einwirkung eines 1.0 m Lösungsgemisches durch die Bildung von Mg NH_4^+-Phosphaten zu einer starken Erhöhung der Ausbeute an Mineralneubildungen.
- Mg + NH_4^+ hat im Vergleich zum NH_4^+-freien Ca-Mg-System KEINEN Einfluss auf die MORPHOLOGIE von BOBIERRIT. WHITLOCKIT hingegen tritt ohne NH_4^+ in Form von kugeligen Aggregaten und mit NH_4^+ als sehr feinkörnige Massen auf.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass bei der Reaktion von Phosphatlösungen mit Calcit unter besonderer Berücksichtigung von Magnesium bzw. Mischungen aus Magnesium und Ammonium die Bildung von OCTACALZIUMPHOSPHAT und APATIT ausschließlich in Mg-freien Systemen erfolgt bzw. die Bildung von MONETIT im Vergleich

©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

zu Ca-Systemen verhindert wird. Des Weiteren wird die temperaturabhängige Löslichkeit von MONETIT herbgesetzt. Hingegen erweitert sich der Bildungs- und z. T. auch der Stabilitätsbereich von BRUSHIT wobei ein Temperatur- und pH-Wert abhängiger Einbau von Mg zu beobachten ist. Im Vergleich zum NH_4^+-freien Ca-Mg-System erhöht sich der gebildete Prozentanteil an WHITLOCKIT und BOBIERRIT bzw. erlauben hohe Konzentrationen der einwirkenden Lösungsgemische die Bildung von STRUVIT und DITTMARIT. Generell werden bei Lösungsgemischen (Mg + NH_4^+) hohe Ausbeuten an Phosphatmineralneubildungen erzielt. Vereinzelt (WHITLOCKIT) erfolgt eine Beeinflussung der Morphologie.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte des Institutes für Geologie und Paläontologie der Karl-Franzens-Universität Graz

Jahr/Year: 2004

Band/Volume: 9

Autor(en)/Author(s): Barth-Wirsching Ulrike, Bernhard Franz, Hierz Maria, Höller Helmut, Klammer Dietmar

Artikel/Article: Untersuchung der Phosphatbildung bei der Reaktion von Phosphatlösungen mit Calcit unter der besonderen Berücksichtigung des Einflusses von Mg2+ und Nh4+ 437-440