

Kohlensäure und Hydrolyse bei der Verwitterung.

Von E. Ramann in München.

(Schluß.)

Die chemische Wirkung des Wassers (die „aktive Masse“, in der es in den chemischen Gleichgewichten auftritt) ist konstant, d. h. unabhängig von der absoluten Menge, in der es vorhanden ist. Man muß aus diesem allgemein anerkannten Satze der physikalischen Chemie ableiten, daß die chemische Wirkung, welche Wasser überhaupt zu leisten vermag, bereits von der kleinsten Menge tropfbar flüssigen Wassers auch tatsächlich geleistet wird. Mehr oder weniger an Wasser hat daher auf dessen chemische Wirksamkeit keinen Einfluß. Wenn trotzdem in der Natur zu beobachten, daß die Verwitterung unter dem Einfluß wechselnder Wassermengen steht, so beruht dies auf der auflösenden Wirkung des Wassers. In den Erdschichten bewegen sich nicht reines Wasser, sondern Salzlösungen; handelt es sich dabei auch zumeist um verdünnte und sehr verdünnte Lösungen, so reichen die Salzwirkungen, unter welcher Bezeichnung man die Reaktionen der Ionen und Moleküle der löslichen Bestandteile der im Gestein umlaufenden Flüssigkeiten zusammenfassen kann, aus, die Verwitterungsvorgänge weitgehend zu beeinflussen. Es sind Umsetzungen, die J. Rorn als „komplizierte Verwitterung“ bezeichnete. Bei weiter fortschreitender Forschung werden sie sich voraussichtlich immer mehr als Träger der Verwitterungsvorgänge herausstellen, sie sind hier als „Salzverwitterung“ zusammengefaßt.

Die chemischen Umsetzungen verlaufen in den Erdschichten entweder zwischen Ionen der Lösungen, also in der Flüssigkeit (flüssigen Phase, homogene Systeme) oder als Angriff der gelösten Stoffe auf unlösliche, feste Bestandteile (zwischen flüssiger und fester Phase, heterogene Systeme). Die Unterscheidung zwischen beiden Gruppen ist oft schwierig, unter dem Einfluß der Phasenregel nahm man an, daß heterogene Systeme verbreitet sind, aber es wird sich vermutlich herausstellen, daß weitaus die meisten Verwitterungsvorgänge in den homogenen Systemen der flüssigen Phase verlaufen.

Die heutige physikalische Chemie arbeitet mit der Vorstellung der Löslichkeit aller Stoffe und erkennt nur verschiedene Grade der Löslichkeit an. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, daß auch Angriffe chemischer Agentien auf sehr schwer lösliche Stoffe ausschließlich zwischen ihren gelösten Teilen verlaufen, es hat sich dies z. B. nachweisen lassen für den Angriff von Kaliumcarbonat auf schwefelsaures Barium. Betrachtung der Mineralumsetzungen

und -bildungen zwingen nun zur Annahme, daß auch den Silikaten eine wenn auch sehr geringe Löslichkeit zugeschrieben werden muß, und zwar eine Löslichkeit des Minerals im Molekülzustande (das natürlich ionisieren kann). Zumal das Auftreten von Mineralien in Kristallform, wie des Kaolinites, die Bildung von Orthoklaskristallen und zahlreicher anderer wasserfreier Silikate auf wässerigem Wege sind nicht zu verstehen, wenn nicht deren Moleküle als solche vor ihrer Ausscheidung in den Lösungen vorhanden waren. Man darf nicht einwenden, daß diese Mineralien durch die hydrolytische Wirkung des Wassers gespalten werden, denn jede Reaktion, also auch die Hydrolyse der Silikate, verläuft nicht vollständig, sondern nur bis zu einem Gleichgewichtszustande, ein wenn auch noch so kleiner Teil der ursprünglichen Moleküle muß erhalten bleiben. Soweit die Vorgänge der Silikatverwitterung der chemischen Betrachtung zugänglich sind, stehen und fallen die Schlußfolgerungen mit der Annahme einer wenn auch nur spurenweisen Löslichkeit der Silikate.

Es ist anzunehmen, daß bei der Verwitterung sehr zahlreiche Einflüsse statt haben; der Betrachtung zugänglich sind: Löslichkeitsbeeinflussung der Salze, Basenaustausch, Adsorptionen, hydrolysierte Salze, Bildung von Doppelsalzen.

Löslichkeitsbeeinflussungen. Die Löslichkeit eines Stoffes in reinem Wasser ist eine mit Druck und Temperatur wechselnde, für jeden einzelnen Fall jedoch konstante Größe. Die Löslichkeit ionisierender Stoffe wird durch gleichzeitigen Gehalt an anderen Ionen in der Lösung beeinflusst. Sind zwei oder mehr Verbindungen vorhanden, die das gleiche Ion enthalten, so wird die Löslichkeit beider vermindert; enthalten die Verbindungen kein gemeinsames Ion, so wird ihre Löslichkeit erhöht. Die Erfahrung lehrt, daß gleicher Ionengehalt die Löslichkeiten schon bei geringen Mengen stark vermindern kann und hierdurch zur Ausscheidung von Körpern führen kann, auch wenn die Löslichkeitsgrenze für reines Wasser noch lange nicht erreicht ist. Erhöhung der Löslichkeiten durch Verbindungen, die kein Ion gemeinsam haben, ist zumeist nicht beträchtlich; treten tatsächlich starke Beeinflussungen hervor, so beruhen sie zumeist auf Bildung von Doppelsalzen (z. B. Gips in den Lösungen von Salzböden). Es ist verständlich, daß Löslichkeitsbeeinflussungen zumeist an schwer löslichen Salzen bemerkbar werden und bereits geringe Herabsetzung der Löslichkeit zur Ausscheidung aus den Lösungen führen. Ändern sich die Gleichgewichte im System durch eine nach einer Richtung fortschreitende Reaktion, zumal bei Anwesenheit eines als Bodenkörper vorhandenen Stoffes, so kann auch bei gleichbleibenden Wassermengen weitgehende Stoffumwandlung herbeigeführt werden.

Basenaustausch. Zahlreiche wasserhaltige, Aluminium und andere Metalle enthaltende Silikate zeigen, mit Salzlösungen behandelt, Austausch der in der Lösung befindlichen mit den im Silikat vorhandenen Metallen. Die Austauschvorgänge sind eine Ionenreaktion und erfolgen nach äquivalenten Verhältnissen bis ein dynamisches Gleichgewicht erreicht wird, welches in erster Reihe vom Ionenverhältnis in den einwirkenden Lösungen abhängig ist. Auf die Zusammensetzung des Endkörpers ist die Konzentration der Lösung von geringem Einfluß. Wie alle Ionenreaktionen, verläuft der Basenaustausch schnell, so daß in sehr kurzer Zeit der Austausch beendet ist, sofern nicht die physikalische Beschaffenheit des Silikats die Erreichung des Gleichgewichtsstandes erschwert. Träger des Basenaustausches in der Natur sind vorwiegend amorphe Körper kolloider Größenordnungen; jedoch zeigen auch kristallisierte Mineralien wie die Zeolithe starkes Austauschvermögen.

Die Theorie der Basenaustauschvorgänge ist noch nicht geklärt, selbst die Frage, ob physikalische Adsorptionen oder echte chemische Umsetzungen vorliegen, harret noch der endgültigen Entscheidung. Für beide Auffassungen lassen sich gewichtige Gründe vorbringen, jedoch spricht das Gesamtverhalten der Umsetzungen mehr zugunsten der chemischen Auffassung.

Großen Einfluß auf die Austauschvorgänge hat die physikalische Beschaffenheit, den stark austauschenden Silikaten ist feinporiger Bau zuzuschreiben. Er läßt sich bei den künstlich hergestellten Permutiten unmittelbar nachweisen (bis 30 und mehr Prozent Porenvolumen sind gefunden), ergibt sich aber auch aus dem Verhalten der Zeolithe gegen Wasser und aus dem Verhalten verwitterter Mineralien. Bei der Baueritisierung der Glimmer werden Alkalien und Erdmetalle mehr oder weniger weggeführt, während das Gerüst der Glimmer erhalten bleibt. Der Vorgang kann nur unter Raunverminderung statt haben, und da das Gerüst unverändert bleibt, kann dies nur durch poröse Struktur des Rückstandes erreicht werden. Die meisten Silikate verlieren bei ihrer Verwitterung den Zusammenhang und nehmen erdige Beschaffenheit an. Es liegt aber nahe, auch in diesen Fällen an teilweise Erhaltung des ursprünglichen Gerüsts und poröse Struktur der Verwitterungsrückstände zu denken. Hiermit stimmt das kräftige Austauschvermögen der Tonbestandteile gut zusammen. Basenaustausch der Verwitterungsreste ist infolge der Schnelligkeit seines Verlaufes und der Empfindlichkeit gegen Änderungen in der Ionenzusammensetzung der Lösungen einer der wirksamsten Einflüsse zur Störung der Gleichgewichtsstände in den Erdschichten.

Adsorptionen. Adsorptionen sind Anreicherungen vorher gelöster Stoffe in den Grenzschichten zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten. Es sind Oberflächenkräfte, welche die Adsorptionen

bewirken. Die Stärken der Adsorptionen stehen deshalb mit der Größe der Oberfläche in Beziehung; da die spezifische Oberfläche mit Abnahme der Korngröße stark wächst, so erreichen die Adsorptionen meist erst bei kolloiden Größen der Bestandteile meßbare Werte.

Über bei Verwitterungsvorgängen eintretende Adsorptionen ist wenig bekannt. Nentralsalze werden von Silikaten schwach oder überhaupt nicht meßbar adsorbiert, lösliche Hydroxyde sowie hydrolysierte, alkalisch reagierende Salze jedoch stark gebunden. Es ist anzunehmen, daß in vielen Fällen die durch Adsorption festgehaltenen Stoffe allmählich in definierte chemische Verbindungen übergehen, so daß Zersetzung instabiler Verbindungen eingeleitet und beschleunigt und damit die Verwitterung gesteigert wird.

Hydrolysierte Salze. Die hydrolytisch gespaltenen Salze wirken je nach dem Überwiegen der sauren oder alkalischen Ionen der Lösung wie schwache Säuren oder schwache Alkalien. Für die Verwitterungsvorgänge kommen hauptsächlich die merkbar hydrolytisch gespaltenen Salze des Magnesiums und Ammons mit starken Mineralsäuren als Träger saurer, die Carbonate als Träger alkalischer Einwirkungen in Betracht. Ammonsalze kommen nur sparsam in den Gewässern der Erdschichten vor, treten sie auf, so darf man ihnen starken Einfluß auf den Verlauf der Verwitterung zuschreiben. Magnesiumsalze sind dagegen stets vorhanden und sie werden sich vielleicht als einer der am stärksten verwitternd wirkenden Bestandteile herausstellen. Hierzu kommt die große Fähigkeit des Magnesiums, Doppelsalze zu bilden.

Doppelsalze scheiden sich einerseits häufig als schwer lösliche Verbindungen ab, andererseits treten sie in den Lösungen auf und bilden dort „Komplexionen“; d. h. die Ionisierung erfolgt nicht durch Zerfall in Metallion und einfach zusammengesetztes Anion (Cl^- , SO_4^{2-} usw.), sondern das Anion hat komplizierte Zusammensetzung, es enthält häufig Metalle, die dann dem negativ geladenen Anteil der Lösung angehören und sich wie jede Ionenart als Körper mit selbständigen Eigenschaften verhalten und zumal die Löslichkeit der auftretenden Verbindungen zu beeinflussen vermögen.

Beeinflussung des Verwitterungsverlaufes durch die Wassermenge. Eine Vorstellung von der Beeinflussung des Verlaufes der Verwitterung durch die vorhandene absolute Wassermenge erhält man, wenn man die Grenzfälle, wenig und unbewegliches Wasser und viel und bewegtes Wasser gegenüberstellt.

Die Grenzfälle entsprechen einerseits den Verhältnissen, wie sie in einem Gestein, welches nur von Bergfeuchtigkeit durchtränkt ist und andererseits unter Einfluß einer Quelle mit salzarmem Wasser herrschen.

Die Gleichgewichte im bergfeuchten Gestein sind sehr stabil. Menge des Wassers und Temperatur bleiben praktisch konstant. Ausgleich der Salzlösungen im Gestein kann nur durch Diffusion erfolgen. Es fehlen jedoch die Voraussetzungen, daß die Diffusion nennenswerte Wirkungen ausübt. Bei gleichartig zusammengesetzten Gesteinen ist anzunehmen, daß auch die Salzlösung der Bergfeuchtigkeit recht gleichmäßige Zusammensetzung und Konzentration hat, es fehlt daher das osmotische Gefälle, welches die Voraussetzung der Diffusion ist. Man darf daher für die flüssige Phase der ganzen Gesteinsmasse einheitliche Gleichgewichtszustände annehmen, in denen Änderungen nur nach bestimmten Richtungen auftreten. Molekulare Umlagerungen von unbeständigen in beständige Verbindungen ohne nennenswerten Wechsel in der prozentischen Zusammensetzung sowie Bildung wasserhaltiger Verbindungen aus wasserfreien werden vorherrschen. Die Umsetzungen verlaufen langsam und können ausgedehnte Gesteinsmassen gleichmäßig betreffen. Man stelle sich folgendes System vor: Aus wasserfreiem Silikat werde durch Hydrolyse ein basisches Hydroxyd abgespalten. Das Hydroxyd verbinde sich mit den übrigen Spaltungsprodukten zu einem wasserhaltigen, schwer löslichen Silikat. Das Hydroxyd scheidet dadurch aus dem System aus und das Wasser kann wiederum aus dem ursprünglich vorhandenen Minerale durch nun wieder möglich gewordenen hydrolytischen Angriff erneut Hydroxyd bilden. Der Vorgang wird nicht früher enden, als das gesamte, zuerst vorhandene Mineral in das zweite übergeführt ist. Auf diesem Wege genügt eine geringe Wassermenge, das Gestein in seiner ganzen Masse umzuwandeln.

Derartige Erscheinungen sind an Tiefengesteinen vielfach bekannt, sie können durch einfache Mittel erreicht sein und trotzdem durch ihre Massenhaftigkeit den Eindruck außerordentlicher Einwirkungen hervorrufen.

Bezeichnend für die Tiefenverwitterung sind daher molekulare Umlagerungen ohne wesentliche Änderung der Zusammensetzung; Bildung wasserhaltiger Verbindungen (Hydratisierung); Abscheidung schwer löslicher Verbindungen; für diese Form der Verwitterung ist die Einheitlichkeit der Umwandlungen, welche die Gesteine erleiden, charakteristisch.

Unter dem Einfluß von beweglichem, salzarmem Wasser erfolgen fortgesetzt Störungen der Gleichgewichte unter Wegfuhr der durch Verwitterung löslich gewordenen Mineralbestandteile, so daß zuletzt sehr schwer lösliche oder schwer angreifbare Körper übrig bleiben, wie z. B. Kaolinit und Quarz unter Einwirkung heißer vulkanischer, salzreicher Quellen. Die Ergebnisse dieser Verwitterungsform sind stark angewaschene, weitgehend zersetzte und an löslichen Bestandteilen erschöpfte Gesteinsreste;

vielfach fehlt Luftsauerstoff im Anwaschbezirke, so daß auch vorkommende Eisenoxydulverbindungen gelöst und abgeführt werden können.

In der Natur finden sich alle Übergänge zwischen den behandelten Grenzfällen und zugleich macht sich die Wirkung der Salze in den fließenden Gewässern geltend, deren Zusammensetzung und Konzentration in weiten Grenzen schwankt und deren wechselnde Gleichgewichte zu der großen Mannigfaltigkeit der Verwitterungsreste führen, welche den Verlauf der Oberflächenverwitterung charakterisiert. Vom Grade der Löslichkeit, der Kristallisationsfähigkeit der einzelnen Stoffe und anderseits von der Zeitdauer, die zur Verfügung steht, hängt es ab, welche Form die Verwitterungsreste annehmen. Rasch fortschreitende Verwitterung bei niederer Temperatur begünstigt die amorphe, langsam fortschreitende Verwitterung und höhere Temperatur begünstigen kristalline Form der Verwitterungsprodukte. Amorphe Abscheidungen verbleiben vielfach in kolloider Größenordnung, sie bilden meist Gele, welche sich den übrigen Verwitterungsresten beimischen oder sich konkretionär zusammenlagern. Die Oberflächenverwitterung schreitet vergleichsweise rasch voran, fortgesetzte Störungen der Gleichgewichte führen zur Bildung mannigfaltiger Verbindungen, die jedoch nur geringe Möglichkeit haben, zu kristallisieren oder sich sonst in mehr oder weniger reinem Zustande auszuscheiden. Dies führt zum Vorherrschen amorpher, vielfach in kolloider Form vorhandener Stoffe, die meist undefinierbare Gelgemische bilden, deren Einzelstoffe abzuscheiden und zu bestimmen der heutigen Mineralchemie meist unüberwindbare Schwierigkeiten bietet.

Organische und biologische Verwitterung. In den obersten Erdschichten, soweit sie von lebenden Pflanzen bewohnt sind oder deren abgestorbene, humose Reste zur Wirkung kommen, tritt ein neues, die Verwitterungsvorgänge beeinflussendes Moment hinzu. Die Einzelwirkungen sind noch kaum bekannt. Am bemerkbarsten ist Verminderung oder Verschwinden des Luftsauerstoffes in den tieferen Schichten. Die organischen Bestandteile können reduzierend wirken, Eisenoxyd in Oxydul überführen und vorhandene Eisen- und Manganoxydulverbindungen stabilisieren.

Der Einfluß der lebenden Pflanzen für die Verwitterungsvorgänge der Oberschicht der Erde wird noch viel zu wenig gewürdigt. Der Wasserverbrauch der höheren Pflanzen führt zu Wasserströmungen im Boden, Aufnahme von Nährstoffen fortgesetzt zu Störungen der Gleichgewichte; höhere wie niedere Pflanzen, besonders Bakterien, vermögen die Bodenreaktion selbständig zu verändern. Es ist anzunehmen, daß die Zukunft die „biologische“ Verwitterung viel höher bewerten wird als es jetzt geschieht.

Zusammenfassung.

1. Als Verwitterung bezeichnet man alle Vorgänge, welche unter abweichenden Verhältnissen gebildete Gesteine in Verbindungen überführen, die unter dem Einfluß der Atmosphären, bei herrschenden Drucken und Temperaturen am beständigsten (stabilsten) sind.

2. Der Verlauf der Verwitterung hängt von den in jedem Fall auftretenden chemischen Gleichgewichten ab.

3. Die Verwitterung erfolgt durch Wasser, Kohlensäure, Salze.

4. Die Wirkungen des Wassers (Hydrolyse) und der Kohlensäure (Säurewirkung) sind beim ersten chemischen Angriff auf die Silikate verschieden, führen jedoch beide zum Auftreten von Hydroxylionen. Hydroxyl ist als Hauptträger der Silikatzersetzung zu betrachten.

5. Die im Gestein vorhandenen Flüssigkeiten sind Salzlösungen verschiedener Zusammensetzung und Konzentration. Zwischen Gestein (feste Phasen) und Salzlösungen (flüssige Phase) treten Gleichgewichte auf, die bei ruhendem Wasser wenig veränderlich sind, bei bewegtem (fließendem) Wasser durch Zufuhr und Abfuhr gelöster Salze fortwährend gestört werden; hierdurch wird die Verwitterung beschleunigt. Der stärkste Wechsel herrscht nahe der Oberfläche, daher nimmt die Verwitterung von der Erdoberfläche nach der Tiefe ab.

Mitteil. der bodenkundl. Abt. der bayrischen forstl. Versuchsanstalt und Forschungsanstalt für Bodenkunde. Okt. 1920.

Neue Kreidefaunen aus Südamerika.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von C. H. Fritzsche, z. Zt. in Santiago de Chile.

Der Arbeit liegt Material zugrunde, das Herr Prof. STEINMANN auf seinen drei Expeditionen nach Südamerika in den Jahren 1883, 1903 und 1908 gesammelt hat. Es umfaßt:

1. eine Fauna aus der Pucafornation Boliviens und Argentinien,
2. eine Fauna aus der Barrême-Stufe Nord-Perus,
3. eine Schwamm- und Korallenfauna aus dem Neocom Chiles,
4. Rudisten aus Nord-Chile und Peru,
5. Cephalopoden aus Columbien (U.-Turon und U.-Senon).

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die Ende 1917 abgeschlossen wurden, seien im folgenden kurz mitgeteilt¹:

¹ Die Arbeit selbst wird in den Beil.-Bd. d. N. Jb. f. Min. etc. erscheinen

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1921

Band/Volume: [1921](#)

Autor(en)/Author(s): Ramann E.

Artikel/Article: [Kohlensäure und Hydrolyse bei der Verwitterung. \(Schluß.\) 266-272](#)