



Norbert Mertzsch (MLS)

Hydrothermale Prozesse in Natur und Technik

Vortrag in der Klasse für Naturwissenschaften und Technikwissenschaften am 13. Juni 2019

Veröffentlicht: 23.08.2019

1 Einführung

Zunächst - was sind hydrothermale Prozesse? Nach Schlegel (Schlegel 1982a) können darunter chemische und physikalische Vorgänge, die an festen Stoffen und in fluiden Medien unter hydrothermalen, feuchtwarmen Bedingungen ablaufen verstanden werden. Im technischen Sprachgebrauch ist der Begriff hydrothermal im Allgemeinen mit Prozessen verbunden, die bei Temperaturen von über 100 °C ablaufen.

Als Teilbereich der hydrothermalen Prozesse ist die Hydrothermalsynthese zu betrachten. Für diese gibt es für die Bereiche Chemie und Geowissenschaften unterschiedliche Definitionen. Für die Chemie wird definiert:

Hydrothermalsynthese, die Gewinnung von kristallinen Verbindungen aus wässrigen Lösungen im überkritischen Zustandsbereich. Die Hydrothermalsynthese beruht darauf, dass Wasser im überkritischen Temperatur- und Druckgebiet ($T_{\text{krit.}} = 647 \text{ K}$, $p_{\text{krit.}} = 22,060 \text{ MPa}$) für viele Stoffe ein wesentlich besseres Lösungsvermögen als unter normalen Bedingungen aufweist. (Definition 1 2019)

Für den Bereich Geowissenschaften wird definiert:

Hydrothermalsynthese, hydrothermale Kristallzüchtung, Kristallisation aus wässrigen Lösungen bei Temperaturen über 100°C bis etwa 600°C und erhöhtem Druck bis etwa 3000 bar (0,3 GPa). Damit wird die Züchtung aus wässrigen Lösungen für Substanzen verwendbar, die normalerweise schwer löslich sind. Die Verbesserung der Löslichkeit ist im Wesentlichen auf die Temperaturerhöhung und die eventuelle Verwendung von Zusätzen weiterer Komponenten, sogenannten Mineralisatoren, zurückzuführen. Die hohen Drücke sind nur eine Begleiterscheinung, entsprechend dem Zustandsdiagramm des Lösungsmittels Wasser.

Damit liegen für den gleichen Begriff - die Hydrothermalsynthese - deutlich unterschiedliche Definitionen vor, was für den interdisziplinären Austausch der Fachleute sicher nicht hilfreich sein dürfte. Aus Sicht des Autors wäre es deshalb sinnvoll zu prüfen, ob die Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin e.V. im Rahmen ihres Wirkens zur Vereinheitlichung solcher, sicherlich historisch gewachsener Definitionen, beitragen kann. Ein Abgleich mit weiteren Begriffen, die mit hydrothermalen Prozessen verbunden sind, wäre wünschenswert.

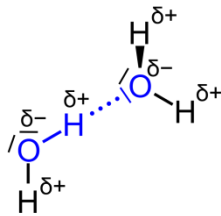
2 Ausgewählte Eigenschaften von Wasser

Bevor nun auf Beispiele für einzelne hydrothermale Prozesse in Natur und Technik eingegangen wird, soll auf ausgewählte Eigenschaften von Wasser, die für das Thema relevant sind, eingegangen werden.

Wasser (H_2O) müsste auf Grund der Stellung des Sauerstoffs in der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bei ca. -90° C schmelzen und bei ca. -80 °C sieden (Klose, Naberuchin 1986). Der Grund dafür, dass Wasser ein anderes Verhalten zeigt, liegt in der gewinkelten Anordnung der Atome im Wassermolekül. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der dreidimensionalen Verkettung der Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen, die die tatsächlichen Eigenschaften des Wassers dominieren.

Daraus ergeben sich u.a. folgende Besonderheiten (Wasser1 2019):

- ein permanentes elektrisches Dipolmoment,
- die Anomalie des Wassers,
- die höchste Wärmekapazität aller Flüssigkeiten,
- die größte Oberflächenspannung aller Flüssigkeiten (mit Ausnahme von Quecksilber),
- die größte Verdampfungsenthalpie aller Flüssigkeiten,
- eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit.

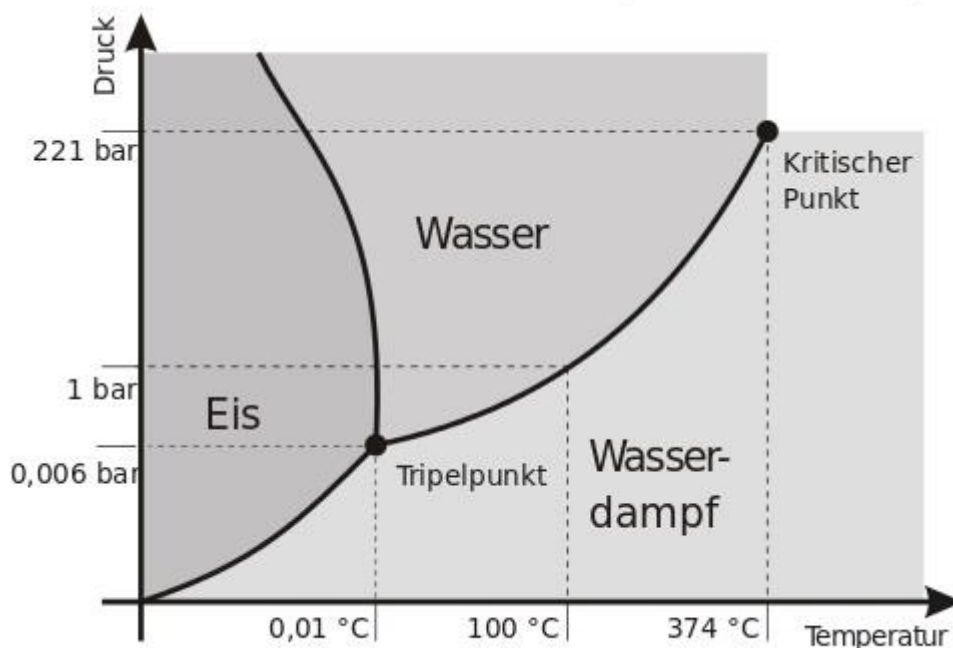


Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen; die beteiligten Atome sind **blau**, die eigentliche *Brückenbindung* **blau gepunktet** dargestellt.

Quelle: Roland.chem - Eigenes Werk, CC0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=25434680> (19.07.2019)

Im p/T-Diagramm von Wasser ist der Stabilitätsbereich der einzelnen Phasen zu erkennen. Im Diagramm zeichnen sich zwei Punkte besonders ab:

- Tripelpunkt, in dem alle drei Aggregatzustände gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Für hydrothermale Prozesse hat dieser Punkt keine Bedeutung.
- Kritischer Punkt, an dem der Unterschied zwischen flüssiger Phase und Dampfphase aufhört, die Verdampfungsenthalpie Null wird und damit die Dampfdruckkurve endet. Die Werte dafür liegen bei 374,15 °C und 22,124 MPa (221 Bar).



Phasendiagramm des Wassers

Quelle: JoWi-de:File:Phasendiagramme.png <http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>, Gemeinfrei, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3850207> (19.07.2019 bearbeitet)

Im Bereich zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt gehört zu jeder eingestellten Temperatur, bei ausreichendem Wasservolumen, im geschlossenen System ein sich einstellender Dampfdruck - im technischen Sprachgebrauch der Sättigungsdampfdruck.

Mit zunehmender Temperatur des Wassers ändern sich auch weitere Parameter, die auf den Ablauf von hydrothermalen Prozessen bedeutenden Einfluss haben können. Dazu gehören:

- Dichte,
- dynamische Viskosität,
- pH-Wert,
- Lösevermögen.

Oberhalb des kritischen Punktes sind die Eigenschaften von Wasser, welches sich im überkritischen Bereich befindet, gegenüber dem Zustand des Wassers im unterkritischen Zustand deutlich verändert (z.B. Brunner 2014):

- die dielektrische Konstante reduziert sich von 80 auf 2 am kritischen Punkt,
- die Dichte lässt durch Druck und Temperatur verändern,
- Keine Verflüssigung durch Druckzunahme möglich,
- das Wasser wird mit organischen Stoffen gut mischbar.

Substanz	Löslichkeit in ppm bei 500 °C und ca. 100 Mpa
UO ₂	0,2
Al ₂ O ₃	1,8
Fe ₂ O ₃	90
SiO ₂	2600
GeO ₂	8700
CaSO ₄	20
BaSO ₄	40
CaCO ₃	120

Löslichkeit einiger anorganischer Verbindungen in überkritischem Wasser (Vgl. Schlegel 1982b).

3 Hydrothermale Prozesse

Hydrothermale Prozesse laufen bei Anwesenheit eines Feststoffs und Wasser als Fluid bei erhöhter Temperatur, meist über 100 °C ab.

Bis zur kritischen Temperatur des Wassers wird üblicherweise von einem Drei-Phasen-System fest-flüssig-gasförmig ausgegangen, wobei die Gasphase soweit an Wasserdampf sein muss, dass ein Flüssigkeits-(Wasser-)film auf dem Feststoff ermöglicht wird. In der Lagerstättenkunde wird dieses System als hydrothermal bezeichnet. In technischen Prozessen kann in Sonderfällen nur die gasförmige Phase (Heißdampf) vorhanden sein, ein Flüssigkeitsfilm wird auf dem Feststoff über andere Mechanismen gebildet, oder völlig fehlen (Wasserkreisläufe im Kraftwerk).

Oberhalb des kritischen Punktes von Wasser ist nur ein Zwei-Phasen-System zu betrachten. In der Lagerstättenkunde wird dieses als pneumatolytisch bezeichnet.

Aus physiko-chemischer Sicht ist bis zum Kritischen Punkt von vorrangiger Bedeutung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperaturerhöhung ansteigt. Der sich einstellende Druck ist von untergeordneter Bedeutung.

Durch die mit steigender Temperatur deutlich abnehmende Oberflächenspannung von Wasser werden die Feststoffoberflächen besser benetzt, wodurch die Wechselwirkung von Wasser und Feststoffoberfläche verbessert wird, die für hydrothermale Prozesse entscheidend ist.

Oberhalb des Kritischen Punktes wird auch das Lösungs- und Reaktionsverhalten des Wassers druckabhängig.

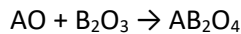
Verfahrenstechnisch lassen sich hydrothermale Prozesse wegen der in weiten Grenzen einstellbaren Stoff- und Wärmeübergänge energetisch günstiger realisieren als Hochtemperaturprozesse. Technisch werden sie üblicherweise als Batch-Prozesse durchgeführt. Grund dafür ist, dass Ausschleusen der gebildeten/behandelten Feststoffe aus dem Druckbehälter unter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen deutlich aufwändiger wäre als eine Druckabsenkung und Öffnung des Druckbehälters. Im Falle der hydrothermalen Karbonisierung von Biomasse ist auch ein kontinuierlicher Betrieb möglich.

Hydrothermale Prozesse lassen sich oberhalb der Siedetemperatur von reinem Wasser (100 °C) drucklos betreiben, wenn gelöste Stoffe den Dampfdruck des Wassers soweit erniedrigen, dass die

entstehende Lösung erst oberhalb des normalen Siedepunkts von 100 °C siedet. Dabei kann der Übergang von einer Lösung zu einer wasserhaltigen Schmelze fließend sein, ohne dass am Reaktionsmechanismus etwas ändern dürfte. Eine technische Anwendung druckloser hydrothermalen Prozesse ist nicht bekannt.

Als Beispiel für einen hydrothermalen Prozess sei nun die Bildung eines Spinells etwas näher betrachtet:

Spinelle werden im Allgemeinen in einer Festphasenreaktion aus zweiwertigen und dreiwertigen Metalloxiden gebildet. Die grundlegende Reaktion ist



Unter der Annahme des Ausschlusses von Gasphasenreaktionen ist als wahrscheinlichster Reaktionsmechanismus die entgegengesetzte Kationendiffusion anzunehmen (Schmalzried 1973). Übliche Reaktionstemperaturen für die Spinellbildung sind 1200 °C.

So wird auch der eigentliche Spinell das Magnesium-Aluminium-Oxid ($MgAl_2O_4$), der als Edelstein bekannt ist, aus den Oxiden Magnesiumoxid und Aluminiumoxid in Luft bei Temperaturen oberhalb 1200 °C erzeugt.

In einem Autoklaven lässt sich diese Reaktion schon bei 573 K (300 °C) und 9,8 Mpa Wasserdampf erzielen (Ved, Zharov 1971). Es wird angenommen, dass in diesem Fall die Reaktion über die Bildung von Hydroxiden abläuft, die dann unter Abspaltung von Wasser in der Spinellstruktur kristallisieren.

Auch für die Bildung und Auflösung von Magnetit in Wasser werden Reaktionen über Hydroxylgruppen diskutiert (vgl. Bohnsack 1987).

Als Beispiel für einen drucklosen hydrothermalen Prozess kann die Bildung eines tetragonal verzerrten Gahnit gelten, der sich in dem ternären System $CuO-ZnO-Al_2O_3$ eines Katalysators bei einer 50-stündigen Behandlung in einer 90%-igen Zinkchloridlösung bei ca. 187 °C gelte (Mertzsch 1983).

4 Hydrothermale Prozesse in der Natur

Die nachfolgend angeführten Prozesse, die zur Erzbildung führen, laufen auch heute noch ab. Allerdings ist die Bildungsgeschwindigkeit der Lagerstätten im Vergleich zu denen ihrer Ausbeutung äußerst gering (Kümmel, Papp 1987).

4.1 Bildung von Lagerstätten von Erz- und Industriemineralien in der magmatischen Abfolge

Von den in der Natur ablaufenden hydrothermalen Prozessen sind die Prozesse, die zur Bildung von Vorkommen / Lagerstätten von Erz- und Industriemineralien führten und führen, von besonderer Bedeutung.

In der magmatischen Abfolge (gemeint sind Prozesse, bei welchen Mineralien und Gesteine in einer bestimmten Reihenfolge aus der Schmelze (flüssiges Magma) auskristallisieren) stellen sich diese Prozesse wie nachfolgend beschrieben dar (Lagerstätten 2019).

Die Hauptkristallisation der silikatischen Gesteinsminerale erfolgt im Temperaturbereich > 1000 °C bis ca. 650 °C. Die Erz- bzw. Industriemineralien entstehen direkt während oder kurz vor der Kristallisation der Magmen.

Nach der Kristallisation der Hauptmasse der silikatischen Gesteinsminerale bleibt eine Restschmelze übrig, die reich an leichtflüchtigen und inkompatiblen Komponenten ist. Neben Wasser, Kohlendioxid, Fluor und weiteren sind das vor allem Elemente, deren Ionenradien zu groß oder zu klein sind, um in die Kristallgitter der gesteinsbildenden Minerale eingebaut zu werden. Aus dieser Restschmelze erfolgt die pegmatitisch-pneumatolytische Mineralbildung im Temperaturbereich von ca. 650 °C bis zum kritischen Punkt des Wassers.

Überwiegt in diesen fluidreichen Restschmelzen die Schmelzkomponente, so können aus dieser Restschmelze Pegmatitlagerstätten entstehen, die insbesondere durch das Riesenwachstum ihrer Mineralien gekennzeichnet sind. Grund sind die besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Restschmelzen, die u.a. durch das Verhalten des überkritischen Wassers (z.B. Erniedrigung der Viskosität der Schmelze) bestimmt werden. Der Temperaturbereich für die Pegmatitbildung wird mit 650 bis 500 °C angegeben (Pegmatit 2019). Hier wäre aus Sicht des Autors zu diskutieren, ob bei der

Pegmatitbildung von einer reinen Kristallisation aus der Schmelze auszugehen ist, oder diese wegen der Anwesenheit von überkritischem Wasser nicht als hydrothermaler Prozess unter Beteiligung von Wasser aufzufassen ist. Die Übergänge dürften fließend sein.

Handelt es sich bei diesen fluidreichen Restschmelzen hauptsächlich um ein Schmelze-armes Fluid (oder um zurückbleibende Fluide, die nach der Pegmatitkristallisation übrig blieben), so bilden sich im Temperaturbereich von 500 °C bis zum kritischen Punkt von Wasser aus diesen überkritischen Lösungen pneumatolytische Mineral- und Erzvorkommen.

Als Beispiel sei hier das aktuell in das Licht der Öffentlichkeit gerückte ehemalige Zinnerzvorkommen bei Zinnwald genannt. Für den dortigen Lithium-Glimmer-Greisenkörper hat das Sächsische Oberbergamt der Deutschen Lithium GmbH Freiberg im Oktober 2017 die Bergbauberechtigung erteilt (Lithium 2018). Die Greisenkörper enthalten etwa 20 % Lithium-Glimmer (Zinnwaldit). Es wird mit einer Ressource von 125.000 t Lithium gerechnet. Der Greisenkörper bildete sich dadurch, dass der vorhandene granitische Gesteinskörper durch Pneumatolyse umgewandelt wurde.

Kühlen die noch vorhandenen Fluide unter den kritischen Punkt von Wasser ab, gehen diese in heiße wässrige Lösungen über (Seim 1970). Diese Lösungen enthalten noch große Mengen an gelösten Stoffen, was sie als stark konzentrierte Flüssigkeiten bzw. Salzlauge (Solen) kennzeichnet. Weiterhin sind in den Lösungen hohe Anteile von Silizium, Fluor, Barium, Schwefel, Arsen und Metallen. Erfolgt die Mineralbildung aus diesen Lösungen innerhalb der Erdkruste, so entstehen hydrothermale Ganglagerstätten. Dabei werden die Lösungen in vorhandene Gänge, Klüfte und Spalten gepresst. Unter langsamer Abkühlung kristallisieren die Mineralien aus. Dabei können sich Arsen, Wismut, Schwefel, Kupfer, Silber und Gold auch gediegen abscheiden.

Als Beispiele für hydrothermal gebildete Mineralien seien hier Fluorit, Baryt, Calcit und Quarz angeführt.

4.2 Fumarolen

Ein weiterer Beleg für hydrothermale Prozesse im Bereich der Geologie sind Fumarolen (Fumarole 2019). Damit werden aktive vulkanische Gas- und Dampf-Ausströmungen bezeichnet, deren Temperatur die Lufttemperatur deutlich übersteigt.

Die Temperatur heißer Fumarolen liegt bei 1000 °C bis 250 °C. In der Nähe der Austrittsstelle sublimieren verschiedene Mineralien, wie Schwefel, Alkalichloride und Eisen-(III)-chlorid, wobei letzteres durch Wasserdampf oft zu schwarzglänzenden Hämatitkristallen umgewandelt wird. Bei Temperaturen unter 650 °C scheiden sich vorwiegend Sulfate ab.

Weitere bekannte Ablagerungen von Fumarolen sind:

- Sassolin (eine natürliche farblose Form der Orthoborsäure; mit Verunreinigung durch Schwefel - gelb, mit Eisenoxid braun),
- Schweflige Säure, die vulkanische Gesteine auslaugt (gebildet Luftoxidation von Schwefelwasserstoff),
- Rheniit (ReS_2) als einzig bekanntes Rheniummineral. Es wurde 1992 an den Fumarolen des Vulkans Kudrjawy auf der Kurileninsel Iturup (Russland) entdeckt (Korzinsky 1994).

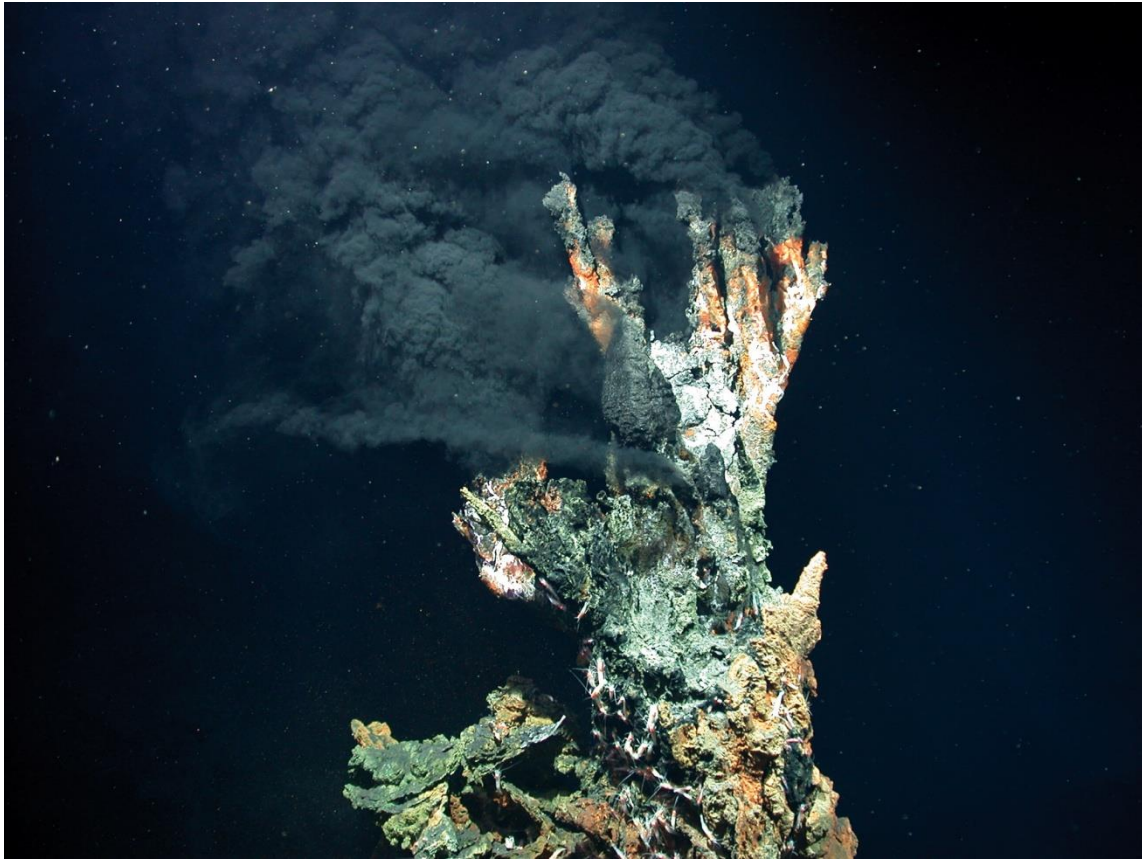
Auch Geysire und Solfatara gehören in diese Kategorie.

4.3 "black smoker"

Eine besondere Form der Fumarolen sind die sogenannten "black smoker", die erstmalig 1977 am Boden der Ostpazifischen Schwelle in 2400 m Tiefe entdeckt wurden (Schwarze Raucher 2019). Dabei handelt es sich um kaminartige Hydrothermalquellen, aus denen unter hohem Druck heißes Wasser mit gelösten Metallen bzw. Metallsulfiden und Schwefelwasserstoff ausgestoßen wird. An der Grenze zu sauerstoffreichem 2°C kaltem Meerwasser werden rauchartig schwarze Metallsulfide gebildet, die für den Namen verantwortlich sind. Gefunden wurden bis zu 15 m hohe Kamine mit Temperaturen des austretenden Wassers von bis zu 350 °C.

Nach derzeitigen Erkenntnissen entstehen "black smoker" hauptsächlich in Gebieten, in denen zwei Lithosphärenplatten mit ozeanischer Kruste auseinander gedrückt werden wie z.B. dem Mittelatlantischen Rücken. In diesen Gebieten dringt Meerwasser in der Tiefe bis zum heißen Basalt oder

Magma vor, wo es stark erhitzt wird. Über die "black smoker" wird es dann mit Metallen und Mineralien angereichert wieder in das Meerwasser abgegeben.



Der Schwarze Raucher „Kandelabra“ in 3.300 Meter Wassertiefe im Logatchev-Hydrothermalfeld am Mittelatlantischen Rücken

Quelle: MARUM – Zentrum für Marine Umweltwissenschaften, Universität Bremen - Marum (Universität Bremen), CC-BY 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=76498971>

Die bisher höchsten Wassertemperaturen von "black smokern" wurden bisher an den Schloten Two Boats und Sister Peaks im Bereich des Mittelatlantischen Rückens gemessen. Bei einer Wassertiefe von 3000 m lag die Wassertemperatur bei einem Wasserdruck von 298 bar bei 464 °C. Damit wurde auch nachgewiesen, dass die Bedingungen der "black smoker" bis in den Überkritischen Bereich reichen (Brahic 2008).

Im Bereich der "black smoker" kommt es so zur Bildung von submarinen Vererzungen in Sedimenten und Tuffen. Wegen der abgelagerten Erzvorkommen sind schwarze Raucher für den Abbau von seltenen Metallen von Interesse. Als Beispiel für die Ergiebigkeit einer solchen Vererzung sei der Rammelsberg bei Goslar angeführt, dessen Vererzung am Meeresboden zur Zeit des Devon durch den Austritt heißer metallhaltiger Thermen entstand.

Im Bereich der "black smoker" haben sich Biotope entwickelt, in denen Bakterien und Archaeen als Energiequelle die Oxidation von Schwefelwasserstoff nutzen, um aus Kohlenstoffdioxid und weiteren anorganischen Stoffen organische Stoffe aufzubauen, die dann andere Arten für den Stoffwechsel nutzen können. Interessanterweise wurde in einem solchen Lebensraum auch ein grünes Schwefelbakterium entdeckt, welches mit äußerst lichtempfindlichen Chlorosomen Wärmestrahlung (nahes Infrarot) der "black smoker" für die Photosynthese nutzt (Beatty 2005).

Dabei ist besonders hervorzuheben, dass insbesondere viele dieser Bakterien und Archaeen als thermophil bzw. hyperthermophil anzusehen sind (biologie-seite 2019a), was zeigt in welchen weiten Grenzen Leben möglich ist. So kann die Archaeae Strain 121 noch bei 121 °C ihre Population alle 24 Stunden verdoppeln. Entdeckt wurde sie an einem "black smoker" des Juan-de-Fuca-Rückens im Pazifik (Kashefi, K.; Lovley, D. R. 2003).

Diese Biotope werden weiterhin von verschiedenen Krabben, Bartwürmern, Muscheln und Seesternen bewohnt. Hier ist besonders der Wurm *Alvinella pompejana* hervorzuheben, der Temperaturen bis zu 80 °C toleriert (biologie-seite 2019b). Da die "black smoker" nur ca. 20 Jahre aktiv sind, wird danach die Umgebung für das entstandene Biotop lebensfeindlich. Der Weg dieser Meeresbewohner zu neuen aktiven "black smokern" ist noch nicht endgültig geklärt.

Neben den allseits bekannten "black smokern" existieren auch "white smoker", deren Wasser überwiegend sulfathaltige Mineralien (Anhydrit, Baryt) und Kieselsäure enthält, und die im Bereich der Abkühlung als "weißer Rauch" auftreten. Sie sind meist am Rand der hydrothermalen Felder zu finden. Unabhängig von hydrothermalen Feldern können ebenfalls weiße Schloten entstehen. So können Gesteine des Erdmantels – so genannte Peridotite – bei Kontakt mit Meerwasser chemisch zu Serpentin umgewandelt werden. Da diese Reaktion exotherm ist, erhitzt sich das Wasser, welches Mineralien löst und diese dann als "weißen Rauch" in die Umgebung abgibt. Als Beispiel dafür gilt Lost City auf dem Gipfelplateau des Unterwasser-Bergmassivs Atlantis (Nowack 2003). Auch im Bereich der "white smoker" haben sich vielfältige Biotope entwickelt.

Wegen der extremen Umweltbedingungen im Bereich der "smoker" werden diese als möglicher Ort für die Entstehung des Lebens angesehen. So konnten Huber et al. (2012) zeigen, dass sich unter hydrothermalen Bedingungen an entsprechenden Eisen- und Nickel-Katalysatoren einfache organische Verbindungen wie die Aminosäuren Alanin, Glycin und Serin bilden. Entlang des Strömungswegs der Schloten können bei sich ändernden Werten von Temperatur, Druck und pH-Wert dann Reaktionsbedingungen herrschen, für die Bildung von Biomolekülen geeignet sind.

Ein Forscherteam um den Biophysiker Dieter Braun von der Ludwig-Maximilians-Universität München konnte empirisch nachweisen, dass wasserumspülte Gesteinsporen unter dem Einfluss von Hitze (etwa durch Vulkane oder hydrothermale Schloten) günstige Reaktionsräume für die Entstehung und Anreicherung komplexer Biomoleküle wie RNA und DNA darstellen. Dabei reichern diese sich im kühleren Bereich der Poren an, was eine Voraussetzung für die Entstehung und Vervielfältigung komplexer Biomoleküle ist (Neukamm 2015).

5. Hydrothermale Prozesse in der Technik

5.1 Züchtung von Quarzkristallen

Die Züchtung von Quarzkristallen ist das klassische Beispiel für eine Hydrothermalsynthese. Die Jahresproduktion von synthetischen Quarzkristallen umfasst mittlerweile mehrere Tausend t. Anwendung finden die synthetisierten Kristalle u.a. als Schwingquarze in der Elektronik und für die optische Industrie.

Die Bedingungen bei der Züchtung von Quarzkristallen entsprechen der Definition für die Hydrothermalsynthese des Lexikons der Chemie auf Spektrum.de.

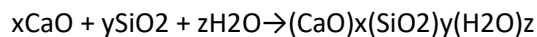
Für die Züchtung von Quarzkristallen werden vertikale Autoklaven genutzt (Schwingquarz 2019). Ausgangsstoff ist Naturquarz, der im unteren Bereich des Autoklaven bei 400 °C und 800 bar unter Kieselsäurebildung bis zur Sättigung gelöst wird. Als Lösungsmittel wird Natronlauge eingesetzt. Im oberen Bereich des Autoklaven erfolgt bei 400 °C und 1000 bis 2000 bar die Kristallisation an Impfkristallen, wobei die Temperatur etwas geringer ist als im unteren Bereich. Durch Konvektion wird ein Kreislauf aufrecht erhalten, so dass Material zum Wachstum des Kristalls nachgeliefert wird. Die Wachstumszeit schwankt in Abhängigkeit von Größe und Qualität des benötigten Produktes zwischen mehreren Wochen und einem Jahr. Der Stromverbrauch ist der Haupt-Kostenfaktor für den Materialpreis (Seydel 2012).

Über Zusatzstoffe lassen sich gezielt die Wachstumsgeschwindigkeit und die Eigenschaften der Kristalle beeinflussen.

Außer Quarz sind Beryll, Smaragd, Serpentin, AlPO₄ (Berlinit), Korund und dergleichen hydrothermal synthetisiert worden (Kleber 1969).

5.2 Herstellung von Kalksandstein und Porenbeton

Zur Herstellung der Kalksandsteine werden Branntkalk und Sand unter Zugabe von Wasser gemischt. Wenn sich der Branntkalk mit Wasser zu Kalkhydrat umgewandelt hat, wird für das Gemisch die nötige Pressfeuchte eingestellt. Anschließend werden Steinrohlinge mittels hydraulischer Pressen erzeugt. Die Rohlinge werden auf Transportwagen gestapelt und anschließend in einen beiderseits zu öffnenden Autoklaven gefahren. In diesem werde die Rohlinge bei einem Satttdampfdruck von 14 bis 15 bar und einer entsprechenden Temperatur von bis zu ca. 200 °C über einen Zeitraum von 4 bis 8 Stunden gehärtet. Dabei reagiert der Wasserdampf mit der Oberfläche der Quarzsandkörner zu Kieselsäure, die dann mit dem vorhandenen Kalkhydrat Kalksilikathydrat-Phasen (abgekürzt CSH-Phasen) bildet.



Dabei wird ausgenutzt, dass die Löslichkeit von Kalk mit steigender Temperatur abnimmt, aber Löslichkeit von Quarz zunimmt (Middendorf, Eden 2011). Durch das Aufwachsen der CSH-Phasen auf die Sandkörner und deren feste Verzahnung bilden sich die festen Strukturen der Kalksandsteine.

Eine Anlage zur Herstellung von Kalksandsteinen besteht aus mehreren parallelgeschalteten Autoklaven und einer Dampferzeugungsanlage. In der Dampferzeugeranlage wird Satttdampf ohne Überhitzung erzeugt, der in den aufzuheizenden Autoklaven eingespeist wird um den hydrothermalen Zustand zu erreichen. Anfallendes Kondensat wird aufgefangen, der Mischanlage als Anmachwasser wieder zugeführt und kann nach ausreichender Aufbereitung auch in den Dampferzeuger zurückgeführt werden. Weiterhin wird zur effektiven Energieausnutzung Wasserdampf aus einem abzukühlenden Autoklaven, in dem die hydrothermale Erhärtung des Kalksandsteins beendet wurde, entnommen und in den aufzuheizenden Autoklaven überführt. Um in der Zeit der hydrothermalen Erhärtung des Kalksandsteins die vorgegebenen Temperatur und Druckverhältnisse aufrecht zu erhalten, wird periodisch Satttdampf in den Autoklaven eingespeist.

Die erzeugten Kalksandsteine werden für tragendes und nicht tragendes Mauerwerk überwiegend für die Erstellung von Außen- und Innenwänden, sowie von Kellerwänden verwendet. Neben den üblichen Kalksandsteinformaten werden auch Planelemente angeboten. Diese werden heutzutage als kompletter Wandbausatz incl. aller Passelemente zusammen mit EDV-Versetzplänen auf die Baustelle geliefert.

Das Verfahren zur Herstellung von Kalksandsteinen wurde um 1856 von Anton Bernhardt zur preiswerten Herstellung von Baumaterial für den sozialen Wohnungsbau entwickelt.

Die historische Entwicklung von Porenbeton begann im 19. Jahrhundert. Laborversuche des schwedischen Architekten Axel Erikson in den Jahren 1918 bis 1923 führten zu einem patentierten Verfahren. Im Jahr 1929 startete im schwedischen Yxhult die Produktion.

Porenbeton besteht hauptsächlich aus den Rohstoffen Sand, Zement, Kalk und Wasser. Nach dem Mahlen des Sandes werden die Rohstoffe unter Zusatz von Wasser und Aluminiumpulver gemischt und anschließend in eine Wanne (Form) gegossen. In der alkalischen Mörtelsuspension reagiert das Aluminium mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff, wobei die Suspension unter Porenbildung aufschäumt. Nach Erreichung des Endvolumens und einer gewissen Verfestigung werden aus den Blöcken die späteren Steinformen herausgearbeitet. Auch hier werden die Rohlinge in einen Autoklaven eingebracht und bei einem Satttdampfdruck von 12 bar und einer entsprechenden Temperatur von bis zu 180 °C über einen Zeitraum von 4 bis 8 Stunden gehärtet. Dabei bildet Kieselsäure von der Oberfläche des gemahlenden Sandes mit Kalkhydrat Kalksilikathydrat-Phasen (abgekürzt CSH-Phasen genannt; $x\text{CaO}_y\text{SiO}_2z\text{H}_2\text{O}$), insbesondere Tobermorit. Die Technologie der Erhärtung des Porenbetons im Autoklaven entspricht der Erhärtung der Kalksandsteine.



Porenbetonsteine nach der Härtung im geöffneten Autoklaven

Quelle: 2018_07_26_11h58-DSC08847_Baustoffwerke Havelland_(c) Andreas Herz.jpg

Durch die Härtung im Wasserdampf benötigt Porenbeton bei der Produktion im Vergleich zu Tonziegeln weniger Energie. Im Vergleich zum Kalksandstein weist Porenbeton eine erheblich geringere Rohdichte auf. Es werden auch bewehrte Stürze durch einbringen von Bewehrungen in die Wannan (Formen) vor der Zugabe der Mörtelsuspension hergestellt.

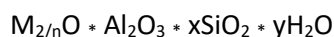
Produkt	Energieaufwand zur Herstellung MJ/m ³
Klinker, frostbeständig	6160
Vollziegel	4000
Kalksandstein	2483
Leichtziegel	1555
Porenbetonstein	1315

Primärenergieinhalt von ausgewählten Baustoffen (Forum 2019; Schneider, Pföh, Grimm 2015)

Neben dem geringeren Energieverbrauch zur Herstellung von Kalksandstein bzw. Porenbeton gegenüber gebrannten Produkten kann insbesondere beim Einsatz von Porenbeton als Baustoff auf eine zusätzliche Wärmedämmung des zu errichtenden Gebäudes verzichtet werden.

5.3 Herstellung von Zeolithen

Zeolithe sind natürliche oder künstliche Alumo-Silikate, die eine regelmäßige Anordnung von Hohlräumen und Kanälen und eine große innere Oberfläche aufweisen. Die Zusammensetzung der Zeolithe kann durch folgende Formel beschrieben werden:



wobei M im Allgemeinen das Kation eines Alkali- oder Erdalkalimetall ist. Da sie nicht in das Hauptgitter des Kristalls eingebaut sind, können sie ausgetauscht werden. n zeigt die Wertigkeit von M an. Die Größe x bestimmt in bedeutendem Maße die Struktur und Eigenschaft der Zeolithe. Z gibt die mögliche Zahl der aufnehmbaren Wassermoleküle an, die beim Erhitzen abgegeben werden können, ohne Zerstörung der Kristallstruktur. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit des Einsatzes von Zeolithen als Trocknungsmittel.

Üblicherweise werden kieselsäurearme Zeolithe in stark alkalischem Milieu synthetisiert, wobei Natriumsilikat als Rohstoffquelle genutzt wird. Kieselsäurereiche Zeolithe werden in schwach alkalischem Milieu aus Kieselsäuregelen oder -solen hergestellt. Die gebildeten Alumosilikatgele werden

unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen von 60 °C bis 200 °C kristallisiert (Muchlenov et.al. 1976).

Für Zeolithe ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Anwendung in der Technik. So werden sie in der chemischen Industrie als Katalysatoren (Beispiel katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen (FCC Katalysatoren 2019) und für Trennprozesse (Beispiel PAREX-Verfahren zur Gewinnung von geradkettigen Alkanen aus Erdöl (Bülow 2015) eingesetzt. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist auch der Ersatz von Phosphaten in Waschmitteln als Wasserenthärter.

Zur Überführung von Zeolithen in praktisch nutzbare Katalysatoren werden drei Verfahren beschrieben:

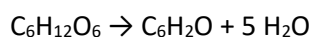
- Ionenaustausch,
- Imprägnierung,
- Einführung der katalytisch aktiven Komponente während der Zeolithsynthese.

Als Trocknungsmittel finden Zeolithe eine breite Anwendung. So wird der Zeolith 3A als Trocknungsmittel für den Scheibenzwischenraum von Isolierglasscheiben eingesetzt (Arnold 2019). Dadurch kann über einen langen Zeitraum sichergestellt werden, dass kein Wasserdampf in den Bereich zwischen den Scheiben eindiffundieren kann, was diese beschlagen lassen würde und einen vorzeitigen Austausch nach sich zöge.

Auch für die Energiewende können Zeolithe Bedeutung erlangen. So sind Sorptionsspeicher eine wichtige Gruppe von thermochemischen Speichern. Als Speichermedien werden hygroskopische Stoffe mit großer innerer Oberfläche, wie Zeolithe und Silicagel genutzt. Die energetische Beladung des Speichers erfolgt durch Trocknung (Desorption von Wasser) des Speichermaterials bei Wärmezufuhr. Bei Feuchtezufuhr wird durch Sorptionsprozesse Wärme frei, die dann genutzt werden kann (Mertzsch 2014).

5.4 Herstellung von Kohle durch hydrothermale Carbonisierung

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC), das heißt die Abspaltung von Wasser aus Biomasse, wurde von Friedrich Bergius 1913 erstmals beschrieben (Grimm 2009). In Anwesenheit von Wasser bilden sich aus Biomasse bei Temperaturen von 180 °C bis 250 °C und dem sich einstellenden Druck von 15 bis 30 bar innerhalb von 4 bis 24 Stunden braunkohlenähnliche Strukturen (Vorlop et.al. 2009). Als stark vereinfachte Reaktionsgleichung wird



angegeben. Der HTC-Prozess wurde auch als kontinuierliches Verfahren entwickelt.

Seit Mitte der 2000er Jahre wird verstärkt an der Nutzung des HTC-Prozesses gearbeitet. Ziele dieser Arbeiten sind u.a.:

- Verwertung von Grünabfällen mit dem Ziel Biokohlen für die energetische Nutzung zu erzeugen,
- Schaffung von Biokohlen zur Bodenverbesserung (Stichwort Terra Preta).



Biokohle aus der Pilotanlage der Firma SunCoal Industries GmbH
Hergestellt nach CarboREN-Verfahren

Foto: Norbert Mertzsch

Nach einer anfänglichen Euphorie ist es in den letzten Jahren um diese Verfahren etwas ruhiger geworden. Das kann zum einen daran liegen, dass die Potentiale der verwertbaren Biomasse realisti-

scher eingeschätzt werden und zum anderen, dass es derzeit keinen bzw. nur einen sehr kleinen Markt für Biokohle zur Bodenverbesserung gibt. Negativ dürfte sich auch die Zuordnung des Themas Biokohle zum CLIMATE ENGINEERING hinsichtlich der Nutzung als Maßnahme zum Erhalt der Bodenfruchtbarkeit unter den Bedingungen des Klimawandels auswirken (Mertzsch 2015). Derzeit darf darüber hinaus aus rechtlichen Gründen Holzkohle nur sehr eingeschränkt für landwirtschaftliche Anwendungen genutzt werden.

5.5 Weitere Beispiele

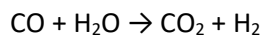
Weitere Anwendungen von hydrothermalen Verfahren sind (nach Schlegel 1982c):

- Hydrothermale Herstellung synthetischer Rohstoffe
- Hydrothermalen Aufschluss von Rohstoffen
- Hydrothermale Erhärtung von zementgebundenen Baustoffen
- Chemische Verfahren

5.6 Bildung von Gahnit in Kohlenmonoxid-Tieftemperaturkonvertierungskatalysatoren

Auch wenn die hydrothermalen Prozesse entsprechend der Naturgesetze ablaufen, sind im technischen Bereich nicht alle erwünscht, wie nachfolgend beschrieben.

Wasserstoff, der in der chemischen Industrie z.B. für die Ammoniaksynthese benötigt wird, wird nach wie vor hauptsächlich aus fossilen Rohstoffen, vor allem Erdgas, hergestellt. In Anlagen, die nach dem Steamreforming-Verfahren arbeiten, werden dazu die Prozessstufen Hydroentschwefelung, Reformierung, Kohlenmonoxidkonvertierung und Kohlendioxidentfernung benötigt. Einen besonderen Schwerpunkt nimmt dabei die Kohlenmonoxidkonvertierung ein, in der das im Synthesegas noch vorhandene Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird:



Um die Kohlenmonoxidkonvertierung effektiv ausführen zu können, wird diese in eine Hochtemperaturkonvertierungsstufe, die bei ca. 400 °C mit chrompromotierten Eisenkatalysatoren arbeitet, und eine Tieftemperaturkonvertierungsstufe, die bei 200 °C bis 230°C mit meist kupferhaltigen Katalysatoren arbeitet, unterteilt.

Für die Tieftemperaturkonvertierung wurden zur Zeit der Untersuchungen (um 1980) vorrangig Katalysatoren des ternären Systems CuO-ZnO-Al₂O₃ genutzt. Vor Beginn der Nutzung der Katalysatoren wurde das Kupferoxid mit Wasserstoff zu katalytisch aktivem Kupfer im Reaktor reduziert. Zum gesicherten Ausbau des Katalysators erfolgte vorher eine Oxidation. Die Lebensdauer dieser Katalysatoren war gering und erreichte oft nicht die erwartete Einsatzzeit von zwei Jahre, was negative Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit der Anlagen hatte.

Die Phasenanalyse dieser Katalysatoren nach dem Einsatz ließ erkennen, dass sich in allen Fällen aus dem Aluminiumoxid der Katalysatoren mit Teilen des vorhandenen Zinkoxids die Spinellverbindung Gahnit gebildet hat (Mertzsch 1984a). Erklärt wurde die Gahnitbildung damals durch eine Überhitzung des Katalysators bei der Aufoxidation vor seinem Ausbau. Da eine Katalysatorprobe eines noch reduzierten Katalysators, die unter Schutzgas ausgebaut wurde, also nicht überhitzt sein konnte, ebenfalls die Bildung von Gahnit zeigte, mussten andere Ursachen für dessen Bildung vorliegen.

In nachfolgenden Untersuchungen zur Gahnitbildung in den Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass

- die Gahnitbildung normalerweise im Katalysator etwa 400 °C über der Betriebstemperatur einsetzt,
- der Einfluss von Mineralisatoren keine entscheidende Bedeutung besitzt.

Da Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid keinen Einfluss auf den Beginn der Gahnitbildung haben, wurde entsprechend der Hydrothermalsynthese von Spinell nach Ved und Zharov der Einfluss von Wasserdampf auf den Katalysator bei 200 ± 10 °C und einem sich einstellenden Druck von 13 bis 19 bar untersucht. Dabei zeigte sich, dass in allen hydrothermalbehandelten Katalysatorproben ein säurelöslicher Rückstand auftrat, der nach röntgendiffraktometrischer Analyse als Zink-Kupfer-

Aluminium-Spinell der Zusammensetzung $Zn_{0,75...0,80}Cu_{0,20...0,25}Al_2O_4$ identifiziert wurde. Die Primärteilchengröße dieses Spinells betrug 10 bis 15 nm. Auffallend gegenüber reinem Gahnit ist, die große Gitterkonstante von $a_0 = 0,8175$ gegenüber $a_0 = 0,8085$ im Normalfall, die sich auch durch den teilweisen Ersatz von Zinkionen durch Kupferionen nicht erklären ließ. Diese Erscheinung lässt die Annahme zu, dass der Bildungsweg des Gahnit einen Einfluss auf die Gitterkonstante hat.

	Vergleich	"0" h	6 h	2 h
Säurelösliches Al_2O_3 %	16,6	5,6	4,6	3,2
Festigkeit MPa	23,30	1,97	2,96	2,49

Modelluntersuchungen zur Gahnitbildung in einem Katalysator des ternären Systems $CuO-ZnO-Al_2O_3$ beim Tempern bei 200 ± 10 °C und 13 bis 19 bar in Anwesenheit von gesättigtem Wasserdampf

Einen Einfluss auf den Bildungsweg des Gahnit könnte auch das Katalysatorgift Chlorid haben. Dieses kann mit dem Zinkoxid des Katalysators Zinkchlorid bilden, welches unter den Bedingungen der Konvertierungsreaktion wegen seiner Hygroskopizität möglicherweise einen Lösungsfilm auf dem Katalysator bildet (Mertzsch et.al. 1984b). Das könnte auch die hydrothermale Gahnitbildung ohne die Erreichung des Sättigungsdampfdrucks erklären.

5.7 Migration von Radioaktivität im Primärkreislauf von Kernkraftwerken

Die im Primärkreislauf eines Kernkraftwerkes eingesetzten metallischen Werkstoffe sind unter den gegebenen Kühlmittelbedingungen thermodynamisch instabil. Sie passivieren jedoch rasch durch Bildung einer thermodynamisch stabilen, sehr dichten Oxidschicht. Die metallnahe Schutzschicht verhindert wirkungsvoll den weiteren Angriff auf den Grundwerkstoff und verlangsamt nachhaltig den weiteren Korrosionsvorgang. Von dieser metallnahen Schutzschicht setzt sich deutlich die äußere Oxidschicht ab, in der sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Löse- und Abscheidvorgängen der im Primärkreislauf vorhandenen Korrosionsprodukte einstellt.

Während die metallnahe Schutzschicht vorwiegend aus Spinellenverbindungen der Oxide des Grundmetalls des Primärkreislaufs besteht, kann die äußere Oxidschicht Spinellverbindungen der Oxide fernerer Bauteile enthalten (Bolz et.al. 2013).

Durch lösende und erodierende Angriffe an der wassernahen Oxidlage sowie beim Korrosionsprozess gehen Korrosionsprodukte in das Primärkühlwasser über. Sie lagern sich sehr schnell - in der Regel mit einer Wahrscheinlichkeit bei $10^{-3}/s$ - an anderer Stelle wieder ab (Winkler et.al. 1984). Auch auf Brennstabhüllen erfolgt eine Ablagerung von Korrosionsprodukten des Stahls bzw. der Nickelbasislegierungen von Dampferzeugern. Dort werden sie aktiviert und bilden die Hauptquelle der radioaktiven Korrosionsprodukte im Primärkreislaufsystem.

Während des Betriebes und in den ersten Stunden der Abschaltung des Reaktors wird die Aktivität durch das kurzlebige Nuklid ^{56}Mn bestimmt. Nach mehreren Betriebsjahren wird bei längeren Stillständen das relativ langlebige Kobaltnuklid ^{60}Co dominierend.

Als wirkungsvollste Maßnahme zur Senkung der Strahlenbelastung gilt die Dekontamination des Primärkreislaufs. Dafür gibt es die verschiedensten Verfahren, die vielfach die Oxidschichten bis zum Grundmetall abtragen. Dafür wurden organische Säuren (Zitronensäure, Oxalssäure und Ethylendiamintetraessigsäure) im Wechsel mit alkalischer Permanganatlösung bei Temperaturen um 100 °C eingesetzt. Im KKW Rheinsberg wurde nach diesem Verfahren über lange Jahre erfolgreich der Primärkreislauf einschließlich Reaktor und Spaltzone dekontaminiert. In den letzten Jahren wurden die Dekontaminationsverfahren so weiterentwickelt, dass der Abtrag der Korrosionsschichten schonender erfolgt und der Abfall minimiert wird.

Ein anderer Weg die Migration von Radioaktivität im Primärkreislauf zu verringern ist der Einbau von Zinkionen in die Spinellstrukturen der Schutzschicht. So wurde Mitte der 1980er Jahre festgestellt, dass in Siedewasserreaktoranlagen mit "natürlichem" Zinkgehalt die Ortsdosisleistung wesentlich geringer war als in anderen Anlagen (Faust et.al. 2018). Umfangreiche Untersuchungen ergaben, dass in Anwesenheit von Zn^{2+} dünnere aber dafür dichtere Oxidschichten entstanden, in denen der Einbau von ^{60}Co verringert war. Als Erklärung wird angenommen, dass mit Zn^{2+} -Ionen stabilere (energetisch günstigere) Spinelle gebildet werden als mit anderen zweiwertigen Metallionen wie z.B. Fe^{2+} ,

Ni²⁺ oder Co²⁺. Durch die Zinkdosierung wird auch die Mobilisierbarkeit von Ablagerungen auf Brennelement-Oberflächen verringert, wodurch der Aktivitätsaufbau verringert wird. Desweiteren verringert sich auch die Korrosionsgeschwindigkeit der verwendeten austenitischen Cr-Ni-Stähle und von Nickellegierungen.

Nach der praktischen Anwendung in Siedewasserreaktoranlagen wurde das Verfahren auch auf Druckwasserreaktoranlagen übertragen. Mittlerweile wird das Verfahren in vielen Kraftwerksanlagen der Welt eingesetzt.

Um die Bildung von Aktivierungsprodukten des Zinks zu vermeiden, besteht die Notwendigkeit Zink zu verwenden, bei welchem das Zinkisotop ⁶⁴Zn abgereichert wurde.

Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung des Aktivitätsaufbaus in Druckwasserreaktoren wurde in der Dosierung von Hydrazin im Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors gesehen, da bekannt ist, dass überschüssiges Hydrazin zur Bildung einer Korrosionsschutzschicht aus Magnetit auf niedrig legierten Stählen beiträgt.

Auf der Grundlage des heutigen Kenntnisstandes ist allerdings festzustellen, dass nur die Verwirklichung eines Komplexes abgestimmter Maßnahmen (z. B. Werkstoffauswahl, Primärkühlmittelchemie, Reinigungs- und Instandhaltungstechnologie, Arbeitsorganisation, Strahlenschutz) spürbare Erfolge bei der Verminderung des Aktivitätsaufbaus und damit der Strahlenbelastung garantiert.

Literatur

Arnold, C. (2019): <https://www.arnold-chemie.de/angebot/fuer-einkaeufer/wareneingangskontrolle-von-zeolithen/> (abgerufen am 19.07.2019).

Beatty, J. Th.; Overmann, J.; Lince, M. T.; Manske, A. K.; Lang, A. S.; Blankenship, R. E.; Van Dover, C. L.; Martinson, T. A.; Plumley, F. G. (2005): An obligately photosynthetic bacterial anaerobefrom a deep-sea hydrothermal vent. PNAS June 28, 2005, vol. 102 no. 26, S. 9306–9310, URL: <https://www.pnas.org/content/pnas/102/26/9306.full.pdf> (abgerufen am 19.07.2019).

biologie-seite (2019a): <https://www.biologie-seite.de/Biologie/Thermophil> (abgerufen am 19.07.2019).

biologie-seite (2019b): <https://www.biologie-seite.de/Biologie/Pompejiwurm> (abgerufen am 19.07.2019).

Bohnsack, G. (1987): The solubility of magnetite in water and in aqueous solutions of acid and alkali. Essen.

Bolz, M.; Speck, A.; Böttcher, F.; Riehm, S. (2013): Einfluss des Lastfolgebetriebs auf die Chemie der Primär- Und Sekundärkreislaufs eines Kernkraftwerks mit Druckwasserreaktor. atw 58(2013), Heft 7, S. 440–445, URL: https://www.kernd.eu/kernd-wAssets/docs/fachzeitschrift-atw/2013/atw2013_07_bolz_lastfolgebetrieb_dwr.pdf.

Brahic, C. (2008): Found: The hottest water on Earth. New Scientist Earth 4 August 2008, URL: <https://www.newscientist.com/article/dn14456-found-the-hottest-water-on-earth/>.

Brunner, G. (2014): Akademie Aktuell 03–2014, S. 46–51; URL: https://www.badw.de/fileadmin/pub/akademieAktuell/2014/50/0314_10_Brunner_V04.pdf.

Bülow, M. (2015): Zeolith-Forschung am ZIPC der Akademie der Wissenschaften der DDR. Leibniz Online, Jahrgang 2015, Nr. 18, URL: <http://leibnizsozietat.de/wp-content/uploads/2015/03/buelow.pdf>.

Definition 1 (2019): <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/hydrothermalsynthese/4268> (abgerufen am 19.07.2019).

Definition2 (2019): <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/hydrothermalsynthese/7282> (abgerufen am 19.07.2019).

- Faust, S.; Fleck, I.; Jendrich, U.; Michel, F. (2018): Untersuchungen zu sicherheitstechnisch bedeutsamen Aspekten bei der Dekontamination von Reaktorkühlkreisläufen in Kernkraftwerken. GRS – 492, URL: <https://www.grs.de/publikationen/grs-492>.
- FCC-Katalysatoren (2019): <https://deacademic.com/dic.nsf/dewiki/2360850#Katalysatoren> (abgerufen am 19.07.2019).
- Forum (2019): Forum Nachhaltiges Bauen. URL: <https://nachhaltiges-bauen.de/baustoffe/Leichtziegel> (abgerufen am 22.07.2019).
- Fumarole (2019): <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/fumarole/5325> (abgerufen am 19.07.2019).
- Grimm, Ch. (2009): Fördervorhaben der DBU zur Hydrothermalen Karbonisierung – Ziel und Stand. In Gülzower Fachgespräche Band 33, Hydrothermale Carbonisierung, 2010, S. 33–40.
- Huber, C.; Kraus, F.; Hanzlik, M.; Eisenreich, W.; Wächtershäuser, G. (2012) Elements of metabolic evolution. *Chemistry* 18, 2063–2080. zitiert in <http://ag-evolutionsbiologie.net/html/2015/entstehung-leben-gesteinsporen.html>.
- Kashefi, K.; Lovley, D. R. (2003): *SCIENCE*, Vol 301 (15 August 2003) S. 934; <https://science.sciencemag.org/content/301/5635/934>.
- Kleber, W. (1969): Einführung in die Kristallographie. Berlin, S. 104.
- Klose, M.; Naberuchin, J. I. (1986): Wasser – Struktur und Dynamik. Berlin, S. 7.
- Korzinsky, M. A.; Tkachenko, S. I.; Shmulovich, K. I.; Taran, Y. A.; Steinberg, G. S. (1994): Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano. *Nature* volume 369 (1994) S. 51–52, URL: <https://www.nature.com/articles/369051a0>.
- Kümmel, R; Papp, S. (1987): Umweltchemie Eine Einführung. Leipzig, S. 39.
- Lagerstätten (2019): <https://uni-tuebingen.de/fakultaeten/mathematisch-naturwissenschaftliche-fakultaet/fachbereiche/geowissenschaften/sammlungen/mineralogische-sammlung/inhalt-der-sammlung/erze-und-erzlagerstaetten/> (abgerufen am 19.07.2019).
- Lithium (2018): <https://tu-freiberg.de/presse/das-zinnwald-lithium-projekt-aktueller-stand-und-kuenftige-entwicklung> (abgerufen am 19.07.2019).
- Mertzsch, N. (1983): "Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Kohlenmonoxid-Tieftemperatur-Konvertierungskatalysatoren des ternären CuO/ZnO/Al₂O₃"; Dissertation; Halle/Saale; S. 83.
- Mertzsch, N. (2014): Speicherung Erneuerbarer Energien – Versuch eines Überblicks. Leibniz Online, Jahrgang 2014, URL: <https://leibnizsozietaet.de/wp-content/uploads/2014/01/mertzsch.pdf>.
- Mertzsch, N. (2015): Anmerkungen zum Workshop „Naturressourcen, Energie, Umwelt: Wechselwirkungen und aktuelle Probleme“. Leibniz Online, Jahrgang 2015, Nr. 17, URL: <http://www.leibnizsozietaet.de/wp-content/uploads/2015/02/mertzsch.pdf>.
- Mertzsch, N.; Jödicke, G.; Wolf, F.; Renger, P. (1984b): Zur Wirkungsweise des Katalysatorgiftes Chlorid auf Kohlenmonoxid-Tieftemperaturkonvertierungskatalysatoren des ternären Systems CuO-ZnO-Al₂O₃. *Chem. Techn.*, 36. Jg., Heft 6, S. 245–247.
- Mertzsch, N.; Sonntag, H.; Wolf, F.; Renger, P. (1984a): Über die Bildung von Gahnit in Kohlenmonoxid-Tieftemperaturkonvertierungskatalysatoren des ternären Systems CuO-ZnO-Al₂O₃. *Chem. Techn.*, 36. Jg., Heft 7, S. 293–295.
- Middendorf, E; Eden, W. (2011): Die Aktuelle-Wochenschau© der GDCh – Bauen und Chemie 51/2011, URL: http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/druck/2011/wochenschau51_2011.pdf (abgerufen am 19.07.2019).

- Muchlenov, I.P.; Dobkina, E.I.; Derjužkina, V.I.; Soroko, V.E. (1976): Technologie der Katalysatoren. Leipzig, S. 165–168.
- Neukamm, M. (2015): <http://ag-evolutionsbiologie.net/html/2015/entstehung-leben-gesteinsporen.html> (abgerufen am 19.07.2019).
- Nowack, M. (2003): <https://www.spektrum.de/news/lost-city/621319> (abgerufen am 19.07.2019)
- Pegmatit (2019): <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/pegmatit/12018> (abgerufen am 19.07.2019).
- Schlegel, E. (1982a): Grundlagen technischer hydrothermaler Prozesse. In: Freiburger Forschungshefte, A655 Grundstoff-Verfahrenstechnik, Silikattechnik, 1982, S. 7.
- Schlegel, E. (1982b): Grundlagen technischer hydrothermaler Prozesse. In: Freiburger Forschungshefte, A655 Grundstoff-Verfahrenstechnik, Silikattechnik, 1982, S. 67.
- Schlegel, E. (1982c): Grundlagen technischer hydrothermaler Prozesse. In: Freiburger Forschungshefte, A655 Grundstoff-Verfahrenstechnik, Silikattechnik, 1982, S. 17–22.
- Schneider, P.; Pfoh, S.; Grimm, F. (2015): Leitfaden 01 — Ökologische Kenndaten Baustoffe und Bauteile, TU München, S. 14; URL: https://www.ppe.tum.de/fileadmin/w00bqx/www/content_uploads/151016_Leitfaden_OEkologische_Kenndaten.pdf.
- Schmalzried, H. (1973): Festkörperreaktionen Chemie des festen Zustandes. Berlin, S. 88
- Schwarze Raucher (2019): <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/schwarze-raucher/60132> (abgerufen am 19.07.2019).
- Schwingquarz (2019): <https://de.wikipedia.org/wiki/Schwingquarz> (abgerufen am 19.07.2019).
- Seim, R. (1970): Minerale. Radebeul, S. 135–146.
- Seydel, E. (2012): Vom Naturquarz zur Präzisions-Zeitmessung. QuarzCom AG, URL: <http://www.quartzcom.com/upload/cms/user/BroschuereKristallGeschichterev.pdf>.
- Ved, E. I.; Zharov, E. F. (1971): Ukrain. Chim. Žurnal. 37. S. 1017–1019.
- Vorlop, K.-D.; Schuchardt, F.; Prüße, U. (2009): Hydrothermale Carbonisierung – Analyse und Ausblick. In Gülzower Fachgespräche Band 33, Hydrothermale Carbonisierung, 2010, S. 64–73.
- Wasser 1 (2019): http://www.chemie.de/lexikon/Wasser.html#Eigenschaften_von_Wasser (abgerufen am 19.07.2019).
- Winkler, R.; Schneider, W.; Bosholm, J.; Köhler, S.; Vollrath, S.; Zillmer, H.-G.; Herold, C. (1984): Chemie in Kraftwerken. Leipzig, S. 147–149.