

Erfahrungen im Landesamt für Geologie und Bergbau bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Festgesteinen als Datengrundlage für die Nutzung von geothermischer Energie

VOLKER GEHRMANN

Kurzfassung: Die verstärkte Nutzung geothermischer Energie ist ein wichtiger Bestandteil der zukünftigen weltweiten Energiepolitik. Aus diesem Grund steigt auch der Bedarf an Grundlagendaten zur Abschätzung der thermischen Eigenschaften von Gesteinskörpern zur Planung und Dimensionierung von geothermischen Anlagen. Zu diesen Grundlagendaten gehört die spezifische Wärmekapazität von Festgesteinen. Der vorliegende Artikel beschreibt eine einfache Methode zur Messung der spezifischen Wärmekapazität von Festgesteinskörpern nach dem Prinzip der Kalorimetrie, wie sie im Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz erprobt wurde.

Abstract: The increased use of geothermal energy is an important part of the prospective energy policy worldwide. For this reason the demand of basic data to estimate the thermal properties of bedrocks for planning and dimension of geothermal constructions rises. The specific heat capacity of hard rocks is one of the basic data. In this article a simple method of measuring the specific heat capacity of hard rocks according to the principle of calorimetry is described, as it was tested in the Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz (Geological Survey and Mining Authority of Rhineland-Palatinate).

Inhalt

1. Einleitung und Aufgabenstellung
 2. Grundlagen
 3. Methodik
 4. Beschreibung der Geräte
 5. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung
 - 5.1 Ermittlung des Wasserwertes
 - 5.2 Ermittlung der spez. Wärmekapazität von Festgesteinen
 6. Beschreibung des Probenmaterials
 7. Ergebnisse
 8. Fehlerbetrachtung und Diskussion
 9. Ausblick
- Schriften
Anhang

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Aufgrund der weltweiten Diskussion um die Auswirkungen der Nutzung fossiler Brennstoffe sind regenerative Energien für eine zukünftige Energieversorgung verstärkt in das öffentliche Interesse gerückt. Dazu zählt u.a. die Nutzung geothermischer Energie, wobei unterschieden wird zwischen der „tiefen“- und der „oberflächennahen“ Geothermie. Für eine ordnungsgemäße Dimensionierung und Konzipierung der Anlagen ist es sinnvoll, die dafür relevanten Parameter möglichst genau angeben zu können. Einer dieser Parameter ist die „spezifische Wärmekapazität“.

Der vorliegende Artikel beschreibt einen pragmatischen Ansatz zur Messung der spezifischen Wärmekapazität von trockenen Festgesteinsproben auf der Grundlage der Kalorimetrie im Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz (LGB). Hierbei sollten die Vor- und Nachteile dieser Methode unter Berücksichtigung der im LGB zur Verfügung stehenden Geräte ausgearbeitet bzw. im Hinblick auf zukünftige Aufgabenstellungen bewertet werden. Daher wurde das Kalorimeterverfahren auch mit anderen Methoden zur Messung der spezifischen Wärmekapazität („DSC-Verfahren“, Differential Scanning Calorimetry bzw. Dynamische Differenzkalorimetrie) verglichen.

Fernziel des Landesamtes ist es, für die in Rheinland-Pfalz typischen Gesteine Referenzwerte der spezifischen Wärmekapazität angeben zu können.

2. Grundlagen

Definition der spezifischen Wärmekapazität

Formelzeichen: C Einheit: $[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$

Die spezifische Wärmekapazität ist die Energiemenge in Joule (J), die erforderlich ist, um eine bestimmte Masse (kg) oder ein bestimmtes Volumen (m^3) einer Substanz um 1 Kelvin (K) zu erwärmen. Die Wärmekapazität von Festkörpern nimmt außerhalb des Bereichs von Phasenumwandlungen der Gesteine mit steigender Temperatur zu.

Definition der Kalorimetrie

Unter Kalorimetrie versteht man die Messung von Wärmemengen, die bei biologischen, chemischen oder physikalischen Vorgängen freigesetzt werden. Für die Bestimmung der direkten Kalorimetrie wird ein Kalorimeter verwendet. Im idealisierten Fall handelt es sich dabei um eine isolierte Apparatur zur Messung der freigesetzten Wärmemengen, ohne dass dieser Vorgang von außen beeinflusst wird.

Berechnung des Wasserwertes

Zur Berechnung des Wasserwertes (dient zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters, also der Wärmeaufnahme der Messapparatur, s. Kap. 3.) wurde die nachfolgend aufgeführte Formel verwendet:

$$C_K = \frac{C_W \cdot m_1 \cdot (v_1 - v_M)}{v_M - v_2} - C_W \cdot m_2$$

C_K = Wasserwert Kalorimeter $[J \cdot K^{-1}]$

C_W = spezifische Wärmekapazität Wasser $[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$

m_1 = Masse Wasser warm (zugegebenes Wasser) [g]

m_2 = Masse Wasser kalt (im Kalorimeter befindliches Wasser) [g]

v_1 = Temperatur Wasser warm [$^{\circ}C$]

v_2 Temperatur Wasser Kalt [°C]
 v_M Mischtemperatur [°C]

Berechnung der spezifischen Wärmekapazität

Für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität von Gesteinsproben wurde die nachfolgend aufgeführte Formel verwendet:

$$C_{\text{Probe}} = \frac{(C_W \cdot m_W + C_K) \cdot (v_M - v_W)}{M_1 \cdot -(v_1 - v_1)}$$

C_{Probe} = spezifische Wärmekapazität Probe [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
 C_W = spezifische Wärmekapazität Wasser [$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
 m_W = Masse Wasser kalt (im Kalorimeter befindliches Wasser) [g]
 C_K = Wasserwert Kalorimeter [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]
 v_W = Temperatur Wasser kalt (im Kalorimeter befindliches Wasser) [°C]
 m_1 = Masse Probekörper [g]
 v_1 = Temperatur Probe [°C]
 v_M = Mischtemperatur [°C]

Formeln zitiert aus BRINK et al. (2002)

3. Methodik

Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität von Festgesteinsproben nach dem Prinzip der Kalorimetrie ist es zunächst notwendig, den sogenannten „Wasserwert“ des Kalorimeters zu ermitteln, wobei es sich hier um ein „Dewargefäß“ handelt (dient der thermischen Isolierung des darin aufbewahrten Stoffs gegenüber seiner Umgebung). Der Wasserwert ist die Wärmemenge, die vom Dewargefäß selbst (leer, ohne Wasser) aufgenommen wird und für die weitere Berechnung bekannt sein muss. Zur Ermittlung des Wasserwertes wurde, um die gleichen Ausgangsbedingungen zu gewährleisten, die Masse und Temperatur des (kalten) Wassers im Dewargefäß sowie die Masse des warmen (zugegebenen) Wassers konstant gehalten. Die Temperatur des warmen (zugegebenen) Wassers variierte. Dabei wurde die Temperatur des zugegebenen warmen Wassers so gewählt, dass die daraus resultierende Mischtemperatur v_M des Wassers „in etwa“ der Mischtemperatur v_M der Gesteinsproben bei den hier gewählten Proben Temperaturen (also ca. 50°, 70° und 85 °C) entsprach. Zur Ermittlung des Wasserwertes sind die Messungen 5 bzw. 6- mal wiederholt (s. Anhang 2) und jeweils Mittelwerte gebildet worden. Der Messvorgang war abgeschlossen, wenn ein vollständiger Temperatúrausgleich erfolgte, also bei Erreichen der maximalen Mischtemperatur des Wassers. Die Vermischung des Wassers bis zum Erreichen der maximalen Mischtemperatur wurde mittels Magnetrührer unterstützt, um die Einflüsse des Geräte- bzw. systembedingten Wärmeverlustes nach außen auf einen möglichst kurzen Zeitraum zu begrenzen.

Für die Messung der spezifischen Wärmekapazität wurde eine Gesteinsprobe definierter Masse und Temperatur zu einer im Dewargefäß befindlichen Wasserfüllung definierter Masse und Temperatur gegeben und die Temperaturveränderung des Systems gemessen. Der Messvorgang war abgeschlossen, wenn ein vollständiger Temperatúrausgleich erfolgte, also bei Erreichen der maximalen Mischtemperatur. Dabei war der Wasserwert zu berücksichtigen (s.oben). Die Vermischung des Wassers erfolgte, wie bereits beschrieben, mittels Magnetrührer. Um für alle Messungen die glei-

chen Ausgangsbedingungen zu gewährleisten, blieben die Masse und Temperatur des (kalten) Wassers im Dewargefäß bei allen Messungen konstant (mit geringen Abweichungen im Zehntel-Gramm Bereich).

Zur Überprüfung der Tauglichkeit der Ausrüstung bzw. der Geräte war es notwendig, zunächst Metallproben (hier Aluminium und Blei) mit bekannter spezifischer Wärmekapazität zu messen (s. Anhang 3) und mit Literaturwerten zu vergleichen. Des Weiteren wurden 3 Proben bei der Mettler-Toledo GmbH, Gießen mittels DSC-Verfahren (Dynamische Differenzkalorimetrie) gemessen und mit den Messwerten der beim LGB gemessenen Proben verglichen (s. Anhang 4). Dieses Vorgehen diente gleichzeitig dazu, erste Einblicke in die Methodik des DSC-Verfahrens zu erhalten.

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität erfolgte die Aufheizung der trockenen Festgesteinsproben bei unterschiedlichen Temperaturen (auf jeweils rund 50°, 70° und 85 °C ; genaue Werte s. Anhang 1). Die genannten Aufheiztemperaturen orientierten sich dabei an gerätebedingten Randbedingungen wie z. B. dem Verhältnis der Probengröße zum Volumen des Dewargefäßes sowie der Eintauchtiefe des Thermomessfühlers. Bei den oben genannten Temperaturen können Phasenübergänge bei den Gesteinsproben ausgeschlossen werden.

Um Aussagen zur spezifischen Wärmekapazität im Bereich der oberflächennahen Geothermie treffen zu können, erfolgte auf der Basis der ermittelten Messwerte eine lineare Interpolation bis zur 10° C Marke.

Die Messung des 70 °C -Punktes erfolgte als Zweifachbestimmung zur Überprüfung, in welcher Größenordnung sich die Messwerte bei einer Doppelbestimmung voneinander unterscheiden.

4. Beschreibung der Geräte

Folgende Geräte und Gerätschaften wurden eingesetzt:

Tab. 1: Aufstellung der Geräte unter Angabe des Einsatzzwecks.

Geräte	Gerätedaten	Einsatzzweck
Analysewaage Mettler Toledo SB 12001	Ablesbarkeit 0,1 g	Einwiegen der Massen
Analysewaage Mettler Toledo PG 2002	Ablesbarkeit 0,01 g	Einwiegen der Massen
Angelschnur	–	Fixieren der Gesteinsproben
Dewargefäß + Korkdeckel	Füllmenge 2 l	Kalorimeter
Digitales Thermometer Testo 735	siehe Messfühler	Temperaturmessung
Digitaler Temperaturdatenlogger Ebro	Ablesbarkeit 0,1 g, geeignet bis 75 °C	Temperaturaufzeichnung Trockenofen
Heizplatte	0–100° C	Erhitzen von Wasser (für Wasserwert)
Magnetrührer Heidolph MR Hei-Mix L	–	Temperaturausgleich
Messfühler Typ K für Testo 735	Ablesbarkeit 0,1 °C	Temperaturmessung
Messfühler Typ PT 100 für Testo 735	Ablesbarkeit 0,05 °C	Temperaturmessung Dewargefäß
Trockenofen Heraeus	0–250 °C	Aufheizen der Gesteinsproben
Bechergläser	–	Erhitzen von Wasser (für Wasserwert)

5. Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung



Abb. 1: Trockenofen für die Aufheizung der Gesteinsproben mit Temperaturmessfühler und Temperaturmessgerät.



Abb. 2: Versuchsaufbau zur Messung der spezifischen Wärmekapazität von Festgesteinsproben bzw. des Wasserwertes. Von links nach rechts: Wärmeplatte mit Becherglas, Dewargefäß mit Korkdeckel und Temperaturmess Einheit auf Magnetrührer stehend, Waage.

5.1. Ermittlung des Wasserwertes

Das verwendete Dewargefäß benötigte eine Füllmenge von ca. 1750 ml Wasser (Füllmenge in Abhängigkeit der Eintauchtiefe des Thermometers). Die Ausgangswassertemperatur betrug für alle Messungen 20,00 °C. Zur Messung wurde eine bestimmte Wassermasse auf eine bestimmte Temperatur erwärmt (ca. 41 °, 50 ° und 67 ° C, genaue Werte s. Anhang 2) und dem kalten Wasser zugegeben. Diese Messung erfolgte für jeden Temperaturpunkt mit einer 5- oder 6-maligen Wiederholung. Beim Erreichen der maximalen Mischtemperatur war die Messung abgeschlossen.

5.2. Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität von Festgesteinen

Alle Probekörper wurden vor Versuchsbeginn getrocknet und gewogen. Um die Proben in das Dewargefäß einhängen zu können, wurden diese mit Angelschnur fixiert. Im Korkdeckel des Dewargefäßes befand sich ein Schlitz zum Einhängen der Angelschnur sowie ein Loch zum Einstechen der Spitze des Thermofühlers.

Im Trockenofen wurden die Festgesteinsproben bis zur gewünschten Ofen/Probentemperatur aufgeheizt. Die Kontrolle erfolgte mittels eines im Ofen liegenden Temperaturmessfühlers oder eines Temperaturdatenloggers. Die Ofentemperatur konnte mittels Datenlogger bis max. 75 °C permanent (Zeitintervall einstellbar) aufgezeichnet werden. Die Aufheizdauer betrug in der Regel 24 Stunden.

Bei Erreichen der erforderlichen Aufheiztemperatur wurde die Probe aus dem Ofen genommen und unmittelbar in das wassergefüllte Dewargefäß gegeben (Zeitdauer vom Öffnen der Ofentür bis zum Eintauchen der Probe in das Dewargefäß ca. 2 bis 3 Sekunden) Dieses wurde unmittelbar mit dem Korkdeckel verschlossen, der Thermofühler eingeführt und das Gefäß auf den Magnetrührer gestellt. Der Temperaturverlauf wurde beobachtet und der Magnetrührer zum schnelleren Temperaturengleich des Systems intervallartig zugeschaltet. Bei Erreichen der maximalen Mischtemperatur galt die Messung als abgeschlossen.

Dieser Versuchsablauf erfolgte bei ca. 50 °, 70 ° und 85 °C Aufheiztemperatur der Proben (genaue Werte s. Anhang 1). Die Höhe der Aufheiztemperatur ergab sich aus folgenden Randbedingungen:

- die Temperatur des Wassers (kalt) im Dewargefäß betrug 20 °C und orientierte sich an der Temperatur des Leitungswassers im LGB.
- die Wasserfüllung für das Dewargefäß betrug ca. 1,7 l Wasser, damit der Thermofühler ausreichend tief eintauchen konnte.
- die maximale Größe der Probekörper wurde durch den Innendurchmesser des Dewargefäßes limitiert.
- damit ein ausreichender Temperaturanstieg der kalten Wassermenge bei der Probengröße gewährleistet war, betrug die Aufheiztemperatur für den ersten Messpunkt 50 °C. Bei einer geringeren Aufheiztemperatur wäre der gemessene Temperaturanstieg zu niedrig und läge eventuell nahe des Messfehlerbereichs des Thermofühlers bzw. des Temperaturmessgeräts.

6. Beschreibung des Probenmaterials

Im Anhang 5 befindet sich eine Liste der untersuchten Gesteinsproben mit allen relevanten Daten. Nachfolgend sind die untersuchten Gesteinsproben, übersichtsartig nach Gruppen unterteilt, mit Amtsnummer versehen, aufgeführt:

Tab. 2: Unterteilung der Gesteinsproben nach Gesteinsgruppen.

Gesteinsgruppe	Amtsnummern
Sandsteine	44503, 44506, 44528, 44530, 44553, 44562, 44573, 44575, 44589, 44702, 44729, 44738, 44742
Mergel	44555, 44568, 44586, 44636,
Kalk-/ Dolomitsteine	44562, 44565, 44588, 44633, 44700, 44718, 44732, 44733, 35688, 35691, 35703, 35708, 35769, 35776, 35823, 35826, 35858
Quarzit	44644
Basalt	35651, 35672, 35714, 35775, 35849, 53058

Alle Gesteine wurden, auch im Hinblick auf weitere Untersuchungen, zu Würfeln unterschiedlicher Größe gesägt. Die Würfel weisen Massen im Bereich von ca. 90 g bis ca. 400 g auf. Die Messung der Gesteinsproben erfolgte im trockenen Zustand, um für alle Gesteinsproben die gleichen Rand- bzw. Ausgangsbedingungen zu schaffen. Anmerkung: Für einen Teil der Gesteinsproben konnte die spezifische Wärmekapazität nur für den 70 °C-Punkt bestimmt werden, da die Proben zwischenzeitlich für andere, nicht zerstörungsfreie Untersuchungen benötigt wurden und somit für weitere Messungen nicht mehr zur Verfügung standen (s. Anhang 1).

7. Ergebnisse

Bei der Messung bzw. Berechnung der spezifischen Wärmekapazität der Gesteinsproben wurde für den 50 °C Messpunkt der Wasserwert $248,44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, für den 70 °C Messpunkt der Wasserwert $297,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ und für den 85 °C Messpunkt der Wasserwert $273,01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ verwendet. Im Anhang 2 sind die Messergebnisse zur Ermittlung des Wasserwerts übersichtsartig zusammengestellt.

Für die Überprüfung des Versuchsaufbaus und der Eignung der Geräte erfolgte zunächst die Messung der spezifischen Wärmekapazität von 2 Metallproben (Aluminium, Blei) im Bereich von 50 °C und 69 °C Proben temperatur. Diese wurden mit bekannten Literaturwerten (LIDE 1992) verglichen. Dabei zeigte sich für das Metall Aluminium eine sehr gute Übereinstimmung. Die Messwerte ergaben zusammen mit dem Literaturwert bei 25 °C einen annähernd linearen Anstieg. Für das Metall Blei konnte keine Übereinstimmung ermittelt werden (kein linearer Anstieg). Der verwendete Messfühler wies eine Anzeigegenauigkeit von 0,1 °C auf. Hinsichtlich möglicher Fehler bzw. Ursachen wird auf Kap. 8. verwiesen. Im Anhang 3 sind die Messergebnisse übersichtsartig zusammengestellt.

Zur Überprüfung unserer Messwerte wurden nach der Messung des 70 °C-Punktes im Landesamt für Geologie und Bergbau 3 Gesteinsproben ausgewählt und aufbereitet – nach der Vorgabe der Firma Mettler-Toledo analysefein gemahlen – und im Hause Mettler-Toledo mittels DSC-Verfahren gemessen. Je nach angewendeter DSC-Methode (luft- oder wassergekühlt) zeigten sich gute bis sehr gute Übereinstimmungen mit den Landesamts-Werten, die in Tab. 3 gegenübergestellt werden. Im Anhang 4 sind die vollständigen Messwerte dokumentiert.

Tab. 3: Vergleich der Messwerte des Landesamtes für Geologie und Bergbau (LGB) für den 70 °C-Temperaturpunkt mit den dazugehörigen Messwerten mittels DSC-Verfahren.

Probe	Werte LGB		Werte DSC-Verfahren		
	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	Probentemperatur	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$		Temperaturbereich
44562-1	0,907	69,9 °C	0,92 0,90	wassergekühlt luftgekühlt	70 °C 70 °C
44732-2	0,898	69,9 °C	0,90 0,88	wassergekühlt luftgekühlt	70 °C 70 °C
44528-4	0,812	69,9 °C	0,82 0,81	wassergekühlt luftgekühlt	70 °C 70 °C

Nachdem dadurch die Eignung für die Versuchsdurchführung nachgewiesen worden war, wurden sukzessive weitere Gesteinsproben gemessen. Im Anhang 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Zu den Werten des Anhang 1 sind zunächst folgende Anmerkungen zu machen:

- bei einigen Probekörpern (in der Regel Sandsteine) finden sich geringe Massedifferenzen aufgrund von Materialverlusten durch Lösungsprozesse der Probe im Wasser.
- bei einigen Werten wurden hinsichtlich einer Messwertüberprüfung Nachmessungen durchgeführt.

Tab.4: Vergleich der gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten des LGB mit Literaturwerten; aus KAPPELMEYER & HÄNEL (1974), BUNTEBARTH (1980) und SANNER (1992).

Gestein	Messwerte spezifische Wärmekapazität LGB $[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$	Literaturwerte $[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$	Amtsnummern
Sandsteine	niedrigster Wert: 0,7460 (49,4 °C) höchster Wert: 0,8538 (49,2 °C) Durchschnitt: 0,7991 (49,3 °C)	0,825 bei 50 °C (KAPPELMEYER & HÄNEL) 0,71 bei 20 °C (BUNTEBARTH)	44503, 44506, 44530, 44773, 44575, 44589, 44729
Mergel	0,8710 (49,4 °C) 0,8846 (87,4 °C)	0,92 ohne Temperaturangabe (SANNER)	44555
Kalksteine	niedrigster Wert: 0,8215 (49,5 °C) höchster Wert: 0,8622 (49,5 °C) Durchschnitt: 0,8404 (49,5 °C)	0,839 bei 50 °C (KAPPELMEYER & HÄNEL)	44700, 44733, 35688, 35708, 35769, 35823, 35858
Dolomitsteine	0,8567 (49,7 °C) Durchschnittswerte 0,8864 (87,5 °C) Durchschnittswerte Anmerkung: Bei nur zwei Werten ist die Bildung von Durchschnittswerten nicht sinnvoll	0,95 ohne Temperaturangabe (SANNER)	44565, 44718
Basalt	0,8341 (68,8 °C) 0,8224 (86,3 °C) Anmerkung: Bei nur zwei Werten ist die Bildung von Durchschnittswerten nicht sinnvoll	0,850 bis 0,871 bei 100 °C (KAPPELMEYER & HÄNEL)	35651, 35672

Aufgrund des großen Umfangs der Messergebnisse sind in Tab. 4 die gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten der Gesteinsproben in Gruppen zusammengefasst (analog zur Tab. 2, wobei nur die Proben mit Interpolation auf den 10 °C-Temperaturpunkt berücksichtigt wurden) und den Literaturwerten aus KAPPELMEYER & HÄNEL (1974), BUNTEBARTH (1980) und SANNER (1992) gegenübergestellt worden. Bei den LGB-Werten wurde jeweils der gemessene höchste, niedrigste sowie der Durchschnittswert innerhalb einer Gesteinsgruppe, nach Möglichkeit passend zur Temperatur der Literaturwerte, angegeben.

Zunächst einmal anzumerken ist, dass die Gesteine aus den Literaturwerten eine andere Herkunft aufweisen und innerhalb der gleichen Gesteinsgruppe zwangsläufig Heterogenitäten auftreten, die letztendlich auch für Abweichungen der Messwerte von den Literaturwerten verantwortlich sein können. Ein Vergleich der Messwerte des LGB mit den verschiedenen Literaturwerten zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die Kalk- und Sandsteine und letztendlich auch für die beiden hier aufgeführten Basaltproben, wenn man dabei berücksichtigt, dass die spezifische Wärmekapazität mit steigender Temperatur zunimmt und sich die Messwerte des LGB bei einer Aufheiztemperatur von 100 °C mit Sicherheit dem Literaturwert für Basalt annähern werden. Keine Übereinstimmung zeigen die Messwerte für den Mergel und die Dolomitsteine, wobei hier der Autor in der Literatur keine Angaben zur Temperatur finden konnte und daher die Messwerte nur bedingt vergleichbar sind.

Aus den gesamten Messergebnissen wurden exemplarisch einige Proben ausgewählt (s. Graphiken im Anhang 6), um darzustellen, dass einmal sehr gute Messwerte, Messwerte mit noch akzeptablem Fehler (Anhang 6.1) sowie nicht interpolationsfähige Messwerte (Anhang 6.2) gemessen wurden, obwohl für alle Proben die gleichen Ausgangsbedingungen galten.

8. Fehlerbetrachtung und Diskussion

Die Fehlerbetrachtung erfolgt beschreibend, da einige der Fehler nicht mittels Zahlenwerten erfasst werden können:

- Messfehler der Temperatur mittels Temperaturfühler (zur Messung der Ofentemperatur sowie der Wassertemperaturen)
- Messfehler der Temperatur mittels Temperaturdatenlogger (zur Messung der Ofentemperatur)
- Messfehler bei der Massenbestimmung (zur Messung der Masse der Proben und der Wassermengen)
- Temperaturschwankungen des Ofens beim Aufheizen der Proben
- Temperatur-/Energieverlust durch Wärmeabgabe des Kalorimeters an die Umgebung (hierzu zählt auch die Dichtheit des Korkstopfens)
- Reibungshitze durch Magnetprüher beim Mischen des Wassers
- Wärmeverlust beim Öffnen der Ofentür zur Entnahme der Proben, dadurch bedingt ein Temperaturabfall der Ofentemperatur und zeitverzögert der Proben
- Wärmeverlust der Probe beim Übergang vom Ofen in das Kalorimeter (Probe kühlt sich ab)
- Interpolation auf den 10 °C-Wert, sofern die Temperatur-Messpunkte nicht exakt auf einer Linie liegen
- Fehler bei der Ermittlung des Wasserwertes

Als Fehlerquelle vernachlässigbar sind die Wärme-/Energieaufnahme durch die metallische Spitze des T-Fühlers sowie die Wärme-/Energieaufnahme der Angelschnur.

Den größten Einfluss auf die Messwerte der spezifischen Wärmekapazität besitzt die ermittelte Mischtemperatur v_M . Die Anzeigegenauigkeit des hier verwendeten Temperaturfühlers beträgt $0,05\text{ }^\circ\text{C}$. Es ist dabei nicht erkennbar, ob und wie dazwischen liegende Temperaturwerte der v_M geräteseitig gerundet werden. Verändert man die Messwerte von v_M zu Anschauungszwecken „nur“ in der Größenordnung der Anzeigegenauigkeit, so werden die Werte der spezifischen Wärmekapazität bereits in der zweiten Nachkommastelle (z. B. von $0,8068$ auf $0,8321\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Probe 44503-5) beeinflusst. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts wird anhand der Probe 35826 (s. Anhang 6.2) ein Fallbeispiel diskutiert. Die Messwerte der Probe 35826 ergeben bei zunehmender Temperatur eine ausgeprägt lineare **Abnahme** der spezifischen Wärmekapazität, was nach DEBYE (1912 in Lexikon der Geowissenschaften 2002) nicht möglich ist.

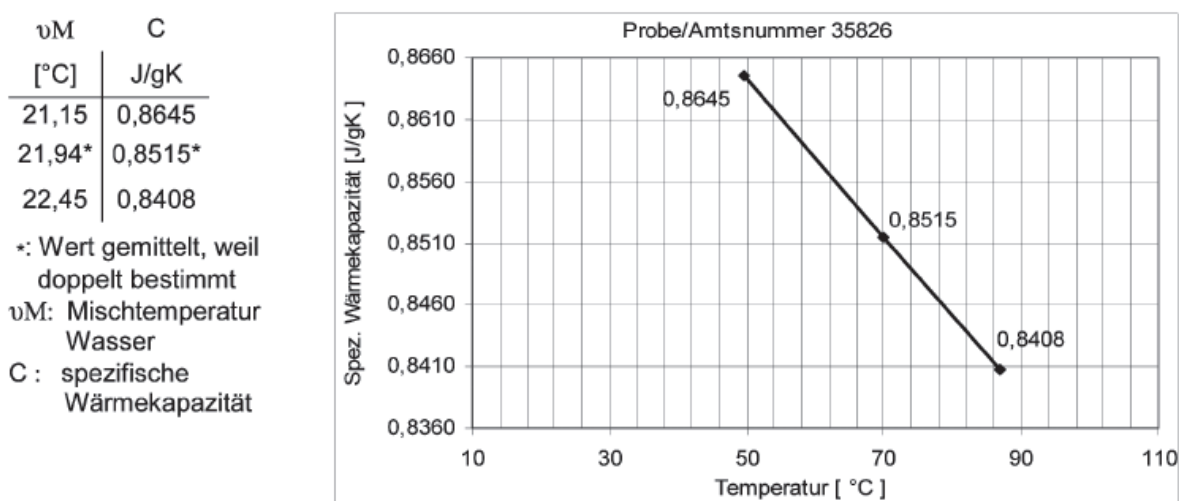


Abb. 3: Ermittelte Messwerte der Probe 35826.

Verändert man die Messwerte von v_M aus Abb. 3 derart um max. $0,05\text{ }^\circ\text{C}$, wie in Abb. 4 dargestellt, so zeigt die Gerade einen vollständig anderen, bzw. nach DEBYE (1912) korrekten Verlauf – bei zunehmender Temperatur Anstieg der spezifischen Wärmekapazität – hier mit nur geringem Fehler der Linearität.

Dieses Fallbeispiel zeigt, wie stark selbst kleine Veränderungen von v_M den Verlauf der Geraden beeinflussen können, obwohl sich die Mischtemperaturen v_M nur geringfügig unterscheiden. Dies wiederum macht deutlich, welchen Einfluss das geräteseitige Auf- oder Abrunden von v_M auf den Verlauf der Geraden bzw. auf die Qualität der gemessenen Werte der spezifischen Wärmekapazität hat. Ebenfalls in der zweiten Nachkommastelle können die Messwerte durch Änderungen der Temperatur des kalten Wassers des Dewargefäßes in der Größenordnung der Anzeigegenauigkeit des Temperaturmessfühlers ($0,05\text{ }^\circ\text{C}$) beeinflusst werden; wenn auch nicht in der gleichen Größenordnung wie v_M aber mit den gleichen Auswirkungen auf die Qualität der Ergebnisse. Dies verdeutlicht, dass der Messung der Temperatur ein hoher Stellenwert beizumessen ist. Abweichungen der Masse in der Größenordnung der Anzeigegenauigkeit der Waage ($0,1\text{ g}$), Abweichungen der Temperatur des aufgeheizten Probekörpers in der Größenordnung der Anzeigegenauigkeit des Temperaturmessfühlers

v_M	C
[°C]	J/gK
21,10	0,8254
21,90	0,8350
22,50	0,8582

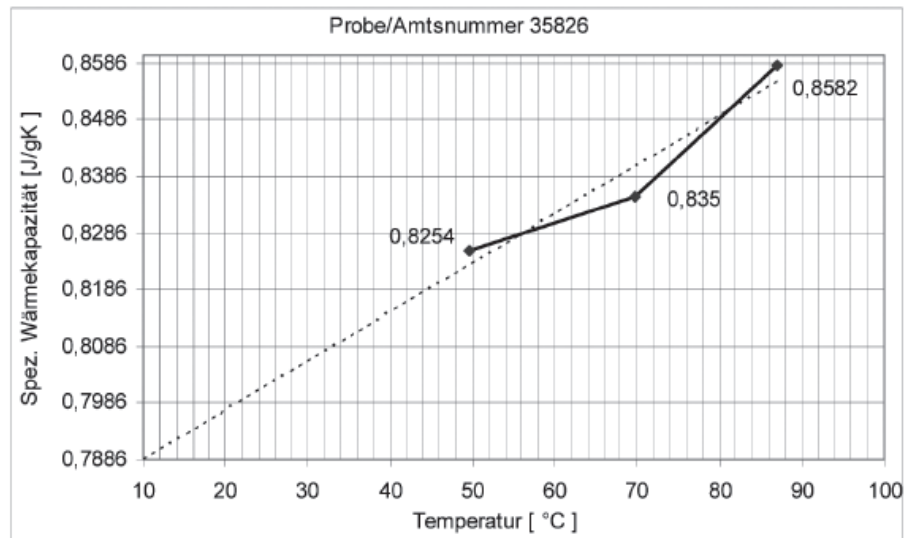


Abb. 4: Vom Autor zu Demonstrationszwecken abgeänderte Messwerte der Probe 35826 für v_M (daraus resultieren dann entsprechend veränderte spezifische Wärmekapazitäten).

(0,1 °C) oder Abweichungen des Wasserwerts hatten dagegen nur einen geringen Einfluss auf die Messwerte: Messwertveränderungen ergeben sich erst in der 3. oder 4. Nachkommastelle.

Alle weiteren in der am Abschnittsanfang aufgeführten Fehlerquellenauflistung lassen sich der Größenordnung nach nicht benennen, einen Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse wird aber vom Autor nicht ausgeschlossen. Die lineare Interpolation ist, sofern die drei Messwerte nicht exakt auf einer Linie liegen, ebenfalls mit einem Fehler behaftet, wobei die Interpolation vom hier verwendeten Tabellenkalkulationsprogramm (MS EXCEL) durchgeführt wurde.

9. Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass bei der hier verwendeten Methode im Ansatz akzeptable Werte ermittelt werden können. Diese halten einen Vergleich mit Literaturwerten von Metallproben sowie dem DSC-Verfahren stand. Hinsichtlich der notwendigen Interpolation bis in den für die oberflächennahe Geothermie relevanten 10 °C-Bereich treten jedoch noch Messungenauigkeiten mit einem für einige Proben zu hohem Fehler auf, so dass letztendlich eine Interpolation nicht in jedem Fall möglich ist. Um genauere Werte zu erhalten, kann die Ermittlung der Massen mittels präziserer Waagen erfolgen. Verwendet man anstelle des Dewargefäßes ein speziell dafür konzipiertes Kalorimeter (mit vom Hersteller ermittelten Wasserwert, ohne Beeinflussung des Rührwerks auf die Wassertemperatur und verbesserter Verschießbarkeit des Behälters) sowie ein noch genaueres Temperaturmessgerät, so ist davon auszugehen, dass ohne Änderung des Messprinzips die Messfehler minimiert werden können bzw. die Qualität der Werte zunimmt. Solche Maßnahmen sind jedoch mit entsprechenden geräteseitigen Investitionen verbunden.

Ein wichtiger Faktor für die Versuchsdurchführung ist die Anzahl der zu messenden Proben bzw. der hierfür zu veranschlagende Zeitaufwand. Nach aktuellem Kenntnisstand sollten die Werte zur statistischen Absicherung für alle Temperaturpunkte mindestens doppelt bestimmt werden. Bei der Doppelbestimmung der Werte

im 70 °C- Bereich hat sich gezeigt, dass nicht bei allen Werten deckungsgleiche Messwerte der spezifischen Wärmekapazität zu erzielen sind. Daher wurden Mittelwerte gebildet. Daraus resultiert bei einer Drei-Punkt-Messung (3 verschiedene Probertemperaturen, jeweils doppelt bestimmt, also 6 Messungen) und einem Zeitaufwand von ca. 30 bis 40 Minuten je Messung ein Zeitaufwand von ca. 3 bis 4 Stunden je Probe ohne Auswertung. Ob bei einer verbesserten Qualität der Messwerte auf eine Doppelbestimmung verzichtet werden kann, kann erst durch entsprechende Versuche ermittelt werden.

Zum Vergleich wird in Tab. 5 dem hier beschriebenen Kalorimeterverfahren das DSC-Verfahren, das für sehr große Probeserien Vorteile beim Zeitaufwand bietet, gegenübergestellt.

Tab. 5: Vergleich der Verfahren.

	Kalorimeterverfahren	DSC-Verfahren
Investitionskosten	deutlich geringer im Vergleich zum DSC-Verfahren	
Zeitaufwand Messung	ca. 3–4 Stunden je Probe	ca. 1 Stunde je Probe
Messbereich	3 Temperaturpunkte im Messbereich von ca. 50 °C bis 100 °C mit Interpolation (10 °C)	Messung von 0-100 °C in 5 °C-Schritten
Messung der Proben	zerstörungsfrei, Proben weiter verwendbar	Proben werden zerstört (gemahlen)
Probenaufbereitung	Probekörper muss passende Größe für Gefäß besitzen	ausreichende Probenmenge ist analysefein zu mahlen
sonst. Geräteanforderung	Genauigkeit der Temperaturmessung (vom Autor empfohlen: 0,01 °C)	Genauigkeit der Waagen (mind. 0,00001 g)
Sonstiges	Interpolation ohne exakten linearen Messwertanstieg mit Fehler behaftet	geringe Einwaage (ca. 50 mg), bei Gesteinsinhomogenitäten evtl. Fehlinterpretation

Schriften

- BACHMANN, J. (1997): Wärmefluss und Wärmehaushalt. – In: BLUME, H. P. (Hrsg.): Handbuch des Bodenschutzes: Bodenökologie und -belastung, vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. 3. Erg. Lfg. 11/97, S. 1-40, (Ecomed) Landsberg/Lech.
- BUNTEBARTH, G. (1980): Geothermie. 156 S., (Springer) Berlin .
- BRINK, K. & FASTERT, G. & IGNATOWITZ, E. (2002): Technische Mathematik und Datenauswertung für Laborberufe. 1. Aufl., 479 S., (Europa Lehrmittel) Haan-Gruiten.
- KAPPELMEYER, O. & HÄNEL, R. (1974): Geothermics with special reference to application. 238 S, (Borntraeger) Berlin.
- Lexikon der Geowissenschaften (2002): Band 5, Silc bis Z, 488 S., (Spektrum Verlag) Heidelberg, Berlin.
- LIDE, D. R. (Ed., 1992): CRC Handbook of Chemistry and Physics – a ready-reference book of chemical and physical data. 73. ed., (CRC Press) Boca Raton/Fl.
- SANNER, B. (1992): Erdgekoppelte Wärmepumpen – Geschichte, Systeme, Auslegung, Installation. – IZW-Berichte, 1992, 328 S., Karlsruhe

Anhang

Anhang 1: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität für Gesteinsproben.

Anhang 2: Bestimmung des Wasserwerts.

Anhang 3: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Reverenzmaterial.

Anhang 4: Vergleich der LGB-Messwerte (für den 70 °C-Punkt) mit den Messwerten der Firma Mettler Toledo, gemessen nach dem DSC-Verfahren, Gerät DSC 823e.

Anhang 5: Gesteins/Probendaten der untersuchten Probenkörper.

Anhang 6.1: Graphische Darstellung einiger ausgewählter Proben mit linearer Interpolation bis zum 10 °C-Punkt.

Fallbeispiele mit ausgeprägt linearem Anstieg (sehr gute Interpolation möglich).

Fallbeispiele mit linearem Anstieg (interpolation mit Fehler möglich).

Anhang 6.2: Graphische Darstellung einiger ausgewählter Proben.

Fallbeispiele mit abnehmender Wärmekapazität bei steigender Temperatur (Interpolation nicht möglich bzw. sinnvoll).

Fallbeispiele ohne linearen Anstieg (Interpolation nicht möglich bzw. sinnvoll).

Anhang 1: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität für Gesteinsproben.

Probe	Temperatur Wasserkalt	Temperatur Probekörper	Mischtemperatur Wasser	Masse Wasserkalt	Masse Probekörper	Wärmekapazität Kalorimeter	spezifische Wärmekapazität	spezifische Wärmekapazität Mittelwerte
Amtsnummer	v_W [°C]	v_l [°C]	v_M [°C]	m_W [g]	m_1 [g]	C_K J/K	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
44503-5		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,778	
	20,00	49,5	21,00	1748,5	328,5	248,44	0,8076	
	20,00	69,0	21,70	1749,7	328,9	297,96	0,8321	0,8195
	20,00	69,0	21,65	1749,6	328,9	297,96	0,8068	
	20,00	87,4	22,35	1749,6	328,22	273,01	0,8354	
44506-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,685	
	20,00	49,4	20,75	1748,5	265,3	248,44	0,7460	
	20,00	69,0	21,30	1749,7	266,2	297,96	0,7796	0,7801
	20,00	69,0	21,30	1749,6	265,9	297,96	0,7805	
	20,00	87,6	21,85	1749,6	264,94	273,01	0,8060	
44528-3	20,00	69,0	21,3	1749,4	267,1	297,96	0,7769	
	20,00	69,0	21,4	1749,4	267,1	297,96	0,8384	
44528-4	20,00	69,0	21,4	1749,4	275,9	297,96	0,8117	
	20,00	69,0	21,4	1749,4	275,9	297,96	0,8117	
44530-1		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,764	
	20,00	49,4	20,75	1748,5	252,5	248,44	0,7839	
	20,00	69,0	21,25	1749,7	252,8	297,96	0,7886	0,7885
	20,00	69,0	21,25	1749,6	252,8	297,96	0,7885	
	20,00	87,4	21,75	1749,6	252,33	273,01	0,8018	
44553-2	20,00	69,0	21,45	1749,7	288,4	297,96	0,8052	
	20,00	69,0	21,45	1749,6	288,4	297,96	0,8052	
44555-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,855	
	20,00	49,4	21,10	1748,5	337,4	248,44	0,8710	
	20,00	69,0	21,80	1749,7	337,5	297,96	0,8605	0,8729
	20,00	69,0	21,85	1749,6	337,5	297,96	0,8853	
	20,00	87,4	22,55	1749,6	337,36	273,01	0,8846	
44562-1	20,00	69,0	21,9	1749,4	338,8	297,96	0,9066	
	20,00	69,0	21,9	1749,4	338,8	297,96	0,9066	
44565-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,832	
	20,00	49,3	21,30	1749,7	398,5	248,44	0,8815	Wert zu hoch, Nachmessung
	20,00	50,1	21,30	1749,7	398,4	248,44	0,8572	
	20,00	69,0	22,15	1749,4	398,8	297,96	0,8762	0,8786
	20,00	69,0	22,15	1749,6	398,8	297,96	0,8763	
	20,00	69,8	22,20	1749,7	398,4	297,96	0,8835	
	20,00	87,5	23,00	1749,6	398,4	273,01	0,8861	0,8837
	19,95	87,8	22,95	1749,7	398,4	273,01	0,8814	Nachmessung
44568-2	20,00	69,0	21,90	1749,4	345,1	297,96	0,8900	
	20,00	69,0	21,90	1749,8	345,1	297,96	0,8902	

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Probe	Temperatur Wasser kalt	Temperatur Probekörper	Mischtemperatur Wasser	Masse Wasser kalt	Masse Probekörper	Wärmekapazität Kalorimeter	spezifische Wärmekapazität	spezifische Wärmekapazität Mittelwerte
Amtsnummer	ϑ_W [°C]	ϑ_1 [°C]	ϑ_M [°C]	m_W [g]	m_1 [g]	C_K J/K	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
44573-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,768	
	20,00	49,2	21,00	1748,5	334,8	248,44	0,8008	
	20,00	69,0	21,70	1749,4	334,9	297,96	0,8171	0,8172
	20,00	69,0	21,70	1749,8	334,9	297,96	0,8173	
	19,95	87,6	22,35	1749,6	334,71	273,01	0,8341	
44575-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,806	
	20,00	49,2	20,85	1748,5	265,5	248,44	0,8538	
	20,00	69,0	21,50	1749,4	266,0	297,96	0,9039	0,8730
	20,00	69,0	21,40	1749,8	266,0	297,96	0,8421	
	20,00	87,3	22,05	1749,6	265,25	273,01	0,8990	
44586-1	20,00	69,0	21,70	1749,4	323,6	297,96	0,8456	
	20,00	69,0	21,70	1749,8	323,6	297,96	0,8458	
44588-1	20,00	69,0	21,55	1749,4	304,4	297,96	0,8171	
	20,00	69,0	21,55	1749,8	304,4	297,96	0,8173	
44589-1		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,717	
	20,00	49,2	20,70	1748,5	244,7	248,44	0,7589	
	20,00	69,0	21,25	1749,4	245,0	297,96	0,8135	0,7969
	20,00	69,0	21,20	1749,6	245,0	297,96	0,7803	
	20,00	87,3	21,70	1749,6	244,54	273,01	0,8043	
44633-1	20,00	69,0	21,9	1749,4	348,3	297,96	0,8818	
	20,00	69,0	21,9	1749,4	348,3	297,96	0,8818	
44636-1	20,00	69,0	21,95	1749,4	353,8	297,96	0,8919	
	20,00	69,0	21,90	1749,6	353,8	297,96	0,8682	
44644-1	20,00	69,0	21,55	1749,4	319,8	297,96	0,7777	
	20,00	69,0	21,55	1749,6	319,8	297,96	0,7778	
44700-1		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,775	
	20,00	49,2	20,45	1748,5	143,1	248,44	0,8270	
	20,00	69,0	20,80	1749,4	143,2	297,96	0,8825	0,8825
	20,00	69,0	20,80	1749,6	143,2	297,96	0,8826	
	20,00	87,1	21,10	1749,6	142,99	273,01	0,8847	
44702-0	20,00	69,0	21,45	1749,4	288,7	297,96	0,8042	
	20,00	69,0	21,45	1749,6	288,7	297,96	0,8043	
44718-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,825	
	20,00	49,2	21,05	1748,5	329,4	248,44	0,8561	
	20,00	69,0	21,80	1749,4	329,5	297,96	0,8812	0,8813
	20,00	69,0	21,80	1749,6	329,5	297,96	0,8813	
	20,00	87,3	22,50	1749,6	329,37	273,01	0,8890	

Anhang 1: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität für Gesteinsproben (Fortsetzung).

Probe	Temperatur Wasserkalt	Temperatur Probekörper	Mischtemperatur Wasser	Masse Wasserkalt	Masse Probekörper	Wärmekapazität Kalorimeter	spezifische Wärmekapazität	spezifische Wärmekapazität Mittelwerte
Amtsnummer	v_W [°C]	v_l [°C]	v_M [°C]	m_W [g]	m_l [g]	C_K J/K	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
44729-1		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,823	
	20,00	49,4	20,30	1749,1	92,5	248,44	0,8429	
	20,00	69,0	20,50	1749,4	93,0	297,96	0,8440	0,8441
	20,00	69,0	20,50	1749,6	93,0	297,96	0,8441	
	20,00	87,4	20,70	1749,6	92,5	273,01	0,8611	
44732-2	20,00	69,0	22,1	1749,4	379,6	297,96	0,8981	
	20,00	69,0	22,1	1749,4	379,6	297,96	0,8981	
44732-3	20,00	69,0	22,0	1749,4	379,8	297,96	0,8531	
	20,00	69,0	22,0	1749,4	379,8	297,96	0,8531	
44733-3		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,806	
	20,00	49,4	21,15	1749,1	362,14	248,44	0,8502	
	20,00	69,0	21,95	1749,7	362,14	297,96	0,8715	0,8715
	20,00	69,0	21,95	1749,6	362,14	297,96	0,8715	
	20,00	87,3	22,75	1749,5	362,14	273,01	0,8928	
44738-1	20,00	69,0	21,4	1749,4	265,2	297,96	0,8444	
	20,00	69,0	21,4	1749,4	265,2	297,96	0,8444	
44738-2		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,704	
	20,00	49,5	20,75	1749,1	266,3	248,44	0,7409	
	20,00	69,0	21,3	1749,4	266,6	297,96	0,7783	0,7784
	20,00	69,0	21,3	1749,4	266,6	297,96	0,7783	
	20,00	87,2	21,80	1749,5	266,05	273,01	0,7851	
44742-2	20,00	69,0	22,0	1749,4	338,0	297,96	0,9586	
	20,00	69,0	21,9	1749,4	338,0	297,96	0,9087	
44742-3		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll				-	
	20,00	49,4	21,15	1749,1	341,2	248,44	0,9023	Nachmessung
	20,00	49,7	21,15	1749,7	341,2	248,44	0,8932	
	20,00	69,0	21,9	1749,4	341,4	297,96	0,8997	0,8997
	20,00	69,0	21,9	1749,4	341,4	297,96	0,8997	
	20,00	87,4	22,50	1749,5	341,2	273,01	0,8568	Wert zu niedrig, Nachmessung
	20,00	87,6	22,60	1749,7	341,2	273,01	0,8898	
35651		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,789	
	20,00	49,4	21,10	1749,4	370,65	248,44	0,7933	
	20,00	69,5	21,85	1749,4	370,65	297,96	0,7984	0,8039
	20,00	68,8	21,85	1749,4	370,65	297,96	0,8094	
	20,00	86,6	22,50	1750,3	370,65	273,01	0,7990	
35672		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,777	
	20,00	49,6	20,85	1749,4	279,55	248,44	0,8000	
	20,00	69,5	21,40	1749,4	279,55	297,96	0,7936	0,8138
	20,00	68,8	21,45	1749,4	279,55	297,96	0,8341	
	19,95	86,3	21,90	1750,3	279,55	273,01	0,8224	

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Probe	Temperatur Wasser kalt	Temperatur Probekörper	Misch- temperatur Wasser	Masse Wasser kalt	Masse Probekörper	Wärme- kapazität Kalori- meter	spezi- fische Wärme- kapazität	spezifische Wärmekapazität Mittelwerte	
Amts- nummer	v_W [°C]	v_1 [°C]	v_M [°C]	m_W [g]	m_1 [g]	C_K J/K	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	
35688		10,0	Wert auf 10° C interpoliert					0,802	
	20,00	49,5	20,95	1749,4	306,38	248,44	0,8215		
	20,00	69,5	21,70	1749,4	306,38	297,96	0,8848	0,8777	
	20,05	68,8	21,70	1749,4	306,38	297,96	0,8706		
	20,00	86,3	22,20	1750,3	306,38	273,01	0,8506		
35691		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll					-	
	20,00	49,6	20,95	1749,4	279,59	248,44	0,8971	Mittelwertbildung nicht sinnvoll	
	20,00	69,5	21,45	1747,4	279,59	297,96	0,8217		
	20,00	68,8	21,55	1749,4	279,59	297,96	0,8933		
	20,00	86,3	21,95	1750,0	279,59	273,01	0,8228		
35703		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll					-	
	20,00	49,7	21,15	1749,5	362,53	248,44	0,8405	0,8682	
	20,00	69,5	21,95	1749,4	362,53	297,96	0,8622		
	20,00	68,8	21,95	1749,4	362,53	297,96	0,8742		
	20,00	86,3	22,55	1750,0	362,53	273,01	0,8376		
35708		10,0	Wert auf 10° C interpoliert					0,822	
	20,00	49,7	21,15	1749,5	364,39	248,44	0,8362	0,8526	
	20,00	69,5	21,95	1749,4	364,39	297,96	0,8578		
	20,05	68,8	21,95	1749,4	364,39	297,96	0,8474		
	20,00	86,2	22,60	1750,0	364,39	273,01	0,8517		
35714		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll					-	
	20,00	49,6	21,25	1749,5	391,36	248,44	0,8523	0,8351	
	20,00	69,5	22,05	1749,4	391,36	297,96	0,8414		
	20,05	69,0	22,05	1749,4	391,36	297,96	0,8288		
	20,05	86,5	22,70	1750,0	391,36	273,01	0,8057		
35769		10,0	Wert auf 10° C interpoliert					0,842	
	20,00	49,5	21,05	1749,5	325,53	248,44	0,8576	0,8808	
	20,00	69,5	21,80	1749,4	325,53	297,96	0,8826		
	20,05	69,8	21,85	1749,4	325,53	297,96	0,8789		
	19,95	86,4	22,35	1749,4	324,98	273,01	0,8750		
35775		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll					-	
	20,00	49,5	20,95	1749,5	297,93	248,44	0,8449	0,7966	
	20,00	69,5	21,50	1749,4	297,93	297,96	0,7986		
	20,00	69,8	21,50	1749,4	297,93	297,96	0,7945		
	20,00	86,4	22,00	1750,0	297,93	273,01	0,7913		
35776		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll					-	
	20,00	49,8	21,15	1749,5	351,71	248,44	0,8633	0,8831	
	20,05	69,5	21,95	1749,4	351,71	297,96	0,8650		
	20,05	70,1	22,05	1749,6	351,71	297,96	0,9012		
	20,00	86,7	22,50	1749,4	351,71	273,01	0,8402		

Anhang 1: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität für Gesteinsproben (Fortsetzung).

Probe	Temperatur Wasser kalt	Temperatur Probekörper	Mischtemperatur Wasser	Masse Wasser kalt	Masse Probekörper	Wärmekapazität Kalorimeter	spezifische Wärmekapazität	spezifische Wärmekapazität Mittelwerte
Amtsnummer	v_W [°C]	v_l [°C]	v_M [°C]	m_W [g]	m_1 [g]	C_K J/K	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	C $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
35823		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,801	
	20,00	49,6	21,10	1749,5	352,61	248,44	0,8280	
	20,00	69,5	21,85	1749,4	352,61	297,96	0,8383	0,8565
	20,00	70,1	21,95	1749,6	352,61	297,96	0,8746	
	20,00	86,9	22,55	1749,4	352,61	273,01	0,8529	
35826		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll				-	
	20,00	49,9	21,15	1749,5	350,07	248,44	0,8644	
	20,00	69,5	21,85	1749,4	350,07	297,96	0,8444	0,8514
	20,05	70,1	21,95	1749,6	350,07	297,96	0,8583	
	19,95	86,9	22,45	1748,9	350,07	273,01	0,8407	
35849		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll				-	
	20,00	49,7	21,20	1749,5	382,13	248,44	0,8335	
	20,00	69,5	22,05	1749,4	382,13	297,96	0,8608	0,8663
	20,00	70,1	22,10	1749,6	382,13	297,96	0,8718	
	20,00	86,5	22,65	1749,4	382,13	273,01	0,8242	
35858		10,0	Wert auf 10° C interpoliert				0,858	
	20,00	49,5	21,15	1749,5	355,90	248,44	0,8622	
	20,05	69,5	21,90	1749,4	355,90	297,96	0,8315	Wert nicht berücksichtigt
	20,00	70,1	21,95	1749,6	355,90	297,96	0,8665	
	19,95	86,5	22,55	1749,4	355,90	273,01	0,8669	
53058		10,0	Interpolierung auf 10° C nicht sinnvoll				-	
	20,00	49,6	21,35	1749,5	397,42	248,44	0,9096	
	20,00	69,5	22,00	1749,4	397,42	297,96	0,8067	0,8433
	20,00	70,1	22,20	1749,6	397,42	297,96	0,8800	
	20,00	86,6	22,80	1749,6	397,42	273,01	0,8381	

Wärmekapazität Wasser c_W : 4,182 [J/gK] (bei 20° C)

Anhang 2: Bestimmung des Wasserwerts.

Nr. der Messung	Temperatur Wasser kalt	Temperatur Wasser warm	Mischtemperatur Wasser	Masse Wasser kalt	Masse Wasser warm	Wärmekapazität Kalorimeter	Bemerkungen
	ϑ_2	ϑ_1	ϑ_M	m_2	m_1	C_K	
	[°C]	[°C]	[°C]	[g]	[g]	J/K	
1	20,00	50,00	21,95	1750,0	124,9	195,04	297,96 = C_K -Mittelwert aus Nr. 1-5
2	20,00	49,60	21,90	1750,0	125,1	308,74	
3	20,05	49,70	21,95	1750,0	125,6	353,05	
4	20,05	49,25	21,90	1749,7	125,1	414,15	
5	20,00	50,05	21,95	1749,7	125,1	218,81	
6	20,00	40,55	21,30	1748,5	125,0	428,49	248,44 = C_K -Mittelwert aus Nr. 6-10
7	20,00	40,55	21,35	1748,5	125,0	122,44	
8	20,00	40,55	21,35	1748,5	125,3	140,28	
9	20,00	40,55	21,30	1748,5	125,0	428,49	
10	20,00	40,55	21,35	1748,5	125,0	122,44	
11	20,00	67,00	23,05	1748,5	125,5	250,65	273,01 = C_K -Mittelwert aus Nr. 11-16
12	20,00	67,00	23,05	1748,5	125,0	220,51	
13	20,00	66,95	23,00	1748,5	125,0	346,06	
14	20,00	66,95	23,05	1748,5	125,4	236,02	
15	20,00	66,95	23,00	1748,5	125,1	352,19	
16	20,00	67,00	23,05	1748,5	125,2	232,57	

Wärmekapazität Wasser c_w : 4,182 [J/gK] (bei 20° C)

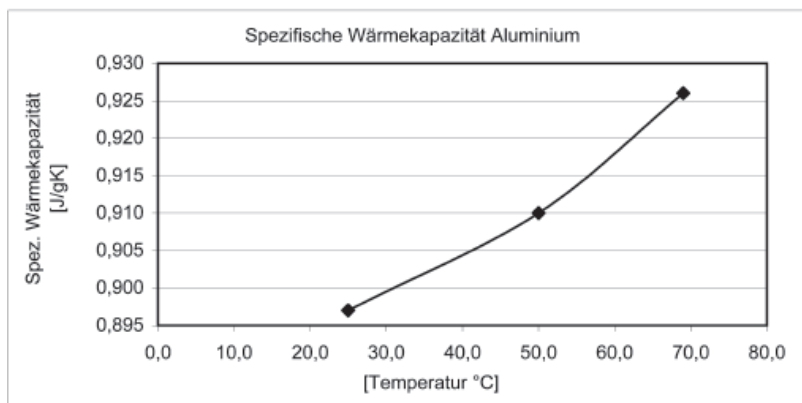
Anhang 3: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Reverenzmaterial.

Probe	Temperatur Wasser kalt	Temperatur Probe- körper	Misch- temper- atur Wasser	Masse Wasser kalt	Masse Probe- körper	Wärme- kapazität Kalori- meter	Spez. Wärme- kapazität
	v_W	v_l	v_M	m_W	m_l	C_K	C
	[°C]	[°C]	[°C]	[g]	[g]	J/K	J/K
Aluminium Literaturwert bei 25° C: 0,897	20,00	69,0	* 21,0	1749,7	170,7	273,01	0,926
	20,00	69,0	* 21,0	1749,7	170,7	273,01	0,926
	20,00	69,0	* 21,0	1749,7	170,7	273,01	0,926
	20,00	69,0	* 21,0	1749,7	170,7	273,01	0,926
	20,00	69,0	* 21,1	1749,7	170,7	273,01	1,021
	20,00	50,0	** 20,60	1749,7	170,7	297,96	0,910
Blei Literaturwert bei 25° C: 0,129	20,00	69,0	* 20,6	1749,7	749,5	273,01	0,126
	20,00	69,0	* 20,6	1749,7	749,5	273,01	0,126
	20,00	69,0	* 20,6	1749,7	749,5	273,01	0,126
	20,10	69,0	* 20,7	1749,7	749,5	273,01	0,126
	20,00	69,0	* 20,6	1749,7	749,5	273,01	0,126
	20,00	50,0	** 20,40	1749,7	749,5	297,96	0,137

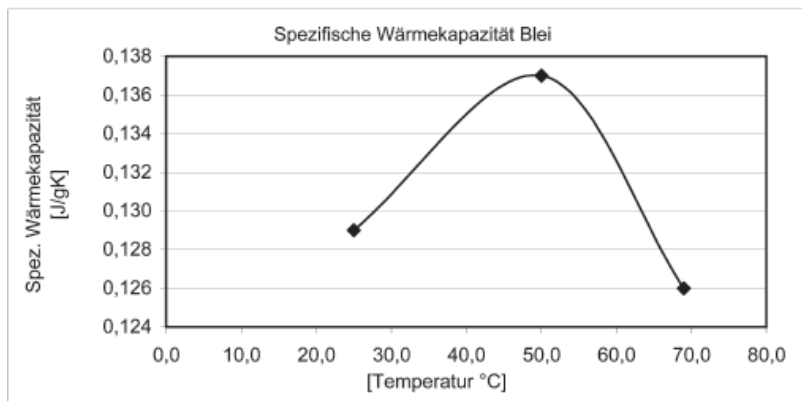
Wärmekapazität Wasser c_W : 4,182 [J/gK] (bei 20° C)

* Messung mit Messfühler Ablesegenauigkeit 0,1° C

** Messung mit Messfühler Ablesegenauigkeit 0,05° C



Graphischer Vergleich der durch das LGB gemessenen Werte bei 50° C und 69° C mit dem Literaturwert bei 25° C. Sehr gute Übereinstimmung der Werte, da die Gerade einen annähernd linearen Verlauf aufweist.

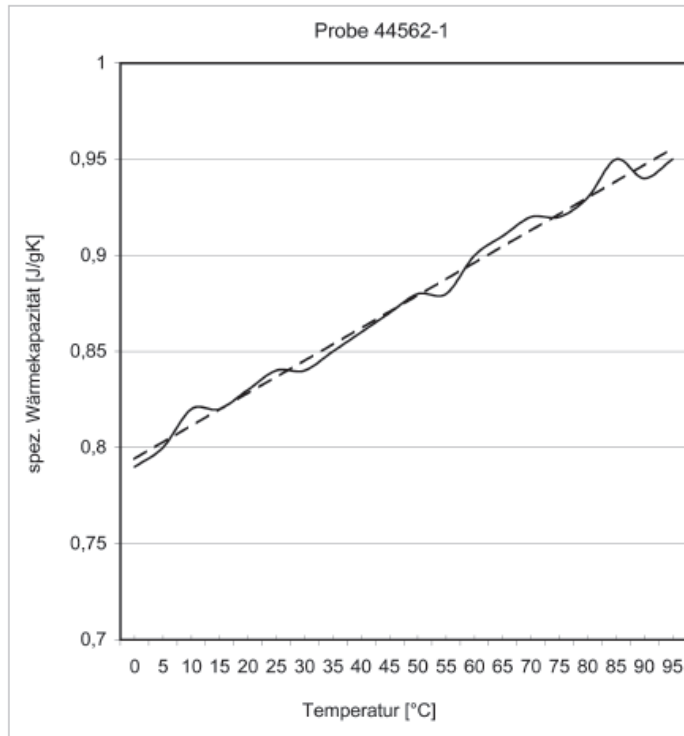


Graphischer Vergleich der durch das LGB gemessenen Werte bei 50° C und 69° C mit dem Literaturwert bei 25° C. Kein linearer Verlauf der Messwerte.

Anhang 4: Vergleich der LGB-Messwerte (für den 70° C-Punkt) mit den Messwerten der Firma Mettler Toledo, gemessen nach dem DSC-Verfahren, Gerät DSC 823e.

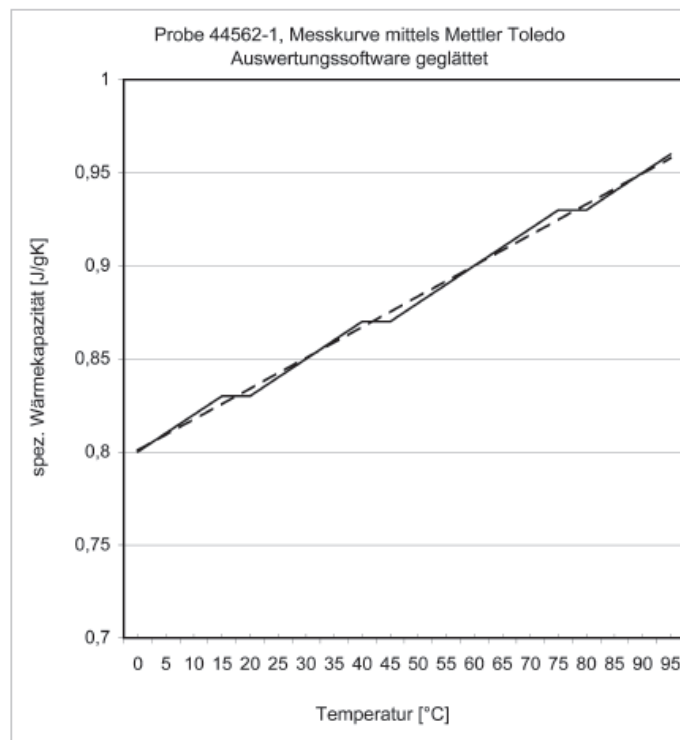
Messung Probe 44562-1		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	[°C]
	0,79	0
	0,8	5
	0,82	10
	0,82	15
	0,83	20
	0,84	25
	0,84	30
	0,85	35
	0,86	40
	0,87	45
	0,88	50
	0,88	55
	0,90	60
	0,91	65
* 0,907	0,92	70
	0,92	75
	0,93	80
	0,95	85
	0,94	90
	0,95	95

Messgerät wassergekühlt



Messung Probe 44562-1		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	[°C]
	0,8	0
	0,81	5
	0,82	10
	0,83	15
	0,83	20
	0,84	25
	0,85	30
	0,86	35
	0,87	40
	0,87	45
	0,88	50
	0,89	55
	0,90	60
	0,91	65
* 0,907	0,92	70
	0,93	75
	0,93	80
	0,94	85
	0,95	90
	0,96	95

Messgerät wassergekühlt

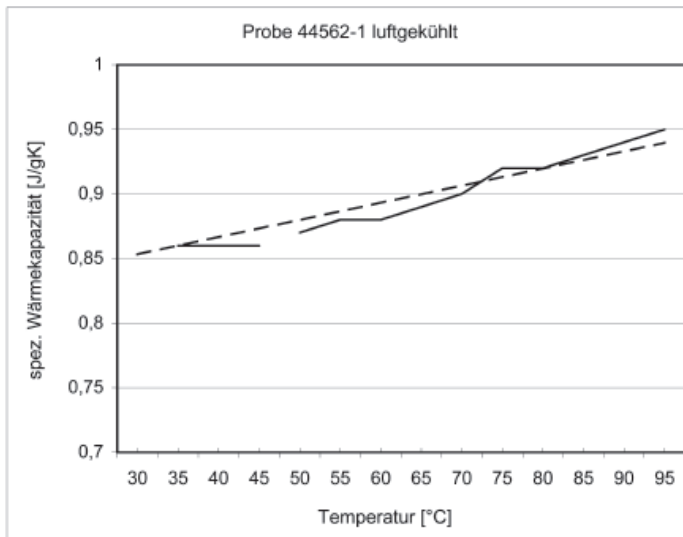


* Temperatur LGB 69,9° C

Anhang 4: Vergleich der LGB-Messwerte (für den 70 °C-Punkt) mit den Messwerten der Firma Mettler Toledo, gemessen nach dem DSC-Verfahren, Gerät DSC 823e (Fortsetzung).

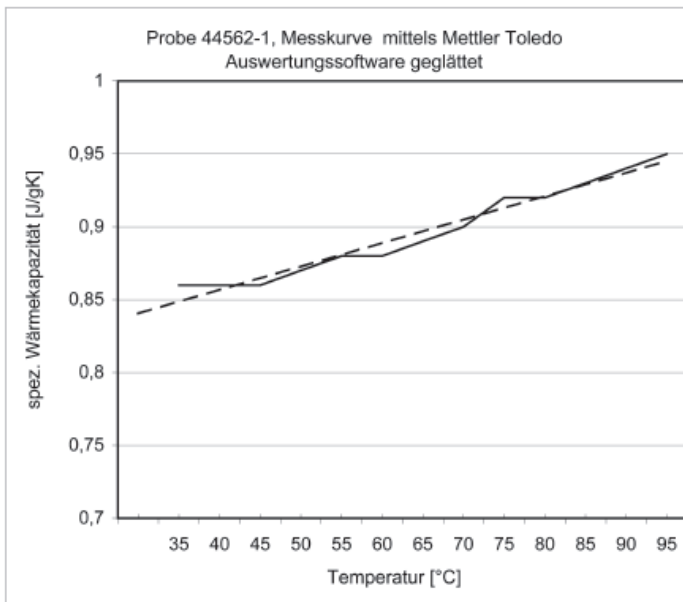
Messung Probe 44562-1		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	[°C]
	0,89	30
	0,86	35
	0,86	40
	0,86	45
	0,87	50
	0,88	55
	0,88	60
	0,89	65
*0,907	0,90	70
	0,92	75
	0,92	80
	0,93	85
	0,94	90
	0,95	95

Messgerät luftgekühlt



Messung Probe 44562-1		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	[°C]
	ohne Wert für 30° C	
	0,86	35
	0,86	40
	0,86	45
	0,87	50
	0,88	55
	0,88	60
	0,89	65
* 0,907	0,90	70
	0,92	75
	0,92	80
	0,93	85
	0,94	90
	0,95	95

Messgerät luftgekühlt

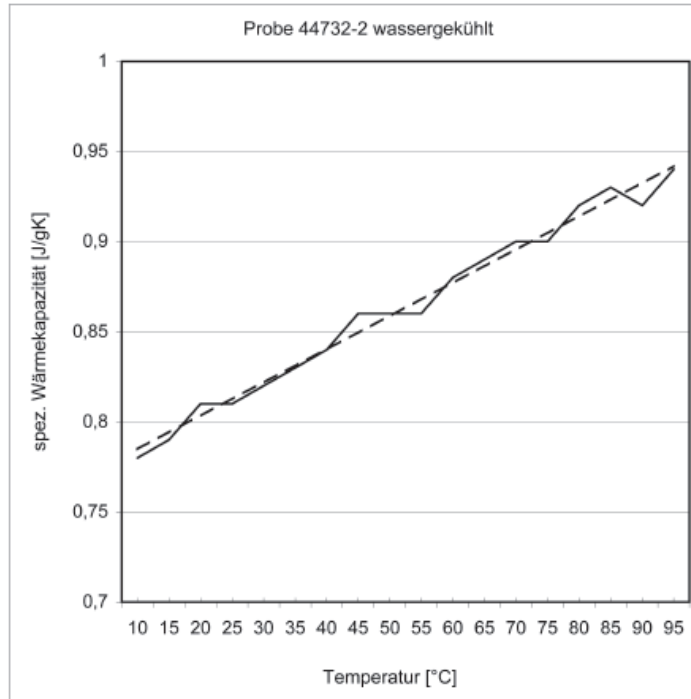


* Temperatur LGB 69,9° C

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

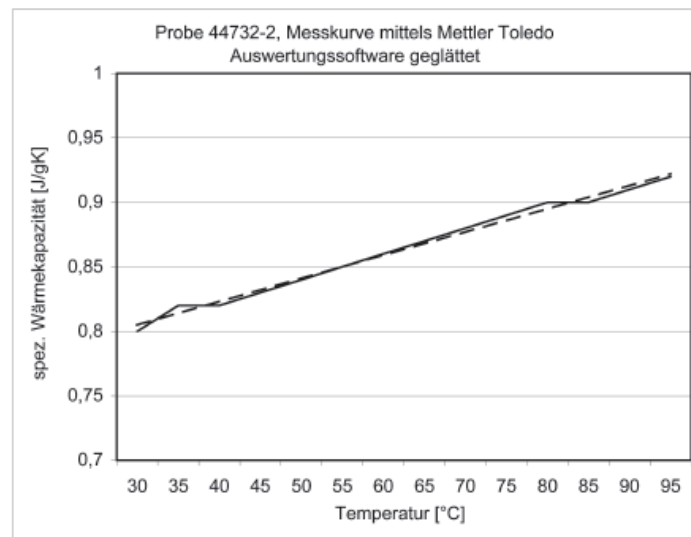
Messung Probe 44732-2		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	[°C]
	0,76	0
	0,78	10
	0,79	15
	0,81	20
	0,81	25
	0,82	30
	0,83	35
	0,84	40
	0,86	45
	0,86	50
	0,86	55
	0,88	60
	0,89	65
* 0,898	0,90	70
	0,90	75
	0,92	80
	0,93	85
	0,92	90
	0,94	95

Messgerät wassergekühlt



Messung Probe 44732-2		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	[°C]
	0,8	30
	0,82	35
	0,82	40
	0,83	45
	0,84	50
	0,85	55
	0,86	60
	0,87	65
* 0,898	0,88	70
	0,89	75
	0,90	80
	0,90	85
	0,91	90
	0,92	95

Messgerät luftgekühlt

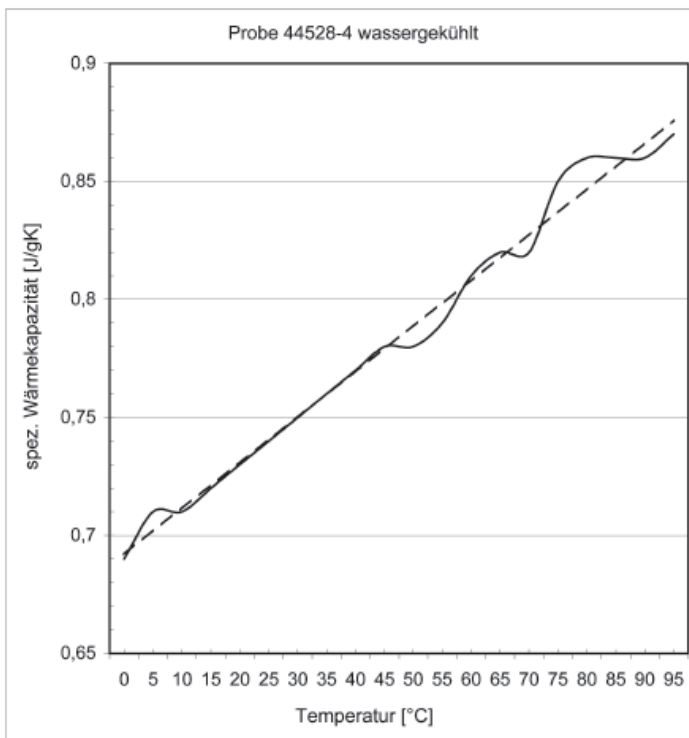


* Temperatur LGB 69,9° C

Anhang 4: Vergleich der LGB-Messwerte (für den 70° C-Punkt) mit den Messwerten der Firma Mettler Toledo, gemessen nach dem DSC-Verfahren, Gerät DSC 823e (Fortsetzung).

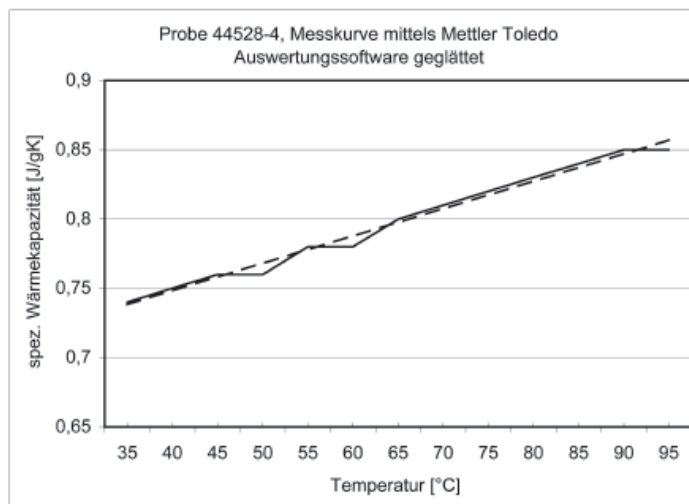
Messung Probe 44528-4		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	[°C]
	0,69	0
	0,71	5
	0,71	10
	0,72	15
	0,73	20
	0,74	25
	0,75	30
	0,76	35
	0,77	40
	0,78	45
	0,78	50
	0,79	55
	0,81	60
	0,82	65
* 0,812	0,82	70
	0,85	75
	0,86	80
	0,86	85
	0,86	90
	0,87	95

Messgerät wassergekühlt



Messung Probe 44528-4		
Wert LGB	Werte DSC	Temperatur
J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	[°C]
	0,74	35
	0,75	40
	0,76	45
	0,76	50
	0,78	55
	0,78	60
	0,80	65
* 0,812	0,81	70
	0,82	75
	0,83	80
	0,84	85
	0,85	90
	0,85	95

Messgerät luftgekühlt



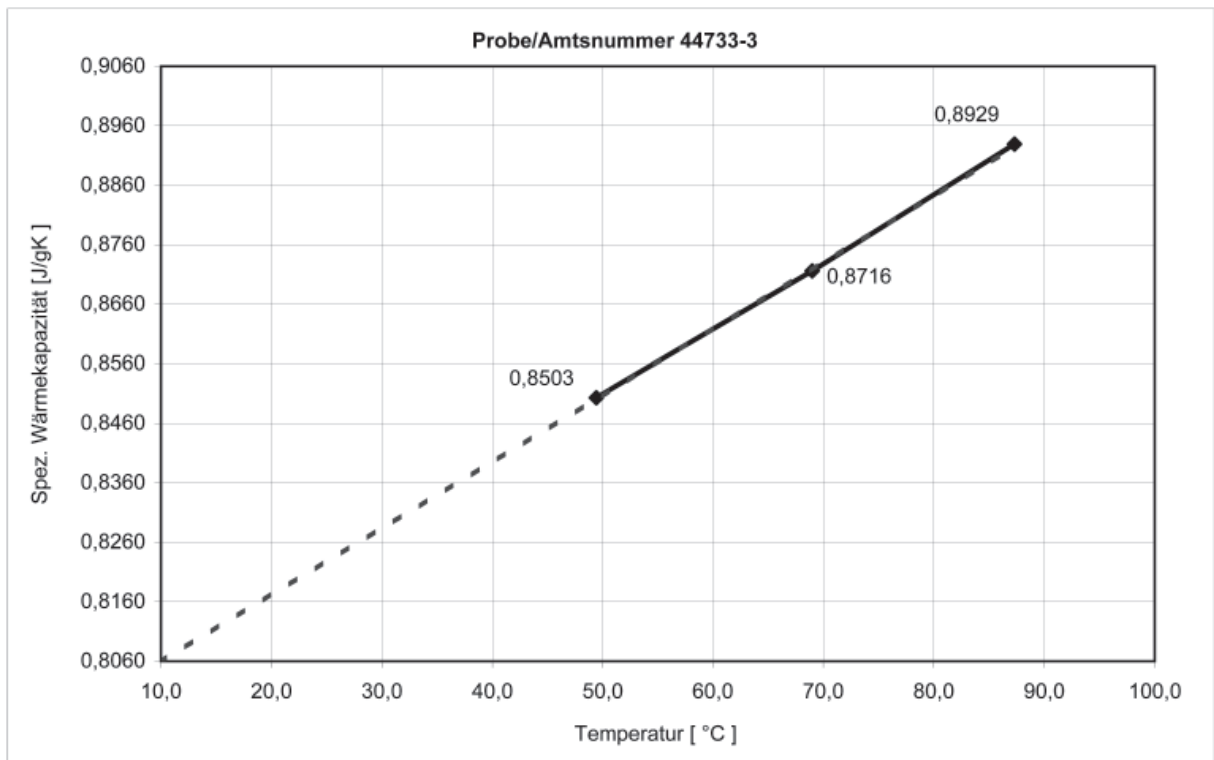
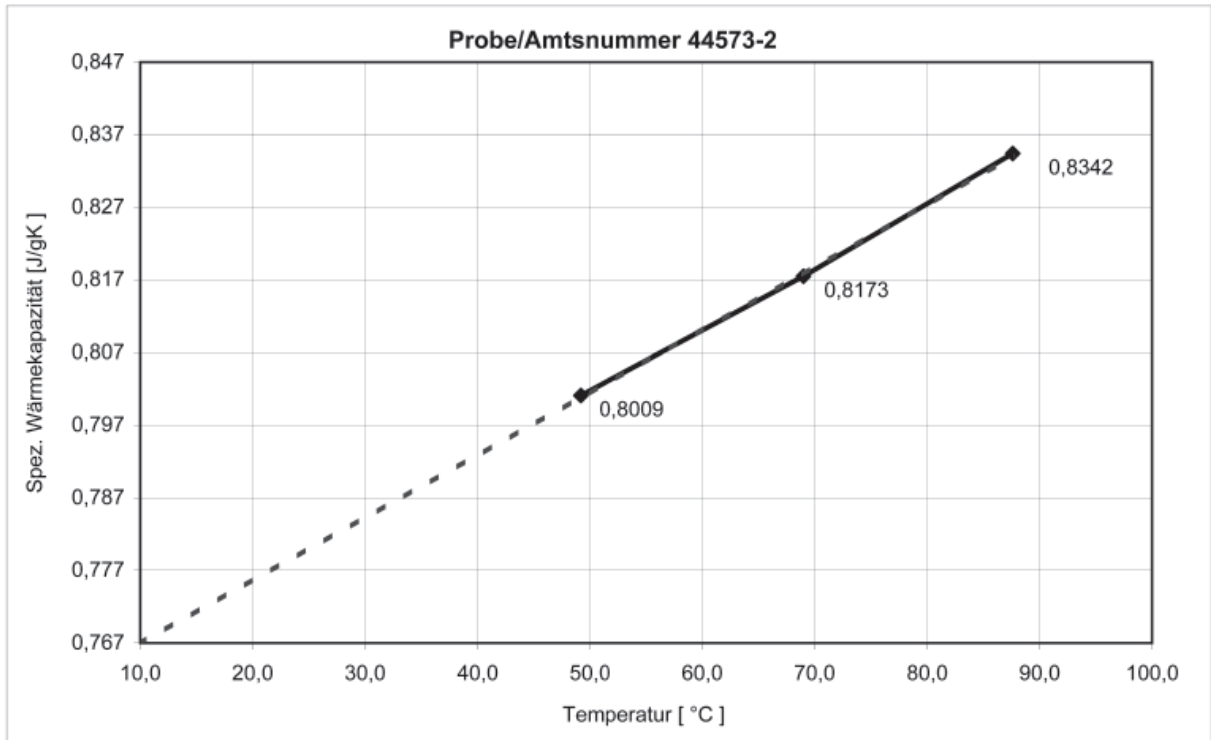
* Temperatur LGB 69,9° C

Anhang 5: Gesteins/Probendaten der untersuchten Probenkörper.

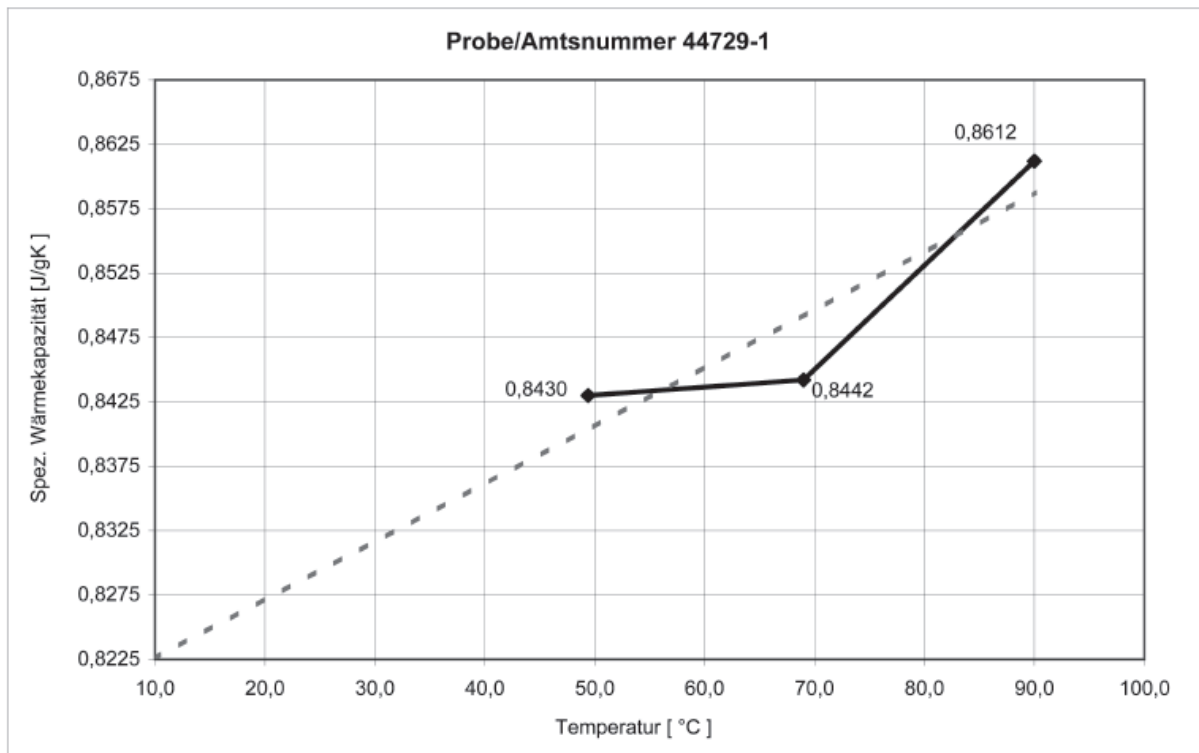
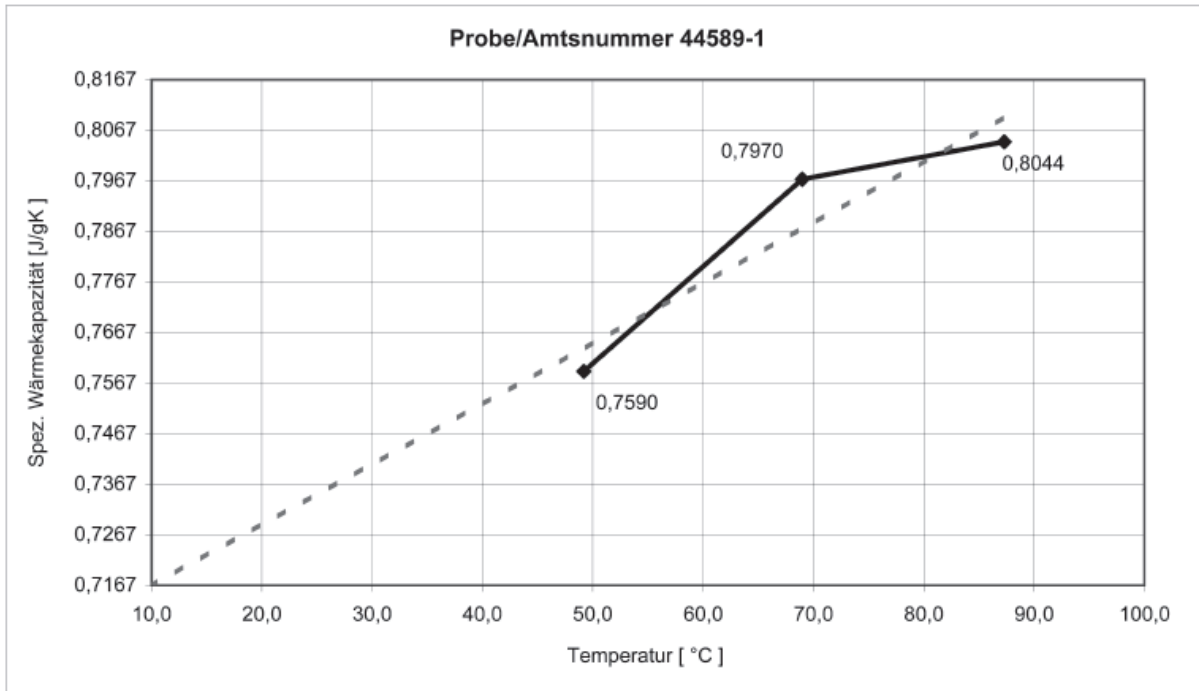
Amtsnummer	Gestein
44503	Sandstein
44506	Sandstein
44528	Sandstein
44530	Sandstein
44553	Sandstein
44555	Sandstein
44562	Sandstein
44562	Kalkstein
44565	Dolomitstein
44568	Mergelstein
44573	Sandstein
44575	Mergelstein
44586	Mergelstein
44588	Sandstein
44589	Sandstein
44633	Kalkstein
44636	Mergelstein
44644	Quarzit
44700	Kalkstein
44702	Sandstein
44718	Dolomitstein
44729	Sandstein
44732	Sandstein
44733	Kalkstein
44738	Sandstein
44742	Sandstein
35651	Basalt
35672	Basalt
35688	Kalkstein
35691	Kalkstein
35703	Kalkstein
35708	Kalkstein
35714	Basalt
35769	Kalkstein
35775	Basalt
35776	Kalkstein
35823	Kalkstein
35826	Kalkstein
35849	Basalt
35858	Kalkstein
53058	Basalt

Anhang 6.1: Graphische Darstellung einiger ausgewählter Proben mit linearer Interpolation bis zum 10 °C-Punkt.

Fallbeispiele mit ausgeprägt linearem Anstieg (sehr gute Interpolation möglich).

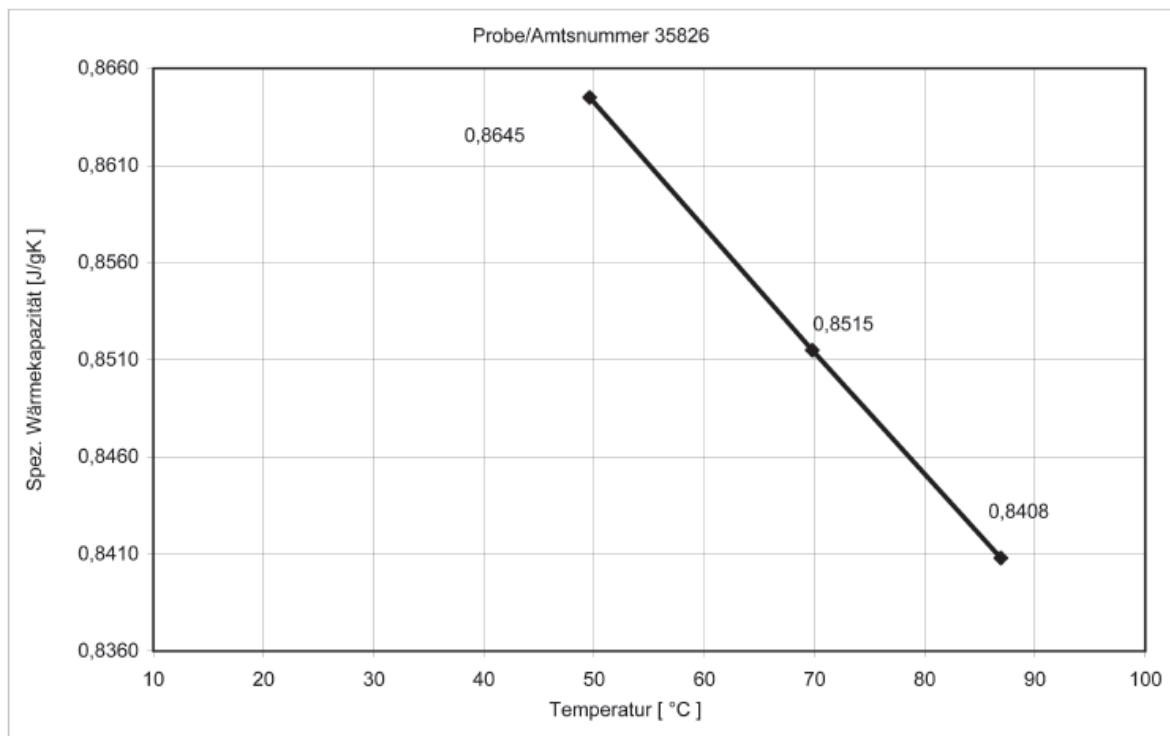
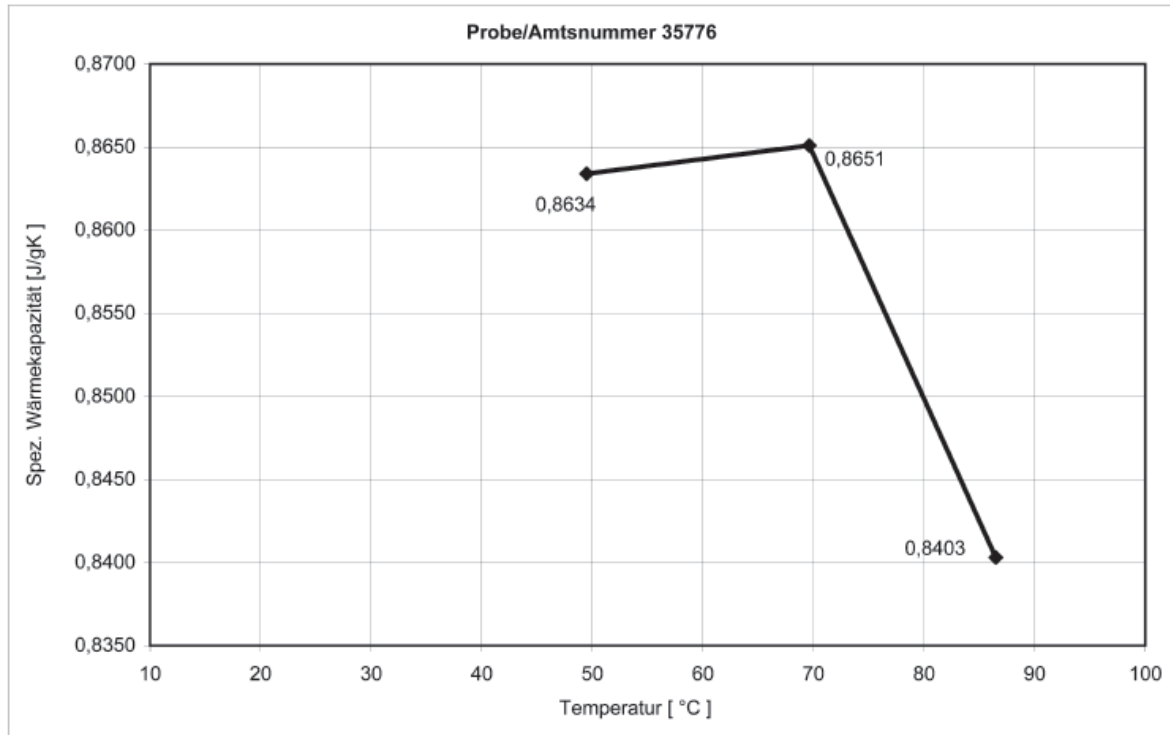


Fallbeispiele mit linearem Anstieg (Interpolation mit Fehler möglich).

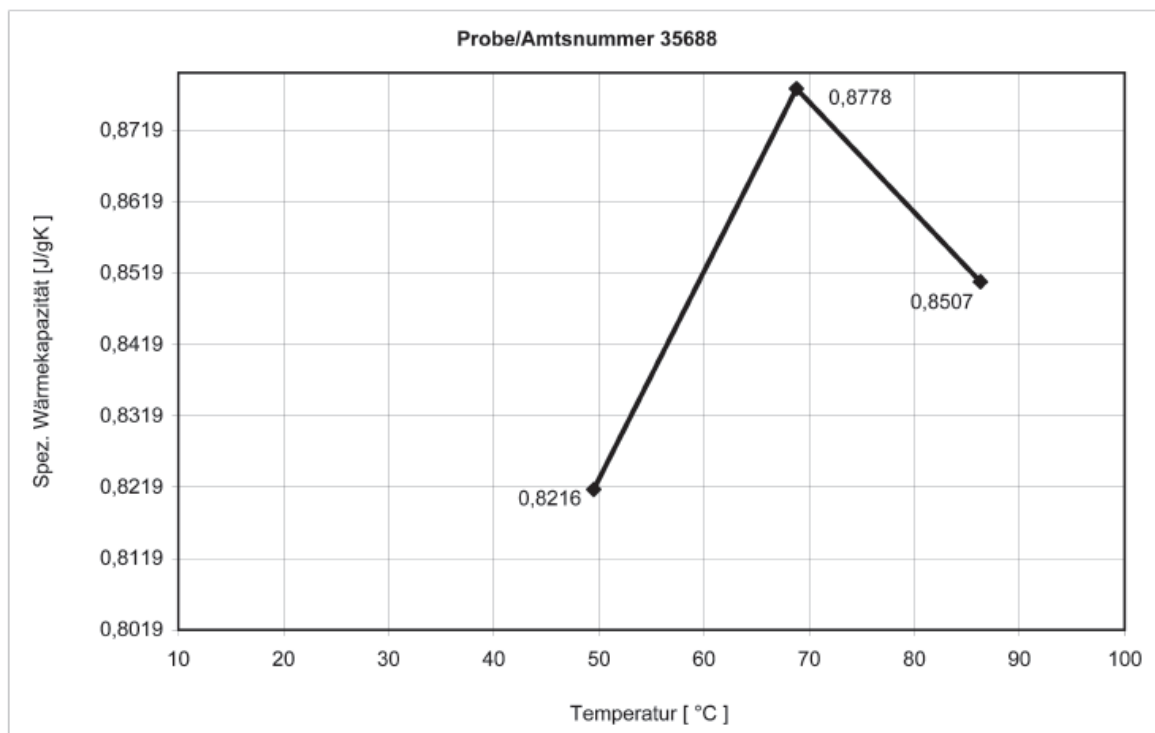
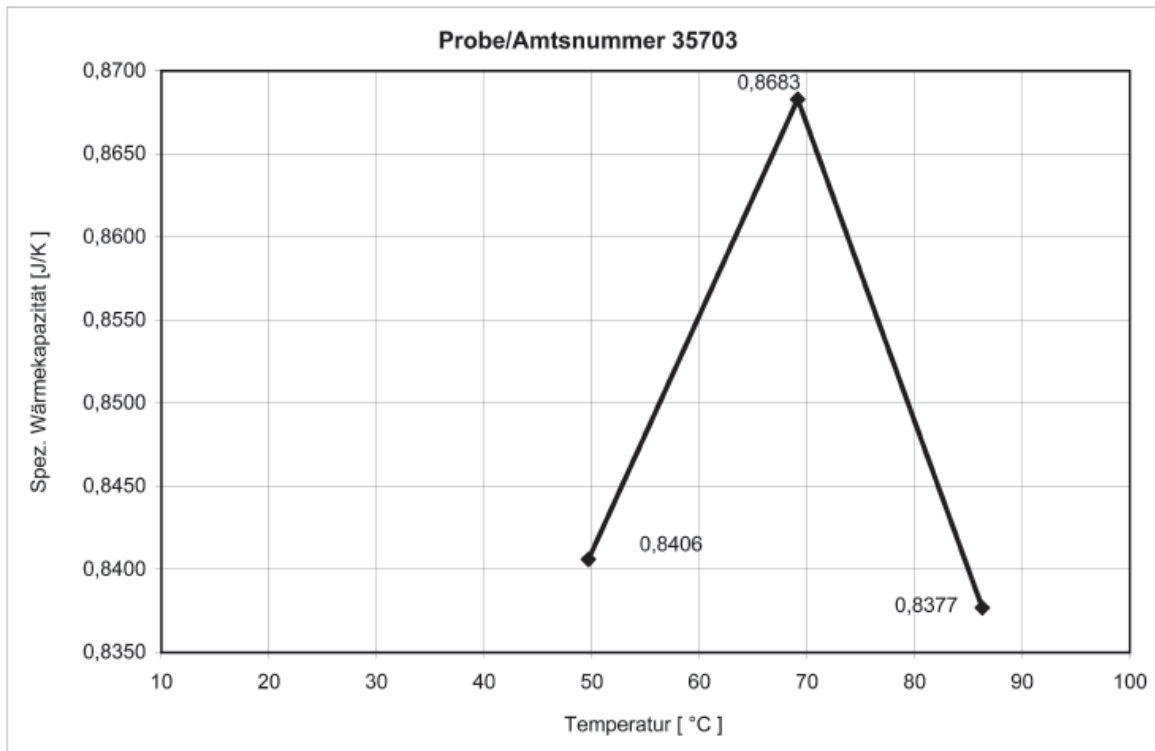


Anhang 6.2: Graphische Darstellung einiger ausgewählter Proben.

Fallbeispiele mit abnehmender Wärmekapazität bei steigender Temperatur (Interpolation nicht möglich bzw. sinnvoll).



Fallbeispiele ohne linearen Anstieg (Interpolation nicht möglich bzw. sinnvoll).



Anschrift des Autors:
Diplom-Geologe VOLKER GEHRMANN,
Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz,
Emy-Roeder-Straße 5, D-55129 Mainz.

Manuskript eingegangen am 14.3.2008