

Lösungskinetik von Gips und Anhydrit

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
im Fachbereich Physik/Elektrotechnik der
Universität Bremen

vorgelegt von

Alexander A. Jeschke
(Dipl. Ing. (FH) Allgemeine Physik)

Bremen 2002

Abstract

The dissolution kinetics of gypsum and anhydrite have been measured under various conditions. Far from equilibrium they are determined by mixed kinetics, where the rate constants of dissolution at the surface and the transport constant of molecular diffusion. To obtain the surface reaction rate equation it is necessary to know the transport constant. This constant was determined by a rotating disk set-up. For gypsum an almost linear rate equation $R = k_{s1} \cdot (1 - c/c_{eq})^{n_1}$ is valid, where R is the surface rate, $n_1 \approx 1$ is the kinetics order, c is the total calcium concentration at the surface, and c_{eq} the equilibrium concentration with respect to gypsum. For the determination of the entire dissolution kinetics a batch set-up was used. This batch experiment reveals a dissolution rate equation $R = k_{s1} \cdot (1 - c/c_{eq})^{n_1}$ which switch close to equilibrium to a nonlinear rate equation $R = k_{s2} \cdot (1 - c/c_{eq})^{n_2}$ with $n_2 \approx 4.5$. The experimentally observed dissolution rates from the batch experiment could be fitted by only minor variations with a mixed kinetics model. Batch experiments on pure synthetic gypsum reveal a linear rate equation up to equilibrium. The rotating disk experiment on anhydrite reveals a surface controlled rate equation. For anhydrite the observed experimentally dissolution rates by a batch experiment are described by $R = k_s \cdot (1 - c/c_{eq})^n$, where k_s is the surface rate constant and $n \approx 4.2$ is the kinetic order. Furthermore, a method for the determination of the rate equation parameters was developed. If the dissolution equation $R = k_s \cdot (1 - c/c_{eq})^n$ is valid, the parameters n , c_{eq} and k_s can be obtained from the experimental data by an iterative procedure. This method is applied to limestone and synthetic calcite as well as to anhydrite, synthetic and natural gypsum. Experimentally observed dissolution rates of minerals in aqueous solution are determined by surface reaction rates, mass transport by molecular diffusion through a diffusion boundary layer (DBL) and the morphology of the mineral's surface. By solving the transport equation in the presence of a diffusion boundary layer for surfaces containing open pores their contribution to the observed dissolution rates can be quantified. Furthermore, dissolution rates are calculated for fractal surfaces. A general solution is given. Two extremes are discussed. If the surface controlled rate constant k is small compared to the mass transport constant $k_t = D/\varepsilon$ (ε thickness of DBL, D coefficient of diffusion), the rates are surface controlled and the entire surface contributes to the observed dissolution rate. In this case rates must be normalized to the B.E.T.- surface area. When $k \gg k_t$ the observed rates are limited by diffusion and information on k cannot be obtained. If ink bottle pores are present their contribution to the observed rates can be neglected and rates must be normalized to the geometrical envelope surface area, although in such cases the B.E.T.- surface area can be much larger.

Danksagung

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Dreybrodt. Sein Enthusiasmus, der kollegiale Stil, die Einsatzbereitschaft und das tiefe Verständnis für die Physik waren für mich stets vorbildhaft.

Diese Arbeit wäre ohne die vielen "guten Helferlein" nicht möglich gewesen. Sowohl die Techniker/innen als auch die Mitarbeiter/innen der Verwaltung der Universität standen mir stets hilfreich zur Seite. All denen möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen. An dieser Stelle möchte ich Herrn Jürgen Gätling danken, sein plötzlicher Tod hat uns tief getroffen.

Mein herzlicher Dank gilt allen Kollegen und Kolleginnen, die allesamt für eine sympathische und produktive Arbeitsatmosphäre sorgten. Der Universität Bremen möchte ich für ihre finanzielle Unterstützung und der Bereitstellung der Ressourcen danken. Mein ganz besonderer Dank gilt der "Stiftung Constantia v. 1823, Bremen", die mich zu Beginn dieser Arbeit finanziell unterstützte.

Meine Tochter Sarah hat mich immer wieder daran erinnert, dass es noch andere wichtige Dinge im Leben gibt. Ihre Unbeschwertheit, ihr Wesen und Lächeln haben mich immer wieder ermuntert und mir Kraft gegeben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Gleichgewichtschemie	3
2.1.1	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichts- konstanten	5
2.1.2	Ionen und deren Wechselwirkungen in Lösung	6
2.1.2.1	Der mittlere Aktivitätskoeffizient	6
2.1.2.2	Der Einfluss der Ionenstärke auf den Aktivitäts- koeffizienten	7
2.2	Reaktionskinetik	8
2.2.1	Elementarreaktion	8
2.2.2	Experimentelle Gesamtreaktion	10
2.2.3	Diffusion	11
2.2.3.1	Diffusion in einen stehenden Lösungsfilm	12
2.2.3.2	Diffusion durch eine Grenzschicht	13
2.2.4	Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten	14
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Verwendetes Probenmaterial	17
3.1.1	Synthetischer Gips	18
3.1.2	Natürlicher Gips	18

3.1.3	Natürlicher Anhydrit	19
3.1.4	Halit (NaCl)	21
3.1.5	Bestimmung der B.E.T. Oberfläche	22
3.2	Bestimmung der experimentellen Raten	23
3.3	Bestimmung der Ca- Konzentration aus der gemessenen Leitfähigkeitskurve	24
3.4	Das “Rotating Disk-“ Experiment	26
3.4.1	Die Oberflächenrate	28
3.4.2	Aufbau des “Rotating Disk-“ Experiments	30
3.5	Das “Batch-“ Experiment	32
3.5.1	Bestimmung der Diffusionsgrenzschicht	32
3.5.2	Aufbau des “Batch-“ Experiments	34
3.6	Grundlagen der “gemischten Kinetik“	35
3.6.1	Experimentelle Konsequenzen der “gemischten Kinetik“	37
4	Entwicklung der Grundlagen zur Datenbearbeitung	39
4.1	Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Bestimmung der Lösungsrate	40
4.1.1	Theoretische Lösungskinetik	45
4.1.1.1	Die Lösung aus Poren und Klüften	46
4.1.1.2	Fraktale Oberflächen	52
4.1.1.3	Der Einfluss der “Ink Bottle Poren“	54
4.2	Bestimmung der Lösungsparameter	56
4.2.1	Sensitivitätsanalyse der Ratengleichung	57
4.2.2	Bestimmung der Ratengleichung	60
4.2.3	Anwendung auf reale Systeme	63
4.2.3.1	Anwendung auf Kalkstein	63
4.2.3.2	Anwendung auf synthetischen Kalkspat	65
4.2.3.3	Anwendung auf Anhydrit	66

5	Ergebnisse und Diskussion	70
5.1	Allgemeine Vorbetrachtung der Fehlerquellen	70
5.2	Die Lösungskinetik des Gipses	72
5.2.1	“Rotating Disk-“ Experimente	72
5.2.2	Vergleich der ermittelten “Rotating Disk-“ Daten mit der Literatur	73
5.2.3	Ergebnisse des “Batch-“ Experiments	74
5.2.3.1	Natürlicher Gips	75
5.2.3.2	Vergleich der “Batch-“ Daten der natürlichen Gip- se mit der Literatur	80
5.2.3.3	Synthetischer Gips	83
5.2.3.4	Der Einfluss der Temperatur und der NaCl Kon- zentration auf die Lösungsrate	84
5.2.3.5	Bestimmung der Aktivierungsenthalpie von Gips	87
5.2.3.6	Einfluss der NaCl- Konzentration auf die Raten- konstante von Gips	88
5.2.3.7	Vergleich der Gipsdaten mit der Literatur	89
5.3	Die Lösungskinetik des Anhydrits	90
5.3.1	Ergebnisse aus dem “Rotating Disk-“ Experiment	90
5.3.2	Ergebnisse des “Batch-“ Experiments	91
5.3.2.1	Bestimmung der Aktivierungsenthalpie von An- hydrit	92
5.3.3	Einfluss der NaCl- Konzentration auf die Ratenkonstante von Anhydrit	95
5.3.4	Vergleich der ermittelten Anhydritdaten mit der Literatur	96
5.4	Konsequenzen für die Umwelt	97
6	Zusammenfassung	100
6.1	Übersicht der Ergebnisse	100
6.1.1	Gips	101

6.1.2 Anhydrit	102
A Tabellenanhang	108
B Einfluss der Fehler auf die Parameter der Ratengleichung	111

Kapitel 1

Einleitung

Calciumsulfate wie Gips und Anhydrit sind ein wichtiger Bestandteil der oberen Erdkruste. Etwa 25% der Erdoberfläche sind mit Sulfatgesteinen unterlegt. Dabei treten ca. 10% an der Oberfläche zutage [Ford und Williams (1989)]. Gips- und Anhydritablagerungen können bis einige hundert Meter Tiefe in Verbindung mit Wasser typische Karsterscheinungen wie Höhlen bilden. Große Gebiete weltweit bestehen aus Gipskarst. Eine Übersicht ist in der Arbeit von Klimchouk *et al.* (1996) gegeben.

Da Gips und Anhydrit im Vergleich zu anderen Mineralien eine relativ hohe Lösungsrate besitzen, sind Geländeänderungen wie Subrosion oder Senkungen in Karstgebieten nicht ungewöhnlich [Cooper (1986)]. Solche Veränderungen finden in geologisch sehr kurzen Zeiträumen statt. Die Sicherheit im Bergbau, bei der Erschließung von Baugrund und bei der Konstruktion von Staudämmen muss für viele Jahre gewährleistet sein. Daher ist die Bestimmung der Lösungskinetik von Gips und Anhydrit für viele ingenieurtechnische Bereiche von großer Bedeutung [James (1992)]. Deshalb war die Untersuchung der Lösungskinetik von Calciumsulfaten Gegenstand verschiedener Arbeiten [Raines und Dewers (1997); Liu und Nancollas (1971); James und Lupton (1978); Barton und Wilde (1971); Christoffersen und Christoffersen (1976)].

Ein Lösungsprozess kann in zwei Teile zerlegt werden. Zum einen in einen Oberflächenprozess, der durch das Zusammenspiel von Lösungsmittel und Festkörper geregelt wird. Zum anderen in einen Transportprozess, bei dem die gelösten Spezies diffusiv durch eine Grenzschicht der Dicke ε wandern. Im Allgemeinen liegt eine Überlagerung von Oberflächen- und Transportprozess vor ("gemischte Kinetik").

Lange Zeit wurde von einer rein linearen Lösungskinetik $R \propto (c_{eq} - c)$ des Gipses ausgegangen [Liu und Nancollas (1971); James und Lupton (1978); Barton und Wilde (1971); Lebedev und Lekhov (1990)]. Dabei ist R die Oberflächenlösungsrate, c die Calcium-Konzentration und c_{eq} die entsprechende Gleichgewichtskon-

zentration. Fließt Wasser durch die feine Klüfte eines Gipsmassivs, ist bei einer linearen Kinetik das Wasser nach kurzer Strecke gesättigt. Das bedeutet, dass keine Lösung im Inneren stattfindet. Daraus folgt, es bilden sich keine ausgeprägten Kluftsysteme [White und Longyear (1962)]. Da diese jedoch existieren müssen andere Mechanismen greifen. Erst unter der Annahme einer nichtlinearen Kinetik $R \propto (c_{eq} - c)^n$, wobei n die Ordnung der Kinetik ist, ist die Entwicklung ausgedehnter Klüfte in Karstaquiferen unter normalen geologischen Bedingungen denkbar. Dies wurde an Lösungsmodellen eindimensionaler Klüfte von Palmer (1991); Dreybrodt (1990), Siemers und Dreybrodt (1998), Dreybrodt (1996), Dreybrodt und Gabrovšek (2000) und Gabrovšek (2000) gezeigt.

In dieser Arbeit wurde für verschiedene Bedingungen die Lösungskinetik von Gips und Anhydrit untersucht. Es wurde die Oberflächenrate mit dem so genannten "Rotating Disk-" Experiment bestimmt. Dabei wird unter definierten hydrodynamischen Bedingungen die Lösungsrate einer rotierenden Scheibe bestimmt. Zum anderen wurde das "Batch-" Experiment verwendet. Dabei wurden Partikel definierter Größenverteilung durch Rühren in der Schwebe gehalten. Mit den Informationen des "Rotating Disk-" Experiments konnten die Transport- und Oberflächenrate mittels des "Batch-" Experiments ermittelt werden.

Kapitel 2

Theorie

Im folgenden Kapitel wird kurz auf die chemischen Grundlagen, die für die Beschreibung der Lösungskinetik von Gips und Anhydrit benötigt werden, eingegangen. Es wird sowohl die Gleichgewichtschemie und der Einfluss der Ionen in wässrigen Lösungen als auch die Reaktionskinetik und der Einfluss der Temperatur auf die Ratenkonstanten besprochen.

2.1 Gleichgewichtschemie

Die energetische Änderung eines Systems wird in der Thermodynamik wie folgt beschrieben

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

wobei ΔG die Änderung der Freie Gibb'sche Enthalpie, ΔH die Änderung der Enthalpie und ΔS die Änderung der Entropie ist. Die Größe T ist die absolute Temperatur in K. Anhand der Thermodynamik läßt sich auf die Gleichgewichtschemie schließen. Allgemein gilt

$$G = \sum_j n_j \cdot \mu_j \quad (2.2)$$

dabei ist n_j die Stoffmenge aller Mischungskomponenten j und μ das jeweilige chemische Potenzial. Daraus resultiert für das chemische Potenzial der Spezies j

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_i \neq n_j} \quad (2.3)$$

Gleichung 2.3 gibt an, wie sich das chemische Potenzial eines Systems bei der Temperatur T und dem Druck P während der Änderung seiner Zusammensetzung verhält.

Der effektive Molenbruch (auch Aktivität genannt) der Spezies (j) ist über den Aktivitätskoeffizienten γ_j mit der Konzentration der Spezies $[j]$ verknüpft. Daraus folgt

$$(j) = \gamma_j \cdot [j] \quad (2.4)$$

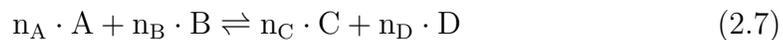
Das chemische Potenzial μ ist von der Aktivität eines der beteiligten Ionen (j) wie folgt abhängig:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \frac{(j)}{(j)_0} \quad (2.5)$$

dabei ist μ_j^0 das chemische Potenzial im Standardzustand und R die allgemeine Gaskonstante ($R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Erreicht ein System den Gleichgewichtszustand, dann gilt

$$\Delta G = \sum_j n_j \mu_j = 0 \quad (2.6)$$

Für eine chemische Reaktion



gilt für die Beziehung zwischen ΔG und der Zusammensetzung des Systems folgende Gleichung

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(C)^{n_C} (D)^{n_D}}{(A)^{n_A} (B)^{n_B}} \quad (2.8)$$

oder

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (2.9)$$

wobei ΔG^0 die Standard freie Gibb'sche Enthalpie (Reaktionsenthalpie) und Q der Reaktionsquotient ist. ΔG^0 kann anhand von

$$\Delta G^0 = \sum_i n_i G_f^0(i) - \sum_j n_j G_f^0(j) \quad (2.10)$$

berechnet werden (Werte für die Bildungsenthalpien G_f^0 siehe einschlägige Literatur z.B. Stumm und Morgan (1996)). In Gl. 2.10 steht der Index j für die Edukte und der Index i für die Produkte. Die Gleichung für den Reaktionsquotienten Q lautet allgemein

$$Q = \prod_j (j)^{n_j} \quad (2.11)$$

Hier muss darauf geachtet werden, dass die stöchiometrischen Koeffizienten (n_j) der Edukte ein negatives Vorzeichen erhalten.

Im Gleichgewichtszustand (Gl. 2.6) wird statt des Reaktionsquotienten Q die Gleichgewichtskonstante K verwendet, es gilt die Gleichung

$$K \equiv Q_{eq} = \left(\frac{(C)^{n_C} (D)^{n_D}}{(A)^{n_A} (B)^{n_B}} \right)_{eq} \quad (2.12)$$

daraus folgt, dass $\Delta G^0 = -RT \ln K$ und $\Delta G = RT \ln Q/K$ ist. Der Vergleich von Q ($\hat{=}$ effektiver Zusammensetzung) und K ($\hat{=}$ Gleichgewichtszusammensetzung) liefert Information darüber, ob sich das System im Gleichgewicht befindet ($\Delta G = 0$).

2.1.1 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Da Tabellenwerke für Gleichgewichtskonstanten nur Werte bei Standardbedingungen (25°C, 1atm) angeben, wird im Folgenden kurz auf deren Berechnung für andere Bedingungen eingegangen. Bei konstantem Druck gilt die thermodynamische Beziehung

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.13)$$

wobei ΔH^0 der Veränderung der Standardenthalpie entspricht. ΔH^0 ist von der Temperatur abhängig. Dies kann in vielen praktischen Fällen vernachlässigt werden (im Bereich von 5 - 35°C). Dann schreibt sich Gleichung 2.13 wie folgt:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.14)$$

Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist durch

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V^0}{RT} \quad (2.15)$$

gegeben, wobei V^0 das partielle molale Volumen in $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ bei Standardbedingungen und ΔV^0 die Änderung des partiellen Volumens ist. Unter der Voraussetzung, dass ΔV^0 unabhängig vom Druck ist, gilt in erster Näherung:

$$\ln \frac{K_P}{K_{P=1\text{atm}}} = -\frac{\Delta V^0(P - 1\text{atm})}{RT} \quad (2.16)$$

In Gleichung 2.16 ist $K_{P=1\text{atm}}$ die Gleichgewichtskonstante bei $P = 1 \text{ atm}$ und K_P die Gleichgewichtskonstante beim Druck P in atm. Für eine genauere Betrachtung siehe einschlägige Literatur (z.B. Stumm und Morgan (1996)).

2.1.2 Ionen und deren Wechselwirkungen in Lösung

Da Ionen wegen ihrer Ladung von einem elektrischen Feld umgeben sind, müssen Coulomb'sche Wechselwirkungen beachtet werden. Dies geschieht durch den in Gl. 2.4 eingeführten Aktivitätskoeffizient, der Ionenkonzentration und Ionenaktivität miteinander verknüpft.

2.1.2.1 Der mittlere Aktivitätskoeffizient

Alle Abweichungen von der idealen Lösung werden mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten beschrieben. Aus Gl. 2.4 und Gl. 2.5 folgt

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \frac{[j]}{[j]_0} + RT \ln \gamma_j = \mu_{j;ideal} + RT \ln \gamma_j \quad (2.17)$$

wobei $\mu_{j;ideal}$ das chemische Potenzial einer idealen Lösung ist. Bei sehr niedrigen Ionen-Konzentrationen verhalten sich Ionenlösungen nahezu ideal. Für $\gamma_j \rightarrow 1$ kann die Aktivität (j) durch die Konzentration $[j]$ der Spezies ersetzt werden. Für die folgende Betrachtung sei μ_{ideal}^+ das chemische Potenzial eines einwertigen Kations und μ_{ideal}^- das eines einwertigen Anions. Für die freie Gibb'sche Enthalpie einer idealen Lösung gilt laut Gl. 2.2

$$G_{ideal} = n_+ \cdot \mu_{ideal}^+ + n_- \cdot \mu_{ideal}^- \quad (2.18)$$

für reale Lösungen folgt

$$G = G_{ideal} + n_+ \cdot RT \ln \gamma_+ + n_- \cdot RT \ln \gamma_- \quad (2.19)$$

Da weder γ_+ noch γ_- experimentell zugänglich sind, gilt für beide Ionen der mittlere Aktivitätskoeffizient

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{n_+} \gamma_-^{n_-})^{\frac{1}{n_+ + n_-}} \quad (2.20)$$

daraus folgt das chemische Potenzial eines Ions

$$\mu_j = \mu_{j;ideal} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (2.21)$$

2.1.2.2 Der Einfluss der Ionenstärke auf den Aktivitätskoeffizienten

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ist die Ionenstärke von zentraler Bedeutung. Sie ist definiert als

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i Z_i^2 \cdot c_i \quad (2.22)$$

Hierbei ist Z die Ladung der i -ten Spezies und c_i deren Konzentration in mol l⁻¹. Je nach Ionenstärke und Anzahl werden die Aktivitätskoeffizienten mit unterschiedlichen Formeln berechnet. Bei Ionenstärken $I < 10^{-2.3}$ wird die **Debye-Hückel Gleichung** (vereinfacht) verwendet

$$\log \gamma = -\mathcal{A} \cdot Z^2 \sqrt{I} \quad (2.23)$$

der Parameter \mathcal{A} berechnet sich nach $\mathcal{A} = 1.82 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{-3/2}$ (hierbei ist ϵ die dielektrische Konstante). Für Ionenstärken $I < 0.1$ wird die **Erweiterte Debye-Hückel Gleichung** verwendet. Sie lautet

$$\log \gamma = -\mathcal{A} \cdot Z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \mathcal{B} \cdot a \sqrt{I}} \quad (2.24)$$

der Parameter \mathcal{B} berechnet sich nach $\mathcal{B} = 50.3 \cdot (\epsilon T)^{-1/2}$. Sowohl \mathcal{A} als auch \mathcal{B} beschreiben den Einfluss des Lösungsmittels (Für H₂O bei 25°C ist $\mathcal{A} \approx 0.5$ und $\mathcal{B} \approx 0.33$). Die Größe a wird auch adjustierbarer Parameter genannt und hat die Einheit Å, sie gibt den Einfluss des "effektiven Radius" des Ions an (Werte siehe Tab. 2.1). Die sogenannte **Davies-Gleichung** gilt für höhere Ionenstärken $I < 0.5$ und lautet

$$\log \gamma = -\mathcal{A} \cdot Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (2.25)$$

Später hat Davies für den Korrekturfaktor $0.3I$ statt $0.2I$ verwendet.

Tabelle 2.1: Ionenradii

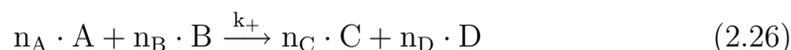
Ion	H ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	OH ⁻
Radius [Å]	9	6	4	4	3	3

2.2 Reaktionskinetik

Im vorigen Abschnitt 2.1 wurde mittels der Thermodynamik die chemische Zusammensetzung eines Systems behandelt. Die Kinetik hingegen beschäftigt sich mit der Frage, wie schnell ein Gleichgewicht erreicht wird (Reaktionsgeschwindigkeit) und auf welchem Weg sich das System zum Gleichgewicht hin entwickelt (Reaktionsmechanismus).

2.2.1 Elementarreaktion

Eine Totalreaktion besteht im Allgemeinen aus einer Anzahl von Elementarschritten, die zusammen den Reaktionsmechanismus erklären. Unter der Vernachlässigung der Rückreaktion (Ratenkonstanten: $k_- \ll k_+$) kann eine Elementarreaktion wie folgt beschrieben werden



Diese Gleichung verdeutlicht, dass n_A Moleküle der Spezies A auf n_B Moleküle der Spezies B treffen müssen, um n_C bzw. n_D Moleküle der Produkte C und D zu bilden. Bei einem solchen Prozess müssen die Edukte eine bestimmte Energie und einen bestimmten Abstand zueinander haben, um reagieren zu können. Deshalb ist die Bildungsrate (Anzahl der Reaktionen pro Sekunde) von der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens und damit von der Konzentration der Edukte

abhängig. Die Wahrscheinlichkeit n Moleküle einer Spezies in einem bestimmten Volumen anzutreffen ist proportional zur n 'ten Potenz der Wahrscheinlichkeit ein Molekül dieser Spezies anzutreffen. Daraus folgt:

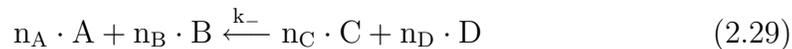
$$R_+ = k_+ \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \quad (2.27)$$

wobei R_+ die Bildungsrate und k_+ die Ratenkonstante der Hinreaktion ist. Die zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies ist

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{d[t]} &= n_A \cdot k_+ \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_A \cdot R_+ \\ -\frac{d[B]}{d[t]} &= n_B \cdot k_+ \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_B \cdot R_+ \\ +\frac{d[C]}{d[t]} &= n_C \cdot k_+ \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_C \cdot R_+ \\ +\frac{d[D]}{d[t]} &= n_D \cdot k_+ \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_D \cdot R_+ \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Vorzeichen in Gl. 2.28 stehen für die Abnahme (-) bzw. Zunahme (+) der jeweiligen Spezies.

Ist die Hinreaktion gegenüber der Rückreaktion zu vernachlässigen ($k_- \gg k_+$), wird die Elementarreaktion 2.26 wie folgt beschrieben.



Bei dieser Reaktion erfolgt die Beschreibung der Änderung der Konzentration einer Spezies analog zu Gl. 2.27, 2.28 und es gilt

$$\begin{aligned} +\frac{d[A]}{d[t]} &= n_A \cdot k_- \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_A \cdot R_- \\ +\frac{d[B]}{d[t]} &= n_B \cdot k_- \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_B \cdot R_- \\ -\frac{d[C]}{d[t]} &= n_C \cdot k_- \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_C \cdot R_- \\ -\frac{d[D]}{d[t]} &= n_D \cdot k_- \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} = n_D \cdot R_- \end{aligned} \quad (2.30)$$

wobei k_- die Ratenkonstante der Rückreaktion und R_- die dazugehörige Rückrate ist.

Im allgemeinen Fall müssen sowohl Hin- als auch Rückreaktion betrachtet werden. Es ist die Gesamtrate (R_g) eine Kombination aus Hin- und Rückrate und es folgt

$$R_g = \frac{1}{n_A} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{n_B} \cdot \frac{d[B]}{dt} = -k_+[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} + k_-[C]^{n_C} \cdot [D]^{n_D}$$

$$R_g = \frac{1}{n_C} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{n_D} \cdot \frac{d[D]}{dt} = +k_+[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} - k_-[C]^{n_C} \cdot [D]^{n_D} \quad (2.31)$$

Allgemein ausgedrückt

$$R_g = \frac{1}{n_j} \cdot \frac{d[j]}{dt} = -k_+ \prod_j [j]^{n_j} + k_- \prod_i [i]^{n_i}$$

$$R_g = \frac{1}{n_i} \cdot \frac{d[i]}{dt} = +k_+ \prod_j [j]^{n_j} - k_- \prod_i [i]^{n_i} \quad (2.32)$$

Hierbei steht j für eine Spezies der Edukte und i für eine Spezies der Produkte. Das Vorzeichen der Ratenkonstanten leitet sich aus Gl. 2.28 ab.

Im chemischen Gleichgewicht ist die Hin- und Rückrate gleich ($R_+ = R_-$). Daraus folgt das Massenwirkungsgesetz

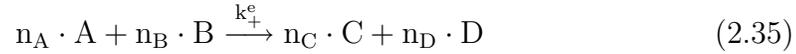
$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{[C]^{n_C} \cdot [D]^{n_D}}{[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}} = K \quad (2.33)$$

oder allgemein

$$K = \frac{\prod_i [i]^{n_i}}{\prod_j [j]^{n_j}} \quad (2.34)$$

2.2.2 Experimentelle Gesamtreaktion

Bei der experimentellen Beobachtung einer Reaktion und der Untersuchung der zugehörigen Reaktionskinetik sind Elementarreaktionen häufig experimentell nicht zugänglich und es kann nur die Gesamtreaktion betrachtet werden. Dies liegt an den Reaktionsmechanismen und damit an dem Zusammenspiel von Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten. Für $k_+^e \gg k_-^e$ gilt



dabei steht der Index e für die experimentelle Ratenkonstante. Solche Reaktionen werden durch ein experimentelles Ratengesetz beschrieben

$$R_+^e = k_+^e [A]^{n_A^e} \cdot [B]^{n_B^e} \cdot [C]^{n_C^e} \cdot [D]^{n_D^e} \quad (2.36)$$

oder allgemein

$$R_+^e = k_+^e \prod_j [j]^{n_j^e} \cdot \prod_i [i]^{n_i^e} \quad (2.37)$$

dabei sind n_j^e und n_i^e keine stöchiometrische Faktoren mehr und können beliebige Werte annehmen.

2.2.3 Diffusion

Physikalische Transportprozesse werden in Konvektion und Diffusion zerlegt. Bei der Konvektion wird ein ‘‘Paket‘‘ aufgrund äußerer Kräfte bewegt (z.B. Gravitation). Die Diffusion ist ein Ergebnis der statistischen Bewegung der ‘‘Teilchen‘‘ (z.B. Brown’sche Molekularbewegung). Diese wird im Folgenden für den eindimensionalen Fall beschrieben.

Die Anzahl der Teilchen, die durch eine bestimmte Fläche pro Zeit wandern, wird durch den Fluss F charakterisiert und ist durch die Gleichung

$$F = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (2.38)$$

gegeben. D ist die Diffusionskonstante in cm^2s^{-1} , $c(x)$ die ortsabhängige Konzentration in $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$ und x der Ort in cm . Gleichung 2.38 ist das erste Fick’sche Gesetz (genaue Herleitung siehe Dreybrodt (1988); Lasaga (1998)). Aus der Bedingung der Massenerhaltung $\partial c(x, t)/\partial t = -\partial F/\partial x$ folgt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.39)$$

dabei ist t die Zeit in s . Es werden zwei wichtige Lösungen der Differentialgleichung 2.39 diskutiert.

2.2.3.1 Diffusion in einen stehenden Lösungsfilm

An der Stelle $x = 0$ sei ein Festkörper und bei $0 < x < \infty$ befindet sich das Lösungsmittel. Es gelten folgende Rand- und Anfangsbedingungen: Zum einen ist zur Zeit $t = 0$ überall $c = 0$, wobei die Konzentration c an der Schnittstelle Festkörper - Lösungsmittel ($x = 0$) der Konzentration c_{su} der Oberfläche entspricht. Daraus folgt $c(x = 0, t = 0) = c_{su}$ und $c(x, t = 0) = 0$. Zum anderen ist zur Zeit $t = \infty$ an der Stelle x der Konzentration c_{su} . Daraus folgt $c(x, t = \infty) = c_{su}$. Diese Randbedingungen beschreiben den Fall, wenn der Lösungsprozess gänzlich Oberflächenkontrolliert ist. Die Differentialgleichung 2.39 wird für dieses Szenario durch folgenden Gleichung gelöst [Dreybrodt (1988)]

$$c(x, t) = c_{su} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (2.40)$$

wobei

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} du \quad (2.41)$$

das Gauß'sche Fehlerintegral $\operatorname{erf}(u)$ ist. Abb. 2.1 zeigt für verschiedene Zeiten $t > 0$ den Konzentrationsverlauf $c(x)$.

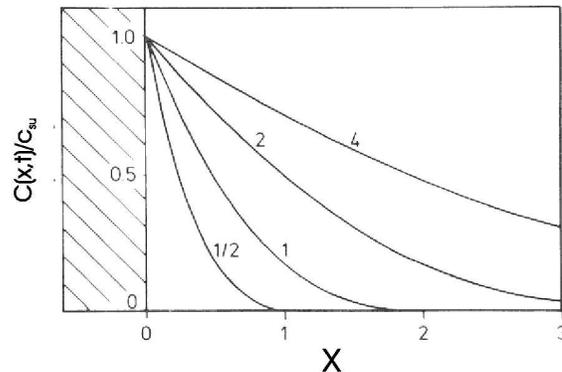


Abbildung 2.1: Normierter Konzentrationsverlauf. Die Zahlen an den Kurven stehen für Werte von $2\sqrt{D \cdot t}$. (Bild aus Dreybrodt (1988))

Die Größe $x_{1/2}$ sei der Abstand, bei dem die Konzentration c auf die Hälfte der Ursprungskonzentration c_{su} abgefallen ist ($x_{1/2} = x(c_{su}/2) = \sqrt{D \cdot t}$). Die Berechnung des Flusses an der Stelle $x = 0$ berechnet sich nach dem ersten Fick'schen Gesetz

$$F = -D \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{D \cdot c_{su}}{\sqrt{t\pi D}} \quad (2.42)$$

Aus Gleichung 2.42 folgt, dass der Fluss von dem Festkörper in das Lösungsmittel mit t abnimmt. Dies bedeutet die Konzentration in der Nähe von $x = 0$ nimmt im Laufe der Zeit zu.

2.2.3.2 Diffusion durch eine Grenzschicht

Ein Mineral sei turbulenter Strömung ausgesetzt. Dabei bildet sich am Mineral ein stehender Film der Dicke ε aus (Nernst'sches Modell [Nernst (1904)]). Durch diese Diffusionsgrenzschicht diffundieren die gelösten Partikel des Minerals. Die Randbedingungen sind: Zum einen die Konzentration an der Wand sei $c(x = 0, t) = c_{su}$. Zum anderen die Konzentration an der Schnittstelle Diffusionsgrenzschicht - turbulent durchmischter Rest des Lösungsmittels (Kern) sei $c(x \geq \varepsilon, t) = c_B$. Im unendlich ausgedehnten Kern sei die Konzentration konstant ($c(x > \varepsilon, t) = c_B$). Daraus folgt, dass der Massentransport durch Diffusion ausschließlich in der Diffusionsgrenzschicht stattfindet. Die Lösung der Differentialgleichung 2.39 ist durch

$$\frac{c(x, t) - c_B}{c_{su} - c_B} = 1 - \frac{x}{\varepsilon} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(-1)^{n+1}}{n\pi} \sin\left(n\pi \frac{x - \varepsilon}{\varepsilon}\right) \cdot \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{Dt}{\varepsilon^2}\right) \quad (2.43)$$

gegeben [Dreybrodt (1988)]. Die charakteristische Zeitkonstante T_D berechnet sich durch

$$T_D = \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 D} \quad (2.44)$$

Abb. 2.2 zeigt den Konzentrationsverlauf in der Diffusionsgrenzschicht. Für $t \rightarrow \infty$ (praktisch $t = 5T_D$) folgt der stationäre Fall und es gilt

$$c(x, \infty) = -\frac{x}{\varepsilon}(c_s - c_B) + c_{su} \quad (2.45)$$

dann ist im stationären Fall der Fluss durch die Diffusionsgrenzschicht mit

$$F = \frac{D}{\varepsilon}(c_{su} - c_B) \quad (2.46)$$

gegeben.

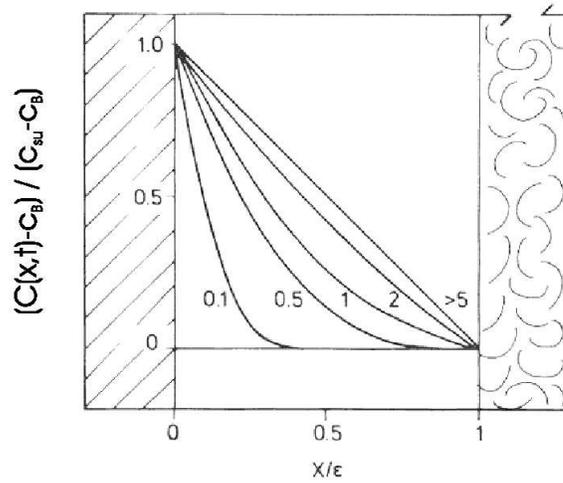


Abbildung 2.2: Normierter Konzentrationsverlauf. Bei $x = 0$ ist die Konzentration c_{su} und bei $x = \varepsilon$ gilt $c = c_B$. Die Zahlen an den Kurven stehen für verschiedene Zeiten $T_D = \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 D}$. Bei $x/\varepsilon \leq 1$ ist die Diffusionsgrenzschicht bei $x/\varepsilon > 1$ ist der turbulente Kern. (Bild aus Dreybrodt (1988))

2.2.4 Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten

Im Folgenden wird nochmal eine Elementarreaktion betrachtet. Damit eine solche Reaktion stattfinden kann, müssen die an der Reaktion beteiligten Spezies einen bestimmten Abstand und Position haben. Dies wird durch die Reaktionskoordinate beschrieben. In Abb. 2.3 ist die Energie gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Für die Hinreaktion müssen die Edukte mindestens die Enthalpie ΔG_+^a (Standard Aktivierungsenthalpie der Hinreaktion) aufnehmen, um zu den Produkten zu reagieren. Nach der Überwindung des Potentialwalls wird dann die Enthalpie ΔG_-^a (Standard Aktivierungsenthalpie der Rückreaktion) frei gesetzt. Dies gilt analog für den umgekehrten Weg. ΔG ist die Enthalpiedifferenz zwischen den Edukten und Produkten. Aufgrund der Boltzmann-Statistik ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine größere Enthalpie als G hat proportional zu $\exp(-G/RT)$. Daraus folgt für die Reaktionsraten

$$\begin{aligned}
 R_+ &= \Gamma_+(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_+^a}{RT}\right) \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \\
 R_- &= \Gamma_-(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_-^a}{RT}\right) \cdot [C]^{n_C} \cdot [D]^{n_D}
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

wobei der Proportionalitätsfaktor $\Gamma_{+,-}$ [Kollisionen / Zeit] ein reaktionsspezifischer Kollisionsfaktor ist, der nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur

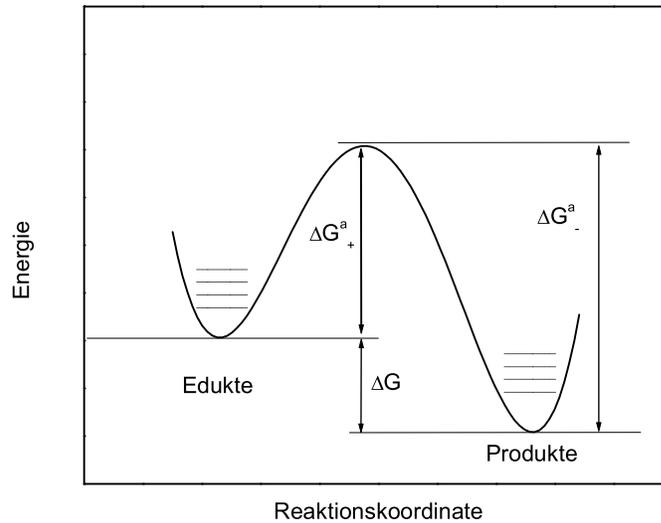


Abbildung 2.3: Potentialverlauf einer Elementarreaktion entlang der Reaktionskoordinate.

aufweist. Aus Gl. 2.47 folgt für die Ratenkonstanten

$$\begin{aligned}
 k_+ &= \Gamma_+(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_+^a}{RT}\right) \\
 k_- &= \Gamma_-(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_-^a}{RT}\right)
 \end{aligned}
 \quad (2.48)$$

Wird Gl. 2.48 in Gl. 2.33 gesetzt folgt für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{\Gamma_+(T)}{\Gamma_-(T)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_+^a - \Delta G_-^a}{RT}\right) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2.49)$$

Diese Gleichung ist vom Typ eine Arrhenius Gleichung. Diese beschreibt allgemein die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Übertragen auf die experimentelle Gesamtrate aus Abschnitt 2.2.2 heißt das

$$R_+^e(T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot \prod_j [j]^{n_j^e} \cdot \prod_i [i]^{n_i^e} \quad (2.50)$$

Daraus folgt, dass aus der Temperaturabhängigkeit der Rate $R_+^e(T, t = 0)$ sich die Größe der Aktivierungsenthalpie bestimmen lässt.

Anhand der Aktivierungsenthalpie kann zwischen einem oberflächenkontrollierten und einem transportkontrollierten Prozess unterschieden werden (siehe Abschnitt 3.6). Ist die Aktivierungsenthalpie ΔG kleiner als 20 kJ mol^{-1} handelt es sich um einen transportkontrollierten Prozess (dabei wurde $D = \text{konst.}$ angenommen). Als Beispiel wird hier die Lösung von CaCO_3 angeführt. Dort ist bei niedrigen pH-Werten hauptsächlich der Transport des Protons an die Oberfläche ratenbestimmend ($\Delta G = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Plummer *et al.* (1978), Sjöberg (1983)]). Im Gegensatz dazu, muss aufgrund der Bindungsenthalpie in einem Kristallgitter eine höhere Aktivierungsenthalpie zum Herauslösen von Ionenpaaren aufgebracht werden. Für ΔG größer als 20 kJ mol^{-1} handelt es sich um einen oberflächenkontrollierten Prozess. Bei der Lösung von CaCO_3 für $\text{pH} > 6$ haben zwei der drei parallelen Elementarreaktionen eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta G \approx 32 \text{ kJ mol}^{-1}$ und sind daher oberflächenkontrolliert [Plummer *et al.* (1978)].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen, Apparaturen und Aufbauten beschrieben, die zur Präparation der Proben und der Messungen der Lösungsraten verwendet wurden.

3.1 Verwendetes Probenmaterial

In diesem Abschnitt wird auf die verwendeten Mineralien eingegangen. Sowohl die Analyseergebnisse als auch die Präparation werden erläutert.

Gips (chemisch $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Mohs'sche Härte 2, Dichte $\rho = 2.3 \text{ g cm}^{-3}$, Farbe: Glasglanz, durchsichtig bis undurchsichtig, weiß, z.T. gelb bis braun oder rot durch Hämatit) hat in seinem Kristallgitter zwei Wassermoleküle eingebaut. Gips ist ein Evaporit und kommt meist mit Anhydrit und Halit vor. In hydrothermalen Erzgängen kann durch Oxidation von Sulfiden Schwefelsäure entstehen, die dann mit Kalken Gips erzeugen. Häufig entsteht Gips dadurch, dass Anhydrit Wasser aufnimmt und sich dabei in Gips umwandelt. Im Altertum wurde von "Fensterglas" (*lapis specularis*) berichtet. Dabei handelte es sich sowohl um Gipsspaltplatten als auch um Glimmerplatten (Muskovit). Aus solchem Material wurden damals Bienenstöcke gefertigt, um die Bienen bei der Arbeit zu beobachten. Im Volksmund wurden die durchsichtigen Formen des Gipses "Fraueneis", "Marienglas" oder auch "Selenit" (Mondstein) genannt. Der parallel-faserige Alabaster wurde seit dem Altertum für die Erstellung von Kunst- und Gebrauchsgegenstände verwendet. Seit Mitte des 19. Jh. wird Gips als Düngemittel in Landwirtschaft verwendet. Die größten Mengen Gips werden im Bauwesen verarbeitet. Zum einen gibt es den Stuckgips (Calciumsulfat Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), dem ein Teil des Wassers entzogen wird. Zum anderen den Estrichgips (Calciumsulfat CaSO_4 wird auch als γ -Anhydrit bezeichnet), der durch sogenanntes Totbrennen gewonnen wird. Zum Einstellen der Abbindzeit findet Gips bei der

Herstellung von Zement Verwendung. In der chemischen Industrie ist sowohl Gips als auch Anhydrit das Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Schwefel und Schwefelsäure.

Anhydrit (chemisch CaSO_4 , Mohs'sche Härte 3-4, Dichte $\rho = 2.9 \text{ g cm}^{-3}$, Farbe: Glasglanz, durchsichtig bis undurchsichtig, weiß, bläulich, bläulich-grau, rötlich, schwarz) hat seinen Namen von *an hydor* (ohne Wasser) und enthält im Gegensatz zu Gips kein Kristallwasser. Zum einen entsteht Anhydrit durch Ausfällung ($T > 42^\circ\text{C}$) und zählt daher zu den Evaporiten. Zum andern wird Anhydrit durch die Metamorphose aus Gips gebildet (unter hohem Druck und Temperatur). Anhydrit kommt häufig in Verbindung mit Steinsalz (Halit) und Gips vor. Bei der Verwitterung unter dem Einfluss von Wasser wird aus Anhydrit Gips. Dabei beträgt die Volumenzunahme 60%. In Wüstengegenden entstehen durch die sekundäre Aufnahme von Wasser aus Anhydrit sogenannte Wüstenrosen (Gips). Diese Wüstenrosen sind rosettenartig angeordnete blättrige Kristalle, die Sandkörner eingeschlossen haben.

3.1.1 Synthetischer Gips

Die Herstellung des synthetischen Gipses erfolgte nach der von Christoffersen und Christoffersen (1976) beschriebenen Methode. Dazu wurde 0.6 M Calciumchlorid - Lösung (CaCl in H_2O) tropfenweise in gerührte 0.6 M Natriumsulfat - Lösung (NaSO_4 in H_2O) gegeben. Aus der übersättigten Lösung konnte reiner Gips abgeschieden werden. Die Gipspartikel wurden filtriert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Danach wurden die Partikel bei 50°C 48h lang getrocknet und zur weiteren Verwendung aufbewahrt. Mit diesem synthetischen Gips wurden die Lösungsraten mittels des "Batch-" Experiments gemessen (siehe Abschnitt 3.5).

Es wurde der Wassergehalt des synthetischen Gipses bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.2; Wert in Tab. 3.1). Der Wassergehalt liegt mit 20,5 Gewichts-% etwas niedriger als der theoretische von 20.93 Gewichts-%. Die Abweichung vom theoretischen Wert ist auf das Einwiegen der Proben zurückzuführen. Christoffersen und Christoffersen (1976) erhielten für ihren synthetischen Gips einen Wassergehalt von 20.97 Gewichts-%. Des weiteren wurde die B.E.T.- Oberfläche bestimmt (siehe Tab. 3.3).

3.1.2 Natürlicher Gips

Es wurden mittels des "Batch-" Experiments die Lösungsraten drei verschiedener natürlicher Gipse gemessen (a. Marienglas (Selenit), b. Alabaster und c. Gipsstein (im Folgenden JH genannt)). Zusätzlich wurde für Marienglas die

Lösungsrate mit Hilfe des “Rotating Disk-“ Experiments bestimmt. Die Marienglasproben stammen aus Uftrungen im Südharz (BRD). Dabei handelt es sich um große und transparente Kristalle. Die Alabasterproben stammen aus der Volterragegend in Italien. Die JH- Probe stammt aus der Jettenhöhle im Südharz (BRD).

Die Proben wurden zerkleinert und anschließend trocken gesiebt. Im Anschluß daran wurden die einzelnen Fraktionen gewaschen und dann bei 50°C 24h getrocknet. Die Herstellung der angelösten Proben (Marienglas) erfolgte durch Lösung in entionisiertem Wasser. Dabei wurde eine Schicht von ca. 10 μm abgelöst (Fraktion: 500-630 μm).

Zur Bestimmung der geometrischen Oberfläche wurden die Gipspartikel mit einem optischen Mikroskop (LEITZ ORTHOPLAN) untersucht (500-630 μm Fraktion). Die Marienglaspartikel haben die Form von Plättchen (Dicke ca. 240 μm) und zeigen eine monokline Struktur (Diagonale ca. 500 μm). Daraus folgt eine spezifische geometrische Oberfläche von 73 cm^2g^{-1} . Sowohl die JH- als auch die Alabasterpartikel waren rund. Die Partikel wurden als Kugeln angenommen. Daraus folgt eine spezifische geometrische Oberfläche von 60 cm^2g^{-1} . Es wurden die zugehörigen B.E.T.- Oberflächen der jeweiligen Probenpartikel bestimmt (siehe Tab. 3.3 in Abschnitt 3.1.5).

Zudem wurden von Marienglas-, Alabaster- und JH- Partikeln rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt. Die Marienglaspartikel sind sehr glatt und haben einen Schichtaufbau (siehe Abb. 3.1 unten). Ihre Oberfläche ist teilweise stufig und mit einzelnen Gräben durchzogen (siehe Abb.3.1 unten links). Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Alabaster zeigen eine sehr zerklüftete und raue Oberfläche, die mit Kratern und Furchen übersät ist (siehe Abb.3.2). Die JH- Partikel sind weniger zerfurcht als die Alabasterpartikel und haben eine körnige und raue Oberfläche (siehe Abb. 3.3).

Zur Bestimmung der experimentellen Raten wurden die geometrischen Oberflächen verwendet. Eine detaillierte Diskussion des Oberflächeneinflusses erfolgt im Abschnitt 4.1.

Bei allen Proben wurde der Wassergehalt bestimmt (siehe Tab. 3.1). Dabei wurden die Proben solange bei 300°C erhitzt, bis keine Gewichtsänderung mehr zu beobachten war.

Um die Zusammensetzung der Proben zu analysieren, wurde mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Spurenelementegehalt der Proben bestimmt (siehe Tab. 3.1).

3.1.3 Natürlicher Anhydrit

Die in dieser Arbeit verwendete Probe stammt von einem Bohrkern aus Sangershausen im Harz (BRD). Die Präparation der Partikel erfolgte analog zu den natürlichen Gipsen (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Anfangslösungsrate wurde mit-

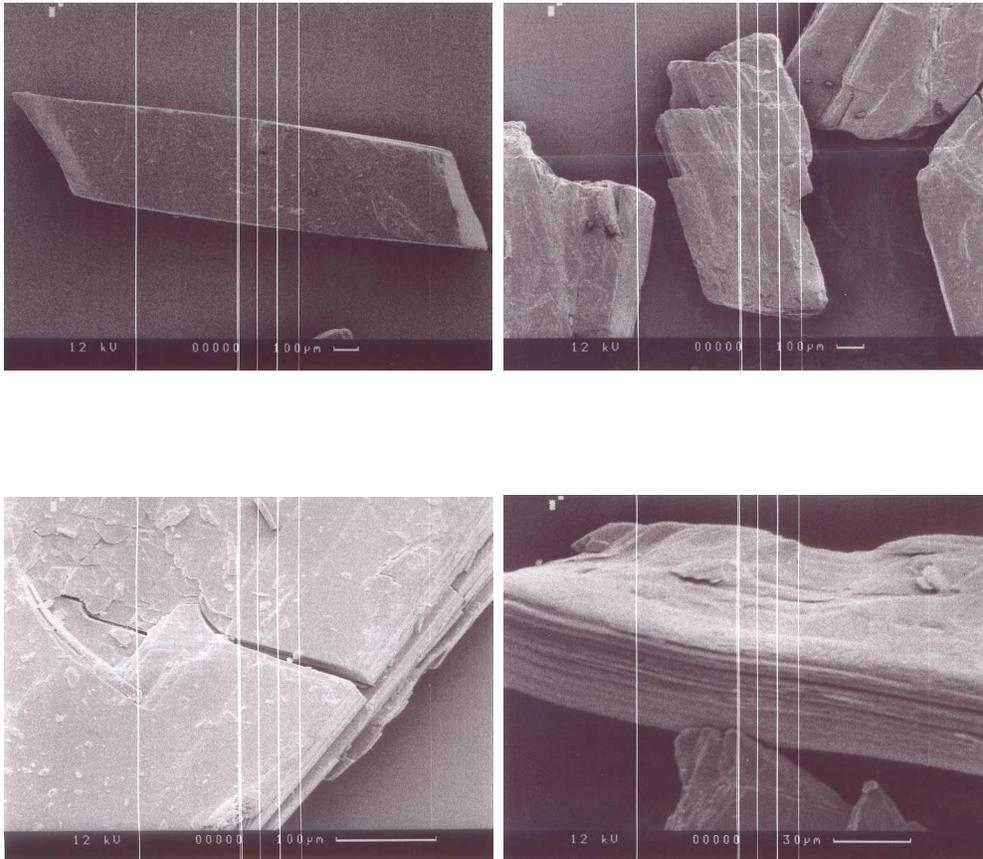


Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Marienglaspartikel: links oben Aufnahme eines Partikels; rechts oben Aufnahme eines weiteren Partikels; links unten Detailaufnahme eines Partikels; rechts unten Detailaufnahme eines Partikels.

tels des “Rotating Disk-“ Experiments bei 20°C bestimmt. Die Lösungsraten wurden für den Bereich bis zur Gleichgewichtskonzentration von Gips mittels des “Batch“- Experiments bestimmt. Zudem erfolgte eine Röntgen Fluoreszenz Analyse (siehe Tab. 3.1).

Die Partikelform des Anhydrits war mit der des Alabasters vergleichbar und somit war die spezifische geometrische Oberfläche $60 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. Zur Bestimmung der experimentellen Raten wurden die geometrische Oberfläche verwendet (siehe Abschnitt 4.1). Der gemessene Wassergehalt war <0.1 Gewichts-%. Daraus folgt, dass es sich bei der Probe um reinen Anhydrit handelt.

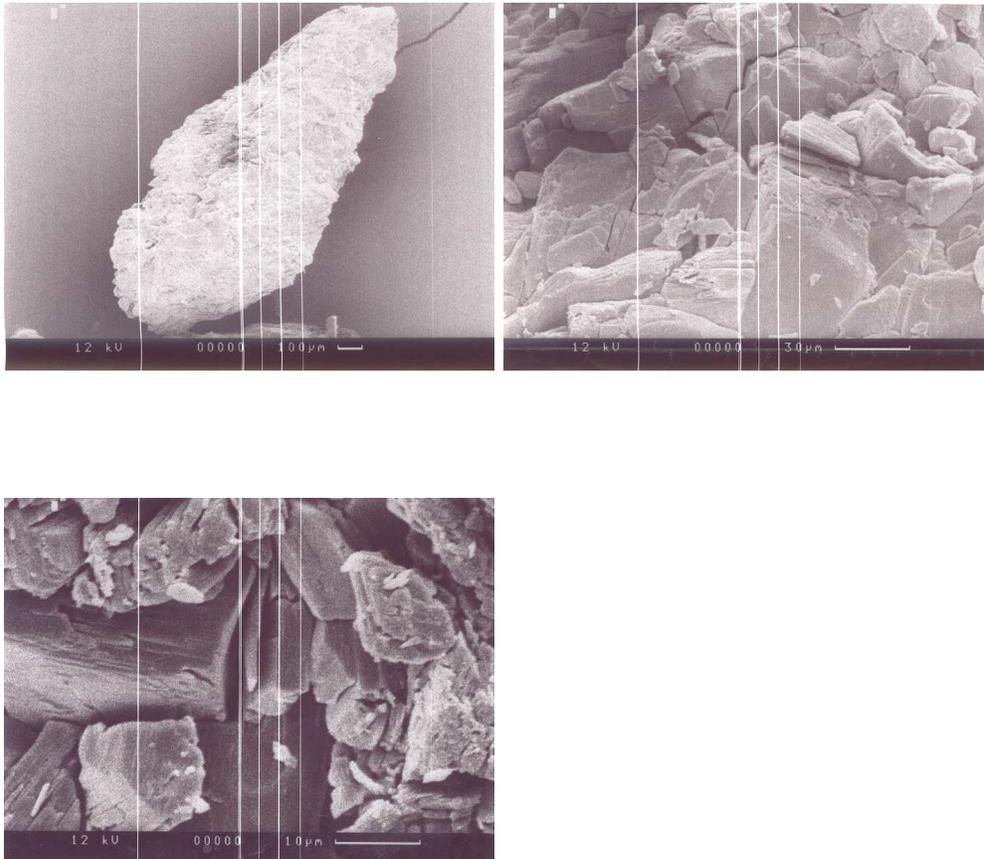


Abbildung 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Alabasterpartikel: links oben Aufnahme eines Partikels; rechts oben Detailaufnahme (1) des Partikels; links unten Detailaufnahme (2) des Partikels.

3.1.4 Halit (NaCl)

Als NaCl- Probe wurde handelsübliches Speisesalz der Firma Nord-Süd Salzhandels-gesellschaft m.b.H. München verwendet (Produktname: Meersalz Naturkristalle). Die Salzkristalle wurden zerkleinert, trocken gesiebt und trocken aufbewahrt. Die NaCl- Partikel waren würfelartig und ihre spezifische geometrische Oberfläche wurde bei einer Kantenlänge von $565 \mu\text{m}$ mit $50 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ abgeschätzt (Fraktion $500 - 630 \mu\text{m}$). Die NaCl- Probe wurde zur Bestimmung der Dicke der Diffusionsgrenzschicht verwendet (siehe Abschnitt 3.5).

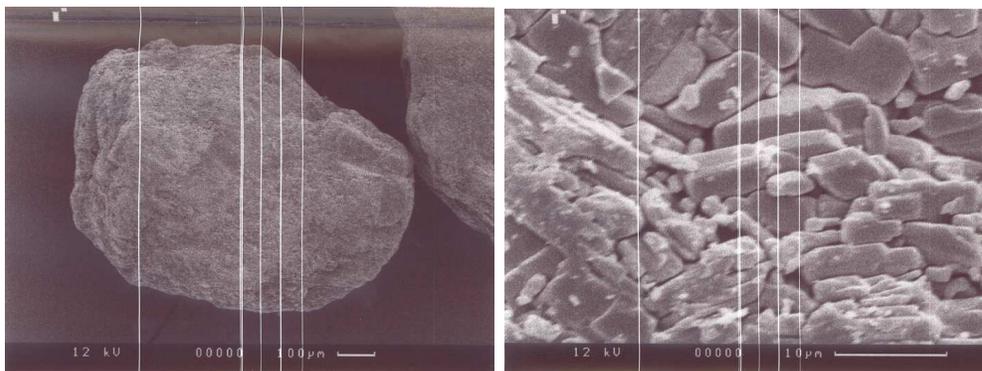


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der JH- Probe: links Aufnahme eines Partikels; rechts Detailaufnahme des Partikels.

Tabelle 3.1: Spurenelemente und Wasserverlust der verschiedenen Proben

	Marienglas [Gewichts-%]	Alabaster [Gewichts-%]	JH- Probe [Gewichts-%]	synth. Gips [Gewichts-%]	Anhydrit [Gewichts-%]
H ₂ O	19.6	19.5	18.8	20.5	<0.1
Fe ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0.02	n.e.	0.04
Al ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	0.04
MgO	0.06	0.06	0.28	n.e.	0.85
P ₂ O ₅	0.002	0.002	0.003	n.e.	0.003
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	0.01
K ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.e.	0.01
Na ₂ O	0.03	0.02	0.02	n.e.	0.05
	[ppm]	[ppm]	[ppm]		[ppm]
Sr	330	830	446	n.e.	1501

RFA- und Wasserverlustmessung für die verschiedenen Calciumsulfate. n.d. steht für nicht detektierbar und n.e. für nicht erforderlich. Die folgenden Spurenelemente lagen alle unter der Nachweisgrenze: Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Th, U, V, W, Zn und Zr.

3.1.5 Bestimmung der B.E.T. Oberfläche

Die B.E.T. Oberflächen wurden mittels des QUANTACHROME Quantasorb jr. Gerätes gemessen. Die Oberflächen wurden anhand der N₂ Abscheidung aus einem Helium/Stickstoffgemisch (70% He 4.6/ 30% N₂ 5.0) bestimmt. Dieses Gas-

Tabelle 3.2: ICP Analyse der am Ende des Experiments vorliegenden Lösung aus den jeweiligen "Batch-" Experimenten

	Marienglas [$10^{-3}\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Alabaster [$10^{-3}\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$]	JH- Probe [$10^{-3}\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
Ca ²⁺	15.4 ± 0.3	16.1 ± 0.7	15.6 ± 0.3
K ⁺	(4.4 ± 1.3) · 10 ⁻⁴	(1.4 ± 0.3) · 10 ⁻³	(3.3 ± 1.4) · 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	(1.2 ± 0.9) · 10 ⁻³	(6.0 ± 1.9) · 10 ⁻⁴	(2.1 ± 0.5) · 10 ⁻³
Na ⁺	(3.9 ± 1.6) · 10 ⁻⁴	9.0 ± 0.2) · 10 ⁻³	(3.3 ± 0.3) · 10 ⁻³

gemisch wurde 15 min bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (T = 77 K) durch die Probe geleitet (Probenraum im Stickstoffbad). Dies führt zu einer Absorption des Stickstoffes an der Probenoberfläche. Durch Ausheizen (1 1/2 min) der Probe desorbiert N₂ von der Oberfläche und es wird das abgegebene Volumen bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt mit einem Referenzvolumen, das durch die Probe geleitet wird. Die bestimmten B.E.T.- Oberflächen sind in Tab. 3.3 aufgelistet. Dabei wurde die effektive Partikelgröße aus der spezifischen Oberfläche berechnet (Dichte: $\rho = 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Partikel als Würfel betrachtet).

Tabelle 3.3: B.E.T.- Oberfläche der einzelnen Mineralien

Material	Partikelfraktion [μm]	spez. Oberfläche [m^2g^{-1}]	effektive Partikelgröße [μm]
Marienglas	500 - 630	0.11	23
Marienglas	100 - 150	0.24	10
Alabaster	500 - 630	0.10	26
Alabaster	100 - 150	0.15	17
JH- Probe	500 - 630	0.17	15
Anhydrit	500 - 630	0.10	n.b.
synth. Gips	20 - 200*	0.30	8

* Partikelverteilung siehe Christoffersen und Christoffersen (1976)

n.b. = nicht bestimmt

3.2 Bestimmung der experimentellen Raten

Die experimentelle Lösungsrate wird aus der Konzentrations - Zeitkurve $c(t)$ bestimmt. Mit Hilfe der Differentialgleichung

$$R^e = \frac{V}{A} \cdot \frac{dc}{dt} \quad (3.1)$$

wird die entsprechende Rate R^e berechnet. Dabei ist V das Volumen des Lösungsmittels, c ist die Konzentration, t die Zeit und A die der Lösung ausgesetzte Fläche des Minerals. Für ein lineares Ratengesetz [$R = k(1 - c/c_{eq})$] wird die Gleichung 3.1 durch $c(t) = c_{eq} \cdot [1 - \exp(-t/\tau)]$ gelöst, dabei ist $\tau = V \cdot c_{eq}/(A \cdot k)$. Durch die Größe A kann die Dauer des Experimentes verändert werden. Beim "Rotating Disk-" Experiment ist die Fläche A sehr klein. Dies ermöglicht die Bestimmung eines Ratenwerts bei vorgegebener Konzentration, da diese sich nicht wesentlich ändert ($c_B \approx \text{konstant}$). Durch die in Schwebelösung gehaltenen Partikel steht beim "Batch-" Experiment eine große Fläche A zur Verfügung. Es folgt eine wesentlich schnellere Änderung der Konzentration. Aus der aufgezeichneten $c(t)$ - Kurve werden die experimentellen Lösungsraten berechnet.

3.3 Bestimmung der Ca- Konzentration aus der gemessenen Leitfähigkeitskurve

Lösungsraten werden aus der Konzentrations - Zeit Funktion ermittelt (siehe Gleichung 3.1). Da experimentell Leitfähigkeiten gemessen werden, müssen diese in Konzentrationen umgerechnet werden. Zwischen der Leitfähigkeit und der totalen Ca- Konzentration besteht nur bei niedrigen Konzentrationen ($c < 2.5$ mmol/l) ein linearer Zusammenhang. Bei höheren Werten ist der Einfluss von Ionenpaaren (CaSO_4^0) nicht mehr zu vernachlässigen. Es wurde eine Konzentrations - Leitfähigkeitskurve bestimmt. Dazu wurden bei 20°C sukzessive 500 mg $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pro analysi, Marienglaspulver, Alabasterpulver und Pulver der JH- Probe) in 1l entionisiertes Wasser (Millipore Ultra Pure Water) gegeben und die Leitfähigkeit bestimmt (WTW LF323 + TetraCon 25: $T_{REF} = 20^\circ\text{C}$; linear 2.2 %/K; Zellkonstante = 0.481 cm^{-1}). Ab einer Lösungskonzentration von $c \approx 11.5 \text{ mmol/l}$ wurden 100mg Portionen solange schrittweise dazugegeben, bis sich die Leitfähigkeit nicht mehr änderte (siehe Abb. 3.5 Wert nach letztem sicheren Punkt). Die Abb. 3.4 zeigt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ und der Ca- Konzentration c_{Ca} . Die experimentellen Punkte wurden mit einer Funktion dritten Grades gefittet. Für alle verwendeten Gipse ergab sich im Rahmen der Messgenauigkeit die gleiche Funktion (Maximalabweichung $\pm 0.3\%$). Die aus der $\sigma(c)$ - Funktion bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Gipses lag bei $c_{eq} = (15.3 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Diese stimmt mit dem aus PHREEQC (mit der Datenbank PHREEQC.dat) [Appelo und Postma (1999)] gewonnenen und dem von Christoffersen und Christoffersen (1976) angegebenen Wert von $c_{eq} = (15.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ gut überein.

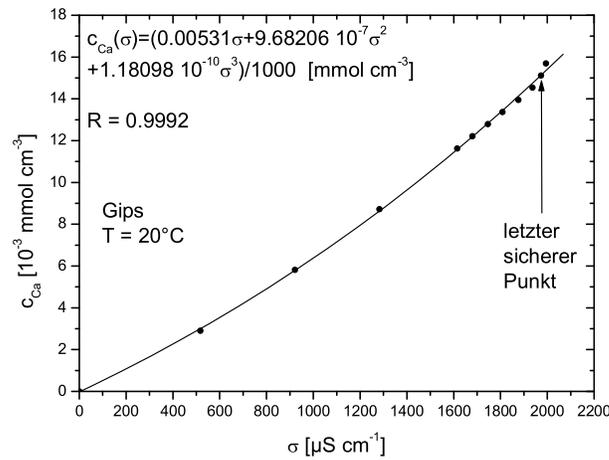


Abbildung 3.4: Konzentration c_{Ca} gegen die Leitfähigkeit σ (experimentelle Werte und gefittete Funktion). Konzentrationswerte, die hinter dem letzten sicheren Wert liegen, werden durch Extrapolation gewonnen.

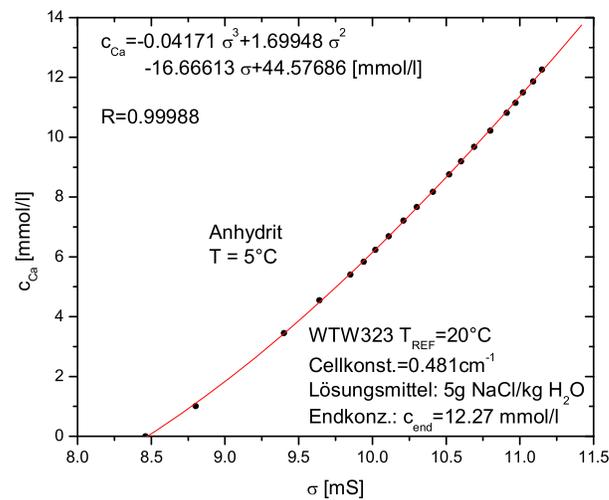


Abbildung 3.5: Konzentration c_{Ca} gegen die Leitfähigkeit σ (experimentelle Werte und gefittete Funktion dritten Grades). In diesem Beispiel enthielt die Ausgangslösung 5g NaCl pro kg H_2O .

Da Calciumsulfate in der Natur häufig zusammen mit NaCl vorkommen, wurde in dieser Arbeit auch der Einfluss des NaCl auf die Lösungsraten des Gipses und Anhydrits untersucht. Dazu wurde entionisiertes Wasser mit einer bestimmten Konzentration NaCl versetzt und als Lösungsmittel verwendet (1g NaCl / 1 H_2O ,

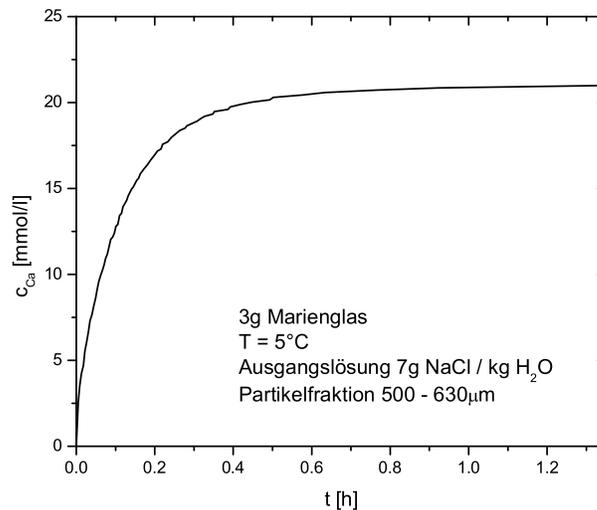


Abbildung 3.6: Beispiel für die Konzentration- Zeitkurve $c_{Ca}(t)$ von Marienglas.

3g NaCl / 1 H₂O, 5g NaCl / 1 H₂O und 7g NaCl / 1 H₂O). Zur Bestimmung der Konzentrations - Leitfähigkeitskurve wurde die Lösung nach Abbruch eines “Batch-“ Experiments sukzessive verdünnt und jeweils die Leitfähigkeit gemessen. Als Verdünnungsmittel wurde dasselbe Ausgangslösungsmittel, das während des Versuchs mit im Wasserbad gekühlt wurde, zur Verdünnung eingesetzt. Somit konnte, durch die zuvor bestimmte Endkonzentration, eine Funktion zwischen Ca- Konzentration und Leitfähigkeit erstellt werden (Beispiel siehe Abb. 3.5). Aus der vorliegenden Konzentrations - Zeitkurve (Beispiel siehe Abb. 3.6) wurde die experimentelle Rate R^e durch

$$R^e = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (3.2)$$

gewonnen.

3.4 Das “Rotating Disk-“ Experiment

Im Allgemeinen ist es nicht möglich, den Massentransfer eines Festkörper - Lösungsmittel- Systems zu beschreiben. Hingegen bei einer im Lösungsmittel rotierenden Scheibe, deren Drehachse senkrecht zur planen Fläche steht und sich mit der Winkelgeschwindigkeit ω dreht, kann der Massenfluss berechnet werden. Die Abb. 3.7 zeigt einen solchen Aufbau. Levich (1962) hat für Newton’sche Flüssigkeiten, dies sind Flüssigkeiten bei denen die dynamische Viskosität η konstant

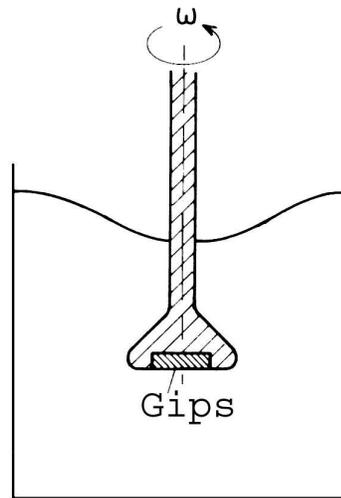


Abbildung 3.7: Darstellung einer in einem Lösungsmittel mit ω rotierenden Gipscheibe.

ist, die Gleichungen des Flusses gelöst. Eine ausführliche Diskussion des Problems siehe Pleskov und Filinovskii (1976). Die innere Reibung sorgt für einen Kraftübertrag in die Flüssigkeit und nimmt mit dem Abstand zur rotierenden Scheibe ab. Zentrifugalkräfte sind für das "Herausschleudern" von Flüssigkeitspaketen in Richtung der Scheibenperipherie verantwortlich. Diese werden durch Flüssigkeitspakete aus dem Kern ersetzt und wiederum herausgeschleudert. Dieses setzt sich fort und dadurch entsteht ein stetiger Fluss aus dem Kern zur Scheibe hin (siehe Abb. 3.8). Die Adhäsion bewirkt, dass die Flüssigkeitsmo-

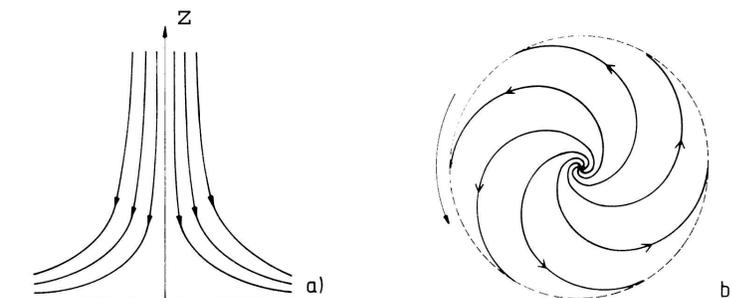


Abbildung 3.8: Darstellung der Flussrichtung. a) Seitenansicht der Flussrichtung (senkrecht zur Scheibe). b) Draufsicht der Flussrichtung (parallel zur Scheibe). Bild aus Dreybrodt (1988).

leküle nahe der Schnittstelle Festkörper - Lösungsmittel an der Scheibe haften. Diese Schicht heißt Diffusionsgrenzschicht. An der Oberfläche gelöst, müssen Ionen erst durch diese Schicht hindurchdiffundieren, bevor sie homogen im Kern

durchmischt werden. Daraus folgt die Gültigkeit des Nernst'sche Modells [Nernst (1904)], bei dem der Festkörper durch eine Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε vom Kern separiert ist. Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht berechnet sich laut Pleskov und Filinovskii (1976) nach folgender Gleichung

$$\varepsilon = 0.45 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \cdot \delta_0 \quad (3.3)$$

D ist die Diffusionskonstante in cm^2s^{-1} , ν ist die kinematische Viskosität in cm^2s^{-1} und δ_0 ist die hydrodynamische Grenzschicht, die nach

$$\delta_0 = 3.6 \cdot \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad (3.4)$$

berechnet wird. Die Größe δ_0 ist anschaulich der Bereich in dem die Geschwindigkeitskomponente in z - Richtung nahe der Scheibe kontinuierlich abnimmt (siehe Abb. 3.8a). Im Weiteren wird von der Gültigkeit des Nernst'schen Modells [Nernst (1904)] ausgegangen. Das bedeutet an der Oberfläche findet eine Reaktion statt, deren beteiligte Spezies durch eine Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε hindurchdiffundieren, bevor sie homogen im Kern durchmischt werden. Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht hängt von der Rotationsgeschwindigkeit ω ab. Damit ist eine Untersuchung der Transport- und Oberflächenprozesse für $\omega \rightarrow \infty$ möglich (siehe Gleichungen 3.3, 3.4).

3.4.1 Die Oberflächenrate

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Dicke ε der Diffusionsgrenzschicht von der Rotationsgeschwindigkeit ω abhängig ist (Gleichung 3.4). Für $\omega \rightarrow \infty$ folgt $\varepsilon \rightarrow 0$. Unter dieser Annahme kann die Oberflächenrate R_s experimentell bestimmt werden. Dazu muss sowohl die Reaktion an der Oberfläche als auch der Transport durch die Diffusionsgrenzschicht beschrieben werden. Für eine lineare Oberflächenkinetik gilt

$$R_s = k_s \cdot \left(1 - \frac{c_s}{c_{eq}} \right) \quad (3.5)$$

R_s ist die Lösungsrate an der Oberfläche in $\text{mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, k_s ist die zugehörige Ratenkonstante in $\text{mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, c_s ist die Konzentration an der Oberfläche in mmol cm^{-3} und c_{eq} ist die Gleichgewichtskonzentration in mmol cm^{-3} . Die Beschreibung der reinen Transportrate erfolgt durch

$$R_t = k_t \left(\frac{c_s - c_B}{c_{eq}} \right) \quad (3.6)$$

R_t ist die Lösungsrate an der Oberfläche in $\text{mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, k_t ist die zugehörige Ratenkonstante in $\text{mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und c_B ist die Konzentration im Kern in mmol cm^{-3} . Die Ratenkonstante des Transports berechnet sich durch die Gleichung 3.7 (siehe Abschnitt 2.2.3.2)

$$k_t = c_{eq} \cdot \frac{D}{\varepsilon} \quad (3.7)$$

Die Anzahl der an der Oberfläche gelösten Moleküle, muss gleich der Anzahl der wegtransportierten Moleküle sein. Daraus folgt $R_s = R_t$ oder die Gleichung

$$R_g = \frac{k_s \cdot k_t}{k_s + k_t} \cdot \left(1 - \frac{c_b}{c_{eq}}\right) = k_g \left(1 - \frac{c_b}{c_{eq}}\right) \quad (3.8)$$

Durch Einsetzen von Gleichungen 3.3 und 3.4 in Gleichung 3.7 ist das Ergebnis für die Transportratenkonstante

$$k_t = \frac{c_{eq}D}{\varepsilon} = \frac{c_{eq}D^{2/3}\sqrt{\omega}}{1.61\nu^{1/6}} \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 3.8 folgt

$$\frac{1}{R_g} = \left[\frac{1.61\nu^{1/6}}{c_{eq}D^{2/3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} + \frac{1}{k_s} \right] \cdot \frac{c_{eq}}{c_{eq} - c_b} \quad (3.10)$$

Die graphische Darstellung dieser Gleichung, bei der als Abszisse $1/\sqrt{\omega}$ und als Ordinate $1/R_g$ aufgetragen wird, ergibt als Ordinatenabschnitt ($1/\sqrt{\omega} = 0$) die Oberflächenrate der Lösung. Bei der Abbildung 3.9 wurden die experimentell bestimmten Lösungsrate von Kochsalz (NaCl) für verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten aufgetragen [Alkattan *et al.* (1997)]. Aufgrund der hohen Oberflächenraten ist die Lösung von NaCl rein diffusionskontrolliert ($k_t \ll k_s$; siehe Abschnitt 3.6.1).

Zusammenfassend ist festzustellen, die rotierende Scheibe ist ein hervorragendes Werkzeug, um sowohl Transportprozesse als auch Oberflächenprozesse bei einer bestimmten Konzentration zu untersuchen.

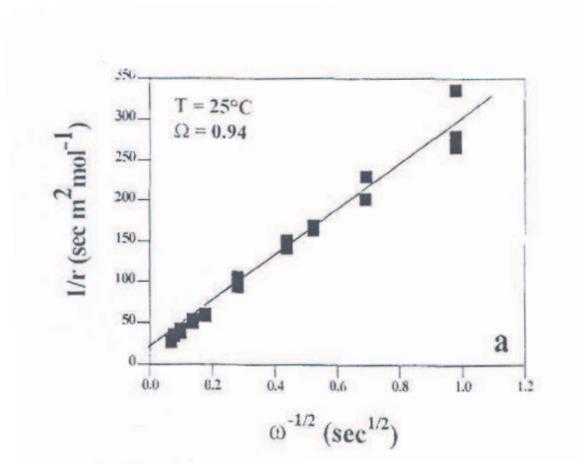


Abbildung 3.9: Rotating Disk Experiment einer NaCl - Scheibe: Auftragung der reziproken Rate gegen $\omega^{-1/2}$. Bild aus Alkattan et al. (1997).

3.4.2 Aufbau des “Rotating Disk-“ Experiments

Im vorherigen Abschnitt 3.4 wurden die theoretischen Grundlagen des “Rotating Disk-“ Experiments diskutiert. Die Abb. 3.10 zeigt die Skizze des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus. Die Probe (6) befand sich in dem mit Lösungsmittel befüllten Probenraum (9) ($V = 1150 \text{ cm}^3$). Das Wasserbad (5) in Verbindung mit dem Kühler (1) hielt den Probenraum (9) auf konstanter Temperatur ($T = 20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$). Das System wurde von einem Deckel (10) abgeschlossen. Der Abstand der Probe (6) vom Boden des Probenraums beträgt etwa 4 cm. Mit dem Motor (2) konnte eine Geschwindigkeit zwischen 0 und 3600 U/min ($\pm 6\%$) eingestellt werden. Die Probe (6) wurde zur Fixierung in einen Probenhalter (7) aus EPOXY- Harz eingegossen. Der Durchmesser der “Rotating Disk“ betrug etwa 3.1 cm. Die Probe wurde mit Schmirgelpapier poliert (ansteigend von 800C bis 4000C; Silicon Carbide). Somit lag eine möglichst glatte Fläche vor. Die Rauigkeit der Oberfläche lag unter $1 \mu\text{m}$ und betrug damit ca. $1/10$ der kleinsten Dicke der Diffusionsgrenzschicht ($2400 \text{ U/min} \hat{=} 10 \mu\text{m}$, siehe Liu (1996)); Beispiele für polierte Flächen siehe rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in den Abb. 4.1- 4.4). Vor jedem Versuch wurde die Probe erneut poliert und im Anschluss die jeweiligen Anfangslösungsraten mit Gleichung 3.2 aus dem Anstieg der Konzentration bestimmt. Der Rechner (8) zeichnet den Wert der Leitfähigkeit des Leitfähigkeitsmessinstrument (4) in Verbindung mit der Elektrode (3) und die Zeit t auf. In Gleichung 3.2 ist A die Fläche der rotierenden Scheibe. Die Abb. 3.11 zeigt eine $\sigma(t)$ Kurve. Die Leitfähigkeit steigt linear an (Konzentration \propto Leitfähigkeit siehe Abschnitt 3.3). Während eines Versuchs stieg die Leitfähigkeit auf ca. $10 \mu\text{S}$. Dies entspricht einer abgelösten Tiefe von ca. $0.5 \mu\text{m}$. Damit wird

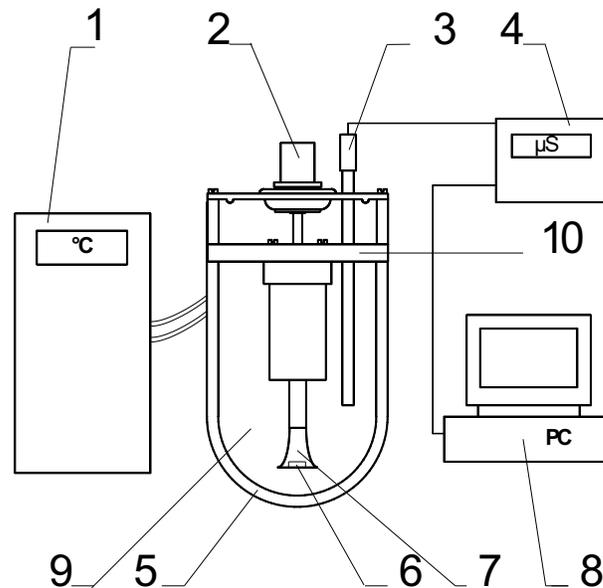


Abbildung 3.10: Aufbau des "Rotating Disk-" Experiments: (1) Kühler (Heto CB 8-30E); (2) Motor (Einstellbar zwischen 0 - 3600 U/min); (3) Leitfähigkeitselektrode (SPECTRONICS Analytical Instruments Model No. K20-212, bzw. K25); (4) Leitfähigkeitsmessgerät (WTW: MultiLab 540 oder LF3000); (5) Wasserbad; (6) Probe ("Rotating Disk"); (7) Probenhalter aus EPOXY-Harz; (8) PC zum Einlesen der Daten; (9) Probenraum; (10) Deckel aus PLEXIGLASTM

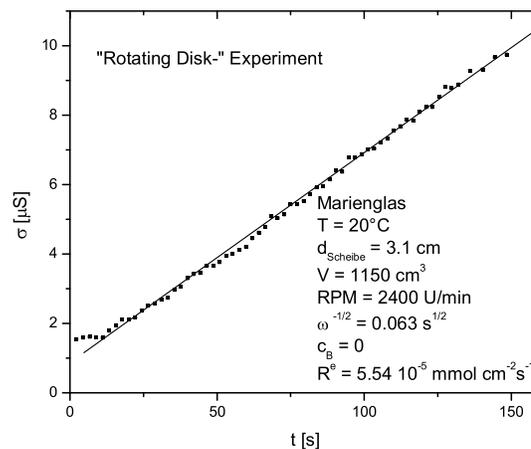


Abbildung 3.11: Leitfähigkeits- Zeit- Kurve des "Rotating Disk-" Experiments.

ein Einfluss der Rauigkeit auf die Lösungsraten ausgeschlossen.

Zwar sind die hydrodynamischen Bedingungen der rotierenden Scheibe bekannt, doch hat dies Experiment auch einige Schwächen. Die Bestimmung der Lösungs-

rate ist wegen des hohen experimentellen Aufwandes sehr zeitintensiv. Um Raten im gesamten Konzentrationsbereich zu erhalten, sollten die Raten als “quasi kontinuierliche“ Funktion der Konzentration bestimmt werden. Dafür bietet sich das sogenannte “Batch-“ Experiment an.

3.5 Das “Batch-“ Experiment

Beim “Batch-“ Experiment werden Partikel bestimmter Größenverteilung mittels eines Rührers homogen in einem Lösungsmittel verteilt und in der Schwebe gehalten. Durch die Größe und Anzahl der Partikel kann die zur Verfügung stehende Fläche vergrößert und somit die Dauer des Experiments verkürzt werden. In dieser Arbeit war die Fläche der Marienglas- Scheibe ca. $A_D = 7\text{cm}^2$. Die zur Verfügung stehende Fläche bei den entsprechenden “Batch-“ Experimenten lag bei ca. $A_B = 210\text{cm}^2$. Das bedeutet, dass das “Batch-“ Experiment um einen Faktor 30 schneller als das entsprechende “Rotating Disk-“ Experiment ist. Leider sind die hydrodynamischen Bedingungen im “Batch-“ Experiment nur unzureichend definiert. Es wird daher die Dicke der Diffusionsgrenzschicht ε bestimmt.

3.5.1 Bestimmung der Diffusionsgrenzschicht

Für kleine kugelförmige Partikel mit Radius $r > 10\mu\text{m}$ erfolgt die Abschätzung der Dicke der Diffusionsgrenzschicht durch die Gleichung [Zhang und Nancollas (1990); Nielsen (1980)]

$$\varepsilon = 5.74 \cdot [\mu\text{m}] \cdot \frac{(r \cdot [\mu\text{m}^{-1}])^{0.145}}{(\Delta\rho \cdot [\text{cm}^3\text{g}^{-1}])^{0.285}} \quad (3.11)$$

dabei ist r der Partikelradius in μm und $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen dem Partikelmaterial und dem Lösungsmittel in g/cm^3 . Durch die Multiplikation mit den inversen Einheiten ist der Bruch in Gleichung 3.11 einheitenfrei.

Da die Gleichung 3.11 theoretisch hergeleitet wurde, fehlt eine experimentelle Verifikation. Daher wurde in dieser Arbeit die Dicke der Diffusionsgrenzschicht experimentell bestimmt. Dazu wurden 1g NaCl- Kristalle zwischen $500\mu\text{m}$ und $630\mu\text{m}$ in destilliertes Wasser bei 20°C gegeben und mit derselben Umdrehungsgeschwindigkeit wie bei den “Batch-“ Experimenten ($360\text{ U}/\text{min}$) für Gips- und Anhydritpartikel gerührt. Dabei hatten die NaCl- Partikel die selbe Größenverteilung wie die Gips- und Anhydritpartikel. Es wurde die Leitfähigkeit mittels einer Zweipolelektrode (Radiometer Copenhagen) und einem analogen Leitfähigkeitsmessinstrument (WTW LF530) gemessen. Der Verlauf der Leitfähigkeit wurde

mit einer Auflösung von 1ms mit einem Rechner aufgezeichnet (siehe Abb. 3.12). Die Lösungskinetik von NaCl ist linear und die Oberflächenratenkonstante ist

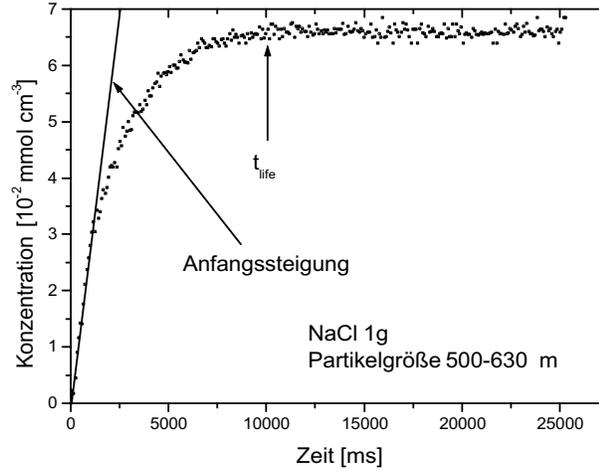


Abbildung 3.12: Konzentrations-Zeit-Verlauf der gelösten NaCl-Partikel. Der Pfeil zeigt den Zeitpunkt, zu dem die NaCl-Partikel der Fraktion 500 - 630 μm komplett gelöst sind.

$k_s^{\text{NaCl}} = 6.7 \cdot 10^{-1} \text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ [Alkattan *et al.* (1997)]. Daraus folgt, dass der Lösungsprozess fast gänzlich transportkontrolliert ist (siehe Abschnitt 3.6). Die Anfangsrate $R_g^{\text{NaCl}}(c=0)$ wurde anhand der Anfangssteigung der Kurve in Abbildung 3.12 bestimmt. Es wurden 10 Experimente durchgeführt. Es ergab sich eine Anfangsgesamtrate von $R_g^{\text{NaCl}}(c=0) = k_g^{\text{NaCl}} = 0.14 \text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \pm 15\%$. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von $R_g^{\text{NaCl}}(c=0)$ erfolgt anhand der Lebensdauer t_{life} eines Partikels [Lasaga (1998)] (t_{life} entspricht der Zeit bis das Partikel vollkommen gelöst ist). Es gilt

$$t_{life} = \frac{r_0}{\tilde{V} \cdot k_g^{\text{NaCl}}} \quad (3.12)$$

In Gleichung 3.12 ist r_0 der Radius eines Partikels und \tilde{V} das molare Volumen in $\text{cm}^3 \text{mmol}^{-1}$ (Annahme: Partikelform sei eine Kugel). Aufgrund der Streuung der Datenpunkte erfolgt eine Abschätzung der Lebensdauer t_{life} . Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die Leitfähigkeit nach der völligen Auflösung der NaCl-Partikel nicht mehr ändert. Aus der Größe t_{life} ergibt sich für die Anfangsgesamtrate ein Wert von $k_g^{\text{NaCl}} = 0.11 \text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \pm 15\%$, wobei der Fehler abgeschätzt wurde (siehe Abb. 3.12).

Für $c_B = 0$, $k_g^{\text{NaCl}} = 0.125 \text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ und $k_s^{\text{NaCl}} = 0.67 \text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ergibt sich aus der Gleichung 3.8 die Transportrate $k_t^{\text{NaCl}} = 0.15 \text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \pm 38\%$. Dabei wurde für k_g^{NaCl} der Mittelwert aus den ermittelten Ratenkonstanten der

Steigung und der Lebensdauer verwendet.

Unter der Verwendung von $c_{eq}^{\text{NaCl}} = 5.4 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $D^{\text{NaCl}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in Gleichung 3.7 ergibt sich für die Diffusionsgrenzschicht eines NaCl- Partikels die Dicke $\varepsilon^{\text{NaCl}} = 7.1 \mu\text{m}$. Die hydrodynamische Grenzschicht δ_0 eines NaCl- Partikels sei mit der eines Gips- und Anhydritpartikels identisch. Aus Gleichung 3.3 folgt

$$\varepsilon^{\text{CaSO}_4} = \varepsilon^{\text{NaCl}} \cdot \left(\frac{D^{\text{Ca}^{2+}}}{D^{\text{Na}^{2+}}} \right) = 9.3 \mu\text{m} \pm 38\% \quad (3.13)$$

und $k_t^{\text{CaSO}_4} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \pm 15\%$. Für kleinere Partikel konnte die Dicke der Diffusionsgrenzschicht bestätigt werden (Fraktion: 250 - 300 μm ; 150 - 200 μm). Aus der Gleichung 3.11 ergibt sich für die Dicke der Diffusionsgrenzschicht $\varepsilon^{\text{CaSO}_4} = 12.1 \mu\text{m}$. Dieser Wert passt im Rahmen der Fehler gut mit dem experimentell gefundenen Wert überein.

Im Weiteren wird für das “Batch-“ Experiment das Nernst’sche Modell [Nernst (1904)] angenommen. Dies bedeutet ein Partikel ist mit einer Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε umgeben. Durch diese Diffusionsgrenzschicht diffundieren die gelösten Ionen hindurch und werden dann homogen im Kern durchmischt.

3.5.2 Aufbau des “Batch-“ Experiments

Im vorherigen Abschnitt wurden die hydrodynamischen Bedingungen des “Batch-“ Experiments geklärt. Im Folgenden Abschnitt wird der Messaufbau erläutert. Zusätzlich wird die Vorgehensweise im Labor aufgezeigt. Die Abb. 3.13 zeigt einen “Batch-“ Behälter, der für die Bestimmung der Ratengleichungen von Gips und Anhydrit verwendet wurde. Der Behälter aus TeflonTM wird mit dem Lösungsmittel, das eine bestimmte Menge an NaCl in entionisiertem Wasser gelöst hat, befüllt und in einem Wasserbad temperiert. Die Abb. 3.14 zeigt einen experimentellen Gesamtaufbau. Das Wasserbad (e) in Abb. 3.14 wird gekühlt (c) und durch Gegenheizen (b) auf einer bestimmten Temperatur gehalten ($T = \text{const} \pm 0.2^\circ\text{C}$). Nach Erreichen der Versuchstemperatur werden $3.00 \pm 0.01 \text{ g}$ (Analysenwaage Sartorius BP210 D) des entsprechenden Minerals in den Probenraum gegeben und der Rührer (5) (360 U/min) angeschaltet. Im Verlaufe des Versuchs wird mit der Elektrode (4) die Leitfähigkeit des Lösungsmittels gemessen und zusammen mit der Zeit von einem Rechner (d) aufgezeichnet.

Nach Beendigung des Versuchs wird aus der Lösung eine Probe entnommen und filtriert (0.45 μm Filter). Die Bestimmung der totalen Ca- Konzentration erfolgt mittels EDTA- Titration (Hach CalverTM). Die Lösungen der natürlichen Gipse wurde mittels ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometry) analysiert (siehe Tab. 3.2). Dadurch wird ein Einfluss von K, Na und Mg ausgeschlossen.

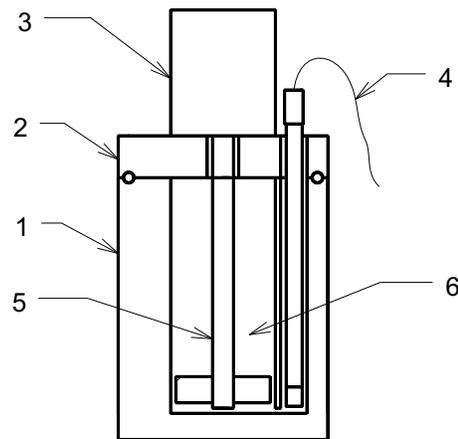


Abbildung 3.13: Topf des “Batch-“ Experiments: (1) Topfunterteil aus TeflonTM; (2) Deckel aus TeflonTM zum hermetischen verschließen von (1); (3) Gleichstrommotor (Betriebsspannung $12V \hat{=} 360 \text{ U/min}$); (4) Leitfähigkeitselektrode (SPECTRONICS Analytical Instruments Model No. K20-212, bzw. K25); (5) Rührer aus TeflonTM (Rührgeschwindigkeit 360 U/min); (6) Probenraum ca. 260cm^3

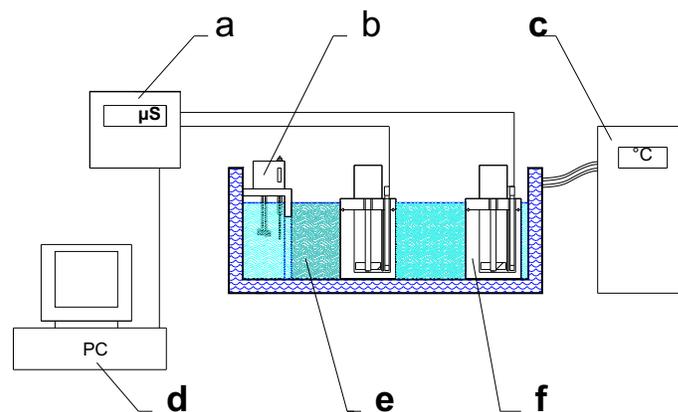


Abbildung 3.14: Gesamtaufbau des “Batch-“ Experiments: (a) Leitfähigkeitsmessgerät (WTW: MultiLab 540 oder LF3000); (b) Umwälzheizung mit Kontaktthermometer (Haake E52); (c) Kühler (NationalLab ProfiCool); (d) Rechner mit Software zum Einlesen der Daten; (e) Wasserbad mit H_2O_2 versetzt; (f) Behälter aus Abb. 3.13

3.6 Grundlagen der “gemischten Kinetik“

Das Prinzip der “gemischte Kinetik“ ist sowohl für das “Rotating Disk-“ als auch für das “Batch-“ Experiment von zentraler Bedeutung. Es wird im Folgenden für die in dieser Arbeit verwendeten Proben erläutert.

In Gegenwart von Wasser erfolgt Lösung von Gips und Anhydrit. Dabei bildet sich aufgrund von Adhäsion und innerer Reibung an der Oberfläche des Minerals ein stehender Film aus (siehe Abb. 2.2). Strömt Wasser entlang der Grenzschicht zum

Mineral kann zwischen der Diffusionsgrenzschicht und dem homogen durchmischten Rest des Lösungsmittels (Kern) unterschieden werden. Wird ein Ca- oder ein Sulfat-Ion aus der Oberfläche herausgelöst, muss dieses auf dem Weg zum Kern zuerst durch die Diffusionsgrenzschicht hindurchdiffundieren (Nernst'sches Modell [Nernst (1904)]).

In einem solchen System kann die Lösungsrate in zwei Prozesse unterteilt werden. Zum einen in einen Oberflächenprozess, das bedeutet anschaulich wie schnell das Ca-Ion an der Oberfläche frei gesetzt wird. Zum anderen in einen Transportprozess, das bedeutet anschaulich wie schnell diffundieren die Ca-Ionen durch die Diffusionsgrenzschicht, bevor sie homogen im Rest des Lösungsmittels durchmischt werden. Es müssen folglich zwei Raten betrachtet werden, zum einen die Lösungsrate an der Oberfläche und zum anderen die Transportrate. Eine allgemeine Beschreibung der reinen Oberflächenlösungsrate R_s ist laut Lasaga (1998)

$$R_s = k_s \left(1 - \frac{c_s}{c_{eq}} \right)^n \quad (3.14)$$

dabei ist k_s die Ratenkonstante an der Oberfläche in $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, c_s die totale Calcium-Konzentration an der Oberfläche und c_{eq} die auf Calcium bezogene Gleichgewichtskonzentration, jeweils in $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$. In Gleichung 3.14 ist die Größe n die empirische Reaktionsordnung, wobei für Werte von $n \neq 1$ nichtlineare Kinetik vorliegt.

Die Beschreibung der reinen Transportrate R_t erfolgt durch Gleichung 3.6. Die Anzahl der an der Oberfläche gelösten Moleküle muss gleich der Zahl der wegtransportierten Moleküle sein ($R_s = R_t$). Daraus folgt die Gesamtrate

$$R_g = k_s \left(1 - \frac{c_s}{c_{eq}} \right)^n = k_t \left(\frac{c_s - c_B}{c_{eq}} \right) \quad (3.15)$$

c_{eq} , c_B und R_g sind experimentell zugänglich (siehe Abschnitt 3.4 und 3.5). Für den linearen Fall ($n = 1$) ist die Gleichung 3.15 analytisch zu lösen. Es folgt die in Abschnitt 3.4.1 eingeführte Gleichung 3.8. Im allgemeinen Fall ist Gleichung 3.15 nur numerisch oder grafisch lösbar. Die Abb. 3.15 zeigt für $n = 2$ eine grafische Lösung der Gleichung 3.15. Die durchgezogene Linie entspricht der Oberflächenrate R_s (siehe Gleichung 3.14) in Abhängigkeit von der Konzentration im Rest des Lösungsmittels c_B (jeweils normiert). Die gestrichelten Geraden mit der konstanten Steigung k_t repräsentieren die Transportrate R_t für verschiedene k_t und c_B (siehe Gleichung 3.7). Der Schnittpunkt der beiden Linien ergibt die Gesamtrate R_g (als Punkt gekennzeichnet). Die Gesamtrate R_g ist als Funktion der Konzentration c_B im Rest des Lösungsmittels gegeben. Wenn k_t oder k_s bekannt ist, können die fehlenden Parameter c_s , im allgemeinen Fall n , k_t oder k_s berechnet werden.

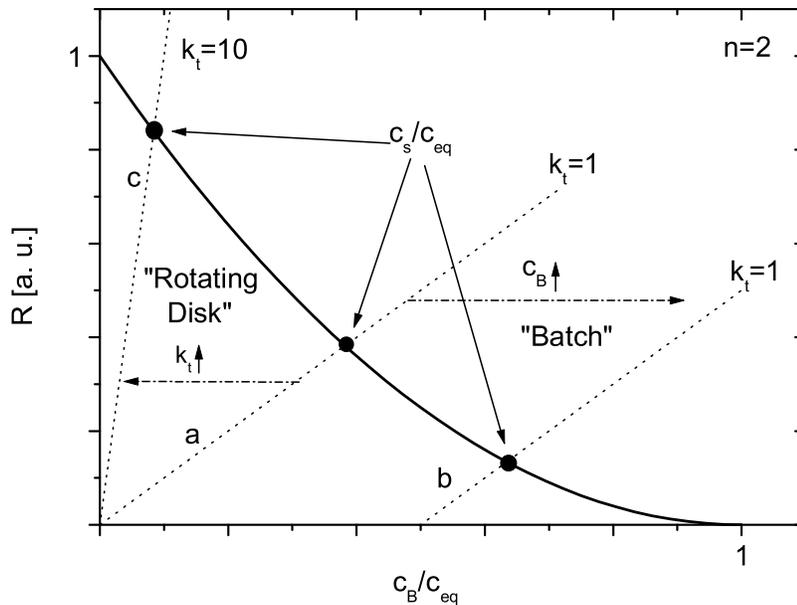


Abbildung 3.15: Grafische Darstellung der “gemischte Kinetik“. Die durchgezogene Kurve stellt die Oberflächenrate R_s als eine Funktion von c_s dar. Die gestrichelten Geraden a, b und c sind die Transportrate R_t für verschiedene k_t . An den Schnittpunkten von R_s und R_t (durch einen Punkt gekennzeichnet) ist c_s abzulesen. Beim “Rotating Disk“ Experiment wird c_B konstant gehalten (hier $c_B = 0$) und durch Verwendung verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeiten ω der Wert k_t verändert ($a \rightarrow c$). Beim “Batch“ Experiment ist $k_t = \text{konstant}$ (hier $k_t = 1$) und es ändert sich c_B ($a \rightarrow b$).

3.6.1 Experimentelle Konsequenzen der “gemischten Kinetik“

Die “gemischte Kinetik“ muss sowohl beim “Rotating Disk-“ als auch beim “Batch-“ Experiment beachtet werden.

Mit dem “Rotating Disk-“ Experiment wird durch die Verwendung unterschiedlicher Umdrehungsgeschwindigkeiten die Dicke der Diffusionsgrenzschicht variiert. Dies führt zu einer Veränderung der Ratenkonstante des Transports k_t (siehe Gleichung 3.7). In Abb. 3.15 wird aus Gerade a) die Gerade c). Dabei bleibt die Konzentration $c_B = 0$ im Kern konstant (Änderung der Steigung von k_t).

Im Falle des “Batch-“ Experiments ist die Ratenkonstante des Transportes k_t konstant (durch die experimentellen Bedingungen gegeben). Die Konzentration c_B im Kern wächst im Laufe des Experiments an. Dieses wird in Abb. 3.15 durch die Gerade a) \rightarrow b) gekennzeichnet (verschieben von k_t bei konstanter Steigung). Für die Gleichung 3.15 der “gemischte Kinetik“ werden im Folgenden zwei Ex-

treme betrachtet. Zum einen ist c_s sehr nahe bei c_{eq} , dann kann Gleichung 3.15 annähernd durch die Gleichung

$$R_g \approx k_t \cdot \left(1 - \frac{c_B}{c_{eq}}\right) \quad (3.16)$$

beschrieben werden. Dieser Prozess wird im Folgenden als transportkontrolliert bezeichnet. Anschaulich bedeutet dies, dass die Ionen an der Oberfläche wesentlich schneller gebildet werden, als sie durch Diffusion wegtransportiert werden können.

Zum anderen ist c_s sehr nahe bei c_B , dann kann die Gleichung 3.15 annähernd durch die Gleichung

$$R_g \approx k_s \cdot \left(1 - \frac{c_B}{c_{eq}}\right)^n \quad (3.17)$$

beschrieben werden. Dieser Prozess wird im Weiteren als oberflächenkontrolliert bezeichnet. Anschaulich bedeutet dies, dass die Ionen nach ihrer "Entstehung" durch die Diffusionsgrenzschicht in den Rest der Lösung diffundieren.

Kapitel 4

Entwicklung der Grundlagen zur Datenbearbeitung

Die zur Bearbeitung der Daten notwendigen neu entwickelten Methoden werden im folgenden Kapitel erarbeitet.

Lösungsraten sind immer eine auf eine Oberfläche bezogene Größe (siehe Gleichung 3.2). Die Oberfläche eines Minerals kann auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden. Zum einen die geometrische Oberfläche, sie resultiert aus der Form und der Größe der Probe. Zum anderen die so genannte B.E.T.- Fläche. Dabei wird ein Gas (z.B. N_2 , Kr, Ar) von der zu untersuchenden Oberfläche adsorbiert, um anschließend durch Ausheizen und Messung der wieder freigesetzten Gasmenge auf die Oberfläche zu schließen. Die geometrische und B.E.T.- Fläche können erheblich von einander abweichen (siehe Tab. 3.3). Daher wird im ersten Teil des Kapitels der Einfluss verschiedener idealisierter Flächen auf die Lösungsrate diskutiert.

Einige natürliche Mineralien zeigen nahe der Gleichgewichtskonzentration eine Änderung der Kinetik [Svensson und Dreybrodt (1992)]. Um dieses Verhalten zu untersuchen wird eine doppellogarithmische Auftragung verwendet ($\log(R^e)$ gegen $\log(1 - c/c_{eq})$). Durch die Wahl eines falschen Gleichgewichtswertes kann eine falsche Interpretation der Daten erfolgen [Hales und Emerson (1997)]. Deshalb wird im zweiten Teil des Kapitels eine Methode zur eindeutigen Bestimmung der in den Ratengleichungen vorkommenden Parameter entwickelt.

4.1 Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Bestimmung der Lösungsrate

Um experimentelle Lösungsraten R^e von Mineralien in wässrigen Lösungen zu bestimmen, muss sowohl das Volumen V des Lösungsmittels als auch die mit dem Lösungsmittel in Kontakt stehende Oberfläche A des Minerals bekannt sein. Es gilt die Differentialgleichung $V \cdot dc/dt = A \cdot R$ (siehe Abschnitt 3.5). Bei der Bestimmung der Größe A dieser Gleichung muss die Beschaffenheit einer Fläche betrachtet werden. Eine Oberfläche kann zum einen i.) größtenteils flach mit einzelnen Stufen oder Kanten sein, oder ii.) sie enthält Poren und Klüfte, oder iii.) sie ist fraktal, oder iv.) sie ist über enge Kanäle mit Poren im Mineralinneren (“ink bottle Poren“) verbunden. Bei diesen Fällen kann die wahre Fläche A_{real} durch eine einhüllende Fläche A_{geo} angenähert werden. Anbeek (1992) führte den Rauigkeitsfaktor $\kappa = A_{real}/A_{geo}$ ein. Typische Werte für κ sind für i.) $\kappa \lesssim 3$, für ii.) und iii.) $\kappa \geq 10$. Für “Ink Bottle Poren“ sind wesentlich höhere Werte von κ denkbar [Hodson *et al.* (1997); Hodson (1998)]. Bei verwittertem Feldspat existieren solche “ink bottle Poren“. Es wurden so genannte “Macroporen“ (>50nm) gefunden. Zudem wurden bei einigen angelösten Silicaten so genannte “Meso-“ und “Microporen“ (<50nm) nachgewiesen [siehe dazu Anbeek (1992) und darin enthaltene Literaturangaben].

Beispiele für verschiedene Erscheinungsformen der Oberfläche sind in den Abb. 4.1-4.4 dargestellt. Dabei wurden von polierten und angelösten Flächen Raster-Elektronen- Mikroskop- Bilder (REM- Bilder) aufgenommen. Die jeweils abgelöste Tiefe betrug etwa 10 μm . Das Anlösen der Oberfläche hat für verschiedene

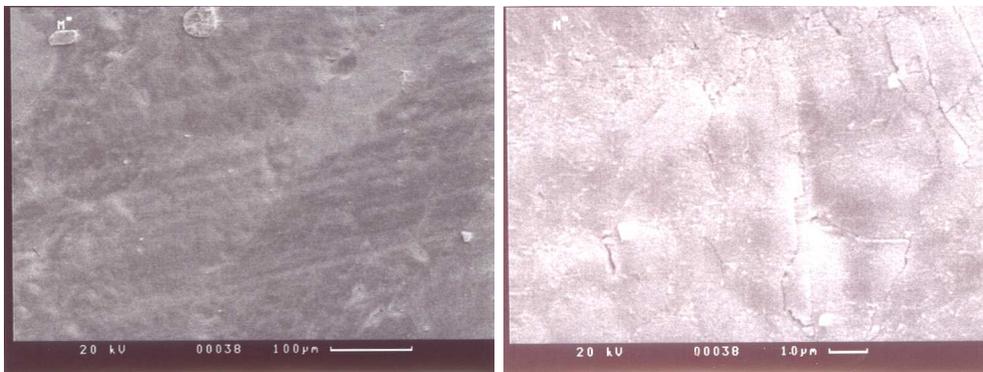


Abbildung 4.1: REM Aufnahmen einer angelösten Marmoroberfläche (CaCO_3). Die abgetragene Tiefe beträgt etwa 10 μm .

Mineralien ganz unterschiedliche Einflüsse. Bei den Calciumcarbonaten Marmor und Jurakalkstein sind die angelösten Flächen praktisch mit den polierten identisch (siehe Abb. 4.1; 4.4). Durch Anlösen wird aus der glatten polierten Fläche des Anhydrits eine zerklüftete Oberfläche mit Gräben und Krater (Abb. 4.3). Der Alabaster ändert die Beschaffenheit seiner Oberfläche signifikant (siehe Abb. 4.2). Durch den Einfluss von Wasser wird aus einer "glatten-" eine faserige, schwammartige Oberfläche.

Die für die Bestimmung der Ratenkonstante erforderliche Fläche wird experimentell auf zwei Arten bestimmt. Zum einen wird die B.E.T.- Methode verwendet (siehe Abschnitt 3.1.5). Diese Methode wird sehr häufig für die Oberflächenbestimmung von Silicaten verwendet [siehe Gautier *et al.* (2001) und darin enthalte-

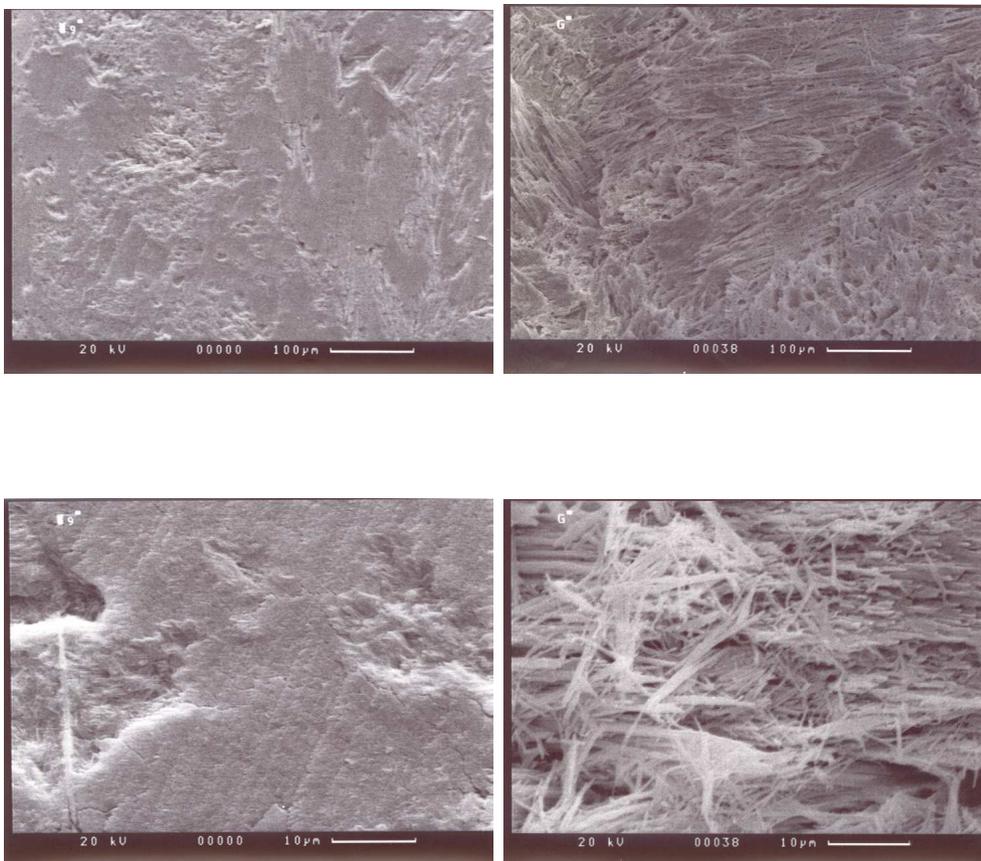


Abbildung 4.2: REM Aufnahmen einer Alabasteroberfläche. Auf der linken Seite sind polierte Flächen und rechts angelöste Flächen dargestellt. Die abgetragene Tiefe der angelösten Oberfläche beträgt etwa 10µm. Bilder gleichen Maßstabs sind gegenüber gestellt.

nen Literaturangaben]. Der Maßstab mit dem die Fläche bestimmt wird hängt von dem verwendeten Gas ab (Moleküldurchmesser). Daraus folgt, dass mit B.E.T. gemessene Oberflächen $A_{B.E.T.}$ eine recht gute Abschätzung der realen Oberfläche sind. Diese Fläche muss nicht zur Lösungsrate beitragen (z.B. bei einem transportkontrolliertem Lösungsprozess). Zum anderen wird die geometrische Fläche verwendet (bei Kalzit gebräuchlich [Plummer *et al.* (1978); Eisenlohr *et al.* (1999); Svensson und Dreybrodt (1992)]). Aufgrund der geringen Fläche wird bei dem "Rotating Disk-" Experiment immer die geometrische Fläche verwendet. Der Ratenvergleich zwischen den aus dem "Rotating Disk-" Experiment und den aus dem "Batch-" Experiment bestimmten Lösungsraten zeigt, dass sich durch die Verwendung der geometrischen Fläche ein konsistenter Datensatz ergibt [Liu und

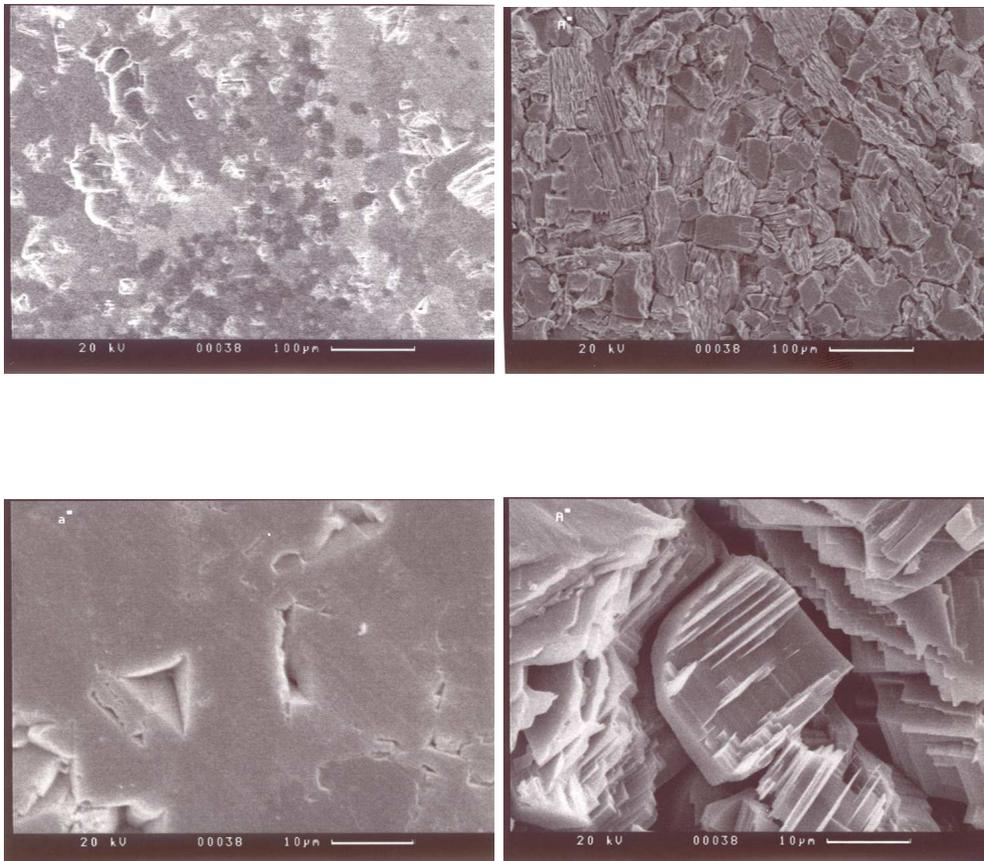


Abbildung 4.3: REM Aufnahmen einer Anhydritoberfläche. Auf der linken Seite sind polierte Flächen und rechts angelöste Flächen dargestellt. Die abgetragene Tiefe der angelösten Oberfläche beträgt etwa $10\mu\text{m}$. Bilder gleichen Maßstabs sind gegenüber gestellt.

Dreybrodt (1997)].

In der vorliegenden Arbeit wurden geometrische Flächen für die Bestimmung der Ratenkonstanten von Gips und Anhydrit verwendet. Die Ratenkonstanten aus dem "Rotating Disk Experiment" stimmen mit denen des "Batch Experiments" überein. Mit den ermittelten B.E.T. Oberflächen ließen sich keine konsistenten Datensätze erheben (siehe Kapitel 3).

Die folgende Betrachtung zeigt, unter welchen Umständen die B.E.T.- und wann die geometrische Oberfläche verwendet wird. Dabei wird sowohl der Einfluss der Oberflächenlösungsrate als auch der Transportrate bei verschiedenen idealisierten Flächen betrachtet.

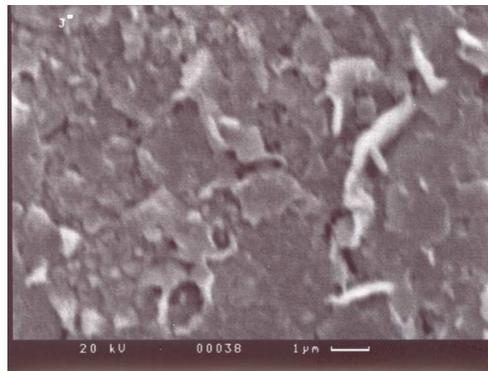
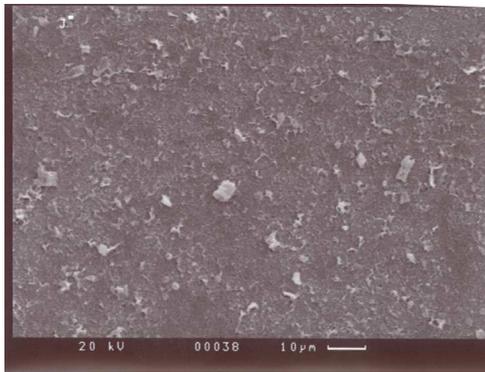
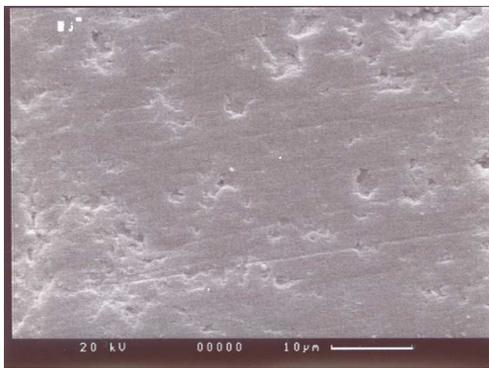
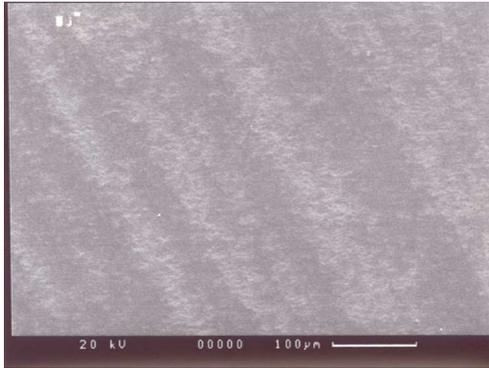


Abbildung 4.4: REM Aufnahmen einer Jura-Kalksteinoberfläche. Auf der linken Seite sind polierte Flächen und rechts angelöste Flächen dargestellt. Die abgetragene Tiefe der angelösten Oberfläche beträgt etwa $10\mu\text{m}$. Bilder gleichen Maßstabs sind gegenüber gestellt.

4.1.1 Theoretische Lösungskinetik

Es wird von der Gültigkeit des Nernst'schen Modells [Nernst (1904)] ausgegangen. Wie im Kapitel 3 beschrieben ist ein Partikel von einer Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε umgeben. Die Oberfläche kann von Stufen, Poren und von Klüften bedeckt sein. Die Tiefe der Poren kann von einigen nm ("Microporen") über einige zehn nm ("Mesoporen") bis hin zu "Makroporen" (>50nm) reichen (siehe Abb. 4.5). Im Vergleich mit einer als glatt angenommenen Fläche ist eine mit dicht

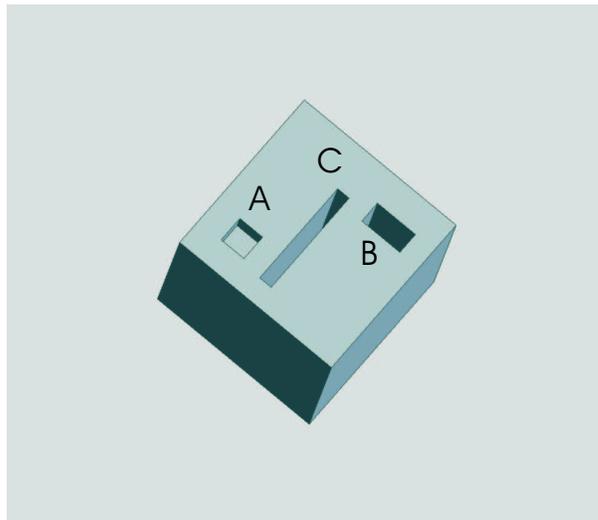


Abbildung 4.5: Idealisierte Oberfläche eines Minerals mit verschiedenen Poren (hier mit A, B und C gekennzeichnet).

verteilten, tiefen Poren versehende Oberfläche wesentlich größer. Gautier *et al.* (2001) beobachtete bei Quarzpartikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $80\mu\text{m}$ eine durch Poren um den Faktor 10 vergrößerte Oberfläche.

Im Lösungsexperiment ist ein Partikel von einer Diffusionsgrenzschicht umgeben (Abschnitt 3.5). Bei komplexen Oberflächenstrukturen ist ε eine Art Mittelwert (siehe Abb. 4.6). Chemische Reaktionen an der Oberfläche können sehr komplex sein. Sie können häufig vereinfacht wie folgt dargestellt werden [siehe Abschnitt 3.6]

$$R(c_{eq}, c) = k \cdot \left(1 - \frac{c}{c_{eq}}\right)^n \quad (4.1)$$

In Gleichung 4.1 steht der Exponent n für die Ordnung der Kinetik. Bei natürlichen Kalkstein liegen nahe des Gleichgewichts die typische Werte für n bei $n \approx 4$ [Eisenlohr *et al.* (1999)]. Zur einfacheren Diskussion werden im Folgenden analytische Lösungen der Lösungskinetik angegeben. Es wird $n = 1$ angenommen

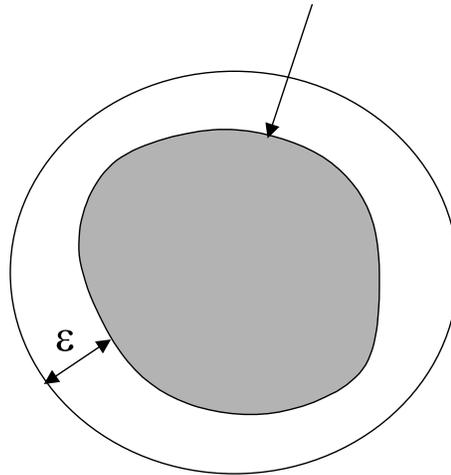


Abbildung 4.6: Skizze eines im “Batch- Experiment“ verwendeten Partikels, das von einer Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε umgeben ist. Der Pfeil kennzeichnet die geometrische Fläche des Partikels.

(ist fernab des Gleichgewichts sinnvoll). Für $n \neq 1$ können numerische Lösungen gefunden werden.

4.1.1.1 Die Lösung aus Poren und Klüften

Die Abb. 4.7 zeigt die schematische Darstellung einer Pore der Tiefe h . Von $x = h$ bis $x = h + \varepsilon$ befindet sich die Diffusionsgrenzschicht. Der homogen durchmischte Kern mit der Konzentration c_B befindet sich im Bereich $x > h + \varepsilon$. Sowohl an der Oberfläche des Minerals als auch innerhalb der Pore findet Lösung statt. Die Lösungsrate an den Wänden der Pore wird durch

$$R_s = k(c_{eq} - c(x)) \quad (4.2)$$

beschrieben. Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Oberflächenrate R_s , $c(x)$ die Konzentration an der Position x und c_{eq} die Gleichgewichtskonzentration. Aus der Massenerhaltung folgt [Gautier *et al.* (2001)]

$$A_B \left(-D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = Pk [c_{eq} - c(x)] \quad (4.3)$$

wobei A_B die Fläche des Bodens der Pore und P der dazugehörige Umfang ist. Es existieren keine Gradienten senkrecht zu x . Diese Annahme ist im stationären Fall gewährleistet. Dieser wird nach der Zeit $T \approx L^2/D$ erreicht. D ist die Diffusionskonstante und L die charakteristische Länge (hier der Durchmesser des

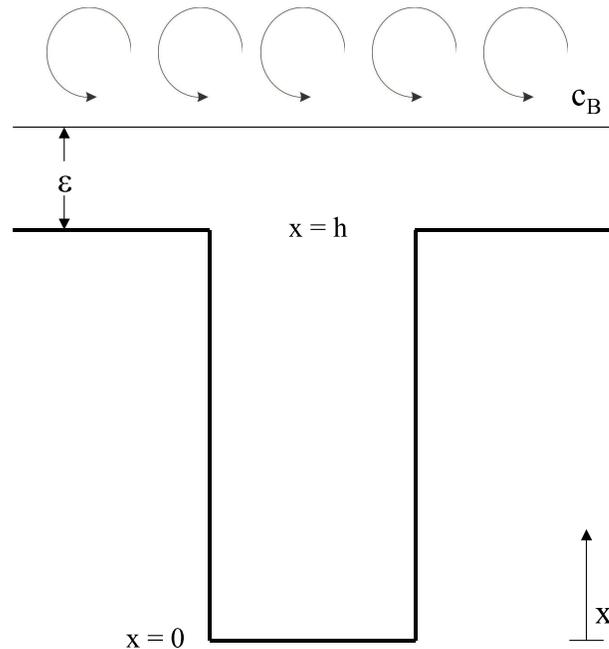


Abbildung 4.7: Idealisierte Darstellung einer Pore der Tiefe h mit einer umgebenden Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε und einem homogen durchmischten Kern bei $x > h + \varepsilon$.

Bodens). Es folgt, dass das Biot Kriterium [Luikov (1968)] $Bi = kL/D$ nahe bei Null ist. Als Extremwert wird die sehr hohe Oberflächenrate von NaCl mit $k = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{cm s}^{-1}$ [Alkattan *et al.* (1997)] und $L = 10^{-4} \text{cm}$ betrachtet. Dabei ergibt sich $Bi = 0.1$ und $T = 10 \text{s}$. Daraus folgt, dass bei nahezu allen experimentellen Bedingungen $Bi < 0.1$ ist (k der meisten Mineralien ist klein gegen k_{NaCl}).

Die Differentialgleichung 4.3 wird durch folgenden Gleichung gelöst [Gautier *et al.* (2001)]

$$c(x) = C_1 \exp(-\alpha x) + C_2 \exp(+\alpha x) + c_{eq} \quad (4.4)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{D} \cdot \frac{P}{A_B}}$$

Die folgende Diskussion ist eine neue Betrachtung für den Einfluss von verschiedenartigen Oberflächen.

Für eine Pore ist die Randbedingung am Boden ($x = 0$)

$$-D \frac{\partial c(0)}{\partial x} = k [c_{eq} - c(0)] \quad (4.5)$$

Bei $x = h$ muss der Fluss F aus der Pore gleich dem Fluss durch die Diffusionsgrenzschicht sein. Daraus folgt

$$F = -D \frac{\partial c(h)}{\partial x} = + \frac{D}{\varepsilon} [c(h) - c_B] \quad (4.6)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 4.3-4.5 folgt als Lösung für die Konzentration

$$c(x) = c_{eq} + \left(\frac{c_{eq} - c_B}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\left(\frac{k}{D} - \alpha \right) \exp(-\alpha x) - \left(\frac{k}{D} + \alpha \right) \exp(+\alpha x)}{\left(\frac{k}{D} - \alpha \right) \left(\alpha - \frac{1}{\varepsilon} \right) \exp(-\alpha x) + \left(\frac{k}{D} + \alpha \right) \left(\alpha + \frac{1}{\varepsilon} \right) \exp(+\alpha x)} \quad (4.7)$$

Bei $x = h$ muss der Fluss in die Diffusionsgrenzschicht gleich dem Fluss in den Kern sein. Daraus folgt

$$F(h) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \Big|_{x=h} = \frac{D}{\varepsilon} \alpha (c_{eq} - c_B) \cdot \frac{\left(\frac{k}{D} - \alpha \right) \exp(-\alpha h) + \left(\frac{k}{D} + \alpha \right) \exp(+\alpha h)}{\left(\frac{k}{D} - \alpha \right) \left(\alpha - \frac{1}{\varepsilon} \right) \exp(-\alpha h) + \left(\frac{k}{D} + \alpha \right) \left(\alpha + \frac{1}{\varepsilon} \right) \exp(+\alpha h)} \quad (4.8)$$

In Abb. 4.8 ist für zwei Extremfälle die Konzentration c als Funktion von x dargestellt. Es sei die Länge $\lambda = 1/\alpha$ klein gegenüber der Tiefe h . Es folgt, dass die Konzentration in der Pore nahe der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} ist und erst ab $x \approx h - \lambda$ auf kleinere Werte fällt (siehe obere Kurve in Abb. 4.8). Für den Fall, dass $\lambda \gg h$ ist zeigt sich ein parabolisches Verhalten und c_{eq} wird nirgends in der Pore erreicht (untere Kurve in Abb. 4.8).

Für die folgende Betrachtung gilt $h \gg \lambda$. Dabei wird in Gleichung 4.8 folgende Grenzbetrachtung: $h \rightarrow \infty$ durchgeführt. Der Fluss aus einer (Micro-) Pore ist mit

$$F_{pore} = \frac{D\alpha [c_{eq} - c_B]}{\varepsilon \left(\alpha + \frac{1}{\varepsilon} \right)} = \frac{D [c_{eq} - c_B]}{\varepsilon + \lambda} \quad (4.9)$$

gegeben. Gleichung 4.9 zeigt, dass sich die Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε zu einer "effektiven Diffusionsgrenzschicht" der Dicke $\varepsilon + \lambda$ vergrößert. Im Vergleich

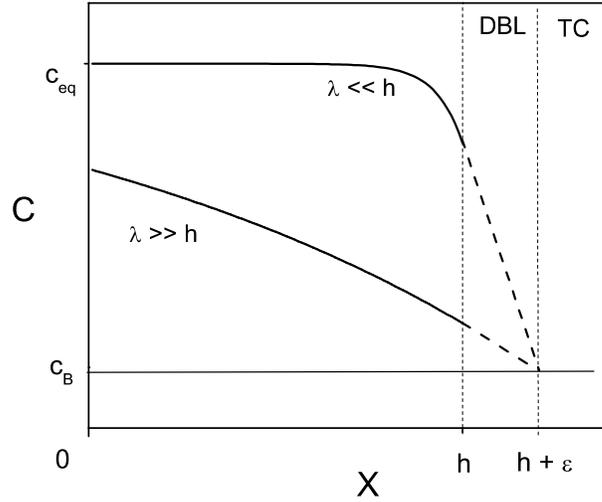


Abbildung 4.8: Verlauf der Konzentration c entlang der Pore x , einmal für $\lambda \ll h$ und einmal für $\lambda \gg h$ (siehe Gleichung 4.7). Im Bereich der Diffusionsgrenzschicht findet Diffusion statt, und im Bereich TC (turbulent durchmischter Kern) ist die Konzentration gleich c_B

zu ε ist λ meist klein. Das bedeutet für $\lambda \leq 1\mu\text{m}$ und $\varepsilon \approx 10\mu\text{m}$ ist der Fluss aus tiefen Poren ($h \approx 10\lambda$) gänzlich diffusionskontrolliert.

Ein Teil der Mineraloberfläche sei mit Poren A_{pore} bedeckt und der andere Teil der geometrischen Oberfläche sei die glatte Fläche A_{flat} (siehe Abb. 4.5). Die Fläche A_{flat} kann als Pore der Tiefe Null ($h = 0$) betrachtet werden. Der Fluss für $h \rightarrow 0$ berechnet sich nach Gleichung 4.8, als

$$F_{flat} = \frac{k \frac{D}{\varepsilon}}{k + \frac{D}{\varepsilon}} [c_{eq} - c_B] \quad (4.10)$$

Dies ist die Gleichung für die ‘‘gemischte Kinetik‘‘ (siehe Abschnitt 3.6), wobei $k_t = D/\varepsilon$ die Transportgeschwindigkeitskonstante und k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist (siehe Gleichung 4.2). Die Gesamtrate berechnet sich aus der Summe von F_{flat} und F_{pore} und ist auf A_{geo} normiert. Es gilt

$$F = \left[\frac{A_{flat}}{A_{geo}} \frac{D}{\varepsilon} \left(\frac{k}{k + \frac{D}{\varepsilon}} \right) + \frac{A_{pore}}{A_{geo}} \left(\frac{D}{\varepsilon + \lambda} \right) \right] (c_{eq} - c_B) \quad (4.11)$$

Für $k \gg D/\varepsilon$ und $\lambda \ll \varepsilon$ schreibt sich Gleichung 4.11 als

$$F = \frac{D}{\varepsilon} [c_{eq} - c_B] \quad (4.12)$$

Für diesen Fall ist die Rate gänzlich diffusionskontrolliert. Die Fläche des Poreninneren trägt einzig mit ihrer geometrische Oberfläche bei, unabhängig wie groß A_{pore} ist.

Im Folgenden wird der Fall $h \ll \lambda$ betrachtet. Dazu wird in Gleichung 4.8 h in erster Ordnung entwickelt, und es folgt

$$F_{pore} = \frac{k \frac{D}{\varepsilon}}{k + \frac{D}{\varepsilon}} (c_{eq} - c_B) \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{\alpha^2 D^2}{k^2} - 1 \right)}{\left(1 + \frac{D}{k\varepsilon} \right)} \cdot \frac{h}{\varepsilon} \right\} \quad (4.13)$$

Der Ausdruck $\alpha^2 D^2 / k^2$ kann durch α^2 aus Gleichung 4.4 als $\frac{D \cdot P}{A_B \cdot k}$ geschrieben werden und ist für alle relevanten Fälle groß gegen eins. Für Poren mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ und $k \approx 10^{-2} \text{cm s}^{-1}$ ergibt sich 10 (Beispiel von NaCl [Alkattan *et al.* (1997)]). Dadurch folgt

$$F_{pore} = \frac{k \frac{D}{\varepsilon}}{k + \frac{D}{\varepsilon}} (c_{eq} - c_B) \left\{ 1 + \frac{\frac{Ph}{A_B}}{\left(1 + \frac{k\varepsilon}{D} \right)} \right\} \quad (4.14)$$

Unter Verwendung von A_{pore} und A_{flat} (Definition siehe oben), folgt

$$F = \frac{k \frac{D}{\varepsilon}}{\frac{D}{\varepsilon} + k} (c_{eq} - c_B) \left\{ \frac{A_{flat}}{A_{geo}} + \frac{A_{pore}}{A_{geo}} \cdot \frac{\left(1 + \frac{Ph}{A_B} \right)}{\left(1 + \frac{k\varepsilon}{D} \right)} \right\} \quad (4.15)$$

Der Ausdruck $(1 + Ph/A_B)$ beschreibt das Verhältnis der gesamten Fläche (Zylinderfläche + Bodenfläche) einer Pore zu der Fläche des Bodens der Pore A_B . Das bedeutet, dass die Gesamtfläche zur Gesamtlösungsrate F beiträgt.

Für den Fall, dass $k \ll D/\varepsilon$ ist, wird die Lösungsrate um den Faktor A_{int}/A_{geo} verstärkt. A_{int} ist die Fläche einer Pore die gerade noch gemessen werden kann. In diesem Fall entspricht sie der gemessenen B.E.T.- Fläche. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktion oberflächenkontrolliert ist, muss die Rate auf die B.E.T.- Fläche bezogen werden.

In den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass die Geschwindigkeitskonstante k für die Wände als auch des Bodens der Pore identisch ist. Im Folgenden gelten: k_B ist die Geschwindigkeitskonstante am Boden der Pore, k_W an den Wänden der Pore und k_f außerhalb der Pore. Für Quarzpartikel ist die Voraussetzung $k_B = k_W = k_f$ nicht immer korrekt (Gautier *et al.* (2001)). Mit der Annahme von unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten konnten die Daten von Gautier *et al.* (2001) interpretiert werden. Auf einer sonst glatten Oberfläche bildeten sich im Verlauf ihrer Lösungsexperimente Krater mit einigen μm Tiefe und ca $0.1 \mu\text{m}$ Durchmesser. Diese Krater trugen erheblich zur B.E.T.- Oberfläche bei. Um vernünftige Ratenkonstanten zu erhalten, haben Gautier *et al.* (2001)

ihre Lösungsraten auf geometrische Oberflächen normiert. Diese Ratenkonstanten zeigen eine schwache Abhängigkeit bezüglich der B.E.T.- Fläche (siehe Abb. 4.9). Gautier *et al.* (2001) gingen von folgenden Annahmen aus: i) Es können sich

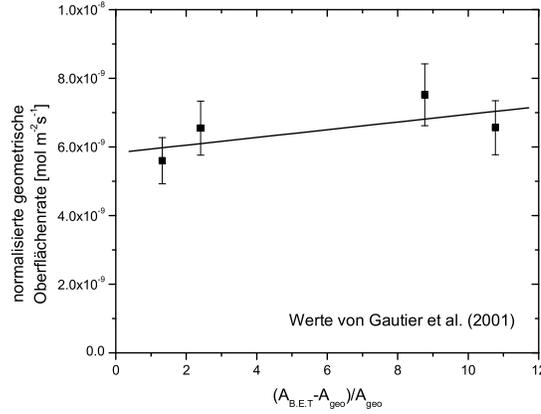


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der oberflächennormierten Lösungsraten zur gemessenen B.E.T.- Oberfläche. Die durchgezogene Linie entspricht für $k_W/k_f = 0.033$ der Gleichung 4.17. Daten aus Gautier *et al.* (2001)

tiefe Krater nur dann bilden, wenn die Lösungsraten am Boden ca. 12 mal höher als die der glatten Oberfläche sind ($k_B/k_f = 12$). ii) Die Raten an den Wänden der Krater sind kleiner als die am Boden. Daraus folgt, dass die Wand praktisch nicht zur Lösung beiträgt. iii) Aus ihren rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen schlossen sie $A_{pore} \ll A_{geo} \approx A_{flat}$. Die Ratenkonstanten von Gautier *et al.* (2001) sind oberflächenkontrolliert ($k \cdot \varepsilon/D \ll 1$ für $\varepsilon = 0.1\text{cm}$) und unter der Verwendung von Gleichungen 4.11-4.15 gilt

$$F = \frac{\left[k_f \cdot A_{flat} + k_B \left(1 + \frac{k_W}{k_B} \frac{Ph}{A_B} \right) \cdot A_{pore} \right]}{A_{geo}} \cdot (c_{eq} - c_B) \quad (4.16)$$

Unter der Verwendung von $k_B A_{pore} \ll k_f A_{flat}$ (Ergebnis aus Gautier *et al.* (2001)) und der Annahme, dass $A_{pore}/A_{geo} = N$ ist, folgt

$$\begin{aligned} F &= \frac{k_f (c_{eq} - c_B) \left[A_{flat} + \frac{k_W}{k_f} \cdot P \cdot h \cdot N \right]}{A_{geo}} = \\ &= k_f (c_{eq} - c_B) \left[1 + \frac{A_{B.E.T.} - A_{geo}}{A_{geo}} \cdot \frac{k_W}{k_f} \right] \end{aligned} \quad (4.17)$$

wobei N die Gesamtzahl der Krater und $P \cdot h \cdot N$ die Gesamtwandfläche aller

Poren des Minerals ist. Mit dieser Beziehung und der Werte für $A_{B.E.T.}$ und A_{geo} lassen sich die experimentellen Daten anfitten und es folgt als Fitparameter $k_W/k_f = 0.033$ (Gerade in Abb. 4.9). Somit ist die Annahme von Gautier *et al.* (2001), dass k_W wesentlich kleiner als die Geschwindigkeitskonstanten k_f der glatten Fläche ist, gerechtfertigt. Allgemein gilt, dass mit Hilfe der Gleichung 4.17 der Einfluss von k_W bestimmt werden kann.

4.1.1.2 Fraktale Oberflächen

Bisher wurde das Poreninnere als glatt angenommen. Doch könnten die Poren noch weitere kleinere Poren und diese wiederum kleinere Poren und so fort enthalten. Dies setzt sich bis zur Dimension einer Einheitszelle fort. Solche Oberflächen werden als fraktale Oberflächen [Mandelbrot (1983)] bezeichnet. In Abb. 4.10 ist eine solche Oberfläche am Beispiel eines Würfels (Pore) mit der Kantenlänge a dargestellt. Eine Oberfläche habe 11 mal 11 Würfelflächen, wobei eine dun-

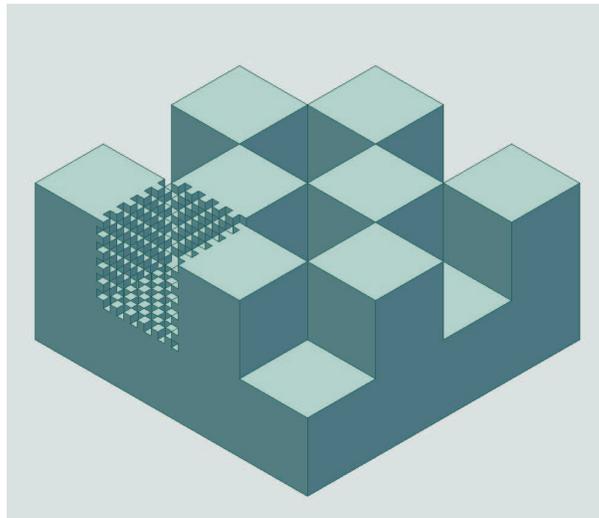


Abbildung 4.10: Darstellung einer fraktalen Oberfläche. Die großen Würfel stellen die größten Poren des Minerals dar. Jeder dieser Würfel/Poren hat die Struktur der linken, mit Unterwürfeln dargestellten Pore. Jede dieser Poren enthält wieder kleinere Unterporen usw., dies geht bis zur Größe des Einheitskristalls.

kel gezeichnete Fläche wiederum eine Pore oder entsprechend einen Würfel sei (siehe Abb. 4.10). Daraus folgt, dass sich aus der ersten Ebene eine Fläche von $\tilde{A}_1 = \frac{361}{121}a^2 = \frac{361}{121}\tilde{A}_0$ ergibt. Wird diese Prozedur auf der nächst niederen Ebene wiederholt, dann ergibt sich \tilde{A}_2 mit einer Oberfläche $\tilde{A}_2 = \frac{361}{121}\tilde{A}_1$. Nach n Wiederholungen ergibt sich eine selbstähnliche fraktale Oberfläche $\tilde{A}_n = \left(\frac{361}{121}\right)^n \tilde{A}_0 = (f)^n A_0$. Dabei ist f der Oberflächenverstärkungsfaktor pro Wiederholungs- schritt. Es

sei $a = 1\mu\text{m}$, durch stetiges Wiederholen der Prozedur bis zur Größe einer Einheitszelle (ca. 1nm), werden $n = 3$ Iterationen gebraucht. Die Gesamtfläche vergrößert sich dabei um den Faktor 27. Da die B.E.T.- Oberfläche mit molekularem Maßstab gemessen wird, ist diese der fraktalen Oberfläche am nächsten.

Um in einem solchen System Lösungsraten zu bestimmen, muss der Lösungsbeitrag der kleinsten Pore betrachtet werden (siehe Abb. 4.11). In jeder Pore wird

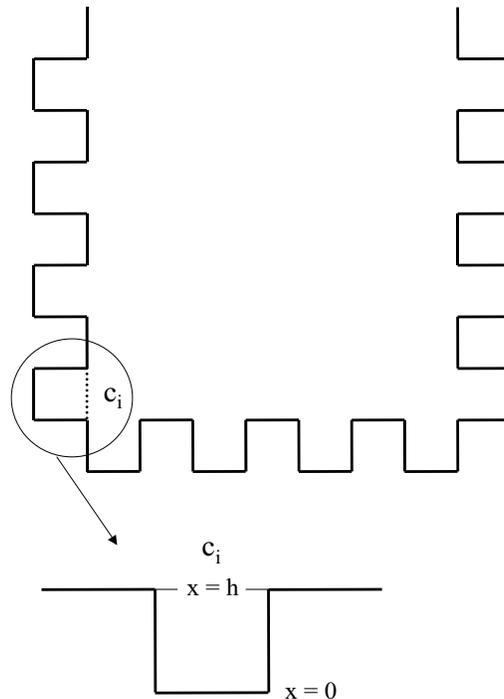


Abbildung 4.11: Die kleinsten Poren sind in der nächst größeren Pore eingebettet. Die Konzentration am Ausgang einer Pore i ist c_i

eine Ratengleichung wie in Gleichung 4.1 angenommen. Um den Fluss zu bestimmen, müssen die Randbedingungen jeder Pore betrachtet werden. Zum einen gibt es keine Diffusionsgrenzschicht ($\varepsilon = 0$). Zum anderen wird im stationären Fall eine bestimmte Konzentration c_i am Ausgang der Pore i erreicht. Für fast alle Mineralien ist $h \ll \lambda$. Unter der Bedingung $\varepsilon \rightarrow 0$ und der Verwendung von Gleichung 4.15 folgt für den Fluss in die nächste Pore

$$F_0 = k(c_{eq} - c) \cdot f \quad (4.18)$$

Dabei ist f der Oberflächenverstärkungsfaktor. Durch Gleichung 4.5 ist die Randbedingung für die nächst größere Pore gegeben. Es muss k durch $f \cdot k$ ersetzt werden. Durch n -maliges Wiederholen (bis zur größten Pore) ist der Fluss in die größte Pore durch

$$F_n = k(c_{eq} - c) \cdot f^n \quad (4.19)$$

gegeben. Für den Fluss durch die Diffusionsgrenzschicht gilt Gleichung 4.15, wobei k durch $f^n \cdot k$ ersetzt wird (Dieser Fluss ist als Randbedingung für diese größte Pore gegeben). Es folgt

$$F = \frac{f^n k}{\frac{f^n k \varepsilon}{D} + 1} (c_{eq} - c_B) \left\{ \frac{A_{flat}}{A_{geo}} + \frac{A_{pore}}{A_{geo}} \cdot \frac{\left(1 + \frac{Ph}{A_B}\right)}{\left(1 + \frac{f^n k \varepsilon}{D}\right)} \right\} \quad (4.20)$$

Zwei Fälle müssen beachtet werden. Für $f^n \cdot k \varepsilon / D \ll 1$ ist die Reaktion oberflächenkontrolliert und k kann durch $f^n \approx A_{B.E.T.} / A_{geo}$ bestimmt werden. Für $f^n \cdot k \varepsilon / D \gg 1$, ist die Reaktion diffusionskontrolliert und eine Bestimmung der Oberflächenraten ist nicht möglich.

4.1.1.3 Der Einfluss der “Ink Bottle Poren“

Wenn Hohlräume im Mineral durch Präparation oder Lösung eine Verbindung zur Oberfläche erhalten erhöht sich die Oberfläche [Hodson (1998)]. Solche Gebilde werden “Ink Bottle Pore“ genannt. Die Abb. 4.12 zeigt eine idealisierte Darstellung einer “Ink Bottle Pore“. Im stationären Fall gibt es keine Gradienten im Inneren der Pore und die Konzentration c_p ist konstant. Der Fluss durch den Verbindungskanal entspricht dem Fluss aus der Pore. Die Randbedingungen im Verbindungskanal sind $c(0) = c_p$ bei $x = 0$ und am Ausgang $x = h$ durch Gleichung 4.6 gegeben. Für den Fluss bei $x = h$ folgt

$$F = \left(\frac{D\alpha}{\varepsilon} \right) \frac{\{2(c_p - c_{eq}) + (c_{eq} - c_B)[\exp(-\alpha h) + \exp(+\alpha h)]\}}{\left(\alpha - \frac{1}{\varepsilon}\right) \exp(-\alpha h) + \left(\alpha + \frac{1}{\varepsilon}\right) \exp(+\alpha h)} \quad (4.21)$$

Es werden zwei Grenzwerte betrachtet. Zum einen $\lambda \ll h$, daraus folgt

$$F = \frac{D}{\varepsilon + \lambda} (c_p - c_B) \quad (4.22)$$

Der Fluss F ist gänzlich diffusionskontrolliert. Zum anderen $\alpha h \ll 1$, daraus folgt

$$F = \frac{D}{\varepsilon} \frac{(c_p - c_B)}{1 + \frac{h}{\varepsilon}} \quad (4.23)$$

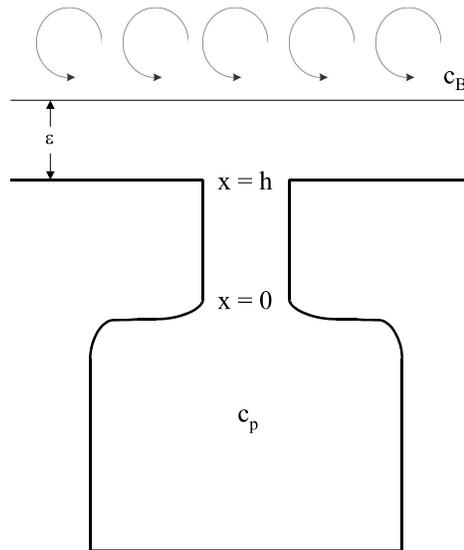


Abbildung 4.12: Idealisierte Darstellung einer “Ink Bottle Pore“. Ein Hohlraum im Mineral ist über einen engen Kanal mit der Oberfläche verbunden. Die als konstant angenommene Konzentration im Hohlraum ist c_p . Die “Ink Bottle Pore“ ist durch eine Diffusionsgrenzschicht der Dicke ε vom homogen durchmischten Kern getrennt.

Aus der Massenerhaltung lässt sich auf die unbekannte Größe c_p schließen. Die bei der Konzentration c_p gelöste Gesamtmenge des Materials muss gleich der Menge sein, die durch den Verbindungskanal nach außen gelangt. Daraus folgt

$$c_p = \frac{k_D c_B + k c_{eq} \frac{A_p}{A_m}}{k_D + k \frac{A_p}{A_m}} \quad (4.24)$$

k_D ist die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion und ist entweder durch $D/(\varepsilon + \lambda)$ (Gleichung 4.22) oder für $\lambda \ll \varepsilon$ durch $\frac{D}{\varepsilon} \left(1 - \frac{h}{\varepsilon}\right) \approx \frac{D}{\varepsilon}$ (Gleichung 4.23) gegeben. A_p ist die Fläche der “Ink Bottle Pore“ und A_m ist die Querschnittsfläche des Verbindungskanals. Die Lösungsrate eines Partikels mit “Ink Bottle Poren“ ist durch Gleichung 4.25 gegeben.

$$F = \left[\frac{A_{flat}}{A_{geo}} \cdot \frac{D}{\varepsilon} \left(\frac{k}{k + \frac{D}{\varepsilon}} \right) (c_{eq} - c_B) + \frac{A_{ink}}{A_{geo}} \cdot \frac{D}{\varepsilon + \lambda} (c_p - c_B) \right] \quad (4.25)$$

wobei A_{ink} die Summe aller Verbindungskanalquerschnittsflächen A_m ist. Für den Fall, dass $A_{ink} \ll A_{flat}$ oder entsprechend $k \gg D/\varepsilon$ gilt, ist die diffusionskontrollierte Rate F auf die geometrische Fläche zu beziehen, obwohl die B.E.T.- Fläche wesentlich größer ist.

4.2 Bestimmung der Lösungsparameter

Das Löslichkeitsprodukt oder entsprechend die Gleichgewichtskonzentration hängt von vielen Parametern ab (z.B. Temperatur, Ionenstärke oder der Konzentration der Spurenelemente). Im Allgemeinen wird das Löslichkeitsprodukt für den jeweiligen Fall berechnet. Die Daten der natürlichen Mineralien können von denen für Reinstoffe abweichen [Eisenlohr *et al.* (1999)]. Diese Unterschiede können zu Fehlinterpretation der Lösungskinetik führen [Hales und Emerson (1997)]. Im folgenden Abschnitt wird detailliert auf mögliche Fehlerquellen eingegangen und eine neue Methode zur eindeutigen Bestimmung der Ratengleichungen vorgestellt. Von Keir (1980) wurde für die Lösung von Kalzit in Seewasser folgende Ratengleichung angegeben

$$R = k \left(1 - \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K'_c} \right)^n \quad (4.26)$$

hierbei ist K'_c das stöchiometrische Löslichkeitsprodukt, k die Ratenkonstante, n ist die Ordnung der Kinetik und (Ca^{2+}) und (CO_3^{2-}) die Aktivität der jeweiligen Spezies von Kalzit. Dies ist eine äquivalente Formulierung zu Gleichung 4.1. Allgemein ausgedrückt folgt

$$R = k \left(1 - \frac{x}{x_{eq}} \right)^n \quad (4.27)$$

wobei für x sowohl die Konzentration als auch das Ionenaktivitätsprodukt und für x_{eq} die Gleichgewichtskonzentration oder das Löslichkeitsprodukt stehen kann. Für Werte von $n \neq 1$ ist Gleichung 4.27 eine nichtlineare Ratengleichung. Einige natürliche Mineralien ändern in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration ihre Kinetik. Svensson und Dreybrodt (1992) und Eisenlohr *et al.* (1999) fanden für Kalkstein die experimentelle Ratengleichung

$$\begin{aligned}
 R_1 &= k_{n_1} \left(1 - \frac{c}{c_{eq}}\right)^{n_1} && \text{bei } c \leq c_s \\
 R_2 &= k_{n_2} \left(1 - \frac{c}{c_{eq}}\right)^{n_2} && \text{bei } c > c_s
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

dabei ist c die Calciumkonzentration und c_{eq} die auf Ca bezogene Gleichgewichtskonzentration der Lösung. c_s ist die so genannte "switch-" Konzentration, bei der die Reaktionsordnung von n_1 zu n_2 wechselt. Für Kalkspate und Kalksteine liegen die typischen Werte für c_s zwischen 0.7 und 0.9 c_{eq} [Plummer *et al.* (1978); Plummer und Wigley (1976); Svensson und Dreybrodt (1992); Eisenlohr *et al.* (1999)].

Im Folgenden liegt ein bereits angefiteter Datensatz vor. Die Parameter n und k aus Gleichung 4.27 werden aus einer doppellogarithmischen Auftragung der Raten gegen $(1 - x/x_{eq})$ bestimmt (siehe Abb. 4.13). Die korrekte Darstellung der Ratengleichung 4.27 ist durch die durchgezogene Linie in Abb. 4.13 gegeben. Aus der Steigung der Geraden ist n und aus dem Ordinatenabschnitt (bei $x = 0$) $\log(k)$ abzulesen.

Aufgrund der logarithmischen Darstellung des Ausdrucks $(1 - x/x_{eq})$ reagiert der Graph nahe des Gleichgewichts empfindlich auf Fehler Δx in x_{eq} . Daher ist diese Auftragung mit Sorgfalt durchzuführen. Hales und Emerson (1997) haben die Messdaten von Keir (1980) neu interpretiert. Dazu wurde der neueste Wert für das Löslichkeitsprodukt von Kalzit verwendet ($K'_c \approx 3.9 \cdot 10^{-7} \text{mol}^2 \text{kg}^{-2}$ [Mucci (1983)] etwa 20% niedriger als das K'_c von Keir (1980)). Dadurch ließen sich Keir's Daten mit einer linearen Ratengleichung beschreiben. Im Gegensatz dazu ging Keir (1980) von einer nichtlinearen Ratengleichung mit $n = 4.5$ aus.

Eine Abweichung in der Gleichgewichtskonzentration kann erhebliche Auswirkung auf die Ordnung der Kinetik haben. Um Fehlinterpretation zu vermeiden wird im Folgenden eine iterative Methode zur Bestimmung von n , k und x_{eq} aus Gleichung 4.27 erarbeitet.

4.2.1 Sensitivitätsanalyse der Ratengleichung

Im Weiteren sei ein virtueller Datensatz für x und R gegeben. Dieser genügt der theoretischen Ratengleichung (z.B. Gleichung 4.28). Der Datensatz wird bei einem Wert x_f (wobei $x_f < x_{eq}$) abgeschnitten. Im Labor entspricht dies dem Beenden des Experiments. Aus diesem unvollständigen Datensatz werden die Ratengleichung und damit die unbekannt Parameter n , k und x_{eq} hergeleitet. Es gilt Gleichung 4.1. Für die doppellogarithmische Darstellung von Gleichung 4.27 muss ein Wert für x_{eq} angenommen werden. Dieser angenommene Gleichgewichtswert x_0 kann einen Fehler Δx beinhalten ($x_0 = x_{eq} + \Delta x$). In Abb. 4.13

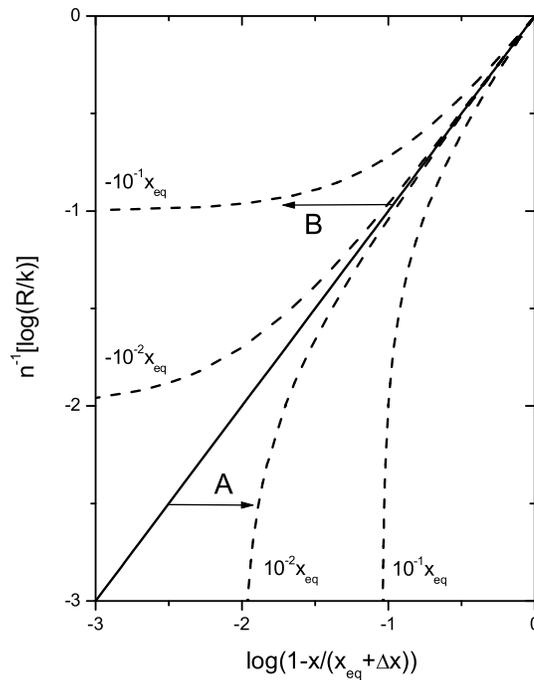


Abbildung 4.13: Doppellogarithmische, normierte Darstellung der Gleichung 4.27. Die durchgezogene Linie entspricht der wahren Ratengleichung. Die gestrichelten Kurven sind die Darstellung des $\log(R)$ gegen $\log[1 - x/(x_{eq} + \Delta x)]$, dabei ist Δx die Abweichung vom "wahren" x_{eq} . Die Werte der Abweichungen Δx sind bei den Graphen angegeben. Jede Kurve ist einer anderen Abszisse zugeordnet, daraus folgt, dass die Daten horizontal verschoben sind (durch die Pfeile A, B gekennzeichnet).

wurde Gleichung 4.27 für verschiedene x_0 aufgetragen. Der exakte Wert für x_{eq} wird durch die durchgezogene Linie repräsentiert ($\Delta x = 0$). Die gestrichelten Kurven oberhalb der Geraden haben einen Fehler in der Gleichgewichtskonzentration ($\Delta x = -0.1x_{eq}$ oder $\Delta x = -0.01x_{eq}$). Die unteren gestrichelten Linien zeigen den Fall, wenn x_{eq} zu hoch angenommen wurde ($\Delta x = +0.1x_{eq}$ und $\Delta x = +0.01x_{eq}$). Jede Kurve in Abb. 4.13 ist einer anderen Abszisse zugeordnet. Fernab des Gleichgewichts $x \rightarrow 0$ liegen alle Kurven gut übereinander und der Fehler in x_{eq} ist für kleine Δx vernachlässigbar (diese Tatsache dient später dem Abschätzen von n und k). Bei einer Auftragung gegen ein falsches x_{eq} kann die gestrichelten Kurven in Abb. 4.13b fälschlicher Weise leicht als eine Änderung der Kinetik ($n_1 \rightarrow n_2$) interpretiert werden. In Abb. 4.14 sind die Kurven aus Abb. 4.13 mit $\Delta x = \pm 0.1$ nochmal separat dargestellt. Das Ziel ist aus einer solchen Darstellung das korrekte x_{eq} , n und k zu erhalten. Das bedeutet aus dem abgeschnittenen virtuellen Datensatz auf die theoretische Ratengleichung zu schließen. In Abb. 4.14 wurde a.) $x_0 = 0.9x_{eq}$ und b.) $x_0 = 1.1x_{eq}$ als erste Abschätzung gewählt. Beim

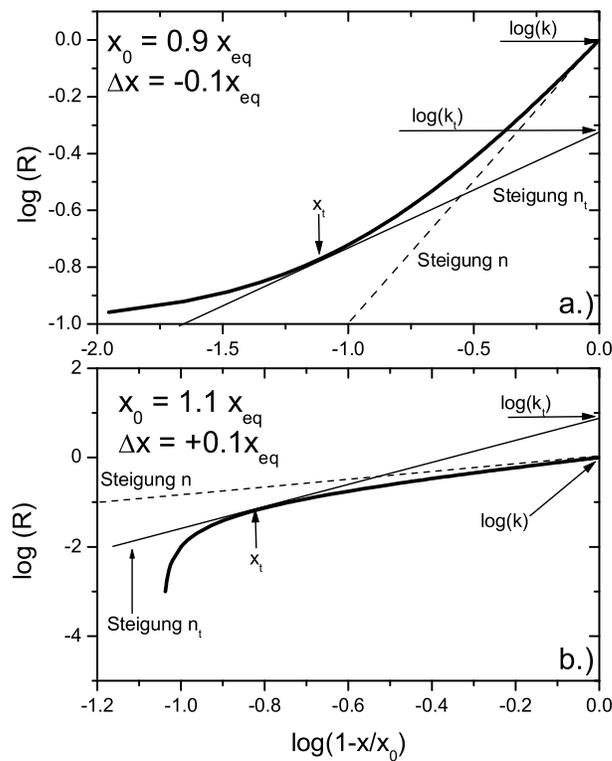


Abbildung 4.14: Doppellogarithmische Auftragung der Rate mit einem falschen Gleichgewichtswert x_0 . Wobei in a.) $x_0 = 0.9x_{eq}$ und in b.) $x_0 = 1.1x_{eq}$ verwendet wurde. Zu einem willkürlich gewählten x_t wird jeweils die dazugehörige Tangente mit der Steigung n_t angegeben. Aus dem Schnittpunkt der Tangente mit der Ordinate an der Stelle $x = 0$ folgt $\log(k_t)$. Aus der gestrichelten Tangente der Punkte bei $x = 0$ folgt die Abschätzung für n und k .

virtuellen Datensatz wird x_0 solange variiert, bis sich in der doppellogarithmischen Darstellung eine Gerade ergibt (trivialer Fall). Dann entspricht x_0 dem wahren Gleichgewichtswert x_{eq} . Folgt der virtuelle Datensatz einer inhomogenen Ratengleichung wie in Gleichung 4.28, ist nicht ersichtlich ob das Abfallen der Datenpunkte auf die Änderung der Kinetik von n_1 nach n_2 zurückzuführen ist oder ob das falsch gewählte x_0 der Grund für die unterschiedliche Steigung der Kurve ist. Dazu wird der virtuelle Datensatz in zwei Bereiche aufgeteilt. Zum einen in $0 < x < x_s$ und zum anderen in $x_s < x < x_f$, wobei x_s eine Abschätzung für das Ändern der Kinetik ist. Jeder dieser Datensätze wird mit der folgenden Prozedur bearbeitet.

4.2.2 Bestimmung der Ratengleichung

In Abb. 4.14 wird ein willkürlicher Punkt x_t gewählt. An diesen Punkt wird die Tangente mit der Steigung n_t angelegt. Für das gewählte x_0 folgt die Ratengleichung

$$R_t = k_t \left(1 - \frac{x_t}{x_0}\right)^{n_t} \quad (4.29)$$

dabei ist R_t die Rate zum zugehörigen Punkt x_t . Die Größe k_t kann aus dem Schnittpunkt der Tangente mit der Ordinate (bei $x = 0$) als $\log(k_t)$ abgelesen werden. Zusätzlich muss x_t der wahren Ratengleichung folgen. Das bedeutet, dass

$$R_t = k \left(1 - \frac{x_t}{x_{eq}}\right)^n \quad (4.30)$$

ist. Durch Gleichsetzen der Gleichungen 4.29 und 4.30 und auflösen nach x_{eq} , ergibt sich

$$x_{eq} = \frac{x_t}{1 - \left(\frac{k_t}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(1 - \frac{x_t}{x_0}\right)^{\frac{n_t}{n}}} \quad (4.31)$$

In dieser Gleichung sind n_t, k_t, x_t und x_0 bekannt. Die Parameter n und k müssen durch die Tangente an der Stelle $x \approx 0$ in erster Näherung abgeschätzt werden (siehe Abb. 4.14). Stehen diese Daten nicht zur Verfügung müssen n und k an der Stelle x_s durch Bestimmung der Tangente und deren Extrapolation bis zur Ordinate bestimmt werden. Dies ist beim zweiten Datensatz ($x_s < x < x_f$) einer inhomogenen Ratengleichung der Fall (Gleichung 4.28). Da sowohl für $x \approx 0$ als auch für $x = x_s$ die Größen n und k nur Näherungen sind, ist das berechnete x_{eq} aus Gleichung 4.31 nur als eine erste Abschätzung $x_{eq}^{(1)}$ zu betrachten. Ist die Bedingung $x_0 = x_{eq}$ erfüllt, ist $n_t = n$, $k_t = k$ und $x_{eq}^{(1)} = x_{eq}$. Für $x_0 \neq x_{eq}$ sind n_t, k_t und $x_{eq}^{(1)}$ Funktionen von x_t . Da $x_{eq}^{(1)}$ unabhängig von x_t sein muss, wird dies als Abbruchkriterium für die iterative Bestimmung von x_{eq} dienen.

Ist ein funktionaler Zusammenhang zwischen $x_{eq}^{(i)}$ und x_t gegeben wird der Extremwert x_{eq}^m als neue Abschätzung für x_0 verwendet. Aus $x_{eq}^m = x_{eq}^{(i)}$ wird das neue $x_{eq}^{(i+1)}$ berechnet. Dieser iterative Vorgang wird solange wiederholt bis dieser die Schwankungsbreite Δx_{eq} entspricht. Dieses Δx_{eq} ist der Fehler aufgrund der Iteration. Der Endwert $x_{eq}^{(\text{final})}(x_t) \pm \Delta x_{eq}$ ist dann ein vernünftiger Wert für das wahre Gleichgewicht x_{eq} .

Im folgenden Beispiel wird diese iterative Prozedur auf einen virtuellen, inhomogenen Datensatz angewendet. Dabei sind $n_1 = 1$, $n_2 = 5$ und $x_s = 0.77x_{eq}$ die

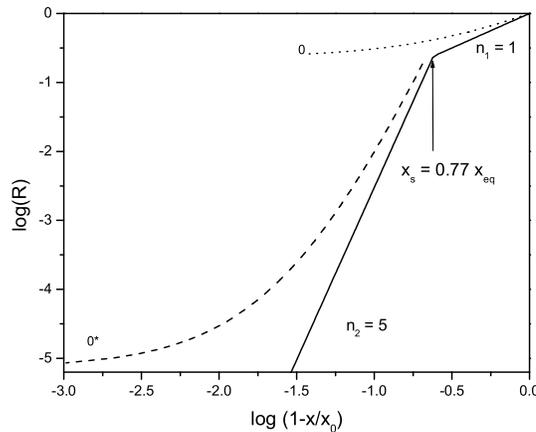


Abbildung 4.15: Doppellogarithmische Darstellung der normierten Rate bei einer inhomogenen Ratengleichung (siehe Gleichung 4.28). Die Parameter sind $n_1 = 1$, $n_2 = 5$ und $x_s = 0.77x_{eq}$. Die Kurven 0 und 0^* entsprechen jeweils Darstellungen mit falsch gewähltem x_0 (siehe Text).

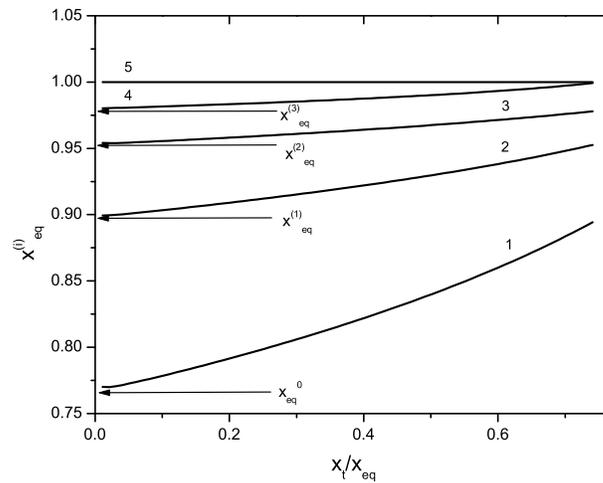


Abbildung 4.16: Normierte Auftragung von $x_{eq}^{(i)}$ gegen x_t im Bereich a.). Es wird jeweils die neue Abschätzung für die Berechnung von x_{eq}^i herangenommen (siehe Pfeile). Die Nummern indizieren die Anzahl der Iterationsschritte.

wahren Parameter der inhomogenen Ratengleichung. In Abb. 4.15 repräsentiert die durchgezogene Linie diese wahre inhomogene Ratengleichung. Der Datensatz wurde an der Stelle x_s aufgeteilt und unabhängig voneinander betrachtet. Für den Datensatz a) (Kurve 0 in Abb. 4.15) wurde $x_0 = 0.77x_{eq}$ und für den Datensatz b) (Kurve 0^* in Abb. 4.15) $x_0 = 0.97x_{eq}$ angenommen. Mit der obigen

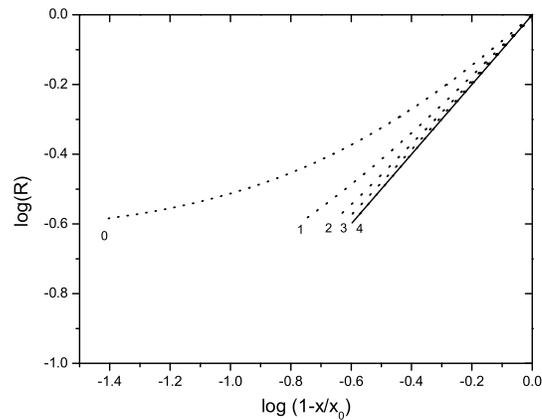


Abbildung 4.17: Doppellogarithmische Darstellung der normierten Ratengleichung des Datensatzes a.) mit dem jeweilig durch die iterative Prozedur erhaltenem $x_{eq}^{(i)}$.

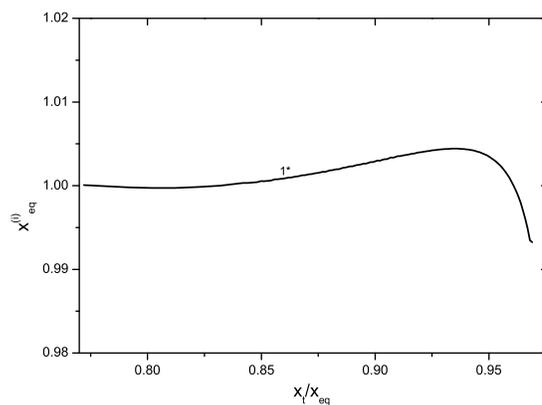


Abbildung 4.18: Normierte Auftragung von $x_{eq}^{(i)}$ gegen x_t im Bereich b.). Nach bereits einem Iterationsschritt folgt praktisch das wahre x_{eq} .

Prozedur werden $x_{eq}^{(i)}$ für a) und b) berechnet. In Abb. 4.16 ist jeweils das berechnete $x_{eq}^{(i)}$ als Funktion von x_t für den Bereich $0 < x_t < x_s$ [a)] aufgetragen. Die Nummern 0-5 stehen für das jeweils abgeschätzte oder berechnete x_0 . Das Abbruchkriterium ist nach 4 Iterationen erfüllt und es wird der wahre Wert für $x_{eq}^{(5)} = x_{eq}$ erreicht. Bei der Iteration $i+1$ wurde der Maximalwert der Iteration i verwendet (siehe Pfeile in Abb. 4.16). Damit konvergiert $x_{eq}^{(i)}$ schnell zum wahren Wert x_{eq} . In Abb. 4.17 ist $\log(R)$ gegen $\log(1 - x/x_0)$ dargestellt, wobei x_0 der jeweils neu berechnete Wert $x_{eq}^{(i)}$ ist. Obwohl die erste Annahme für x_0 um 23% vom wahren Wert abweicht, werden nach 4 Iterationen die wahren Werte für n , k und x_{eq} bestimmt.

Es wird die Prozedur auf den Bereich $x_s < x < 0.97x_{eq}$ [b)] angewendet, wobei $x_0 = 0.97x_{eq}$ ist. Die erste Abschätzung für n und k erfolgt an der Stelle $x \approx x_s$. Die Abb. 4.18 zeigt die Abhängigkeit der Größe x_{eq}^{1*} von x_t . Dabei ist die Schwankungsbreite mit $\Delta x_{eq} = 0.005$ gering und x_{eq}^{1*} entspricht praktisch dem wahren x_{eq} ($x_{eq}^{1*} = x_{eq} \pm 0.005x_{eq}$).

Sowohl aus Datensatz a) als auch aus b) konnte ohne Kenntnis der wahren Ratengleichung auf die Parameter n , k und x_{eq} geschlossen werden. Mit diesem Werkzeug werden im Folgenden reale Ratengesetze untersucht.

4.2.3 Anwendung auf reale Systeme

Es wird nicht mehr ein virtueller Datensatz betrachtet, sondern es werden reale Systeme untersucht. Zunächst wird die iterative Prozedur auf das bekannte System $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ angewendet (Jura-Kalkstein und synthetischer Kalkspat). Im Anschluss daran wird das System $\text{H}_2\text{O}-\text{CaSO}_4$ (Anhydrit) untersucht, da hier keine vollständigen Datensätze vorliegen.

4.2.3.1 Anwendung auf Kalkstein

Für Jura-Kalkstein zeigt die Abb. 4.19 die doppellogarithmische Darstellung ($\log(R)$ gegen $\log(1 - c/c_{eq})$) bei 10 °C und einem p_{CO_2} von 0.05 atm. Dabei wurden die Datenpunkte mit einer Funktion dritten Grades angefüttet. Die experimentellen Daten stammen aus einem "Batch" - Experiment (in einem bzgl. CO_2 abgeschlossenen System). Messaufbau und Präparation siehe Eisenlohr *et al.* (1999). Für die experimentellen Daten wurden als Ca- Gleichgewichtskonzentration $c_0 = 2.30$ mmol/l gewählt (Punkte in Abb. 4.19). Die experimentelle Kurve zeigt eine Änderung der Steigung, bei dem die Reaktionsordnung von $n_1 = 1.1$ zu $n_2 = 3.4$ wechselt. Im Folgenden soll mit Hilfe der Methode aus Abschnitt 4.2.2 überprüft werden, ob die experimentellen Ratengleichung mit den obigen Parametern durch Gleichung 4.28 dargestellt werden kann oder ob die Änderung der Steigung der Kurve in Abb. 4.19 auf eine Auftragung gegen ein falsches c_{eq} zurückzuführen ist.

Dazu wird der Datensatz in zwei Teile zerlegt. Zum einen in den Calciumkonzentrationsbereich N_1 von 0 bis $c_s = 1.82$ mmol/l. Zum anderen in den Bereich N_2 von $c_s = 1.82$ mmol/l bis $c_{end} = 2.24$ mmol/l (c_{end} entspricht der Konzentration, bei der das Experiment beendet wurde). Die Kurve 0 in Abb. 4.19 zeigt die Auftragung des Bereichs N_1 mit $c_0 = c_s = 1.82$ mmol/l (mit c_0 als erste Abschätzung für $c_{eq}^{(i)}$). Aus dieser Kurve wird mit Hilfe der iterativen Prozedur die Ratengleichung bestimmt. In Abb. 4.20 ist $c_{eq}^{(i)}$ in Abhängigkeit von der Konzentration c dargestellt. Wie in Abb. 4.20a.) zu sehen ist c_{eq}^3 fast unabhängig von c . Somit wurde nach 3 Iterationen $n_1 = 1.1$, $k_1 = 2.1 \cdot 10^{-7}$ mmol·cm⁻²s⁻¹ und

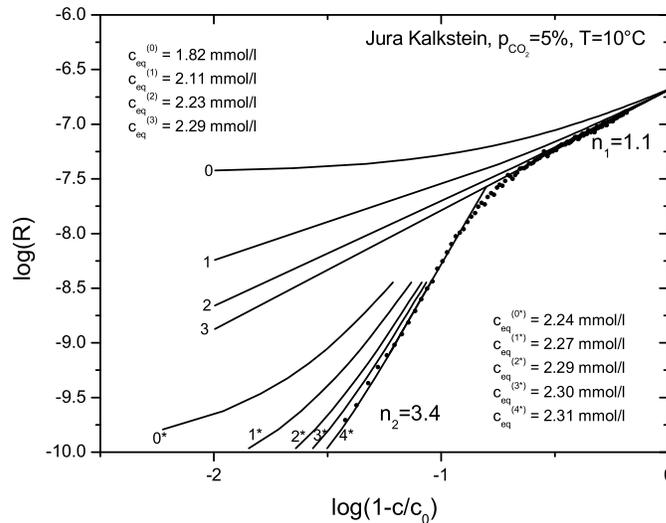


Abbildung 4.19: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsraten von Jura-Kalkstein. Die Punkte stellen die experimentellen Daten gegen die gewonnene Gleichgewichtskonzentration $c_0 = c_{\text{eq}} = 2.30 \text{ mmol/l}$ dar. Die Kurve 0 zeigt die Darstellung des Bereiches N_1 gegen $c_{\text{eq}}^{(0)}$. Die Kurven 1, 2 und 3 stehen jeweils für die Auftragung nach der Iteration und wurden zur besseren Darstellung verlängert (siehe Text). Die mit dem * gekennzeichneten Kurven sind die Angaben zum Bereich N_2 , wobei die erste Auftragung (Kurve 0*) gegen $c_0 = c_{\text{eq}}^{0*}$ erfolgt.

$c_{\text{eq}} = 2.29 \pm 0.006 \text{ mmol/l}$ erhalten. In Abb. 4.19 wurde der Datensatz N_1 jeweils gegen $c_{\text{eq}}^{(i)}$ aufgetragen und zur besseren Darstellung wurden die Kurven 0 bis 3 bis auf $c = 2.285 \text{ mmol/l}$ extrapoliert.

Analog wird für den Bereich N_2 verfahren. Dabei wird $c_0 = c_{\text{end}} = 2.24 \text{ mmol/l}$ (siehe Kurve 0* in Abb. 4.19) als Startwert für die Iteration verwendet. Wie in Abb. 4.20b.) dargestellt sind 4 Iterationen nötig (jeweils als i^* mit $c_0 = c_{\text{eq}}^{(i)}$ in Abb. 4.19 aufgetragen). Daraus ergeben sich für den Bereich N_2 folgende Werte: $n_2 = 3.4$, $k_2 = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und $c_{\text{eq}} = 2.315 \pm 0.005 \text{ mmol/l}$. Für den Gesamtbereich ($N_1 + N_2$) ist $c_{\text{eq}} = 2.30 \pm 0.02 \text{ mmol/l}$ (Mittelwert aus den in den Einzelbereichen bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen). Dieser Wert für c_{eq} liegt etwas höher als die theoretisch vorhergesagte Gleichgewichtskonzentration für reinen Kalkspat $c_{\text{eq}}^K = 2.14 \text{ mmol/l}$ (mit PHREEQC [Appelo und Postma (1999)] berechnet). Der Magnesiumgehalt (3.1 mol-%) des Kalksteins führt zu einer Erhöhung des Löslichkeitsproduktes und somit zu einer höheren Gleichgewichtskonzentration c_{eq} [Eisenlohr *et al.* (1999)].

Beide Bereiche (N_1 und N_2) ergeben unabhängig voneinander fast das identische c_{eq} . Daher zeigt Jura- Kalkstein eine wirkliche Änderung der Lösungskinetik von $n_1 = 1.1$ nach $n_2 = 3.4$ und nicht einen Effekt einer falschen Auftragung.

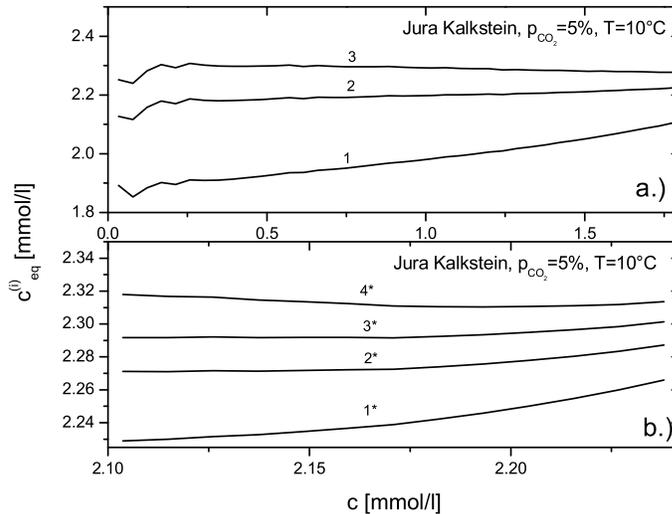


Abbildung 4.20: $c_{eq}^{(i)}$ als Funktion von der Konzentration c , wobei a.) den Bereich N_1 und b.) den Bereich N_2 zeigt

4.2.3.2 Anwendung auf synthetischen Kalkspat

Synthetischer Kalkspat (BAKER Calcite) folgt einer fast linearen Ratengleichung [Dreybrodt *et al.* (1996); Svensson und Dreybrodt (1992)]. Die Abb. 4.21 zeigt eine doppellogarithmische Darstellung der Lösungsraten von synthetischen Kalkspat. Die Daten wurden unter den selben Bedingungen, wie unter Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben, gemessen. Die Abb. 4.21 zeigt die doppellogarithmisch Darstellung der experimentellen Daten mit $c_0 = 2.13$ mmol/l. Um das im Abschnitt 4.2.3.3 beschriebene Verhalten von Anhydrit zu simulieren, wird der Datensatz bei $c_f = 1.72$ mmol/l abgeschnitten und gegen dieses $c_f = c_{eq}^{(0)}$ aufgetragen (Kurve 0 in Abb. 4.21). Die iterative Prozedur ergibt jeweils ein neues $c_{eq}^{(i)}$. Die Abhängigkeit von $c_{eq}^{(i)}$ von c ist in Abb. 4.22 dargestellt (Test auf Abbruchbedingung). Wie in den Abb. 4.21, 4.22 zu sehen, wird die Iteration nach 6 Schritten ($c_{eq}^{(6)} = c_0 = 2.13 \pm 0.01$ mmol/l) abgebrochen. Die experimentellen Datenpunkte werden durch diese Darstellung gut beschrieben (Abb. 4.21). Das hier bestimmte $c_{eq}^{(6)}$ stimmt gut mit dem durch PHREEQC [Appelo und Postma (1999)] berechneten (thermodynamischen) $c_{eq} = 2.14$ mmol/l überein. Abweichungen sind auf Fehler bei der Bestimmung der Endkonzentration (Titration) zurückzuführen. Sowohl $n = 0.8$ als auch $k = 2.5 \cdot 10^{-7}$ mmol·cm⁻²·s⁻¹ stimmen gut mit den Werten der experimentellen Ratengleichungen von Plummer *et al.* (1978), unter

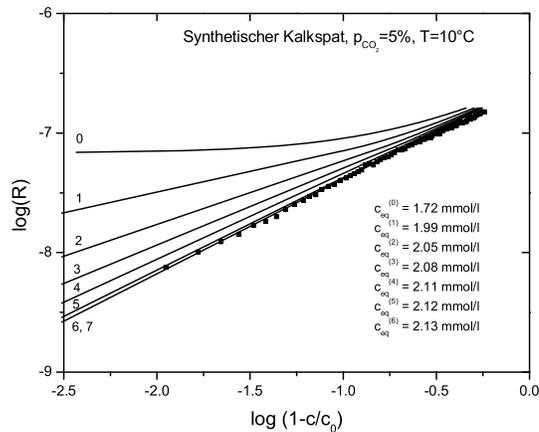


Abbildung 4.21: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsraten des synthetischen Kalkspats. Die Kurven 0 - 6 sind die Auftragungen für das jeweilig berechnete $c_{\text{eq}}^{(i)}$.

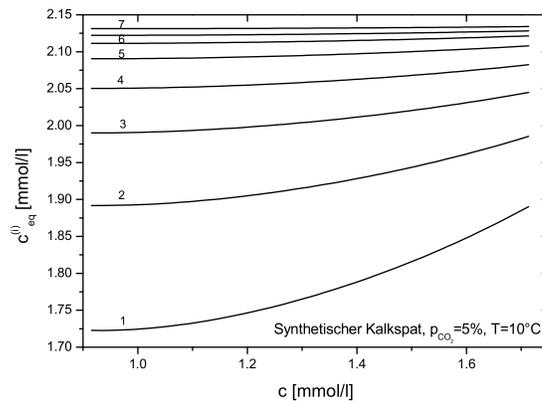


Abbildung 4.22: $c_{\text{eq}}^{(i)}$ als Funktion von der Konzentration c für synthetischen Kalkspat

der Berücksichtigung der langsamen Umwandlung von CO_2 in H^+ und HCO_3^- , überein [Dreybrodt *et al.* (1996); Buhmann und Dreybrodt (1985a); Buhmann und Dreybrodt (1985b)].

4.2.3.3 Anwendung auf Anhydrit

Bei 10°C ist die Gleichgewichtskonzentration von Anhydrit mit $c_{\text{eq}}^a = 22.9 \text{ mmol/l}$ höher als die vom Gips mit $c_{\text{eq}}^g = 14.4 \text{ mmol/l}$. Bei der Lösung von Anhydrit scheidet sich zuerst Gips ab, bevor das System die Gleichgewichtskonzentration

von Anhydrit erreichen kann (siehe Abb. 4.23). Nach ca. 280h fällt die Konzen-

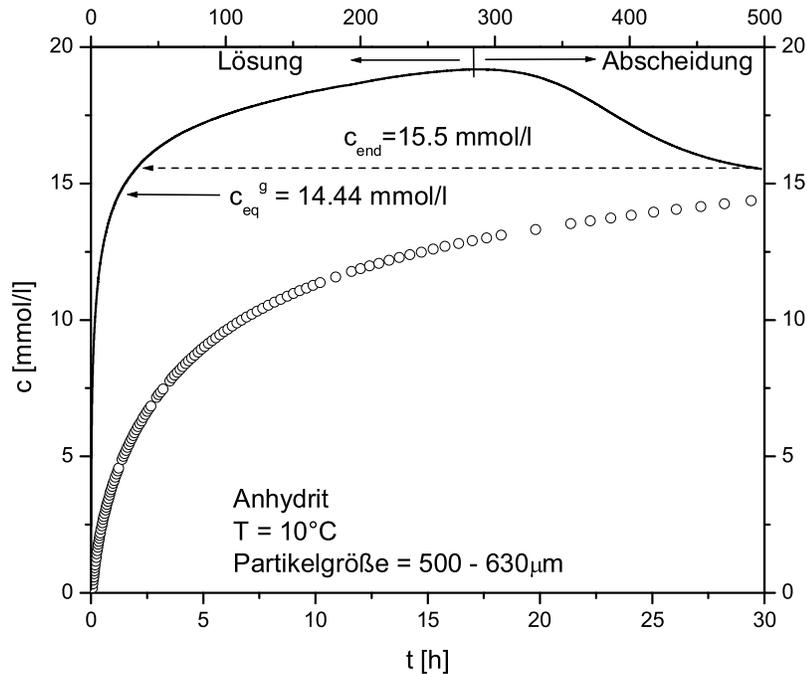


Abbildung 4.23: Die Ca-Konzentration c als Funktion der Zeit t . Die obere Zeitskala gehört zur durchgezogenen Kurve. Die untere zur der mit offenen Kreisen gezeichneten Kurve. Bei ca. 280h fällt mehr Gips aus als Anhydrit gelöst wird. Dies führt zum Abfallen der Ca-Konzentration. Die untere Kurve wurde bei der Gleichgewichtskonzentration des Gipses beendet (ca. 30h); diese Daten wurden für die Berechnung der Raten verwendet.

tration deutlich ab (durchgezogene Linie in Abb. 4.23). Es fällt mehr Gips aus, als Anhydrit gelöst wird. Um reine Anhydritlösungsdaten zu erhalten, werden die Lösungsdaten bis zur Sättigungskonzentration von Gips bestimmt (Lösungsdaten aus der mit o gezeichneten Kurve in Abb. 4.23 berechnet). Durch dieses Abschneiden liegt ein unvollständiger Datensatz vor (analog zum Vorgehen beim synthetischen Kalkspat in Abschnitt 4.2.3.2).

Im Folgenden wird die iterative Methode aus Abschnitt 4.2.2 exemplarisch auf einen Anhydritdatensatz angewendet. Alle weiteren Anhydritdaten in dieser Arbeit wurden analog ausgewertet.

Die Anhydritdaten wurden mit einer Funktion dritten Grades angefitet. Kurve 0 in Abb. 4.24 zeigt die doppellogarithmische Auftragung der Rate für $c_0 = 22.0$ mmol/l. Mit $c_{eq}^{(0)} = 22.0$ mmol/l als Startwert werden 4 Iterationen benötigt, bis das Abbruchkriterium erfüllt ist (siehe Abb. 4.25). Dabei ergibt sich ein Endwert

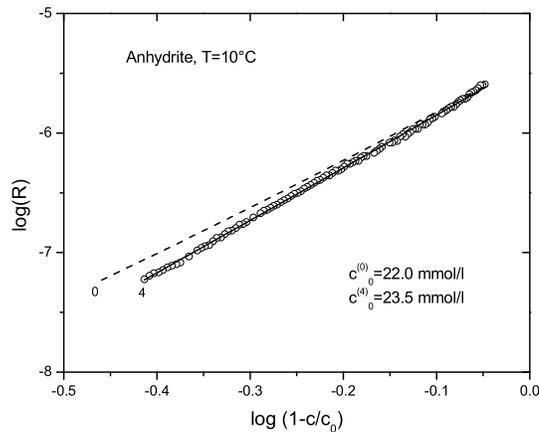


Abbildung 4.24: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsraten von Anhydrit (aus Abb. 4.23 untere Kurve bestimmt). Erste Auftragung für den frei gewählten Gleichgewichtswert von $c_0^{(0)} = 22.0 \text{ mmol/l}$ (Kurve 0). Darstellung der Datenpunkte mit dem berechneten $c_{eq}^{(4)} = 23.5 \text{ mmol/l}$ (Kurve 4). Um Verwirrung zu vermeiden wurden die Kurven 1, 2 und 3 nicht dargestellt.

von $c_{eq}^{(4)} = 23.5 \pm 0.1 \text{ mmol/l}$ (in Abb. 4.24 wurden die experimentellen Punkte (o) mit diesem Wert aufgetragen). Ohne die iterative Methode wäre keine

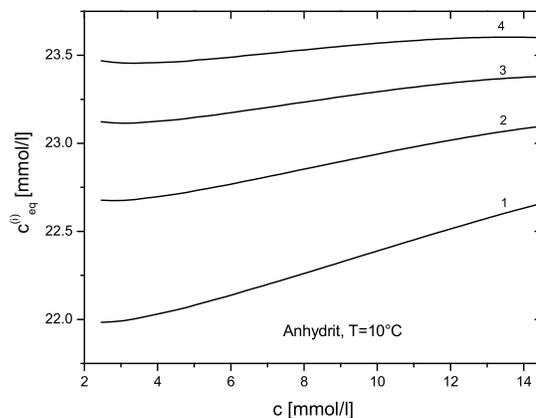


Abbildung 4.25: $c_{eq}^{(i)}$ als Funktion der Konzentration c für Anhydrit.

Unterscheidung zwischen Kurve 0 und 4 möglich, da beide Graphen in einer doppellogarithmischen Darstellung annähernd linear sind. Die übrigen Parameter in diesem Beispiel sind $n = 4.5 \pm 0.2$ und $k = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, wobei der Fehler abgeschätzt wurde.

Im Bereich $c < c_{eq}^g$ kann die Lösungskinetik von Anhydrit mit einer Ratengleichung beschreiben werden. Die Überlagerung zweier Lösungsraten kann nicht durch eine Ratengleichung beschrieben werden. Damit haben die Lösungsraten von Gips keinen Einfluss.

Durch die iterative Prozedur ist ein Werkzeug gegeben, mit dem sich unvollständige Datensätze bearbeiten lassen. Dabei muss die Reaktion durch eine Gleichung der Art Gleichung 4.28, 4.1 beschreibbar sein. Dann werden die Parameter der Ratengleichung eindeutig bestimmt.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurde die Lösungskinetik von Gips und Anhydrit untersucht. Dabei war sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch der Einfluss von NaCl auf die Lösungsraten von Interesse. Experimentell wurde sowohl das "Rotating Disk-" als auch das "Batch-" Experiment verwendet. Mit Hilfe des "Rotating Disk-" Experiments kann die Ratenkonstante k_s der Gleichung der Oberflächenrate bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.4.1 und 3.6.1). Durch die Bestimmung der Dicke der Diffusionsgrenzschicht ist für ein Partikel im "Batch-" Experiment die Ratenkonstante k_t bekannt (siehe Abschnitt 3.5.1). Mit dem "Batch-" Experiment werden die Lösungsraten über einen weiten Konzentrationsbereich untersucht und aus der Kenntnis von k_s und k_t mit Gleichung 3.15 beschrieben. Der Einfluss der NaCl- Konzentration und der Temperatur wurden mit Hilfe des "Batch-" Experiments untersucht.

5.1 Allgemeine Vorbetrachtung der Fehlerquellen

Bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse müssen folgende Punkte beachtet werden. Ein "Batch-" Experiment dauert im Durchschnitt 3-4 Tage. Daher stand für eine statistische Untersuchung der Fehler keine ausreichende Datenmenge zur Verfügung. Vor allem durch den qualitativen Verlauf erhalten die Ergebnisse ihre Bedeutung. Um die einzelnen Werte interpretieren zu können werden im Folgenden die für diese Arbeit relevanten Fehler betrachtet und deren Einfluss abgeschätzt.

Allgemein wird zwischen systematischen und statistischen Fehlern unterschieden. Die Ursachen für systematische Fehler sind vielfältig. Sie reichen von mangelnder Reinheit bis zur Unkenntnis gewisser Parameter. Statistische Fehler ergeben sich

aus zufälligen Ereignissen. Die systematischen und statistischen Fehler dieser Arbeit sollen hier besprochen werden.

Die Lösungsraten werden allgemein mit der Gleichung 3.2 bestimmt. Die größte Unbekannte ist die Fläche A . Zum einen liegt beim "Rotating Disk-" Experiment eine polierte Fläche vor, die aus ihrer geometrischen Form abgeschätzt wird. Zum anderen werden im "Batch-" Experiment gebrochene Partikel bestimmter Größenverteilung verwendet und aus der Form der Partikel die geometrische Oberfläche abgeschätzt. Diese Partikel wurden vor der Verwendung im Experiment zerkleinert, gewaschen und getrocknet. Dadurch ist die Morphologie der Oberfläche der einzelnen Partikel unbekannt. Der auf die Fläche zurückzuführende Unterschied zwischen "Rotating Disk-" und "Batch-" Experiment kann ohne weiteres ein Faktor 2 - 3 betragen. Das Probenmaterial selbst kann die Raten um einen Faktor 2 verändern [Lebedev und Lekhov (1990)].

Im Vergleich dazu haben alle weiteren Fehler einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Lösungsraten.

Die in Abschnitt 4.2 eingeführten Methode verursacht eine Abweichung der Ergebnisse. Bei dieser Methode wird die Steigung der Datenpunkte bestimmt. Diese numerische Differentiation reagiert sehr stark auf Abweichungen bei den Datenpunkten. Daher muss für die Durchführung der Methode eine geglättete Kurve verwendet werden. Der Fehler für die Gleichgewichtskonzentration ist $c_0 < 2\%$ und kann bei der Steigung n bis zu 20% betragen.

Abschliessend folgt, dass die Abweichungen aufgrund der Fläche wesentlich größer sind, als alle weiteren Einflüsse. Daher müssen alle Ergebnisse unter diesem Aspekt betrachtet werden.

Im Anhang B werden mögliche Fehler der Parameter der Raten-Gleichung und deren Konsequenzen exemplarisch an einem Datensatz betrachtet.

5.2 Die Lösungskinetik des Gipses

Die Lösungskinetik des Gipses war Gegenstand mehrerer Arbeiten. Liu und Nancollas (1971); Barton und Wilde (1971); James und Lupton (1978) und Lebedev und Lekhov (1990) haben in dem Bereich $c < 0.9c_{eq}$ einen rein transportkontrollierten Prozess mit einer linearen Oberflächenrate angenommen. Raines und Dewers (1997) fanden mit ihrem "Rotating Disk-" Experiment eine "gemischte Kinetik". Ihre Oberflächenrate war eine Raten-Gleichung zweiter Ordnung. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und mit denen der Literatur verglichen.

5.2.1 “Rotating Disk-“ Experimente

Um die Ratenkonstante k_s der Oberflächenrate zu bestimmen wurde die Lösungskinetik von Gips mit Hilfe des “Rotating Disk-“ Experiments untersucht. Als Probenmaterial wurde Marienglas verwendet und bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten die experimentelle Lösungsrate R^e bei 20°C bestimmt (siehe Gleichung 3.2). In Abb. 5.1 sind sowohl die experimentellen Werte dieser Arbeit als auch die Daten von Barton und Wilde (1971) dargestellt (mit + gekennzeichnet). Um die Ratenkonstante k_s zu bestimmen, werden die Datenpunkte in Abb.

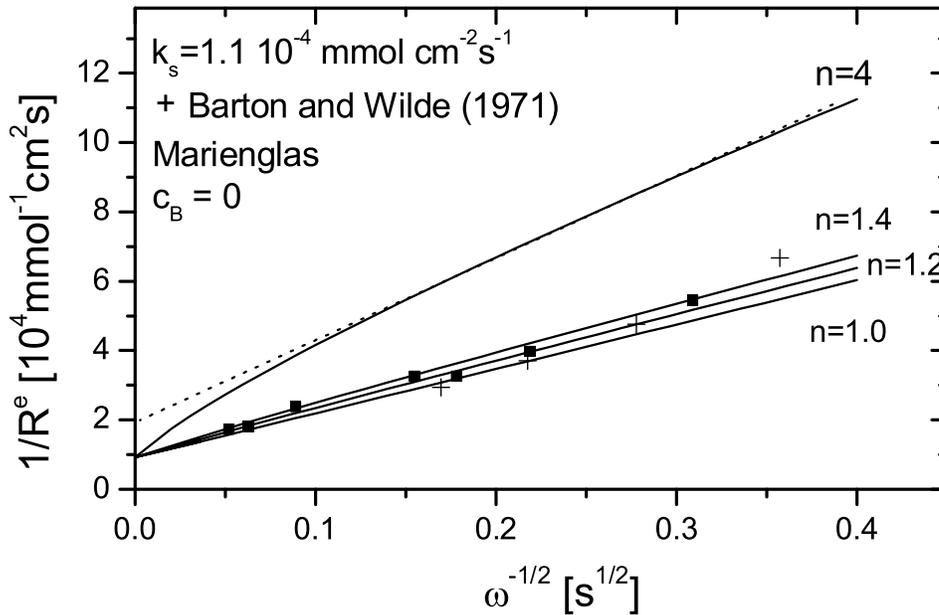


Abbildung 5.1: Reziproke Auftragung der experimentellen Raten R^e gegen $\omega^{-1/2}$ bei $c_B = 0$. Die durchgezogenen Linien sind die berechneten Raten, bei denen für die Gleichung der Oberflächenrate die Werte n , $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und für $k_t = c_{eq} D^{2/3} \sqrt{\omega} / (1.61 \nu^{1/6})$ angenommen wurden. Die mit + gezeichneten Punkte sind die Daten von Barton und Wilde (1971). Die gestrichelte Linie ist ein linearer Fit für den Bereich $\omega^{-1/2}$, der bis zur Ordinate extrapoliert wurde.

5.1 durch eine Gerade angefitet. Dies ergibt eine erste Abschätzung der Ratenkonstante an der Oberfläche $R^e(\omega^{-1/2} = 0) = k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 3.4.1 und 3.6.1). Durch Einsetzen des theoretischen k_t (siehe Gleichung 3.9), des abgeschätzten k_s und der Werte $n = 1.0$, $n = 1.2$ oder $n = 1.4$ in Gleichung 3.15, kann die Rate in Abhängigkeit von $\omega^{-1/2}$ berechnet werden. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.1 zeigen die berechneten Raten (mit dem jeweiligen n gekennzeichnet). Um den Einfluss der Reaktionsordnung zu zeigen

wurden die Raten für $n = 4$, $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und k_t berechnet und in Abb. 5.1 dargestellt.

An dieser Stelle soll anhand der Kurve $n = 4$ auf ein Problem bei der Interpretation der ‘‘Rotating Disk-‘‘ Daten hingewiesen werden. Wird der Bereich $\omega^{-1/2} > 0.1$ mit einer Geraden gefittet und bis zur Ordinate extrapoliert (siehe gestrichelte Gerade in Abb. 5.1), ergibt sich für die abgeschätzte Oberflächenrate ein zu niedriger Wert. Aus der Steigung dieser Geraden folgt außerdem ein falscher Wert für die Dicke ε der Diffusionsgrenzschicht [Dreybrodt und Gabrovšek (2000)].

Zusätzlich wurden experimentelle Lösungsraten bei einer Konzentration $c_B = 0.6c_{eq}$ bestimmt. Zum Vergleich sind in Abb. 5.2 die Lösungsrate R^e gegen $\omega^{-1/2}$ aufgetragen. Die durchgezogenen Kurven sind mit Gleichung 3.15 bei $c_B = 0.6c_{eq}$ und $c_B = 0$ mit $n = 1.4$ und $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und dem k_t aus Gleichung 3.9 berechnet worden. Somit konnte anhand des ‘‘Rotating Disk-‘‘

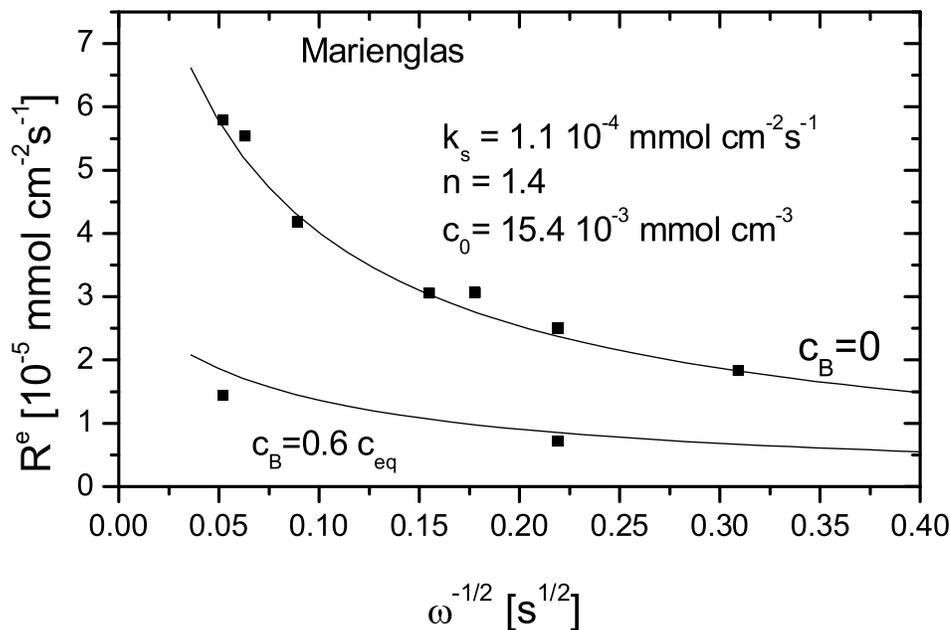


Abbildung 5.2: Direkte Auftragung der experimentellen Lösungsraten R^e gegen $\omega^{-1/2}$ bei $c_B = 0$ und $c_B = 9.24 \cdot 10^{-3} \text{ mmol cm}^{-3} = 0.6c_{eq}$. Die durchgezogenen Linien zeigen Kurven mit $n = 1.4$, $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und k_t (Gleichung 3.9).

Experiments die Gültigkeit der Ratengleichung an der Oberfläche bis mindestens $0.6c_{eq}$ gezeigt werden (Gleichung 3.17 mit $n = 1.2 \pm 0.2$ und $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$).

5.2.2 Vergleich der ermittelten “Rotating Disk-“ Daten mit der Literatur

Barton und Wilde (1971) haben mittels des “Rotating Disk-“ Experiments die Anfangsraten von Gips bestimmt. Die Daten von Barton und Wilde (1971) stimmen mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten gut überein. Barton und Wilde (1971) fitteten ihre Daten mit einer Ursprungsgeraden an und schlossen deshalb auf einen rein transportkontrollierten Prozess mit einem sehr hohen Wert für die Oberflächenrate (siehe Gleichung 3.16). Die unterschiedliche Interpretation lässt sich auf zwei Punkte zurückführen. Erstens erhielten Barton und Wilde (1971) ihre Maximalrate bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 330 U/min ($\varepsilon = 27\mu\text{m}$). Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 2400 U/min verwendet ($\varepsilon = 10\mu\text{m}$ [Liu (1996)]). Aufgrund dessen konnten in dieser Arbeit die Raten über einen wesentlich weiteren Bereich von k_t bestimmt werden. Des Weiteren zogen Barton und Wilde (1971) ihre Schlüsse aus nur 4 Messwerten, im Gegensatz zu 7 gemessenen Punkten in dieser Arbeit.

5.2.3 Ergebnisse des “Batch-“ Experiments

Die Bestimmung eines Ratenwertes mit Hilfe des “Rotating Disk-“ Experiments ist sehr aufwendig. Sie erfolgt bei einer bestimmten Konzentration (c_B) im Kern. Daher werden die Raten anhand des “Batch-“ Experiments bestimmt. Dort werden die Raten über einen weiten Konzentrationsbereich ermittelt. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den “Batch-“ Experimenten für die verschiedenen Proben dargestellt und diskutiert.

5.2.3.1 Natürlicher Gips

Mit dem “Batch-“ Experiment wurden die experimentellen Raten R^e der verschiedenen natürlichen Gipse Marienglas, Alabaster und die JH- Probe bei 20°C bestimmt. Die Versuche wurden dreimal wiederholt. Dabei ergaben sich reproduzierbare Ergebnisse. Um den Einfluss der Oberflächenakkumulation durch Verunreinigungen im Kristall zu untersuchen, wurden zwei “Batch-“ Experimente mit angelöstem Marienglas durchgeführt. Dabei konnte kein Einfluss auf die Lösungs-raten festgestellt werden.

Bei der Auswertung der Daten wurde folgendermaßen vorgegangen. Aus den gemessenen Leitfähigkeitswerten wurden die entsprechenden Ca- Konzentrationen bestimmt (siehe Abschnitt 3.3). Für Marienglas zeigt die Abb. 5.3 die zeitliche Entwicklung der Ca- Konzentration in der Lösung. Dabei steigt die Calcium Kon-

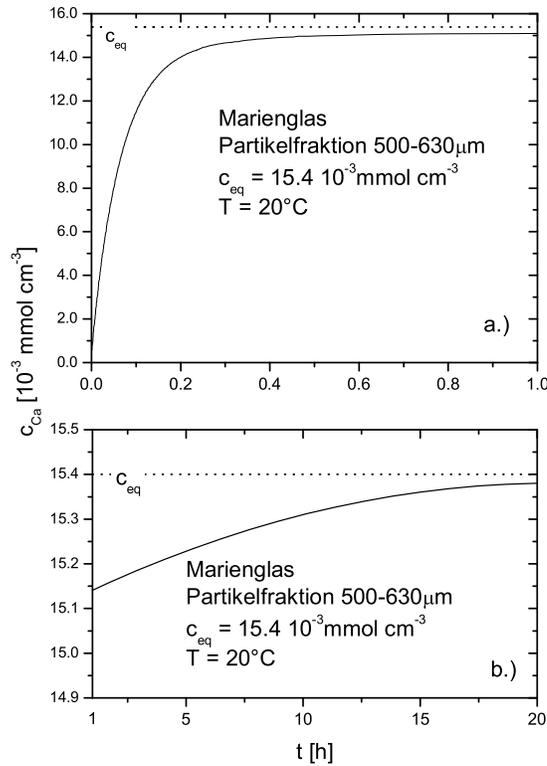


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der Ca- Konzentration in einem “Batch-“ Experiment. a.) zeigt den Verlauf von $t = 0$ bis $t = 1\text{h}$. b.) zeigt den Verlauf von $t = 1\text{h}$ bis $t = 20\text{h}$.

zentration schnell an, bis sie sich ab ca. $0.9 c_{eq}$ langsam der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} nähert (gestrichelte Linie in Abb. 5.3). Der Anstieg der Konzentration in Abb. 5.3b erfolgt langsam. Bevor das Experiment beendet wurde, änderte sich die Leitfähigkeit um ca. $1 \mu\text{S}$ pro 3h. Eine Leitfähigkeit von $1 \mu\text{S}$ entspricht bei einer Hintergrundleitfähigkeit von $2000 \mu\text{S}$ gerade der Auflösung des Leitfähigkeitsmessinstruments.

Aus der $c(t)$ - Kurve in Abb. 5.3 wurde die experimentelle Rate R^e mit Hilfe der Gleichung 3.2 bestimmt. In Abb. 5.4 ist R^e gegen die Calcium- Konzentration aufgetragen. Die Kurve zeigt einen linearen Abfall. Dabei wird die Gleichgewichtskonzentration c_{eq} nicht erreicht. Um das Verhalten der Lösungsraten nahe des Gleichgewichts zu untersuchen, wird eine doppellogarithmische Auftragung gewählt [$\log(R^e)$ gegen $\log(1 - c/c_0)$]. Eine solche Darstellung der Lösungsraten des Marienglasses ist in Abb. 5.5 zu sehen. Die Größe c_0 ist die mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmte Gleichgewichtskonzentration. Die Kurve in Abb. 5.5 wurde mit der Methode aus Abschnitt 4.2 untersucht. Dabei ergab sich eine Gleichgewichtskonzentration von $c_0 = (15.4 \pm 0.07) \cdot 10^{-3} \text{ mmol cm}^{-3}$ und

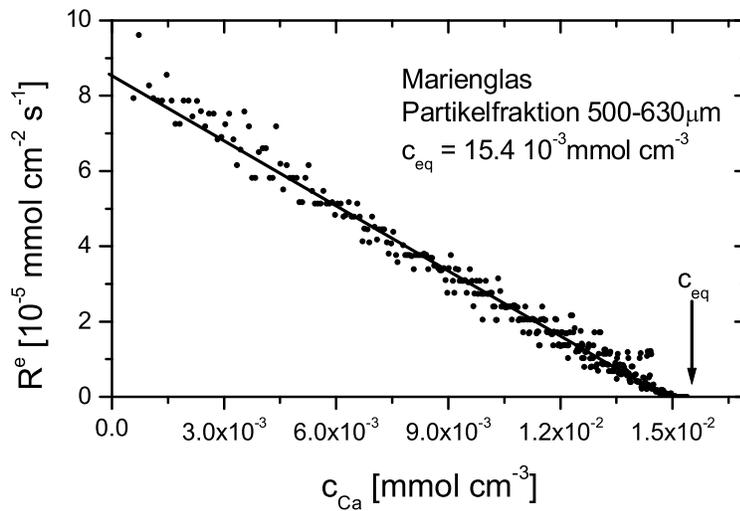


Abbildung 5.4: Experimentelle Rate des Marienglas gegen die jeweilige Konzentration. Nahe des Gleichgewichts (siehe Pfeil) fallen die Raten stark ab.

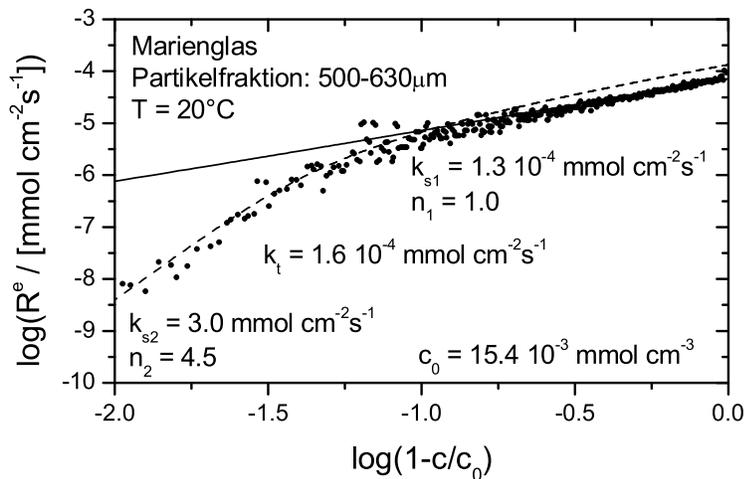


Abbildung 5.5: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1-c/c_0)$. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Fit der Lösungsrate fernab des Gleichgewichts. Die gestrichelte Kurve fittet den Bereich nahe des c_0 an. Der Wert c_0 wurde mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt. Die Fitparameter sind an den Kurven angegeben.

die Änderung der Steigung der Kurve ist ein Wechsel der Ordnung von n_1 zu n_2 und kann nicht auf eine Auftragung gegen ein falsches c_{eq} zurückgeführt werden.

Im Folgenden wird die Kurve aus Abb. 5.5 untersucht und ihre Parameter bestimmt. Die Kurve in Abb. 5.5 lässt sich in zwei Abschnitte aufteilen. In den Bereich fernab der Gleichgewichtskonzentration ($c < c_s$) und in den Bereich $c > c_s$, wobei c_s bei ca. $0.92c_0$ liegt. Die Daten wurden mit folgender Prozedur angefitet. Es gilt die Gleichung 3.15 (“gemischte Kinetik“).

Für den Bereich $c < c_s$ wurde die im “Rotating Disk-“ Experiment bestimmte Ratenkonstante k_s angenommen (siehe Abschnitt 5.2.1). Als Ratenkonstante des Transportes k_t wurde das für ein Partikel im “Batch-“ Experiment in Abschnitt 3.5.1 bestimmte k_t verwendet. Sowohl k_s als auch k_t wurden um nicht mehr als 15% geändert. Die Reaktionsordnung n fungierte als freier Fitparameter. Dabei konnten mehrere passende Fits in den angegebenen Wertebereichen gefunden werden: $k_{s1} = (1.3 \pm 15\%) \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_t = (1.6 \pm 15\%) \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $n_1 = 1.2 \pm 0.2$ (durchgezogene Kurve in Abb 5.5 zeigt einen Fit mit den angegebenen Parametern; Die Fehlerangaben entsprechen der Variationsbreite der Fitparameter). Es konnten Reaktionsordnungen $n_1 > 1.5$ ausgeschlossen werden. Dieser Bereich der Kurve kann wie folgt interpretiert werden: fernab der Gleichgewichtskonzentration haben k_{s1} und k_t die gleiche Größenordnung. Für die hydrodynamischen Bedingungen des “Batch-“ Experiments ist die Lösungsrate eine Überlagerung aus Transport- und Oberflächenrate (“gemischte Kinetik“). Der zweite Bereich ($c > c_s$) wurde mit einer Geraden angefitet und deren Steigung n_2 bestimmt. Durch Extrapolation dieser Geraden wurde die Ratenkonstante der Oberfläche k_{s2} an dem Schnittpunkt mit der Ordinate abgeschätzt (analog zur Methode in Abschnitt 4.2). Für die Beschreibung der Daten wurde der Transportkoeffizient k_t , der auch im Bereich $c < c_s$ verwendet wurde, als fester Parameter angenommen und n_2 und k_{s2} angepasst. Das Ergebnis ist die gestrichelte Kurve in Abb. 5.5 mit $k_{s2} = 3.0 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $n_2 = 4.5$. Diese Kurve kann wie folgt interpretiert werden: nahe der Gleichgewichtskonzentration ist $R_s \ll R_t$. Daher ist die Lösungsrate gänzlich oberflächenkontrolliert (siehe Abschnitt 3.6.1).

Die Datenberechnung und die Fit- Prozeduren wurden für den Alabaster und für die JH- Probe analog zum Marienglas durchgeführt und in Abb. 5.6 dargestellt. Alabaster verhält sich im Vergleich zum Marienglas fast identisch. Die JH- Probe hat eine etwas höhere Gleichgewichtskonzentration als das Marienglas, aber das qualitative Verhalten ist im Rahmen der Fehler praktisch gleich. Die konstante Rate der JH- Probe bei $\log(R^e) = -7.5$ ist auf das Probenmaterial zurückzuführen (siehe Tab. 3.1, 3.2).

Zusammenfassend folgt: Für alle gemessenen Gipsproben kann die Lösungsrate der Oberfläche durch die folgende Gleichung beschrieben werden

$$R_1 = k_{s1} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right)^{n_1} \quad \text{bei } c \leq c_s$$

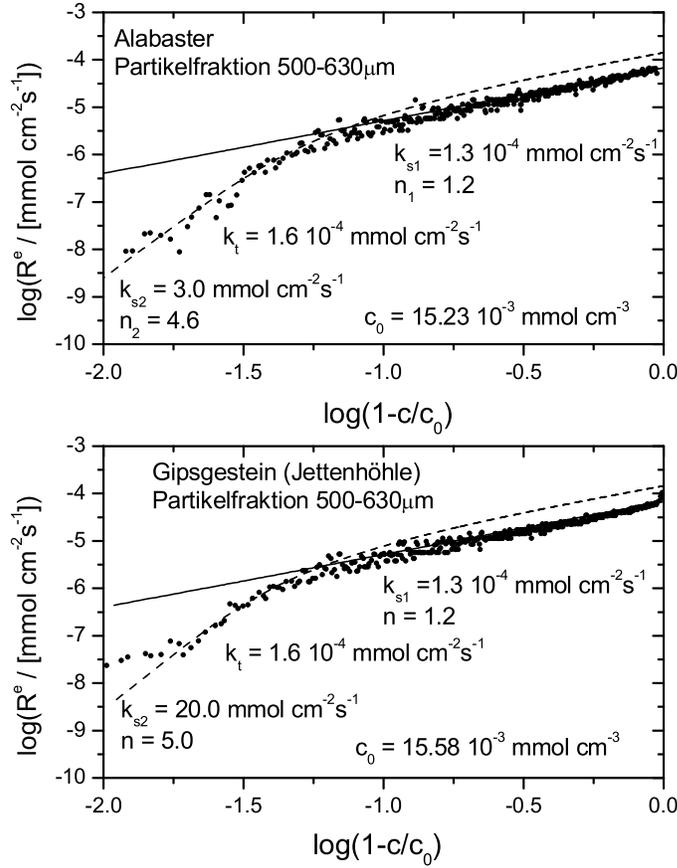


Abbildung 5.6: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1-c/c_0)$ für Gipsstein und Alabaster. Die durchgezogenen Linien repräsentierten Fits der Lösungsrate fernab des Gleichgewichts. Die gestrichelte Kurve fittet jeweils den Bereich nahe des c_0 an. Der Wert c_0 wurde mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt. Die Fitparameter sind an den Kurven angegeben.

$$R_2 = k_{s2} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right)^{n_2} \quad \text{bei } c > c_s \quad (5.1)$$

wobei $c_s \approx 0.94c_{eq}$ ist. Die Werte für c_0 , k_s und n siehe Tab. 5.2. Für den Bereich $c \leq c_s$ ist sowohl k_{s1} als auch k_t in der gleichen Größenordnung (gemischte Kinetik). Es liegt eine fast lineare Ratengleichung vor ($n \approx 1$).

Sehr nahe des Gleichgewichts wird der Einfluss des Transportes vernachlässigbar und die Rate ist durch die Reaktionen an der Oberfläche kontrolliert ($R_2 \ll R_t$). Dabei ist die Ratengleichung stark nichtlinear ($n \approx 4.5$).

An dieser Stelle soll auf mögliche Fehlinterpretationen des ‘‘Batch-‘‘ Experiments am Beispiel des Marienglases eingegangen werden. Einige Autoren [z.B. Barton

Tabelle 5.1: Parameter der Gleichung 5.1

Probe	k_{s1} [$10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2 \text{s}^1}$]	n1	k_{s2} [$\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2 \text{s}^1}$]	n2	k_t [$10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2 \text{s}^1}$]	c_0 [$10^{-3} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$]
Marienglas	$1.3 \pm 10\%$	1.0 ± 0.2	3.0	4.5 ± 1.0	$1.6 \pm 10\%$	$15.4 \pm 1\%$
Alabaster	$1.3 \pm 10\%$	1.2 ± 0.2	3.0	4.6 ± 1.0	$1.6 \pm 10\%$	$15.23 \pm 1\%$
JH- Probe	$1.3 \pm 10\%$	1.2 ± 0.2	20.0	5.0 ± 1.0	$1.6 \pm 10\%$	$15.58 \pm 1\%$

und Wilde (1971); Liu und Nancollas (1971)] sind im Bereich $c < 0.9c_{eq}$ von einem transportkontrollierten Prozess ausgegangen. Im Folgenden sollen unter

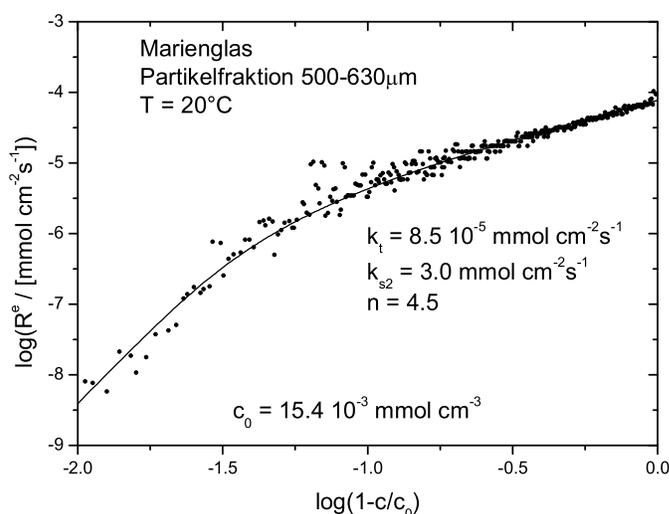


Abbildung 5.7: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1-c/c_0)$ von Marienglas. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Fit der Lösungsrate (siehe Text). Der Wert c_0 wurde mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt. Die Fitparameter sind an den Kurven angegeben.

dieser Annahme die Daten des Marienglases ausgewertet werden. Dazu wurden die experimentellen Daten aus dem “Batch-“ Experiment mit folgender Fit- Prozedur bearbeitet.

Es gilt Gleichung 3.15 (“gemischte Kinetik“). Der Bereich $c > c_s$ wurde mit einer Geraden angefitet und deren Steigung n bestimmt. Durch Extrapolation dieser Geraden wurde die Ratenkonstante der Oberfläche k_s an dem Schnittpunkt mit der Ordinate abgeschätzt (analog zur Methode in Abschnitt 4.2). Die Ratenkonstante des Transports fungiert als freier Fitparameter. Es wurden folgende

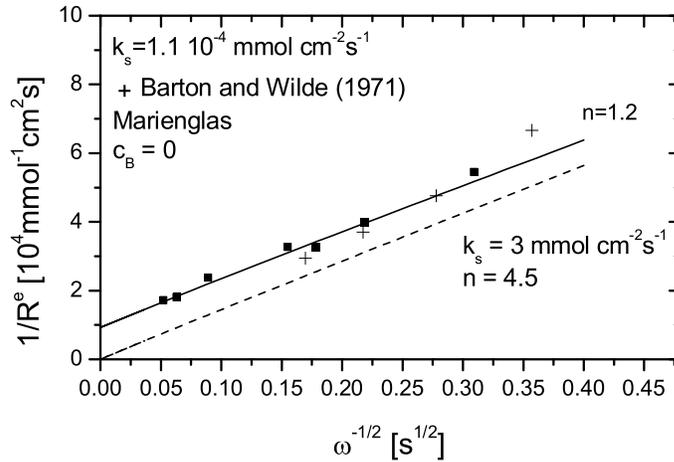


Abbildung 5.8: Reziproke Auftragung der experimentellen Raten R^e gegen $\omega^{-1/2}$ bei $c_B = 0$. Die durchgezogene Linie entspricht den berechneten Raten, bei denen für die Oberflächenrate die Werte $n = 1.2$, $k_s = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und für $k_t = c_{eq} D^{2/3} \sqrt{\omega} / (1.61 \nu^{1/6})$ angenommen wurde. Die mit + gezeichneten Punkte sind die Daten von Barton und Wilde (1971). Die gestrichelte Linie entspricht den Raten einer nichtlinearen Oberflächenkinetik mit $k_s = 3.0 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $n = 4.5$ und dem berechneten k_t .

Parameter der Gleichung 3.15 bestimmt: $k_s = 3.0 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $n = 4.5$. In Abb. 5.7 ist der Fit für die Messdaten des Marienglases dargestellt. Es ergibt sich ein “optimaler“ Fit!

Der Einfluss eines solchen Fits ist für das “Rotating Disk-“ Experiment in Abb. 5.8 dargestellt. Es wurden die Raten mit $k_s = 3.0 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $n = 4.5$ für das entsprechende k_t berechnet. Das Ergebnis ist die gestrichelte Kurve in Abb. 5.8. Im Gegensatz zum “Batch-“ Experiment können mit diesem Fit die Daten des “Rotating Disk-“ Experiments nicht beschrieben werden. Das bedeutet, dass erst durch genaue Kenntnis sowohl der Oberflächen- als auch der Transportrate Aussagen über die Lösungskinetik getroffen werden können.

Durch die Bestimmung der Ratenkonstante des Transportes für ein Partikel im “Batch-“ Experiment und der Bestimmung der Ratenkonstanten der Oberflächenreaktion mit dem “Rotating Disk-“ Experiment konnte in dieser Arbeit die Lösungskinetik des Gipses bis zur Gleichgewichtskonzentration geklärt werden.

5.2.3.2 Vergleich der “Batch-“ Daten der natürlichen Gipse mit der Literatur

Die hier bestimmten Daten stimmen mit denen anderer Arbeiten überein. Für den Bereich $c < 0.9c_{eq}$ gilt eine lineare Ratengleichung wie sie in anderen Arbeiten gefunden wurde [Liu und Nancollas (1971); Barton und Wilde (1971); James und Lupton (1978); Lebedev und Lekhov (1990)]. Alle diese Arbeiten beendeten ihre Messungen bei Konzentrationen $< 0.9c_{eq}$. Lebedev und Lekhov (1990) verwendeten eine Art “Batch-“ Experiment, bei dem der Boden des Behälters mit einer Gipsplatte bedeckt war. Sie gaben einen effektiven Transportkoeffizienten von $k_g = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ an (siehe Abschnitt 3.6). Ihr k_g variierte bei den verschiedenen Proben um 50%. Daraus folgt, dass Abweichungen der Werte dieser Arbeit mit denen der Literatur auf das verwendete Probenmaterial zurückzuführen sind.

Mit Hilfe eines “Rotating Disk-“ Experiments (einem sogenannten mixed flow steady state reactor) haben Raines und Dewers (1997) die Lösungsraten von Gips bei verschiedenen Konzentrationen c_B bestimmt. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1100 U/min setzte Turbulenz ein. Daraus schlossen sie, dass die Dicke der Diffusionsgrenzschicht so gering ist, dass die Rate rein oberflächenkontrolliert ist. Sie nahmen eine Ratengleichung zweiter Ordnung und fitteten ihre 4 Messwerte an ($k_s = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $n = 2$). Die bei laminaren Bedingungen ermittelten Raten interpretierten Raines und Dewers (1997) mit einem Modell der “gemischten Kinetik“. Dabei war sowohl die Transport- als auch die Oberflächenrate in der gleichen Größenordnung (siehe Abschnitt 3.6). Im Gegensatz zu dieser Arbeit waren sowohl $n = 2$ als auch $k_s = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ die festen und k_t der freie Fitparameter. Sie setzten demnach eine Änderung der Dicke der Diffusionsgrenzschicht voraus. Dreybrodt und Gabrovšek (2000) berechneten die Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Daraus folgte, dass das von Raines und Dewers (1997) bestimmte ε zum Teil um eine Größenordnung von der theoretischen Dicke ε abwich.

In Abb. 5.9 sind die experimentellen Raten und der verwendete Fit von Raines und Dewers (1997) dargestellt (durchgezogene Kurve entspricht $R = 3.47 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - c/c_{eq})^2$). Links der vertikalen Linie sind die Raten um den Faktor 5 vergrößert dargestellt. Die gestrichelte Linie stellt im Bereich $c < 0.82c_{eq}$ einen linearen Fit dar. Dieser stimmt mit den experimentellen Werten gut überein. Dieser Fit ist von ähnlicher Qualität wie der von Raines und Dewers (1997) verwendete. Bei Werten $c > 0.82c_{eq}$ wurde eine nichtlineare Kinetik mit $n = 5$ und $k_s = 20 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ gewählt. Die Raten fallen dramatisch ab und können ab einer gewissen Konzentration nicht mehr mit dem “Rotating Disk-“ Experiment bestimmt werden (Begrenzte Auflösung des Messinstruments und zu geringe Oberfläche der Probe (siehe Abschnitt 3.5)).

Der vergleichbar hohe Wert der Ratenkonstante von Raines und Dewers (1997)

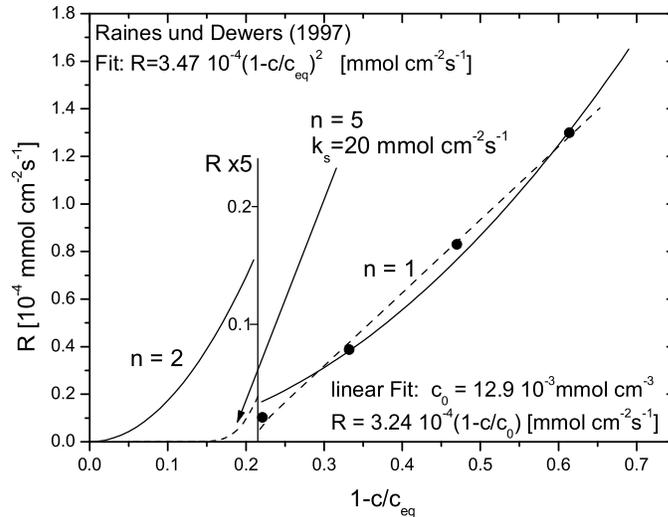


Abbildung 5.9: Auftragung der experimentellen Raten aus Raines und Dewers (1997) gegen $(1-c/c_{eq})$. Die Raten links der vertikalen Linie sind um den Faktor 5 verstärkt dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist ein Fit zweiter Ordnung (Raines und Dewers (1997)). Die gestrichelte Linie ist für $c < 12.9 \cdot 10^{-3} \text{ mmol cm}^{-3}$ ein linearer und sonst ein nichtlinearer Fit mit den angegebenen Parametern (siehe Text).

kann durch den verwendeten Versuchsaufbau erklärt werden (steady state mixed flow reactor). Bevor der stationäre Fall eintrat, war die Probe ca. 2h der Lösung ausgesetzt. Bei der Maximalrate von $R = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ entspricht dies einer Schicht der Dicke $\delta \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. Sogar bei der niedrigsten Rate von Raines und Dewers (1997) entspricht die abgelöste Tiefe noch $\delta \approx 6.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Eine derart veränderte Oberfläche kann zu einer Erhöhung der Rauigkeit in der Größenordnung der Diffusionsgrenzschicht führen. Doch dann sind die zuvor definierten hydrodynamischen Bedingungen nicht mehr gegeben. Daraus ergeben sich erhebliche Zweifel an der Richtigkeit der Interpretation in der Arbeit von Raines und Dewers (1997).

5.2.3.3 Synthetischer Gips

Das Wechseln der Reaktionsordnung ist für natürliche Kalzite bekannt [Palmer (1991); Plummer *et al.* (1978)]. Im Gegensatz dazu kann synthetischer Kalzit mit einem fast linearen Ratengesetz beschrieben werden [Svensson und Dreybrodt (1992)]. Da es nahe liegt, dass auch Gips ein solches Verhalten zeigt wurde die Lösungskinetik des synthetischen Gipses untersucht.

Für den synthetischen Gips (siehe Abschnitt 3.1.1) wurden bei 20°C die Raten

mit Hilfe des “Batch-“ Experiments bestimmt. Die geometrische Fläche ist wegen der Größenverteilung der Partikel nicht eindeutig bestimmbar und die spezifische B.E.T.- Fläche ist aufgrund des hohen Wertes von $3000 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ nicht sinnvoll (siehe Tab. 3.3). Nichtlineares Verhalten ist unabhängig von der Größenverteilung der Partikel und somit in einem “Batch-“ Experiment beobachtbar [Christoffersen und Christoffersen (1976)]. Die Abb. 5.10a zeigt den Konzentrations- Zeitverlauf

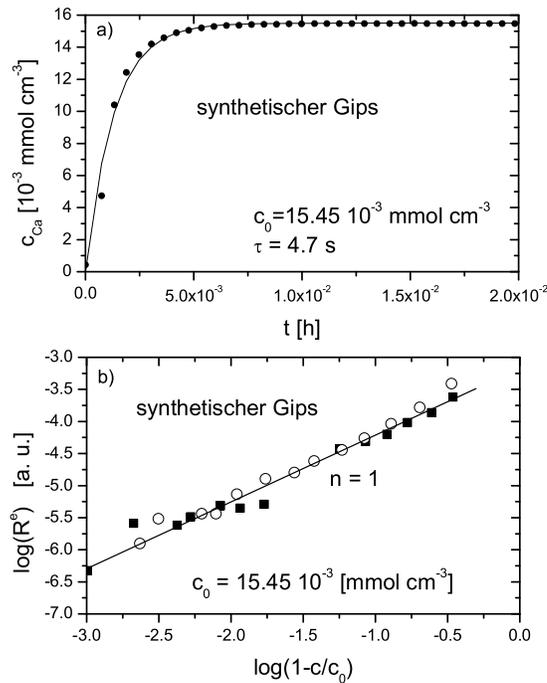


Abbildung 5.10: Lösungsverhalten des synthetischen Gipses. a) zeitliche Entwicklung der Ca- Konzentration in einem “Batch-“ Experiment. b) doppellogarithmische Auftragung der experimentellen Rate gegen $(1 - c/c_0)$, wobei hier c_0 der gemessenen Endkonzentration entspricht (Es wurden die Werte zweier Messungen aufgetragen).

eines “Batch-“ Experiments in dem 3g synthetischer Gips in entionisiertem Wasser gelöst wurden. Das Experiment erreicht wegen des kleineren V/A Verhältnisses sehr schnell seine Endkonzentration (siehe Abschnitt 3.5). Der Gleichgewichtswert c_0 wird nach ca. 2min erreicht und ist für die nächsten 20h konstant (c_0 entspricht hier der gemessenen Endkonzentration). Die Konzentrations - Zeitkurve kann durch folgenden Fit beschrieben werden: $c(t) = c_0 \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ mit $\tau = V \cdot c_0 / (A \cdot k)$ (durchgezogene Kurve in Abb. 5.10a). Dabei ist t die Zeit, A die der Lösung ausgesetzte Oberfläche und V das Volumen des Lösungsmittels. Nur unter der Voraussetzung einer linearen Lösungskinetik können die Messdaten mit einer solchen Funktion angefitet werden (siehe Abschnitt 3.5). Die Abb. 5.10b zeigt eine doppellogarithmische Auftragung der Rate R^e gegen $(1 - c/c_0)$. Im

gesamten Konzentrationsbereich zeigt sich ein lineares Verhalten ($n = 1$). Eine mögliche Erklärung für das nichtlineare Verhalten der natürlichen Gipse nahe des Gleichgewichts, könnte auf Verunreinigungen im Kristall zurückzuführen sein. Dieses Verhalten ist bei Kalzit bekannt. Sehr reiner synthetischer Kalzit zeigt im gesamten Konzentrationsbereich ein annähernd lineares Lösungsverhalten (siehe Abb. 4.21). Sehr reiner natürlicher Kalzit (z.B. Iceland Spar) hingegen zeigt bereits nahe des Gleichgewichts ein nichtlineares Verhalten [Palmer (1991); Plummer *et al.* (1978)]. Svensson und Dreybrodt (1992) gaben Orthophosphat (einige μmol) in ein "Batch-" Experiment in dem synthetischer Kalzit gelöst wurde. Die Kinetik wurde in der Nähe des Gleichgewichts nichtlinear. Das Ändern der Kinetik ist für Kalzit auf Verunreinigungen im natürlichen Mineral zurückzuführen. Für Gips stehen solche Untersuchungen noch aus.

5.2.3.4 Der Einfluss der Temperatur und der NaCl Konzentration auf die Lösungsrate

Da Gips in der Natur sehr häufig in Verbindung mit Steinsalz in Salzlagerstätten auftritt und die Temperatur des Grundwassers variiert, wurden mit dem "Batch-" Experiment die Lösungsraten des Marienglases bei zwei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen NaCl- Konzentrationen bestimmt ($T = 5^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$; c_{NaCl} : 1g/l, 3g/l, 5g/l, 7g/l). Die Daten wurden analog zu Abschnitt 5.2.3.1 bearbeitet. Die Temperatur beeinflusst sowohl die Dicke ε der Diffusionsgrenzschicht als auch die Diffusionskonstante. Unter Verwendung von Gleichung 3.9 berechnet sich die Dicke ε nach

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{20} \left(\frac{D_{20} \cdot \nu_T}{D_T \cdot \nu_{20}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt{\frac{\nu_T}{\nu_{20}}} \quad (5.2)$$

dabei steht D für die Diffusionskonstante, ν für die kinematische Viskosität, der Index 20 für den Wert bei $T = 20^\circ\text{C}$ und der Index T für die entsprechende Temperatur (Werte hierfür siehe Tab. 5.3). Mit der Gleichung

$$k_t(T = 20^\circ\text{C}) = \frac{D_T}{\varepsilon_T} \cdot c_0(T, c_{\text{NaCl}}) \quad (5.3)$$

wird die Ratenkonstante des Transports berechnet. Die Gleichgewichtskonzentration c_0 wurde mit dem Verfahren aus Abschnitt 4.2 ermittelt. Die Abb. 5.11 zeigt die doppellogarithmische Auftragung der experimentellen Rate gegen $(1-c/c_0)$ für verschiedene Salzkonzentration bei 5°C . Da die doppellogarithmische Auftragnungen für 20°C das gleiche qualitative Verhalten wie die Graphen in Abb. 5.11 zeigen, wird auf deren Darstellung verzichtet. Sowohl die Daten für 20°C

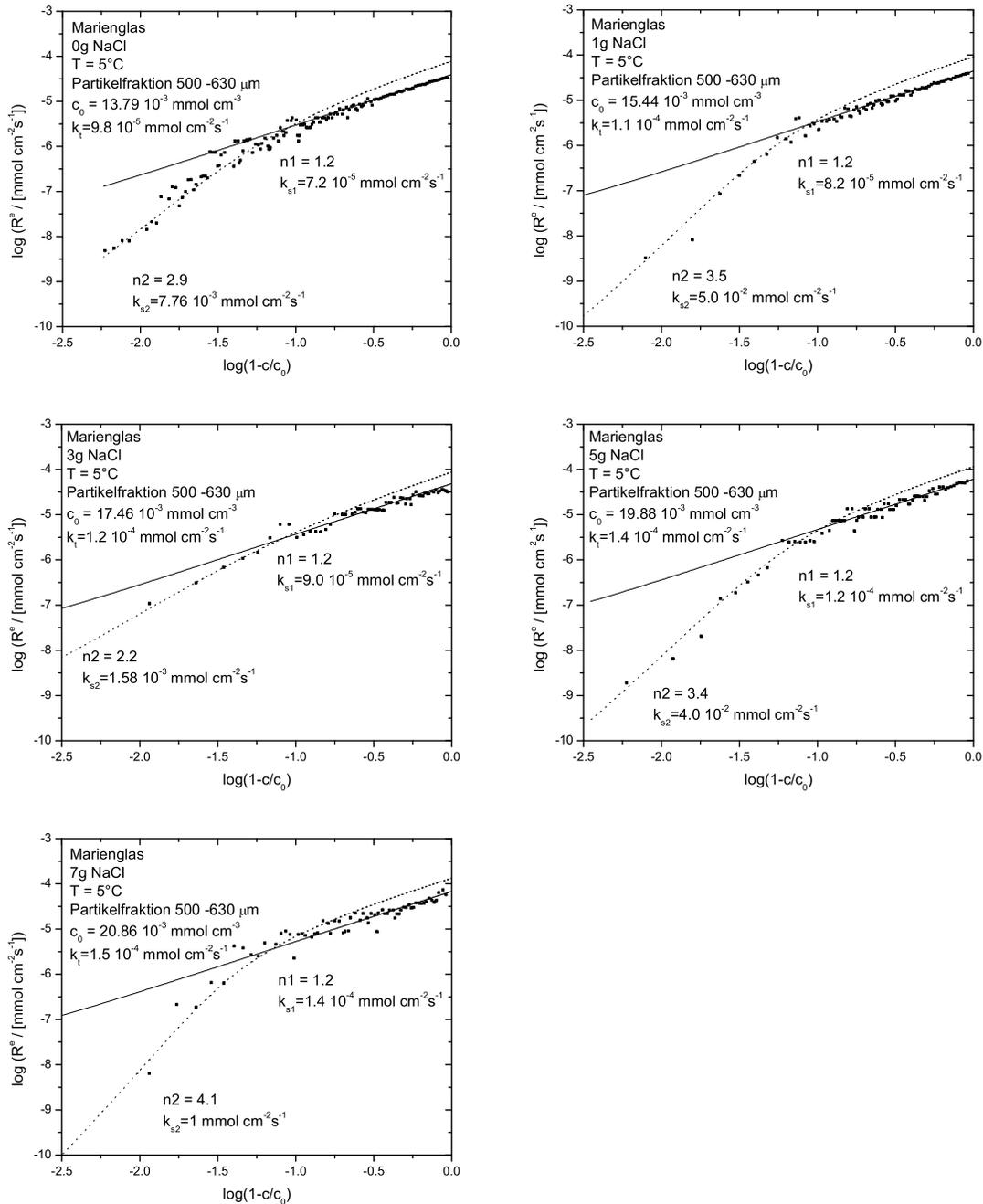


Abbildung 5.11: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1 - c/c_0)$ für verschiedene NaCl- Konzentrationen bei 5°C . Die durchgezogenen Kurven repräsentieren Fits der Lösungsrate fernab des Gleichgewichts. Die gestrichelten Kurven fitten den Bereich nahe c_0 . Der Wert von c_0 wurde jeweils mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt. Die Fitparameter sind an den Kurven angegeben.

als auch für 5°C wurden mit der Methode aus Abschnitt 4.2 untersucht. Dabei ergaben sich die in der Tab. A.1 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen c_0 . Die Änderung der Steigung der Kurven ist ein Wechsel der Ordnung von n_1 zu n_2 . Dieser Wechsel kann nicht auf eine Auftragung gegen ein falsches c_{eq} zurückgeführt werden (Anwendung der Methode aus Abschnitt 4.2).

Im Folgenden werden die Parameter k_s und n der Datensätze bestimmt. Die Datensätze können in zwei Abschnitte aufgeteilt werden. Zum einen in den Bereich $c < c_s$ fernab der Gleichgewichtskonzentration und in den Bereich $c > c_s$. Die Abschnitte wurden mit folgender Prozedur angefitet. Es gilt die Gleichung 3.6 (“gemischte Kinetik“).

Der Bereich fernab der Gleichgewichtskonzentration wird mit einer Geraden angefitet. Der Wert n_1 wird aus der Steigung dieser Geraden abgeschätzt. Die Größe k_t wurde mit Gleichung 5.3 berechnet und k_{s1} fungiert als freier Fitparameter. Die ermittelten Fitparameter sind in Tab. A.1 aufgelistet und als durchgezogene Kurve in Abb. 5.11 dargestellt. Dieser Bereich der Kurve kann wie folgt interpretiert werden: k_{s1} und k_t haben die gleiche Größenordnung. Die Lösungsrate ist für die hydrodynamischen Bedingungen des “Batch-“ Experiments eine Überlagerung aus Transport- und Oberflächenrate (“gemischte Kinetik“).

Der Bereich nahe der Gleichgewichtskonzentration wurde analog zu Abschnitt 5.2.3.1 behandelt. k_t wurde mit Gleichung 5.3 berechnet. Die ermittelten Fitparameter sind in Tab. A.1 aufgelistet und als gestrichelte Kurve in Abb. 5.11 dargestellt. Diese Kurve kann wie folgt interpretiert werden: nahe der Gleichgewichtskonzentration ist $R_s \ll R_t$. Aufgrund dessen ist die Lösungsrate gänzlich oberflächenkontrolliert.

Zusammenfassend folgt: Sowohl der Einfluss der Temperatur als auch die Erhöhung der Ionenstärke durch das im Lösungsmittel gelöste NaCl hat auf den qualitativen Verlauf der Raten keinen Einfluss. Die Raten werden mit Hilfe der Gleichung 5.1 beschrieben. Dabei ist $c_s \approx 0.92c_0$ (Parameter siehe Tab. A.1). Die Gleichgewichtskonzentration c_0 wurde mit der in Abschnitt 4.2 eingeführten Methode bestimmt. Die Änderung der Steigung ist kein Effekt einer Auftragung gegen eine falsche Gleichgewichtskonzentration. Fernab des Gleichgewichts sind k_{s1} und k_t in der gleichen Größenordnung (“gemischte Kinetik“). Nahe des Gleichgewichts

Tabelle 5.2: Verwendeten Werte der Diffusionskonstante, Dicke der Diffusionsgrenzschicht und kinematischen Viskosität bei der jeweiligen Temperatur.

T [°C]	ε [10^{-4} cm]	D_T [$10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]	ν [$10^{-2} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
20	9.3	8.9	1.002
10	9.1	7.2	1.310
5	9.0	6.4	1.549

ist die Rate rein durch die Kinetik an der Oberfläche bestimmt. Dieser Bereich ist experimentell schwer zugänglich, da Änderungen im μS - Bereich auf einem Hintergrund von 4-15 mS gemessen werden. Deshalb sind die Werte n_2 und k_{s2} mit einem großen Fehler behaftet.

5.2.3.5 Bestimmung der Aktivierungsenthalpie von Gips

Um ein tieferes Verständnis bezüglich der Oberflächenreaktion zu erlangen werden im Folgenden der Einfluss der NaCl- Konzentration und der Temperatur auf die Oberflächenrate untersucht. Dazu wurden die zuvor bestimmten Ratenkon-

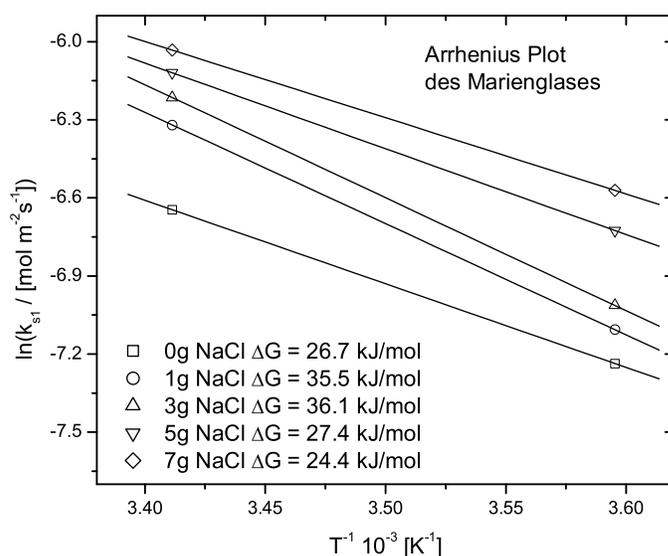


Abbildung 5.12: Arrhenius Plot von Marienglas der verschiedenen NaCl- Konzentrationen.

stanten der Oberflächenrate für die jeweiligen NaCl- Konzentrationen in einem Arrhenius Plot dargestellt (Abb. 5.12). Durch die einzelnen Datensätze wurden eine Gerade gelegt. Aus der Steigung dieser Geraden wurde die Aktivierungsenthalpie für die verschiedenen NaCl- Konzentration bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.4). Die berechneten Werte und die Parameter der Geraden sind in der Tab. 5.4 aufgelistet. Der Wert der Aktivierungsenthalpie wurde mit $\Delta G = 30.0 \pm 6.1$ kJ mol⁻¹ bestimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Ratenkonstante k_{s1} eine Ratenkonstante der Oberflächenreaktion ist, da für Aktivierungsenthalpien $\Delta G > 20$ kJ mol⁻¹ von reiner Oberflächenkontrolle ausgegangen wird (siehe Abschnitt 2.2.4).

5.2.3.6 Einfluss der NaCl- Konzentration auf die Ratenkonstante von Gips

Im Folgenden soll der Einfluss der NaCl- Konzentration auf die Ratenkonstante untersucht werden. Um die Daten dieser Arbeit mit der Literatur vergleichen zu können, wird die Ratengleichung in anderer Form dargestellt. Häufig werden Lösungsdaten wie folgt angegeben

$$R^e = \alpha \cdot (c_{eq} - c) \quad (5.4)$$

R^e ist die experimentelle Rate, c_{eq} ist die Gleichgewichtskonzentration, c die Konzentration und α die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in cm s^{-1} . Die in dieser Arbeit verwendete Ratenkonstante k entspricht demnach $\alpha \cdot c_{eq}$. In Abb. 5.13 wurde α gegen die NaCl- Konzentration c_{NaCl} aufgetragen und für jede Temperatur mit einer Geraden angefitet. Zusätzlich wurden die Daten von James und Lupton (1978) dargestellt und eine Gerade durchgelegt. α zeigt eine geringe Abhängigkeit von der NaCl- Konzentration.

5.2.3.7 Vergleich der Gipsdaten mit der Literatur

Sowohl Lebedev und Likhov (1990) als auch James und Lupton (1978) geben für die Aktivierungsenthalpie einen Wert zwischen 42 - 46 kJ mol^{-1} an. Diese im Vergleich zu den aus dieser Arbeit ermittelten Daten etwas höheren Werte sind auf Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsenthalpien (in dieser Arbeit: $\Delta G \pm 20\%$) und auf unterschiedliche Proben zurückzuführen.

James und Lupton (1978) verwendeten einen Versuchsaufbau, bei dem das Lösungsmittel durch eine Bohrung ($\varnothing 2.5 \text{ mm}$) in einem Gipsblock gepumpt wurde.

Tabelle 5.3: Aktivierungsenthalpie ΔG von Marienglas für verschiedene NaCl- Konzentrationen. Zusätzlich wurden die entsprechenden Parameter der Gleichung $y = m \cdot x + b$ angegeben (Allgemeine Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

NaCl Konzentration [g/l H ₂ O]	ΔG [kJ mol ⁻¹]	m	b
0	26.7	-3212	4.31
1	35.5	-4274	8.26
3	36.1	-4340	8.59
5	27.4	-3295	5.12
7	24.4	-2930	3.96

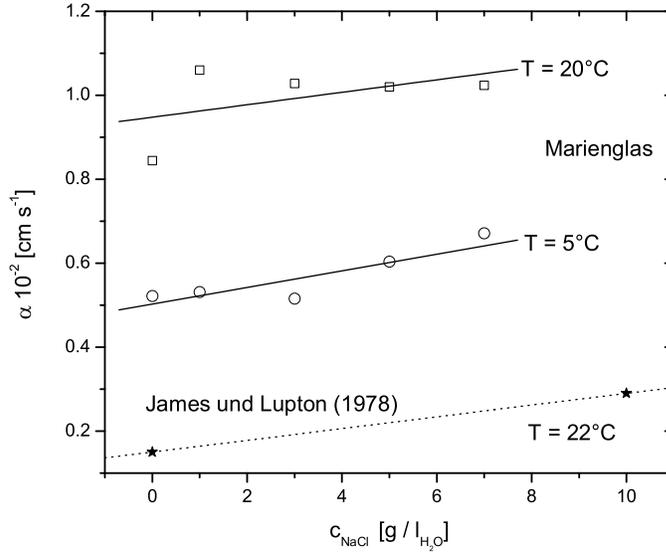


Abbildung 5.13: Geschwindigkeitskonstante $\alpha = k_{s1}/c_0$ gegen die NaCl- Konzentration c_{NaCl} (Werte aus Tab. A.1 berechnet). Die durchgezogenen Geraden zeigen einen linearen Fit für das Marienglas bei 5°C und 20°C. Durch die von James und Lupton (1978) für α angegebenen Werte wurde die gestrichelte Gerade durchgelegt.

Die Fließgeschwindigkeit v variierte zwischen 0 und 50 cm/s. Für eine zylindrische Bohrung kann die Dicke der Diffusionsschicht mit der von Skelland (1974) angegebenen Formel

$$\varepsilon = \frac{L}{0.023 \cdot Re^{0.83} \cdot Sc^{1/3}} \quad (5.5)$$

berechnet werden. Die Größe L ist der Durchmesser der Röhre, Re die Reynoldszahl und Sc ist die Schmidt-Zahl ($Re = v \cdot L \rho / \eta$; $Sc = \nu / D$). Bei der maximalen Fließgeschwindigkeit des von James und Lupton (1978) verwendeten Lösungsmittels beträgt die Dicke der Diffusionsgrenzschicht $\varepsilon = 30 \mu\text{m}$. Dies entspricht einer Transportrate von $k_t(c=0) = 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Daraus folgt, dass der Einfluss des Transportes in der Arbeit von James und Lupton (1978) wesentlich größer ist. James und Lupton (1978) fanden eine Abhängigkeit ihrer Raten von der Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels. Dies ist ein Indiz für den Einfluss des Transports. Folglich sind die gemessenen Raten von James und Lupton (1978) niedriger als die in dieser Arbeit bestimmten Raten (siehe Abb. 5.13). James und Lupton (1978) haben den Einfluss von NaCl auf die Geschwindigkeitskonstante α bei einer Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels von 15 cm s^{-1} bestimmt. Dies entspricht einer mit Gleichung 5.5 berechneten Diffusionsschicht von $\varepsilon = 82 \mu\text{m}$.

Bei diesem ε ist der Lösungsprozess fast gänzlich transportkontrolliert. Es wurde der Einfluss einer $82\mu\text{m}$ dicken Diffusionsgrenzschicht berechnet und die Werte mit denen dieser Arbeit verglichen. Die ermittelten Oberflächenraten stimmen dann mit denen dieser Arbeit überein. Der von James und Lupton (1978) gefundene Einfluss von NaCl auf die Ratenkonstante kann wegen der Größe der Messfehler weder bestätigt noch widerlegt werden (bei $T = 22^\circ\text{C}$).

Bei James und Lupton (1978) sind die hydrodynamischen Bedingungen der Versuche nicht eindeutig definiert. Die Interpretation der Messdaten von James und Lupton (1978) ist speziell für ihre hydrodynamischen Bedingungen geeignet. Diese müssen für jeden Fall genau betrachtet werden. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit der Einfluss des Transportes bestimmt und somit konnten die reinen Oberflächenraten ermittelt werden.

5.3 Die Lösungskinetik des Anhydrits

Da Anhydrit in der Natur sehr häufig in Verbindung mit Steinsalz in Salzlagern auftritt und die Temperatur des Grundwassers variiert, wurden die Lösungsraten R^e sowohl bei verschiedenen Temperaturen als auch mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen des Lösungsmittels bestimmt ($T = 5^\circ\text{C}$, $T = 10^\circ\text{C}$, $T = 20^\circ\text{C}$; c_{NaCl} : 1g/l, 3g/l, 5g/l, 7g/l). Dabei werden im Folgenden die in dieser Arbeit ermittelten Daten dargestellt, diskutiert und mit der bestehenden Literatur verglichen.

5.3.1 Ergebnisse aus dem “Rotating Disk-“ Experiment

Mit Hilfe des “Rotating Disk-“ Experiments wurde die experimentelle Rate für $c_B = 0$ bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2400 U/min bei 20°C bestimmt. Der Anstieg der Konzentration verlief linear mit der Zeit. Die ermittelte experimentelle Rate betrug $R^e(c_B = 0) = k_s = 1.8 \cdot 10^{-5} \pm 20\%$ $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Fehler wurde abgeschätzt). Im Vergleich zu der Ratenkonstante des Transports ($k_t = 2.3 \cdot 10^{-4}$ $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) ist k_s um eine Größenordnung niedriger. Für diese hydrodynamischen Bedingungen des “Rotating Disk-“ Experiments handelt es sich beim Anhydrit um einen gänzlich oberflächenkontrollierten Prozess (siehe Abschnitt 3.6.1).

Bei der verwendeten Umdrehungsgeschwindigkeit war die Dicke der Diffusionsgrenzschicht ($\varepsilon = 10\mu\text{m}$) [Liu (1996)] mit der eines Partikels im “Batch-“ Experiment ($\varepsilon = 9.3\mu\text{m}$) vergleichbar (siehe Abschnitt 3.5.1). Für die hydrodynamischen Bedingungen im “Batch-“ Experiment sind die Raten oberflächenkontrolliert. Deshalb wurden keine weiteren Experimente an der “Rotating Disk“ durchgeführt. Die weitere Bestimmung der Daten erfolgte mit dem “Batch-“ Ex-

periment.

5.3.2 Ergebnisse des “Batch-“ Experiments

In Abb. 4.23 wurde bereits der Ca- Konzentrationen - Zeit Verlauf dargestellt und in Abschnitt 4.2.3.3 diskutiert. Die aus den $c(t)$ - Kurven mit Hilfe der Gleichung 3.2 ermittelten Ratenkonstanten sind in Tab. A.2 aufgelistet. Der Wert c_0 wie auch die Parameter n und k_s wurden mit der in Abschnitt 4.2 eingeführten Methode bestimmt und in Tab. A.2 für die jeweiligen Versuche aufgelistet. Zusätzlich sind die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen des Gipses und des Anhydrits und das mit Gleichung 5.3 berechnete k_t mit angegeben. Bei den mit n.b. bezeichneten Einträgen konnte die Gleichgewichtskonzentration aufgrund der Änderung der Krümmung der Kurve nicht mit der Methode aus Abschnitt 4.2 bestimmt werden (siehe Abb. 5.14). In diesem Fall wurde für c_0 das thermodynamische c_{eq} (mit PHREEQC berechnet) verwendet und die jeweiligen Parameter ermittelt (c_0 weicht im Allgemeinen nicht stark von c_{eq} ab, siehe Tab. A.2). In Abb. 5.15 wurde die experimentellen Raten doppellogarithmisch

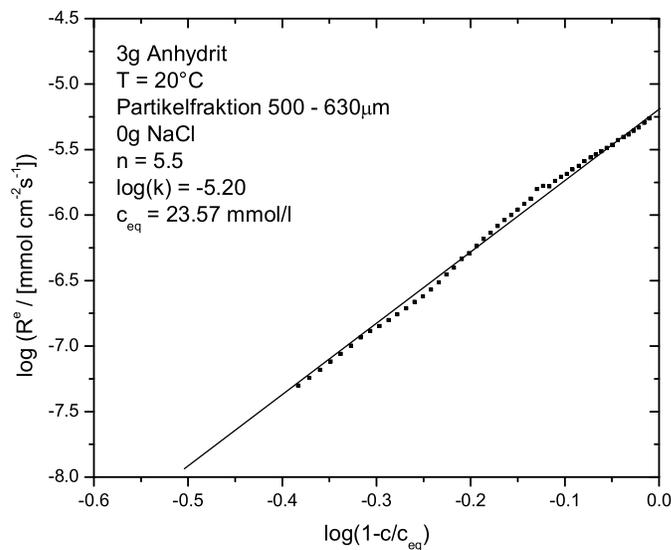


Abbildung 5.14: Beispiel für die Doppellogarithmische Auftragung der experimentellen Rate R^e gegen $(1 - c/c_{eq})$. Als Wert für c_{eq} wurde der mit PHREEQC berechnete Wert verwendet.

gegen $(1 - c/c_0)$ für die verschiedenen NaCl- Konzentrationen bei 5°C aufgetragen. Da beim Anhydrit die Werte oberhalb der Gleichgewichtskonzentration des Gipses abgeschnitten wurden, geht der Wertebereich der Abszisse von 0 bis -0.6

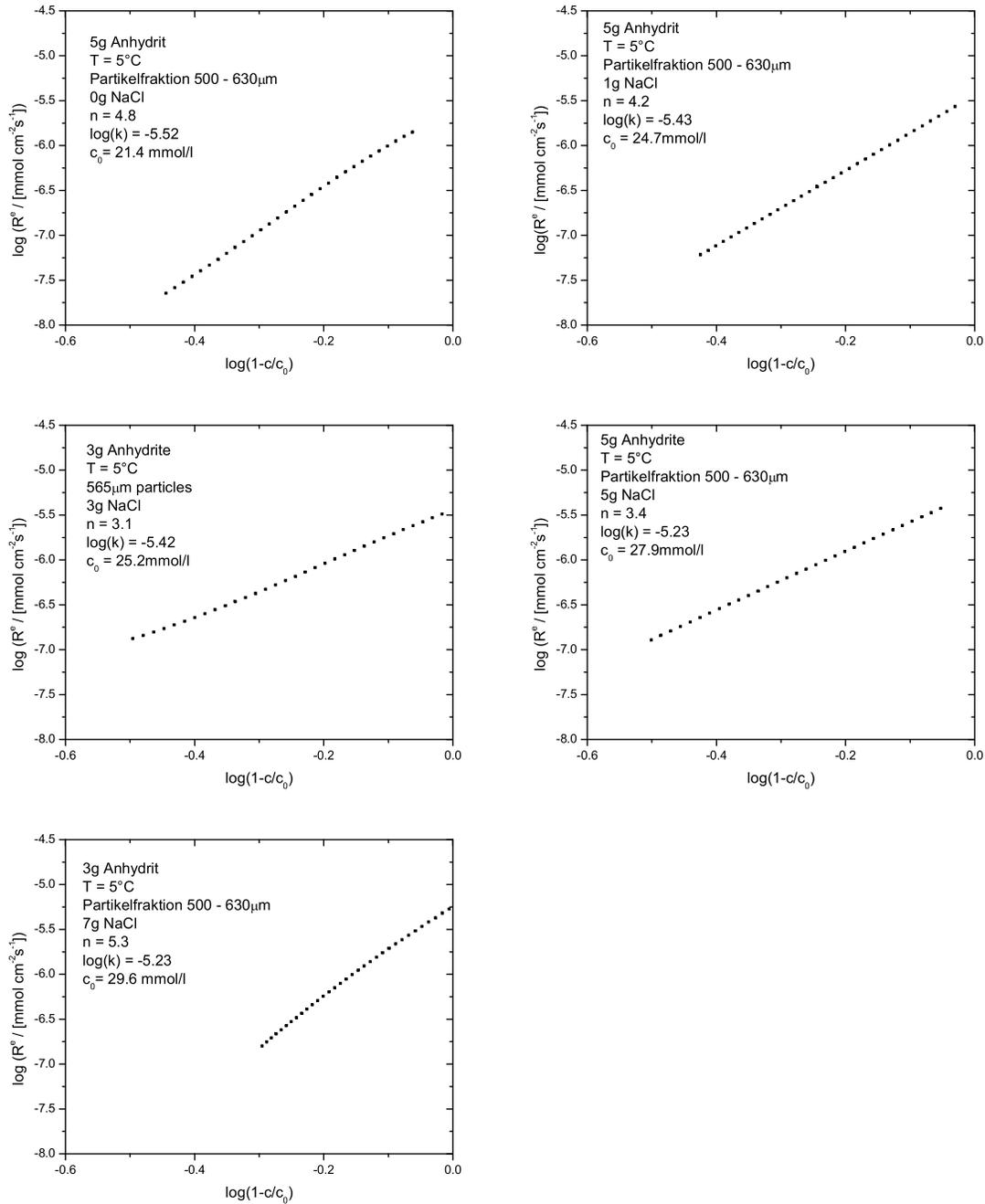


Abbildung 5.15: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1 - c/c_0)$ für verschiedene NaCl-Konzentrationen bei 5°C . Der Wert c_0 wurde jeweils mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt. Die jeweiligen Parameter sind an den Kurven angegeben.

(Begründung siehe Abschnitt 4.2.3.3). Die Graphen der anderen Temperaturen zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie die Graphen in Abb. 5.15, deshalb wurde auf eine Darstellung verzichtet.

Zusammenfassend folgt: Bis zur Gleichgewichtskonzentration von Gips können die Lösungsraten an der Oberfläche des Anhydrits mit folgender Gleichung dargestellt werden

$$R^e = k_s \cdot \left(1 - \frac{c}{c_0}\right)^n \quad (5.6)$$

In Tab. A.2 sind die Parameter für Gleichung 5.6 der einzelnen Versuche aufgelistet. Für die hydrodynamischen Bedingungen des "Batch-" Experiments ist die Lösungsrate des Anhydrits gänzlich durch die Rate an der Oberfläche kontrolliert ($k_t/k_s > 20$). Die Reaktionsordnung beträgt $n \approx 4.2$.

Die im Vergleich zum "Batch-" Experiment höhere Anfangsrate des "Rotating Disk-" Experiments kann auf folgende Punkte zurückgeführt werden. Zum einen ist die nach Abbruch des "Rotating Disk-" Experiments bestimmte Konzentration im Rest des Lösungsmittels sehr gering. Daraus folgt, dass durch das Titrieren ein großer Fehler bei der Bestimmung der Endkonzentration vorlag. Zum anderen ist die Bestimmung der effektiven geometrischen Oberfläche der Anhydritpartikel mit einem großen Fehler behaftet.

5.3.2.1 Bestimmung der Aktivierungsenthalpie von Anhydrit

Um ein tieferes Verständnis bezüglich der Oberflächenreaktion zu erlangen, wird im Folgenden die Aktivierungsenthalpie bei verschiedenen NaCl- Konzentrationen bestimmt. Dazu wurden die zuvor ermittelten Ratenkonstanten der Oberflächenreaktion für die verschiedenen NaCl- Konzentrationen in einem Arrhenius Plot (Abb. 5.16) dargestellt und die zugehörigen Aktivierungsenthalpien bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.4). Die Datensätze wurden mit einer Geraden angefitet. Aus der Steigung dieser Geraden wurde die Aktivierungsenthalpie für die verschiedenen NaCl- Konzentrationen berechnet (siehe Abschnitt 2.2.4). Die Werte und Parameter der linearen Fits sind in Tab. 5.5 aufgelistet. Der Mittelwert der Aktivierungsenthalpie wurde mit $\Delta G = 38.9 \pm 4.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen oberflächenkontrollierter Prozess. Für Aktivierungsenthalpien $\Delta G > 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ wird von reiner Oberflächenkontrolle ausgegangen (siehe Abschnitt 2.2.4).

Daraus folgt, dass die Lösungskinetik für die hydrodynamischen Bedingungen des "Batch-" Experiments von Anhydrit durch die Rate an der Oberfläche bestimmt wird (siehe Abschnitt 2.2.4).

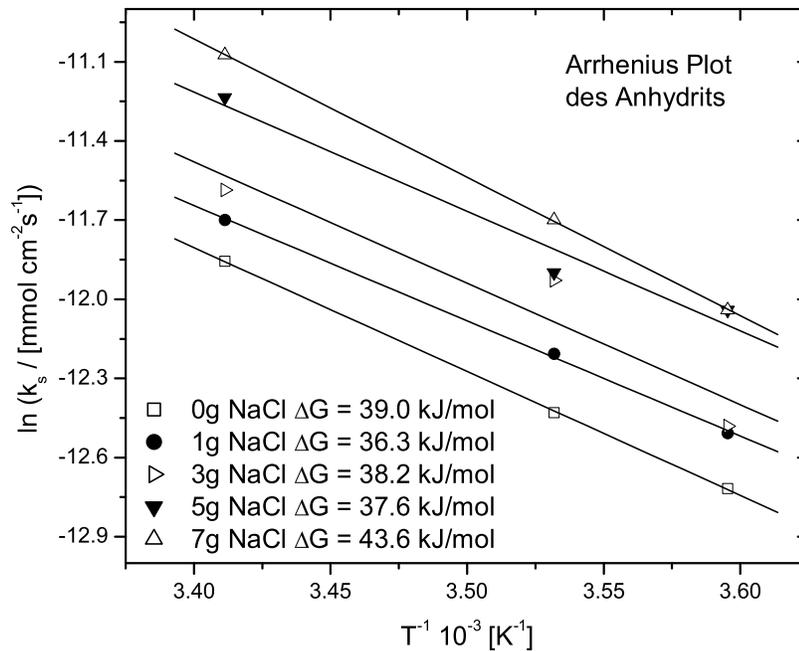


Abbildung 5.16: Arrhenius Plot von Anhydrit für die verschiedenen NaCl- Konzentrationen.

5.3.3 Einfluss der NaCl- Konzentration auf die Ratenkonstante von Anhydrit

Im Folgenden soll der Einfluss der NaCl- Konzentration auf die Ratenkonstante untersucht werden. In Abb. 5.17 wurde die Ratenkonstante k_s von Anhydrit

Tabelle 5.4: Aktivierungsenthalpie ΔG von Anhydrit für verschiedene NaCl- Konzentrationen mit entsprechenden linearen Fitparametern der Gleichung $y = m \cdot x + b$ (Allgemeine Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

NaCl Konzentration [g/l H ₂ O]	ΔG [kJ mol ⁻¹]	m	b
0	39.0	-4693±59	4.15±0.21
1	36.3	-4367±136	3.20±0.48
3	38.2	-4600±1479	4.16±5.20
5	37.6	-4525±827	4.17±2.90
7	43.6	-5242±48	6.81±0.17

gegen die NaCl- Konzentration c_{NaCl} aufgetragen und für jede Temperatur mit einer Geraden angefitet. Zusätzlich wurden die Anhydritdaten von James und Lupton (1978) dargestellt und durch eine Gerade gefittet (gestrichelte Gerade in Abb. 5.17). Die Ratenkonstanten der Oberflächenreaktion ist von der NaCl- Kon-

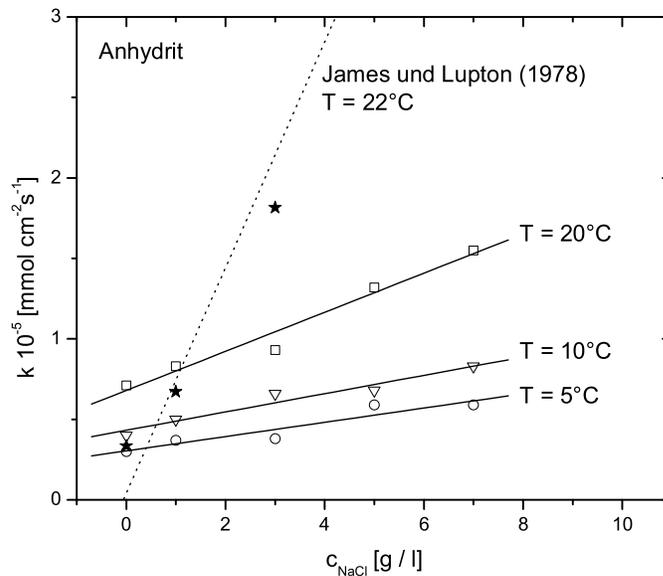


Abbildung 5.17: Ratenkonstante k als Funktion der NaCl- Konzentration bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Geraden sind lineare Fits für die Anhydritdaten. Die gestrichelte Gerade ist ein linearer Fit durch die von James und Lupton (1978) angegebenen Daten. Der Wert für 10g NaCl/l H₂O von James und Lupton (1978) liegt ausserhalb der Skalierung.

zentration abhängig. Die von James und Lupton (1978) angegebene sehr starke Abhängigkeit der effektiven Ratenkonstanten von der NaCl- Konzentration konnte nicht bestätigt werden (Erläuterung im folgenden Abschnitt).

5.3.4 Vergleich der ermittelten Anhydritdaten mit der Literatur

Im Folgenden werden die aus den Experimenten gewonnenen Anhydritdaten mit denen der bestehenden Literatur verglichen. Die Lösungskinetik des Anhydrits wurde unter anderem von James und Lupton (1978), Lebedev und Lekhov (1990) und Barton und Wilde (1971) mit jeweils unterschiedlichen Messapparaturen untersucht.

Barton und Wilde (1971) haben die Lösungsdaten des Anhydrits mit Hilfe des

“Rotating Disk-“ Experiments bestimmt. Dabei erhielten sie die Ratenkonstante $k_s(25^\circ\text{C}) = 1.9 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit dem in dieser Arbeit mittels des “Rotating Disk-“ Experiments ermittelten Wert von $k_s(20^\circ\text{C}) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ überein.

Lebedev und Lekhov (1990) verwendeten eine Art “Batch-“ Experiment, bei dem der Boden des Behälters mit einer Platte aus Anhydrit bedeckt war. Ihr Wert der effektiven Ratenkonstanten lag bei $k_g(25^\circ\text{C}) = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Somit liegt dieser zwischen dem in dieser Arbeit mittels des “Batch-“ Experiments und aus dem “Rotating Disk-“ Experiment ermittelten Wert (“Batch“: $k_s(20^\circ\text{C}) = 0.71 \cdot 10^{-5} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; “Rotating Disk“: $k_s(20^\circ\text{C}) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$).

James und Lupton (1978) pumpten das Lösungsmittel durch ein Bohrloch in einem Block aus Anhydrit und ermittelten die Lösungsdaten. Dabei konnten sie ihre Daten mit einer Ratengleichung zweiter Ordnung beschreiben (analog zu Gleichung 5.6 mit $n = 2$). Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit eine Ratengleichung mit der Ordnung $n \approx 4.2$ gefunden. Die von James und Lupton (1978) im reinen Wasser ermittelte Ratenkonstante von Anhydrit liegt mit $k_s = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ bei ca. 50% der in dieser Arbeit bestimmten Ratenkonstante. Der Grund dafür könnte eine wesentlich dickere Diffusionsgrenzschicht sein (siehe Abschnitt 5.2.3.7). Für die angegebene Geometrie des Experiments von James und Lupton (1978) wurde die Dicke der Diffusionsgrenzschicht mit Gleichung 5.5 berechnet. Es ergab sich ein Wert von $\varepsilon = 82\mu\text{m}$. Für $c = 0$ folgt für die Transportrate $k_t = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Bei solch geringen Werten der Transportrate ist die Lösungskinetik von Anhydrit nicht mehr oberflächenkontrolliert. Analog zu den Ergebnissen der Gipslösungsversuche fanden James und Lupton (1978) beim Anhydrit eine Abhängigkeit der Raten von der Fließgeschwindigkeit. Dies deutet ebenfalls auf den Einfluss der Diffusionsgrenzschicht auf die experimentellen Raten hin.

Die extrem starke Änderung der Ratenkonstante in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration von James und Lupton (1978) konnte nicht bestätigt werden (siehe Abb. 5.17). Die in dieser Arbeit bestimmten reinen Oberflächenraten sind immer Maximalraten. James und Lupton (1978) haben bei einer NaCl-Konzentration $c_{\text{NaCl}} > 1 \text{ g/l}$ wesentlich höhere Raten als diese Maximalraten erhalten. Die Ergebnisse von James und Lupton (1978) konnten zum Teil nicht nachvollzogen werden, da einige Angaben wie die Gleichgewichtskonzentration fehlten. Die Summe all dieser Widersprüche und Probleme läßt die von James und Lupton (1978) angegebenen Daten von Anhydrit fragwürdig erscheinen.

5.4 Konsequenzen für die Umwelt

Gips und Anhydrit finden sich in vielen Teilen der Welt. Große Landstriche der Vereinigten Staaten von Amerika sind mit Gipsschichten versehen. In der Ukraine befindet sich eine der größten bekannten Höhlen (Optimisticheskaya Höhle) mit einer Ganglänge von über 200km. Weltweit gibt es viele andere große Gipshöhlen [White (1988); Ford und Williams (1989); Klimchouk (1996)].

Bei einer linearen Lösungskinetik des Gipses ist eine ausgedehnte Verkarstung nur unter sehr speziellen Gegebenheiten denkbar. Erst die Annahme einer nicht-linearen Kinetik liefert eine Erklärung der weitverbreiteten Entstehung von Gipskarst. Dazu folgende anschauliche Erklärung. Durch die nichtlineare Lösungskinetik hat das Wasser, das tief in das Gestein eindringt noch soviel Lösungskraft, dass dort eine Aufweitung der Klüfte entsteht. Dadurch erhöht sich die hydrodynamische Leitfähigkeit der Kluft und es fließt mehr Wasser. Dies führt zur weiteren Ablösung und die Kluft wird wiederum weiter. Dies setzt sich fort (positive Rückkopplung). So können sich ausgeprägte Hohlräume tief im Inneren des Gesteins bilden. Für eine detaillierte Erläuterung siehe Palmer (1991); Dreybrodt (1990); Dreybrodt (1990); Siemers und Dreybrodt (1998); Dreybrodt und Gabrovšek (2000); Gabrovšek (2000).

Der Einfluss der Lösungskinetik soll im Folgenden anhand zweier anschaulicher Beispiele gezeigt werden. Die Erklärungen erfolgen nur qualitativ, für detaillierte Angaben siehe Dreybrodt *et al.* (2001) aus dem die Bilder entnommen sind.

Als erstes Beispiel soll der stark idealisierte Einfluss eines Staudammes in einem Gipsgebiet untersucht werden. Die Abb. 5.18 zeigt einen Schnitt durch einen Stau-

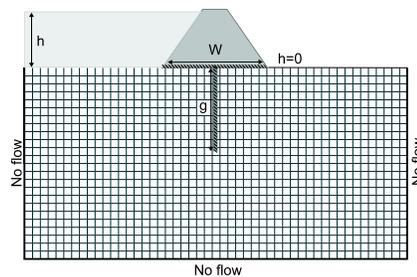


Abbildung 5.18: Modell eines mit Gips unterlegten Staudammes. h ist die Höhe des aufgestauten Wassers, W ist die Breite des Staudammes und g ist die Tiefe des Dichtungsschleiers. Das Gipsmassiv ist von einer undurchlässigen Schicht umgeben.

damm. Dabei zeigt h die Höhe des aufgestauten Wassers an, g ist die Länge des so genannten Dichtungsschleiers (dieser entspricht einer wasserundurchlässigen Mauer) und W ist die Breite des Staudammes. Das Gipsmassiv ist von einer undurchlässigen Schicht umgeben. Dieses wurde mittels eines Computerprogramms mit einem Netz aus Klüften beschrieben. Die Lösung und Aufweitung der Klüfte wurde mit den in Tab. A.1 angegebenen Parameter berechnet. Die Abb. 5.19 zeigt

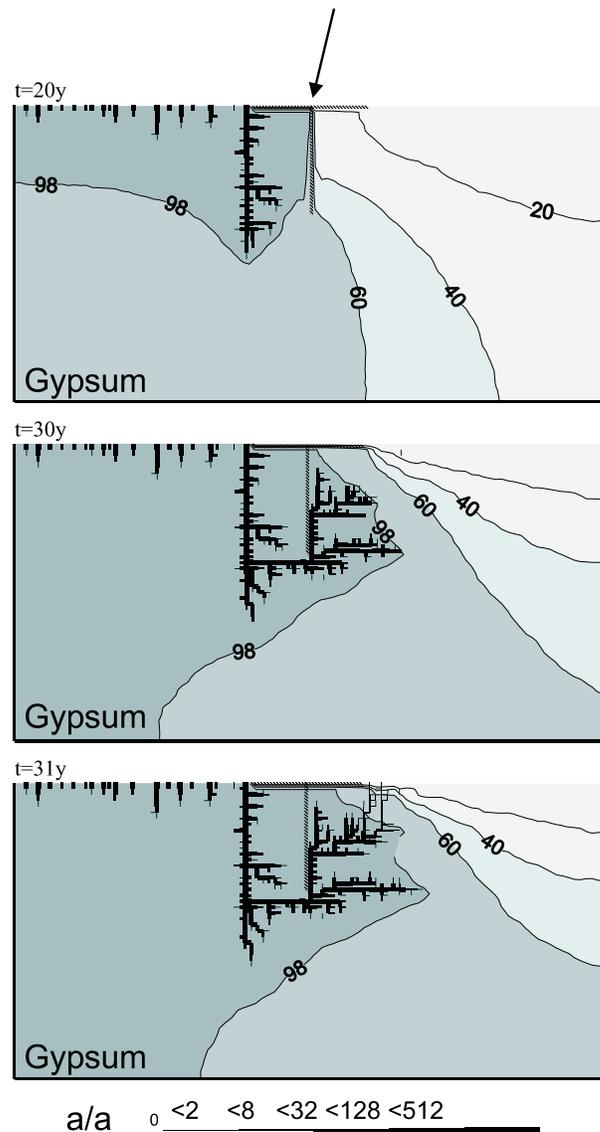


Abbildung 5.19: Die zeitliche Entwicklung des Kluftsystems. Der Pfeil kennzeichnet die Lage des Staudammes. Das Verhältnis a/a_0 zeigt die relative Dicke der Klüfte an. (Für detaillierte Angaben siehe Dreybrodt et al. (2001))

die zeitliche Entwicklung der Klüfte. Nach 31 Jahren hat das Wasser einen Weg unter dem Staudamm hindurch gebildet. Das aufgestaute Reservoir verliert über diesen Weg Wasser und die Effektivität des Staudammes wird herabgesetzt. Dieses Aushöhlen des Untergrundes kann sogar zur Absenkung des Geländes und somit zum Einreißen des Staudammes führen. Der Dambruch des St. Francis Dam in Californien (USA) im Jahr 1926 ist auf die Lösung von Gips zurückzuführen. Dabei kamen mehr als 400 Menschen ums Leben [James (1992)]. Das bedeutet die geologische Untersuchung des Gebietes in dem ein Staudamm

gebaut werden soll, muss sehr sorgsam durchgeführt werden.

Als zweites Beispiel werden Dolinen betrachtet. Bei diesen handelt es sich um Absenkungen im Gelände, die unter anderem durch Lösung entstehen. Deshalb wird als zweites Beispiel die Entwicklung einer Lösungsdoline in Gips diskutiert. Die Abb. 5.20 zeigt eine vadose Höhle die sich tief unterhalb eines Sees befindet

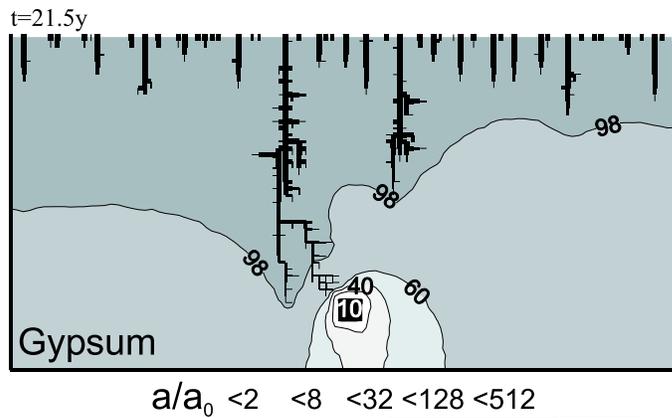


Abbildung 5.20: Gipsmassiv unter einem See. Das schwarze Quadrat kennzeichnet die vadose Höhle. Das Verhältnis a/a_0 zeigt die relative Dicke der Klüfte an. (Für detaillierte Angaben siehe Dreybrodt et al. (2001))

(Höhle durch das schwarze Quadrat gekennzeichnet). Das Gestein zwischen Höhle und See sei aus Gips und wird wieder mittels eines Netzes aus Klüften modelliert. Der positive Rückkopplungsmechanismus des Aufweitens der Klüfte führt dazu, dass der See nach einer gewissen Zeit eine Verbindung zur Höhle erhält und somit große Mengen an Wasser verlieren kann. Dies kann zum Verschwinden des Sees führen. An der Oberfläche verbleibt dann eine Lösungsdoline.

Die hier gezeigten Beispiele sind hoch idealisiert, doch kann an ihnen der Einfluss der Lösungskinetik von Gips anschaulich gezeigt werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war das Lösungsverhalten von Anhydrit und Gips zu bestimmen. Zur Messung der Lösungsraten wurde sowohl das “Rotating Disk-“ als auch das “Batch-“ Experiment verwendet. Da die Lösungsrate eine auf eine Oberfläche bezogene Größe ist, wurde der Einfluss verschiedener idealisierter Oberflächen auf die Lösungsraten untersucht. Zusätzlich wurde eine Methode zur Bestimmung der Parameter einer Raten Gleichung entwickelt.

6.1 Übersicht der Ergebnisse

Unter der Annahme des Nernst’schen Modells [Nernst (1904)] wurde die Differentialgleichung der Lösungsraten für verschiedenartige idealisierte Oberflächen gelöst.

Es wurde eine idealisierte Pore die von einer Diffusionsgrenzschicht bedeckt war betrachtet. Der Materialfluss aus dieser Pore wurde sowohl für einen oberflächen- als auch transportkontrollierten Prozess bestimmt. Bei reiner Transportkontrolle trägt einzig die geometrische Oberfläche zur Lösungsrate bei. Bei der oberflächenkontrollierten Lösungsrate von Quarz konnte der Beitrag der Porenwänden quantifiziert werden.

Anschließend wurden fraktale Oberflächen und deren Einfluss auf die Lösungsraten diskutiert. Dabei wurde der Oberflächenverstärkungsfaktor f eingeführt. Dieser ist ein Mass für die Zunahme der Oberfläche. Für oberflächenkontrollierte Reaktionen kann sowohl f als auch die Ratenkonstante ermittelt werden. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung der Oberflächenrate bei diffusionskontrollierten Prozessen nicht möglich.

Im Weiteren wurden so genannten “Ink Bottle Poren“ betrachtet. Für den Fall der Transportkontrolle muss bei diesen Poren die Lösungsrate auf die geometrische Oberfläche bezogen werden. Obwohl die B.E.T. Fläche wesentlich größer als

die geometrische Fläche ist.

Damit die Parameter der Ratengleichung miteinander vergleichbar sind, wurde in dieser Arbeit ein iteratives Verfahren zur Verifizierung der Ratengleichung eingeführt (siehe Abschnitt 4.2). Dabei wurden virtuelle Datensätze mit idealisiertem Lösungsverhalten zuerst verändert und im Anschluss daran ohne Kenntnis der Veränderungen wieder hergestellt. Danach wurde diese Methode auf reale Systeme angewandt. Es konnte sowohl für Kalkstein als auch für natürlichen Gips die Änderung der Reaktionsordnung bestätigt und die entsprechenden Parameter wie die Gleichgewichtskonzentration ermittelt werden. Trotz der unvollständigen Datensätze von Anhydrit konnte die Reaktionsordnung und die Gleichgewichtskonzentration bestimmt werden.

Für die hydrodynamischen Bedingungen im "Batch-" Experiment wurde in Abschnitt 3.5.1 die Dicke der Diffusionsgrenzschicht für die verwendeten Partikel experimentell ermittelt. Dies wurde aus der bekannten Oberflächenrate eines NaCl-Partikels und der Lösungsrate des "Batch-" Experiments berechnet. Die Ergebnisse wurden auf CaSO₄- Partikel übertragen. Dadurch sind zum ersten Mal die hydrodynamischen Bedingungen für ein Partikel im "Batch-" Experiment experimentell geklärt.

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

6.1.1 Gips

Mit dem "Rotating Disk-" Experiment wurde die Lösungsrate an der Gipsoberfläche bestimmt. Dabei wurde eine Ratenkonstante der Oberflächenreaktion k_{s1} abgeschätzt. Zudem konnte die Gültigkeit der fast linearen Kinetik bis mindestens 60% der Gleichgewichtskonzentration bestätigt werden.

Mit dem "Batch-" Experiment wurden die Raten über einen weiteren Konzentrationsbereich ermittelt. Durch die Verwendung der aus dem "Rotating Disk-" Experiment bestimmten Ratenkonstante k_{s1} der Oberflächenreaktion und der zuvor mit NaCl- Partikeln im "Batch-" Experiment bestimmten Transportrate (k_t) konnten die Messwerte angefügt werden. Die Änderung der Steigung der Kurve in der doppellogarithmischen Darstellung der experimentellen Rate R^e gegen $(1 - c/c_0)$ ist real und erfolgt nicht durch ein eventuell falsch bestimmtes c_0 . Die Änderung der Reaktionsordnung findet bei $c_s \approx 0.92c_0$ statt. Die Lösungsrate an der Oberfläche lässt sich durch Gleichung 5.1 beschreiben. Dabei konnten für $c < c_s$ Reaktionsordnungen $n > 1.5$ ausgeschlossen werden. Für die hydrodynamischen Bedingungen im "Batch-" Experiment gilt fernab des Gleichgewichts die "gemischte Kinetik". Daraus folgt, dass k_{s1} und k_t die gleiche Größenordnung haben. Nahe des Gleichgewichts ist die Lösungsrate rein durch die Reaktionen an der Oberfläche kontrolliert. Erst durch die Kenntnis sowohl der Transport- als auch der Oberflächenratenkonstanten kann die Lösungskinetik des Gipses beschrieben werden. Für den synthetischen Gips konnte gezeigt werden, dass die

Ordnung der Lösungskinetik im gesamten Konzentrationsbereich den Wert $n = 1$ hat. Durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten wurde für den Oberflächenprozess eine Aktivierungsenthalpie $\Delta G = 30.0 \pm 6.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Die ermittelten Werte stimmen gut mit denen in der Literatur angegebenen überein.

6.1.2 Anhydrit

Für die hydrodynamischen Bedingungen des "Rotating Disk-" Experiments war die Lösungskinetik des Anhydrits oberflächenkontrolliert. Die Lösungsraten können bis zur Gleichgewichtskonzentration des Gipses durch Gleichung 5.6 beschrieben werden. Für die Aktivierungsenthalpie wurde der Wert $\Delta G = 38.9 \pm 4.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt. Es wurde eine Abhängigkeit der Ratenkonstanten von der NaCl-Konzentration gefunden. Die Daten stimmen mit denen in der Literatur zum Teil überein. Die Richtigkeit der Daten von James und Lupton (1978) wird bezweifelt. Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, dass sowohl für Anhydrit als auch für Gips die Transport- und Oberflächenprozesse eindeutig geklärt sein müssen. Es dürfen folglich keine unklaren hydrodynamischen Bedingungen herrschen.

Sowohl für den Gips als auch für den Anhydrit stehen noch Experimente aus. Noch ist unklar was beim Gips das Ändern der Reaktionsordnung hervorruft. Weitere Lösungsexperimente mit synthetischen Gips und möglichen Spurenelementen könnten diese Frage beantworten.

Für den Anhydrit müsste die Lösungsrate bis zur Gleichgewichtskonzentration bestimmt werden. Dazu können die Lösungsraten bei Temperaturen über 42°C bestimmt werden, da hier der Anhydrit vor dem Gips ausfällt.

Literaturverzeichnis

- Alkattan, M., Oelkers, E. H., Dandurand, J. L., und Schott, J. (1997). Experimental studies of halite dissolution kinetics. 1. The effect of saturation state and the presence of trace metals. *Chem. Geol.*, **137**, 201–219.
- Anbeek, C. (1992). Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1461–1469.
- Appelo, C. A. J. und Postma, D. (1999). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema, Rotterdam, third edition.
- Barton, A. F. M. und Wilde, N. M. (1971). Dissolution Rates of Polycrystalline Samples of Gypsum and Orthorhombic Forms of Calcium Sulphate by a Rotating Disc Method. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3590–3597.
- Buhmann, D. und Dreybrodt, W. (1985a). The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. 1. Open system. *Chem. Geol.*, **48**, 189–211.
- Buhmann, D. und Dreybrodt, W. (1985b). The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. 2. Closed system. *Chem. Geol.*, **53**, 109–124.
- Christoffersen, J. und Christoffersen, M. R. (1976). The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate in water. *J. of Crystal Growth*, **35**, 79–88.
- Cooper, A. H. (1986). Subsidence and foundering of strata causes by the dissolution of Permian gypsum in the Ripon and Bedale areas, North Yorkshire. In G. M. Harwood und D. B. Smith, editors, *The English Zechstein and Related Topics*, volume 22, pages 127–139. Geological Society Special Publication.
- Dreybrodt, W. (1988). *Processes in Karst Systems*. Springer Series in Physical Environment No. 4. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo.
- Dreybrodt, W. (1990). The role of dissolution kinetics in the development of karst aquifers. *J. Geol.*, **98**, 639–655.

- Dreybrodt, W. (1996). Principles of early development of karst conduits under natural and man-made conditions by mathematical analysis of numerical models. *Water Resources Research*, **32**, 2923–2935.
- Dreybrodt, W. und Gabrovšek, F. (2000). Comment on: Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solution and initiation of gypsum karst by Michael A. Raines and Thomas A. Dewers in *Chemical Geology* 140, 29–48, 1997. *Chem. Geol.*, **168**, 169–172.
- Dreybrodt, W., Laukner, J., Liu, Z., Svensson, U., und Buhmann, D. (1996). The kinetics of reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3375–3381.
- Dreybrodt, W., Romanov, D., und Gabrovšek, F. (2001). Karstification below dam sites: a model of increasing leakage from reservoirs. In B. F. Beck und J. G. Herring, editors, *Geotechnical and environmental applications of karst geology and hydrology*, pages 131–137, Lisse / Abingdon / Exton (PA) / Tokyo. BALKEMA PUBLISHERS.
- Eisenlohr, L., Meteva, K., Gabrovšek, F., und Dreybrodt, W. (1999). The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 989–1002.
- Ford, D. C. und Williams, P. W. (1989). *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman.
- Gabrovšek, F. (2000). *Evolution of early karst aquiferes: from simple principles to complex models*. PhD dissertation, University of Bremen.
- Gautier, J. M., Oelkers, E. H., und Schott, J. (2001). Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1059–1070.
- Hales, B. und Emerson, S. (1997). Evidence in support of first-order dissolution kinetics of calcite in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **148**, 317–327.
- Hodson, M. E. (1998). Micropore surface area variation with grain size in unweathered alkali feldspars: implications for surface roughness and dissolution studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 3429–3435.
- Hodson, M. E., Lee, M. R., und Parsons, I. (1997). Origins of the surface roughness of unweathered alkali feldspar grains. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3885–3896.

- James, A. N. (1992). *Soluble materials in civil engineering*. Ellis Horwood, Chichester.
- James, A. N. und Lupton, A. R. R. (1978). Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic systems. *Geotechnique*, **28**, 249–272.
- Keir, R. S. (1980). The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 241–252.
- Klimchouk, A. (1996). Sulphate rocks as an area for karst development. In A. Klimchouk, D. Lowe, A. Cooper, und U. Sauro, editors, *Gypsum karst of the world*, volume 25 of *Physical Speology, special issue*, pages 9–20. Int. J. Speol.
- Klimchouk, A., Lowe, D., Cooper, A., und Sauro, U., editors (1996). *Gypsum karst of the world*, volume 25 of *Physical Speology, special issue*. Int. J. Speol.
- Lasaga, A. C. (1998). *Kinetic Theory in Earth Sciences*. Princeton Ser. in Geochem. Princeton Univ. Press, Princeton.
- Lebedev, A. L. und Lekhov, A. V. (1990). Dissolution kinetics of natural gypsum in water at 5–25°C. *Geochem. Int.*, **27**, 85–94.
- Levich, V. G. (1962). *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice–Hall, Englewood Cliffs.
- Liu, S. T. und Nancollas, G. H. (1971). The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2295–2311.
- Liu, Z. (1996). *The Rate-determining Mechanisms for the Dissolution and Precipitation of Calcite in CO₂-H₂O Solutions with Turbulent Motion*. PhD dissertation, University of Bremen.
- Liu, Z. und Dreybrodt, W. (1997). Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O–CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 2879–2889.
- Luikov, A. V. (1968). *Analytical heat diffusion theory*. Academic Press, London; New York.
- Mandelbrot, B. B. (1983). *The fractal geometry of nature*. Freeman, New York.
- Mucci, A. (1983). The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and 1 atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.*, **238**, 780–799.

- Nernst, W. (1904). Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. *Z. Phys. Chem.*, **47**, 52–55.
- Nielsen, A. E. (1980). Transport Control in Crystal Growth from Solution. *Croatica Chemica Acta*, **53**, 255–279.
- Palmer, A. N. (1991). The origin and morphology of limestone caves. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **103**, 1–12.
- Pleskov, Y. V. und Filinovskii, V. Y. (1976). *The Rotating Disc Electrode*. Studies in Soviet Science.
- Plummer, L. N. und Wigley, T. M. L. (1976). The dissolution of calcite in CO₂ saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 191–202.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., und Parkhurst, D. L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.*, **278**, 179–216.
- Raines, M. A. und Dewers, T. A. (1997). Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solution and initiation of gypsum karst. *Chem. Geol.*, **140**, 29–48.
- Siemers, J. und Dreybrodt, W. (1998). Early development of karst aquifers on percolation networks of fractures in limestone. *Water Resources Research*, **34**, 409–419.
- Sjöberg, E. L. (1983). Mixed kinetics control of calcite dissolution rates. *Sci. Geol. Mem.*, **71**, 119–126.
- Skelland, A. H. P. (1974). *Diffusional mass transport*. Wiley.
- Stumm, W. und Morgan, J., J. (1996). *Aquatic Chemistry*. JOHN WILEY & SONS, INC, New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore, third edition.
- Svensson, U. und Dreybrodt, W. (1992). Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO₂-water systems approaching calcite equilibrium. *Chem. Geol.*, **100**, 129–145.
- White, W. B. (1988). *Geomorphology and hydrology of karst terrains*. Oxford Univ. Press, New York.
- White, W. B. und Longyear, J. (1962). Some limitations on speleogenetic speculation imposed by hydraulics of groundwater flow in limestone. *Nittany Grotto Newl.*, **10**, 155–167.

Zhang, J. W. und Nancollas, G. H. (1990). Mechanisms of Growth and Dissolution of Sparingly Soluble Salts. In M. F. Hochella und A. F. White, editors, *Mineral-Water Interface Geochemistry*, pages 365–396, Washington, DC; United States. Mineralogical Society of America.

Anhang A

Tabellenanhang

Tabelle A.1: Lösungsparameter der Gleichung 5.1 für das Marienglas für verschiedene NaCl- Konzentrationen und Temperaturen.

Marienglas	k_{s1} [$10^{-5} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2\text{s}}$]	n1	k_{s2} [$\frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2\text{s}}$]	n2	k_t [$10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2\text{s}}$]	c_0 [$10^{-3} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$]
T = 20°C						
0g NaCl / 1 H ₂ O	13.0	1.0	3.0	4.5	1.6	15.4
1g NaCl / 1 H ₂ O	18.0	1.2	4.0	4.0	1.7	16.98
3g NaCl / 1 H ₂ O	20.0	1.2	0.03	2.9	2.0	19.45
5g NaCl / 1 H ₂ O	22.0	1.1	5.0	4.0	2.2	21.57
7g NaCl / 1 H ₂ O	24.0	1.2	2.0	3.9	2.4	23.44
T = 5°C						
0g NaCl / 1 H ₂ O	7.2	1.2	$7.76 \cdot 10^{-3}$	2.9	0.98	13.79
1g NaCl / 1 H ₂ O	8.2	1.2	$5.0 \cdot 10^{-2}$	3.5	1.1	15.44
3g NaCl / 1 H ₂ O	9.0	1.2	$1.58 \cdot 10^{-3}$	2.2	1.2	17.46
5g NaCl / 1 H ₂ O	12.0	1.2	$4.0 \cdot 10^{-2}$	3.4	1.4	19.88
7g NaCl / 1 H ₂ O	14.0	1.2	1.0	4.1	1.5	20.86

Tabelle A.2: Lösungsparameter der Gleichung 5.6 von Anhydrit für verschiedenen NaCl- Konzentrationen und Temperaturen.

Anhydrit	k_s [$10^{-6} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2 \text{s}^1}$]	n	k_t [$10^{-4} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2 \text{s}^1}$]	c_0 [$10^{-3} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$]	$c_{eq}(\text{anhy})$ [$10^{-3} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$]	$c_{eq}(\text{gips})$ [$10^{-3} \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^3}$]
T = 20°C						
0g NaCl / 1 H ₂ O	7.1	5.4	2.3	n.b.	23.57	15.31
1g NaCl / 1 H ₂ O	8.3	5.5	2.5	25.8	25.27	16.79
3g NaCl / 1 H ₂ O	9.3	4.5	2.7	28.0	27.95	19.03
5g NaCl / 1 H ₂ O	13.2	4.0	2.9	30.1	30.14	20.87
7g NaCl / 1 H ₂ O	15.5	4.5	3.2	33.7	32.01	22.38
T = 10°C						
0g NaCl / 1 H ₂ O	4.0	4.5	1.8	n.b.	22.87	14.44
1g NaCl / 1 H ₂ O	5.0	4.3	2.0	24.95	24.50	15.86
3g NaCl / 1 H ₂ O	6.6	4.4	2.4	29.8	27.03	18.02
5g NaCl / 1 H ₂ O	6.8	3.2	2.3	28.7	29.07	19.78
7g NaCl / 1 H ₂ O	8.3	2.6	2.4	30.6	30.81	21.23
T = 5°C						
0g NaCl / 1 H ₂ O	3.0	4.8	1.5	21.4	21.96	13.89
1g NaCl / 1 H ₂ O	3.7	4.2	1.8	24.7	23.59	15.29
3g NaCl / 1 H ₂ O	3.8	3.0	1.8	25.2	26.14	17.40
5g NaCl / 1 H ₂ O	5.9	3.2	2.0	27.9	28.25	19.12
7g NaCl / 1 H ₂ O	5.9	5.3	2.1	29.6	29.99	20.53

Anhang B

Einfluss der Fehler auf die Parameter der Ratengleichung

Im Folgenden wird der Einfluss und die Korrelation der einzelnen Parameter der Ratengleichung 3.2 diskutiert. Dies soll anhand des Beispiels der Marienglasdaten erfolgen.

In Abb. B.1 und B.2 ist die doppellogarithmische Auftragung der Lösungsraten R^e gegen $(1 - c/c_0)$ dargestellt (Erläuterungen siehe Kapitel 5). In der Abb. B.1

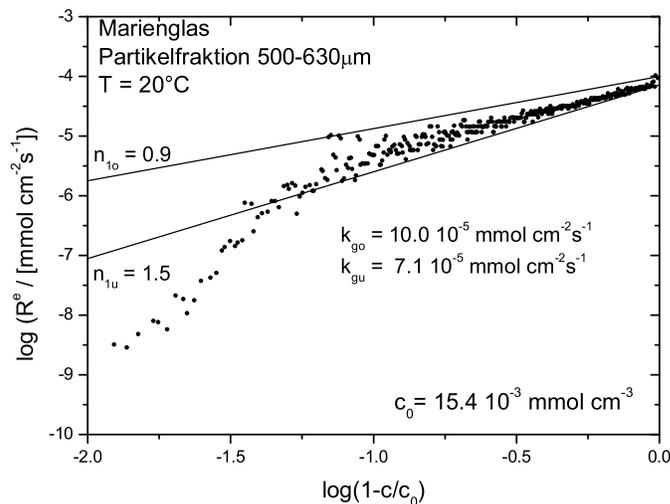


Abbildung B.1: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1 - c/c_0)$. Der Wert c_0 wurde mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt.

wurde der Bereich fernab der Gleichgewichtskonzentration mit zwei Geraden eingeschränkt. In diesem Bereich wird die Lösungsrate durch $R^e = k_g(1 - c/c_0)^{n_1}$

beschrieben. Die grafisch abgeschätzten Geraden zeigen mögliche Extremwerte für k_g und n_1 . Dabei wurde zwischen oberen und unteren Extremwert unterschieden. Je nach Interpretation können die Anfangsraten um ca. 30% von einander abweichen. Die Ordnung der Kinetik n_1 variiert zwischen 0.9 und 1.5. Die mit n_{1u} , n_{1o} , k_{gu} und k_{go} berechneten Raten unterscheiden sich bei ca. 90% der Sättigungskonzentration um einen Faktor 6. Dabei sind diese Lösungsraten mindestens eine Größenordnung niedriger als ihre entsprechenden Anfangsraten.

Die Abb. B.2 zeigt die Auswirkung der Fehler für den Bereich nahe der Gleichgewichtskonzentration. Dieser Bereich wurde mittels graphischer Abschätzung

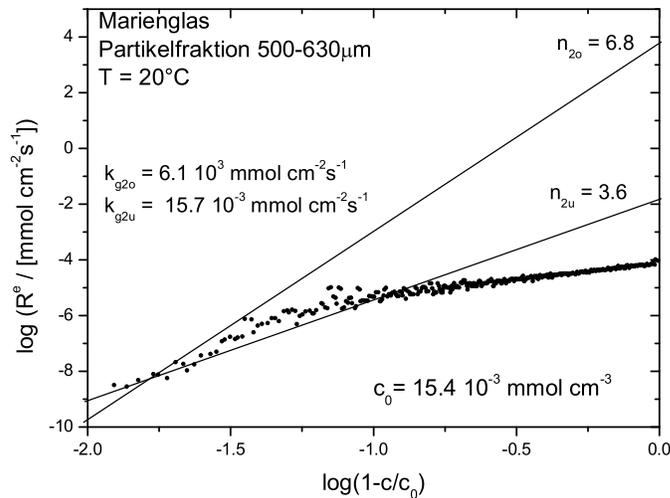


Abbildung B.2: Doppellogarithmische Darstellung der Lösungsrate R^e gegen $(1 - c/c_0)$. Der Wert c_0 wurde mit der in Abschnitt 4.2 entwickelten Methode bestimmt.

durch zwei Geraden eingeschränkt. In diesem Bereich wird die Lösungsrate durch $R^e = k_{g2}(1 - c/c_0)^{n_2}$ beschrieben. Dabei wurde zwischen oberen und unteren Extremwert unterschieden. Die Ordnung der Kinetik n_2 variiert zwischen 3.6 und 6.8. Die mit n_{2u} , n_{2o} , k_{g2u} und k_{g2o} berechneten Raten unterscheiden sich bei ca. 95% der Sättigungskonzentration um einen Faktor 26. Dabei sind diese Lösungsraten mindestens drei Größenordnung niedriger als die Anfangsrate.

Bei der Beschreibung der Lösungskinetik ist die Größenordnung der Anfangsrate von entscheidender Bedeutung. Für die weitere Interpretation ist das qualitative Verhalten entscheidend. Mit den Parametern k_{g2} und n_2 können die Lösungsraten nahe der Gleichgewichtskonzentration beschrieben werden, doch ihre Werte können physikalisch nicht interpretiert werden.

Anmerkung: Ein großer Teil, der in dieser Arbeit zusammengefassten Ergebnisse ist oder wird publiziert.

Veröffentlichungsliste

- Jeschke, A. A., Vosbeck, K. und Dreybrodt, W. (2001). Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 27 - 34.
- Jeschke, A. A. und Dreybrodt, W. (2002). Dissolution rates of minerals and their relation to surface morphology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **In Press**.
- Jeschke, A. A. und Dreybrodt, W. (2001). Pitfalls in the determination of empirical dissolution rate equations of minerals from experimental data and a way out: An iterative procedure to find valid rate equations, applied to Ca- carbonates and -sulphates. *Chem. Geol.*, **In Press**.