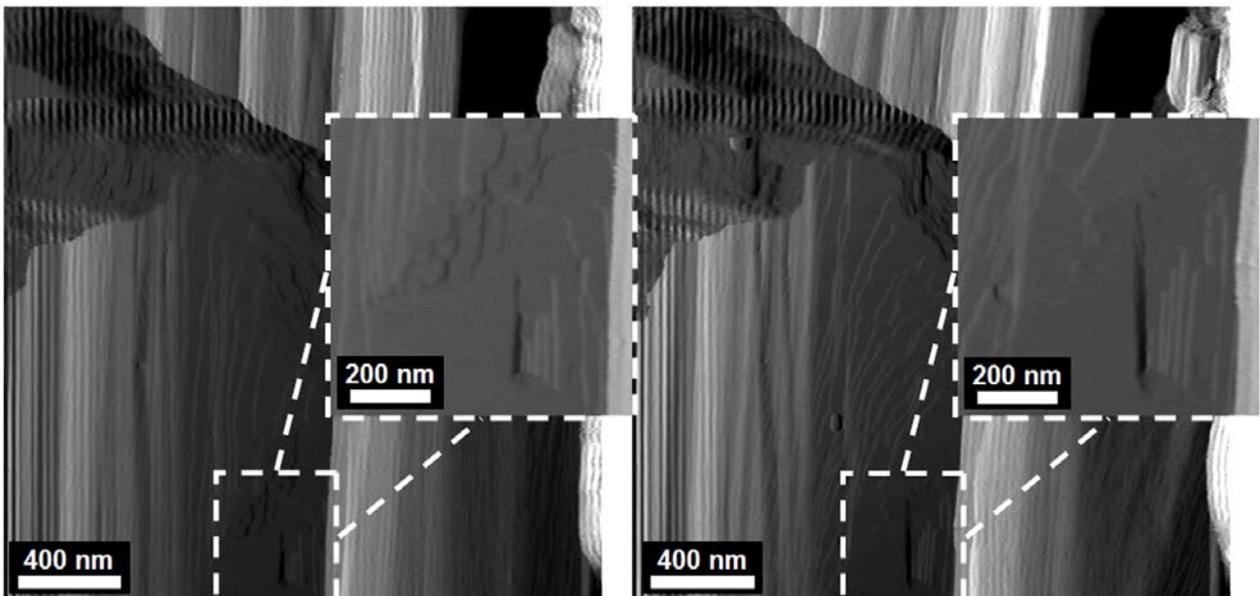


Lars Niemann

## Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab





Lars Niemann

**Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens:  
Makroskopische Reaktionsraten und  
Mechanismen in molekularem Maßstab**

**Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte**

Schriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie,  
Universität Karlsruhe (TH)

Band 28

# **Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab**

von  
Lars Niemann



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),  
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 2004  
Referenten: Priv.-Doz. Dr. Dirk Bosbach, Prof.-Dr. Rolf Nüesch

Anschrift des Autors:

Lars Niemann  
Bärenweg 24  
D – 76149 Karlsruhe

Anschrift der Schriftleitung:

Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte  
Institut für Mineralogie und Geochemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
D – 76128 Karlsruhe

## Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2005  
Print on Demand

ISSN 1618-2677  
ISBN 3-937300-64-3



Universität Karlsruhe (TH)

Thema:

**Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens:  
Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften,  
Institut für Mineralogie und Geochemie,  
Universität Karlsruhe (TH)

Tag der Prüfung: 22. Dezember 2004

Hauptreferent: Priv.-Doz. Dr. Dirk Bosbach

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Nüesch

vorgelegt von: Dipl.-Min. Lars Niemann  
aus Hagen, Westf.

Abgabetermin: 17. November 2004



Für Lara-Marie Sophie

Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ist ein Ozean.  
(Sir Isaac Newton, engl. Mathematiker, Physiker und Astronom, 1643-1727)



## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Danksagungen .....	V
Abbildungsverzeichnis .....	VII
Tabellenverzeichnis .....	XIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Das System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	3
1.2 Das Prinzip des Gipsabbindens .....	4
1.2.1 Das Reaktionsmodell .....	5
1.2.2 Das Reaktionsmodell in verdünnter Suspension.....	6
1.3 Speziationsrechnung und Modellierung.....	7
1.4 Kenntnisstand in der Literatur zu $\text{CaSO}_4$ .....	8
1.4.1 Thermodynamische Daten .....	9
1.4.2 Kristallographische Daten.....	10
1.4.3 Reaktionskinetik im System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	12
2 Thermodynamische Modellierung.....	13
2.1 Gleichgewichtsthermodynamik.....	13
2.2 Sättigung.....	15
2.3 Aktivitätskoeffizientenmodelle für Elektrolytlösungen .....	16
2.4 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei geringer Ionenstärke ( $I < 0,5$ ).....	17
2.5 Speziation im System $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	18
3 Reaktionskinetik von Mineralauflösung und Wachstum.....	21
3.1 Molekulare Mechanismen - Nanotopographie der Mineraloberfläche .....	21
3.2 Mikroskopisch-makroskopische Korrelation oberflächenreaktionskontrollierter Kinetik.....	24
3.3 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	27
3.4 Allgemeine Ratengleichung .....	28
3.5 Empirische Beschreibung kinetisch kontrollierter Reaktionen .....	29
3.6 Additiveinflüsse an der Mineral-Fluid-Grenzschicht.....	30
3.7 Keimbildung.....	32
4 Probencharakterisierung und experimentelles Vorgehen .....	37
4.1 Bestimmung der Probenoberfläche .....	38
4.2 Probenmaterial.....	39
4.2.1 Halbhydrat Probe .....	39
4.2.2 Dihydrat Probe .....	41
4.2.3 Chemische Additive.....	42
4.3 Lösungspräparation .....	43
4.4 Makroskopische Experimente zu Auflösung und Wachstum .....	44
4.4.1 Konduktometrie .....	45

4.4.2	Statische Batch-Versuche (SBV) - HH-Auflösung.....	47
4.4.3	Durchfluß-Experimente (DFE) - DH-Wachstum.....	50
4.5	Experimenteller Aufbau der Keimbildungsexperimente.....	53
4.6	Mikroskopische Experimente mit dem Rasterkraftmikroskop.....	55
4.6.1	HH-Auflösung.....	58
4.6.2	DH-Wachstum .....	60
4.7	Aufbau der Input Datei des hydro-(geo-)chemischen Rechencodes PHREEQC-2, Version 2.8 .....	61
4.8	Quantifizierung des Reaktionsverlaufs in Pasten.....	62
4.8.1	Zeitaufgelöste FT-Ramanspektroskopie .....	62
4.8.2	Zeitaufgelöste Synchrotron-Röntgendiffraktometrie.....	64
5	Ergebnisse und Diskussion .....	66
5.1	Reaktionskinetik der HH-DH-Umwandlung.....	66
5.1.1	Die Reaktionskinetik der Halbhydrat-Auflösung .....	66
5.1.2	Die Reaktionskinetik des Dihydrat-Kristallwachstums .....	69
5.1.3	DH-Keimbildung .....	71
5.1.3.1	Homogene Keimbildung.....	74
5.1.3.2	Heterogene Keimbildung.....	75
5.1.3.3	Berechnung des kritischen Keimradius .....	78
5.1.3.4	Berechnung der entstehende DH-Masse als Funktion der Übersättigung.....	79
5.1.3.5	Berechnung einer DH-Wachstumsrate aus den Experimenten zur homogenen Keimbildung.....	80
5.2	Rasterkraftmikroskopische Beobachtungen.....	81
5.2.1	Die Nanotopographie der $\alpha$ -Halbhydrate .....	81
5.2.2	Mikroskopische Mechanismen der $\alpha$ -Halbhydrat-Auflösung in untersättigter Lösung.....	84
5.2.3	Die Dihydrat Nanotopographie .....	86
5.2.4	Mikroskopische Mechanismen des Dihydrat-Kristallwachstum in übersättigter Lösung.....	87
5.3	Das quantitative Reaktionsmodell einer HH-DH-Umwandlung.....	93
5.4	In-situ Quantifizierung des Reaktionsverlaufs in Pasten .....	97
5.4.1	FT-Ramanspektrometrie .....	98
5.4.2	Synchrotron-Röntgendiffraktometrie.....	100
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	102
6.1	Zusammenfassung .....	102
6.2	Anwendung der geochemischen Modellrechnung mit PHREEQC.....	104
6.3	Ausblick.....	105

Anhang .....	107
A Übersicht der Halbhydrate .....	107
B Methylcelluloseether.....	107
C Eingabedatei des geochemischen Rechencodes PHREEQC .....	108
D Publikationen im Rahmen dieser Arbeit.....	111
Literaturverzeichnis.....	113
Lebenslauf .....	127



## Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis September 2004 im Rahmen eines DFG-Projekts von Herrn Priv.-Doz. Dr. Dirk Bosbach unter seiner Leitung am Institut für Nukleare Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Dafür und für seine fortwährende Unterstützung, sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft während der Anfertigung dieser Arbeit, gilt ihm mein herzlicher Dank.

Herrn Professor Rolf Nüesch vom Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe und Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Kooperationspartnern im DFG-Projekt am Institut für konstruktiven Ingenieurbau, FB 14, Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens, Universität Kassel, Dr. Carsten Vellmer und Dr. Bernd Middendorf, für ihre aktive Hilfe bei dieser Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Clemens Walther und Frau Hye-Ryun Cho, Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, möchte ich für ihre theoretische sowie praktische Hilfe bei der Einarbeitung in das neue Themengebiet der Laser-induzierten Breakdown-Detektion sehr danken.

Herrn Professor Dr. Wolfgang Voigt und Frau Dr. Daniela Freyer, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitskreis Salzchemie, TH Bergakademie Freiberg danke ich für die Möglichkeit das FT-Ramanspektrometer zu nutzen und ihre theoretische und praktische Anleitung.

Bei Herrn Ingo Müller, Fa. Hercules, Düsseldorf, Herrn Dr. Heinz-Josef Weyer und Herrn Dr. Bernd Schmitt, Paul Scherer Institut, Villingen, Schweiz möchte ich für die Unterstützung der Synchrotron-Röntgendiffraktometrie Messungen, die Bereitstellung der Meßzeit sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre herzlich danken.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Andreas Bauer, Frau Dr. Kathy Dardenne, Elke Bohnert, Cordula Nies, Eva Soballa und Tanja Kisely für die aktive Unterstützung meiner Arbeit am INE ganz herzlich bedanken.

Für die Herstellung vieler kleiner und großer Dinge, insbesondere der Durchflußreaktoren, gilt mein Dank den Herrn Volker Krepper, Erwin Schmitt und Andre Bechtel, Werkstatt des Instituts für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe.

Ich möchte mich stellvertretend für alle Mitarbeiter der Hauptabteilung Bibliothek und Medien, Forschungszentrum Karlsruhe bei Frau Stern und Frau Hill bedanken, die durch ihr Engagement die breite Literaturrecherche ermöglicht haben.

Nennen möchte ich auch das Doktorandenzimmer im INE, danke Felix Brandt, Heike Pieper, Marie Marques und Fabian Böhm für die lustige Zeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen nicht namentlich genannten Kollegen des Instituts für Nukleare Entsorgung bedanken, die mir mit ihrer offenen Art und dem sehr guten Arbeitsklima, meine Arbeit erleichtert haben.

Bei meiner Familie möchte ich mich besonders herzlich bedanken für ihr Verständnis, ihre Toleranz und ihre moralische Unterstützung und Entlastung während und vor allem in der Endphase meiner Dissertation.

## Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1-1:** Rasterelektronenmikroskopisches Bild einer abgebundenen Gipspaste. Ausgangsmaterial  $\beta$ -Halbhydrat (Middendorf, Universität Kassel, pers. Mitteilung) .....5
- Abb. 1-2:** Phasendiagramm des Calciumsulfat-Systems (Yamamoto and Kennedy, 1969) ..... 9
- Abb. 1-3:** (Metastabile) Löslichkeiten des Calciumsulfat-Systems (Kruis and Späth, 1951; Murat et al., 1977). Die gestrichelte Linie zeigt den Temperaturschnitt bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Löslichkeiten ( $L$ ) der Minerale sind in  $\text{g l}^{-1}$  angegeben. 10
- Abb. 1-4:** Kristallstruktur des Bassanit (Bezou et al). Projektion entlang der  $[001]$ -Richtung.  $\text{CaO}_8$ - $\text{CaO}_9$ -Polyeder bilden zusammen mit den Sulfat-Tetraedern das dreidimensionale Grundgerüst. Das Kristallwasser befindet sich in Kanälen parallel  $[001]$ . ..... 11
- Abb. 1-5:** Kristallstruktur des Gipses (Perderson 1982). Projektion in  $[001]$ -Richtung. Die  $\text{CaO}_8$ -Polyeder- und Sulfat-Tetraederketten bilden eine Doppelschichtstruktur, die mit Hilfe des Kristallwassers zusammengehalten wird. Die perfekte Spaltbarkeit des Gipses beruht auf den schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in halber  $b$ -Translation. .... 12
- Abb. 2-1:** Eingabedatei im geochemischen Rechencode PHREEQC ..... 19
- Abb. 2-2:** Ausgabedatei des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC. Angegeben sind Molalität, Aktivität sowie der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  der Spezies ..... 20
- Abb. 3-1:** Modell einer realen Mineraloberfläche nach Kossel: (A) Terrasse, (B) Stufe (engl. step), (C) Halbkristalllage (engl. kink), (D) Adatom, (E) Lochkeim (Ätzgrube), (F) doppelte Halbkristalllage ..... 22
- Abb. 3-2:** Teilschritte der Integration eines elementaren Bausteins an der Mineral-Fluid-Grenzschicht (Lasaga, 1998). (1.) Volumendiffusion und Dehydratation, Anlagerung an Mineraloberfläche, (2.) Anlagerung an der Kristallstufe, Dehydratation, (3.) Diffusion an der Kristallkante, Anlagerung an der Halbkristalllage, Dehydratation. .... 24
- Abb. 3-3:** Reaktionsrate als Funktion der Sättigung nach Sunagawa (1984). (1.) Nahe des Gleichgewichts wird die Reaktion von Oberflächenreaktionen kontrolliert (Spiralwachstum  $R \sim S^2$ ). (2.) Zweidimensionale Keimbildung und Spiralwachstum finden im Intervall  $S' < S < S''$  statt ( $R \sim \exp S$ ), (3.) bei höheren Sättigungen  $S > S''$  bestimmt die Diffusion die Reaktion ( $R \sim S$ ). Die Nanotopographie wird rau (Sunagawa, 1994) ..... 25
- Abb. 3-4:** Konzentrationsverlauf an der Mineral-Fluid-Grenzschicht mit  $S_L$  - Sättigung in der Lösung,  $S_{eq}$  - Sättigung im thermodynamischen Gleichgewicht. (a) Kein Konzentrationsgradient, die Rate ist oberflächenreaktionskontrolliert, (b) transport-(diffusions-)kontrollierte Reaktion aufgrund des Konzentrationsgradienten an der Grenzschicht ..... 26
- Abb. 3-5:** Mineral-Additiv-Wechselwirkung. (a) Unbelegte Mineraloberfläche, (b) Additivmoleküle (schwarze Quader) blockieren spezifisch Oberflächenplätze, (c) Additivmoleküle belegen homogen die Mineraloberfläche, (d) das Kristallwachstum schreitet trotz sorbierter

Inhibitormoleküle fort (dunkelgraue Bausteine). Die Integrität der Stufenkante geht verloren. ....	32
<b>Abb. 3-6:</b> Verlauf der freien Gibbs-Energie ( $\Delta G_K$ ) als Funktion des Keimradius. Kristallkeime mit einem Radius $r$ größer dem kritischen Radius $r_{\text{krit}}$ bilden Cluster. Cluster größer einem stabilen Radius $r_{\text{st}}$ sind stabil und wachsen weiter. ....	33
<b>Abb. 3-7:</b> Einzelschritte bis zur Bildung eines kritischen Keims: (a) Agglomeration spezifischer Spezies in Lösung, (b) strukturelle Unordnung, Neubildung und Auflösung von Clustern, (c) Bildung eines stabilen Keims nach einer Induktionszeit $t_{\text{ind}}$ , aufgrund der wenigen Moleküle im kritischen Keim ergibt sich eine Nahordnung, (d) strukturelle Ordnung, Kristallkeim wächst in Abhängigkeit der Übersättigung und er bildet Kristallflächen aus. ....	33
<b>Abb. 4-1:</b> Feldemissionsrasterelektronenmikroskopisches Bild (Rückstreuelektronen) er $\alpha$ -HH Probe, Fa. Knauf, Korngrößenfraktion 63 bis 125 $\mu\text{m}$ , Cr-bedampft auf Leit-Tab präpariert, Beschleunigungsspannung 25 kV. ....	40
<b>Abb. 4-2:</b> Feldemissionselektronenmikroskopische Bild (Sekundärelektronen) der $\beta$ -HH Probe, Ausgangsmaterial DH, Fa. Merck, nach einer Woche bei 105 $^{\circ}\text{C}$ , Cr-bedampft auf Leit-Tab Substrat, 25 kV. ....	41
<b>Abb. 4-3:</b> Feldemissionsrasterelektronenmikroskopisches Bild (Sekundärelektronen) der DH Probe nach 8 Wochen oberflächenkontrolliertem Wachstum und Ostwald-Reifung, Cr-bedampft auf Leit-Tab Substrat. Beschleunigungsspannung 27,5 kV. ....	42
<b>Abb. 4-4:</b> Kalibration der Leitfähigkeit für $\text{CaSO}_4$ -haltige Lösungen bei Raumtemperatur. Die Fitfunktion zweiter Ordnung reproduziert die Konzentrationsdaten mit einem Fehler kleiner 1 %. ....	47
<b>Abb. 4-5:</b> Kalibration der Leitfähigkeit für $\text{CaSO}_4$ -haltige Lösungen mit 200 mM NaCl als Hintergrundelektrolyt bei Raumtemperatur. Die Fitfunktion zweiter Ordnung reproduziert die Konzentrationsdaten mit einem Fehler kleiner 1 %. ....	47
<b>Abb. 4-6:</b> Aufbau eines statischen Batch-Versuchs. (A) Rechner, (B) Konduktometer, (C) LF-Meßzelle (D) Rührer, teflummantelt, (E) Reaktionsgefäß, (F) Wasserbad, (G) Heizplatte. ....	48
<b>Abb. 4-7:</b> Auflösungsrate als Funktion der Rührfrequenz im statischen Batch-Versuch (SBV). ....	49
<b>Abb. 4-8:</b> Schematischer Aufbau eines Durchfluß-Experiments. (A + B) Reservoir, (C) Peristaltik-Pumpe, (D) Zusammenfluß der Lösungen, (E) Wasserbad, (F) Durchfluß-Reaktor, (G) Magnetrührer mit Heizplatte, (H) Leitfähigkeits Elektrode in Durchflußzelle, (I) Abfluß, (J) Computer, (K) Konduktometer. ....	51
<b>Abb. 4-9:</b> Querschnitt eines Durchfluß-Reaktors (Material Plexiglas). (A) Bodenkörper mit Einlaß, (B) HDPE-Fritte als Filterhalter, (C) Dichtung, Plexiglasring mit zwei Viton O-Ringen, (D) schwebend gelagerter teflummantelter Magnetrührer, (E) Oberkörper mit Auslaß (Brandt, 2003). ....	51
<b>Abb. 4-10:</b> DH-Wachstumsrate als Funktion der Pumprate. Jeweils gleich Startbedingungen: Übersättigung $S_{\text{DH}} = 2$ , Masse $m_{\text{DH}} = 350 \text{ mg}$ . ....	52

- Abb. 4-11:** Schematischer Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD). (A) PFA-Reaktor und teflonummantelter Rührer, (B) Nd-YAG Laser, (C) Linsensystem, (D) Durchflußküvette mit Keimen, (E) optische Detektion mittels CCD-Kamera, (F) akustische Detektion mittels piezoelektrischem Wandler, (G) Peristaltik-Pumpe .....54
- Abb. 4-12:** Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. (A) Mineraloberfläche, (B) Blattfeder mit atomar feiner Spitze, (C) Piezoscanner, (D) Laser, (E) 4-Segment-Photodiode.....56
- Abb. 4-13:** Schematische Darstellung der Halbhydrat-Morphologie. Die Kristallflächen sind indiziert (Hummel et al., 2003).....58
- Abb. 4-14:** Optisches Bild der  $\alpha$ -HH Probe (AKN UN), Aufnahme mit Hilfe der CCD-Kamera des RKMs, Probe ist meßfertig ausgerichtet, (A) Leit-Tab, (B) (110) Kristallfläche, senkrecht zum Bild verläuft die kristallographische c-Achse des HHs, (C) Rückseite der Meßspitze (D) Blattfeder, (E) Piezoscanner. ....59
- Abb. 4-15:** RKM-Experiment in Lösung, Batch-Aufbau, schematisch, (A) Probenhalter, (B) Mineraloberfläche, (C) Lösungstropfen (~ 150 ml), (D) Unterseite der Piezokeramik mit Blattfeder. ....59
- Abb. 4-16:** Schematische Darstellung der Gips Morphologie. Hauptkristallflächen sind indiziert. ....60
- Abb. 4-17:** Flußdiagramm einer quantitativen Modellierung der HH-DH Auflösungs- und Ausfällungskinetik. ....61
- Abb. 4-18:** Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers. (A) Anregungslaser, (B) Probe im Grundzustand, (C) Probe nach Anregung, (D) elastisch gestreutes Licht (Rayleigh), (E) inelastischgestreutes Licht (Raman), (F) Rayleigh-Filter, (G) Spektrometer, (H) Detektor. ....63
- Abb. 4-19:** Experimenteller Aufbau der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktion. (A) Röntgenstrahl, (B) Kollimatorspiegel, (C + D) Si (111) Monochromatorkristalle, (E) Fokusspiegel (vertikal), (G) Probenhalter, Markröhrchen auf rotierendem Goniometerkopf, (F) variabel justierbarer hochauflösender Streifendetektor. ....65
- Abb. 5-1:** Verlauf der oberflächennormierten Auflösungsrate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -HH als Funktion der Untersättigung ( $0 \geq S_{HH} \geq 1$ ). Deutlich ist die unterschiedliche Reaktionskinetik der beiden HH zu erkennen. ....67
- Abb. 5-2:** Vergleich initialer Halbhydrat-Auflösungsraten der Proben AGR KA, ABA CS, AKNU und BME SH, sowie Auflösungsrate einiger HH (Brandt and Bosbach, 2001). Die Auflösungsrate zeigen eine große Streuweite und liegen in einem Bereich von  $4 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  .....68
- Abb. 5-3:** Oberflächennormierte DH-Wachstumsrate als Funktion der Übersättigung im Intervall  $0 \leq S_{DH} \leq 6$ . Bei  $S_{DH} = 1,8$  ändert sich der oberflächenkontrollierte Wachstumsmechanismus ( $\Delta$ ). Zusätzlich sind berechnete Wachstumsraten aus den LIBD-Experimenten zur Keimbildung eingezeichnet ( $\star$ ).....70
- Abb. 5-4:** Feldemissionsrasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreuelektronen) von homogen gebildetem Dihydrat eines Keimbildungsexperiments, Cr-bedampft, Beschleunigungsspannung 20 kV.

- Gut erkennbar der typische nadelige Habitus der nach der Keimbildung gewachsenen DH-Kristalle. .... 72
- Abb. 5-5:** (a) Induktionszeit als Funktion der Übersättigung, Laserenergie 0,8 mJ, homogene DH-Keimbildung. (b) Logarithmische Auftragung zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle im kritischen Keim. Der lineare Zusammenhang ist ein Indiz für nur einen vorherrschenden Keimbildungsmechanismus im Experiment (Nyvlt et al., 1985). .... 75
- Abb. 5-6:** (a) Induktionszeit als Funktion der Übersättigung, Laserenergie 0,5 mJ, homogene und heterogene DH-Keimbildung. Heterogene Keimbildung provoziert durch Zugabe funktionalisierter Latex-Partikel. (b) Logarithmische Darstellung zur Bestimmung der Oberflächenenergie der DH-Keime mit Hilfe der Steigung. Ab einer Übersättigung  $S_{DH} \approx 3$  dominiert die homogene Keimbildung die DH-Ausfällung. .... 76
- Abb. 5-7:** Kritischer Keimradius der DH-Kristallkeime als Funktion der Übersättigung  $S_{DH}$ . Die gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Radius eines  $\text{CaSO}_4$ -Moleküls. Die Linie schneidet den Graphen bei  $S_{DH} = 5,7$ . .... 79
- Abb. 5-8:** Während der Keimbildung entstehende DH-Masse als Funktion der Übersättigung. Punktuell ist die zugehörige Induktionszeit angegeben. .... 79
- Abb. 5-9:** RKM-Aufnahme (deflection image) der (110)  $\alpha$ -HH-Kristallfläche, Probe AKN UN, kristallographische c-Achse verläuft senkrecht. (A) Molekulare Stufen, (B) Ätzgruben. (a) bis (c) gemessene Stufenhöhen (theoretischer Netzebenenabstand  $d_{110} = 12,0 \text{ \AA}$ ). Typische Stufenhöhen liegen bei dem Ein- oder Fünffachen einer Monolage. Die großen pyramidalen Erhöhungen sind Staubartefakte. .... 82
- Abb. 5-10:** RKM-Aufnahme (deflection image) der (110)  $\alpha$ -HH-Kristallfläche, Probe AGR KA, kristallographische c-Achse verläuft vertikal. (A) Molekulare Stufen, (B) Ätzgruben. (a) bis (c) Gemessene Stufenhöhen (theoretischer Netzebenenabstand  $d_{110} = 12,01 \text{ \AA}$ ). Typische Stufenhöhen liegen bei dem Ein-, Zwei- und Fünffachen der Monolage. .... 83
- Abb. 5-11:** In-situ RKM-Bildersequenz der HH-Auflösung. Die Vergrößerung zeigt eine Ätzgrube als Ausgangspunkt der HH-Auflösung. Untersättigung  $S_{HH} \approx 0,67$ ,  $\Delta t = 84 \text{ s}$ . .... 84
- Abb. 5-12:** Gegenüberstellung der theoretischer Struktur der (110) HH-Kristallfläche (hier nur eine Schicht Ca und  $\text{SO}_4$  dargestellt) und schematischer Darstellung der größer werdenden Ätzgrube auf der Kristalloberfläche. Stabile Polyederketten verlaufen parallel zur [001]-Richtung. Die horizontale wie vertikale Orientierung der Sulfattetraeder (A oder B) könnte die anisotropen Stufenrückzugsgeschwindigkeiten verursachen (Liang et al., 1996). .... 85
- Abb. 5-13:** RKM-Aufnahme (height image) der (010) DH-Kristallfläche. Die gemessene Stufenhöhe liegt bei  $7,6 \text{ \AA}$  und entspricht damit der halben Translation in b-Richtung. .... 87
- Abb. 5-14:** Blick auf die (010)-DH-Kristallfläche. Die Aufstellung der DH-Struktur nach De Jong und Bouman (1939) ist analog den RKM-Aufnahmen orientiert. .... 88

- Abb. 5-15:** DH Stufenwachstum auf der (010)-Kristallfläche, Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ . Die kristallographischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet (s. Pfeile). Die Schichtdicke beträgt jeweils  $7,6 \text{ \AA}$ . Das Wachstum findet ausgehend von der Stufenkante, Schicht für Schicht statt. Die Zeitdifferenz zwischen den RKM-Aufnahmen beträgt 55s. ....89
- Abb. 5-16:** DH Stufenwachstum unter Anwesenheit des Kristallisationsinhibitors Shin-Etsu MHS 10000 P6<sup>TM</sup> auf der (010) Kristallfläche, Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ . Die kristallographischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet (s. Pfeile). Die Stufenhöhe der Monolagen beträgt jeweils  $7,6 \text{ \AA}$ . Der Zeitabstand zwischen den Bildern lag bei 55 s. ....91
- Abb. 5-17:** DH Stufenwachstum unter Anwesenheit des Kristallisationsinhibitors Shin-Etsu MSEC 284<sup>TM</sup> auf der (010)-Kristallfläche, Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ . Die kristallographischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet (s. Pfeile). Die Schichtdicke der Stufen beträgt jeweils  $7,6 \text{ \AA}$ . Die RKM-Aufnahmen wurden in einem Zeitabstand von 55 s aufgenommen. ....92
- Abb. 5-18:** PHREEQC Programm-Modul PHASES am Beispiel der Definition von  $\beta$ -Halbhydrat. ....94
- Abb. 5-19:** PHREEQC Programm-Modul RATES im Basic Code. Die makroskopisch bestimmte kinetische Ratenkonstante und die Reaktionsordnung  $n$  definieren die Reaktionsrate, die die  $\beta$ -Halbhydrat-Auflösung quantitativ beschreibt. ....95
- Abb. 5-20:** PHREEQC Programm-Modul KINETICS. Die initiale Masse des  $\beta$ -Halbhydrats in  $M$  sowie die spezifische Oberfläche einer  $N_2$ -BET-Messung definieren die Startparameter des Programm-Moduls RATES. ....95
- Abb. 5-21:** Verlauf der Ca-Konzentration mit der Reaktionszeit. Gegenüberstellung von experimentellen Daten und Modellrechnung für  $0,1 \text{ M}$   $\beta$ -Halbhydrat. ....96
- Abb. 5-22:** Berechnete HH-Massenabnahme und DH-Massenzunahme als Funktion der Reaktionszeit. Darstellung verfügbarer Daten der Modellrechnung ( $0,1 \text{ M}$   $\beta$ -HH als Startmaterial) entnommen. Zum Abbindeende hin nähert sich die gebildete DH-Masse der DH-Löslichkeit ( $L_{DH}$ ) bis der Festkörper im Gleichgewicht mit der Lösung steht (hier angegeben in  $0,1 - L_{DH}$ ). ....96
- Abb. 5-23:** Ramanspektren einer  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung ( $W / B = 6$ , zeitliche Auflösung 4 min). Kleine Pfeile zeigen die probenspezifischen Ramanbanden des Sulfattetraeders im HH (1 + 5 Banden, Vordergrund) und DH (1 +1 Banden, Hintergrund).....98
- Abb. 5-24:** Quantifizierung einer  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung am Beispiel des  $\alpha$ -HH sowie DH-Umsatzes als Funktion der Zeit. ....99
- Abb. 5-25:** Röntgendiffraktometrische in-situ Beobachtung einer  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung. Wasser / Bindemittelwert =  $0,7$ . Das initiale Diffraktogramm entspricht reinen  $\alpha$ -HHs. Das Diffraktogramm bei nach etwa 850 min zeigt reines DH. Die Wellenlänge beträgt  $\lambda = 1,04014 \text{ \AA}$ . ....100
- Abb. 5-26:** In-situ Quantifizierung der  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung auf Basis der röntgenographischen Daten aus Abb. 5-25.  $W / B = 0,7$ .....101
- Abb. 6-1:** Chemischer Grundbaueinheit einer Methylcelluloseether (MCE). ....108

<b>Abb. 6-2:</b> Eingabedatei des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC zur Modellierung der HH-DH-Umwandlung auf Basis der experimentell ermittelten Reaktionsraten. ....	110
<b>Abb. 6-3:</b> Graphische Ausgabe in der Eingabedatei des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC. ....	111
<b>Abb. 6-4:</b> Datenspeicherung (Konzentration der Lösung und Massen der Festphasen) in der Eingabedatei des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC. ....	111

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1-1:</b> Gebräuchliche Namen im Systems $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	4
<b>Tab. 1-2:</b> Kristallographische Daten für HH (Bezou et al., 1995) und DH (De Jong and Bouman, 1939) .....	11
<b>Tab. 2-1:</b> Wichtige Spezies im System $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Die log K-Werte wurden aus der Datenbank des Lawrence Livermore National Laboratory entnommen (Johnson, 2000). .....	18
<b>Tab. 2-2:</b> Löslichkeitskonstanten der Mineralphasen im System $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . <sup>(1)</sup> Löslichkeitsdaten aus der Datenbank des Lawrence Livermore National Laboratory (Johnson, 2000); <sup>(2)</sup> Löslichkeitsdaten, die im Rahmen dieser Arbeit für die beiden Halbhydrattypen bestimmt wurden. ....	19
<b>Tab. 3-1:</b> Relative Anlagerungsenergien der NaCl-Struktur ausgehen von den Startpositionen D, C und E (vgl. Abb. 3-1, (Kleber, 1990) ). .....	23
<b>Tab. 4-1:</b> Chemikalien- und Materialliste zur Präparation der Stammlösungen der makroskopischen und mikroskopischen Experimente. ....	44
<b>Tab. 4-2:</b> Aktivierungsenergie der Halbhydrate. ....	49
<b>Tab. 4-3:</b> Aktivierungsenergie des DH-Wachstums. ....	52
<b>Tab. 4-4:</b> Typischer Raman-Shift der Schwingungsbanden des Sulfattetraeders.....	64
<b>Tab. 5-1:</b> Parameter der Reaktionsrate der HH-Auflösung für die Proben AKN UN und BME SH. Die kinetische Ratenkonstante und die Reaktionsordnung wurden in statischen Batch-Versuchen ermittelt. ....	68
<b>Tab. 5-2:</b> Kinetische Parameter der DH-Reaktionsrate bestimmt in Durchfluß-Experimenten. ....	70
<b>Tab. 5-3:</b> Literaturdaten der Grenzflächenenergie für DH-Keime. Falls keine eigenen Daten publiziert worden sind, wird die Quelle angegeben. <sup>(1)</sup> Es wurden nur Induktionszeiten publiziert, die Grenzflächenenergie wurde im Rahmen dieser Arbeit neu berechnet. <sup>(2)</sup> fälschlich als Grenzflächenenergie zitierte Zeitangabe aus Nielsen 1964. <sup>(3)</sup> von Nielsen 1971 korrigierter Wert aus Ratinov 1960.....	73
<b>Tab. 5-4:</b> Oberflächenenergie der DH-Keime bestimmt in verschiedenen Experimenten mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion. Die Werte für die Grenzflächenenergie homogen gebildeter Keime sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von Hüniger (1988) und Ratinov (1960).....	77
<b>Tab. 5-5:</b> DH-Wachstumsrate bestimmt aus den Experimenten zur homogenen Keimbildung. Die Kristallwachstumsraten sind in guter Übereinstimmung mit den oberflächennormierten Raten der makroskopischen DF-Experimente (Abb. 5-3). ....	81
<b>Tab. 5-6:</b> Zusammenfassung der RKM Ergebnisse an den beiden $\alpha$ -HH Proben AKN UN und AGR KA an Luft.....	83

<b>Tab. 5-7:</b> HH-Stufenrückzugsgeschwindigkeiten in [1 h 0]-, [k 1 0]-, [0 0 1]- und [0 0 - 1]-Richtung. Die HH-Auflösung wird von der Stufenrückzugsgeschwindigkeit in [001] und [h 1 0]-Richtung bestimmt...85	
<b>Tab. 5-8:</b> Vergleich der HH-Auflösungsraten bestimmt in mikroskopischen RKM-Experimenten und makroskopischen SBV. ....86	
<b>Tab. 5-9:</b> Vergleich der DH-Kristallwachstumsraten bestimmt in mikroskopischen RKM- und makroskopischen DF-Experimenten. ....89	
<b>Tab. 5-10:</b> Zusammenfassung der Stufenwachstumsgeschwindigkeiten der rasterkraftmikroskopischen in-situ Experimente in übersättigter sowie in übersättigter und additiv-haltiger Lösung bei einer Übersättigung $S_{DH} = 1,6.93$	
<b>Tab. 6-1:</b> Übersicht der evaluierten Halbhydrat-Proben.....107	

## 1 Einleitung

Die Auflösung und die (Wieder-)Ausfällung anorganischer Kristalle in aquatischen Systemen spielen bei zahlreichen geochemischen Prozessen in der Natur, sowie in vielen industriellen Anwendungen eine zentrale Rolle (Nancollas et al., 1979; Sunagawa, 1994). Beide Reaktionen finden an der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung statt. Sie sind in quasi geschlossenen Systemen gekoppelte Prozesse. Technisch sind sie bei der Hydratation von Zementphasen und beim Abbindevorgang von Gips relevant. Wichtig für viele dieser technischen Fragestellungen ist es die Kinetik dieser Auflösungs- und Wachstumsprozesse quantitativ zu beschreiben. Materialeigenschaften sind direkt mit der Kinetik verknüpft (Lewry and Williamson, 1994b; Packter, 1974). Für die industrielle Anwendung von Gipspasten spielen z.B. die Reaktions- bzw. Verarbeitungszeiten und die Materialkennwerte des abgebundenen Gips-Werkstoffs, wie Festigkeit, Porosität u.a. eine wichtige Rolle (Sattler, 1994). Diese werden direkt durch die komplexen Abbindereaktionen bestimmt. Ein detailliertes Verständnis dieser Kinetik und ihrer zugrunde liegenden Mechanismen kann Grundlage sein, diese nicht nur vorherzusagen, sondern auch gezielt zu beeinflussen und zu steuern. Neben der makroskopischen Beschreibung der Reaktionskinetik ist ein Verständnis der Prozesse im molekularen Maßstab unerlässlich. Auf Basis einer Identifikation dieser komplex ineinander greifenden Reaktionsmechanismen kann ein prediktives Modell entwickelt werden.

Das Phasensystem Calciumsulfat - Wasser wird schon seit etwa acht Jahrtausenden technisch genutzt (Stark and Wicht, 1999). Seit Mitte des 18. Jahrhunderts wird dieses Bindemittelsystem wissenschaftlich untersucht (Lavoisier, 1768). Großtechnisch zählt das Calciumsulfat-Wasser System mit seinen drei Phasen Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , Halbhydrat, kurz HH) und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Dihydrat, DH) zu den wichtigsten anorganischen Bindemittelsystemen. In der Literatur werden weiterhin Subhydrate mit überstöchiometrischen Wassergehalten zwischen  $0 < x \leq 0,84$  (Abriel and Nesper, 1993; Lager et al., 1984) diskutiert, die bei bestimmten Wasserdampfpartialdrücken metastabil vorliegen können. Bei Raumtemperatur ist Gips die stabile Phase und zählt zu den am häufigsten vorkommenden Sulfatmineralen in der Natur (Deer et al., 1998). Gips fällt darüber hinaus in großen Mengen in modernen Rauchgasentschwefelungsanlagen und der Phosphorsäureherstellung an. Anhydrit und Bassanit sind erst bei höherer Temperatur und höherem Druck stabil (Yamamoto and Kennedy, 1969). Sie können in der Natur metastabil vorliegen oder werden in der industriellen Produktion gezielt hergestellt und eingesetzt (Kruis and Späth, 1951).

Ziel dieser Arbeit ist es, ein quantitatives Reaktionsmodell der Abbindereaktionen einer Halbhydrat-Dihydrat-Umwandlung zu erarbeiten. Komplementär dazu werden die

Mechanismen im molekularen Maßstab identifiziert, um mikroskopische und makroskopische Reaktionskinetik zu korrelieren. In dem mikroskopisch-makroskopischen Ansatz wird die Reaktionskinetik auf ihre fundamentalen Mechanismen hin untersucht. Bei einer rein empirischen Optimierung dieses Systems sind zahlreiche Versuchsreihen notwendig, die mit großem Zeit- und Materialaufwand verbunden sein können. Eine Charakterisierung der Vorgänge in molekularem Maßstab kann helfen, die Wechselwirkung im Detail zu verstehen und sie gezielt zu steuern. Der Wirkungsmechanismus von Additiven auf das Gips-Wachstum wird am Beispiel der Methylcelluloseether untersucht. Weiterhin werden Methoden zur in-situ Quantifizierung des Reaktionsverlaufs in Gipspasten entwickelt.

In der industriellen Anwendung werden Halbhydrat-Pasten mit chemischen Zuschlägen, sogenannte Additive, versetzt und in abgebundenem Zustand als Gipsputz auf Wänden, in Gipskartonplatten oder als Abformmasse u.a. verwendet. Additive sind meist organische Moleküle. Vor allem die funktionellen Gruppen eines Additivs, aber auch Molekülkettenlänge, Art und Anzahl möglicher Seitenketten usw. spielen eine wichtige Rolle für Wechselwirkungen mit einer Kristalloberfläche. Wesentliche Parameter eines abgebundenen Gipswerkstoffs, wie Kristallgröße und -form (insbesondere das Längen/Breite Verhältnis (Packer, 1974)) und die Kristallanzahl werden durch Additive beeinflusst. Die Wechselwirkungen zwischen Mineraloberfläche und Additiv sind für verschiedene Systeme untersucht (z.B. (Bosbach and Hochella Jr., 1996; Bosbach et al., 1996; Shindo et al., 2001)). Der Wechselwirkungsmechanismus von Additiven kann in molekularem Maßstab sehr komplex sein. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie können diese Wechselwirkungen detailliert aufgeklärt werden. Charakteristische Veränderungen der Nanotopographie und der Kinetik der mikroskopisch betrachteten Reaktion erlauben Rückschlüsse auf die grundlegenden Mechanismen.

Ein quantitatives Reaktionsmodell wurde aus den experimentellen Daten entwickelt. Es ermöglicht Aussagen über Lösungszusammensetzung und Stoffumsatz als Funktion der Reaktionszeit. Komplementär dazu wurden Mechanismen im molekularen Maßstab mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (RKM, engl. AFM) quantifiziert. Fundamentale Kristallwachstums- und Auflösungsmechanismen wurden für zahlreiche Systeme aufgeklärt (Kossel, 1927; Mullin, 2001; Nielsen, 1964; Stranski, 1928; Walton, 1969). An Mineraloberflächen, z.B. von Baryt und Calcit wurden sie in-situ, d.h. in direktem Kontakt mit Lösung, in molekularem Maßstab identifiziert (Bosbach, 2002; Bosbach et al., 1998; Hall and Bosbach, 2003; Higgins et al., 2000; Pina et al., 1998; Shindo et al., 1999a; Shindo et al., 1999b; Teng et al., 2000). Die wichtige Frage nach der Nanotopographie des Kristalls kann durch die in-situ Beobachtung der Auflösung und des Kristallwachstums beantwortet werden. Diese Beobachtung kann Aufschluß über

die reaktive Oberfläche des Kristalls geben. Dabei muß zwischen einer geometrischen und spezifischen, im Gegensatz zu einer reaktiven Oberfläche, unterschieden werden. Viele Oberflächenreaktionen verlaufen nicht homogen verteilt an der Kristalloberfläche ab. Die geometrische Oberfläche beschreibt den Kristallhabitus auf der Basis einer Polyederoberfläche. Eine spezifische Oberfläche wird üblicherweise mit Hilfe einer Stickstoff-, Argon- oder Krypton-Isotherme nach der BET-Methode von Brunauer, Emmet und Teller (Brunauer et al., 1938) abgeleitet. Die spezifische Oberfläche berücksichtigt in bestimmten Grenzen die natürliche Rauigkeit einer Kristalloberfläche und kann ein Vielfaches der geometrischen Oberfläche betragen. Die reaktive Oberfläche quantifiziert den Teil der Oberfläche (z.B. Kristallstufen oder Defekte), an dem die Reaktion stattfindet. Sie stellt nur einen Bruchteil einer spezifischen oder einer geometrischen Oberfläche dar. Die reaktive Oberfläche ist während der Auflösung oder des Kristallwachstum keine Konstante. Die reaktive Oberfläche ist eine Funktion der chemischen Randbedingungen. Der Bruchteil der reaktiven Oberfläche auf verschiedenen Kristallflächen kann unterschiedlich groß sein. In rasterkraftmikroskopischen in-situ Experimenten kann die reaktive Oberfläche direkt quantifiziert werden.

Zur Übertragung der Ergebnisse auf Pasten werden moderne in-situ Methoden angewendet, die eine störungsfreie quantitative Aussage des Stoffumsatzes als Funktion der Reaktionszeit ermöglichen. Eine darauf aufbauende Korrelation des Abbindeverlaufs in Pasten mit wichtigen Materialkennwerten wie Festigkeit, Permeabilität, Porosität u.a. kann Aussagen über die zu erwartenden physikomechanischen Eigenschaften des abgebundenen Werkstücks erlauben. Letztlich werden Materialkennwerte vorhersagbar.

## **1.1 Das System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$**

Im System Calciumsulfat-Wasser gibt es verschiedene natürliche Mineralphasen, die auch technisch genutzt werden. Die einzelnen Phasen werden wissenschaftlich anhand ihres Kristallwassergehalts unterschieden.

Der Name des Minerals Gips leitet sich vom griechischen ‚gypsos‘ ab und wurde im lateinischen zu ‚gypsum‘ bis zum heutigen Namen Gips. Als Vorkommen in Gesteinsformationen sind drei Namen für die Gipsvarietäten gebräuchlich: Selenit, die faserige Varietät, Marienglas, das meist durchsichtige, fast klare große Gipskristalle bildet, und Alabaster, die feinkörnige, leicht durchscheinende Art des Gipses. Gips tritt häufig als Evaporit in marinen oder kontinentalen Wasserbecken neben Anhydrit und

Halit auf. Gips kann auch durch Oxidation von Sulfiden als Reaktion von Schwefelsäure mit  $\text{CaCO}_3$  in hydrothermalen Erzlagerstätten entstehen.

Das Mineral Bassanit wurde nach dem italienischen Prof. F. Bassani benannt. Es wurde 1906 erstmals am Fuß des Vesuvs gefunden. Es bildet dünne Fasern und langprismatische Kriställchen (Dana and Dana, 1951). Wenige weitere Fundstellen liegen in Kanada und Tunesien (Smykatz-Kloss et al., 1985). Neben den seltenen geogenen Fundstellen entsteht Bassanit auch biogen. In der Tiefsee bildet die Tiefseequalle *Periphylla periphylla* ein Gleichgewichtsorgan aus Bassanit (Tiemann et al., 2002). Darüber hinaus finden sich im Mark des Zahnbürstenbaums (*Salvatore Persica*) Bassanitkristalle (Kockapan and Jung, 1992).

In der Literatur und in der industriellen Anwendung werden viele verschiedene Namen im  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System verwendet werden (Wirsching, 1983). So sind z.B. Autoklavengips oder Alpha-Gips gebräuchliche Namen für  $\alpha$ -Halbhydrat.

Im Rahmen dieser Arbeit werden technische und natürliche Phasen unterschieden:

**Tab. 1-1:** Gebräuchliche Namen im Systems  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

chem. Formel	in diese Arbeit verwendet		Literatur
	technisch	natürlich	
$\text{CaSO}_4$	Anhydrit	Anhydrit	Anhydritstein, Chemie-Anhydrit, Hochbrandgips, Rohanhydrit
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	$\alpha$ -Halbhydrat	Bassanit	Alpha-Gips, Autoklavengips, $\alpha$ -Hemihydrat
	$\beta$ -Halbhydrat		Niederbrandgips, Plaster of Paris, Stuckgips, $\beta$ -Gips
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Dihydrat	Gips	abgebundener Gips, Chemiegips, Gips, Gipsstein, Rohgips

## 1.2 Das Prinzip des Gipsabbindens

Die Reaktion von HH zu DH erfolgt nach der einfacher Reaktionsgleichung (Wirsching, 1983):



Seine große industrielle Relevanz verdankt das System  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  einem einfachen chemisch-mineralogischen Zusammenhang: Bei Raumtemperatur metastabil vorhandenes HH löst sich sehr schnell in Wasser auf. Aufgrund der wesentlich höheren metastabilen Löslichkeitsgrenze des HHs entsteht bei einer entsprechend hohen Konzentration des HHs eine in bezug auf Gips stark übersättigte Calciumsulfatlösung (Chatterji and Jeffery, 1963; Le Chatelier, 1887; Le Chatelier, 1919). Aus der stark

übersättigten Lösung setzt die Gipskristallisation ein. HH läßt sich aus Gips auf einfache Art durch trockenes oder nasses Ausheizen im Autoklaven herstellen, da die Reaktion bei höheren Temperaturen ( $> 45$  bis  $65$  °C) reversibel ist (Wirsching, 1983).

In abgebundenen Gipspasten sorgt das massige richtungslose Gefüge, welches durch die sehr feinen idiomorphen Gipsprismen aufgebaut wird (Abb. 1-1), für einen mechanisch belastbaren Werkstoff, der vielseitig einsetzbar ist (Lewry and Williamson, 1994b).



**Abb. 1-1:** Rasterelektronenmikroskopisches Bild einer abgebundenen Gipspaste. Ausgangsmaterial  $\beta$ -Halbhydrat (Middendorf, Universität Kassel, pers. Mitteilung)

### 1.2.1 Das Reaktionsmodell

Le Chatelier (1887, 1919) formulierte zum ersten Mal die Kristallisationstheorie, auf deren Basis das Reaktionsmodell in dieser Arbeit entwickelt wurde. Er erkannte, daß beim Abbinden des Gipses nicht einfach eine Hydratation stattfindet, sondern ein mehrstufiger Prozeß über eine Lösungsphase zugrunde liegt. Die einfache chemische Reaktionsgleichung (Gl. 1.1) beschreibt die realen mikroskopischen Schritte nur unvollständig.

Lichtmikroskopische, kalorimetrische und konduktometrische Beobachtungen (Amathieu and Boistelle, 1988; Chatterji and Jeffery, 1963; Murat et al., 1977) haben gezeigt, daß dieses einfache Modell der gekoppelten Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen der beiden Calciumsulfat-Phasen sowohl in Gips-Pasten als auch in verdünnter aquatischer Suspension seine Gültigkeit hat. Als charakteristische Größe der Mischung von Feststoff und Lösungsmittel wird das Wasser / Bindemittel (W/B)- bzw. Wasser / Feststoff (W/F)-Verhältnis angegeben. Diese W/B-Werte, die in

Industrieanleitungen für die Herstellung von Gipspasten häufig zu finden sind, beziehen sich auf Größenordnungen und Abfüllmaßen in Industriemaßstäben. Der W/B Wert unterscheidet Pasten von Suspension. In Pasten werden W/B-Werte von 0,3 bis etwa 0,9 eingestellt. In Suspensionen ist das W/B-Verhältnis typischerweise größer 10. In Suspensionen können durch geeignete Durchmischungstechnik kontrollierte Bedingungen eingestellt werden. Beim Übergang zu Pasten müssen diffusive Transportprozesse berücksichtigt werden.

Aufbauend auf diesen theoretischen und experimentellen Ansätzen zur Beschreibung der  $\text{CaSO}_4$ -Umwandlung über die Lösungsphase wird im Rahmen dieser Arbeit ein Reaktionsmodell weiterentwickelt, daß das Abbinden von Gips, die Umwandlung von Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , Halbhydrat, HH) zu Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , Dihydrat, DH) behandelt. Basierend auf der Kristallisationstheorie beschreibt in molekularem Maßstab ein dreistufiger Prozeß die HH-DH-Umwandlung.

Der Reaktionsfortschritt läßt sich theoretisch durch die gekoppelten Reaktionen von:

- HH-Auflösung
- DH-Keimbildung und
- DH-Kristallwachstum

beschreiben.

Die Kinetik der Abbindereaktion läßt sich in ihre drei Einzelprozesse aufspalten. Unabhängig voneinander können in definierten Experimenten diese Einzelprozesse mit empirischen Reaktionsraten beschrieben werden. Die physikalisch-chemischen Randbedingungen, in denen die Kinetik untersucht werden muß, werden durch die HH-Auflösung vorgegeben.

### **1.2.2 Das Reaktionsmodell in verdünnter Suspension**

Abstrahierend von den komplexen Bedingungen in Gipspasten, soll im Rahmen dieser Arbeit die HH-DH-Transformation schrittweise und unter definierten Bedingungen untersucht werden. Sowohl in Pasten ( $\text{W/B} = 0.6$ ) wie auch in verdünnter aquatischer Suspension ( $\text{W/B} = 150$  bis  $50$ ) wird die Reaktionskinetik der Einzelreaktionen durch ihre Konzentrationen von Calcium und Sulfat in Lösung definiert. Hieraus ergibt sich das Konzentrationsintervall, in dem die Experimente geplant worden sind. Durch die gezielte Steuerung von Feststoff und Lösungskonzentration können die Reaktionsschritte getrennt voneinander untersucht werden.

Die Halbhydrat-Auflösung setzt sofort bei Kontakt mit Wasser ein. HH liegt bei RT metastabil vor. Die HH-Auflösung setzt sich bis zur metastabilen Löslichkeitsgrenze fort. Diese liegt bei 55 mM bis etwa 68 mM (Gallitelli, 1933; Hill, 1937; Hulett and Allen, 1902; Murat et al., 1977). Für die starken Schwankungen gibt es keine einheitliche Erklärung. Metastabile Phasen zeigen meist starke Schwankungen in ihren Löslichkeiten ( $K_L$ ). Kristallbaufehler im Halbhydrat (vor allem bei der  $\beta$ -Type) spielen wahrscheinlich eine wesentliche Rolle bei den beobachteten Löslichkeitsschwankungen. Die sich anschließende DH-Keimbildung findet genauso wie das DH-Kristallwachstum im Konzentrationsintervall  $K_{L,DH} = 15,4 \text{ mM} \leq C < K_{L,HH} = 68 \text{ mM}$  statt.

### 1.3 Speziationsrechnung und Modellierung

Analog zu der Überlegung in der Gasphase, gibt es ‚ideale‘ und ‚reale Lösungen‘. In idealen Lösungen sind die Ionen soweit voneinander entfernt, so daß es keine Wechselwirkungen zwischen ihnen gibt. In realen Lösungen wechselwirken chemische Elemente bei höheren Konzentrationen miteinander. Es kommt zu interionischen Wechselwirkungen, die bei den höheren Konzentrationen nicht vernachlässigt werden dürfen. Die chemischen Elemente bilden untereinander aufgrund der Anziehungs- und Abstoßungsreaktion Spezies. Es kommt zu einer Speziation der Lösung. Die Stärke der Wechselwirkungen und damit der Anteil ihrer Spezies in der Lösung werden durch ihren Ionenradius, ihre Ladung usw. bestimmt. Spezies können geladene wie auch neutrale Ionen oder Ionenpaare sein.

Die Speziation in aquatischer Lösung wird nicht nur in vielen technischen Anwendungen sondern auch in der Natur von vielen Faktoren beeinflusst. Temperatur, Druck, pH-Wert, Ionenstärke usw. steuern genauso wie die dominierenden Spezies und die Nanotopographie einer Mineraloberfläche direkt Auflösungs-, Wachstums- und Sorptionsphänomene und entscheiden über die chemische Zusammensetzung der Lösung. Über thermodynamische Gesetzmäßigkeiten lassen sich diese Wechselwirkungen mathematisch behandeln. Vorausgesetzt wird, daß sich das betrachtete System im Gleichgewicht befindet. Auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes werden in einer sogenannten geochemischen Modellierung die Elemente mit ihren Konzentrationen und ihren Wechselwirkungsparametern berücksichtigt. Mit Hilfe thermodynamischer Datenbanken, in denen die Stabilitätskonstanten sowie Löslichkeitsdaten definiert sind, kann dieses nichtlineare Gleichungssystem iterativ gelöst werden. Man erhält eine Speziesverteilung für das betrachtete System, in der die Ionenstärke, pH-Wert, die Speziation der Elemente, ihre Aktivitäten, ihre Aktivitätskoeffizienten usw. tabelliert sind. Anhand definierter Mineral- und Mischphasen können so Sättigungsindizes bestimmt werden. Moderne

geochemische Rechenprogramme wie PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) oder das Programmpaket EQ 3/6 (Wolery, 1992a; Wolery, 1992b; Wolery and Daveler, 1992) helfen bei der iterativen Lösung der Gleichungssysteme. Diese Rechenprogramme, auch Rechencodes genannt, berücksichtigen abhängig von der Ionenstärke eine steigende Anzahl von Wechselwirkungsparametern. Aus den Daten einer Eingabedatei mit Angaben zur Konzentration der Probenmatrix, zur Temperatur und zu weiteren Randbedingungen berechnen diese Programme die Speziation.

#### **1.4 Kenntnisstand in der Literatur zu CaSO<sub>4</sub>**

Ein wesentlicher Teil der Autoren beschäftigt sich mit den Materialkennwerten abgebundener Gipswerkstoffe und der Wirkung von chemischen Zusätzen (Bertoldi, 1978; Boisvert et al., 2000; Forg, 1989; Henning and Brockner, 1990; Weijnen and Van Rosmalen, 1986). Ihren Ursprung haben diese Fragestellungen in der industriellen Anwendung. Sie beziehen sich auf die Optimierung von Applikationsparametern oder Materialkennwerten. Diese Art von Informationen können nicht direkt umgesetzt werden. Im Anschluß an diese Arbeit können sie in eine Korrelation von quantitativer Modellrechnung und makroskopischen Materialkennwerten fließen. Ein anderer Teil der Autoren befassen sich mit den chemischen Reaktionsmechanismen und -kinetik bei unterschiedlichen physikalisch-chemischen Randbedingungen (Amathieu and Boistelle, 1988; Bosbach et al., 1995; Bosbach and Rammensee, 1994; Chatterji and Jeffery, 1963). Diese Ergebnisse dienen als Grundlage, auf der die theoretischen und experimentellen Konzepte dieser Arbeit aufbauen. Weitere Autoren konzentrieren sich auf einen Teilaspekt der Gesamtreaktion (Christoffersen et al., 1982; Liu, 1970; Nancollas et al., 1973) oder untersuchen die HH-DH-Umwandlung als Ganzes (Haubert and Krönert, 1977; Lewry and Williamson, 1994a). Auch liegen die untersuchten Konzentrationsbereiche hinsichtlich Ionenstärke und anderen chemischen Spezies in der Lösung weit entfernt von den Bedingungen, wie sie in einer Gipspaste durch die HH-Auflösung vorgegeben werden (Lancia et al., 1999; Linnikov, 2000). Eine lückenlose Diskussion und Quantifizierung der Reaktionskinetik über den gesamten Konzentrationsbereich, der für die HH-DH-Umwandlung relevant ist, bei gleichzeitig genau definierten physikalisch-chemischen Randbedingungen, findet sich bei keinem der Autoren.

Allen neueren Veröffentlichungen gemeinsam ist die Annahme des Reaktionsmodells für die HH-DH-Umwandlung über die Lösungsphase. Die Theorie der Umwandlung über die Lösungsphase wurde noch am Anfang bis zur Mitte des letzten Jahrhunderts kontrovers in der Literatur diskutiert (Cavazzi, 1912; Eipeltauer, 1960; Fiedler, 1958; Le Chatelier, 1919; Peredenj, 1956). Es werden in der Literatur zwei Formen der HH-,

sowie verschiedene Subhydrate mit nicht stöchiometrischen Wassergehalten zwischen  $0,53 < x < 0,84$  diskutiert, die sich über Änderungen des Wasserdampfpartialdruckes ergeben. Die Autoren gehen von einem zeolithisch gebundenen überstöchiometrischen Wasser in der Kanalstruktur des HHs aus (Abriel, 1983; Bezou et al., 1995; Kuzel and Hauner, 1987). Die beiden strukturell identischen Formen werden mit  $\alpha$ -HH und  $\beta$ -HH bezeichnet und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Morphologie sowie ihrer Reaktionskinetik und begründen die Materialkennwerte in einem abgebundenen Gipswerkstoff (Lewry and Williamson, 1994b). Sie unterscheiden sich in signifikanten Merkmalen wie Tracht und Habitus sowie in ihrer Darstellung. Röntgenographisch und IR-spektrometrisch sind keine Unterschiede zu erkennen (Bensted, 1976; Bensted and Prakash, 1968; Lager et al., 1984), wenn man die charakteristische Linienverbreiterung der  $\beta$ -HH Reflexe aufgrund der schlechten Kristallinität vernachlässigt (Kuzel and Hauner, 1987).

#### 1.4.1 Thermodynamische Daten

Für die experimentelle Quantifizierung einer Reaktionskinetik spielen die Stabilitätsbereiche (Abb. 1-2) und (metastabilen) Löslichkeitsdaten (Abb. 1-3) der Phasen HH und DH eine entscheidende Rolle. Diese Löslichkeitsdaten sind das Bezugssystem einer geochemischen Modellrechnung.

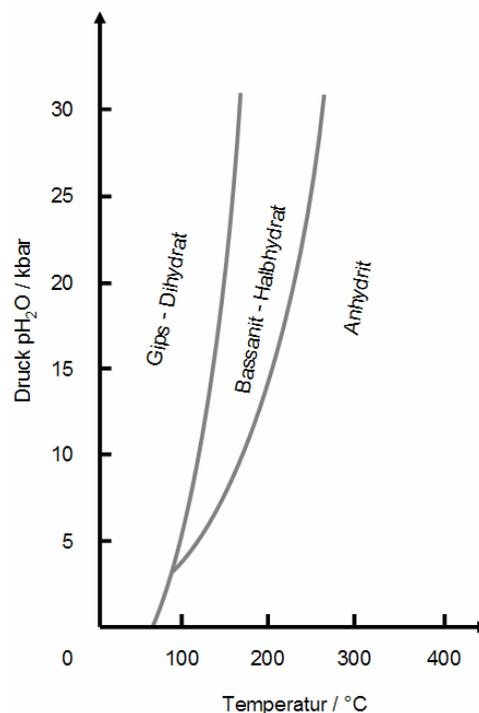
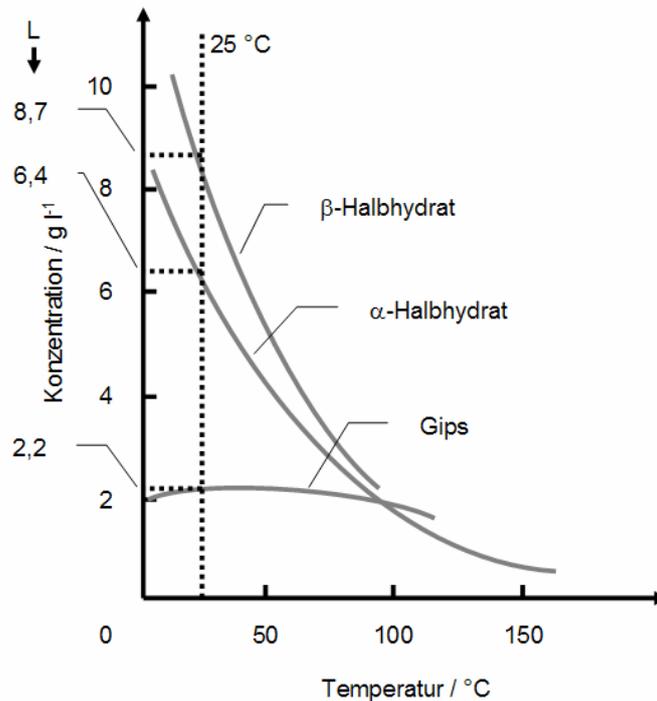


Abb. 1-2: Phasendiagramm des Calciumsulfat-Systems (Yamamoto and Kennedy, 1969)



**Abb. 1-3:** (Metastabile) Löslichkeiten des Calciumsulfat-Systems (Kruis and Späth, 1951; Murat et al., 1977). Die gestrichelte Linie zeigt den Temperaturschnitt bei  $T = 25\text{ °C}$ . Die Löslichkeiten ( $L$ ) der Minerale sind in  $\text{g l}^{-1}$  angegeben.

Sowohl Gips wie auch Bassanit und Anhydrit finden sich als Minerale in der Natur. Bassanit und Anhydrit liegen bei RT und Normaldruck metastabil vor. Der Übergang von DH zu HH beginnt bei etwa  $45\text{ °C}$ . Das HH verliert das letzte Kristallwasser bei etwa  $200\text{ °C}$  (Wirsching, 1983).

#### 1.4.2 Kristallographische Daten

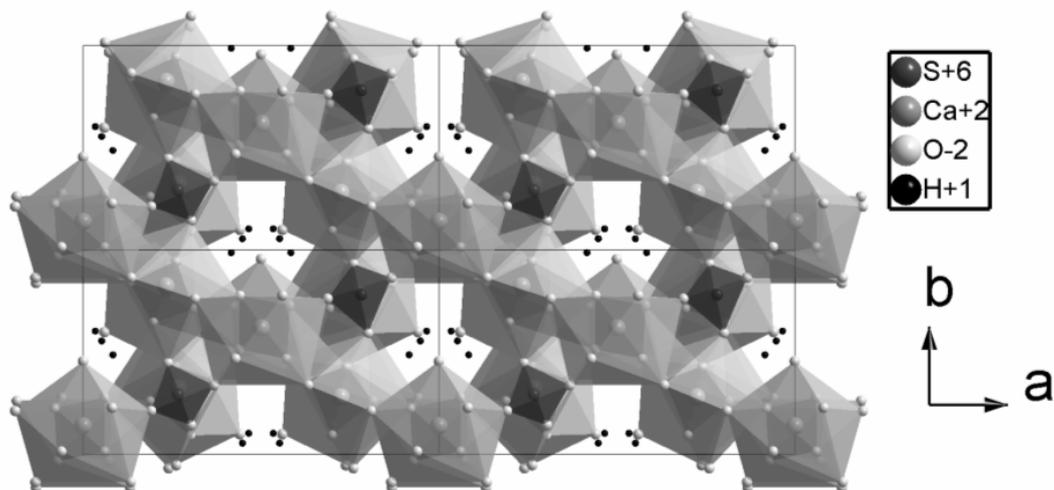
Es sind verschiedene Aufstellungen und Verfeinerungen der Kristallstruktur des HHs (Abriel and Nesper, 1993; Bezou et al., 1995; Bushuev, 1982; Kuzel and Hauner, 1987; Lager et al., 1984) und DHs (De Jong and Bouman, 1939; Gossner, 1937; Pedersen and Semmingsen, 1982; Strunz, 1942; Wooster, 1936) bekannt. Die Kristallstrukturanalysen basieren im Falle des HHs auf Pulverdiffraktometriedaten, die DH Strukturverfeinerungen wurden an Einkristallen vorgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallstrukturbestimmung mit Hilfe der Neutronendiffraktion von Bezou et al. (1995) für HH verwendet. Die DH Strukturdaten sind der Arbeit von De Jong und Bouman (1939) entnommen und werden zur Indizierung der kristallographischen Richtungen der rasterkraftmikroskopischen Bilder genutzt.

**Tab. 1-2:** Kristallographische Daten für HH (Bezou et al., 1995) und DH (De Jong and Bouman, 1939)

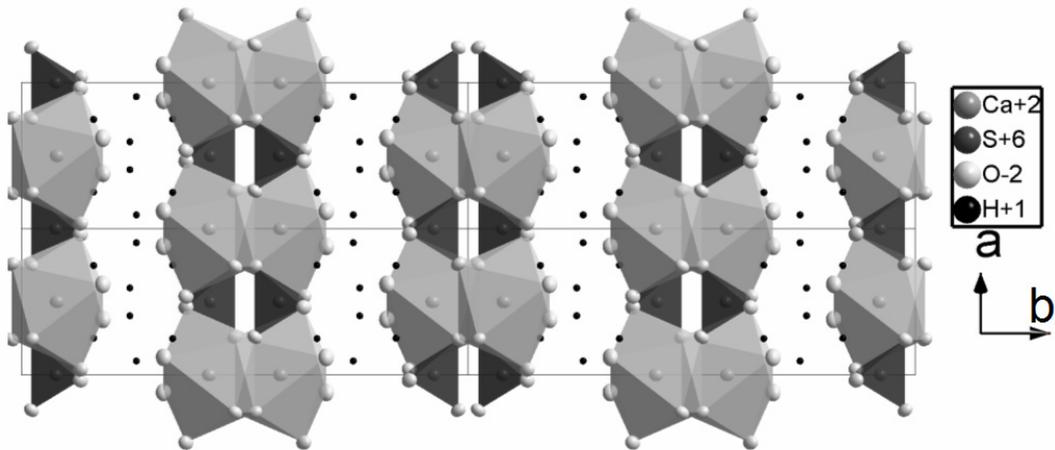
	Halbhydrat	Dihydrat
Raumgruppe	I121	A 2/a
a / Å	12,0317(4)	5,6776
b / Å	6,9269(2)	15,2079
c / Å	12,6712(3)	6,2845
$\beta$ / °	90,27(1)	113,9
Volumen der Elementarzelle (EZ) / Å <sup>3</sup>	1056,05	496,09
Zahl der Formeleinheiten (Z)	12	4

Die HH-Struktur läßt sich auf Basis langer CaO<sub>8</sub>-CaO<sub>9</sub>-Polyederketten beschreiben, die die Struktur aufbauen und untereinander vernetzt sind. In Bassanit sind die Wassermoleküle in Kanälen (Durchmesser ~ 4,5 Å) entlang der kristallographischen  $\underline{c}$ -Achse eingebunden. Die CaO<sub>8</sub>-CaO<sub>9</sub>- und SO<sub>4</sub>-Polyederketten bilden in der monoklinen Struktur mit einer nahezu dreizähligen Achse entlang der  $\underline{c}$ -Translation das Grundgerüst, welches durch Wasserstoffbrücken der H-Atome der Wassermoleküle verbunden wird (Abb. 1-4).

Im Gegensatz dazu bilden in Gips die CaO<sub>8</sub>-Polyederketten Doppelschichten (Abb. 1-5). Die Sauerstoffe an den Ecken der Ketten gehören zu Wassermolekülen oder SO<sub>4</sub>-Tetraedern. Die perfekte Spaltbarkeit des Gipses läßt sich aus seiner Schichtstruktur erklären. Die Wassermoleküle bilden in der halben  $\underline{b}$ -Translation schwache Wasserstoffbrückenbindungen aus. Ein Spalten der Struktur ist mit wenig Kraftaufwand möglich. Es entstehen Spaltflächen parallel (010) im theoretischen Abstand  $\underline{b}/2$  ( $\approx 7,6$  Å). Dieser Zusammenhang wird später bei der Präparation der Gipsproben für das RKM genutzt.



**Abb. 1-4:** Kristallstruktur des Bassanit (Bezou et al). Projektion entlang der [001]-Richtung. CaO<sub>8</sub>-CaO<sub>9</sub>-Polyeder bilden zusammen mit den Sulfat-Tetraedern das dreidimensionale Grundgerüst. Das Kristallwasser befindet sich in Kanälen parallel [001].



**Abb. 1-5:** Kristallstruktur des Gipses (Perdersen 1982). Projektion in [001]-Richtung. Die  $\text{CaO}_8$ -Polyeder- und Sulfat-Tetraederketten bilden eine Doppelschichtstruktur, die mit Hilfe des Kristallwassers zusammengehalten wird. Die perfekte Spaltbarkeit des Gipses beruht auf den schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in halber  $b$ -Translation.

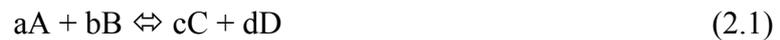
### 1.4.3 Reaktionskinetik im System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Die DH-Wachstumskinetik wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Nach Christophersen (1982), Liu (1970) und Amathieu (1988) findet das Gips-Wachstum durch eine oberflächenkontrollierte Reaktion bei geringer Übersättigung ( $S_{\text{DH}} < 1,5$ ) statt. Zu höherer Übersättigungen ( $S_{\text{DH}} > 1,5$ ) publizierten Amathieu (1988) und Liu (1973) einen linearen Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und Übersättigung, was auf eine diffusionskontrollierte Reaktion deutet. Bosbach et al (1996) konnten durch rasterkraftmikroskopische Betrachtungen auf Basis der experimentell bestimmter Stufenwachstumsgeschwindigkeiten in den drei kristallographischen Hauptrichtungen auf der (010)-Kristallfläche den typischen nadeligen Habitus der makroskopischen Gipskristalle erklären.

Es sind wenige kinetische Daten zur HH-Auflösung vorhanden (Amathieu and Boistelle, 1988; Brandt and Bosbach, 2001). Es wurden oft schlecht definierte oder verunreinigte Proben verwendet, so daß die physikalisch-chemischen Randbedingungen nicht genau kontrolliert werden können. Fremdphasen und Verunreinigungen stören hier vor allem die Reaktionskinetik. Auch zeigt die metastabile Löslichkeitsgrenze des HH eine gewisse Schwankungsbreite (vgl. Kap. 1.4.1). Mikroskopische Daten zur HH-Nanotopographie, reaktiver Oberfläche oder Auflösung fehlen völlig.

## 2 Thermodynamische Modellierung

In einer thermodynamischen Modellrechnung werden die Änderung der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) und die Entfernung des Systems vom chemischen Gleichgewicht betrachtet. Es lassen sich alle chemischen Reaktionen allgemein (Gl. 2.1) mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes (MWG) beschreiben:



$$\text{MWG} = \frac{\text{Produkte}}{\text{Edukte}} = K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad (2.2)$$

mit A, B, C, D - Edukte bzw. Produkte  
 a, b, c, d - Anzahl der Mole der Edukte bzw. der Produkte  
 K - thermodynamische Gleichgewichtskonstante  
 {} - Aktivität

Konkret bezeichnet die Gleichgewichtskonstante K bei Auflösungs- oder Wachstumsreaktionen die Löslichkeitskonstante der betrachteten Mineralphase (K =  $K_L$ ).

### 2.1 Gleichgewichtsthermodynamik

Die Änderung der freien Gibbs-Energie wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur betrachtet. In chemischen Ungleichgewichten finden Reaktionen in einem System solange statt, bis die freie Gibbs-Energie ein Minimum erreicht hat. Das System strebt stets ins Gleichgewicht. Die freie Gibbs-Energie gibt die energetische Änderung des Systems an und bestimmt den Verlauf der Reaktion. Die energetischen Änderungen in einem System lassen sich thermodynamisch wie folgt beschreiben:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.3)$$

mit G - freie Gibbs-Energie  
 H - Enthalpie  
 S - Entropie  
 T - Temperatur  
 Index <sup>0</sup> - bei Standardbedingungen

Ist die Änderung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$  größer null muß Energie aufgewendet werden, um eine Reaktion ablaufen zu lassen. Ist ihr Wert dagegen negativ, läuft die Reaktion spontan ab.

In Kombination mit Gl. 2.1. und 2.3 läßt sich die freie Bildungsenthalpie eines Reaktionspartners als Differenz der Standardbildungsenthalpien von Produkten und Edukten darstellen:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{Produkte}} - \Delta G^0_{\text{Edukte}} = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 \quad (2.4)$$

Diese Daten sind in der Literatur für viele Reaktionen tabelliert (Lide, 2004/2005). Oft finden Reaktionen jedoch unter verschiedenen Bedingungen statt. Die Gibbs-Energie muß dementsprechend auf Standardbedingungen umgerechnet werden:

$$G_x^0 = \Delta G_x^0 + RT \ln \{A_x\} \quad (2.5)$$

mit R - allgemeine Gaskonstante

T - absolute Temperatur

{A<sub>x</sub>} - Aktivität (thermodynamisch wirksame Konzentration), X = A, B, C, D

Aus der Kombination von Gl. 2.4 und 2.5 ergibt sich somit:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (2.6)$$

Der Quotient  $\{C\}^c \{D\}^d / \{A\}^a \{B\}^b$  wird als Reaktionsquotient mit Q abgekürzt oder alternativ als Ionenaktivitätsprodukt (IAP) bezeichnet. Der Reaktionsquotient Q vereinfacht sich bei Auflösung und Wachstum durch die Anwesenheit einer festen Mineralphase. Es gilt  $\{C\}^c \{D\}^d = 1$  und somit wird  $IAP = \{A\}^a \{B\}^b$ .

Interessant für viele dynamische Vorgänge wie Auflösung und Wachstum eines Minerals ist die Entfernung vom Gleichgewicht. Aussagen über die Kinetik einer Reaktion und über die Richtung, in die eine Reaktion abläuft werden durch eine Gleichgewichtsbetrachtung möglich. Im Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G^0 = 0, Q = K_L \quad (2.7)$$

und es ergibt sich:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_L \quad (2.8)$$

Aussagen über die Reaktionsrichtung in aquatischen Systemen werden durch einen Vergleich von Ist-Zustand und Gleichgewichtszustand möglich. Durch Einsetzen von Gl. 2.6 und 2.7 in 2.8 folgt:

$$\Delta G = RT \ln Q / K_L \quad (2.9)$$

Hierbei können drei Fälle unterschieden werden:

- $\Delta G > 0$ , d.h.  $Q > K_L$ , die Reaktion läuft von rechts nach links ab;
- $\Delta G = 0$ , das System befindet sich im Gleichgewicht, keine Reaktionsrichtung wird bevorzugt;
- $\Delta G < 0$ , d.h.  $Q < K_L$ , die Reaktion läuft von links nach rechts ab.

## 2.2 Sättigung

In aquatischen Systemen wird vereinfachend von Gl. 2.9 der Quotient  $Q / K_L$  als relative Sättigung  $S$  gesprochen. Alternativ wird der Sättigungsindex  $SI = \log(Q / K_L)$  oder  $\sigma = (S - 1)$  definiert.  $S$  bzw.  $SI$  und  $\sigma$  können charakteristische Wertebereiche annehmen. Anhand von drei Werten für  $S$ ,  $SI$  bzw.  $\sigma$  sollen diese für Mineralauflösung und Kristallwachstum allgemein diskutiert werden. Mineralreaktionen lassen sich über die allgemeine Gleichung beschreiben:



Welche der beiden Reaktion dominiert, wird durch die freie Gibbs-Energie der Reaktion bestimmt (Gl. 2.9). Die Sättigung kann für drei Beispiele betrachtet werden:

- $S > 1$ ,  $SI > 0$  bzw.  $\sigma > 0$ , d.h. die Lösung ist hinsichtlich der Elemente übersättigt, um ein betrachtetes Mineral zu bilden. Kristallwachstum findet statt ( $k_{\text{hin}} > k_{\text{rück}}$ ). Je größer  $S$ ,  $SI$  bzw.  $\sigma$ , die Übersättigung, wird, desto schneller wächst das Mineral. Das Reaktionsende ist erreicht, wenn die Lösung im Gleichgewicht mit der Mineraloberfläche steht.
- $S = 1$ ,  $SI = 0$  bzw.  $\sigma = 0$  das System ist im dynamischen Gleichgewicht. Kristallwachstum und -auflösung finden gleich schnell statt ( $k_{\text{hin}} = k_{\text{rück}}$ ). Makroskopisch ist keine Reaktion meßbar.
- $S < 1$ ,  $SI < 0$  bzw.  $\sigma < 0$ , d.h. die Lösung ist hinsichtlich der chemischen Komponenten einer Mineralphase untersättigt. Das Mineral löst sich auf ( $k_{\text{hin}} < k_{\text{rück}}$ ). Je kleiner die Untersättigung  $S$ ,  $SI$  bzw.  $\sigma$  ist, desto schneller löst sich der Festkörper auf. Das Reaktionsende ist erreicht, wenn entweder das Mineral sich komplett aufgelöst hat oder die Löslichkeit des Minerals erreicht wurde und sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Festkörper eingestellt hat.

### 2.3 Aktivitätskoeffizientenmodelle für Elektrolytlösungen

Die Aktivität einer Spezies ist eine wichtige Größe der Sättigungsberechnung. Sie wurde in Gl. 2.5 eingeführt und soll im Folgenden genauer erläutert werden. In unendlich verdünnten Lösungen kann die Sättigung durch den Quotienten der Konzentration der gelösten Spezies und der Gleichgewichtskonzentration angegeben werden. Steigt die Konzentration der gelösten Elemente und mit ihnen die Ionenstärke der Lösung, können interionische Wechselwirkungen nicht mehr vernachlässigt werden. Die Aktivität einer Spezies gibt die thermodynamisch wirksame Konzentration dieser Spezies an. Das chemische Potential einer gelösten Spezies ändert sich verglichen mit dem Idealzustand in unendlich verdünnter Lösung. Die Ionenstärke  $I$  als Maß für die Gesamtkonzentration aller Ionen ist definiert als:

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2 \quad (2.11)$$

mit  $m_i$  - Molalität  
 $z_i$  - Ladung

Die Aktivität wird mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten berechnet. Um den Aktivitätskoeffizienten aus der Ionenstärke zu berechnen, gibt es aber keinen mathematischen Zusammenhang der durch physikalische Zusammenhänge erklärt werden könnte. Über verschiedene empirisch berechnete Zusammenhänge kann der Aktivitätskoeffizient bestimmt werden. Abhängig von der Ionenstärke werden die Rechenmodelle ausgewählt, um die Aktivitäten der Spezies zu berechnen (vgl. Kap. 1.3).

Die Konzentration ist über den Aktivitätskoeffizienten, als ionenspezifischer Korrekturfaktor, mit der Aktivität verknüpft:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (2.12)$$

mit  $a_i$  - Aktivität der  $i$ -ten Spezies  
 $\gamma_i$  - Aktivitätskoeffizient der  $i$ -ten Spezies  
 $c_i$  - Konzentration der  $i$ -ten Spezies

Der Aktivitätskoeffizient kann Werte zwischen 0 und etwa 1,2 bei sehr hohen Ionenstärken ( $I \gg 1$ ) annehmen und ist keine lineare Funktion der Ionenstärke. In unendlich verdünnten Lösungen ist  $\gamma_i = 1$ . Somit ist die Aktivität gleich der Konzentration. Die Sättigung kann mit einem Konzentrationsquotienten berechnet werden. Bis Ionenstärken von  $I = 0,1$  nimmt der Aktivitätskoeffizient ab. Danach nimmt

er wieder zu. Der Aktivitätskoeffizient ist eine Funktion von Gesamtkonzentration aller Ionen, Ionenladung, Ionengröße und Ioneneffekten (Merkel and Planer-Friedrich, 2002).

Die Aktivitätskoeffizienten können abhängig von der Ionenstärke mit Hilfe verschiedener empirischen Näherungsgleichungen berechnet werden. Für unendlich verdünnte Lösungen ( $I < 0,005$ ) gilt die Debye-Hückel-Gleichung (Debye and Hückel, 1923). Berücksichtigt man die Eigenvolumina der Ionen ( $0,005 < I < 0,1$ ) erhält man die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung (Davies, 1938). Für Ionenstärken bis  $I = 0,5$  gilt die Davies-Näherung (Davies, 1962). Diese bezieht empirisch Änderungen der Ionenradien mit ein. Beide Ansätze basieren auf der Ionendissoziationstheorie und berücksichtigen nur elektrostatische Wechselwirkungen aufgrund des Coulomb-Feldes der Ionen, sowie Änderungen der Ionenradien (Davies-Näherung). Kommt man zu deutlich höheren Ionenstärken ( $I \gg 0,5$ ), wie man sie z.B. in hoch salinaren Lösungen findet, wird das semi-empirische Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell, der Pitzer-Formalismus (Pitzer, 1987; Pitzer, 1991) angewendet. Dieser Formalismus basiert auf der Ioneninteraktionstheorie (Pitzer, 1979) und integriert in den Debye-Hückel-Ansatz zusätzlich Virialgleichungen, die die Schwingungszustände und die intermolekularen Kräfte beschreiben. Dieser Ansatz erfordert eine Vielzahl von Parametern, die für wenige Systeme vollständig vorliegen.

Im Allgemeinen stellen sich während der HH-DH-Umwandlung Konzentrationen in Lösung ein, die unter Berücksichtigung möglicher Hintergrundelektrolyte (z.B. NaCl) Ionenstärken von  $I_{\max} < 0,5$  erreichen. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit Hilfe des Programms PHREEQC-2 Version 2.8 (Parkhurst and Appelo, 1999). PHREEQC basiert auf der Davies-Näherung. Im Folgenden sollen die Schritte einer Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und weiterer Daten wie Sättigung, Ionenstärke usw. genauer betrachtet werden.

#### 2.4 Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei geringer Ionenstärke ( $I < 0,5$ )

Die Über- bzw. Untersättigung wurde auf Basis der Aktivitäten berechnet. Die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten erfolgte mit der Davies-Näherung und wurde mit Hilfe des Rechencodes PHREEQC-2 Version 2.8 durchgeführt:

$$\log \gamma_i = Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (2.13)$$

mit A - Debye-Hückel Faktor

$$A = \frac{1}{\ln 10} \sqrt{2 \cdot 10^3 \pi N_A \rho_w(T)} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon(T) k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \approx 0,51 \text{ (bei 25 °C)} \quad (2.14)$$

- mit  $\rho_w(T)$  - Dichte des Wassers als Funktion der Temperatur  
 $\epsilon(T)$  - relative Dielektrizitätskonstante des Wassers als Funktion der Temperatur  
 $\epsilon_0$  - Dielektrizitätskonstante des Vakuums  
 $N_A$  - Avogadro'sche Zahl  
 $k_B$  - Boltzmann Konstante

Ausgehend von den gemessenen oder vorgegeben Konzentrationsdaten der Elemente als Startwert der Iteration zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten und der Aktivitäten, wird die Ionenstärke der Lösung bestimmt. Iterativ wird nun das nicht lineare Gleichungssystem gelöst und die Massenbilanz erstellt.

## 2.5 Speziation im System Ca - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O

Für das System Ca - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O und unter Einbeziehung von Ionenpaare des Hintergrundelektrolyten NaCl müssen folgende aquatische Spezies (Tab. 2-1) und Festphasen (Tab. 2-2) anhand ihrer thermodynamischen Stabilitäts- und Löslichkeitskonstanten betrachtet werden:

**Tab. 2-1:** Wichtige Spezies im System Ca - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O. Die log K-Werte wurden aus der Datenbank des Lawrence Livermore National Laboratory entnommen (Johnson, 2000).

Element	Spezies
Ca	Ca <sup>2+</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , CaCl <sup>+</sup> , CaCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , CaOH <sup>+</sup>
SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
Na	Na <sup>+</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NaCl <sup>0</sup> , NaOH <sup>0</sup>
Cl	Cl <sup>-</sup> , NaCl <sup>0</sup> , CaCl <sup>+</sup> , CaCl <sub>2</sub> <sup>0</sup> , HCl <sup>0</sup> , ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HClO <sub>2</sub> <sup>0</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Insbesondere der Anteil des CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>-Ions muß in einer geochemischen Modellrechnung berücksichtigt werden, da es neben den dominierenden Ca<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Spezies den Hauptanteil der Aktivität von Ca und SO<sub>4</sub> hat, jedoch thermodynamisch nicht zu einer Übersättigung für die Bildung einer Calciumsulfatphase beiträgt. Spezies, die z.B. sowohl unter Ca als auch unter Cl aufgeführt werden, sind identische Spezies.

**Tab. 2-2:** Löslichkeitskonstanten der Mineralphasen im System Ca - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O. <sup>(1)</sup> Löslichkeitsdaten aus der Datenbank des Lawrence Livermore National Laboratory (Johnson, 2000); <sup>(2)</sup> Löslichkeitsdaten, die im Rahmen dieser Arbeit für die beiden Halbhydrattypen bestimmt wurden.

Mineralphase	Löslichkeitskonstante
Anhydrit	-4,32 <sup>(1)</sup>
α-Bassanit	-3,63 <sup>(2)</sup>
β-Bassanit	-3,73 <sup>(2)</sup>
Gips	-4,53 <sup>(1)</sup>

Bei der HH-DH-Umwandlung spielt Anhydrit eine untergeordnete Rolle. Anhydrit ist bei RT metastabil und wird sich in den chemischen Systemen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, nicht bilden. Allerdings wird Anhydrit in kommerziell erhältlichen Produkten verwendet und kann dort nicht vernachlässigt werden. Die thermodynamischen Daten der Spezies und die Löslichkeiten der Mineralphasen ermöglichen eine geochemische Modellrechnung. An dem einfachen Beispiel einer calcium- und sulfat-haltigen Lösung soll eine Input-Datei für das Programm PHREEQC demonstriert werden.

```

TITLE Ca- und S(6)-haltige Lösung

SOLUTION 1
  units      mol/kgw
  pH         5.8
  temp       22.0

  Ca         0.1
  S(6)       0.1

END

```

**Abb. 2-1:** Eingabedatei im geochemischen Rechencode PHREEQC

In der Eingabedatei (Abb. 2-1) werden die thermodynamischen Randbedingungen (pH-Wert, Temperatur usw.) definiert und die Elementkonzentration der Lösung vorgegeben. In der Ausgabedatei (Abb. 2-2) sind nach der iterativen Näherung nach Davies die Molalität, die Aktivität und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  für die Spezies tabelliert.

	Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
	H+	1.959e-06	1.585e-06	-5.708	-5.800	-0.092
	OH-	6.810e-09	4.827e-09	-8.167	-8.316	-0.149
	H2O	5.553e+01	9.973e-01	1.744	-0.001	0.000
Ca	1.000e-01					
	Ca+2	5.943e-02	1.893e-02	-1.226	-1.723	-0.497
	CaSO4	4.057e-02	4.057e-02	-1.392	-1.392	0.000
	CaOH+	2.331e-09	1.682e-09	-8.632	-8.774	-0.142
H (0)	3.266e-23					
	H2	1.633e-23	1.728e-23	-22.787	-22.762	0.025
O (0)	0.000e+00					
	O2	0.000e+00	0.000e+00	-47.679	-47.655	0.025
S (6)	1.000e-01					
	SO4-2	5.943e-02	1.507e-02	-1.226	-1.822	-0.596
	CaSO4	4.057e-02	4.057e-02	-1.392	-1.392	0.000
	HSO4-	3.072e-06	2.217e-06	-5.513	-5.654	-0.142
	H2SO4	3.608e-15	3.608e-15	-14.443	-14.443	0.000

**Abb. 2-2:** Ausgabedatei des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC. Angegeben sind Molalität, Aktivität sowie der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  der Spezies

Mit Hilfe der berechneten Aktivitäten kann die Sättigung bzw. der Sättigungsindex der Minerale für die Lösungszusammensetzung angegeben werden. Es sind Aussagen über die Stabilität der Minerale und ihrer Wechselwirkungen mit der Lösung (Auflösung / Wachstum) möglich. Die Sättigung wird wie folgt berechnet:

$$S = \frac{Q}{K} = \frac{IAP}{K_L} = \frac{\{Ca^{2+}\} \{SO_4^{2-}\} \{H_2O\}^x}{\{Ca^{2+}\}_{eq} \{SO_4^{2-}\}_{eq} \{H_2O\}_{eq}^x} \text{ mit } \{H_2O\} \approx \{H_2O\}_{eq} \approx 1 \text{ bei RT} \quad (2.15)$$

mit x - x = 0,5 für Halbhydrat  
- x = 2 für Dihydrat

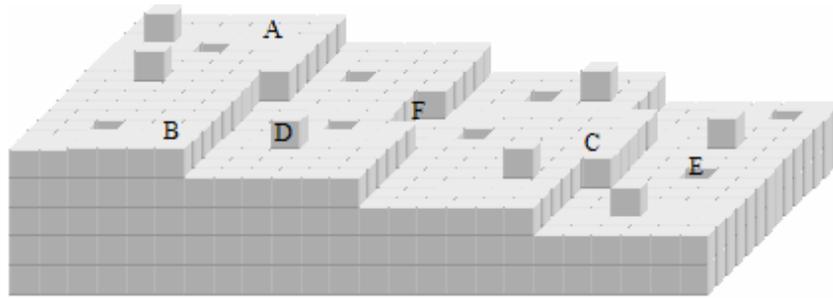
### **3 Reaktionskinetik von Mineralauflösung und Wachstum**

Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion abhängig von der Sättigung. Reaktionen in der Geosphäre sind oft von der Kinetik von Mineralauflösung und -wachstum kontrolliert und spielen eine wichtige Rolle im quantitativen Verständnis chemischer Reaktionen über eine Lösungsphase. Die Geschwindigkeit von Auflösungs- und Wachstumsphänomenen lassen sich über empirische Reaktionsraten beschreiben. Diese Reaktionsraten reflektieren die dominierenden Mechanismen, den so genannten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im molekularen Maßstab, der an der Mineral-Fluid-Grenzfläche stattfindet. D.h. die Gesamtreaktion ist eine Summe von elementaren Schritten. Ausgehend von diesen elementaren Schritten können Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden, die die mikroskopischen Mechanismen widerspiegeln. Die Gesamtreaktion und die Nanotopographie der Kristalloberfläche werden von der Sättigung, der Ionenstärke usw. direkt beeinflusst. Zum einen müssen die physikalisch-chemischen Randbedingungen sehr gut definiert sein und zum anderen die Gesamtreaktion durch geeignete Experimente in ihre Einzelschritte detailliert aufgeteilt werden, um den geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus zu identifizieren. Mineralauflösung und Wachstum lassen sich mathematisch mit umgekehrtem Vorzeichen beschreiben. Die zugrunde liegenden Mechanismen in molekularem Maßstab sind jedoch verschieden.

#### **3.1 Molekulare Mechanismen - Nanotopographie der Mineraloberfläche**

Die Charakterisierung der Nanotopographie einer Mineraloberfläche ist von zentraler Bedeutung für das Verständnis molekularer Mechanismen an der Mineral-Fluid-Grenzschicht. Die Reaktionen an der Grenzschicht zwischen Mineral und Lösung finden an spezifischen reaktiven Oberflächenplätzen statt. Diese reaktiven Oberflächenplätze sind nur ein Bruchteil der Mineraloberfläche.

Reale Kristalloberflächen sind nicht atomar glatt. Ihre Nanotopographie weist Stufen, Defekte u.a. auf und wird durch Terrassen aufgebaut, die durch molekulare Stufen voneinander getrennt sind. Der Kristall wächst durch die Anlagerung von elementaren Struktureinheiten bzw. löst sich durch die Freisetzung von Elementen aus den Struktureinheiten in die Lösung auf. So können z.B. Monolagen des Kristalls Schicht für Schicht auf- oder abgebaut werden. Dieses vereinfachte Modell einer Kristalloberfläche (Kossel, 1927; Stranski, 1928) unterscheidet mehrere Positionen auf der Kristalloberfläche, die sich aus einzelnen Bausteinen in atomaren Dimensionen zusammensetzt (Abb. 3-1).



**Abb. 3-1:** Modell einer realen Mineraloberfläche nach Kossel: (A) Terrasse, (B) Stufe (engl. step), (C) Halbkristalllage (engl. kink), (D) Adatom, (E) Lochkeim (Ätzgrube), (F) doppelte Halbkristalllage

Ein Kristall wird aus einer endlichen Zahl von Atomen aufgebaut. Auf seine Oberfläche gibt es eine begrenzte Zahl energetisch unterschiedlicher Positionen. Diese Positionen unterscheiden sich nach Kossel und Stranski in der Anzahl ihrer Bindung zum Kristallmutterkörper. Bei Ihrer Ablösung bzw. Anlagerung wird eine spezifische Energie umgesetzt:

- Terrasse: 5 Bindungen
- Stufe: 4 Bindungen
- Halbkristalllage: 3 Bindungen
- Doppel-Halbkristalllagen: 2 Bindungen
- Adatom: 1 Bindung
- Lochkeim - Ätzgrube: keine Bindung

Atomare ebene Bereiche auf einer Kristalloberfläche werden als Terrassen bezeichnet, molekulare Stufen trennen Terrassen voneinander. Die Terrassen-Bausteine sind zu fünf Seiten in die Oberfläche integriert, Stufenbausteine zu vier Seiten. Unvollständige Stufenplätze, Halbkristalllagen (engl. kink), haben drei Seiten zur Lösung und drei Seiten zum Kristall. Adatome sind über eine Seite mit dem Kristall verbunden. Lochkeime, auch Ätzgruben genannt, sind eine Leerstelle in einer nicht vollständig geschlossenen Terrasse.

Bevorzugt finden Auflösung und Wachstum an molekularen Stufen statt. Die Halbkristalllage ist dafür eine besonders gut geeignete Position. Sie stellt die ideale Basis für eine kontinuierliche Auflösung oder ein kontinuierliches Kristallwachstum dar. Sie wird als wiederholbarer Schritt bezeichnet. Bei Anlagerung oder Ablösung eines Bausteins entsteht eine energetisch gleichwertige Position.

Bezogen auf das Kossel-Modell (Abb. 3-1) lassen sich z.B. verschiedene Teilschritte von Auflösung bzw. Wachstum diskutieren: Löst sich der Kristall auf, ist besonders leicht ein Adatom abzulösen (Abb. 3-1, Tab. 3-1, Position D), es bleibt eine glatte Terrasse zurück. Im nächsten Schritt muß die Terrasse angelöst werden, was energetisch sehr ungünstig ist. Ein Lochkeim ist im Fall von Kristallwachstum sehr einfach zu schließen (Abb. 3-1, Tab. 3-1, Position E). Hier entsteht ebenfalls eine glatte Terrasse. Danach muß auf der Terrasse ein Baustein angelagert werden. Solche Mechanismen sind energetisch teilweise sehr ungünstig und tragen im Gegensatz zur Reaktion an der Halbkristallage (Abb. 3-1, Tab. 3-1, Position C) nur einen geringen Beitrag zu der Gesamtauflösung- oder Wachstumsrate bei.

**Tab. 3-1:** Relative Anlagerungsenergien der NaCl-Struktur ausgehen von den Startpositionen D, C und E (vgl. Abb. 3-1, (Kleber, 1990) ).

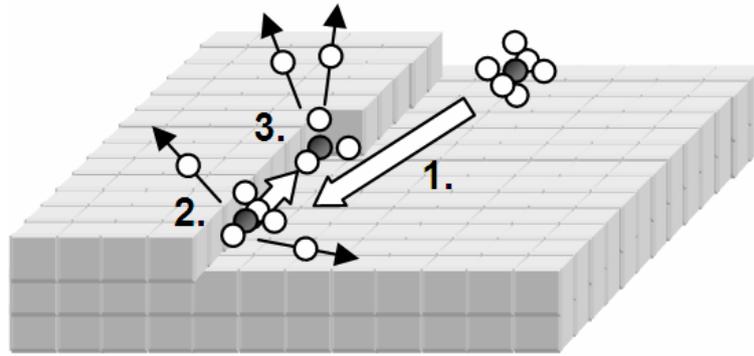
Startposition	D	C	E
1. Schritt	0,0662	0,8737	1,6812
2. Schritt	0,1806	0,8737	0,0662
3. Schritt	0,1806	0,8737	0,1806
$\Sigma$	0,4274	2,6211	1,928

Welcher der o.g. Mechanismen den Prozeß dominiert, und welche Unterbaueinheiten möglich sind, wird durch Nanotopographie, Kristallstruktur und die physikalisch-chemischen Randbedingungen gesteuert. In Kap. 3.2 werden diese Parameter näher erläutert.

Die Integration oder Ablösung elementarer Bausteine erfolgt für ionische Kristalle in drei Teilschritten an der Mineral-Fluid-Grenzschicht (Abb. 3-2):

- Volumentransport der Ionen in der Lösung
- Adsorption und Dehydratation der Ionen an der Mineraloberfläche
- Anlagerung der Atome an molekularen Stufen oder Halbkristallagen

Es lassen sich zwei Prozesse unterscheiden: transportkontrollierte Prozesse (1.) und oberflächenreaktionskontrollierte Prozesse (2. und 3.).



**Abb. 3-2:** Teilschritte der Integration eines elementaren Bausteins an der Mineral-Fluid-Grenzschicht (Lasaga, 1998). (1.) Volumendiffusion und Dehydratation, Anlagerung an Mineraloberfläche, (2.) Anlagerung an der Kristallstufe, Dehydratation, (3.) Diffusion an der Kristallkante, Anlagerung an der Halbkristallage, Dehydratation.

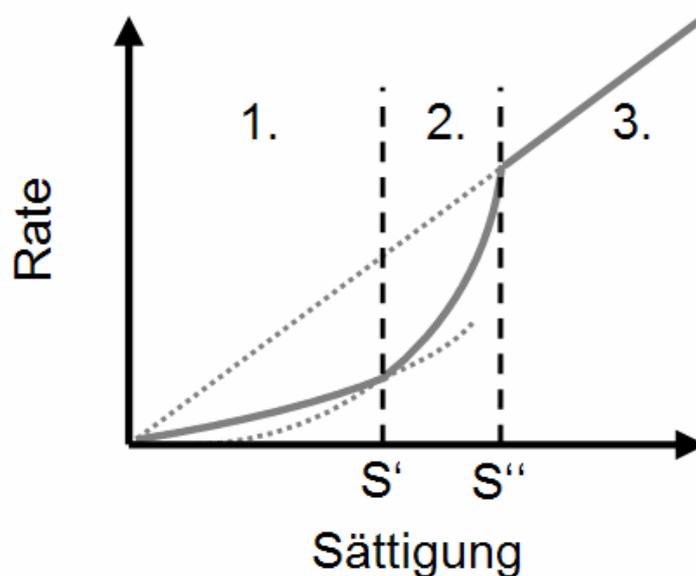
### 3.2 Mikroskopisch-makroskopische Korrelation oberflächenreaktionskontrollierter Kinetik

Makroskopische Raten reflektieren die Summe der elementaren Schritte an der Grenzschicht zwischen dem Kristall und der ihn umgebenden Lösung. Besondere topographische Gegebenheiten der Kristalloberfläche wie Stufen- oder vor allem Schraubenversetzungen sind der Ursprung für Stufen auf der Kristalloberfläche.

Ein oberflächenreaktionskontrolliertes Kristallwachstum findet bei geringer Übersättigung über Wachstumsspiralen statt, die sich durch Schraubenversetzungen ergeben. Ausgehend von diesen Wachstumsspiralen werden Stufen auf der Kristalloberfläche generiert. Stufendichte und -abstand sind eine Funktion der Übersättigung. Eine Beobachtung von Stufenwachstum deutet auf Spiralwachstum hin. Bei höheren Übersättigungen, kommt es zu zweidimensionaler Keimbildung. Die Anzahl der Keime auf der Oberfläche steigt mit der Übersättigung an (Abb. 3-3). Unterschiedliche Ratengesetze beschreiben in Abhängigkeit der Sättigung die Reaktionen (Lasaga, 1998; Nielsen, 1964; Sunagawa, 1994). Ein parabolischer Zusammenhang nach der Burton-Cabrera-Frank- bzw. der BCF-Theorie (Burton et al., 1951) ist zu erwarten, wenn Stufenwachstum bzw. Spiralwachstum die Reaktion kontrolliert (Rate  $R \sim \sigma^2$ , mit  $\sigma = 1 - S$ ). Eine exponentielle Zunahme der Rate kann beobachtet werden, wenn sekundäre Keimbildung oder gemischte Reaktionen bestimmend sind (Rate  $R \sim \exp \sigma^{-1}$ ). Eine lineare Abhängigkeit von Rate und Sättigung ist zu erwarten, wenn der Transport der gelösten Ionen die Geschwindigkeit bestimmt (Rate  $R \sim \sigma$ ).

Neben einem flächenhaften Abtrag findet die Auflösung eines Kristalls über die Bildung und Auflösung von Ätzgruben auf der Oberfläche statt. Diese Ätzgruben haben

ihren Ursprung in Versetzungen im Kristallgitter. Stufen- und Schraubenversetzungen schwächen die Bindungskräfte des Kristallgitters (Kleber, 1990). Elementare Bausteine werden bevorzugt von dort abgelöst. Ausgehend von den sich öffnenden Ätzgruben entstehen Stufen auf der Kristalloberfläche (Heimann, 1975; Lasaga and Lüttge, 2001). Sind die experimentellen Bedingungen oberflächenreaktionskontrolliert, sollte analog der Betrachtung des Stufenwachstums ein quadratischer Zusammenhang zwischen Auflösungsrate und Untersättigung zu beobachten sein ( $\text{Rate } R \sim \sigma^2$ ).

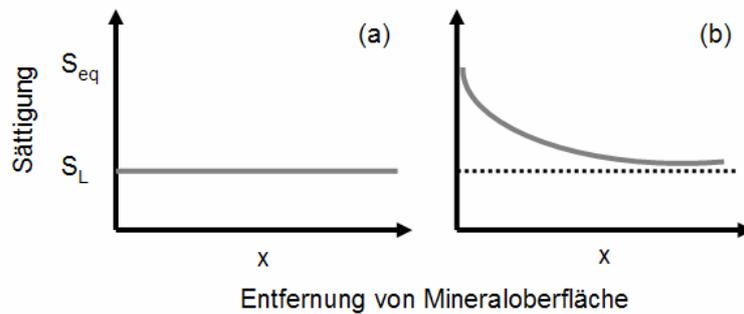


**Abb. 3-3:** Reaktionsrate als Funktion der Sättigung nach Sunagawa (1984). (1.) Nahe des Gleichgewichts wird die Reaktion von Oberflächenreaktionen kontrolliert (Spiralwachstum  $R \sim S^2$ ). (2.) Zweidimensionale Keimbildung und Spiralwachstum finden im Intervall  $S' < S < S''$  statt ( $R \sim \exp S$ ), (3.) bei höheren Sättigungen  $S > S''$  bestimmt die Diffusion die Reaktion ( $R \sim S$ ). Die Nanotopographie wird rau (Sunagawa, 1994).

Die gerade beschriebenen Mechanismen sind jedoch nicht unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen in der Lösung zu betrachten. Die Durchmischung einer Lösung beeinflusst gerade in hochüber- bzw. hochuntersättigter Lösung, in Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Lösungsaustausches an der Mineral-Fluid-Grenzschicht, wie schnell ein Transport von der Spezies zur Mineraloberfläche hin oder von der Mineraloberfläche weg möglich ist. Ein entscheidender Faktor ist das Verhältnis von Diffusion zu Reaktionskinetik.

Eine Korrelation von makroskopischen Reaktionsraten und mikroskopischen Mechanismen ist nur auf der Basis genau definierter hydrodynamischer und thermodynamischer Randbedingungen möglich. Ein Umrechnen von mikroskopisch bestimmten Reaktionsraten auf makroskopische Größenordnungen macht nur Sinn, wenn sowohl in makroskopischen wie auch mikroskopischen Experimenten vergleichbare Bedingungen eingestellt werden. Ein wichtiger Faktor hierbei ist die

Grenzschicht zwischen Kristall und Lösung. Probenmaterial und experimenteller Aufbau müssen mehrere Voraussetzungen erfüllen, um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse vom Mikroskopischen ins Makroskopische zu ermöglichen. Im Folgenden werden zwei Fälle, die den Lösungsaustausch und damit den Materialtransport oberhalb der Mineraloberfläche sowie den Konzentrationsverlauf im Abstand von der Mineraloberfläche bestimmen, diskutiert (Abb. 3-4).



**Abb. 3-4:** Konzentrationsverlauf an der Mineral-Fluid-Grenzschicht mit  $S_L$  - Sättigung in der Lösung,  $S_{eq}$  - Sättigung im thermodynamischen Gleichgewicht. (a) Kein Konzentrationsgradient, die Rate ist oberflächenreaktionskontrolliert, (b) transport-(diffusions-)kontrollierte Reaktion aufgrund des Konzentrationsgradienten an der Grenzschicht.

Entscheidend hierbei ist das Verhältnis zwischen Reaktions- und Transport-(Diffusions-)Geschwindigkeit.

- Findet der Lösungsaustausch über der Oberfläche schneller als die Auflösung oder das Wachstum statt, ist die Oberflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Abb. 3-4a). Der ablaufende Prozeß wird durch die Oberflächenreaktion kontrolliert.
- Wenn die Auflösung bzw. das Wachstum deutlich schneller sind als der Austausch der umgebenden Lösung, ergibt sich ein Konzentrationsgradient der Grenzschicht zwischen Kristall und Lösung (Abb. 3-4b). Der Diffusionskoeffizient der Lösung bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die ablaufende Reaktion ist transportkontrolliert.

Kontrolliert die Reaktion an der Kristalloberfläche Auflösung oder Wachstum, finden die Prozesse meist nicht homogen auf der Oberfläche statt, sondern sind nach der PBC-Theorie („periodic bond chain“ (Hartman, 1987)) an energetisch favorisierte Grundbaueinheiten gebunden, die stabile Polyederketten oder Vielfache der Kristallstruktur reflektieren. Das Kosselmodell geht von vereinfachten kubischen Grundbaueinheiten und einem isotropen Verhalten der Modellstruktur aus. In realen Strukturen sind die Ausmaße der Baueinheit und ihr Verhalten von der Symmetrie der Raumgruppe, von den Bindungsenergien oder von der Stabilität größerer

Unterbaueinheiten (vgl. Schichtsilikate: Beschreibung der Struktur anhand von Tetra-/Oktaeder-Schichten (Brandt et al., 2003)) bestimmt. Auflösung und Kristallwachstum sind in kristallographischen Richtungen meist anisotrop.

### 3.3 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit ist vorrangig abhängig von der Konzentration der beteiligten Spezies. Aber auch Temperatur, pH-Wert und Additive oder Verunreinigungen beeinflussen die Reaktion. Die empirische Arrhenius-Gleichung beschreibt den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsrate:

$$R = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{bzw. umgeformt} \quad (3.1)$$

$$\ln R = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.2)$$

mit	R	- Rate
	A	- empirische Konstante
	R <sub>g</sub>	- allgemeine Gaskonstante
	T	- Temperatur
	E <sub>A</sub>	- effektive Aktivierungsenergie

Die effektive Aktivierungsenergie ist ein Maß dafür, welcher Prozeß die Reaktionsrate dominiert. Die Aktivierungsenergie ist die Schwellenenergie, die überwunden werden muß, damit eine Reaktion abläuft. In der Form einer Geradengleichung (vgl. Gl. 3.2) läßt sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung eines Arrhenius-Plots berechnen. Die effektive Aktivierungsenergie nimmt typische Werte bei Mineralauflösung und Wachstum an (Merkel and Planer-Friedrich, 2002; Mullin, 2001):

- Transportkontrolliert  $E_A < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Oberflächenreaktionskontrolliert  $E_A > 20 \text{ kJ mol}^{-1}$

Viele Prozesse in natürlichen Systemen sind transportkontrolliert. Es sind keine oder nur schwer reproduzierbare Bedingungen vorhanden. D.h. die Oberflächenreaktion ist schneller als die Diffusion. Die Diffusion bremst die Reaktion und bestimmt die Geschwindigkeit. Für eine quantitative Beschreibung ist es daher unerlässlich geeignete Modellsysteme und experimentellen Aufbauten zu finden, um unter kontrollierten Bedingungen arbeiten zu können. Folgende Parameter spielen eine entscheidende Rolle, um einen Konzentrationsgradienten an der Mineral-Fluid-Grenzfläche zu vermeiden:

- Für jedes chemische System ist die Auswahl des Reaktionsgefäßes von großer Wichtigkeit. Das Reaktionsgefäß sollte inert und in seinen Ausmaßen auf die weiteren Einflußgrößen, wie Rührer, Masse der Festphase abgestimmt sein.
- Ein Rührer sorgt für die Homogenisierung und die optimalen Mischungsverhältnisse in der Lösung. Zum einen muß seine Drehzahl hinreichend schnell sein. Zum anderen muß ein Aufmahlen oder ein Zertrümmern der Probe vermieden werden. Ein Aufmahlen der Probe führt zur Verkleinerung der Partikel und gleichzeitig zu einer Vergrößerung der Probenoberfläche, die nicht quantifiziert werden kann.
- Die Auswahl der Korngröße entscheidet, ob die durch den Rührer eingestellten hydrodynamischen Randbedingungen ausreichend sind. Körner mit einer Korngröße kleiner 10 µm werden in einer lamellaren Strömung wie sie typischerweise von einem Rührer in einer Lösung erzeugt wird mitgerissen. Die Kristalle schwimmen mit der Strömung und es bildet sich trotz Rührens ein Konzentrationsgradient aus (Mullin, 2001) Zu große Partikel fallen auf den Boden und können nicht optimal umströmt werden. Daher wird in makroskopischen Experimenten eine Korngröße größer 10 µm, ideal 63 bis 125 µm, gewählt (Oelkers, 1996).
- Gemahlene Proben weisen meist eine besonders reaktive Oberfläche auf, die erst im Laufe eines Experiments an beschleunigendem Einfluß verliert. Das Probenmaterial sollte daher entweder aus Einkristallen oder vielen Kristalliten bestehen oder dementsprechend vorbereitet sein, um überhöhte Reaktionsraten zu vermeiden.
- Sollte im Durchfluß gearbeitet werden, muß der Einfluß der Pumprate auf die Reaktionsrate charakterisiert werden. Die Pumprate sollte so gewählt werden, daß die Übersättigung während des Experiments nicht zu sehr von der einfließenden Lösung abweicht. Ist die Pumprate zu hoch, kann die Konzentrationsdifferenz zu gering sein, um gemessen zu werden. Man erwartet ein Maximum der Pumprate, wenn optimale Verhältnisse eingestellt wurden.

### 3.4 Allgemeine Ratengleichung

Mineralauflösung und Wachstum lassen sich zur Charakterisierung von chemischen Abläufen mit Hilfe einer empirischen Ratengleichung quantitativ beschreiben (Lasaga, 1998):

$$R = k_0 A_r e^{-E_A/RT} a_{H^+}^n g(I) \prod_i a_i^n f(\Delta G) \quad (3.3)$$

mit	R	- Reaktionsrate
	$k_0$	- Ratenkonstante
	$A_r$	- reaktive Oberfläche, meist spezifische Oberfläche
	$E_A$	- Aktivierungsenergie
	$a_{H^+}^n$	- pH-Abhängigkeit, ausgedrückt in der Aktivität des $H^+$ -Ions in Lösung
	n	- Reaktionsordnung
	I	- Ionenstärke
	$a_i^n$	- Aktivität der i-ten Spezies
	$f(\Delta G)$	- Funktion der Entfernung vom Gleichgewicht (freie Gibbs-Energie)

In dieser Modellvorstellung sind alle Variablen unabhängig voneinander. Alle Parameter können somit separat bestimmt werden. Aus der Kombination von Fläche, Zeit und Chemie ergibt sich die oberflächennormierte Reaktionsrate. Die oberflächennormierte Rate gibt den Materialfluß von oder zur Mineraloberfläche hin an. Sie hat die Einheit Masse pro Fläche und Zeit. Mineralreaktionen werden z.B. in  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  oder  $\text{mol cm}^{-2} \text{min}^{-1}$  angegeben.

Interessant für eine quantitative Modellierung der HH-DH-Umwandlung sind die Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Entfernung vom Gleichgewicht, die Bestimmung der Ratenkonstanten und vor allem die Charakterisierung der reaktiven Oberfläche. Der pH-Wert spielt in der industriellen Anwendung additiv-freier Systeme eine untergeordnete Rolle. Die Speziation im chemischen System bleibt zwischen pH-Werten von drei bis etwa neun nahezu gleich. Der pH-Wert kann jedoch bei dem Einsatz von Additiven an Bedeutung gewinnen. Die Applikation erfolgt meist bei Raumtemperatur. In Gipspasten wird eine größere Menge an Hydratationswärme frei werden. Die Temperatur darf somit nicht vernachlässigt werden.

### 3.5 Empirische Beschreibung kinetisch kontrollierter Reaktionen

Kinetisch kontrollierte Reaktionen wie die HH-DH-Umwandlung lassen sich mit empirischen Raten beschreiben:

$$\frac{dm_i}{dt} = c_i \cdot r_i \quad (3.4)$$

mit	$m_i$	- umgesetzte Masse in Mol
	dt	- Zeit
	$c_i$	- Konzentration der i-ten Spezies
	$r_i$	- Reaktionsrate

Eine allgemeine kinetische Reaktionsrate läßt sich bei bekannter Masse und Oberfläche eines Minerals formulieren:

$$R = r_i \left( \frac{A_0}{V} \right) \cdot \left( \frac{m_i}{m_0} \right)^n \quad (3.5)$$

mit	R	- Reaktionsrate
	$r_i$	- spezifische Rate
	$A_0$	- initiale Oberfläche
	V	- Menge der Lösung
	$m_0$	- initiale Stoffmenge
	$m_i$	- aktuelle Stoffmenge
	n	- geometrischer Faktor der abnehmenden Oberfläche, $n = 2/3$

Die Masse und die Oberfläche eines Minerals ändern sich kontinuierlich während des Auflösungs- oder Wachstumsprozesses. Der Faktor  $(m_i/m_0)^n$  in Gl. 3.5 berücksichtigt die sich während einer Auflösung bzw. einem Kristallwachstum ergebende Änderung von Oberfläche zu Volumen ( $A_0/V$ ). Der Exponent n nimmt unter der Annahme einer gleichförmigen Änderung der Partikel den Wert 2/3 an.

Stehen nicht alle Parameter für eine Beschreibung zur Verfügung lassen sich Mineralreaktionen mit einem einfachen Ansatz anhand oberflächennormierter Raten als Funktion der Entfernung vom Gleichgewicht beschreiben (Appelo et al., 1984):

$$R = k \cdot (1 - S)^{n_r} \quad \text{oder} \quad (3.6)$$

$$R = k \cdot n_r \cdot SI \quad (3.7)$$

mit	R	- Reaktionsrate
	k	- kinetische Ratenkonstante
	S, SI	- Sättigung
	$n_r$	- Reaktionsordnung, $n_r = 1$ für diffusionskontrolliert, $n_r \geq 2$ für oberflächenreaktionskontrollierte Prozesse

### 3.6 Additiveinflüsse an der Mineral-Fluid-Grenzschicht

Chemische Zuschlagstoffe, sogenannte Additive, werden in nahezu allen Bindemittelsystemen wie dem Gips- oder Zement-System eingesetzt, um Applikationsparameter wie Versteifungsbeginn, Abbindeende oder Verarbeitbarkeit günstig zu beeinflussen (Amathieu and Boistelle, 1987; Badens et al., 1999; Boisvert et

al., 2000; Chen et al., 1992; Forg, 1989). Die Wirkung dieser Additive kann in zwei Bereiche eingeteilt werden. (1.) Die Additive wechselwirken in Lösung mit den für die Reaktion wichtigen gelösten Spezies, oder (2.) sie interagieren direkt mit der Mineraloberfläche. Hierbei basiert die Wechselwirkung der Additive auf einer chemischen Affinität der reaktiven Additivgruppe zu gelösten Spezies bzw. Oberflächengruppen.

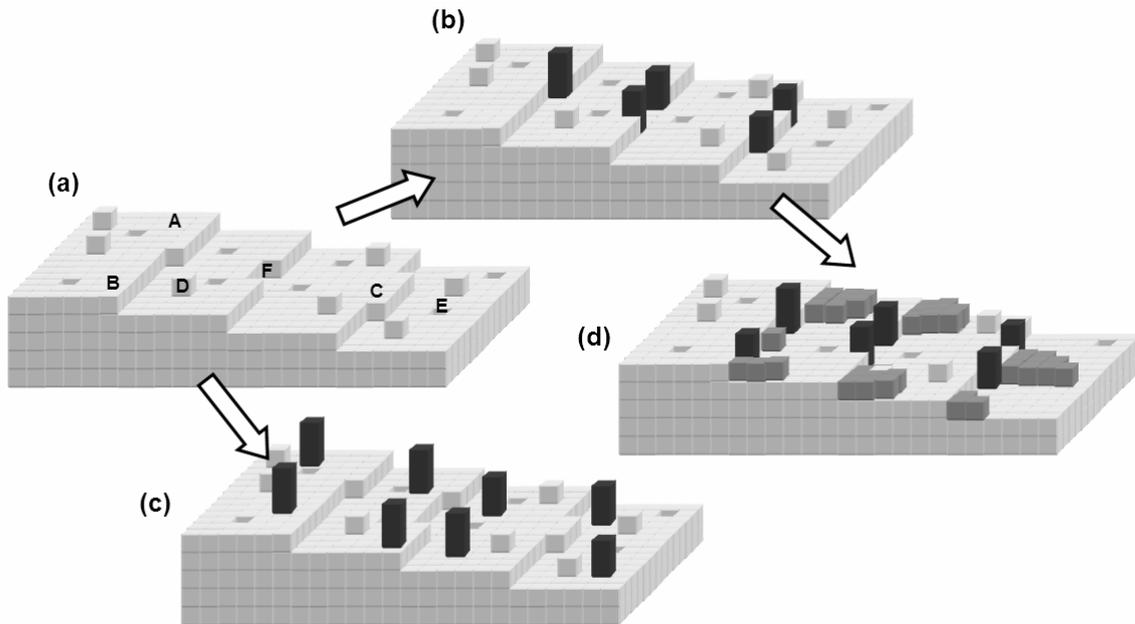
Die inhibierende Wirkung von Kristallisationsinhibitoren läßt sich direkt an verlangsamten Reaktionsraten, z.B. in makroskopischen Experimenten, nachweisen. Es ist für ein mechanistisches Verständnis der Inhibition unerlässlich, ergänzende mikroskopische Beobachtungen durchzuführen, um die komplexen Wechselwirkungen im Detail aufzuklären. Aus Überlegungen zum Wechselwirkungsmechanismus lassen sich Unterscheidungsmerkmale im makroskopischen wie mikroskopischen Maßstab theoretisch ableiten.

Chemische Additive wirken in molekularem Maßstab auf Basis unterschiedlicher Mechanismen und beeinflussen so die Reaktionskinetik. (1) Das Additiv ändert die Viskosität der Lösung. Gelöste Ionen werden langsamer zur Mineraloberfläche hin oder von der Mineraloberfläche weg transportiert. Starke Änderungen der Viskosität lassen sich oft schon optisch identifizieren. (2) Das Additiv komplexiert gelöste Ionen und reduziert so z.B. die Übersättigung. Häufig können diese Wechselwirkung durch einen Vergleich von Additivkonzentration und Sättigung abgeschätzt werden. (3) Es kommt zu Wechselwirkungen mit der Mineraloberfläche.

Die Wechselwirkung eines Additivs mit der Mineraloberfläche kann auf zwei Arten erfolgen:

- Homogene Oberflächenbelegung durch Additivmoleküle
- Spezifische Belegung/Blockierung von reaktiven Oberflächenplätzen durch Additive

Diese Wechselwirkungen zwischen Mineraloberfläche und Additiv können in-situ mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops charakterisiert und quantifiziert werden. Jedoch lassen sich die Moleküle nicht direkt abbilden. Bei einer homogenen Belegung der Oberfläche wird sich die Nanotopographie nicht signifikant ändern. Anhand mikroskopisch berechneter Raten bzw. bestimmter Stufengeschwindigkeiten ist ein Einfluß nachweisbar. Kommt es hingegen zu einer spezifischen Blockierung der reaktiven Oberflächenplätze durch das Additiv, sollte sich seine inhibierende Wirkung sowohl indirekt mit einer sich ändernden Nanotopographie, als auch mit verlangsamten Raten belegen lassen (Abb. 3-5).



**Abb. 3-5:** Mineral-Additiv-Wechselwirkung. (a) Unbesetzte Mineraloberfläche, (b) Additivmoleküle (schwarze Quader) blockieren spezifisch Oberflächenplätze, (c) Additivmoleküle besetzen homogen die Mineraloberfläche, (d) das Kristallwachstum schreitet trotz sorbierter Inhibitormoleküle fort (dunkelgraue Bausteine). Die Integrität der Stufenkante geht verloren.

### 3.7 Keimbildung

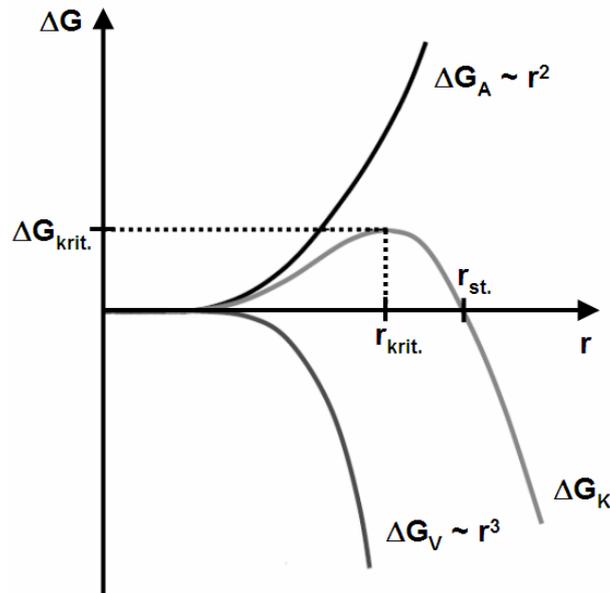
Die DH-Keimbildung als initialer Schritt der Gips-Ausfällung bestimmt die Keimkristalldichte. Ausgehend von diesen Kristallkeimen wachsen und verzahnen die Gipskristalle und begründen die baustoffrelevanten Materialkennwerte eines abgebundenen Gipswerkstoffs, wie Festigkeit, Porosität usw.

Analog der Theorie zur Tröpfchenbildung aus der Gasphase müssen Kristallkeime eine Mindestgröße, die kritische Keimgröße erreichen, um in einen stabilen Zustand zu gelangen. Dabei setzt sich die freie Gibbs-Energie bei der Bildung eines Keims zusammen aus der Summe konkurrierenden Energien (Oberfläche, Volumen und elastische Kräfte). Eine Reaktion läuft spontan ab, wenn die freie Gibbs-Energie abnimmt. Die Bildung einer neuen Oberflächenenergie führt zu einem negativen Beitrag der freien Energie. Dagegen muß Energie aufgewendet werden, um eine neue Fluid-Mineral-Grenzfläche zu schaffen. Elastische Kräfte der umgebenden Phase können auf den sich formenden Keim wirken, die bei der Keimbildung aus der Lösung vernachlässigbar klein sind ((Gibbs, 1948) Gl. 3.8, Abb. 3-6):

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_A + \Delta G_e \quad (3.8)$$

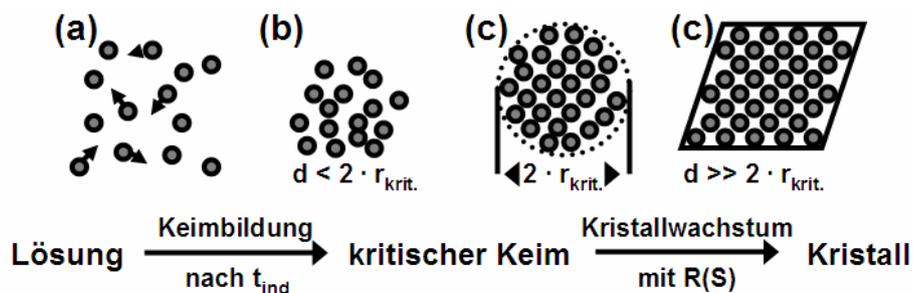
mit  $\Delta G_K$  - freie Gibbs-Energie der Keimbildung  
 $\Delta G_V$  - freie Gibbs-Energie eines Volumens (Gewinn  $\sim r^3$ )

- $\Delta G_A$  - freie Gibbs-Energie der Generierung einer neuen Grenzfläche (Verlust  $\sim r^2$ )
- $\Delta G_e$  - freie Gibbs-Energie der elastischen Kräfte (bei Keimbildung aus der Lösung vernachlässigbarer Summand)



**Abb. 3-6:** Verlauf der freien Gibbs-Energie ( $\Delta G_K$ ) als Funktion des Keimradius. Kristallkeime mit einem Radius  $r$  größer dem kritischen Radius  $r_{krit.}$  bilden Cluster. Cluster größer einem stabilen Radius  $r_{st.}$  sind stabil und wachsen weiter.

Die Keimbildung aus übersättigter Lösung basiert auf einer zufälligen statistischen Begegnung von gelösten Ionen. Gesteuert durch die Brown'sche Molekularbewegung in Lösung bilden sich Cluster von einigen wenigen, bis zu hundert Molekülen ständig neu und lösen sich wieder auf. Erst bei einer genügend großen Anzahl agglomerierter Teilchen erreichen einzelne Cluster nach einer Induktionszeit eine kritische Größe (Nielsen, 1964; Walton, 1969). Erreicht ein Kristallkeim den Radius eines stabilen Keims wächst er weiter zu einem makroskopischen Kristall (Abb. 3-7).



**Abb. 3-7:** Einzelschritte bis zur Bildung eines kritischen Keims: (a) Agglomeration spezifischer Spezies in Lösung, (b) strukturelle Unordnung, Neubildung und Auflösung von Clustern, (c) Bildung eines stabilen Keims nach einer Induktionszeit  $t_{ind.}$ , aufgrund der wenigen Moleküle im kritischen Keim ergibt sich eine Nahordnung, (d) strukturelle Ordnung, Kristallkeim wächst in Abhängigkeit der Übersättigung und er bildet Kristallflächen aus.

Die homogene Keimbildung kann aus der Lösung erfolgen oder durch Fremdpartikel, die helfen eine neue Grenzfläche zu bilden, induziert werden. Die Bildung von Kristallkeimen lässt sich über die Keimbildungsrate  $J$  (Becker and Döring, 1935; Volmer and Weber, 1926) beschreiben, die angibt, wieviel Keime sich pro Einheitsvolumen und Zeit bilden. Die Keimbildungsrate, oder auch Keimbildungskonstante genannt, gibt die Keimhäufigkeit an:

$$J = \frac{2D}{d^5} \cdot e^{-\Delta G / k_B T} \quad (3.9)$$

mit  $J$  - Keimbildungsrate  
 $D$  - Diffusionskoeffizient der Lösung  
 $d$  - molekulare Durchmesser  
 $\Delta G$  - freie Gibbs-Energie  
 $k_B$  - Boltzmann Konstante  
 $T$  - absolute Temperatur

Die Keimbildungsrate ist eine Funktion der Übersättigung. Es lässt sich sowohl die freie Gibbs-Energie des kritischen Keims (Gibbs, 1948), deren Funktion bei  $r_{\text{krit.}}$  in ein Maximum läuft, als auch der kritische Keimradius berechnen:

$$r_{\text{krit.}} = \frac{2\gamma u}{k_B T \ln S} \quad (3.10)$$

$$\Delta G_{\text{krit.}} = \frac{\beta \gamma^3 u^2}{(k_B T \ln S)^2} \quad (3.11)$$

mit  $\beta$  - Formfaktor für den kritischen Keim  
 $\gamma$  - Oberflächenenergie des kritischen Keims  
 $u$  - molekulares Volumen

und es ergibt sich eine Gleichung, die von bekannten thermodynamischen Randbedingungen und experimentellen Daten definiert wird:

$$J = \left( \frac{2D}{d^5} \right) \exp \left[ - \frac{\beta \gamma^3 u^2}{k_B^3 T^3 (\ln S)^2} \right]. \quad (3.12)$$

Die Keimbildungsrate ist eine makroskopisch nur schwer meßbare Größe, da die Funktion einen sehr schnellen exponentiellen Anstieg in einem kleinen Übersättigungsbereich zeigt. Mikroskopisch kann z.B. die Rasterkraftmikroskopie zur Aufklärung beitragen. In makroskopischen Experimenten besser zugänglich ist die

Induktionszeit. Als Induktionszeit wird die Zeit bezeichnet, die zwischen dem Einstellen einer Übersättigung, z.B. durch Mischen zweier Lösungen, die entsprechende Ionen enthalten, und der Bildung des ersten kritischen Keims vergeht. Die Induktionszeit ist eine Funktion von Zeit und Temperatur. Die keimbildungsrelevanten Größen wie Temperatur (hier konstant), Übersättigung usw. sind aus dem experimentellen Ablauf bekannt.

Die einzige unbekannte Größe in der Gl. 3.12 ist die Grenzflächenenergie  $\gamma$  des Keims. Trägt man nun die Induktionszeit gegen die Übersättigung auf (Graph  $\ln t_{\text{ind}}$  vs.  $1/(\ln S)^2$ ), kann die Grenzflächenenergie aus der Steigung des Graphen berechnet werden (Nielsen, 1964). Bei Kristallkeimen wird aufgrund der noch nicht ausgebildeten Kristallflächen eine mittlere Grenzflächenenergie angegeben. Die Induktionszeit ist mit der Keimbildungsrate durch folgende Formel verknüpft:

$$t_{\text{ind}} = N/J = 1/J, \text{ mit } N = 1 \text{ Keim} \quad (3.13)$$

mit  $N$  - Anzahl der gebildeten Keime pro Einheitsvolumen und Zeit

Gleichung 3.12 läßt sich mit Gl. 3.13 logarithmieren und somit zu einer Geradengleichung umformen:

$$\ln t_{\text{ind}} = \frac{\beta \gamma^3 u^2}{k_B^3 T^3} \cdot (\ln S)^{-2} - \ln \left( \frac{2D}{d^5} \right) \quad (3.14)$$

Es ergibt sich folgender Zusammenhang für die Berechnung der Grenzflächenenergie eines Kristallkeims:

$$\gamma = \sqrt[3]{\frac{m(k_B T)^3}{\beta u^2}} \quad (3.15)$$

mit  $m$  - Steigung eines  $\ln t_{\text{ind}}$  vs.  $(\ln S)^{-2}$  Graphen

Als weitere Größe kann die Anzahl der Moleküle aus einer logarithmischen Auftragung der Induktionszeit in Abhängigkeit der  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration berechnet werden (Nielsen, 1964; Nyvlt et al., 1985):

$$t_{\text{ind}} = kc^{-p} \quad (3.16)$$

$$\ln t_{\text{ind}} \sim -p \ln c \quad (3.17)$$

mit  $k$  - Konstante  
 $c$  - Konzentration

$p$  -Anzahl der Moleküle im kritischen Keim

Für die Anwendbarkeit dieser Gleichung müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: Es muß homogene Keimbildung betrachtet werden, und es muß ein linearer Zusammenhang in logarithmischer Auftragung zu sehen sein, was auf keine Änderung des Keimbildungsmechanismus von homogener zu heterogener Keimbildung schließen ließe.

Im Hinblick auf eine quantitative Modellrechnung der HH-DH-Umwandlung ist eine Vorhersage der entstehenden Masse durch die Keimbildung aus der Lösung mit Hilfe der Keimbildungsrate als Funktion der Übersättigung möglich. Die Induktionszeit gibt an, nach welchem Zeitintervall die Keimbildung einsetzt und markiert den Startzeitpunkt der Keimbildungsrate. Der kritische Keimradius ermöglicht es, die Größe der entstandenen Keime als Funktion der Übersättigung abzuschätzen. In hochübersättigten Lösungen entstehen kleine Keime nach kurzer Zeit bis zu einer nahezu instantanen Keimbildung. Sinkt die Übersättigung, müssen sich zuerst größere Cluster bilden, um eine stabile Masse zu bilden. Der kritische Keimradius wird größer. Die Induktionszeit wird länger und steigt zum Gleichgewicht hin exponentiell an.

Nun können verschiedene Übersättigungsbereiche anhand beider Keimbildungsmechanismen theoretisch diskutiert werden. In gering übersättigten Lösungen ist die heterogene Keimbildung der wahrscheinlichere Keimbildungsmechanismus, der von der Anzahl und somit der geeigneten Oberfläche der Fremdpartikel abhängig ist. Die heterogene Keimbildung findet an Grenzflächen, an Gefäßwänden oder an chemisch ähnlichen, kristallinen Substraten statt. Die Arbeit, einen stabilen Keim zu bilden, ist geringer. Geht man zu höher gesättigten Lösungen, wird die homogene Keimbildung immer dominierender, da zum einen die kritische Keimgröße sinkt und zum anderen steigt die Wahrscheinlichkeit stabile Cluster zu bilden.

## 4 Probencharakterisierung und experimentelles Vorgehen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Auflösung von HH und die Ausfällung von DH in einem Modellsystem untersucht werden, um sowohl die thermodynamischen als auch die hydrodynamischen Randbedingungen definiert einstellen zu können und Fremdeinflüsse zu minimieren. An das Modellsystem und den experimentellen Aufbau sind mehrere Anforderungen zu stellen, um eine Interpretation und Korrelation der Ergebnisse im Hinblick auf den gewählten mikroskopisch-makroskopischen Ansatz zu gewährleisten:

- Die verwendeten Proben müssen eine hohe Phasenreinheit (> 99 %) aufweisen, da schon kleinste Verunreinigungen anderer Calciumsulfatphasen sich negativ auf die Kinetik auswirken können.
- Die chemische Reinheit im Hinblick auf anorganische und organische Verunreinigungen muß möglichst hoch sein. In der baustofftechnischen Anwendung calciumsulfathaltiger Bindemittel werden nicht nur während des Abbindeverlaufs, sondern auch in der HH-Produktion Additive zur Morphologiesteuerung und Prozeßoptimierung (Austin et al., 1975; Schneider et al., 2002) zugesetzt. Diese Additive beeinflussen nicht nur die Auflösungs- bzw. Wachstumskinetik der beiden Calciumsulfate (Fischer and Henning, 1994). Ostrowski (Ostrowski, 1995) konnte zeigen, daß es durch den Einbau von Additiven zu einer Symmetriehöherung kommen kann.
- Die HH und DH Kristalle sollten eine definierte Kristallform mit geringer Variationsbreite aufweisen. Mechanische Defekte der Kristalloberflächen etwa durch Mörsern/Aufmahlen müssen möglichst ausgeschlossen sein.
- Die Korngröße in den makroskopischen Experimenten sollte 10 µm nicht unterschreiten. Bei größeren Kristallen kann unter den hydrodynamischen Bedingungen der verwendeten Durchfluß- und Batch-Reaktoren eine optimale Durchmischung der wäßrigen Lösung erreicht werden. Zusätzlich sollte die Korngröße ausreichend groß sein, um sowohl makroskopische wie auch mikroskopische Untersuchungen am gleichen Probenmaterial zu ermöglichen. Als ideal hat sich die Korngrößenfraktion von 63 bis 125 µm erwiesen.
- Die Korngrößenverteilung sollte in engen Grenzen variieren. Nur dadurch können vergleichbare hydrodynamische Randbedingungen (Anströmverhältnisse) eingestellt werden (vgl. Kap. 3.2).

Die HH-Auflösung wird in statischen Batch-Versuchen (SBV) und das DH-Kristallwachstum wird in Durchflußexperimenten (DFE) charakterisiert. Die DH-Keimbildung wurde mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) untersucht.

#### **4.1 Bestimmung der Probenoberfläche**

Der Beschreibung der Probenoberfläche kommt eine zentrale Bedeutung im quantitativen Verständnis der Reaktion an der Mineral-Fluid-Grenzfläche zu. Im Vergleich oberflächennormierter Raten von Kristallen gleicher Tracht, aber unterschiedlichem Habitus oder Nanotopographie, können sich große Schwankungen in den Reaktionsraten zeigen (Junta-Rosso et al., 1997), die sich aufgrund unterschiedlicher reaktiver Oberfläche ergeben.

Die reaktive Oberfläche als eine der elementaren Größen in der Ratengleichung (vgl. Gl. 3.3) ist oft schwer zu bestimmen. Die reaktive Oberfläche gibt den Anteil der reaktiven Flächen an der gesamten Oberfläche des Kristalls wieder. Die reaktive Oberfläche ist eine Funktion von Sättigung und Kristallfläche und keine Konstante. Sie kann immer nur für die betrachtete Reaktion (Auflösung oder Wachstum) angegeben werden.

Eine Probenoberfläche kann auf drei Arten durch mathematische und methodenspezifische Oberflächen beschrieben werden:

- die geometrische Oberfläche (mathematisch);
- die spezifische Oberfläche (nach BET-Methode);
- die reaktive Oberfläche (mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops).

Die geometrische Oberfläche beschreibt die reale Kristalloberfläche auf Basis der Oberfläche eines Polyeders. Durch die Messung einer Isotherme von adsorbierten Gasmolekülen (Kr, Ar, N<sub>2</sub>) nach BET-Methode (Brunauer et al., 1938) läßt sich die Oberfläche genauer messen. Die natürliche Oberflächenrauigkeit der Probenoberfläche wird mitbetrachtet. Die spezifische Oberfläche kann ein Vielfaches der geometrischen Oberfläche betragen. Beide Verfahren wurden unter der Annahme, daß die reaktive Oberfläche ein konstanter Bruchteil der bestimmten Oberfläche beträgt, oft erfolgreich angewendet. Aber es ergeben sich bei der Bestimmung der Oberfläche nach BET-Methode meßtechnische Probleme. Aufgrund der ähnlichen Größenordnung von Gasmolekülen und Mineraltopographie werden Kristallstufenflächen nicht richtig

beschrieben. Die Stufenflächen werden methodenbedingt nicht erkannt. Besonders reaktive Oberflächeplätze werden in der Oberflächenbeschreibung nicht mit einbezogen. Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops kann die reaktive Oberfläche direkt beobachtet werden und aus den abgespeicherten Daten zur Mineraloberfläche ausgemessen werden. Die reaktive Oberfläche beträgt nur einen Bruchteil der geometrischen oder spezifischen Oberfläche.

Zunächst wird die oberflächennormierte Auflösungs- und Wachstumsrate des HH und des DH mit einer spezifischen Oberfläche aus einer Gasadsorptionsmessung (5-Punkt N<sub>2</sub>-BET-Messung) berechnet. Ergänzend wird mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie die reaktive Oberfläche zweier HH sowie des DHs in-situ charakterisiert.

## **4.2 Probenmaterial**

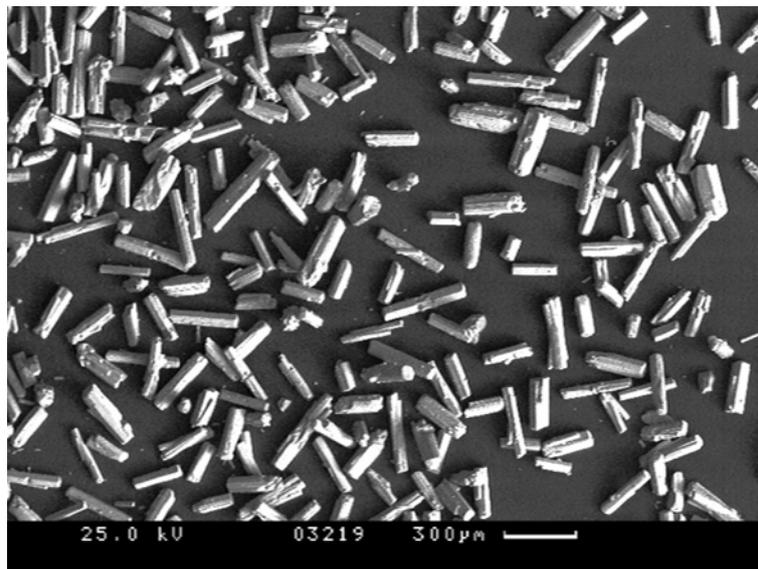
Die Morphologie des Probenmaterials wurde rasterelektronenmikroskopisch mit einem CamScan CS44 FE und mit Hilfe von EDX-Analysen (Norvar-Ultra EDX) elementanalytisch untersucht. Der Phasenbestand wurde röntgenographisch mit einem Bruker D 8 Advance erfaßt. Die Spurenanalytik wurde mit ICP-AES (Perkin Elmer Modell 2000 DV), AAS (Perkin Elmer Modell 3300) und IC (Dionex Modell 3000) naßchemisch charakterisiert. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe der lasergranulometrischen Analyse (Beckmann Coulter LS 230 mit HV-Modul) bestimmt und die spezifische Oberfläche in N<sub>2</sub>-BET-Messungen (5-Punkt Bestimmung mit einem Quantachrome Autosorb 1) ermittelt. Insbesondere wurde das ausgesuchte HH- und DH-Probenmaterial auf die häufig auftretenden natürlichen Verunreinigungen wie Gips, Anhydrit oder Calcit und Quarz, sowie auf Fe, Mg, usw., hin untersucht. Für die Untersuchungen zur makroskopischen Reaktionskinetik der HH-Auflösung wurden je ein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Typ, sowie ein DH nach den oben festgelegten Kriterien (vgl. Kap. 4) ausgewählt und im folgenden detaillierter beschrieben.

### **4.2.1 Halbhydrat Probe**

Die  $\alpha$ -Form bildet idiomorphe, prismatische bis nadelige, manchmal verzwilligte, gut ausgebildete Kristalle ohne Gitterstörungen aus. Sie bildet sich aus Gips bei hohem Wasserdampfpartialdruck und wird industriell durch hydrothermale Entwässerung von DH im Autoklaven gezüchtet.  $\beta$ -HH wird in Drehrohröfen oder in Kochern durch trockenes Ausheizen gewonnen. Es ist sehr feinkristallin und agglomeriert meist zu flockigen, unebenen Partikeln. Spezifische Kristallflächen können nicht identifiziert werden. In der Regel hat  $\beta$ -HH eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als die  $\alpha$ -Type. Als Ausgangsmaterial für die Halbhydrat-Herstellung dient in der

großtechnischen Anwendung neben Roh- oder Naturgips auch REA-Gips, der in Rauchgasentschwefelungsanlagen anfällt. Zusätzlich wird Phosphorgips verwendet, der bei der Phosphorsäureproduktion entsteht (Wirsching, 1983).

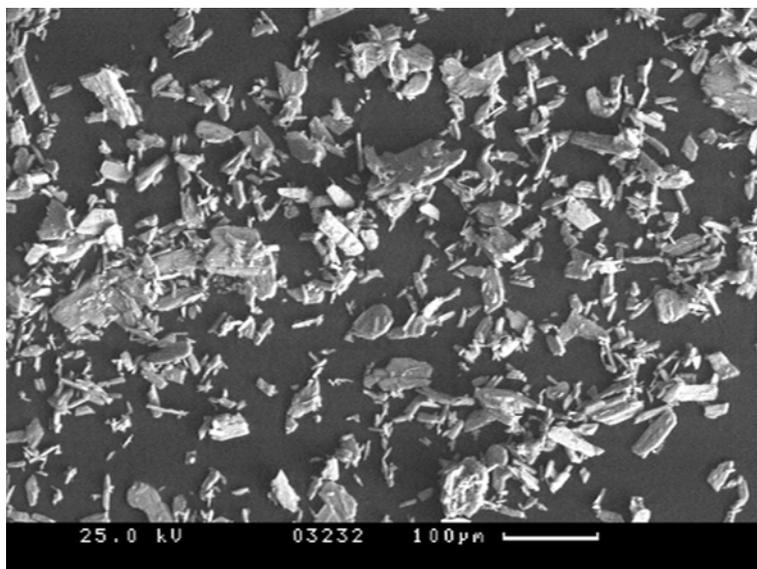
Die  $\alpha$ -HH Probe AKN UN (Abb. 4-1) der Firma Knauf wurde ohne eine weitere Nachbearbeitung direkt aus dem Naßverfahren nach dem Autoklaven entnommen. Sie stammt aus einer HH-Produktion mit REA-Dihydrat aus dem Kohlekraftwerk Lippendorf. Sie zeigt nach dem Aussieben (1 min) der Fraktion 63 bis 125  $\mu\text{m}$  langsäulige idiomorphe Prismen. Die Fein- und Grobfraction wurde abgetrennt, was die lasergranulometrische Analyse bestätigt. Nahezu 100 % der Probe liegt in dieser Fraktionsgröße vor. Die EDX-Analyse (Nachweisgrenze  $> 0,5\%$ ) zeigt genauso wie das Röntgendiffraktogramm (Nachweisgrenze  $> 3\%$ ) keine Hinweise der typischen Verunreinigungen (Gips, Anhydrit, Calcit, Quarz). Für die Naßchemie wurden standardmäßig 5 mM HH in Milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  (18,2  $\text{M}\Omega$ ) aufgelöst und analysiert. Der chemische Reinheitsgrad der Probe lag bei  $> 99,5\%$ . Die spezifische Oberfläche wurde mit  $1,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  bestimmt. Die  $\alpha$ -HH Probe wurde in den mikroskopischen und makroskopischen Experimenten eingesetzt.



**Abb. 4-1:** Feldemissionsrastermikroskopisches Bild (Rückstreuelektronen) der  $\alpha$ -HH Probe, Fa. Knauf, Korngrößenfraktion 63 bis 125  $\mu\text{m}$ , Cr-bedampft auf Leit-Tab präpariert, Beschleunigungsspannung 25 kV.

Das  $\beta$ -HH BME SH (Abb. 4-2) wurde aus einem Dihydrat (vgl. Tab. 4-1) im Labor hergestellt, da z.B. kommerzielle Proben häufig eine Anhydrit-Verunreinigung aufweisen, die durch zu hohe und zu lange Ausheiztemperaturen verursacht wird. Der Wasserverlust wurde durch vorsichtiges Ausheizen des Probenmaterials bei 105  $^{\circ}\text{C}$  (bis zur Gewichtskonstanz) erreicht. Die REM-Bilder zeigen die für  $\beta$ -HH typischen feinkristallinen Agglomerate. Es sind keine identifizierbare Kristallite erkennbar. Die

Festkörperanalytik (REM mit EDX und XRD) und naßchemische Untersuchungen (ICP-AES, AAS und IC) zeigen ebenfalls keine Hinweise auf Verunreinigungen. Der Reinheitsgrad der  $\beta$ -Form lag bei  $> 99\%$ . Die spezifische Probenoberfläche wurde mit Hilfe der BET-Methode mit  $4,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  bestimmt.

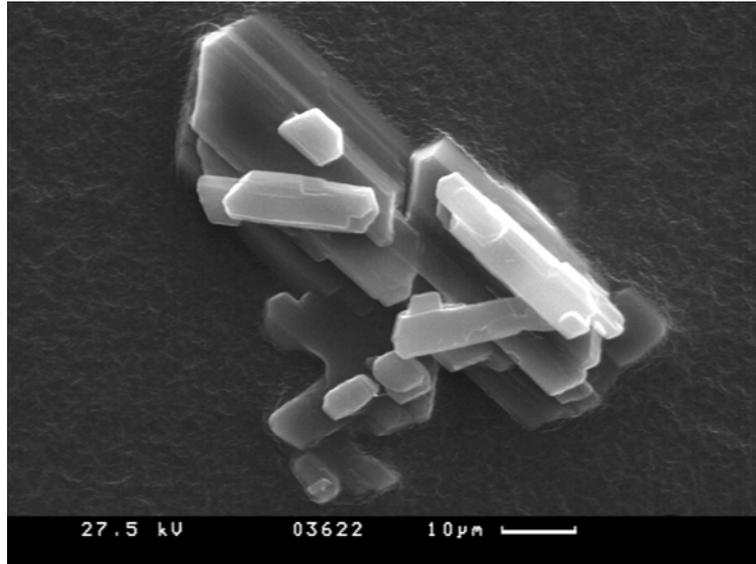


**Abb. 4-2:** Feldemissionselektronenmikroskopische Bild (Sekundärelektronen) der  $\beta$ -HH Probe, Ausgangsmaterial DH, Fa. Merck, nach einer Woche bei  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , Cr-bedampft auf Leit-Tab Substrat, 25 kV

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Halbhydrat-Proben evaluiert. Eine Übersicht aller Proben befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

#### 4.2.2 Dihydrat Probe

Die makroskopischen Wachstumsraten wurden mit synthetischen DH-Keimkristallen bestimmt. Basierend auf einem sehr reinen Merck-DH wurden in mehreren Schritten DH-Kristalle mit einer möglichst störungsfreien Oberfläche gezüchtet, um in den Versuchen überhöhte initiale Raten zu vermeiden. Im ersten Schritt wurden  $50\text{ g}$  ( $= 0,29\text{ M}$ ) DH in  $1\text{ l}$  Milli-Q bidestilliertem Wasser für zwei Wochen auf einem Rollen-Kippmischer angelöst. Kleine Partikel lösen sich auf. Die großen werden angelöst. Es kommt zu einer Partikelvergrößerung nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung. Danach wurde der Überstand abdekantiert und der Bodenkörper in mäßiger Übersättigung (oberflächenkontrolliertes Wachstum,  $S_{\text{DH}} = 1,6$ ) für 4 Wochen wieder auf einen Rollen-Kippmischer gegeben. Die Kristalle wachsen, bis die Lösung im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper steht. Nach weiteren 4 Wochen haben sich defektarme idiomorphe Kristalle gebildet. Im letzten Schritt wurde nach Abfiltrieren die Korngröße  $63\text{ bis }125\text{ }\mu\text{m}$  ausgesiebt (1 min). Die spezifische Oberfläche (5-Punkt  $\text{N}_2$ -BET Messung) der Kristalle liegt bei  $1,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .



**Abb. 4-3:** Feldemissionsrasterelektronenmikroskopisches Bild (Sekundärelektronen) der DH Probe nach 8 Wochen oberflächenkontrolliertem Wachstum und Ostwald-Reifung, Cr-bedampft auf Leit-Tab Substrat. Beschleunigungsspannung 27,5 kV.

Die in den RKM-Experimenten verwendeten Gipsproben waren natürliche klare Einkristalle (Marienglas) aus Kreta/Griechenland, welche vom Mineralogischen Museum der Universität Köln zur Verfügung gestellt wurden. Aufgrund der perfekten Spaltbarkeit des Gipses lassen sich durch einfaches Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens frische (010)-Kristallflächen erzeugen, die die makroskopische Morphologie des DH dominieren.

#### 4.2.3 Chemische Additive

Chemische Zuschlagstoffe werden in der Industrie in großem Maßstab eingesetzt. Dabei können durch Zugabe chemischer Additive, wie organische Moleküle, verschiedene Randbedingungen der HH-DH-Umwandlung beeinflusst werden (vgl. Kap. 3.6).

Bekannt für ihre Wirkung auf die Viskosität der Lösung sind z.B. Additive aus der Gruppe der Celluloseether (Brandt and Bosbach, 2001). Andere chemische organische Additive mit ihren funktionellen Gruppen, wie Sulphonate, Phosphonate oder Carboxylate sind für ihre Wechselwirkung auf der Mineraloberfläche bekannt und wurden erfolgreich bei Sulfatminerale angewendet (Al-Sabbagh et al., 1996; Amathieu and Boistelle, 1986; Badens et al., 1999; Bertoldi, 1978; Bosbach and Hochella Jr., 1996; Nancollas et al., 1979). Mehrere Parameter sind entscheidend für die Effizienz eines Additivs. Da diese Additive nicht als ganzes Molekül reagieren, die Reaktion über die funktionelle Gruppe abläuft, spielt die Affinität dieser funktionellen Gruppe zum Ca-Ion in der HH- oder DH-Struktur eine wichtige Rolle. Auch beeinflussen Molekülgröße und -form sowie der Abstand der funktionellen Gruppen zueinander (z.B.

in bezug auf die Ca-Ca-Abstände in der DH-Struktur) und die Flexibilität die Wirkungsweise eines Additivs. Der pH-Wert bestimmt die Speziation der Additive. Bestimmte Spezies des gleichen Moleküls können reaktiver sein als andere.

Exemplarisch wurden aus der Vielzahl chemischer Additive wurden zwei Typen Celluloseether ausgewählt und im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer molekularen Wechselwirkung mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops untersucht. Typischerweise werden Celluloseether eingesetzt, um den Wasserhaushalt in einer Gipspaste zu steuern und eine längere Verarbeitungszeit zu ermöglichen (Brandt and Bosbach, 2001). Verschiedene Typen werden mit funktionellen Gruppen hergestellt. Die Additive wurde freundlicherweise von der Fa. Shin-Etsu Tylose™, Wiesbaden zur Verfügung gestellt. In dieser Arbeit werden zwei Typen von Methylcelluloseether verwendet. Der Typ Shin-Etsu MHS 10000 P6™ weist eine hohe Anzahl freier hydrophiler OH-Gruppen auf, was für eine Wechselwirkung in der Lösung (Einfluß auf die Viskosität) spricht. Im Gegensatz zur MHS ist der Typ Shin-Etsu MSEC 284™ mit einer hohen Anzahl anionischer SO<sub>3</sub>-Gruppen substituiert. Diese reaktiven Gruppen sollten theoretisch aufgrund ihrer chemischen Affinität zum Ca-Kation mit der Mineraloberfläche wechselwirken.

### 4.3 Lösungspräparation

Der Lösungspräparation kommt neben einer genauen chemischen Charakterisierung des Probenmaterials eine zentrale Rolle zu. Definierte Bedingungen in den Experimenten und eine Korrelation der makroskopisch bzw. mikroskopisch bestimmten Reaktionsraten sind nur möglich, wenn es gelingt Fremdeinflüsse zu minimieren.

Bei der Lösungspräparation sollten folgende Punkte beachtet werden:

- Alle Stammlösungen wurden mit hochreinem bidestilliertem Milli-Q Wasser (Widerstand 18,2 MΩ) hergestellt.
- Die Ausgangschemikalien wurden in p.A. oder besseren Reinheitsgraden verwendet, um eine Kontamination und einen Einfluß durch Fremdionen zu verhindern.
- Fremdpartikel, die als Ausgangspunkt für eine heterogene Keimbildung in übersättigten Lösungen dienen können, wurden durch eine (Ultra-)Filtration entfernt.
- Hochübersättigten metastabilen Lösungen wurden stets frisch angesetzt, um eine Keimbildung zu unterbinden und eine damit einher gehende Konzentrationsänderung zu vermeiden.

- Die Konzentrationen der Stamm- und Kalibrationslösungen wurden naßchemisch (Ca, Na  $\Rightarrow$  AAS, ICP-AES und SO<sub>4</sub>, Cl  $\Rightarrow$  IC) kontrolliert.

Die Über- oder Untersättigung hinsichtlich der beiden Calciumsulfat-Phasen wird auf zwei Wegen eingestellt. Zum einen wurde im Konzentrationsbereich von 0 bis etwa 40 mM CaSO<sub>4</sub><sup>tot</sup><sub>aq</sub> die Sättigung durch gezielte Auflösung einer entsprechenden Halbhydratmasse hergestellt. Nachfolgend wurde die metastabile calciumsulfathaltige Lösung filtriert und im Experiment direkt eingesetzt. Zum anderen wurde die Übersättigung im hohen Konzentrationsbereich bis  $S_{HH} \leq 1$  bzw.  $S_{DH} = 6$  durch Mischen zweier separat stabiler äquimolarer Stammlösungen erreicht (CaCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), die jeweils eine Spezies enthalten. Der sich daraus ergebende Hintergrundelektrolyt wurde konstant auf  $c(\text{NaCl}) = 200$  mM (DH-Wachstum) bzw. auf die Ionenstärke  $I = 0,45 = \text{konstant}$  (DH-Keimbildung) eingestellt. Es wurden folgende Chemikalien und Materialien für die Präparation der Lösungen verwendet:

**Tab. 4-1:** Chemikalien- und Materialliste zur Präparation der Stammlösungen der makroskopischen und mikroskopischen Experimente.

Chemikalie / Material	Firma, Artikel-Nummer
CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Merck/VWR # 02161
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Merck/VWR # 02382
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck/VWR # 06649
NaCl	Merck/VWR # 06404
HCl	Merck/VWR # 09911
Filter (> 450 nm)	Millipore Durapore Membrane Filters HVLP 05000
Ultrafiltration (> 1,5 nm)	Ultracel Amicon YM 10

#### 4.4 Makroskopische Experimente zu Auflösung und Wachstum

Auflösungs- und Wachstumsraten basieren auf einer Konzentrationsdifferenz zwischen einer Startlösung und der reagierenden Lösung und ihrem zeitlichen Verlauf. Die Reaktionskinetik einer Mineralphase ergibt sich aus der Abhängigkeit dieser Raten von der Unter- bzw. Übersättigung. Die relativ schnelle Reaktionskinetik der beiden Calciumsulfate und die hohe Übersättigung schließt eine punktuelle oder spätere Probennahme und Messung aus. Die Leitfähigkeit wurde als Meßmethode ausgewählt. Die Leitfähigkeit kann kalibriert werden und liefert Daten über die aktuelle Konzentration der Lösung.

#### 4.4.1 Konduktometrie

Eine Änderung einer Konzentration in Lösung kann chemisch unspezifisch konduktometrisch verfolgt werden, da die geladenen Spezies elektrische Teilchen darstellen und diese in einem elektrischen Feld wandern (Anionen  $\Rightarrow$  positiv geladene Anode, Kationen  $\Rightarrow$  negativ geladene Kathode). Die Ionenstärke bestimmt die Leitfähigkeit (LF). Je mehr geladene Spezies in der Lösung vorhanden sind, desto höher ist die Leitfähigkeit. Elektrolytlösungen sind Leiter zweiter Klasse (Atkins, 1994). Es gilt das Ohmsche Gesetz:

$$U = R \cdot I \quad (4.1)$$

mit U - Spannung  
R - Widerstand  
I - Stromstärke

Jeder Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit liegt eine Widerstandsmessung nach dem Prinzip der Wheaston'schen Brücke zugrunde. Für den elektrischen Widerstand einer Lösung, gemessen zwischen zwei Elektrodenflächen  $A_e$  mit dem Abstand  $l$ , gilt:

$$R = \rho \cdot l \cdot A_e^{-1} \quad (4.2)$$

mit  $\rho$  - spezifischer Widerstand  
 $l$  - Abstand der Elektroden  
 $A_e$  - Elektrodenfläche

Die spezifische Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des Widerstands, und es ergibt sich:

$$\kappa = \rho^{-1} = \frac{l}{R \cdot A} = R^{-1} \cdot k_M \quad (4.3)$$

mit  $\kappa$  - spezifische Leitfähigkeit  
 $k_M$  - Konstante der Meßzelle

Moderne Leitfähigkeitsmeßgeräte benutzen Wechselströme mit einer Frequenz zwischen 0,04 und 2 kHz sowie eine 4-Punkt-Elektrode, um eine Polarisierung der Spezies oder eine Elektrolyse in der Lösung zu vermeiden. Das kleinste meßbare Zeitintervall beträgt 1,5 s. Der Meßwert basiert auf dem Mittel von fünf LF-Messungen. Die Reproduzierbarkeit liegt im absoluten Meßwert bei 1 % Abweichung.

Die Leitfähigkeit ist aber nicht nur eine Funktion der Lösungszusammensetzung, sondern auch der Temperatur und der Viskosität. Temperaturschwankungen werden mit Hilfe eines Korrekturfaktors ausgeglichen:

$$T_K = \frac{\kappa - \kappa_{\text{ref}}}{\kappa_{\text{ref}} \cdot (T - T_{\text{ref}})} \cdot 100 \quad (4.4)$$

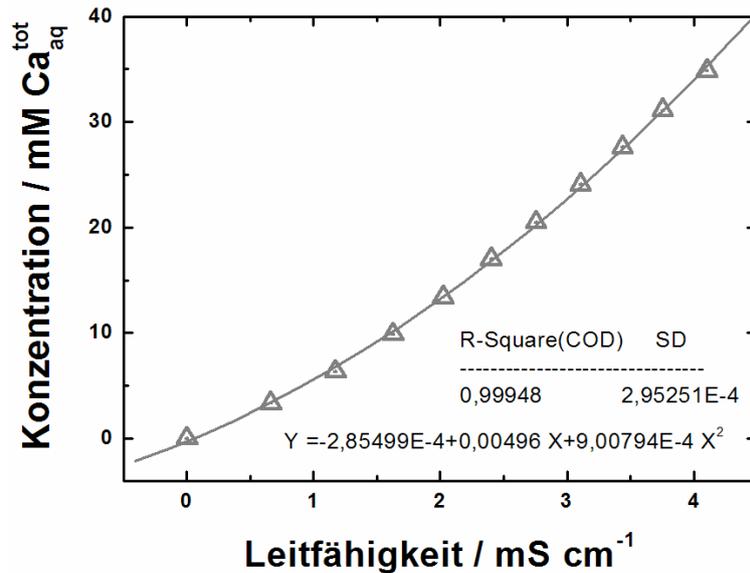
mit  $T_K$  - Temperaturkorrekturfaktor  
 $\kappa_{\text{ref}}$  - Referenzleitfähigkeit  
 $\kappa$  - gemessene Leitfähigkeit  
 $T_{\text{ref}}$  - Referenztemperatur  
 $T$  - gemessene Temperatur

Die Referenztemperatur ist 25 °C. Der Temperaturkorrekturfaktor lag für den gesamten Meßbereich von 25 °C bis 40 °C bei 2 % des LF-Wertes  $K^{-1}$ .

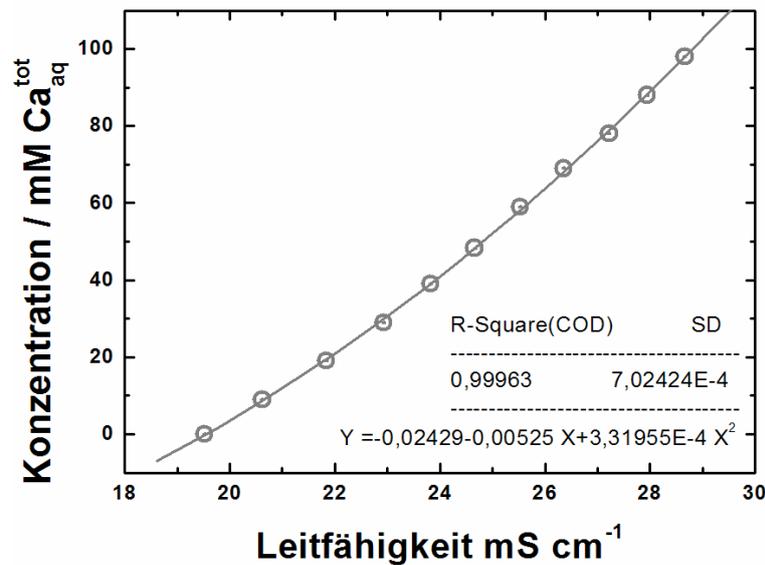
Die Leitfähigkeit kann in einfachen Modellsystemen über eine geeignete Kalibration in eine Elementkonzentration umgerechnet werden. Die Kalibrationen wurden für eine reine  $\text{CaSO}_4$ -Lösung und eine  $\text{CaSO}_4$ -Lösung mit konstanten  $\text{NaCl}$  Hintergrundelektrolyten (200 mM) erstellt. Die Leitfähigkeit wurde mit einem Konduktometer (Fa. Knick, Laborkonduktometer 703) und einer offenen 4-Punktleitfähigkeitselektrode (Fa. WTW Tetracon 96, Zellkonstante  $0,609 \text{ mS cm}^{-1}$ ) gemessen. Das Lösungsvolumen betrug 250 ml. Referenztemperatur war 25 °C ( $T_K = 2 \% K^{-1}$ ).

Für die Kalibration der LF wurden steigende Mengen  $\beta$ -HH eingewogen und in Milli-Q bidestilliertem Wasser (Widerstand  $18,2 \text{ M}\Omega$ ) gelöst und die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt. Komplementär wurde naßchemisch mit Hilfe der AAS der Calcium-Gehalt und chromatographisch die Sulfat-Konzentration bestimmt (Abb. 4-4). Aus den Kalibrationsdaten der LF-Messung kann die Gesamtkonzentration an z.B.  $\text{Ca}^{\text{tot}}_{\text{aq}}$  als Maß für die gelöste Menge Calciumsulfat berechnet werden.

Die  $\text{CaSO}_4$ -Kalibration mit konstantem  $\text{NaCl}$ -Hintergrundelektrolyt (200 mM) wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösungen in den äquimolaren Konzentrationen erstellt. Na und Ca wurde mit ICP-AES sowie  $\text{SO}_4$  und Cl chromatographisch gemessen (Abb. 4-5).



**Abb. 4-4:** Kalibration der Leitfähigkeit für CaSO<sub>4</sub>-haltige Lösungen bei Raumtemperatur. Die Fitfunktion zweiter Ordnung reproduziert die Konzentrationsdaten mit einem Fehler kleiner 1 %.



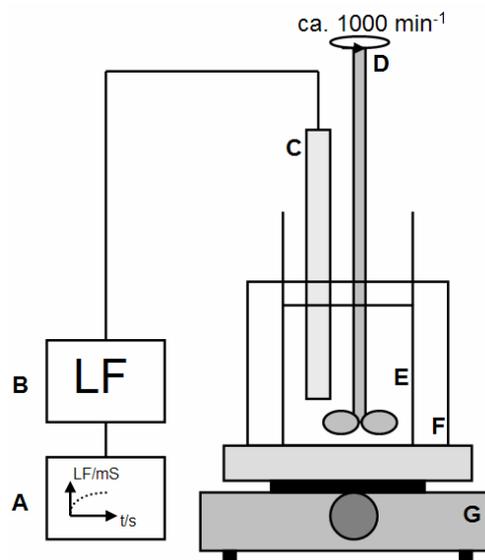
**Abb. 4-5:** Kalibration der Leitfähigkeit für CaSO<sub>4</sub>-haltige Lösungen mit 200 mM NaCl als Hintergrundelektrolyt bei Raumtemperatur. Die Fitfunktion zweiter Ordnung reproduziert die Konzentrationsdaten mit einem Fehler kleiner 1 %.

#### 4.4.2 Statische Batch-Versuche (SBV) - HH-Auflösung

Mineralauflösung und Wachstum lassen sich in statischen Batch-Versuchen (SBV) verfolgen. Da sich die thermodynamischen Randbedingungen wie Sättigung, Masse des Festkörpers, Nanotopographie usw. mit der Zeit ändert, werden initiale Raten unter definierten Startbedingungen weit entfernt vom Gleichgewicht bestimmt. Die

Randbedingungen werden so eingestellt, daß die betrachtete HH-Auflösung oberflächenreaktionskontrolliert abläuft, nur so kann eine Korrelation mikroskopischer Raten gewährleistet werden.

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem Reaktionsgefäß, einem teflonummantelten Rührer und einem Wasserbad (Abb. 4-6). Das Reaktionsvolumen betrug in allen Versuchen 250 ml. Der teflonummantelte Rührer sorgt für die Homogenisierung der Suspension und mit Hilfe des Wasserbades wurde Temperaturkonstanz ( $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ) bei 21, 30 und 40  $^\circ\text{C}$  gewährleistet. Die Leitfähigkeit der Lösung als Funktion der Zeit wird mit Hilfe eines angeschlossenen Computers protokolliert.



**Abb. 4-6:** Aufbau eines statischen Batch-Versuchs. (A) Rechner, (B) Konduktometer, (C) LF-Meßzelle (D) Rührer, teflonummantelt, (E) Reaktionsgefäß, (F) Wasserbad, (G) Heizplatte.

In den SBV wird die HH-Auflösung im Konzentrationsintervall  $0 \leq S_{\text{HH}} \leq 1$  bzw. 0 bis 68 mM  $\text{CaSO}_4^{\text{tot}}_{\text{aq}}$  (HH-Löslichkeit, vgl. Kap. 1.4.1) untersucht. Die weiteren wichtigen Parameter der Mineralkinetik sind die Probenmasse und (die spezifische Proben)-Oberfläche. Eine oberflächennormierte Rate für eine Mineralreaktion läßt sich auf Basis dieser Größen formulieren (Stumm, 1992):

$$R = \frac{1}{m_0 \cdot A} \cdot \frac{dc}{dt} \quad (4.5)$$

mit  $R$  - oberflächennormierte Rate  
 $m_0$  - initiale Masse  
 $A$  - Oberfläche (hier spezifische Oberfläche als Nahrung der reaktiven Oberfläche)

- c - Konzentration  
t - Zeit

Ein weiterer experimentspezifischer Parameter sind die hydrodynamischen Randbedingungen, die mit Hilfe eines geeigneten Rührers eingestellt werden (vgl. Kap. 3.3). Aus mehreren Experimenten mit steigender Rührfrequenz bei gleicher Untersättigung ( $S_{HH} = 0$ ) und Feststoffkonzentration (5 mM  $\beta$ -HH) kann die optimale Drehzahl des Rührers ermittelt werden (Abb. 4-7).

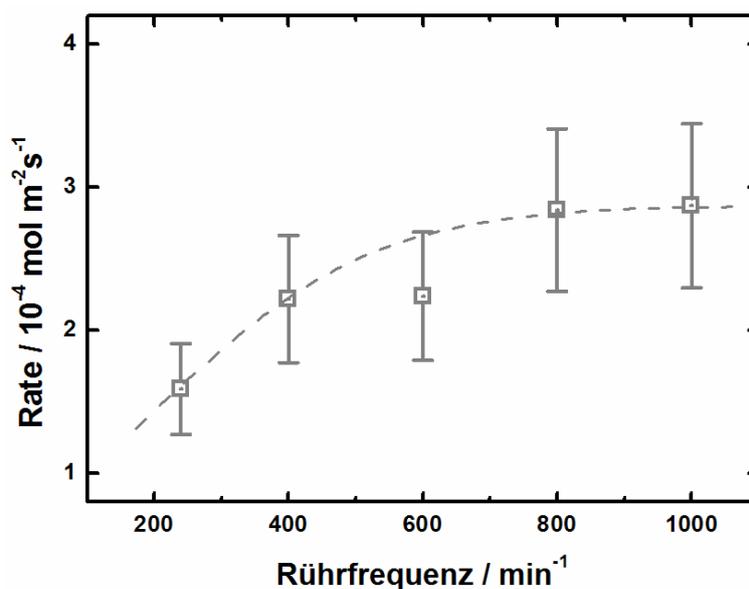


Abb. 4-7: Auflösungsrate als Funktion der Rührfrequenz im statischen Batch-Versuch (SBV)

Oberhalb einer Rührfrequenz von  $800 \text{ min}^{-1}$  wird die Auflösungsrate unabhängig von der Rührerdrehzahl. Der Rührer sorgt für einen optimalen Lösungsaustausch an der Mineral-Fluid-Grenzfläche. In den weiteren Versuchen wurde eine Frequenz von  $1000 \text{ min}^{-1}$  eingestellt. Vervollständigend wurde die Aktivierungsenergie für die HH-Auflösung der beiden Proben bestimmt, um den reaktionskontrollierenden Prozeß zu identifizieren (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Aktivierungsenergie der Halbhydrate.

Probe	Aktivierungsenergie	Prozeß
$\alpha$ -HH	$24 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Rightarrow$ oberflächenreaktionskontrolliert
$\beta$ -HH	$34 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Rightarrow$ oberflächenreaktionskontrolliert

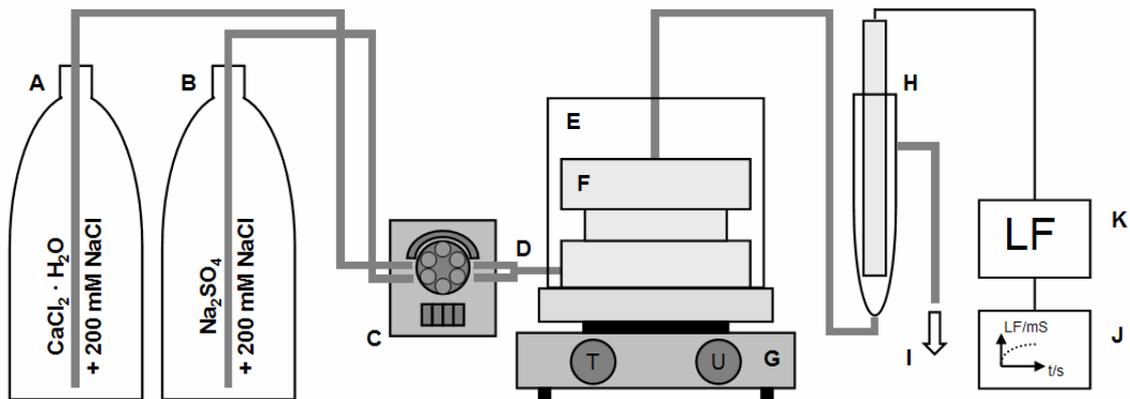
Damit sind alle Parameter des SBV definiert. Beide HH-Typen lösen sich unter den gewählten Bedingungen oberflächenreaktionskontrolliert auf.

#### 4.4.3 Durchfluß-Experimente (DFE) - DH-Wachstum

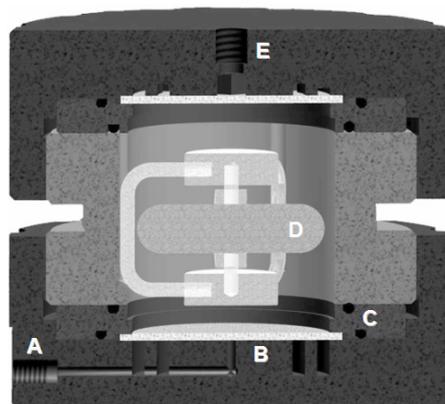
Ergänzend zu den SBV zur HH-Auflösung wurde das DH-Wachstum makroskopisch in Durchfluß-Experimenten (DFE) untersucht. Ein Durchfluß-Experiment besteht aus Stammlösung(en), die die Übersättigung hinsichtlich des Gipses einstellen, Reaktor und Pumpe (Rimstidt and Dove, 1986). Die Lösungen werden mit Hilfe einer Peristaltik-Pumpe in den Reaktor geleitet. Die Lösungen werden erst kurz vor dem Reaktor zusammengeführt, um bei hohen Übersättigungen eine DH-Ausfällung in den Zuflußschläuchen zu vermeiden. Die Leitfähigkeitswerte werden während des Experiments kontinuierlich nach dem Reaktor gemessen und mit dem angeschlossenen Computer als Funktion der Zeit gespeichert (Abb. 4-8) und mit Hilfe einer entsprechenden Kalibration (Abb. 4-5) in eine  $\text{Ca}^{\text{tot}}_{\text{aq}}$ -Konzentration umgerechnet.

Die Übersättigung wurde durch die Mischung zweier separat hinsichtlich des DHs untersättigter Lösungen in äquimolaren Konzentrationen ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eingestellt. Der sich aus der Mischung der beiden Lösungen ergebende Hintergrundelektrolyt NaCl wird durch die weitere Zugabe von NaCl auf 200 mM gehalten. Die Erhöhung der LF wurde in der Kalibration berücksichtigt. Die hydrodynamischen Bedingungen werden so eingestellt, daß kontrollierte Bedingungen vorherrschen und eine oberflächenreaktionskontrollierte Wachstumskinetik charakterisiert werden kann.

Die Probe wird durch zwei Filter (Tab. 4-1) vor dem Ein- und Auslaß im Reaktor gehalten. Zwei Fritten aus Niederdruck-Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE, Fa. Reichelt), stützen das Filtermaterial und mindern den Druck auf die Filter. Der Reaktor hat ein Volumen von 50 ml. Der schwebend gelagerte und teflummantelte Magnetrührfisch vermeidet ein Aufmahlen des Probenmaterials und damit eine Verkleinerung der Keimkristalle sowie eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des DHs. Der Rührer sorgt für die nötige Durchmischung der Lösung. Als geeignete Probenmenge für Gips ( $A_{\text{N}_2\text{-BET}} = 1,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) haben sich 350 mg (= 2 mmol) Keimkristalle erwiesen. Zum einen ist die Probenmenge so groß, daß ein Einfluß auf Menge und Oberfläche aufgrund der wachsenden DH-Kristalle vernachlässigt werden kann und zum anderen ist der Konzentrationsgradient meßbar. Das zu untersuchende Sättigungsintervall wird durch die Konzentration während der HH-Auflösung vorgegeben. Die Übersättigung wurde sukzessive von  $1 \leq S_{\text{DH}} \leq 6$  eingestellt und die Reaktionskinetik mit Hilfe der Wachstumsraten im Fließgleichgewicht quantifiziert.



**Abb. 4-8:** Schematischer Aufbau eines Durchfluß-Experiments. (A + B) Reservoir, (C) Peristaltik-Pumpe, (D) Zusammenfluß der Lösungen, (E) Wasserbad, (F) Durchfluß-Reaktor, (G) Magnetprüher mit Heizplatte, (H) Leitfähigkeitselektrode in Durchflußzelle, (I) Abfluß, (J) Computer, (K) Konduktometer.



**Abb. 4-9:** Querschnitt eines Durchfluß-Reaktors (Material Plexiglas). (A) Bodenkörper mit Einlaß, (B) HDPE-Fritte als Filterhalter, (C) Dichtung, Plexiglasring mit zwei Viton O-Ringen, (D) schwebend gelagerter teflonummantelter Magnetprüher, (E) Oberkörper mit Auslaß (Brandt, 2003).

Die makroskopische Wachstumskinetik des DH wird mit Hilfe von Keimkristallen in einem Durchfluß-Experiment (DFE) anhand der Rate im Fließgleichgewicht (engl. steady-state) bestimmt. Eine Wachstumsrate läßt sich wie folgt im Durchfluß berechnen (Rimstidt and Dove, 1986):

$$R = -\frac{dC_i}{dt} \cdot \frac{V}{Am_0v_i} - \frac{F}{Am_0v_i} \Delta C_i \quad (4.6)$$

- mit
- R - oberflächennormierte Rate
  - $C_i$  - Konzentration des i-ten Elements
  - V - Volumen des Durchflußreaktors,  $V = 45 \text{ ml}$
  - A - hier die spezifische Oberfläche der Keimkristalle zur Beschreibung der reaktiven Oberfläche
  - $m_0$  - initiale Masse der Keimkristalle
  - $v_i$  - Anteil des i-ten Elements an Gesamtmasse
  - F - Pumprate

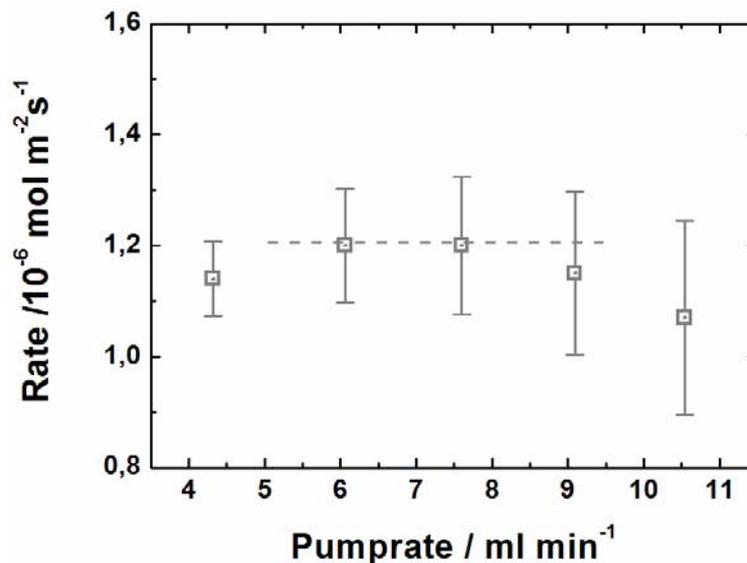
In den experimentellen Parametern geht der Term  $dc/dt$  gegen null und kann vernachlässigt werden. Da  $Ca$  und  $SO_4$  in DH äquimolar im DH vorhanden sind, vereinfacht sich Gl. 4.6 damit zu:

$$R = \frac{F}{A \cdot m_0} \Delta C \quad (4.7)$$

Als Vorbereitung der DH-Wachstumsexperimente wurden der Einfluß von Rührfrequenz, Temperatur (Aktivierungsenergie) und Pumprate charakterisiert. Die Wachstumsrate des DHs ist oberhalb von  $600 \text{ min}^{-1}$  unabhängig von der Rührerdrehzahl. Es wurde daher in allen DFE  $800 \text{ min}^{-1}$  eingestellt. Der Wert der Aktivierungsenergie (Tab. 4-3) bestätigt eine oberflächenkontrollierte Reaktion.

**Tab. 4-3:** Aktivierungsenergie des DH-Wachstums.

Probe	Aktivierungsenergie	Prozeß
DH	$30 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Rightarrow$ oberflächenreaktionskontrolliert



**Abb. 4-10:** DH-Wachstumsrate als Funktion der Pumprate. Jeweils gleich Startbedingungen: Übersättigung  $S_{DH} = 2$ , Masse  $m_{DH} = 350 \text{ mg}$ .

Im letzten Schritt wurde die DH-Wachstumsrate bei einer Übersättigung von  $S_{DH} = 2$  in Abhängigkeit der Pumprate gemessen (Abb. 4-10). Hierbei zeigt sich, daß bei Pumpraten zwischen  $6$  und  $7 \text{ ml min}^{-1}$  ein Maximum erreicht wird (vgl. Kap. 3.3). In den weiteren Versuchen wurden mit einer Pumprate von  $6,5 \text{ ml min}^{-1}$  gearbeitet.

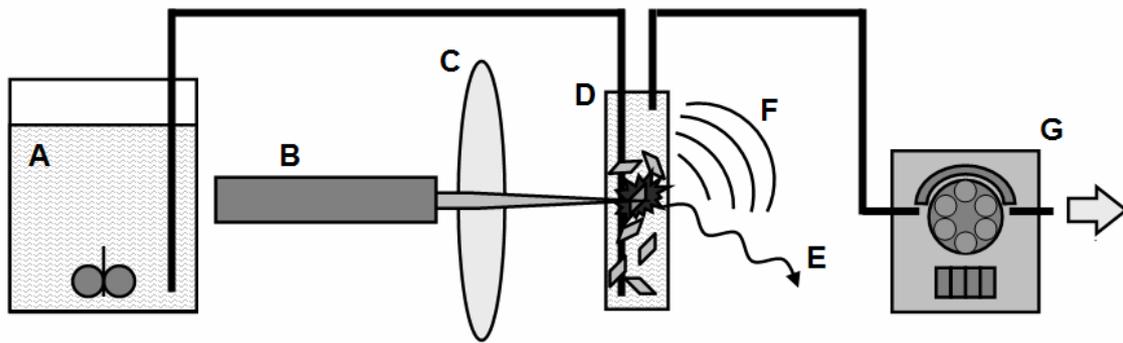
Mit den eingestellten hydrodynamischen Bedingungen kann im DFV eine oberflächenkontrollierte Reaktionskinetik des DH-Wachstums quantifiziert werden.

#### 4.5 Experimenteller Aufbau der Keimbildungsexperimente

Es wurden homogene und heterogene Keimbildung nahezu unabhängig voneinander erfolgreich im Sättigungsintervall bis  $S_{DH} = 6$  charakterisiert. Die Frage des dominierenden Keimbildungsmechanismus in Abhängigkeit der Sättigung ist ungeklärt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Induktionszeit mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD) gemessen, die speziell für die hochempfindliche Detektion kolloidaler Partikel (Durchmesser 5 bis 1000 nm) in Spurenkonzentration bis in den ppt-Bereich entwickelt worden ist (Bundschuh et al., 2001; Scherbaum et al., 1996; Walther et al., 2002). Die Induktionszeit wurde in-situ als Funktion der Übersättigung bestimmt. Die Größenordnung stabiler DH-Keime von 6 bis 60 nm Durchmesser als Funktion der Übersättigung (Christoffersen et al., 1982; Weijnen et al., 1987) liegt im Bereich der Nachweisgrenze dieser Methode. Dies bedeutet, daß die Möglichkeit besteht, kritische Keime in-situ zu bestimmen.

Das Prinzip der LIBD basiert auf der Erzeugung und Zählung sogenannter Breakdown-Ereignisse. Ein Breakdown (dielektrischer Zusammenbruch) entsteht in Materie durch die Wechselwirkung mit Licht hoher Intensität, wenn z.B. ein Keim in Lösung in den Fokus eines gepulsten Laserstrahls schwebt. Die hohe elektrische Feldstärke setzt aus den Atomen bzw. Molekülen einzelne Elektronen (Initialelektronen) frei. Diese Elektronen absorbieren weitere Lichtquanten, werden im elektrischen Feld des Lasers weiter beschleunigt, und es kommt zu einer Elektronenkaskade. Ein Plasma wird erzeugt. Diese Plasmaerzeugung ist abhängig von der Laserenergie und der Breakdown-Schwelle des Materials. Diese Breakdown-Schwelle ist wiederum abhängig vom Aggregatzustand:  $I_{krit}(\text{fest}) < I_{krit}(\text{flüssig}) < I_{krit}(\text{gasförmig})$ . Die Laserenergie (justierbar bis 2 mJ) kann so eingestellt werden, daß nur Kolloide gezündet werden und sich keine Wechselwirkungen in der Lösung ergeben. Akustisch und optisch detektiert werden kann sowohl die bei der Plasmaerzeugung entstehende Druckwelle als auch der ausgesendete Lichtblitz. Als Meßergebnis erhält man eine Breakdown-Wahrscheinlichkeit (BD-%), die angibt, wie viele Ereignisse (Breakdowns) gezählt wurden im Verhältnis zur Pulsfrequenz des Lasers. Die verwendete Laserenergie wird durch die Größe der Partikel in Lösung bestimmt. Die Laserenergie kann variabel eingestellt oder konstant gehalten werden und wurde so gewählt, daß ein Plasma im Festkörper und nicht in der Lösung entsteht. Der experimenteller Aufbau (Abb. 4-11) unter nahezu Reinstraumbedingungen (Flowbox, Perfluoroalkoxy-Copolymer- bzw. PFA-Reaktionsgefäß, ultrafiltrierte Lösungen:  $\leq 1.5$  nm) wurde so gewählt, daß erstmals homogene Keimbildung weitgehend unabhängig von heterogener Keimbildung gezielt charakterisiert werden kann.



**Abb. 4-11:** Schematischer Aufbau der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD). (A) PFA-Reaktor und teflonummantelter Rührer, (B) Nd-YAG Laser, (C) Linsensystem, (D) Durchflußküvette mit Keimen, (E) optische Detektion mittels CCD-Kamera, (F) akustische Detektion mittels piezoelektrischem Wandler, (G) Peristaltik-Pumpe

In den LIBD-Experimenten wurde eine  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - und eine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung in äquimolaren Konzentrationen zusammengemischt. Die Verwendung eines geschlossenen Teflon PFA Aufbaus vermeidet eine Verunreinigung durch Staubpartikel. Die übersättigte hochreine filtrierte  $\text{CaSO}_4$ -Lösung (keine Partikel  $> 1,5 \text{ nm}$ ) wurde aus einem externen PFA-Reaktor (150 ml) mit einer Peristaltikpumpe in die Durchflußküvette überführt. Die Pumprate betrug  $0,3 \text{ ml min}^{-1}$ . Die Lösung wurde mit einem Rührer homogenisiert, um ein Absinken gebildeter Keime zu verhindern. Sie wurde konstant mit 10 Hz im externen PFA-Reaktor gerührt. Dabei ist die Induktionszeit unabhängig von der Rührfrequenz. Der für die Keimbildung interessante Konzentrationsbereich im Hinblick auf die HH-DH-Umwandlung bewegt sich zwischen 15,4 und etwa  $70 \text{ mM CaSO}_4^{\text{tot}}_{\text{aq}}$ . Die Übersättigung  $S$  liegt hinsichtlich des Gipses zwischen 1 und etwa 6. Die Ionenstärke wurde in allen Experimenten mit NaCl als Hintergrundelektrolyt auf  $I = 0,45$  konstant eingestellt. Der pH-Wert wurde mit HCl auf 3 eingestellt, um Karbonateinflüsse durch Luft- $\text{CO}_2$  auszuschließen. Im Vergleich zum neutralen pH-Wert zeigen Speziationsrechnungen mit dem hydro(geo)chemischen Rechencode PHREEQC bei pH 3 keine signifikanten Unterschiede der Speziesverteilung in Lösung. Die zeitliche Auflösung der Experimente liegt mit  $1200 \text{ Laserpulsen s}^{-1}$  bei 1 min. Der analytische Untergrund wird durch die Reinheit der Stammlösungen definiert. Die minimale BD-% der Stammlösungen lag bei 1,5 %, d.h. 18 dielektrische Zusammenbrüche werden bei 1200 Laserpulsen detektiert.

In den Experimenten zur homogenen Keimbildung wurde die Einsatzschwelle für die Laserenergie mit 0,8 mJ bei einer Breakdown-Wahrscheinlichkeit von 1,5 % einzeln in den reinen Stammlösungen bestimmt. Partikel, die größer sind als 5 nm, können so detektiert werden (unter der Annahme eines ähnlichen Ionisationspotentials wie Referenz Partikel aus Latex).

In Experimenten zur heterogenen Keimbildung wurden oberflächenfunktionalisierte Latex-Partikel (Durchmesser  $19 \pm 3 \text{ nm}$ , Postnova Analytics, PN Z-PST-POS-01-0,019-8, spezifische Oberfläche  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $873 \text{ \AA}^2 \cdot \text{SO}_4^{-1}$ ) verwendet. Diese Latex-Partikel simulieren in den ultrafiltrierten Lösungen, die während der HH-DH-Umwandlung latent vorhandene HH-Oberfläche. Die Partikel wurden mit  $\text{SO}_4$ -Gruppen an der Oberfläche funktionalisiert und sind über einen weiten pH-Bereich stabil. Ihre Konzentration betrug 1 ppb. Die Laserenergie wurde, um den gleichen analytischen Untergrund zu haben, auf 0,5 mJ reduziert und jeweils die Induktionszeiten als Funktion der Übersättigung gemessen. Partikel, die größer sind als 20 nm, sind detektierbar.

#### 4.6 Mikroskopische Experimente mit dem Rasterkraftmikroskop

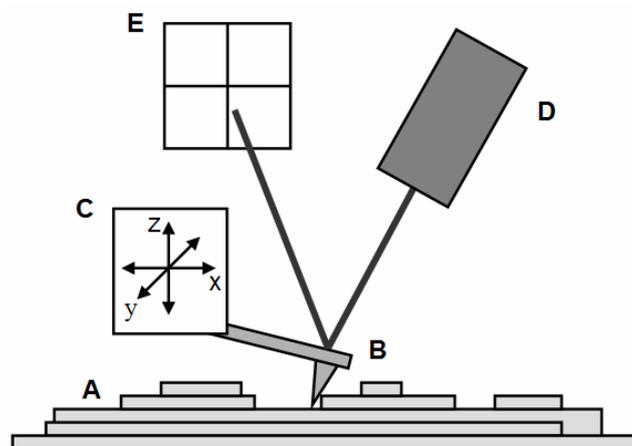
Komplementär zur makroskopischen Quantifizierung der Reaktionskinetik der HH-DH-Umwandlung wurden mikroskopische Auflösungs- und Wachstumsexperimente mit dem Rasterkraftmikroskop (RKM, engl. atomic force microscope, AFM) durchgeführt. Das RKM bildet direkt die Nanotopographie des Minerals ab und ermöglicht es, in-situ die Dynamik von Reaktionen auf der Mineraloberfläche zu charakterisieren, molekulare Mechanismen zu identifizieren und in einem weiteren Schritt die reaktive Oberfläche zu quantifizieren. Der Vorteil des RKM liegt in der Möglichkeit, lateral eine relativ große Fläche (bis zu  $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) bei gleichzeitig sehr feiner vertikaler Auflösung (bis  $< 1 \text{ \AA}$ ) abbilden zu können.

Das Prinzip des RKM basiert auf der Rastersondentechnik und wurde von Binnig, Quate und Gerber 1986 entwickelt (Binnig et al., 1986). Eine Probenoberfläche wird mit Hilfe einer Sonde mechanisch zeilenförmig abgerastert. Bei dem RKM wird die Mineraloberfläche von einer im Idealfall atomarfeinen Spitze (engl. tip, realer Krümmungsradius der Spitze  $\sim 10 \text{ nm}$ ) abgetastet, die an einer Blattfeder (engl. cantilever) mit definierter Federkonstante sitzt. Die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Mineraloberfläche lenken die Blattfeder gemäß dem Hook'schen Gesetz elastisch aus. Daher ist die Auslenkung der Blattfeder proportional zur Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Kleine Federkonstanten ( $0,03$  bis  $0,6 \text{ N m}^{-1}$  (Park Scientific Instruments, 1993-1996)) sorgen bei geringen Kräften zwischen Probe und Sonde für eine große Auslenkung der Feder. Die Detektion erfolgt mit Hilfe eines Laser-Photodioden-Systems. Der Laserstrahl fällt auf die Blattfeder und wird von ihr auf eine 4-Segment-Photodiode reflektiert. Zur exakten Steuerung der Blattfeder dient ein Piezoscanner. Eine angelegte Spannung in x- und y-Richtung sorgt für die zeilenförmige Abrasterung der Probenoberfläche. Eine variable Spannung in z-Richtung streckt oder verkürzt die Piezokeramik und reguliert die Höhenposition der Blattfeder. Ein Regelkreis, der zwischen Photodiode und Piezoscanner angeschlossen ist, steuert

die Entfernung und die Bewegung der Spitze relativ zur Probenoberfläche und übermittelt die Daten an einen angeschlossenen Computer (Abb. 4-12). Es entsteht ein dreidimensionaler Datensatz, der die Nanotopographie wiedergibt.

Das RKM bietet die Möglichkeit, die Nanotopographie in Vakuum, an Luft und in Kontakt mit einer Lösung zu messen. Dabei können sowohl Auflösungs- als auch Wachstumskinetik in-situ beobachtet und quantifiziert werden. Die zeitliche Auflösung des RKM zwischen zwei Bildern ist abhängig von der Scangeschwindigkeit und von der Anzahl der Scanreihen. Je nach gewählter Bildauflösung und Fenstergröße dauert der Bildaufbau von einigen Sekunden bis zu mehrere Minuten. Die RKM-Spitze kann in drei verschiedenen Modi relativ zur Oberfläche zeilenförmig bewegt werden:

- contact mode (CM) - Kontaktmessung
- tapping mode (TM) - oszillierende Messung
- non-contact mode (NCM) - kontaktfreie Messung



**Abb. 4-12:** Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. (A) Mineraloberfläche, (B) Blattfeder mit atomar feiner Spitze, (C) Piezoscanner, (D) Laser, (E) 4-Segment-Photodiode.

Die rasterkraftmikroskopischen Beobachtungen des HH und des DH wurden im contact mode durchgeführt. D.h. die Spitze an der Blattfeder ist in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche und bildet diese zeilenförmig ab.

Es gibt es zwei Darstellungen einer Probenoberfläche:

- height image (HI) - Bild mit der Höheninformation der Mineraloberfläche
- deflection image (DI) - Bild der Auslenkung des Cantilevers

Das height image gibt die Nanotopographie dreidimensional wieder. Das deflection image wird experimentell aus der Differenz der an den Piezoscanner angelegten Ablenkspannung erstellt. Mit Hilfe der dreidimensionalen Daten des height images lassen sich die Höhendifferenzen der Stufen, der Ätzgruben u.a. ausmessen. Im deflection image werden die topographischen Gegebenheiten, wie Stufenkanten u.a. besonders hervorgehoben.

Aus der gemessenen Höhe in z-Richtung, sowie den Längen in x- und y-Richtung kann eine Volumendifferenz zwischen zwei RKM-Aufnahmen bei bekannter Zeit berechnet werden. Eine mikroskopische Auflösungs- bzw. Wachstumsrate kann wie folgt bestimmt werden:

$$R = \frac{\Delta V}{V_m \cdot A \cdot t} \quad (4.8)$$

mit R - mikroskopische Rate  
 $\Delta V$  - Volumengewinn bzw. -verlust zwischen zwei RKM-Aufnahmen  
 $V_m$  - Molvolumen des Minerals  
 A - Oberfläche, hier direkt die in-situ meßbare reaktive Oberfläche

Das RKM liefert eine chemisch unspezifische Information. Während der experimentellen Vorbereitung müssen die Kristallflächen ausgewählt werden, um die elementaren Ausmaße der topographischen Gegebenheiten berechnen zu können. Bei RKM-Messungen senkrecht zu einer Basisfläche eines Kristalls entsprechen z.B. gemessene Stufenhöhen meist dem Netzebenenabstand bzw. einem Bruchteil oder Vielfachen davon. Werden jedoch andere Flächen als die Basisfläche betrachtet, kann mit Hilfe der Quadratischen Form (vgl. Gl. 4.9) z.B. für monokline Kristallsysteme (Kleber, 1990) der Netzebenenabstand theoretisch berechnet werden:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \cdot \sin^2 \beta} \quad (4.9)$$

mit h, k, l - Miller'schen Indizes der Kristallfläche  
 $d_{hkl}$  - Netzebenenabstand der Kristallfläche  
 a, b, c - Betrag der Translationsvektoren  
 $\beta$  - monokliner Winkel

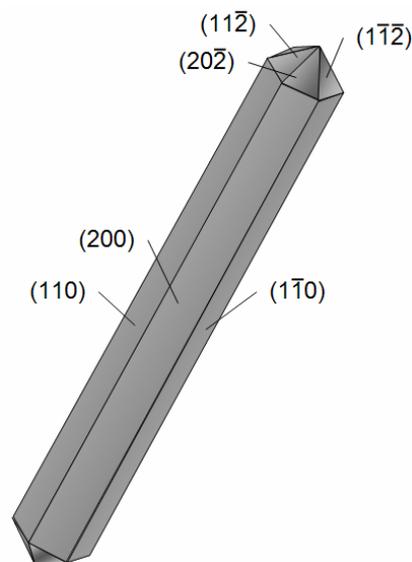
Die Auflösung und Wachstum eines Kristalls kann anhand von Stufenwachstumsgeschwindigkeiten (Kristallwachstum) und Stufenrückzugsgeschwindigkeiten (Auflösung) in spezifische kristallographische Richtungen quantifiziert werden. Die Raumgruppen des HH und DH sind nicht hochsymmetrisch

(z.B. kubisch). Es sind anisotrope Geschwindigkeiten in die kristallographischen Richtungen zu erwarten.

Die Nanotopographie der beiden Calciumsulfat-Phasen wurde in den mikroskopischen Experimenten mit einem Rasterkraftmikroskop der Firma Veeco, Modell Dimension 3100 mit angeschlossenem Nanoscope IV Controller charakterisiert. Die contact mode Messungen mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spitze wurden an Luft und im Kontakt mit Lösung (Tropfen  $\sim 150 \mu\text{l}$ ) jeweils auf der (110)-HH- und (010)-DH-Kristallfläche durchgeführt. Die über- bzw. untersättigten  $\text{CaSO}_4$ -Lösungen wurden durch Mischen äquimolarer  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen aus Merck p.A. Chemikalien hergestellt und kurz vor dem Experiment zusammengegeben. Die Darstellung des dreidimensionalen Datensatzes und die Auswertung der RKM-Aufnahmen erfolgten mit den Programmen Nanoscope III 5.12.r3, WSxM (Horcas, 2004) und Image Tool 3 (Dove, 2002). Im folgenden wird die Probenpräparation der Kristalle detaillierter erläutert.

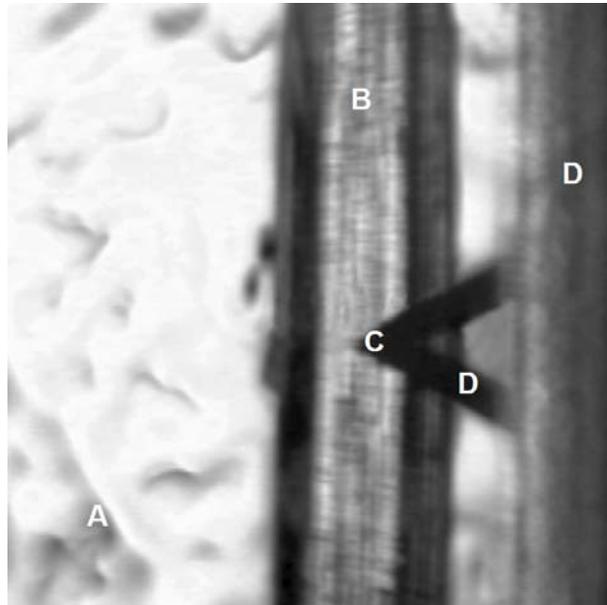
#### 4.6.1 HH-Auflösung

Eine Indizierung der Kristallflächen ist nur beim  $\alpha$ -Typ möglich (Abb. 4-13). Es wurden zwei  $\alpha$ -HH Kristalle (AKN UN und AGR KA) für die RKM-Aufnahme an Luft und das  $\alpha$ -HH AKN UN für Auflösungssequenzen jeweils auf einem Probenhalter (AFM-Scheiben, Fa. Plano, # 16218) fixiert. Die Kristalle (Korngrößenfraktion 63 bis  $125 \mu\text{m}$ ) wurden per Hand optisch unter einem Stereomikroskop ausgewählt und einzeln orientiert auf einen Leit-Tab (Fa. Plano, # G3347) geklebt. Die Kristalle wurden so präpariert, daß die (110)-Kristallfläche untersucht werden konnte (Abb. 4-14).



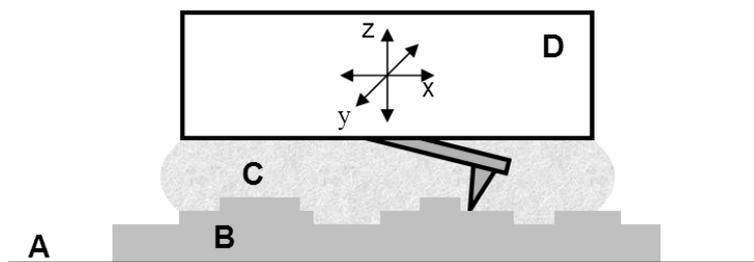
**Abb. 4-13:** Schematische Darstellung der Halbhydrat-Morphologie. Die Kristallflächen sind indiziert (Hummel et al., 2003).

Die kristallographische  $c$ -Achse verläuft senkrecht zur Scanrichtung des RKM. Der theoretische Netzebenenabstand berechnet sich nach Gl. 4.7 aus den kristallographischen Daten des HHs (Tab. 1-2) mit 12,01 Å.



**Abb. 4-14:** Optisches Bild der  $\alpha$ -HH Probe (AKN UN), Aufnahme mit Hilfe der CCD-Kamera des RKM, Probe ist meßfertig ausgerichtet, (A) Leit-Tab, (B) (110) Kristallfläche, senkrecht zum Bild verläuft die kristallographische  $c$ -Achse des HHs, (C) Rückseite der Meßspitze (D) Blattfeder, (E) Piezoscanner.

Die Untersättigung hinsichtlich des HH wurde in den RKM Experimenten zur HH-Auflösung so gewählt, daß einerseits die Auflösungskinetik des HHs hinreichend abgebremst wurde, um eine Auflösungssequenz im Meßintervall des RKM (größer 20 s) aufnehmen zu können (Dove and Platt, 1996). Andererseits wurde die HH-Untersättigung bzw. die DH-Übersättigung so gering eingestellt, daß eine DH-Keimbildung auf der HH-Oberfläche vermieden wurde. Es wurde ein Tropfen untersättigter Calciumsulfat-Lösung (vgl. Kap. 4.3,  $\sim 150 \mu\text{l}$ , initiale Untersättigung  $S_{\text{HH}} = 0,5$ ) zwischen die Blattfeder am Piezoscanner und die RKM Probenhalter gebracht (Abb. 4-15).

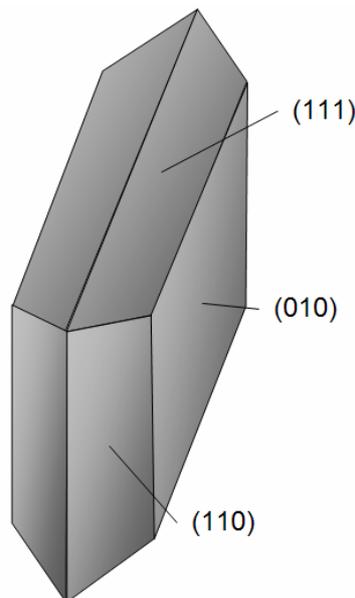


**Abb. 4-15:** RKM-Experiment in Lösung, Batch-Aufbau, schematisch, (A) Probenhalter, (B) Mineraloberfläche, (C) Lösungstropfen ( $\sim 150 \mu\text{l}$ ), (D) Unterseite der Piezokeramik mit Blattfeder.

Dieser experimentelle Aufbau entspricht einem Batch-Aufbau. Idealerweise werden initiale Auflösungsdaten in einem Batch-Aufbau bestimmt. Ist die Auflösungskinetik makroskopisch quantifiziert, kann aus gegebener Probenoberfläche und bekannter Lösungszusammensetzung zu einer bestimmten Zeit die Untersättigung der Lösung abgeschätzt werden. Damit kann aus einer Auflösungssequenz des HHs ein Zusammenhang zwischen mikroskopischer Rate und Untersättigung abgeleitet werden. Alle 84 s wurde eine RKM-Aufnahme gemacht.

#### 4.6.2 DH-Wachstum

Makroskopische DH-Kristalle zeigen typischerweise einen nadeligen Habitus in Pasten (Abb. 1-1). Die DH-Kristalle wurden nach ihrer perfekten Spaltbarkeit mit der (010)-Kristallfläche (Abb. 4-16) präpariert.



**Abb. 4-16:** Schematische Darstellung der Gips Morphologie. Hauptkristallflächen sind indiziert.

Die Marienglas-Einkristalle wurden kurz vor dem Experiment mit einer Rasierklinge in etwa 1 x 1 cm große Bruchstücke geteilt und auf einen RKM-Probenhalter mit einem Leit-Tab fixiert. Mit Hilfe eines Klebestreifens wurde durch Ankleben und Abziehen eine frische Kristallfläche erzeugt, die vorbereitend in einer hinsichtlich des DHs gesättigten Calciumsulfat-Lösung gewaschen wurde. Die DH (010)-Kristallfläche an Luft und in Kontakt mit Lösung ist hinreichend aus der Literatur bekannt (Bosbach and Rammensee, 1994). Eine Indizierung der kristallographischen Richtungen [001], [110] und [100] ist aufgrund der signifikanten Nanotopographie möglich (De Jong and Bouman, 1939). Molekulare Stufen aus Monolagen mit einer Höhe bzw. dem Vielfachen der halben Translation in  $b$ -Richtung bestimmen die DH-Nanotopographie.

Die Wachstumsexperimente wurden im Tropfen durchgeführt. Es wurde zuerst das Wachstum in reiner Calciumsulfat-Lösung (NaCl als Hintergrundelektrolyt, konstant 200 mM) charakterisiert, um in einem zweiten Schritt gezielt den Einfluß von zwei chemischen Additiven aus der Gruppe der Methylcelluloseether zu untersuchen. Die Übersättigung wurde in allen Wachstumsexperimenten auf  $S_{DH} = 1,6$  eingestellt. Der zeitliche Abstand der RKM-Aufnahmen lag bei 55 s.

#### 4.7 Aufbau der Input Datei des hydro-(geo-)chemischen Rechencodes PHREEQC-2, Version 2.8

Der geochemische Rechencode PHREEQC bietet nicht nur die Möglichkeit, die Speziation und die Sättigung hinsichtlich definierter Mineralphasen zu berechnen. (Abb. 4-17). Der Code kann über Kommandozeilen in den Modulen ‚Rates‘ und ‚Kinetics‘ die Reaktionskinetik einer Mineralauflösung und -neubildung mit in die Speziationsrechnung integrieren. Dementsprechend wird die Massenzu- und -abnahme berechnet und so quantitativ der Reaktionsverlauf der HH-DH-Umwandlung anhand der Konzentrationsänderung in der Lösung beschrieben. Bezogen werden die Reaktionsraten auf die Sättigung. Eine Auflösung setzt Ionen in Lösung frei. Die Lösungskonzentration hinsichtlich Ca und  $SO_4$ -Spezies steigt an. Die Ratenkonstante ist positiv. Kristallwachstum entzieht der Lösung wieder Spezies. Die Konzentration sinkt, da der Kristall auf Kosten der Lösung wächst. Die Ratenkonstante ist negativ.

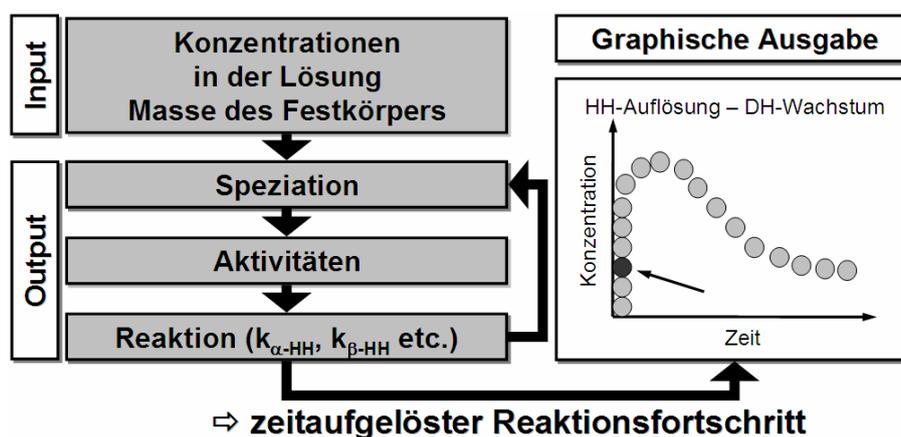


Abb. 4-17: Flußdiagramm einer quantitativen Modellierung der HH-DH Auflösungs- und Ausfällungskinetik.

Ein einfaches Schema einer Inputdatei für PHREEQC ist in Kap. 1.3 dargestellt. Neben der Berechnung des Reaktionsverlaufs bietet die Windows-Version des Programms eine graphische Ausgabe und die Möglichkeit, die Daten in einer Datei zu speichern. Die Löslichkeitsdaten wurden der Literatur entnommen bzw. in dieser Arbeit bestimmt. In den makroskopischen Experimenten werden die Reaktionsraten der HH-Auflösung und

des DH-Kristallwachstums bestimmt. Die Kombination von Induktionszeit, Keimbildungsrate und kritischer Keimgröße ergibt die initiale DH-Masse. Die spezifische Oberfläche beschreibt als erste Näherung die reaktive Oberfläche. Die initiale HH-Masse wird im Experiment vorgegeben.

#### **4.8 Quantifizierung des Reaktionsverlaufs in Pasten**

Die Quantifizierung der HH-DH-Reaktionskinetik erfolgte in dieser Arbeit in einem Modellsystem in verdünnter Lösung. Die Änderung der Lösungszusammensetzung wurde mit Hilfe der Konduktometrie und einer entsprechenden Kalibration verfolgt. Mit steigendem Feststoffgehalt, insbesondere bei den Wasser / Bindemittelgehalten, wie sie bei Pasten verwendet werden, ist eine konduktometrische Charakterisierung nicht mehr möglich. Um als einen ersten Schritt die Abläufe in Gipspasten quantifizieren zu können (kleiner W/B-Wert), müssen geeignete in-situ Meßmethoden erarbeitet werden. Analoge Untersuchungen zum quantitativen Phasenbestand in einer Gipspaste werden häufig durch Abstoppen der Reaktion mit Isopropanol durchgeführt (Haubert and Krönert, 1977), was jedoch mit einer starken Störung des Abbindeverlaufs und unterschiedlichen Proben verbunden ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden erste Ergebnisse einer störungsfreien in-situ Beobachtungen mit der Fourier-Transformations-Ramanspektroskopie (FT-RS) und der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktometrie in Kombination mit neuentwickelten hoch leistungsfähigen Detektorsystemen vorgestellt. Auf Basis der quantifizierten HH- sowie DH-Masse aus den experimentellen Daten ist es möglich, zum einen die Meßmethoden untereinander zu vergleichen und zum anderen eine Korrelation mit einer um die Transportmodellierung erweiterten Modellrechnung zu erreichen.

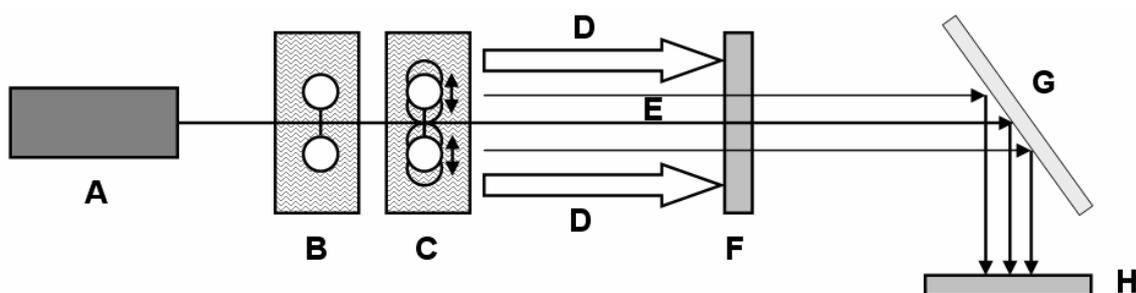
##### **4.8.1 Zeitaufgelöste FT-Ramanspektroskopie**

Die Fourier-Transformations-Ramanspektroskopie (FT-RS) ermöglicht eine Quantifizierung des Reaktionsverlaufs bei kleinen W/B-Verhältnissen. Damit werden in-situ Informationen über den Phasenumsatz als Funktion der Zeit, also der entstehenden DH- und abnehmenden HH-Menge, während der Umwandlung zugänglich.

Der der Ramanspektroskopie zugrunde liegende Effekt wurde 1923 von A. Smekal vorausgesagt und 1928 von dem indischen Physiker C.V. Raman (1888 bis 1970, Nobelpreis 1930) entdeckt und ist nach ihm benannt (Raman and Krishnan, 1928). Der Ramaneffekt ist eine Wechselwirkung von einer elektromagnetischen Strahlung und der Elektronenhülle in Molekülen. Dabei wird die Probe in modernen Ramanspektrometern

mit intensivem monochromatischem Laserlicht bestrahlt. Der größte Teil (99,99 %) des Laserlichtes durchstrahlt die Probe. Ein sehr kleiner Teil wird elastisch in alle Raumrichtungen gestreut. Diese sogenannte Rayleigh Streuung besitzt die gleiche Frequenz wie das Laserlicht. Ein viel geringerer Teil ( $10^{-6}$  %) wird inelastisch durch elementare Anregungen im Festkörper, z.B. Gitterschwingungen (Phononen) oder Plasmaschwingungen (Plasmonen), gestreut. Bei der spektralen Beobachtung des gestreuten Lichtes (Raman-Streuung), werden Linien beobachtet, die in ihrer Frequenz und damit in ihrer Wellenlänge gegen die des eingestrahlt Lichtes verschoben sind. Sie enthalten Informationen über Molekül- oder Kristallzustände. Dies kann zur Charakterisierung kristallographischer Änderungen, z.B. in der Phasenzusammensetzung, wie die Umwandlung von HH zum DH, herangezogen werden. Die Lage der Schwingungsbanden wird in Wellenzahlen [ $1/\text{Wellenlänge}$ ] relativ zur verwendeten Laserfrequenz, dem sog. Raman-Shift, angegeben. Das so erhaltene Spektrum ist ein Fingerabdruck des untersuchten Materials.

Die FT-RS (Abb. 4-18) ermöglicht es, Festphasen unter Anwesenheit von Wasser zu charakterisieren und zu quantifizieren. Die Kristallstruktur des HH und des DH basiert auf ähnlichen Grundbausteinen. Das Schwingungsspektrum ist für jede sulfatische Verbindung spezifisch. HH und DH zeigen mehrere gut zu unterscheidende Schwingungsbanden im Spektrum (Griffith, 1987; Ross, 1972). Anhand der Schwingungsbanden der Sulfattetraeder (Tab. 4-4) können beide Minerale ramanspektrometrisch differenziert werden.



**Abb. 4-18:** Schematischer Aufbau eines Raman-Spektrometers. (A) Anregungslaser, (B) Probe im Grundzustand, (C) Probe nach Anregung, (D) elastisch gestreutes Licht (Rayleigh), (E) inelastischgestreutes Licht (Raman), (F) Rayleigh-Filter, (G) Spektrometer, (H) Detektor.

Die Pasten der Proben AKN UN und BME SH wurden unter definierten Bedingungen angerührt (30 s mischen) und in eine Standküvette gegeben. Die Messungen wurden an einem Bruker FT-Ramanspektrometer RFS 100 an der Bergakademie, Universität Freiberg, Institut für Anorganische Chemie, Arbeitskreis Salzchemie in Zusammenarbeit mit Prof. W. Voigt und Dr. D. Freyer durchgeführt.

**Tab. 4-4:** Typischer Raman-Shift der Schwingungsbanden des Sulfattetraeders.

Art der Schwingungsart der Sulfattetraeder	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$
symmetrische Deformation	$\approx 450$
asymmetrische Deformation	$\approx 620$
symmetrische Valenz	$\approx 1000$
asymmetrische Valenz	$\approx 1150$

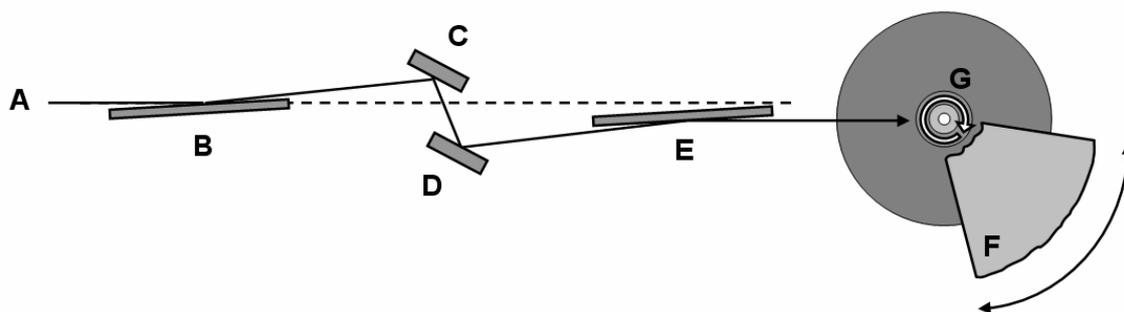
Das verwendete FT-Ramanspektrometer der Firma Bruker hat einen Nd-dotierten Y-Al-Granat (Nd-YAG) Laser (Wellenlänge 1060 nm). Der Stoffumsatz in einer Gipspaste ( $W / B = 6$ ) wurde in-situ als Funktion der Abbindezeit mit der FT-RS quantifiziert. Alle Messungen wurden in einer 3 ml Küvette durchgeführt. Die eingesetzte Menge HH betrug bei den Proben 1,4 M. Die Quantifizierung wurde auf Basis einer Kalibration mit definierten HH-DH-Mischungen unter Anwesenheit der dementsprechenden Wassermenge erstellt. Die Auswertung der Spektren erfolgte vollautomatisch durch das integrierte Softwarepaket des Bruker Geräts. Die zeitliche Auflösung des Ramanspektrometers lag bei 3 min.

#### 4.8.2 Zeitaufgelöste Synchrotron-Röntgendiffraktometrie

Während der HH-DH-Umwandlung ändert sich mit dem Reaktionsfortschritt die Verteilung der Massenanteile der kristallinen Phasen. Da diese Umwandlung unter Anwesenheit von Wasser sehr schnell stattfindet, werden Standardröntgenmethoden, die sequentiell nur einen kleinen Beugungswinkelbereich messen, aufgrund ihrer schlechten zeitlichen Auflösung nicht angewendet. Die röntgendiffraktometrischen Messungen wurden an der Material Science Beamline der Swiss Light Source (SLS) des Paul Scherer Instituts (PSI) in der Schweiz mit freundlicher Unterstützung von Dr. Heinz J. Weyer und Dr. Bernd Schmitt durchgeführt. Das moderne Strahlrohr an der Synchrotron-Anlagen mit ihrer sehr hohen Brillanz in Kombination mit neuentwickelten MYTHEN-Detektorsystemen ermöglicht nicht nur eine quantitative Phasenbestimmung unter Anwesenheit von Wasser, sondern auch eine parallele Messung über den gesamten Winkelbereich von  $5$  bis  $60^\circ 2\theta$ .

Die angerührte Paste wird in ein Markröhrchen gesaugt und auf einen vorher justierten Goniometerkopf präpariert. Der Goniometerkopf wird in Rotation versetzt, um eine bessere statistische Verteilung der Kristallite zu erreichen und mit monochromatischem Synchrotron-Röntgenlicht bestrahlt. Im Vergleich zu einer Paste sind mehrere Randeffekte zu beachten. Das Abschmelzen des Markröhrchens verhindert einen Luftaustausch. Eine partielle Aufheizung der Probe kann durch schrittweises

Verschieben des Röhrchens parallel der Längsachse vermieden werden. Die maximale Bestrahlungszeiten der Probe betrug 15 bis 30 min.



**Abb. 4-19:** Experimenteller Aufbau der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktion. (A) Röntgenstrahl, (B) Kollimatorspiegel, (C + D) Si (111) Monochromatorkristalle, (E) Fokusspiegel (vertikal), (G) Probenhalter, Markröhrchen auf rotierendem Goniometerkopf, (F) variabel justierbarer hochauflösender Streifendetektor.

Die nach der Bragg-Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (4.10)$$

mit  $n \cdot \lambda$  - Gangunterschied  
 $d_{hkl}$  - Netzebenenabstand  
 $\Theta$  - Beugungswinkel

gebeugten Röntgenquanten werden mit Hilfe eines neuentwickelten Streifendetektors (Schmitt, 2004) über den gesamten Winkelbereich parallel aufgenommen.

Die Pasten ( $W / B = 0,7$ ) wurden 30 s mit einem elektrischen Rührer durchmischt und in ein Markröhrchen (Durchmesser 0,50 mm) eingesaugt. Das Markröhrchen wurde luftdicht abgeschmolzen. Der Zeitverzug bis zum Start des Diffraktometers betrug in allen Messungen etwa 1:30 min. Das Markröhrchen rotiert zentral auf einem vorher bereits justierten Goniometerkopf, der mit dem Röntgenstrahl (Wellenlänge  $\lambda = 1,04014 \text{ \AA}$ , Winkelauflösung =  $0,008^\circ$ ) beleuchtet wurde. Der Abbindeverlauf wurde punktuell über einen Zeitraum von etwa zwölf Stunden in-situ diffraktometrisch kontrolliert. Die zeitliche Auflösung der Diffraktogramme beträgt 10 s. Die Quantifizierung wurde auf Basis der Auswertung der Peakintensitäten der Röntgenreflexe des HHs und DHs durchgeführt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der makroskopischen Reaktionskinetik von HH-Auflösung und DH-Wachstum erfolgte auf Basis der rasterkraftmikroskopisch identifizierten Mechanismen. Ergänzende Informationen zum DH-Kristallwachstum konnten in den Experimenten zur DH-Keimbildung ermittelt werden. Eine Korrelation mikroskopischer Mechanismen und makroskopischer Reaktionskinetik wurde auf dieser Datenbasis möglich. Die HH-Auflösungs- und DH-Wachstumskinetik wurden in SBV, DFE untersucht sowie die DH-Keimbildung mit Hilfe der LIBD im Konzentrationsintervall der HH-DH-Umwandlung betrachtet. Aufbauend auf der experimentell bestimmten Reaktionskinetik wurde eine Modellrechnung mit dem hydro-(geo-)chemischen Rechencode PHREEQC erarbeitet. In einem weiteren Schritt wurde die HH-DH-Umwandlung gezielt durch Zugabe von Additiven beeinflusst und die Auswirkungen auf die makroskopische Kinetik sowie die mikroskopischen Prozesse untersucht. Abschließend wurden mit Hilfe der FT-Ramanspektroskopie und der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktometrie die Grundlagen erarbeitet, um eine quantitative Beschreibung des Reaktionsverlaufs in Pasten in-situ zu ermöglichen und eine Erweiterung der geochemischen Modellrechnung hin zu niedrigeren Wasser / Bindemittel-Verhältnissen (z.B.  $W/B < 1$ ), wie sie in der industriellen Anwendung eingesetzt werden, zu erlauben.

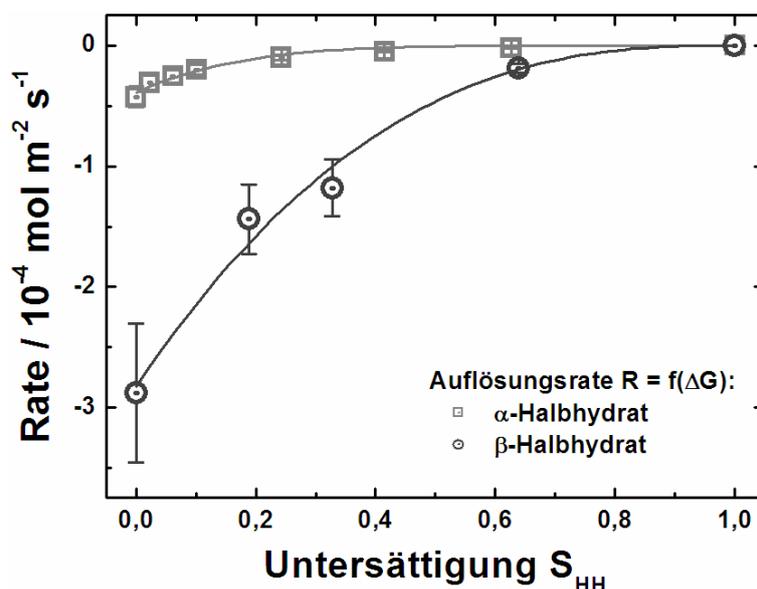
### 5.1 Reaktionskinetik der HH-DH-Umwandlung

In einem Modellsystem wurde die Reaktionsrate der HH-Auflösung am Beispiel von einem  $\alpha$ -HH und einem  $\beta$ -HH (Auswahlkriterien vgl. Kap. 4) über den gesamten Konzentrationsbereich einer HH-DH-Umwandlung quantifiziert. Die Ergebnisse der SBV werden im folgenden für jeden Reaktionsschritt unabhängig voneinander dargestellt. Nachfolgend werden die Auflösungsrate (bei  $S_{HH} = 0$ ) mehrerer HH-Proben gegenübergestellt, um die Frage einer allgemein gültigen HH-Auflösungsrate auf Basis der spezifischen Oberfläche diskutiert. Der statistische Fehler der Rate wurde für den experimentellen Aufbau aus der Standardabweichung von 5 Messungen bei gleichen Startbedingungen ermittelt. Der relative Fehler liegt bei etwa 15 %.

#### 5.1.1 Die Reaktionskinetik der Halbhydrat-Auflösung

Die kinetischen Ratenkonstante und die Reaktionsordnung der empirischen Reaktionsraten für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen wurden bestimmt. Überhöhte initiale Raten wurden durch die Auswertung des gesamten Konzentrationsverlaufs eines SBV zur Bestimmung einer Auflösungsrate vermieden. In SBV wurden die kinetischen

Parameter aus dem Verlauf der oberflächennormierten Auflösungsrate als Funktion der Untersättigung ermittelt (Abb. 5-1).



**Abb. 5-1:** Verlauf der oberflächennormierten Auflösungsrate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -HH als Funktion der Untersättigung ( $0 \geq S_{\text{HH}} \geq 1$ ). Deutlich ist die unterschiedliche Reaktionskinetik der beiden HH zu erkennen.

Die  $N_2$ -BET oberflächennormierte Reaktionsrate hat bei der Untersättigung  $S_{\text{HH}} = 0$  den initialen maximalen Wert. Mit steigender Untersättigung  $0 < S_{\text{HH}} < 1$ , also in der Annäherung zum Gleichgewicht  $S_{\text{HH}} = 1$ , sinkt die Auflösungsrate für beide HH. Es zeigt sich die in der Literatur veröffentlichte unterschiedliche Reaktionskinetik der beiden HH.  $\alpha$ -HH löst wesentlich langsamer auf als die  $\beta$ -HH (Lewry and Williamson, 1994b). Es kann keine allgemein gültige Auflösungskinetik für HH auf Basis oberflächennormierter Reaktionsraten formuliert werden. Die Reaktionskinetik kann nur probenspezifisch quantifiziert werden.

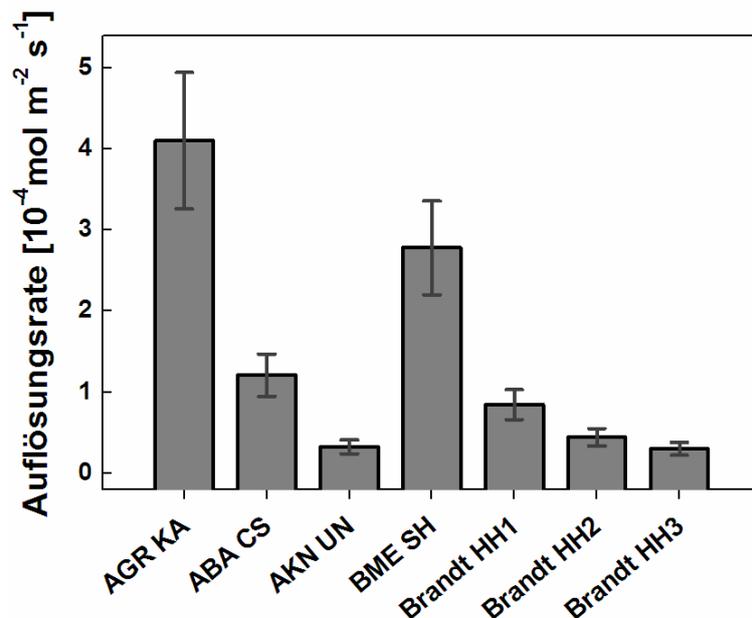
Die kinetischen Ratenkonstante  $k$  und die Reaktionsordnung  $n$  wurden mit Hilfe der Gl. 3.6 aus einer Kurvenanpassung ermittelt. Unter Berücksichtigung der theoretischen Überlegungen (vgl. Kap. 3.2) und der rasterkraftmikroskopischen Beobachtungen (vgl. Kap. 5.2.2) kann der Verlauf der Reaktionsrate als Funktion der Untersättigung quantitativ wiedergegeben werden. (Tab. 5-1).

Die beste Beschreibung der experimentellen Daten mit Hilfe der Reaktionsrate wurden mit einer Reaktionsordnung  $n \geq 2$  erzielt. Eine Reaktionsordnung größer als 2 ist ein Indiz für die oberflächenkontrollierte Auflösung, die sich in den mikroskopischen in-situ Experimenten im RKM bestätigt.

**Tab. 5-1:** Parameter der Reaktionsrate der HH-Auflösung für die Proben AKN UN und BME SH. Die kinetische Ratenkonstante und die Reaktionsordnung wurden in statischen Batch-Versuchen ermittelt.

Probe	kinetische Ratenkonstante $k / \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Reaktionsordnung $n$
$\alpha$ -Halbhydrat (AKN UN)	$-3,00 \cdot 10^{-5}$	2,00
$\beta$ -Halbhydrat (BME SH)	$-2,80 \cdot 10^{-4}$	2,61

Mehrere  $\alpha$ - und  $\beta$ -Proben (vgl. Anhang A) wurden in der Evaluationsphase des Modellsystems untersucht. Die initiale (BET-)oberflächennormierte Auflösungsrate der Halbhydrate, die bei Lösung von 5 mM HH in Milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  (18,2 M $\Omega$ ) bei RT zu beobachten ist, wurde bestimmt. Ein Vergleich ihrer initialen Auflösungsrate zeigt deutlich die große Bandbreite der oberflächennormierten Rate. Parallel dazu werden initiale Raten von HH-Proben gezeigt, die von Brandt (2001) unter gleichen Bedingungen bestimmt worden sind (Abb. 5-2).



**Abb. 5-2:** Vergleich initialer Halbhydrat-Auflösungsraten der Proben AGR KA, ABA CS, AKNU und BME SH, sowie Auflösungsraten einiger HH (Brandt and Bosbach, 2001). Die Auflösungsraten zeigen eine große Streuweite und liegen in einem Bereich von  $4 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-4} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Auf der Basis dieser Daten lassen sich folgende Konsequenzen ableiten:

- Die initialen oberflächennormierten Auflösungsraten verschiedener HH-Proben zeigen eine große Bandbreite, die sich nicht mit einem Meßfehler begründen läßt. Die Raten liegen im Intervall von  $4 \cdot 10^{-5} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  bis  $5 \cdot 10^{-4} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ;
- Eine stets schnellere  $\beta$ -HH- als  $\alpha$ -HH-Auflösungskinetik kann mit den ausgewählten Proben im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden, was im Widerspruch zur Literatur steht (Lewry and Williamson, 1994b);

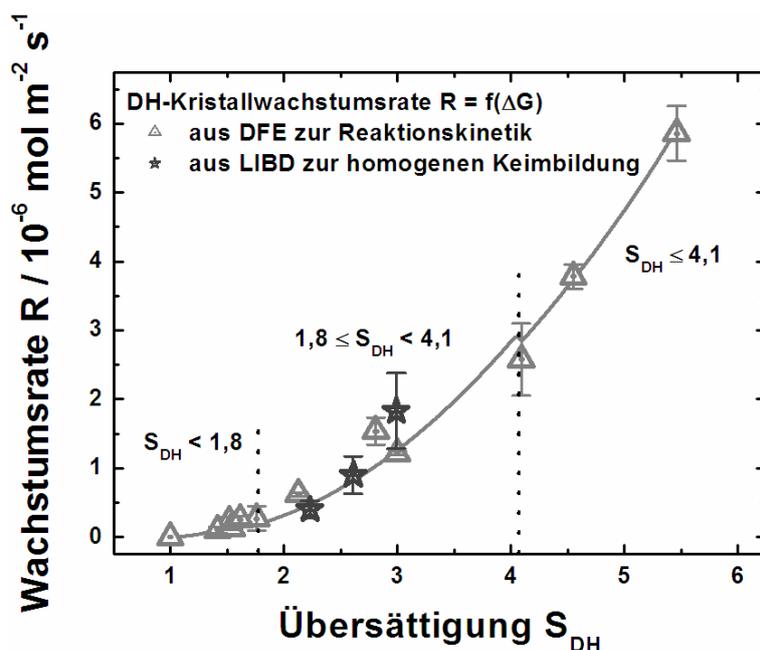
- Eine allgemein gültige Auflösungskinetik für HH kann auf Basis einer BET-oberflächennormierten Rate nicht formuliert werden.
- Die HH-Proben müssen sich in einem oder mehreren Punkten wie reaktive Oberfläche, chemische Verunreinigungen usw. unterscheiden.

Chemische Verunreinigungen können aufgrund der Proben Charakterisierung nahezu ausgeschlossen werden. Eine sich ergebende Frage nach der reaktiven Oberfläche der HH wird mit Hilfe der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen detaillierter diskutiert. Die RKM-Untersuchungen erlauben Aussagen über die reaktive Oberfläche der HH, die z.B. durch Ätzgruben oder Stufenkanten und deren Dichte auf der Mineraloberfläche beeinflusst wird (vgl. Kap. 5.2).

### 5.1.2 Die Reaktionskinetik des Dihydrat-Kristallwachstums

Die DH-Wachstumskinetik wurde in Durchfluß-Experimenten (DFE) als Funktion der Übersättigung quantifiziert. Auf der Basis rasterkraftmikroskopischen Beobachtungen und der Ergebnisse der Experimente zur Keimbildung wurde die Reaktionsrate nicht einfach angepaßt. Die Reaktionsrate gliedert sich in drei Teilbereiche. Aus einer Kurvenanpassung der makroskopischen Raten wurden die kinetische Ratenkonstante und die Reaktionsordnung (Oberflächenreaktion  $n = 2$ ) des DH-Kristallwachstums im übersättigten Bereich  $S_{DH} < 4,1$  bestimmt (Abb. 5-3). Bei einer Übersättigung  $S_{DH} > 4,1$  ist parallel zum Kristallwachstum von homogener Keimbildung in der Lösung auszugehen, die aus den Experimente zur homogenen Keimbildung abgeleitet werden konnten. Es ergibt sich eine gemischte Kinetik. Die Reaktionsrate und die Übersättigung zeigen einen exponentiellen Zusammenhang. Neben den makroskopisch bestimmten Kristallwachstumsraten sind Raten im Graphen dargestellt, die aus den Experimenten zur Keimbildung abgeleitet worden sind. Eine detaillierte Beschreibung der Berechnung dieser Raten ist in Kap. 5.1.3.5 zu finden.

Die oberflächennormierte DH-Wachstumsrate nimmt mit steigender Übersättigung stetig zu. Aus dem Verlauf der DH-Wachstumsrate in Abhängigkeit der Übersättigung  $S_{DH}$  ergaben sich die kinetischen Ratenparameter (Tab. 5-2). Dabei wurden die mikroskopischen Beobachtung und Ergebnisse der Experimente zur Keimbildung berücksichtigt.



**Abb. 5-3:** Oberflächennormierte DH-Wachstumsrate als Funktion der Übersättigung im Intervall  $0 \leq S_{\text{DH}} \leq 6$ . Bei  $S_{\text{DH}} = 1,8$  ändert sich der oberflächenkontrollierte Wachstumsmechanismus ( $\triangle$ ). Zusätzlich sind berechnete Wachstumsraten aus den LIBD-Experimenten zur Keimbildung eingezeichnet ( $\star$ ).

**Tab. 5-2:** Kinetische Parameter der DH-Reaktionsrate bestimmt in Durchfluß-Experimenten.

Sättigung $S_{\text{DH}}$	kinetische Ratenkonstante $k / \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Reaktionsordnung $n$
$S < 1,8$	$6,3847 \cdot 10^{-7}$	2
$1,8 \leq S < 4,1$	$3,1533 \cdot 10^{-7}$	2
Konstanten der Exponentialfunktion $r = k_1 + k_2 \cdot \exp[k_2/(1-S)]$		
	$k_1$	$k_2$
$S \geq 4,1$	$-3,00635 \cdot 10^{-6}$	$1,70543 \cdot 10^{-6}$
		$k_3$
		3,30583

Bei einer Übersättigung von  $S = 1,8$  ändert sich die kinetische Ratenkonstante des DH-Wachstums. Die Reaktionsordnung bleibt bis zu einer Übersättigung von  $S_{\text{DH}} = 4,1$  quadratisch. Dies deutet auf ein oberflächenreaktionskontrolliertes Kristallwachstum hin. Oberhalb einer Übersättigung  $S_{\text{DH}} > 4,1$  müssen homogenen Keimbildungsprozesse mit berücksichtigt werden. Eine exponentielle Kurve beschreibt den Verlauf der Reaktionsrate. Eine beschleunigende Wirkung des Hintergrundelektrolyts NaCl muß beachtet werden. Aufgrund des geringen Konzentration des NaCl kann der Einfluß aber vernachlässigt werden (Brandse and van Rosmalen, 1977).

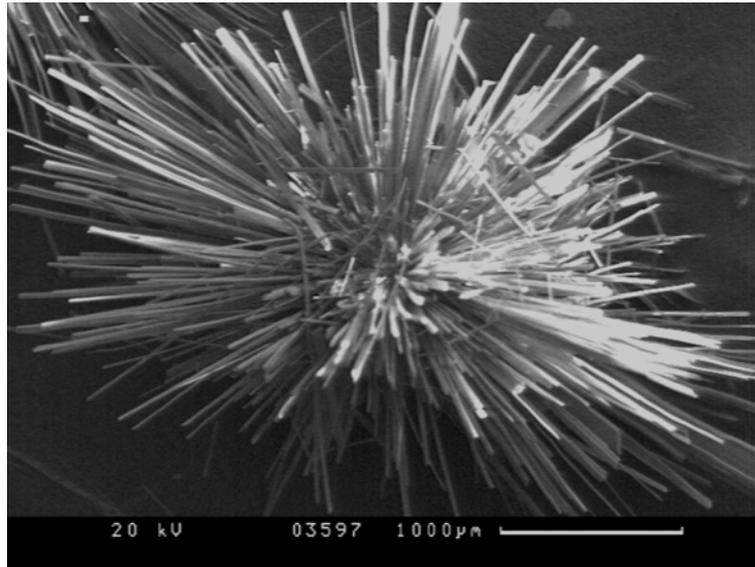
Verschieden Autoren haben das DH-Wachstum untersucht (Amathieu and Boistelle, 1988; Brandt and Bosbach, 2001; Christoffersen et al., 1982; Liu, 1970; Liu and Nancollas, 1973; Nancollas et al., 1973; Treibus et al., 1981; van Rosmalen et al., 1981; Witkamp et al., 1990). In den Veröffentlichungen wird ein oberflächenreaktionskontrolliertes Wachstum bei geringer Übersättigung ( $S_{\text{DH}} < 1,6$ )

und ein diffusionskontrolliertes Wachstum bei höherer Übersättigung ( $S_{DH} > 1,6$ ) beobachtet. Im geringen Übersättigungsbereich sind die Literaturdaten in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen Raten. Jedoch im höher übersättigten Bereich ( $S_{DH} > 1,8$ ) steht eine diffusionskontrollierte Reaktion im Widerspruch zu dem hier gemessenen quadratischen Zusammenhang zwischen der Rate und der Übersättigung, der für eine Oberflächenreaktion wie z.B. ein Stufenwachstum sprechen würde. Dafür kann es mehrere Erklärungen geben. Zum einen weisen z.B. ausgefällte DH-Keimkristalle eine große, besonders reaktive Oberfläche, die überhöhte Anfangsraten begründet. Gerade in Batch-Versuchen, wenn initiale Raten bestimmt werden, ist dies ein wichtiger Faktor. Unter gleichen chemischen Startbedingungen können sich signifikante Unterschiede ergeben (Komarov et al., 2000). Zum anderen spielt die Flächenhäufigkeit der DH-Kristalle eine wichtige Rolle. Verschiedene Kristallflächen zeigen unterschiedlich schnelle Wachstumsraten (Treibus et al., 1981). Weiterhin ist der Einfluß verschiedener Hintergrundelektrolyte (z.B.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) noch nicht im Detail geklärt (Witkamp et al., 1990). Diese wirken in höheren Konzentrationen beschleunigend auf die Rate (Brandse and van Rosmalen, 1977). Neben diesen Gründen spielen die experimentellen Bedingungen eine große Rolle. Probenmasse, Reaktionsvolumen, hydrodynamische Bedingungen, in Durchfluß-Experimenten die Pumprate sind hier zu nennen. Nur unter klar definierten hydrodynamischen Bedingungen lassen sich Reaktionsraten vergleichen (Jeschke, 2002). So sind die Daten der anderen Autoren zwar in sich konsistent und reproduzierbar, aber schwer vergleichbar. Die gute Übereinstimmung der Wachstumsrate der DF- und der LIBD-Experimenten (vgl. Kap. 5.1.3.4) zeigt, daß unter kontrollierten Bedingungen (ähnliche hydrodynamische Bedingungen aufgrund stark durchmischter Lösungen im Reaktionsgefäß bei gleichem Hintergrundelektrolyt) konsistente Raten in verschiedenen Experimenten bestimmt werden können. Es lassen sich jedoch diffusionsbedingte Einflüsse in den LIBD-Experimenten nicht völlig ausschließen, da die Partikelgröße für optimale Mischungsverhältnisse zu klein ist.

### 5.1.3 DH-Keimbildung

Ziel der Experimente zur DH-Keimbildung war es, den Keimbildungsmechanismus unter den chemischen Randbedingungen einer HH-DH-Umwandlung zu identifizieren und in einem weiteren Schritt die gebildete DH-Masse abzuschätzen. Diese DH-Masse wird später als initiale Masse für DH in der Eingabedatei des hydro-(geo-)chemischen Rechencodes PHREEQC eingesetzt. Die DH-Keimbildung als initialer Schritt der DH-Ausfällung kann in diesem Zeitintervall homogen (Abb. 5-4) wie heterogen erfolgen. Die Datenlage in der Literatur zum Thema DH-Keimbildung ist unübersichtlich. Die

zusammenfassende Übersicht einer großen Zahl publizierter Daten findet sich in Tab. 5-3. Die Werte für die Grenzflächenenergie homogen gebildeter Keime variieren von 3,3 bis zu  $117 \text{ mJ m}^{-2}$  (Hünger and Henning, 1988; Nielsen, 1964) und wurden mit verschiedenen optischen Methoden, wie Lichtstreuung oder Keimauszählung sowie mit Hilfe konduktometrischer Messungen bestimmt. Chiang (1987) berechnete den Wert der Grenzflächenenergie aus einem mathematischen Datenfit. Wesentlicher weniger Werte sind für die Grenzflächenenergie heterogener Keime veröffentlicht.



**Abb. 5-4:** Feldemissionsrastermikroskopische Aufnahme (Rückstreuerelektronen) von homogen gebildetem Dihydrat eines Keimbildungsexperiments, Cr-bedampft, Beschleunigungsspannung 20 kV. Gut erkennbar der typische nadelige Habitus der nach der Keimbildung gewachsenen DH-Kristalle.

Bei vielen Autoren finden sich rezitierte Literaturstellen (Lasaga, 1998; Mersmann, 1990). Für die große Bandbreite der Werte gibt es bis jetzt keine einheitliche Erklärung (Wu and Nancollas, 1999). Bei Untersuchungen zur heterogenen Keimbildung versuchten mehrere Autoren z.B. über einen zusätzlichen Faktor  $f(\Theta)$  in der Keimbildungsrate die hydrodynamischen Bedingungen ihres experimentellen Aufbau zu berücksichtigen (Söhnle and Handlirova, 1984; Söhnle and Mullin, 1988), was aber in späteren Publikation häufig fälschlicherweise als konstant angenommen wurde (He et al., 1994a; Lancia et al., 1999). Andere Autoren untersuchen die DH-Keimbildung unter Randbedingungen wie sie untypisch für eine HH-DH-Umwandlung sind (He et al., 1994a).

**Tab. 5-3:** Literaturdaten der Grenzflächenenergie für DH-Keime. Falls keine eigenen Daten publiziert worden sind, wird die Quelle angegeben. <sup>(1)</sup>Es wurden nur Induktionszeiten publiziert, die Grenzflächenenergie wurde im Rahmen dieser Arbeit neu berechnet. <sup>(2)</sup>fälschlich als Grenzflächenenergie zitierte Zeitangabe aus Nielsen 1964. <sup>(3)</sup>von Nielsen 1971 korrigierter Wert aus Ratinov 1960.

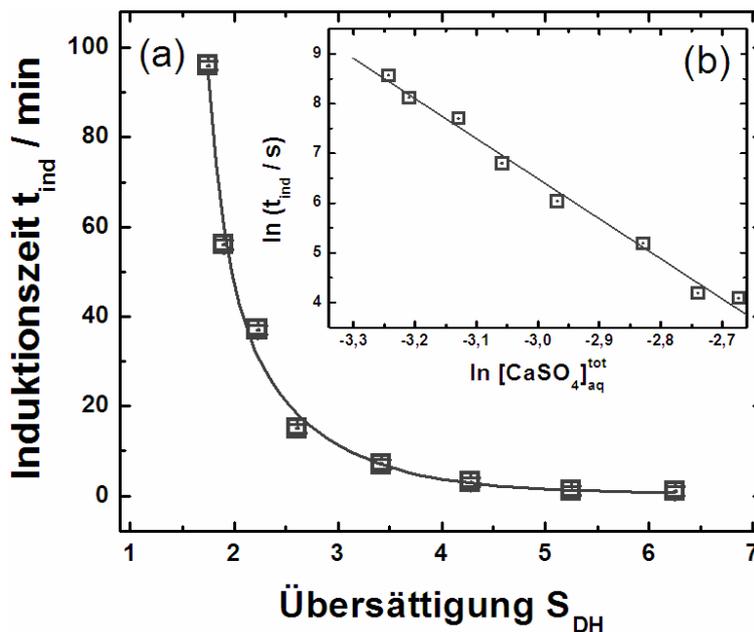
Referenz	Grenzflächenenergie $\gamma_{DH}$ / $\text{mJ m}^{-2}$		Methode	Formfaktor $\beta$
	homogene Keimbildung	heterogene Keimbildung		
(Alimi et al., 2003)	14.3	48.5	Induktionszeit	n/a.
(Amathieu and Boistelle, 1988)	<sup>(1)</sup> 14 $\pm$ 5		Induktionszeit	spherical
(Bennema and Söhnel, 1990)	$\Rightarrow$ Nielsen 1971			
(Berner, 1980)	$\Rightarrow$ Nielsen 1971			
(Chiang et al., 1987b)	26 $\Rightarrow$ Ratinov 1960		Datenfit	n/a.
(Christoffersen et al., 1991)	$\Rightarrow$ Benema 1990			
(Derjabina and Mishchenko, 1949)	14.6		n/a.	n/a.
(Freyer and Voigt, 2003)	$\Rightarrow$ Lancia 1999 $\Rightarrow$ He 1994			
(He et al., 1994a)	14	39	Induktionszeit	sphärisch
(Hünger and Henning, 1988)	(ohne NaCl) 3.3 (mit NaCl) 11		Induktionszeit und theoretisch	sphärisch
(Kind and Mersmann, 1983)	$\Rightarrow$ Nielsen 1971			
(Lancia et al., 1999)		37	Induktionszeit	sphärisch
(Lasaga, 1998)	$\Rightarrow$ Chiang 1987			
(Linnikov, 1999)	17.3 $\pm$ 4.8		Oberflächenbeobachtung	sphärisch
(Liu and Nancollas, 1973)	n/a., <sup>(1)</sup> 17 $\pm$ 6		Induktionszeit	sphärisch
(Mahmoud et al., 2004)		8.4	Induktionszeit	sphärisch
(Mersmann, 1990)	$\Rightarrow$ Nielsen 1971			
(Mullin, 2001)	$\Rightarrow$ Lancia 1999 $\Rightarrow$ Nielsen 1971			
(Nielsen and Söhnel, 1971)	$\Rightarrow$ Nielsen 1964 $\Rightarrow$ <sup>(3)</sup> Ratinov 1960			
(Nyvlt et al., 1985)	$\Rightarrow$ Nielsen 1964			
(Packter, 1974)	n/a., <sup>(1)</sup> 20 $\pm$ 6		Induktionszeit	sphärisch
(Prisciandaro et al., 2001)		37	Induktionszeit	sphärisch
Ratinov 1960	12 ( <sup>(3)</sup> 76)		Induktionszeit	sphärisch
(Söhnel, 1982)	$\Rightarrow$ Nielsen 1964 $\Rightarrow$ Ratinov 1960			
(Weijnen et al., 1987)	$\Rightarrow$ Nielsen 1971			

	⇒ Nielsen 1964		
	22	theoretisch	kubisch
	27.5	theoretisch	kubisch
Nielsen, nicht publiziert	110	n/a.	n/a.
(Nielsen, 1964)	<sup>(2)</sup> 92	fälschlich zitiert	
	95	Induktionszeit	kubisch
	117	Keimauszählung	kubisch
	Nielsen, nicht publiziert		

### 5.1.3.1 Homogene Keimbildung

Im ersten Schritt zur Bestimmung der Keimbildungsrate wurde die Induktionszeit als Funktion der Übersättigung ( $1 \leq S_{DH} \leq 6$ ) bestimmt (Abb. 5-5 (a)). Die Induktionszeit bis zur homogenen Keimbildung sinkt von über 100 min im gering übersättigten Bereich ( $S_{DH} = 2$ ) auf weniger als eine Minute bei hoher Übersättigung ( $S_{DH} \gg 4$ ). D.h. im hoch übersättigten Bereich ( $S_{DH} = 6$ ), wie es während einer HH-DH-Umwandlung vorherrschend ist, erfolgt die homogene Keimbildung aus einer hoch übersättigten Calciumsulfat-haltigen Lösung nahezu sofort.

In einer logarithmischen Auftragung der Induktionszeit als Funktion der Calciumsulfat-Konzentration nach Nyvlt 1985 und Nielsen 1964, ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen (Abb. 5-5 (b)). Dies spricht zum einen für einen einzigen Keimbildungsmechanismus im Experiment, d.h. im Experiment wurde nur homogene Keimbildung beobachtet und eine heterogene Keimbildung kann ausgeschlossen werden. Zum anderen konnte aus der Steigung der Graphen die Anzahl der Moleküle in einem kritischen Keim bestimmt werden (Nyvlt et al., 1985). Der detektierte Keim wird aus 8 Molekülen aufgebaut. Aus der Steigung des Graphen in der Auftragung  $\ln(t_{ind} / s)$  gegen  $1/(\ln S_{DH})^2$  wurde die Grenzflächenenergie berechnet (vgl. auch Abb. 5-6 (b), Gl. 3.13 und 3.14 (Nielsen, 1964)). Die Grenzflächenenergie eines homogen gebildeten DH-Keims beträgt  $7,45 \pm 4,15 \text{ mJ m}^{-2}$  (Tab. 5-4).

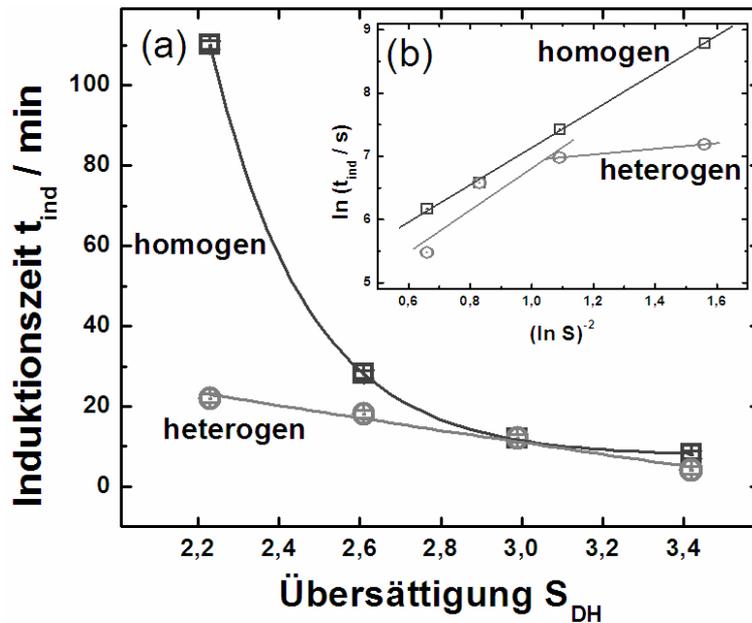


**Abb. 5-5:** (a) Induktionszeit als Funktion der Übersättigung, Laserenergie 0,8 mJ, homogene DH-Keimbildung. (b) Logarithmische Auftragung zur Bestimmung der Anzahl der Moleküle im kritischen Keim. Der lineare Zusammenhang ist ein Indiz für nur einen vorherrschenden Keimbildungsmechanismus im Experiment (Nyvlt et al., 1985).

### 5.1.3.2 Heterogene Keimbildung

Fremdpartikel und die sich auflösende HH-Oberfläche können als Ausgangspunkt für heterogene Keimbildung während einer HH-DH-Umwandlung dienen. Um definiert eine heterogene Keimbildung zu provozieren, wurden  $\text{SO}_4$ -funktionalisierte Latex-Partikel (Durchmesser  $19 \pm 3$  nm) in die ultrafiltrierten Lösungen hinzugegeben. Durch die Zugabe der Latex-Partikel erhöht sich der meßtechnische Untergrund. Die Laserenergie wurde von 0,8 auf 0,5 mJ verringert, so daß keine Breakdown-Ereignisse durch die Latex-Partikel ausgelöst wurden. Zur Gegenüberstellung der heterogenen und homogenen Keimbildung, wurden die Experimente zur homogenen Keimbildung bei gleicher Laserenergie von 0,5 mJ nochmals gemessen (Abb. 5-6 (a)).

Ein Vergleich der Induktionszeit mit und ohne Zugabe von Latex-Partikel zeigt, daß sich die Induktionszeiten im gering übersättigten Bereich (z.B. von 110 auf 21 min) deutlich reduzieren. Dies deutet auf eine heterogene Keimbildung, hervorgerufen durch Zugabe der funktionalisierten Latex-Partikel, hin. Betrachtet man die Induktionszeiten hin zu höheren Übersättigungen, werden die homogene und die heterogene Keimbildung gleich schnell ( $t_{\text{ind}} < 1$  min).



**Abb. 5-6:** (a) Induktionszeit als Funktion der Übersättigung, Laserenergie 0,5 mJ, homogene und heterogene DH-Keimbildung. Heterogene Keimbildung provoziert durch Zugabe funktionalisierter Latex-Partikel. (b) Logarithmische Darstellung zur Bestimmung der Oberflächenenergie der DH-Keime mit Hilfe der Steigung. Ab einer Übersättigung  $S_{\text{DH}} \approx 3$  dominiert die homogene Keimbildung die DH-Ausfällung.

In der logarithmischen Auftragung der Daten (Abb. 5-6 (b)) ist im Fall der homogenen Keimbildung ein linearer Zusammenhang zwischen Induktionszeit und Übersättigung zu erkennen. Der Graph der Experimente zur heterogenen Keimbildung zeigt jedoch keinen linearen Zusammenhang, der mit einer Geraden wiedergegeben werden konnte. Die Datenpunkte lassen sich durch zwei Geraden beschreiben, deren Steigung sich bei  $S_{\text{DH}} = 3$  ändert. Nach Nielsen (1964) und Mullin (2001) ist eine Änderung der Steigung gleichbedeutend mit der Änderung des Keimbildungsmechanismus. D.h. bei  $S_{\text{DH}} = 3$  wechselt der dominierende Keimbildungsmechanismus von heterogener Keimbildung ( $S_{\text{DH}} < 3$ ) zu homogener Keimbildung ( $S_{\text{DH}} > 3$ ). Daraus kann geschlossen werden, daß die Keimbildung im hoch übersättigten Bereich einer HH-DH-Umwandlung homogen erfolgt. Es wurden aus den Geradensteigungen die Grenzflächenenergie für homogen und heterogen gebildete Keime berechnet (Tab. 5-4). Die Grenzflächenenergie der homogen gebildeten Keime von  $9,27 \pm 2,72$  bzw.  $9,65 \pm 7,13 \text{ mJ m}^{-2}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der ersten Versuchsserie. Für heterogen gebildete Keime wurde ein Wert von  $12,06 \pm 6,41 \text{ mJ m}^{-2}$  berechnet.

Nach Wu (1999) ist für gut lösliche Substanzen wie Gips eine Grenzflächenenergie von 50 bis zu  $10 \text{ mJ m}^{-2}$  zu erwarten. Dabei besteht der kritische Keim aus etwa 10 Molekülen. Diese theoretischen Daten bestätigen die Ergebnisse der Keimbildungsexperimente. Sie können jedoch nicht erklären, worin die großen Differenzen in der Literatur begründet sind.

**Tab. 5-4:** Oberflächenenergie der DH-Keime bestimmt in verschiedenen Experimenten mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion. Die Werte für die Grenzflächenenergie homogen gebildeter Keime sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von Hüniger (1988) und Ratinov (1960).

Experiment	Laserenergie / mJ	Oberflächenenergie / mJ m <sup>-2</sup>
(5.5 (b)) homogene Keimbildung	0,8	7,45 ± 4,15
(5.6 (b)) homogene Keimbildung	0,5	9,27 ± 2,72
(5.6 (b)) homogene Keimbildung	0,5	9,65 ± 7,13
(5.6 (b)) heterogene Keimbildung	0,5	12,06 ± 6,41

Betrachtet man die Literaturdaten detaillierter, so fällt auf, daß nahezu alle Daten zur homogenen Grenzflächenenergie sich in einem Bereich von 4 bis 20 mJ m<sup>-2</sup> bewegen. Diese kleinen Unterschiede lassen sich auf die verschiedenen experimentellen Meßmethoden zurückführen. Die gemessene Induktionszeit setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Die Zeit bis zur Keimbildung und die Zeit bis der gebildete Keim, die Größe erreicht hat, daß er detektiert werden kann. Die Sensitivität der angewendeten Meßmethode steuert, wie groß der Zeitbeitrag des DH-Kristallwachstums zur gemessenen Induktionszeit sein kann. Keime müssen, um z.B. mit Lichtstreuung detektiert werden zu können, von ihrem kritischen Durchmesser (< 2 nm) auf 200 nm wachsen. Abschätzungen auf Basis der Keimbildungsdaten haben gezeigt, daß dieser Zeitbeitrag mehr als 70 % der Induktionszeit ausmachen kann. Da DH-Kristallwachstum genauso wie DH-Keimbildung eine Funktion der Übersättigung sind und beide nicht linear miteinander verknüpft sind, können Differenzen auftreten. Ein Korrekturfaktor wie er von Söhnel (1987) für die heterogene Keimbildung vorgeschlagen worden ist, berücksichtigt dies nur unvollständig. Damit wird klar, warum die Daten zur heterogenen Keimbildung schwer zu vergleichen sind. In der Vorbereitungsphase der Experimente hat sich gezeigt wie sensibel die übersättigten Lösungen auf Glasgefäße, Staub oder Luftblasenbildung (durch Rühren verursacht) reagieren, so daß häufig die physikalisch-chemische Bedingungen verschiedener experimenteller Aufbauten nur schwer vergleichbar sind. Die berechnete Grenzflächenenergie für homogene DH-Keime von Nielsen (1964) scheint um den Faktor 10 zu hoch und fällt als einziger Wert deutlich nach oben heraus. Eine ebenfalls von Nielsen (1971) vorgeschlagene Korrektur (Ratinov 1960) aufgrund unterschiedlich angenommener Keimformen konnte nicht bestätigt werden. Seine berechneten Werte der Grenzflächenenergie müssen angezweifelt werden. Neue Rechnungen konnten dies bestätigen.

Der Mittelwert der berechneten Grenzflächenenergie von  $\gamma_{\text{DH}} = 8 \text{ mJ m}^{-2}$  wurde für die Definition der DH-Keimbildungsrate der Experimente zu Grunde gelegt. Nach Gl. 3.12 läßt sich die homogene DH-Keimbildungsrate formulieren (für sphärische Keime):

$$J_{\text{DH}} = A \exp\left[-\frac{1,53}{(\ln S)^2}\right] [\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}] \quad (5.1)$$

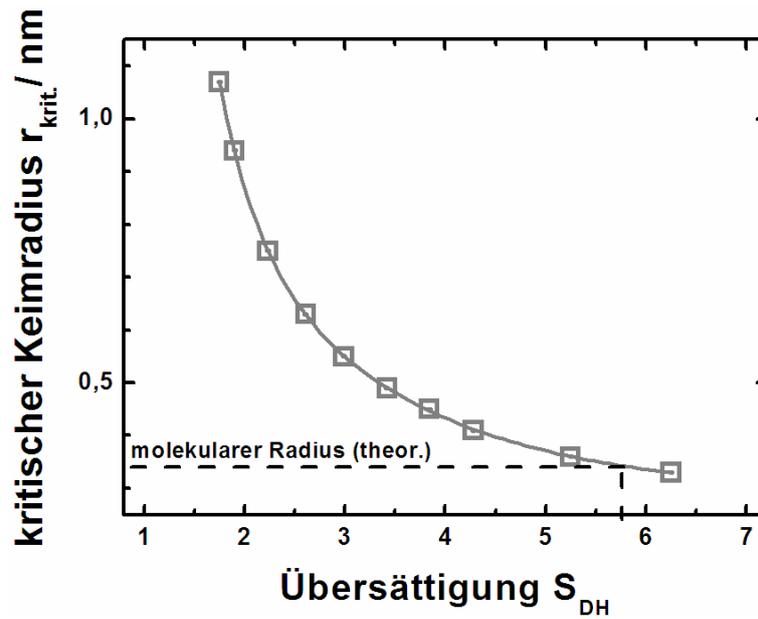
Der Frequenzfaktor  $A$  ist ein experiment-spezifischer Wert, der durch die Lösungszusammensetzung und den  $W/B$ -Wert beeinflusst wird. Theoretische Werte für den Frequenzfaktor liegen im Bereich von  $10^{33 \pm 3} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Experimentelle Werte liegen zwischen  $10^6$  bis zu  $10^{13} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Wu and Nancollas, 1999). Am Beispiel einer Umwandlung ausgehend von 100 mM  $\beta$ -HH als Startmaterial wurde der Frequenzfaktor abgeschätzt. Eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gemessenen Daten und der Modellrechnung wurde mit einem Wert von  $10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  erreicht.

Die bestimmten Induktionszeiten für die homogene und heterogene Keimbildung zeigen, daß ab einer Übersättigung  $SDH \approx 4$  die Keimbildung dominiert. D.h. in der quantitativen Beschreibung des DH-Kristallwachstums muß die zweidimensionale Keimbildung berücksichtigt werden. Eine exponentielle Funktion gibt den Verlauf der der Kristallwachstumsrate als Funktion der Übersättigung wieder (vgl. Kap. 3.2 und 5.1.2).

### 5.1.3.3 Berechnung des kritischen Keimradius

Neben der Induktionszeit (Abb. 5-5) und der Keimbildungsrate (Gl. 5.1) wird zur Berechnung der sich bildenden DH-Masse während der HH-DH-Umwandlung der Radius des kritischen Keims als Funktion der Übersättigung benötigt. Aus der Kombination von Keimbildungsrate (Anzahl der Keime), kritischem Keimradius (Volumen der Keime) und der Dichte des Gipses (Masse der Keime) wird die initiale DH-Masse für eine geochemische Modellrechnung bestimmt. Mit Hilfe der Gl. 3.10 und der Grenzflächenenergie (Tab. 5-4) konnte der Radius in Abhängigkeit der Übersättigung berechnet werden (Abb. 5-7).

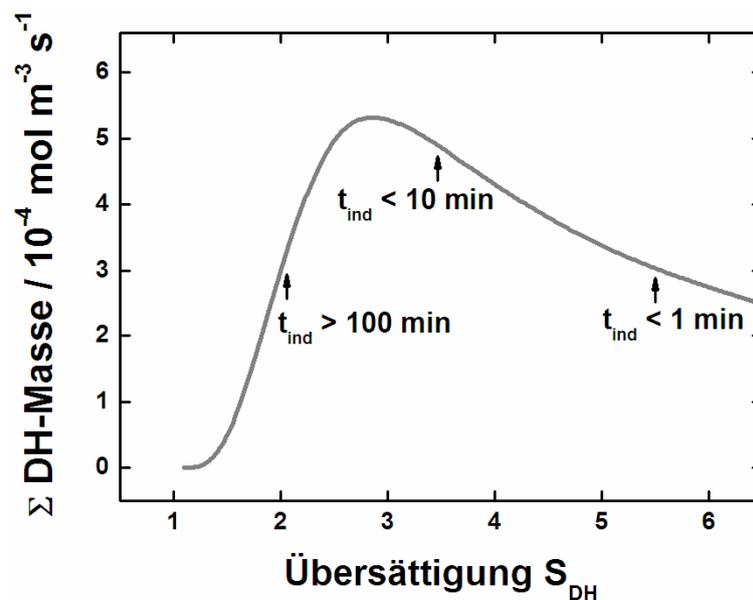
Neben der Kurve des berechneten kritischen Keimradius in Abhängigkeit der Übersättigung ist in Abb. 5-7 der theoretische Molekülradius (gestrichelte Linie) eingezeichnet. Der Schnittpunkt des Graphen und der Linie liegt bei  $S_{\text{DH}} = 5,7$ . D.h. bei dieser Übersättigung entspricht der kritische Keimradius dem theoretischen Moleküldurchmesser. Die Keimbildung erfolgt theoretisch instantan. Dieser Zusammenhang stützt die experimentelle Beobachtung, daß die Keimbildung in diesem hohen Übersättigungsbereich nahezu sofort nach Mischen der Lösungen stattfindet. Der berechnete kritische Keimradius zeigt eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von einem Radius kleiner 10 nm (Wu and Nancollas, 1999).



**Abb. 5-7:** Kritischer Keimradius der DH-Kristallkeime als Funktion der Übersättigung  $S_{DH}$ . Die gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Radius eines  $\text{CaSO}_4$ -Moleküls. Die Linie schneidet den Graphen bei  $S_{DH} = 5,7$ .

#### 5.1.3.4 Berechnung der entstehende DH-Masse als Funktion der Übersättigung

Auf der Basis der Keimbildungsrate, des kritischen Keimradius und der Dichte des DHs wurde die DH-Masse theoretisch berechnet (Annahme auf Basis der experimentellen Daten: Frequenzfaktor  $A = 10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , Abb. 5-8).



**Abb. 5-8:** Während der Keimbildung entstehende DH-Masse als Funktion der Übersättigung. Punktuell ist die zugehörige Induktionszeit angegeben.

Die Keimbildungsrate und der kritische Keimradius sind beide eine Funktion der Übersättigung  $S_{DH}$ . Sie sind aber nicht linear miteinander verknüpft. Nach einem schnellen Anstieg mit steigender Übersättigung ergibt sich aus der Kombination dieser Funktionen ein Maximum an gebildeter DH-Masse pro Volumen und Zeit bei  $S_{DH} \approx 3$ . Danach sinkt die gebildete Masse um den Faktor zwei zu höheren Übersättigungen hin weiter ab. Einige zugehörige Induktionszeiten sind im Graphen angegeben. Die größte Masse an DH-Kristallkeimen wird nicht bei sehr hohen, sondern bei moderaten Übersättigungen gebildet. Dies könnte die unterschiedlichen Gefügebilder einer  $\alpha$ -HH- (metastabile Löslichkeit  $\log K = -3,63$ ) und einer  $\beta$ -HH-Paste ( $\log K = -3,73$ ) erklären. Die Keime dienen als Ausgangsmaterial für das sich anschließende Kristallwachstum. Der späte Festigkeitsanstieg in einer Paste kann durch die ansteigende ausgefällte DH-Masse mit sinkender Übersättigung begünstigt werden.

#### **5.1.3.5 Berechnung einer DH-Wachstumsrate aus den Experimenten zur homogenen Keimbildung**

Es wurden Experimente zur homogenen Keimbildung bei zwei unterschiedlichen Laserenergien (0,8 und 0,5 mJ) durchgeführt. Jede der beiden Laserenergien repräsentiert eine kleinste Teilchengröße, die gerade noch detektiert werden kann.. Bei 0,8 mJ Laserenergie werden Keime mit einem Durchmesser größer als 5 nm detektiert. Bei 0,5 mJ Laserenergie liegt der Keimdurchmesser größer als 20 nm (unter der Annahme, daß die Ionisationsenergie des DHs in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie die von Latex-Partikel). Aus den gemessenen Induktionszeiten der Experimente bei gleicher Übersättigung, wurde die Zeitdifferenz berechnet (Tab. 5-5). In dieser Zeitdifferenz wachsen die Keime, unter der Annahme kugelförmiger Partikel, von 5 auf 20 nm Durchmesser. Die Übersättigung  $S_{DH}$  ist bekannt. Die Oberfläche der Keime wurde geometrisch berechnet (Annahme: sphärische Keime). Der DH-Massezuwachs wurde aus der Volumenzunahme und der Dichte des DH berechnet. Die Kristallwachstumsrate der DH-Keime wurde aus diesen Größen als Funktion der Übersättigung abgeschätzt.

In der graphischen Gegenüberstellung der makroskopischen Reaktionsraten des DH-Kristallwachstums (Abb. 5-3) sind die berechneten Wachstumsraten als Funktion der Übersättigung den oberflächenreaktionskontrollierten Reaktionsrate gegenübergestellt. Die aus den LIBD-Ergebnissen abgeschätzten Kristallwachstumsraten sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFE und stützen die makroskopisch bestimmte Reaktionskinetik. Es kann ein diffusionskontrollierter Anteil aufgrund der kleinen Keimdurchmesser nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

**Tab. 5-5:** DH-Wachstumsrate bestimmt aus den Experimenten zur homogenen Keimbildung. Die Kristallwachstumsraten sind in guter Übereinstimmung mit den oberflächennormierten Raten der makroskopischen DF-Experimente (Abb. 5-3).

Übersättigung $S_{DH}$	$\Delta t_{ind} / \text{min}$	Rate / $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
2,23	73	$4,01 \pm 1,23$
2,61	13	$9,01 \pm 2,70$
2,99	4	$18,3 \pm 5,49$

## 5.2 Rasterkraftmikroskopische Beobachtungen

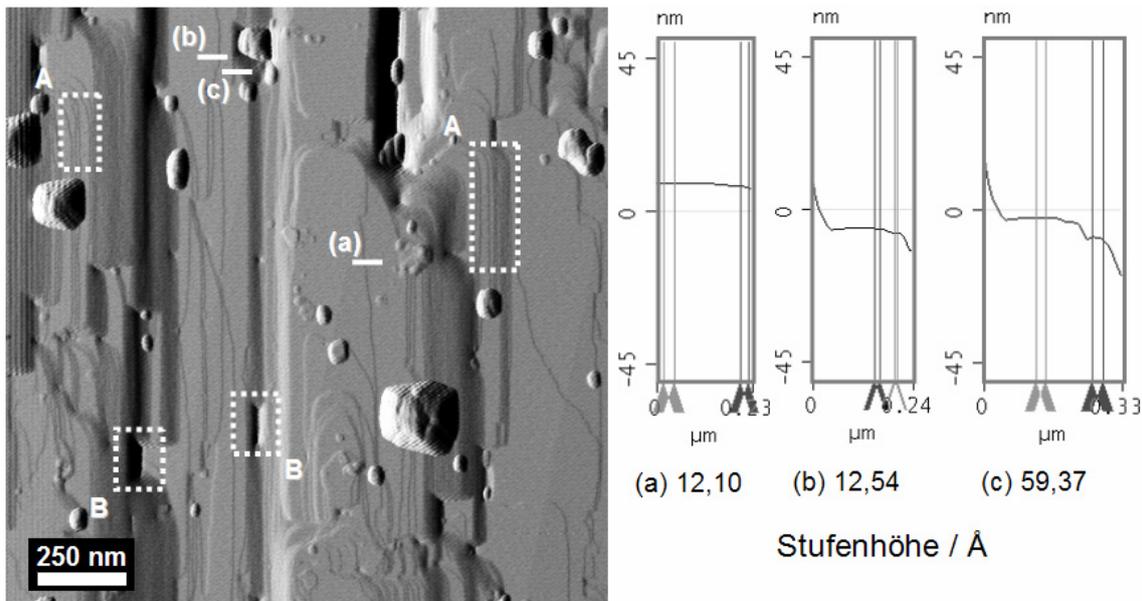
In den vorhergehenden Unterkapiteln wurde die HH-Auflösung bzw. das DH-Wachstum integrativ im makroskopischen Gesamtzusammenhang betrachtet. In den folgenden Kapiteln werden nun im Detail die komplexen mikroskopischen Mechanismen in-situ untersucht, die in ihrer Summe die makroskopische Rate ergeben. Besonderes Augenmerk wurde auf die Charakterisierung der reaktiven Oberfläche und der Mechanismen im molekularen Maßstab gelegt. Besonderes relevant ist hier vor allem, das Verhältnis von reaktiver Oberfläche zu spezifischer Oberfläche, die Flächenhäufigkeit und die Häufigkeit der Stufen und der Ätzgruben, als besonders reaktive Plätze auf einer Kristalloberfläche (vgl. 3.1). Im ersten Schritt wurden die HH- sowie DH-Oberfläche an Luft charakterisiert. Im nächsten Schritt wurde ihre mikroskopische Kinetik in-situ quantifiziert. Die Stufengeschwindigkeiten wurden in spezifische kristallographische Richtungen betrachtet. Ausgehend von der Reaktionskinetik des Modellsystems als Referenz wurden im letzten Schritt gezielt zwei Methylcelluloseether dem DH-Wachstum zugesetzt. Die kinetischen und topographischen Differenzen wurden untersucht.

### 5.2.1 Die Nanotopographie der $\alpha$ -Halbhydrate

Die (110)-Kristallflächen zweier  $\alpha$ -HH-Proben (AKN UN und AGR KA) wurden für das RKM präpariert. Morphologisch zeigen beide Proben eine ähnliche Flächenhäufigkeit sowie ein ähnliches Aspekt-(Länge zu Breite)Verhältnis. Die Probe AGR KA löst sich makroskopisch betrachtet (auf die spezifische BET-Oberfläche normiert) etwa um den Faktor 8 bis 10 schneller auf als AKN UN (vgl. 5.1.1). Ein erster Vergleich der Nanotopographie der beiden HH an Luft soll klären, welche topographischen Charakteristika die Kristalloberflächen bestimmen, von denen eine Auflösung ausgehen kann.

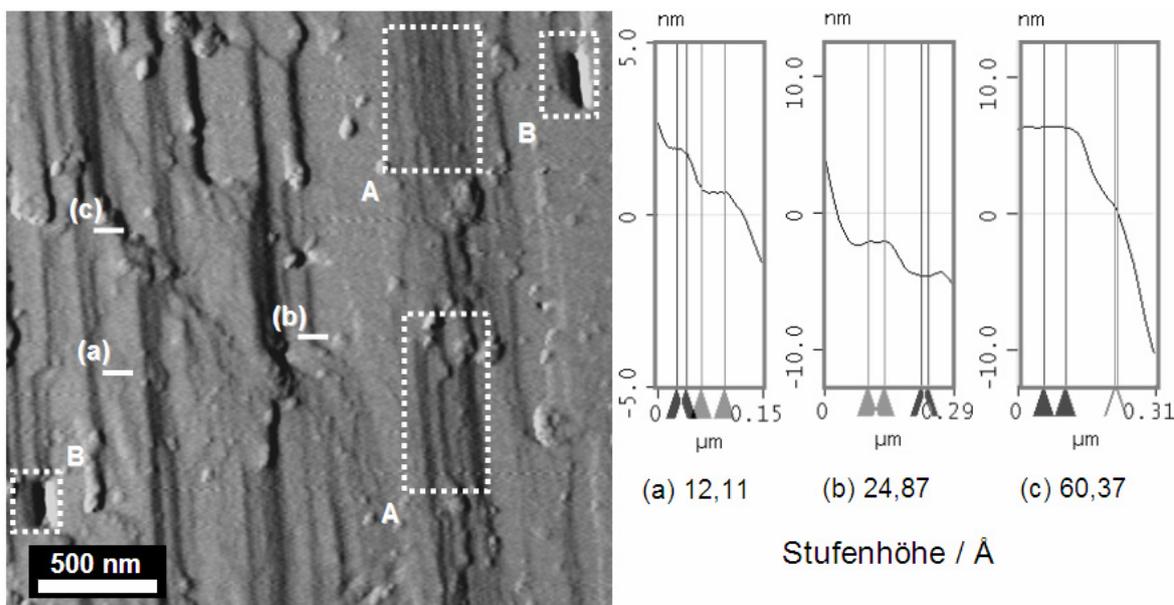
Das  $\alpha$ -HH AKN UN (Abb. 5-9) zeigt sehr heterogene Topographie. Die Kristalloberfläche ist geprägt von Terrassen und Stufen. Die Stufendichte ist anisotrop.

Die theoretische Höhe einer Stufe senkrecht zur Kristallfläche beträgt  $12,01 \text{ \AA}$  (vgl. Gl. 4.9). Es konnten Stufenhöhen von 12 oder  $60 \text{ \AA}$  gemessen werden. Es sind wesentlich mehr 12 als  $60 \text{ \AA}$ -Stufen auf der Oberfläche vorhanden. Dagegen sind keine Stufenhöhen von 24, 36 oder  $48 \text{ \AA}$  nicht zu finden. Die Höhe von etwa 12 bzw.  $60 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $12,01 \text{ \AA}$  bzw. dem fünffachen des Wertes einer elementaren Schichtlage HH. Die Stufen verlaufen überwiegend parallel zur kristallographischen  $c$ -Achse, die vertikal im RKM-Bild verläuft. Die kurzen häufig auftretenden Stufen stehen senkrecht zur  $[001]$ -Richtung. Auf der Oberfläche sind Bereiche hoher Stufendichte neben glatten Terrassen erkennbar. Weiterhin wird die Oberfläche von wenigen Ätzgruben geprägt, die ihren Ursprung wahrscheinlich in der technischen Züchtung dieser  $\alpha$ -HH-Kristalle haben. Mehrere pyramidale Erhöhungen vor allem in der rechten unteren und linken oberen Bildfläche sind Staubartefakte. In Tab. 5-6 sind die Daten der  $\alpha$ -HH zusammengefaßt.



**Abb. 5-9:** RKM-Aufnahme (deflection image) der  $(110)$   $\alpha$ -HH-Kristallfläche, Probe AKN UN, kristallographische  $c$ -Achse verläuft senkrecht. (A) Molekulare Stufen, (B) Ätzgruben. (a) bis (c) gemessene Stufenhöhen (theoretischer Netzebenenabstand  $d_{110} = 12,0 \text{ \AA}$ ). Typische Stufenhöhen liegen bei dem Ein- oder Fünffachen einer Monolage. Die großen pyramidalen Erhöhungen sind Staubartefakte.

Neben der Nanotopographie Probe AKN UN wurde die der Probe AGR KA untersucht (Abb. 5-10). Die Nanotopographie der Probenoberfläche ist heterogen. Sie wird ähnlich der ersten  $\alpha$ -HH Probe aus Terrassen, Stufen und einigen Ätzgruben aufgebaut. Die Stufenhöhen wurden mit 12, 24 und  $60 \text{ \AA}$  gemessen. Die überwiegende Anzahl der Stufen hat eine Höhe von  $24 \text{ \AA}$ . Es gibt deutlich weniger  $60 \text{ \AA}$  Stufen und nur einige Stufen, die eine Höhe von  $12 \text{ \AA}$  haben. Eine Gegenüberstellung der Daten zu den beiden Proben ist in Tab. 5-6 zu finden.



**Abb. 5-10:** RKM-Aufnahme (deflection image) der (110)  $\alpha$ -HH-Kristallfläche, Probe AGR KA, kristallographische  $c$ -Achse verläuft vertikal. (A) Molekulare Stufen, (B) Ätzgruben. (a) bis (c) Gemessene Stufenhöhen (theoretischer Netzebenenabstand  $d_{110} = 12,01 \text{ \AA}$ ). Typische Stufenhöhen liegen bei dem Ein-, Zwei- und Fünffachen der Monolage.

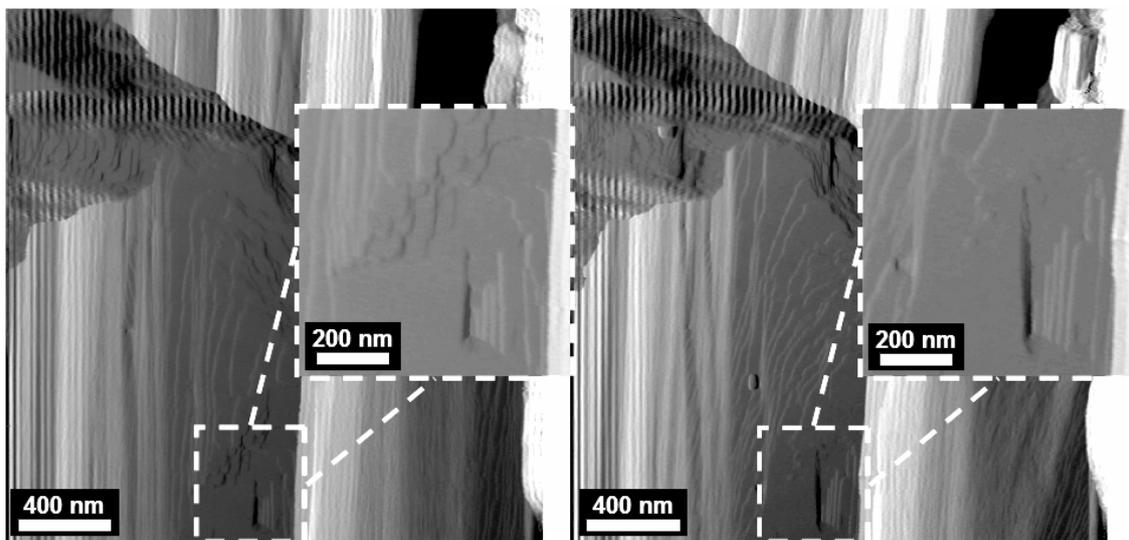
**Tab. 5-6:** Zusammenfassung der RKM Ergebnisse an den beiden  $\alpha$ -HH Proben AKN UN und AGR KA an Luft.

Probe ( $\alpha$ -HH (110) Kristallfläche)	AKN UN	AGR KA
Ätzgrubendichte / $\mu\text{m}^2$	2	1
Stufenhöhen / $\text{\AA}$	12; 60	24; 60; 12
Stufenhäufigkeit $\perp c$ / $\mu\text{m}^{-1}$	60 bis 80	20 bis 25
$\text{N}_2$ -BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	1,3	1,8
makroskopische Rate / $10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$4,1 \pm 0,8$	$0,5 \pm 0,1$

Die RKM-Beobachtungen an Luft haben gezeigt, daß sich die Nanotopographie der (110)-Kristallfläche der beiden HH-Proben, im molekularen Maßstab unterscheidet, obwohl sie eine ähnliche makroskopische Morphologie aufweisen. Die Stufen verlaufen anhand der kristallographischen  $c$ -Richtung und damit parallel zu den stabilen Polyederketten in der HH-Kristallstruktur. Betrachtet man nun diese Oberflächen als Ausgangsfläche für eine Auflösung und setzt die reaktive Oberfläche der Proben mit der Stufenfläche gleich (vgl. Kap. 3.1), so ist die reaktive Oberfläche der  $\alpha$ -HH nicht gleich groß. Die Probe AGR KA weist mehr reaktive Plätze (Stufenflächen) auf. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die voneinander abweichenden makroskopischen Raten sein. Hier wird als erste Näherung der reaktiven Oberfläche, die spezifische Oberfläche einer BET-Messung verwendet wird. Dabei wird unterstellt, daß die reaktive Oberfläche einen konstanten Bruchteil der spezifischen Oberfläche darstellt.

### 5.2.2 Mikroskopische Mechanismen der $\alpha$ -Halbhydrat-Auflösung in untersättigter Lösung

Nach der Charakterisierung der Nanotopographie des  $\alpha$ -Typs AKN UN an Luft wurde im nächsten Schritt die Auflösung in-situ beobachtet. Die Auflösung wurde bei einer Untersättigung von  $S_{DH} = 0,5$  gestartet und mehrere Auflösungssequenzen von ein bis zwei Stunden Länge kontinuierlich aufgezeichnet. In Abb. 5-11 sind zwei nacheinander aufgenommene Bilder einer der Serien dargestellt, die in einem Abstand von 84 s aufgenommen wurden. In der Vergrößerung ist die Entwicklung einer Ätzgrube während der Auflösung dargestellt.



**Abb. 5-11:** In-situ RKM-Bildersequenz der HH-Auflösung. Die Vergrößerung zeigt eine Ätzgrube als Ausgangspunkt der HH-Auflösung. Untersättigung  $S_{HH} \approx 0,67$ ,  $\Delta t = 84$  s.

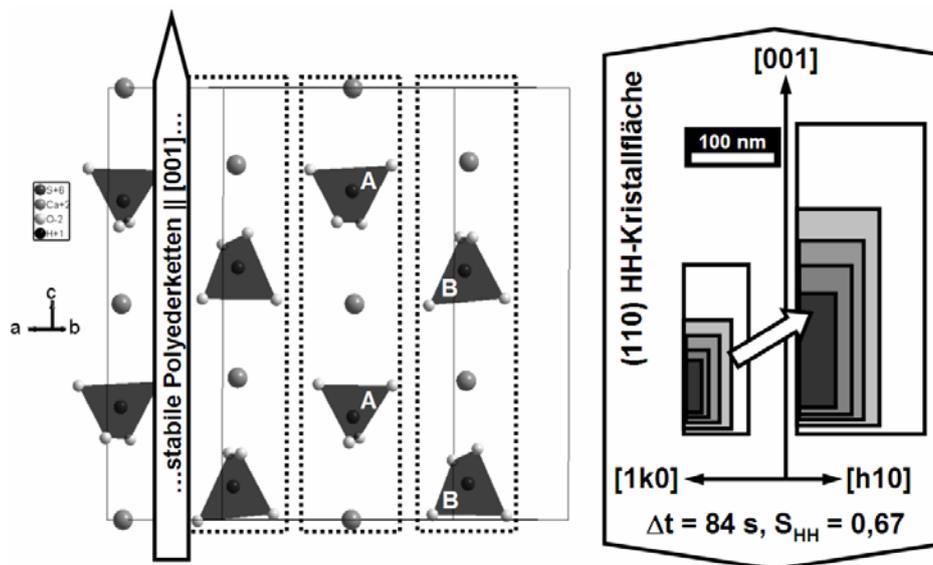
Das HH löst sich Schicht für Schicht auf. Besonders reaktiv ist die Kantenfläche der Stufen, während die glatten Terrassen nahezu inert bleiben. Senkrecht zur  $c$ -Richtung des Kristalls (vertikale Bildachse) fällt eine sehr hohe Stufendichte auf. Die Auflösung des HHs wird mikroskopisch durch die Rückzugsgeschwindigkeit der (poly)molekularer Stufen bestimmt. Die Kantenfläche dieser Stufen stellt die reaktiven Oberflächen des Auflösungsprozesses dar. Besonders in den Vergrößerungen der Ätzgrube ist gut zu erkennen, daß die Auflösung nicht homogen auf der gesamten Oberfläche stattfindet, sondern spezifisch von den Stufenkanten ausgeht. D.h. die Kantenfläche der Stufen stellt die reaktive Oberfläche des Minerals dar. Gerade an den Stufenkanten finden sich die für einen kontinuierlichen Mechanismus wichtigen Halbkristallagen. Ausgehend von Ätzgruben bilden sich molekulare Stufen, von denen die Auflösung weiter fortschreitet. Die Tiefe der Ätzgrube (etwa 18 nm, was der 15fachen Schichtdicke einer  $\text{CaSO}_4$ -Doppelschicht senkrecht zur (110)-Fläche entspricht) bleibt zwischen den beiden RKM-Aufnahmen konstant, während sich die

Ausmaße parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls sich anisotrop vergrößern. In die vier kristallographischen Richtungen lassen sich die Stufenrückzugsgeschwindigkeiten auf der (110)-Fläche berechnen (Tab. 5-7).

**Tab. 5-7:** HH-Stufenrückzugsgeschwindigkeiten in [1 h 0]-, [k 1 0]-, [0 0 1]- und [0 0 -1]-Richtung. Die HH-Auflösung wird von der Stufenrückzugsgeschwindigkeit in [001] und [h 1 0]-Richtung bestimmt.

kristallographische Richtung	[1 k 0]	[h 1 0]	[0 0 1]	[0 0 -1]
Stufenrückzugsgeschwindigkeit / nm s <sup>-1</sup>	0,12 ± 0,04	0,35 ± 0,24	1,75 ± 0,35	0,07 ± 0,02

Die Stufenrückzugsgeschwindigkeiten variieren von 0,07 bis 1,75 nm s<sup>-1</sup>. D.h. die Reaktivität der Stufenkanten unterscheidet sich signifikant. Generell ist die Stufenkante in [001]-Richtung reaktiver. Werden die Stufenrückzugsgeschwindigkeiten in Bezug gesetzt zur Kristallstruktur können Rückschlüsse auf die fundamentalen Mechanismen gezogen werden (Abb. 5-12). Die Polyederketten parallel der  $c$ -Richtung stellen nach Periodic-bond-chain Theorie eine stabile Kante dar. Die Auflösung ist entlang der Polyederketten wesentlich schneller, als senkrecht dazu, d.h. ein Polyeder läßt sich aufgrund geringerer Bindungsenergien vom Ende der Kette einfacher ablösen als mitten aus der Kette herauslösen. Kristallographisch lassen sich die großen Unterschiede der Stufenrückzugsgeschwindigkeiten in die kristallographischen Richtungen und Gegenrichtung nicht erklären. Von Calcit und Baryt wird vermutet, daß die Orientierung der Karbonat- und Sulfat-Polyeder in der Struktur entscheidend ist für die unterschiedliche Auflösungskinetik in kristallographischer Richtung und Gegenrichtung (Liang et al., 1996; Teng, 2004).



**Abb. 5-12:** Gegenüberstellung der theoretischer Struktur der (110) HH-Kristallfläche (hier nur eine Schicht Ca und SO<sub>4</sub> dargestellt) und schematischer Darstellung der größer werdenden Ätzgrube auf der Kristalloberfläche. Stabile Polyederketten verlaufen parallel zur [001]-Richtung. Die horizontale wie vertikale Orientierung der Sulfattetraeder (A oder B) könnte die anisotropen Stufenrückzugsgeschwindigkeiten verursachen (Liang et al., 1996).

Neben den Stufenrückzugsgeschwindigkeiten konnte die reaktive Oberfläche aus den RKM-Aufnahmen abgeschätzt werden. Die reaktive Oberfläche beträgt einen Bruchteil der spezifischen Probenoberfläche des HH, die mit Hilfe einer BET-Messung ermittelt wurde (vgl. Kap. 4.2.1). Die reaktive Oberfläche beträgt etwa 10 % der Gesamtoberfläche des HH.

Aus dem Volumenverlust zwischen den beiden RKM-Aufnahmen wurde eine mikroskopische Rate berechnet (vgl. Gl. 4.8), die in Anlehnung an eine BET-Messung auf die gesamte Oberfläche der RKM-Aufnahme bezogen wurde (Tab. 5-8).

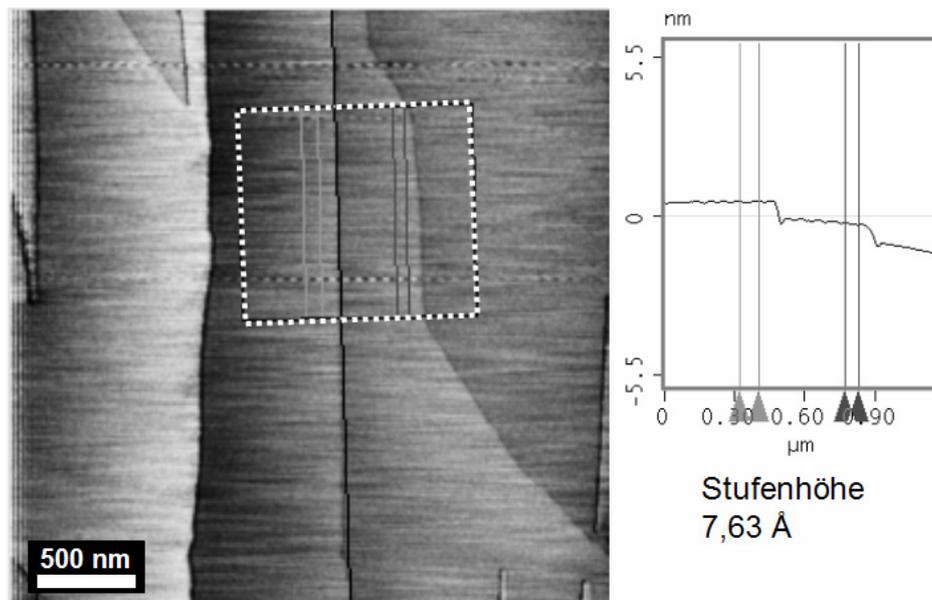
**Tab. 5-8:** Vergleich der HH-Auflösungsraten bestimmt in mikroskopischen RKM-Experimenten und makroskopischen SBV.

Untersättigung $S_{HH}$	mikroskopische Rate / $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	makroskopische Rate / $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
0,67	$1,4 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,4$

Die Auflösungsrate der mikroskopischen RKM-Aufnahmen der (110)-Kristallfläche zeigt eine gute Übereinstimmung mit der in SBV gemessenen Rate. D.h. die makroskopische Auflösungskinetik wird im Untersättigungsbereich von  $S_{HH} = 0,65$  durch die mikroskopische Stufenrückzugsgeschwindigkeit senkrecht zur kristallographischen  $\underline{c}$ -Richtung bestimmt. Allgemein muß angemerkt werden, daß sämtliche Kristallflächen des HHs zu der Auflösung beitragen. Erst in-situ Beobachtungen aller Kristallflächen können das Gesamtbild vervollständigen.

### 5.2.3 Die Dihydrat Nanotopographie

Die DH-Nanotopographie wurde intensiv von Bosbach untersucht (Bosbach et al., 1995; Bosbach and Rammensee, 1994). Im ersten Schritt wurde zur Charakterisierung der DH-Oberfläche überprüft, ob die verwendeten Marienglas-Einkristalle eine ähnliche Nanotopographie zeigen. Die Kristalle wurden in ausreichend kleine Plättchen gespalten und anhand ihrer perfekten Spaltbarkeit parallel der (010) Kristallfläche ausgerichtet (Simon and Bienfait, 1965; Weijnen et al., 1987). Die Oberfläche der Marienglas-Einkristalle wird überwiegend durch ebene Terrassen geprägt, die von Stufen voneinander getrennt sind (Abb. 5-13). Aus der Literatur ist bekannt, daß die theoretische Schichtdicke einer Stufe mit  $7,6 \text{ \AA}$  der halben Höhe der  $\underline{b}$ -Translation oder einem Vielfachen davon entspricht. Die für das Experiment frisch präparierten Marienglas-Einkristalle zeigten alle Stufen eine Höhe von etwa  $7,6 \text{ \AA}$ . Dies entspricht einer Doppelschicht der Ca und  $\text{SO}_4$ -Polyederketten.



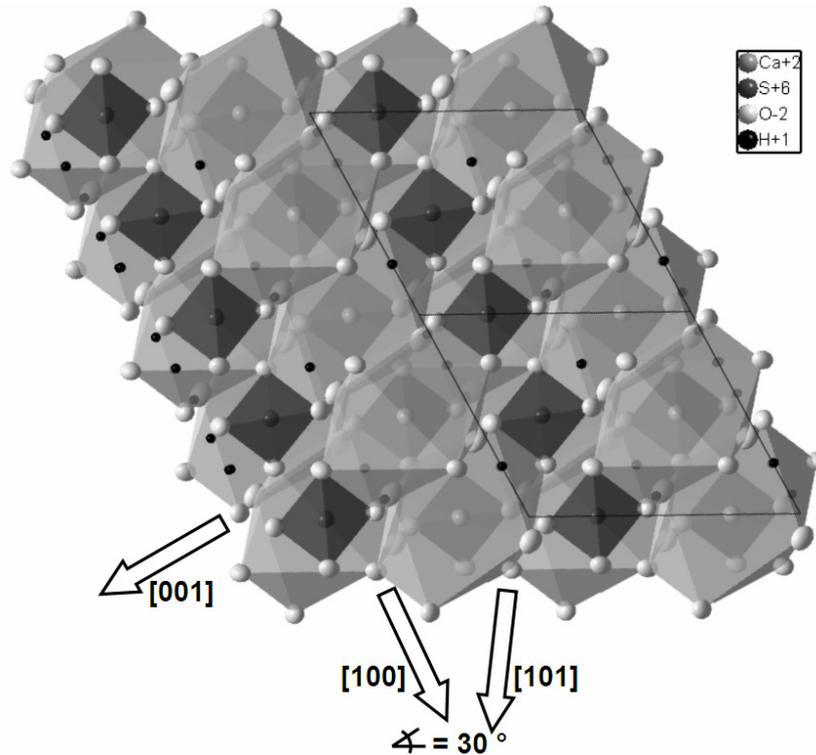
**Abb. 5-13:** RKM-Aufnahme (height image) der (010) DH-Kristallfläche. Die gemessene Stufenhöhe liegt bei 7,6 Å und entspricht damit der halben Translation in  $\underline{b}$ -Richtung.

Zuerst wurde die Reaktionskinetik ohne Additiv-Zugabe als Referenz in-situ charakterisiert, um im nächsten Schritt die Wachstumskinetik und die Entwicklung der Nanotopographie unter Anwesenheit zwei verschiedene Methylcelluloseether zu beobachten.

#### 5.2.4 Mikroskopische Mechanismen des Dihydrat-Kristallwachstum in übersättigter Lösung

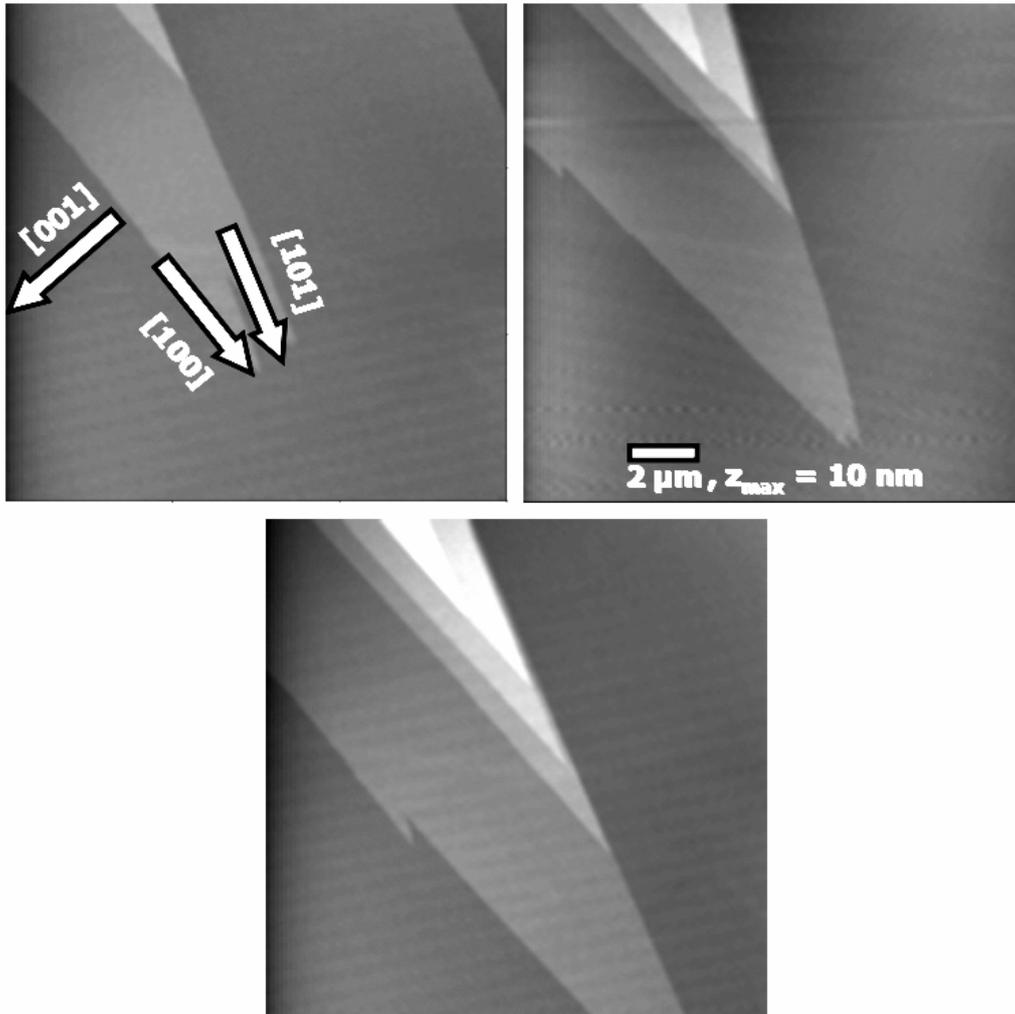
Die frisch gespaltete (010)-Kristallfläche wächst im Kontakt mit der übersättigten Calciumsulfat-Lösung ( $S_{\text{DH}} = 1,6$ , 0,2 M NaCl Hintergrundelektrolyt). Die  $c$ -Achse des Kristalls verläuft in den RKM-Aufnahmen diagonal von oben rechts nach unten links. Terrassen und Stufen prägen die inhomogene Topographie während des Kristallwachstums. Das Wachstum findet an der Stufenkante statt, die einer Schichtdicke von etwa 7,6 Å entspricht und aus einer Doppelschicht  $\text{CaSO}_4$  aufgebaut wird. Der Kristall wächst Schicht für Schicht anhand stabiler PBC Vektoren parallel der [100], [001] und [101]-Richtung (Simon and Bienfait, 1965). Zwischen der [100]- und [101]-Richtung konnte der charakteristische Winkel von  $30^\circ$  gemessen werden, der sich in allen weiteren RKM-Aufnahmen findet. Ein Spiralwachstum konnte auf der (010)-Kristallfläche nicht beobachtet werden. Eine heterogene Keimbildung fand aufgrund der langen Induktionszeit bei der Übersättigung von  $S_{\text{DH}} = 1,6$  nicht statt ( $t_{\text{ind}} \gg 25$  min, vgl. Kap. 5.1.3.2). Die Kinetik des DH-Kristallwachstums wurde anhand der Verschiebung der Stufenkante verfolgt. Es wurden Stufenwachstumsgeschwindigkeiten in die [100], [001] und [101]-Richtung bestimmt (Zusammenfassung s. Tab. 5-10,

Aufstellung der Elementarzelle nach De Jong und Bouman (1939), (Bosbach et al., 1996)). Ein Wachstum in die [100]- und [001]-Richtung entspricht einer abwechselnden Anlagerung von Ca und  $\text{SO}_4$ . In [101]-Richtung werden Sulfat-Tetraeder angelagert. Die Stufenwachstumsgeschwindigkeiten wurden etwa 2 min nach dem Kontakt mit der frisch angesetzten übersättigten Lösung unter Batch-Bedingungen bestimmt. Ergänzend wurde aus dem Volumenverlust zwischen zwei RKM-Aufnahmen eine Kristallwachstumsrate abgeleitet.



**Abb. 5-14:** Blick auf die (010)-DH-Kristallfläche. Die Aufstellung der DH-Struktur nach De Jong und Bouman (1939) ist analog den RKM-Aufnahmen orientiert.

Das DH wächst anisotrop über die Kantenflächen der molekularen Stufen. Diese Kantenflächen der molekularen Stufen repräsentieren die reaktive Oberfläche des DHs (vgl. Kap. 3.1). Die reaktive Oberfläche konnte mit Hilfe der RKM-Aufnahmen ausgemessen werden. Die reaktive Oberfläche des DHs beträgt 0,05 bis 0,1 % der gesamten Kristalloberfläche. Die Wachstumsgeschwindigkeit der molekularen Stufen steigt von 12,9 in [100] bis zu 33,4  $\text{nm s}^{-1}$  in [001]-Richtung an und ist in guter Übereinstimmung mit publizierten Daten von Bosbach (1996) in gleicher Richtung und bei ähnlicher Übersättigung (Bosbach 1996,  $S_{\text{DH}} = 1,5$ , 35  $\text{nm s}^{-1}$ ). Die Stufenkante der [001]-Richtung stellt die reaktivste Kantenfläche dar.



**Abb. 5-15:** DH Stufenwachstum auf der (010)-Kristallfläche, Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ . Die kristallographischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet (s. Pfeile). Die Schichtdicke beträgt jeweils 7,6 Å. Das Wachstum findet ausgehend von der Stufenkante, Schicht für Schicht statt. Die Zeitdifferenz zwischen den RKM-Aufnahmen beträgt 55s.

Neben den Stufenwachstumsgeschwindigkeiten in die kristallographischen Richtungen wurde auf Basis der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen die Volumenzunahme zwischen zwei RKM-Aufnahmen ( $\Delta t = 55$  s) bestimmt und Kristallwachstumsrate - basierend auf den fundamentalen Mechanismen - berechnet (Tab. 5-9).

**Tab. 5-9:** Vergleich der DH-Kristallwachstumsraten bestimmt in mikroskopischen RKM- und makroskopischen DF-Experimenten.

Übersättigung S	mikroskopische Rate / $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	makroskopische Rate / $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
1,6	$1,57 \pm 0,89$	$2,47 \pm 0,50$

Die Wachstumsrate, die in den RKM-Experimenten berechnet wurde, ist ähnlich schnell wie die Rate, die makroskopisch in DFE bestimmt wurde. Das Gips-Wachstum wird in diesem Bereich der Übersättigung durch Stufenwachstum molekularer Wachstumsschichten kontrolliert. Die Unterschiede zwischen der makroskopisch

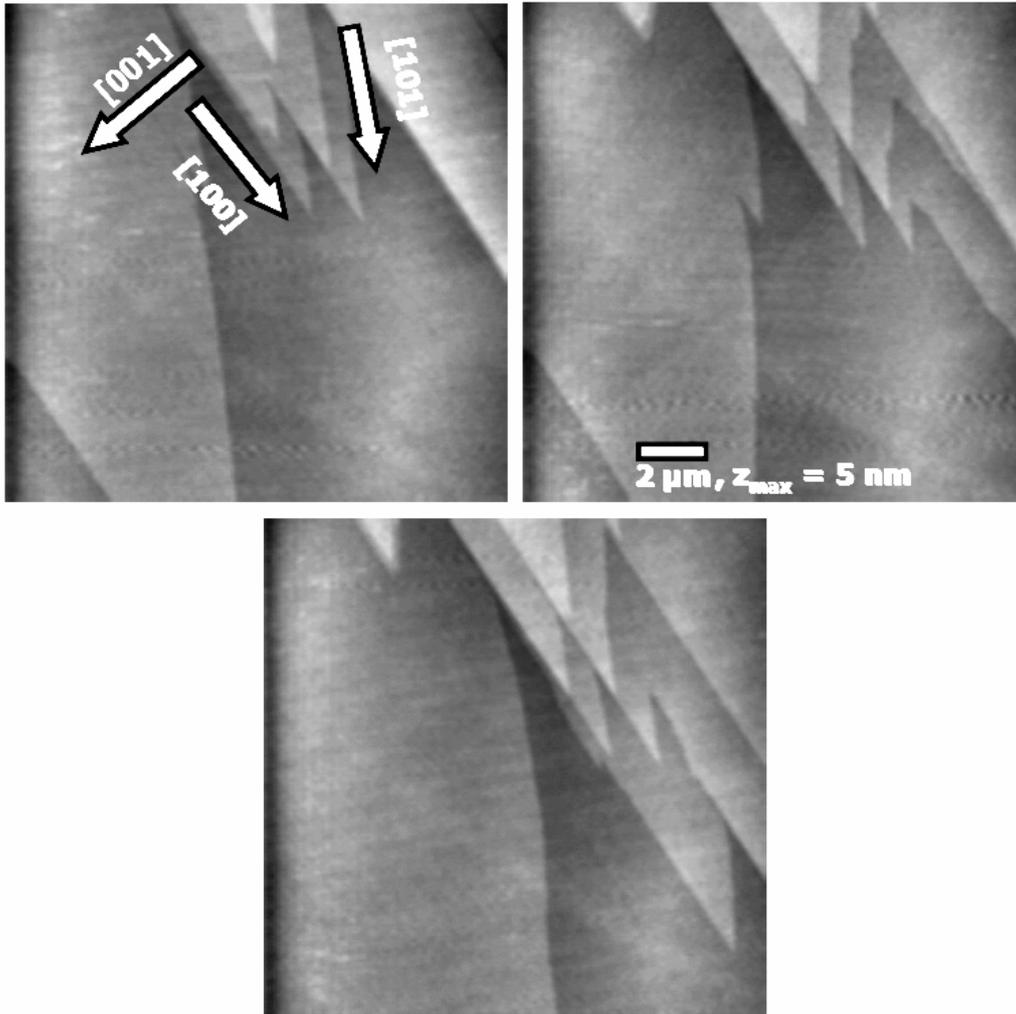
gemessenen Rate und der Rate die auf der Basis der rasterkraftmikroskopischen Daten berechnet wurde, können durch mehrere Faktoren begründet sein. Eine RKM-Aufnahme stellt nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtoberfläche dar und erst eine Charakterisierung vieler Oberflächenabschnitte erlaubt belastbarere Aussagen. Unterschiede von einer Größenordnung einer Rate gemessen auf derselben Kristallfläche sind möglich (Junta-Rosso et al., 1997). Eine makroskopisch bestimmte Rate ist immer eine Summe über alle mikroskopischen Schritte auf allen Kristallflächen dar. Ergänzende Messungen an weiteren DH-Kristallflächen können helfen den Datensatz zu vervollständigen.

Nachdem die Stufenwachstumsgeschwindigkeiten und die Nanotopographie im Referenzsystem bestimmt worden sind, wurden gezielt chemische Additive eingesetzt. Unter gleichen chemischen und physikalischen Randbedingungen ( $S_{DH} = 1,6$ , statische Bedingungen) wurde je eine der Methylcelluloseether-Typen hinzugegeben (Konzentration 0,1 Gew.-%). Beide additiv-haltigen Lösungen hatten einen pH-Wert von 7. Zuerst wurde die Methylcelluloseether Shin-Etsu MHS 10000 P6™ verwendet (Abb. 5-16).

Die in-situ RKM-Beobachtungen des DH-Kristallwachstums unter Anwesenheit von Shin-Etsu MHS 10000 P6™ zeigen den gleichen Mechanismus. Das Kristallwachstum findet über die Kantenflächen der Stufen statt. Es sind keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen der Mineraloberfläche und dem Additiv verglichen mit der Topographie im additiv-freien System erkennbar. Die berechneten Stufenwachstumsgeschwindigkeiten in den drei betrachteten kristallographischen Richtungen zeigen signifikante Unterschiede. Es kommt zu einer allgemeinen Verlangsamung des Stufenwachstums. Dies bestätigt die inhibierende Wirkung der Shin-Etsu MHS 10000 P6™. Die Stufenwachstumsgeschwindigkeiten werden von 8 ([101]-Richtung) bis zu 38 % ([100]-Richtung) reduziert (Tab. 5-10).

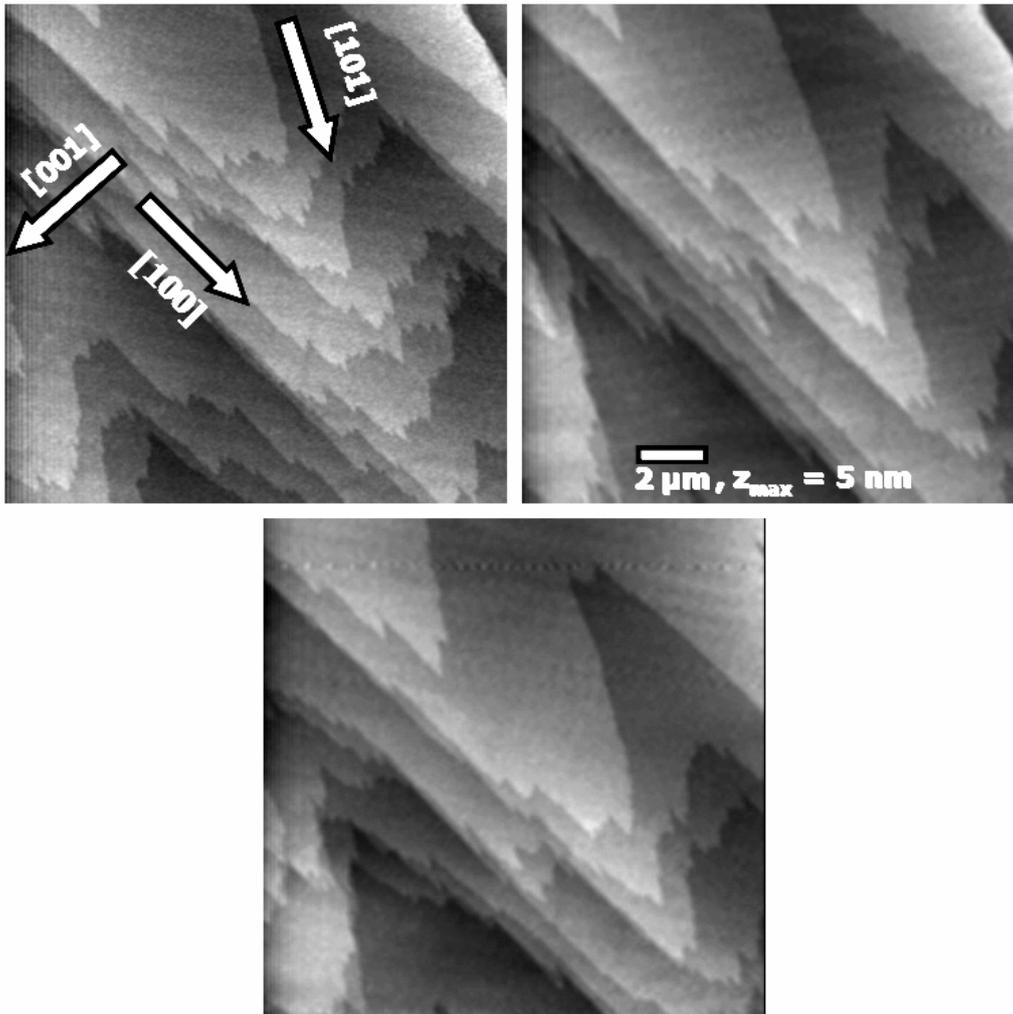
Im nächsten RKM-Experiment wurde das zweite Additiv Shin-Etsu MSEC 284™ ebenfalls unter den gleichen Startbedingungen zugegeben und wieder in-situ die Entwicklung der DH-Nanotopographie verfolgt (Abb. 5-17).

Im Vergleich mit den vorangegangenen RKM-Auflösungssequenzen sind signifikante Änderungen der Nanotopographie zu erkennen. Zwar findet das DH-Kristallwachstum weiterhin Schicht für Schicht an der Stufenkante statt. Es sind unregelmäßig geformte Stufen zu erkennen. Diese unregelmäßigen Stufenkanten deuten indirekt auf eine Wechselwirkung des Additivs Shin-Etsu MSEC 284™ und der Kristallfläche hin, auch wenn das Additiv selbst nicht direkt mit dem RKM abgebildet werden kann.



**Abb. 5-16:** DH Stufenwachstum unter Anwesenheit des Kristallisationsinhibitors Shin-Etsu MHS 10000 P6™ auf der (010) Kristallfläche, Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ . Die kristallographischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet (s. Pfeile). Die Stufenhöhe der Monolagen beträgt jeweils 7,6 Å. Der Zeitabstand zwischen den Bildern lag bei 55 s.

Das Additiv scheint in gewissen Abständen an den Stufenflächen zu adsorbieren (Abb. 3-5). Das Stufenwachstum kann dort nicht weiter fortschreiten, während der Kristall an anderer Position ungestört weiterwächst. Die Stufenmorphologie ändert sich. Eine oder mehrere funktionelle Gruppe des Additivs können so inhibierend wirken, indem sie an den Halbkristallagen der Kantenflächen, die eine reaktive Position auf der Kristalloberfläche darstellen, adsorbieren. Bestimmt werden die Wechselwirkungen zwischen Additiv und Kristalloberfläche durch die funktionelle Gruppe des Additivmoleküls und seine Konzentration (Bosbach and Hochella Jr., 1996).



**Abb. 5-17:** DH Stufenwachstum unter Anwesenheit des Kristallisationsinhibitors Shin-Etsu MSEC 284™ auf der (010)-Kristallfläche, Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ . Die kristallographischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet (s. Pfeile). Die Schichtdicke der Stufen beträgt jeweils  $7,6 \text{ \AA}$ . Die RKM-Aufnahmen wurden in einem Zeitabstand von 55 s aufgenommen.

Diese Beobachtung bestätigt die Theorie, daß es durch spezifische Adsorption an besonders reaktiven Positionen auf der Kristalloberfläche nicht nur zu verlangsamten Wachstumsgeschwindigkeiten kommen kann, sondern sich auch die Stufenmorphologie signifikant ändern kann (Cabrera and Vermileya, 1958).

Ergänzend zu den rasterkraftmikroskopischen Beobachtungen wurden die Stufenwachstumsgeschwindigkeiten in drei kristallographische Richtungen bestimmt. Neben den topographischen Änderungen auf der Kristalloberfläche zeigen sich um bis 70 % reduzierte Stufenwachstumsgeschwindigkeiten (von  $33,8$  auf  $9,7 \text{ nm s}^{-1}$ ). Die Stufengeschwindigkeiten werden im Vergleich zum additiv-freien System aber nicht in alle kristallographischen Richtungen ähnlich stark abgebremst. Vor allem in der [100]- und [101]-Richtung ist die größte Wirkung zu sehen. Die Geschwindigkeit in [001]-Richtung ändert sich nahezu nicht. Dies deutet auf eine bevorzugte Adsorption an der Stufenkante in [101]- und verstärkt in [100]-Richtung hin.

**Tab. 5-10:** Zusammenfassung der Stufenwachstumsgeschwindigkeiten der rasterkraftmikroskopischen in-situ Experimente in übersättigter sowie in übersättigter und additiv-haltiger Lösung bei einer Übersättigung  $S_{DH} = 1,6$ .

RKM-Experiment: DH-Wachstum	Stufenwachstumsgeschwindigkeit in kristallographische Richtung / $\text{nm s}^{-1}$		
	[001]	[101]	[100]
additivfrei (Referenz)	$12,9 \pm 1,2$ (= 100 %)	$16,4 \pm 3,6$ (= 100 %)	$33,8 \pm 5,6$ (= 100 %)
0,25 Gew.-% MHS	$8,1 \pm 1,2$ (= 62 %)	$15,0 \pm 0,6$ (= 92 %)	$22,9 \pm 2,0$ (= 68 %)
0,25 Gew.-% MSEC	$12,4 \pm 2,2$ (= 96 %)	$7,2 \pm 2,7$ (= 44 %)	$9,7 \pm 2,0$ (= 29 %)

Die rasterkraftmikroskopischen Beobachtungen und die berechneten Stufenwachstumsgeschwindigkeiten in die [001]-, [101]- und [100]-Richtung auf der (010)-Fläche des DHs lassen mehrer Schlußfolgerungen ziehen. Mikroskopische Wechselwirkungen zwischen Kristalloberfläche und einem chemischen Additiv können sehr komplex sein. Eine rein makroskopische Betrachtung kann die Mechanismen in molekularen Maßstab nicht zufriedenstellend aufklären. Makroskopische Einflüsse (Verlangsamung der Kristallisation durch Inhibition) können sich durch grundlegend verschiedene Mechanismen ergeben. Beide untersuchten Additive zeigen eine inhibierende Wirkung. Das Additiv Shin-Etsu MHS 10000 P6™ wirkt eher unspezifisch, z.B. durch eine homogene (im RKM nicht sichtbare) Belegung der Kristalloberfläche oder indem es die Viskosität beeinflusst, ändern sich die Transportgeschwindigkeiten der Ionen in Lösung. Shin-Etsu MSEC 284™ hingegen wirkt mit seiner Sulphoethylen-Gruppe als funktionelle Einheit spezifisch mit der Stufenfläche in [101]- und vor allem in [100]-Richtung. Makroskopisch wird sich die Änderung der Stufengeschwindigkeiten z.B. auf die Morphologie der entstehenden Gipskristalle auswirken. Einflüsse auf Materialkennwerte, die durch das Aspekt-Verhältnis der DH-Kristalle bestimmt sind, können nicht ausgeschlossen werden.

### 5.3 Das quantitative Reaktionsmodell einer HH-DH-Umwandlung

Die quantitative Beschreibung der HH-DH-Umwandlung wurde mit Hilfe des hydro-(geo-)chemischen Rechencodes PHREEQC realisiert. Die Eingabedatei für das Programm PHREEQC wurde aus den experimentell bestimmten Reaktionsraten der HH-Auflösung und des DH-Kristallwachstums, sowie der Daten der DH-Keimbildung erarbeitet. Dabei wurden die Reaktionsraten nicht einfach angepaßt, sondern auf Basis der Beobachtungen des RKM und der LIBD erarbeitet. Die Eingabedatei besteht aus mehreren Pogrammodulen, in denen die Temperatur, der pH-Wert, die Elementkonzentrationen in Lösung sowie die Reaktionskinetik des HH und des DH als Funktion der Unter- bzw. Übersättigung quantitativ beschrieben werden.

Am Beispiel einer Modellrechnung der  $\beta$ -HH-DH-Umwandlung (initiale Masse 100 mM  $\beta$ -HH, W / B = 50) werden im Folgenden exemplarisch einige Einzelschritte im Detail dargestellt. Die gesamte Eingabedatei, die für  $\beta$ -HH und  $\alpha$ -HH gültig ist, wurde dem Anhang dieser Arbeit beigelegt.

Nach der Vorgabe der initialen Randbedingungen der HH-DH-Umwandlung (Temperatur, pH-Wert), basiert die geochemische Modellierung auf einer Datenbank, in der die thermodynamischen Parameter einer Mineralphase, wie Löslichkeitsprodukt, molare Masse der Elemente, Reaktionsgleichung usw. hinterlegt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Datenbank des Lawrence Livermore National Laboratory (Johnson, 2000) für die numerische Modellrechnung eingesetzt und um die log K-Werte der beiden HH-Typen in der Eingabedatei erweitert. Beide HH-Typen wurden mit ihrem metastabilen Löslichkeitsprodukt über das Modul PHASES eingegeben (Abb. 5-18). DH ist unter dem Namen ‚Gypsum‘ in der Datenbank bereits vorhanden (vgl. 1.4.1).

```
PHASES
      bHH
      CaSO4:0.5H2O = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 SO4-- + 0.5000 H2O
      log_k -3.7275
```

**Abb. 5-18:** PHREEQC Programm-Modul PHASES am Beispiel der Definition von  $\beta$ -Halbhydrat.

In diesem Baustein der Eingabedatei wurden die Reaktionsgleichung und die Löslichkeitskonstante (vgl. Tab. 2-2) des  $\beta$ -HH definiert. Im nächsten Schritt wurden im Programm-Modul RATES die makroskopisch ermittelte Reaktionskinetik der  $\beta$ -HH-Auflösung umgesetzt (Abb. 5-19).

Im diesem Teil der Eingabedatei wird die Untersättigung hinsichtlich der definierten Mineralphase abgefragt (Abb. 5-19, Zeile 10). In den beiden nachfolgenden Zeilen werden die Reaktionsordnung sowie die kinetische Ratenkonstante für die Berechnung der Mineralauflösung (Zeile 35, 40 und 50) vorgegeben. In Zeile 60 wird die virtuelle PHREEQC-Zeit (TIME), die die Reaktionszeit beschreibt, integriert, die  $\beta$ -HH Konzentration aktualisiert (Zeile 70) und die Daten im Speicher abgelegt (Zeile 100). Analog läßt sich dieser Teil für die  $\alpha$ -HH-Auflösung und das DH-Kristallwachstum schreiben. Ergänzende Angaben zur Probenoberfläche (spezifische Oberfläche einer N<sub>2</sub>-BET-Messung) und zur eingesetzten Feststoffkonzentration werden im KINETICS-Modul der Eingabedatei angegeben (Abb. 5-20). Aufgrund der nicht ausreichender Daten zur reaktiven Oberfläche der HH wurde die oberflächennormierte Reaktionsrate auf Basis eine spezifischen Oberfläche einer BET-Messung verwendet. Es ist bis jetzt nicht gelungen, an einem  $\beta$ -HH rasterkraftmikroskopische Beobachtungen an spezifische Kristallflächen durchzuführen.

```

RATES
  bHH
  -start
    10 if (SI("bHH") >= 0) then goto 100
    20 n = 2.61
    30 k = 2.80E-4
    35 AV = parm(1) * m0 * 145.15
    40 rf = k*(1-(SR("bHH")))^n
    50 R = rf * AV * (M/M0)^0.67
    60 moles = R * TIME
    70 PUT (M,2)
    100 SAVE moles
  -end

```

**Abb. 5-19:** PHREEQC Programm-Modul RATES im Basic Code. Die makroskopisch bestimmte kinetische Ratenkonstante und die Reaktionsordnung  $n$  definieren die Reaktionsrate, die die  $\beta$ -Halbhydrat-Auflösung quantitativ beschreibt.

```

KINETICS 1
  bHH
  -m          0.10
  -m0        0.10
  -parms    4.3

```

**Abb. 5-20:** PHREEQC Programm-Modul KINETICS. Die initiale Masse des  $\beta$ -Halbhydrats in  $M$  sowie die spezifische Oberfläche einer  $N_2$ -BET-Messung definieren die Startparameter des Programm-Moduls RATES.

Die initialen Werte des DHs im Kinetics-Modul werden durch die homogene Keimbildung bestimmt. Die Masse des DHs ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Keimbildung findet aufgrund des sehr schnellen Konzentrationsanstieges in der Lösung nahezu direkt statt. Die Übersättigung  $S_{DH}$  beträgt 6 (Konzentration bei Plateauhöhe im Graph des Konzentrationsverlaufs einer HH-DH-Umwandlung). Die Keimbildungsrate beschreibt unter diesen Randbedingungen die Anzahl der Keime (vgl. Kap. 0), wobei die Frequenzkonstante für die experimentellen Bedingungen in der Suspension mit  $A = 5 \cdot 10^{23}$  angenommen wurde. In Kombination mit dem kritischen Keimradius ( $r_{krit} \approx 3 \text{ \AA}$ ) ergibt das gebildete Volumen der DH-Keime. Unter Einbeziehung der Dichte des DHs ( $2,3 \text{ g cm}^{-3}$ ) läßt sich die Masse in  $M \text{ s}^{-1}$  berechnen. Wenn man 10 s Keimbildung annimmt, so ergibt sich eine Masse von  $5 \text{ \mu M}$  DH als initialer Wert der DH-Masse in der Eingabedatei. Die Probenoberfläche des DHs wird mit  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  angenommen.

In der Eingabedatei für PHREEQC wurden die betrachtete Reaktionszeit ( $6000 \text{ s} = 100 \text{ min}$ ) und die Schrittweite ( $200 \text{ s} = 3,3 \text{ min}$ ) vorgegeben, um eine Modellrechnung für eine  $\beta$ -HH-DH-Umwandlung ( $0,1 \text{ M } \beta\text{-HH}$ ) durchzuführen. In Abb. 5-21 sind die Modellrechnung und das Experiment anhand der  $Ca_{aq}^{tot}$ -Konzentration als Funktion der Reaktionszeit gegenübergestellt. Neben dem direkten Vergleich von Experiment und Modellrechnung, können sich in jeden Rechenschritt mit PHREEQC die Massen der beteiligten Mineralphasen als Funktion der Reaktionszeit ausgeben lassen. Es kann die

Massenzu- und -abnahme von HH und DH als Funktion der Reaktionszeit angegeben werden (Abb. 5-22).

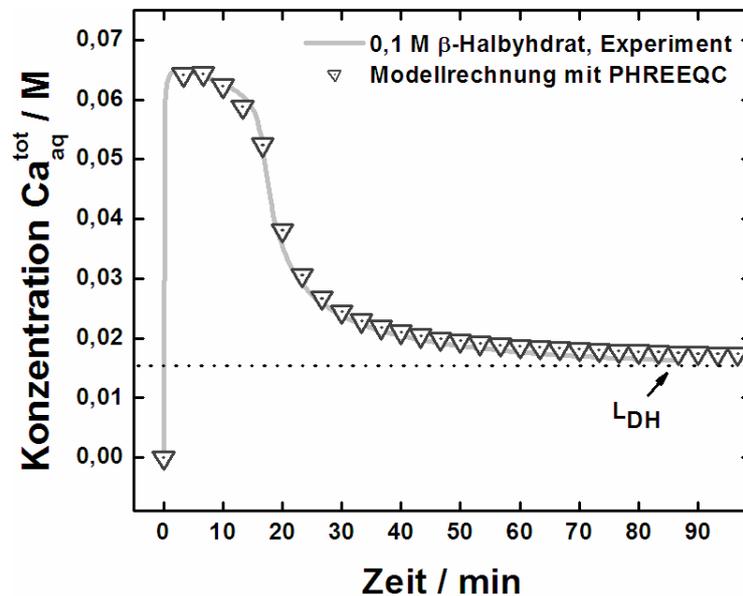


Abb. 5-21: Verlauf der Ca-Konzentration mit der Reaktionszeit. Gegenüberstellung von experimentellen Daten und Modellrechnung für 0,1 M  $\beta$ -Halbhydrat.

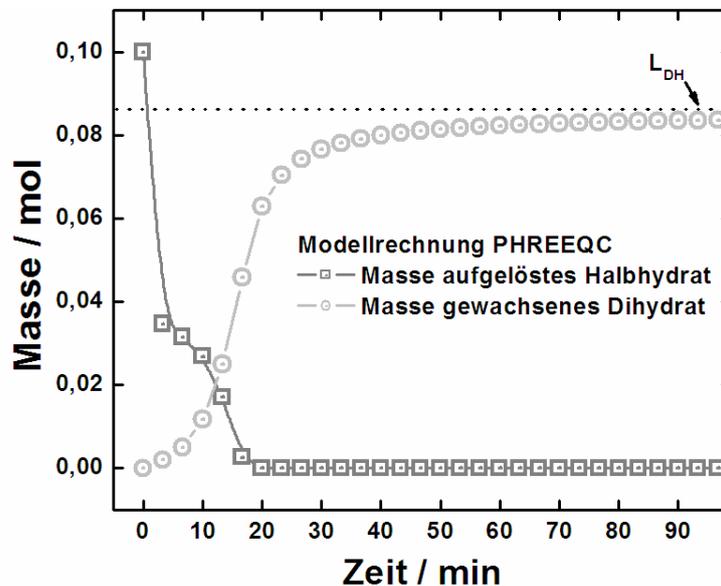


Abb. 5-22: Berechnete HH-Massenabnahme und DH-Massenzunahme als Funktion der Reaktionszeit. Darstellung verfügbarer Daten der Modellrechnung (0,1 M  $\beta$ -HH als Startmaterial) entnommen. Zum Abbindeende hin nähert sich die gebildete DH-Masse der DH-Löslichkeit ( $L_{DH}$ ) bis der Festkörper im Gleichgewicht mit der Lösung steht (hier angegeben in  $0,1 - L_{DH}$ ).

Der experimentelle Verlauf der  $Ca_{aq}^{tot}$ -Konzentration wird durch die Modellrechnung quantitativ beschrieben. Mehrere für den Reaktionsverlauf einer HH-DH-Umwandlung spezifische Größen lassen sich aus den Daten der Modellrechnung entnehmen. Es kann sowohl aus dem Verlauf der Konzentration als auch aus der Betrachtung der Massen als Funktion der Reaktionszeit das Reaktionsende (hier z.B. für Suspensionen definiert als

102 % des Löslichkeitsprodukts des DHs) vorhergesagt werden. Weiterhin kann z.B. die Zeit, ab der das DH-Wachstum die Lösungskonzentration bestimmt, angegeben werden. Eine Modellrechnung unterschiedlicher Proben kann z.B. Vor- oder Nachteile der jeweiligen Materialien aufzeigen. Überträgt man diese Ergebnisse auf kleinere W/B-Werte bedingt eine hohe  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration und damit eine hohe Übersättigung eine sehr schnelle Keimbildung. Es entwickelt sich ein Gefüge, welches durch viele kleine Kristallite aufgebaut ist. Der aus diesem  $\beta$ -HH entstehende Werkstoff wird aufgrund schlechter Verfilzung eine geringe Härte zeigen (Haubert and Krönert, 1977; Lewry and Williamson, 1994b; Murat et al., 1977). Bei  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung demgegenüber gestellt, bilden sich aufgrund der geringeren Plateauhöhe mehr große Kristalle, die besser verfilzen. Es entsteht ein härterer Werkstoff. Der entscheidende Faktor für diesen Unterschied liegt im Aspektverhältnis der das Gefüge aufbauenden Kristallite (Packter, 1974), welches direkt mit der Reaktionskinetik verknüpft ist.

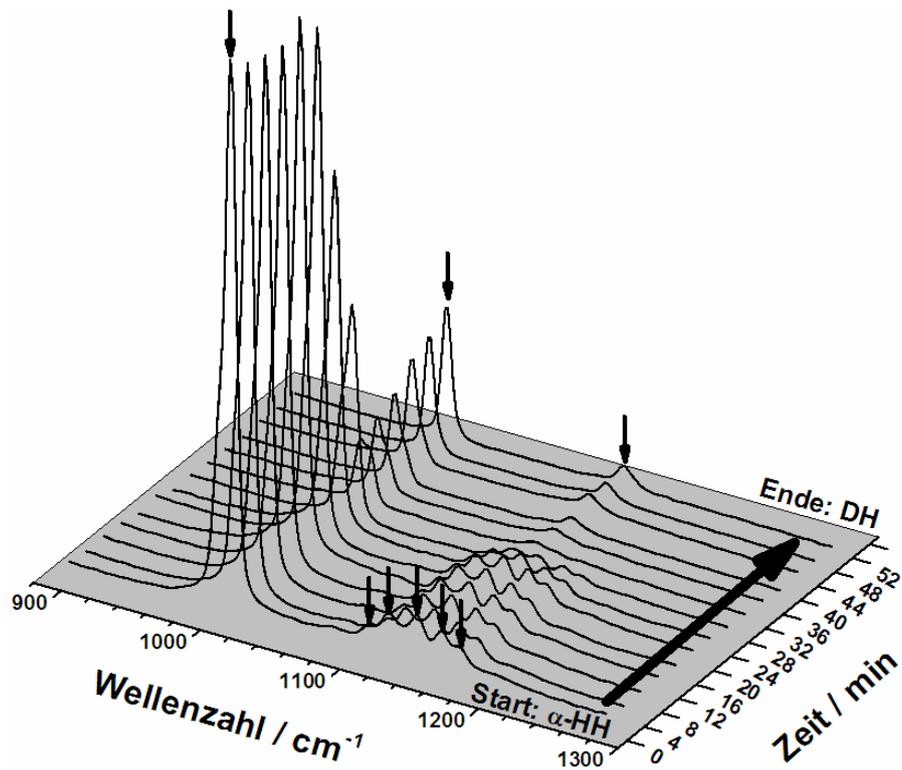
Neben den direkt vergleichbaren Daten zur Konzentration in der Lösung zeigen die sonst meßtechnisch schwer zugänglichen Größen, wie der Stoffumsatz als Funktion der Reaktionszeit, die vielseitigen Möglichkeiten einer Modellrechnung für kleinere W/B-Verhältnisse. Die abnehmende HH-Masse und die zunehmende DH-Masse werden berechenbar und erlauben eine Aussage über die Stoffumsatz während der Umwandlung. Aufbauend auf diesen ergänzenden Daten zum Stoffumsatz während einer HH-DH-Umwandlung kann ein Vergleich mit weiteren in-situ Techniken (vgl. Kap. 5.3), die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden, zwischen Modellrechnung und Experiment erfolgen. Eine experimentelle Kontrolle der berechneten Daten wird so möglich.

#### **5.4 In-situ Quantifizierung des Reaktionsverlaufs in Pasten**

Industriell werden großtechnisch Pasten aus HH eingesetzt. Aus meßtechnischen Gründen kann die Konduktometrie als Meßmethode in Pasten nicht eingesetzt werden. Es müssen neue in-situ Methoden entwickelt werden, um den Stoffumsatz in Pasten quantitativ zu bestimmen. In einem weiteren Schritt können die Methoden Grundlage sein, den Stoffumsatz in einer erweiterten Modellrechnung für HH-Pasten zu überprüfen. Zum einen wurde erstmals die FT-Ramanspektroskopie und zum andern die zeitaufgelöste Synchrotron-Röntgendiffraktometrie eingesetzt, um den Stoffumsatz in-situ quantitativ zu bestimmen.

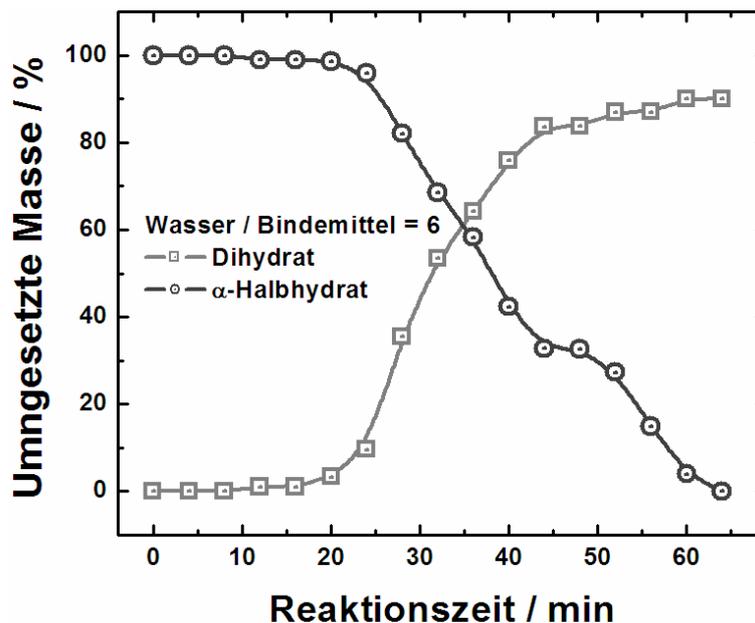
### 5.4.1 FT-Ramanspektrometrie

Mit Hilfe des FT-Ramanspektrometers wurde der Reaktionsverlauf unter den Randbedingungen einer  $\alpha$ -HH-Paste (ungerührtes System) in-situ gemessen. In einem Meßintervall von 3 min wurde der Stoffumsatz in einer  $\alpha$ -HH-Paste ( $W / B = 6$ ) charakterisiert (Abb. 5-23). Die Kalibration (vgl. Kap. 4.8.1) ermöglichte es, die Massenanteile der beiden Calciumsulfat-Phasen zu berechnen.



**Abb. 5-23:** Ramanspektren einer  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung ( $W / B = 6$ , zeitliche Auflösung 4 min). Kleine Pfeile zeigen die probenspezifischen Ramanbanden des Sulfattetraeders im HH (1 + 5 Banden, Vordergrund) und DH (1 + 1 Banden, Hintergrund).

Bei Experimentstart zeigt das Ramanspektrum die typischen Banden des HH. Dabei liegen eine Bande bei etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sowie ein charakteristisches Quintett bei  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . Im weiteren Verlauf der Reaktion löst sich das HH weiter auf, die Intensität der Banden nimmt ab bis das Abbindeende erreicht ist. Das HH hat sich aufgelöst. Nach der schnellen DH-Keimbildung mit anschließendem DH-Kristallwachstum waren nach etwa 4 bis 8 min die beiden DH spezifischen Banden im Spektrum zu sehen. Die während der Reaktion immer mehr an Intensität gewinnen und zum Abbindeende das Spektrum bestimmen (Zeit > 44 min). Auf Basis dieser Daten wurden die umgesetzten Massen der beiden Feststoffe berechnet (Abb. 5-24).



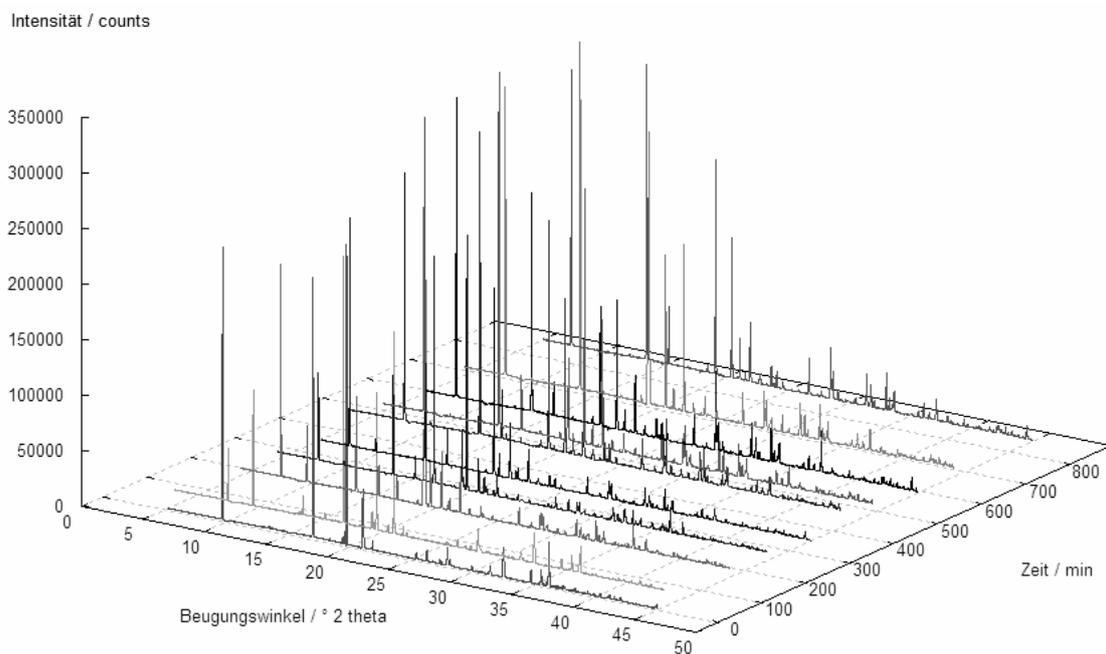
**Abb. 5-24:** Quantifizierung einer  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung am Beispiel des  $\alpha$ -HH sowie DH-Umsatzes als Funktion der Zeit.

Anhand der umgesetzten Masse kann der Reaktionsverlauf zu kleinen W/B-Werten hin, wie sie in Pasten vorherrschend sind, nachvollzogen werden. Bis etwa 30 min wurde die Konzentration in der Lösungsphase durch die HH und die nach einer kurzen Induktionszeit einsetzenden Keimbildung bestimmt. Ab dieser Zeit wird die Lösungskonzentration durch das DH-Kristallwachstum kontrolliert. Der DH-Umsatz erreicht aufgrund vorhandener gesättigter Restlösung in der Küvette nicht den maximalen Wert von 100 %. Die relativ schlechte zeitliche Auflösung der Ramanmessung ist nicht optimal für die schnelle Reaktionskinetik. Die mit vier Minuten sehr kurz angesetzte Meßzeit der Ramanspektren stellt die untere Grenze des Meßintervalls bei gleichzeitig akzeptabler Meßstatistik dar.

Zusätzlich zu der Möglichkeit einer in-situ Quantifizierung des Reaktionsverlaufes, stützen die Ramanbeobachtungen die Theorie der HH-DH-Umwandlung über die Lösungsphase. Die chemische Umgebung der Sulfat-Tetraeder geht nicht linear von der HH- in die DH-Kristallstruktur über, was für eine Hydratation im eigentlichen Sinne mit einer Umstrukturierung der Sulfat-Tetraeder-Umgebung sprechen würde. Es ist aber in den Ramanspektren zu erkennen, daß zuerst die chemische Umgebung der Tetraeder im HH sich auflöst und parallel dazu eine Neustrukturierung stattfindet, wie sie dann typisch ist für die DH-Kristallstruktur (Kaindl, Universität Graz, pers. Mitteilung).

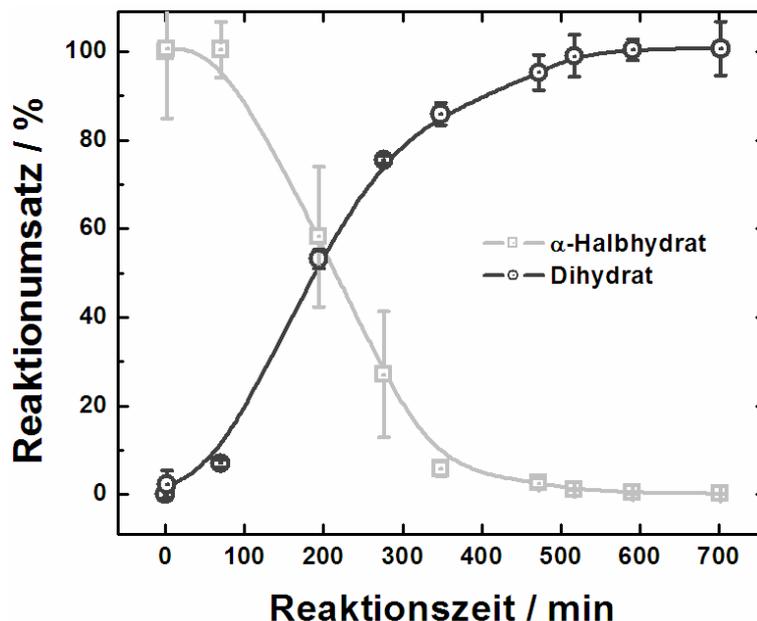
### 5.4.2 Synchrotron-Röntgendiffraktometrie

Neben der FT-Ramanspektroskopie wurde die zeitaufgelöste Synchrotron-Röntgendiffraktometrie eingesetzt, um in-situ den Reaktionsverlauf in einer Gips-Paste quantitativ nach zu vollziehen. Das neuentwickelte MYTHEN-Detektorsystem (Schmitt, 2004) ermöglichte es, die Diffraktogramme in 10 bis 15 s mit einer hinreichend guten Statistik aufzunehmen und bietet so eine überragende zeitliche Auflösung, um den Reaktionsverlauf ausgehend von einer  $\alpha$ -HH-Paste in-situ zu verfolgen (Abb. 5-25).



**Abb. 5-25:** Röntgendiffraktometrische in-situ Beobachtung einer  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung. Wasser / Bindemittelwert = 0,7. Das initiale Diffraktogramm entspricht reinen  $\alpha$ -HHs. Das Diffraktogramm bei nach etwa 850 min zeigt reines DH. Die Wellenlänge beträgt  $\lambda = 1,04014 \text{ \AA}$ .

Die Quantifizierung des Reaktionsumsatzes während der HH-DH-Umwandlung wurde durch die Auswertung der HH-Peakintensitäten bei 9,633, 17,128, 19,806 sowie 21,054 und DH-Peakintensitäten bei 7,684, 13,611 sowie 19,329 ° 2  $\Theta$  möglich (Abb. 5-26).



**Abb. 5-26:** In-situ Quantifizierung der  $\alpha$ -HH-DH-Umwandlung auf Basis der röntgenographischen Daten aus Abb. 5-25. W / B = 0,7.

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktometrie läßt sich der Reaktionsverlauf in der  $\alpha$ -HH Paste quantitativ erfassen. Bei dem in diesem Experiment angesetzten W/B-Verhältnis von 0,7 verschiebt sich der Kreuzungspunkt von umgesetzten HH- und DH-Masse zu späteren Zeiten (etwa 200 min). Das Reaktionsende ist hier erreicht, wenn nahezu das gesamte HH umgesetzt wurde. Nach etwa 500 min ist keine Feuchte der Paste mehr zu erkennen, was auf ein mögliches Abbindeende hindeutet. Allerdings sind in der Messung bei 700 min schwache HH-Reflexe zu identifizieren, die etwa 0,4 % der initialen Masse ausmachen. Diese Beobachtung kann entweder auf eine nicht vollständige Umwandlung aufgrund der experimentellen und präparatorischen Bedingungen zurückgeführt werden, oder es spricht für die Möglichkeit, daß in einer abgebundenen Paste Reste von HH vorhanden sein können.

Zusammenfassend zeigen die erarbeiteten Methoden zur Quantifizierung des Stoffumsatzes in Pasten die Möglichkeiten auf, die moderne in-situ Meßtechniken bieten. Eine auf Pasten erweiterte Modellrechnung mit PHREEQC liefert die Daten über den Stoffumsatz als Funktion der Reaktionszeit. Diese Daten sind dann experimentell mit Hilfe der FT-Ramanspektrometrie wie auch der Synchrotron-Röntgendiffraktometrie in Kombination mit einem modernen Detektorsystem den Stoffumsatz quantitativ zugänglich.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein quantitatives Reaktionsmodell der HH-DH-Umwandlung in einem Modellsystem in aquatischer Suspension zu erarbeiten. Dabei wurden die empirischen Reaktionsraten auf der Basis rasterkraftmikroskopischer Beobachtungen und Keimbildungsexperimenten abgeleitet. Ergänzend wurden für eine quantitative Messung des Stoffumsatzes in Pasten eine Anwendung der FT-Ramanspektroskopie und der zeitaufgelösten Synchrotron-Röntgendiffraktometrie getestet. Neben der quantitativen Betrachtung der HH-DH-Umwandlung wurde die Wirkung im molekularen Maßstab von zwei Additiven aus der Gruppe der Methylcelluloseether auf das DH-Kristallwachstum charakterisiert.

### 6.1 Zusammenfassung

Abstrahierend von den komplexen Bedingungen in Pasten wurden die HH-Auflösung, die DH-Keimbildung und das DH-Kristallwachstum unabhängig voneinander experimentell untersucht. Die HH-Auflösung, das DH-Kristallwachstum und die DH-Keimbildung wurden unter (oberflächenreaktions-)kontrollierten Bedingungen erstmals im relevanten Konzentrationsbereich einer HH-DH-Umwandlung von  $0 \leq S_{HH} \leq 1$  bzw.  $1 \leq S_{DH} \leq 6$  quantifiziert. Vorangegangene Publikationen hatten oft nur einen Teilschritt der komplexen Umwandlung über die Lösungsphase behandelt (Bosbach et al., 1995; Bosbach and Rammensee, 1994; Chiang et al., 1987a; Christoffersen et al., 1982; He et al., 1994b; Klepetsanis and Koutsoukos, 1989; Lancia et al., 1999; Liu and Nancollas, 1971; Witkamp et al., 1990). Viele Autoren beschränkten sich auf eine empirische Optimierung des Abbindeverlaufs in Kombination mit verschiedenen Additiven (Amathieu and Boistelle, 1986; Badens et al., 1999; Boisvert et al., 2000; Forg, 1989; Henning and Brockner, 1990; Koslowski and Ludwig, 1999; Lewry and Williamson, 1994c; Mahmoud et al., 2004; van Rosmalen et al., 1976). Die experimentell bestimmten Daten dieser Arbeit ermöglichten erstmals eine quantitative Beschreibung der HH-DH-Umwandlung in einem vereinfachten Modellsystem.

Die HH-Auflösung wurde in statischen Batch-Versuchen und das DH-Kristallwachstum in Durchfluß-Experimenten unter (oberflächenreaktions-)kontrollierten Bedingungen quantifiziert. Mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion konnte erstmals die homogene Keimbildung nahezu unabhängig von der heterogenen Keimbildung untersucht werden. Ergänzend konnte aus den Induktionszeiten der homogenen Keimbildung eine DH-Wachstumsrate abgeleitet werden. Dabei konnte gezeigt werden, daß im im Rahmen dieser Arbeit definierten Modellsystem die physikalisch-chemischen Randbedingungen (Sättigung, Durchmischung usw.) der makroskopischen Experimente

zu Auflösung und Wachstum exakt beschrieben werden konnten. Auf Basis der experimentell bestimmten Daten konnten empirische Ratengesetze abgeleitet werden, die den Stoffumsatz von HH und DH im Modellsystem quantitativ wiedergeben. Wobei die Reaktionsraten nicht einfach angefitzt wurden, sondern aus der Kombination der theoretischen Überlegungen und mikroskopischen Beobachtungen konnten molekulare Mechanismen der HH- und der DH-Reaktionsrate abgeleitet werden. Die Untersuchungen der DH-Keimbildung mit Hilfe der LIBD konnte zeigen, daß bei geringen Konzentrationen ( $S_{DH} = IAP/K < 3$ ) die heterogene Keimbildung der dominierende Prozeß ist. Bei Konzentrationen, wie sie typischerweise bei HH-DH-Umwandlung auftreten ( $S_{DH} \approx 6$ ), stellt die homogene Keimbildung den bestimmenden Mechanismus dar. Die Reaktionsrate des DHs wird im hoch übersättigten Bereich durch eine gemischte Reaktion von oberflächenkontrollierten Wachstum und Keimbildung gesteuert. Es wurde ein exponentieller Zusammenhang beobachtet ( $S_{DH} > 4$ ). Mit dem hydro-(geo-)chemischen Rechencode PHREEQC-2 Version 2.8 gelang es eine quantitative Beschreibung der Zusammensetzung der Lösungsphase, sowie des Reaktionsumsatzes des HHs und des DHs in verdünnter, gerührter Suspension zu erarbeiten.

Komplementär dazu wurden die grundlegenden Mechanismen der oberflächenreaktionskontrollierten Kinetik in-situ mittels RKM untersucht. Das Kristallwachstum der DH (010)-Fläche und die Auflösung der HH (110)-Fläche wurden rasterkraftmikroskopisch beobachtet. Das DH-Wachstum findet über Stufenwachstum statt. Die Nanotopographie während der HH-Auflösung wird durch Ätzgruben geprägt, von denen aus sich Stufen auf der Oberfläche bilden oder sich auflösen. Die Kinetik der Stufengeschwindigkeiten wurde bestimmt. Die reaktive Oberfläche des DHs und des HHs konnte ausgemessen werden. Aus dem Volumenverlust während der in-situ Experimente wurde eine Rate abgeleitet.

Die wesentlichen neuen Ergebnisse dieses mikroskopisch-makroskopischen Ansatzes können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die Stufenauflösung bzw. das Stufenwachstum sind die dominierenden Mechanismen in den untersuchten Sättigungsbereichen. Die reaktive Oberfläche des DHs und des HHs wird durch die Kantenfläche der Stufen gebildet. Diese Stufenfläche ist nur ein Bruchteil ( $DH < 1 \%$ ,  $HH \approx 10 \%$ ) der spezifischen Oberfläche einer BET-Messung.
- Die (110)-HH-Kristallfläche der Probe AKN UN zeigt eine anisotrope Stufendichte. Die Stufenrückzugsgeschwindigkeiten sind ebenfalls anisotrop und liegen zwischen 0,07 bis 1,75 nm s<sup>-1</sup> (bei  $S_{HH} = 0,67$ ). Die anisotropen

Stufenwachstumsgeschwindigkeiten auf der DH (010)-Fläche sind in einem Bereich von 12,9 bis 33,8 nm s<sup>-1</sup> ( $S_{DH} = 1,6$ ).

- Nicht bei jeder Probe scheint die spezifische Oberfläche aus einer BET-Messung das gleiche Vielfache der reaktiven Oberfläche zu sein. Die Variation von einer Größenordnung in der Auflösungsrate der HH ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf signifikante Unterschiede in der reaktive Oberflächen verschiedener HH-Proben zurückzuführen. Die Stufenfläche der HH-Proben ist nicht identisch. Die Nanotopographie zeigt eine unterschiedliche Ätzgruben- und Stufendichte, was auf Variationen in der Defektdichte zurückzuführen ist. Diese Defekte können in den Herstellungsbedingungen des Probenmaterials begründet sein und stellen eine der wichtigsten Fragen für eine quantitative Beschreibung einer allgemein gültigen HH-Auflösungskinetik dar.
- Unter Anwesenheit der Methylcelluloseether zeigte sich, daß zum einen die Wechselwirkungen zwischen einem Additiv und der Mineraloberfläche sehr unterschiedlich und komplex sein können und zum anderen erst die Integration von mikroskopischen Techniken, wie dem RKM, zu einer Aufklärung molekularer Mechanismen be trägt.

Für die Übertragung der Ergebnisse auf Pasten wurden die Grundlagen an Suspensionen erarbeitet. Mit Hilfe moderner Meßverfahren, wie die FT-Ramanspektroskopie als auch mit der Synchrotron-Röntgendiffraktometrie, war eine quantitative Beobachtung des Reaktionsverlaufs zeitaufgelöst und in-situ möglich. Diese Verfahren bilden die Grundlage für eine erweiterte geochemische Modellrechnung, die den Abbindeverlauf auch in Pasten beschreiben kann. Gleichzeitig zeigen neue Veröffentlichungen (Chappuis, 1999; Middendorf, 2003; Vellmer and Middendorf, 2004) das Gefügemerkmale quantitativ beschrieben werden können. Prinzipiell werden dadurch Materialeigenschaften vorhersagbar.

## **6.2 Anwendung der geochemischen Modellrechnung mit PHREEQC**

Die Modellrechnung mit Hilfe des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC beschreibt speziell für die Modell-Halbyhydrate dieser Arbeit quantitativ die HH-DH-Umwandlung. Für eine Anwendung der Eingabedatei auf andere HH müssen, zusätzlich zur spezifischen Oberfläche, die kinetischen Konstanten der HH-Probe in eigenen Versuchen bestimmt werden. Für eine Modellrechnung des DH-Kristallwachstums sind die kinetischen Parameter bestimmt worden. Diese Daten werden für die entsprechenden Mineralphasen in der Eingabedatei ergänzt. Die Frequenzkonstante, um

die initiale Masse des DHs abzuschätzen wird in eigenen Experimenten abgeschätzt. Damit ist eine Modellrechnung mit anderem Ausgangsmaterial unter oberflächenreaktionskontrollierten Bedingungen ( $\Rightarrow$  Kontrolle der physikalisch-chemischen Randbedingungen: Rührgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie usw.) möglich.

### 6.3 Ausblick

Die grundlegenden kinetischen Daten der HH-DH-Umwandlung wurden im Modellsystem erarbeitet und die Stufenauflösung und das Stufenwachstum rasterkraftmikroskopisch charakterisiert. Aufbauend auf diesen Referenzdaten kann die makroskopische und mikroskopische Datenbasis erweitert werden. Dafür geeignete Methoden konnten im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich angewendet werden. Ergänzende Messungen der kinetischen Parameter weiterer HH-Proben können helfen die Modellrechnung auf diese Proben anzuwenden. Die quantitative Beschreibung der HH-Auflösung ist zur Zeit nur probenspezifisch bezogen auf die Oberfläche einer BET-Messung möglich. Die rasterkraftmikroskopischen Arbeiten haben gezeigt, wie wichtig eine detaillierte Betrachtung der reaktiven Oberfläche eines Minerals für das Verständnis der Auflösungs- und Wachstumsmechanismen sowie Additiv-Mineral-Wechselwirkungen ist. Rasterkraftmikroskopische Messungen der reaktiven Oberfläche an verschiedenen Proben und Kristallflächen können helfen, eine Reaktionsrate bezogen auf die reaktive Oberfläche abzuleiten. Diese Reaktionsrate wäre dann auf alle HH-Proben anwendbar, wenn ihre reaktive Oberfläche bekannt ist.

Prinzipiell sind jetzt schon Fremdionen, wie  $K_2SO_4$  oder  $CaCl_2$ , die in der industriellen Anwendung im Anmachwasser einer Paste vorab gelöst werden, einfach in die Modellrechnung zu integrieren (vgl. Anhang C). Dabei müssen eine Adsorption oder eine Komplexierung auszuschließen sein, da diese Wirkungsmechanismen in anderer Weise (s.u.) in einer Modellrechnung berücksichtigt werden müssen.

Im Hinblick auf die Anwendung hydro-(geo-)chemischer Modellrechnungen zur Beschreibung des Reaktionsumsatzes in Pasten müssen die geänderten hydrodynamischen Bedingungen beachtet werden. Durch die meist nur schlechte oder nicht vorhandene Durchmischung in einer Paste wird die Reaktionskinetik durch die diffusive Transportprozesse bestimmt. Diese Diffusionsprozesse lassen sich über numerische Transportcodes beschreiben. PHREEQC bietet die Möglichkeit einen eindimensionalen Transportcode zu integrieren. Zu klären wäre die Frage, inwieweit sich die komplexen Bedingungen in einer Gips-Paste durch eine eindimensionale

numerische Betrachtung beschreiben lassen oder andere Rechencodes diese Zielstellung erfüllen.

Einflüsse spezieller Additive können auf zwei Arten, abhängig von ihrem Wechselwirkungsmechanismus, in die Modellrechnung integriert werden. Ändert das Additiv z.B. die Viskosität der Lösung, kann die kinetische Konstante der Reaktionsrate z.B. als Funktion der Additivkonzentration bestimmt werden. Der Additiveinfluß wird so indirekt in der Modellrechnung berücksichtigt. Wirkt das eingesetzte Additiv durch eine Adsorption, lassen sich das Adsorptionsverhalten mit Hilfe von Adsorptionsisothermen beschreiben. Für verschiedene Additive sind Adsorptionsisothermen bereits publiziert (van Rosmalen, 1981). Zur Integration dieser Art von Additiven in eine Modellrechnung müssen Modelle zur Oberflächenkomplexierung erarbeitet und getestet werden.

Zusammenfassend hat sich im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, daß zum einen die Charakterisierung einer komplexen Reaktionskinetik auf der Basis zeitlich und räumlich getrennter Experimente erfolgreich angewendet werden kann, um die Gesamtreaktion zu beschreiben. Fließen mikroskopische und makroskopische Daten in eine Modellrechnung ein, so ist unter kontrollierten Bedingungen eine quantitative Beschreibung dieser Reaktionskinetik möglich. Zum anderen haben die Experimente gezeigt, daß Wechselwirkungsmechanismen detailliert nur in Kombination mikroskopischer und makroskopischer Untersuchungsmethoden erfolgreich aufgeklärt werden können.

## Anhang

### A Übersicht der Halbhydrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halbhydrate evaluiert. Alle Proben wurden hinsichtlich der gestellten Anforderungen (vgl. Kap. 4) charakterisiert. Ziel war es Modellsubstanzen zu finden, die als Ausgangspunkt für die anwendungsorientierte Grundlagenforschung dienen. Leider wiesen viele Proben Verunreinigungen auf. Es sind z.B. Anhydrit-Anteile vorhanden, die sich durch zu hohe Temperaturen und zu lange Trockenzeiten erklären lassen (Vellmer C., pers. Mitteilung). Es sind ebenfalls Reste von DH zu finden, die auf die Ausgangssubstanzen der Autoklavenherstellung zurückgeführt werden können, bzw. die aus anwendungstechnischen Gründen den kommerziell erhältlichen Proben zugesetzt werden. Proben aus der industriellen Anwendung sind stets zur besseren Verarbeitung gemahlen. Solche Proben sind für rasterkraftmikroskopische Experimente ungeeignet. Verunreinigungen können erst in folgenden Schritten z.B. in der Modellrechnung berücksichtigt werden.

Es wurden folgende Proben evaluiert:

**Tab. 6-1:** Übersicht der evaluierten Halbhydrat-Proben

Name	Typ	Probe	Additiv <sup>1)</sup>	Reinheit / %
ABA CS	$\alpha$ -HH	Fa. Babcock	Carboxylsäure	> 95
AGC DS	$\alpha$ -HH	GC Fujirock EP, Dental stone	k. A.	> 90
AGR KA	$\alpha$ -HH	Fa. Grenzebach, Laborprobe	kein	> 99,5
AKN GM	$\alpha$ -HH	Fa. Knauf, gemahlen	k. A.	> 99
AKN UN	$\alpha$ -HH	Fa. Knauf, ungemahlen, Laborprobe	k. A.	> 99,5
APR	$\alpha$ -HH	Fa. Promineral	k. A.	> 95
ABPB	$\alpha$ -HH	Fa. BPB Formula	k. A.	k. A.
ARA RC	$\alpha$ -HH	Fa. Raddibin, Typ R, chemgrau	k. A.	> 92
ARA RD	$\alpha$ -HH	Fa. Raddibin, Typ R, dent	k. A.	> 93
BOR	$\alpha$ -HH	Fa. Orth	k. A.	k. A.
BME SH	$\alpha$ -HH	aus DH p. A. Fa. Merck, Laborprobe	k. A.	> 99,5
BRI	$\alpha$ -HH	Fa. Riedel, Nr. 12090	k. A.	> 88

### B Methylcelluloseether

Die Celluloseether werden seit den 1930er Jahren in der Bindemittelindustrie dem Anmachwasser der Bindemittelpaste zugesetzt (Clariant Internetseite), um ihre

anwendungsrelevanten Eigenschaften, wie Versteifungsbeginn, Abbindeende usw. aber vor allem das Wasserrückhaltevermögen in der Paste günstig zu beeinflussen. Die teilweise komplex aufgebauten Celluloseether bzw. Methylcelluloseether setzen sich aus einfachen Grundbausteinen zusammen. Die Grundbaueinheit besteht aus zwei Celluloseeinheiten, deren Seitenketten mit OH- und CH<sub>3</sub>-Gruppen substituiert sind. Es entsteht eine Celluloseether (CE) bzw. Methylcelluloseether (MCE, Abb. 6-1).

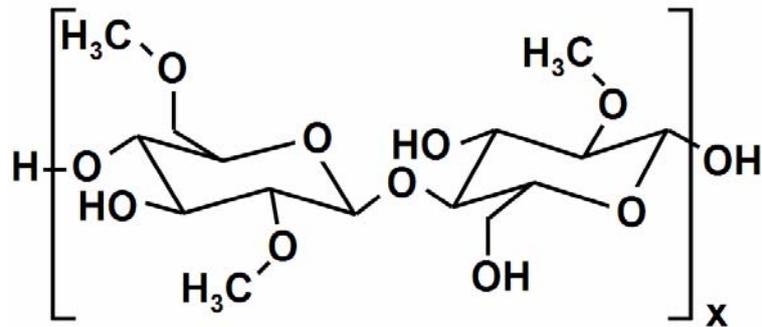


Abb. 6-1: Chemischer Grundbaueinheit einer Methylcelluloseether (MCE).

Der substituierte Grundring wird als Anhydroglycoseeinheit bezeichnet. Jeder Ring kann an drei Positionen mit Seitenketten substituiert werden. Zwei Anhydroglycoseeinheiten bilden die Grundbaueinheit. In der Herstellung der Celluloseether können wie aus einem Baukasten Gesamt- und Seitenkettenlänge beliebig zusammengestellt werden. Die Anzahl der Grundeinheiten kann zwischen 100 und 1000 liegen, und die Molmasse beträgt bis zu 150000 Dalton.

### C Eingabedatei des geochemischen Rechencodes PHREEQC

Die geochemische Modellrechnung einer HH-DH-Umwandlung wurde auf Basis der ermittelten Reaktionsraten in einer Eingabedatei für den geochemischen Rechencode PHREEQC umgesetzt. Im folgenden wird die Eingabedatei allgemein mit den kinetischen Konstanten dargestellt (Abb. 6-2):

## TITLE Halbhydrat (Bassanit) - Dihydrat (Gips) Umwandlung

## SOLUTION 1

```

units    mol/kgw
pH       5.8
temp     22.0

```

```

# Ca      0.0
# S(6)    0.0
# Na      0.0
# Cl      0.0
# K       0.0

```

## PHASES

```

aHH
CaSO4:0.5H2O = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 SO4-- + 0.5000 H2O
log_k -3.63
bHH
CaSO4:0.5H2O = + 1.0000 Ca++ + 1.0000 SO4-- + 0.5000 H2O
log_k -3.7275

```

## RATES

```

aHH
-start
  10 if (SI("aHH") >= 0) then goto 100
  20 n = 2
  30 k = 3.00E-5
  35 AV = parm(1) * m0 * 145.15
  40 rf = k*(1-(SR("aHH")))^n
  50 R = rf * AV * (M/MO)^0.67
  60 moles = R * TIME
  70 PUT (M,1)
  100 SAVE moles
-end
bHH
-start
  10 if (SI("bHH") >= 0) then goto 100
  20 n = 2.61
  30 k = 2.80E-4
  35 AV = parm(1) * m0 * 145.15
  40 rf = k*(1-(SR("bHH")))^n
  50 R = rf * AV * (M/MO)^0.67
  60 moles = R * TIME
  70 PUT (M,2)
  100 SAVE moles
-end

```

```

Gypsum
-start
10 if (SI("Gypsum") <= 0) then goto 300
20 if (SI("Gypsum") >= 1.8) then goto 120
30 n = 2
40 k = -6.3857E-7
45 AV = parm(1) * m0 * 172.17
50 rf = k*(1-SR("Gypsum"))^n
60 R = rf * AV * (M/MO)^0.67
70 moles = R * TIME
80 PUT (M,3)
100 Goto 300
120 if (SI("Gypsum") >= 4.1 ) then goto 230
140 o = 2
150 l = -3,1555E-7
155 AV = parm(1) * m0 * 172.17
160 rf = 1*(1-SR("Gypsum"))
170 R = rf * AV * (M/MO)^0.67
180 moles = R * TIME
190 PUT (M,3)
200 Goto 300
230 p = 1.70543E-6
235 q = 3.30583
240 r = -3.00635E-6
245 AV = parm(1) * m0 * 172.17
250 rf = r+(p*exp(q/(1-SR("Gypsum"))))
260 R = rf * AV * (M/MO)^0.67
270 moles = R * TIME
280 PUT (M,3)
300 SAVE moles

-end
KINETICS 1
aHH
-m          1E-20          #Masse in M
-m0         1E-20          #initiale Masse in M
-parms xy          #spezifische Oberfläche in m2/g
bHH
-m          1E-20          #Masse in M
-m0         1E-20          #initiale Masse in M
-parms xy          #spezifische Oberfläche in m2/g
Gypsum
-m          1E-20          #Masse in M
-m0         1E-20          #initiale Masse in M
-parms xy          #spezifische Oberfläche in m2/g

-steps 1234 in 56 steps #virtuelle Phreeqc-Zeit /s
INCREMENTAL_REACTIONS true

```

**Abb. 6-2:** Eingabedatei des geochemischen Rechenprogramms PHREEQC zur Modellierung der HH-DH-Umwandlung auf Basis der experimentell ermittelten Reaktionsraten.

Als Variable müssen die initiale  $\alpha$ - oder  $\beta$ -HH-Masse sowie die gebildete DH-Masse angegeben werden. Weiterhin kann die Reaktionszeit und die Schrittweite im Zeitintervall im ‚Kinetics -steps‘ vorgegeben werden.

Ergänzend können die berechneten Daten zum Lösungsumsatz sowie für die abnehmende HH- bzw. zunehmende DH-Masse als Funktion der Zeit graphisch ausgegeben werden (Abb. 6-3) und in eine Datei auf einem Datenträger abgespeichert werden (Abb. 6-4).

```

USER_GRAPH
  -headings          time[sec] c(Ca2+)[M] a-HH[M] b-HH[M] DH[M]
  -chart_title       "HH dissolution - DH precipitation"
  -axis_titles       "time [sec]" "Ca2+ [M]"
  -axis_scale        x_axis 0 5400 1000 500
  -axis_scale        y_axis 0 0.15 0.05 0.01
  -start
      10 GRAPH_X TOTAL_TIME
      20 GRAPH_Y TOT("Ca") GET(1) GET(2) GET(3)
  -end

```

**Abb. 6-3:** Graphische Ausgabe in der Eingabedatei des geochemischen Rechencodes PHREEQC.

```

SELECTED_OUTPUT
  file  blabla15.txt
  reset false

USER_PUNCH
  -headings          time[sec] c(Ca2+)[M] a-HH[M] b-HH[M] DH[M]
      10 PUNCH TOTAL_TIME TOT("Ca") GET(1) GET(2) GET(3)

```

**Abb. 6-4:** Datenspeicherung (Konzentration der Lösung und Massen der Festphasen) in der Eingabedatei des geochemischen Rechencodes PHREEQC.

## D Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Niemann, L. and Bosbach, D., 2002. Auflösung und Kristallisation im System  $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ : Quantitative Modellierung der Reaktionskinetik. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral., 14(1): 119.

Niemann, L. and Bosbach, D., 2002. Von Bassanit zu Gips: Auflösungs- und Kristallisationskinetik. In: A. Schaper, R. Trettin, B. Wöstmann, U. Sondermann and W. Wisser (Editors), CD-ROM Marburger Gipstagung - Abformmassen, Modell und Einbettmassen, Philipps-Universität Marburg.

Niemann, L. and Bosbach, D., 2003. Kristallwachstum und Auflösung im System  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ : Ein makroskopisch / mikroskopischer Ansatz. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral., 15(1): 140.

Niemann, L. and Bosbach, D., 2003. Auflösung und Kristallisation von  $\text{CaSO}_4$ -Phasen: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab, Kurzreferate der Fachgruppe Bauchemie, GDCh-Jahrestagung Chemie 2003, München. GDCh, Frankfurt, pp. 7.

Niemann, L. and Bosbach, D., 2003. Auflösung und Kristallisation von  $\text{CaSO}_4$ -Phasen: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab. In: J. Plank and D. Stephan (Editors), *Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis*, GDCh-Monographie, Bd. 27. GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Frankfurt, pp. 77-83.

Niemann, L. and Bosbach, D., 2003. Makroskopische Reaktionsmechanismen und mikroskopische Reaktionsraten von  $\text{CaSO}_4$ -Phasen. In: F.H. Wittmann, A. Gerdes and R. Nüesch (Editors), *6th International Conference on Materials Science and Restoration MSR-VI*. Aedificatio Publishers, Karlsruhe.

Niemann, L., Walther, C. and Bosbach, D., 2004. Keimbildung im System  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ : Eine in-situ Charakterisierung mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown Detektion. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 16(1): 98.

Niemann, L., Walther, C. and Bosbach, D., 2004. In-situ Charakterisierung der Gips-Keimbildung. In: J. Neubauer and F. Götz-Neunhoeffler (Editors), *Tagung Bauchemie in Erlangen*, GDCh-Monographie, Bd. 31. GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Frankfurt, pp. 243-244.

Niemann, L., Walther, C. and Bosbach, D., 2005. Kinetics of gypsum nucleation: An in-situ LIBD determination of homogeneous and heterogeneous nuclei (in Vorbereitung). *Chemical Geology*.

## Literaturverzeichnis

Abriel, W., 1983. Calcium Sulfat Subhydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ . Acta Crystallographica C(39): 956-958.

Abriel, W. and Nesper, R., 1993. Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  mit Röntgenbeugungsmethoden und mit Potentialprofil-Rechnungen. Zeitschrift für Kristallographie(205): 99-112.

Alimi, F., Elfil, H. and Gadri, A., 2003. Kinetics of the precipitation of calcium sulfate dihydrate in a desalination unit. Desalination(157): 9-16.

Al-Sabbagh, A., Widua, J. and Offermann, H., 1996. Influence of different admixtures on the crystallization of calcium sulfate crystals. Chemical Engineering Communications(154): 133-145.

Amathieu, L. and Boistelle, R., 1986. Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives inducing  $\{-101\}$  faces. Journal of Crystal Growth(79): 169-177.

Amathieu, L. and Boistelle, R., 1987. Zur Fremdstoffbeeinflussung des Wachstums von Gips: Auswirkungen auf die Kinetik der Hydratation, auf Kristalltextur und die mechanischen Eigenschaften. Chemie Ingenieur Technik, 59(11): 858-860.

Amathieu, L. and Boistelle, R., 1988. Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate in water. Journal of Crystal Growth, 88(2): 183-192.

Appelo, C.A.J., Beekmann, H.E. and Oosterbaan, A.W.A., 1984. Hydrochemistry of springs from dolomite reefs in the southern Alps of Northern Italy. International Association of Hydrology - Scientific Publications(150): 125-138.

Atkins, P.W., 1994. Physikalische Chemie, 2. Auflage. VCH, Weinheim.

Badens, E., Veessler, S. and Boistelle, R., 1999. Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. Journal of Crystal Growth(198-199): 704-709.

Becker, R. and Döring, W., 1935. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. Annalen der Physik, 5(24): 719-752.

Bennema, P. and Söhnel, O., 1990. Journal of Crystal Growth(102): 547.

Bensted, J., 1976. Characterization of sulphate bands in the IR-spectra of minerals. *Naturwissenschaften*(63): 193.

Bensted, J. and Prakash, S., 1968. Investigation of the Calcium Sulphate-Water System by Infrared Spectroscopy. *Nature*(219): 60-61.

Berner, R.A., 1980. *Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press, Princeton.

Bertoldi, G.A., 1978. Die Beeinflussung der Form- und Kristallitgröße von gefällttem Calciumsulfatdihydrat sowie die Bedingungen der Dehydratation. *Zement-Kalk-Gips*, 31(12): 626-629.

Bezou, C., Nonat, A., Mutin, J.-C., Norlung Christiansen, A. and Lehmann, M., 1995. Investigation of the crystal structure of  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O and CaSO<sub>4</sub> · 0,6 H<sub>2</sub>O by powder diffraction methods. *Journal of Solid State Chemistry*(117): 165-176.

Binnig, G., Quate, C.F. and Gerber, C., 1986. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*(56): 930-933.

Boisvert, J.P., Domenech, M., Foissy, A., Persello, J. and Mutin, J.C., 2000. Hydration of calcium sulfate hemihydrate (CaSO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O) into gypsum (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O). The influence of the sodium poly(acrylate)/surface interaction and molecular weight. *Journal of Crystal Growth*, 220(4): 579-591.

Bosbach, D., 2002. Kristallwachstum im molekularen Maßstab, Mechanismen und Kinetik. In: W. Voigt (Editor), *Freiberger Forschungsberichte*. Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, pp. 1-16.

Bosbach, D., Hall, C. and Putnis, A., 1998. Mineral precipitation and dissolution in aqueous solution: in-situ microscopic observations on barite (001) with atomic force microscopy. *Chemical Geology*, 151(1-4): 143-160.

Bosbach, D. and Hochella Jr., M.F., 1996. Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: a scanning force microscopy study. *Chemical Geology*, 132(1-4): 227-236.

Bosbach, D., Jordan, G. and Rammensee, W., 1995. Crystal growth and dissolution kinetics of gypsum and fluorite: an in situ scanning force microscope study. *European Journal of Mineralogy*, 7: 267-276.

Bosbach, D., Junta-Rosso, J.L., Becker, U. and Hochella Jr., M.F., 1996. Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by Scanning Force Microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17): 3295-3304.

Bosbach, D. and Rammensee, W., 1994. In-situ investigation of growth dissolution on the (010) surface of gypsum by scanning force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2): 843-849.

Brandse, W.P. and van Rosmalen, G.M., 1977. The influence of sodium chloride on the crystallization rate of gypsum. *Journal of inorganic nucleation chemistry*, 39: 2007-2010.

Brandt, F., 2003. Heterogene Reaktionsmechanismen und deren Kinetik an Schichtsilikatoberflächen, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 88 pp.

Brandt, F. and Bosbach, D., 2001. Bassanite ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) dissolution and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) precipitation in the presence of cellulose ethers. *Journal of Crystal Growth*, 233(4): 837-845.

Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Bärsch, E., Arnold, T. and Bernhard, G., 2003. Chlorite dissolution in the acid pH-range: a combined microscopic and macroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(8): 1451-1461.

Brunauer, S., Emmet, P.S. and Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*(60): 1873-1876.

Bundschuh, T., Hauser, W., Kim, J.I., Knopp, R. and Scherbaum, F.J., 2001. Determination of colloid size by 2-D optical detection of laser induced plasma. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180(3): 285-293.

Burton, W.K., Cabrera, N. and Frank, F.C., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions A*(243): 299-358.

Bushuev, N.N., 1982. Water of Crystallisation in the  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,67}$  and  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  Structures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*(27): 344-347.

Cabrera, N. and Vermilyea, D.A., 1958. In: R. Doremus, B. Roberts and D. Turnbull (Editors), *Growth and perfection of crystals*. Wiley & Sons, New York, New York.

Cavazzi, A., 1912. Das gelatinöse Calciumsulfat und das Abbinden des Gipses. *Kolloid Zeitschrift*(11): 196.

Chappuis, J., 1999. A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3): 223-241.

Chatterji, S. and Jeffery, J.W., 1963. Crystal growth during the hydration of  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . *Nature*(200): 463-464.

Chen, P.-C., Tai, C.Y. and Shih, S.-M., 1992. Control of crystal habit and particle morphology of calcium sulfite hemihydrate crystals. *Journal of Crystal Growth*, 123(1-2): 277-286.

Chiang, P.-P., Donohue, M.D. and Katz, J.L., 1987a. A kinetic approach to crystallization from ionic solution, I. Crystal growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(1): 230-250.

Chiang, P.-P., Donohue, M.D. and Katz, J.L., 1987b. A kinetic approach to crystallization from ionic solution, II. Crystal nucleation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(1): 251-265.

Christoffersen, J., Rostrup, E. and Christoffersen, M.R., 1991. Relation between interfacial surface tension of electrolyte crystals in aqueous suspension and their solubility; a simple derivation based on surface nucleation. *Journal of Crystal Growth*(113): 599-605.

Christoffersen, M.R., Christoffersen, J., Weijnen, M.P.C. and Van Rosmalen, G.M., 1982. Crystal growth of calcium sulphate dihydrate at low supersaturation. *Journal of Crystal Growth*, 58(3): 585-595.

Dana, J.D. and Dana, E.S., 1951. *The Systems in Mineralogy*. Wiley & Sons, New York.

Davies, C.W., 1938. The extent of dissociation of salt in water. VIII An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constant of some sulfates. *Journal of the Chemical Society*: 2093-2098.

Davies, C.W., 1962. *Ion associations*. Butterworth, London.

De Jong, W.F. and Bouman, 1939. Das reziproke und das Bravaische Gitter von Gips. *Zeitschrift für Kristallographie*(100): 275-276.

Debye, P. and Hückel, E., 1923. Zur Theorie der Elektrolyte. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9): 185-206.

Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1998. Sulphates: gypsum, Rockforming Minerals, Band 5B, Non-silicates. Longman Group Limited, London, pp. 40-93.

Derjabina, M.V. and Mishchenko, K.P., 1949. Problems of kinetics and catalysis. USSR Acad. Sci., Moscow-Leningrad, pp. 123-126.

Dove, P.M. and Platt, F.M., 1996. Compatible real-time rates of mineral dissolution by atomic force microscopy (AFM). *Chemical Geology*, 127(4): 331-338.

Dove, S.B., 2002. Image Tool 3. UTHSCSA, <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.

Eipeltauer, E., 1960. Erzeugung von kriechfesten Hartgipsen. *Zement-Kalk-Gips*(6): 259.

Fiedler, H., 1958. Über die Untersuchungen des Abbindevorgangs bei Gips mit Kleinwinkelstreuung und Debye-Scherrer Verfahren. *Sillikatt*.(12): 546.

Forg, G., 1989. Einfluß von verschiedenen Verzögerern auf die Kristallisation und die Festigkeit von Stuckgips. *Zement-Kalk-Gips*, 42(5): 229-232.

Freyer, D. and Voigt, W., 2003. Crystallization and Phase Stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub> - based Salts. *Monatshefte für Chemie*, 134(5): 693-719.

Gallitelli, P., 1933. Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidrito soluble. *Periodico di Mineralogia di Roma*(4): 1-42.

Gibbs, J.W., 1948. *Collected Works*, Vol. 1. Yale University Press.

Gossner, B., 1937. Über Sulfate und Phosphonate mit ähnlichem Kristallgitter. *Zeitschrift für Kristallographie*(96): 488-492.

Griffith, W.P., 1987. In: R.J.H. Clark and R.E. Hester (Editors), *Spectroscopy of Inorganic-based Materials*. J. Wiley & Sons Ltd., pp. 119.

Hall, C. and Bosbach, D., 2003. Scanning probe microscopy: A new view of the mineral surface. In: S. Mindess and J. Skalny (Editors), *Materials science of concrete VI*. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 43081, pp. 101-128.

Hartman, P., 1987. Modern PBC theory. In: I. Sunagawa (Editor), *Morphology of crystals*. Terra Scientific Publishing Company, pp. 269-319.

Haubert, P. and Krönert, W., 1977. Untersuchungen zu den ersten Stadien des Abbindens von Gips. *Tonind. Ztg.*, 101(2): 28-32.

He, S., Oddo, J.E. and Tomson, M.B., 1994a. The Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162(2): 297-303.

He, S., Oddo, J.E. and Tomson, M.B., 1994b. The seeded growth of calcium sulfate dihydrate crystals in NaCl solutions up to 6 m and 90 °C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163: 372-378.

Heimann, R.B., 1975. *Auflösung von Kristallen*. Springer, Wien.

Henning, O. and Brockner, O., 1990. Zur optimalen Verzögererwirkung der Citronensäure auf die Gipshydratation. *Zement-Kalk-Gips*, 43(7): 357-360.

Higgins, S.R., Bosbach, D., Eggleston, C.M. and Knauss, K.G., 2000. Kink Dynamics and Step Growth on Barium Sulfate (001): A Hydrothermal Scanning Probe Microscopy Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(30): 6978-6982.

Hill, A.E., 1937. The Transition of Gypsum to Anhydrite. *Journal of the American Chemical Society*(59): 2242-2244.

Horcas, I., 2004. *Windows Scanning X (Force, Tunneling, Near Optical, ...) Microscope (WSxM)*. Nanotec Electronica, Madrid, Spain.

Hulett, G.A. and Allen, L.E., 1902. The solubility of gypsum. *Journal of the American Chemical Society*(24): 667-679.

Hummel, H.U., Freyer, D., Schneider, J. and Voigt, W., 2003. Die Wirkung von Additiven auf den Kristallhabitus von Alpha-Calciumsulfat-Hemihydrat - Experimentelle Befunde und molekulare Simulationen. *Zkg International*, 56(10): 61-69.

Hünger, K.-J. and Henning, O., 1988. On the crystallization of gypsum from supersaturated solutions. *Cryst. Res. Technol.*, 23(9): 1135-1143.

Jeschke, A.A., 2002. *Lösungskinetik von Gips und Anhyrit*, Universität Bremen, Bremen, 120 pp.

Johnson, J., 2000. PhreeqC Database File llnl.dat, Revision 1.11, Anderson, G.; Parkhurst, D., Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550-9234.

- Junta-Rosso, J.L., Hochella Jr., M.F. and Rimstidt, J.D., 1997. Linking microscopic and macroscopic data for heterogeneous reactions illustrated by the oxidation of manganese(II) at mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(1): 149-159.
- Kind, M. and Mersmann, A., 1983. Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässriger Lösung. *Chemie Ingenieur Technik*, 55(9): 720-721.
- Kleber, W., 1990. Einführung in die Kristallographie. Verlag Technik GmbH, Berlin, 416 pp.
- Klepetsanis, P.G. and Koutsoukos, P.G., 1989. Precipitation of calcium sulfate dihydrate at constant calcium activity. *Journal of Crystal Growth*, 98(3): 480-486.
- Kockapan, C. and Jung, M., 1992. Untersuchung zur Struktur des "Zahnbürstenbaums" *Salvadore Persica*. *Quintessenz*(43): 66-77.
- Komarov, V.F., Severin, A.V. and Melikhov, I.V., 2000. Fluctuations in growth rate of gypsum crystals. *Crystallography Reports*, 45(2): 329-335.
- Koslowski, T. and Ludwig, U., 1999. The effect of admixtures in the production and application of building plasters. *Zkg International*, 52(5): 274-+.
- Kossel, W., 1927. Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl.*: 135-143.
- Kruis, A. and Späth, H., 1951. Forschungen und Fortschritte auf dem Gipsgebiet seit 1939. *TIZ-Zbl.*, 75(21/22): 341-351.
- Kuzel, H.J. and Hauner, M., 1987. Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III. *Zement-Kalk-Gips*(40): 628-632.
- Lager, G.A., Armbruster, T., Rotella, F.J., Jorgensen, J.D. and Hinks, D.G., 1984. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : hemihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,50 \text{H}_2\text{O}$ , and  $\gamma\text{-CaSO}_4$ . *American Mineralogist*(69): 910-918.
- Lancia, A., Musmarra, D. and Prisciandaro, M., 1999. Measuring induction period for calcium sulfate dihydrate precipitation. *AIChE Journal*, 45(2): 390-397.
- Lasaga, A.C., 1998. Kinetic theory in the earth science. Princeton University Press, Princeton, New Jersey 08540, 811 pp.

Lasaga, A.C. and Lüttge, A., 2001. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. *Science*, 291(5512): 2400-2404.

Lavoisier, A.L., 1768. Analyse du gypse. *Memoires de Mathematique et de Physique presentes a l'Academie Royale ds Sciences*(5): 341-357.

Le Chatelier, H., 1887. *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Dunod, Paris.

Le Chatelier, H., 1919. Crystalloids against colloids in the theory of cements. *Trans. Farad. Soc.*, 14: 8-11.

Lewry, A.J. and Williamson, J., 1994a. Part I The hydration of calcium sulphate hemihydrate. *Journal of Materials Science*(29): 5279-5284.

Lewry, A.J. and Williamson, J., 1994b. Part II The development of microstructure and strength. *Journal of Materials Science*(29): 5524-5528.

Lewry, A.J. and Williamson, J., 1994c. Part III The Effect of additives and impurities. *Journal of Materials Science*(29): 6085-6090.

Liang, Y., Baer, D.R., McCoy, J.M., Amonette, J.E. and Lafemina, J.P., 1996. Dissolution kinetics at the calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4883-4887.

Lide, D.R., 2004/2005. *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio.

Linnikov, O.D., 1999. Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface. *Desalination*, 122(1): 1-14.

Linnikov, O.D., 2000. Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 3. Variations of calcium sulphate crystal growth rates at its crystallization on a heat-exchange surface. *Desalination*, 128(1): 47-55.

Liu, S.-T., 1970. The kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Crystal Growth*, 6: 281-289.

Liu, S.-T. and Nancollas, G.H., 1971. The kinetics of dissolution of calcium sulfate dihydrate. *J. inorg. nucl. Chem.*, 33: 2311-2316.

- Liu, S.-T. and Nancollas, G.H., 1973. Linear crystallization and induction-period studies of the growth of calcium sulphate dihydrate crystals. *Talanta*, 20(2): 211-216.
- Mahmoud, M.H.H., Rashad, M.M., Ibrahim, I.A. and Abdel-Aal, E.A., 2004. Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(1): 99-105.
- Merkel, B.J. and Planer-Friedrich, B., 2002. *Grundwasserchemie*. Springer, Berlin, 219 pp.
- Mersmann, A., 1990. Calculation of interfacial tensions. *Journal of Crystal Growth*, 102(4): 841-847.
- Middendorf, B., 2003. Physico-mechanical and microstructural characteristics of historic and restoration mortars based on gypsum: Current knowledge and perspective, *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and case Studies*. Geological Society, London, pp. 165-176.
- Mullin, J.W., 2001. *Crystallization*, Fourth Edition. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Murat, M., Foucault, M. and Karmazsin, E., 1977. Sulfates de calcium et matériaux dérivés. *Colloq. Intern. de la RILEM*.
- Nancollas, G.H., Reddy, M.M. and Tsai, F., 1973. Calcium sulfate dihydrate crystal growth in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Crystal Growth*, 20: 125-134.
- Nancollas, G.H., White, W., Tsai, F. and Maslow, W., 1979. The kinetics and mechanism of formation of calcium sulfate scale minerals - the influence of inhibitors. *Corrosion*(35): 304-308.
- Nielsen, A.E., 1964. *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt (M.).
- Nielsen, A.E. and Söhnel, O., 1971. Interfacial tensions electrolyte crystal-aqueous solution, from nucleation data. *Journal of Crystal Growth*(11): 233-242.
- Nyvtl, J., Söhnel, O., Matuchova, m. and Broul, M., 1985. *The kinetics of industrial crystallization*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- Oelkers, E., 1996. Physical and chemical properties of rocks and fluids for chemical mass transport calculations. *Reviews in Mineralogy*(34): 131-182.

Packter, A., 1974. The precipitation of calcium sulphate dihydrate from aqueous solution: Induction periods, crystal numbers and final size. *Journal of Crystal Growth*, 21(2): 191-194.

Park Scientific Instruments, 1993-1996. A practical guide to scanning probe microscopy.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) -- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312p, Denver, Colorado.

Pedersen, B.F. and Semmingsen, D., 1982. Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallographica Section B*(38): 1074-1077.

Peredenj, I.A., 1956. Theorie der Bildung, Erhärtung und Festigkeit von normalem Gips und hochfestem Gips GP. *Chem. Techn.*(8): 659.

Pina, C.M., Bosbach, D., Prieto, M. and Putnis, A., 1998. Microtopography of the barite (0 0 1) face during growth; AFM observations and PBC theory. *Journal of Crystal Growth*, 187(1): 119-125.

Pitzer, K.S., 1979. Theory: Ion interaction approach. In: R.M. Pytkowicz (Editor), *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, pp. 157-208.

Pitzer, K.S., 1987. A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. In: I.S.E. Carmichael and H.P. Eugster (Editors), *Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts*. Mineralogical Society of America, pp. 97-142.

Pitzer, K.S., 1991. *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Prisciandaro, M., Lancia, A. and Musmarra, D., 2001. Calcium sulfate dihydrate nucleation in the presence of calcium and sodium chloride salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(10): 2335-2339.

Raman, C.V. and Krishnan, K.S., 1928. The optical analog of the Compton effect. *Nature*, 121: 711.

Rimstidt, J.D. and Dove, P.M., 1986. Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geology*(50): 2509-2516.

Ross, S.D., 1972. *Inorganic Infrared and Raman Spectra*. McGraw-Hill Book Company Ltd., London.

Sattler, H., 1994. Bedeutung der Porosität für die Eigenschaften von Gips erhärtungsprodukten. *Zement-Kalk-Gips*.

Scherbaum, F.J., Knopp, R. and Kim, J.I., 1996. Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 63(3): 299-306.

Schmitt, B., 2004. Development of single photon counting detectors at the Swiss Light Source. *NIM A*(518): 436.

Shindo, H., Seo, A. and Watabe, T., 2001. Structures of the  $\text{CaSO}_4(001)$  surface studied with atomic force microscopy in air and in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(2): 230-234.

Shindo, H., Shitagami, K., Kondo, S. and Sea, A., 1999a. Atomic force microscopic observations of directional layer growth and dissolution of sulfate minerals. *Journal of Crystal Growth*(198/199): 253-257.

Shindo, H., Shitagami, K., Kondo, S. and Seo, A., 1999b. Atomic force microscopic observation of directional layer growth and dissolution on surfaces of sulfate minerals. *Journal of Crystal Growth*, 199: 253-257.

Simon, B. and Bienfait, M., 1965. Structure et Mécanisme de Croissance du Gypse. *Acta Crystallographica*, 19: 750-756.

Smykatz-Kloss, W., Hötzl, H., Istrate, G., Koessl, H. and Wohlich, S., 1985. Vorkommen und Entstehung von Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) im Gipskarstgebiet von Foum Tatahouine, Süd-Tunesien. *Chemie der Erde*(44): 66-77.

Söhnel, O., 1982. Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data. *Journal of Crystal Growth*, 57(1): 101-108.

Söhnel, O. and Handlirova, 1984. Precipitation of Strontium Sulphate. *Cryst. Res. Technol.*, 19(4): 477-490.

- Söhnel, O. and Mullin, J.W., 1988. Interpretation of crystallization induction periods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 123(1): 43-50.
- Stark, J. and Wicht, B., 1999. The history of gypsum and gypsum plaster. *Zkg International*, 52(10): 527.
- Stranski, I.N., 1928. Zur Theorie des Kristallwachstums. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 136: 259-278.
- Strunz, H., 1942. Isotypie zwischen  $\text{YPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . *Naturwissenschaften*(30): 64.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface*. Wiley & Sons, New York.
- Sunagawa, I., 1994. Investigations of crystal growth in earth and planetary sciences. In: D.T.J. Hurle (Editor), *Handbook of crystal growth*. Elsevier, Amsterdam.
- Teng, H.H., 2004. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(2): 253-262.
- Teng, H.H., Dove, P.M. and De Yoreo, J.J., 2000. Kinetics of calcite growth: surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2255-2266.
- Tiemann, H. et al., 2002. Calcium sulfate hemihydrate in statolithes of deep-sea medusa. *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions*: 1266-1268.
- Treibus, E.B., Moshkin, S.V. and Il'inskaya, T.G., 1981. Growth Kinetics of Gypsum Crystals. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 55(1): 58-60.
- van Rosmalen, G.M., 1981. Scale prevention. Study on the crystallisation of calcium sulfate and barium sulfate with and without inhibitors. PhD Thesis. Delft University Press, Delft.
- van Rosmalen, G.M., Daudey, P.J. and Marchee, W.G.J., 1981. An analysis of growth experiments of gypsum crystals in suspension. *Journal of Crystal Growth*, 52(2): 801-811.
- van Rosmalen, G.M., Marchee, W.G.J. and Bennema, P., 1976. A comparison of gypsum crystals grown in silica gel and agar in the presence of additives. *Journal of Crystal Growth*, 35(2): 169-176.

- Vellmer, C. and Middendorf, B., 2004. Moderne und historische Gipsbaustoffe: Einfluss der Mikrogefüge auf die makroskopischen Materialeigenschaften. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 16(1).
- Volmer, M. and Weber, A., 1926. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119: 277-301.
- Walther, C., Bitea, C., Hauser, W., Kim, J.I. and Scherbaum, F.J., 2002. Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 195(3-4): 374-388.
- Walton, A.G., 1969. Chapter 5: Nucleation in liquids and solution. In: A.C. Zettlemoyer (Editor), *Nucleation*. Merceel Dekker, New York.
- Weijnen, M.P.C. and Van Rosmalen, G.M., 1986. Adsorption of phosphonates on gypsum crystals. *Journal of Crystal Growth*, 79(1): 157-168.
- Weijnen, M.P.C., van Rosmalen, G.M., Bennema, P. and Rijpkema, J.J.M., 1987. The adsorption of additives at the gypsum crystal surface: A theoretical approach: I. Determination of the interfacial bond energies. *Journal of Crystal Growth*, 82(3): 509-527.
- Wirsching, F., 1983. Gips. In: Winacker and Küchler (Editors), *Chemische Technologie*. Carl Hanser Verlag, pp. 262-275.
- Witkamp, G.J., van der Eerden, J.P. and van Rosmalen, G.M., 1990. Growth of gypsum: I. Kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 102(1-2): 281-289.
- Wolery, T.J., 1992a. EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide. UCRL-MA-110662 PT I.
- Wolery, T.J., 1992b. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, UCRL-MA-110662 PT III.
- Wolery, T.J. and Daveler, S.A., 1992. EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous systems: theoretical manual, user's guide, and related documentation. UCRL-MA-110662 PT IV.
- Wooster, W.A., 1936. On the crystal structure of gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Kristallographie*(94): 375-396.

Wu, W. and Nancollas, G.H., 1999. Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods. *Advances in Colloid and Interface Science*, 79(2-3): 229-279.

Yamamoto, H. and Kennedy, G.C., 1969. Stability relations in the system  $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267 A: 550-557.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

**Name** Lars Eric Niemann

**Geburtsdatum** 21.07.1974

**Geburtsort** Hagen, Westfalen

### Wissenschaftlicher Werdegang

---

**Grundschule** 1981 bis 1985 Grundschule Wehringhausen, heutige Emil-Schumacher-Schule, in Hagen, Westfalen

**Gymnasium** 1985 bis 1994 Fichte-Gymnasium in Hagen, Westfalen, Abschluß im Mai 1994 mit Abitur

**Universität** WS 1994/95 bis SS 2001 immatrikuliert für den Studiengang Mineralogie an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster

Mineralogie Vordiplom im April 1997

Februar 1998 bis März 2000 studentische Hilfskraft am Institut für Planetologie, Westfälische Wilhelms-Universität in Münster: Rasterelektronenmikroskopische Klassifizierung von Meteoriten mittels EDX

Mündliche Diplom-Prüfungen im Mai 1999, Studienschwerpunkt Kristallographie, Nebenfächer Physikalische Chemie und Metallkunde

Juli 1999 bis März 2000 Diplomarbeit am Institut für Mineralogie und am Institut für Planetologie, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster in Kooperation mit BASF Coatings AG, Hiltrup. Thema: „Identifikation von Störungen in Automobilbeschichtungen mit Hilfe röntgenographischer und anderer analytischer Methoden“

**Forschung** Mai 2000 bis Juli 2000 studentische, dann August 2000 bis Juni 2001 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms-Universität in Münster. Thema: „Adsorptions- und Durchfluß-Experimente an Baryt unter Anwesenheit verschiedener Kristallisationsinhibitoren“

Mineralogie-Diplom im Juli 2000

**Promotion** Juli 2001 bis September 2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des DFG-Projekts „Mikroskopische Kristallisationsprozesse und makroskopische Materialkennwerte von CaSO<sub>4</sub>-Phasen: Oberflächenreaktivität, Reaktionskinetik und Gefügeeigenschaften“ bei Priv.-Doz. Dr. Dirk Bosbach am Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, in Kooperation mit Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Schmidt und Dr. Bernhard Middendorf, Institut für konstruktiven Ingenieurbau, Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens, Universität Kassel

**In der Reihe "Karlsruher Geochemische Hefte" (ISSN 0943-8599)  
sind erschienen:**

**Band 1: U. Kramar (1993)**

Methoden zur Interpretation von Daten der geochemischen  
Bachsedimentprospektion am Beispiel der Sierra de San Carlos/ Tamaulipas Mexiko

**Band 2: Z. Berner (1993)**

S-Isotopengeochemie in der KTB - Vorbohrung und Beziehungen zu den Spuren-  
elementmustern der Pyrite

**Band 3: J.-D. Eckhardt (1993)**

Geochemische Untersuchungen an jungen Sedimenten von der Galapagos-  
Mikroplatte:  
Hydrothermale und stratigraphisch signifikante Signale

**Band 4: B. Bergfeldt (1994)**

Lösungs- und Austauschprozesse in der ungesättigten Bodenwasserzone und  
Auswirkungen auf das Grundwasser

**Band 5: M. Hodel (1994)**

Untersuchungen zur Festlegung und Mobilisierung der Elemente As, Cd, Ni und Pb  
an ausgewählten Festphasen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von  
Huminstoffen.

**Band 6: T. Bergfeldt (1995)**

Untersuchungen der Arsen- und Schwermetallmobilität in Bergbauhalden und  
kontaminierten Böden im Gebiet des Mittleren Schwarzwaldes.

**Band 7: M. Manz (1995)**

Umweltbelastungen durch Arsen und Schwermetalle in Böden, Halden, Pflanzen und  
Schlacken ehemaliger Bergbaugebiete des Mittleren und Südlichen Schwarzwaldes.

**Band 8: J. Ritter (1995)**

Genese der Mineralisation Herrmanngang im Albtalgranit (SE-Schwarzwald) und  
Wechselwirkungen mit dem Nebengestein.

**Band 9: J. Castro (1995)**

Umweltauswirkungen des Bergbaus im semiariden Gebiet von Santa Maria de la  
Paz, Mexiko.

**Band 10: T. Rüde (1996)**

Beiträge zur Geochemie des Arsens.

**Band 11: J. Schäfer (1998)**

Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter Platin-Gruppen-Elemente (PGE) in  
verschiedenen Umweltkompartimenten.

**Band 12: M. A. Leosson (1999)**

A Contribution to the Sulphur Isotope Geochemistry of the Upper Continental Crust:  
The KTB Main Hole - A Case Study

**Band 13: B. A. Kappes (2000)**

Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen durch saure Grubenabwässer in  
Bergbaualtlasten der Ag-Pb-Zn-Lagerstätte in Wiesloch

**Band 14: H. Philipp (2000)**

The behaviour of platinum-group elements in petrogenetic processes:  
A case study from the seaward-dipping reflector sequence (SDRS), Southeast  
Greenland volcanic rifted margin

**Band 15: E. Walpersdorf (2000)**

Nähr- und Spurenelementdynamik im Sediment/Wasser-Kontaktbereich nach einer  
Seekreideaufspülung - Pilotstudie Arendsee -

**Band 16: R. H. Kölbl (2000)**

Models of hydrothermal plumes by submarine diffuse venting in a coastal area: A  
case study for Milos, South Aegean Volcanic Arc, Greece

**Band 17: U. Heiser (2000)**

Calcium-rich Rhodochrosite layers in Sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea, as  
Indicators for Seawater Inflow

**In der Fortsetzungsreihe "Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte"**  
**(ISSN 1618-2677) sind bisher erschienen:**

**Band 18: S. Norra (2001)**

Umweltgeochemische Signale urbaner Systeme am Beispiel von Böden, Pflanzen,  
und Stäuben in Karlsruhe

**Band 19: M. von Wagner, Alexander Salichow, Doris Stüben (2001)**

Geochemische Reinigung kleiner Fließgewässer mit Mangankiesen, einem  
Abfallsprodukt aus Wasserwerken (GReiFMan)

**Band 20: U. Berg (2002)**

Die Kalzitapplikation als Restaurierungsmaßnahme für eutrophe Seen – ihre  
Optimierung und Bewertung

**Band 21: Ch. Menzel (2002)**

Bestimmung und Verteilung aquatischer PGE-Spezies in urbanen Systemen

**Band 22: P. Graf (2002)**

Meta-Kaolinit als latent-hydraulische Komponente in Kalkmörtel

**Band 23: D. Buqezi-Ahmeti (2003)**

Die Fluidgehalte der Mantel-Xenolithe des Alkaligesteins-Komplexes der Persani-Berge, Ostkarpaten, Rumänien: Untersuchungen an Fluid-Einschlüssen

**Band 24: B. Scheibner (2003)**

Das geochemische Verhalten der Platingruppenelemente bei der Entstehung und Differenzierung der Magmen der Kerguelen-Flutbasaltprovinz (Indischer Ozean)

**Ab Band 25 erscheinen die Karlsruher Mineralogischen und Geochemischen Hefte im Karlsruher Universitätsverlag online unter der Internetadresse**

**<http://www.uvka.de/univerlag/institut.php?fakultaet=1>**

**Auf Wunsch sind beim Karlsruher Universitätsverlag gedruckte Exemplare erhältlich („print on demand“).**

**Band 25: A. Stögbauer (2005)**

Schwefelisotopenfraktionierung in abwasserbelasteten Sedimenten - Biogeochemische Umsetzungen und deren Auswirkung auf den Schwermetallhaushalt

**Band 26: X. Xie (2005)**

Assessment of an ultramicroelectrode array (UMEA) sensor for the determination of trace concentrations of heavy metals in water

**Band 27: F. Friedrich (2005)**

Spectroscopic investigations of delaminated and intercalated phyllosilicates

**Band 28: L. Niemann (2005)**

Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab