



Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH

Geochemische  
Modellierung des  
Langzeitverhaltens von  
silikatischen und  
alumosilikatischen  
Materialien





Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH

Geochemische Modellierung  
des Langzeitverhaltens von  
silikatischen und  
alumosilikatischen Materialien

Kurztitel: SiAl

Th. Meyer

Braunschweig

Oktober 2006

**Anmerkung:**

Die diesem Bericht zugrunde-  
liegenden Arbeiten wurden mit  
Mittel des Bundesministeriums für  
Bildung und Forschung (BMBF)  
unter dem Förderkennzeichen 02 C  
0912 gefördert.

Die Arbeiten wurden von der  
Gesellschaft für Anlagen- und  
Reaktorsicherheit (GRS) mbH  
durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt  
dieser Veröffentlichung liegt allein  
bei den Autoren.

Dieses Projekt wurde zunächst unter der Leitung von Dr. Jörg Mönig bearbeitet und durch die Mitarbeit von Heike Mönig, die als wissenschaftliche Mitarbeiterin zu dieser Zeit bei der GRS angestellt war, unterstützt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1	Geochemische Modellrechnungen und Datenbasis für saline Lösungen .....	3
2.2	Speziation von Aluminium und Silizium .....	4
2.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Siliziums (IV) in wässriger Lösung .....	5
2.2.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Aluminiums (III) in wässrigen Lösungen .....	6
2.3	Wechselwirkungen silikatischer und alumosilikatischer Materialien mit hochsalinaren Lösungen .....	7
<b>3</b>	<b>Thermodynamische Grundlagen</b> .....	<b>13</b>
3.1	Salzhaltige Lösungen.....	13
3.2	Das Pitzer-Modell.....	17
3.3	Ermittlung von Pitzer-Koeffizienten .....	23
<b>4</b>	<b>Geochemische Modellrechnungen</b> .....	<b>27</b>
4.1	Geochemische Modellierung mit EQ3/6.....	27
4.1.1	Benutztes Rechenprogramm und thermodynamische Datenbasis .....	27
4.2	Datenbasis zur Berechnung komplexer SiAl-Systeme.....	28
<b>5</b>	<b>Methodik</b> .....	<b>31</b>
5.1	Experimentelle Methoden .....	31
5.1.1	Löslichkeitsmessungen .....	31
5.1.2	Isopiestic Messungen.....	32
<b>6</b>	<b>Löslichkeitsversuche</b> .....	<b>35</b>
6.1	Löslichkeitsmessungen mit amorpher Kieselsäure .....	35
6.2	Photometrische Bestimmung von Kieselsäure.....	36
6.3	Hintergrundlösungen betrachteter Systeme.....	38

6.4	Zeitlicher Verlauf der Si-Konzentration unterschiedlicher Kieselsäurepräparate .....	39
6.5	Binäre Systeme der Kieselsäure .....	41
6.5.1	NaCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	41
6.5.2	KCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	42
6.5.3	MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	44
6.5.4	CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	45
6.5.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O und MgSO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	46
6.5.6	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	49
6.6	Ternäre Systeme der Kieselsäure .....	52
6.6.1	NaCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	52
6.6.2	KCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	54
6.6.3	NaCl-MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	56
6.6.4	KCl-MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	58
6.6.5	CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	59
6.6.6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	60
<b>7</b>	<b>Isopiestiche Messungen .....</b>	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>Parameterberechnung und Anwendung des neuen Pitzer- Parameter-Satzes für Si .....</b>	<b>73</b>
8.1	Pitzer-Parameter-Bestimmung von binären Systemen der Kieselsäure ...	74
8.2	Pitzer-Parameter-Bestimmung von ternären Systemen der Kieselsäure ..	74
8.3	Anwendung der Parametersätze von REARDON und dem neu entwickelten Parametersatz .....	75
<b>9</b>	<b>Modellrechnungen zur Umsetzung von silikatischen und alumosilikatischen Barriere- und Versatzmaterialien im Kontakt mit hochsalinaren Lösungen .....</b>	<b>79</b>
9.1.1	Modellierung des Kaskadenversuches Salzbeton mit IP21-Lösung .....	80
9.1.2	Modellierung des Kaskadenversuches Salzbeton mit NaCl-Lösung .....	82
9.2	Modellierung der Reaktion von Zementreaktionslösung mit MX-80 .....	85

<b>10</b>	<b>Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen.....</b>	<b>87</b>
10.1	Einflussfaktoren der Modellierung.....	88
10.1.1	Übersicht.....	88
10.1.2	Zusammensetzung des Salzbetons.....	90
10.1.3	Varierte Zusammensetzung des Salzbetons.....	91
10.1.4	Stabilität wichtiger Korrosionsprodukte.....	92
10.1.5	Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikat- und Aluminatspezies.....	96
10.2	Eingesetzte Methoden.....	99
10.2.1	Streudiagramme.....	99
10.2.2	Korrelationsanalyse.....	100
10.2.3	Regressionsanalyse.....	101
10.2.4	Schrittweise Regression.....	103
10.3	Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse der geochemischen Modellierung - Umsetzung von Salzbeton mit IP21-Lösung.....	104
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>117</b>
<b>12</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>119</b>
<b>13</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>129</b>
<b>14</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>131</b>
<b>15</b>	<b>Verzeichnis von Salzmineralen und Zementphasen.....</b>	<b>133</b>
<b>16</b>	<b>Löslichkeitsdaten von MARSHALL /Mar 80/.....</b>	<b>135</b>
<b>Anhang</b>	<b>Excel-Tabelle zur Berechnung von Pitzer-Parametern.....</b>	<b>144</b>
	<b>Gesamtseitenzahl.....</b>	<b>158</b>



## 1 Einleitung

Silikat- und alumosilikathaltige Stoffe spielen eine zentrale Rolle bei der Konzeption von Endlagern und Deponien. Sie bilden die chemische Basis wichtiger Rückhaltesysteme, die entscheidend für den langfristigen Einschluss der eingelagerten Schadstoffe verantwortlich sind. So werden als Endlagerformationen und damit als natürliche Barriere aus einem stabilen Alumosilikat-Gerüst bestehenden Tone und Granite diskutiert. Zu den technischen Barrieren zählen Tone und Zemente, die die Ausbreitung von Schadstoffen unterbinden bzw. zeitlich verzögern sollen. Experimentelle und theoretische Untersuchungen konnten den Kenntnisstand zu den Eigenschaften von Tonen und Zementen und zu ihrem langfristigen Verhalten im Laufe der vergangenen Jahrzehnte erhöhen. Dennoch ist ein umfassendes Systemverständnis, mit dem sich die Stabilität dieser Materialien unter Endlagerbedingungen belastbar prognostizieren ließe, noch nicht gegeben.

Die Wirksamkeit von Barriersystemen hängt neben ihrer mechanischen Stabilität von ihrem Verhalten gegenüber zutretenden wässrigen Lösungen ab. Die bei Lösungszutritt ablaufenden Reaktionen können zum teilweisen oder vollständigen Abbau des bei Silikaten an sich kompakten Kristallgefüges führen. Daneben sind häufig dramatische Änderungen des geochemischen Milieus, besonders des Lösungs-pH-Wertes, zu beobachten. Aufgrund dieser strukturellen und chemischen Systemveränderungen, ist eine erhebliche Schwächung der Barrierefunktion nicht auszuschließen. Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Silikaten und Alumosilikaten bildet daher einen wesentlichen Forschungsschwerpunkt zahlreicher nationaler wie internationaler Institutionen.

Neben den physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften der Materialien selbst (Struktur, Korngröße, Oberflächenbeschaffenheit, Kristallinität etc. bzw. Bildungsenthalpie- und Entropie etc.) sind für die Auflösung und Ausscheidung von Feststoffen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der gelösten Feststoffkomponenten von besonderer Bedeutung. Obwohl die Forschung auf diesem Gebiet gerade in jüngster Vergangenheit zu entscheidenden Fortschritten gekommen ist, fehlt bis heute ein geschlossenes Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Aluminium- und Siliziumspezies in wässrigen Lösungen. Bisherige Ansätze beschränken

sich auf stark verdünnte Lösungen (Ionenstärke unter 0,1 mol/l) oder auf einen begrenzten pH-Bereich. Während für schwach-mineralisierte Lösungen eine Reihe von geochemischen Prognosemodellen vorhanden sind, ist für hochsalinare Lösungen das Instrumentarium für eine geochemische Modellierung der ablaufenden Prozesse noch nicht vollständig entwickelt, was im wesentlichen auf die noch unvollständige Datenbasis zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Silizium- bzw. Aluminiumspezies in Lösungen hoher Ionenstärken zurückzuführen ist. Im vorliegenden Forschungsvorhaben sollen deshalb Anstrengungen unternommen werden, die aufgezeigten Lücken in der thermodynamischen Datenbasis bei 25°C zu schließen. Für die Prognose der langfristigen Entwicklung der silikatischen bzw. aluminatischen Systeme ist die Kenntnis der Entwicklung in Lösung von entscheidender Bedeutung.

Mit dem vorliegenden Untersuchungsprogramm wurden Grundlagen für eine verbesserte geochemische Modellierung der Reaktionen von relevanten silikatischen Materialien wie Gläsern und Zementphasen (CSH-Phasen) mit salinaren wässrigen Lösungen geschaffen. Es wurde ein weiterer Schritt zur Beschreibung des geochemischen Milieus in salinaren wie auch in nicht-salinaren Endlagerformationen vollzogen. Auf Basis experimenteller Untersuchungen und durch Datenauswertung wurde von thermodynamischen Daten ein Parametersatz abgeleitet, mit dem sich die Eigenschaften von Si-Spezies in salinaren Lösungen bei 25°C mittels geochemischer Modellrechnungen in einem breiten pH-Bereich voraussagen lassen. Für die Spezies von Al wurde eine Methode zur Bestimmung thermodynamischer Daten entwickelt, die zur Ableitung eines Parametersatzes benötigt werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Geochemische Modellrechnungen und Datenbasis für saline Lösungen

Geochemische Modellrechnungen auf Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik werden seit vielen Jahren erfolgreich zur Interpretation und Simulation von Zuständen und Prozessen in Lösungssystemen angewandt /ORG 97/. Mit ihrer Hilfe lässt sich z. B. klären, in welcher Speziationsform Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Auflösung bestimmter Minerale möglich ist oder wie sich die Wasserzusammensetzung beim Kontakt mit einer Festphase verändert.

Voraussetzung für derartige Modellrechnungen ist die Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten aller beteiligten Reaktionspartner. Die Aktivität einer Spezies errechnet sich aus dem Produkt der jeweiligen Spezieskonzentration und des Aktivitätskoeffizienten. Bei diesem handelt es sich um einen Korrekturfaktor, der die Abweichung vom idealen Verhalten einer Lösung beschreibt und seinerseits von der Lösungszusammensetzung abhängt. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen untereinander weichen ionische Lösungen stark vom idealen Verhalten ab. Während für verdünnte Lösungen verschiedene allgemeine und einfache Berechnungsmethoden auf der Basis der Gesamtionenstärke existieren, empfiehlt sich für Ionenstärken  $I > 0,5$  der Einsatz von Modellen auf der Basis spezifischer Wechselwirkungen zwischen den Lösungsbestandteilen. Für konzentrierte Salzlösungen besonders gut geeignet ist die in den 70er Jahren von PITZER und Mitarbeitern entwickelte Theorie (siehe Zusammenfassung von 1991) zur Berechnung der Aktivitäten der Lösungsbestandteile. Die Pitzer-Theorie verwendet eine Reihe empirischer Wechselwirkungsparameter, die aus geeigneten Messdaten durch Datenanpassung zu ermitteln sind.

Die Datenbasis, die am besten zur Modellierung von natürlichen Salzlösungen des ozeanischen Systems (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>) geeignet ist, wurde von HARVIE, MØLLER UND WEARE /HAR 84/ entwickelt. Diese sogenannte HMW-Datenbasis enthielt in ihrer ursprünglichen Fassung nur Ionen und Minerale des hexären Systems der Salze, aber weder Schwer- oder Übergangsmetallspezies noch Aluminium- bzw. Siliziumspezies. Die Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis war und ist Gegenstand verschiedener Forschungsvorhaben des BMBF.

## 2.2 Speziation von Aluminium und Silizium

Reaktionen von Zementen, Tonen und Gläsern mit wässrigen Lösungen führen zu pH-Werten, die schwach sauer bis neutral (Gläser, Tone) oder schwach bis stark basisch (Aschen bzw. Zemente) sind. In diesem pH-Bereich können sowohl Silizium als auch Aluminium in einer Reihe verschiedener Spezies auftreten. Im Falle des Siliziums sind dies vor allem Dissoziationsprodukte der Kieselsäure ( $H_nSiO_4^{(4-n)-}$ , mit  $n=1-4$ ). Beim Aluminium treten verschiedene Hydrolysestufen auf, die ausgehend vom freien  $Al^{3+}$ -Kation über  $[AlOH]^{2+}$  bis zum Aluminat,  $Al(OH)_4^-$ , reichen (POKROVSKII und HELGESSON, /POK 95/). In sauren Lösungen bildet Aluminium zusätzlich starke Sulfatkomplexe (RIDLEY et al. /RID 99/). Die Existenz und Bedeutung von Aluminium-Chlorokomplexen ist umstritten (RIDLEY et al. /RID 99/, RUDOLPH /RUD 00/).

Je nach pH-Bereich und Si- bzw. Al-Konzentration ist auch die Bildung von Dimeren oder Oligomeren wie z.B.  $[Si_4O_6(OH)_6]^{2-}$  oder  $[Al_3(OH)_4]^{5+}$  möglich (SVENNENSON et al. /SVE 86/, EREMIN et al. /ERE 74/). Darüber hinaus wird häufig die Bildung metastabiler Gele (polymere, wasserreiche Kieselsäurestrukturen) beobachtet. Unter geogenen Bedingungen, wie auch bei der Korrosion von Zement, führt die Anwesenheit von Calcium zur Ausscheidung von Calciumsilikaten (CSH-Phasen) und -alumosilikaten (CASH-Phasen) und anderen schwerlöslichen Si/Al-Verbindungen. Aus diesem Grunde sind sowohl in natürlichen Wässern als auch in Zementporenwässern nur geringe Al- und Si-Konzentrationen zu finden (wenig höher als  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  mol/kg). In diesen Konzentrationsbereichen sind Oligomere oder Polymere wie auch Alumosilikatspezies thermodynamisch nicht stabil (SWADDLE et al. /SWA 94/, FARMER und LUMSDOM /FAR 94/).

Ob gemischte Komplexe des Typs  $[Al(OH)_{4-n}Cl_n]^-$  für Endlagerfragen eine Rolle spielen, ist nicht bekannt. Da aber beim vergleichbaren dreiwertigen Eisen die Komplexbildungskonstanten der Hydroxokomplexe um über neun Größenordnungen größer als jene der entsprechenden Chlorokomplexe sind<sup>1</sup>, ist anzunehmen, dass bereits bei schwach sauren Bedingungen das Gleichgewicht weit auf der Seite der einfachen Hydroxokomplexe liegt. Abgesicherte Daten fehlen jedoch.

---

<sup>1</sup>(log K) für  $Fe^{3+}$  ( $OH^-$ : 11;  $Cl^-$ : 1,5),  $Al^{3+}$  ( $OH^-$ : 9) (SMITH and MARTELL, 1976),

### 2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften des Siliziums (IV) in wässriger Lösung

Zur Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften von gelösten Siliziumspezies sind in der Vergangenheit vor allem Löslichkeitsmessungen und potentiometrische Methoden verwendet worden. Vor allem mit letzteren Verfahren sind in vielen Arbeiten die Dissoziationskonstanten von Kieselsäuren z. T. in Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration bestimmt worden. Besonders zu erwähnen sind hier die Arbeiten von BILINSKI und INGRI /BIL 67/, SEWARD /SWE 74/, BUSEY und MESMER /BUS 77/, sowie SJÖBERG et al. /SJÖ 83/. Neuere Arbeiten zur Löslichkeit von Kieselsäure in Elektrolytlösungen finden sich bei MARSHALL et al. (1980ff.) oder in Übersichten z. B. bei DOVE und RIMSTID /DOV 94/. Löslichkeiten von Silikaten und Alumosilikaten sind in der Literatur beschrieben, eine interessante Übersicht wurde von REVERTEGAT et al. /REV 97/ veröffentlicht.

Die ersten Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten für Siliziumspezies sind von REARDON /REA 90/ veröffentlicht worden und haben weite Verbreitung gefunden. Allerdings ist anzumerken, dass die Koeffizienten nicht aus experimentellen Daten abgeleitet, sondern durch Analogieschlüsse abgeschätzt oder auf Null gesetzt wurden. So wurden beispielsweise die Pitzer-Koeffizienten für  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  übernommen und ohne weitere Anpassungen für Ionen wie  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  bzw.  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  verwendet.

Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten für Metallion-Si-Spezies-Paare sind bereits verschiedentlich ermittelt worden. Eine Datensammlung mit einer großen Zahl solcher Parameter findet sich bei REVERTEGAT et al. /REV 97/. Die Autoren übernahmen die Pitzer-Koeffizienten aus der mitgelieferten Datenbasis des geochemischen Rechenprogramms PHRQPITZ. KIENZLER und VEJMEJKA /KIE 98/ haben diese Parameter aus dem Bericht von REVERTEGAT et al. /REV 97/ für Rechnungen auf EQ3/6 übertragen. GRAMBOW /GRA 91/ entwickelte einen davon abweichenden Parametersatz für Si-Spezies auf Basis der experimentellen Untersuchungen von MARSHALL und Mitarbeitern (1980ff.) an amorpher Kieselsäure  $\text{SiO}_2(\text{am})$  bei 25°C und mittleren pH-Bereichen. Die von GRAMBOW bestimmten Parameter liegen uns zwar vor, die Zahlenwerte sind aber unseres Wissens nie veröffentlicht worden. Dieselbe experimentelle Datenbasis (MARSHALL et al.) benutzten schließlich AZAROUAL et al. /AZA 97/ zur Parameterbestimmung. Hiermit ließ sich die Löslichkeit von amorphen  $\text{SiO}_2$  bei 25-250°C sowohl in

einfachen als auch in komplexen Lösungen des hexären Systems der ozeanischen Salze sehr gut nachvollziehen, wobei der mögliche pH-Wert allerdings auf max. 8 begrenzt ist.

Pitzer-Koeffizienten für Natriummetasilikat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  bestimmten PARK und ENGLEZOS /PAR 98/ aus isopiesticen Daten (etwa 12 Punkte). Die experimentellen Daten werden gut wiedergegeben, doch es verbleiben Zweifel, ob nur monomeres  $\text{SiO}_3^{2-}$  vorliegt, wie von den Autoren postuliert. Andere Autoren fanden bei den angegebenen Verhältnissen mehrkernige Komplexe. So wies INGRİ /ING 59/ darauf hin, dass das sogenannte Natriummetasilikat-Ennahydrat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in Wirklichkeit Orthosilikat,  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , enthält.

HERSHEY und MILLERO /HER 86/ bestimmten Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  und  $\text{Na}^+$  aus Daten der potentiometrischen Titration von SJÖBERG et al. /SJÖ 83/. Ihre Pitzer-Koeffizienten unterscheiden sich erheblich von denen von PARK und ENGLEZOS /PAR 98/. Insgesamt bleibt festzustellen, dass die bisher veröffentlichten Pitzer-Koeffizienten für Siliziumspezies zwar Eigenschaften von Teilsystemen zum Teil bereits gut beschreiben können, aber noch keine in sich konsistente Datenbasis existiert.

### **2.2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften des Aluminiums (III) in wässrigen Lösungen**

Zur Untersuchung der Aktivitätskoeffizienten von gelösten Aluminiumspezies sind in der Vergangenheit vor allem Löslichkeitsmessungen verwendet worden. Eine gute Übersicht ist hierzu bei POKROVSKII und HELGESON /POK 95/ zu finden. Auch potentiometrische Messungen an aluminiumhaltigen Lösungen sind vorgenommen worden (siehe z.B. SJÖBERG et al. /SJÖ 83/, RIDLEY et al. /RID 99/. Aus diesen Daten sind dann mit verschiedenen Methoden Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten, Komplexbildungskonstanten und Löslichkeitsprodukte bestimmt worden.

An dieser Stelle soll nur auf die wenigen, bislang veröffentlichten Wechselwirkungsparameter von Aluminiumspezies eingegangen werden. So bestimmten PARK und ENGLEZOS /PAR 99/ Pitzer-Koeffizienten für Wechselwirkungen zwischen  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Cl}^-$  aus eigenen Dampfdruckmessungen. Allerdings beschränkten sich ihre Experimente auf Lösungen mit weniger als 1 mol/kg Chlorid. Pitzer-Koeffizienten für die Wech-

selwirkungen zwischen  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  in NaCl und KCl finden sich bei WESELOWSKI /WES 92/, der sie aus Löslichkeitsmessungen in 0,1 und 0,01 molarer NaOH bzw. KOH bestimmte. Angaben für Pitzer-Parameter für die Systeme  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Al-M(II)-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (u.a. M = Mg, Ca) finden sich bei REARDON /REA 88/, der sie auf der Basis von isopiesticen Daten bestimmte. Analog zu den Siliziumspezies haben REARDON /REA 90/ sowie REVERTEGAT et al. /REV 97/ Pitzer-Koeffizienten für Aluminiumhydroxospezies veröffentlicht. Wie auch beim Silizium beruhen diese Werte auf möglicherweise nicht korrekten Annahmen (siehe dort) und sind deshalb mit Vorsicht zu verwenden.

### **2.3 Wechselwirkungen silikatischer und alumosilikatischer Materialien mit hochsalinaren Lösungen**

In der Literatur sind Wechselwirkungen von silikatischen und alumosilikatischen Materialien im Kontakt mit salinaren Lösungen beschrieben. Zum einen handelt es sich um Tone bzw. Tonminerale, zum anderen werden Korrosionsprozesse von zementgebundenen Materialien diskutiert. Neben den Wechselwirkung der Si- und Al-Spezies in Lösung sind ebenfalls die Wechselwirkungen der Lösungskomponenten mit den Matrixelementen Si und Al von großer Bedeutung. Im Folgenden soll daher kurz auf die Wechselwirkungen der silikatischen und alumosilikatischen Materialien im Kontakt zu salinaren Lösungen eingegangen werden.

Eine ausführliche Darstellung über Tonminerale und Tone befindet sich in /LAG 93/. In /HER 99/ und /MOO 00/ werden der Einfluss der Zusammensetzung hochsalinärer Lösungen auf die Wasseraufnahme und das Quellverhalten von Bentonit beschrieben. /KAS 00/ diskutiert den Einfluss der Lösungszusammensetzung, von Temperatur und unterschiedlichen Inhaltsstoffen im System auf die Stabilität der Bentonite.

Zemente und zementgebundene Stoffe sind seit langem bekannt, eine ausführliche Beschreibung dieser Systeme befindet sich in /TAY 98/ und /LEA 70/. Über die Struktur und die chemische Zusammensetzung von CSH-Phasen, u. a. das Verhältnis von Ca und Si, ist erst kürzlich wieder in /RIC 99/, /JEN 00/, /ESC 99/ berichtet worden. Innerhalb der EU wird über die Verwendung von zementgebundenen Baustoffen für die physikalische und chemische Rückhaltung von Radionukliden diskutiert. Einen Überblick über die Verwendung zementgebundener Materialien gibt der EU-Bericht /EUR 96a/.

Zementgebundene Materialien werden in vielen Ländern bei der Endlagerkonzeption als Bindematerial für radioaktive Abfälle, Verfüllmaterial oder Abdichtmaterial in Erwägung gezogen. In diesem Zusammenhang ist die Langzeitstabilität solcher Materialien unter Berücksichtigung eines möglichen Lösungszutritts von besonderer Bedeutung. In der Literatur ist eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu finden, die sich mit dem Mechanismus der Korrosion von zementgebundenen Materialien in Lösungen beschäftigen. Einen Überblick über die Korrosion von zementgebundenen Baustoffen geben mit verschiedenen Schwerpunkten die Arbeiten von /BIC 68/, /KNÖ 82/, /SKA 89/, /TAY 97/, HEW 98/.

### **Wechselwirkungen von Zementen mit Lösungen**

Bei der Zementkorrosion unterscheidet man phänomenologisch nach lösendem und treibendem Angriff. Beim lösenden Angriff werden einzelne Phasen des Baustoffes herausgelöst, was zu einer Vergrößerung der Porosität/Permeabilität führt. Werden z.B. CSH-Phasen (Calcium-Silikat-Hydrate), die einen Teil der Festigkeitsbildenden Phasen darstellen, aus einem zementierten Material herausgelöst, kann es zu einer Verringerung der Tragfähigkeit des Baustoffes kommen. Lösender Angriff an zementgebundenen Baustoffen wird vor allem durch Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.) hervorgerufen. Beim treibenden Angriff bilden sich im Baustoff Phasen, die gegenüber den Ausgangsphasen ein größeres Volumen besitzen. Zunächst kann ein Teil des zusätzlich gebildeten Volumens die vorhandenen Porenräume ausfüllen. Können keine weiteren Porenräume mehr ausgefüllt werden, kommt es zu Dehnungserscheinungen, die zur Rissbildung und letztendlich zur Zerstörung des Baustoffes führen. Treiben von zementgebundenen Baustoffen kann z.B. durch die Bildung voluminöser Sulfate (Ettringit), durch reaktiven Zuschlag (Alkalitreiben) sowie durch Bildung spezieller Chloride (Friedelsches Salz) hervorgerufen werden. Kombinationen aus lösendem und treibendem Angriff sind ebenfalls möglich.

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Korrosionsprozesse kurz erläutert:

- **Lösender Angriff durch Säuren:** Der Zementstein ist im sauren und neutralen pH-Bereich thermodynamisch instabil und wird daher aufgelöst. Das im Zementstein enthaltene Calciumhydroxid wird bei einem Säureangriff zuerst weg gelöst. Ist die alkalische Pufferung der Betonporenlösung durch den Verbrauch von Ca(OH)<sub>2</sub> nicht mehr wirksam, werden auch die anderen Zement-

steinphasen instabil. Als Endprodukt eines Säureangriffs auf Zementstein bleibt ein  $\text{SiO}_2$ -Gel zurück.

- **Einfluss von Chloriden auf zementgebundene Baustoffe:** Chloride werden von zementgebundenen Baustoffen vor allem durch Bildung von Friedelschem Salz ( $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) aber auch von anderen Hydratphasen in begrenztem Maße chemisch gebunden. Das Friedelsche Salz steht im Gleichgewicht mit der Konzentration von gelöstem Chlorid in der Porenflüssigkeit, d. h. veränderte Chloridionen-Konzentrationen in der Porenflüssigkeit führen auch zu veränderten Mengen an Friedelschem Salz /GRA 96/.
- **Sulfatreiben zementgebundener Baustoffe:** Der chemische Angriff von Sulfat auf zementgebundene Baustoffe äußert sich je nach angreifender Sulfatlösung und Zementart in einer Treibreaktion, einem Erweichen des Materials oder einer Kombination aus beidem. Eindringende Sulfationen können zusammen mit den im Zementstein vorhandenen calcium- und aluminium- bzw. eisenhaltigen Phasen Ettringit bilden. Die neu gebildeten Kristalle können auf die benachbarten Phasen Kräfte ausüben. Einige Autoren vermuten, dass auch die Bildung von Gips nur dann treibend wirkt, wenn er auf diese Weise gebildet wird (zitiert in /COH 83, COH 88/). Zur Neubildung von Ettringit werden große Mengen an Calcium verbraucht. Dadurch wird die im Zementstein vorhandene Portlanditmenge erheblich vermindert. Ist kein Portlandit mehr vorhanden oder enthält das zementhaltige Material kein Portlandit, werden der Ettringit und auch die CSH-Phase instabil und es tritt eine vollständige Entfestigung (Erweichen) des Materials ein. Die Ettringitbildung führt zu Rissbildungen im Beton. In den Betonkörper eindringendes Sulfat reagiert mit anwesendem Calcium zu Gips und anschließend mit Calciumaluminat  $\text{C}_3\text{A}$  zu Ettringit.
- **Verzögerte Ettringitbildung („delayed ettringite formation“, DEF):** Die verzögerte Ettringitbildung wird beobachtet, wenn der Sulfatangriff nicht von außen, sondern von innen erfolgt (siehe auch „Interner Sulfatangriff“). Hat der Zement einen hohen Sulfatgehalt (z.B. durch Sulfatanteil in den Ausgangsstoffen), so bildet sich Ettringit in seinem Inneren mit fortschreitendem Alter des Betons. Vornehmlich in der Umgebung der Zuschlagstoffe (z. B. Sand) entstehen Risse.

- **Interner Sulfatangriff:** Falls der Sulfatgehalt im Zementstein bzw. Beton hoch genug ist, kommt es zu einem „Internen Sulfatangriff“, der die gleichen Folgen wie ein externer Angriff hat: Schwellung, Festigkeitsverlust, erhöhte Porosität. Im Unterschied zum externen Angriff tritt hier die Korrosion nicht nur an den Randflächen sondern auch innerhalb des gesamten Zementkörpers auf.
- **Sulfatkorrosion bei gleichzeitiger Anwesenheit von CO<sub>2</sub>:** Liegt neben Sulfat auch CO<sub>2</sub> vor, so können Portlandit und CSH-Phasen bei pH-Werten über 10,5 in das dem Ettringit strukturell verwandte Thaumasit umgewandelt werden ( $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6] \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).
- **Zementkorrosion durch Magnesiumsulfatlösungen:** Das Magnesiumion gehört zu den austauschfähigen Kationen, die Calcium aus den Zementsteinphasen herauslösen. Beim Angriff magnesiumhaltiger Lösungen auf zementgebundene Baustoffe wird zunächst das Calciumhydroxid (soweit vorhanden) in Lösung gebracht. Anschließend wird das Calcium aus der CSH-Phase herausgelöst, die dadurch immer calciumärmer wird und schließlich völlig abgebaut werden kann. Magnesiumsulfatlösungen werden als das aggressivste Korrosionsagens für Portlandzemente angesehen /BON 92a/. Die Desintegration der Zementstruktur beruht dabei auf vier Einzelprozessen: Brucitbildung, Gipskorrosion, Ettringitkorrosion und Magnesiumkorrosion. Wichtige Übersichtswerke bezüglich der Korrosion zementhaltiger Materialien durch Magnesiumsulfatlösungen sind /BIC 68/, /MAR 99/ und /SKA 02/.
- **Zementporenwässer:** Die Zementporenwässer selber bestehen aus Lösungen mit hauptsächlich Na und K. Die pH-Werte dieser Lösungen liegen bei ca. 12,4 bis 13,5 /AND 89/.

### **Wechselwirkungen von Tonen mit Lösungen**

Bei den Tonmineralen kann zwischen den quellfähigen und den nicht quellfähigen Mineralen unterschieden werden. Smektite sind quellfähige Tonminerale, da sie Wasser in die Zwischenschicht einlagern können /LAG 93/. Illite und Chlorite sind nicht bzw. nur gering quellfähig, sie weisen jedoch nachweislich eine chemische Langzeitstabilität auf.

Für Tone ist eine Vielzahl von technischen Berichten der schwedischen SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB) und der schweizerischen NAGRA (Nationale Genossen-

schaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle) zu finden. Da diese Untersuchungen für den Einsatz in der Endlagerformation Granit durchgeführt wurden, zeigen die Ergebnisse das Verhalten von Tonen im Kontakt mit Wasser oder niedrigrisalinaren Lösungen. Die Funktionalität von Bentonit (Ton) als geotechnische Barriere beruht u. a. auf der Quellfähigkeit des Tonminerals Montmorillonit, der mit über 75 Gew.-% die wichtigste Mineralkomponente der Bentonite darstellt. Für den Einsatz in Salzformationen stellt sich die Frage, inwieweit diese Smektite (z. B. Montmorillonit) im Kontakt mit salinaren Lösungen chemisch stabil sind. Über die Illitisierung von Smektiten in hochsalinaren Umgebungen liegen nur wenig Untersuchungen vor /ERD 13/, /BOD 78/, /REG 80/, /BAR 91/, /BRO 83/, /BRA 92/, ENG 97/. Die Literaturangaben zur Beständigkeit des Montmorillonits sind dabei sehr widersprüchlich. In den Arbeiten von /BRA 92/, /WIT 94/, /ENG 97/ wird darauf hingewiesen, dass in den Zechsteinsalztönen keine Anteile quellfähiger Smektite mehr auftreten. Diese Aussage wird aber nicht durch Messungen eindeutig belegt. In durchaus ernst zu nehmenden älteren Arbeiten wird das Gegenteil behauptet.

### **Wechselwirkungen des Systems Ton/Zement/Lösung**

Für den kombinierten Einsatz von zementhaltigen Baustoffen und Tonen in Endlagern in Salzformationen muss nicht nur eine hohe Salinität der Lösung berücksichtigt werden; durch das Auflösen von Portlandit aus der Zementmatrix kommt es zu einer drastischen Erhöhung des pH-Wertes in der Lösung. Können diese stark alkalischen Lösungen die quellfähigen Montmorillonite in nicht quellfähige Illite umwandeln, kann eine Langzeitbeständigkeit dieser Abdichtungen nicht garantiert werden. Kommt es innerhalb der Tone zu Schrumpfungerscheinungen, wird sich der anfangs eingestellte Permeabilitätskontrast zwischen umliegenden Gebirge und Abdichtung verändern.

Experimente zur Auflösung von Kaolinit in sauren Lösungen unterschiedlicher pH-Werte konnten zeigen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit im pH-Bereich 2-3 unabhängig vom pH-Wert ist. Im pH-Bereich 3-4 ist die Auflösengeschwindigkeit proportional  $a_{H^+}^{0.4}$  /GAN 95/, /WIE 92/. Bei 20°C ist die Auflösung von Kaolinit leicht inkongruent, wobei Al im Vergleich zu Si bevorzugt wird /CAR 88/. Im Gegensatz zu /GAN 95/ nimmt bei /CAR 00/ die Auflösengeschwindigkeit bis pH 4 leicht zu, im pH-Bereich 4-9 ist sie pH-unabhängig und steigt mit steigendem pH ab pH 9 an.

In neueren Untersuchungen /TAU 00/ wurden mit Opalinus Ton (OP) und Hammer-schmiede Smektit (HS) Säulenexperimenten mit einer stark alkalischen Lösung durchgeführt. Innerhalb der ersten Eindringzone der Lösung (2 cm) konnten neu gebildete CASH-Phasen, Portlandit und Brucit identifiziert werden. Die chemische Zusammensetzung der austretenden Lösung zeigt für beide Materialien, dass die Konzentrationen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  mit steigendem pH ansteigen, während die Konzentrationen von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  in Lösung abfallen. Während der pH-Wert des HS erst nach 40 Wochen ansteigt, findet man bei OP bereits nach 6 Wochen ein Ansteigen des pH auf ca. pH 12. Für den OP steigt die hydraulische Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen auf  $3.5 \cdot 10^{-8}$  m/s an, bei der hydraulischen Leitfähigkeit des HS ist eine Verringerung um zwei Größenordnungen zu beobachten.

### 3 Thermodynamische Grundlagen

#### 3.1 Salzhaltige Lösungen

Die Eigenschaften von salzhaltigen, wässrigen Lösungen verändern sich u. a. mit der Temperatur und mit der Konzentration sowie der Art der gelösten Stoffe. Dabei ist ein „nicht-ideales“ Verhalten zu beobachten, d.h. bei konstanter Temperatur besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den sich mit der Konzentration verändernden thermodynamischen Kenngrößen und der Konzentration eines Inhaltsstoffs. Um eine verlässliche geochemische Modellierung durchführen zu können, muss eine Möglichkeit bestehen, das Verhalten von wässrigen Salzlösungen auf der Basis von experimentell leicht zugänglichen Messgrößen, wie z.B. den Konzentrationen der gelösten Stoffe und der Temperatur, berechnen zu können.

Eine wichtige thermodynamische Kenngröße ist die freie Enthalpie  $G$ , die folgendermaßen definiert ist:

$$G = H - T \cdot S \quad (1)$$

$H$  und  $S$  bezeichnen die Enthalpie bzw. die Entropie und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Molzahl eines Stoffes  $i$  dem chemischen Potential dieses Stoffes entspricht:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \quad (2)$$

Bei gelösten Spezies sind das chemische Potential, die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten über

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3)$$

miteinander verknüpft, wobei  $\mu_i^\circ$  das chemische Potential im Lösungsstandardzustand angibt. In der Formel wird die Aktivität  $a$  des Stoffes  $i$  verwendet. Sie ist über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  mit dessen Konzentration  $m_i$  verknüpft:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (4)$$

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser  $a_W$  ist über die Gleichung

$$\ln a_W = \frac{\Phi M_W \sum_i m_i}{1000} \quad (5)$$

mit dem osmotischen Koeffizienten  $\Phi$  der Lösung verknüpft. Dabei bedeutet  $M_W$  das Molgewicht des Wassers und die Summation erfolgt über die Molarität  $m_i$  aller gelösten Teilchen.

Für eine chemische Reaktion



kann die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  aus der Summe der freien Enthalpien der Produkte minus der freien Enthalpien der Edukte berechnet werden, wobei die stöchiometrischen Faktoren zu berücksichtigen sind.

$$\Delta_R G = x \cdot G_X + y \cdot G_Y - a \cdot G_A - b \cdot G_B \quad (6)$$

Bei konstanter Temperatur ergibt sich aus Gleichung 1

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (7)$$

Setzt man jeweils Gleichung 3 für die einzelnen freien Enthalpien ein, erhält man nach einigen Umformungen

$$\Delta_R G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (8)$$

Die freie Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Im Gleichgewicht ist  $\Delta_R G = 0$ . Der Quotient der Aktivitäten muss in diesem Fall konstant bleiben, damit die Gleichgewichtsbedingung auch erfüllt bleibt. Dieser Aktivitätsquotient ist mit der nach dem Massenwirkungsgesetz definierten Gleichgewichtskonstante  $K$  identisch.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (9)$$

Über diese Gleichung werden die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion mit einer thermodynamischen Eigenschaft verknüpft und der Gleichgewichtszustand der Reaktionsteilnehmer quantitativ beschrieben, wenn  $\Delta G^\circ$  bekannt ist. Als Standardbedingungen für die Angabe der Standardbildungsenthalpie  $G^\circ$  einer Spezies gelten üblicherweise die Temperatur von 298,15 K und der Druck von 1 bar. Werte für die Standardbildungsenthalpien sind in großer Zahl tabellarisch zugänglich. Aus diesen Werten lässt sich über Gleichung 9 die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion errechnen, ohne Informationen über die Konzentrationen bzw. genauer die Aktivitäten an der Reaktion beteiligten Spezies im Gleichgewicht zu besitzen.

Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um die Auflösung eines Feststoffes, z.B. eines Salzminerals  $A_mB_n$  nach



entspricht die Gleichgewichtskonstante der Auflösungsreaktion dem Löslichkeitsprodukt  $K_{sp}$  des Feststoffes, da die Aktivität von Feststoffen definitionsgemäß gleich 1 ist.

$$K_{sp} = (a_A^m)_{GG} \cdot (a_B^n)_{GG} \quad (11)$$

Das tiefgestellte GG hinter den Klammern gibt an, dass es sich um Aktivitätswerte beim Gleichgewicht handelt. Eine beliebige Lösung ist an einem bestimmten Festkörper gesättigt, sobald das tatsächliche Produkt der Ionenaktivitäten in der Lösung dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Ein Maß dafür ist der Sättigungsindex SI bzw. die Affinität A:

$$SI = \log \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{K_{sp}} \quad (12)$$

$$A = 2,303 \cdot RT \cdot SI \quad (13)$$

Beim Affinitätswert 0 ist die betrachtete Lösung an dem betreffenden Festkörper gesättigt, bei einem negativen Wert ist sie untersättigt und bei einem positiven Affinitätswert ist sie übersättigt.

Der Aktivitätskoeffizient stellt also einen Korrekturfaktor dar, um das nicht-ideale Verhalten zu beschreiben. Er besitzt keinen konstanten Wert, sondern hängt selbst von der Zusammensetzung der Lösung ab. Die genaue Kenntnis dieser Abhängigkeit ist eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung geochemischer Modellrechnungen. Da es nicht möglich ist, für die Fülle der bei realen Systemen möglichen Zusammensetzungen entsprechende Messdaten parat zu haben, werden geochemische Modelle verwendet, um die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Stoffe sowie der Temperatur zu berechnen. Alle Modelle verwenden dabei empirische Parameter, weil eine vollständige Theorie von Elektrolytlösungen zur Zeit nicht existiert.

Der Aktivitätskoeffizient kann z. B. mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden, die Aussagen zur Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen gelösten Elektrolyte von der Ionenstärke  $I$  der Lösung, d.h. von der Gesamtheit aller gelösten Ionen, macht. Es zeigte sich aber, dass dieser Ansatz nur für stark verdünnte Salzlösungen ( $m < 0,01$  mol/kg H<sub>2</sub>O) anwendbar ist. Unter diesen Bedingungen geht der Ausdruck in das bekannte Debye-Hückelsche Grenzgesetz für verdünnte Lösungen über:

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{8\pi 1000 N_A} \cdot \sqrt{I} \quad (14)$$

Der Versuch, den Anwendungsbereich durch Erweiterung der Gleichung und Einführung zusätzlicher Terme auf höhere Salzkonzentrationen auszuweiten, war nur begrenzt erfolgreich. Das grundsätzliche Problem dieser Vorgehensweise ist, dass die Abweichung vom idealen Verhalten nur von der Ionenstärke  $I$  abhängt, d.h. nur von der Ladung  $z$  und der Konzentration  $m$  aller in Lösung befindlichen Ionen  $i$ .

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i z_i^2 \quad (15)$$

Es besteht nach diesen Formeln also kein Unterschied zwischen einer 4-molaren HCl-Lösung und einer 4-molaren CsCl-Lösung, was aber den experimentellen Befunden widerspricht. Modellrechnungen, die auf der einfachen Debye-Hückel-Theorie basieren, können deshalb für diese Fragestellung nicht verwendet werden.

Einen Ansatz zur Problemlösung bieten Ionenassoziationsmodelle, bei denen der Einfluss der Konzentration über die Existenz zusätzlicher Lösungsspezies erklärt wird. Für die verschiedenen möglichen Ionenassoziate müssen allerdings jeweils die Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden bzw. bekannt sein. Außerdem sind diese Modelle ebenfalls nur bis zu mittleren Ionenstärken einsetzbar.

In den letzten Jahren sind darüber hinaus Ionenwechselwirkungsmodelle entwickelt worden, die eine Berechnung des Aktivitätskoeffizienten eines gelösten Stoffes in hochkonzentrierten wässrigen Lösungen erlauben. In diesen Ionenwechselwirkungsmodellen werden die Effekte der Ionenassoziation implizit mit Hilfe stöchiometrischer Aktivitätskoeffizienten auf der Basis einer Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie berechnet /PIT 79, GME 94/. Von diesen wird nachfolgend das Pitzer-Modell kurz erläutert, das auch für die Modellrechnungen im Rahmen des Vorhabens eingesetzt wurde.

### 3.2 Das Pitzer-Modell

Die von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Ionenwechselwirkungen /PIT 73a, PIT 73b, PIT 74a, PIT 74b, PIT 75/ hat sich in den letzten Jahren als prinzipiell geeignet für die Modellierung von Lösungen mit hohem Salzgehalt erwiesen /HAR 80, HAR 84, SII 78, FIL 86/. Das Modell basiert auf der Annahme, dass neben den elektrostatischen Wechselwirkungen, die von der klassischen Elektrolyttheorie beschrieben werden, zusätzliche spezifische nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen allen gelösten Stoffen stattfinden. Diese werden über entsprechende empirische Wechselwirkungskoeffizienten berücksichtigt.

Die Abweichung vom idealen Verhalten kann formal durch Einführung der freien Excess-Enthalpie  $G^{ex}$  beschrieben werden. Diese repräsentiert die Differenz zwischen der tatsächlichen freien Enthalpie einer konzentrierten Lösung  $G^{real}$  und der freien Enthalpie einer idealen Lösung mit derselben Zusammensetzung.

$$G^{ex} = G^{real} - G^{id} \quad (16)$$

Die freie Excess-Enthalpie wird innerhalb der Pitzer-Theorie anhand einer Virialerweiterung der Zustandsgleichung in Form einer Potenzreihenentwicklung beschrieben<sup>1</sup>, bei der aber nach dem dritten Glied abgebrochen wird.

$$\frac{G^{ex}}{w_W RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (17)$$

Dabei bedeutet  $w_W$  die Anzahl der Kilogramm Wasser und  $m_i$ ,  $m_j$  usw. sind die Molalitäten der gelösten Spezies. Der erste Summand auf der rechten Seite enthält das Debye-Hückel-Grenzgesetz in einer erweiterten Form und hängt nur von der Ionenstärke ab. Die Virialerweiterung ist zunächst ein rein formaler Ansatz, um die Nichtidealität solcher Lösung zu beschreiben, trägt aber physikalischen Randbedingungen Rechnung. So ergibt sich bei stark verdünnten Elektrolytlösungen das Debye-Hückel-Grenzgesetz. Bei höheren Ionen-Konzentrationen nimmt die Bedeutung des zweiten und dritten Summanden, die die spezifischen, nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Ionen charakterisieren, zu. Wechselwirkungen zwischen vier oder mehr Spezies sind prinzipiell vorstellbar und könnten in die Gleichung aufgenommen werden. Im Normalfall werden sie aber nicht betrachtet.

Der Faktor  $\lambda_{ij}$  wird als binärer Wechselwirkungskoeffizient bzw. als zweiter Virialkoeffizient bezeichnet und berücksichtigt die kurzreichenden Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies  $i$  und  $j$  in Gegenwart des Lösungsmittels. Bei Ionen ist der zweite Virialkoeffizient von der Ionenstärke abhängig. Der dritte Virialkoeffizient  $\mu_{ijk}$  charak-

---

<sup>1</sup> Einen ähnlichen Ansatz findet man bei der Zustandsgleichung für Gase, bei der die Abweichung vom idealen Verhalten ebenfalls in einer Potenzreihe in Abhängigkeit vom Volumen bzw. Druck beschrieben wird:

$$PV = nRT \left[ 1 + B \left( \frac{n}{V} \right) + C \left( \frac{n}{V} \right)^2 + D \left( \frac{n}{V} \right)^3 + \dots \right]$$

oder

$$P = \frac{nRT}{V} + B' \left( \frac{n}{V} \right)^2 + C' \left( \frac{n}{V} \right)^3 + D' \left( \frac{n}{V} \right)^4 + \dots$$

Die Größen  $B$  und  $B'$  werden zweite Virialkoeffizienten genannt,  $C$  und  $C'$  dritte Virialkoeffizienten usw. Diese Koeffizienten hängen von der Temperatur ab und besitzen bei gegebener Temperatur charakteristische Werte für bestimmte Gase.

terisiert die Wechselwirkung zwischen den drei Spezies i, j und k. Im Prinzip ist der dritte Virialkoeffizient ebenfalls von der Ionenstärke abhängig, aber es gibt mit einer Ausnahme keine experimentellen Hinweise auf eine entsprechende Abhängigkeit.

Die vollständigen Ausdrücke nach der Pitzer-Theorie für den osmotischen Koeffizienten  $\phi$  und den Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten für Kationen,  $\gamma_M$ , bzw. Anionen,  $\gamma_X$ , sind nachfolgend aufgeführt.

$$\begin{aligned}
(\phi - 1) = & \left( \frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[ \frac{-A^\phi \cdot I^{\frac{1}{2}}}{1 + 1,2\sqrt{I}} \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \text{(i)} \geq 1 \text{ Salz} \\
& + \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \left( \Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) \text{(ii)} \geq 2 \text{ Kationen} \\
& + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \left( \Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{aa'c} \right) \text{(iii)} \geq 2 \text{ Anionen} \\
& + 1/2 \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} \text{(iv)} \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \\
& + \sum_n \sum_{n' \neq n} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 3 \sum_n \sum_{n' \neq n} m_n^2 m_{n'} \mu_{nnn'} \text{(v)} \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
& + 6 \sum_n \sum_{n' < n''} m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} \text{(vi)} \geq 3 \text{ Neutralteilchen} \\
& + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 3 \sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nnc} \text{(vii)} \geq 1 \text{ Kation}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 3 \sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{nna} \text{(viii)} \geq 1 \text{ Anion}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \xi_{nca} \text{(ix)} \geq 1 \text{ An.}, \geq 1 \text{ Kat.}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_c \sum_{c' < c''} m_n m_c m_{c'} \eta_{ncc'} \text{(x)} \geq 2 \text{ Kationen}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + \sum_n \sum_a \sum_{a' < a''} m_n m_a m_{a'} \eta_{naa'} \text{(xi)} \geq 2 \text{ Anionen}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
& + 6 \sum_c \sum_n \sum_{n' < n''} m_c m_n m_{n'} \mu_{cnn'} \text{(xii)} \geq 1 \text{ Kationen}, \geq 2 \text{ Neutralt.} \\
& + 6 \sum_a \sum_n \sum_{n' < n''} m_a m_n m_{n'} \mu_{ann'} \text{(xiii)} \geq 1 \text{ Anionen}, \geq 2 \text{ Neutralt.}
\end{aligned} \tag{18a}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M &= z_M^2 \cdot F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \cdot \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ac} \quad (\text{i}) \geq 1 \text{ Salz} \\
&+ \sum_c m_c \left( 2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) \quad (\text{ii}) \geq 2 \text{ Kationen} \\
&+ \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} \quad (\text{iii}) \geq 2 \text{ Anionen} \\
&+ 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Mnn} \quad (\text{iv}) \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \\
&+ 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Mnn'} \quad (\text{v}) \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
&+ 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \xi_{Mna} \quad (\text{vi}) \geq 1 \text{ Anion}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
&+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{Mnc} \quad (\text{vii}) \geq 2 \text{ Kat.}, \geq 1 \text{ Neutralt.}
\end{aligned} \tag{18b}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_X &= z_X^2 \cdot F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \cdot \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ac} \quad (\text{i}) \geq 1 \text{ Salz} \\
&+ \sum_a m_a \left( 2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa} \right) \quad (\text{ii}) \geq 2 \text{ Anionen} \\
&+ \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Psi_{cc'M} \quad (\text{iii}) \geq 2 \text{ Kationen} \\
&+ 2 \sum_n m_n \lambda_{Xn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Xnn} \quad (\text{iv}) \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \\
&+ 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Xnn'} \quad (\text{v}) \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
&+ 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \xi_{ncX} \quad (\text{vi}) \geq 1 \text{ Kat.}, \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
&+ 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{Xna} \quad (\text{vii}) \geq 2 \text{ An.}, \geq 1 \text{ Neutralt.}
\end{aligned} \tag{18c}$$

Sie ergeben sich aus den entsprechenden Ableitungen der Gleichung nach  $n_w$  und  $m_i$ . Die Bedeutung der einzelnen Summanden, die die Gegenwart von einzelnen Salzen, Neutralteilchen und ihren Mischungen widerspiegeln, ist jeweils angegeben. Die Indizes c, a und n kennzeichnen allgemeine Kationen, Anionen und Neutralteilchen, während die Indizes M und X bestimmte Kationen und Anionen bezeichnen. Wenn zwei unterschiedliche Kationen bzw. Anionen gemeint sind, werden die Indizes c und c' bzw. a und a' verwendet.

Die Funktion F in den Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten beinhaltet den Debye-Hückel-Term sowie in weiteren Termen die Ableitungen des 2. Virialkoeffizienten nach der Ionenstärke.

$$\begin{aligned}
F = & -A^\phi \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} \right) + \frac{2}{b} \cdot \ln(1+b\sqrt{I}) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\
& + \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}
\end{aligned} \tag{19}$$

Die zweiten Virialkoeffizienten  $B^\phi$ ,  $B$  und  $B'$  hängen von der Ionenstärke ab:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} \cdot e^{-\alpha_2 \sqrt{I}} \tag{20a}$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \cdot g(\alpha_2 \sqrt{I}) \tag{20b}$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} \cdot \frac{g'(\alpha_1 \sqrt{I})}{I} + \beta_{MX}^{(2)} \cdot \frac{g'(\alpha_2 \sqrt{I})}{I} \tag{20c}$$

Die Funktionen  $g(x)$  und  $g'(x)$  sind dabei wie folgt definiert:

$$g(x) = \frac{2(1 - (1+x) \cdot e^{-x})}{x^2} \tag{21a}$$

$$g'(x) = \frac{-2 \left( 1 - \left( 1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \cdot e^{-x} \right)}{x^2} \tag{21b}$$

Beim dritten Virialkoeffizienten  $C_{MX}^\phi$  wird davon ausgegangen, dass dieser nicht von der Ionenstärke  $I$  abhängt.

$$C_{MX} = \left( \frac{C_{MX}^\phi}{2} \right) \cdot \sqrt{z_M z_X} \tag{22}$$

$\Phi$  und  $\Psi$  sind die 2. und 3. Virialkoeffizienten, die die bei gemischten Elektrolyten auftretenden Wechselwirkungen gleichgeladener Spezies beschreiben. Sie hängen nicht von der Ionenstärke ab. Bei unsymmetrischen Mischungen müssen zusätzlich elektrostatische Terme höherer Ordnung,  ${}^E\Theta_{ij}(I)$  und  ${}^E\Theta'_{ij}(I)$ , berücksichtigt werden, die nur von der Ionenstärke abhängen und keine Parametrisierung erfordern.

$$\Phi_{ij}^\phi = \Theta_{ij} + {}^E\Theta_{ij}(I) + I \cdot {}^E\Theta'_{ij}(I) \tag{23a}$$

$$\Phi_{ij} = \Theta_{ij} + {}^E\Theta_{ij}(I) \quad (23b)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\Theta'_{ij}(I) \quad (23c)$$

Die Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies in der Lösung erfolgt also über die binären und ternären Pitzer-Koeffizienten ( $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$ ,  $C_{MX}^\phi$ ,  $\theta_{MM'}$ ,  $\Psi_{MM'X}$  und  $\Psi_{MXX'}$ ). Diese werden durch Anpassung an thermodynamische Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung ermittelt, bei denen die Ionenaktivität oder die Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Konzentration (in mol/kg H<sub>2</sub>O) der gelösten Salze untersucht wird. Als die wichtigsten thermodynamischen Eingangsdaten sind isopiestic Messungen, Aktivitätsbestimmungen über elektrochemische Zellspannungen, Dampfdruckerniedrigungen und Löslichkeitsbestimmungen zu nennen.

Die Pitzer-Theorie besitzt einige Vorteile für die Modellierung konzentrierter Salzlösungen:

- Die Pitzer-Theorie kommt mit einer relativ geringen Zahl von Parametern aus, da beim Übergang zu Lösungen komplexer Zusammensetzung keine neuen Wechselwirkungsparameter auftreten
- Die benötigten Pitzer-Koeffizienten werden aus thermodynamischen Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt. Entsprechende Messdaten von wässrigen Lösungen, die maximal drei bis vier Ionen enthalten, liegen zumindest für die Temperatur 25°C im allgemeinen vor.
- Die Beiträge verschiedener Lösungsbestandteile zu den zu berechnenden thermodynamischen Eigenschaften setzen sich additiv aus Termen zusammen, bei denen die jeweilige Ionenkonzentration multiplikativ eingeht. Das bedeutet, dass Lösungsbestandteile, die in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen, keinen großen Beitrag liefern und deshalb in erster Näherung vernachlässigt werden können, außer man möchte die Entwicklung speziell dieses Ions in der Lösung modellieren.

### 3.3 Ermittlung von Pitzer-Koeffizienten

In unseren Untersuchungen studieren wir das Reaktionsverhalten von silikatischen bzw. alumosilikatischen Materialien mit Salzlösungen, die sich beim Kontakt von Wässern mit Steinsalzformationen einstellen. Dabei interessieren wir uns in den Salzlösungen besonders für die Anreicherung der Matrixelemente Si und Al, die für die Stabilität der Materialien, ihr hydraulisches und chemische Verhalten von Bedeutung sind. Um eine Modellierung der ablaufenden Reaktionen zu ermöglichen, müssen die erforderlichen thermodynamischen Daten vorliegen. Zum einen handelt es sich um die Löslichkeitsprodukte von möglichen Bodenkörpern mit den genannten Elementen sowie um die Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkung ihrer Spezies in Lösung mit den Ionen des hexären Systems der ozeanischen Salze, d.h. die Datenbasis für das hexäre System der ozeanischen Salze ist um weitere Ionen, hauptsächlich Anionen und Neutraleilchen, zu erweitern.

Ein großer Vorteil der Pitzer-Theorie ist, dass die benötigten Koeffizienten aus den thermodynamischen Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt werden. Die binären Pitzer-Koeffizienten für ein Salzpaar MA ( $\beta_{MA}^{(0)}$ ,  $\beta_{MA}^{(1)}$ ,  $\beta_{MA}^{(2)}$  und  $C_{MA}^\phi$ ) sind Wechselwirkungsparameter, die in reinen Elektrolytlösungen ermittelt werden. Dabei erstrecken sich die Messdaten häufig von sehr verdünnten bis zu konzentrierten Lösungen. Die ternären Pitzer-Koeffizienten, die die Wechselwirkung zwischen zwei Kationen bzw. zwei Anionen ( $\theta_{MM'}$ ,  $\theta_{AA'}$ ) sowie die Wechselwirkungen bei Ionentriplets, d.h., zwischen zwei Kationen und einem Anion bzw. zwischen einem Kation und zwei Anionen ( $\psi_{MM'A}$ ,  $\psi_{MAA'}$ ) beschreiben, ermittelt man normalerweise aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (z.B. Lösungen mit  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

In Systemen solch einfacher Zusammensetzung vereinfachen sich die allgemeinen Gleichungen 18a - 18c erheblich, da ein Großteil der Summanden wegfällt. So berechnet sich beispielsweise der osmotische Koeffizient einer reinen  $\text{CaSO}_4$ -Lösung nur aus dem Term (i) in Gleichung 18a. Darin sind nur die binären Pitzer-Koeffizienten  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$  und  $C^\phi$  jeweils einmal enthalten. Sollen diese nun aus Messdaten ermittelt werden, wird die Gleichung so umgeformt, dass sich eine lineare Gleichung ergibt, bei der alle bekannten Terme in einem absoluten Zahlenglied zusammengefasst werden und die gesuchten Pitzer-Koeffizienten.

$$A = B \cdot \beta_{Ca,SO_4}^{(0)} + C \cdot \beta_{Ca,SO_4}^{(1)} + D \cdot \beta_{Ca,SO_4}^{(2)} + E \cdot C_{Ca,SO_4}^\phi \quad (24)$$

Die Faktoren  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  sind jeweils für eine gegebene Lösungszusammensetzung berechenbar. Der Faktor  $A$  enthält neben dem Messwert den Debye-Hückel-Term aus den Pitzer-Gleichungen. Die unbekannt Pitzer-Koeffizienten werden durch Kurvenanpassung nach der Methode der multiplen Regression berechnet. Dazu müssen nur in ausreichender Zahl Messwerte der thermodynamischen Größe in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung vorhanden sein.

Aus den Messwerten ergeben sich  $N$  Gleichungen des Typs 24. Für jede Lösungszusammensetzung lassen sich die Faktoren  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  berechnen. Gesucht werden nun die Koeffizienten, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei den  $N$  Gleichungen die beste Anpassung an die Messwerte, d.h. an  $A$  liefern. Es müssen mindestens so viele Gleichungen wie zu bestimmende Unbekannte existieren.

Der Fehler  $E$  für die Anpassung wird durch die Addition der Quadrate der Abweichungen an jedem Punkt zwischen dem Funktionswert und dem „gemessenen“ Wert, tatsächlich  $A$ , berechnet. Im vorliegenden Fall ist der Gesamtfehler

$$E = \sum_{i=1}^N (B_i x_1 + C_i x_2 + D_i x_3 + E_i x_4 - A_i)^2 \quad (25)$$

Die Unbekannten  $x$  sind die zu ermittelnden Pitzer-Koeffizienten. Dazu werden die Ableitungen der Fehlersumme nach den Koeffizienten, d.h.  $dE/dx_1$ ,  $dE/dx_2$  usw. gebildet und gleich Null gesetzt.

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx_1} = & 2 \cdot (B_1 x_1 + C_1 x_2 + D_1 x_3 + E_1 x_4 - A_1) \cdot B_1 \\ & + 2 \cdot (B_2 x_1 + C_2 x_2 + D_2 x_3 + E_2 x_4 - A_2) \cdot B_2 \\ & + \dots \\ & 2 \cdot (B_n x_1 + C_n x_2 + D_n x_3 + E_n x_4 - A_n) \cdot B_n \end{aligned} \quad (26)$$

Entsprechend wird nach den anderen drei Koeffizienten abgeleitet. Man erhält dadurch vier Bestimmungsgleichungen der Art

$$\begin{aligned} x_1 (B_1 B_1 + B_2 B_2 + \dots + B_n B_n) + x_2 (C_1 B_1 + C_2 B_2 + \dots + C_n B_n) + x_3 (D_1 B_1 + D_2 B_2 + \dots + D_n B_n) \\ + x_4 (E_1 B_1 + E_2 B_2 + \dots + E_n B_n) = Y_1 B_1 + Y_2 B_2 + \dots + Y_n B_n \end{aligned} \quad (27)$$

die erfüllt sein müssen. Diese vier Gleichungen enthalten die vier unbekanntenen Pitzer-Koeffizienten. Durch Vektorendarstellung werden die vier Gleichungen wesentlich übersichtlicher. Dazu definiert man die Vektoren

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B} &= (B_1, B_2, \dots, B_n) \\
 \mathbf{C} &= (C_1, C_2, \dots, C_n) \\
 \mathbf{D} &= (D_1, D_2, \dots, D_n) \\
 \mathbf{E} &= (E_1, E_2, \dots, E_n) \\
 \mathbf{A} &= (A_1, A_2, \dots, A_n)
 \end{aligned}
 \tag{28}$$

Das Punktprodukt zweier Vektoren  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{C}$  ist wie folgt definiert:

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{C} = B_1 C_1 + B_2 C_2 + \dots + B_n C_n
 \tag{29}$$

Man erhält für die vier Gleichungen des Typs 27 in Matrixschreibweise die Gleichung

$$\begin{pmatrix}
 \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{E} \\
 \mathbf{C} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{E} \\
 \mathbf{D} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \\
 \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 x_1 \\
 x_2 \\
 x_3 \\
 x_4
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 \mathbf{Y} \cdot \mathbf{B} \\
 \mathbf{Y} \cdot \mathbf{C} \\
 \mathbf{Y} \cdot \mathbf{D} \\
 \mathbf{Y} \cdot \mathbf{E}
 \end{pmatrix}
 \tag{30}$$

Durch Invertieren der Matrize und anschließender Multiplikation der invertierten Matrize mit dem Vektor auf der rechten Seite ergeben sich die gesuchten Koeffizienten.

Diese Vorgehensweise ist grundsätzlich auf alle Messdaten anwendbar, bei denen die gesuchten Koeffizienten linear in die Bestimmungsgleichungen eingehen. Es müssen lediglich die jeweils gültigen Gleichungen der Pitzer-Theorie für die thermodynamischen Messwerte eingesetzt werden. Sollen beispielsweise ternäre Pitzer-Koeffizienten anhand von Löslichkeitsdaten ermittelt werden, verwendet man die Gleichung für die Löslichkeitsprodukte der Bodenkörper, die in einem System von zwei Salzen mit gemeinsamen Kation bzw. Anion bei einer bestimmten Lösungszusammensetzung mit der Lösung im Gleichgewicht stehen. Die gesuchten Koeffizienten  $\theta$  und  $\psi$  treten mehrfach in den Pitzer-Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen und für die Wasseraktivität auf. Letztere ist aber nur zu berücksichtigen, falls es sich beim Bodenkörper um ein hydratisiertes Mineral handelt. Die Pitzer-Formeln werden in Gleichung 11 eingesetzt und die Ausdrücke so umgeformt, dass die Faktoren vor den verschiedenen gesuchten Pitzer-Koeffizienten jeweils zu einem Faktor zusammengefasst werden. Man erhält dadurch eine lineare Gleichung wie 24, die mit der o-

ben beschriebenen Vorgehensweise gelöst wird. Voraussetzung ist, dass die  $\ln K$ -Werte der verschiedenen Bodenkörper bekannt sind.

Um sicherzustellen, dass die Datenbasis in sich konsistent bleibt, müssen bei der Berechnung von neuen Wechselwirkungskoeffizienten immer die bereits bekannten Koeffizienten des hexären Systems der ozeanischen Salze vorgegeben werden. Diese können nicht mehr angepasst werden, selbst wenn dies im Einzelfall vielleicht zu einem geringeren Gesamtfehler bei einem betrachteten Teilsystem führt. Beim Hinzufügen eines neuen Ions (z.B.  $\text{Al}^{3+}$ ) zur Datenbasis müssen nach Möglichkeit thermodynamische Daten (osmotische Koeffizienten, Löslichkeitsdaten) für alle möglichen ternären und quaternären Teilsysteme vorliegen. Es ist jeweils zu prüfen, ob mit den ermittelten Wechselwirkungskoeffizienten die bekannten Teilsysteme auch korrekt beschrieben werden.

## **4 Geochemische Modellrechnungen**

Mit Hilfe von geochemischen Rechenprogrammen können Reaktionen identifiziert und quantifiziert werden, die beim Kontakt von Lösungen mit Feststoffen ablaufen. Dafür müssen realitätsnahe Modellvorstellungen entwickelt und diese anhand von experimentellen Ergebnissen überprüft werden. Zustände und Prozesse in aquatischen Systemen können auf der Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik modelliert und interpretiert werden. Es können Fragestellungen beantwortet werden, z. B. in welcher Form die Wasserinhaltsstoffe vorliegen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Auflösung bestimmter Minerale möglich ist, wie sich die Wasserzusammensetzung beim Kontakt mit der Festphase ändert.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Modellierung komplexer Reaktionen in einem Multikomponentensystem im hochsalinaren Milieu ist eine vollständige und in sich konsistente Datenbasis. Zur Datenbasis gehören Koeffizienten, mit denen die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden können. Durch Vergleich der Ionenaktivitätsprodukte mit den relevanten Löslichkeitskonstanten wird in der geochemischen Rechnung ermittelt, welche Mineralphasen in welchem Umfang in Lösung gehen oder aus der Lösung ausfallen. Analoge Berechnungen sind auf der Grundlage einer Optimierung der Gibbs'schen Energie des Systems möglich. Stehen alle benötigten thermodynamischen Daten zur Verfügung, können Aussagen zur Lösungsentwicklung und zur Art und Menge der ausgefallenen Mineralphasen gemacht werden.

### **4.1 Geochemische Modellierung mit EQ3/6**

#### **4.1.1 Benutztes Rechenprogramm und thermodynamische Datenbasis**

Für die geochemischen Modellrechnungen wurde das Rechenprogrammpaket EQ3/6 eingesetzt, da es im Gegensatz zu einigen anderen geochemischen Rechenprogrammen auch eine Bilanzierung des im System vorhandenen Wassers durchführt /WOL 83, WOL 92a, WOL 92b/. Für eine belastbare Modellierung der von uns untersuchten Systeme ist dies unabdingbare Voraussetzung, weil viele Salzminerale des hexären Systems der ozeanischen Salze Kristallwasser enthalten. Erreicht ein solches Mineral die Sättigung in der Lösung, wird der Lösung durch den beim Ausfallen entstehenden Bodenkörper Wasser entzogen, was die Konzentrationen der übrigen Lösungs-

bestandteile, die in mol/kg H<sub>2</sub>O Lösung angegeben werden, erhöht. Das Programm EQ3/6 erlaubt außerdem, die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf der Basis des Pitzer-Modells durchzuführen.

Notwendige Voraussetzung für die geochemischen Modellierungen ist die Existenz einer für die Problemstellung geeigneten und in sich konsistenten Datenbasis, mit der es möglich ist, bei einem Sechs-Komponentensystem auch die verschiedenen Teilsysteme aus drei und vier Komponenten mit denselben Pitzer-Koeffizienten vollständig und richtig zu berechnen. Als Ausgangsbasis für die Untersuchung der komplexen Wechselwirkungen zwischen Abfällen, Salzlösungen und Salzgesteinen bietet sich die auf dem von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelten Ionenwechselwirkungsmodell beruhende thermodynamische Datenbasis von HARVIE, MØLLER und WEARE /HAR 84/ an, die nach eigenen Untersuchungen das hexäre System der ozeanischen Salze bei 25 °C am besten und am vollständigsten beschreibt. Diese Datenbasis wird nachfolgend abkürzt als HMW-Datenbasis bezeichnet. Da sie jedoch keine Schwermetallspezies enthält, muss sie um die interessierenden Ionen und deren Minerale erweitert werden. Die Arbeiten zur Erweiterung der HMW-Datenbasis konzentrierten sich im Rahmen dieses Projektes auf die Elemente Si und Al, als Matrixbestandteil der aluminosilikatischen Materialien.

#### **4.2 Datenbasis zur Berechnung komplexer SiAl-Systeme**

Als Ausgangsbasis für die Modellierung der komplexen Wechselwirkungen zwischen zementhaltigen Baustoffen, Salzlösungen und Salzgesteinen bietet sich die, auf dem von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelten Ionenwechselwirkungsmodell beruhende, thermodynamische Datenbasis von HARVIE, MØLLER und WEARE (HMW-Datenbasis) an /PIT 73a/, /PIT 73b/, /PIT 74a/, /PIT 74b/, /HAR 84/. Diese 1984 entwickelte Datenbasis beschreibt das hexäre System der ozeanischen Salze bei 25 °C am besten. Die Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Spezies erfolgt dabei über binäre und ternäre Pitzer-Koeffizienten ( $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$ ,  $C^\phi$ ,  $\Theta$ ,  $\lambda$  und  $\Psi$ ).

Da in der HMW-Datenbasis nur die binären und ternären Pitzer-Koeffizienten für die Spezies des hexären Systems der ozeanischen Salze (K, Na, Mg, Ca, Cl und SO<sub>4</sub>) enthalten sind, wurden zunächst die Koeffizienten für die binären Wechselwirkungen  $\beta^0$ ,  $\beta^1$ ,  $\beta^2$  und  $C^\phi$  der Spezies H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> mit den aus dem hexären

System bekannten Spezies in die Datenbasis implementiert. Es wurden für die Betrachtung gleichsinnig geladener Ionen  $\Theta$ -Werte und  $\xi$ -Werte für die Betrachtung der Wechselwirkungen von Kationen, Anionen und neutralen Spezies eingefügt. Komplettiert wurde die Datenbasis durch  $\lambda$ - und  $\Psi$ -Werte. Eine tabellarische Auflistung dieser Wechselwirkungsparameter befindet sich in /REA 90/. Neben den Wechselwirkungskoeffizienten wurden die in verschiedenen zementhaltigen Systemen gefundenen Silikat- und Aluminatphasen in die EQ3/6-Datenbank implementiert. Aus den Untersuchungen aus diesem Forschungsvorhaben wurden die ermittelten Pitzer-Parameter gegen die von Reardon abgeschätzten ersetzt.

Die Datenbasis, mit der größten Konsistenz für die Modellierung von natürlichen Salzlösungen der ozeanischen Salze (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>), wurde von Harvie, Møller und Weare entwickelt /HAR 84/. Unter Anwendung dieser Datenbasis wurden erste Modellierungen zur Auflösung von Portlandit mit Q-Lauge, einer an Carnallit, Sylvin, Kainit und Halit gesättigten quinären Lösung, durchgeführt /KIE 97/. Weitere Arbeiten zur Modellierung zementgebundener Baustoffe wurden von der GRS im Rahmen eines Projektes für die DMT (Deutschen Montan Technologie) durchgeführt. Die bislang zur Verfügung stehende Datenbasis wurde um Silikat- (H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) und Aluminatspezies (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) sowie im Bereich der Zementphasen um bei der Reaktion von salinaren Lösungen mit zementgebundenen Baustoffen wesentliche Mineralphasen erweitert /REA 90/, /EUR 97/, /BER 90/. Es sei hier bereits erwähnt, dass die Pitzer-Koeffizienten der Silikat- und Aluminatspezies zunächst aus theoretischen Überlegungen stammten, und es sich nicht um experimentell bestimmte Werte handelte. Die Bildung und Auflösung von Montmorillonit und Illit ist rechnerisch bereits möglich. Für die Reaktion mit MX-80 wurden der Datenbasis weitere Mineralphasen hinzugefügt.

Ein Vergleich unterschiedlicher geochemischer Rechencodes ist in /WER 96/ zu finden. Ein Diffusionsmodell für die Korrosion von Zement mit deionisiertem Wasser nach einer semi-infiniten Methode wurde von /ADE 92/ entwickelt. Für das Sechskomponenten-System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>-MgO-H<sub>2</sub>O wurde auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik der chemische Rechencode CEMCHEM entwickelt, der Ca(OH)<sub>2</sub>, CSH, Calciumaluminatphasen, Calciumaluminiumsilikatphasen und Magnesiumaluminatphasen berücksichtigt /ATK 92a/, /ATK 92b/.

Tab. 1: Löslichkeitskonstanten implementierter Mineralphasen im Zementssystem

Mineralphase	log K	Mineralphase	log K
Brucit	17.11	Ettringit	57.00
Chrysotil	31.13	Friedelsches Salz	70.72
CSH (0.8)	11.07	Quarz	-4.00
CSH (1.1)	16.71	SiO <sub>2</sub> (Amorph)	-2.71
CSH (1.7)	32.54	Hydrogarnet	80.80
Chabazit	13.21	Mg-Oxichlorid	26.03
Gibbsit	7.74	Portlandit	22.80
Gips	-4.58	Talk	22.41

Tab. 2: Löslichkeitskonstanten implementierter Tonmineralphasen

Mineralphase	log K	Mineralphase	log K
Albit	1.91	Montmorillonit-Na	1.06
Analcim	5.32	Montmorillonit-K	0.71
Anorthit	24.87	Montmorillonit-Ca	1.07
Beidellit-Na	3.66	Montmorillonit-Mg	0.96
Beidellit-K	3.32	Quarz	-3.99
Beidellit-Ca	3.60	Tobermotrit-9A	69.08
Beidellit-Mg	3.56	Tobermotrite11A	65.61
Illit	7.06	Tobermotrit-14A	63.84

## 5 Methodik

Pitzer-Parameter lassen sich von einer Vielzahl von experimentellen Daten ableiten. In diesem Vorhaben wird sich auf die Bestimmung der Pitzer-Parameter über Löslichkeitsmessungen konzentriert. Des Weiteren wurde eine Methode weiterentwickelt um Pitzer-Parameter für Al aus isopiestic Messungen zu gewinnen. Sowohl Löslichkeitsmessungen als auch die Vorversuche mittels isopiestic Messapparatur erfolgen bei diesem Vorhaben bei 25°C (298,15 K).

### 5.1 Experimentelle Methoden

#### 5.1.1 Löslichkeitsmessungen

Für die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften von Aluminium und Silizium sind im gesamten pH-Bereich Löslichkeitsmessungen gut geeignet. In sauren Lösungen mit einem  $\text{pH} < 3,5$  ist diese Methode problemlos sowohl für Si als auch für Al anwendbar, da die Löslichkeiten ausreichend hoch und die Speziation einfach ist. Bei hohen pH-Werten steigen die Löslichkeiten allerdings stark an, so dass Oligomere eine größere Bedeutung gewinnen könnten. Es ist jedoch umstritten, wie weit die Oligomerisierung fortschreitet. BUSEY und MESMER /BUS 77/ berichten, dass eine bei 25°C mit amorpher Kieselsäure gesättigte Lösung nur monomere Spezies enthält. Nach DOVE und RIMSTIDT /DOV 94/ liegen unter diesen Bedingungen etwa 40% des gelösten Si als Dimer  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  vor. DIETZEL /DIE 00/ fand dagegen diese Spezies nur bis zu Anteilen von etwa 10%.

Ein Problem von Löslichkeitsmessungen an Aluminium- und Siliziumoxidphasen ist die Vorlage eines definierten, thermodynamisch stabilen Bodenkörpers. Es müssen Auflösungsgleichgewichte, nicht aber Phasenbildungsgleichgewichte untersucht werden, da sowohl die primär gebildeten Aluminium- wie auch die Siliziumoxide einer bislang nicht vollständig verstandenen Alterung und Metamorphisierung unterliegen, die die beobachteten Al- und Si-Sättigungskonzentrationen empfindlich beeinflussen können. Messungen zur Bestimmung von Löslichkeitskonstanten werden soweit möglich unter sauren Bedingungen durchgeführt, da hier die Lebensdauer metastabiler Si-Oligomere am kürzesten ist. Außerdem sind Metall- oder Teflongefäße statt der üblichen Glasgefäße einzusetzen.

Die Löslichkeit amorpher Kieselsäure wird bei 25,0°C in Lösungen der Salze des ozeanischen Systems in jenem pH-Bereich, in dem die Si-Spezies  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  oder  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  vorherrschend sind, experimentell untersucht. Als Hintergrundlösungen kommen die Systeme  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und die ternären Systeme  $\text{Na-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{K-Ca-Cl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na-K-Cl-H}_2\text{O}$  in Betracht. Auf die Untersuchung sulfathaltiger Systeme in basischen Lösungen wird verzichtet, da bei der Zementkorrosion praktisch alles Lösungssulfat als Gips gefällt wird. Magnesiumhaltige Systeme sind ebenfalls ohne Bedeutung, da bereits bei pH-Werten größer 8 fast das gesamte Mg als  $\text{Mg(OH)}_2$  (Brcuit) gefällt wird.

Im neutralen pH-Bereich werden Löslichkeitsmessungen von amorpher Kieselsäure in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösungen vorgenommen, dem einzigen von MARSHALL et al. bislang nicht untersuchten System. Silizium liegt in sauren Lösungen weiterhin fast nur als Kieselsäure vor, weitere Untersuchungen erübrigen sich daher. Hingegen sind zusätzliche Anstrengungen zur Aufdeckung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Al-Spezies in sauren und neutralen Lösungen notwendig. Hierzu werden vor allem Löslichkeitsmessungen herangezogen.

Die Arbeiten werden im basischen Bereich durch isopiestic Messungen an den Systemen  $\text{NaAl(OH)}_4\text{-NaCl-NaOH-H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl(OH)}_4\text{-KCl-KOH-H}_2\text{O}$  sowie  $\text{K-Na-Al(OH)}_4\text{-Cl-OH-H}_2\text{O}$  ergänzt. Auf die Untersuchung sulfathaltiger wie auch magnesiumhaltiger Systeme in basischen Lösungen wird aus oben dargestellten Gründen verzichtet. Da in der Natur nur geringe Al- und Si-Konzentrationen beobachtet werden, sind die Wechselwirkungen zwischen diesen Komponenten ebenfalls ohne Bedeutung.

### 5.1.2 Isopiestic Messungen

Isopiestic Messungen sind verlässlicher als Löslichkeitsmessungen, weil kein Bodenkörper vorgelegt werden muss. Der Nachteil dieser Methode ist aber, dass in jedem Fall mit ausreichend hohen Al- und Si-Konzentrationen gearbeitet werden muss, um einen signifikanten Einfluss auf den Gleichgewichts-Wasserdampfdruck über der Lösung zu erzeugen. Dies schließt bei beiden Elementen bestimmte pH-Bereiche und damit Spezies ganz aus, weil die Löslichkeit der Gleichgewichtsphasen unter diesen Bedingungen zu klein ist. Bei zu hohen Elementkonzentrationen kann wiederum unerwünschte Oligomerisierung eintreten, die durch zusätzliche Messungen quantifiziert werden muss.

Für Aluminium eignen sich zur isopiestic Untersuchung saure Lösungen ( $\text{pH} < 3$ ), in denen unhydrolysierte Al-Spezies überwiegen, wie auch stark basische Lösungen ( $\text{pH} > 12$ ), bei denen fast ausschließlich das Aluminat-Ion vorliegt. Dampfdruckmessungen mit Kieselsäure oder Silikaten sind nur bei pH-Werten größer 11 sinnvoll, bei denen die Si-Sättigungskonzentrationen  $0,1 \text{ mol/kg}$  übersteigen können.

An einzelnen sauren Lösungen der Systeme vom Typ Al-M-X-H<sub>2</sub>O (M= Na, K, Mg; X= Cl, SO<sub>4</sub>) erfolgen darüber hinaus isopiestic Untersuchungen und einzelne Löslichkeitsmessungen.

Das Ziel der isopiestic Messung liegt in der Bestimmung der Wasseraktivität  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , mit deren Hilfe sich wiederum der osmotische Koeffizient der Lösung berechnen lässt s. Gl. 18a. Über die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten lassen sich Pitzer-Parameter bestimmen, daher ist die Kenntnis der Wasseraktivität bei bekannter Lösungszusammensetzung erforderlich.



## 6 Löslichkeitsversuche

### 6.1 Löslichkeitsmessungen mit amorpher Kieselsäure

Es wurde amorphes Kieselsäurepräparat verwendet, wobei das  $\text{SiO}_2$  gewaschen und bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet wurde. Für die Versuche wurden Stammlösungen verwendet, entsprechend der einzusetzenden Konzentrationen.

Tab. 3: Angesezte Stammlösungen

Binäres System	Konzentration	Binäres System	Konzentration	Binäres System	Konzentration
NaCl	5,8	KCl	4,5	CaCl <sub>2</sub>	4,8
MgCl <sub>2</sub>	5,8	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8

Aus diesen Stammlösungen wurden direkt in die Versuchsröhrchen die gewünschten Verdünnungen durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  dest. hergestellt.



Abb. 1: Überkopfschüttler für die Löslichkeitsversuche

Jede Salzlösung wurde in 5 verschiedenen Konzentrationen als doppelter Ansatz eingesetzt. Es wurde ein Minirotator RS 24 (s. Abb. 1) verwendet.

Mit jeder Hintergrundlösung werden ca. 10 parallele Löslichkeitsversuche angesetzt. Die Einwaage der Kieselsäure liegt bei 1 mol/l, d.h. eine Einwaage von 1,5 g SiO<sub>2</sub> (amorph) auf 25 ml Lösung.

Die Proben werden jeweils im Überkopfschüttler bei 25°C im Trockenschrank mit 3-5 Umdrehungen/min gedreht und nach ca. 10 Tagen aus dem Überkopfschüttler entnommen und im Trockenschrank 3 Tage stehen gelassen, damit sich die Kieselsäurepartikel absetzen können. Anschließend erfolgt die Beprobung der Lösung durch Abziehen von Lösung mit einer Spritze. Zur SiO<sub>2</sub>-Bestimmung wird die benötigte Lösungsmenge anschließend durch den aufgesetzten Anatop Filter (0,02 mm) gedrückt und sofort in die für die Photometrie benötigte Konzentration verdünnt. Mit dem verbleibenden Filtrat wurde die Dichtebestimmung durchgeführt.

Alle für die Filtration und Dichtebestimmung der Proben benötigten Materialien wie Bechergläser, Spritzen, Filter sowie Glaskapillaren wurden vorher im Klimaschrank bei der entsprechenden Temperatur vorgewärmt.

## **6.2 Photometrische Bestimmung von Kieselsäure**

Die photometrische Bestimmung der gelösten Kieselsäure erfolgt nach der DIN 38 405 Teil 21 und wurde von der Fachgruppe Wasserchemie in der GdCH aufgestellt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung gelöster Kieselsäure in einem Konzentrationsbereich zwischen 1 bis 100 mg/l SiO<sub>2</sub>.

Grundlage des Verfahrens bietet ein Molybdat-Kieselsäure-Komplex, der sich bei ca. pH 1,3 in Gegenwart des Reduktionsmittels Ascorbinsäure bildet. Störungen durch Phosphorsäure oder Phosphate werden durch Zugabe von Weinsäure unterbunden, Störungen durch Fluorid mittels Borsäure unterdrückt. Die Extinktion liegt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 810 \text{ nm}$ . Für die Messungen im Spektrometer steht ein Gerät Lambda20 der Firma Perkin Elmer zur Verfügung.

Es erfolgt zunächst die Aufnahme einer Kalibrierungskurve. Unterschiedlich konzentrierten Bezugslösungen werden mit einem vorher zu ermittelnden Schwefelsäure-

volumen angesäuert und anschließend mit Ammoniummolybdat versetzt werden. Nach 5 min. wird Weinsäure-Lösung hinzugefügt und nach weiteren 5 min. Ascorbinsäure-Lösung. Nach weiteren 5 min. kann die Extinktion bei  $\lambda = 810$  nm bestimmt werden. Aus den unterschiedlichen Massenkonzentration der eingesetzten Bezugslösungen und den Extinktionen wird die Kalibrierkurve mittels linearer Regression bestimmt /DIN 38 405/.

Die Auswertung der photometrischen Messungen erfolgt auf Basis der Massenkonzentration der Wasserprobe an gelöster Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) und wird nach Gleichung 31 berechnet:

$$\beta = \frac{A_s - A_{s0}}{V_E} \cdot b \quad (31)$$

$\beta$  Massenkonzentration der Wasserprobe an gelöster Kieselsäure,  $\beta(\text{SiO}_2)$ , in mg/l

$A_s$  gemessene Extinktion der angefärbten Wasserprobe

$A_{s0}$  gemessene Extinktion der Blindprobe

$b$  Steigung der Geraden als Maß für die Empfindlichkeit, in mg/l

$A_{s0}$  maximales Bezugsprobenvolumen, in ml

### 6.3 Hintergrundlösungen betrachteter Systeme

Die Löslichkeit amorpher Kieselsäure wird bei 25,0°C in Lösungen der Salze des ozeanischen Systems experimentell untersucht. Als Hintergrundlösungen kommen die Systeme NaCl-H<sub>2</sub>O, KCl-H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und die ternären Systeme Na-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O, K-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O, Na-K-Cl-H<sub>2</sub>O in Betracht:

Tab. 4: Untersuchte binäre Systeme der amorphen Kieselsäure

Binäre Systeme	MARSHALL	GRS
NaCl-SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	X	X
KCl-SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	X	X
CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	X	X
MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	X	X
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	X	
MgSO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	X	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O		X

Tab. 5: Untersuchte ternäre Systeme der amorphen Kieselsäure

Ternäre Systeme	MARSHALL	GRS
NaCl-KCl-SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		X
NaCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		X
NaCl-MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		X
KCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		X
KCl-MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		X
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O		X

Auf die Untersuchung sulfathaltiger Systeme wird verzichtet, da bei der Zementkorrosion praktisch alles Lösungssulfat als Gips gefällt wird, hier werden die von MARSHALL untersuchten Systeme herangezogen. Im neutralen pH-Bereich werden Löslichkeitsmessungen von amorpher Kieselsäure in  $K_2SO_4$ -Lösungen vorgenommen, dem einzigen von MARSHALL et al. bislang nicht untersuchten System.

#### **6.4 Zeitlicher Verlauf der Si-Konzentration unterschiedlicher Kieselsäurepräparate**

Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der in Lösung gegangenen Si-Menge wird handelsübliche amorphe Kieselsäure gewaschen, um die kolloidalen Phasen und  $SiO_2$ -Gele abzutrennen. Dazu wird die Kieselsäure in dest. Wasser aufgeschlämmt und kurz zum Sedimentieren der Festphasen stehen gelassen (ca. 5 min). Anschließend wird die trübe Lösung vorsichtig abdekantiert und verworfen. Die Festphase wird mit Falten- bzw. Schwarzbandfilter abfiltriert und erneut gewaschen. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt (ca. 10 bis 15 mal), bis die überstehende Lösung keine sichtbare Trübung mehr aufweist.

Die Trocknung der gewaschenen Kieselsäure erfolgt auf drei Arten:

- Präparat 1: Trocknung bei 120 °C
- Präparat 2: Trocknung zunächst bei 50°C, anschließend erneutes Waschen der Kieselsäure und Trocknen bei 120 °C
- Präparat 3: Trocknung bei 50 °C

Mit jedem der drei Kieselsäure-Präparate werden 10 parallele Löslichkeitsversuche angesetzt: Konz. 1 mol/l Kieselsäure, d.h. Einwaage 1,5 g  $SiO_2$  (amorph) auf 25 ml dest. Wasser (die tatsächlich verwendeten Massen können ggf. angepasst werden).

Die Proben werden bei 25 °C im Trockenschrank mittels Überkopfschüttler mit 3-5 Umdrehungen/min gedreht. Nach 1, 2, 3, 6, 8, 10, 15 und 20 Tagen wird jeweils pro  $SiO_2$ -Präparat ein Gefäß aus dem Überkopfschüttler entnommen und im Trockenschrank drei Tage stehen gelassen. Anschließend erfolgt die Beprobung durch Abziehen von Lösung mit einer Spritze. Zur  $SiO_2$ -Bestimmung wird die benötigte Lösungsmenge anschließend durch ein Filter (0,02  $\mu m$ ) gedrückt. Man erhält pro Kieselsäure-

Präparat 8 Löslichkeitswerte (die übrigen angesetzten Gefäße dienen zunächst als Reserve).

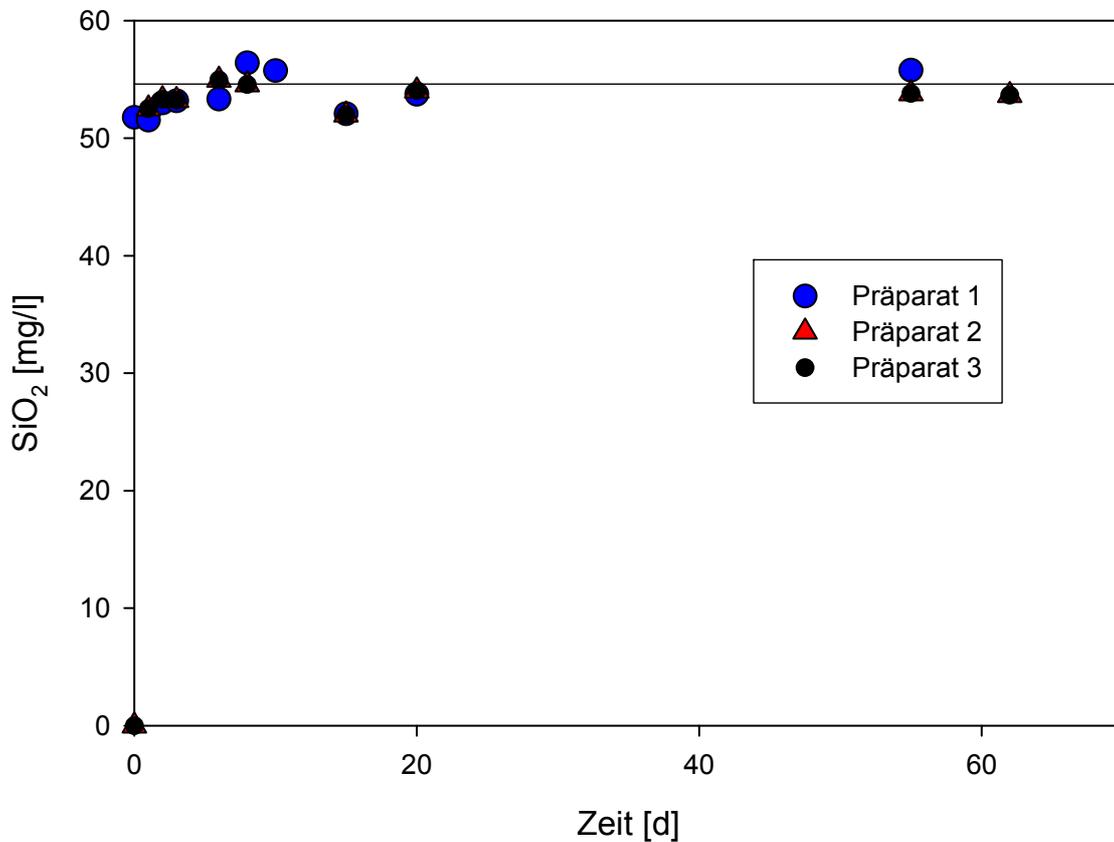


Abb. 2: Zeitabhängigkeit der SiO<sub>2</sub>-Konzentration in Lösung bei unterschiedlicher Präparation der Kieselsäure.

Im Bereich zwischen 6 und 62 Tagen liegen die Mittelwerte für die gemessenen Si-Konzentrationen zwischen 53,82 und 54,31 mg/l bei einem rel. Fehler von 2,5% und einer Standardabweichung von ca. 1,3 ermittelt aus jeweils drei Wiederholungsmessungen für jedes Präparat.

Betrachtet man die Messungengenauigkeit der drei Wiederholungsmessungen im Vergleich mit den Mittelwerten bzw. Standardabweichung der unterschiedlichen Präparate ist die Unterscheidbarkeit bezüglich der Präparation zu vernachlässigen.

## 6.5 Binäre Systeme der Kieselsäure

Zunächst wurde die Löslichkeit der amorphen Kieselsäure bei 25,0°C in binären Lösungen der Salze des ozeanischen Systems bestimmt.

### 6.5.1 NaCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Löslichkeiten amorpher Kieselsäure wurden für die binären Systeme z. T. schon von MARSHALL /MAR 80/ untersucht. Für das System NaCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sind in der Tab. 6 die gemessenen Sättigungskonzentrationen von SiO<sub>2</sub>(aq) mit unterschiedlichen NaCl-Hintergrundlösungen gegeben. Es wurde für diese und alle weiteren Messungen ein Skalierungsfaktor eingeführt, um die Messwerte mit den Daten von MARSHALL (vgl. Kapitel 16) vergleichen zu können. Der Skalierungsfaktor wurde auf Grundlage des logK-Wertes von amorpher Kieselsäure in der EQ3/6-Datenbasis berechnet (logK SiO<sub>2,am</sub> = -2,7143).

Tab. 6: Löslichkeitsdaten des Systems NaCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnung	
NaCl	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	1,85719	1,0227	0,00190
1,0260	1,56180	1,0227	0,00160
2,1039	1,40758	1,0227	0,00144
3,2021	1,05882	1,0227	0,00108
4,3752	0,86821	1,0227	0,00089
5,6123	0,69194	1,0227	0,00071

Es zeigt sich ein exponentieller Verlauf der Löslichkeitskurve sowohl bei den Daten von MARSHALL als auch den neu bei der GRS ermittelten Konzentrationen des SiO<sub>2</sub> in Lösung. Für die Hintergrundlösung mit 2,1 M NaCl-Lösung scheint die Si-Konzentration ein wenig überschätzt worden zu sein, ansonsten können die Daten als vergleichbar eingestuft werden.

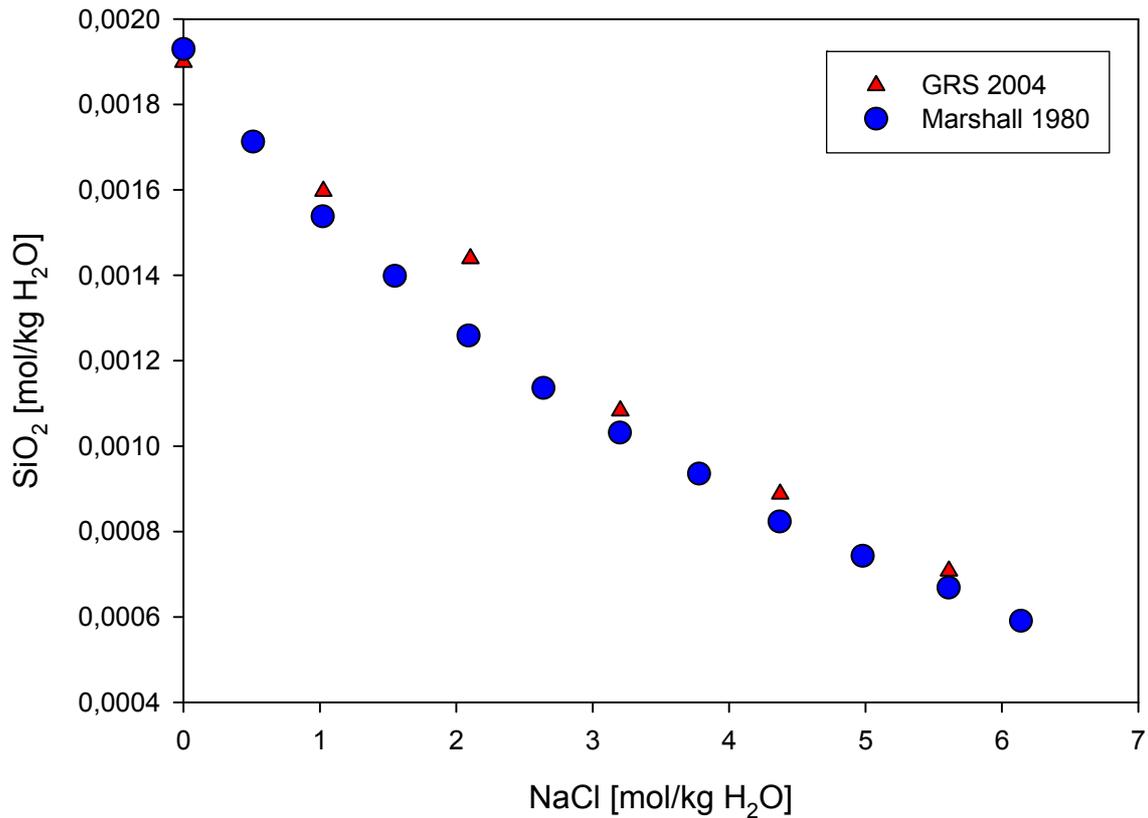


Abb. 3: Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/.

### 6.5.2 KCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Für das System KCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sind in der Tab. 7 die gemessenen Sättigungskonzentrationen von SiO<sub>2</sub>(aq) mit unterschiedlichen NaCl-Hintergrundlösungen gegeben. Es zeigt sich bei den GRS-Untersuchungen, dass sich ein linearer Verlauf ergibt, bei MARSHALL kann diese Linearität zu mindestens für den Bereich <1 M KCl nicht beobachtet werden. Die Si-Konzentrationen liegen in diesem System um bis zu 10% über den von MARSHALL gemessenen, es ist zugleich die schlechteste Übereinstimmung aller betrachteten Systeme. In Abb. 4 ist der Vergleich der beiden Messreihen graphisch dargestellt.

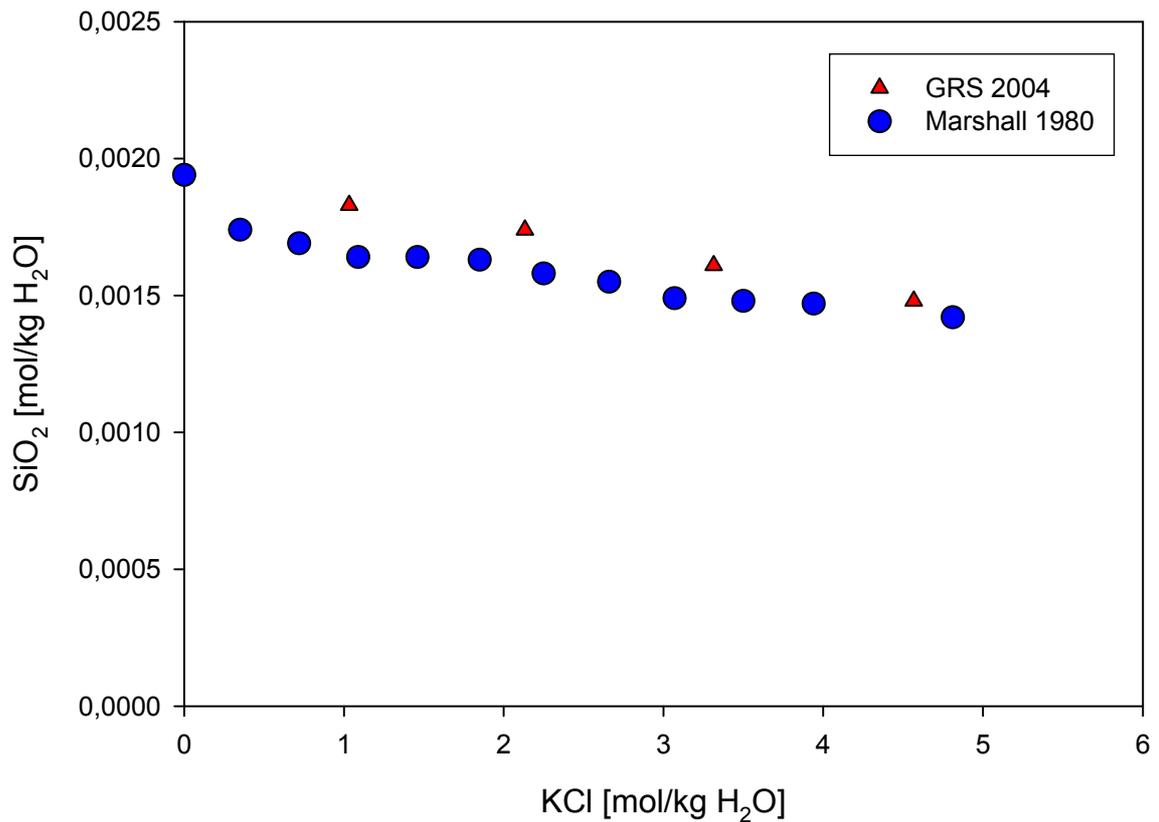


Abb. 4: Löslichkeitsdiagramm für das System KCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/.

Tab. 7: System KCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnung	
KCl	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	1,88399	1,0227	0,00193
1,0328	1,78677	1,0227	0,00183
2,1329	1,70466	1,0227	0,00174
3,3140	1,57041	1,0227	0,00161
4,5668	1,45104	1,0227	0,00148

### 6.5.3 MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Das System MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte von MARSHALL und den Werten in diesem Forschungsvorhaben. Es wird ein exponentielle Verlauf der Löslichkeitskurve beobachtet, die Löslichkeit von Si in Lösung sinkt hierbei auf 0,0001 mol/kg H<sub>2</sub>O. Die Abb. 5 zeigt graphisch den Verlauf der Löslichkeitskurve. Erst im Konzentrationsbereich > 5,5 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung werden geringfügige Abweichungen bemerkbar. Hier kommt man jedoch auch schon in den Bereich des analytischen Fehlers der Photometrie.

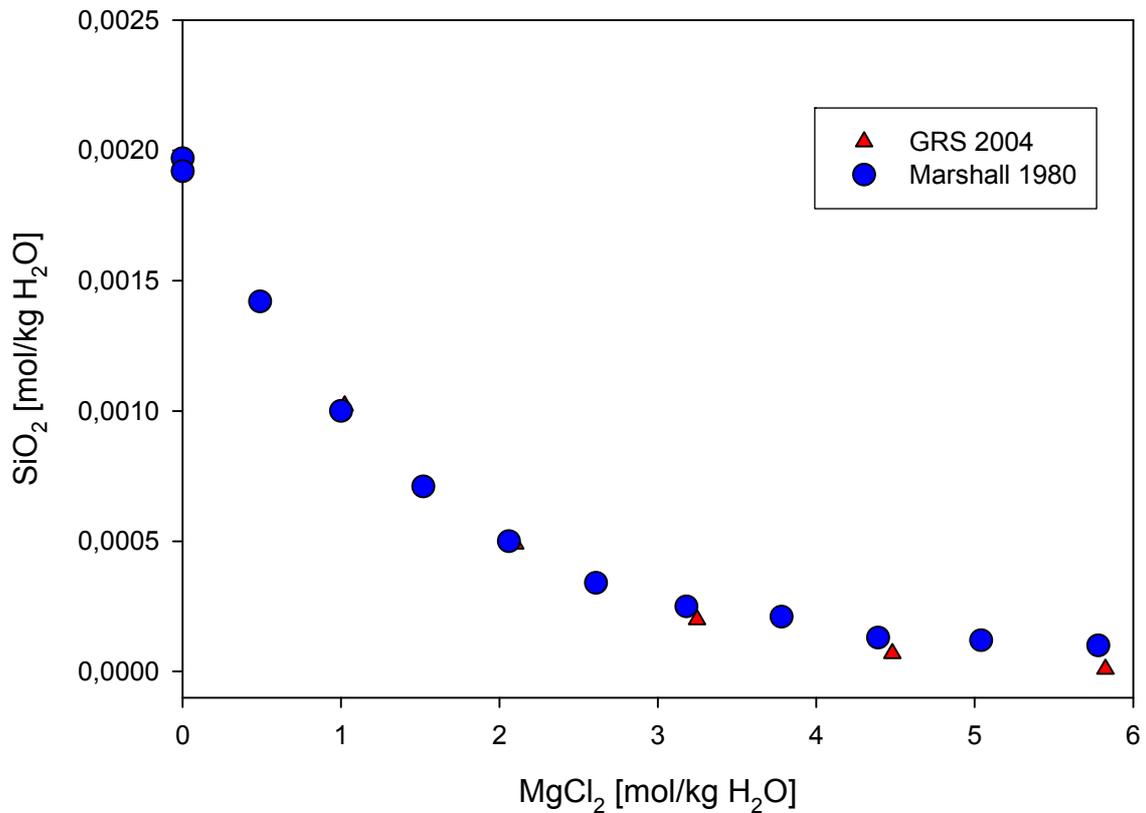


Abb. 5: Löslichkeitsdiagramm für das System MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/.

In der Tab. 8 sind die Löslichkeitsdaten für das System MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aufgelistet. In wieweit die starke Abnahme der Löslichkeit durch Mg-Silikatphasen innerhalb dieser Versuche beschränkt wird, wurde nicht untersucht; man konnte in zementhaltigen Systemen mit CSH-Phasen in IP21-Lösung ein Auflösen dieser Phasen beobachten, die Ausfällung eines Mg-Silikates konnte jedoch nicht beobachtet werden, trotz der hohen pH-Werte.

Tab. 8: System  $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Molalitäten m		Umrechnung	
$\text{MgCl}_2$	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg $\text{H}_2\text{O}$	mmol/kg $\text{H}_2\text{O}$		mol/kg $\text{H}_2\text{O}$
0,0000	1,89409	1,0227	0,00194
1,0232	0,99777	1,0227	0,00102
2,1002	0,47760	1,0227	0,00049
3,2479	0,19155	1,0227	0,00020
4,4800	0,06714	1,0227	0,00007
5,8245	0,00933	1,0227	0,00001

#### 6.5.4 $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Das  $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  System verhält sich ähnlich dem  $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  System. Es findet ein starker Abfall der Si-Konzentration mit zunehmender  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration in Lösung statt. In der Tab. 9 sind die Löslichkeitsdaten des Systems  $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  aufgelistet, eine graphische Auftragung der Si-Konzentration über der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration in Lösung zeigt die Abb. 6.

Tab. 9: Löslichkeitsdaten des Systems  $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Molalitäten m		Umrechnung	
$\text{CaCl}_2$	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg $\text{H}_2\text{O}$	mmol/kg $\text{H}_2\text{O}$		mol/kg $\text{H}_2\text{O}$
0,0000	1,85442	1,0227	0,00190
1,0270	1,01962	1,0227	0,00104
2,1175	0,47730	1,0227	0,00049
3,2900	0,21597	1,0227	0,00022
4,5664	0,13861	1,0227	0,00014

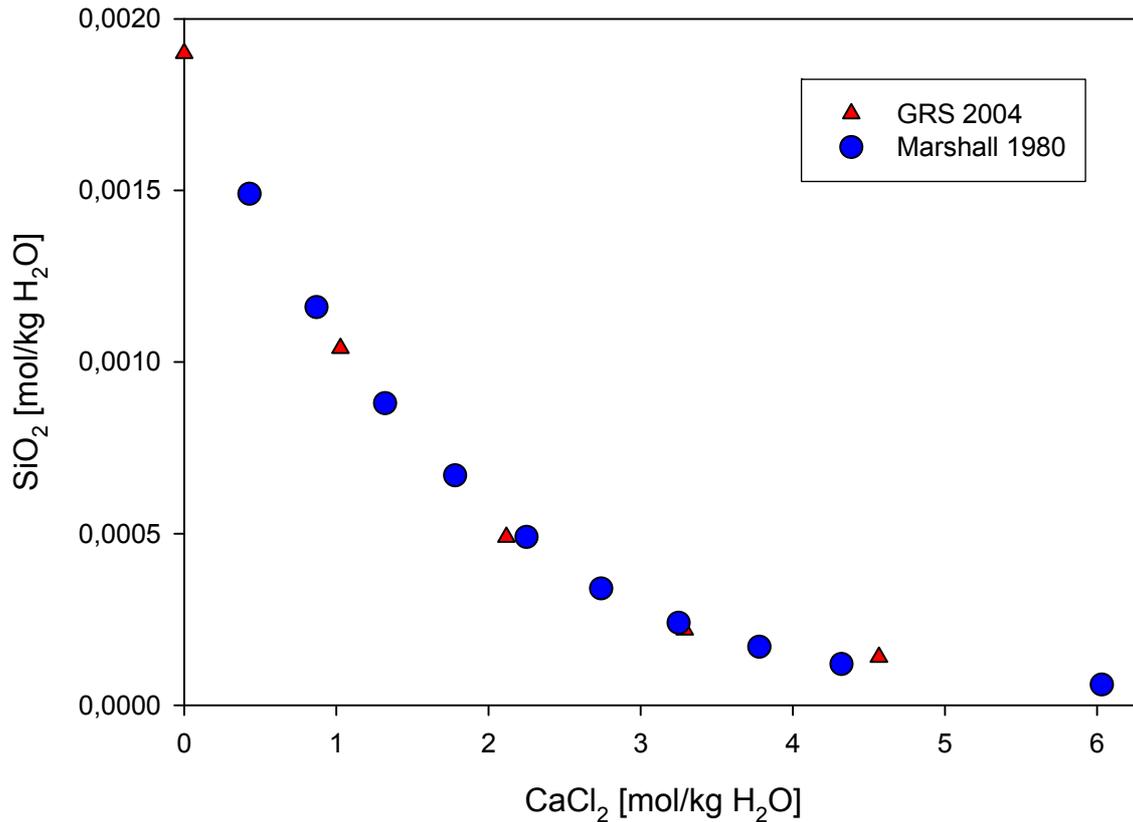


Abb. 6: Löslichkeitsdiagramm für das System  $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/.

### 6.5.5 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

In dem folgenden Kapitel soll der Vollständigkeit halber auf die Löslichkeiten der Kieselsäure in den Systemen  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  eingegangen werden, Untersuchungen dieser sulfatischen Systeme wurden nicht durchgeführt.

Es zeigt sich für beide Systeme eine lineare Abnahme der Si-Konzentration in Lösung mit zunehmender Hintergrundkonzentration ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{MgSO}_4$ ). Während für das System  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  nur eine schwache Abhängigkeit von der Hintergrundsalzkonzentration beobachtet wird, ähnlich dem  $\text{KCl-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  System, wird beim System  $\text{MgSO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  eine starke Abhängigkeit ähnlich dem  $\text{KCl-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  System beobachtet. Die Systeme wurden zwar nicht innerhalb dieses Forschungsprojektes näher betrachtet, gehen jedoch in die Ermittlung der Pitzer-Parameter mit ein.

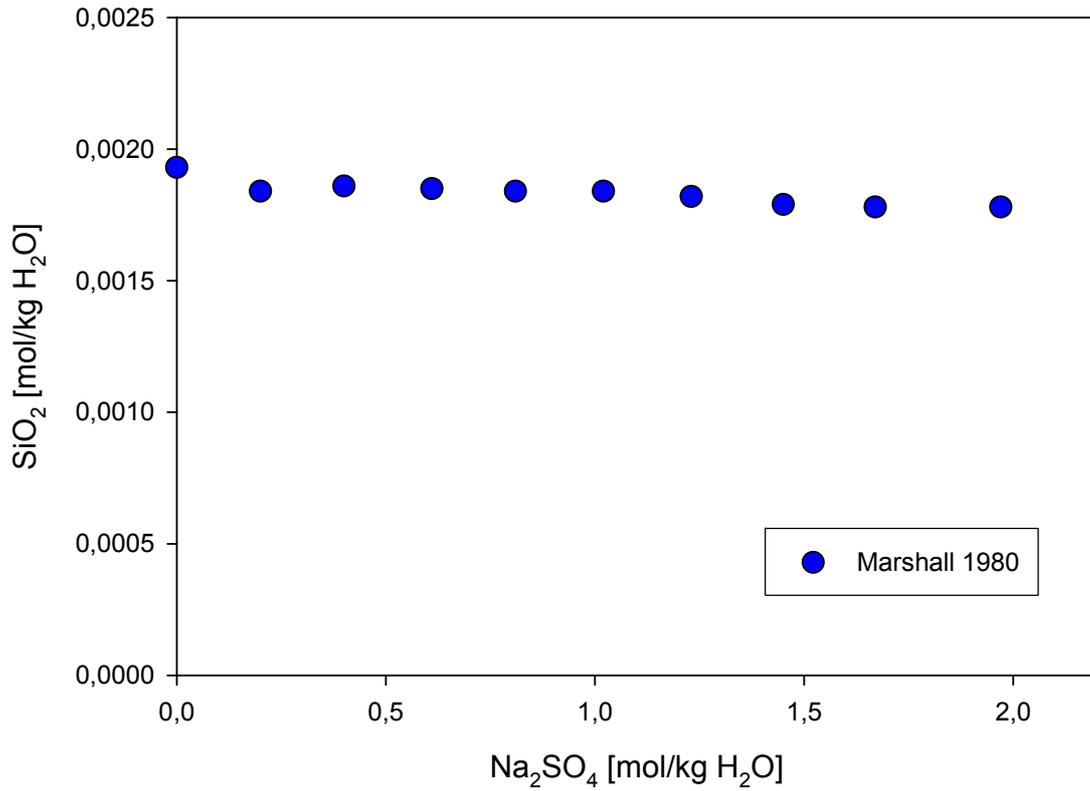


Abb. 7: Löslichkeitsdiagramm für das System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aus /MAR 80/.

Tab. 10: Löslichkeitsdaten des Systems Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aus /MAR 80/

Molalitäten m		Umrechnung	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mol/kg H <sub>2</sub> O	Si-Konzentration mmol/kg H <sub>2</sub> O	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0021	0,9190	0,00193
0,2000	0,0020	0,9190	0,00184
0,4000	0,0020	0,9190	0,00186
0,6100	0,0020	0,9190	0,00185
0,8100	0,0020	0,9190	0,00184
1,0200	0,0020	0,9190	0,00184
1,2300	0,0020	0,9190	0,00182
1,4500	0,0020	0,9190	0,00179
1,6700	0,0019	0,9190	0,00178
1,9700	0,0019	0,9190	0,00178

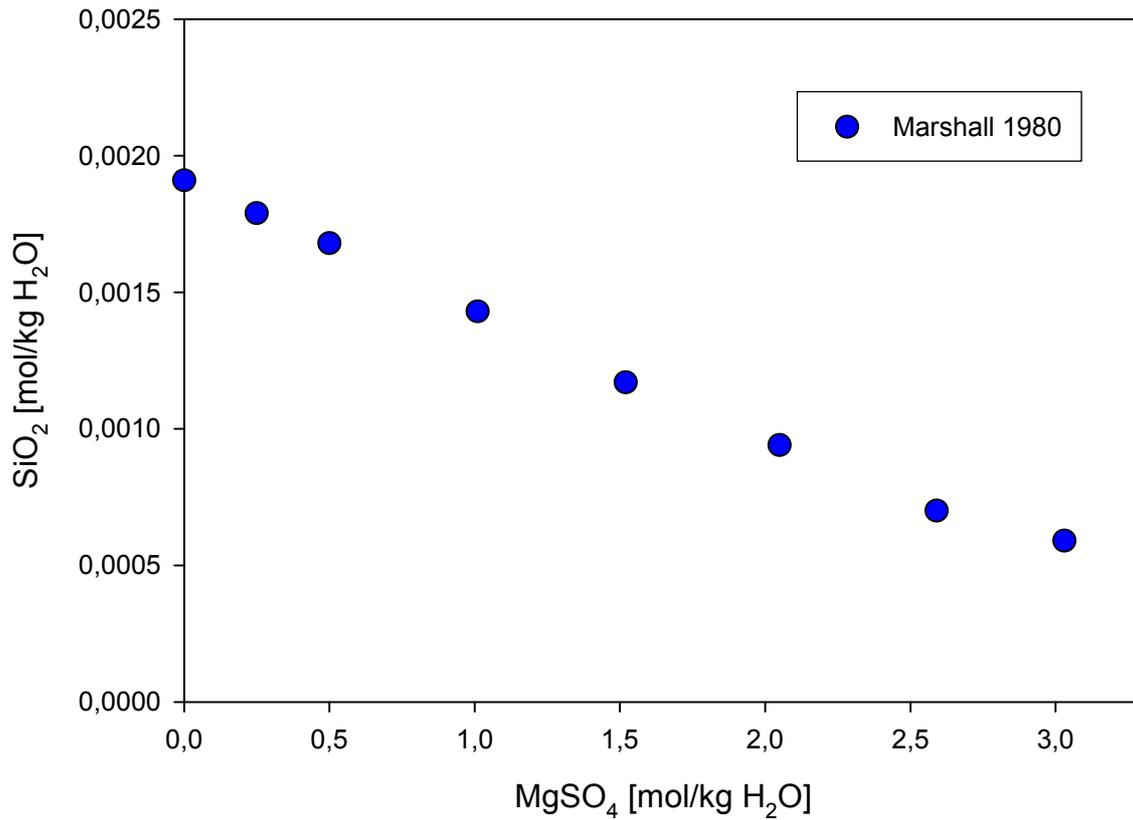


Abb. 8: Löslichkeitsdiagramm für das System MgSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aus /MAR 80/.

Tab. 11: Löslichkeitsdaten des Systems MgSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aus /MAR 80/.

Molalitäten m		Umrechnung	
MgSO <sub>4</sub>	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0022	0,8741	0,00191
0,2500	0,0021	0,8741	0,00179
0,5000	0,0019	0,8741	0,00168
1,0100	0,0016	0,8741	0,00143
1,5200	0,0013	0,8741	0,00117
2,0500	0,0011	0,8741	0,00094
2,5900	0,0008	0,8741	0,00070
3,0300	0,0007	0,8741	0,00059

### 6.5.6 $K_2SO_4$ - $SiO_2$ - $H_2O$

Für das System  $K_2SO_4$ - $SiO_2$ - $H_2O$  konnten in der Literatur noch keine Löslichkeitsdaten gefunden werden, daher war es besonders reizvoll Löslichkeitsmessungen durchzuführen. Es zeigte sich jedoch schon nach der ersten Messreihe, dass ein eher ungewöhnliches Verhalten zu beobachten war. Anstatt einer Abnahme der Si-Sättigungskonzentration wurde ein Ansteigen der Löslichkeit von  $SiO_2$  in  $K_2SO_4$ -Lösung mit zunehmender Hintergrundkonzentration beobachtet. Es ist anzunehmen, dass aufgrund dieses Verhaltens die Ergebnisse bis jetzt nicht veröffentlicht worden sind, da eine Erklärung für dieses Phänomen z. Z. nicht gegeben werden kann. In der Abb. 9 ist der Anstieg der Löslichkeit mit zunehmender  $K_2SO_4$ -Konzentration graphisch dargestellt.

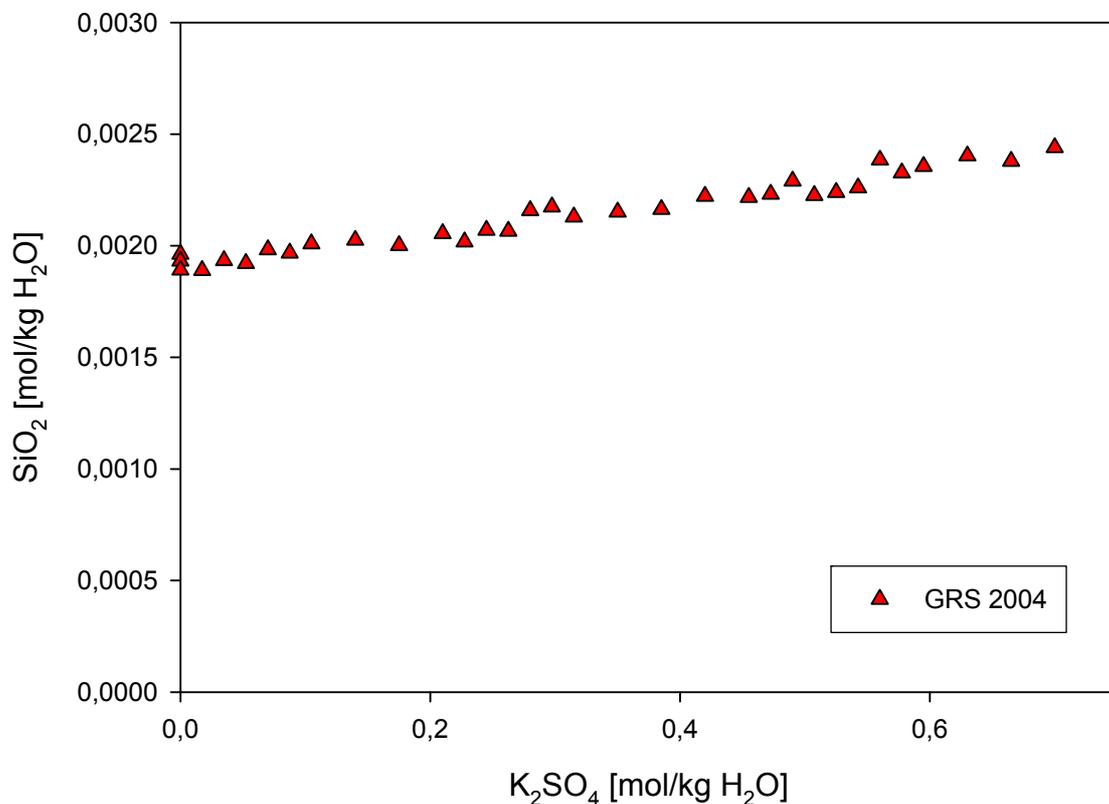


Abb. 9 : Löslichkeitsdiagramm für das System  $K_2SO_4$ - $SiO_2$ - $H_2O$ .

Es zeigt sich, dass bei 0,7 M  $K_2SO_4$ -Lösung ein Konzentrationsanstieg von ca. 25%  $SiO_2$  in Lösung zu beobachten ist. Eine Komplexbildung oder mögliche Adduktbildungen könnten erste Erklärungsansätze darstellen, eine Eindeutige Aussage diesbezüglich kann hier jedoch nicht gegeben werden.

Tab. 12: Löslichkeitsdaten des Systems  $K_2SO_4$ - $SiO_2$ - $H_2O$ , 1. Messung

Molalitäten m		Umrechnung	
$K_2SO_4$	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg $H_2O$	mmol/kg $H_2O$		mol/kg $H_2O$
0,0000	0,00192	1,0227	0,00196
0,0700	0,00194	1,0227	0,00198
0,1400	0,00198	1,0227	0,00202
0,2100	0,00201	1,0227	0,00205
0,2800	0,00211	1,0227	0,00216
0,3500	0,00210	1,0227	0,00215
0,4200	0,00217	1,0227	0,00222
0,4900	0,00224	1,0227	0,00229
0,5600	0,00233	1,0227	0,00238
0,6300	0,00235	1,0227	0,00240
0,7000	0,00239	1,0227	0,00244

Tab. 13: Löslichkeitsdaten des Systems  $K_2SO_4$ - $SiO_2$ - $H_2O$ , 2. Messung

Molalitäten m		Umrechnung	
$K_2SO_4$	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg $H_2O$	mmol/kg $H_2O$		mol/kg $H_2O$
0,0000	0,00189	1,0227	0,00193
0,0350	0,00189	1,0227	0,00193
0,1050	0,00196	1,0227	0,00201
0,1750	0,00196	1,0227	0,00200
0,2450	0,00202	1,0227	0,00207
0,3150	0,00208	1,0227	0,00213
0,3850	0,00211	1,0227	0,00216
0,4550	0,00217	1,0227	0,00222

Fortsetzung Tab. 13.

Molalitäten m		Umrechnung	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,5250	0,00219	1,0227	0,00224
0,5950	0,00230	1,0227	0,00236
0,6650	0,00233	1,0227	0,00238

Tab. 14: Löslichkeitsdaten des Systems K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 3. Messung

Molalitäten m		Umrechnungs-	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konzentration	Skalierungsfaktor	Si-Konzentration
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,00185	1,0227	0,00189
0,0175	0,00185	1,0227	0,00189
0,0525	0,00188	1,0227	0,00192
0,0875	0,00192	1,0227	0,00197
0,2275	0,00197	1,0227	0,00202
0,2625	0,00202	1,0227	0,00207
0,2975	0,00213	1,0227	0,00217
0,4725	0,00218	1,0227	0,00223
0,5075	0,00218	1,0227	0,00223
0,5425	0,00221	1,0227	0,00226
0,5775	0,00227	1,0227	0,00233

In den Tab. 12 - Tab. 14 sind die Löslichkeitsdaten für drei Wiederholungsmessungen dieses Systems gegeben. Es zeigt sich, dass der Effekt der Konzentrationserhöhung des Si in Lösung bei Erhöhung der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration reproduziert werden kann.

## 6.6 Ternäre Systeme der Kieselsäure

In Anschluss an die binären Systeme wurden ternäre Hintergrundsalzlösungen verwendet, um Löslichkeitsuntersuchungen durchzuführen. Zu einer vorgegebenen Konzentration eines Salzes wurde die Konzentration des zweiten Salzes variiert. Eine Variation der Konzentration wurde anschließend bei einer höheren Konzentration der ersten Salzkonzentration wiederholt. Im Folgenden werden die Systeme NaCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, KCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, NaCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, KCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sowie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O untersucht.

### 6.6.1 NaCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Beim System NaCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden die Konzentrationen für NaCl zwischen 0 – 4,5 M und für CaCl<sub>2</sub> zwischen 0 – 3,5 M variiert. In der Tab. 15 sind die Löslichkeitsdaten des Systems aufgelistet, in der Abb. 10 werden die Löslichkeiten der Kieselsäure über der NaCl-Konzentration aufgetragen; eine Messreihe beinhaltet dabei eine fixierte CaCl<sub>2</sub>-Konzentration.

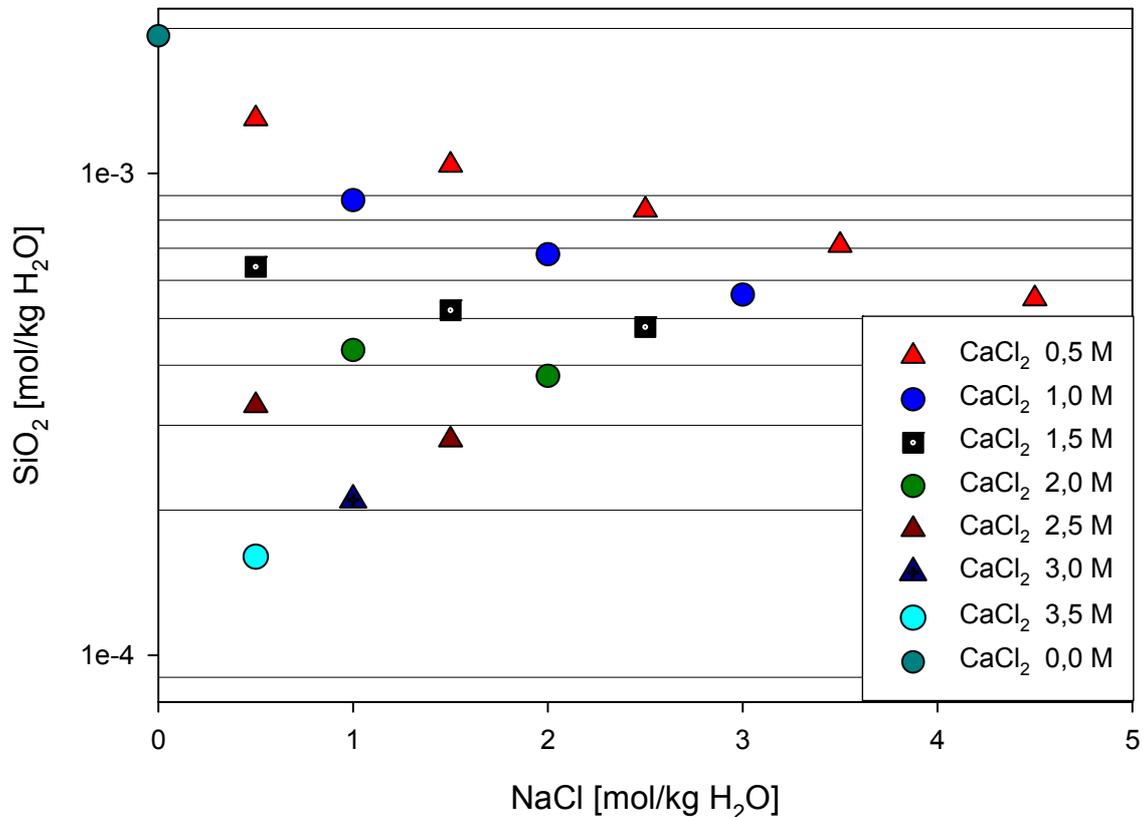


Abb. 10: Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Es zeigt sich die Abnahme der Si-Konzentration in Lösung mit Zunahme der NaCl-Konzentration. Entsprechend dem binären System nimmt die Si-Konzentration exponentiell ab. Betrachtet man die Si-Konzentration mit Zunahme der CaCl<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet man ebenfalls eine Abnahme der Si-Konzentration, entsprechend des binären CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Systems.

Tab. 15: Löslichkeitsdaten des Systems NaCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnungs-	Molaritäten M	
NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Si-Konz.	Faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	M/m	mol/L H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0000	1,8829	1,0227	0,00193
4,5000	0,5000	0,5336	1,0227	0,00055
3,5000	0,5000	0,6972	1,0227	0,00071
2,5000	0,5000	0,8237	1,0227	0,00084
1,5000	0,5000	1,0157	1,0227	0,00104
0,5000	0,5000	1,2702	1,0227	0,00130
3,0000	1,0000	0,5491	1,0227	0,00056
2,0000	1,0000	0,6672	1,0227	0,00068
1,0000	1,0000	0,8576	1,0227	0,00088
2,5000	1,5000	0,4687	1,0227	0,00048
1,5000	1,5000	0,5125	1,0227	0,00052
0,5000	1,5000	0,6213	1,0227	0,00064
2,0000	2,0000	0,4215	1,0227	0,00043
1,0000	2,0000	0,4248	1,0227	0,00043
1,5000	2,5000	0,2773	1,0227	0,00028
0,5000	2,5000	0,3230	1,0227	0,00033
1,0000	3,0000	0,2050	1,0227	0,00021
0,5000	3,5000	0,1589	1,0227	0,00016

### 6.6.2 KCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Beim System KCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden die Konzentrationen für KCl zwischen 0 – 3,5 M sowie für CaCl<sub>2</sub> zwischen 0 – 2,5 M variiert. In der Tab. 16 sind die Löslichkeitsdaten des Systems aufgelistet, in der Abb. 11 werden die Löslichkeiten der Kieselsäure über der KCl-Konzentration aufgetragen; eine Messreihe beinhaltet dabei eine fixierte CaCl<sub>2</sub>-Konzentration.

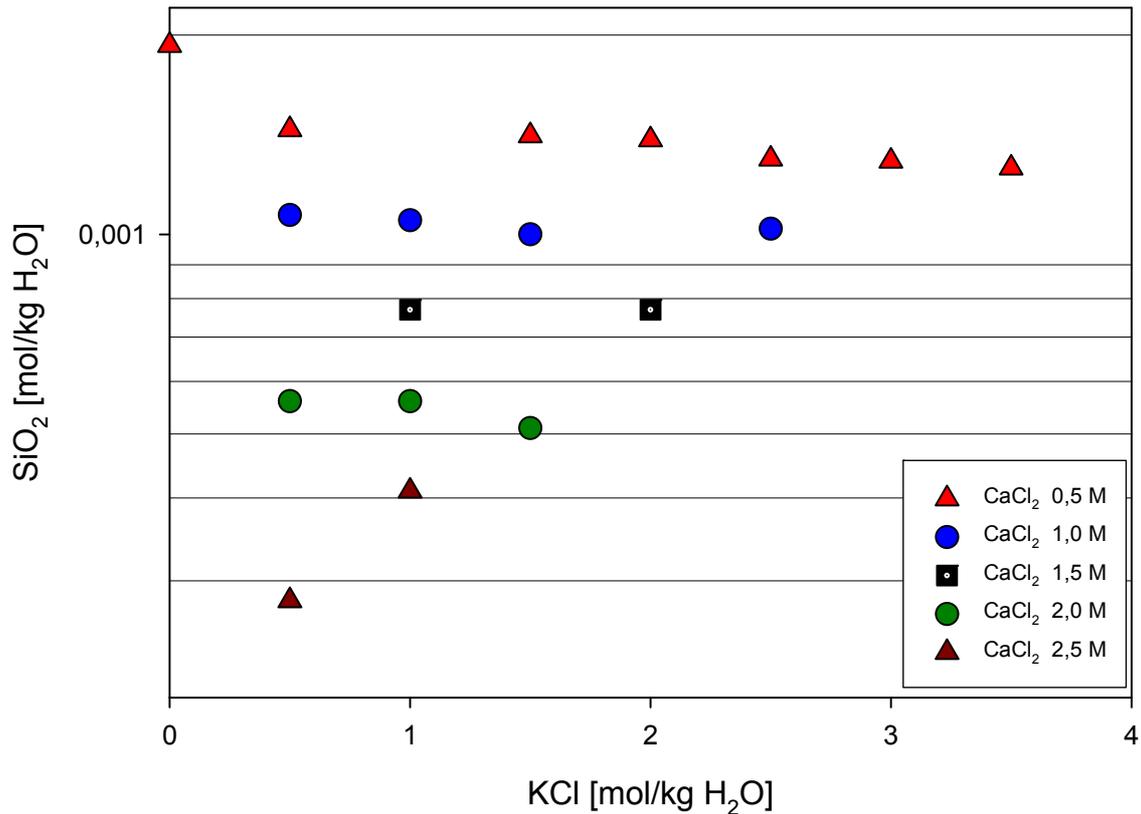


Abb. 11: Löslichkeitsdiagramm für das System KCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Es zeigt sich die Abnahme der Si-Konzentration in Lösung mit Zunahme der KCl-Konzentration. Entsprechend dem binären System nimmt die Si-Konzentration in Lösung mit Zunahme der KCl-Hintergrundkonzentration ab. Betrachtet man die Si-Konzentration mit Zunahme der CaCl<sub>2</sub>-Konzentration beobachtet man ebenfalls eine Abnahme der Si-Konzentration.

Tab. 16: Löslichkeitsdaten des Systems KCl-CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnungs-	Molaritäten M	
KCl	CaCl <sub>2</sub>	Si-Konz.	Faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	M/m	mol/L H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0000	1,8896	1,0227	0,00193
3,5000	0,5000	1,2361	1,0227	0,00126
3,0000	0,5000	1,2590	1,0227	0,00129
2,5000	0,5000	1,2734	1,0227	0,00130
2,0000	0,5000	1,3599	1,0227	0,00139
1,5000	0,5000	1,3761	1,0227	0,00141
0,5000	0,5000	1,4087	1,0227	0,00144
2,5000	1,0000	0,9979	1,0227	0,00102
1,5000	1,0000	0,9783	1,0227	0,00100
1,0000	1,0000	1,0237	1,0227	0,00105
0,5000	1,0000	1,0418	1,0227	0,00107
2,0000	1,5000	0,7483	1,0227	0,00077
1,0000	1,5000	0,7564	1,0227	0,00077
1,5000	2,0000	0,5003	1,0227	0,00051
1,0000	2,0000	0,5505	1,0227	0,00056
0,5000	2,0000	0,5497	1,0227	0,00056
1,0000	2,5000	0,4024	1,0227	0,00041
0,5000	3,0000	0,2754	1,0227	0,00028

### 6.6.3 NaCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Beim System NaCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden für NaCl die Konzentrationen zwischen 0 – 4,0 M sowie für MgCl<sub>2</sub> zwischen und 0 – 1,5 M variiert. In der Tab. 17 sind die Löslichkeitsdaten des Systems aufgelistet, in der Abb. 12 werden die Löslichkeiten der Kieselsäure über der NaCl-Konzentration aufgetragen; eine Messreihe beinhaltet dabei eine fixierte MgCl<sub>2</sub>-Konzentration.

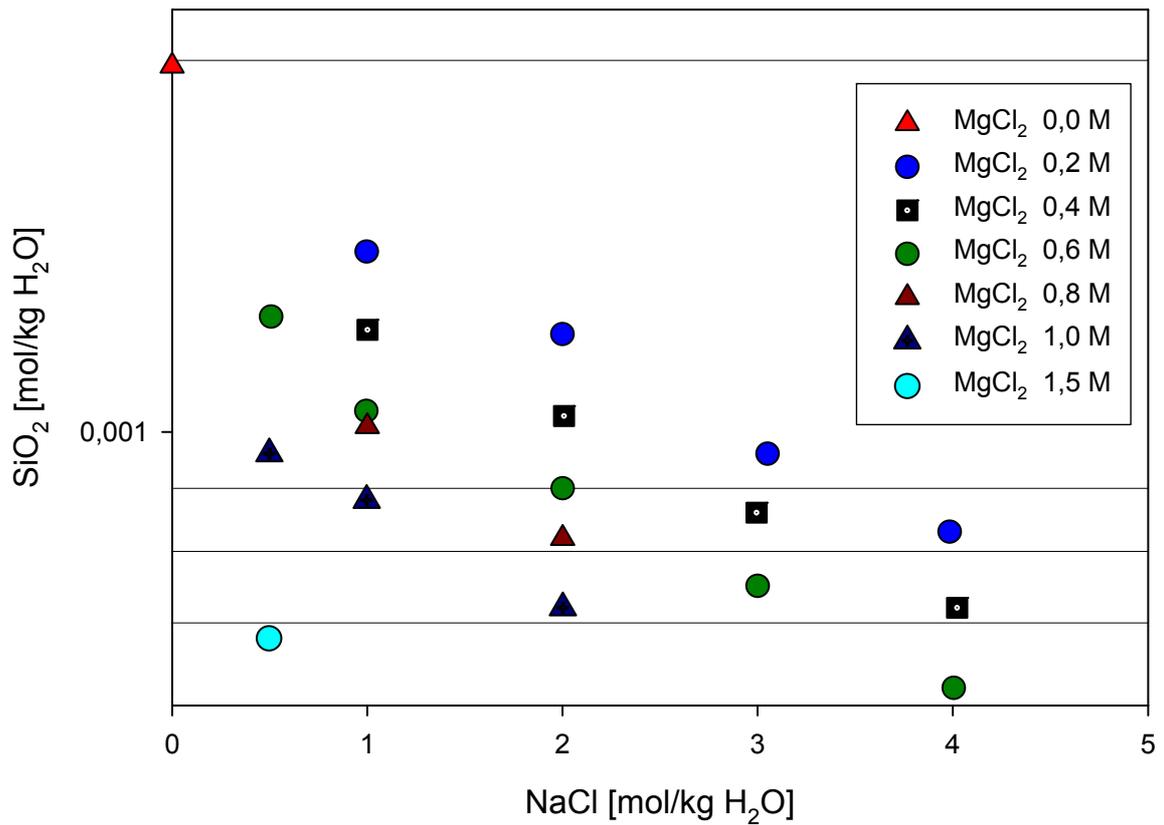


Abb. 12: Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Tab. 17: Löslichkeitsdaten des Systems NaCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnungs-		Molaritäten M
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Si-Konz.	Faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	M/m	mol/L H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0000	1,9375	1,0227	0,00198
3,9839	0,2135	0,8069	1,0227	0,00083
4,0224	0,3914	0,7082	1,0227	0,00072
4,0045	0,6001	0,6080	1,0227	0,00062
3,0506	0,1953	0,9434	1,0227	0,00096
2,9945	0,3990	0,8366	1,0227	0,00086
2,9996	0,5986	0,7362	1,0227	0,00075
2,0000	0,2009	1,1739	1,0227	0,00120
2,0085	0,4011	1,0114	1,0227	0,00103
2,0008	0,6010	0,8829	1,0227	0,00090
2,0011	0,8022	0,8055	1,0227	0,00082
2,0024	1,0014	0,7016	1,0227	0,00072
0,9977	0,1982	1,3675	1,0227	0,00140
1,0017	0,3991	1,1875	1,0227	0,00121
0,9956	0,6037	1,0185	1,0227	0,00104
1,0001	0,7976	0,9860	1,0227	0,00101
0,9975	1,0002	0,8599	1,0227	0,00088
0,5074	0,5005	1,2141	1,0227	0,00124
0,4988	1,0021	0,9357	1,0227	0,00096
0,4963	1,4921	0,6693	1,0227	0,00068

#### 6.6.4 KCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Das KCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System ist aufgrund der gewählten Konzentrationspaare von KCl und MgCl<sub>2</sub> nicht sinnvoll graphisch darstellbar. Beim System KCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden die Konzentrationen für KCl zwischen 0 – 3,0 M und für MgCl<sub>2</sub> zwischen 0 – 2,0 M variiert. Es zeigt sich jedoch entsprechend den vorherigen Systemen, dass mit zunehmender Hintergrundkonzentration der Anteil des Si in Lösung zurückgeht.

Tab. 18: Löslichkeitsdaten des Systems KCl-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnungs-	Molaritäten M	
KCl	MgCl <sub>2</sub>	Si-Konz.	Faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	M/m	mol/L H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0000	1,8928	1,0227	0,00194
0,5014	0,4993	1,3397	1,0227	0,00137
0,5225	0,9930	0,9717	1,0227	0,00099
0,5299	1,4860	0,7104	1,0227	0,00073
0,4984	1,9989	0,5560	1,0227	0,00057
0,9992	0,4034	1,5305	1,0227	0,00157
1,0005	0,7998	1,1757	1,0227	0,00120
1,0081	1,1975	0,8873	1,0227	0,00091
1,0013	1,5967	0,7920	1,0227	0,00081
0,9997	1,9995	0,5403	1,0227	0,00055
1,9990	0,2508	1,4608	1,0227	0,00149
2,0340	0,4920	1,2745	1,0227	0,00130
2,1369	0,6994	1,1036	1,0227	0,00113
1,9961	0,9996	0,9278	1,0227	0,00095
2,0000	1,2481	0,7965	1,0227	0,00081
2,9961	0,1222	1,5267	1,0227	0,00156
2,9932	0,2456	1,4335	1,0227	0,00147
3,0039	0,3620	1,3397	1,0227	0,00137
2,9683	0,4748	1,2316	1,0227	0,00126
2,9946	0,6042	1,1835	1,0227	0,00121

### 6.6.5 CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Das CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System kann ebenfalls aufgrund der gewählten Konzentrationspaare von CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> nicht graphisch dargestellt werden. Beim System CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden sowohl für CaCl<sub>2</sub> als auch für MgCl<sub>2</sub> die Konzentrationen zwischen 0 – 2,0 M variiert. Es zeigt sich jedoch entsprechend dem vorherigen System, dass mit zunehmender Hintergrundkonzentration der Anteil des Si in Lösung zurückgeht.

Tab. 19: Löslichkeitsdaten des Systems CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnungs-	Molaritäten M	
CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Si-Konz.	Faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	M/m	mol/L H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0000	1,8622	1,0227	0,00190
0,5023	0,4994	1,0510	1,0227	0,00107
0,5137	0,9956	0,7371	1,0227	0,00075
0,5005	1,5026	0,5161	1,0227	0,00053
0,5024	1,9967	0,3571	1,0227	0,00037
1,0211	0,3989	0,8198	1,0227	0,00084
1,0212	0,7915	0,6108	1,0227	0,00062
1,0025	1,1969	0,4663	1,0227	0,00048
1,0208	1,5881	0,3426	1,0227	0,00035
0,9850	1,9639	0,2641	1,0227	0,00027
1,4995	0,2512	0,6713	1,0227	0,00069
1,5052	0,4992	0,5799	1,0227	0,00059
1,5013	0,7653	0,4741	1,0227	0,00048
1,4993	0,9990	0,3940	1,0227	0,00040
1,4992	1,2494	0,3312	1,0227	0,00034
1,9999	0,1209	0,5399	1,0227	0,00055
2,0025	0,2414	0,4933	1,0227	0,00050
2,0005	0,3589	0,4564	1,0227	0,00047
1,9994	0,4811	0,4173	1,0227	0,00043
1,9950	0,5971	0,3911	1,0227	0,00040

### 6.6.6 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Beim System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Konzentrationen für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen 0 – 2,0 M und für K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen 0 – 0,6 M variiert. In der Tab. 20 sind die Löslichkeitsdaten des Systems aufgelistet, in der Abb. 13 werden die Löslichkeiten der Kieselsäure über der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration aufgetragen; eine Messreihe beinhaltet dabei eine fixierte K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration.

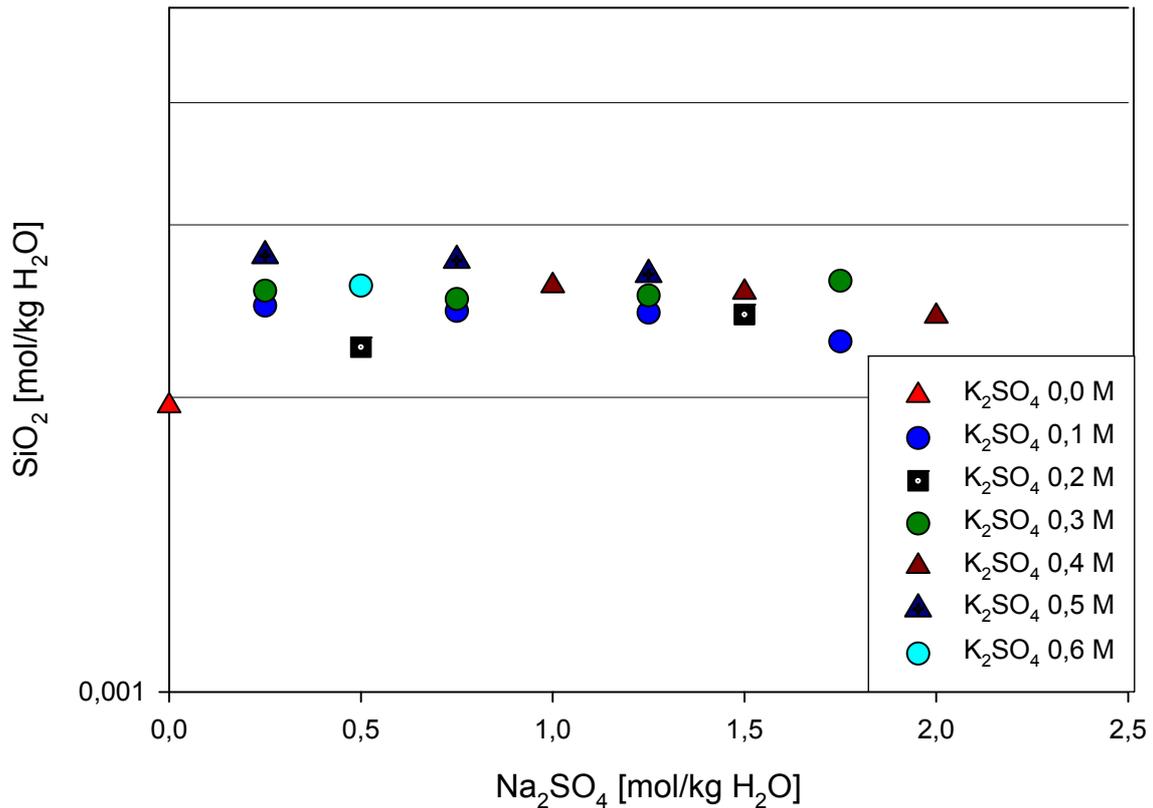


Abb. 13: Löslichkeitsdiagramm für das System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Bei den Messungen der binären Systeme hatte sich gezeigt, dass ein Anstieg der Konzentration von Si in Lösung mit steigender K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration beobachtet wird. Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> System, das von MARSHALL untersucht worden ist, zeigt auch nur eine geringfügige Abnahme der Si-Konzentration mit steigender Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Hintergrundkonzentration. Betrachtet man das ternäre System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erkennt man, dass keine Abhängigkeit der Si-Konzentration in Lösung beobachtet werden kann. Es werden Konzentrationen oberhalb der Kieselsäurelöslichkeit in reinem Wasser beobachtet. Der Mittelwert liegt bei 2,5 · 10<sup>-3</sup> mol/kg H<sub>2</sub>O.

Tab. 20: Löslichkeitsdaten des Systems Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Molalitäten m		Umrechnungs-	Molaritäten M	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O	mol/kg H <sub>2</sub> O	M/m	mol/L H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0000	1,9213	1,0227	0,00196
0,2500	0,1000	2,4202	1,0227	0,00248
0,2500	0,3000	2,5085	1,0227	0,00257
0,2500	0,5000	2,7302	1,0227	0,00279
0,5000	0,2000	2,2549	1,0000	0,00225
0,5000	0,6000	2,5961	1,0000	0,00260
0,7500	0,1000	2,3993	1,0227	0,00245
0,7500	0,3000	2,4670	1,0227	0,00252
0,7500	0,5000	2,7018	1,0227	0,00276
1,0000	0,4000	2,5397	1,0227	0,00260
1,2500	0,1000	2,3858	1,0227	0,00244
1,2500	0,3000	2,4876	1,0227	0,00254
1,2500	0,5000	2,6132	1,0227	0,00267
1,5000	0,2000	2,3807	1,0227	0,00243
1,5000	0,4000	2,4990	1,0227	0,00256
1,7500	0,1000	2,2319	1,0227	0,00228
1,7500	0,3000	2,5755	1,0227	0,00263
2,0000	0,4000	2,3690	1,0227	0,00242

Betrachtet man die verschiedenen Systeme, die in diesem Projekt untersucht worden sind, kann festgestellt werden, dass ein Vergleich mit Literaturdaten gute Übereinstimmungen zeigen. Das lässt den Schluss zu, dass auch die gemessenen ternären Systeme gut die Löslichkeit von Kieselsäure in diesen Systemen wiedergeben. Für die Bestimmung der Pitzer-Parameter fanden sowohl die binären als auch die ternären Systeme Verwendung (s. Kapitel 8).



## 7 Isopiestic Messungen

Bei isopiestic Messungen gewinnt man Daten für untersättigte Lösungen, im Gegensatz zu den Löslichkeitsmessungen, bei denen es sich um gesättigte Lösungen handelt. Es ist damit gewährleistet, dass sich der Aussagebereich der angepassten Pitzer-Parameter auf große Abschnitte der Zustandsgebiete für wässrige Lösungen erstreckt. Die Voruntersuchungen zur Isopiestic erfolgten ebenfalls wie die Löslichkeitsmessungen bei 25°C.

Das Ziel einer isopiestic Messung liegt in der Bestimmung der Wasseraktivität der zu betrachtenden Lösungen. Sie lässt sich mit Hilfe des osmotischen Koeffizienten berechnen:

$$\phi = \frac{\ln a_{H_2O}}{M_{H_2O} \sum m_i} \quad (32)$$

$M_{H_2O}$  Molmasse des Wassers in kg/mol

$m_i$  Molalität des  $i$ -ten Lösungskonstituenten (außer  $H_2O$ )

Der Summenausdruck definiert letztendlich die Anzahl der sich in Lösung befindlichen Teilchen in mol/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Kennt man in den zu untersuchenden Systemen die Wasseraktivitäten von Lösungen bekannter Zusammensetzung, lassen sich über die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten Pitzer-Parameter bestimmen.

Bei der isopiestic Methode wird die Wasseraktivität nicht direkt gemessen, sondern mit Hilfe einer Referenzlösung, deren Wasseraktivität man kennt. In einem abgeschlossenen System („Topf“) stehen Tiegel mit unterschiedlicher Lösungszusammensetzung (aber ähnlicher Wasseraktivität) über einen Gasraum miteinander im Kontakt. Der einzige Stoff, der in den wässrigen Systemen über den Gasraum ausgetauscht werden kann, ist Wasser.

Nach einem gewissen Zeitraum stellt sich im inneren des Topfes ein Gleichgewicht ein, in dem die chemischen Potentiale jedes der Systemkonstituenten in den Tiegeln und dem Gasraum gleich sind, so dass auch Gleichgewicht zwischen den Tiegeln untereinander herrscht. Die einzige Möglichkeit, das chemische Potential in allen Tiegeln auszugleichen, besteht im Transport von Wasser. Die Triebkraft für diese Reaktion besteht

also im Gefälle des chemischen Potentials, in dem Wasser aus einem Tiegel mit chemisch höheren Potential verdampft und in einen mit niedrigerem kondensiert.

Betrachten wir zwei Tiegel A und B, die sich im Gleichgewicht befinden, gilt für die chemischen Potentiale

$$\mu_{H_2O}^\theta + RT \ln a_{H_2O,A} = \mu_{H_2O}^\theta + RT \ln a_{H_2O,B} \quad (33)$$

$\mu_{H_2O}^\theta$  ist das chemische Potential des Wassers unter Standardbedingungen (1,013 bar und 298,15 K). Da dieser für beide Tiegel im Gleichgewicht gleich ist folgt

$$\mu_{H_2O,A} = \mu_{H_2O,B} \quad (34)$$

Demzufolge muss nur die Wasseraktivität in einem Tiegel bekannt sein, um die der anderen zu kennen. Ist der Zusammenhang zwischen Wasseraktivität und Salzkonzentration für die Lösung eines Tiegels bekannt, kann man durch Auswiegen die Gewichtsveränderung bestimmen und die neue Lösungszusammensetzung sowie daraus abgeleitet das chemische Potential bestimmen.

Wichtige Voraussetzungen für die Bestimmung von Pitzer-Parametern nach der isopiestic Methode:

- Es müssen Stammlösungen für die Referenzlösungen, als auch für die Lösungen deren Wasseraktivität man bestimmen möchte angesetzt werden, deren Konzentration sehr genau bekannt ist,
- die stöchiometrische Zusammensetzung der eingesetzten Salzlösungen muss bekannt sein,
- Lösungen deren Salzgehalt kleiner als 0,1 M beträgt lassen sich nicht mittels isopiestic Methode untersuchen.

Die isopiestic Methode ist in der GRS bereits seit ein paar Jahren etabliert. Der Aufbau der isopiestic Apparatur ist in der Abb. 14 dargestellt. Der schematische Aufbau eines Topfes ist in der Abb. 15 gegeben. Die Apparatur besteht aus einem handelsüblichen Aquarium, dass mit Wasser gefüllt ist.



Abb. 14: Isopiestic Messapparatur mit vier Töpfen, entsprechend vier isoaktivitätslinien.

Das Wasserbad wird exakt auf  $298,15^{\circ}\text{C}$  eingestellt. In dem Aquarium befindet sich ein Gestell, das durch leichte Schaukelbewegungen eine schnellere Durchmischung der Lösungen in den Tiegeln bewirkt. Auf dem Gestell befinden sich die Töpfe, deren Boden und Deckel aus Turbinenstahl gedreht wurden. Auf dem Boden des Topfes befindet sich eine Kupferplatte mit kreisrunden Vertiefungen, in die die Tiegel gestellt werden können. Die Vertiefungen dienen einerseits als Halt, andererseits wird aufgrund der vergrößerten Kontaktfläche zwischen Tiegel und Kupferplatte die Einstellung des Gleichgewichtes beschleunigt. In den vorangegangenen Versuchen zu den Elementen Pb, Zn, Cd sowie Fe fanden Tantaltiegel Verwendung, die sich jedoch unter den hier gegebenen stark korrosiven Bedingungen als nicht stabil erwiesen. Weitere Versuche mit Kupfertiegeln mit TiN-Beschichtung führten ebenfalls zu einer Korrosion und damit zu einem Abbruch der Versuche. Letztendlich wurde eine schlechtere thermische Leitfähigkeit in Kauf genommen und die ersten Ansätze mit Kunststoffiegeln durchgeführt.

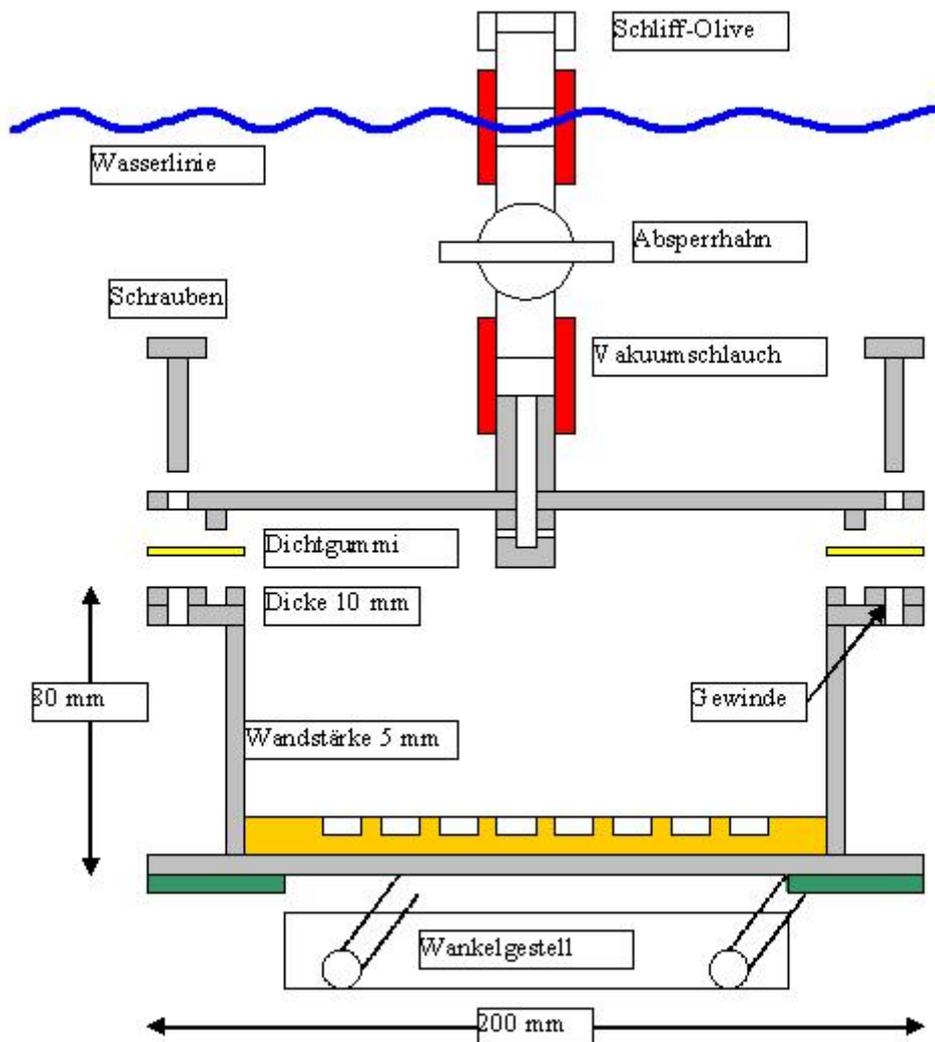


Abb. 15: Schematischer Aufbau eines Topfes der isopiestischen Messapparatur.

Zu Beginn des Versuches werden die Tiegel mit den eingewogenen Lösungen in die Vertiefungen der Kupferplatte gestellt; danach wird der Deckel aufgesetzt und verschraubt. Über ein Absperrventil wird der gesamte Topf kurzzeitig evakuiert, so dass sich eine reine Wasserdampf-atmosphäre einstellen kann.

Nach Ablauf von ca. 12 Wochen (Verlängerung der Reaktionszeit aufgrund des Einsatzes von Kunststofftiegel) werden die Töpfe aus dem Aquarium genommen, so dass sie erneut gewogen werden können. Aus der Gewichtsänderung im Vergleich zur Einwaage vor Versuchsbeginn, können die neuen Konzentrationen in jedem Tiegel gemessen werden.



Abb. 16: Kunststofftiegel zum Einsatz in der isopiestic Messapparatur

In jedem Topf befinden sich Referenztiegel deren Lösungen Systeme sind, deren genaue Abhängigkeit zwischen Konzentration und Wasseraktivität bekannt ist, z. B. NaCl, KCl oder CaCl<sub>2</sub>-Lösungen. In den nachfolgenden Tabellen befinden sich die ersten isopiestic Messungen, bei denen die Tiegel nicht aufgrund starker korrosiver Prozesse angelöst worden sind. Es sind verschiedene Systeme betrachtet worden:

- Al-K-Cl-H<sub>2</sub>O
- Al-K-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O
- Al-Na-Cl-H<sub>2</sub>O
- Al-Na-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Die Anzahl der Daten reicht jedoch noch nicht aus, um eine verlässliche Bestimmung von Pitzer-Parametern durchzuführen. Um das Einstellen des Gleichgewichtes zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen über einen Zeitraum von 9 Monaten durchgeführt, nach jeweils drei Monaten wurden die Töpfe gewogen. Die letzte Wägung fand am 20.10.06 statt, so dass neue Ansätze nicht vor Mitte nächsten Jahres zu erwarten sind.

Tab. 21: Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 1

Platz i.Topf	Tiegel-Nr.	Tara Tiegel	NaCl	KCl	NaOH	KOH	AlCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.Wage	2.Wage	3.Wage	B
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
1a- 1	1	2,64420				0,31558	0,08651			1,09576	4,08453	4,07718	4,05844	
1b- 2	2	2,64218				0,31007	0,08313			1,09374	4,05783	4,04981	4,03065	
1c- 3	3	2,63142				0,32032	0,16047			1,02855	4,07649	4,06848	4,05012	
2a- 4	4	2,63417				0,32066	0,16609			1,02126	4,08117	4,07288	4,05508	
2b- 5	5	2,62709				0,32928	0,24495			0,93498	4,09649	4,08883	4,07242	
2c- 6	6	2,63567				0,32780	0,26111			0,93811	4,09625	4,08891	4,07381	
3a- 7	7	2,63617				0,33432	0,35012			0,85276	4,11777	4,11181	4,09763	N
3b- 8	8	2,63891				0,33634	0,35279			0,84891	4,13000	4,12414	4,10935	N
3c- 9	9	2,63279				0,31628	0,27680	0,08521		0,84806	4,09654	4,08985	4,07465	
4a-10	10	2,62807				0,31925	0,27072	0,09116		0,84728	4,11029	4,10294	4,08712	
4b-11	11	2,62431				0,32182	0,31744	0,1812		0,72265	4,17564	4,16996	4,15403	N
4c-12	12	2,62265				0,31979	0,32265	0,18912		0,72817	4,17058	4,16498	4,14875	N
5a-13	13	2,63627			0,30596		0,07990			1,08069	4,11844	4,11095	4,09247	
5b-14	14	2,65456			0,29379		0,08179			1,08840	4,07896	4,07072	4,05239	
5c-15	15	2,64063			0,29161		0,19615		0,04835	0,96326	4,12816	4,12043	4,10366	
6a-16	16	2,65297			0,29695		0,19496		0,04952	0,96131	4,16840	4,16087	4,14368	
6b-17	17	2,64242			0,29002		0,23774		0,04434	0,91277	4,11900	4,11396	4,10024	N
6c-18	18	2,63526			0,29175		0,23694		0,04878	0,92397	4,12750	4,12041	4,10711	
7a-19	19	2,64202			0,27849		0,28623		0,10418	0,84647	4,16689	4,16086	4,14627	N
7b-20	20	2,63248			0,28792		0,28934		0,10717	0,84910	4,20795	4,20119	4,18738	N
7c-21	21	2,63924	0,40416							1,08308	4,12677	4,12582	4,12205	
8a-22	22	2,62639	0,41116							1,08497	4,14050	4,13933	4,13519	
8b-23	23	2,63825	0,41399							1,07985	4,16129	4,16006	4,15608	
8c-24	24	2,63848	0,40857							1,07981	4,14299	4,14216	4,13786	
9a-25	25	2,63138	0,40920							1,08533	4,13822	4,13738	4,1331	
9b-26	26	2,63390		0,45643						1,06340	4,18583	4,18478	4,18106	
9c-27	27	2,64069		0,44391						1,06908	4,15039	4,14963	4,14583	

Tab. 22: Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 2

Platz i.Topf	Tiegel-Nr.	Tara Tiegel	NaCl	KCl	NaOH	KOH	AlCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.Wage	2.Wage	3.Wage	B
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
1a- 1	1	2,63845				0,30131	0,07758			1,0971	4,03108	4,02185	4,01542	
1b- 2	2	2,63642				0,30564	0,08077			1,08981	4,04906	4,04187	4,03437	
1c- 3	3	2,63075				0,32137	0,15964			1,16811	4,09897	4,09137	4,0843	
2a- 4	4	2,6403				0,32455	0,16088			1,03358	4,12139	4,11385	4,10622	
2b- 5	5	2,63409				0,33916	0,25365			0,94649	4,16341	4,15592	4,14911	
2c- 6	6	2,64135				0,32309	0,25112			0,93744	4,09718	4,08961	4,08299	
3a- 7	7	2,63631				0,33912	0,34368			0,84647	4,15317	4,14719	4,14158	N
3b- 8	8	2,64722				0,3324	0,34214			0,84887	4,13475	4,12838	4,12295	N
3c- 9	9	2,63206				0,32306	0,31365	0,08771		0,8504	4,13922	4,13294	4,12728	N
4a-10	10	2,63203				0,31409	0,32105	0,08677		0,84227	4,09944	4,09175	4,08631	N
4b-11	11	2,62466				0,31883	0,31895	0,18186		0,72056	4,1782	4,17129	4,16632	N
4c-12	12	2,64014				0,31894	0,31945	0,18204		0,8567	4,19257	4,1865	4,18118	N
5a-13	13	2,63393			0,30726		0,08929			1,08124	4,13915	4,13005	4,1238	
5b-14	14	2,64089			0,30281		0,08247			1,07948	4,12699	4,11778	4,1114	
5c-15	15	2,63784			0,29324		0,20834		0,04002	0,96329	4,13663	4,12814	4,12304	
6a-16	16	2,64904			0,29202		0,19392		0,04411	0,96681	4,14726	4,13997	4,13435	
6b-17	17	2,64609			0,29744		0,24155		0,05106	0,91752	4,1836	4,17672	4,17168	
6c-18	18	2,6272			0,28586		0,24879		0,0504	0,92078	4,10812	4,10127	4,09591	
7a-19	19	2,63832			0,28053		0,29014		0,09599	0,84375	4,16744	4,16144	4,15709	
7b-20	20	2,64086			0,29755		0,28892		0,09652	0,84907	4,26032	4,25311	4,24939	N
7c-21	21	2,63213	0,4163							1,07919	4,18018	4,17714	4,18102	
8a-22	22	2,63497	0,4033							1,06646	4,13365	4,13092	4,1347	
8b-23	23	2,63826	0,40431							1,07976	4,14189	4,13861	4,14246	
8c-24	24	2,63862	0,41322							1,08643	4,17576	4,17263	4,17667	
9a-25	25	2,64107	0,41662							1,0871	4,18982	4,18777	4,19117	
9b-26	26	2,63543		0,45053						1,06326	4,18264	4,18006	4,18361	
9c-27	27	2,63705		0,44628						1,06231	4,16954	4,16717	4,17073	

Tab. 23: Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 3

Platz i.Topf	Tiegel-Nr.	Tara Tiegel	NaCl	KCl	NaOH	KOH	AlCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.Wage	2.Wage	3.Wage	B
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
1a- 1	1	2,63222				0,60816	0,14197			0,77609	4,12668	4,12357	4,12023	
1b- 2	2	2,63916				0,60244	0,13829			0,78324	4,12081	4,11685	4,11463	
1c- 3	3	2,64156				0,61119	0,31118			0,57254	4,11018	4,10663	4,10344	
2a- 4	4	2,6376				0,61312	0,3069			0,57943	4,11201	4,10829	4,1042	
2b- 5	5	2,63414				0,6345	0,49186			0,3886	4,13789	4,13484	4,13153	N
2c- 6	6	2,63669				0,63888	0,49728			0,39128	4,14109	4,14326	4,14326	N
3a- 7	7	2,63471				0,52054	0,10472	0,4613		0,42724	4,08853	4,07866	4,07276	
3b- 8	8	2,65296				0,52107	0,06746	0,47207		0,42342	4,11156	4,10582	4,10191	
3c- 9	9	2,62907				0,57429	0,11582	0,25635		0,59203	4,14060	4,13683	4,13249	
4a-10	10	2,63206				0,58006	0,11868	0,25638		0,58525	4,15790	4,15446	4,15622	
4b-11	11	2,63964				0,60464	0,18418	0,07113		0,67627	4,14460	4,14073	4,13679	
4c-12	12	2,63825				0,60221	0,18442	0,07542		0,66956	4,13848	4,13481	4,13037	
5a-13	13	2,64265				0,57856	0,36514	0,3863		0,19152	4,16305	4,15931	4,15569	
5b-14	14	2,64238				0,57759	0,3663	0,38409		0,19947	4,15808	4,15492	4,15138	
5c-15	15	2,64088			0,57197		0,08632		0,10881	0,76444	4,16174	4,15848	4,15563	
6a-16	16	2,63793			0,57965		0,0764		0,10788	0,77166	4,17908	4,1758	4,17265	
6b-17	17	2,6378			0,55432		0,30126		0,15977	0,53062	4,14769	4,14462	4,14169	
6c-18	18	2,63075			0,56547		0,32606		0,15967	0,49972	4,16859	4,1656	4,16262	
7a-19	19	2,64414			0,44586		0,29807		0,58476	0,21455	4,21651	4,21362	4,21082	
7b-20	20	2,64167			0,43457		0,29435		0,58924	0,21985	4,18912	4,18637	4,18362	
7c-21	21	2,63731	0,83242							0,74252	4,22906	4,22917	4,22941	
8a-22	22	2,63448	0,836							0,78126	4,23337	4,2335	4,23374	
8b-23	23	2,63724	0,83289							0,7422	4,23034	4,23037	4,23066	
8c-24	24	2,63599	0,83622							0,73646	4,23499	4,23555	4,23542	
9a-25	25	2,63931	0,8395							0,74127	4,24450	4,24503	4,2455	
9b-26	26	2,63611		0,96154						0,69274	4,31531	4,31601	4,31592	
9c-27	27	2,64168		0,95744						0,68969	4,31271	4,31431	4,31388	

Tab. 24: Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 4

Platz i.Topf	Tiegel-Nr.	Tara Tiegel	NaCl	KCl	NaOH	KOH	AlCl <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.Wage	2.Wage	3.Wage	B
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
1a- 1	1	2,63771				0,6043	0,17674			0,77263	4,10940	4,1047	4,10242	
1b- 2	2	2,64277				0,60562	0,13275			0,78479	4,12878	4,12373	4,11952	
1c- 3	3	2,64002				0,60192	0,3124			0,57592	4,07958	4,07506	4,07085	
2a- 4	4	2,63756				0,61197	0,30559			0,57043	4,10225	4,09791	4,09326	
2b- 5	5	2,63966				0,63469	0,49245			0,3927	4,12857	4,12437	4,12008	
2c- 6	6	2,63384				0,63956	0,49513			0,38501	4,14237	4,13921	4,13489	N
3a- 7	7	2,63229				0,51842	0,07169	0,46945		0,4278	4,07417	4,06821	4,0621	
3b- 8	8	2,64097				0,51976	0,06944	0,46243		0,4242	4,08732	4,08105	4,07418	
3c- 9	9	2,63688				0,57303	0,12164	0,26326		0,58811	4,14030	4,13587	4,13076	
4a-10	10	2,64393				0,57555	0,11055	0,23491		0,58926	4,14557	4,14048	4,13628	
4b-11	11	2,63511				0,60185	0,18178	0,07393		0,66831	4,12841	4,12373	4,11957	
4c-12	12	2,63517				0,60051	0,19139	0,07352		0,67515	4,12331	4,11843	4,11498	
5a-13	13	2,64268				0,5759	0,37715	0,39944		0,19331	4,15210	4,14703	4,19032	
5b-14	14	2,63723				0,57227	0,36728	0,3827		0,19396	4,13404	4,12858	4,13358	
5c-15	15	2,63919			0,57635		0,07958		0,10393	0,77422	4,16240	4,15792	4,15902	
6a-16	16	2,65045			0,58593		0,08216		0,10379	0,77641	4,19793	4,19273	4,18986	
6b-17	17	2,6343			0,55466		0,30173		0,16135	0,50518	4,14143	4,13671	4,13313	
6c-18	18	2,63741			0,567		0,31813		0,16353	0,45142	4,17604	4,17137	4,16742	
7a-19	19	2,6391			0,44356		0,29102		0,59252	0,2136	4,20708	4,20317	4,19932	
7b-20	20	2,62855			0,4505		0,30849		0,58786	0,21878	4,21032	4,20652	4,2032	
7c-21	21	3,06477	0,83769							0,74266	4,66258	4,66195	4,66222	
8a-22	22	3,05293	0,8346							0,75987	4,64593	4,64512	4,64558	
8b-23	23	3,03778	0,8365							0,75853	4,63270	4,63192	4,63233	
8c-24	24	3,03954	0,84075							0,7328	4,64253	4,64218	4,68363	
9a-25	25	3,06044	0,83135							0,73779	4,64569	4,64506	4,64522	
9b-26	26	3,05117		0,95323						0,68977	4,71160	4,71088	4,7112	
9c-27	27	3,05255		0,95274						0,68905	4,71196	4,71125	4,71167	



## 8 Parameterberechnung und Anwendung des neuen Pitzer-Parameter-Satzes für Si

Aus den ermittelten experimentellen Daten sowie aus Literaturdaten wurden Pitzer-Koeffizienten für die in Kap. 6 genannten Si-Systeme berechnet. Alle gesammelten oder neu bestimmten Rohdaten sowie die daraus abgeleiteten Parameter für die geochemischen Modellrechnungen wurden dokumentiert. Die dabei zu erfassenden Informationen sind in Schema I dargestellt. Die Eignung der neu abgeleiteten Datenbasis (Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten, Löslichkeitskonstanten, Komplexbildungskonstanten) zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Silizium in salinaren Lösungen wird mit Hilfe von Testlösungen überprüft. Dabei handelt es sich um ähnliche Systeme wie sie auch zur Ermittlung der Datenbasis verwendet werden.

**Schema I:** Dokumentation der Messdaten und abgeleiteten thermodynamischen Parameter

Experimentelle Rohdaten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Messdaten</li> <li>• Quelle</li> <li>• Darstellung aller relevanten chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Messbedingungen</li> <li>• kritische Bewertung</li> </ul>
Abgeleitete Parameter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parameterwerte</li> <li>• Quelle</li> <li>• Bestimmungsmethode</li> <li>• Darstellung aller relevanten chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Voraussetzungen</li> <li>• Angabe oder Verweis auf alle zugrundeliegende Parameter und Rohdaten</li> <li>• kritische Bewertung</li> </ul>

Nach ihrer Verifizierung wird die neu ermittelte thermodynamische Datenbasis in einem weiteren Schritt für die rechnerische Simulation von Löslichkeitsexperimenten mit Silikaten oder CSH-Phasen in komplex zusammengesetzten Testlösungen eingesetzt. Auf dieser Grundlage werden Auslaugversuche mit zementhaltigen Baustoffen simuliert und die Ergebnisse der Modellrechnungen mit experimentellen Daten verglichen.

### 8.1 Pitzer-Parameter-Bestimmung von binären Systemen der Kieselsäure

Die Anpassung der Pitzer-Parameter erfolgte zunächst an den Löslichkeitsuntersuchungen der binären Systeme. Eine Excel-Tabelle wurde zur Berechnung der Pitzer-Parameter erstellt (Anhang).

Tab. 25: Pitzer-Parameter der binären Systeme

$\lambda$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
$\text{SiO}_2 (0)$	0,10127	0,02959	0,35339	0,32793
$\lambda$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$		
$\text{SiO}_2 (0)$	-0,01000	-0,21476		

### 8.2 Pitzer-Parameter-Bestimmung von ternären Systemen der Kieselsäure

Die Anpassung der Pitzer-Parameter erfolgte durch die Anpassung an die ternären Löslichkeitsversuche, wobei die binären Pitzer-Parameter nicht mehr angepasst worden sind.

Tab. 26: Pitzer-Parameter der ternären Systeme mit  $\text{SiO}_2 (0)$ .

$\chi$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	0,00176	0,00147	-0,000149	-0,00072
$\text{SO}_4^{2-}$	0,00401	-0,09868	0,03900	0,00000

### 8.3 Anwendung der Parametersätze von REARDON und dem neu entwickelten Parametersatz

Nachdem ein Pitzer-Parametersatz für das System von Kieselsäure bei unterschiedlichen salinaren Hintergrundlösungen entwickelt worden ist, soll im Folgenden die Anwendung auf verschiedene Systeme betrachtet werden. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Kieselsäure-Systeme mit den Hintergrundlösungen NaCl,  $K_2SO_4$ ,  $MgCl_2$  sowie  $MgSO_4$  dargestellt. Es zeigt sich, dass das System mit NaCl-Konzentrationen bis zur Sättigung schon sehr gut durch die in EQ3/6 implementierte Datenbasis von REARDON beschrieben wird (Abb. 17). Sowohl die Messdaten der GRS als auch die von MARSHALL bestimmten Konzentrationen können vernünftig wiedergegeben werden.

Für das System mit  $K_2SO_4$  (Abb. 18) treten Probleme bei der modelltheoretischen Betrachtung auf. Die Experimente, die ein Ansteigen der Si-Konzentration in Lösung belegen, können nicht vom verwendeten Modell von REARDON beschrieben werden. Es scheint in diesem Fall ein besonderer Mechanismus vorzuliegen, ohne dessen Implementierung in das Modell eine Prognose der Si-Konzentration in  $K_2SO_4$ -Lösung nicht möglich ist.

Das System  $MgCl_2$ - $SiO_2$ - $H_2O$ , das experimentell sowohl durch die Daten von MARSHALL als auch durch die Messungen der GRS sehr gut charakterisiert ist (Abb. 19), kann mit Hilfe der Datenbasis von REARDON modelliert werden, der neue Parametersatz zeigt sogar eine verbesserte Anpassung der experimentell beobachteten und durch die Rechnungen gefundenen Konzentrationen.

Das von MARSHALL untersuchte  $MgSO_4$ - $SiO_2$ - $H_2O$  System wird durch das Modell von REARDON unterschätzt (Abb. 20). Eine Anpassung mit Hilfe des neu entwickelten Parametersatzes zeigt hier eine wesentlich bessere Anpassung der berechneten Werte an die experimentell beobachtete Löslichkeitskurve. In der Abbildung ist sowohl eine Modellierung mit den Pitzer-Koeffizienten berechnet aus den binären Systemen gezeigt, als auch eine Modellierung bei der die Pitzer-Parameter sowohl aus den binären als auch aus den ternären Wechselwirkungen berechnet worden sind. Man sieht eine deutlich bessere Anpassung des Modells an die experimentell gemessenen Si-Konzentrationen unter Berücksichtigung binärer und ternärer Wechselwirkungen.

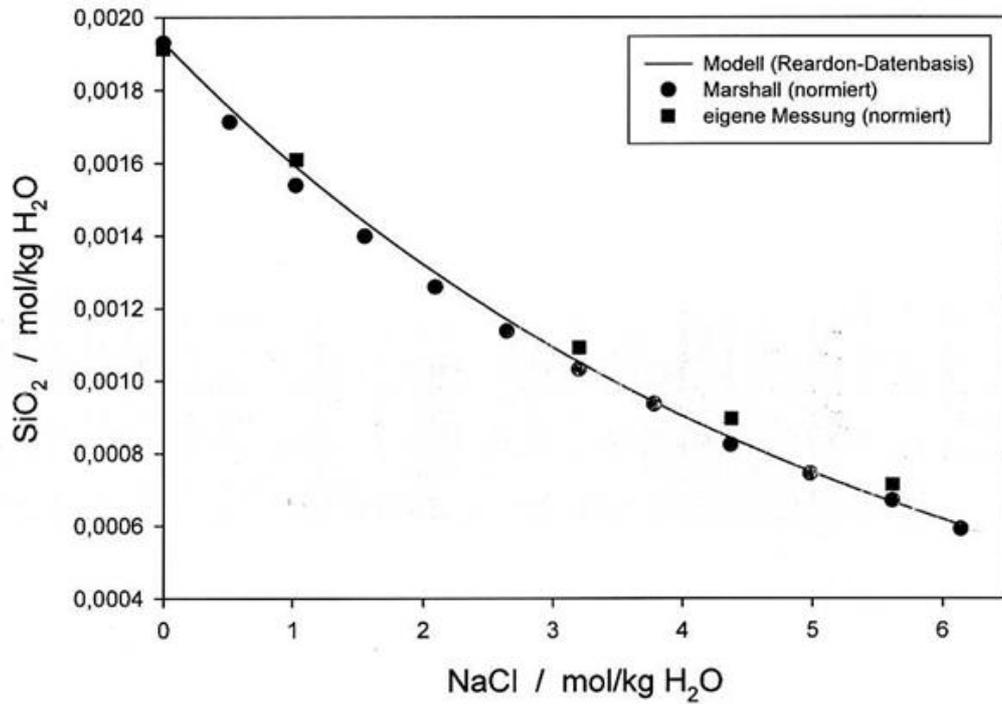


Abb. 17: Anwendung des Parametersatzes von Reardon im NaCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System.

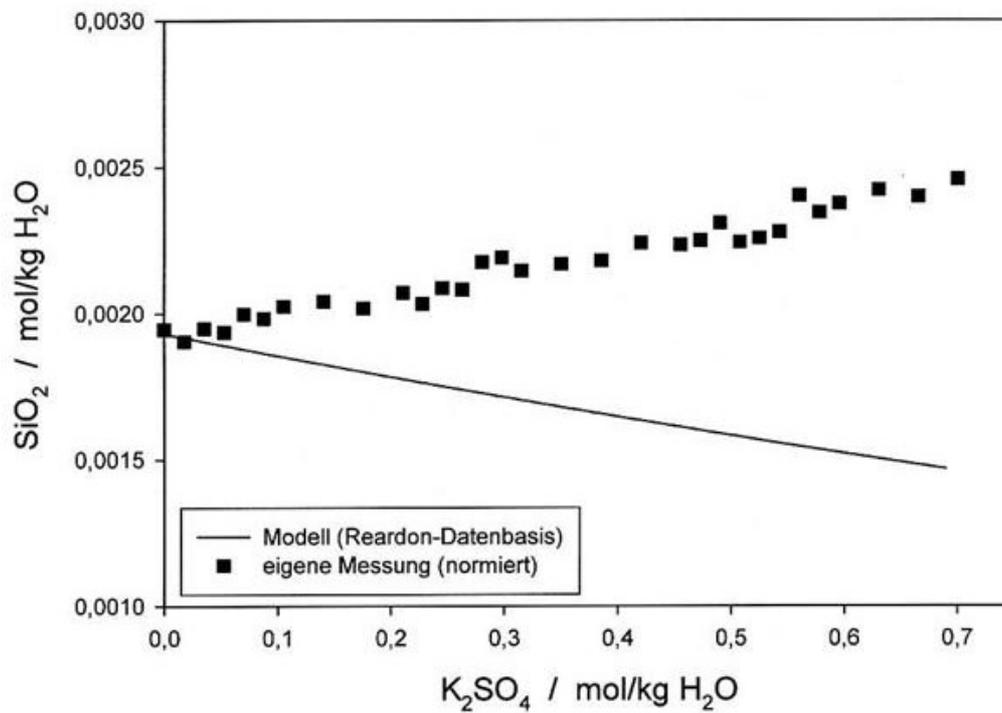


Abb. 18: Anwendung des Parametersatzes von REARDON im K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System.

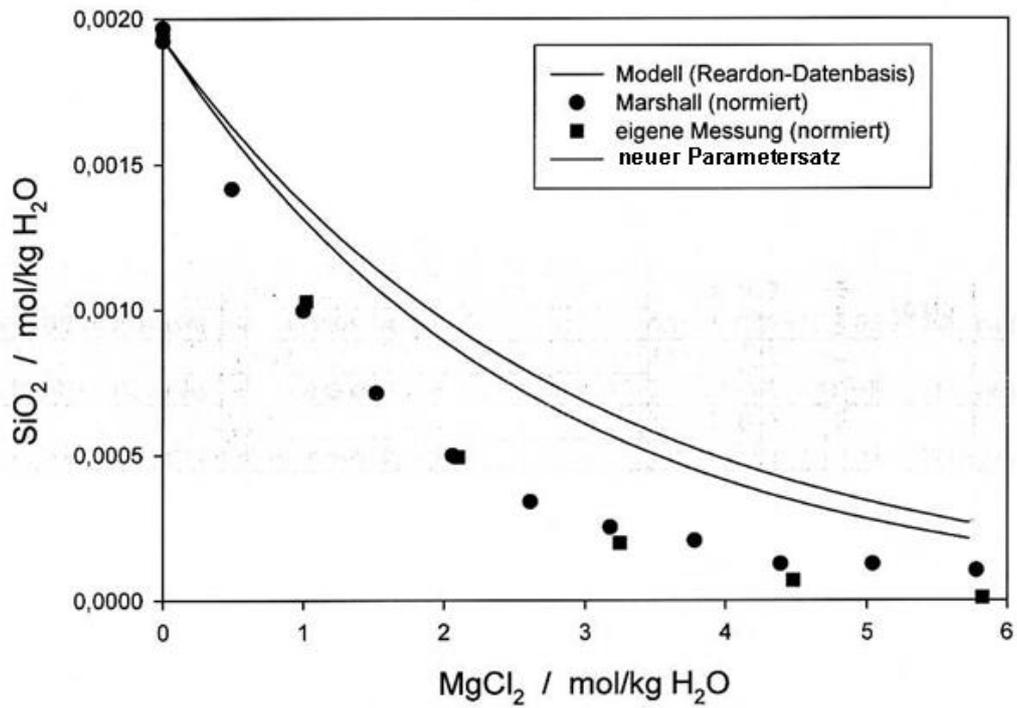


Abb. 19: Anwendung der Parametersätze im  $\text{MgCl}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  System.

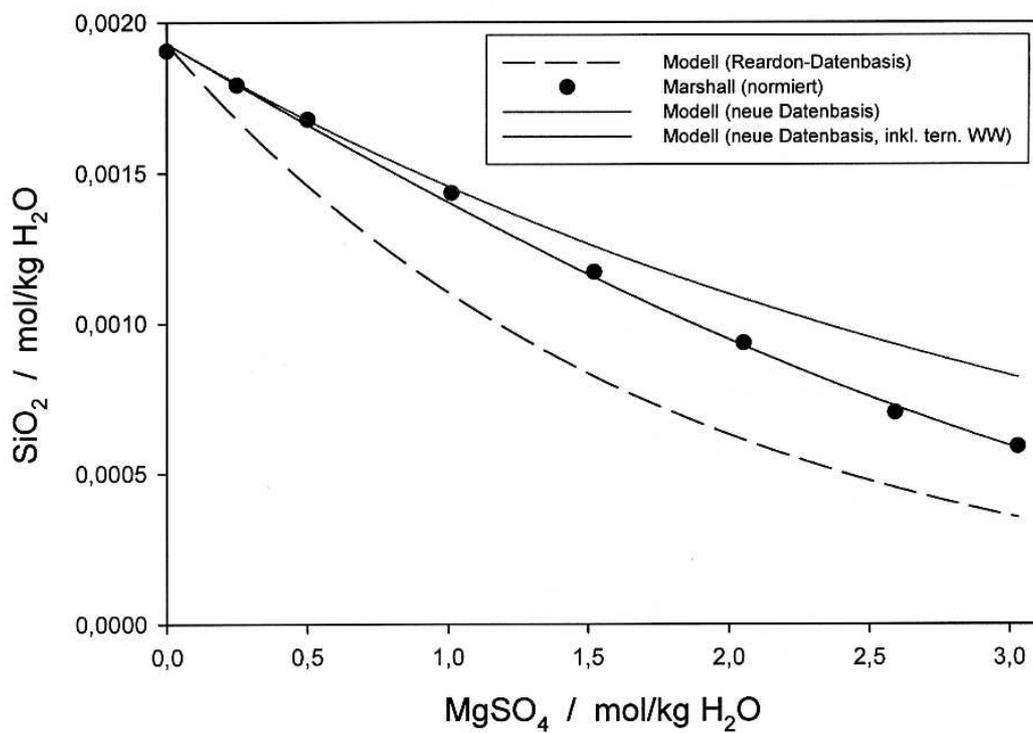


Abb. 20: Anwendung der Parametersätze im  $\text{MgSO}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  System.



## 9 Modellrechnungen zur Umsetzung von silikatischen und aluminosilikatischen Barriere- und Versatzmaterialien im Kontakt mit hochsalinaren Lösungen

Für die Modellierung von Kaskadenversuchen /MET 03a/ mit den salinaren Lösungen IP21 und NaCl wurde als Ausgangsbasis die von HARVIE, MØLLER und WEARE /HAR 84/ zusammengestellte Datenbasis (HMW-Datenbasis) verwendet und um die Koeffizienten für die binären Wechselwirkungen der Spezies  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  erweitert. Neben den Wechselwirkungskoeffizienten wurden die in verschiedenen zementhaltigen Systemen gefundenen Silikat- und Aluminatphasen in die EQ3/6-Datenbank implementiert.

Mit Hilfe des Kaskadenversuches ist es, aufgrund der begrenzten Lösungsmenge, nur bis zu einem bestimmten Feststoff/Lösungsverhältnis möglich, den chemischen Reaktionspfad zu bestimmen. Für höhere Feststoff/Lösungsverhältnisse muss der weitere chemische Reaktionspfad modelliert werden.

Belastbare Aussagen bezüglich der Quantifizierung können jedoch nur getroffen werden, wenn die experimentellen Werte mit den berechneten übereinstimmen. Für größere Mengen an Silikaten und Aluminaten im System ist die Modellierung mit größeren Unsicherheiten behaftet, daher erfolgt die Korrelation der berechneten und der experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung z. Z. durch Anpassung der berechneten Werte an die experimentellen Ergebnisse des Kaskadenversuches.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Reaktionspfade neu modelliert:

- Salzbeton mit IP21-Lösung
- Salzbeton mit NaCl-Lösung
- MX-80 mit IP21-Lösung

Die Modellierung der komplexen Zementsysteme erfolgt auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung der Baustoffe, die als special reactant (SR) formuliert werden. Die Zusammensetzung beruht dabei auf den Hauptelementen Na, K, Ca, Mg, Cl und  $\text{SO}_4$  sowie den Elementen Si und Al. Der SR wird in einer EQ3/6-Rechnung mit IP21- und NaCl-Lösung umgesetzt, indem schrittweise Feststoff der jeweiligen Lösung zugegeben wird. Die Menge des zugegebenen Feststoffs bzw. die Schrittweite  $z_i$  werden für jeden Rechenschritt vom Programm selber bestimmt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich der Reaktand vollständig umgesetzt hat.

### 9.1.1 Modellierung des Kaskadenversuches Salzbeton mit IP21-Lösung

Zur Bestimmung der chemischen Reaktion des Salzbetons mit IP21-Lösung wurden Kaskadenversuche durchgeführt, mit deren Hilfe der chemische Reaktionspfad der Reaktion Feststoff-Lösung charakterisiert wurde /MET 03a,b,c,d/. Ein Vergleich der experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung mit den berechneten Elementkonzentrationen ist in der Abb. 21 zu sehen. Es sind die Elementkonzentrationen in Lösung für die verschiedenen Feststoff/Lösungsverhältnisse der Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung aufgetragen. Die einzelnen Punkte zeigen die Ergebnisse des Kaskadenversuches, die durchgezogenen Linien repräsentieren die geochemische Modellierung. Wie bereits bei den Untersuchungen zur Braunkohlenfilterasche /HER 01/ zeigt sich ein leichter Anstieg der Konzentration von Cl in Lösung. Die freigesetzten OH<sup>-</sup>-Ionen können zusammen mit dem Mg als Mg(OH)<sub>2</sub> bzw. mit Si als Chrysotil, Talk oder ähnliche Magnesiumsilikate (Serpentine) gefällt werden. Der pH-Wert wird deshalb, solange der Mg-Vorrat nicht erschöpft ist, abgepuffert; bei der beobachteten Reaktion lag er bei ca. pH 8. Es ist eine Abreicherung von SO<sub>4</sub> in Lösung zu beobachten, wobei als stabile Mineralphase Anhydrit berechnet wird. In den Kaskaden wurde zusätzlich noch die Mineralphase Gips gefunden, die thermodynamisch stabilere Phase unter diesen Bedingungen ist jedoch Anhydrit. Bei Na und K ist nur ein geringer Anstieg der Konzentration in Lösung festgestellt worden. Für Ca zeigt sich ein steiler Anstieg der Konzentration in Lösung; experimentell wird eine Konzentration von ca. 1 mol/kg H<sub>2</sub>O bestimmt, während die berechnete Konzentration bei 1,5 mol/kg H<sub>2</sub>O liegt. Entsprechend der Zunahme von Ca in Lösung wird die Abnahme von Mg in Lösung beobachtet. Der Austausch von Ca durch Mg führt zur Destabilisierung der Zementmatrix. Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist es gelungen, an ähnlichen zementgebundenen Materialien wie sie hier verwendet worden sind, zu zeigen, dass ein Teil des in Lösung gegangenen Ca wieder in neue CSH- bzw. CASH-Phasen eingebaut werden kann /MET 98, 99a, 99b/. Es sind neue Zementphasen entstanden, die in diesem chemischen Milieu stabiler sind. Die mechanische Stabilität bei diesen Mineralphasenumwandlungen geht im Allgemeinen verloren.

Die berechneten Mineralphasen sind als mögliche neugebildete Phasen zu betrachten, Abweichungen im Vergleich zum Experiment sind daher nicht auszuschließen. Mg wird nach diesen Berechnungen in der Phase Chrysotil (Abb. 22), Al in der Phase Muscovit gebunden. Größere Mengen Halit werden für die betrachtete Reaktion berechnet, die jedoch bereits im Ausgangsmaterial als Halit vorliegen.

Schlussfolgernd kann für die Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung gesagt werden, dass

der chemische Reaktionsverlauf für die meisten Elemente mittels geochemischer Modellierung richtig wiedergegeben werden kann, die Konzentration von Ca in Lösung wird jedoch rechnerisch überschätzt.

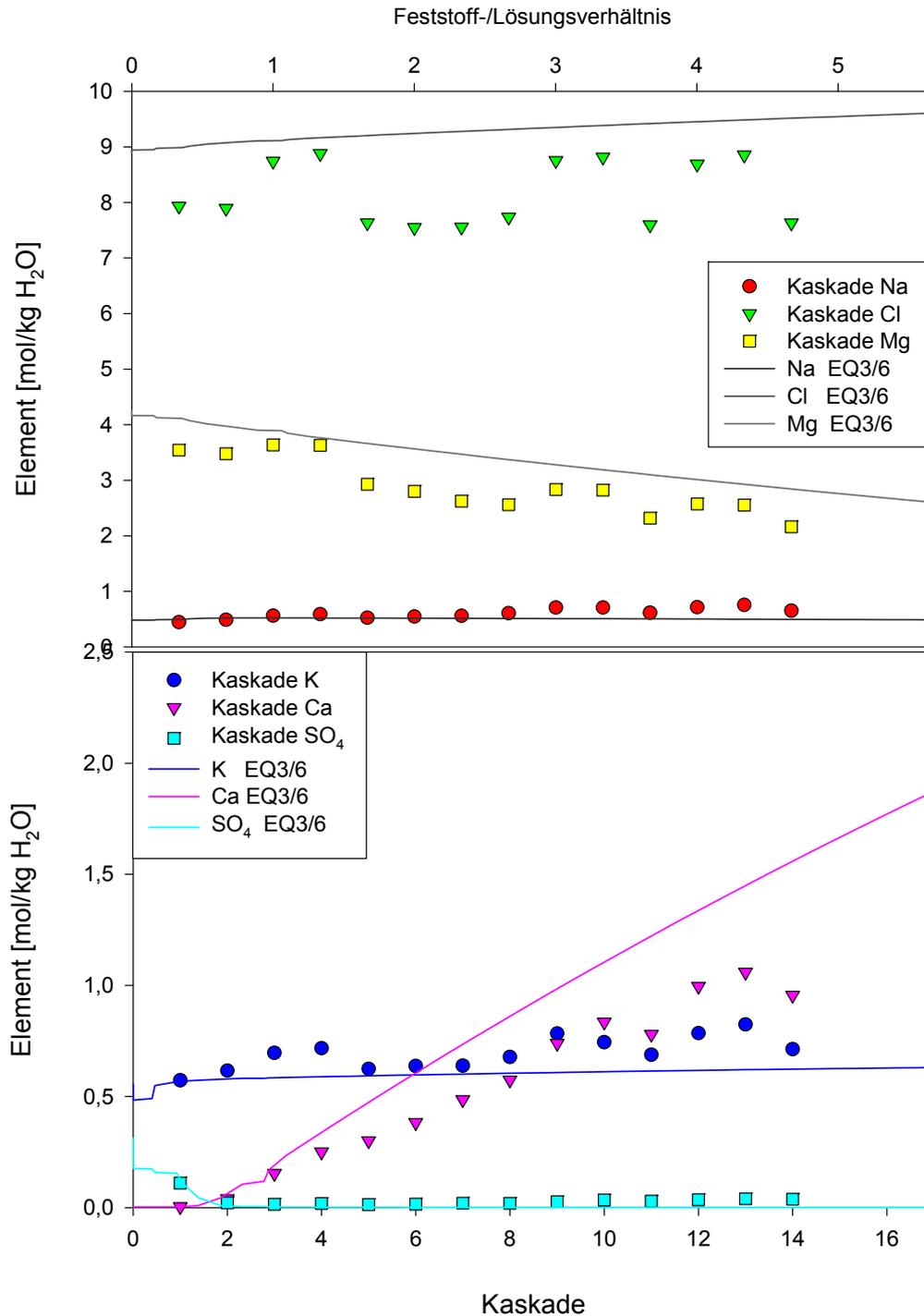


Abb. 21: Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons in IP21-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.

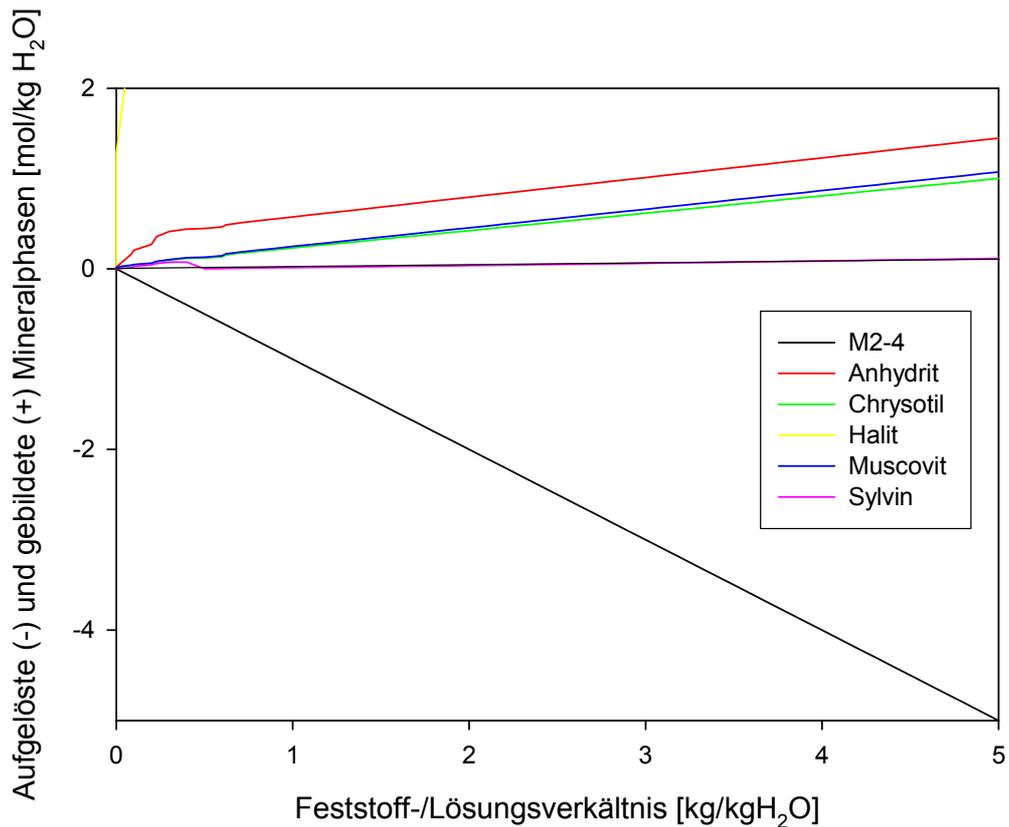


Abb. 22: Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung.

Die unzureichende Berechnung der Ca-Konzentration kann an der noch unvollständigen Datenbasis liegen. Die berechneten Mineralphasen sind daher als mögliche neugebildete Phasen zu betrachten, Abweichungen vom Experiment sind nicht auszuschließen und auch beobachtet worden.

### 9.1.2 Modellierung des Kaskadenversuches Salzbeton mit NaCl-Lösung

Neben der Umsetzung von Salzbeton mit IP21-Lösung wurde die Reaktion mit NaCl-Lösung charakterisiert (Abb. 23). Die Punkte zeigen wiederum die experimentell bestimmten Konzentrationen in Lösung, während die durchgezogenen Linien die mit EQ3/6 berechneten Konzentrationen darstellen.

Für Na zeigt sich eine geringe Abnahme der Konzentration in Lösung, während für Cl eine Konzentrationszunahme zu beobachten ist. Die experimentellen und berechneten Konzentrationen stimmen hierbei gut überein. Die aufgetretenen Konzentrationsschwankungen können auf experimentelle Fehler zurückgeführt werden.

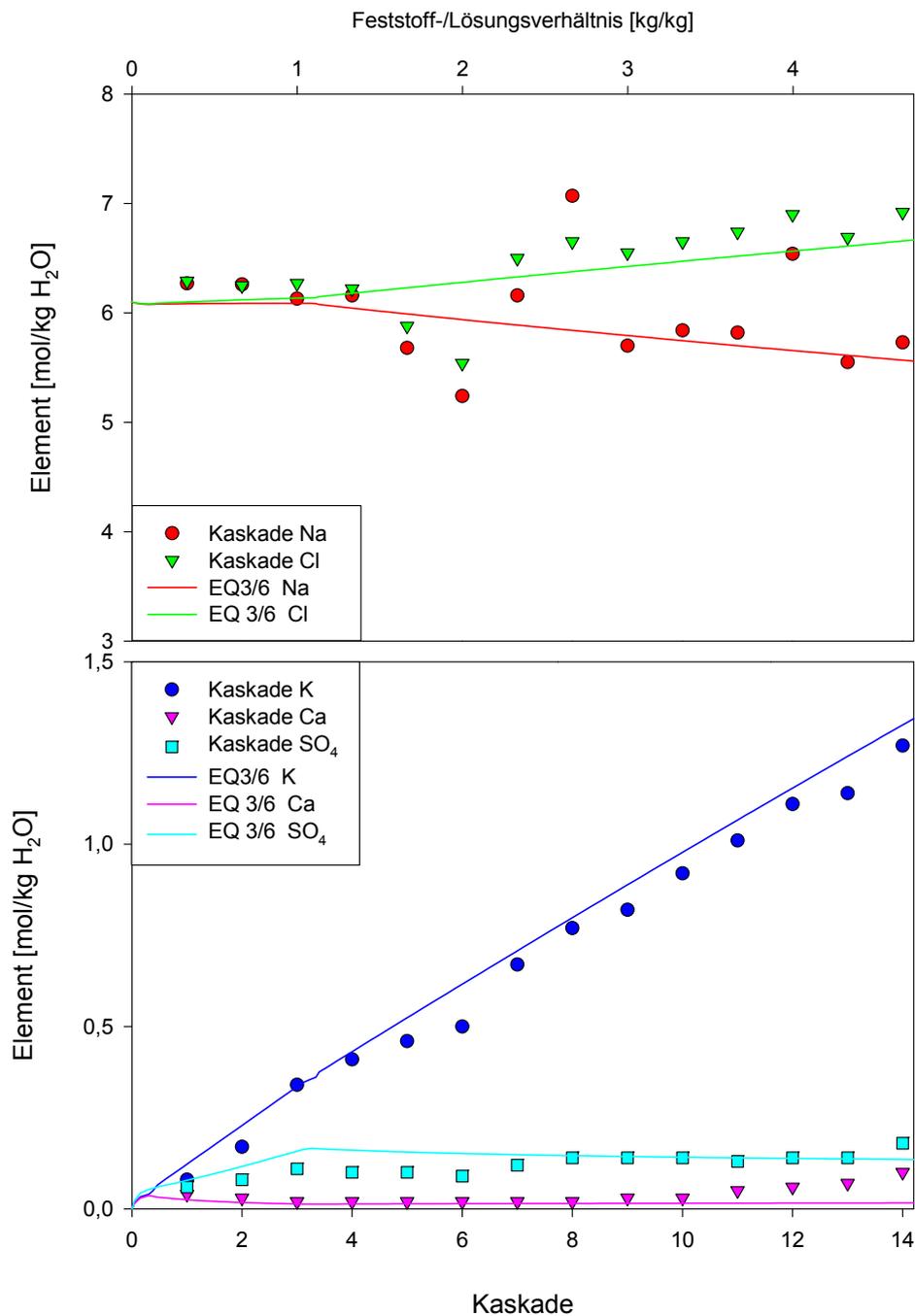


Abb. 23: Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons mit NaCl-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten.

Auch für die Konzentrationen von K, Ca und SO<sub>4</sub> können zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen Experiment und Modellierung gefunden werden. Beim K findet man eine Konzentrationszunahme auf ca. 1,3 mol/kg H<sub>2</sub>O. Die SO<sub>4</sub>-Konzentration steigt auf ca. 0,15 mol/kg H<sub>2</sub>O. Für Ca wird nur eine geringe Konzentration in Lösung berechnet, die experimentell erhaltene Ca-Konzentration in Lösung liegt bei ca. 0,1 mol/kg H<sub>2</sub>O.

Phasenanalytisch konnten, wie bereits im Ausgangsmaterial mittels RDA charakterisiert, die Ausgangsphasen Halit und Anhydrit (Gips) gefunden werden. Ein analytischer Zugriff mittels Röntgendiffraktometrie ist für die CSH-Phasen nicht möglich, berechnet wird die CSH-Phase Tobermorit. Wie bereits zuvor bei der Modellierung mit IP21-Lösung wird berechnet, dass Al in der Phase Muscovit gebunden wird. Weiterhin wird noch die Phase Trichlorid berechnet. Unterdrückt man diese Phase, wird anstatt Trichlorid Friedelsches Salz berechnet, das ebenfalls in der Phasenanalyse des Salzbetons gefunden worden ist. Mg wird in der Phase Chrysofil gebunden und es wird die Phase  $\text{SiO}_2$ (Quarz) berechnet (Abb. 24).

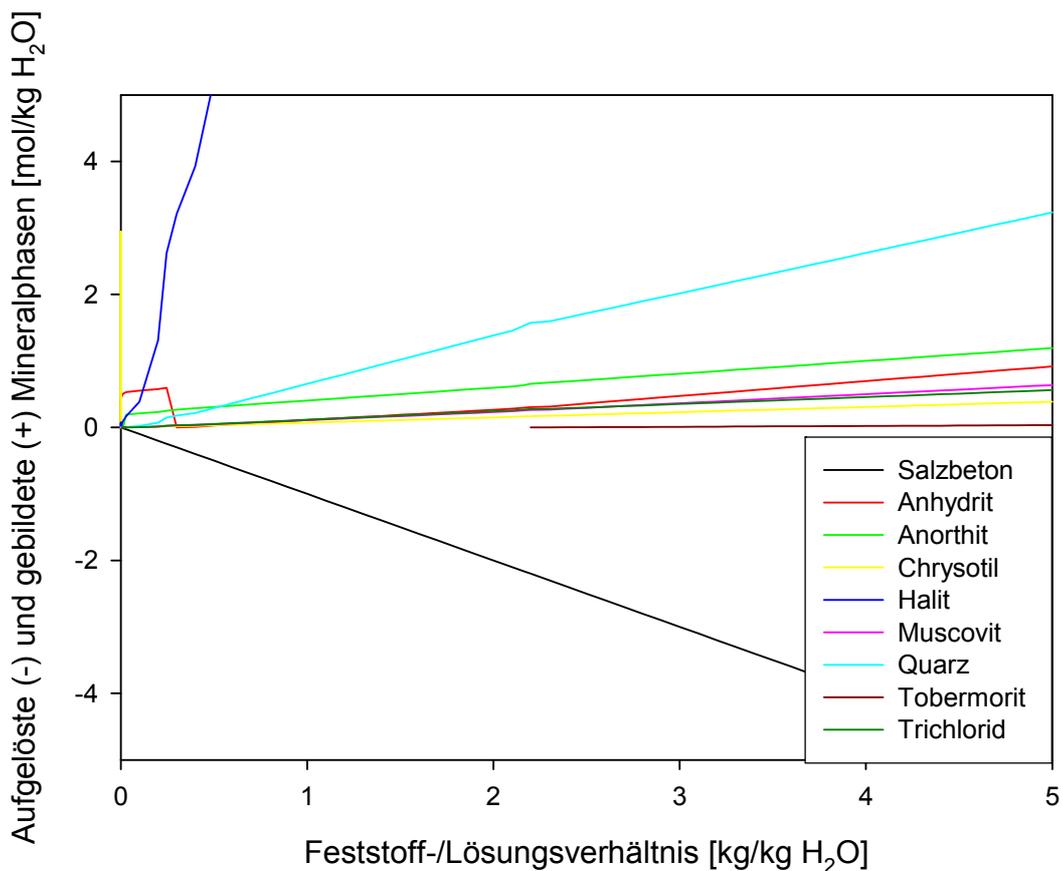


Abb. 24: Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung

Bei den hier dargestellten Ergebnissen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Elementkonzentrationen und der mittels geochemischer Modellierung berechneten Elementkonzentrationen in Lösung gefunden werden.

## 9.2 Modellierung der Reaktion von Zementreaktionslösung mit MX-80

In dem folgenden Kapitel soll der Versuch zur Interpretation der Reaktion von MX-80 im Kontakt mit hochsalinaren Zementkorrosionslösungen durch die Modellierung dieses Bentonit mit einer Reaktionslösung von Salzbeton mit IP21-Lösung gezeigt werden.

Die Simulation wurde wie schon zuvor für die Reaktion zementhaltiger Materialien mit salinaren Lösungen mit dem Rechenprogramm EQ3/6 durchgeführt. Auch für diese Modellierungen wurde die Datenbasis von HARVIE et al. verwendet und mit Pitzer-Koeffizienten von Si und Al sowie Tonmineralphasen aus den unterschiedlichen Datenbasen von EQ3/6 erweitert.

Die Zusammensetzung des MX-80 besteht zu 90% aus Montmorillonit und 2% aus Albit. Diese beiden Komponenten wurden auch für die Modellierungsversuche verwendet. Quarz und Cristoballit wurden als inerte Mineralphasen nicht reagieren gelassen, die Auflösung von Pyrit kann z. Z. noch nicht in neutralen bis basischen hochsalinaren Milieus berechnet werden.

Die Reaktionspfadrechnung erfolgte durch die Auflösung der Tonmineralphasen Na-Montmorillonit und Albit, die 92% des MX-80 repräsentieren, mit der Reaktionslösung aus der Korrosion des Salzbetons und IP21-Lösung (Tab. 27).

In der Abb. 25 sind die Mineralphasenänderungen dieser Reaktion gezeigt. Für die Reaktion von diesem Modell-„MX-80“ mit der Reaktionslösung Salzbeton/IP21 wurden die Mineralphasen Halit (Ausfällung aus der Salzbeton/IP21-Lösung), Muscovit und Chrysotil berechnet. Aus Na-Montmorillonit und Albit aufgelöstes Si wurde in der Phase Quarz berechnet.

Tab. 27: Verwendete Komponenten für die Modellierung

„Modell“- MX-80	Elemente	Salzbeton/IP21-Reaktionslösung [mol/kg H <sub>2</sub> O]
Na-Montmorillonit	Na	0,71
Albit	K	0,78
	Mg	2,83
	Ca	0,74
	Cl	8,75
	SO <sub>4</sub>	0,03
	pH	8,0

Es wurden größere Mengen Mg-Montmorillonit berechnet, hier handelt es sich um den Kationenaustausch von Na durch Mg, so dass Na-Montmorillonit in Mg-Montmorillonit rechnerisch umgewandelt wurde. Weitere Phasen, z.B. CSH-Phasen, wurden nicht berechnet.

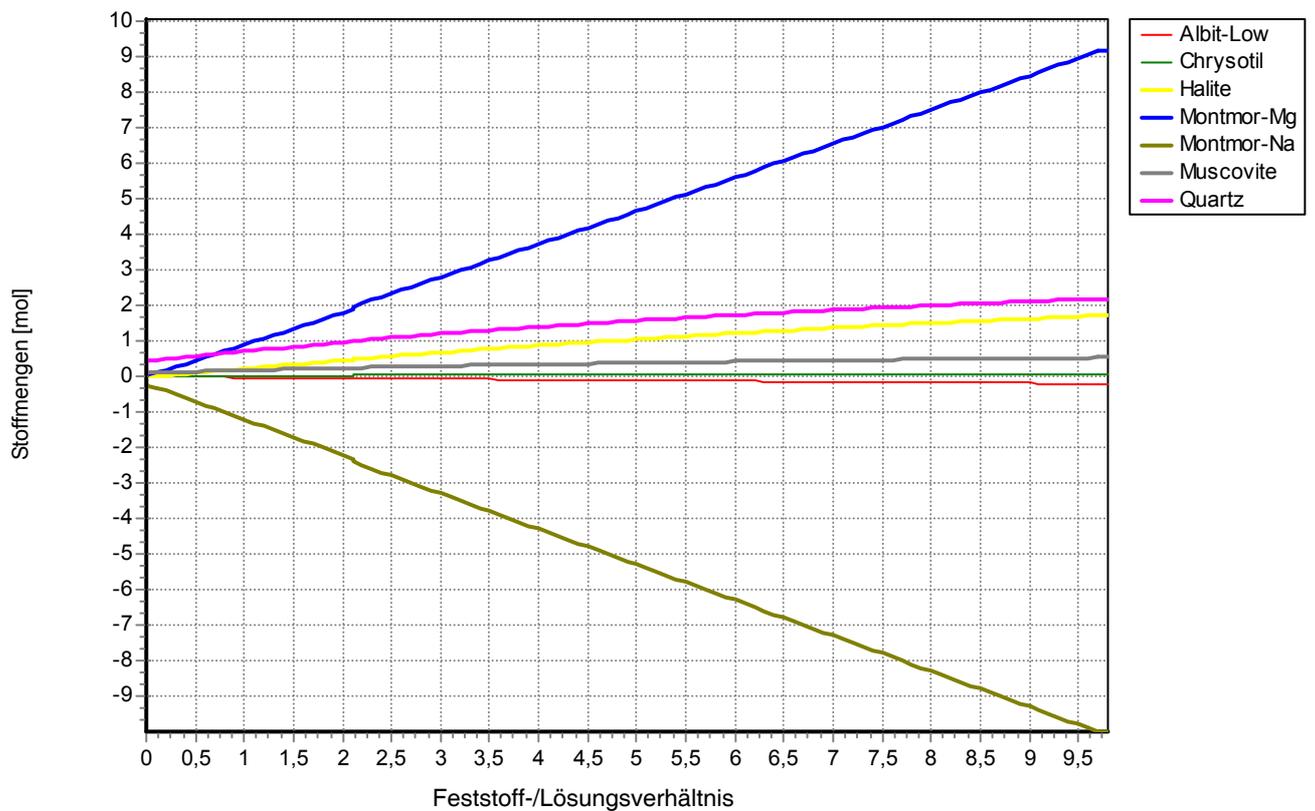


Abb. 25: Reaktionspfadrechnung für die Reaktion von „Modell“-MX-80 im Kontakt mit Reaktionslösung Salzbetons/IP21-Lösung.

## 10 Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen

Die Beurteilung der Unsicherheit von Korrosionsprognosen teilt sich auf in die Betrachtung zweier wesentlicher Elemente:

- Modellverständnis
- Unsicherheit geochemischer Modellierungen

In Kap. 2.3 wurde ein kurzer Überblick über die möglichen Korrosionsprozesse gegeben. Mit welchen Unsicherheiten die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung solch komplexer Systeme behaftet ist, wird durch eine Unsicherheitsanalyse gezeigt, bei der die Zement- und Lösungszusammensetzung sowie die Löslichkeiten und Wechselwirkungsparameter variiert werden. Den Einfluss dieser Faktoren auf die Ergebnisvarianz zeigt die anschließende Sensitivitätsanalyse. Tools und Berechnungen wurden von HAGEMANN und MEYER bereits erstellt /HAG 03/.

Für die Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse (UA+SA) geochemischer Modellierungen erfolgt zunächst die Definition des Problems, das mit Hilfe der Modellierung untersucht werden soll. Hier erfolgt auch die Auswahl der Ergebnisgrößen, deren modellierte Varianz die Ausgangsbasis für die UA+SA bildet. Im zweiten Schritt werden die Faktoren identifiziert, die einen Einfluss auf die Modellierung haben. Anhand geeigneter Informationen ist der wahrscheinlichste Faktorwert zu ermitteln und es sind Abschätzungen über die Unsicherheit der Faktorwerte zu treffen. Weiterhin sind Verteilungsfunktionen zu definieren, die die Art der Streuung der Faktorwerte um ihren Sollwert beschreiben. Auf der Grundlage dieser vorgegebenen Verteilungen wird nun für jeden Faktor eine vorher festgelegte Anzahl von stochastisch verteilten Stichproben erzeugt. Mit einer anschließenden Korrelationsanalyse wird sichergestellt, dass der Zahlengenerator keine Faktorkorrelationen erzeugt hat. Aus den so gewonnenen primären Faktoren (z.B. Massenverhältnisse) werden nun Faktorsätze der in der Modellierung verwendbaren Ausgangsgrößen (Massen und Konzentrationen) abgeleitet. Aus diesen Faktorsätzen werden Eingabedateien für das geochemische Rechenprogramm EQ3/6 erzeugt und nacheinander durchgerechnet. Die Abhängigkeit der Varianz von den Faktorausprägungen wird im Zuge der Sensitivitätsanalyse geklärt. Sie führt zur Aufstellung einer Rangfolge, die die Fehlerverantwortlichkeit der verschiedenen Parameter numerisch ausdrückt.

## 10.1 Einflussfaktoren der Modellierung

### 10.1.1 Übersicht

Für die geochemische Gleichgewichtsmodellierung der Betonkorrosion werden zwei Gruppen an Eingangsdaten benötigt:

- chemische Zusammensetzungen und Mengenverhältnisse der an der Reaktion beteiligten Stoffe (Betonbestandteile, Lösungen) und
- thermodynamische Konstanten und Parameter zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes am Ende der Umsetzungen.

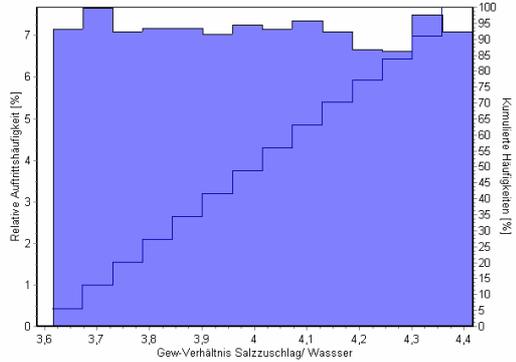
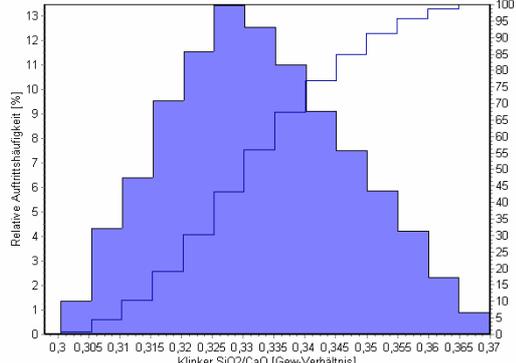
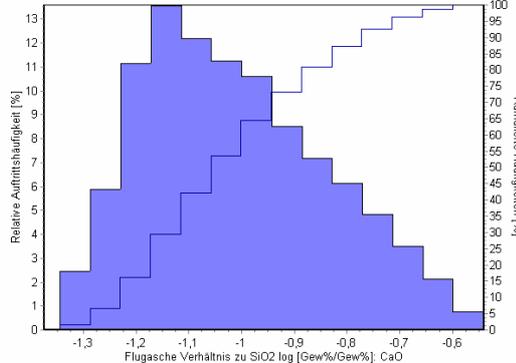
Eine detaillierte Aufzählung der berücksichtigten Faktorgruppen zeigt Tab. 28. Daneben können Temperatur und Druck die Richtung, Geschwindigkeit und das Ausmaß der chemischen Reaktion beeinflussen. Aufgrund der eingeschränkten Datenbasis lässt sich ihr Einfluss derzeit nicht verlässlich modellieren und wird daher in den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Tab. 28: Einflussfaktoren der geochemischen Modellierung

Faktorgruppe	Faktoren
Salzbeton – Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anteil Zement</li> <li>• Anteil Wasser</li> <li>• Anteil Flugasche</li> <li>• Anteil Salzzuschlag</li> </ul>
Zement - Bestandteile	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anteil Zementklinker</li> <li>• Anteil Hüttensand</li> <li>• Anteil Gips</li> </ul>
Beton und Zement-Komponenten - chemische Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flugasche</li> <li>• Salzzuschlag</li> <li>• Zementklinker</li> <li>• Hüttensand</li> <li>• Gips</li> </ul>
zutretende Lösung – chemische Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NaCl-Lösung (100 % gesättigt)</li> <li>• IP21-Lösung</li> <li>• saline Lösung zwischen NaCl-Lösung und IP21-Lösung</li> </ul>
Zementphasen und Korrosionsprodukte – thermodynamische Stabilität	<ul style="list-style-type: none"> <li>• verschiedene M-S-H (z. B. Talk)</li> <li>• Friedelsches Salz</li> <li>• Brucit</li> <li>• Magnesiumoxichlorid</li> </ul>
Lösungsspezies – Parameter zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pitzer-Koeffizienten für Silikat</li> <li>• Pitzer-Koeffizienten für Aluminium</li> </ul>
Lösungskomponenten - Dissoziationskonstanten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kieselsäure</li> </ul>

Zur Beschreibung der Form der Faktorstreuung um die Vorgabewerte herum wurden im vorliegenden Bericht die in Tab. 29 gezeigten Verteilungsfunktionen angewandt.

Tab. 29: Verwendete Verteilungsfunktionen

Verteilungsfunktion	Beschreibung	Beispiel
uniform	gleichförmige Verteilung	 <p>The histogram shows a uniform distribution of the weight ratio of salt addition to water. The x-axis ranges from 3,6 to 4,4. The y-axis represents relative frequency, with a constant value of approximately 7%. A cumulative frequency curve is overlaid, showing a linear increase from 0% at x=3,6 to 100% at x=4,4.</p>
trigonal	Dreiecksverteilung	 <p>The histogram shows a triangular distribution of the weight ratio of clinker SiO<sub>2</sub> to CaO. The x-axis ranges from 0,3 to 0,37. The y-axis represents relative frequency, peaking at approximately 13% around x=0,325. A cumulative frequency curve is overlaid, showing a smooth S-shaped curve.</p>
trigonal (log)	Dreiecksverteilung über logarithmierte Vorgabewerten	 <p>The histogram shows a triangular distribution of the logarithmic weight ratio of fly ash to SiO<sub>2</sub> (relative to CaO). The x-axis ranges from -1,3 to -0,6. The y-axis represents relative frequency, peaking at approximately 13% around x=-1,1. A cumulative frequency curve is overlaid, showing a smooth S-shaped curve.</p>

### **10.1.2 Zusammensetzung des Salzbetons**

Die Zusammensetzung des Salzbetons ist in (Tab. 38) gegeben. Es wird davon ausgegangen, dass die Mischung mit einer Unsicherheit von  $\pm 10\%$  bezüglich der Massenprozentage hergestellt werden kann. Die Variation der Komponentengehalte erfolgt über Massenverhältnisse (Tab. 39).

#### **10.1.2.1 Zusammensetzung des Zementes**

Die Zusammensetzung des Zementes ergibt sich aus der EU-Norm BS ENV 197-1: 1992, die inzwischen in die DIN 1164 eingeflossen ist. Danach muss die Zusammensetzung eines Hochofenzementes des Typs CEM III/B innerhalb bestimmter Grenzwerte liegen (Tab. 40). Der Hochofenzement enthielt im Mittel 2,6 Gew.-% Gips. Als mögliche Bandbreite wird ein Gipsgehalt von 2-3 Gew.-% angenommen. Die Berücksichtigung der zulässigen Bandbreiten erfolgt über die Massenverhältnisse der Zementbestandteile (Tab. 41).

Die Zusammensetzung des Portlandzementklinkers hängt von der Art und Menge der beim Brennen eingesetzten Rohstoffe ab. Diese können je nach Betonwerk und Charge erheblich variieren. Als Datengrundlage wurde die Übersichtsarbeit von Lawrence /LAW 84/ verwendet, der die Zusammensetzung einer großen Zahl (284) von weltweit beschafften Portlandzementproben untersuchte. Der in /MET 03a/ und /MET 03c/ verwendete Hochofenzement zeigte eine Klinkerzusammensetzung, die innerhalb der von /LAW 94/ gefundenen Schwankungsbreite, häufig sogar in der Nähe der dortigen Mittelwerte liegt.

#### **10.1.2.2 Zusammensetzung von Hüttensand und Gips**

Der größere Bestandteil des Zementes ist Hüttensand. Eine andere Bezeichnung für ihn lautet „Schlackensand“, was deutlicher auf seine Herkunft aus Hochofenschlacke hinweist. Die Zusammensetzung der Hochofenschlacke hängt von Herkunft und Menge der eingesetzten Rohstoffe (Eisenerz, Steinkohlekoks und Kalkstein) ab. Auch für dieses Produkt liefert /LAW 94/ aufschlussreiche Verteilungsdaten.

Bei Hüttensand handelt es sich um ein glasiges Material, das im Vergleich zu einem Portlandzement eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Da genauere Untersuchungen über die maximale Hydratation von Hüttensand im Salzbeton fehlen, wird diese Größe auf 50 – 100 %, bei uniformer Verteilung, angenommen.

### 10.1.2.3 Salzzuschlag

Das im Salzbeton eingesetzte Zielitzer Rückstandssalz besteht zu über 95 % aus Halit mit kleineren Gehalten an Kalium, Magnesium, Calcium und Sulfat /MET 03c/. Bei den Werten handelt es sich um Mittelwerte aus internen Analysen des Kaliwerks Zielitz. In Ermangelung anderer Daten wird davon ausgegangen, dass die Nebenbestandteile im Bereich von Null bis zum Doppelten des angegebenen Anteils vorliegen können. Der Halit-Gehalt ergibt sich dann als Restgröße.

### 10.1.2.4 Flugasche

Die im Salzbeton eingesetzte Flugasche /MET 03c/ wurde von der Saarfilterasche-Vertriebs GmbH bezogen. Eine Übersicht über die Zusammensetzungen etwa 300 nordamerikanischer, französischer und britischer Flugaschen gibt /LAW 94/. Genauere statistische Analysen zur Korrelation der einzelnen Elementgehalte liegen nicht vor. Für die Unsicherheitsanalyse wird angenommen, dass die auf  $\text{SiO}_2$  bezogenen Massenverhältnisse unabhängig voneinander sind.

### 10.1.3 Variierte Zusammensetzung des Salzbetons

Aufgrund der in dem Abschnitt 10.1.2 skizzierten Faktorverteilungen ergibt sich Bandbreite der Salzbetonzusammensetzung. Die Referenzwerte /MET 03a/ liegen jeweils sehr nahe am Mittelwert. Eine Ausnahme bildet Wasserstoff, der in der Variation etwas höher liegt. Dies ist auf den nicht berücksichtigten Wassergehalt der Flugaschen zurückzuführen.

Die Übereinstimmung der erzeugten Verteilungsfunktion für die variierten Stoffgehalte in den Zementkomponenten mit den Verteilungen aus /LAW 94/ zeigt das Histogramm in Abb. 26. Die Verteilungsfunktion ist auf die Auftrittshäufigkeit des wahrscheinlichsten Wertes normiert, um eine Vergleichbarkeit auch bei unterschiedlicher Probenzahl und unterschiedlicher Diskretisierung zu gewährleisten. Die blauen Punkte zeigen die relative Auftrittshäufigkeit eines bestimmten Faktorwertes (x-Achse) gemäß /LAW 94/. Der wahrscheinlichste Faktorwert hat die Häufigkeit eins. Die rot schraffierten Flächen kennzeichnen die Verteilungsfunktion, wie sie aufgrund von 10.000 erzeugten Faktorproben erhalten wurde. Es zeigt sich für den CaO-Gehalt in der Flugasche trotz der fehlenden Kenntnisse über Faktorkorrelationen eine gute Übereinstimmung.

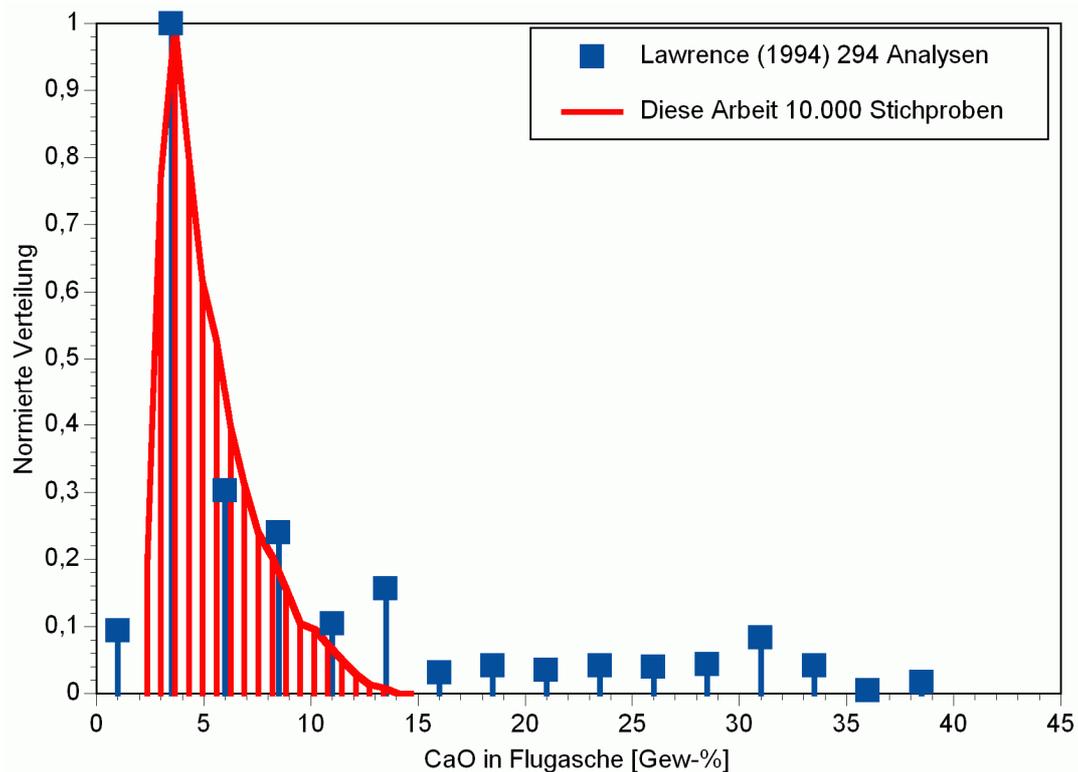


Abb. 26: Erzeugte und in der Literatur /LAW 94/ dargestellte Verteilungsfunktion für den Gehalt von CaO in Flugasche.

Für die Auswertung mussten wegen fehlender Daten einige vereinfachende Annahmen bezüglich der Phasendichten getroffen werden. So werden bei der Berechnung der Porenvolumina eine Salzbetondichte von  $2000 \text{ kg/m}^3$  und eine konstante Lösungsdichte von  $1200 \text{ kg/m}^3$  angenommen. Die sich hieraus ergebenden relativen Abweichungen (geschätzt um 10 %) sind klein gegenüber der Streubreite der Modellierungsergebnisse.

#### 10.1.4 Stabilität wichtiger Korrosionsprodukte

Bei den geochemischen Modellierungen ist langfristig von einem vollständigen chemischen Umsatz der vorhandenen Stoffe bis zum Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichtes auszugehen (Ausnahme: glasiger Hüttensand). Die Menge der entstehenden Minerale und Lösungen ist dabei von der Masse der am Anfang vorhandenen Elemente, nicht aber von ihrer anfänglichen Bindungsform abhängig. Welche Korrosionsprodukte langfristig stabil sind, entscheiden ihre thermodynamischen Stabilitäten.

Während im System der ozeanischen Salze die Art der möglichen Mineralbildungen bei  $25^\circ\text{C}$  als bekannt gelten kann, trifft diese Aussage für Umsetzungen mit Zementsystemen nicht

uneingeschränkt zu. Welche Festphasen hier als dauerhaft stabile und tatsächlich auch anzutreffende Produkte anzusehen sind, ist weiterhin Gegenstand einer intensiven wissenschaftlichen Diskussion. Für diesen Umstand ist ganz wesentlich die komplizierte Strukturchemie der Calciumsilikathydratphasen (CSH) verantwortlich. Die Hydratisierung der Zementklinkerphasen (Calciumsilikate, Calciumaluminat, Calciumferrate) führt nicht zu eindeutig abgrenzbaren, in sich homogenen Phasengebieten. Stattdessen bilden sich dreidimensionale Strukturnetzwerke mit schwankender lokaler Zusammensetzung. Selbst in historischen Zeiträumen (einige Tausend Jahre) findet keine Homogenisierung statt, der Zustand bleibt also dauerhaft metastabil /ROY 83/. Solche Gebilde sind thermodynamischen Rechnungen nur schwer zugänglich. Für praktische Rechnungen ist eine vorherige vereinfachende Modellbildung unerlässlich. Hierbei wird das Stabilitätsgebiet der CSH-Phasen entweder durch eine Folge definierter Phasen diskretisiert /REV 97/ oder durch Definition von Teilgebieten aus festen Lösungen aufgebaut (z.B. /BER 90/).

Beide Modelle benötigen als Stützstellen thermodynamische Daten für diskrete Phasen. Es können zwar einzelne wohldefinierte CSH-Phasen isoliert oder auch gezielt synthetisiert werden, die Bestimmung von Löslichkeitskonstanten bereitet wegen der inkongruenten Auflösung der Minerale jedoch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, so dass viele in der Literatur auffindbare thermodynamische Daten auf Schätzungen oder theoretischen Berechnungen beruhen (z.B. /BER 90/). Entsprechend große Unsicherheiten sind bei den Löslichkeitskonstanten für die CSH-Phasen anzusetzen.

Die Art und Zusammensetzung der Korrosionsprodukte nach der Umsetzung von Zement mit magnesiumsulfathaltigen Lösungen ist nur in groben Zügen als bekannt anzusehen. Während makroskopisch erkennbare und mit Röntgendiffraktometrie leicht identifizierbare Phasen unstrittig sind (z.B. Gips, Brucit, Friedelsches Salz), hängt die Auffindung anderer Phasen von der Arbeitsweise und den Messmethoden des Experimentators ab. Nach übereinstimmenden thermodynamischen Rechnungen und experimentellen Befunden, sollte Talk eine stets auftretende Phase sein, die als wichtige Senke sowohl für Magnesium als auch für Silikat dient. Tatsächlich ist die Bildung von Talk offensichtlich kinetisch gehemmt und auf lokales Auftreten reduziert /BON 92b/, so dass sie bei röntgenographischen Untersuchungen häufig übersehen wird. Ein Problem stellen auch röntgenamorphe Phasen dar, die zu kleine, oder zu unregelmäßige Kristalle bilden. So wurden Tonminerale zwar bei sehr sorgfältigen Untersuchungen der Glaskorrosion gefunden /GRA 91/, für das analoge Auftreten bei der Zementkorrosion fehlt bislang der die geochemische Modellierung bestätigende experimentelle Nachweis.

Umgekehrt treten bei der Modellierung immer wieder Phasen auf, die im Experiment bislang nicht gefunden worden sind. Ihre Bildung ist entweder kinetisch dauerhaft gehemmt oder die thermodynamischen Daten müssen falsch sein (z.B. Trichlorid,  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{Cl}_2)_3\text{O}_6 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ ). Der Modellierer muss letztlich eine Auswahl an Phasen treffen, die aufgrund seiner experimentellen und theoretischen Erfahrung als potentielle Reaktionsprodukte anzusehen sind. Die Phasenauswahl ist kritisch und wirkt sich direkt auf das Modellierungsergebnis aus. Zu beachten ist außerdem, dass die Rechnungen zur Bestimmung des Korrosionspotentials regelmäßig zu Systemen führen, in denen die schwierig auszuwählenden CSH-Phasen instabil sind und die entstehende Phasenkomposition nur noch verhältnismäßig einfache Korrosionsprodukte umfasst.

Unsicherheiten für Löslichkeitskonstanten wurden bei denjenigen aluminium- und siliziumhaltigen Phasen berücksichtigt, die aufgrund der Modellierungen am Ende der Reaktion auftreten und somit das Phasengleichgewicht beeinflussen können. Als Basis zur Schätzung der Unsicherheit wurde die Streuung der verschiedenen vorliegenden Literaturangaben herangezogen (Tab. 30). Weil dort genauere Angaben zur analytischen Unsicherheit meist nicht vorlagen, wurde außer bei dem sehr gut untersuchten Magnesiumoxichlorid eine Unsicherheit in  $\log K$  von  $\pm 1$  angenommen.

Tab. 30: Übersicht über die variierten Löslichkeitskonstanten

Korrosionsprodukt	Reaktion	log k	Quelle	Angenommene Unsicherheit
Tobermorit CSH(0.83)	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons 5 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{SiO}_2(\text{aq}) + 14\text{H}_2\text{O}$	<b>64,35</b> (PP)	/REV 97/	1
		<b>64,35</b> (PE)		
		63,45	/KUL 01/	
Muscovit	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3 \text{Al}^{3+} + 3 \text{SiO}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}$	<b>11,0217</b>	Berechnet mit /WOL 92b/ /JOH 92/	1
Talk	$1 \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons + 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{SiO}_2(\text{aq})$	<b>22,41</b>	/REV 97/	1,5
		21,1383	Berechnet mit /WOL 92b/ /JOH 92/	

Korrosionsprodukt	Reaktion	log k	Quelle	Angenommene Unsicherheit
Friedelsches Salz (Monochlorid)	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{Cl}^- + 16 \text{H}_2\text{O}$	72,04 (PE) <b>72,52 (PP)</b>	/REV 97/	1
Magnesiumoxichlorid	$\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	<b>26,0297</b>	/HAR 84/	0,5
		26,0 ± 0,2	/ALT 03/	
Hydrotalcit (M <sub>4</sub> AH <sub>10</sub> )	$\text{M}_4\text{AH}_{10} + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 17 \text{H}_2\text{O}$	73,78	/ATK 91/, /BEN 92/	2
		75,44 (PE) <b>83,22 (PP)</b>	/REV 97/	
Gibbsit	$1 \text{ Gibbsit} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	6,7965	Berechnet mit /WOL 92b/ /JOH 92/	1
		7,1516	/REA 90/	
		8,4853	/SMI 76/	
		9,57	Thompson (1955) in /SIL 64/	
		<b>8,025</b>	/SAD 81/, Review	
PE: Phreeqe-Modell, PP: Phreeqe Pitzer-Modell <b>Fett:</b> Referenzwerte in GRS-Datenbasis data0.cem				

Weiterhin zu betrachten sind Gleichgewichtskonstanten, die die Stabilität der Spezies in Lösung beschreiben. Für die Korrosionsrechnungen sind die Dissoziationskonstanten der Kieselsäure relevant. Größere Werte wurden für die Minerale Talk und Hydrotalcit angenommen, für die die Datenlage verhältnismäßig schwach ist.

Tab. 31: Übersicht über variierte Speziesgleichgewichtskonstanten

Spezies	Reaktion	log k	Quelle	Angenommene Unsicherheit
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$  $(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	22,96 (ME) 22,62 (PE)	/BER 90/	0,2
		21,43	/REA 90/	
		<b>23,14 ± 0,09</b>	NEA /GRE 92/ Review	
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	9,77	/REA 90/	0,1
		<b>9,81 ± 0,02</b>	NEA /GRE 92/ Review	
		9,86 (ME)	/BER 90/	
		9,93 (PE)		

PE: Phreeqc-Modell, ME: MinEQL-Modell, **Fett**: Referenzwerte in GRS-Datenbasis

### 10.1.5 Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikat- und Aluminatspezies

Ein vollständiger Satz experimentell bestimmter Pitzer-Koeffizienten zur Beschreibung der Wechselwirkungen von Silikatspezies und Aluminatspezies mit den Ionen des ozeanischen Systems liegt bislang nicht vor. Bisherige Modellierungen von Si/Al-Systemen in salinaren Lösungen griffen auf Parametersätze zurück, die nicht vollständig waren /AZA 97/, nicht veröffentlicht wurden /GRA 91/, unklare Quellen hatten /REV 97/ oder auf Schätzungen beruhten /REA 90/.

Die ersten für Silikatspezies bestimmten Pitzer-Koeffizienten stammen von /HER 86/. Sie bestimmten Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Na<sup>+</sup> aus Daten der potentiometrischen Titration von /SJÖ 83/. Wegen der begrenzten Versuchsdatengrundlage ist die Anwendbarkeit auf Ionenstärken bis 2 mol/kg beschränkt.

Wechselwirkungskoeffizienten für gelöste Kieselsäure H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (aq) bestimmte und verwendete erstmals /GRA 91/ in den Lösungen des ozeanischen Systems. Als Datengrundlage dienten Löslichkeitsversuche von /MAR 80/ sowie /CHE 82/. Die bestimmten Pitzer-Koeffizienten

liegen zwar vor, in der Veröffentlichung von Grambow sind sie im Gegensatz zu seinen Modellierungsergebnissen aber nicht enthalten. Letztlich schlossen /AZA 97/ die Lücke und erhielten auf der gleichen experimentellen Grundlage fast exakt die gleichen Pitzer-Parameter. Mit beiden Datensätzen ließ sich die Löslichkeit von amorpher Kieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{am})$  sowohl in reinen als auch in Mischlösungen des hexären Systems sehr gut nachvollziehen. Da anionische Silikatspezies in den Betrachtungen fehlen, sind die Parameter nur bis etwa pH 8 anwendbar.

Als Schätzung sind die Parameter von /REA 90/ anzusehen. Er übernahm die Wechselwirkungskoeffizienten von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  als Schätzung für  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , von  $\text{HSO}_4^-$  für  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  für  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Als Basis dienten dabei jeweils die Parameter von /HAR 84/. Trotz dieser etwas groben Vorgehensweise lassen sich damit viele Löslichkeitsphänomene in Lösungen mit höheren pH-Werten zufrieden stellend beschreiben.

Eine Pitzer-Datensammlung für eine große Zahl von Wechselwirkungen mit Silikat- und Aluminiumspezies findet sich in /REV 97/, allerdings ist die Quelle nicht genauer spezifiziert. Der dortige Hinweis auf eine in einer nicht spezifizierten Version des Programms PHRQPITZ vorhandenen Datenbasis hilft wenig weiter. Die gleichen Pitzer-Koeffizienten haben /KIE 98/ verwendet und auf EQ3/6 übertragen.

Pitzer-Koeffizienten für Natriummetasilikat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  bestimmten /PAR 98/ aus isopiestic Daten (etwa 12 Punkte). Die experimentellen Daten werden gut wiedergegeben, doch es verbleiben Zweifel, welche Si-Spezies wirklich in Lösung vorlag. Wenn die Autoren auch  $\text{SiO}_3^{2-}$  angeben, so wird wohl eher von  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  zu sprechen sein, da ein Ion  $\text{SiO}_3^{2-}$  in wässriger Lösung bislang nicht nachgewiesen wurde.

Eine Übersicht über die in der Literatur veröffentlichten Koeffizienten zeigt Tab. 33. Offensichtlich unterscheiden sich die Parametersätze deutlich voneinander. Da sie trotzdem die experimentellen Löslichkeitsdaten widerzuspiegeln vermögen, ist davon auszugehen, dass sie stark miteinander korreliert sind. Ein Vergleich einzelner Werte miteinander ist dann nur von geringem Wert.

Bei der Unsicherheitsanalyse wurden entsprechend dem Vorgehen in /HAG 02/ nur einige Wechselwirkungsparameter variiert (Tab. 32). Die Reduzierung lässt sich damit begründen, dass die bei der Korrosion entstehenden Endlösungen neben  $\text{H}_2\text{O}$  im Wesentlichen Natrium und Chlorid enthalten und außerdem  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  die Hauptspezies darstellt.

Tab. 32: Variierte Wechselwirkungsparameter für Silikatspezies

Parameter	Referenzwert	Angenommene Unsicherheit
$\lambda$ (Na <sup>+</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )	0,09250	0,01
$\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,0454	0,03
$\Psi$ (Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-0,006	0,006
$\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0,0196	0,04

Wechselwirkungen zwischen Na, Cl und H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> und in geringerem Maße mit H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>(aq) und H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> stellen also die wichtigsten Einflussgrößen zur Beschreibung der Lösungsaktivität von Silizium dar. Als Unsicherheiten wurden Größenordnungen angenommen, wie sie für vergleichbare Koeffizienten in /HAG 03/ gefunden wurden.

Tab. 33: Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikatspezies

Parameter	/HER 86/ ) <sup>1</sup>	/PAR 98/	/REA 90/	Neue Koeffizienten
$\lambda$ (Na <sup>+</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )			0,1	0,10127
$\lambda$ (K <sup>+</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )			0,051	0,02959
$\lambda$ (Mg <sup>2+</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )			0,1830	0,35339
$\lambda$ (Ca <sup>2+</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )			0,1830	0,32793
$\lambda$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )			0,0970	-0,21476
$\lambda$ (Cl <sup>-</sup> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )			-0,005	-0,01
$\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,073 ± 0,019 (I = 0..2)		<b>0,0454</b>	
$\beta^{(1)}$ (Na <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0,24 ± 0,11 (I = 0..2)		<b>0,3980</b>	
$\Psi$ (Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )			<b>-0,006</b>	
$\theta$ (Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )			<b>-0,006</b>	

Parameter	/HER 86/ ) <sup>1</sup>	/PAR 98/	/REA 90/	Neue Koeffizienten
$\beta^{(0)} (\text{Na}^+, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	0,32 ± 0,08 (I = 0..2)	0,0577 ± 0,0039	<b>0,0196</b>	
$\beta^{(1)} (\text{Na}^+, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	0,13 ± 0,5 (I = 0..2)	2,8965 ± 0,0559	<b>1,1130</b>	
$C^{\gamma} (\text{Na}^+, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$		0,00977 ± 0,00176	<b>0,005</b>	
$\theta (\text{OH}^-, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$		-0,2703 ± 0,0384	<b>0</b>	
$\Psi (\text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$		0,0233 ± 0,0095	<b>0</b>	
<b>Fett:</b> Referenzwerte in GRS-Datenbasis data0.cem <sup>1</sup> Gültigkeitsbereich jeweils bei Ionenstärken von 0 bis 2 mol/kg				

## 10.2 Eingesetzte Methoden

Ziel der Sensitivitätsanalyse ist es, die Wirkung der einzelnen Faktorunsicherheiten auf die Gesamtunsicherheit des Modells zu quantifizieren. Zu diesem Zweck wurden vier Methoden herangezogen, die aufeinander folgend angewandt wurden:

- Streudiagramme
- Korrelationsanalyse
- Regressionsanalyse
- Schrittweise Regressionsanalyse

### 10.2.1 Streudiagramme

Auf einfache anschauliche Weise lässt sich der Zusammenhang zwischen Parametervariation und Ergebnisstreuung mit Hilfe von Streudiagrammen darstellen. Für jede Variation wird das Modellergebnis (hier: das Korrosionspotential) über dem aktuellen Wert des betrachteten Faktors aufgetragen. Bei Faktoren, deren Variation einen signifikanten Einfluss auf die Lage des Ergebnisses hat, ist im Streudiagramm eine Schiefe der Punktwolke zu beobachten (Abb. 27). Diese wird zusätzlich durch die eingetragene Ausgleichsgerade hervorgehoben. Bei wenig signifikanten Faktoren ist diese Punktwolke mehr oder weniger vertikal spiegelsymmetrisch und die Ausgleichsgerade fast horizontal (z.B. Abb. 27, rechts oben).

Ein weiteres Beurteilungsmerkmal ist die horizontale Breite der Punktwolke. Faktoren, die einen überwiegenden Teil der Unsicherheit erklären können, weisen sowohl eine große Steigung als auch eine recht schmale vertikale Streubreite auf. Je schmaler die Streubreite ist, je geringer ist die durch diesen Faktor nicht erklärbare Reststreuung (Abb. 27 rechts unten).

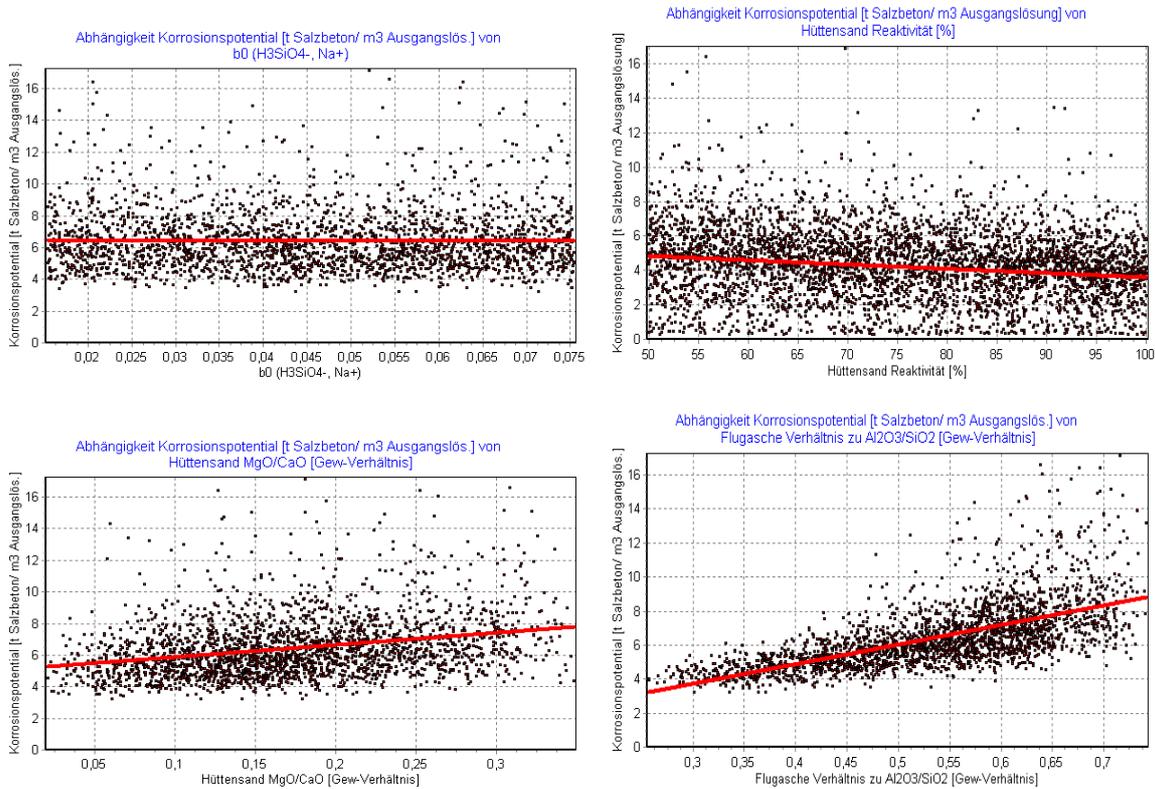


Abb. 27: Beispiele für Streudiagramme mit Faktoren steigender Signifikanz

## 10.2.2 Korrelationsanalyse

Ein erster mathematisch-numerischer Zusammenhang zwischen der Faktor- und der Ergebnisvariation lässt sich mit Hilfe der Korrelationsanalyse gewinnen. Hierfür wird der Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  für die Korrelation zwischen den Faktoren x und dem Ergebnis y bestimmt:

$$r_{xy} = \frac{\sum_m (x_m - \bar{x})(y_m - \bar{y})}{\sqrt{\sum_m (x_m - \bar{x})^2 \sum_m (y_m - \bar{y})^2}} \quad (35)$$

m Zähler des Variationssatzes, bzw. der Auswertung

$\bar{x}, \bar{y}$  Mittelwerte der Faktoren x und des Ergebnisses y

Der Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen -1 und 1 einnehmen. Werte größer als Null weisen auf eine positive Korrelation hin, das heißt eine Vergrößerung des Faktorwertes führt zu einer *Vergrößerung* des Ergebniswertes. Werte kleiner als Null werden von negativen Korrelationen hervorgerufen. Hier führt eine Vergrößerung des Faktorwertes zu einer *Verkleinerung* des Ergebniswertes. Je stärker sich die Faktorvariation auf das Ergebnis auswirkt, je höher fällt tendenziell der Betrag  $|r_{xy}|$  des Korrelationskoeffizienten aus. Auf diese Weise ist es möglich, eine erste Wirkungs-Rangfolge der Faktoren aufzustellen.

### 10.2.3 Regressionsanalyse

Im Zuge der Regressionsanalyse wird angenommen, dass sich das Modellierungsergebnis in der Nähe des Mittelwertes durch eine multiple lineare Funktion wiedergeben lässt, wobei die verschiedenen variierten Faktoren als Regressoren dienen

$$y_m = b_0 + \sum_n b_n x_{n,m} + \varepsilon_m \quad (36)$$

- $n$  Faktorenzähler
- $b$  Regressionskoeffizient
- $\varepsilon$  Restfehler der Regression

Die Werte  $\varepsilon_m$  bezeichnen den jeweiligen Restfehler, der durch die Regression nicht erklärt werden kann. Ihre Quadratsumme - die Fehlerquadratsumme - ist im Zuge der Regression zu minimieren, wobei man die Regressionskoeffizienten  $b$  erhält. In Matrixschreibweise lassen sich  $m$  Auswertungen zusammenfassen zu

$$\mathbf{y} = \mathbf{\bar{b}}\mathbf{X} + \mathbf{\bar{\varepsilon}} \quad (37)$$

Hier enthält die erste Spalte von  $X$  nur Eins-Werte, um den konstanten Faktor  $b_0$  berücksichtigen zu können. Zur Bestimmung der Regressionskoeffizienten in  $\mathbf{\bar{b}}$  wird obige Formel umgeformt, wobei angenommen wird, dass der Restfehler in  $\mathbf{\bar{\varepsilon}}$  einen Wert von Null annimmt:

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} = \mathbf{\bar{b}} \quad (38)$$

Durch Auswertung dieser Formel erhält man die gesuchten Regressionskoeffizienten. Prob-

leme treten auf, wenn das Modell mit insignifikanten Faktoren überfrachtet wird oder wenn einige der Faktoren untereinander korreliert sind. In beiden Fällen lässt sich das Gleichungssystem nicht eindeutig oder nicht sinnvoll lösen. Insignifikante Faktoren lassen sich erkennen, wenn das Modell schrittweise erweitert wird. Faktorkorrelationen wurden bereits in den vorherigen Abschnitten aufgezeigt und diskutiert. Sie sind besonders bei den analytisch bestimmten Elementgehalten der Salzbetonzusammensetzung zu erwarten. Für eine gesonderte Berücksichtigung von Faktorkorrelationen fehlen die notwendigen Detailinformationen, so dass auf sie verzichtet wurde.

Die Bedeutung eines Faktors für die Lage des Ergebnisses lässt sich anhand der Regressionskoeffizienten nicht direkt ableiten, weil sie unterschiedliche physikalische Dimensionen aufweisen. Vergleichbare Größen lassen sich erhalten, wenn man das Regressionsmodell so formuliert, dass nur noch auf die Einheitslänge Eins normierte Größen  $\dot{x}, \dot{y}$  auftreten. Hierzu werden sowohl von den aus dem Regressionsmodell erhaltenen Ergebniswerte  $y$  wie auch von den Faktorwerten  $x_n$  die jeweiligen Mittelwerte  $\bar{x}, \bar{y}$  subtrahiert und anschließend durch ihre Standardabweichung  $\hat{s}_n, \hat{s}_y$  geteilt /SAL 00/.

$$\dot{y}_m = \frac{y_m - \bar{y}}{\hat{s}_y} \quad (39)$$

$$\dot{x}_{n,m} = \frac{x_{n,m} - \bar{x}_n}{\hat{s}_n} \quad (40)$$

$\hat{s}_n$  Standardabweichung des Faktors  $x_n$

Das Regressionsmodell lautet dann:

$$\dot{y}_m = \sum_n \frac{b_n \hat{s}_n}{\hat{s}_y} \dot{x}_n \quad (41)$$

Die Größen

$$\frac{b_n \hat{s}_n}{\hat{s}_y}$$

werden als standardisierte Regressionskoeffizienten (*standardized regression coefficients* SRCs) bezeichnet. Sie sind einheitenlos und weisen Werte im Intervall [-1 bis 1] auf. Sie erlauben einen direkten Vergleich der Wirkung von einzelnen Faktoren auf das Modellierungsergebnis.

#### 10.2.4 Schrittweise Regression

Mit dem Verfahren der schrittweisen Regression ist es möglich, die Varianz des Modellierungsergebnisses quantitativ auf die Unsicherheit einzelner Modellfaktoren zurückzuführen /SAL 00/. Die Regressionsanalyse erfolgte dabei in zwei Schritten. Zunächst werden anhand der Korrelationsanalyse die zehn Faktoren mit den höchsten Korrelationskoeffizienten ausgewählt. Aus diesen setzt sich das erste Regressionsmodell zusammen, dessen Auswertung zum ersten Satz mit je zehn Regressionskoeffizienten und SRCs führt. Die Faktoren werden anschließend in abfallender Reihenfolge ihrer SRCs sortiert. Nun erfolgt eine schrittweise Regression, beginnend mit nur dem stärksten Faktor und in jedem Schritt um jeweils einen Faktor erweitert. Für jeden Schritt werden die Regressionskoeffizienten, ihre Standardabweichungen, die SRCs, die Fehlerquadratsummen

$$FQS = \sum_{m=1}^M (\hat{y}_m - y_m)^2 \quad (42)$$

$\hat{y}_m$  mit dem Regressionsmodell berechneter Ergebniswert

und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  des Modells berechnet.

$$R_y^2 = \frac{\sum_{m=1}^M (\hat{y}_m - \bar{y})^2}{\sum_{m=1}^M (y_m - \bar{y})^2} \quad (43)$$

Wie es nicht anders zu erwarten ist, wird mit jedem zusätzlichen Faktor das Regressionsmodell immer „besser“, d. h. die Fehlerquadratsumme sinkt, während das Bestimmtheitsmaß ansteigt. Bei der schrittweisen Regression drückt das Bestimmtheitsmaß denjenigen Anteil der Ergebnisvarianz aus, der durch das Regressionsmodell erklärt werden kann. So drückt der  $R^2$ -Wert des ersten Regressionsschrittes (Modell mit nur einem Faktor) aus, welchen Anteil die Unsicherheit des ersten Faktors an der Ergebnisvarianz hat. Der Anstieg des  $R^2$ -Wertes von Schritt 1 zu Schritt 2 (zwei Faktoren) weist den Anteil des zweiten Faktors an

der Unsicherheit aus und so fort.

In allen betrachteten Fällen ist festzustellen, dass der zusätzliche Qualitätsgewinn mit jedem neuen Faktor immer kleiner wird und sich schließlich kaum noch von Null unterscheidet. Gleichzeitig erreichen die relativen Standardabweichungen der Regressionskoeffizienten Werte von nahe oder über 100 %. Faktoren, die für weniger als 0,1 % der Ergebnisunsicherheit verantwortlich sind, werden wir als insignifikant.

### **10.3 Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse der geochemischen Modellierung - Umsetzung von Salzbeton mit IP21-Lösung**

#### **10.3.1.1 Unsicherheitsanalyse**

Die Umsetzung von Salzbeton mit IP21-Lösung /MET 03a, HAG 03/ ist gekennzeichnet durch eine Abfolge unterschiedlicher Auflösungs- und Ausfällungsprozesse. Die Abb. 28 - Abb. 30 zeigen beispielhaft die Entwicklung der wichtigsten Lösungskomponenten, Mineralmengen und des pH-Wertes.

Der erste wichtige Prozess ist die schnelle Ausfällung von Sulfat mit Calcium aus dem CSH-Gitter des Betons als Gips (in der Rechnung wasserfrei als Anhydrit). Als zweiter Prozess erfolgt parallel hierzu, aber länger andauernd, die Ausscheidung von gelöstem Magnesium als Brucit. In der Rechnung wird Brucit häufig sogleich mit Silikat in das thermodynamisch stabilere Talk umgewandelt. Während dieser Phase werden Calciumsilikate und Calciumalumosilikate aufgelöst. Das Silikat bildet zusammen mit Magnesium Talk ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) und Aluminium wird als Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) gefällt, während Calcium in Lösung geht. Sobald das Magnesium in der Lösung verbraucht ist, wird der zwischenzeitlich gebildete Gibbsit wieder aufgelöst und zusammen mit dem reichlich gelösten Calcium in Alumosilikate wie Muscovit ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) und Hydrotalcit ( $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) umgewandelt. Erst wenn in einem weiteren Schritt der Hydrotalcit in Friedelsches Salz ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) und Talk umgewandelt worden ist (der pH-Wert steigt so weit an, dass die Sättigung der ersten CSH-Phase Tobermorit erreicht wird), ist davon auszugehen, dass die verbleibende Lösung das CSH-Gitter nicht mehr weiter angreifen kann. Der bislang nicht korrodierte Beton bleibt vor einer weiteren Umsetzung weitgehend geschützt.

Rechnerisch kann die Reaktion mit den räumlich schwer zugänglichen Betonelementen noch weiter gehen. Korrosiv wirkt hier der immer noch vorhandene hohe Calciumgehalt der Lö-

sung. Er wird langsam durch Reaktion mit Halit und Calciumalumosilikaten zu Friedelschem Salz und Calciumsilikaten sowie gelöstem Natrium abgebaut. In einem späteren Stadium kann es sogar zur Bildung von Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) aus zwischenzeitlich gebildetem Gips und Friedelschem Salz kommen, falls ein pH-Wert von ca. pH 10 überschritten wird.

Je nach Zusammensetzung des Salzbetons kann der eine oder andere Prozess in unterschiedlichem Umfang auftreten oder auch ganz ausfallen. Entscheidend wirken die wechselseitigen Molverhältnisse der Hauptkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zueinander. Sind schon die Art und Menge der auftretenden Phasen unterschiedlich, so trifft dieser Umstand erst recht für die entstehenden Lösungen zu. Tab. 34 und

Tab. 35 zeigen die bei den Elementkonzentrationen zu erwartenden großen Bandbreiten. Die entstehende Lösung besteht aus Natrium-, Kalium- und Calciumchlorid in unterschiedlichen Anteilen. Hauptkomponente ist  $\text{NaCl}$  mit 3,7 - 5,4 mol/kg, gefolgt von  $\text{CaCl}_2$  mit 0,2 - 1,4 mol/kg und  $\text{KCl}$  mit 0 - 1,5 mol/kg. Die anderen Elemente liegen nur in Spurenkonzentrationen vor.

Legt man einen Vertrauensbereich von 95 % an, so vermag ein Kubikmeter IP21-Lösung zwischen 4,2 und 10 t Salzbeton umzusetzen bevor die erste CSH-Phase stabil bleibt. Der Mittelwert beträgt  $6,44 \text{ t/m}^3$  (Abb. 31).

Die Zusammensetzung der Lösung wird nach einfachem Austausch des Porenraumes mit IP21-Lösung durch folgende Phasenkombination bestimmt: Anhydrit, Tobermorit, Friedelsches Salz, Muscovit, Talk, Halit.

Bei 19 von 2500 Rechnungen wurde rechnerisch keine Tobermorit-Sättigung erreicht. Eine genauere Betrachtung der betreffenden Rechnungen zeigt, dass die jeweils zugrunde liegenden Salzbetone folgende Eigenschaften aufweisen:

- ein hohes Al/Ca-Verhältnis von über 1
- ein hohes Al/Si-Verhältnis von über 0,63
- kleine Kaliumgehalte unter 0,27 mol/kg

CSH-Phasen bilden sich nicht. Calcium wird stattdessen im Alumosilikat Chabazit, im An-

hydrit oder im Friedelschem Salz gebunden. Wegen der abweichenden Phasenkomposition Anhydrit – Chabazit - Friedelsches Salz – Gibbsit – Muscovit – Talk - Halit

wird eine Lösung angetroffen, die erheblich von den mittleren Gehalten der sonst gefundenen (siehe oben) abweicht. Kalium fehlt fast vollständig ( $<1 \cdot 10^{-4}$  mol/kg), die Magnesiumgehalte liegen bis 0,001 mol/kg, die Chloridgehalte zwischen 6,2 und 6,4 mol/kg und die Aluminiumgehalte bis 0,0001 mol/kg. Der pH-Wert liegt etwas niedriger bei pH 9-9,7. Die Konzentrationen der anderen Elemente sind in etwa ähnlich wie in den anderen Rechnungen. Wenn in den betroffenen Salzbetonen statt Calcium- nur Calciumalumosilikate vorliegen, die sich bei weiterem Vordringen von IP21-Lösung nicht mehr umsetzen, sollte die Stabilität der Betone trotzdem gewährleistet sein.

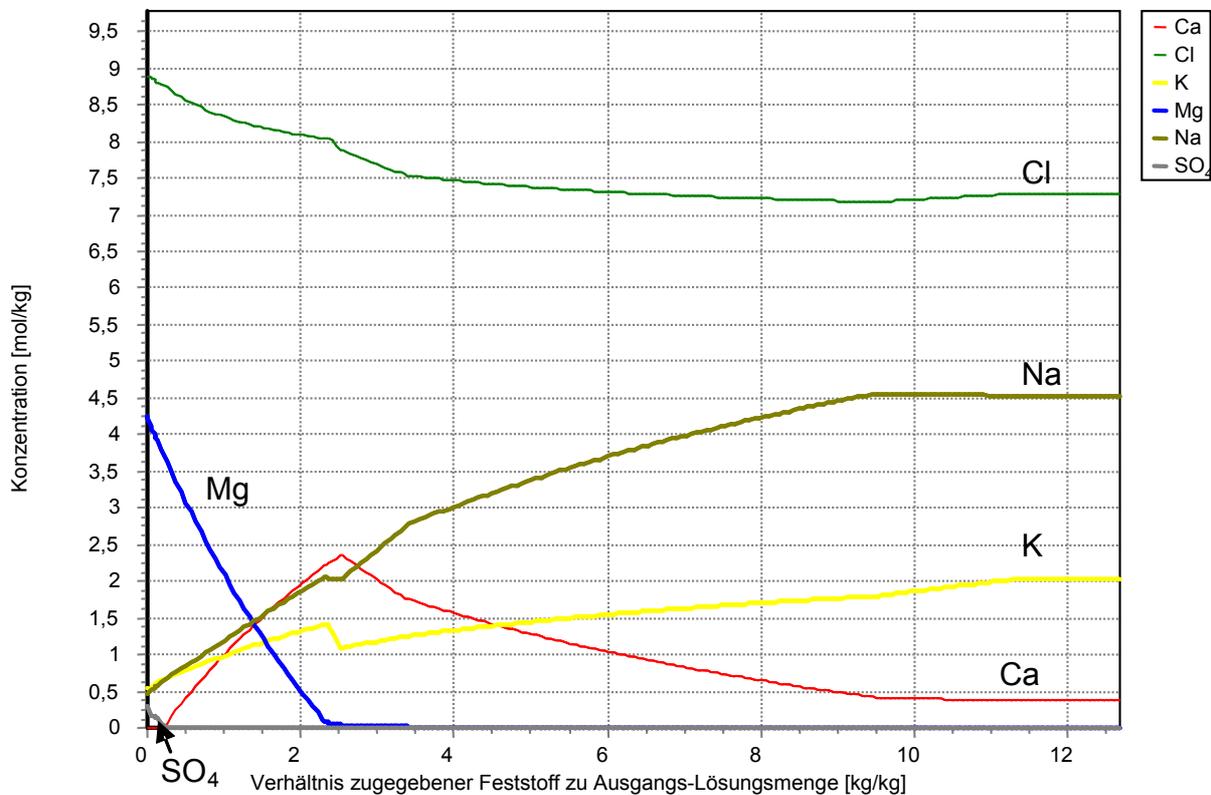


Abb. 28: Typische Lösungsentwicklung bei der Betonkorrosion in IP21-Lösung.

Weitere acht Lösungen weisen (beim Reaktionsfortschritt  $z_i = 15,1$ ) hohe Sulfatkonzentrationen von über 0,1 mol/kg auf, nachdem sie zwischenzeitlich wie in den meisten anderen Fällen auf unter 0,01 gefallen waren. Eine offensichtliche Korrelation mit bestimmten Elementgehalten oder Faktoren, insbesondere Löslichkeitskonstanten, lässt sich nicht erkennen.

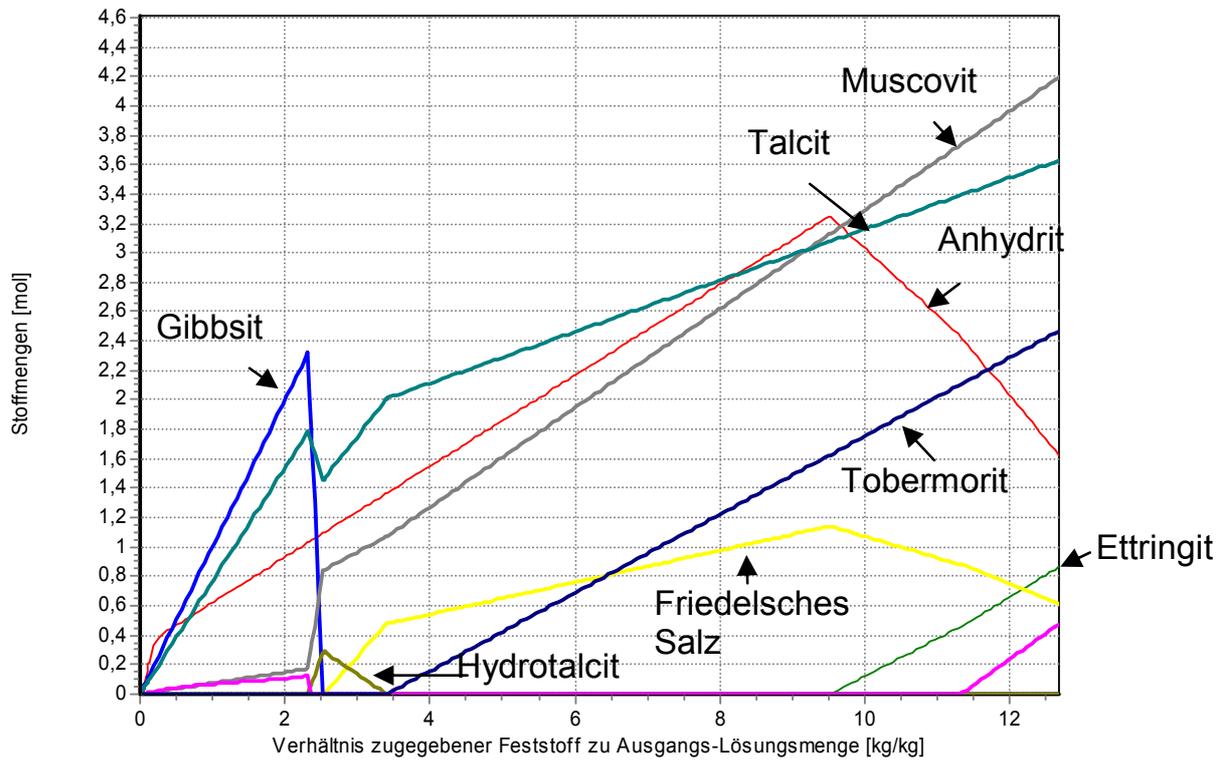


Abb. 29: Typische Entwicklung der Mineralmengen bei der Betonkorrosion in IP21-Lösung.

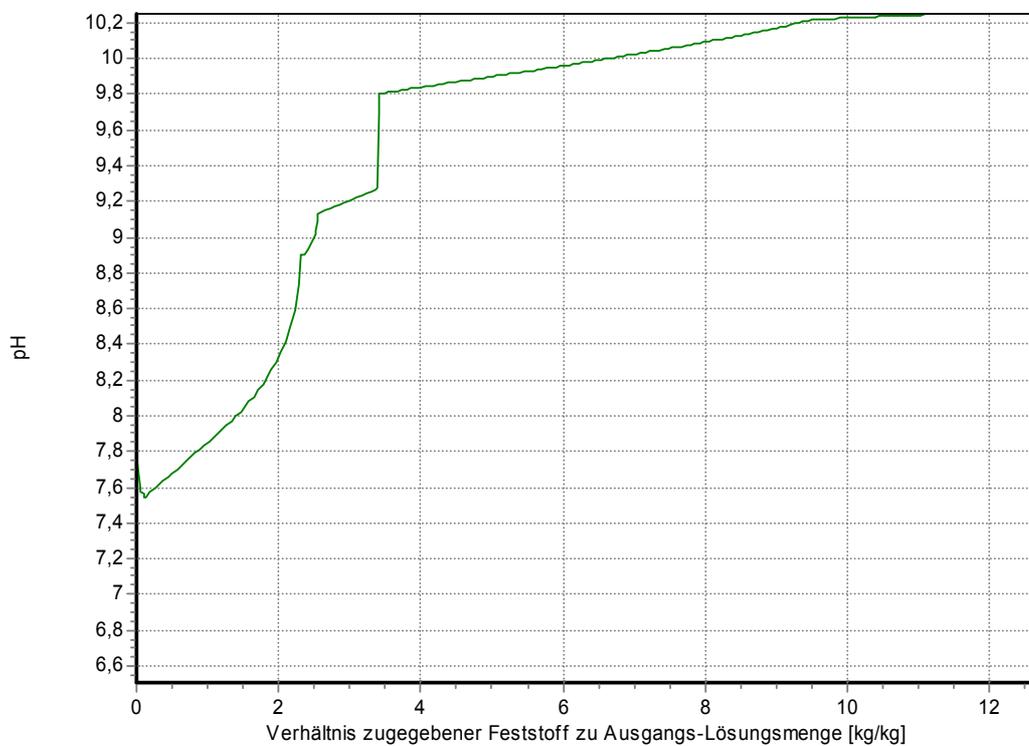
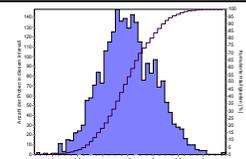
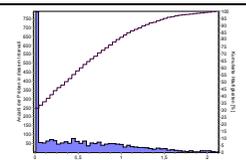
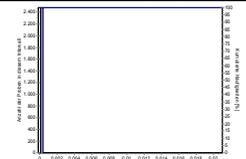
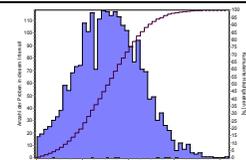
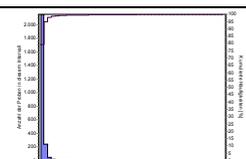
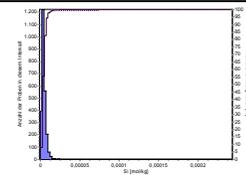
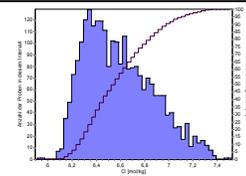
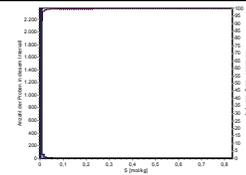
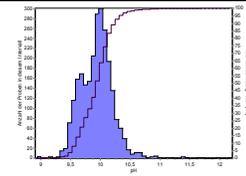
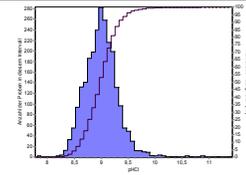


Abb. 30: Typische Entwicklung des pH-Wertes bei der Betonkorrosion in IP21-Lösung.

Tab. 34: Zusammensetzung der Porenlösung nach einfachem Austausch der ursprünglichen Beton-Porenlösung mit IP21-Lösung – Teil 1

Element	Mittelwert	Minimum	Maximum	Spannweite	Median	Standardabweichung	untere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches	obere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches	Referenzwert	Verteilung
<b>Na</b>	4,51	2,68	6,45	3,77	4,49	0,54	3,66	5,42	5,30	
<b>K</b>	0,50	0,00	2,13	2,13	0,37	0,52	0,00	1,53	5,07E-06	
<b>Mg</b>	1,9E-05	2,68E-08	0,02099	0,02099	6,51E-06	0,000422	1,38E-06	2,47E-05	3,61E-06	
<b>Ca</b>	0,80	0,00058	2,10	2,10	0,79	0,35	0,22	1,38	0,456	
<b>Al</b>	2,93E-06	1,14E-09	2,42E-04	2,42E-04	1,23E-06	9,01E-06	3,43E-07	8,21E-06	7,84E-06	

Tab. 35: Zusammensetzung der Porenlösung nach einfachem Austausch der ursprünglichen Beton-Porenlösung mit IP21-Lösung – Teil 2

Element / pH	Mittelwert	Minimum	Maximum	Spannweite	Median	Standardabweichung	untere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches	obere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches	Referenzwert	Verteilung
Si	4,9E-06	4,66E-08	0,000243	0,000243	3,91E-06	6,68E-06	1,93E-06	9,28E-06	8,18E-06	
Cl	6,59	5,91	7,53	1,62	6,55	0,28	6,21	7,12	6,20	
SO <sub>4</sub>	0,0051	0,0013	0,8326	0,8312	0,0030	0,0235	0,0020	0,0088	0,0047	
pH	9,95	8,93	12,21	3,28	9,96	0,27	9,53	10,36	9,78	
pHCl	9,01	7,81	11,43	3,63	9,00	0,31	8,54	9,49	8,92	

Tab. 36: Korrosionspotential einer IP21-Lösung gegenüber Salzbeton

	Mittelwert	Minimum	Maximum	Spannweite	Median	Standardabweichung	untere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches	obere Grenze des 95%-Vertrauensbereiches	Referenzwert	Verteilung
Korrosionspotential [t Salzbeton/m <sup>3</sup> Ausgangslösung]	6,44	3,21	17,14	13,93	6,07	1,90	4,15	9,92	5,00	

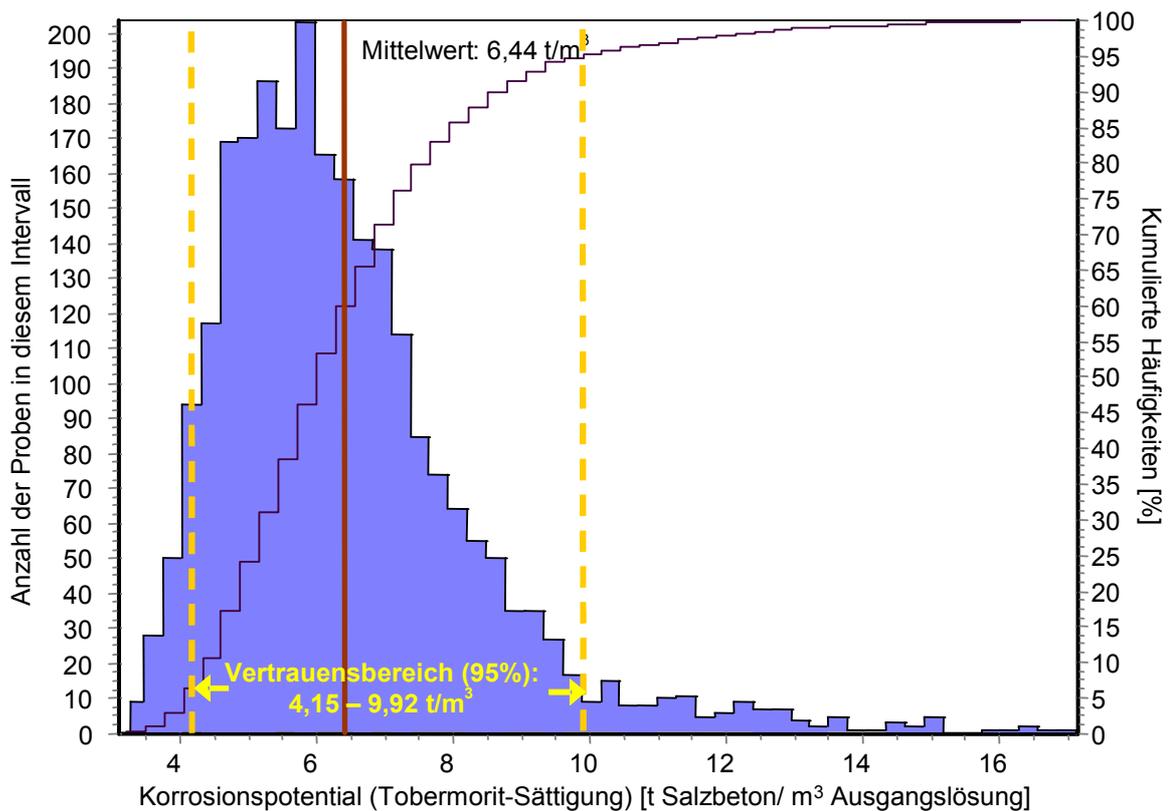


Abb. 31: Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung - Ergebnisverteilung für das Korrosionspotential /HAG 03/

### 10.3.1.2 Sensitivitätsanalyse

Die Streudiagramme in Abb. 32 zeigen die auf graphischem Wege identifizierbaren signifikanten Faktoren. Sie werden durch die schrittweise Regressionsanalyse bestätigt, deren Ergebnisse in Abb. 33 und Tab. 37 zu finden sind. Danach lässt sich die Prognoseunsicherheit für das Korrosionspotential zu 40 % auf die Unsicherheit des  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses in der Flugasche zurückführen. Weitere Faktoren mit maximal 8 % bis 4 % Einfluss sind die Reaktivität des Hüttensandes sowie die  $\text{MgO}/\text{CaO}$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ -Verhältnisse im Hüttensand. Signifikant sind außerdem noch einige Massenverhältnisse in der Flugasche:  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . Es folgen noch einige weitere Faktoren mit gut 1 % Einfluss auf die Prognoseunsicherheit, so dass das Regressionsmodell mit den ersten zehn Faktoren die Prognoseunsicherheit zu etwa 74 % erklären vermag. Alle übrigen Faktoren tragen weniger als 2 % bei. Der zu 100% fehlende Rest wird nicht durch weitere Faktoren, sondern durch die Vereinfachung des in Wirklichkeit komplex-nichtlinearen Reaktions- und Lösungsgleichgewichtsprozesse

auf ein multilineares Regressionsmodell hervorgerufen. Auffallend ist, dass unter den signifikanten Faktoren weder Löslichkeitskonstanten noch Ionenwechselwirkungskoeffizienten auftauchen. Einzelne Stichproben haben ergeben, dass auch bei noch größerer Variation der Löslichkeitskonstanten (doppelte Spannweite) keine wesentlichen Änderungen in den Modellierungsergebnissen zu erwarten wären. Zumindest für die in der Variation berücksichtigten Phasen lässt sich daher sagen, dass ihre Löslichkeitskonstanten zur Feststellung des Korrosionspotentials ausreichend gut bekannt sind.

Für die Ionenwechselwirkungskoeffizienten gilt die gleiche Aussage. Der Beitrag des gelösten Siliziums zur gesamten freien Enthalpie des Systems ist wegen seiner geringen Konzentration verschwindend klein. Die Lage des Phasengleichgewichtes wird aber durch das Minimum der freien Systementhalpie bestimmt. Ein Faktor, der zu dieser Größe absolut fast nichts beiträgt, kann die Lage des Gleichgewichtes auch nicht bestimmen. Hieraus ist zu schlussfolgern, dass die Größe von Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Aluminium- und Siliziumspezies für das Ausmaß der Umsetzung in Zement/Wasser-Systemen praktisch ohne Belang ist.

Eine andere Antwort ergibt sich, wenn nach der Abhängigkeit der Silizium-Konzentration von den Ionenwechselwirkungskoeffizienten gefragt wird. Hier gibt es einen deutlichen Einfluss, da die Aktivitätskoeffizienten unmittelbar in das Feststoff/Lösungs-Gleichgewicht einfließen.

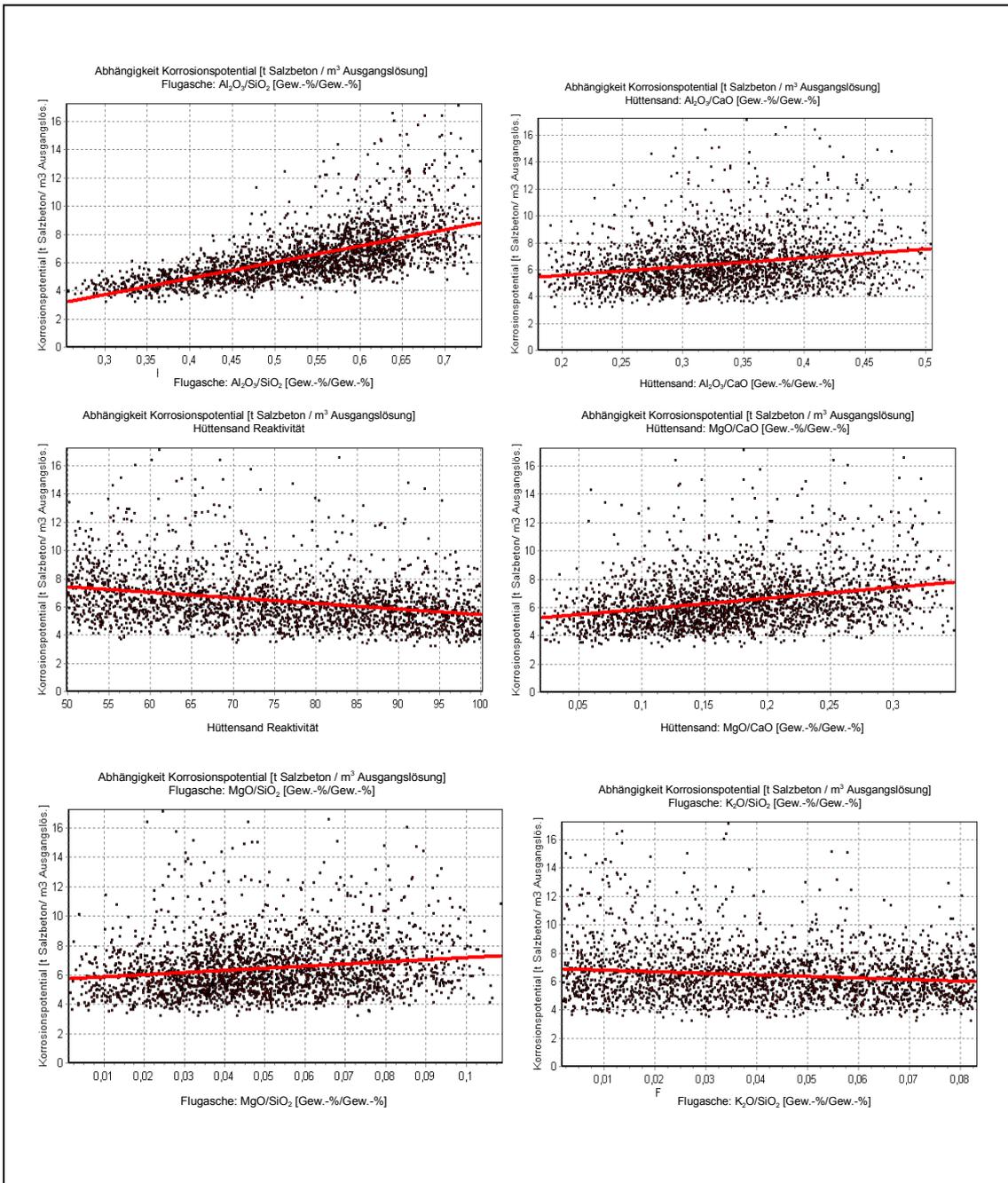


Abb. 32: Graphische Darstellung des Faktoreinflusses auf die Prognoseunsicherheit für das Korrosionspotential von IP21-Lösung für die 6 Faktoren mit dem größten Einfluss.

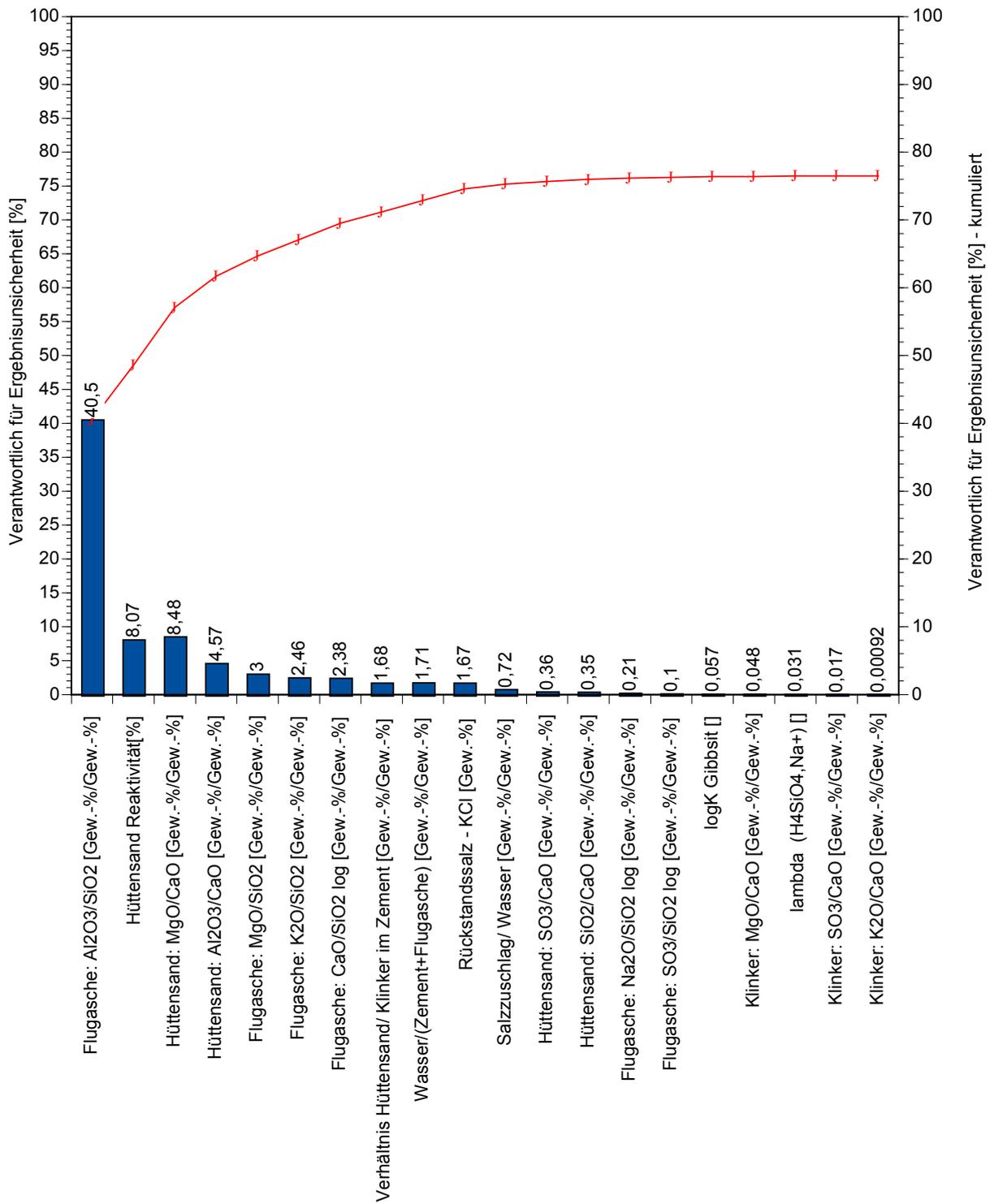


Abb. 33: Reaktion des Salzbetons mit IP21-Lösung - Zuordnung der Ergebnisunsicherheit auf die Faktoren mit dem größten Einfluss /HAG 03/.

Tab. 37: Regressionsanalyse für die Prognoseunsicherheit des Korrosionspotentials von IP21-Lösung gegenüber Salzbeton /HAG 03/.

Ergebnis: Korrosionspotential (Tobermorit-Sättigung) [t Salzbeton/ m <sup>3</sup> Ausgangslösung]	Verantwortlich für Ergebnisunsicherheit [%]	Standardisierter Regressionskoeffizient (SRC)	Regressionskoeffizient	Standardabweichung des Regressionskoeffizienten [%]	Verantwortlich für Ergebnisunsicherheit [%], kumuliert
Flugasche: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> [Gew.-%/Gew.-%]	40,5	0,622	11,22	2	40,5
Hüttensand Reaktivität [%]	8,07	-0,308	-0,04	3	48,6
Hüttensand: MgO/CaO [Gew.-%/Gew.-%]	8,48	0,287	7,65	3	57,1
Hüttensand: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO [Gew.-%/Gew.-%]	4,57	0,220	6,32	4	61,7
Flugasche: MgO/SiO <sub>2</sub> [Gew.-%/Gew.-%]	3,00	0,173	14,55	6	64,7
Flugasche: K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> [Gew.-%/Gew.-%]	2,46	-0,163	-13,27	6	67,1
Flugasche: CaO/SiO <sub>2</sub> log [Gew.-%/Gew.-%]	2,38	-0,153	-1,69	6	69,5
Verhältnis Hüttensand/ Klinker im Zement [Gew.-%/Gew.-%]	1,68	0,135	0,45	7	71,2
Wasser/(Zement+Flugasche) [Gew.-%/Gew.-%]	1,71	0,133	10,87	7	72,9
Rückstandssalz - KCl [Gew.-%]	1,67	-0,128	-0,26	8	74,6
Salzzuschlag/ Wasser [Gew.-%/Gew.-%]	0,72	0,089	0,73	11	75,3
Hüttensand: SO <sub>3</sub> /CaO [Gew.-%/Gew.-%]	0,36	0,058	4,02	17	75,7
Hüttensand: SiO <sub>2</sub> /CaO [Gew.-%/Gew.-%]	0,35	-0,057	-1,97	17	76,0
Flugasche: Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> log [Gew.-%/Gew.-%]	0,21	-0,047	-0,27	21	76,2
Flugasche: SO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> log [Gew.-%/Gew.-%]	0,10	0,034	0,21	29	76,3
logK Gibbsit	0,057	0,023	0,08	42	76,4
Klinker: MgO/CaO [Gew.-%/Gew.-%]	0,048	0,022	5,17	45	76,4
λ (H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ,Na <sup>+</sup> )	0,031	-0,018	-5,82	56	76,5
Klinker: SO <sub>3</sub> /CaO [Gew.-%/Gew.-%]	0,017	0,013	2,25	75	76,5
Klinker: K <sub>2</sub> O/CaO [Gew.-%/Gew.-%]	0,00092	-0,003	-1,68	322	76,5



## 11 Zusammenfassung

Mit dem vorliegenden Untersuchungsprogramm wurden Grundlagen für eine verbesserte geochemische Modellierung der Reaktionen von relevanten silikatischen Materialien mit salinaren wässrigen Lösungen geschaffen. Es wurde ein weiterer Schritt zur Beschreibung des geochemischen Milieus in salinaren wie auch in nicht-salinaren Endlagerformationen vollzogen. Auf Basis experimenteller Untersuchungen und durch Datenauswertung von thermodynamischen Daten wurde ein Parametersatz abgeleitet, mit dem sich die Eigenschaften von Si in salinaren Lösungen bei 25°C mittels geochemischer Modellrechnungen in einem breiten pH-Bereich voraussagen lassen. Für die Spezies von Al wurde eine Methode zur Bestimmung thermodynamischer Daten, die zur Ableitung eines Parametersatzes benötigt werden, entwickelt.

Die Anwendung der neuen Pitzer-Parametersätze für das System von Kieselsäure bei unterschiedlichen salinaren Hintergrundlösungen zeigt für die Mg-Systeme eine deutlich verbesserte Anpassung. Für das  $\text{MgSO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  System wurde eine Modellierung mit Pitzer-Parametern sowohl aus den binären als auch kombiniert aus binären und ternären Wechselwirkungen berechnet. Man sieht eine deutlich verbesserte Anpassung des Modells an die experimentell gemessenen Si-Konzentrationen unter Berücksichtigung binärer und ternärer Wechselwirkungen. Das belegt die Wichtigkeit der durchgeführten Experimente in den ternären Systemen.

Für das System mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  treten Probleme bei der modelltheoretischen Betrachtung auf. Es scheint in diesem Fall ein besonderer Mechanismus vorzuliegen, ohne dessen Implementierung in das Modell eine Prognose der Si-Konzentration in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung nicht möglich ist.

Sind die Einzelsysteme untersucht, können Reaktionspfade komplexer Systeme mit relevanten Lösungen betrachtet werden. Von Interesse sind hierbei salinare Lösungen wie sie in einem Endlager im Salinar als wahrscheinlich angesehen werden. Mit Hilfe von Unsicherheitsanalysen können quantitative Abschätzungen der ablaufenden Reaktionen in einem vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsbereich getroffen werden. Mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen können Faktoren, die für die Ergebnisunsicherheit verantwortlich sind, identifiziert werden.



## 12 Literatur

- /ADE 92/ Adenot, F.; Buil, M. (1992): Modelling the corrosion of the cement paste by deionized water, *Cement and Concrete Research* (22), 489-496.
- /ALT 97/ Altaner, S. P.; Ylagan, R. F. (1997): Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. - *Clays Clay Min.* (45/4): 517-533.
- /ATK 88/ Atkinson, A.; Guppy, R. (1988): Evolution of pH in a radwaste repository: internal reactions between concrete constituents, DOE Report (DOE report No: DOE/RW/89/025, Part 3).
- /ATK 92a/ Atkins, M.; Bennett, D. G.; Dawes, A. C.; Glasser, F. P.; Kindness, A.; Read, D. (1992): A thermodynamic model for blended cements, *Cement and Concrete Research* (22), 497-502.
- /ATK 92b/ Atkins, M.; Bennett, D. G.; Glasser, F. P.; Read, D. (1992): A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies, *J. Nucl. Mater.* (190), 315-325.
- /AZA 97/ AZAROUAL M., FOUILLAC C. UND MATRAY J. M. (1997): SOLUBILITY OF SILICA POLYMORPHS IN ELECTROLYTE SOLUTIONS, I. ACTIVITY COEFFICIENT OF AQUEOUS SILICA FROM 25°C TO 250°C, PITZER'S PARAMETERISATION. *CHEM. GEOL.* 140, 155-165.
- /BAR 91/ Barbour S. L., Yang N. (1991): The influence of clay-brine interactions on the geotechnical properties of clayey soils of Western Canada. - Kali 91.
- /BER 87/ Berner, U. (1987): Modelling porewater chemistry in hydrated portland cement, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (84), 319--330.
- /BER 90/ Berner, U. (1990): A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, PSI-Report (Bericht Nr. 62).
- /BIC 68/ Biczók, I.: *Betonkorrosion - Betonschutz*. Bauverlag, Wiesbaden, 1968.

- /BIL 67/ BILINSKI H., und INGRI N. (1967): A Determination of the formation constant of  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ . *Acta Chem. Scan.* 21, 2503-2510.
- /BOD 78/ Bodine, M. W. (1978): Clay mineral assemblages from drill core of Ochoan evaporites, Eddy County, New Mexico Bureau Mines & Mineral, 21 - 32.
- /BON 92/ Bonen, D. (1992): Composition and appearance of magnesium silicate hydrate and its relation to deterioration of cement-based materials, *J. Am. Ceram. Soc.* (75), S. 2904-2906.
- /BON 92a/ Bonen, D.; Cohen, M. D. (1992): Magnesium sulfate attack on portland cement paste - I. microstructural analysis, *Angew. Chem.* (22), S. 169-180.
- /BON 92b/ Bonen, D.; Cohen, M. D. (1992): Magnesium sulfate attack on portland cement paste - II. chemical and mineralogical analysis, *Angew. Chem.* (22), S. 707-718.
- /BRA 92/ Brammer, K. (1992): Stoffbestand und Lanthanidenverteilung der wasserunlöslichen Mineralfraktion in marinen Zechsteinevaporiten. - Dissertation, Math.-Naturwiss. Fakultät, TU Clausthal, 154 S.
- /BRO 83/ Broda, B. -G.; Merz, E. (1983): Zur Wirksamkeit von Tonmineralien als Rückhaltebarriere bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzgesteinen, *Z. Dt. Geol. Ges.* (134), 453-466.
- /BUS 77/ BUSEY R. H. und MESMER R. E. (1977): Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous chloride solutions to 300°C. *Inorg. Chem.* 16, 2444-2450.
- /CAR 88/ Carroll-Webb, S. A.; Walther, J. W. (1988): A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 2609-2623.
- /CHE 82/ CHEN C.-T. A. und MARSHALL W. L. (1982): Amorphous silica solubilities-IV. Behaviour in pure water and in aqueous sodium chloride, sodium sulfate, magnesium chloride and magnesium sulfate solutions up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 279-287.

- /COH 83/ Cohen, M.D.: Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: schools of thought. *Cement and Concrete Research*, Bd.13, S.809-818, 1983.
- /COH 88/ Cohen, M.D.; Bentur, A.: Durability of portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions. *ACI Materials Journal*, Bd.85, S.148-157, 1988.
- /DIE 00/ DIETZEL, (2000): Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3275-3281.
- /DOV 94/ DOVE P. M. und RIMSTID J. D. (1994): Silica-water interactions. *Rev. Min.* 29, 259-308.
- /ENG 97/ Engelhardt, H.-J.; Brammer, K.-J. (1997): Geochemical and mineralogical changes in argillaceous sediments due to the influence of salt brines. - Abstracts Tagung Sediment '97, Terra Nostra, Schriften der Alfred-Wegener-Stiftung (97/2):41.
- /ERD 13/ Erdmannsdörffer, O. H. (1913): Über Koenenit von Sarstedt. - *Cbl. Mineral.*, (1913): 449.
- /ERE 74/ EREMIN N. I., VOLOKHOV Yu. A. und MIRONOV V. E. (1974): Structure and behaviour of aluminate ions in solution. *Russ. Chem. Rev.* 43, 92-106.
- /EUR 04/ Effects of cement on clay barrier performance – Phase II (ECOCLAY II), Final Report, 2004, EC contract N° FIKW-CT2000-00028.
- /EUR 96a/ Lemmens, K.; Aertens, M.; De Canniere, P.; Cvan Iseghem P. (1996): The corrosion of nuclear waste glasses in a clay environment: mechanisms and modelling, CEC Report (EUR 17102 EN).
- /EUR 96b/ Volckaert, G.; Bernier, F.; Alonso, E.; Gens, A.; Samper, J.; Villar, M.; Martin-Martin, P. L.; Cuevas, J.; Campos, R.; Thomas, H.; Imbert, C.; Zingarelli, V. (1996): Thermal-hydraulic-mechanical and geomechanical behaviour of the clay barrier in radioactive waste repositories, CEC Report (EUR 16744 EN).

- /EUR 97/ Revertegat, E.; Adenot, F.; Richet, C.; Wu, L.; Glasser, F. P.; Daminot, D.; Stronach, S. A. (1997): Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, Nucl. Sci. Techn. (Report EUR 17642 EN).
- /EUR 98a/ Effects of cement on clay barrier performance (ECOCLAY), progress report, 1998, EC contract N° FI4W-CT96-0032, pp. 268.
- /FAR 94/ FARMER, V. C. und LUMSDOM D. G. (1994): An assesment of complex formation between aluminium and silicic acid in acidic solutions. *Geochim. Cosmochim Acta* 58, 3331-3334.
- /GAN 95/ Ganor, J.; Mogollon, J. L.; Lasaga, A. C. (1995): The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy, *Geochim. Cosmochim. Acta* (59, No. 6), 1037-1052.
- /GRA 91/ Grambow, B. (1991): Pitzermodell zur Löslichkeit von SiO<sub>2</sub>(am) in hexären Salzlaugen. In: Grambow B. und Kloß V. : Beiträge zum Workshop "Geochemische Modellierung" vom 19. - 20. September 1990 im Kernforschungszentrum Karlsruhe", KfK 4976., S. 77-88.
- /GRA 96/ Grattan-Bellew P. E., Beaudoin J. J., Valee V. G. (1996): Delayed ettringite formation: effect of clinker particle size and composition on expansion of mortar bars. In: Cohen M., Mindess S., Skalny J.: *Materials science of concrete: The Sydney Diamond Symposium*. American Ceramic Society, Westerville, OH, S. 295-308.
- /GRU 87/ Grube, H.; Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. *Beton*, Heft 11, S.446-451 und Heft 12, S.495-498, 1987.
- /HAG 03/ Hagemann S., Meyer Th. (2003): Endlager Morsleben – Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen, GRS-Bericht GRS-A-3184 für das BfS, PSP-Element 9M 212 200 11, 114 S., 2003.

- /HAR 84/ Harvie, C.E., Möller N. und Weare J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strength at 25 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (1984), 723 – 751.
- /HER 86/ HERSHEY, J. P. und MILLERO, F. J. (1986): The dependence of the acidity constants of silicic acid on NaCl concentration using Pitzer's equations. *Mar. Chem.* 18, 101-105.
- /HER 00/ Herbert, H.-J. und Meyer, Th. (2000): The long-term behaviour of cement based backfill materials in salt formations. – 8th World Salt Symposium “Salt 2000” The Hague, Netherlands, Vol. 1, 871-876.
- /HER 01/ Herbert, H.-J. und Meyer Th.: Experimentelle Untersuchungen von Einzeleffekten zur Langzeitsicherheit, GRS-Bericht GRS-A-2884 für das BfS, PSP-Element 9M 212 200 11, 174 S., 2001.
- /HER 02a/ Herbert, H.-J.; Moog, H. C. (2002): Untersuchungen zur Quellung von Bentoniten in hochsalinaren Lösungen. - Abschlussbericht, GRS-179: 148 S.
- /HER 02b/ Herbert, H.-J.; Meyer, Th.; Kasbohm, J. and Moog, H.C. (2002): Geochemical aspects of the bentonite / cement system in a salt environment, European Geophysical Society - XXVII General Assembly, 21.-26.th April, Nice, France.
- /HER 04a/ H.-J. Herbert, D. Becker, S. Hagemann, R. Mauke, Th. Meyer, U. Noseck, A. Rübél, J. Wollrath (2004): Alteration of Non-Metallic Barriers and Evolution of Solution Chemistry in Salt Formations in Germany, NEA workshop, Las Vegas.
- /HER 04b/ Herbert, H.-J.; Moog, H. C. (2004): Langzeitstabilität von Tondichtungen in Salzformationen. - Abschlussbericht, GRS-185.
- /ING 59/ (1959): Equilibrium studies of polyanions. IV. Silicate ions in NaCl medium. *Acta Chem. Scand.* 13, 758-775.

- /JEN 00/ Jennings, H. M. (30): A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research* (2000), 101-116.
- /KAS 00/ Kasbohm, J.; Venz, C.; Herbert, H.-J. (2000): Zu Aspekten einer Langzeitstabilität von Bentonit in hochsalinaren Lösungen, *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe* e (7), 158-170.
- /KIE 98/ KIENZLER B. und VEJMEJKA P. (1998): Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen. *Wissenschaftliche Berichte / Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt : FZKA ; 6046*
- /KNÖ 82/ Knöfel, D.: *Stichwort Baustoffkorrosion*. Bauverlag, Wiesbaden, 1982.
- /LAG 93/ Lagaly G., Jasmund K. (1993): *Tonminerale und Tone*, Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- /LEA 70/ Lea, F.M.: *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold Publishers, 3. Aufl., 1970.
- /MAR 80/ W.L. Marshall, J.M. Warakowski (1980): *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 915 - 924 (1980).
- /MAR 80A/ MARSHALL W. L. (1980): Amorphous silica solubilities-I. Behaviour in aqueous sodium nitrate solutions; 25-300°C, 0-6 molal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 907-913.
- /MAR 80B/ MARSHALL W. L. und WARAKOMSKI M. (1980): Amorphous silica solubilities-II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 915-924.
- /MAR 82/ MARSHALL W. L. und CHEN C.-T. A. (1982): Amorphous silica solubilities-V. Prediction of solubility behavior in aqueous mixed electrolyte solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 289-291.
- /MAR 99/ Marchand, J.; Skalny, J. (1999): *Materials of Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanism*, from: The American Ceramic Society, Westerville.

- /MAS 85/ Massazza, F. (1985): Concrete Resistance to Sea Water and Marine Environment, *Il Cemento* 1, S. 3-26.
- /MET 98/ Herbert, H.-J. und Meyer, Th. (1998): Untersuchung und Modellierung des Lösungsverhaltens von tragendem Versatz im ERAM. – GRS report for BfS, AG-Nr. 1512, 71 p.
- /MET 99a/ Meyer, Th. und Herbert, H.-J. (1999): The long-term behaviour of cemented materials in highly saline solutions, 2nd Geochemistry Workshop FZK Karlsruhe, Speyer, March 25.-26th 1999.
- /MET 99b/ Meyer, Th. und Herbert, H.-J. (1999): Geochemische Modellierung der Betonkorrosion - International Symposium Environment 2000, Halle, Sept. 22.-25th. 1999.
- /MET 03a/ Meyer Th., Herbert H.-J., Schmidt-Döhl F. (2003): Zementkorrosion, GRS-A-3034, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)mbH, Braunschweig (erstellt im Auftrag des BfS).
- /MET 03b/ Meyer Th., Herbert, H.-J., Schmidt-Döhl, F.(2003): Endlager Morsleben – Korrosion zementhaltiger Materialien bei Mehrfachdurchströmung mit salinaren Lösungen, GRS-Bericht GRS-A-3150 für das BfS, PSP-Element 9M 212 200 11/12, 205 S., 2003.
- /MET 03c/ Meyer Th., Herbert H.-J., Schmidt-Döhl F. (2003): Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen, GRS-A-3170, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)mbH, Braunschweig (erstellt im Auftrag des BfS).
- /MET 03d/ Meyer Th. and Herbert H.-J. (2003): The long-term performance of cementitious materials in underground repositories for nuclear waste, International Congress on the Chemistry of Cements, Durban, South Africa, 2003, 10p.
- /MET 04/ Meyer Th. (2004): Corrosion of cementitious materials under geological disposal conditions, CSNI/RILEM Workshop, Madrid, 15-16 March 2004, 10p.
- /MIL 83/ MILLERO F. J. (1983): The estimation of the  $pK_{HA}^*$  of acids in seawater using the Pitzer equations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 2121-2129.

- /MOO 00/ Moog, H. C.; Herbert, H.-J. (2000): Zur Quellung des Na-Bentonits MX-80 in hochsalinaren Lösungen, Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e (7), 206-213.
- /ORG 97/ ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (1997): *Modelling in Aquatic Chemistry*, (Eds. Grenthe, I. und Puigdomenech, I.), OECD, Paris
- /PAR 98/ PARK H. und ENGLEZOS P. (1998): Osmotic coefficient data for  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaOH}$  by an isopiestic method and modeling using Pitzer's method. *Fluid Phase Equil.* 153, 87-104.
- /PAR 99/ PARK H. und ENGLEZOS P. (1999): Osmotic coefficient data for  $\text{NaOH-NaCl-NaAl(OH)}_4\text{-H}_2\text{O}$  system measured by an isopiestic method and modeled using Pitzer's model at 298,15K. *Fluid Phase Equil.* 155, 251-259.
- /PIT 73a/ Pitzer, K.S.: Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* 77 (1973), 268-277.
- /PIT 73b/ Pitzer, K.S. und Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.* 77 (1973), 2300-2308.
- /PIT 74a/ Pitzer, K.S. und Mayorga, G.: Thermodynamics of electrolytes III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes, *J. Solution Chem.* 3 (1974), 539-546.
- /PIT 74b/ Pitzer, K.S. und Kim, J.J: Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 5701-5708.
- /PIT 91/ PITZER, K.S. (1991): Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation. - Kap.3 in *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition*, Ed.: K.S. Pitzer, CRC Press, Boca Raton, S. 75 - 153.

- /POK 95/ POKROVSKII V. A. und HELGESON H. C. (1995): Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities at high pressures and temperatures: the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ . *Am. J. Sci.* 295, 1255-1342.
- /REA 88/ REARDON F. J. (1988): Ion interaction parameters for  $\text{AlSO}_4$  and application to the prediction of metal sulfate solubility in binary salt systems. *J. Phys. Chem.* 92, 6426-6431.
- /REA 90/ REARDON F. J. (1990): An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. *Cement Concr. Res.* 20, 175-192.
- /REG 80/ Register, J. K., Brookins, D. G., Register, M. E., Lambert S. J. (1980): Clay mineral/brine interactions during evaporite formation: Lanthanide distribution in Wipp samples. In: C.J.M. Northrup, Ed., *The scientific Basis for Nuclear Waste Management*. V. II. Plenum Press, New York, p. 445-452.
- /REV 97/ REVERTEGAT E., ADENOT F., RICHEL C., WU L, GLASSER F. P., DAMINOT D. und STRONACH S. A. (1997): Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment. Final report. European Commission, Nuclear science and technology EUR 17652 EN.
- /RIC 99/ Richardson, I. G. (1999): The nature of CSH in hardened cements, *Cement and Concrete Research* (29), 1131-1147.
- /RID 99/ RIDLEY M. K., WESELOWSKI D. J., PALMER D. A. und KETTLER R. M. (1999): Association quotients of aluminium sulphate complexes in NaCl media from 50 to 125°C: results of a potentiometric and solubility study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 459-472.
- /RUD 00/ RUDOLPH, W. (2000): Raman spectroscopic studies of scandium(III) hydration in aqueous solution - about the first hydration sphere of Sc(III) in solution. *Zeitschr. phys. Chem.* 214, 221-238.
- /SCH 92/ Schmidt, W.; Sitz, P.; Kessler, J. (1999): Physikalische und chemische Eigenschaften von Bentonit als Verfüll- und Versiegelungsmaterial bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle, Nagra, Technical Report (93-37).

- /SJÖ 83/ SJÖBERG S., HÄGGLUND Y., NORDIN A. und INGRI N. (1983): Equilibrium studies of silicon(IV) and aluminium (III) in aqueous solution. *Marine Chem.* 13, 35-44.
- /SKA 02/ Skalny J., Marchand, J., Odler I. (2002): Sulfate attack on concrete, Spon Press, London.
- /SKA 89/ Skalny, J.P. (ed.): Materials science of concrete, Vol.I. American Ceramic Society, Westerville, 1989.
- /SMI 76/ SMITH R. M. und MARTELL A. E. (1976): Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes. Plenum Press, New York, 257 S.
- /SVE 86/ SVENNSON I. L., SJÖBERG S. und ÖHMAN L.-O. (1986): Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 82, 3635-3646.
- /SWA 94/ SWADDLE T. W., SALERNO J. and TREGLOAN P. A. (1994): Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chem. Soc. Rev.* 23 (5), 319-325.
- /TAU 00/ Taubald, H.; Bauer, A.; Schäfer, T.; Geckeis, H.; Satir, M.; Kim, J. I. (2000): Experimental investigation of the effect of high-pH solutions on the Opalinus Shale and the Hammerschmiede Smectite, *Clay Min.* (35), 515-524.
- /TAY 97/ Taylor, H.F.W.: Cement Chemistry. 2nd ed. Thomas Telford, London, 1997.
- /WES 92/ WESELOWSKI D. J. (1992): Aluminium speciation and equilibria in aqueous solution: I. The solubility of gibbsite in the system Na-K-Cl-OH-Al(OH)<sub>4</sub> from 0 to 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1065-1091.
- /WIE 92/ Wieland, E., Stumm, W. (92): Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (56), 3339-3355.

### 13      **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1:	Überkopfschüttler für die Löslichkeitsversuche .....	35
Abb. 2:	Zeitabhängigkeit der SiO <sub>2</sub> -Konzentration in Lösung bei unterschiedlicher Präparation der Kieselsäure.....	40
Abb. 3:	Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/. .....	42
Abb. 4:	Löslichkeitsdiagramm für das System KCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/. .....	43
Abb. 5:	Löslichkeitsdiagramm für das System MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/. .....	44
Abb. 6:	Löslichkeitsdiagramm für das System CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O; Vergleich mit Daten aus /MAR 80/. .....	46
Abb. 7:	Löslichkeitsdiagramm für das System Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O aus /MAR 80/.....	47
Abb. 8:	Löslichkeitsdiagramm für das System MgSO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O aus /MAR 80/.....	48
Abb. 9 :	Löslichkeitsdiagramm für das System K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	49
Abb. 10:	Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O. ....	52
Abb. 11:	Löslichkeitsdiagramm für das System KCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O. ....	54
Abb. 12:	Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	56
Abb. 13:	Löslichkeitsdiagramm für das System Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O. ....	60
Abb. 14:	Isopiestic Messapparatur mit vier Töpfen, entsprechend vier isoaktivitätslinien.....	65
Abb. 15:	Schematischer Aufbau eines Topfes der isopiestic Messapparatur.....	66
Abb. 16:	Kunststofftiegel zum Einsatz in der isopiestic Messapparatur.....	67
Abb. 17:	Anwendung des Parametersatzes von Reardon im NaCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O System.....	76
Abb. 18:	Anwendung des Parametersatzes von REARDON im K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O System.....	76

Abb. 19:	Anwendung der Parametersätze im $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System. ....	77
Abb. 20:	Anwendung der Parametersätze im $\text{MgSO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System. ....	77
Abb. 21:	Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, $\text{SO}_4$ in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons in IP21-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten. ....	81
Abb. 22:	Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung. ....	82
Abb. 23:	Berechnete Entwicklung der Elemente Na, K, Ca, Mg, Cl, $\text{SO}_4$ in Lösung bei der Auflösung des Salzbetons mit NaCl-Lösung im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten. ....	83
Abb. 24:	Berechnete Mineralphasen bei der Modellierung der Reaktion von Salzbeton mit NaCl-Lösung.....	84
Abb. 25:	Reaktionspfadrechnung für die Reaktion von MX-80 im Kontakt mit Reaktionslösung Salzbetons/IP21-Lösung.....	86
Abb. 26:	Erzeugte und in der Literatur /LAW 94/ dargestellte Verteilungsfunktion für den Gehalt von CaO in Flugasche.....	92
Abb. 27:	Beispiele für Streudiagramme mit Faktoren steigender Signifikanz ....	100
Abb. 28:	Typische Lösungsentwicklung bei der Betonkorrosion in IP21- Lösung.....	106
Abb. 29:	Typische Entwicklung der Mineralmengen bei der Betonkorrosion in IP21-Lösung. ....	107
Abb. 30:	Typische Entwicklung des pH-Wertes bei der Betonkorrosion in IP21-Lösung. ....	107
Abb. 31:	Reaktion von Salzbeton mit IP21-Lösung - Ergebnisverteilung für das Korrosionspotential /HAG 03/ .....	111
Abb. 32:	Graphische Darstellung des Faktoreinflusses auf die Prognoseunsicherheit für das Korrosionspotential von IP21- Lösung für die 6 Faktoren mit dem größten Einfluss.....	113
Abb. 33:	Reaktion des Salzbetons mit IP21-Lösung - Zuordnung der Ergebnisunsicherheit auf die Faktoren mit dem größten Einfluss /HAG 03/.....	114

## 14 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Löslichkeitskonstanten implementierter Mineralphasen im Zementsystem .....	30
Tab. 2:	Löslichkeitskonstanten implementierter Tonmineralphasen.....	30
Tab. 3:	Angesetzte Stammlösungen.....	35
Tab. 4:	Untersuchte binäre Systeme der amorphen Kieselsäure .....	38
Tab. 5:	Untersuchte ternäre Systeme der amorphen Kieselsäure.....	38
Tab. 6:	Löslichkeitsdaten des Systems NaCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	41
Tab. 7:	System KCl-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	43
Tab. 8:	System MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	45
Tab. 9:	Löslichkeitsdaten des Systems CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	45
Tab. 10:	Löslichkeitsdaten des Systems Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O aus /MAR 80/.....	47
Tab. 11:	Löslichkeitsdaten des Systems MgSO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O aus /MAR 80/.....	48
Tab. 12:	Löslichkeitsdaten des Systems K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, 1. Messung .....	50
Tab. 13:	Löslichkeitsdaten des Systems K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, 2. Messung .....	50
Tab. 14:	Löslichkeitsdaten des Systems K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O, 3. Messung .....	51
Tab. 15:	Löslichkeitsdaten des Systems NaCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	53
Tab. 16:	Löslichkeitsdaten des Systems KCl-CaCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	55
Tab. 17:	Löslichkeitsdaten des Systems NaCl-MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	57
Tab. 18:	Löslichkeitsdaten des Systems KCl-MgSO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	58
Tab. 19:	Löslichkeitsdaten des Systems CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	59
Tab. 20:	Löslichkeitsdaten des Systems Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	61
Tab. 21:	Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 1 .....	68
Tab. 22:	Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 2.....	69
Tab. 23:	Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 3.....	70
Tab. 24:	Einwaage und Auswaage der Systeme in Topf 4.....	71
Tab. 25:	Pitzer-Parameter der binären Systeme .....	74

Tab. 26:	Pitzer-Parameter der ternären Systeme mit SiO <sub>2</sub> (0). .....	74
Tab. 27:	Verwendete Komponenten für die Modellierung .....	86
Tab. 28:	Einflussfaktoren der geochemischen Modellierung .....	88
Tab. 29:	Verwendete Verteilungsfunktionen.....	89
Tab. 30:	Übersicht über die variierten Löslichkeitskonstanten .....	94
Tab. 31:	Übersicht über variierte Speziesgleichgewichtskonstanten.....	96
Tab. 32:	Varierte Wechselwirkungsparameter für Silikatspezies.....	98
Tab. 33:	Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikatspezies .....	98
Tab. 34:	Zusammensetzung der Porenlösung nach einfachem Austausch der ursprünglichen Beton-Porenlösung mit IP21-Lösung – Teil 1 .....	108
Tab. 35:	Zusammensetzung der Porenlösung nach einfachem Austausch der ursprünglichen Beton-Porenlösung mit IP21-Lösung – Teil 2.....	109
Tab. 36:	Korrosionspotential einer IP21-Lösung gegenüber Salzbeton .....	110
Tab. 37:	Regressionsanalyse für die Prognoseunsicherheit des Korrosions- potentials von IP21-Lösung gegenüber Salzbeton /HAG 03/ .....	115
Tab. 38:	Zusammensetzung des Salzbetons .....	139
Tab. 39:	Komponentenverhältnisse im Salzbeton .....	139
Tab. 40:	Zusammensetzung des Zementes CEM III/B nach DIN 1164.....	139
Tab. 41:	Komponentenverhältnisse im Zement.....	140
Tab. 42:	Zusammensetzung von Portlandzementklinkern nach /LAW 94/ .....	140
Tab. 43:	Zusammensetzung von Portlandzementklinkern ausgedrückt als Massenverhältnisse zu CaO.....	141
Tab. 44:	Zusammensetzung von Hüttensanden nach /LAW 94/ in Gew.-%.....	141
Tab. 45:	Zusammensetzung von Hüttensand ausgedrückt als Massenverhältnisse zu CaO.....	142
Tab. 46:	Zusammensetzung des Salzzuschlags, als Elemente .....	142
Tab. 47:	Zusammensetzung des Salzzuschlags, als Minerale .....	143
Tab. 48:	Zusammensetzung typischer Flugaschen nach /LAW 94/ .....	143

## 15 Verzeichnis von Salzmineralen und Zementphasen

Name	Abkürzung	Formel
Anhydrit	An	CaSO <sub>4</sub>
Aphthitalit		K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Bischofit	Bi	MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O
Brucit		Mg(OH) <sub>2</sub>
Carnallit	Ca	KMgCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O
CSH (0.8)		0.8 CaO · SiO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (C <sub>0.8</sub> SH) <sup>3</sup>
CSH (1.1)		1.1 CaO · SiO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (C <sub>1.1</sub> SH) <sup>3</sup>
Ettringit	Et	3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3CaSO <sub>4</sub> · 32H <sub>2</sub> O (C <sub>3</sub> ACs <sub>3</sub> H <sub>32</sub> ) <sup>3</sup>
Gehlenit	Ge	2CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>
Gismondin	Gm	CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Gibbsit		Al(OH) <sub>3</sub>
Gips	Gi	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Glauberit		Na <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Halit	Ha	NaCl
Kainit	Ka	KMgClSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O
Kieserit	Ki	MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Mg-Oxichlorid		Mg <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
Polyhalit		Ca <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Portlandit		Ca(OH) <sub>2</sub>
Quarz	Q	SiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub> (Amorph)	Si <sub>am</sub>	SiO <sub>2</sub>
Talc		3MgO · 4SiO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (M <sub>3</sub> S <sub>4</sub> H) <sup>3</sup>
Thenardit	Th	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Trichlorid		3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · CaCl <sub>2</sub> · 30H <sub>2</sub> O (C <sub>3</sub> ACc <sub>3</sub> H <sub>30</sub> ) <sup>3</sup>
Sylvin	Sy	KCl
Syngenit		K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O

<sup>3</sup> Schreibweise für Zementphasen: A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C = CaO, M = MgO, S = SiO<sub>2</sub>, Cs = CaSO<sub>4</sub>, Cc = CaCl<sub>2</sub>, H = H<sub>2</sub>O



**16 Löslichkeitsdaten von MARSHALL /Mar 80/**

**System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0021	0,9190	0,00193
0,2000	0,0020	0,9190	0,00184
0,4000	0,0020	0,9190	0,00186
0,6100	0,0020	0,9190	0,00185
0,8100	0,0020	0,9190	0,00184
1,0200	0,0020	0,9190	0,00184
1,2300	0,0020	0,9190	0,00182
1,4500	0,0020	0,9190	0,00179
1,6700	0,0019	0,9190	0,00178
1,9700	0,0019	0,9190	0,00178

**System MgSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0022	0,8741	0,00191
0,2500	0,0021	0,8741	0,00179
0,5000	0,0019	0,8741	0,00168
1,0100	0,0016	0,8741	0,00143
1,5200	0,0013	0,8741	0,00117
2,0500	0,0011	0,8741	0,00094
2,5900	0,0008	0,8741	0,00070
3,0300	0,0007	0,8741	0,00059

**System NaCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	2,20800	0,8741	0,00193
0,5100	1,96000	0,8741	0,00171
1,0200	1,76000	0,8741	0,00154
1,5500	1,60000	0,8741	0,00140
2,0900	1,44000	0,8741	0,00126
2,6400	1,30000	0,8741	0,00114
3,2000	1,18000	0,8741	0,00103
3,7800	1,07000	0,8741	0,00094
4,3700	0,94200	0,8741	0,00082
4,9800	0,85000	0,8741	0,00074
5,6100	0,76500	0,8741	0,00067
6,1400	0,67600	0,8741	0,00059

**System KCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,00222	0,8741	0,00194
0,3500	0,00199	0,8741	0,00174
0,7200	0,00193	0,8741	0,00169
1,0900	0,00188	0,8741	0,00164
1,4600	0,00188	0,8741	0,00164
1,8500	0,00186	0,8741	0,00163
2,2500	0,00181	0,8741	0,00158

**Fortsetzung System KCl-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
2,6600	0,00177	0,8741	0,00155
3,0700	0,00171	0,8741	0,00149
3,5000	0,00169	0,8741	0,00148
3,9400	0,00168	0,8741	0,00147
4,8100	0,00162	0,8741	0,00142

**System MgCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,0000	0,0023	0,8741	0,00197
0,0000	0,0022	0,8741	0,00192
0,4900	0,0016	0,8741	0,00142
1,0000	0,0011	0,8741	0,00100
1,5200	0,0008	0,8741	0,00071
2,0600	0,0006	0,8741	0,00050
2,6100	0,0004	0,8741	0,00034
3,1800	0,0003	0,8741	0,00025
3,7800	0,0002	0,8741	0,00021
4,3900	0,0001	0,8741	0,00013
5,0400	0,0001	0,8741	0,00012
5,7800	0,0001	0,8741	0,00010

**System CaCl<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Molalitäten m		Umrechnungs-	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Si-Konz.	Skal.faktor	Si-Konz.
mol/kg H <sub>2</sub> O	mmol/kg H <sub>2</sub> O		mol/kg H <sub>2</sub> O
0,4300	0,0017	0,8741	0,00149
0,8700	0,0013	0,8741	0,00116
1,3200	0,0010	0,8741	0,00088
1,7800	0,0008	0,8741	0,00067
2,2500	0,0006	0,8741	0,00049
2,7400	0,0004	0,8741	0,00034
3,2500	0,0003	0,8741	0,00024
3,7800	0,0002	0,8741	0,00017
4,3200	0,0001	0,8741	0,00012
6,0300	0,0001	0,8741	0,00006

Tab. 38: Zusammensetzung des Salzbetons

Bestandteil	Gehalt [kg/m <sup>3</sup> ]	Gehalt [Gew.-%]	Unsicherheit [Gew.-%-Punkte]
Salzzuschlag	1072	53,7	± 5,4
Zement (CEM III/ B (HOZ) NW/HS Nordzement AG)	328	16,4	± 1,6
Flugasche (HKV (FA) der Saarfiltterrasche-Vertriebs GmbH & Co KG)	328	16,4	± 1,6
Wasser	267	13,4	± 1,3
Summe = Dichte	1995		

Tab. 39: Komponentenverhältnisse im Salzbeton

Bestandteil	Referenzwert	Unsicherheit
Verhältnis Wasser/ (Zement+Flugasche)	0,407	0,04
Verhältnis Zement/Flugasche	1	0,1
Verhältnis Salzzuschlag/ Wasser	4,015	0,4

Tab. 40: Zusammensetzung des Zementes CEM III/B nach DIN 1164 in Gew.-%

Bestandteil in Zementkomposition	Referenzwert /MET 03c/	Minimalwert nach DIN 1164	Maximalwert nach DIN 1164	Verteilungsfunktion
Portlandzementklinker	28,72	20	34	uniform
Hüttensand	68,68	66	80	uniform
Nebenbestandteile	0	0	5	uniform
Gipszusatz	2,60	2	3	uniform

Tab. 41: Komponentenverhältnisse im Zement

Bestandteil	Minimaler Wert	Maximaler Wert	Verteilungsfunktion
Verhältnis Hüttensand/ Klinker [Gew.-%/Gew.-%]	2	4	uniform
Nebenbestandteile (Gips) [Gew.-%]	2	3	uniform

Tab. 42: Zusammensetzung von Portlandzementklinkern nach /LAW 94/ in Gew.-%

Bestandteil im Portlandzement	Referenzwert /MET 03c/	Spannweite	Mittelwert	Minimalwert (untere Grenze des 95 %-Quantils)	Maximalwert (obere Grenze des 95 %-Quantils)	Wahrscheinlichster Wert der Verteilung
SiO <sub>2</sub>	21,58	18,4-24,50	21,02	19,25	23,75	21,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	0,16-5,78	2,85	1,75	5,25	2,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,69	3,1-7,56	5,04	3,75	6,75	5,04
CaO	66,96	58,1-68,00	64,18	61,75	66,75	64,18
MgO	0,91	0,02-7,10	1,67	0,75	3,25	1,67
SO <sub>3</sub>	1,03	0-5,35	2,58	0,75	4,25	3,0
Na <sub>2</sub> O	0,26	0-0,78	0,24	0,025	0,525	0,15
K <sub>2</sub> O	0,74	0,04-1,66	0,70	0,25	1,35	0,7

Tab. 43: Zusammensetzung von Portlandzementklinkern ausgedrückt als Massenverhältnisse zu CaO

Bestandteil in Portlandzement	Minimaler Wert [Gew.-% / Gew.-% CaO]	Maximaler Wert [Gew.-% / Gew.-% CaO]	Wahrscheinlichster Wert [Gew.-% / Gew.-% CaO]	Verteilungsfunktion
SiO <sub>2</sub>	0,300	0,370	0,328	trigonal
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0273	0,0818	0,0444	trigonal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0584	0,105	0,0785	trigonal
MgO	0,0117	0,0506	0,0260	trigonal
SO <sub>3</sub>	0,0117	0,0662	0,0402	trigonal
Na <sub>2</sub> O	0,000390	0,00818	0,00374	trigonal
K <sub>2</sub> O	0,00390	0,0210	0,0109	trigonal

Tab. 44: Zusammensetzung von Hüttensanden nach /LAW 94/ in Gew.-%

Bestandteil im Hüttensand	Referenzwert /MET 03c/	Spannweite	Mittelwert	Minimalwert (untere Grenze des 95 %-Quantils)	Maximalwert (obere Grenze des 95 %-Quantils)	Wahrscheinlichster Wert der Verteilung
SiO <sub>2</sub>	38,55	11,9-55,03	34,84	30	41,25	35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	0,01-20,76	1,13	0,125	2,25	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,06	6,1-24,1	13,45	7,5	21,25	13,45
CaO	35,06	24,49-50,50	39,95	32	48	42
MgO	10,90	0,6-39,50	7,28	0,6	15	6
SO <sub>3</sub>	0,02	0-5,45	1,96	0	4	2
Na <sub>2</sub> O	0,36	0,02-0,81	0,3	0,1	0,75	0,25
K <sub>2</sub> O	0,53	0,1-3,6	0,76	0,1	1,1	0,6

Tab. 45: Zusammensetzung von Hüttensand ausgedrückt als Massenverhältnisse zu CaO

Bestandteil in Portlandzement	Minimaler Wert [Gew.-%/ Gew.-% CaO]	Maximaler Wert [Gew.-%/ Gew.-% CaO]	Wahrscheinlichster Wert [Gew.-%/ Gew.-% CaO]	Verteilungsfunktion des Verhältnisses
SiO <sub>2</sub>	0,714	0,982	0,833	trigonal
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00298	0,0536	0,0119	trigonal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,179	0,506	0,320	trigonal
CaO				
MgO	0,0143	0,357	0,143	trigonal
SO <sub>3</sub>	0	0,0952	0,0476	uniform
Na <sub>2</sub> O	-2,623	-1,748	-2,225	log trigonal
K <sub>2</sub> O	0,00238	0,0262	0,0143	trigonal

Tab. 46: Zusammensetzung des Salzzuschlags, als Elemente

Bestandteil im Rückstandssalz	Referenzwert /MET 03c/ [Gew.-%]
Na	37
K	1,22
Ca	0,43
Mg	0,16
Cl	56,5
SO <sub>4</sub>	1,33

Tab. 47: Zusammensetzung des Salzzuschlags, als Minerale

Bestandteil im Rückstandssalz	Referenzwert /MET 03c/ [Gew.-%]	Minimalwert	Maximalwert	Verteilungsfunktion
<b>NaCl</b>	<b>95,44 (nach Ladungsausgleich über Chlorid)</b>	<b>89,79</b>	<b>100</b>	<b>Rest aus 100 % minus Anteile der anderen Komponenten</b>
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	0,62	0	1,24	uniform
<b>K<sub>2</sub>CaMg(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>	1,90	0	3,79	uniform
<b>KMgCl<sub>3</sub> · 2,75H<sub>2</sub>O</b>	0,97	0	1,94	uniform
<b>KCl</b>	1,62	0	3,23	uniform

Tab. 48: Zusammensetzung typischer Flugaschen nach /LAW 94/

Bestandteil in Portlandzement	Spannweite [Gew.-%]	95 %-Spannweite [Gew.-%]	wahrscheinlichstes Verhältnis zu Gew.-% SiO <sub>2</sub>	minimales Verhältnis zu Gew.-% SiO <sub>2</sub>	maximales Verhältnis zu Gew.-% SiO <sub>2</sub>	Verteilungsfunktion des Verhältnisses
SiO <sub>2</sub>	9,30-78,76	32,5-67,5				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-44,7	0-16,25	0,163	0,020	0,325	uniform
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,48-38,40	12,5-37,5	0,600	0,250	0,750	trigonal
CaO	0,04-55,3	2,25-14,75	-1,155	-1,347	-0,530	trigonal (log)
MgO	0-24,00	0-5,5	0,040	0	0,110	trigonal
SO <sub>3</sub>	0,01-18,23	0-3,35	-1,921	-2,699	-1,174	trigonal (log)
Na <sub>2</sub> O	0,01-8,38	0-3,85	-1,658	-2,699	-1,114	trigonal (log)
K <sub>2</sub> O	0,12-1,92	0-4,25	0,043	0,002	0,085	uniform
Glühverlust (als H <sub>2</sub> O gerechnet)	0,12-15,2	0,1-7,6	0,077	0,001	0,234	uniform

## Anhang

### Excel-Tabelle zur Berechnung von Pitzer-Parametern

Pitzerkoeff.	Spezies1	Spezies2	Spezies3	ID	Anpassung	Quelle	Vorgabe	Wert	Ergebnis
Lambda	Na<+>	SiO2<0>		67108865,5	nein	Vorgabe	0,10127	0,10127	
Lambda	K<+>	SiO2<0>		67108866,5	nein	Vorgabe	0,02959	0,02959	
Lambda	Mg<2+>	SiO2<0>		67108868,5	nein	Vorgabe	0,35339	0,35339	
Lambda	Ca<2+>	SiO2<0>		67108872,5	nein	Vorgabe	0,32793	0,32793	
Lambda	Cl<->	SiO2<0>		67112960,5	nein	Vorgabe	-0,01	-0,01	
Lambda	SO4<2->	SiO2<0>		67117056,5	nein	Vorgabe	-0,21476	-0,21476	
Lambda				#NV	nein			0	
Lambda				#NV	nein			0	
Xi	Na<+>	Cl<->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi	Na<+>	SO4<2->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi	K<+>	Cl<->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi	K<+>	SO4<2->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi	Mg<2+>	Cl<->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi	Mg<2+>	SO4<2->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi	Ca<2+>	Cl<->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi	Ca<2+>	SO4<2->	SiO2<0>	#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	
Xi				#NV	nein			0	

Zugabe der Ausgangssalze									
NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	C <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	C <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	Δc
[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	Messwert	berechnet	Einzelwert
0,5100							1,713E-03	1,758E-03	4,521E-05
1,0200							1,538E-03	1,602E-03	6,372E-05
1,5500							1,399E-03	1,454E-03	5,583E-05
2,0900							1,259E-03	1,318E-03	5,917E-05
2,6400							1,136E-03	1,192E-03	5,566E-05
3,2000							1,031E-03	1,076E-03	4,472E-05
3,7800							9,353E-04	9,680E-04	3,276E-05
4,3700							8,234E-04	8,692E-04	4,581E-05
4,9800							7,430E-04	7,776E-04	3,463E-05
5,6100							6,687E-04	6,931E-04	2,445E-05
6,1400							5,909E-04	6,292E-04	3,833E-05
1,0260							1,597E-03	1,600E-03	3,146E-06
2,1039							1,440E-03	1,315E-03	1,250E-04
3,2021							1,083E-03	1,076E-03	7,098E-06
4,3752							8,879E-04	8,684E-04	1,953E-05
5,6123							7,076E-04	6,928E-04	1,479E-05
	0,3500						1,739E-03	1,904E-03	1,643E-04
	0,7200						1,687E-03	1,876E-03	1,893E-04
	1,0900						1,643E-03	1,849E-03	2,060E-04
	1,4600						1,643E-03	1,823E-03	1,794E-04
	1,8500						1,626E-03	1,795E-03	1,692E-04
	2,2500						1,582E-03	1,767E-03	1,850E-04
	2,6600						1,547E-03	1,739E-03	1,918E-04
	3,0700						1,495E-03	1,711E-03	2,166E-04
	3,5000						1,477E-03	1,683E-03	2,055E-04
	3,9400						1,468E-03	1,654E-03	1,854E-04
	4,8100						1,416E-03	1,598E-03	1,825E-04
	1,0328						1,827E-03	1,853E-03	2,617E-05
	2,1329						1,743E-03	1,775E-03	3,195E-05

Zugabe der Ausgangssalze							C <sub>SiO2</sub> Messwert	C <sub>SiO2</sub> berechnet	Δc Einzelwert
NaCl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	KCl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	MgCl <sub>2</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	CaCl <sub>2</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	MgSO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]			
	3,3140						1,606E-03	1,695E-03	8,897E-05
	4,5668						1,484E-03	1,614E-03	1,299E-04
		0,4900					1,416E-03	1,392E-03	2,395E-05
		1,0000					9,965E-04	9,908E-04	5,685E-06
		1,5200					7,133E-04	7,005E-04	1,278E-05
		2,0600					4,982E-04	4,887E-04	9,553E-06
		2,6100					3,383E-04	3,387E-04	3,797E-07
		3,1800					2,517E-04	2,316E-04	2,016E-05
		3,7800					2,054E-04	1,552E-04	5,019E-05
		4,3900					1,259E-04	1,033E-04	2,252E-05
		5,0400					1,250E-04	6,700E-05	5,799E-05
		5,7800					1,023E-04	4,091E-05	6,136E-05
		1,0232					1,020E-03	9,755E-04	4,485E-05
		2,1002					4,884E-04	4,757E-04	1,268E-05
		3,2479					1,959E-04	2,213E-04	2,543E-05
		4,4800					6,866E-05	9,733E-05	2,867E-05
		5,8245					9,544E-06	3,971E-05	3,017E-05
			0,4300				1,495E-03	1,481E-03	1,373E-05
			0,8700				1,163E-03	1,129E-03	3,311E-05
			1,3200				8,828E-04	8,561E-04	2,678E-05
			1,7800				6,669E-04	6,449E-04	2,207E-05
			2,2500				4,939E-04	4,828E-04	1,107E-05
			2,7400				3,400E-04	3,570E-04	1,701E-05
			3,2500				2,413E-04	2,608E-04	1,954E-05
			3,7800				1,731E-04	1,882E-04	1,510E-05
			4,3200				1,180E-04	1,349E-04	1,693E-05
			6,0300				6,468E-05	4,707E-05	1,761E-05
			1,0270				1,043E-03	1,025E-03	1,739E-05
			2,1175				4,881E-04	5,239E-04	3,573E-05
			3,2900				2,209E-04	2,544E-04	3,358E-05

Zugabe der Ausgangssalze								C <sub>SiO2</sub>	C <sub>SiO2</sub>	Δc
NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>				
[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]			
			4,5664					1,418E-04	1,159E-04	2,582E-05
				0,2000				1,838E-03	1,939E-03	1,015E-04
				0,4000				1,856E-03	1,949E-03	9,258E-05
				0,6100				1,847E-03	1,959E-03	1,118E-04
				0,8100				1,838E-03	1,969E-03	1,306E-04
				1,0200				1,838E-03	1,979E-03	1,407E-04
				1,2300				1,820E-03	1,989E-03	1,693E-04
				1,4500				1,792E-03	2,000E-03	2,076E-04
				1,6700				1,783E-03	2,010E-03	2,275E-04
				1,9700				1,783E-03	2,025E-03	2,423E-04
						0,2500		1,792E-03	1,801E-03	8,860E-06
						0,5000		1,678E-03	1,680E-03	1,901E-06
						1,0100		1,434E-03	1,459E-03	2,510E-05
						1,5200		1,171E-03	1,266E-03	9,500E-05
						2,0500		9,353E-04	1,093E-03	1,579E-04
						2,5900		7,028E-04	9,412E-04	2,384E-04
						3,0300		5,900E-04	8,331E-04	2,431E-04

Zugabe der Ausgangssalze							C <sub>SiO2</sub> Messwert	C <sub>SiO2</sub> berechnet	Δc Einzelwert
NaCl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	KCl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	MgCl <sub>2</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	CaCl <sub>2</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	MgSO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]			
					0,0700		1,983E-03	1,972E-03	1,002E-05
					0,1400		2,025E-03	2,016E-03	8,752E-06
					0,2100		2,055E-03	2,060E-03	5,479E-06
					0,2800		2,158E-03	2,106E-03	5,211E-05
					0,3500		2,151E-03	2,152E-03	8,399E-07
					0,4200		2,222E-03	2,199E-03	2,278E-05
					0,4900		2,290E-03	2,248E-03	4,248E-05
					0,5600		2,384E-03	2,297E-03	8,653E-05
					0,6300		2,403E-03	2,348E-03	5,491E-05
					0,7000		2,439E-03	2,400E-03	3,982E-05
					0,0350		1,933E-03	1,951E-03	1,773E-05
					0,1050		2,009E-03	1,994E-03	1,463E-05
					0,1750		2,001E-03	2,038E-03	3,683E-05
					0,2450		2,070E-03	2,083E-03	1,262E-05
					0,3150		2,129E-03	2,129E-03	5,354E-07
					0,3850		2,163E-03	2,176E-03	1,296E-05
					0,4550		2,217E-03	2,224E-03	6,767E-06
					0,5250		2,239E-03	2,272E-03	3,303E-05
					0,5950		2,356E-03	2,323E-03	3,362E-05
					0,6650		2,379E-03	2,374E-03	5,486E-06
					0,0175		1,890E-03	1,941E-03	5,094E-05
					0,0525		1,921E-03	1,962E-03	4,088E-05
					0,0875		1,967E-03	1,983E-03	1,584E-05
					0,2275		2,017E-03	2,072E-03	5,441E-05
					0,2625		2,065E-03	2,094E-03	2,888E-05
					0,2975		2,174E-03	2,117E-03	5,645E-05
					0,4725		2,232E-03	2,236E-03	4,041E-06
					0,5075		2,225E-03	2,260E-03	3,476E-05

Zugabe der Ausgangssalze							C <sub>SiO2</sub> Messwert	C <sub>SiO2</sub> berechnet	ΔC Einzelwert
NaCl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	KCl [mol/kg H <sub>2</sub> O]	MgCl <sub>2</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	CaCl <sub>2</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]	MgSO <sub>4</sub> [mol/kg H <sub>2</sub> O]			
					0,5425		2,260E-03	2,285E-03	2,496E-05
					0,5775		2,326E-03	2,310E-03	1,624E-05
				0,2500	0,1000		2,475E-03	2,003E-03	4,719E-04
				0,2500	0,3000		2,565E-03	2,132E-03	4,336E-04
				0,2500	0,5000		2,792E-03	2,269E-03	5,234E-04
				0,5000	0,2000		2,306E-03	2,079E-03	2,268E-04
				0,5000	0,6000		2,655E-03	2,355E-03	3,002E-04
				0,7500	0,1000		2,454E-03	2,028E-03	4,259E-04
				0,7500	0,3000		2,523E-03	2,158E-03	3,649E-04
				0,7500	0,5000		2,763E-03	2,297E-03	4,665E-04
				1,0000	0,4000		2,597E-03	2,240E-03	3,575E-04
				1,2500	0,1000		2,440E-03	2,053E-03	3,871E-04
				1,2500	0,3000		2,544E-03	2,185E-03	3,595E-04
				1,2500	0,5000		2,673E-03	2,325E-03	3,477E-04
				1,5000	0,2000		2,435E-03	2,131E-03	3,041E-04
				1,5000	0,4000		2,556E-03	2,267E-03	2,883E-04
				1,7500	0,1000		2,283E-03	2,078E-03	2,045E-04
				1,7500	0,3000		2,634E-03	2,211E-03	4,225E-04
				2,0000	0,4000		2,423E-03	2,295E-03	1,274E-04
4,5000			0,5000				5,457E-04	6,239E-04	7,812E-05
3,5000			0,5000				7,130E-04	7,488E-04	3,576E-05
2,5000			0,5000				8,424E-04	8,987E-04	5,633E-05
1,5000			0,5000				1,039E-03	1,079E-03	4,002E-05
0,5000			0,5000				1,299E-03	1,295E-03	4,259E-06
3,0000			1,0000				5,616E-04	6,029E-04	4,135E-05
2,0000			1,0000				6,823E-04	7,237E-04	4,136E-05
1,0000			1,0000				8,771E-04	8,686E-04	8,459E-06
2,5000			1,5000				4,793E-04	4,855E-04	6,140E-06
1,5000			1,5000				5,241E-04	5,827E-04	5,855E-05
0,5000			1,5000				6,353E-04	6,994E-04	6,405E-05

Zugabe der Ausgangssalze								C <sub>SiO2</sub> Messwert	C <sub>SiO2</sub> berechnet	ΔC Einzelwert
NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>				
[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]			
2,0000			2,0000					4,310E-04	3,909E-04	4,011E-05
1,0000			2,0000					4,344E-04	4,692E-04	3,475E-05
1,5000			2,5000					2,836E-04	3,148E-04	3,119E-05
0,5000			2,5000					3,303E-04	3,778E-04	4,749E-05
1,0000			3,0000					2,097E-04	2,534E-04	4,380E-05
0,5000			3,5000					1,625E-04	2,041E-04	4,155E-05
	3,5000		0,5000					1,264E-03	1,237E-03	2,743E-05
	3,0000		0,5000					1,288E-03	1,261E-03	2,634E-05
	2,5000		0,5000					1,302E-03	1,286E-03	1,614E-05
	2,0000		0,5000					1,391E-03	1,312E-03	7,916E-05
	1,5000		0,5000					1,407E-03	1,338E-03	6,977E-05
	0,5000		0,5000					1,441E-03	1,391E-03	4,964E-05
	2,5000		1,0000					1,021E-03	9,453E-04	7,529E-05
	1,5000		1,0000					1,000E-03	9,830E-04	1,742E-05
	1,0000		1,0000					1,047E-03	1,002E-03	4,444E-05
	0,5000		1,0000					1,065E-03	1,022E-03	4,308E-05
	2,0000		1,5000					7,653E-04	7,085E-04	5,680E-05
	1,0000		1,5000					7,735E-04	7,368E-04	3,674E-05
	1,5000		2,0000					5,117E-04	5,310E-04	1,933E-05
	1,0000		2,0000					5,630E-04	5,415E-04	2,147E-05
	0,5000		2,0000					5,621E-04	5,522E-04	9,889E-06
	1,0000		2,5000					4,115E-04	3,980E-04	1,354E-05
	0,5000		3,0000					2,817E-04	2,983E-04	1,664E-05
3,9839		0,2135						8,251E-04	8,089E-04	1,623E-05
4,0224		0,3914						7,242E-04	7,134E-04	1,081E-05
4,0045		0,6001						6,217E-04	6,228E-04	1,044E-06
3,0506		0,1953						9,647E-04	9,709E-04	6,126E-06
2,9945		0,3990						8,556E-04	8,563E-04	7,040E-07
2,9996		0,5986						7,529E-04	7,489E-04	4,010E-06
2,0000		0,2009						1,201E-03	1,172E-03	2,882E-05

Zugabe der Ausgangssalze								C <sub>SiO2</sub> Messwert	C <sub>SiO2</sub> berechnet	Δc Einzelwert
NaCl	KCl	MgCl2	CaCl2	Na2SO4	K2SO4	MgSO4				
[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]			
2,0085		0,4011						1,034E-03	1,024E-03	1,058E-05
2,0008		0,6010						9,029E-04	8,972E-04	5,717E-06
2,0011		0,8022						8,238E-04	7,846E-04	3,921E-05
2,0024		1,0014						7,175E-04	6,868E-04	3,069E-05
0,9977		0,1982						1,398E-03	1,410E-03	1,107E-05
1,0017		0,3991						1,214E-03	1,232E-03	1,744E-05
0,9956		0,6037						1,042E-03	1,076E-03	3,440E-05
1,0001		0,7976						1,008E-03	9,447E-04	6,361E-05
0,9975		1,0002						8,794E-04	8,258E-04	5,364E-05
0,5074		0,5005						1,242E-03	1,260E-03	1,846E-05
0,4988		1,0021						9,570E-04	9,033E-04	5,366E-05
0,4963		1,4921						6,844E-04	6,518E-04	3,260E-05
	0,5014	0,4993						1,370E-03	1,357E-03	1,355E-05
	0,5225	0,9930						9,937E-04	9,753E-04	1,846E-05
	0,5299	1,4860						7,265E-04	7,018E-04	2,469E-05
	0,4984	1,9989						5,686E-04	4,992E-04	6,946E-05
	0,9992	0,4034						1,565E-03	1,418E-03	1,470E-04
	1,0005	0,7998						1,202E-03	1,089E-03	1,137E-04
	1,0081	1,1975						9,074E-04	8,349E-04	7,255E-05
	1,0013	1,5967						8,100E-04	6,400E-04	1,700E-04
	0,9997	1,9995						5,525E-04	4,893E-04	6,328E-05
	1,9990	0,2508						1,494E-03	1,510E-03	1,588E-05
	2,0340	0,4920						1,303E-03	1,284E-03	1,968E-05
	2,1369	0,6994						1,129E-03	1,113E-03	1,516E-05
	1,9961	0,9996						9,488E-04	9,165E-04	3,231E-05
	2,0000	1,2481						8,146E-04	7,764E-04	3,817E-05
	2,9961	0,1222						1,561E-03	1,582E-03	2,052E-05
	2,9932	0,2456						1,466E-03	1,457E-03	8,884E-06
	3,0039	0,3620						1,370E-03	1,348E-03	2,230E-05
	2,9683	0,4748						1,260E-03	1,252E-03	7,676E-06

Zugabe der Ausgangssalze								C <sub>SiO2</sub> Messwert	C <sub>SiO2</sub> berechnet	ΔC Einzelwert
NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>				
[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]	[mol/kg H <sub>2</sub> O]			
	2,9946	0,6042						1,210E-03	1,147E-03	6,318E-05
		0,4994	0,5023					1,075E-03	1,015E-03	5,951E-05
		0,9956	0,5137					7,538E-04	7,242E-04	2,961E-05
		1,5026	0,5005					5,278E-04	5,207E-04	7,121E-06
		1,9967	0,5024					3,652E-04	3,741E-04	8,912E-06
		0,3989	1,0211					8,384E-04	7,887E-04	4,969E-05
		0,7915	1,0212					6,246E-04	6,071E-04	1,757E-05
		1,1969	1,0025					4,769E-04	4,687E-04	8,271E-06
		1,5881	1,0208					3,504E-04	3,570E-04	6,575E-06
		1,9639	0,9850					2,701E-04	2,841E-04	1,391E-05
		0,2512	1,4995					6,866E-04	6,483E-04	3,828E-05
		0,4992	1,5052					5,931E-04	5,475E-04	4,553E-05
		0,7653	1,5013					4,848E-04	4,596E-04	2,520E-05
		0,9990	1,4993					4,029E-04	3,938E-04	9,129E-06
		1,2494	1,4992					3,388E-04	3,333E-04	5,509E-06
		0,1209	1,9999					5,522E-04	5,196E-04	3,259E-05
		0,2414	2,0025					5,045E-04	4,787E-04	2,581E-05
		0,3589	2,0005					4,668E-04	4,432E-04	2,361E-05
		0,4811	1,9994					4,267E-04	4,088E-04	1,795E-05
		0,5971	1,9950					4,000E-04	3,794E-04	2,063E-05



**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1

**50667 Köln**

Telefon (02 21) 20 68-0

Telefax (02 21) 20 68-888

Forschungsinstitute

**85748 Garching b. München**

Telefon (0 89) 3 20 04-0

Telefax (0 89) 3 20 04-599

Kurfürstendamm 200

**10719 Berlin**

Telefon (0 30) 8 85 89-0

Telefax (0 30) 8 85 89-111

Theodor-Heuss-Straße 4

**38122 Braunschweig**

Telefon (05 31) 80 12-0

Telefax (05 31) 80 12-200