

Betrachtung der Carbonatlösungskinetik und möglichen Inhibitoren bei der Anwendung von Inlake-Verfahren – Erste Ergebnisse

Mandy Schipek & Broder Merkel

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09599 Freiberg

Die direkte Kalkung versauerter Oberflächengewässer kann eine Alternative zu herkömmlichen Sanierungsmethoden darstellen. Verschiedene Neutralisationsprodukte wurden geochemisch hinsichtlich ihrer Haupt- und Nebenbestandteile charakterisiert. Kinetische Untersuchungen zeigen signifikante Unterschiede im Lösungsverhalten zu bisher bekannten Überlegungen (z.B. Plummer, Wigley et al. 1978). Im Hinblick auf die Anwendung und Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden Versuche mit inhibitierenden Wasserinhaltsstoffen (Mangan) durchgeführt, welche eine deutliche Beeinflussung auf die Carbonatlösungskinetik wiederspiegeln. Inwieweit der Einsatz von gasförmigen CO_2 diese inhibitierende Wirkung kompensieren kann, wurde ansatzweise diskutiert.

Liming of acidified mining lakes seems to be an alternative method for restoration. Different neutralisation products were characterized by RFA and REM/REM-EDX regarding major and minor constituents. Kinetic studies revealed significant differences in the dissolution rates to former publications (Plummer, Wigley et al. 1978). Regarding the applicability of liming methods in natural systems, inhibiting ions (manganese) were added. A significant impact on the dissolution rate was investigated. Further investigations concerning the combination with gaseous CO_2 in order to compensate the inhibiting effect were carried out.

1 Einleitung

Die Lösung und Fällung von Carbonaten ist wissenschaftlich umfassend untersucht (Plummer, Wigley et al. 1978; Reddy 1980; Rickard and Sjoberg 1983; Svensson and Dreybrodt 1992; Dreybrodt, Lauckner et al. 1996; Liu and Dreybrodt 1997). Lösungsraten von Carbonaten in natürlichen Gewässern wurden von verschiedenen Autoren experimentell bestimmt (Weyl 1958; Terjesen, Erga et al. 1961; Berner 1967; Nestaas and Terjesen 1969). Mit variierender Lösungszusammensetzung werden die Lösungsraten von Carbonatmineralen beeinflusst (Arvidson, Collier et al. 2006; Vinson, Arvidson et al. 2007) Betrachtungen der Lösungskinetik in Meerwasser wurden z.B. von (Berner and Morse 1974) durchgeführt.

Das erste mechanistische Ratengesetz der Calcitlösungsreaktion als Funktion der Oberflächenaktivität der beteiligten Spezies wurde von (Plummer, Wigley et al. 1978) formuliert. Eine Anzahl an Studien beschäftigte sich außerdem mit empirischen Ratengesetzen zur Beschreibung der Lösungskinetik von Calcit (Berner and Morse 1974; Palmer 1991; Svensson and Dreybrodt 1992; Eisenlohr, Bouzelboudjen et al. 1997).

Neben dem verwendeten Feststoff, zeigen Literaturstudien eine unmittelbare Beeinflussung der Lösungskinetik von Calcit durch Randbedingungen wie CO_2 -Partialdruck, Temperatur, Turbulenz eines Systems, Fremdionen die Lösungskinetik von Calcit. Nach (Svensson and Dreybrodt 1992) enthalten natürliche Kalkgesteine Verunreinigungen, die während des Lösungsprozesses an der Mineraloberfläche akkumulieren und mit den aus der Lösung an der Oberfläche adsorbierten $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ Ionen wechselwirken. Zahlreiche Publikationen beschäftigen sich mit der Untersuchung der Lösungskinetik von synthetischem, hochreinem Calcit. Diese Ergebnisse sind nicht auf natürliche Systeme anwendbar, da natürliche Kalkgesteine Unterschiede im Lösungsverhalten aufweisen (Svensson and Dreybrodt 1992) – des Weiteren findet man eine große Varianz zwischen natürlichen Carbonatgesteinen vor (Eisenlohr, Meteva et al. 1999).

Um die direkte Kalkung versauerter Oberflächengewässer als Behandlungsmethode zu optimieren, existieren verschiedene Überlegungen (Merkel and Schipek 2010). Erfahrungen der direkten Seenkalkung bestehen seit mehr als drei Jahrzehnten in den nordischen Ländern Schweden, Norwegen

und Finnland. Es existieren eine Anzahl an Publikationen, die sich mit den Eigenschaften der verwendeten Neutralisationsprodukte und deren Einfluss auf den Erfolg der Sanierungsstrategie beschäftigen (z.B. (Nyberg and Thornelof 1988)). Positive Effekte wurden nicht nur hinsichtlich der Wasserchemie sondern auch für das gesamte Ökosystem konstatiert (Iivonen, Jarvenpaa et al. 1995; Driscoll, Cirmo et al. 1996; Guhrén, Bigler et al. 2007). Es existieren aber durchaus auch Überlegungen und Erfahrungen mit der Sanierung von Bergbaurestseen durch Kalkung, z.B. aus den USA (Castro and Moore 2000; Dowling, Atkin et al. 2004), Finnland (Ahtiainen, Sandman et al. 1983). Für saure Seen in Deutschland ist trotz erheblicher Forschungsaktivitäten bislang relativ wenig zu diesem Thema in der internationalen Literatur verfügbar (Hemm, Schlundt et al. 2002; Bozau, Bechstedt et al. 2007; Koschorreck, Bozau et al. 2007).

Im Rahmen des Projektes OILL (Optimizing In-Lake Liming) soll unter Anderem die Calcit-Lösungskinetik bei der Behandlung saurer Tagebaufolgeseen untersucht werden. Dabei sollen folgende Punkte mittels Laborversuchen charakterisiert werden:

- Einsatz und Vergleich unterschiedlicher Neutralisationsprodukte im Hinblick auf Neutralisationseffizienz und ggf. Spurenmetallfreisetzung
- Verbesserung der Wasserqualität im Hinblick auf toxische Elemente (z.B. Mn, As, Cd, Hg, U, ...) durch Mitfällung und Sorption (Labor- und Feldversuche)
- Laborversuche zur Carbonatlösungskinetik und dem Einfluss von Störionen durch Oberflächenpassivierung
- Erhöhung der Effizienz durch CO₂-Dosierung bei der Ausbringung von CaCO₃ bei pH-Werten > 6

In Abhängigkeit des pH-Wertes dominieren verschiedene Prozesse die Calcit-Lösungskinetik ((Berner and Morse 1974; Buhmann and Dreybrodt 1985; Dreybrodt, Lauckner et al. 1996; Liu and Dreybrodt 1997). Die Lösungskinetik im Bereich niedriger pH-Werte (pH < 4) wird durch die Diffusionsrate vorhandener Protonen zur Calcite-Oberfläche dominiert (Berner and Morse 1974), steigt der pH-Wert dominieren die Randbedingungen (Dicke der Diffusionsgrenzschicht, Dicke des turbulenten Wasserfilms). Befindet sich ein Wasser im Sättigungsbereich nahe des Gleichgewichtes, wurde eine Änderung des Lösungsverhalten natürlicher Calcite beobachtet – dabei findet ein Wechsel der Reaktionskinetik begründet durch die Inhibition von Oberflächenreaktionen statt (Svensson and Dreybrodt 1992; Dreybrodt, Lauckner et al. 1996).

Die Materialzusammensetzung der untersuchten Calcit-Materialien (Neutralisationsprodukte) hat einen starken Einfluss auf die Lösungskinetik (Cubillas, Kohler et al. 2005; Arvidson, Collier et al. 2006; Vinson, Arvidson et al. 2007). Natürliche Kalkprodukte enthalten oftmals Fremdionen wie Magnesium, Alumosilikate, Phosphat, Strontium und Eisen. Diese Fremdionen sind oftmals an der Oberfläche der Calcit-Mineralen sorptiv gebunden sind, inhibitieren die Lösung des Kalksteins. Im Rahmen des Forschungsprojektes soll untersucht werden, ob die Kombination mit gasförmigen CO₂ eine Lösung sein kann.

2 Methodik

2.1 Charakterisierung der Neutralisationsprodukte

Insgesamt 25 verschiedene Neutralisationsprodukte (Kalk-/Dolomit-/Mischprodukte diverser Hersteller) wurden im Rahmen von Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) auf ihre Elementgehalte untersucht. Die Analyse der Proben erfolgte als Pulverpräparat, wobei die Feststoffe vor der Analyse auf eine Korngröße < 63 µm gemahlen wurden. Mit Hilfe des Gerätes Xepos der Fa. Spectro wurden die Elemente K bis U quantitativ bestimmt. Die Auswertung erfolgte nach der Spectro-Methode Turboquant, die eventuell auftretenden Matrixeffekte automatisch berücksichtigt. Die Anregung der Elemente erfolgte durch Einsatz unterschiedlicher Targets (K – V: HOPG-Target; Cr – Zn, Pr – U: Mo-Sekundär-Target; Y – Ce: Barkla-Al₂O₃-Target).

Die Morphologie der Neutralisationsprodukte wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Proben wurden auf selbstklebende Probenträger aufgebracht und mit Gold

besputtert. Zum Einsatz kam ein JEOL JSM 7001F der Fa. Zeiss AG, die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software Esprit. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) wurde die chemische Zusammensetzung ausgewählter Probenbereiche gemessen.

2.2 Batchversuche zur Untersuchung der Kinetik

Die Messanordnung zur Bestimmung der Lösungskinetik ausgewählter Neutralisationsprodukte umfasste ein free-drift-Verfahren im Batch-Experiment. In Bezug auf CO_2 und Temperatur herrschten konstante Randbedingungen während der Versuche. Die Batch-Versuchsanlage bestand aus einem 5-L-Becherglas. Die erzeugte turbulenter Strömungsverhältnisse wurde mit Hilfe eines Rührgerätes ($u = 700 \text{ min}^{-1}$) realisiert. Zur kontinuierlichen Aufzeichnung von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur kam ein PC Labor Mehrparametersystem LM 2000 der Fa. Meinsberg zum Einsatz.

Eine Übersicht über ausgewählte Randbedingungen der durchgeführten Versuche gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Übersicht über Versuchspараметer

ID	Einsatzstoff	Überschuss [-]	CO ₂ -Partialdruck		Inhibitor [mmol/L]
			[Vol.-%]		
V1	Marmorpulver	5-fach	0.03		-
V2	KSM	5-fach	0.03		-
V3	Marmorpulver	5-fach	100		-
V4	KSM	5-fach	100		-
V5	Marmorpulver	5-fach	5		-
V6	KSM	5-fach	5		-
V7	Marmorpulver	5-fach	0.03		-
V8	Marmorpulver	20-fach	0.03		
V9	Marmorpulver	20-fach	0.03	$8.98 \cdot 10^{-4}$	Mn(II)
V10	Marmorpulver	5-fach	0.03	$8.98 \cdot 10^{-4}$	Mn(II)
V11	Marmorpulver	20-fach	0.03	$8.98 \cdot 10^{-4}$	Mn(II)

Alle Versuche wurden mit Reinstwasser durchgeführt. Die verwendete Materialmenge übertraf bei allen Experimenten die Löslichkeit um das 5-fache bzw. 20-fache, so dass über den gesamten Versuchsablauf eine konstante Partikeloberfläche angenommen werden kann.

Für die Experimente mit inhibitierenden Substanzen wurde Mn(II) in Form von Mn(II)-Nitrat in 0,5 mol/L HNO_3 (Merck) in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben. Der CO_2 -Partialdruck während der Versuche wurde mit Hilfe einer Glove-Box realisiert, zum Einsatz kamen CO_2 -N₂-Gemische der Fa. Praxair. Vor Versuchsbeginn wurde der p_{CO_2} des Wassers durch Begasung auf den gewünschten initialen p_{CO_2} eingestellt. Der pH-Wert der Lösung wurde dabei als Indikator des Sättigungszustandes gewählt. Die Bestimmung ausgewählter Kationen und Spurenmetalle erfolgte mit Hilfe einer ICP-MS XSeries 2 der Fa. Thermo Fisher Scientific in Normal bzw. Kollisionsmodus..

3 Ergebnisse

3.1 Beschaffenheit der Neutralisationsprodukte

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wies neben Calcium weitere Elemente nach. Die Calcium-Gehalte in den untersuchten Neutralisationsprodukten ergaben einen Mittelwert von 373,36 g/kg \pm 39,53 g/kg Calcium. Magnesium als Nebenbestandteil wurde in den Proben nur zu 0,03 Masse-% (2,75 g/kg) vorgefunden, Ausnahme bildet ein Kalksteinmehl der Fa. Tremolo GmbH, welches 35,2 g/kg Magnesium (ca. 3,5 Masse-%) enthielt. Silicium und Aluminium kamen im Mittel mit 12,8 g/kg und 2,61 g/kg. Spurenelemente in den Neutralisationsprodukten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Elementgehalte der untersuchten Neutralisationsprodukte

		Marmorpulver	KSM Beroun	KSM 10/90	Borna KSM 90	KSM 40/3
Ca	mg/kg	391.000	394.000	388.200	303.000	391.900
Mg	mg/kg	2497	2747	3299	35180	2439
Al	mg/kg	375,7	139,2	1092	9508	1959
Si	mg/kg	877,7	557,9	2864	56480	3588
P	mg/kg	13,2	32,1	35,4	119,1	111,7
Mn	mg/kg	70,3	52,4	300,2	1212	240,2
Fe	mg/kg	201,3	197,9	751	5293	1164
Cu	mg/kg	2,3	2,2	-	6,7	-
Zn	mg/kg	8	8,6	23,2	444,6	8,3
Ga	mg/kg	2,8	2,6	3,1	4,7	1,7
Br	mg/kg	1	1,4	1,8	-	1
Rb	mg/kg	2	1,3	2,5	9	4,1
Sr	mg/kg	154,5	154,6	162,5	311,3	179,2
Y	mg/kg	3,2	1,8	2,2	2,9	3,9
Mo	mg/kg	9,6	8,6	7,2	6,9	8,4
Sn	mg/kg	11,6	14,9	13,9	5,3	12,4
Sb	mg/kg	10,2	15,8	18,4	3	12,3
Te	mg/kg	5,9	14,1	15,6	2,5	9,8
I	mg/kg	15	26,1	20,1	7,5	16,4
Ba	mg/kg	28,7	-	-	32,7	6,1
Ta	mg/kg	61,1	61,2	60,5	60	59,9
W	mg/kg	0,9	1,9	1,4	1,5	-
Tl	mg/kg	0,9	0,6	0,8	-	0,7
Pb	mg/kg	2,9	4	30	6,8	3,5
Th	mg/kg	3,1	3	2,5	2,3	1,7

Die Gehalte der folgenden Elemente befanden sich unter der jeweiligen Erfassungsgrenze: U < 1 mg/kg, Bi < 1 mg/kg, Hg < 1 mg/kg, Er < 5,1 mg/kg, Yb < 2 mg/kg, Hf < 1 mg/kg, Ce < 2 mg/kg, La < 2 mg/kg, Cs < 4 mg/kg, Cd < 2 mg/kg, Zr < 1 mg/kg, Nb < 1 mg/kg, Ag < 2 mg/kg, Ge < 0,5 mg/kg, As < 0,5 mg/kg, Se < 0,5 mg/kg, Co < 3 mg/kg, Ni < 0,5 mg/kg, V < 24 mg/kg und Cr < 1 mg/kg.

Die in Abbildung 1 und 2 dargestellten Rasterelektronenmikroskop-(REM)-Aufnahmen zeigen Partikel von synthetischem Marmorpulver und einem Kalksteinmehl der Fa. Rheinkalk GmbH. Dabei ist die typische rhomboedrische Struktur der Partikel zu erkennen. Zudem ist die Oberfläche des synthetischen Produktes glatter als die des industriellen Produktes.

Optisch erscheint die Geometrie der Partikel des industriellen Produktes gänzlich anders als die des synthetischen Materials. Eine signifikant größere Oberfläche des Materials kann demzufolge abgeschätzt werden. Ergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Materialien mit Hilfe der BET-Gas-Adsorptions-Methode lagen zum Zeitpunkt der Manuskriteinreichung noch nicht vor.

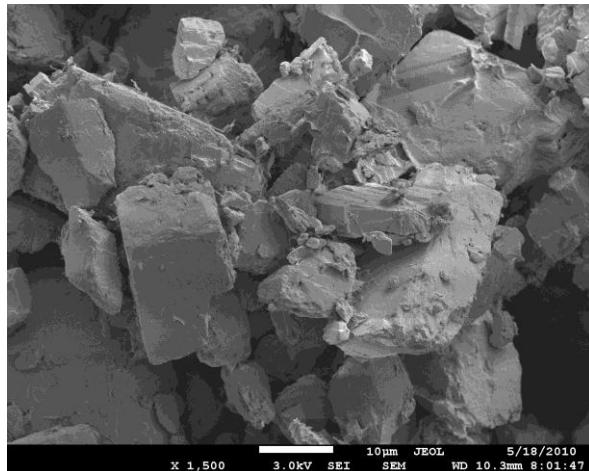


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Reinstsubstanz (Marmorpulver)

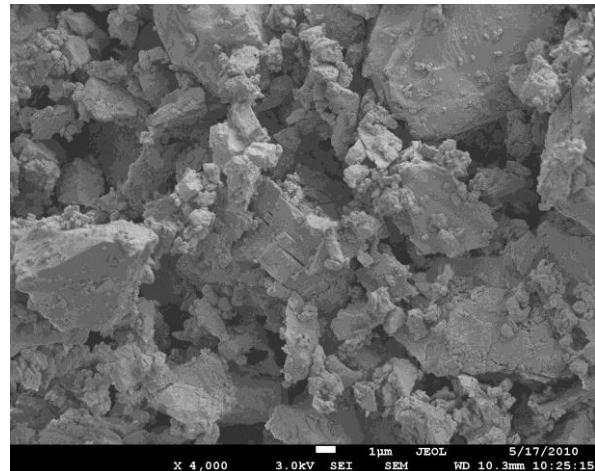


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Neutralisationsproduktes der Fa. Rheinkalk GmbH

3.2 Kinetik-Untersuchungen

Die bisher durchgeföhrten Kinetik-Untersuchungen wurden mit der Reinstsubstanz (Marmorpulver, Merck) und einem Kalksteinmehl der Fa. Rheinkalk GmbH durchgeföhr. Abbildung 2 verdeutlicht die Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer bei Einsatz von synthetischem Marmorpulver und einem industriellen Kalksteinmehl. Auffällig ist die signifikante Abweichung vom theoretischen Modell (Plummer, Wigley et al. 1978) (gestrichelte Linie in Abbildung 1). Die modellierte Calcium-Konzentration im Gleichgewicht wird nach ca. 12.000 min erreicht. Die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Einsatzmengen des Marmorpulvers (5-fach vs. 20-fache Sättigung) und die daraus resultierende erhöhte Calcium-Konzentration bei der höheren Einsatzmenge lässt sich durch eine verhältnismäßig größere Partikeloberfläche begründen, welche nicht durch Nebenbestandteile der Kalkprodukte inhibitiert wird.

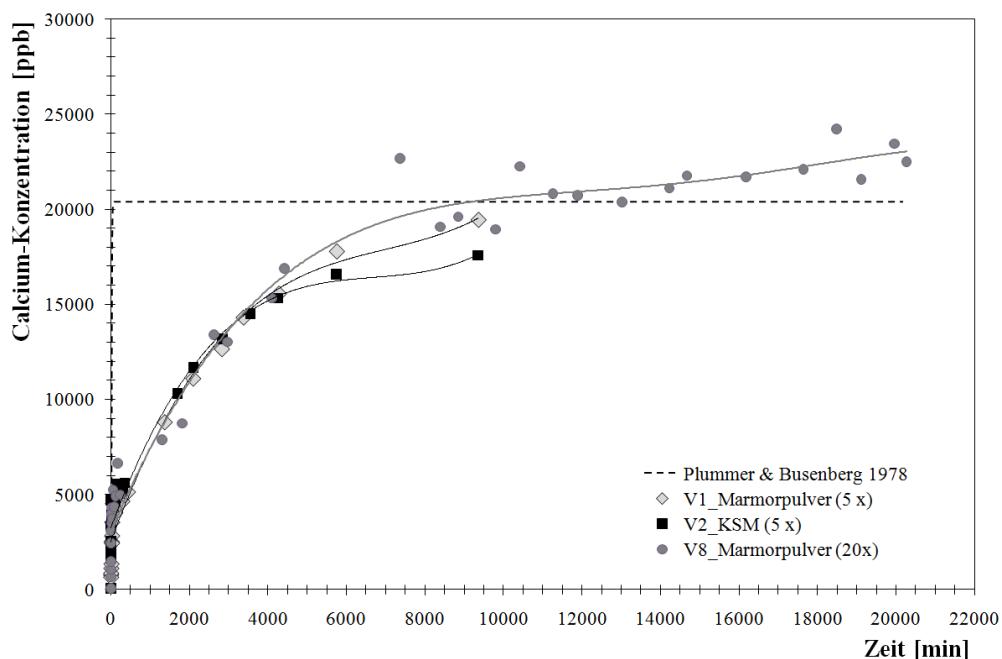


Abb. 3. Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer. Verwendete Randbedingungen: Reinstwasser, $p_{CO_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar, 5-fache Übersättigung der Kalkprodukte. Die Kurven stellen gefittete Ausgleichskurven dar.

Ausgehend von den Elementgehalten der zwei Kalkprodukte, erscheinen zunächst keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Marmorpulver und dem industriellen Produkt (Tabelle 2). Betrachtet man jedoch den Verlauf der kinetischen Reaktion (Abbildung 1), so scheint das industrielle Produkt weniger reaktiv zu sein, als das synthetische Marmorpulver. Die Endkonzentrationen im Gleichgewichtszustand betragen für das Marmorpulver 19,44 ppm bzw. 22,510 ppm, die Endkonzentration des KSM lag bei 17,57 ppm (-13.8 % gegenüber der Modellierung nach (Plummer, Wigley et al. 1978)).

Neben der in Abschnitt 1 beschriebenen Inhibition durch Nebenbestandteile der natürlichen Kalkprodukte wurden im Rahmen der bisher durchgeführten Kinetikversuche, auch Versuche durchgeführt, in denen die Versuchslösung vor Calcite-Zugabe mit Fremdionen gespikt wurde. Gelöste Fremdionen, wie sie typisch für Bergbauwässer sind, wirken sich unterschiedlich auf die Lösungskinetik der untersuchten Neutralisationsprodukte aus. Abbildung 2 verdeutlicht die veränderten Reaktionsverläufe bei einer Beeinflussung von Mangan-Ionen.

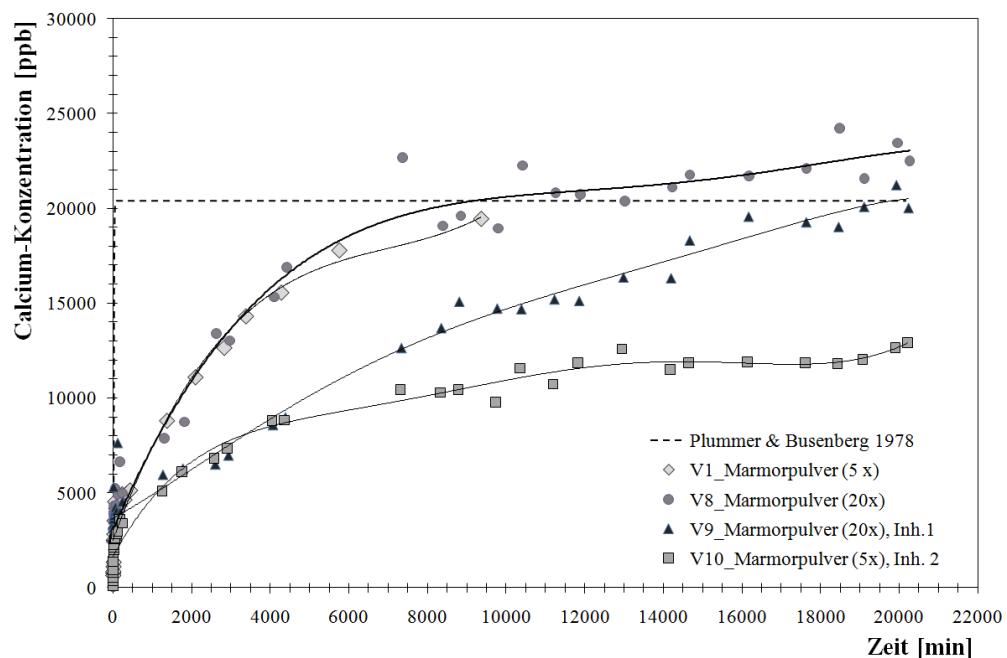


Abb. 4. Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer bei Zugabe von Mn(II) als Inhibitor. Verwendete Randbedingungen: Reinstwasser, p_{CO_2} $3 \cdot 10^{-4}$ bar, 5-fache Übersättigung der Kalkprodukte, $c_{Mn^{2+}}$ mol/L. Die Kurven stellen gefittete Ausgleichskurven dar.

Die Lösungsraten des Marmorpulvers und des Kalksteinmehls wurden durch Mangan-Ionen in der Lösung inhibiert. Im Vergleich mit Abbildung 1 sinkt die End-Konzentration für 5-fache Übersättigung auf 66.4 % gegenüber dem Versuch ohne Mangan-Zugabe. Im Versuch mit 20-facher Übersättigung und Zugabe des Inhibitors wird nach ca. 20.000 min die genannte Endkonzentration erreicht. Der Kurvenverlauf der Versuche V8 und V9 unterscheidet sich jedoch signifikant.

Mit Hilfe von erhöhten CO_2 -Partialdrücken soll der Effekt der Inhibition durch Materialbeimengungen und/oder gelöste Wasserinhaltstoffe unterdrückt, sowie ggf. eine Effizienz-Erhöhung bei dem Einsatz von Kalksteinmehlen im pH-Bereich > 6 erreicht werden.

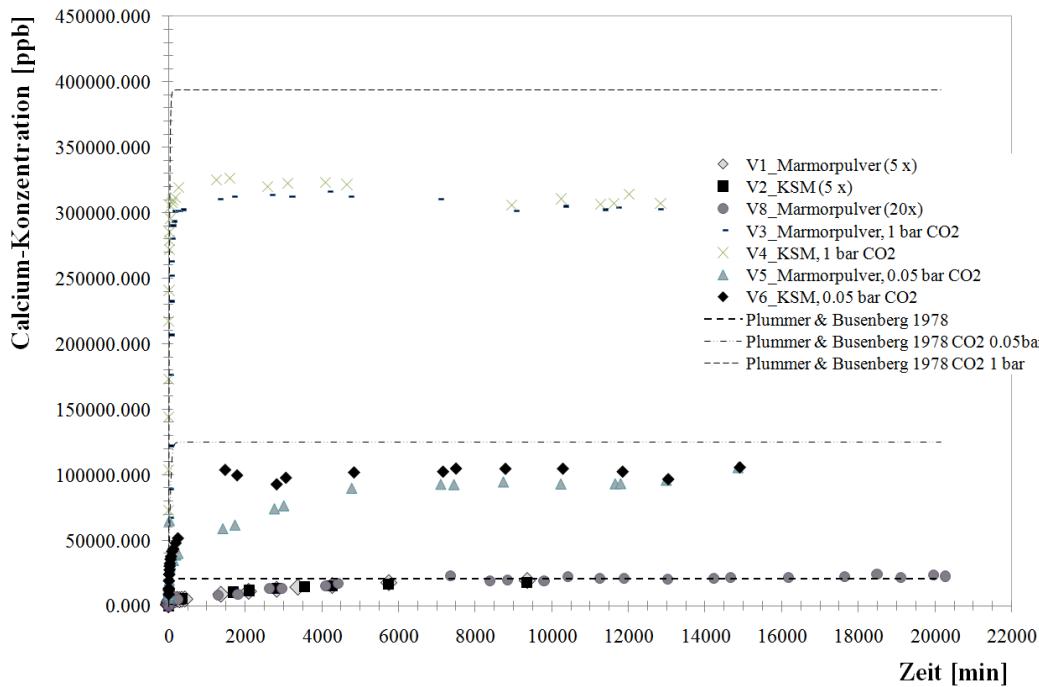


Abb. 5. Entwicklung der Calcium-Konzentration über die Versuchsdauer.

Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Calcium-Konzentrationen (repräsentativ für die Lösungsrate) für Marmorpulver und KSM Beroun bei unterschiedlichem CO₂-Partialdrücken. Versuch V1 und V2 entsprechen denen in Abbildung 1 dargestellten. Mit einer Erhöhung des CO₂ Partialdruckes von 3 10⁻⁴ bar auf 0,05 bar wird eine Erhöhung der Ca-Sättigungskonzentration auf 105 ppm bzw. auf 305 ppm für p_{CO₂} = 1 bar erreicht. Die jeweiligen Sättigungskonzentrationen im CO₂-Gleichgewicht sind durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet (modelliert nach (Plummer, Wigley et al. 1978)).

Betrachtet man den jeweiligen Kurvenverlauf, so ist mit ansteigendem CO₂-Partialdruck eine schneller Kinetik in Bezug auf den Gleichgewichtszustand festzustellen. Die modellierten maximalen Ca-Sättigungskonzentrationen wurden in den Versuchen V3 & V4, sowie V5 & V6 nicht erreicht.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann der Einfluss des CO₂ auf eine verbesserte Calcit-Lösungskinetik nachvollzogen werden. Abbildung 6 stellt Marmorpulver am Ende der Batchversuche dar. Eine deutliche Beeinflussung der Oberfläche der Calcit-Partikel kann dabei mit zunehmendem CO₂-Partialdruck festgestellt werden.

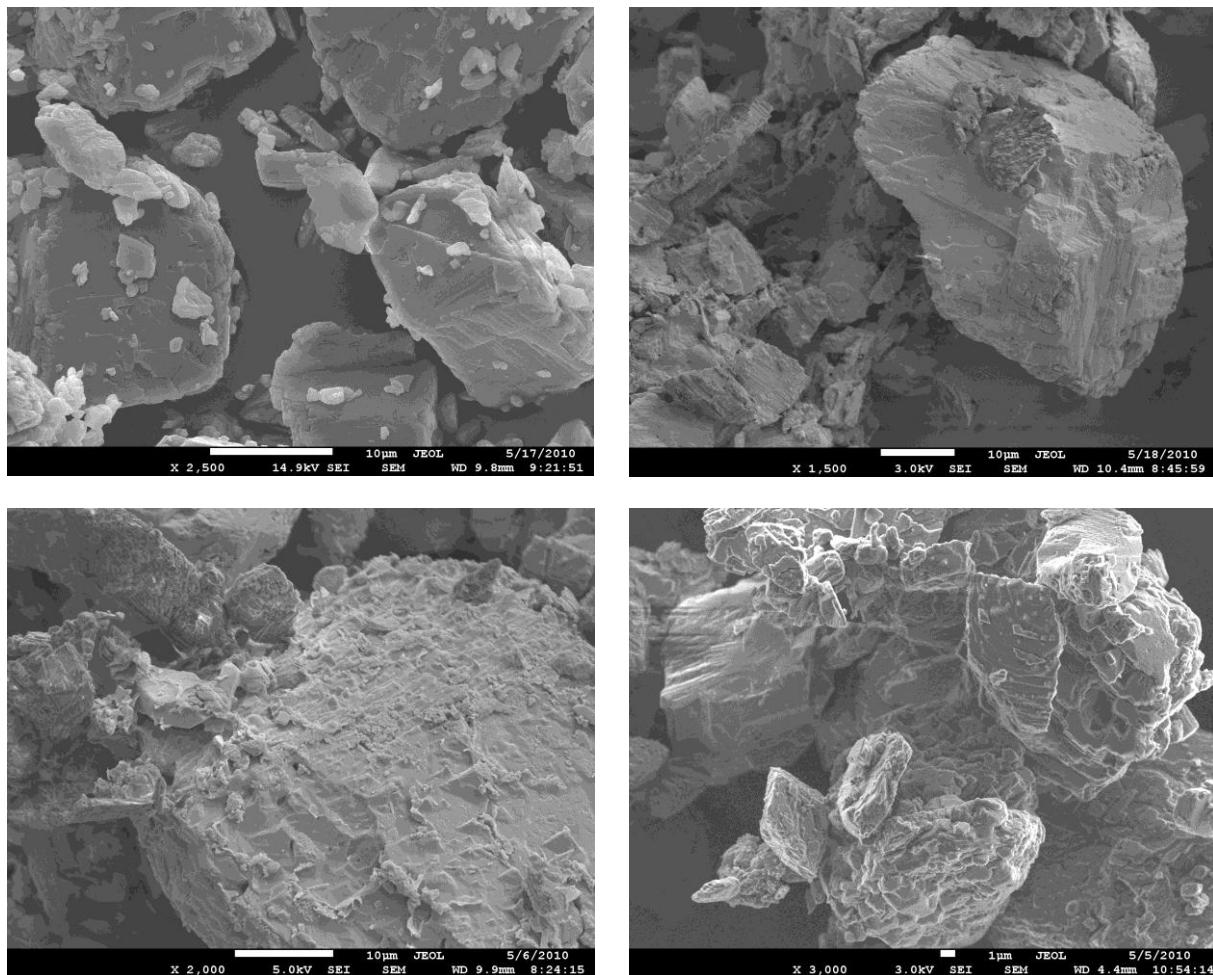


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Marmorpulver. Folgende Randbedingungen wurden eingestellt: $p_{CO_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (oben links), $p_{CO_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (oben rechts, $p_{CO_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (unten links), $p_{CO_2} 3 \cdot 10^{-4}$ bar (unten rechts). Für alle: Reinstwasser, 5-fache Übersättigung des Marmorpulvers.

4 Ausblick

Im Rahmen der Kinetik-Versuche hat sich gezeigt, dass die inhibitierende Wirkung von Nebenbestandteilen zukünftiger Neutralisationsprodukte, sowie von Wasserinhaltsstoffen versauerter Tagebauseen maßgeblich die Lösungskinetik während Sanierungsmaßnahmen bestimmen kann. Dabei kann einerseits die Lösungskinetik durch Änderung des Sättigungsgrades der Lösung oder durch Adsorption auf den Mineraloberflächen beeinflusst werden. Wichtige, bergbaurelevante Wasserinhaltsstoffe sind u.a. Sulfat, Mangan, Cadmium, Eisen. Derzeit liegen nur unzureichende Aussagen bzgl. der Wirkung von gelöstem Sulfat auf die Lösungskinetik von Calcit vor. Die Ergebnisse von (Akin and Lagerwer. Jv 1965; Edenborn, Mucci et al. 1986; Dreybrodt and Gabrovsek 2000) stellen widersprüchliche Aussagen zur Inhibition der Lösung durch Sulfationen dar. (Lea, Amonette et al. 2001; Vinson, Arvidson et al. 2007) beschreiben die Inhibition der Calcitlösungsreaktion durch Mangan und Strontium.

Im Rahmen des Projektes OILL sollen weitere Untersuchungen mit Inhibitoren erfolgen. Des Weiteren wird ein Vergleich der kinetischen Parameter mit Literaturwerten angestrebt, um die Übertragbarkeit bisheriger Betrachtungen der Calcit-Lösungskinetik abschätzen zu können.

5 Danksagung

Das dargestellte Projekt wird vom BMWI im Rahmen des AIF-ZIM Projektes OILL (Optimizing In-Lake Liming, FKZ KF2383401SA9) gefördert.

6 Literaturverzeichnis

- Ahtiainen, M., Sandman, O. and Tynni, R. (1983). "Sysmajrvi - a lake polluted by mining wastewater." *Hydrobiologia* **103**: 303-308.
- Akin, G. W. and Lagerwer.Jv (1965). "Calcium Carbonate Equilibria in Solutions Open to Air .2. Enhanced Solubility of CaCO₃ in Presence of Mg²⁺ Plus and SO₄²⁻." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **29**(4): 353-&.
- Arvidson, R. S., Collier, M., Davis, K. J., Vinson, M. D., Amonette, J. E. and Luttge, A. (2006). "Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**(3): 583-594.
- Berner, R. A. (1967). "Comparative Dissolution Characteristics of Carbonate Minerals in Presence and Absence of Aqueous Magnesium Ion." *American Journal of Science* **265**(1): 45-&.
- Berner, R. A. and Morse, J. W. (1974). "Dissolution Kinetics of Calcium-Carbonate in Sea-Water .4. Theory of Calcite Dissolution." *American Journal of Science* **274**(2): 108-134.
- Bozau, E., Bechstedt, T., Friese, K., Fro?mmichen, R., Herzsprung, P., Koschorreck, M., Meier, J., Vo?lkner, C., Wendt-Pothoff, K., Wieprecht, M. and Geller, W. (2007). "Biotechnological remediation of an acidic pit lake: Modelling the basic processes in a mesocosm experiment." *Journal of Geochemical Exploration* **92**(2-3): 212.
- Buhmann, D. and Dreybrodt, W. (1985). "The Kinetics of Calcite Dissolution and Precipitation in Geologically Relevant Situations of Karst Areas .1. Open System." *Chemical Geology* **48**(1-4): 189-211.
- Castro, J. M. and Moore, J. N. (2000). "Pit lakes: Their characteristics and the potential for their remediation." *Environmental Geology* **39**(11): 1254.
- Cubillas, P., Kohler, S., Prieto, M., Causserand, C. and Oelkers, E. H. (2005). "How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled CaCO₃ dissolution - CdCO₃ precipitation." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**(23): 5459-5476.
- Dowling, J., Atkin, S., Beale, G. and Alexander, G. (2004). "Development of the Sleeper pit lake." *Mine Water and the Environment* **23**(1): 2.
- Dreybrodt, W. and Gabrovsek, F. (2000). "Comments on: Mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst by Michael A. Raines and Thomas A. Dewers in Chemical Geology 140, 29-48, 1997." *Chemical Geology* **168**(1-2): 169-172.
- Dreybrodt, W., Lauckner, J., Liu, Z. H., Svensson, U. and Buhmann, D. (1996). "The kinetics of the reaction CO₂+H₂O->H⁺+HCO₃⁻ as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system H₂O-CO₂-CaCO₃." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**(18): 3375-3381.
- Driscoll, C. T., Cirimo, C. P., Fahey, T. J., Blette, V. L., Bukaveckas, P. A., Burns, D. A., Gubala, C. P., Leopold, D. J., Newton, R. M., Raynal, D. J., Schofield, C. L., Yavitt, J. B. and Porcella, D. B. (1996). "The experimental watershed liming study: comparison of lake and watershed neutralization strategies." *Biogeochemistry* **32**(3): 143.
- Edenborn, H. M., Mucci, A., Belzile, N., Lebel, J., Silverberg, N. and Sundby, B. (1986). "A Glove Box for the Fine-Scale Subsampling of Sediment Box Cores." *Sedimentology* **33**(1): 147-150.
- Eisenlohr, L., Bouzelboudjen, M., Kiraly, L. and Rossier, Y. (1997). "Numerical versus statistical modelling of natural response of a karst hydrogeological system." *Journal of Hydrology* **202**(1-4): 244-262.
- Eisenlohr, L., Meteva, K., Gabrovsek, F. and Dreybrodt, W. (1999). "The inhibiting action of intrinsic impurities in natural calcium carbonate minerals to their dissolution kinetics in aqueous H₂O-CO₂ solutions." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(7-8): 989-1001.
- Guhrén, M., Bigler, C. and Renberg, I. (2007). "Liming placed in a long-term perspective: A paleolimnological study of 12 lakes in the Swedish liming program." *Journal of Paleolimnology* **37**(2): 247.

Hemm, M., Schlundt, A., Kapfer, M. and Nixdorf, B. (2002). "Beispiele für Neutralisierungsversuche am Steinberger See (Bayern) und Zieselsmaar (Nordrhein-Westfalen) - aus der UBA-Studie „Tagebaueen in Deutschland“."

Iivonen, P., Jarvenpaa, T., Lappalainen, A., Mannio, J. and Rask, M. (1995). "Chemical, biological and socio-economic approaches to the liming of Lake Alinenjarvi in southern Finland." Water, Air, and Soil Pollution **85**(2): 937.

Koschorreck, M., Bozau, E., Fro?mmichen, R., Geller, W., Herzsprung, P. and Wendt-Pothoff, K. (2007). "Processes at the sediment water interface after addition of organic matter and lime to an acid mine pit lake mesocosm." Environmental Science and Technology **41**(5): 1608.

Lea, A. S., Amonette, J. E., Baer, D. R., Liang, Y. and Colton, N. G. (2001). "Microscopic effects of carbonate, manganese, and strontium ions on calcite dissolution." Geochimica Et Cosmochimica Acta **65**(3): 369-379.

Liu, Z. H. and Dreybrodt, W. (1997). "Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O+CO₂ reversible arrow H++HCO₃-." Geochimica Et Cosmochimica Acta **61**(14): 2879-2889.

Merkel, B. and Schipek, M. (2010). Optimierung der Kalkung von Tagebaueen. 61. Berg- und Hüttenmännische Tag, TU Bergakademie Freiberg.

Nestaas, I. and Terjesen, S. G. (1969). "Inhibiting Effect of Scandium Ions Upon Dissolution of Calcium Carbonate." Acta Chemica Scandinavica **23**(7): 2519-&.

Nyberg, P. and Thornelof, E. (1988). "Operational liming of surface waters in Sweden." Water, Air, and Soil Pollution **41**(1-4): 3.

Palmer, A. N. (1991). "Origin and Morphology of Limestone Caves." Geological Society of America Bulletin **103**(1): 1-21.

Plummer, L. N., Wigley, T. M. L. and Parkhurst, D. L. (1978). "Kinetics of Calcite Dissolution in CO₂-Water Systems at 5-Degrees-C to 60-Degrees-C and 0.0 to 1.0 Atm CO₂." American Journal of Science **278**(2): 179-216.

Reddy, M. M. (1980). "Kinetic Inhibition of Mineral Formation - Magnesium-Ion Reduction of Calcite Crystallization at Ph 8.8 and 25-Degrees-C." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **179**(Mar): 19-Geoc.

Rickard, D. and Sjoberg, E. L. (1983). "Mixed Kinetic Control of Calcite Dissolution Rates." American Journal of Science **283**(8): 815-830.

Svensson, U. and Dreybrodt, W. (1992). "Dissolution Kinetics of Natural Calcite Minerals in CO₂-Water Systems Approaching Calcite Equilibrium." Chemical Geology **100**(1-2): 129-145.

Terjesen, S. G., Erga, O., Thorsen, G. and Ve, A. (1961). "Phase Boundary Processes as Rate Determining Steps in Reactions between Solids and Liquids - the Inhibitory Action of Metal Ions on the Formation of Calcium Bicarbonate by the Reaction of Calcite with Aqueous Carbon Dioxide." Chemical Engineering Science **14**: 277-289.

Vinson, M. D., Arvidson, R. S. and Luttge, A. (2007). "Kinetic inhibition of calcite (104) dissolution by aqueous manganese(II)." Journal of Crystal Growth **307**(1): 116-125.

Weyl, P. K. (1958). "The Solution Kinetics of Calcite." Journal of Geology **66**(2): 163-176.