



Experimente zur Bildung von Proto-Dolomit zwischen 20 und 60°C

Masterarbeit

von

Sabrina Woschitz, BSc.

Vorgelegt zur Erlangung des
akademischen Grades eines Masters of Science
der Studienrichtung Erdwissenschaften

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Min. Martin Dietzel

Dr.rer.nat. Bettina Purgstaller BSc. MSc.

Graz, im August 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Min. Martin Dietzel, der stets bemüht war und mich mit hilfreichen Anregungen bei der Erstellung meiner Masterarbeit begleitet hat.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meiner Betreuerin, Frau Dr.rer.nat. Bettina Purgstaller BSc. MSc., die stets für mich ansprechbar war und mit sehr viel Engagement, Verständnis, konstruktiver Kritik und Geduld meine Arbeit betreute.

Vielen Dank auch an Frau Andrea Wolf und Frau Katja Götschl BSc. MSc., die mich beide im Labor unterstützten und mir wertvolle Informationen für meine Masterarbeit lieferten.

Ein besonderer Dank auch an meine Studienkollegin Frau Jennifer Pöttler BSc., die mir im gesamten Studium eine wertvolle Stütze war und eine Freundin ist, auf die ich mich immer verlassen kann.

Großer Dank gebührt auch meinem Freund, Herrn Andreas Glanzer BSc., der mich während der gesamten Studienzeit moralisch unterstützte und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Monika und Franz Woschitz bedanken, durch die mein Studium überhaupt erst möglich wurde und die mir eine große Stütze waren.

Kurzfassung

Dolomit hat im Idealzustand die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ und ist thermodynamisch stabil gegenüber dem nicht-stöchiometrischem und fehlgeordnetem Dolomit (Proto-Dolomit). Die sedimentären Bildungsbedingungen, die zur idealen Stöchiometrie und Kationenordnung des Dolomits führen, konnten bisher unzureichend nachvollzogen werden. Der Misserfolg, Dolomit bei erdoberflächlichen Umgebungsbedingungen zu bilden, trotz seiner thermodynamischen Stabilität und weiten Verbreitung in geologischen Umfeldern, wird als „Dolomitproblem“ bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit sind die Bildungsmechanismen von (Proto-)Dolomit bei niedrigen Temperaturen (20 - 60°C) untersucht worden. In der experimentellen Reihe „A“ wurden Stammlösungen entsprechend Kelleher und Redfern (2002) hergestellt (0,67 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /0,045 M LiCl, 0,79 M MgSO_4 und 1,39 M Na_2CO_3) und Experimente bei 20°C, 40°C und 60°C durchgeführt. Im Experiment „B“ bei 60°C, wurde Sulfat und Nitrat durch Chlorid ersetzt (0,68 M CaCl_2 /0,048 M LiCl und 0,75 M MgCl_2), um den Effekt von Sulfat auf die (Proto-)Dolomitbildung zu untersuchen. Die Mineralbildungen bzw. -umbildungen in der reaktiven Lösung wurden mittels in-situ Raman Spektroskopie aufgezeichnet, während separierte Präzipitate mit XRD, ATR-FTIR und SEM untersucht wurden. Die chemische Zusammensetzung der Lösungen wurde mittels IC und ICP-OES Analyse bestimmt.

In allen Experimenten wurde amorphes Calcium-Magnesium-Karbonat (ACMC) im Anfangsstadium des Versuchslaufes gebildet. Proto-Dolomit konnte bei 60°C über diese amorphe Vorläuferphase gebildet werden. Bei 40°C konnte Proto-Dolomit als Nebenphase beobachtet werden, während bei 20°C keine Proto-Dolomitbildung festgestellt wurde. Die Ergebnisse zeigen einen erheblichen Einfluss der Temperatur auf die Proto-Dolomitbildung, sowie auf die Stabilität des ACMCs. Mit zunehmender Temperatur nimmt die zeitliche Stabilität von ACMC ab, und die Bildung von Proto-Dolomit wird begünstigt. Zudem zeigen die Experimente, dass in der Gegenwart von Sulfat die Bildung von Proto-Dolomit über die ACMC Vorläuferphase verzögert ist und weniger Mg in den Proto-Dolomit eingebaut wird. Die Ergebnisse dieser Masterarbeit verbessern unser aktuelles Verständnis über die kontrollierenden Umweltfaktoren und Bildungsmechanismen von (Proto-)Dolomit in natürlichen Systemen.

Abstract

In its ideal state dolomite has the stoichiometric composition $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and is thermodynamically stable compared to non-stoichiometric and disordered dolomite (proto-dolomite). The sedimentary formation conditions leading to the ideal stoichiometry and cation ordering of dolomite are at present still poorly understood. The failure to precipitate dolomite under ambient conditions, despite its thermodynamic stability and wide distribution in geological environments has been referred to as the “dolomite problem”.

In this study, the mechanisms of (proto-)dolomite formation were investigated at low temperatures (20 - 60°C). In the experimental series "A", stock solutions were prepared according to Kelleher and Redfern (2002) (0.67 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /0.045 M LiCl, 0.79 M MgSO_4 , and 1.39 M Na_2CO_3) and experiments were performed at 20°C, 40°C and 60°C. In the experiment "B" at 60°C, sulfate and nitrate were replaced by chloride (0.68 M CaCl_2 /0.048 M LiCl and 0.75 M MgCl_2) in order to investigate the effect of sulfate on (proto-)dolomite formation. Mineral (trans-)formations in the reactive solution were monitored by in-situ Raman spectroscopy, while separated precipitates were analyzed by XRD, ATR-FTIR and SEM. The chemical composition of the reactive solutions was determined using IC and ICP-OES analysis.

In all experiments, amorphous calcium magnesium carbonate (ACMC) was formed at the initial stage of the experimental run. Proto-dolomite formation took place via this amorphous precursor phase in the experiments conducted at 60°C. At 40°C proto-dolomite was detected as a minor phase, whereas at 20°C proto-dolomite formation was not observed. The results showed that the formation of proto-dolomite as well as the stability of the ACMC phase is strongly affected by the temperature. With increasing temperature, the temporal stability of ACMC decreases and the formation of proto-dolomite is favored. Moreover, the experiments showed that in the presence of sulfate the formation of proto-dolomite via ACMC is delayed and less Mg is incorporated into the proto-dolomite structure. The findings of this Master's thesis improve our current understanding about the environmental controls of (proto-)dolomite formation in natural systems.

Inhalt

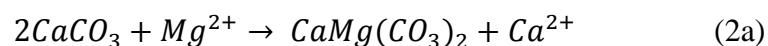
1. Einleitung.....	1
2. Experimenteller Aufbau.....	4
3. Monitoring und Analytik	7
3.1 Lösungs- und Feststoffchemie.....	7
3.2 Mineralogische Charakterisierung.....	7
3.3 Hydrochemische Modellierung	8
4. Zusammensetzung der Präzipitate	9
4.1 Raman-Spektroskopie.....	9
4.2 ATR-FTIR Analyse	13
4.3 XRD Analyse.....	18
4.4 SEM Aufnahmen	25
5. Chemische Entwicklung der Präzipitate	27
6. Chemische Entwicklung der Reaktionslösungen.....	29
7. Hydrogeochemische Modellierung.....	36
8. Diskussion.....	39
9. Zusammenfassung.....	45
10. Anhang	46
10.1 Raman Ergebnisse	46
10.2 ATR-FTIR Ergebnisse.....	50
10.3 Chemische Analysen	54
11. Literatur.....	57

1. Einleitung

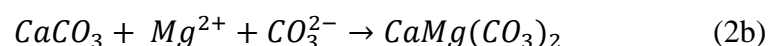
Dolomit ist ein Calcium-Magnesium Karbonat ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), welches in geologischen Umfeldern weit verbreitet ist (Machel, 2004). Das rezente Meerwasser ist in Bezug auf Dolomit thermodynamisch übersättigt (Sandberg, 1983). Dennoch sind Dolomit-Bildungen in marinen jungen Sedimenten sehr selten (Burns et al., 2000). Warum sich Dolomit im Verlauf der Erdgeschichte häufig bildete, ist in Bezug auf Bildungsmechanismen und -umfelder in vielen Aspekten noch unklar (Tucker & Wright, 1990). Das Problem, der weiten Verbreitung von Dolomit und der Schwierigkeit aktuelle Dolomitbildung nachweisen zu können, wird auch als das „Dolomitproblem“ bezeichnet.

In der Natur gibt es hauptsächlich zwei Mechanismen der weitgehend abiotisch gesteuerten Dolomitbildung:

1. Bildung aus einer primären Lösung, auch über Zwischenphasen (primäre Dolomitbildung)
 - Hydrothermale Lösungen (60-250°C) (Kelleher & Redfern, 2002)
 - Hypersaline Systeme (< 40°C): Evaporitische Seen oder Sabkhas (Rodriguez-Blanco et al., 2015)
2. Bildung im Rahmen der Diagenese von Kalkstein (sekundäre Dolomitbildung)
 - Bei der Diagenese werden durch Auflösungs- und Umbildungsreaktionen zumeist kristalline Calciumkarbonat-Vorläuferphasen (z.B. Calcit, Aragonit) aufgrund von Wechselwirkungen mit magnesiumreichen Fluiden durch Dolomit ersetzt (Machel, 2004, McKenzie & Vasconcelos, 2009, Kaczmarek & Sibley, 2011). Die Bildung bzw. Umbildung wird wie folgt beschrieben:



oder



(Land, 1985; Given & Wilkinson, 1987; Budd, 1997; Machel, 2004).

Die primär und sekundär gebildeten Dolomite unterscheiden sich oft hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur. Das Mineral Dolomit besteht aus einer abwechselnden Schichtung von Kationen (Ca^{2+} oder Mg^{2+}) und planaren Karbonatgruppen (CO_3^{2-}) (Abb. 1) (Lippmann, 1973).

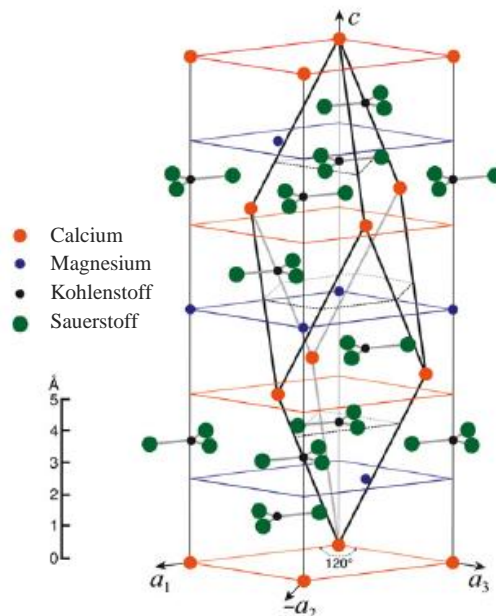


Abbildung 1: Die hexagonale Elementarzelle von Dolomit überlagert die rhomboedrische Elementarzelle. Dolomit zeigt eine Kationenordnung, die aus alternierenden Ebenen von Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Mg^{2+} und CO_3^{2-} Ionen besteht, die senkrecht zur c-Achse ausgerichtet sind (Lippmann, 1973; Gregg et al., 2015).

Der ideale Dolomit hat eine ideale Stöchiometrie (Ca/Mg-Verhältnis 1:1) und eine vollkommene Kristallstruktur (geordnet). Er ist dadurch thermodynamisch stabil gegenüber nicht stöchiometrischem und fehlgeordnetem Dolomit. Dolomite aus erdgeschichtlicher Zeit sind thermodynamisch gesehen dem idealen Dolomit sehr nahe (Kelleher & Redfern, 2002). Junge, primär-gebildete Dolomite sind meistens nicht-stöchiometrisch (Ca-reich) und haben einen geringen Kationen-Ordnungsgrad (Kelleher & Redfern, 2002). Diese Dolomite werden in der Literatur oft als „Proto-Dolomit“ bezeichnet. Gegenwärtig findet die Bildung von Proto-Dolomit z.B. in hypersalinen Wässern statt (Rodriguez-Blanco et al., 2015), wie sie in der Coorong Lagune in Süd Australien oder in Sabkhas in den Vereinigten Arabischen Emiraten zu finden sind (Guilbert & Park, 1986; McKenzie & Vasconcelos, 2009). Mittels experimenteller Studien, konnten die sedimentären Bildungsbedingungen, die zur idealen Stöchiometrie und Kationenordnung des Minerals Dolomit noch nicht ausreichend nachvollzogen werden (Dawans & Swart, 1988; Montes-Hernandez et al., 2014; Kelleher & Redfern, 2002). Die Mineralbildung mit einer geordneten Struktur bei erdoberflächlichen

Umgebungsbedingungen (niedrigen Temperaturen) wird wahrscheinlich aufgrund der starken Hydratation von Mg^{2+} -Ionen in der Lösung gehemmt (Montes-Hernandez et al., 2014). Diesem Ansatz entspricht zudem, dass hauptsächlich schwach geordnete und Ca-reiche Dolomite in Niedrigtemperatur-Regimen gebildet werden (Schmidt et al., 2005).

In diesem Zusammenhang wird postuliert, dass sich stöchiometrischer, geordneter Dolomit aus thermodynamisch metastabilen Vorläuferphasen bildet. Zum Beispiel hat die experimentelle Studie von Kelleher und Redfern (2002) gezeigt, dass sich aus einer amorphen Vorläuferphase bei weiterer Synthese „Proto-Dolomit“ oder „schlecht geordneter Dolomit“ bildet, wobei sich dieser durch die Zusammensetzung kaum vom idealen Dolomit unterscheidet. Durch Umbildung des Proto-Dolomits z.B. bei 100-200°C kann Dolomit mit einem höheren Ordnungsgrad gebildet werden (Kelleher & Redfern, 2002, Schmidt et al., 2005).

Die Dolomitbildung kann durch unterschiedliche physikochemische Parameter (Alkalinität, Temperatur, gelöste Ionen etc.) beeinflusst werden. Es wird angenommen, dass eine hohe Alkalinität, sowie hohe Temperaturen entscheidend für die Dolomitbildung im abiotischen Milieu sind (Montes-Hernandez et al., 2014). Der Effekt von gelöstem Sulfat auf die Bildung von Dolomit wird alternativ diskutiert. Baker und Kastner (1981) haben anhand einer experimentellen Studie gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Dolomitierung erhöht wird, wenn der Sulfatgehalt in der Reaktionslösung abnimmt. Sie kamen zu dem Schluss, dass hohe Sulfatkonzentrationen, wie z.B. in normalem Meerwasser, die Bildung von Dolomit hemmen. Ihre Schlussfolgerungen werden allerdings von vielen Arbeiten, die sich dem Dolomitproblem ebenfalls angenommen haben, bestritten. In diesen wird argumentiert, dass die Anwesenheit von Sulfat die Dolomitierung fördere (Eugster & Hardie, 1978; Land, 1985; Hardie, 1987). Die Vergesellschaftung von Gips/Anhydrit mit Dolomit in Evaporiten (z. B. Warren, 1991, 1999) ist ein Beispiel gegen die Inhibierung der Dolomitbildung durch hohe Sulfatkonzentrationen in umgebenden Lösungen. Hardie (1987) argumentiert, dass in Bereichen mit geringerer Sulfatkonzentration die Dolomitbildung größtenteils an der lokalen Erhöhung der HCO_3^- Konzentration (Alkalinität) liegt und nicht daran, dass das gelöste Sulfat als Inhibitor wirkt. Vasconcelos et al. (1995) vermuten, dass sulfatreduzierende Bakterien die wesentlichen Voraussetzungen für die Dolomitbildung fördern, indem sie zum Beispiel die Alkalinität durch metabolische Prozesse erhöhen.

Das Ziel der vorliegenden Studie ist es, die Bildungsmechanismen von (Proto-)Dolomit bei niedrigen Temperaturen (20-60°C) mit dem experimentellen Ansatz von Kelleher und

Redfern (2002) zu verifizieren. Insbesondere soll der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Reaktionslösung (z.B. SO_4 Konzentration) auf die mögliche (Proto-) Dolomitbildung zeitaufgelöst untersucht werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es, unser Verständnis über die (Proto-)Dolomit Synthese zu verbessern, um in weiterer Folge Isotopenstudien durchführen zu können. Dazu gehört zum Beispiel die Untersuchung der Isotopenfraktionierung und Elementverteilung bei der Bildung von Dolomit als Funktion der Temperatur.

2. Experimenteller Aufbau

Die vorliegende experimentelle Studie wurde mit unterschiedlichen Stammlösungen (siehe Tabelle 1) durchgeführt. In der experimentellen Reihe „A“ wurden die Stammlösungen entsprechend Kelleher und Redfern (2002) hergestellt. Bei diesen Stammlösungen handelt es sich um eine 0,67 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /0,045 M LiCl Lösung, eine 0,79 M MgSO_4 Lösung und eine 1,39 M Na_2CO_3 Lösung. Die Experimente der Reihe A wurden bei 20°C, 40°C und 60°C durchgeführt (A-20, A-40 und A-60 in Tabelle 1). Bei 60°C wurde ein zweites Experiment „B-60“ durchgeführt, in welchem die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und MgSO_4 Lösung durch eine 0,68 M CaCl_2 /0,048 M LiCl und 0,75 M MgCl_2 Lösung ersetzt wurde (Tabelle 1). Die unterschiedlichen Lösungen A und B wurden verwendet, um den Effekt von Sulfat auf die Bildung von (Proto-) Dolomit zu untersuchen. Die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ / CaCl_2 Lösung wurden zusätzlich mit 0,045/0,048 M LiCl versetzt, um in einer weiterführenden Arbeit die Li-Isotope untersuchen zu können.

Tabelle 1: Molare Konzentrationen der Stammlösungen und Temperaturbedingungen der Experimente.

Experiment	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	MgSO_4	MgCl_2	CaCl_2	Na_2CO_3	LiCl	Temperatur
	M	M	M	M	M	M	(°C)
A-20	0,67	0,79	-	-	1,39	0,045	20
A-40	0,67	0,79	-	-	1,39	0,045	40
A-60	0,67	0,79	-	-	1,39	0,045	60
B-60	-	-	0,75	0,68	1,21	0,048	60

Der experimentelle Aufbau für die experimentelle Reihe „A“ und das Experiment „B-60“ sind in Abb. 2 bzw. 3 dargestellt. Um die Temperatur während der Experimente konstant bei 20°C, 40°C oder 60°C zu halten, wurde mit dem Easy Max102TM System von Mettler Toledo gearbeitet. Der experimentelle Aufbau besteht zudem aus einer Titrationseinheit (TitrLine alpha plus von Schott), um den pH-Wert zu messen, sowie aus einem in-situ Raman Spektroskop (RAMANRXN1TM von Kaiser), um die Mineralbildung bzw. -umbildung während des Experiments aufzuzeichnen.

Zu Beginn der Versuche wurde 40 g der MgSO₄/MgCl₂ Lösung in einem 120 mL Borosilikatreaktor eingewogen und die Lösung mit einem Magnetrührer bei 300 rpm gerührt. Dann wurden 40 g von der Ca(NO₃)₂/CaCl₂ Lösung und zuletzt 40 g von der Na₂CO₃ Lösung in den Borosilikatreaktor hinzugefügt. Anschließend ist die Lösung umgehend auf die zuvor eingestellte Temperatur mit Hilfe des Easy Max Systems aufgeheizt worden. Die jeweiligen Temperaturen von 20°C, 40°C und 60°C waren nach 1, 5 und 15 min erreicht. Um die Lösungschemie, sowie die Präzipitate zu untersuchen, wurden nach 1, 5, 15, 30, 45, 60, 120 Minuten (min), sowie nach 1, 3, 14 und 23 Tagen (d) Proben genommen. Bei der Probennahme wurde 2 mL der Suspension mit einer Pipette entnommen. Die Lösung wurde sofort mittels einer Unterdruck-Filtrationseinheit mit einem 0,2 µm Cellulose-Acetat-Filter vom Präzipitat getrennt. Die Präzipitate wurden mit Ethanol gespült, bei 40°C in den Trockenschrank gegeben und am darauffolgenden Tag in Glasvials umgefüllt und im Exsikkator aufbewahrt.

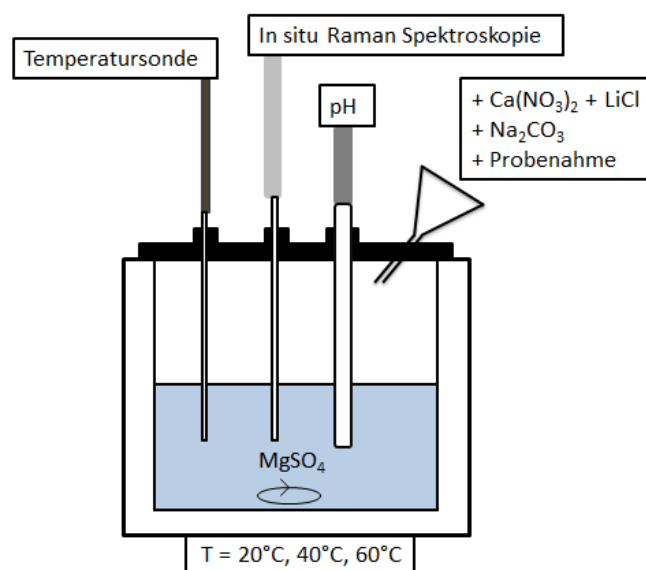


Abbildung 2: Experimenteller Aufbau der experimentellen Reihe „A“ mit eingesetzten MgSO₄ und Ca(NO₃)₂ Stammlösungen (siehe Tab. 1).

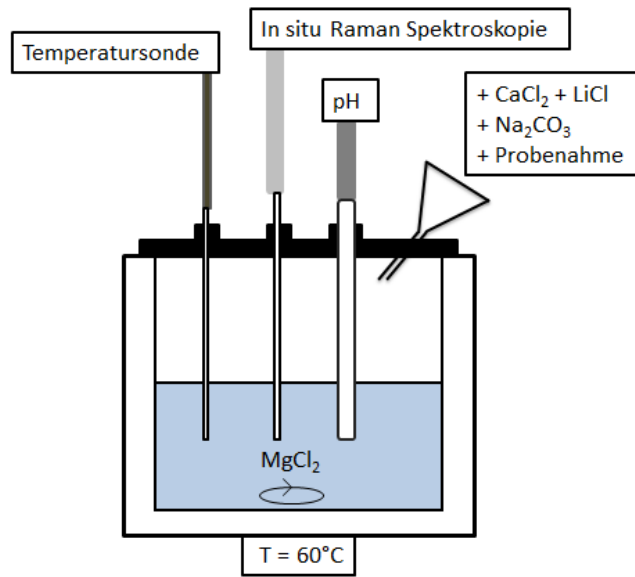


Abbildung 3: Experimenteller Aufbau des Experiments „B-60“ mit den eingesetzten MgCl_2 und CaCl_2 Stammlösungen (siehe Tab. 1).

3. Monitoring und Analytik

3.1 Lösungs- und Feststoffchemie

Um die chemische Zusammensetzung der Lösungsproben bezüglich Ca und Mg zu bestimmen, wurden diese mit optischer Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Optima 8300 von PerkinElmer) analysiert. Dafür wurden die Proben mit einem Verdünnungsfaktor von 1:10 mit einer 2%igen HNO₃ Lösung angesäuert. Für die Analyse der Anionen NO₃, SO₄ und Cl wurde die Ionenchromatographie (Dionex IC S-3000) verwendet, wobei die Proben mit Reinstwasser 1:50 verdünnt wurden. Die Alkalinität der Lösungsproben erfolgte mittels Titration unter Verwendung einer 10 mM HCl-Lösung (TitroLine alpha plus Titrator von Schott). Außerdem wurden ausgewählte Präzipitate der Experimente A-60 und B-60 mit einer 0,024 M Salzsäure-Lösung aufgelöst und anschließend mit IC analysiert. Die Berechnung der Mg-, Ca- und Na-Gehalte der Präzipitate erfolgte aus den Ergebnissen der IC Analyse.

Der Mg-, Ca- und Na-Gehalt der Feststoffe [x] in mol% wurde anhand folgender Formel berechnet:

$$[x] \text{ in mol\%} = \frac{x \text{ (mmol/kg)}}{\text{Mg (mmol/kg)} + \text{Ca (mmol/kg)} + \text{Na (mmol/kg)}} * 100 \quad (3)$$

3.2 Mineralogische Charakterisierung

Die Mineralogie der Präzipitate wurde mit abgeschwächter Totalreflexion-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR; Perkin Elmer FTIR Spektrometer 100) bestimmt (550 - 4000 cm⁻¹) und das Ergebnis mit der Software Spekwin 32-Spectroscopy ausgewertet. Weiteres wurden die Feststoffe mit der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) von PANalytical X'Pert PRO analysiert (2θ = 4° - 85°; Scangeschwindigkeit = 0.03° s⁻¹). und mit der Software HighScorePlus ausgewertet. Die Abscheidungen der Experimente am Ende der Versuche wurden mit Gold beschichtet und mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) von JEOL JSM-6500F untersucht. Der Maßstab bei den Übersichtsbildern beträgt 1 µm und bei den Detailbildern 100 nm.

3.3 Hydrochemische Modellierung

Anhand der Lösungsschemie wurde der Sättigungsindex (SI) ausgewählter Minerale mit der Software PHREEQC Interactive 3.4.0-12927 mit der Datenbank minteq.v4 modelliert. Der Sättigungsindex wird durch das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt (K) berechnet:

$$SI = \log \frac{IAP}{K} \quad (4)$$

Bei einem positiven SI ist die Mineralphase übersättigt und kann in der Lösung gebildet werden, während bei negativem SI die Mineralphase untersättigt ist und aufgelöst werden kann.

Der Sättigungsindex für die ACMC (amorphes Calcium-Magnesium Karbonat) Phasen mit 30, 40 und 50 mol% Mg in den Experimenten A-60 und B-60 wurden mit Hilfe der Löslichkeitsprodukte der Phasen ACMC_30, ACMC_40 und ACMC_50 aus der experimentelle Studie von Purgstaller et al. (2019) berechnet. Die Zahlen bei ACMC_30, _40 und _50 repräsentieren die Mg-Gehalte der amorphen ACMC Phasen in mol%. Da in den Experimenten A-20 und A-40 keine Feststoffanalysen durchgeführt wurden, ist der Mg-Gehalt der ACMC Phase hier nicht bekannt. In diesen Fällen wurde die Modellierungen ausschließlich mit dem Löslichkeitsprodukt von ACC (amorphes Calcium Karbonat) durchgeführt.

Um Analysefehler zu verifizieren, wurden Ionenbilanzen ermittelt (Gegenüberstellung von positiven und negativen Ladungen in der Lösung) (Wisotzky, 2011). Der Ionenbilanzfehler (%) wird wie folgt berechnet:

$$Fehler (\%) = \frac{(\sum Kationen) - (\sum Anionen)}{(\sum Kationen) + (\sum Anionen)} * 100 \quad (5)$$

In Wasseranalysen gelten Fehler bis 5% als tolerierbar (Wisotzky, 2011).

4. Zusammensetzung der Präzipitate

4.1 Raman-Spektroskopie

4.1.1 Experimente der Reihe „A“:

4.1.1.1 A-20

Alle in situ Raman Spektren der experimentellen Reihe A (Abb. 4-6) zeigen sehr gut erkennbare ν_1 -Vibrationsbanden vom gelösten SO_4 bei 981 cm^{-1} als auch vom gelösten NO_3 bei 1049 cm^{-1} (Buzgar & Apopei, 2009; Jentsch et al., 2013). Des Weiteren erkennt man in der ersten Minute der Reaktion die Raman-Bande des gelösten CO_3 bei 1067 cm^{-1} (Purgstaller et al., 2016). Nach 5 min ist im Bereich von $1070\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ eine breite Bande erkennbar, die auf das Vorhandensein einer amorphen Calcium-Magnesium Karbonat (ACMC) Phase schließen lässt (Purgstaller et al., 2019; Wang et al., 2012). Diese breite Bande ist bis zur Minute 120 sichtbar. Nach einem Tag lässt sich die Bildung von Nesquehonit ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bei 1200 cm^{-1} , sowie von Monohydrocalcit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bei 1068 cm^{-1} erkennen (Hopkinson et al., 2008).

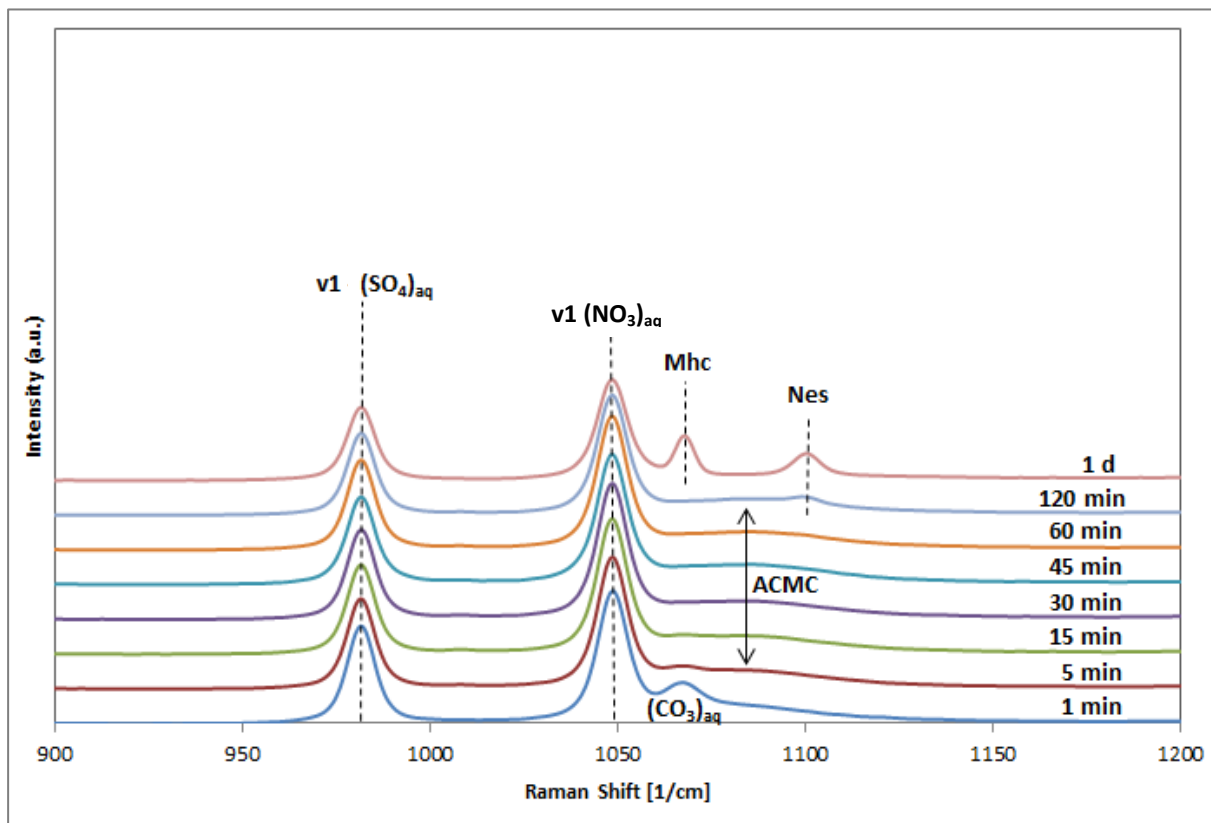


Abbildung 4: Ergebnisse der in situ Raman Spektroskopie von Experiment A-20. Hervorzuheben ist, dass das ACMC lange stabil ist (bis zur Minute 120). Detaillierte Ergebnisse sind im Anhang in Tab. 6 ersichtlich. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Mhc = Monohydrocalcit, Nes = Nesquehonit).

4.1.1.2 A-40

Im Vergleich zu Experiment A-20, erfolgte die Bildung von kristallinen Karbonaten bei 40°C früher (Abb. 5). Die ACMC Phase (1070-1100 cm^{-1}) ist hier nur bis zu $t = 60$ min erkennbar. Die Vibrationsbanden der Minerale Monohydrocalcit (1068 cm^{-1}) und Nesquehonit (1099 cm^{-1}) sind im Vergleich schon nach 120 min deutlich sichtbar. Im Laufe des Experiments erfolgten die Mineralumbildungen von Monohydrocalcit (1068 cm^{-1}) zu Aragonit (CaCO_3 ; 1085 cm^{-1}) und von Nesquehonit (1099 cm^{-1}) zu Hydromagnesit ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 1122 cm^{-1}) (Purgstaller et al., 2016; Hopkinson et al., 2008).

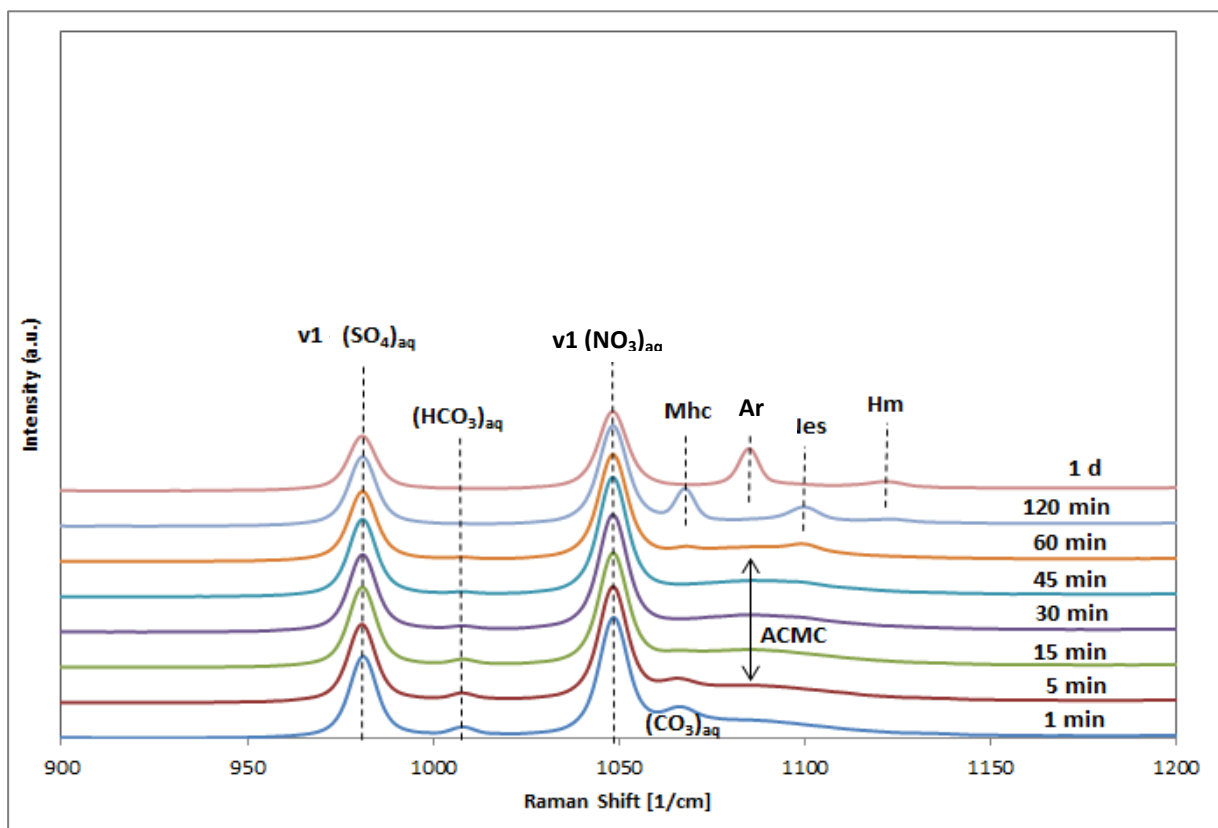


Abbildung 5: Ergebnisse der in situ Raman Spektroskopie von Experiment A-40. Die breite Bande des ACMCs liegt bis zur Minute 60 vor. Detaillierte Ergebnisse sind im Anhang in Tab. 7 ersichtlich. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Mhc = Monohydrocalcit, Ar = Aragonit, Nes = Nesquehonit, Hm = Hydromagnesit).

4.1.1.3 A-60

Im Vergleich zu den Experimenten A-20 und A-40 findet die Bildung von kristallinen Karbonaten in Experiment A-60 (60°C) um einiges früher statt (Abb. 6). Die breite Raman-Bande der ACMC Phase ist nur bis zu $t = 15$ min erkennbar. Bei $t > 15$ min zeigen die Raman-Spektren die Bildung von Proto-Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; 1093 cm^{-1}) an (Liu et al., 2019).

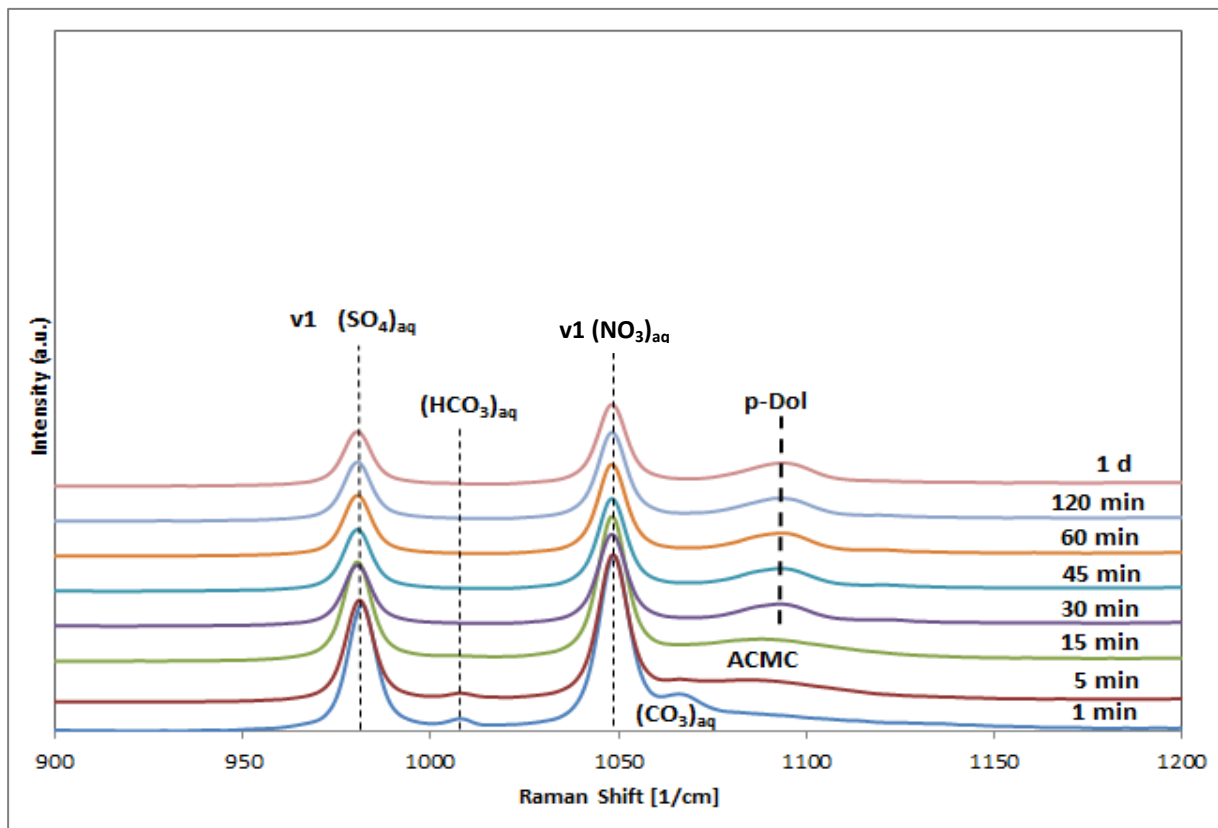


Abbildung 6: Ergebnisse der in situ Raman Spektroskopie von Experiment A-60. Nach 30 min sind die Banden von Proto-Dolomit gut erkennbar. ACMC ist nur bis zur Minute 15 stabil. Detaillierte Ergebnisse sind im Anhang in Tab. 8 ersichtlich. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, p-Dol = Proto-Dolomit).

4.1.2 Experiment B-60:

Im Gegensatz zur experimentellen Reihe A, zeigen die Raman Spektren des Experiments B-60 (durchgeführt mit $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ Stammlösungen) erwartungsgemäß keine Bande vom gelösten Sulfat (Abb. 7), sondern nur die Vibrationsbande vom gelösten CO_3 (bis zur Minute 15). So wie in Experiment A-60, hat auch in diesem Versuch eine Mineralumbildung von ACMC zu Proto-Dolomit nach 15 min stattgefunden.

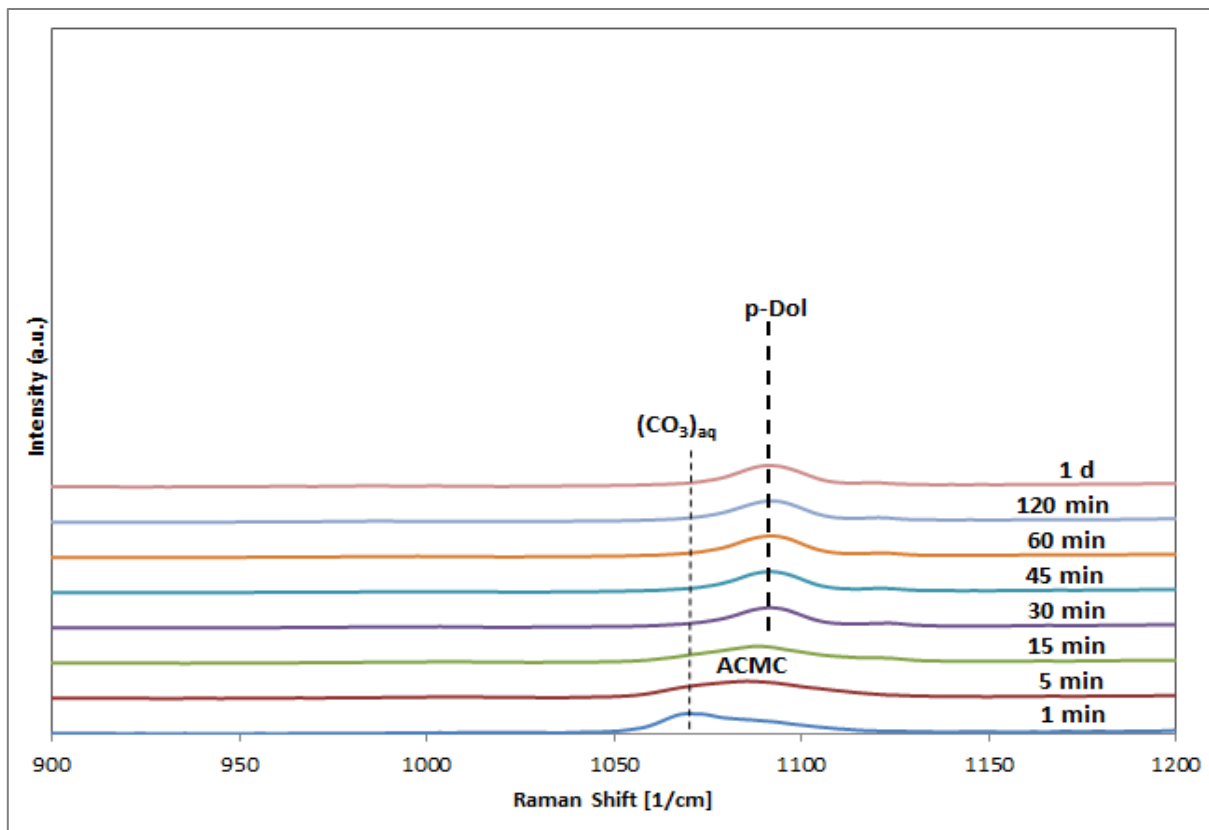


Abbildung 7: Ergebnisse der in situ Raman Spektroskopie von Experiment B-60 zeigt die Umbildung von ACMC zu Proto-Dolomit nach 15 min. Detaillierte Ergebnisse sind im Anhang in Tab. 9 ersichtlich. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, p-Dol = Proto-Dolomit).

4.2 ATR-FTIR Analyse

4.2.1 Experimente der Reihe „A“:

4.2.1.1 A-20

Die FTIR-Spektren der Präzipitate in Experiment A-20 (Abb. 8) zeigen eine breite Bande im Bereich von 3550-3050 cm^{-1} , welche charakteristisch für die O-H Streckschwingung von strukturell gebundenem Wasser ist (Rodriguez-Blanco et al., 2015). Die kleineren Banden bei 3556, 3559 und 3649 cm^{-1} der Präzipitate für $t > 120$ min weisen auf die Anwesenheit von Feststoffen mit strukturell gebundenen OH hin. Des Weiteren zeigen die FTIR-Spektren CO_3 -Vibrationsschwingungen im Bereich von 1600-1230 cm^{-1} (ν_3), 1120-1030 cm^{-1} (ν_1), 900-830 cm^{-1} (ν_2) und 730-680 cm^{-1} (ν_4), die auf das Vorhandensein von Karbonatmineralen hindeuten (Böttcher et al., 1997). In den Abscheidungsprodukten für $t < 120$ min deutet die breite Wasserbande bei 2600-3600 cm^{-1} , die CO_3 Banden bei 1128 cm^{-1} (ν_1) und 865 cm^{-1} (ν_2), sowie die Abwesenheit der ν_4 Bande (siehe oben) auf das Vorhandensein einer amorphen Karbonat Phase hin (Konrad et al., 2016). Die Positionen der ν_1 und ν_2 CO_3 Banden unterscheiden sich jedoch deutlich von den Banden bei 1080 cm^{-1} (ν_1) und 859 cm^{-1} (ν_2), die in der Literatur für amorphes Calcium Karbonat (ACC) dokumentierten wurden (Konrad et al., 2016). Die Verschiebung dieser Banden kann jedoch durch den Ersatz von Ca durch Mg im ACC (hier bezeichnet als ACMC) erklärt werden (Purgstaller et al., 2016). Nach 120 min Reaktionszeit tauchen zusätzliche Banden bei 1100 cm^{-1} und 1643 cm^{-1} auf, die zusammen mit den OH-Banden bei 3556 und 1730-1630 cm^{-1} auf die Bildung des Minerals Nesquehonit hinweisen (Coleyshaw et al., 2003). Das FTIR Spektrum von der Ein-Tagesprobe zeigt neben den Banden von Nesquehonit, die charakteristischen Banden von Monohydrocalcit bei 1069, 873, 760, 726 und 700 cm^{-1} (Neumann & Epple, 2007). Das Vorhandensein der ACMC Phase kann nach einem Tag Reaktionszeit nicht mehr nachgewiesen werden. In dem finalen Reaktionsprodukt (nach 23 Tagen) sind die Minerale Nesquehonit und Monohydrocalcit nicht mehr enthalten. Stattdessen konnte Aragonit und Hydromagnesit durch die Banden bei 1081, 858, 712 und 700 cm^{-1} bzw. 3650, 1113, 880 und 800 cm^{-1} nachgewiesen werden (Edwards et al., 2005; Zhang et al. 2006; Hopkinson et al., 2008).

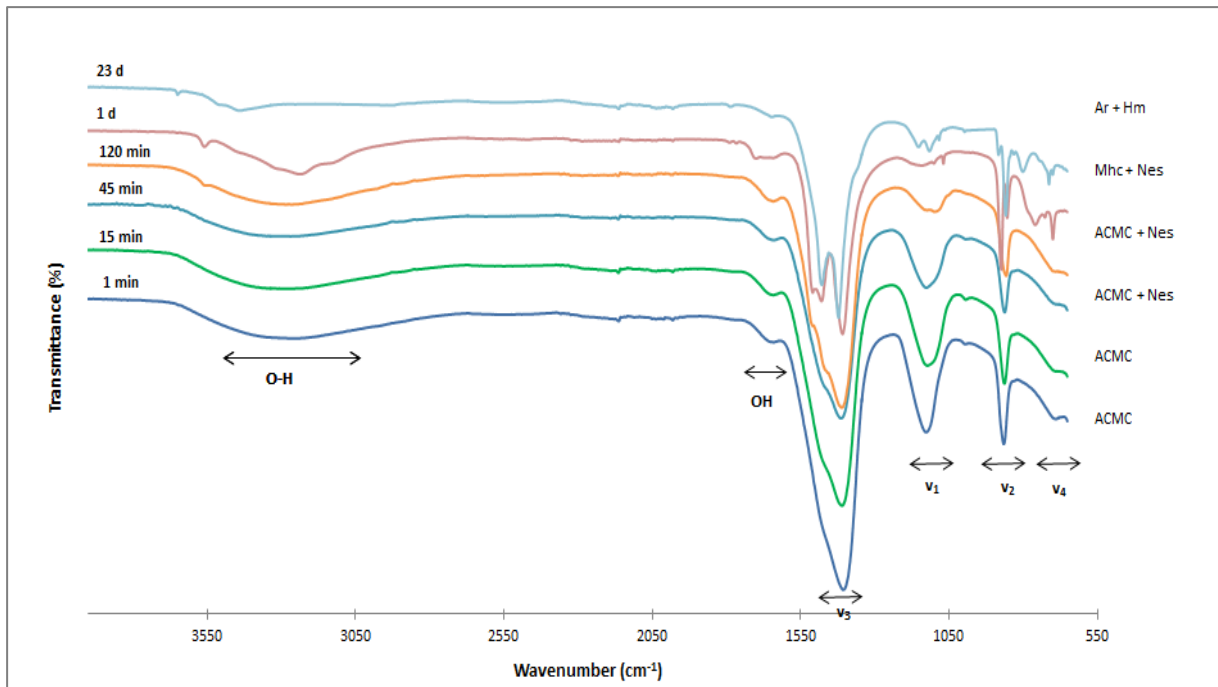


Abbildung 8: ATR-FTIR Spektren der Präzipitate von Experiment A-20. Detaillierte Ergebnisse befinden sich im Anhang in Tab. 10. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Ar = Aragonit, Hm = Hydromagnesit).

4.2.1.2 A-40

Die Präzipitate bei 40°C zeigen im Vergleich zum Experiment A-20 sehr ähnliche Vibrationsschwingungen (Abb. 9). Die ACMC Phase ist nur bis $t = 45$ min ersichtlich. Die kleineren Banden des strukturell gebundenen OH, die auf Nesquehonit hinweisen, liegen bei 3563 , 3648 und 3650 cm^{-1} und treten nur bei den Präzipitaten > 45 min auf. Das FTIR Spektrum von der Endprobe zeigt keinen Unterschied zu dem von Experiment A-20.

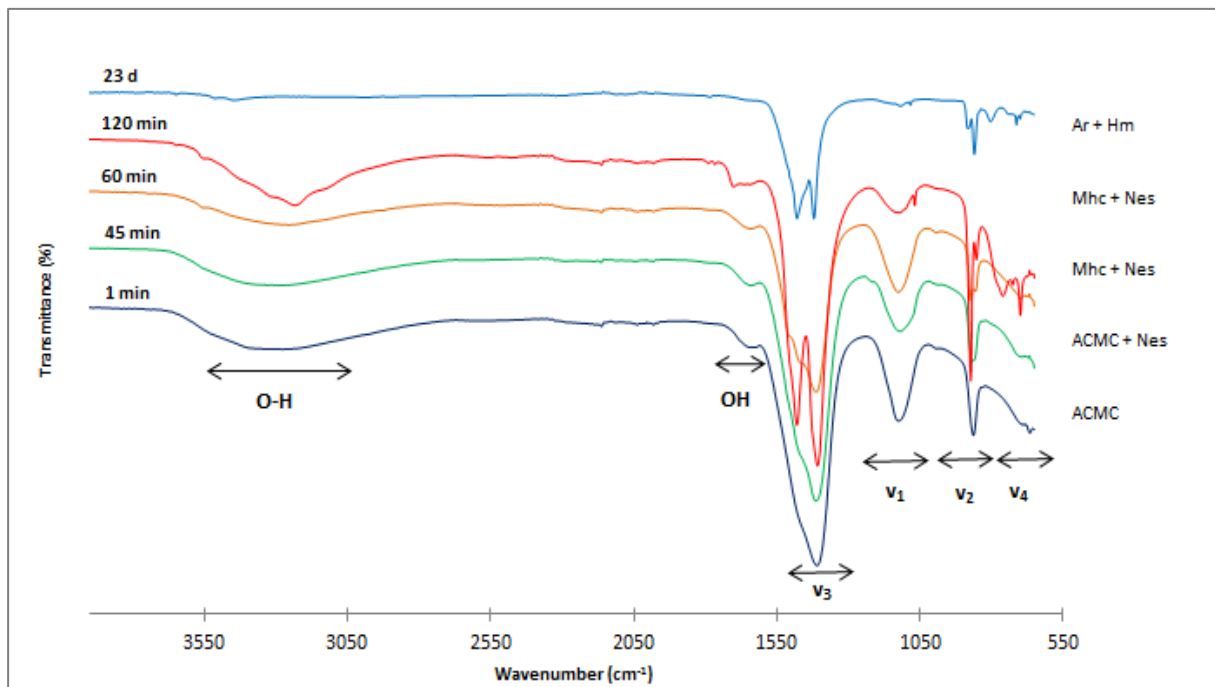


Abbildung 9: ATR-FTIR Spektren der Präzipitate von Experiment A-40. Die Daten befinden sich im Anhang in der Tab. 11. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Ar = Aragonit, Hm = Hydromagnesit).

4.2.1.3 A-60

Die O-H Streckschwingung vom strukturell gebundenen Wasser des ACMCs ist bei Experiment A-60 (60°C) nur bei $t \leq 15$ min erkennbar (Abb. 10). In den FTIR-Spektren der Präzipitate bei $t \geq 60$ min konnte die amorphe Karbonatphase nicht mehr nachgewiesen werden, stattdessen zeigen sich Banden von Proto-Dolomit bei 1806 cm^{-1} ($\nu_{1+\nu_4}$), 1412 cm^{-1} (ν_3), 1091 cm^{-1} (ν_1) und 874 cm^{-1} (ν_2) 729 cm^{-1} (ν_4) (Rodriguez-Blanco et al., 2015), sowie Banden von Hydromagnesit. In dem finalen Abscheidungsprodukt (23 d) wurde ausschließlich Proto-Dolomit nachgewiesen.

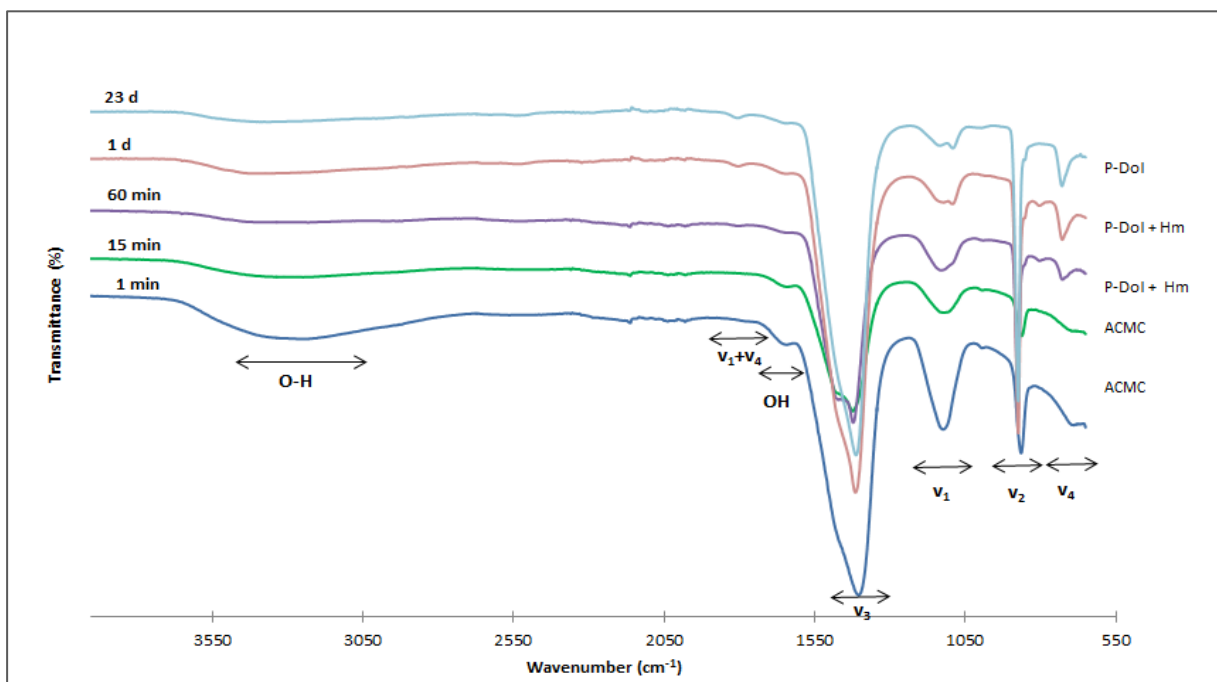


Abbildung 10: ATR-FTIR Spektren der Präzipitate von Experiment A-60. Die Daten befinden sich im Anhang in der Tab. 12. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, P-Dol = Proto-Dolomit, Hm = Hydromagnesit).

4.2.2 Experiment B-60:

Ähnlich wie in Experiment A-60 sind die O-H Streckschwingungen des strukturell gebundenen Wassers und die charakteristischen CO₃ Banden der ACMC Phase in den Abscheidungen bei 60°C ohne die Anwesenheit von Sulfat bis t = 15 min erkennbar (Abb. 11). In den Präzipitaten ab > 15 min konnte Mg-Calcit durch die Banden bei 1084, 876 und 713 cm⁻¹ (Böttcher et al., 1997), sowie Proto-Dolomit nachgewiesen werden. Die Bande des strukturell gebundenen OH von Hydromagnesit bei 3672 cm⁻¹ kann ab ≥ 30 min Reaktionszeit nachgewiesen werden.

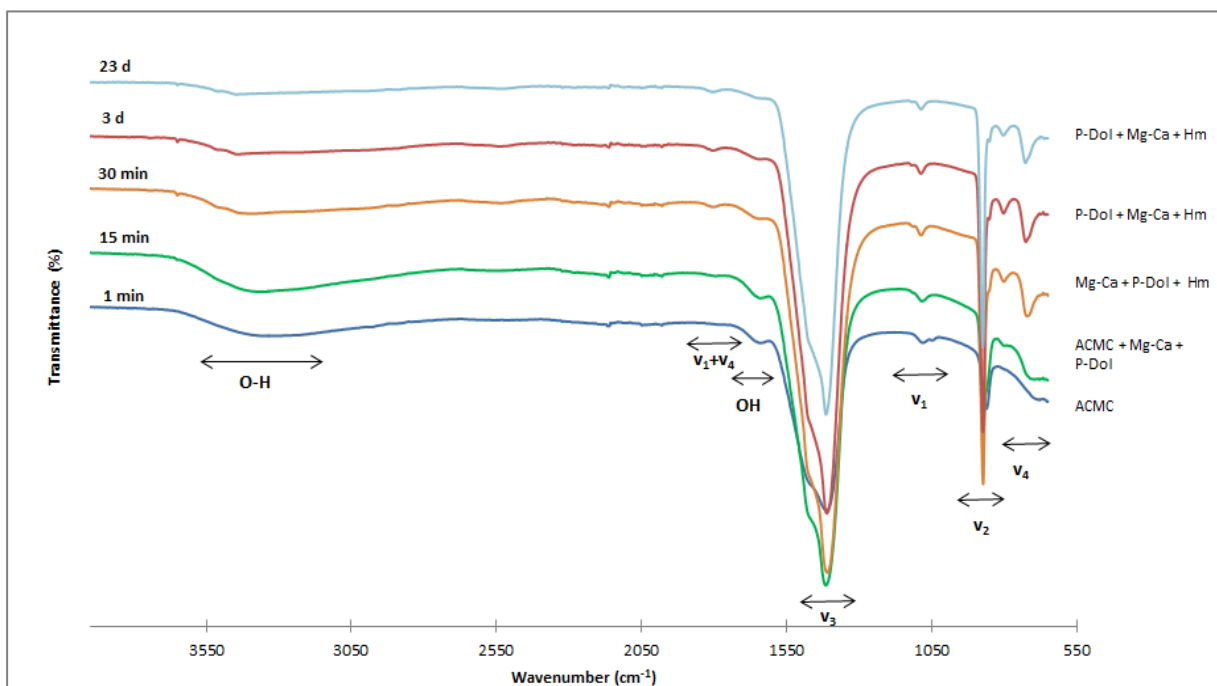


Abbildung 11: ATR-FTIR Spektren der Präzipitate von Experiment B-60. Die Daten befinden sich im Anhang in der Tab. 13. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, P-Dol = Proto-Dolomit, Mg-Ca = Mg-Calcit, Hm = Hydromagnesit).

4.3 XRD Analyse

Um die Mineralumbildungen in den jeweiligen Experimenten weitergehend charakterisieren zu können, sind die Röntgendiffraktogramme in jeweils zwei Abbildungen dargestellt (Abb. 12-19). Es wurden nur jene Präzipitate dargestellt, die den größten Unterschied in der Mineralogie zeigen. Bei den Proto-Dolomit Präzipitaten wurde der Anteil von MgCO_3 über die Position des charakteristischen d_{104} -Peaks aus dem Röntgendiffraktogramm nach Goldsmith et al. (1961) berechnet. Die mineralogischen Ergebnisse sind im Anhang in den Tabellen 14-16 zusammengefasst.

4.3.1 Experimente der Reihe „A“:

4.3.1.1 A-20

Die Röntgendiffraktogramme der entnommenen Präzipitate zeigen bis zur Minute 120 das ACMC in Form eines „Buckels“ zwischen $30 - 45^\circ 2\theta$ (Abb. 12). Zusätzlich lassen sich die charakteristischen Peaks der Minerale Thenardit (Na_2SO_4) und Nesquehonit erkennen. In Spuren sind auch Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Monohydrocalcit zu finden. Aufgrund des hohen Anteils der amorphen Phase, sind die Intensitäten der übrigen Minerale sehr gering.

In Abb. 13 ist im Vergleich zu Abb. 12 gut zu erkennen, dass das ACMC ab $t = 120$ min nicht mehr vorhanden ist und die Präzipitate ab dem dritten Tag gut kristallin sind. Es befinden sich Nesquehonit und Monohydrocalcit als Hauptminerale in der Probe, Thenardit ist in Spuren enthalten. Im finalen Abscheidungsprodukt (23 d), ließ sich hingegen als Hauptmineral Aragonit feststellen und Hydromagnesit ist akzessorisch enthalten.

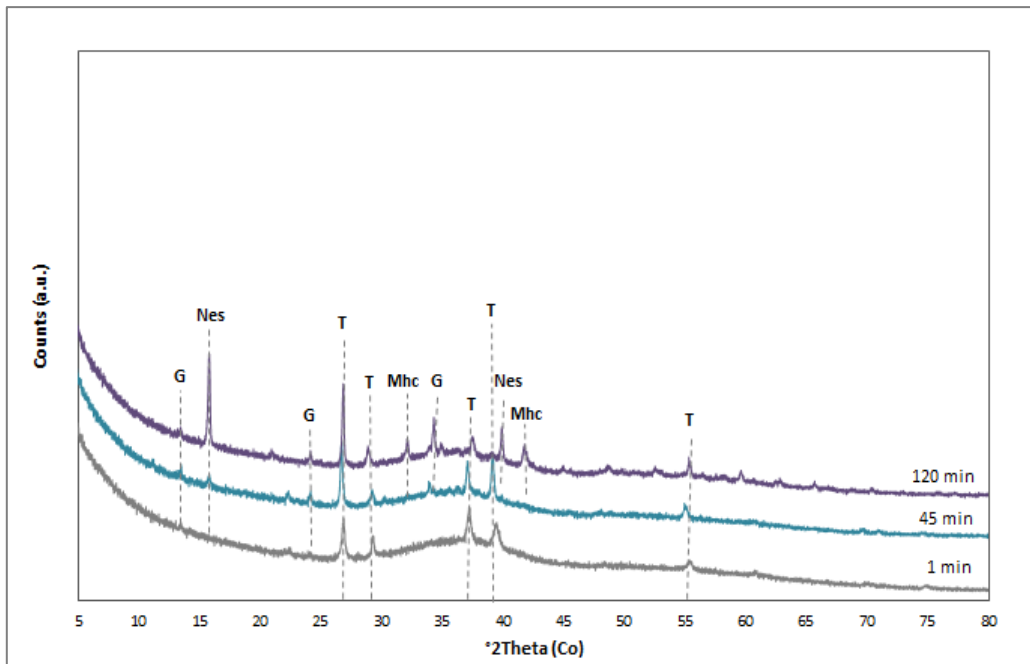


Abbildung 12: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Experiment A-20 im Zeitraum von 1 min bis 120 min. (G = Gips, Nes = Nesquehonit, T = Thenardit, Mhc = Monohydrocalcit).

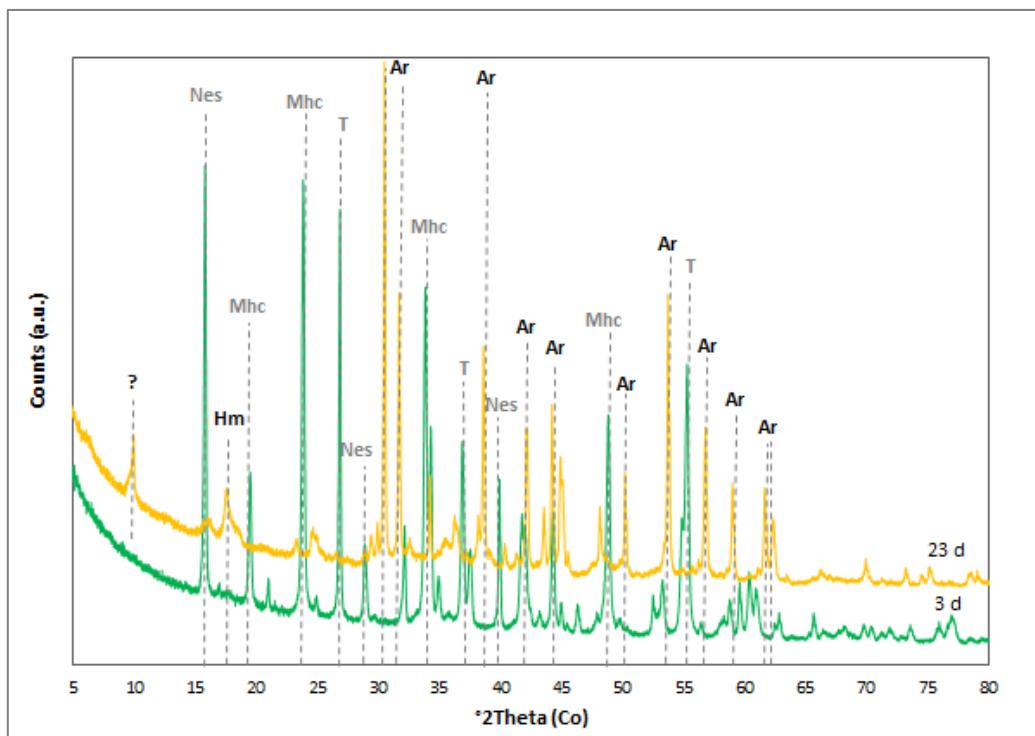


Abbildung 13: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Tag 3 und Tag 23 des Experiment A-20. (Nes = Nesquehonit, T = Thenardit, Mhc = Monohydrocalcit, Hm = Hydromagnesit, Ar = Aragonit).

4.3.1.2 A-40

In Experiment A-40 zeigen die Diffraktogramme, ebenso wie in A-20, die Präsenz von ACMC – mit dem Unterschied, dass die Intensität des amorphen „Buckels“ geringer ist und die Peaks der kristallinen Phasen von Beginn an eine höhere Intensität haben (Abb. 14). Bei den kristallinen Phasen handelt es sich um Nesquehonit und Gips. Monohydrocalcit kann erst nach 60 min deutlich erkannt werden. Nach 120 min ist keine amorphe Phase in der Probe sichtbar (Abb. 15). Im weiteren Verlauf findet eine Mineralumbildung von Monohydrocalcit statt, sodass im finalen Abscheidungsprodukt als Hauptmineral Aragonit enthalten ist (Abb. 15). In kleinen Anteilen sind außerdem Hydromagnesit und Proto-Dolomit zu erkennen.

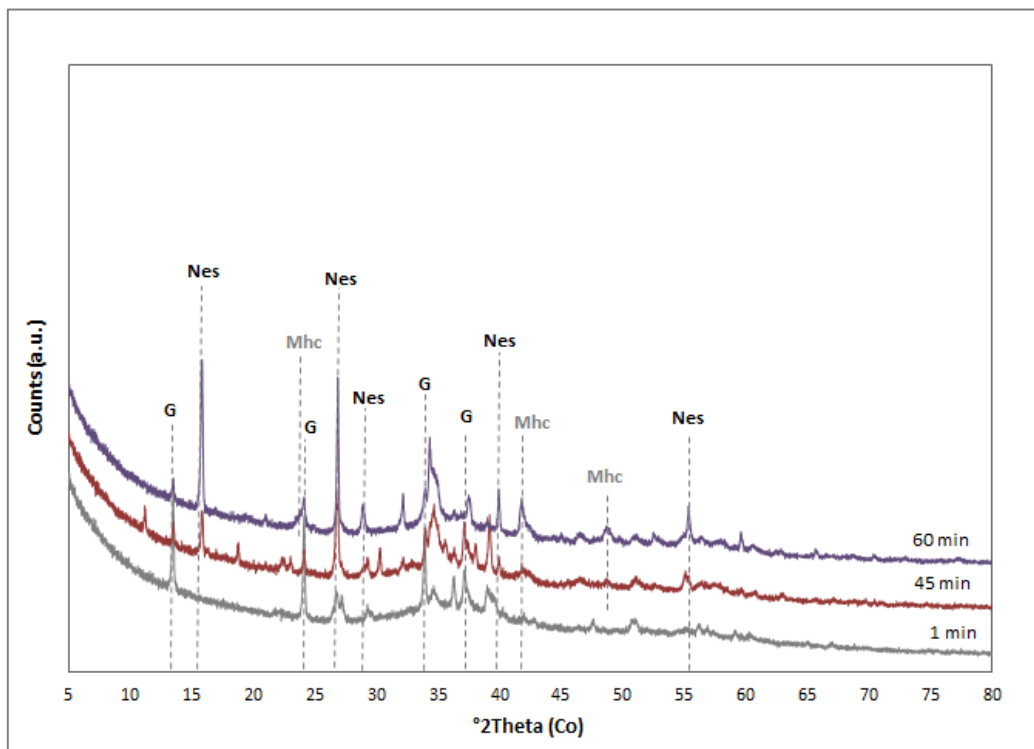


Abbildung 14: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Experiment A-40 im Zeitraum von 1 min bis 60 min. (G = Gips, Nes = Nesquehonit, T = Thenardit, Mhc = Monohydrocalcit).

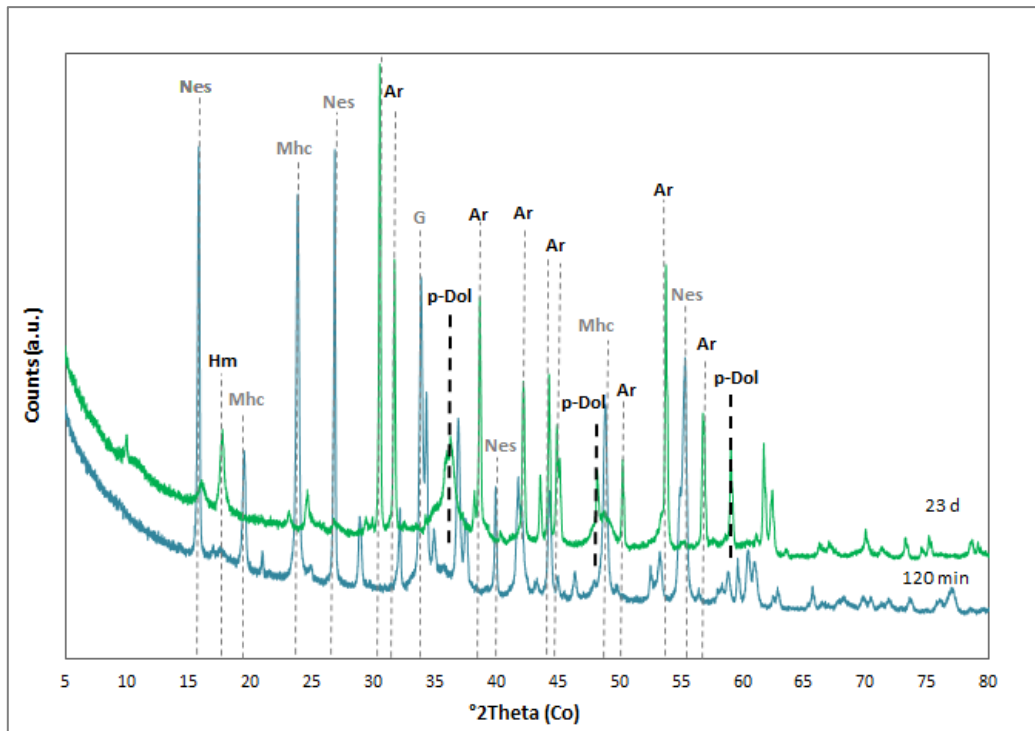


Abbildung 15: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Minute 120 und Tag 23 des Experiment A-40. (Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Hm = Hydromagnesit, Ar = Aragonit, p-Dol = Proto-Dolomit).

4.3.1.3 A-60

In Abb. 16 ist zu erkennen, dass in $t \leq 15$ min die Präzipitate hauptsächlich aus ACMC und den Mineralen Gips und Thenardit bestehen. Nach $t = 60$ min hat sich Proto-Dolomit gebildet, wobei Thenardit ebenso in einigen Spuren enthalten ist. Der berechnete Anteil von MgCO_3 des Proto-Dolomits nach Goldsmith et al. (1961) beträgt 41,3 mol% (nach $t = 60$ min). Im weiteren Verlauf, wie in Abb. 17 ersichtlich ist, bildet Proto-Dolomit das Hauptmineral. Hydromagnesit ist akzessorisch enthalten. Nach $t = 23$ d enthält der Proto-Dolomit 43,7 mol% MgCO_3 . Ebenso erkennbar ist, dass der Proto-Dolomit nicht in seiner geordneten Struktur vorliegt, da der Peak 015 (d_{015}) (Bereich wurde in Abb. 17 rot markiert) nicht vorhanden ist.

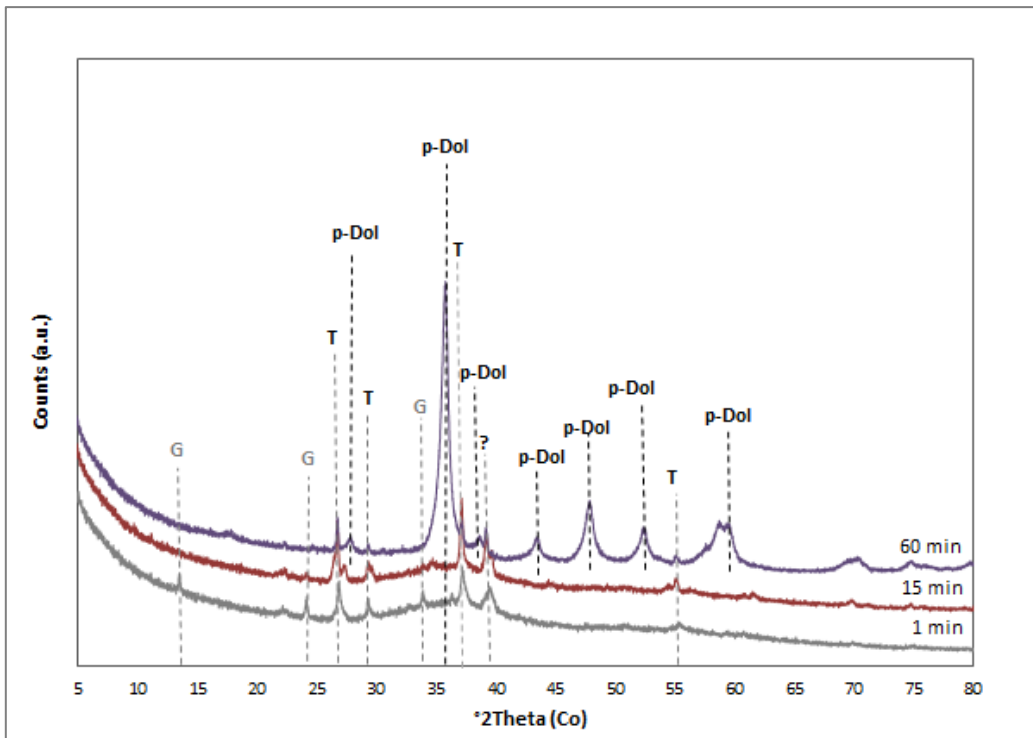


Abbildung 16: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Experiment A-60 im Zeitraum von 1 bis 60 min. (G = Gips, Nes = Nesquehonit, T = Thenardit, p-Dol = Proto-Dolomit).

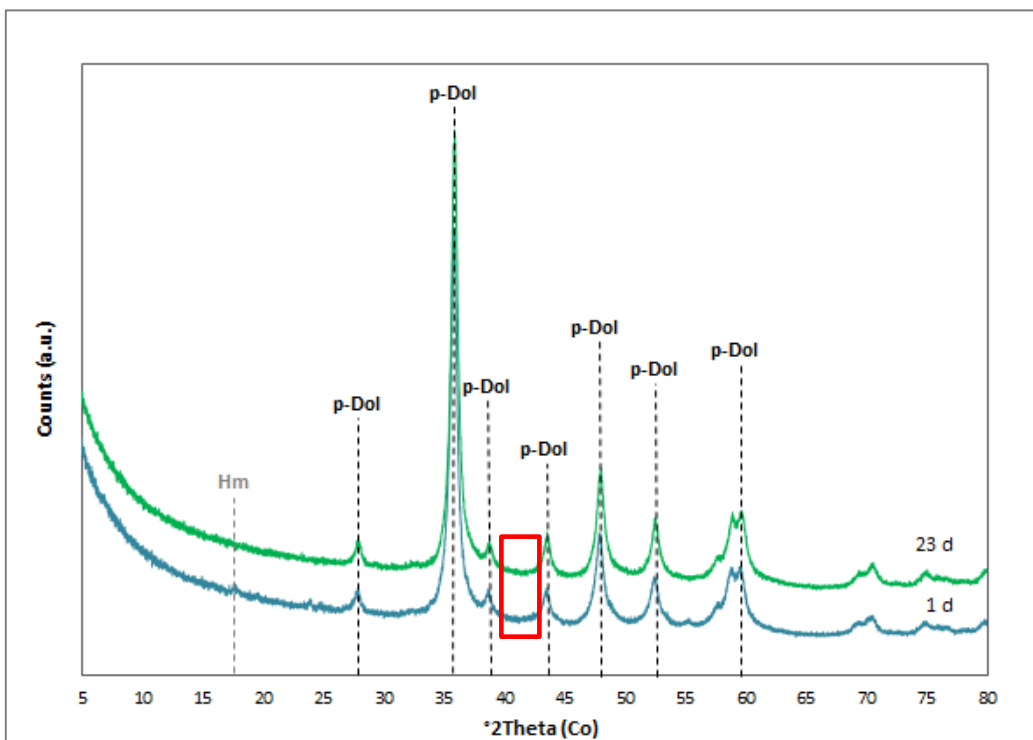


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Tag 1 und Tag 23 des Experiment A-60. Im Bereich der roten Markierung fehlt der Peak 015, dies gibt Auskunft über eine Fehlordnung des Proto-Dolomit. (Hm = Hydromagnesit, p-Dol = Proto-Dolomit).

4.3.2 Experiment B-60:

Am Beginn des Experiments unterscheiden sich die Hauptminerale in B-60 ohne Sulfat (Abb. 18) zu jenen in A-60 in Anwesenheit von Sulfat (Abb. 16). In der ersten Probe befindet sich neben dem ACMC nur das Mineral Halit (NaCl). Nach $t = 60$ min ist der Buckel der amorphen Phase nicht mehr erkennbar und die Probe besteht hauptsächlich aus Proto-Dolomit, mit 41,7 mol% MgCO_3 , und Mg-Calcit. Außerdem ist in Spuren das Mineral Hydromagnesit enthalten. In den Präzipitaten ab $t = 60$ min bleibt die mineralogische Zusammensetzung ident. Im Vergleich mit dem Experiment A-60 hat auch dieser Proto-Dolomit keine geordnete Struktur, da der Peak 015 (d_{015}) fehlt (in Abb. 19 rot markiert). Nach $t = 23$ d enthält der Proto-Dolomit 44,0 mol% MgCO_3 .

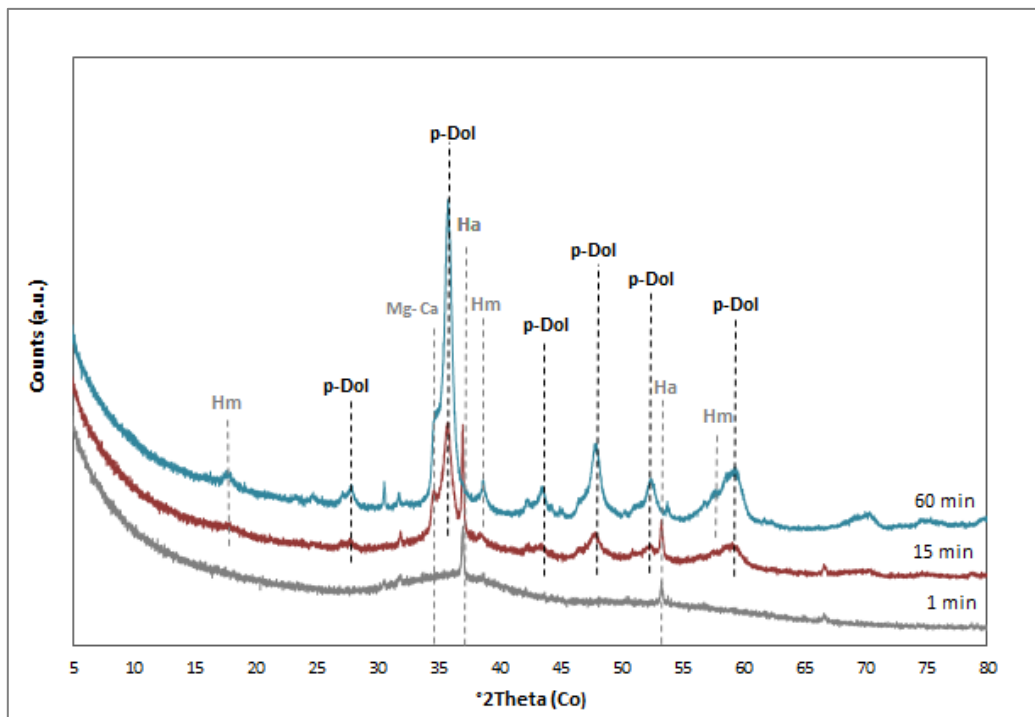


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Experiment B-60 im Zeitraum von 1 bis 60 min. (Hm = Hydromagnesit, Mg-Ca = Mg-Calcit, p-Dol = Proto-Dolomit, Ha = Halit).

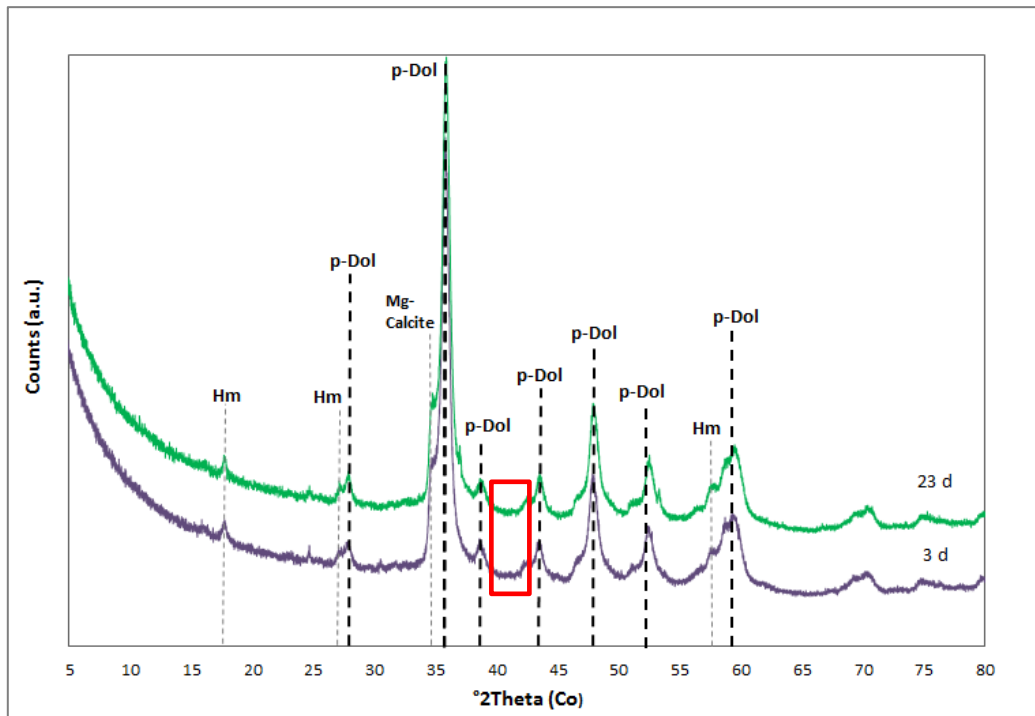
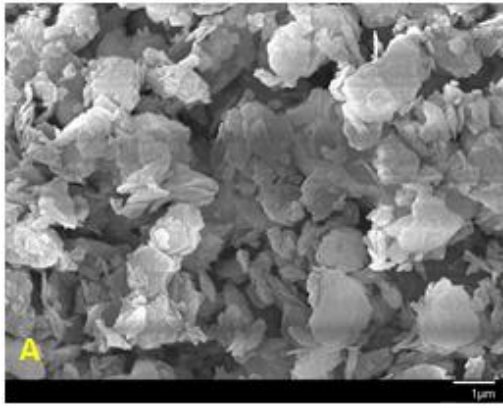


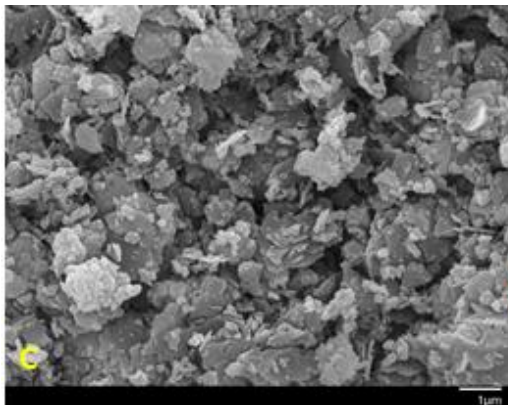
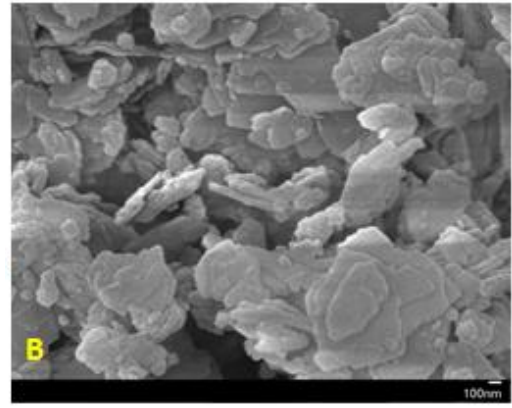
Abbildung 19: Röntgendiffraktogramme der Präzipitate von Tag 3 und Tag 23 des Experiment B-60. Im Bereich der roten Markierung fehlt der Peak 015, dies gibt Auskunft über eine Fehlordnung des Proto-Dolomit. (Hm = Hydromagnesit, Mg-Ca = Mg-Calcit, p-Dol = Proto-Dolomit).

4.4 SEM Aufnahmen

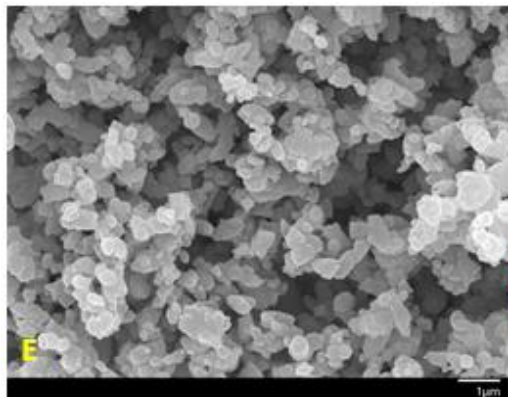
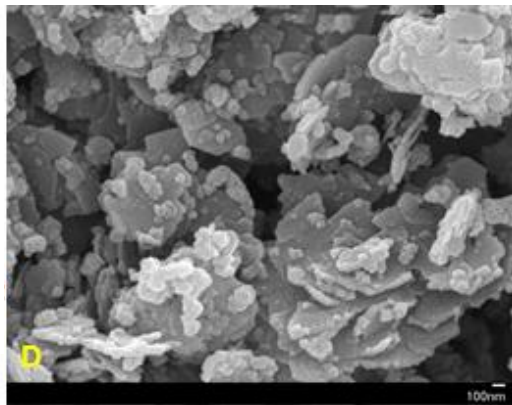
In der Abbildung 20 sind die SEM Bilder der Feststoffe, die nach $t = 23$ d der Reaktionslösung entnommen wurden, dargestellt. Die Präzipitate aus Experiment A-20 und A-40, die hauptsächlich aus Aragonit und im geringen Anteil aus Hydromagnesit bestehen, zeigen blättrige, 0,1-2,0 μm große Kristalle. Diese Form ist relativ untypisch für synthetischen Aragonit, der meistens nadelförmige Kristalle ausbildet (Niedermayr et al., 2013). Die Kristallgröße der Plättchen im Experiment A-20 (Abb. 20A) ist im Vergleich zu A-40 (Abb. 20C) gering größer. Allerdings lassen sich in Experiment A-40 gerundete, kleinere Kristalle erkennen, die möglicherweise dem Proto-Dolomit zugeordnet werden können (Abb. 20D). Die Proto-Dolomit Präzipitate aus A-60 (Abb. 20F) und B-60 (Abb. 20G) zeigen im Vergleich zu den Aragonit Präzipitaten einen großen Unterschied in der Kristallgröße und der Kristallform. Der Proto-Dolomit besteht aus 0,2-0,8 μm großen, ovalen Aggregaten, die einer Himbeere bzw. einem Blumenkohl ähneln (Abb. 20F – rote Markierung). Bei hoher Auflösung lassen sich aggregierte, nanokristalline Partikel erkennen. In B-60 lassen sich darüber hinaus auch Plättchen (Abb. 20H – gelbe Markierungen) erkennen, die wahrscheinlich dem Hydromagnesit zuzuordnen sind.



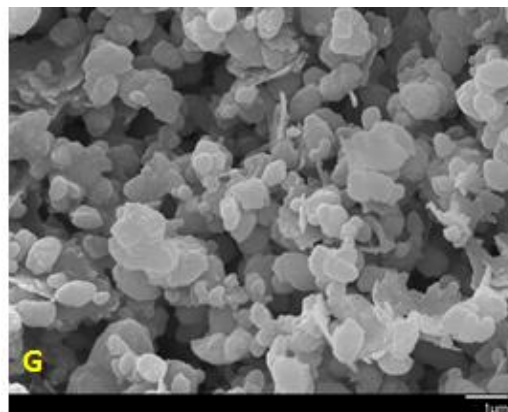
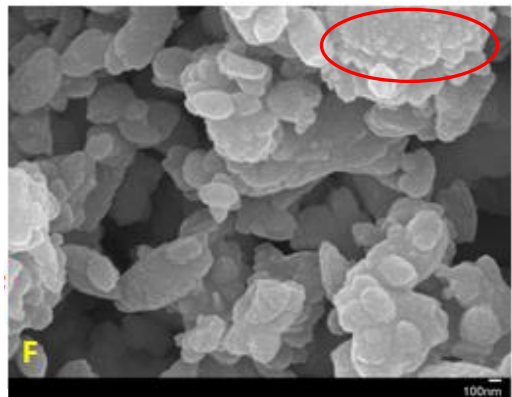
A-20
Aragonit
Hydromagnesit



A-40
Aragonit
Hydromagnesit
Proto-Dolomit



A-60
Proto-Dolomit



B-60
Proto-Dolomit
Hydromagnesit
Mg-Calcit

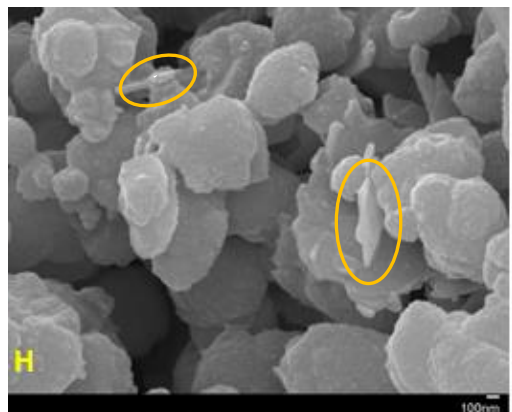


Abbildung 20: A-B: zeigt die SEM Bilder von Experiment A-20 mit den Hauptmineralen Aragonit und Hydromagnesit. C-D: Experiment A-40 mit den Hauptmineralen Aragonit, Hydromagnesit und Proto-Dolomit. E-F: Experiment A-60 mit dem Hauptmineral Proto-Dolomit. Dieser besteht aus ovalen Aggregaten, die einer Himbeere bzw. einem Blumenkohl ähneln – rote Markierung. G-H: Experiment B-60 mit den Hauptmineralen Proto-Dolomit, Hydromagnesit und Mg-Calcit. Die Plättchen sind wahrscheinlich dem Hydromagnesit zuzuordnen - gelbe Markierungen.

5. Chemische Entwicklung der Präzipitate

Nachfolgend wird die Zusammensetzung der Präzipitate exemplarisch aus den Experimenten bei 60°C dargestellt, in welchem sich als Hauptkomponente Proto-Dolomit gebildet hat. Die Konzentrationen von Na, Mg, Ca der Präzipitate sind im Anhang (Tabelle 15 und 16) zusammengefasst.

5.1 Experimente der Reihe „A“:

5.1.1 A-60

In Abb. 21 sind die Konzentrationen von Mg, Ca und Na der Präzipitate dargestellt. Am Anfang von Phase I ist der Festkörper Na-reich (43 mol%), aufgrund der Präzipitation von Thenardit und ACMC. Die Konzentration von Mg liegt bei 30 mol% und ist leicht höher als jene von Ca, welche bei 27 mol% liegt. Aufgrund der Auflösung von Thenardit und der Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit und Hydromagnesit zeigt der Verlauf eine kontinuierliche Verringerung der Na-Konzentration auf 7 mol% und einen Anstieg der Ca und Mg Konzentration auf 46 mol%. Nach $t = 1$ d liegt das molare Verhältnis von Mg/Ca der Feststoffprobe bei 1,001. Im weiteren Verlauf steigt die Mg-Konzentration im Feststoff wieder leicht an und bleibt konstant bei 47-48 mol%. Die Ca-Konzentration steigt im Vergleich nicht mehr an und hält ihr Maximum mit 46 mol% konstant.

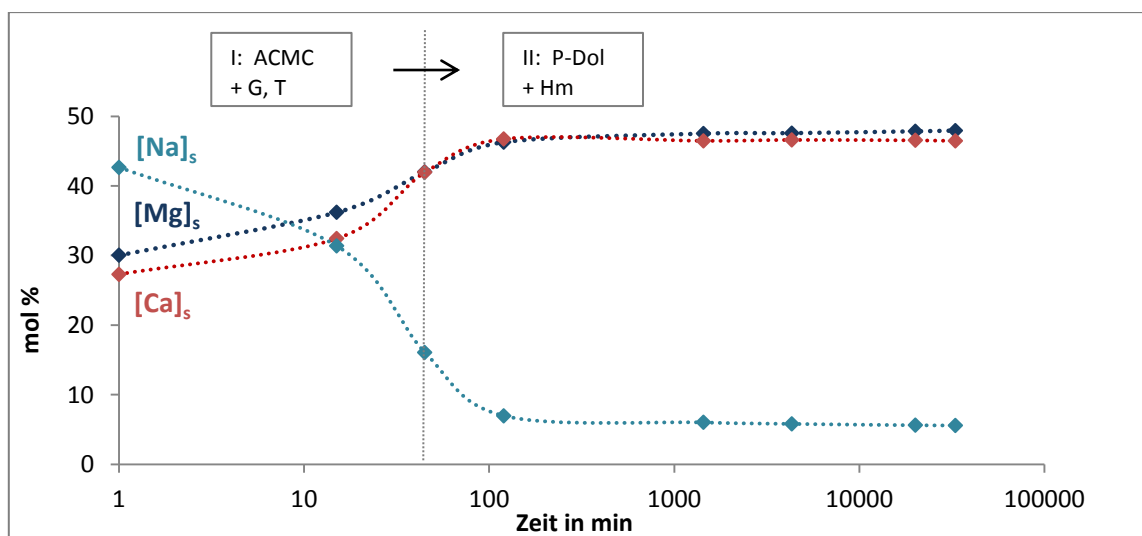


Abbildung 21: Na-, Mg- und Ca-Gehalt der Feststoffe in mol% bezogen auf die Kationen im Präzipitat von Experiment A-60 (mit Sulfat). Die Berechnung erfolgte über Formel 3. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T= Thenardit, Hm = Hydromagnesit, P-Dol = Proto-Dolomit).

5.2 Experiment B-60:

Die Na-Konzentration des Präzipitates in Experiment B-60 ist zu Beginn um einiges niedriger (16 mol%) als in Experiment A-60 (43 mol%), da in Experiment B-60 kein Thenardit gebildet wurde (Abb. 22). Die gemessene Na-Konzentration kann durch den Einbau von Na ins ACMC, sowie durch die sekundäre Bildung von Halit (während der Trocknung der Präzipitate), erklärt werden. Während der Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit nimmt die Na-Konzentration wieder ab. In Abbildung 22 lässt sich erkennen, dass die Mg- und Ca-Konzentrationen des Feststoffs zu Beginn sehr unterschiedlich sind. Die molare Anfangskonzentration von Ca (berechnet über die gesamte molare Konzentration aller Kationen in Lösung) beträgt 48 mol% im Vergleich zur Mg-Konzentration, welche bei 36 mol% liegt. Dies bedeutet, dass der Ca-Anteil im ACMC höher ist, als der Mg-Anteil. Durch die Umbildung von ACMC in Proto-Dolomit, Mg-Calcit und Hydromagnesit werden die Konzentrationsunterschiede immer geringer, bis Mg und Ca einen Wert von 47 mol% erreichen und das Verhältnis zwischen Mg/Ca bei 0,997 liegt. Ab dieser Zusammensetzung steigt die Mg-Konzentration auf 49 mol% weiter an und die Ca-Konzentration bleibt konstant, bis sie auf 46 mol% sinkt. Die Mg-Endkonzentration liegt wiederum bei 48 mol%.

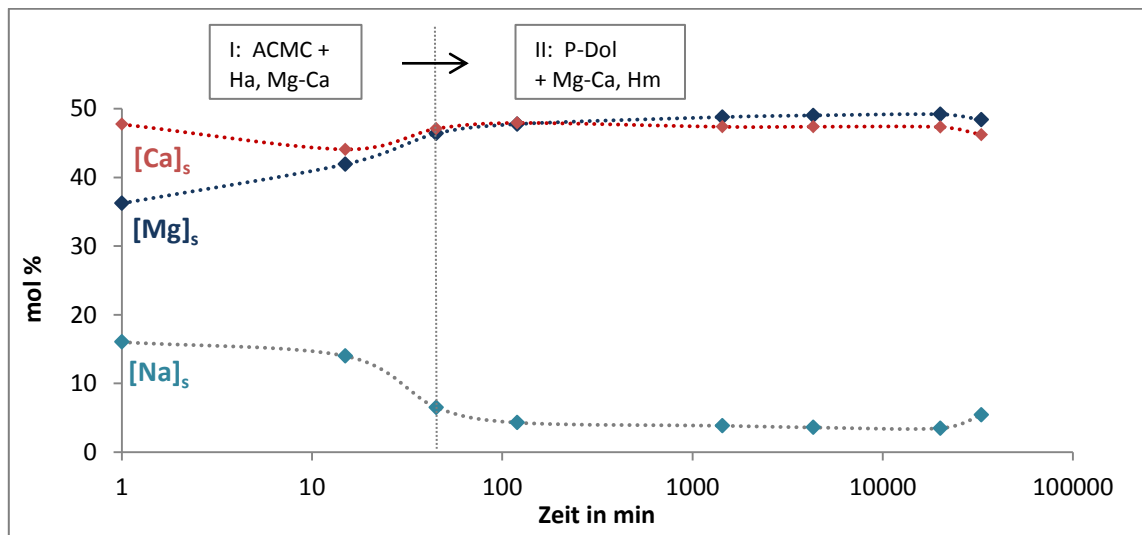


Abbildung 22: zeigt die Elementkonzentrationen in mol% von Na, Mg und Ca in den Feststoffen im Experiment B-60 (ohne Sulfat). (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Ha = Halit, Mg-Ca = Mg-Calcit, Hm = Hydromagnesit, P-Dol = Proto-Dolomit).

6. Chemische Entwicklung der Reaktionslösungen

Nachfolgend wird die Zusammensetzung der Lösungsschemie aus den Experimenten der Reihen A und B beschrieben. Die gemessenen pH-Werte der Ca-, Mg-, NO₃⁻, SO₄⁻ und Cl-Konzentrationen sind im Anhang zusammengefasst. Die zeitliche Entwicklung der Ca-, Mg-, NO₃⁻, SO₄⁻ und Cl-Konzentrationen der Lösungen sind in den Abbildungen 23 bis 30 mittels Markierungspunkten gezeigt.

6.1 Experimente der Reihe „A“:

Die MgSO₄-Ca(NO₃)₂-Na₂CO₃ Reaktionslösung in den Experimenten A-20, A-40 und A-60 hat eine initiale Mg- und SO₄-Konzentration von 270 ±8 mM, Ca-Konzentration von 226 ±3 mM und NO₃-Konzentration von 448 ±3 mM. Anhand der Abbildungen 23, 25 und 27 ist ersichtlich, dass in allen Experimenten die Ca- und Mg-Konzentration der Reaktionslösung innerhalb von einer Minute auf ≤ 6 mM bzw. < 49 mM sank. Die initiale NO₃- und SO₄-Konzentration sank auf < 422 mM und < 230 mM (Abbildungen 24, 26 und 28). Der starke Konzentrationsrückgang von Ca, Mg, NO₃ und SO₄ in Phase 1 ist auf die Bildung von ACMC und der Mineralphasen Nesquehonit, Thenardit und Gips zurückzuführen. Die zeitliche Entwicklung der Ca-, Mg-, NO₃- und SO₄-Konzentration unterschied sich in allen drei Versuchen leicht und wird im Folgenden beschrieben.

6.1.1 A-20

Nach der Bildung von ACMC in Phase I war ein starker Anstieg der Mg-Konzentration von 40 mM auf 96 mM bis zur Minute 60 beobachtbar (Abbildung 23). Währenddessen stieg die Ca-Konzentration nur gering von 1 auf 5 mM an. Der Anstieg der Mg-Konzentration könnte auf eine inkongruente Auflösung der ACMC Phase hindeuten.

Zwischen 60 min und einem Tag erfolgt ein Konzentrationsabfall von Ca und Mg auf 1 bzw. 72 mM, bewirkt durch den Phasenübergang von ACMC zu Monohydrocalcit und der Bildung von Nesquehonit (Phase II). Ab $t \geq 14$ d (Phase III) erfolgte eine Umbildung von Monohydrocalcit zu Aragonit und von Nesquehonit zu Hydromagnesit. Die Ca-Konzentration blieb dabei konstant, während die Mg-Konzentration wieder auf 98 mM anstieg.

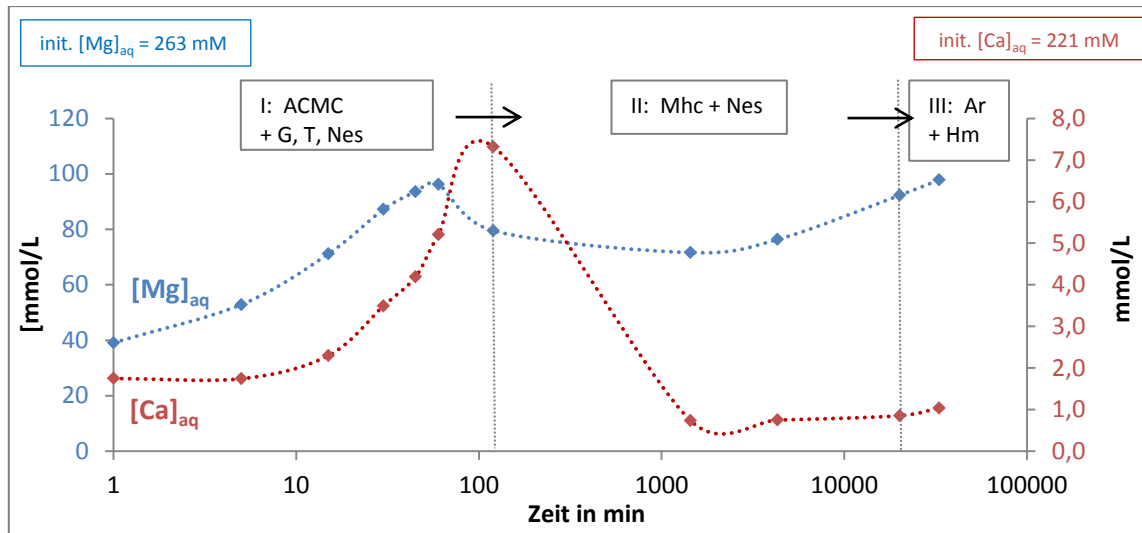


Abbildung 23: Konzentrationsverläufe von Mg und Ca in den Lösungsproben von Experiment A-20. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T = Thenardit, Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Hm = Hydromagnesit, Ar = Aragonit).

In Abbildung 24 (A-20) lässt sich erkennen, dass Konzentrationsverläufe von NO_3 und SO_4 einen ähnlichen Trend zeigen. Nach der ersten Probennahme stiegen die jeweiligen Konzentrationen stetig an. Dies lässt sich durch die Auflösung des ACMC und der Mineralphasen Gips und Thenardit erklären. Das Maximum der NO_3 -Konzentration lag bei 490 mM (nach $t = 120$ min), während das Maximum der SO_4 -Konzentration nach $t = 1$ d bei 298 mM erreicht wurde. Danach blieben die NO_3 - und SO_4 -Konzentrationen bis zum Ende konstant.

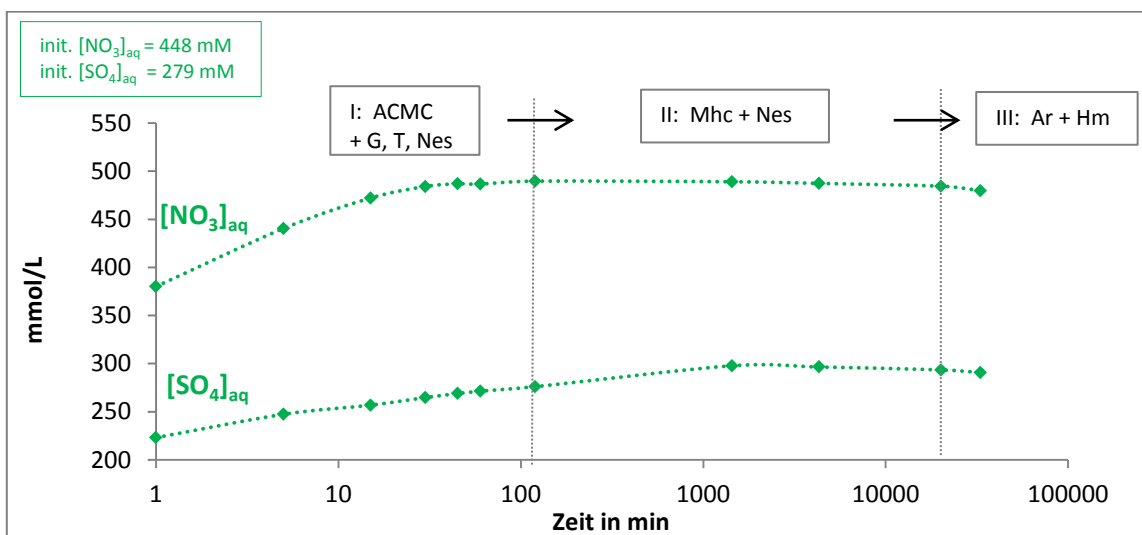


Abbildung 24: zeigt die Konzentrationsverläufe von NO_3 und SO_4 in den Lösungsproben von A-20. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T = Thenardit, Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Hm = Hydromagnesit, Ar = Aragonit).

6.1.2 A-40

Ähnlich wie in Experiment A-20 erfolgte in Phase I von Experiment A-40 ein starker Anstieg der Mg-Konzentration von 48 auf 79 mM und ein leichter Anstieg der Ca-Konzentration von 1 auf 8 mM (45 min, Abb. 25). Nach $t = 60$ min nahm die Konzentration wieder rasch ab, was auf die Phasenumbildung von ACMC zu Monohydrocalcit, Nesquehonit und Proto-Dolomit zurückzuführen ist (Phase II). Nach $t = 120$ min stellt sich die Ca- und Mg-Konzentration auf 1 bzw. 70 mM ein. Nach $t = 1$ d erfolgt die Umbildung von Monohydrocalcit und Nesquehonit zu Aragonit und Hydromagnesit (Phase III), wobei sich die Lösungsschemie jedoch nicht mehr veränderte. Hervorzuheben ist, dass die maximale Mg- und Ca-Konzentration in Experiment A-40 früher erreicht ist als in Experiment A-20. Die Phasenumbildung von ACMC findet somit bei 40°C früher statt als bei 20°C .

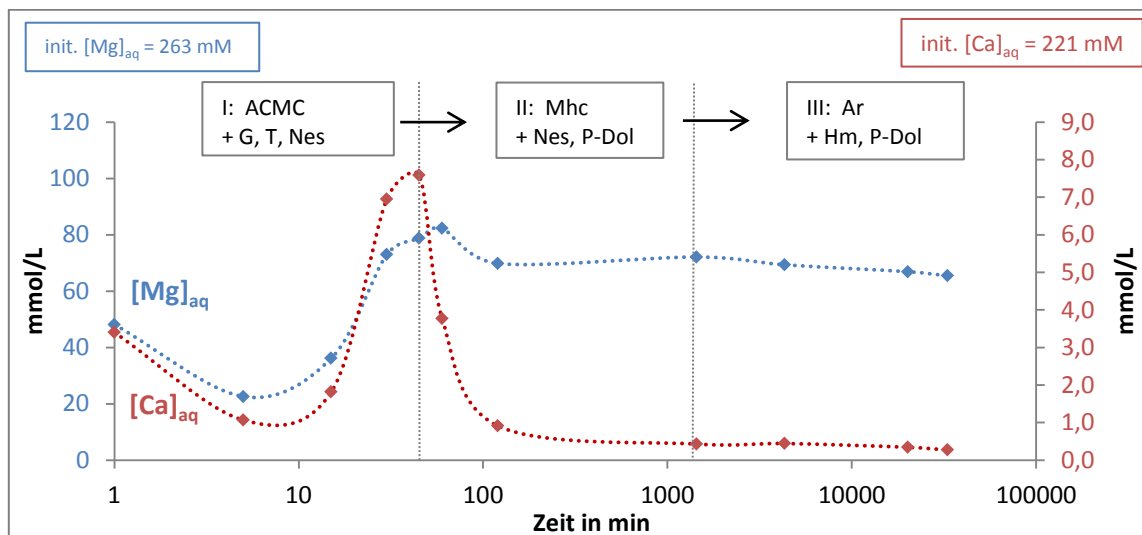


Abbildung 25: zeigt die Konzentrationsverläufe von Mg und Ca in den Lösungsproben von A-40. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T = Thenardit, Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Hm = Hydromagnesit, Ar = Aragonit, P-Dol = Proto-Dolomit).

In Abb. 26 ist die rasche Zunahme der NO_3 -Konzentration zwischen $t = 15$ min und 1 d ersichtlich, welche durch die Auflösung/Umwandlung des ACMC bewirkt wird. Danach stellt sich der NO_3 Konzentrationsverlauf auf 482 mM ein.

Die SO_4 -Konzentration zeigt einen ähnlichen Verlauf. Der Anteil an gelöstem SO_4 nimmt mit der Reaktionszeit aufgrund der Umwandlung von ACMC und der Auflösung von Gips und Thenardit zu. Nach Erreichen des Maximums bei 305 mM SO_4 nach einem Tag, nimmt die Konzentration während der Umwandlung von Monohydrocalcit und Nesquehonit in Aragonit und Hydromagnesit wieder ab und sinkt auf 289 mM.

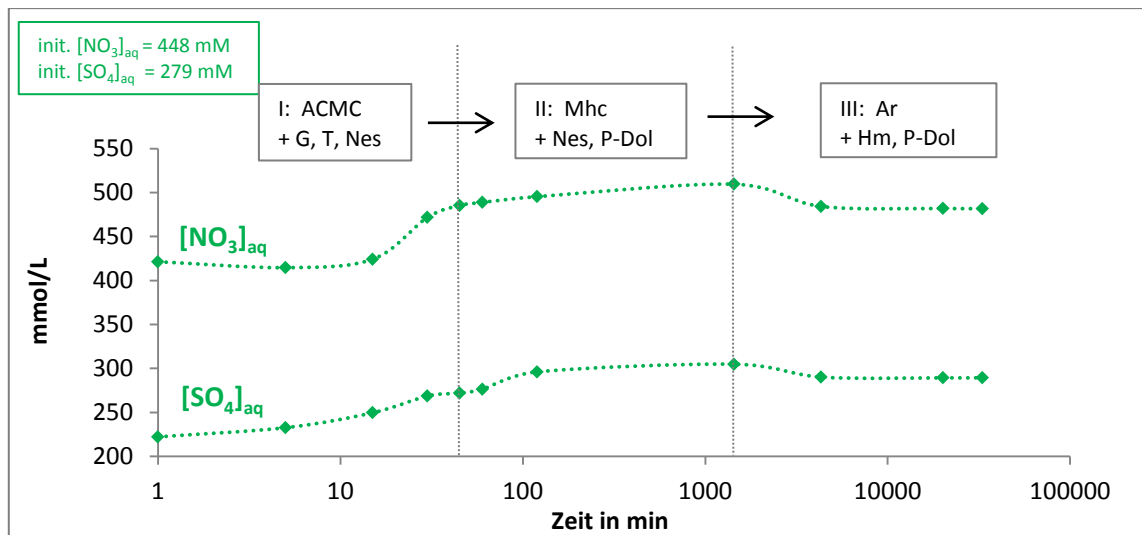


Abbildung 26: zeigt die Konzentrationsverläufe von NO_3 und SO_4 in den Lösungsproben von A-40. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T = Thenardit, Nes = Nesquehonit, Mhc = Monohydrocalcit, Hm = Hydromagnesit, Ar = Aragonit, P-Dol = Proto-Dolomit).

6.1.3 A-60

In Experiment A-60 (Abb. 27) zeigte sich ein etwas anderes Bild als in den Experimenten A-20 und A-40. Die Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit erfolgte bei diesem Experiment am schnellsten (nach $t = 15 \text{ min}$). Die maximale Ca- und Mg-Konzentration in Phase I war im Vergleich zu den Experimenten A-20 und A-40 am geringsten und lag nach 15 min bei 3 mM bzw. 36 mM. Im Gegensatz zu den Experimenten A-20 und A-40 stieg die Mg-Konzentration während der Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit von 36 auf 61 mM an. Nach 30 min nahm die Mg-Konzentration durch die Bildung von Hydromagnesit kontinuierlich ab und stellte sich auf 46 mM ein. Die Ca-Konzentration nahm während der Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit ab und blieb bis zum Ende konstant bei $< 1 \text{ mM}$.

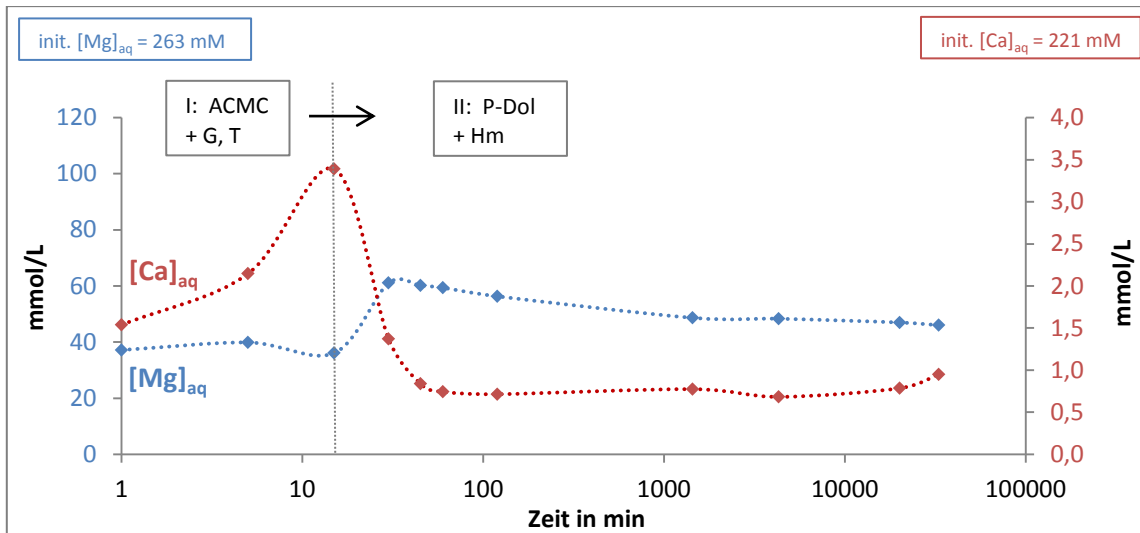


Abbildung 27: zeigt die Konzentrationsverläufe von Mg und Ca in den Lösungsproben von A-60. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T = Thenardit, Hm = Hydromagnesit, P-Dol = Proto-Dolomit).

In Experiment A-60 verhalten sich die NO_3^- - und SO_4^{2-} -Konzentrationsverläufe ident (Abb. 28). Während des Phasenübergangs von ACMC, Gips und Thenardit zu Proto-Dolomit und Hydromagnesit nahm die NO_3^- - und SO_4^{2-} -Konzentration in der Lösung zu. Es wurde in beiden Fällen zum gleichen Zeitpunkt (nach $t = 45$ min) das Maximum erreicht (512 mM NO_3^- und 302 mM SO_4^{2-}). Danach sind die Konzentrationen bis zum Ende konstant bei 496 mM NO_3^- und 295 mM SO_4^{2-} geblieben.

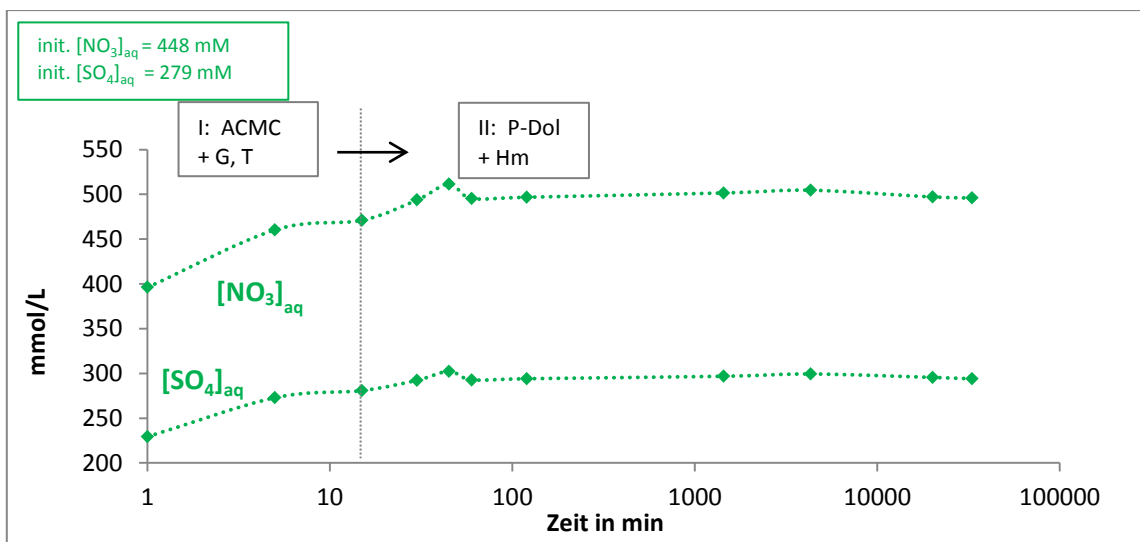


Abbildung 28: zeigt die Konzentrationsverläufe von NO_3^- und SO_4^{2-} in den Lösungsproben von A-60. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, G = Gips, T = Thenardit, Hm = Hydromagnesit, P-Dol = Proto-Dolomit).

6.2 Experiment B-60:

Die initialen Konzentrationen der $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ Lösung in Experiment B-60 betragen 251 mM Mg, 226 mM Ca und 1481 mM Cl. Die Bildung von ACMC am Anfang des Experiments führte zu einer sofortigen Abnahme der Ca- und Mg-Konzentration (Abb. 29). In Phase I sinkt die Mg-Konzentration von 123 mM auf 78 mM, während die Ca-Konzentration konstant bleibt. Im weiteren Verlauf nimmt die Mg- und Ca-Konzentration aufgrund des Phasenüberganges von ACMC zu Proto-Dolomit und Hydromagnesit stetig ab. Der weitere Verlauf zeigt, dass die Ca- und Mg-Konzentration bis zum Ende des Versuches relativ konstant blieben.

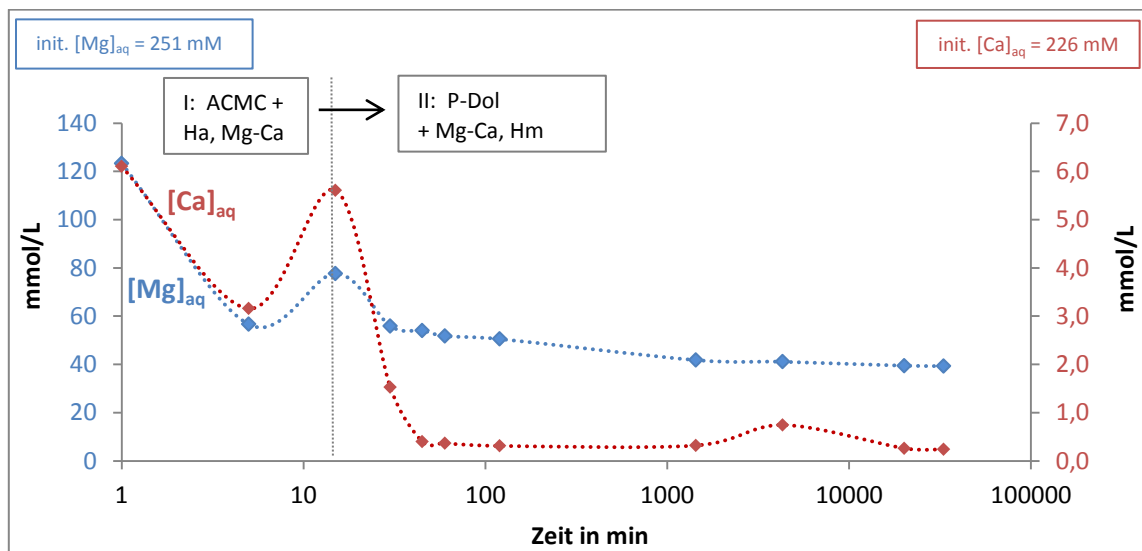


Abbildung 29: zeigt die Konzentrationsverläufe von Mg und Ca in den Lösungsproben von B-60. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Ha = Halit, Mg-Ca = Mg-Calcit, Hm = Hydromagnesit, P-Dol = Proto-Dolomit).

Die Cl-Konzentration in der initialen Lösung betrug 1481 mM. In Abb. 30 ist ersichtlich, dass sich der Verlauf während des gesamten Experiments verändert. Anfänglich sinkt die Konzentration auf ein Minimum von 1073 mM. Nach $t = 10$ min steigt sie wieder an und bleibt 90 min zwischen 1102-1107 mM relativ konstant. Das zweite Maximum erreicht die Cl-Konzentration nach einem Tag Reaktionszeit und betrug 1115 mM.

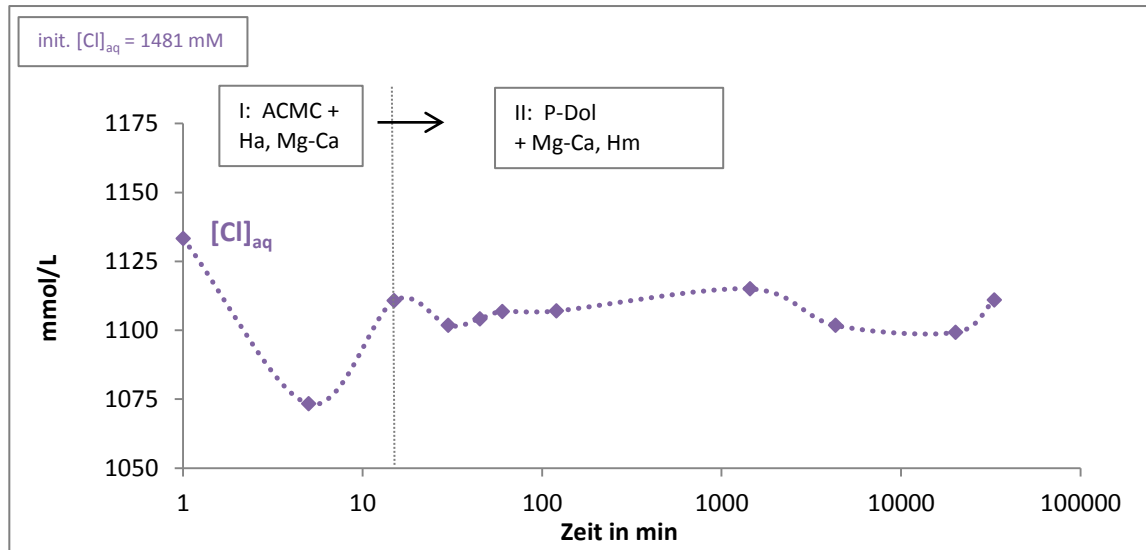


Abbildung 30: zeigt den Konzentrationsverlauf von Cl in den Lösungsproben von B-60. (ACMC = amorphes Ca-Mg Karbonat, Ha = Halit, Mg-Ca = Mg-Calcit, Hm = Hydromagnesit, P-Dol = Proto-Dolomit).

7. Hydrochemische Modellierung

Nachfolgend werden die PHREEQC-Modellierungsergebnisse aus den Experimenten der Reihen A und B beschrieben. Die Sättigungsindizes (SI) der in den Präzipitaten enthaltenen Mineralphasen sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengefasst. In Experiment A-20 und A-40 wurde der Mg-Gehalt der ACCMC Phase nicht analysiert, deshalb wurde hier der SI in Hinblick auf Mg-freies ACC berechnet (Tabellen 2 und 3). In den Experimenten A-60 und B-60 zeigte die Feststoffanalyse, dass das ACCMC einen Mg-Gehalt von 38,7-37,6 mol% bzw. 40,1-50,3 mol% aufweist. Aus diesem Grund wurden die Löslichkeitsprodukte für ACCMC_40 und ACCMC_50 aus der experimentellen Studie von Purgstaller et al. (2019) verwendet, um den SI in Hinblick auf ACCMC mit 40 und 50 mol% Mg zu berechnen (Tabelle 4 und 5).

7.1 Experimente der Reihe „A“:

7.1.1 A-20

Mittels in situ Raman Spektroskopie und Ex-situ Analysen wurde in Experiment A-20 eine amorphe ACCMC Phase bei ≤ 120 Minuten detektiert. Die hydrogeochemischen Modellierungsergebnisse (Tabelle 2) zeigen, dass die Lösungen während dieser Zeit im „Gleichgewicht“ (gesättigt) mit ACC sind. Nach der Umwandlung der amorphen Phase in Monohydrocalcit (> 120 min) sind die Lösungen in Hinblick auf ACC untersättigt. Obwohl die modellierte Lösung in Hinblick auf Thenardit und Gips untersättigt ist, wurden die Minerale mit XRD nachgewiesen. Für Nesquehonit, Aragonit und Hydromagnesit konnten deutliche Übersättigungen nachgewiesen werden.

Tabelle 2: Hydrochemische Modellierungsergebnisse von Experiment A-20.

		Sättigungsindex (SI)													
A-20 Probe	Zeit	pH	Fehler %	CO _{2(g)}	ACC	Aragonit	Calcit	Thenardit	Dolomit (ungeordnet)	Dolomit (geordnet)	Gips	Nesquehonit	Monohydrocalcit	Hydromagnesit	Brucit
1	1 min	10,12	-2,59	-4,02	0,25	2,15	2,34	-2,08	5,78	6,35	-1,17	0,64	1,10	9,41	0,47
2	5 min	9,75	-0,45	-3,64	0,02	1,92	2,12	-2,15	5,45	6,02	-0,99	0,54	0,87	8,51	-0,02
3	15 min	9,52	0,85	-3,43	-0,05	1,85	2,04	-2,19	5,31	5,88	-0,81	0,48	0,80	7,99	-0,28
4	30 min	9,38	1,93	-3,31	0,00	1,91	2,10	-2,20	5,33	5,90	-0,60	0,44	0,86	7,67	-0,45
5	45 min	9,32	3,43	-3,27	0,01	1,92	2,11	-2,20	5,31	5,88	-0,51	0,41	0,87	7,46	-0,52
6	60 min	9,26	6,30	-3,22	0,05	1,96	2,15	-2,17	5,31	5,88	-0,42	0,37	0,91	7,21	-0,61
7	140 min	9,21	3,41	-3,26	0,06	1,97	2,16	-2,18	5,09	5,66	-0,23	0,14	0,92	6,12	-0,80
8	1 d	9,78	8,12	-4,63	-1,15	0,75	0,95	-2,07	3,62	4,19	-1,20	-0,12	-0,30	6,20	0,32
9	3 d	9,2	7,54	-3,48	-1,15	0,76	0,95	-2,08	3,64	4,21	-1,20	-0,10	-0,29	5,15	-0,82
10	14 d	8,57	4,27	-2,26	-1,15	0,76	0,95	-2,13	3,66	4,23	-1,15	-0,08	-0,30	4,03	-2,01
11	23 d	8,44	7,44	-2,09	-1,14	0,77	0,96	-2,11	3,62	4,20	-1,08	-0,12	-0,29	3,63	-2,23

7.1.2 A-40

Die Reaktionslösungen zeigen bis $t = 45$ min ein Gleichgewicht mit ACC an. Dies steht im Einklang mit den mineralogischen Analysen, die zeigen, dass eine amorphe Phase bei ≤ 45 min in den Präzipitaten enthalten ist. Ebenso wie in A-20 sind auch in dieser experimentellen Lösung Thenardit und Gips untersättigt. Bei Nesquehonit und Hydromagnesit gibt es eine gute Übereinstimmung mit den mineralogischen Ergebnissen.

Tabelle 3: Hydrochemische Modellierungsergebnisse von Experiment A-40.

		Sättigungsindex (SI)													
A-40	Zeit	pH	Fehler %	CO _{2(g)}	ACC	Aragonit	Calcit	Thenardit	Dolomit (ungeordnet)	Dolomit (geordnet)	Gips	Monohydrocalcit	Nesquehonit	Hydromagnesit	Brucit
1	1 min	9,88	-12,80	-3,48	0,56	2,46	2,61	-2,17	6,49	6,98	-1,06	1,28	0,92	11,61	1,18
2	5 min	9,60	-9,64	-3,08	-0,02	1,89	2,04	-2,14	5,50	5,99	-1,45	0,70	0,52	9,16	0,37
3	15 min	9,19	-9,41	-2,66	-0,02	1,89	2,04	-2,21	5,44	5,93	-1,01	0,70	0,46	8,46	-0,10
4	30 min	8,66	-3,83	-2,21	0,10	2,00	2,15	-2,20	5,38	5,87	-0,32	0,81	0,29	7,14	-0,73
5	45 min	8,58	-7,15	-2,16	0,03	1,93	2,08	-2,25	5,23	5,73	-0,26	0,74	0,21	6,70	-0,85
6	60 min	8,85	-5,78	-2,53	-0,12	1,79	1,94	-2,21	5,28	5,77	-0,58	0,60	0,39	7,99	-0,30
7	140 min	8,64	-3,25	-2,36	-0,97	0,94	1,08	-2,10	4,11	4,60	-1,16	-0,25	0,08	6,26	-0,78
8	1 d	8,11	-7,32	-1,67	-1,67	0,24	0,38	-2,12	3,05	3,55	-1,47	-0,95	-0,28	3,78	-1,83
9	3 d	8,18	-5,08	-1,77	-1,60	0,31	0,45	-2,15	3,16	3,65	-1,46	-0,88	-0,24	4,05	-1,70
10	14 d	8,10	-4,92	-1,69	-1,79	0,12	0,26	-2,15	2,87	3,36	-1,57	-1,07	-0,34	3,49	-1,87
11	23 d	8,06	-5,34	-1,66	-1,94	-0,04	0,11	-2,15	2,65	3,15	-1,67	-1,22	-0,40	3,15	-1,96

7.1.3 A-60

Die Sättigungsindizes zeigen, dass bis $t = 15$ min die Lösungen in Hinblick auf ACMC₄₀ leicht untersättigt ($-0,6 < SI_{ACMC_{40}} < -0,1$) sind. Während der Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit wird die Lösung an ACMC₄₀ stark untersättigt ($-2,7 < SI_{ACMC_{40}} < -1,3$). Thenardit und Gips zeigen, trotz Nachweis mit XRD, eine Untersättigung. Proto-Dolomit ist in allen Präzipitaten übersättigt.

Tabelle 4: Hydrochemische Modellierungsergebnisse von Experiment A-60.

		Sättigungsindex (SI)												
A-60	Zeit	pH	Fehler %	CO _{2(g)}	ACC	ACMC ₄₀	Calcit	Thenardit	Dolomit (ungeordnet)	Dolomit (geordnet)	Gips	Hydromagnesit	Brucit	
1	1 min	9,87	-5,86	-3,29	0,26	-0,0921	2,28	-1,91	6,38	6,81	-1,75	13,05	1,94	
2	5 min	9,29	-2,96	-2,69	0,20	-0,2086	2,22	-1,93	6,12	6,55	-1,17	11,45	1,14	
3	15 min	8,51	-0,61	-1,81	-0,06	-0,5807	1,95	-1,94	5,33	5,75	-0,75	7,92	-0,27	
4	30 min	7,88	-0,25	-1,48	-1,28	-1,5576	0,74	-2,00	3,49	3,91	-1,04	4,49	-1,22	
5	45 min	7,88	-1,73	-1,57	-1,58	-1,7835	0,43	-1,98	3,08	3,50	-1,24	4,06	-1,24	
6	60 min	7,87	0,45	-1,59	-1,66	-1,8446	0,35	-1,99	2,97	3,39	-1,29	3,91	-1,25	
7	140 min	7,82	-0,51	-1,60	-1,79	-1,9759	0,22	-2,00	2,70	3,12	-1,30	3,24	-1,37	
8	1 d	7,95	-0,48	-2,11	-1,99	-2,2208	0,02	-1,98	2,19	2,61	-1,24	2,20	-1,18	
9	3 d	8,29	-0,26	-2,66	-1,92	-2,1265	0,10	-1,97	2,39	2,81	-1,29	3,37	-0,50	
10	14 d	8,25	0,46	-2,66	-1,93	-2,1661	0,09	-1,98	2,29	2,72	-1,23	2,94	-0,59	
11	23 d	8,12	0,68	-2,51	-1,95	-2,2272	0,06	-1,98	2,15	2,58	-1,15	2,21	-0,85	

7.2 Experiment B-60

Der SI von ACMC_50 zeigt zu Beginn, mit Ausnahme der ersten Probe, eine geringe Untersättigung ($-0,7 < SI_{ACMC_50} < -0,2$). Ebenso wie in Experiment A-60, wird die Untersättigung während der Umwandlung von ACMC in Proto-Dolomit nach $t = 15$ min ($-2,2 < SI_{ACMC_50} < -1,6$) höher. Das Mineral Halit ist in der modellierten Lösung aufgrund der sekundären Bildung untersättigt – während der Trocknung der Präzipitate konnte das Mineral jedoch mittels XRD nachgewiesen werden. Die Ergebnisse von Calcit, Proto-Dolomit und Hydromagnesit zeigen eine Übersättigung und stimmen daher gut mit den mineralogischen Ergebnissen überein.

Tabelle 5: Hydrochemische Modellierungsergebnisse von Experiment B-60.

Sättigungsindex (SI)											
B-60 Probe	Zeit	pH	Fehler %	CO _{2(g)}	ACC	ACMC_50	Calcit	Dolomit (ungeordnet)	Dolomit (geordnet)	Halit	Hydromagnesit
1	1 min	7,05	0,00	-0,54	-0,74	-1,2061	1,27	4,17	4,59	-1,88	4,23
2	5 min	8,69	0,00	-2,34	0,26	-0,2231	2,28	6,13	6,55	-1,91	10,85
3	15 min	7,87	0,00	-1,49	-0,09	-0,6514	1,92	5,28	5,70	-1,91	7,47
4	30 min	7,75	0,00	-1,43	-0,81	-1,167	1,21	4,24	4,67	-1,90	5,84
5	45 min	7,70	0,00	-1,50	-1,51	-1,5986	0,50	3,38	3,80	-1,88	5,11
6	60 min	7,71	0,00	-1,56	-1,58	-1,6639	0,43	3,25	3,67	-1,91	4,88
7	140 min	7,65	0,00	-1,88	-2,00	-2,0809	0,01	2,42	2,84	-1,87	3,14
8	1 d	7,91	0,00	-2,05	-1,67	-1,7938	0,34	2,99	3,41	-1,89	4,53
9	3 d	8,07	0,00	-2,38	-1,30	-1,6178	0,71	3,34	3,77	-1,90	4,77
10	14 d	8,14	0,00	-2,45	-1,69	-1,7893	0,32	3,00	3,42	-1,90	5,08
11	23 d	7,95	0,00	-2,45	-2,08	-2,1642	-0,06	2,25	2,67	-1,90	3,26

8. Diskussion

Die mineralogische Entwicklung der Experimente kann in 3 Phasen gegliedert werden:

1. Bildung von ACMC aus einer stark übersättigten Lösung.
2. Umbildung von ACMC in
 - a. Monohydrocalcit und Nesquehonit bei 20°C (A-20),
 - b. Monohydrocalcit, Nesquehonit und Proto-Dolomit bei 40°C (A-40) und
 - c. Proto-Dolomit und Hydromagnesit bei 60°C (A-60, B-60).
3. Umbildung von Monohydrocalcit in Aragonit und von Nesquehonit in Hydromagnesit bei 20-40°C (A-20, A-40).

Hervorzuheben ist, dass in allen Experimenten mit Sulfat (A-60, A-40 und A-20) die Minerale Gips und Thenardit als Nebenbestandteil vorliegen, aber im finalen Abscheidungsprodukt nicht erhalten sind. Im Experiment ohne Sulfat (B-60) wurde Mg-Calcit als Nebenbestandteil detektiert.

8.1 Effekt der Temperatur auf die Metastabilität von ACMC und dessen Umwandlung in Proto-Dolomit

Die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Metastabilität von ACMC, sowie auf die mineralogische Entwicklung der Abscheidungsprodukte in den Experimenten. Die in-situ Raman, XRD und FTIR Ergebnisse zeigen das Vorhandensein von ACMC am Beginn aller Experimente an und weisen auf eine temperaturabhängige (Meta-)Stabilität vom ACMC hin: Je geringer die Temperatur, desto stabiler ist das ACMC und die Bildung der kristallinen Phasen verzögert sich. Die Umwandlung von ACMC zur kristallinen Phase beginnt bei 60°C am schnellsten (nach 15 Minuten Reaktionszeit; Abb. 6). Bei 40°C ist das ACMC 45 Minuten und bei 20°C 120 Minuten lang stabil (Abb. 4 und 5).

Die hier erhaltenen Ergebnisse lassen deutliche Unterschiede in der chemischen Entwicklung in der Anfangsphase der Experimente zwischen 20 und 60°C erkennen (Tabellen 14, 15 und 16 im Anhang.). In Abb. 31 und 32 ist der pH-Wert und die Alkalinität der 15 Minuten Probe der Experimente A-20, A-40 und A-60 dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Temperatur eingestellt, das ACMC noch stabil und die Umbildung in die kristallinen Phasen hat noch nicht begonnen. Der generelle Trend des pH-Wertes, sowie der Alkalinität zeigt eine Abnahme mit Zunahme der Temperatur (Abb. 31, 32).

Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit von Karbonaten mit steigender Temperatur ab. Die Alkalinität und auch der pH-Wert sind von der Löslichkeit abhängig. Das bedeutet, dass bei steigender Temperatur nicht nur die Löslichkeit von ACMC abnimmt (Brecevic & Nielsen, 1989), sondern auch die damit verbundene Alkalinität und der pH-Wert (Abb. 31 und 32).

In den Experimenten bei $\leq 40^\circ\text{C}$, wo der pH-Wert und Alkalinität am höchsten sind und ACMC am stabilsten ist, findet eine Umwandlung von ACMC zu Monohydrocalcit und Nesquehonit und in weiterer Folge zu Aragonit und Hydromagnesit statt (Abb. 12-15). Im Gegensatz dazu, findet bei 60°C eine rasche Umbildung von ACMC in Proto-Dolomit und Hydromagnesit statt (Abb. 16 und 17). Grundsätzlich nehmen der pH-Wert und die Alkalinität durch die Umbildung von ACMC in die kristalline Karbonat-Phase ab (Tabellen 14-16). Ein Vergleich der Endproben (nach 23 Tagen) der Experimente zeigt, dass die Alkalinität bei niedrigen Temperaturen am höchsten ist: Bei dem 20°C Experiment liegt die Alkalinität bei $94 \pm 0,5 \text{ mM}$; im Vergleich dazu hat sie bei 60°C einen Wert von $8 \pm 0,3 \text{ mM}$ (Tabellen 14-16). Dies lässt sich durch die höhere Löslichkeit vom finalen Abscheidungsprodukt Aragonit gegenüber der niedrigen Löslichkeit des Proto-Dolomits erklären.

Die mineralogischen Ergebnisse der vorliegenden Studie stimmen gut mit den Ergebnissen von Kelleher und Redfern (2002) und Schmidt et al. (2005) überein. Kelleher und Redfern (2002) führten Experimente bei $81 \pm 1^\circ\text{C}$ durch und beobachteten neben der amorphen Phase schwache Reflexionen von Calcit und Gips bei Präzipitaten, die nach einer Minute der Lösung entnommen und mit XRD analysiert wurden. Nach einem Tag Reaktionszeit bildete sich Proto-Dolomit (Kelleher & Redfern, 2002). Schmidt et al. (2005) dokumentiert, dass die Präzipitate aus der Synthese bei 40 , 61 und $81 \pm 1^\circ\text{C}$ aus Proto-Dolomit bestehen – eine genaue mineralogische Beschreibung (z.B.: Röntgendiffraktogramme) der jeweiligen Präzipitate fehlt.

Obwohl in der vorliegenden Studie die Bildung von Proto-Dolomit in allen Experimenten begünstigt ist ($SI_{\text{Dolomit(ungeordnet)}} = 5,4 \pm 0,1$ bei 15 min in Experiment A-20, A-40 und A-60; Tabelle 3-5), bildet sich Proto-Dolomit nur bei höheren Temperaturen ($\geq 40^\circ\text{C}$). Die Ergebnisse bestätigen daher, dass eine erhöhte Temperatur die Bildung von Proto-Dolomit fördert (Montes-Hernandez et al., 2014). Um wasserfreie Ca-Mg Karbonate (z.B. Dolomit) zu bilden, müssen gelöste Ca- und Mg-Ionen vor dem Einbau in den Feststoff dehydriert werden (Christ & Hostettler, 1970; Lippmann, 1973; Kittrick & Peryea, 1986;). Da Mg^{2+} stärker hydratisiert ist als Ca^{2+} (Moomaw & Maguire, 2008; di Tommaso & de Leeuw, 2010), ist die Energie die notwendig ist, um Mg^{2+} zu dehydrieren höher, als jene von Ca^{2+} . Die Bildung von

Proto-Dolomit bei niedrigen Temperaturen wird wahrscheinlich aufgrund der langsamen Dehydrationskinetik vom gelösten Mg^{2+} gehemmt (Montes-Hernandez et al., 2014) und es kommt stattdessen zur Bildung von Monohydrocalcit. Eine vollständige Dehydration des gelösten Ca und Mg vor dem Einbau in das Kristallgitter von Monohydrocalcit ist aufgrund der hydratisierten Struktur dieses Minerals nicht erforderlich (Rodriguez-Blanco et al. 2014).

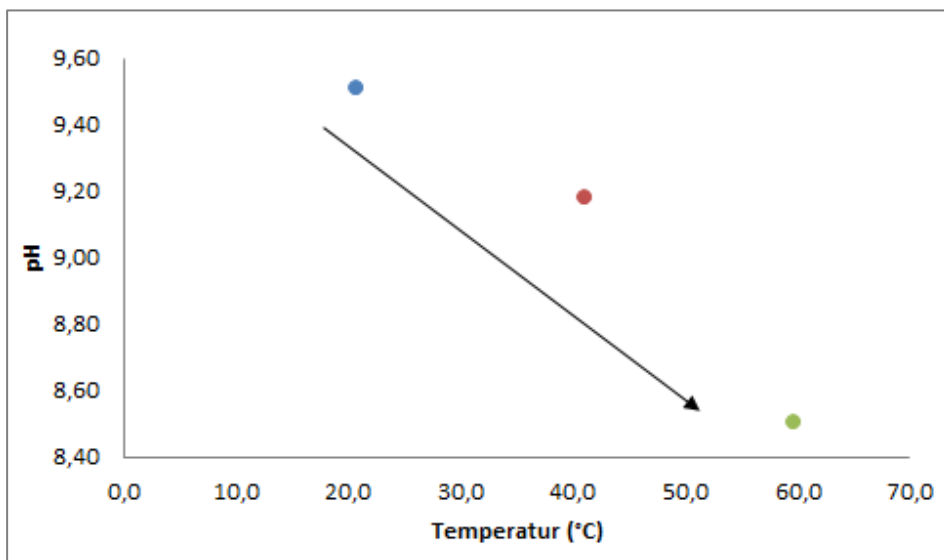


Abbildung 31: Verlauf des pH-Wertes mit zunehmender Temperatur. Darstellung der 15-Minuten Proben von A-20, A-40 und A-60.

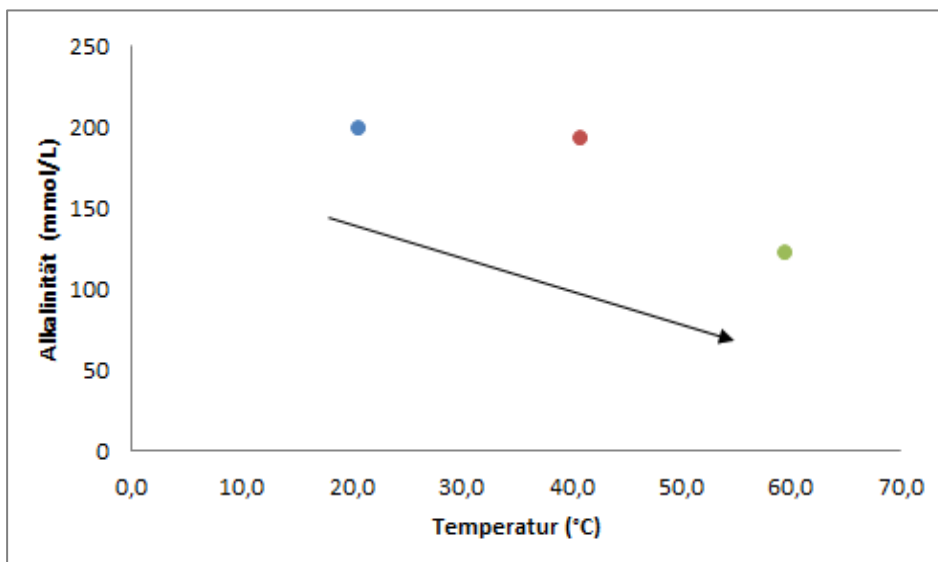


Abbildung 32: Verlauf der Alkalinität mit zunehmender Temperatur. Darstellung der 15-Minuten Proben von A-20, A-40 und A-60.

8.2 Effekt vom gelösten Sulfat auf die Bildung von Proto-Dolomit

Proto-Dolomit konnte bei einer Temperatur von 60°C in den Experimenten mit und ohne Sulfat synthetisiert werden. Jedoch gibt es leichte Unterschiede in der mineralogischen Entwicklung der Abscheidungsprodukte: Im Experiment mit Sulfat (A-60) bildet sich Proto-Dolomit und Hydromagnesit über die APMC Vorläuferphase; im Experiment ohne Sulfat (B-60) werden Proto-Dolomit, Mg-Calcit und Hydromagnesit gebildet. Im finalen Abscheidungsprodukt in A-60 ist Hydromagnesit nicht mehr vorhanden und die Probe besteht ausschließlich aus Proto-Dolomit. Das bedeutet, dass im Experiment ohne Sulfat der Anteil der gebildeten Karbonat-Nebenphasen höher ist. Hervorzuheben ist, dass im Experiment ohne Sulfat die Proto-Dolomit Bildung etwas früher stattfand (Abb. 18), als im Experiment mit Sulfat (Abb. 16).

In Abb. 33 sind die berechneten $[Mg/Ca]_{d104}$ -Verhältnisse der Proto-Dolomite des Experiments mit und ohne Sulfat dargestellt. Im Versuch mit Sulfat (A-60) fehlt der Datenpunkt der 15 Minuten-Probe, da hier die Bildung von Proto-Dolomit verzögert stattgefunden hat (Abb. 16). Die Entwicklung der $[Mg/Ca]_{d104}$ ist in beiden Experimenten sehr ähnlich, allerdings sind die $[Mg/Ca]_{d104}$ -Verhältnisse im Versuch ohne Sulfat beinahe während der gesamten Versuchsdauer höher (Abb. 33). Wang et al. (2016) beschreibt, dass bei Anwesenheit von Sulfat der Einbau der Mg-Ionen in Dolomit erschwert wird. Grund dafür ist die Bindung des gelösten Sulfats mit den Mg-Ionen, wodurch starke Ionenpaare ausgebildet werden. Aus diesem Grund wird auch angenommen, dass Sulfat als Inhibitor für die Dolomitbildung wirkt. Diese Inhibierung ist auf die Bildung von $MgSO_4^0$ -Komplexen zurück zu führen, die Sulfat mit Mg-Ionen in wässrigen Lösungen bildet (z.B.: Wright, 1999; Warren, 2000; Wright & Wacey, 2004). Bei einer Abnahme von gelöstem Sulfat können Mg^{2+} -Ionen aus den $Mg^{2+}SO_4^{2-}$ -Paaren wieder freigesetzt werden und dadurch wird die Bildung von Dolomit begünstigt (Wang et al., 2013a; Wan et al., 2015). Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen, dass durch die Anwesenheit von Sulfat die Bildung von Proto-Dolomit etwas verzögert wird und der Einbau von Mg-Ionen in den Dolomit erschwert wird. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass sich Mg-Calcit ausschließlich im Experiment ohne Sulfat gebildet hat, was auf die inhibierende Wirkung des Sulfates und auf die Bildung von Calcit zurückzuführen ist (Goetschl et al., 2019).

Ferner ist ersichtlich, dass die ideale Stöchiometrie von Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) mit einem Ca/Mg-Verhältnis 1:1 in den Experimenten nicht erreicht wurde, da in den finalen Abscheidungsprodukten das molare Mg/Ca-Verhältnis bei $0,8 \pm 0,03$ liegt (Abb. 33). Die

Mineralbildung mit einer geordneten Struktur bei erdoberflächlichen Umgebungsbedingungen (niedrigen Temperaturen) wird wahrscheinlich aufgrund der starken Hydratation von Mg^{2+} -Ionen in der Lösung gehemmt (Montes-Hernandez et al., 2014). Dennoch kann beobachtet werden, dass im Laufe der Zeit das Mg/Ca-Verhältnis weiter ansteigt (Abb. 33). Die Ergebnisse lassen vermuten, dass bei längerer Reaktionszeit eine Bildung von stöchiometrischen und geordneten Dolomit aus Proto-Dolomit möglich ist.

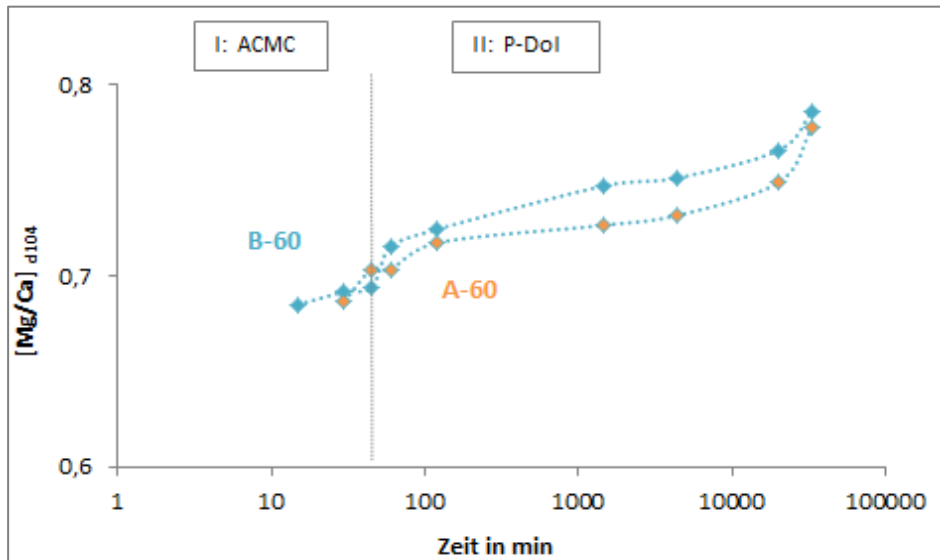


Abbildung 33: $[Mg/Ca]_{d104}$ -Verhältnisse der Präzipitate aus den 60°C-Experimenten.

8.3 Bildungsbedingungen von Dolomit in der Natur

Dolomit ist in seiner Bildungsform sehr vielfältig. Es gibt jedoch zwei Hauptbildungsumfelder: Die Bildung aus einer primären Lösung, auch über Zwischenphasen (primäre Dolomitbildung) oder im Rahmen der Diagenese von Kalkstein (sekundäre Dolomitbildung).

Dolomit kann sich aus Meerwasser, aus kontinentalen Wässern oder aus dem Mischen von Meerwasser mit meteorischen Wässern bilden (Warren, 2000). Lippmann (1973, 1982) zeigte, dass die Übersättigung in Meerwasser in Bezug auf Dolomit über lange Zeiträume bestehen bleiben kann, ohne dass Dolomit ausfällt. Er argumentiert, dass die relative Stärke der elektrostatischen Bindung von dem Mg^{2+} -Ion zum Wassermolekül (Hydratisierung) etwa 20% höher ist, als jene vom Ca^{2+} -Ion und um einiges höher als vom CO_3^{2-} -Ion. Außerdem berichtet er, dass die Bildung von Dolomit aufgrund der langsamen Dehydrationskinetik vom gelösten Mg^{2+} gehemmt ist. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen, dass eine erhöhte Temperatur ($> 40^\circ C$) eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von (Proto-)Dolomit in

natürlichen Systemen ist, da die Dehydrationskinetik rascher verläuft und die kinetische Barriere der Proto-Dolomitbildung überwunden werden kann. Die Durchschnittstemperaturen in Sabkhas, wo gegenwärtig die Bildung von (Proto-)Dolomit stattfindet, betragen 30-40°C (Arabischer Golf), wobei auch Temperaturen von 60-80°C auf den dort vorherrschenden Algenmatten erreicht werden können (Warren, 2000).

Neben der Temperatur, gilt Sulfat als ein wichtiger Parameter, der die Bildung von (Proto-) Dolomit im abiotischen Milieu beeinflusst. Der hohe Sulfatgehalt in den Experimenten kann mit der Konzentration in der Coorong Lagune in Süd Australien verglichen werden. Der Sulfat-Gehalt ist in den dolomitbildenden Seen etwa 30-fach konzentrierter als im Meerwasser (Wacey et al., 2007). Beobachtungen von alten Dolomitvorkommen zeigen eine enge Verbindung zwischen Dolomit und Gips/Anhydrit, was darauf hindeutet, dass in den dolomitbildenden Fluiden reichlich Sulfat vorhanden ist (z. B. Warren, 2000; Machel, 2004).

In der vorliegenden Studie konnte in den Experimenten mit und ohne Sulfat Proto-Dolomit bei einer Temperatur von 60°C synthetisiert werden. In beiden Fällen erfolgte die Bildung über die APMC Vorläuferphase. Die Anwesenheit von Sulfat bewirkte eine verzögerte Bildung von Proto-Dolomit. Diese Inhibierung ist auf die Bildung von MgSO_4^0 -Komplexen, welche das Mineralwachstum durch Absorption hemmen, zurück zu führen (Wright, 1999; Warren, 2000). Die bakterielle Sulfatreduktion gilt als eine der wichtigsten Möglichkeiten, um Sulfat aus der Lösung zu entfernen (z.B. Baker & Kastner, 1981; Warren, 2000). Versuche haben gezeigt, dass der Metabolismus der sulfatreduzierenden Bakterien die kinetischen Barrieren, die die Dolomitbildung einschränken herabsetzen, indem sie die Sulfatkonzentration senken und den pH-Wert, sowie die Alkalinität erhöhen. Dadurch gelten sie als wichtiger Parameter für die Bildungsbedingungen von Proto-Dolomit (Vasconcelos, 1995; Vasconcelos & McKenzie, 1997).

9. Zusammenfassung

Ziel dieser Masterarbeit war es, unser Verständnis über die (Proto-)Dolomit Synthese zu verbessern, um in weiterer Folge Isotopenstudien durchzuführen zu können. Die experimentelle Studie zur Bildung von Proto-Dolomit (als Hauptphase) bei geringen Temperaturen war bei 60°C (mit und ohne Sulfat) erfolgreich. In beiden Fällen bildete eine amorphe Vorläuferphase (ACMC) eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von Proto-Dolomit bei erdoberflächennahen Bedingungen. Die Proto-Dolomitbildung konnte auch bei 40°C beobachtet werden, allerdings nur in kleinen Anteilen. Bei einer Temperatur von 20°C konnte keine Bildung von Proto-Dolomit festgestellt werden. Stattdessen wurde bei 20°C und 40°C im finalen Präzipitat Aragonit als Hauptmineral nachgewiesen. Aufgrund der Ergebnisse ist ein erheblicher Einfluss der Temperatur auf die Stabilität des ACMCs, sowie auf die Proto-Dolomitbildung erkennbar. Mit zunehmender Temperatur nimmt die „zeitliche Stabilität“ von ACMC ab, und die Bildung von Proto-Dolomit wird begünstigt. Die Bildung von Proto-Dolomit bei niedrigen Temperaturen wird wahrscheinlich aufgrund der langsamen Dehydrationskinetik vom gelösten Mg^{2+} gehemmt. Eine erhöhte Temperatur ($> 40^{\circ}C$) ist eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von (Proto-)Dolomit, da die Dehydrationskinetik rascher verläuft und die kinetische Barriere der Proto-Dolomitbildung überwunden werden kann. Des Weiteren ist in den Experimenten ein Unterschied in der Bildungskinetik von Proto-Dolomitbildung aufgrund der Lösungszusammensetzung (SO_4 Konzentration) zu beobachten. Die Bildung von Proto-Dolomit findet in der Anwesenheit von Sulfat verzögert statt und die Bildung von Mg-Calcit ist inhibiert. Des Weiteren sind die Mg/Ca-Verhältnisse in den Präzipitaten in den Experimenten mit Sulfat generell geringer. Dies ist auf die Bildung von $MgSO_4^0$ -Komplexen in wässrigen Lösungen zurück zu führen. Die ideale Stöchiometrie von Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) mit einem Ca/Mg-Verhältnis 1:1 wurde in den Experimenten nicht erreicht, allerdings lassen die Ergebnisse vermuten, dass bei längerer Reaktionszeit, eine Bildung von stöchiometrischen und geordneten Dolomit aus Proto-Dolomit möglich ist.

10. Anhang

10.1 Raman Ergebnisse

10.1.1 A-20

Tabelle 6: Detaillierte Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

A-20				
Probe	Zeit (h:min)	Raman Bande [cm ⁻¹]	Gelöste Spezies/Mineralogie	Referenzen
A-20_1	0:01	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1067	gelöstes CO ₃	Purgstaller et al., 2019
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_2	0:05	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_3	0:15	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_4	0:30	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_5	0:45	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_6	1:00	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_7	2:00	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-20_8	23:59	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1068	Monohydrocalcit	Hopkinson et al., 2008
		1100	Nesquehonit	Hopkinson et al., 2008

10.1.2 A-40

Tabelle 7: Detaillierte Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

A-40				
Probe	Zeit (h:min)	Raman Bande [cm⁻¹]	Gelöste Spezies/Mineralogie	Referenzen
A-40_1	0:01	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1067	gelöstes CO ₃	Purgstaller et al., 2019
A-40_2	0:05	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1067	gelöstes CO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-40_3	0:15	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-40_4	00:30	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-40_5	0:45	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-40_6	1:00	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
		1099	Nesquehonit	Prieto-Taboada et al., 2018
A-40_7	2:00	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1068	Monohydrocalcit	Hopkinson et al., 2008
		1100	Nesquehonit	Hopkinson et al., 2008
A-40_8	23:55	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1085	Aragonit	Purgstaller et al., 2016
		1122	Hydromagnesit	Hopkinson et al., 2008

10.1.3 A-60

Tabelle 8: Detaillierte Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

A-60				
Probe	Zeit (h:min)	Raman Bande [cm⁻¹]	Gelöste Spezies/Mineralogie	Referenzen
A-60_1	0:01	982	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1049	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1067	gelöstes CO ₃	Purgstaller et al., 2016
A-60_2	0:05	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1016	gelöstes HCO ₃	Purgstaller et al., 2016
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-60_3	0:15	980	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
A-60_4	0:30	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1093	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
A-60_5	0:45	980	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1093	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
A-60_6	1:00	981	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1093	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
A-60_7	2:00	980	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1093	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
A-60_8	23:58	980	gelöstes SO ₄	Buzgar & Apopei, 2009
		1048	gelöstes NO ₃	Jentzsch et al., 2013
		1093	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019

10.1.4 B-60

Tabelle 9: Detaillierte Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

B-60				
Probe	Zeit (h:min)	Raman Bande [cm⁻¹]	Gelöste Spezies/Mineralogie	Referenzen
B-60_1	0:01	1067	gelöstes CO ₃	Purgstaller et al., 2016
B-60_2	0:05	1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
B-60_3	0:15	1070-1100	ACMC	Purgstaller et al., 2019
B-60_4	0:30	1092	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
B-60_5	0:45	1092	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
B-60_6	1:00	1092	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
B-60_7	2:00	1092	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019
B-60_8	23:22	1092	Proto-Dolomit	Liu et al., 2019

10.2 ATR-FTIR Ergebnisse

10.2.1 A-20

Tabelle 10: Detaillierte Ergebnisse der ATR-FTIR Analysen

A-20			
Probe	FTIR Bande [cm⁻¹]	Mineralogie	Referenzen
A-20_1	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-20_2	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-20_3	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-20_4	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-20_5	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-20_6	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-20_7	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
A-20_8	1069, 873, 760, 726, 700	Monohydrocalcit	Neumann & Epple, 2007
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
A-20_9	1069, 873, 760, 726, 700	Monohydrocalcit	Neumann & Epple, 2007
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
A-20_10	1069, 873, 760, 726, 700	Monohydrocalcit	Neumann & Epple, 2007
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005
A-20_11	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005

10.2.2 A-40

Tabelle 11: Detaillierte Ergebnisse der ATR-FTIR Analysen

A-40			
Probe	FTIR Bande [cm⁻¹]	Mineralogie	Referenzen
A-40_1	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-40_2	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-40_3	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-40_4	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-40_5	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
A-40_6	1069, 873, 760, 726, 700	Monohydrocalcit	Neumann & Epple, 2007
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
A-40_7	1069, 873, 760, 726, 700	Monohydrocalcit	Neumann & Epple, 2007
	3556, 1730-1630, 1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
	1069, 873, 760, 726, 700	Monohydrocalcit	Neumann & Epple, 2007
	1643, 1100	Nesquehonit	Coleyshaw et al., 2003
A-40_8	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005
	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
A-40_9	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005
	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
A-40_10	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005
	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005
	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
A-40_11	1081, 858, 712, 700	Aragonit	Edwards et al., 2005
	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008

10.2.3 A-60

Tabelle 12: Detaillierte Ergebnisse der ATR-FTIR Analysen

A-60			
Probe	FTIR Bande [cm⁻¹]	Mineralogie	Referenzen
A-60_1	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-60_2	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-60_3	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
A-60_4	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al. 2006; Hopkinson et al., 2008
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_5	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al. 2006; Hopkinson et al., 2008
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_6	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_7	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_8	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al. 2006; Hopkinson et al., 2008
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_9	3650, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_10	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
A-60_11	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015

10.2.4 B-60

Tabelle 13: Detaillierte Ergebnisse der ATR-FTIR Analysen

B-60			
Probe	FTIR Bande [cm⁻¹]	Mineralogie	Referenzen
B-60_1	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
B-60_2	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
B-60_3	3550-3050, 1600-1230, 1120-1030, 865, 730-680	ACMC	Böttcher et al., 1997, Konrad et al., 2016
	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
B-60_4	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_5	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_6	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_7	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_8	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_9	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_10	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008
B-60_11	1084, 876, 713	Mg-Calcit	Böttcher et al., 1997
	1806, 1412, 1091, 874, 729	Proto-Dolomit	Rodriguez-Blanco et al., 2015
	3672, 1113, 880, 800	Hydromagnesit	Zhang et al., 2006; Hopkinson et al., 2008

10.3 Chemische Analysen

Tabelle 14: Zusammenfassung der chemischen Daten und mineralogischen Auswertungen von den Experimenten A-20 und A-40.

A-20 Probe	Lösung				IC				Lösung ICP-OES				Feststoff
	Zeit	pH	Temp °C	Alkalinität mmol/L	NO ₃ mmol/L	SO ₄ mmol/L	Na mmol/L	Mg mmol/L	Mg/Ca mmol/L	Ca mmol/L	Li mmol/L	Mineralogie XRD	
1	1 min	10,12	20,0	611,6	380,1	223,1	1384,7	39,1	22,4	1,7	11,9	ACMC + Thenardit	
2	5 min	9,75	20,8	287,9	440,5	247,3	1136,2	52,9	30,3	1,7	14,0	ACMC + Thenardit + Gips	
3	15 min	9,52	20,6	181,6	472,1	256,8	1053,0	71,2	31,0	2,3	14,9	ACMC + Thenardit + Gips	
4	30 min	9,38	20,6	142,5	484,1	264,7	1021,7	87,2	25,0	3,5	15,7	ACMC + Thenardit + Gips	
5	45 min	9,32	20,6	126,6	486,8	268,9	1027,2	93,5	22,3	4,2	15,6	ACMC + Thenardit + Gips + Nesquehonit	
6	60 min	9,26	20,6	116,5	486,6	271,3	1064,9	96,3	18,5	5,2	17,4	ACMC + Thenardit + Gips + Nesquehonit	
7	120min	9,21	20,6	82,8	489,7	276,0	1017,2	79,5	10,9	7,3	16,5	ACMC + Nesquehonit + Gips	
8	1 d	9,78	20,6	38,9	489,0	297,7	1128,8	71,6	97,5	0,7	17,9	Monohydrocalcit + Nesquehonit	
9	3 d	9,20	21,0	50,1	487,3	296,5	1116,3	76,3	101,7	0,8	18,8	Monohydrocalcit + Nesquehonit	
10	14 d	8,57	20,7	90,4	484,4	293,4	1059,9	92,3	108,3	0,9	17,2	Monohydrocalcit + Nesquehonit + Aragonit	
11	23 d	8,44	21,3	93,7	479,8	290,7	1100,6	97,9	94,2	1,0	18,1	Aragonit + Hydromagnesit	

A-40 Probe	Lösung				IC				Lösung ICP-OES				Feststoff
	Zeit	pH	Temp °C	Alkalinität mmol/L	NO ₃ mmol/L	SO ₄ mmol/L	Na mmol/L	Mg mmol/L	Mg/Ca mmol/L	Ca mmol/L	Li mmol/L	Mineralogie XRD	
1	1 min	9,88	33,6	454,4	421,3	222,1	1049,9	48,1	14,2	3,4	15,2	ACMC + Gips + Thenardit	
2	5 min	9,60	44,8	334,4	414,6	232,5	1038,6	22,6	21,2	1,1	14,5	ACMC + Gips + Thenardit	
3	15 min	9,19	40,8	177,8	424,1	249,5	893,8	36,1	19,9	1,8	14,9	ACMC + Gips + Thenardit	
4	30 min	8,66	40,6	95,0	471,9	268,6	891,5	72,9	10,5	6,9	17,4	ACMC + Gips + Thenardit + Nesquehonit + Proto-Dolomit	
5	45 min	8,58	40,6	82,0	485,3	271,9	833,7	78,7	10,4	7,6	17,8	ACMC + Gips + Thenardit + Nesquehonit + Proto-Dolomit	
6	60 min	8,85	40,6	86,4	488,8	276,3	871,4	82,3	21,8	3,8	17,8	Monohydrocalcit + Gips + Nesquehonit + Proto-Dolomit	
7	120min	8,64	40,7	62,1	495,4	296,1	959,4	69,8	76,3	0,9	19,6	Monohydrocalcit + Nesquehonit + Proto-Dolomit	
8	1 d	8,11	40,3	65,4	509,5	304,8	922,8	72,1	168,0	0,4	16,8	Aragonit + Hydromagnesit + Proto-Dolomit	
9	3 d	8,18	38,3	62,7	484,2	290,1	910,2	69,4	156,3	0,4	16,9	Aragonit + Hydromagnesit + Proto-Dolomit	
10	14 d	8,10	38,9	60,3	481,9	289,2	911,3	66,9	194,7	0,3	16,5	Aragonit + Hydromagnesit + Proto-Dolomit	
11	23 d	8,06	39,8	57,6	481,8	289,3	905,0	65,5	240,8	0,3	15,9	Aragonit + Hydromagnesit + Proto-Dolomit	

Tabelle 15: Zusammenfassung der chemischen Daten und mineralogischen Auswertung von Experiment A-60.

A-60 Probe	Lösung				IC				Lösung ICP-OES				Feststoff	
	Zeit	pH	Temp °C	Alkalinität mmol/L	NO ₃ mmol/L	SO ₄ mmol/L	Na mmol/L	Mg mmol/L	Mg/Ca mmol/L	Ca mmol/L	Li mmol/L	Mineralogie XRD	Mg/Ca d ₁₀₄	
1	1 min	9,87	28,1	576,5	396,1	229,3	1312,2	37,2	24,2	1,5	12,3	ACMC + Gips + Thenardit	-	
2	5 min	9,29	43,1	220,1	460,3	272,9	1111,7	39,9	18,6	2,1	14,1	ACMC + Gips + Thenardit	-	
3	15 min	8,51	59,4	113,1	471,1	280,8	1066,9	36,1	10,7	3,4	14,6	ACMC + Thenardit	-	
4	30 min	7,88	60,2	44,8	493,7	292,3	998,1	61,1	44,6	1,4	13,1	Proto-Dolomit + Hydromagnesit + Thenardit	0,69	
5	45 min	7,88	60,6	36,0	511,5	302,3	1003,7	60,2	71,7	0,8	12,8	Proto-Dolomit + Hydromagnesit + Thenardit	0,70	
6	60 min	7,87	60,6	33,7	495,2	292,6	1004,6	59,4	80,0	0,7	12,5	Proto-Dolomit + Hydromagnesit + Thenardit	0,70	
7	120 min	7,82	60,6	28,7	496,8	294,1	993,7	56,3	78,9	0,7	12,4	Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,72	
8	1 d	7,95	60,6	12,3	501,5	296,8	1001,6	48,6	62,9	0,8	12,1	Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,73	
9	3 d	8,29	52,0	9,0	504,6	299,4	1010,7	48,3	70,8	0,7	12,0	Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,73	
10	14 d	8,25	52,3	8,0	497,1	295,5	1009,3	47,0	59,8	0,8	12,2	Proto-Dolomit	0,75	
11	23 d	8,12	52,0	7,9	495,9	293,9	1010,0	46,0	48,5	0,9	12,0	Proto-Dolomit	0,78	
Feststoff IC														
Probe	Na mol %	Mg mol %	Ca mol %	Mg/Ca										
1	42,7	30,0	27,3	1,10										
3	31,4	36,2	32,4	1,12										
5	16,1	42,0	42,0	1,00										
7	7,0	46,3	46,7	0,99										
8	6,0	47,5	46,5	1,02										
9	5,8	47,6	46,6	1,02										
10	5,6	47,8	46,5	1,03										
11	5,6	48,0	46,5	1,03										

Tabelle 16: Zusammenfassung der chemischen Daten und mineralogischen Auswertung von Experiment B-60.

B-60 Probe	Lösung IC				Lösung ICP-OES				Feststoff			
	Zeit	pH	Temp °C	Alkalinität mmol/L	Cl mmol/L	Na mmol/L	Mg mmol/L	Mg/Ca mmol/L	Ca mmol/L	Li mmol/L	Mineralogie XRD	Mg/Ca d ₁₀₄
1	1 min	7,05	28,3	79,5	1133,3	812,9	123,3	20,2	6,1	17,7	ACMC + Halit	-
2	5 min	8,69	43,5	90,9	1073,3	897,9	56,6	17,9	3,2	16,3	ACMC + Halit + Mg-Calcit	-
3	15 min	7,87	59,3	62,2	1110,7	841,3	77,7	13,9	5,6	16,8	ACMC + Halit + Mg-Calcite + Proto-Dolomit	0,68
4	30 min	7,75	60,0	45,6	1101,8	874,9	55,9	36,6	1,5	14,3	Mg-Calcit + Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,69
5	45 min	7,70	60,0	34,0	1104,2	890,4	54,0	135,2	0,4	14,5	Mg-Calcit + Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,69
6	60 min	7,71	60,0	30,2	1106,8	869,0	51,7	142,5	0,4	13,7	Mg-Calcit + Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,72
7	120min	7,65	60,0	12,6	1107,0	892,1	50,5	162,5	0,3	14,0	Mg-Calcit + Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,72
8	1 d	7,91	60,0	16,1	1115,0	886,0	41,8	130,7	0,3	13,3	Mg-Calcit + Proto-Dolomit + Hydromagnesit	0,75
9	3 d	8,07	56,2	11,9	1101,8	876,0	41,1	55,1	0,7	13,2	Proto-Dolomit + Mg-Calcit + Hydromagnesit	0,75
10	14 d	8,14	55,0	12,3	1099,3	879,7	39,5	151,1	0,3	13,1	Proto-Dolomit + Mg-Calcit + Hydromagnesit	0,77
11	23 d	7,95	54,4	7,3	1110,9	879,5	39,3	164,9	0,2	13,2	Proto-Dolomit + Mg-Calcit + Hydromagnesit	0,79
Feststoff IC												
	Na	Mg	Ca	Mg/Ca								
Probe	mol %	mol %	mol %									
1	16,0	36,2	47,7	0,76								
3	14,0	41,9	44,1	0,95								
5	6,5	46,4	47,1	0,98								
7	4,3	47,8	47,9	1,00								
8	3,8	48,8	47,4	1,03								
9	3,6	49,0	47,4	1,03								
10	3,5	49,2	47,3	1,04								
11	5,4	48,4	46,2	1,05								

11. Literatur

- Böttcher M.E., Gehlken P.-L., Steele D.F. (1997) Characterization of inorganic and biogenic magnesian calcites by Fourier Transform infrared spectroscopy. *Solid State Ionics* 101-103, 1379-1385.
- Baker P.A., Kastner M. (1981) Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science* 213, 214–216.
- Brečević L., Nielsen A.E. (1989) Solubility of amorphous calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* 98, 504-510.
- Budd D.A. (1997) Cenozoic dolomites of carbonate islands: their attributes and origin. *Earth-Sci. Rev.* 42, 1-47.
- Burns S.J., McKenzie J.A. & Vasconcelos C. (2000) Dolomitization and biogeochemical cycles in the Phanerozoic. *Sedimentology* 47, 49–61.
- Buzgar N. & Apopei A.I. (2009) The Raman study of certain carbonates. *Analele Stiintifice Ale Universitatii “Al. I. Cuza” Iasi, Geologie*. Tomul LV, Nr. 2, 97-112.
- Christ C. L. & Hostettler P. B. (1970) Studies in the system MgO–SiO₂–CO₂–H₂O (II): the activity product constant of magnesite. *Am. J. Sci.* 268, 439–453.
- Coleyshaw E.E., Crump G., Griffith W.P. (2003) Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite. *Spectrochimica Acta, Part A*, 59, 2231–2239.
- Dawans J.M. & Swart P.K. (1988) Textural and geochemical alterations in Late Cenozoic Bahamian dolomites. *Sedimentology* 35, 385-403.
- Di Tommaso D. & De Leeuw N.H. (2010) Structure and dynamics of the hydrated magnesium ion and of the solvated magnesium carbonates: insights from first principles simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 894–901.

- Edwards H.G.M., Villar S.E.J., Jehlicka J. & Munshi T. (2005) FT–Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium- rich carbonate minerals. *Spectrochim. Acta Part A* 6, 2273–2280.
- Eugster H.P., Hardie L.A. (1978) Saline Lakes. In: Lerman, A. (Ed), *Lakes. Chemistry, Geology, Physics*. Springer, New York, pp. 237–293.
- Given R.K. & Wilkinson B.H. (1987) Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanism of Phanerozoik dolostone formation: perspectives. *L. Sediment. Petrol.* 57, 1067-1078.
- Goetschl K.E., Purgstaller B., Dietzel M., Mavromatis V. (2019) Effect of sulfate on magnesium incorporation in low-magnesium calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in press.
- Goldsmith J. R., Graf D. L. & Heard H. C. (1961) Lattice constants of the calcium magnesium carbonates. *Am. Mineral.* 46, 453–459.
- Gregg J.M., Bish D.L., Kaczmarek S.E. & Machel H.G. (2015) Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review. *Sedimentology* 62, 1749-1769.
- Guilbert J.M. & Park Jr. C.F. (1986) *The Geology of the Ore Deposits*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Hardie L.A. (1987) Dolomitization: a critical view of some current views. *J. Sediment. Petrol.* 57 (1), 166–183.
- Hopkinson L., Rutt K. & Cressey G. (2008) The Transformation of Nesquehonite to Hydromagnesite in the System CaO-MgO-H₂O-CO₂: An Experimental FT-Raman Spectroscopic Study. *The Journal of Geology*, volume 116, p. 1–14.

- Kaczmarek S.E., Sibley D.F. (2011) On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: An alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites. *Sedimentary Geology* 04365, 1-11.
- Kelleher I.J. & Redfern S.A.T (2002) Hydrous calcium magnesium carbonate, A possible precursor to the formation of sedimentary dolomite. *Molecular Simulation*, Vol. 28 (6-7), pp. 557-572.
- Kittrick J. A. & Peryea F. J. (1986) Determination of the Gibbs free energy of formation of magnesite by solubility methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 243–247.
- Konrad F., Gallien F., Gerard D.E. & Dietzel M. (2016) Transformation of Amorphous Calcium Carbonate in Air. *Crystal Growth & Design* 16 (11), 6310-6317.
- Land L.S. (1985) The Origin of massive dolomite. *J. Geol. Educ.* 33, 112-125.
- Lippmann F. (1973) *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin, 43–96, 228 pp.
- Lippmann F. (1982) Stable and metastable solubility diagrams for the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at ordinary temperatures. *Bull. Mineral.* 105, 273-279.
- Liu D., Xu Y., Papineau D., Yu N., Fan Q., Qiu X. & Wang H. (2019) Experimental evidence for abiotic formation of low-temperature proto-dolomite facilitated by clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 247, 83–95.
- Machel H.G. (2004) *Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal*. Geological Society, London, Special Publications, 235, 7-63.
- McKenzie J.A. & Vasconcelos C. (2009) Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: Historical developments and new perspectives- *Sedimentology*. 56, 205-219.

- Moomaw A.S. & Maguire M.E. (2008) The unique nature of Mg²⁺ channels. *Physiology (Bethesda)* 23, 275–285.
- Montes-Hernandez G., Findling N., Renard F. & Auzende A.-L. (2014) Precipitation of Ordered Dolomite via Simultaneous Dissolution of Calcite and Magnesite: New Experimental Insights into an Old Precipitation Enigma. *Cryst. Growth Des.*, 14, 671–677.
- Montes-Hernandez G., Findling N., Renard F. (2016) Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry* 73, 169-177.
- Neumann M., Epple M. (2007) Monohydrocalcite and Its Relationship to Hydrated Amorphous Calcium Carbonate in Biominerals. *Eur. J. Inorg. Chem.* 14, 1953–1957.
- Niedermayr A., Köhler S.J., Dietzel M. (2013) Impacts of aqueous carbonate accumulation rate, magnesium and polyaspartic acid on calcium carbonate formation (6-40°C). *Chemical Geology*, 340, 105-120.
- Prieto-Taboada N., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Veneranda M., Marcaida I., Morillas H., Maguregui M., Castro K., De Carolis E., Osanna M. & Madariaga J.M. (2018) Study of the soluble salts formation in a recently restored house of Pompeii by in-situ Raman spectroscopy. *Scientific Reports*, 8:1613, 1-8.
- Purgstaller B., Mavromatis V., Immenhauser A. & Dietzel M. (2016) Transformation of Mg-bearing amorphous calcium carbonate to Mg-calcite – In situ monitoring. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 174, 180–195.
- Purgstaller B., Goetschl K.E., Mavromatis V. & Dietzel M. (2019) Solubility investigations in the amorphous calcium magnesium carbonate system. *CrystEngComm*, 21, 155-164.

- Rodriguez-Blanco J.D., Shaw S. & Benning L.G. (2009) The realtime kinetics and mechanisms of nucleation and growth of dolomite from solution. Goldschmidt Conference Abstract.
- Rodriguez-Blanco J.D., Shaw S., Bots P., Roncal-Herrero T. & Benning L.G. (2014) The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite. *Geochim et Cosmochim Acta* 127, 204-220.
- Rodriguez-Blanco J.D., Shaw S. and Benning L.G. (2015) A route for the direct crystallization of dolomite. *American Mineralogist*, 100, 1172-1181.
- Sandberg P.A. (1983) An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature*, 305, 19-22.
- Schmidt M., Xeflide S., Botz R. & Mann S. (2005) Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 19, pp. 4665–4674.
- Sibley D.F., Nordeng S.H., Borkowski M.L. (1994) Dolomitization kinetics in hydrothermal bombs and natural settings. *J. Sediment. Res., Sect. A* 64 (3), 630-637.
- Tucker, E.M. & Wright, V.P. (1990) *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 482 p.
- Vasconcelos C., McKenzie J.A., Bernasconi S., Grujic D., Tien A.J. (1995) Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature* 377, 6546, 220–222.
- Vasconcelos C., McKenzie J.A. (1997) Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *J. Sediment. Res.* 67, 378–390.

- Wacey D., Wright D.T., Boyce A.J. (2007) A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong Region, South Australia. *Chem. Geol.* 244, 155–174.
- Wan Y., Wang X., Hu W., Chou I.-M. (2015). Raman spectroscopic observations of the ion association between Mg^{2+} and SO_4^{2-} in MgSO_4 - saturated droplets at temperatures of ≤ 380 °C. *J. Phys. Chem. A* 119, 9027–9036.
- Wang X., Chou I.-M., Hu W., Burruss R.C. (2013a). In situ observations of liquid–liquid phase separation in aqueous MgSO_4 solutions: geological and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 103, 1–10.
- Wang X., Chou I.-M., Hu W., Yuan S., Liu H., Wan Y., Wang Y.W. (2016) Kinetic inhibition of dolomite precipitation: Insights from Raman spectroscopy of Mg^{2+} - SO_4^{2-} ion pairing in $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$ solutions at temperatures of 25 to 200°C. *Chemical Geology* 435, 10-21.
- Warren J.K. (1991) Sulfate dominated sea-marginal and platform evaporative settings. In: Melvin, J.L. (Ed), *Evaporites. Petroleum and Mineral Resources. Dev. Sedimentol.* vol. 50. Elsevier, Amsterdam, pp. 477–533.
- Warren J.K. (1999) *Evaporites: Their Evolution and Economics.* Blackwell Scientific Publications, Oxford, 438 pp.
- Warren J.K. (2000) Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* 52, 1-81.
- Wisotzky F. (2011) *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung.* Springer Verlag Berlin Heidelberg, Kapitel 6, 14-15.
- Wright D.T. (1999) The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia. *Sediment. Geol.* 126, 147–157.

Wright D.T., Wacey D. (2004) Sedimentary dolomite: a reality check. In: Braithwaite, C.J.R., Rizzi G., Darke, G. (Eds.), *The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs*. Geological Society of London, Special Publication vol. 235, pp. 65–74.

Wright D.T., Wacey D. (2005) Precipitation of dolomite using sulfate-reducing bacteria From the Coorong Region, South Australia: significance and implications. *Sedimentology* 52, 987–1008.

Zhang Z., Zheng Y., Ni Y., Liu Z., Chen. & Liang X. (2006) Temperature- and pH-Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates. *J. Phys. Chem. B.*, 110, 12969-12973.