



NAWI Graz
Natural Sciences



„Grüne“ Inhibitoren zur
Reduzierung der Karbonatabscheidung -
Experimente, Wirkungsweise und Anwendung

Masterarbeit

von

Gernot Pfeifer

Vorgelegt zur Erlangung des
Akademischen Grades eines Masters of Science
der Studienrichtung Geowissenschaften

Graz, im Jänner 2020

Betreuer der Masterarbeit:
Priv.-Doz. Mag.phil. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Ronny BOCH

Mitbetreuer:
Univ.-Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Martin DIETZEL

Eid (Ehrenwörtliche Erklärung)

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich versichere, dass ich dieses Masterarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin oder einem Beurteiler) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Graz, im Jänner 2020

Danksagung

An vorderster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer dieser Masterarbeit, Priv.-Doz. Mag.phil. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Ronny Boch, bedanken. Er hat mir dieses interessante Thema vorgeschlagen, die nötigen Anregungen für dieses nachhaltige Thema gegeben und ein breites Spektrum an Methoden gezeigt und ermöglicht auszuführen. Er hat sich immer wieder die Zeit für ausführliche Gespräche, die mich motiviert haben und fachliche Fragen beantwortet haben, genommen.

Weiters danke ich meinem Mitbetreuer, Univ.-Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Martin Dietzel, für seine kritischen und fachlichen Anregungen und Inputs im Verlauf dieser Arbeit.

Als nächstes möchte ich mich bei allen Personen am Institut für Angewandte Geowissenschaften an der TU-Graz bedanken, die alle jederzeit ein offenes Ohr für fachliche Fragen bezüglich meiner Masterarbeit gezeigt haben.

Ganz besonders möchte ich hier aber hervorheben:

Maria Hierz, für die Hilfe bei den Vorbereitungen, Durchführungen und Nachbereitungen der Experimente.

Andrea Wolf, für die Hilfe bei einigen Analysemethoden.

Dr. Albrecht Leis, für die externe Analyse der stabilen Isotope im Analytik Labor JR-AquaCon-Sol.

Stefanie Eichinger, MSc für die Betreuung rund um das in-situ Experiment im Koralmtunnel und für die unglaubliche Hilfsbereitschaft während meiner Arbeit.

Michael Wedenig, der ein ähnliches Thema bearbeitet und so immer für fachlichen Austausch und Inputs zur Verfügung stand.

Dr. Bettina Purgstaller, für die Anregung und Hilfe der Herstellung einer Vaterit-Synthese.

Weiters möchte ich mich bei all meinen Mitstudentinnen und Mitstudenten bedanken, die sich während des Studiums zu Freunden entwickelt haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich während meiner gesamten Studienzeit in allen Belangen unterstützt und motiviert hat.

Kurzfassung

Weltweit werden in geotechnischen und industriellen Bereichen Wässer in bestimmten Prozessen zirkuliert oder abgeleitet. Diese Wässer, die durch die Leitungssysteme, Drainagen und Pipelines fließen, verursachen in Form von unerwünschten Mineralablagerungen (Scaling) oder Korrosion großen technischen und wirtschaftlichen Schaden. Speziell in den Bereichen der Thermalwasser-, Erdöl- und Erdgasförderungen oder in Drainagesystemen von Tunnelbauwerken kommt es aufgrund von karbonatischen Mineralbildungen (z. B. CaCO_3) zu vielfältigen Problemen für den langfristigen Betrieb der Anlagen.

In dieser Masterarbeit wurden Experimente zur Wirkungsweise und Anwendung von umweltfreundlichen und biologisch abbaubaren „grünen“ Inhibitoren, welche die Nukleation und das Kristallwachstum der Mineralablagerungen verzögern können, durchgeführt. Für die Experimente standen Ca-HCO_3 reiche natürliche und synthetische Wässer im Koralmtunnel und im Labor zur Verfügung. Das kontinuierliche Monitoring der Lösungen umfasste in-situ und online Aufzeichnung potentiometrischer und optischer pH-Sensoren sowie Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit. Zudem sind die Lösungen und Abscheidungen (isotopen)chemisch mittels Ionenchromatographie (IC), induktiv gekoppeltem Plasma - optischer Emissions-Spektroskopie (ICP-OES), Massenspektroskopie (IR-MS), mineralogisch mittels Röntgendiffraktometrie (RDA) und Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FT-IR) und mikrostrukturell mittels Auflichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert worden. Die Charakterisierung der Gasphase erfolgt über Messung des CO_2 Gehaltes, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit.

Die Ergebnisse zeigen die erfolgreiche Anwendung der verwendeten „grünen“ Inhibitoren gemäß der Abnahme der Verzögerung der Karbonatbildung in der Reihenfolge: Polyasparaginsäuren (PASP-C, PASP-T, PASP-S und PASP-B) auch bei geringen Dosierungen von 1 bis 5 ppm; Maleinsäure basierenden Produkten (MA-AA und HPMA); PAAS (Polyacrylsäure); TH-GC (Glutaminsäure Essigsäure) und Chitosan basierenden Produkten (Chito-D und Chito-T). Es konnten neben den CaCO_3 -Polymorphen (Kalzit, Aragonit und Vaterit), Ferrihydrit und biogene Kieselsäureabscheidungen identifiziert werden. Die CaCO_3 Mineralabscheidungen zeigen in Anwesenheit der Polyasparaginsäuren deutliche Veränderungen ihrer Kristallformen (z. B. Abrundung der Kanten), wodurch eine geringere Materialkonsistenz der Scalings entsteht. Das experimentelle Setup wurde im Verlauf der Arbeiten im Maßstab soweit angepasst, um dieses als „Kompakttest“ an spezifischen Problemstellen im Drainagesystem einfach einsetzen zu können.

Abstract

Water circulates or is drained in diverse geotechnical environments and industrial applications worldwide. The water flows through pipes or drainage systems and may cause severe technical and economic damage in the form of unwanted mineral deposits (scaling) or corrosion of technical components. Especially in the areas of geothermal energy, petroleum and natural gas production or in drainage systems of tunnels problems dominantly carbonate mineral formation (CaCO_3) occurs in distinct sections and on different timescales.

In the present thesis the reaction mechanisms and application of environmentally friendly and biologically degradable “green” inhibitors, which may reduce or even prevent crystal growth and mineral deposition, were experimentally studied. Ca-HCO_3 rich natural and synthetic aqueous solutions were available in the Koralm railway tunnel and in the laboratory. The continuous monitoring of the aqueous solutions included in-situ and online monitoring by potentiometric and optical pH sensors, as well as measurements of temperature and electrical conductivity. The aqueous solutions and the precipitations were (isotope)chemically analysed by ion chromatography (IC), inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP-OES), and mass spectroscopy (IR-MS), mineralogically using X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transformation infrared spectrometry (FT-IR), and microstructurally by reflected light microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The gas phase in the Koralm tunnel was continuously monitored for CO_2 content, temperature, and relative humidity.

The results show the successful application of “green” inhibitors to delay carbonate precipitation in the following decreasing order: polyaspartic acids (PASP-C, PASP-T, PASP-S and PASP-B) even at small dosages (1 - 5 ppm); maleic acid based products (MA-AA and HPMA); PAAS (polyacrylic acid); TH-GC (glutamic- and acetic acid), and chitosan based products (Chito-D and Chito-T). In addition to CaCO_3 polymorphs (calcite, aragonite and vaterite), ferrihydrite and biogenic silica precipitates were detected. The CaCO_3 precipitations in the presence of polyaspartic acid induced significant changes of crystal shapes (e. g. rounded crystal edges), which can cause a decrease of consistency of the scaling. The dimension of the experimental setup was scaled down to yield a “compact test” to be easily applied in specific drainage sites.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Maßnahmen gegen Versinterungen in geotechnischen Anlagen	3
2.2 Karbonatsystem - Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	4
2.3 Inhibitoren	5
2.4 Stabile Isotope	7
3. Untersuchungsobjekt	10
4. Methodik	11
4.1 Experimentelles Setup	11
4.1.1 Experiment 1 (Koralmtunnel, verschiedene Wirkstoffe gleicher Dosierung)	11
4.1.2 Experiment 2 (verschiedene Wirkstoffe gleicher Dosierung) und Experiment 3	14
(verschiedene PASP's und weitere Wirkstoffe) im Experimentallabor	14
4.1.3 Probenahmestrategie	21
4.1.3.1 Probenahme der wässrigen Lösungen	22
4.1.3.2 Probenahme der Festphasen	23
4.2. Analytik	23
4.2.1 Untersuchungen der Festphasen	24
4.2.1.1 Mineralogische - petrographische Beschreibung mittels Lichtmikroskopie	24
4.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	24
4.2.1.3 Röntgendiffraktometrie (RDA)	26
4.2.1.4 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	26
4.2.2 Untersuchungen der wässrigen Lösungen	28
4.2.2.1 pH-Wert	28
4.2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit	29
4.2.2.3 Titration	30
4.2.2.4 Ionenchromatographie (IC)	31
4.2.2.5 Induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)	32
4.2.2.6 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	33
4.2.2.6 Sättigungsindex (SI)	33
4.2.3 Gasphase	34
4.2.3.1 CO ₂ -Monitoring mittels CORA Datenlogger (Koralmtunnel)	34
4.2.3.2 Temperatur-und Luftfeuchte Monitoring mittels HOBO-Datenlogger (Koralmtunnel und	
Experimentallabor)	34
4.2.4 Isotopenanalysen	35
4.2.5 Herstellung einer Vaterit-Synthese	36
5. Ergebnisse	38
5.1 In-situ Experiment (Koralmtunnel)	38
5.1.1 Analyse wässriger Lösung	38
5.1.1.1 Elektrodenauswertung (Messung mit dem Kombigerät)	38
5.1.1.2 Kontinuierliches Monitoring der elektrischen Leitfähigkeit, pH-Wert und der Gasphase (CO ₂)	41
5.1.1.3 Kationen und Anionen, Neben- und Spurenelemente in Lösung	47
5.1.1.4 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	49
5.1.1.5 Interner CO ₂ -Partialdruck und Sättigungsindizes (SI)	50
5.1.1.6 Isotopenanalysen $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$	52
5.1.2 Charakterisierung der Festphasen	56
5.1.2.1 Röntgendiffraktometrie (RDA)	56

5.1.2.2 Ausprägung und Assoziation der Präzipitate hinsichtlich des äußeren Erscheinungsbildes (Lichtmikroskopie, REM).....	59
5.2 Laborexperiment (Dosierungen)	69
5.2.1 Analyse wässriger Lösung.....	69
5.2.1.1 Monitoring des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit	69
5.2.1.2 Kationen und Anionen in Lösung.....	74
5.2.1.3 Gelöster organischer Kohlenstoffe (DOC)	76
5.2.1.4 Analyse der verschiedenen Inhibitoren (der Experimente 1-3) mittels FT-IR.....	77
5.2.2 Charakterisierung der Festphase.....	81
5.2.2.1 Bestimmung der Festphasen (CaCO ₃) mittels FT-IR (ATR - Modus).....	81
5.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	84
5.3 Laborexperiment (4x Polyasparaginsäuren und weitere neue Inhibitoren)	86
5.3.1 Analyse wässriger Lösung.....	86
5.3.1.1 Monitoring des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit	86
5.3.1.2 Kationen und Anionen in Lösung.....	91
5.3.1.3 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	93
5.3.1.4 Interner CO ₂ -Partialdruck und Sättigungsindizes	93
5.3.2 Charakterisierung der Festphasen	94
5.3.2.1 Mineralogische Zusammensetzung der Präzipitate.....	94
5.3.2.2 Quantifizierung der Präzipitate auf den Elektroden und im Bodensatz	95
5.3.2.3 Formen und Ausprägungen der Präzipitate.....	101
6. Diskussion	106
6.1 Wirkungsweisen der Inhibitoren	106
6.2 Vergleich der individuellen Inhibitorwirkungen.....	115
6.3 Wirkungsweise unterschiedlicher Polyasparaginsäuren.....	117
6.4 Dosierung der Inhibitoren.....	119
6.5 Verschiedene Ansätze der Experimente	123
6.6 Vergleich der pH-Sensoren	124
6.7 Monitoring der Gasphase	125
6.8 Bildung der karbonatischen Abscheidungen.....	127
6.9 Charakterisierung der effektiven Inhibitoren mittels Infrarot Analyse.....	134
7. Zusammenfassung und Ausblick	136
Literaturverzeichnis.....	138
Anhang	149

1. Einleitung

Versinterung in Bauwerken

Wässer in industriellen Bereichen enthalten oft große Mengen an Kalzium-Ionen. Diese Ionen tendieren oft dazu, sich mit Karbonat-Ionen zu verbinden und Ablagerungen (Scale) auszubilden (Henghui et al., 2018). Scale entsteht, wenn zwei unterschiedlich zusammengesetzte Wässer, wie z. B. Meerwasser und Grundwasser, sich miteinander vermischen und eine Übersättigung an z. B. Kalzit erreicht wird. Diese Mischung entsteht typischerweise, wenn Meerwasser in ein Öl-Reservoir gepumpt wird, sich dort mit dem Grundwasser vermischt, um die Ölproduktion zu erhöhen. Dabei entstehen Veränderungen in Druck und Temperatur (Oliveira et al., 2019). Bei dieser Änderung der Druck- und Temperaturbedingungen kann es zur Entgasung von CO₂ aus wässriger Lösung in die Gasphase kommen (Vazirian et al., 2016). Selbiges Problem tritt im Bereich der Geothermie auf. Brines (salzreiche Wässer) beinhalten sehr große Mengen an „gelösten Mineralen“, die stabil bzw. bei einer Änderung von Druck oder Temperatur ausfallen können. Diese Änderungen an Druck und Temperatur entstehen typischerweise, wenn diese Brines von der Tiefe an die Oberfläche gelangen (Haklidir und Haklidir, 2017). Der Untergrund kann Grundwässer, Porenlösungen etc. enthalten, die sowohl beim Tunnelbau als auch bei der Instandhaltung aus dem Tunnel entfernt, vielmehr abgeleitet werden müssen. Diese Wässer sind zum Teil hoch mineralisiert und weisen pH-Werte vom sauren bis basischen pH-Bereich auf (Boch et al., 2015; Finster et al., 2015). Generell wird die Entstehung von Kalziumkarbonat in Tunneldrainagen von der Interaktion von Grundwasser mit gelösten Mineralen aus dem Gestein des Gebirges oder von Reaktionen mit Materialien, die von den verschiedenen Vortriebsverfahren, Sicherungsmaßnahmen und Abdichtungsmaßnahmen aus dem Tunnel stammen, hervorgerufen. Dabei gelangen lösliche Phasen wie Portlandit in das Grundwasser, was dazu führt, dass die Konzentration des Ca²⁺ und der pH-Wert stark ansteigen (Gamisch et al., 2007; Rinder et al., 2013). Eine weitere wichtige Größe in Bezug auf die Versinterung von Tunneldrainagen ist die Grenzfläche Gas-Lösung, das ist die spezifische Oberfläche der Lösung, die in Kontakt mit der Tunnelatmosphäre steht. Über die Differenz des berechneten Partialdruckes von CO₂ (pCO₂ in atm; angenommen es liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor) in der Lösung und der Atmosphäre (Tunnelatmosphäre) lässt sich die Richtung (Absorption oder Desorption) des Gasaustausches ermitteln. Beispielsweise werden beide Prozesse durch Turbulenzen im Wasser angetrieben. Absorption von CO₂ findet eher in hohen pH-Bereichen (> 9) statt. Daraus folgt, dass die Zusammensetzung und der pH-Wert des Wassers die Versinterungskapazität steuert. Auch kann die Desorption von CO₂ aus der Lösung eine deutliche Zunahme der Versinterungskapazität bewirken (Dietzel et al., 2013). Vor allem die CO₂ Desorption spielt in den Experimenten dieser Arbeit eine besonders große Rolle. Die Ableitung der Wässer geschieht im Tunnel über Drainagesysteme. In diesen Drainagesystemen können sich Karbonatpräzipitate bilden, welche besagte Drainagen verstopfen bzw. deren Funktion einschränken. Das Entfernen der Karbonatpräzipitate aus den Drainagesystemen ist kostenintensiv. Beispielsweise fallen in Österreich bei Autobahn- und Zuggtunneln pro Kilometer Tunnelröhre 5.000 - 10.000 Euro pro Jahr Reinigungskosten an. Diese

Drainagenreinigungen müssen oft mit mechanischen und oder hydraulischen Wartungsverfahren durchgeführt werden. In diese Summe ist aber noch nicht der Verlust, der durch den stillstehenden Verkehr und die fehlende Zahlung der Gebühren der Benutzer, einberechnet (Harer, 2017). Um diese Kosten zu reduzieren, wird heute schon in der Planungsphase versucht diese Versinterung einzudämmen. Das gestaltet sich aber sehr schwierig, da die Beurteilung und Überwachung von hoch komplexen Versinterungsprozessen im Untertagebau eine große Herausforderung darstellt. Das umfasst sowohl die Prognose Versinterungs-kritischer Bauabschnitte auf der Grundlage hydrochemischer Modellieransätze als auch die Entwicklung und Erprobung von entsprechenden Monitoringwerkzeugen und die Erarbeitung von geeigneten Präventionsstrategien zur Vermeidung von Sinterbildung. Der im Bau befindliche Koralmtunnel wird der längste Tunnel in Österreich. Im Rahmen des Baues wird bereits in den letzten Jahren darauf Wert gelegt, die Versinterungsneigung besser abschätzen zu können, um frühzeitig gezielte Gegenmaßnahmen ergreifen zu können (Dietzel et al., 2013). Obwohl die Kalzium-Karbonate, aus denen die Versinterungen in dieser Studie grundlegend bestehen, eine der am besten und intensivsten beforschten Mineralgruppe darstellt und auch zahlreiche Untersuchungen und Studien durchgeführt wurden, bestehen noch große Wissenslücken im Prozessverständnis der Versinterung und speziell in der Verhinderung dieser in Bauwerken (Drainagen) bzw. Leitungen, die zur Förderung von Rohöl, Erdgas oder geothermalen Wässern dienen. Bisher werden die Versinterungen größtenteils postsedimentär aus den Leitungen bzw. Drainagen entfernt, was enorme Kosten, zusätzlichen Aufwand und Produktionseinschränkungen bzw. Verkehrseinschränkungen zur Folge hat. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit mit den Untersuchungsmethoden, die im Methodikteil angesprochen werden, detaillierte und hochauflösende Ergebnisse der durchgeführten Experimente hergestellt, um in-situ Verzögerungsstrategien herzustellen, die eine mögliche Versinterung verhindern bzw. stoppen können. Dazu werden grüne Inhibitoren in mehreren Experimenten getestet, um in der Zukunft anfallende Kosten zu minimieren und von umweltschädigenden Produkten zu umweltfreundlichen Produkten zu wechseln.

2. Grundlagen

2.1 Maßnahmen gegen Versinterungen in geotechnischen Anlagen

In Tunnelentwässerungsleitungen stellen chemisch induzierte Ablagerungen (abhängig von der Herkunft und Mineralisation des Bergwassers sowie den künstlichen Einflüssen durch Tunnelbaustoffe) den Hauptteil der Verschmutzung dar. In Tunnelentwässerungssystemen, die ausschließlich deszendente Bergwässer fassen, treten außer bei baulich verursachten harten Zementleimablagerungen fast ausschließlich Kalziumkarbonat-Ablagerungen (Versinterungen) auf. Diese Karbonate können Festigkeiten im Bereich von schlammig über weich bis ausgehärtet - im Extremfall vergleichbar mit der Festigkeit eines Betons C12/15 (Reichwein, 1991) aufweisen. Um die Versinterung in geotechnischen Anlagen zu verhindern bzw. zu vermindern, gibt es drei mögliche Herangehensweisen. Die Erste ist die Optimierung der Betriebsbedingungen der Drainagesysteme. Hierbei werden bauliche Aspekte, wie Fallstufen, Staurohre, Siphonierung und weitere bauliche Maßnahmen, die z. B. für die Fließgeometrie und somit für die Fließgeschwindigkeit verantwortlich sind, durchgeführt. Staurohre sollen den Zweck erfüllen, dass das Drainagewasser die Drainagenluft vollständig verdrängt und somit eine Versinterung durch Entgasung merklich vermindern kann (Gamisch und Girmscheid, 2007). Es handelt sich hierbei um druckerhaltende Entwässerungssysteme in Verkehrstunnelbauwerken (Heimbecher, 2002). Siphonierungen sollen denselben Zweck erfüllen, indem sie Wässer luftdicht einschließen und somit die Wechselwirkung der Wässer mit der Drainagenluft verhindern. Durch Siphons können starke Luftbewegungen (erzeugt durch Fahrzeuge bzw. Tunnelbetrieb) in den Entwässerungssystemen bis zu einem gewissen Grad unterbunden werden. Die zuvor genannten baulichen Maßnahmen können Turbulenzen, die Entgasung vorantreiben und dadurch Präzipitation hervorrufen, vermindern (Gamisch und Girmscheid, 2007). Die zweite Möglichkeit ist die Reinigung der Drainagesysteme. Das Sickerwasser fließt bzw. tropft an der Rohrwand herab, wo es ebenso zu Präzipitationen kommen kann, die in den meisten Fällen besonders hohe Festigkeiten aufweisen. Der größte Teil der Versinterungsmengen bilden sich im Allgemeinen auf der Fließsohle, wo sie die Ableitung behindern (Gamisch und Girmscheid, 2007). Grundsätzlich ist eine regelmäßige Reinigung der Tunnelabwassersysteme, die mit Rohr- und Kanalreinigungs-Systemen durchgeführt wird, unerlässlich. Die Reinigungsverfahren werden nach ihren Wirkungsformen in hydraulische Reinigungsverfahren, wie Hoch- und Höchstdruckspülverfahren (Geib, 2002), hydromechanische Verfahren, die mit Radialdüsen arbeiten (Lendi, 2019; Ehle, 2019) und mechanische Reinigungsverfahren, bei denen Fräsen und Schleudern zum Einsatz kommen, eingeteilt (Gamisch und Girmscheid, 2007). Bei diesen Reinigungsverfahren muss sichergestellt werden, dass die Entwässerungsröhre für diese Verfahren geeignet sind und keine Vorbeschädigungen in den Röhren vorliegen. Die dritte Maßnahme ist die Beimischung von Inhibitoren. Hierbei handelt es sich um ein präventives Verfahren, das heißt, die Entstehung von Versinterungen in Bauwerken soll durch Beigabe von speziellen Mitteln verhindert werden, um die postsedimentäre Reinigung von Abwassersystemen, die meist kompliziert gebaut sind, zu ersparen. Diese sogenannten Inhibitoren sollen die natürlichen (Minerale) und künstlichen (Baulemente)

Anreicherungsmechanismen der härtebildenden Ionen verhindern bzw. verlangsamen, um die Optimierung der Betriebsbedingungen und die Reinigung der Drainagen-Abwassersysteme zu vereinfachen (Gamisch und Girmscheid, 2007). 40 % von 100 % der anfallenden Kosten für die Erhaltung der Tunnel in Österreich entfallen auf die Instandhaltung der Drainagesysteme (Draschitz, 2008).

2.2 Karbonatsystem - Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht umfasst wesentliche Reaktionen in Gewässern. Es kontrolliert die Konzentration von Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) und Karbonat-Ionen (CO_3^{2-}), wie die des freien Kohlendioxids (CO_2 und H_2CO_3), sowie die Kalzium-Konzentration (Ca^{2+}). Zudem beeinflusst es den pH-Wert und hat einen entscheidenden Einfluss auf das pH-Puffervermögen eines Wassers. Ein Wasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, wenn es im Kontakt mit „Kalk“ (z. B. (solid); Kalzit/Aragonit) weder zur Auflösung noch zur Ausfällung von „Kalk“ kommt (Wisotzky, 2011). Mehr als 80 % der gelösten Substanzen von Wasser in kalkhaltiger Umgebung lassen sich durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, d.h. durch die Aufnahme, Hydratation und Dissoziation von Kohlendioxid und die Auflösung von Kalk (CaCO_3) erklären (Sigg und Stumm, 1996). Für dieses Gleichgewicht sind drei Säure-Base Reaktionen in Stufen von Bedeutung (Abb. 1).

1. Lösung von Kohlendioxid in Wasser und Bildung von Kohlensäure.
 $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (Kohlensäure)
2. Diese dissoziiert in zwei Stufen:
Stufe 1: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ (Hydrogenkarbonat-Ion)
Stufe 2: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (Karbonat-Ion)

Abbildung 1: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Es liegen 99 % des gelösten Kohlendioxids in der Lösung molekular, das heißt, in Form von CO_2 -Hydrat vor, und lediglich 1 % ist Kohlensäure hydratisiert. Die Hydratation des gelösten Kohlendioxids ist eine vergleichsweise langsame Reaktion. Die Dissoziation der Kohlensäure in Hydronium-Ionen sowie Hydrogenkarbonat- bzw. Karbonat-Ionen ist hingegen eine schnelle Reaktion. Wie bei allen Gasen ist auch die Löslichkeit von Kohlendioxid abhängig von seinem Partialdruck, respektive der Zusammensetzung der Gasphase und ihrem Gesamtdruck. Bei Gesamtdruckerhöhung steigt der Partialdruck und es kommt zu weiterer Lösung von Kohlendioxid im Wasser. Die Kalklöslichkeit wird durch den pH-Wert des Wassers bestimmt. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Verschiebung des Kohlensäure-Dissoziations-Gleichgewichtes. Die Konzentration von Karbonat-Ionen in der Lösung steigt an. Da das Löslichkeitsprodukt konstant ist, wird die aufnehmbare Kalzium-Ionenkonzentration in der Lösung geringer im Gleichgewicht mit Kalzit. Bei gesättigter Kalk-Kohlendioxid-Lösung wird durch Erhöhung der Konzentration an Karbonat-Ionen das Löslichkeitsprodukt von Kalziumkarbonat (CaCO_3) überschritten und es kann zur Ausfällung von CaCO_3 kommen.

2.3 Inhibitoren

Beimischungen, sogenannte Inhibitoren, zur Reduzierung von Abscheidungen (Scaling) spielen in vielen industriellen Leitungssystemen, in denen Wasser als Haupt- oder nur als Nebenprodukt mitwirkt, eine große Rolle. Thermalwasser-, Erdöl- und Erdgasförderungen oder Drainagesysteme in Bauwerken sind, um nur einige aufzuzählen, potenzielle Anwendungsbereiche von Inhibitoren. Um die Entstehungsmechanismen der Versinterungen in Tunnelentwässerungssystemen beeinflussen zu können, eignen sich chemische Verfahren der Sequenzierung (Gamisch und Girmscheid, 2007). Unter Sequenzierung wird allgemein die Maskierung bzw. Unkenntlichmachung einer Substanz durch Zugabe einer zweiten Substanz verstanden, welche die charakteristischen Reaktionen der zu maskierenden Substanz unterdrückt. Sequenziermittel sind Substanzen, die unerwünschte Reaktionen von störenden Substanzen verhindern. Der größte einzelne Faktor für die Intensität von Scaling ist das Supersaturations-Level der Ablagerungsspezies von CaCO_3 (Hasson et al., 2011). Vor allem in den 50ern und 60ern des letzten Jahrhunderts wurde in den Tunnel- bzw. Untertagebauwerken auf Phosphatverbindungen gesetzt, um den Kalkablagerungen entgegenzuwirken. Diese dissoziieren im Wasser in Triphosphat, die mit den Erdalkali-Ionen (z. B. Ca^{2+}) aquatische Komplexe bilden (Gamisch und Girmscheid, 2007). Aufbereitungsanlagen können vor allem diese Phosphatverbindungen, die zu Eutrophierungen stehender und langsam fließender Gewässer führen können (Gamisch und Girmscheid, 2007; Lattemann und Hopner, 2008) schwer bzw. nur durch einige Durchläufe entfernen. Daher ist es ein großes Ziel, umweltneutrale Alternativprodukte zu verwenden und von den für die Natur schädlichen bzw. schwer abbaubaren Phosphatverbindungen zu grünen, deutlich leichter abbaubaren Beimischungen, sogenannten grünen Inhibitoren, zu wechseln (Martinod et al., 2008; Belarib et al., 2013). Bei richtiger Anwendung reichen - im Gegensatz zu Phosphat-Chelat Bildung - Scaling Inhibitor Konzentrationen unter 10 mg/l (Westin und Rasmuson, 2005) aus, um Versinterungen einzudämmen. Kristallisationsinhibitoren wirken bereits in unterstöchiometrischer Konzentration. Daraus folgt, dass bereits sehr geringe Mengen ausreichen, in selbst stark übersättigten Lösungen, um mineralische Ablagerungen stark zu verlangsamen, zu stören oder zu verhindern. Weiterhin können Inhibitoren die Form der entstehenden Kristalle aktiv beeinflussen, was aus ihrem Wirkungsmechanismus - der Adsorption an den Kristallwachstumsstellen resultiert. Die Wirkung der Kristallisationsinhibitoren gründet auf ihre Neigung zur Adsorption an mineralischen Oberflächen, wodurch die Kristallkeimbildung und das Kristallwachstum aktiv beeinflusst werden (Gill, 1996; Shaw und Sorbie, 2014). Im Gegensatz können Chelatbildner ihre Wirksamkeit nur dann ausspielen, wenn alle härtebildenden Ionen, die das Lösungsgleichgewicht überschreiten, vollständig komplexieren (Kumar et al., 2018; Bakken und Schoffel, 1996; Klepaker et al., 2002). Dazu kommt noch, dass Chelatbildner nur stöchiometrisch wirken, was zur Folge hat, dass immer ausreichend Wasserenthärter zugegeben werden müssen und dass das eine weitere große Herausforderung in komplexen Tunnel Drainagesystemen bedeutet (Gamisch und Girmscheid, 2009). Das Wort „Grün“ wird hierbei über drei Kriterien definiert: nicht toxisch, nicht umweltschädlich und biologisch abbaubar (Martinod et al., 2009; Hasson et al., 2011). Aktuell bzw. in den letzten zehn Jahren wurde vor allem einem grünen Inhibitor, der

Polyasparaginsäure, in Tunneldrainagen zu Verzögerung der Kalkabscheidung, Beachtung geschenkt. Diese wird in flüssiger Form und Tablettenform (als Succinimid) am Markt angeboten. Weiters wurde in den letzten Jahren der Wirkstoff Polyacrylsäure getestet und hergestellt. Aufgrund von Problemen bei der Dosierung (Maidl et al., 2004) und der deutlich schlechteren Abbaubarkeit im Vergleich zur Polyasparaginsäure (Opgenorth, 1987), konnte sich dieser Inhibitor als Härtestabilisator in Entwässerungssystemen nicht durchsetzen. Deutlich effektiver anzuwenden sind die Inhibitoren in flüssiger Form. Das Problem ist allerdings die richtige Dosierung an den benötigten Stellen. So müssen z. B. bei der Dosierung für die Polyasparaginsäure eine Fließmenge der Lösung von mindestens 3 Liter pro Sekunde herrschen, um eine effiziente Wirksamkeit zu gewährleisten (Klein et al., 2003).

Die Auswahl der Inhibitoren erfolgte durch Literaturrecherche. Sämtliche Inhibitoren wurden schon in anderen Studien publiziert und haben unterschiedliche Ergebnisse gezeigt. Die Inhibitoren zeigen Unterschiede in ihren Molekulargewichten, Dichten und im Anteil der Feststoffe in der Lösung. Die oft getestete Polyasparaginsäure wurde von verschiedenen Firmen aus Ländern wie Deutschland, China und den Vereinigten Staaten von Amerika bezogen, um Differenzen aufzuzeigen.

Die verwendeten zwölf Inhibitoren sind:

- Polyasparaginsäure Natriumsalz (PASP-B)
- Polyasparaginsäure Natriumsalz (PASP-S)
- Polyasparaginsäure Natriumsalz (PASP-C)
- Polyasparaginsäure Natriumsalz (PASP-T)
- Polyepoxid Bernsteinsäure (PESA)
- Hydrolysiertes Polymalein Anhydride (HPMA)
- Glutaminsäure Essigsäure Natriumsalz (TH-GC)
- Iminodibernsteinsäure Natriumsalz (IMBE)
- Maleinsäure-Anhydrid mit Acrylsäure (MA-AA)
- Polyacrylsäure Natriumsalz (PAAS)
- Chitosan Acetat Lösung 1 % (Chito-D)
- Chitosan Acetat Lösung 3 % (Chito-T)

Die Dosierung der jeweiligen Inhibitoren beruht auf Recherche. In der Fachliteratur werden Dosierungen von 2 mg/l bis 200 mg/l für 0 - 100 °C publiziert (Liu et al., 2012; Sun et al., 2009; Verraest et al., 1996). So groß wie diese Spanne der Menge, so groß zeigt sich auch der Erfolg in den jeweiligen Experimenten. Der richtige Weg zu einer „passenden“ Dosierung muss über einige wichtige Parameter der jeweiligen hydrochemischen Bedingungen im Einsatzgebiet des Inhibitors ermittelt werden.

2.4 Stabile Isotope

Die relative Verteilung von Isotopen zwischen zwei Phasen betreffend die Isotopenverhältnisse wird Isotopenfraktionierung genannt. Die zwei Hauptfaktoren, die Isotopenfraktionierung bewirken, sind einerseits (i) Isotopen-Austauschreaktionen (Gleichgewichtfraktionierung) und andererseits (ii) kinetische Prozesse (kinetische Fraktionierung) (Hoefs, 2015). Die Gleichgewichtfraktionierung beinhaltet Prozesse mit verschiedenen physikalisch-chemischen Mechanismen. Bei besagten Isotopen-Austauschreaktionen wird in der Geochemie die Gleichgewichtskonstante (K) durch den Fraktionierungsfaktor α ersetzt. Der Fraktionierungsfaktor wird durch das Verhältnis der Massenzahl zweier Isotopen in einer chemischen Verbindung A (CaCO_3) dividiert und durch das dazugehörige Verhältnis der anderen chemischen Verbindung B (H_2O) bestimmt. Zur Vereinfachung werden Isotopen-Austauschreaktionen so geschrieben, als würde man nur ein Atom austauschen. Daher darf man auch annehmen, dass die Gleichgewichtskonstante (K) dem Fraktionierungsfaktor (α) entspricht. Das wird in der nachfolgenden Gleichung (siehe Abb. 2) im Beispiel Austausch von ^{18}O und ^{16}O zwischen H_2O (Wasser) und CaCO_3 (Kalziumkarbonat) dargestellt (Hoefs, 2015).

$$\alpha_{\text{Kalzit-Wasser}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{Kalzit}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{Wasser}}} = 1.031 \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Abbildung 2: Austauschreaktion von ^{18}O und ^{16}O zwischen H_2O (Wasser) und CaCO_3 (Kalziumkarbonat) (Hoefs, 2015).

Urey et al. (1932) hat als Erster das zweite stabile Wasserstoffisotop Deuterium (^2H) entdeckt. Das schon länger bekannte und deutlich schwerere Isotop Protium (^1H) ist das häufigste. Es gibt auch noch ein drittes instabiles Wasserstoffisotop, das Tritium. Tritium ist radioaktiv und hat eine Halbwertszeit von ungefähr 12,3 Jahren. Die Darstellung der Wasserstoffisotopenverhältnisse geschieht wieder über eine δ -Notation (siehe Abb. 3). Die meisten Gesteine auf der Erde haben eine sehr ähnliche Wasserstoffisotopensignatur, das auf den Wasserkreislauf in der Erdkruste zurückzuführen ist. Deshalb ist es wichtig, die Wasserstoffisotope mit den Sauerstoffisotopen zu korrelieren bzw. zu vergleichen. Der verwendete Standard ist der V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) (Hoefs, 2015). Die meisten Phasenübergänge von Wasser zwischen der Gasphase und flüssigen Phase werden durch Kondensation, Evaporation und Präzipitation, wie in diesen Experimenten, hervorgerufen. Es gibt drei verschiedene stabile Isotope von Sauerstoff. ^{16}O mit einem molaren Verhältnis von 99,757 %, ^{17}O hat 0,038 % und ^{18}O hat 0,205 % (Rosman und Taylor, 1998). Hier gibt es die Möglichkeit das $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$ -Verhältnis oder das $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ -Verhältnis zu messen. Das zweite Verhältnis wird aber öfters verwendet, weil die Massendifferenz größer ist. Diese Notation repräsentiert eine An- beziehungsweise Abreicherung im Promillebereich, bezogen auf einen Standard. Auch hier werden vor allem der VSMOW - (wenn Sauerstoffisotope im Wasser gemessen werden) und der VPDB-Standard (wenn Sauerstoffisotope in Karbonaten angegeben werden) herangezogen. Diese Methode der beiden Isotope wurde nur im Experiment 1 im Koralmtunnel angewendet. Mit

den Sauerstoffisotopen hat man analysiert, welche mögliche Bedeutung die Evaporation und Kondensation in den wässrigen Lösungen im Wechselspiel mit der Tunnelatmosphäre ausmachen können und diese eventuell rekonstruieren zu können. Weiters wurde am Plot der Global Meteoric Water Line (GMWL) nach Craig (1961) und Hager und Foelsche (2015), die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ Isotope aufgetragen, um einen geographischen Nachweis der Herkunft der meteorischen Wässer herzustellen.

$$\delta^2\text{H} = \left(\frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \text{Probe} - \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \text{Standard} \right)}{\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \text{Standard}} \right) * 1000$$

Abbildung 3: $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Verhältnis mit der δ -Notation (Hoefs, 2015).

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{Probe} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{Standard} \right)}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{Standard}} \right) * 1000$$

Abbildung 4: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis mit der δ -Notation (Hoefs, 2015).

Der zweite Faktor, der Fraktionierungen bewirkt, sind kinetische Isotopeneffekte. Die kinetischen Isotopeneffekte werden durch unvollständige und unidirektionale Prozesse, wie Evaporation, manche Dissoziationsreaktionen, biologisch herbeigeführte Reaktionen und Diffusion, hervorgerufen. Diese Prozesse beeinflussen die finale Fraktionierung, indem sie, im Gegensatz zu der Gleichgewichtsfraktionierung, verhindern, dass es zu einem Gleichgewicht in der Isotopenverteilung der beteiligten Phasen kommt (Hoefs, 2015). Die Untersuchung der stabilen Kohlenstoff-, Sauerstoff-, und Wasserstoff- Isotope sollen in dieser Arbeit den Einfluss von Kondensation, Verdunstung und Entgasung aus der flüssigen Lösung zeigen. Es gibt zahlreiche kohlenstoffgebundene Komponenten, sowohl in nieder- als auch hochtemperierten geologischen Settings, die der Basis der Kohlenstoffisotopenfraktionierung zugewiesen werden können. Das Element Kohlenstoff besitzt zwei stabile Isotope (^{12}C und ^{13}C) (Berglund und Wieser, 2011). Die Gase CO_2 oder CO werden in Analysen für ^{12}C und ^{13}C verwendet. Heute werden mehrere Standards benutzt, wobei der am häufigsten benutzte mit der δ -Notation der V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) - Standard ist (Abb. 5).

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{Probe} - \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{Standard} \right)}{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{Standard}} \right) * 1000$$

Abbildung 5: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis mit der δ -Notation.

Bei den kinetischen Isotopen-Effekten z. B. während der Photosynthese, wird bevorzugt das leichtere ^{12}C Isotop im organischen Material eingebaut. Hingegen wird bei der Isotopen Gleichgewichtsreaktion im anorganischen Karbonatsystem bevorzugt das schwerere ^{13}C Isotop in Karbonaten angereichert. Deshalb waren in diesen Experimenten die Gleichgewichtsreaktionen im Karbonatsystem (Abb. 5) von großer Bedeutung, denn sie sind dafür verantwortlich, dass eine Anreicherung von schwereren ^{13}C Isotopen stattfindet. Daraus folgt, dass das sekundäre CO_2 aus der Lösung entgast, primäres CO_2 aus der Lösung in gelöstes Bikarbonat übergeht und gemeinsam mit zweiwertigen Kationen, wie z. B. Ca^{2+} eine mineralische Festphase z. B. Kalzit, Aragonit oder Vaterit bildet. Ein sehr wichtiger Parameter, um diesen Prozess zu verfolgen, ist der pH-Wert (Hoefs, 2015).

3. Untersuchungsobjekt

Der **Koralmtunnel** ist mit 33 Kilometern Länge ein beträchtlicher Abschnitt der neuen Koralmbahn, die Graz (Steiermark) mit Klagenfurt (Kärnten) verbinden wird. Die Koralmbahn soll 2025 in Betrieb gehen. Die Koralmbahn ist ein wichtiges Teilstück der Südstrecke, die wiederum ein wichtiger Teil der transeuropäischen Route zwischen der Ostsee und der Adria darstellt. Die Fahrzeit von Graz nach Klagenfurt soll von drei Stunden auf 45 Minuten reduziert werden und so einen großen Vorteil für den industriellen Güterverkehr und für den Personenverkehr darstellen. Der Koralmtunnel besteht aus zwei eingleisigen Tunnelröhren, die im Ausbruchquerschnitt jeweils 10 Meter Durchmesser aufweisen. Die Tunnelröhren haben einen Abstand von 25 - 50 Meter und eine maximale Überlagerung von 1200 Metern. Beim Bau des Tunnels kommen zwei Vortriebsarten zum Einsatz. Einerseits der zyklische Vortrieb, bei dem das Gestein durch Sprengung und Baggern ausgebrochen wird und danach die Wände sofort mit Spritzbeton gesichert werden. Andererseits der kontinuierliche Vortrieb, bei dem sich der Bohrkopf einer, je nach Fabrikat, 200 bis 250 Meter langen Tunnelbohrmaschine durch das Gestein arbeitet und danach werden die Tunnelwandungen mit Betonteilen, sogenannten Tübbing, gesichert. Von den beiden Röhren des Koralmtunnels wurden ca. 45 Kilometer kontinuierlich, der Rest zyklisch aufgeföhren.

Die **Geologie der Koralm** bestimmt die Vortriebsart des Tunnelbaues. Der Tunnel verläuft von Ost-Nord-Ost nach West-Süd-West durch die Koralmpe. Beginnend beim Ostportal in der Steiermark werden auf den ersten 4 Kilometern neogene Schichten, die sich aus Sand-, Schluff- und Tonsteinschichten zusammensetzen, durchdrungen. Anschließend führt der Tunnel durch den gestörten kristallinen östlichen Randbereich der Koralmpe, der hauptsächlich aus Schiefergneis-Glimmerschieferfolge (Stainzer Plattengneis) besteht. Etwa 10 Kilometer nach dem Ostportal tritt der Tunnel in den kristallinen Zentralbereich ein, der ungefähr 14 km lang ist und aus verwitterten Schiefergneis-Glimmerschiefer, Plattengneis- und Feinkorngneisfolgen besteht. Vor allem im westlichen Bereich der Koralm sind auch lokale Marmorfolgen eingeschaltet, die zum Teil stark wasserführend sind. Anschließend, ca. 8 Kilometer vor dem Westportal, trifft man auf das Lavantaler Störungssystem, das etwa 4 Kilometer lang ist, wobei die Hauptstörung im Ausbruchsbereich eine Mächtigkeit von ca. 400 m aufweist. Das Gestein in der Störungszone ist ein weichplastisches, toniges Störungsgestein, das gering zerlegt ist und neben größeren Gesteinsschollen auftritt. Auf den letzten 4 Kilometern liegen heterogene Untergrundverhältnisse mit Wechsellagerungen von fein- und grobkörnigen Lockergesteinen vor, welche dem Lavantaler-Neogen zuzuordnen sind (Anom, 2017).

4. Methodik

4.1 Experimentelles Setup

4.1.1 Experiment 1 (Koralmtunnel, verschiedene Wirkstoffe gleicher Dosierung)

Das Experiment 1 hat im Koralmtunnel im Baulos KAT3 stattgefunden. Der Versuchsaufbau war im Querschlag 51, welcher sich 8246 Meter vom Westportal auf Kärntnerseite entfernt, befindet. In diesem Querschlag wurde im Zuge der Errichtung des Koralmtunnels im Auftrag der ÖBB-Infrastruktur AG von der TU Graz unter Zusammenarbeit mit Joanneum Research bzw. AquaConSol ein „Untertagelabor“ errichtet, wo hydrogeochemische und materialwissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt wurden. Das Experiment 1 wurde neben einer künstlichen Fließstrecke aufgebaut, welche dort für andere experimentelle Fragestellungen zur Verfügung stand. Vorteil dieser Position des Experimentes war, dass man in-situ verfügbares Bergwasser nutzen konnte. Dieses Wasser konnte in der Nähe des Experimentaufbaues über einen Preventor am Ende einer über 100 Meter langen Bohrung (annähernd horizontale Vorausböhrung in eine nahe gelegene Marmorfolge) entnommen werden. Sowohl das entnommene Bergwasser als auch der Querschlag befanden sich im Bereich eines relativ mächtigen Marmorbandes innerhalb des Koralm-Kristallins, welches durch hohe Schüttungen kalkreicher Wässer gekennzeichnet ist. Somit herrschten die bestmöglichen Voraussetzungen, um ein hydrogeochemisches Experiment und besonders die Karbonatfällungsdynamik aus solchen problematischen Tunnelwässern durchzuführen.

Das Experiment im Koralmtunnel wurde in acht Reaktoren durchgeführt (siehe Abb. 6 (B)). In jeden der Reaktoren wurden 5 Liter des in-situ verfügbaren Bergwassers gefüllt, wobei zuerst ungefähr 4,8 Liter eingefüllt wurden. Anschließend wurde eine geringe Menge Inhibitorlösung beigemischt und bis zu einer im Vorhinein festgelegten Markierung von genau fünf Litern aufgefüllt. In sieben von den acht Lösungen in den Reaktoren wurden verschiedene Inhibitoren beigemischt und in einem Reaktor wurde ein Kontroll-Experiment (ohne Inhibitor) durchgeführt. Besagte Reaktoren standen alle jeweils auf einer magnetischen Rührplatte, die über elektrische Spannung den Rührfisch in den Reaktoren in eine konstante drehende Bewegung brachte. Bei den Rührplatten wurde eine Drehgeschwindigkeit von 200 Umdrehungen pro Minute eingestellt. In jedem Reaktor wurde auch ein speziell gefertigter Stahlträger (Abb. 7) mit verschiedenen Kunststoffproben gestellt (siehe Abb. 6 (A)). Diese Kunststoffe befinden sich teilweise schon in Drainagen- und Entwässerungssystemen und fungieren in diesem Experiment als ein künstliches Substrat für mögliche mineralische Präzipitationen. In den Deckeln der Reaktoren waren 2 - 3 Löcher (3 - 5 cm Durchmesser) in die Gummistopfen gesteckt wurden (Verhinderung von starker Entgasung) und durch ein Loch pro Deckel wurden elektrische Datenlogger (Firma Logotronic) in die Lösung in die Reaktoren gehängt, um die elektrische Leitfähigkeit, Temperatur und den pH-Wert kontinuierlich zu beaufsichtigen (hydrochemisches Monitoring) (siehe Abb. 6 (A) & (B)). Diese Parameter wurden alle 15 Minuten gemessen und online gespeichert. Die Datenlogger waren zudem in der Sinterteststrecke (vier über 10

m lange Kunststoffrinnen) verbaut, welche von der Firma Logotronic installiert wurden und für dynamische Experimente (rinnendes Wasser) genutzt werden können. Die Lösungstemperatur wurde mit dem elektrischen Datenlogger (Firma Logotronic) und die Temperatur der Tunnelatmosphäre wurde mittels dem HOBO - Datenlogger gemessen. Weiters wurde im Experiment 1 die Messung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) mittels dem CORA - Datenlogger durchgeführt, um die Entwicklung des CO_2 - Partialdrucks in die Analyse miteinbeziehen zu können.

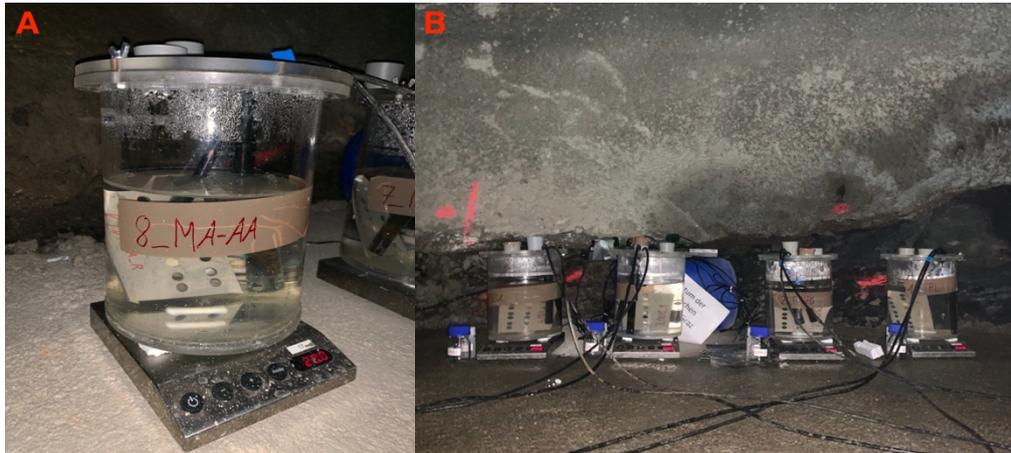


Abbildung 6: (A) Verwendeter Reaktor (Reaktor 8: Inhibitor MA-AA) mit Rührplatte und in 5 l Bergwasser eingelagerten Kunststoffsubstraten; (B) Reaktorenaufstellung im Querschlag 51 KAT3.

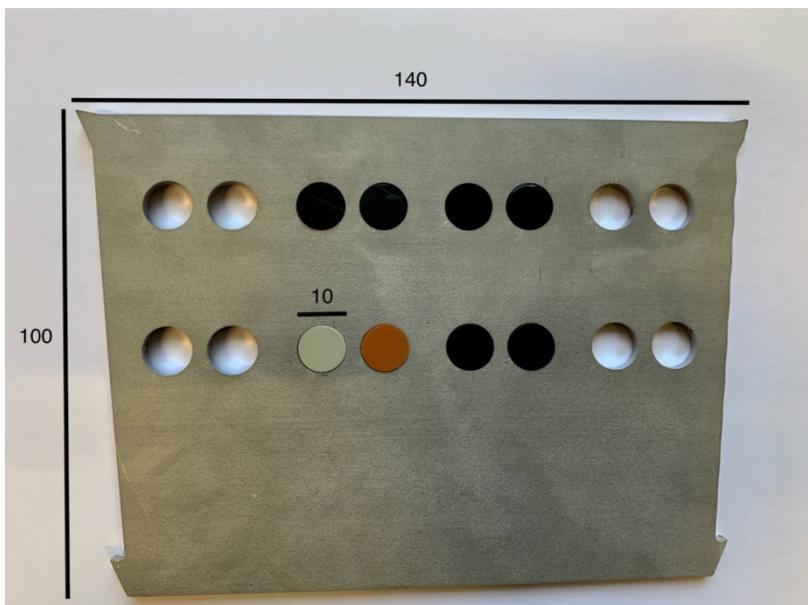


Abbildung 7: Stahlträger mit verschiedenen Kunststoffen zur Simulation eines künstlichen Substrates (Tunnel drainage) in den mit Inhibitoren versetzten Lösungen des Experimentes 1; (Angaben in Millimeter).

Das in dieser Arbeit dokumentierte Experiment wurde am 17.12.2018 gestartet. Zuerst wurde der erste Reaktor (Kontrolllösung ohne Inhibitor) mit dem Bergwasser befüllt und sofort die ersten Proben für die Wasseranalyse entnommen. Nachdem die Probenahme der Lösung des ersten Reaktors abgeschlossen war hat man den zweiten Reaktor mit dem Bergwasser gefüllt und sogleich den Inhibitor zugegeben. Auch aus der Lösung des zweiten Reaktors wurden sofort nach der Beimischung die ersten Proben für weiterführende hydrochemische Analysen

entnommen. Dieses Prozedere wurde bei allen Lösungen in den acht Reaktoren durchgeführt. Zu einem späteren Zeitpunkt, am 16.04.2019 wurde ein weiterer Reaktor gleicher Art im Koralmtunnel aufgestellt, mit anderen Kunststoffen und wiederum ohne Inhibitor. Dieser Reaktor wurde ohne Rührplatte aufgestellt und es wurde somit keine Bewegung simuliert bzw. das Entgasen von CO₂ beschleunigt. Weiters wurden auch die Parameter der elektrischen Leitfähigkeit und der pH-Wert nicht aufgezeichnet. Mit diesem Nebenversuch wollte man ein spezielles und tendenziell überraschendes Ergebnis aus dem ersten Experiment noch einmal überprüfen und möglicherweise bestätigen, nämlich das Auftreten von photosynthetisch aktiven und gehäusebildenden Kiesel- oder Kalkalgen in diesem Bereich des Tunnels. Nach Beendigung des letzten Probenahme-Zyklus wurden die Stahlträger mit den Kunststoffsubstraten geborgen. Anschließend wurde mittels Filtrationseinheit durch einen Filter mit einer Maschenweite von 0,45 µm der Großteil der restlichen flüssigen Lösung aus den Reaktoren abgepumpt, um den Transport der Reaktoren und der darin präzipitierten Festphasen ins Labor nach Graz zu erleichtern.

Im Experiment 1 war das Ziel, möglichst viele Inhibitoren mit ähnlich großen Mengen im Tunnel mit in-situ verfügbarem Wasser zu testen. Die verwendeten und berechneten Inhibitoren im Experiment 1 haben unterschiedliche Mengen an Festphase im Originalgebinde. Daraus folgt, dass auch unterschiedliche Mengen an aktivem Wirkstoff [ppm] in der Inhibitorlösung vorhanden sind. Es wurde aus diesen beiden Größen (Menge der Festphase im Originalgebinde und aktiver Wirkstoff in der Inhibitorlösung) eine vergleichbar ähnlich große Menge der Inhibitoren für jeden Versuchsreaktor ausgewählt. Daraus haben sich die gravimetrisch dosierten Inhibitorenmengen (mg/kg) für die Reaktoren ergeben, diese wurden verfünffacht, weil die Versuchslösungen 5 Liter betragen (siehe Tab. 1 Spalte: Menge des Produkts). Wie zuvor beschrieben, wurde die errechnete Menge des Inhibitors direkt in den jeweiligen Kunststoffreaktor beigemischt.

Inhibitor	Kürzel	Dichte [g/cm ³]	Festphase in Lösung [%]	Aktive Menge [%]	Menge des Produkts	
					[mg/kg]	5l [mg/kg]
Polyasparaginsäure	PASP-B	1,30	40	5,26	13,16	65,80
Polyasparaginsäure	PASP-S	1,20	40	5,00	12,50	62,50
Polyepoxid Bernsteinsäure	PESA	1,30	40	5,00	12,50	62,50
Glutamisäure Essig- säure Natriumsalz	TH-GC	1,40	47	4,26	10,64	53,20
Iminodibernstein- säure Natriumsalz	IMBE	1,35	34	5,88	14,70	73,50
Maleinsäure-Anhyd- rid mit Acrylsäure	MA-AA	1,20	48	4,17	10,42	52,10
Hydrolysiertes Po- lymalein Anhydrid	HPMA	1,25	50	4,00	10,00	50,00

Tabelle 1: Berechnung der verwendeten Inhibitoren und der Kontrolllösung bezogen auf die Festphase des Originalgebundes und der aktiven Menge des Wirkstoffes in den Inhibitorlösungen im Experiment 1.

4.1.2 Experiment 2 (verschiedene Wirkstoffe gleicher Dosierung) und Experiment 3 (verschiedene PASP's und weitere Wirkstoffe) im Experimentallabor

Die Experimente 2 und 3 haben im Experimentallabor des Institutes für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Graz stattgefunden. Experiment 2 hatte eine Gesamtdauer von ~230 Stunden (10 Tage) und Experiment 3 von ~140 Stunden (6 Tage). Die Experimente wurden, wie das Experiment im Koralmtunnel, in Reaktoren aus Kunststoff durchgeführt, aber mit deutlich kleineren Füllmengen. Die Reaktoren sind 180 Milliliter Polyethylen (PE)-Becher, die in einen Rüttler (siehe Abb. 8) gespannt wurden. Der Tisch des Rüttlers der Firma Edmund Bühler GmbH, bewegte sich in horizontale Richtung (150-mal pro Minute), was zu einer kreisenden Bewegung der Lösung im Reaktor führt. Diese Bewegung soll die Bewegung bzw. Turbulenzen des Wassers in einer Tunneldrainage simulieren. Insgesamt wurden sechs (Experiment 2) bzw. neun (Experimente 3) Reaktoren verwendet, wobei in fünf bzw. acht Lösungen ein Inhibitor und in einer Lösung (Kontrolllösung) kein Inhibitor beigegeben wurde. Im Experiment 2 waren in zwei der sechs Lösungen konventionelle pH- und elektrische Leitfähigkeits-Elektroden der Firma Logotronic (siehe pH-Wert) installiert und in die restlichen vier Lösungen wurden optische Sensoren gehängt. Die optischen, auf Lichtabsorption basierenden Sensoren, haben den Vorteil, dass sie deutlich kleiner sind und auf einer pH-abhängigen Wechselwirkung von Licht zwischen der wässrigen Lösung und dem Sensor basieren, das heißt, sie würden im Grunde auch durch eine durchsichtige Gefäßwand hindurch, also kontaktlos zur Lösung funktionieren. In diesem Fall waren die Sensoren allerdings frei hängend in die Lösung getaucht und am Rand des Reaktors befestigt. Im Experiment 3 hingegen wurden ausschließlich konventionelle pH- und elektrische Leitfähigkeits-Elektroden der Firma Logotronic verwendet. Vor dem Beginn der Experimente wurden die Elektroden in spezielle pH- und elektrische Leitfähigkeits- Puffer- bzw. Kalibrationslösungen gestellt, um einen „Offset“ zwischen Ist- und Sollwert zu erhalten, der nach den Experimenten eine geringe Korrektur der Grundniveaus bzw. relativen Unterschiede zwischen den Sensoren zueinander zur Folge hatte.

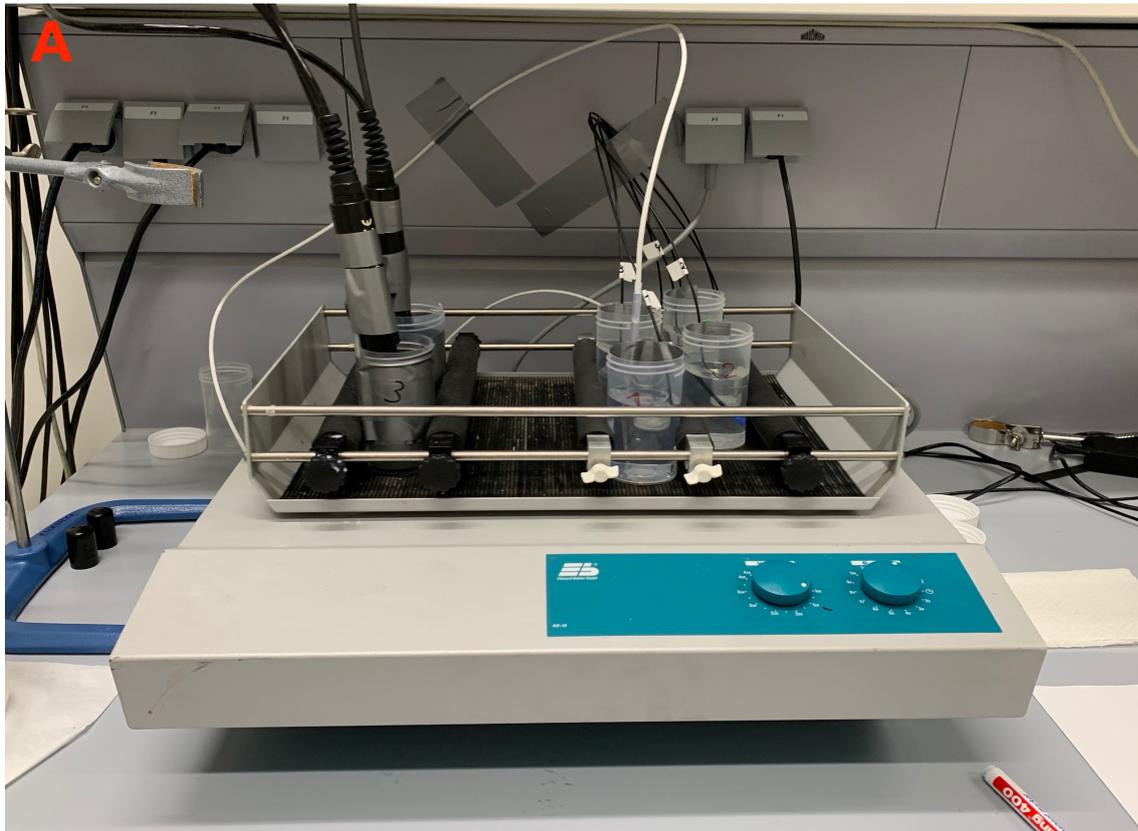


Abbildung 8: Experimentaufbau der Experimente 2 und 3 im Labor der TU Graz: Rüttler mit 180 ml Reaktoren (PE-Becher); (A) Experiment 2: Offene Reaktoren mit drei verschiedenen Arten von elektrischen Sensoren (2x pH, 1x elektrische Leitfähigkeit) zur On-Line-Überwachung der Lösungszusammensetzungen; (B) Experiment 3: Reaktoren mit aufgeschraubtem Deckel mit drei Löchern für 2 verschiedene Arten von Sensoren (1x pH und 1x elektrische Leitfähigkeit).

Für die Messung des pH-Wertes im Experiment 2 mussten für die optischen Sensoren Pufferlösungen hergestellt werden, um jeden einzelnen pH-Sensor zu kalibrieren. Es wurde ein relativ breiter Bereich von 10,5 bis 4,5 des pH-Wertes ausgewählt. Also wurden Pufferlösungen für die pH-Werte 10,5, 9,0, 8,50, 8,0, 7,5, 7,0, 6,5 und 4,5 hergestellt. Um diese Pufferlösungen herstellen zu können, wurden sogenannte Rezepte erstellt. Diese Rezepte wurden mit Hilfe der Webseite „Centre for Proteome Research, Liverpool“ (<https://www.liverpool.ac.uk/pfg/Research/Tools/BufferCalc/Buffer.html>) berechnet. Bei der Berechnung dieser Pufferlösung muss man im Vorhinein die Ionenstärke des Reinstwassers, die Menge der Pufferlösung, die Temperatur, bei der die Pufferlösung hergestellt wird und bei welcher Temperatur der Puffer verwendet wird, festlegen. Man wählt auf dieser Webseite (siehe Abb. 9) den gewünschten pH-Wert und alle anderen Parameter und die Webseite zeigt das Rezept an. Für die einzelnen pH-Werte werden verschiedene Pufferlösungen hergestellt. Um diese herstellen zu können wurde in jeder Pufferlösung Natriumchlorid (NaCl) mit jeweils einer typischen Pufferchemikalie, wie CHES ($C_8H_{17}NO_3S$), MES ($C_6H_{13}NO_4S$), NaAc ($C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$), TRIS ($H_2NC(CH_2OH)_3$) oder CAPS ($C_9H_{19}NO_3S$) vermischt.

The image shows a web form for calculating buffer recipes. The fields are as follows:

- Buffer species: Tris (pKa=8.06)
- Volume: 100
- pH: 8.00
- Concentration: 10 mM
- Control of ionic strength? (Yes, if checked)
- Ionic strength: 20.38 mM
- Control ionic strength with: NaCl
- Prepare buffer at T= 20 °C
- Use buffer at T= 20 °C
- Buttons: Reset, Recipe

Abbildung 9: Eingabeoberfläche zur Herstellung von Pufferlösungen zur Kalibration

Der Herstellungsprozess der Pufferlösungen wird, wie in Abb. 9 dargestellt, über die Berechnungen der Webseite „Centre for Proteome Research, Liverpool“ durchgeführt. Also wurden jeweils 1 g CHES, MES, NaAc, TRIS, CAPS bzw. bei NaCl 2,5 g der Pufferausgangssubstanz auf der Präzisionswaage AND GR-200 eingewogen und auf 10 ml bzw. bei NaCl auf 25 ml mit Reinstwasser im Messkolben aufgefüllt. Aus diesen Messkolben wurden nun die errechneten Mengen (siehe Tab. 2) in PE-Becher gefüllt und auf 100 Milliliter mit MilliQ-Wasser aufgefüllt. Dieser Prozess wurde für jeden einzelnen Puffer durchgeführt. Nach der Herstellung der Puffer hatten diese noch nicht die gewünschten pH-Werte, also musste man den pH-Wert entweder mit NaOH erhöhen oder mit HCl senken, wie es in Tab. 2 dokumentiert ist.

	Puffer	Puffer- menge	NaCl- Menge	Änderung des pH-Wertes
pH:10,5	CAPS-acid	2,21 ml	0,92 ml	50 µl 2nNaOH + 460 µl 1nNaOH auf pH:10,47
pH:9	CHES-acid	2,07 ml	1,04 ml	60 µl 2nNaOH + 180 µl 1nNaOH auf pH:8,97
pH:8,5	CHES-acid	2,07 ml	1,13 ml	60 µl 2nNaOH auf pH:8,45
pH:8	TRIS-acid	1,21 ml	0,79 ml	310 µl 2nHCl auf pH:7,95
pH:7,5	TRIS-acid	1,21 ml	0,68 ml	845 µl 1nHCl auf pH:7,56
pH:7	MES-acid	1,95 ml	0,69 ml	430 µl 2nNaOH auf pH:6,97
pH:6,5	MES-acid	1,95 ml	0,81 ml	260 µl 2nNaOH + 230 µl 1nNaOH auf pH:6,5
pH4,5	NaAc-3H ₂ O	0,60 ml	0,96 ml	150 µl 2nHCl auf pH:4,53

Tabelle 2: Mengen der Pufferchemikalien, NaCl und NaOH oder HCl zum Herstellen der jeweiligen Pufferlösung.

Nach der Herstellung der pH-Puffer wurden die optischen Sensoren in jede Pufferlösung eingetaucht und ein Kalibrationspunkt erstellt. Nach der Kalibration der acht Kalibrationspunkte entstand die Boltzmann-Kalibrationskurve, die eine Konstante für den pH-Wert darstellt bzw. vielmehr den Umschlagspunkt bei pH 7,1 darstellt. Diese Kalibrationspunkte bzw. Kalibrationskurven wurden im System gespeichert, die man später bei der Messung abrufen und verwenden konnte. Zusätzlich musste man sich den Wert des Cotangens Phi notieren; dieser stellt einen weiteren wichtigen Wert für die Berechnung des pH-Wertes für das System dar.

Für das Experiment 2 wurden zwei Stammlösungen hergestellt, die mit dem Beginn des Experimentes in einem Verhältnis von 50:50 (60 ml : 60 ml) gemischt wurden. Die erste (kationische) Stammlösung besteht aus Kalziumchlorid und untergeordnet aus Strontiumchlorid ((CaCl₂·2H₂O) + (SrCl₂·6H₂O)). Über die Molare Masse der Reinsubstanzen wurde berechnet (siehe Abb. 5), dass 1,4702 g/kg Kalziumchlorid und 0,013331 g/kg Strontiumchlorid eingewogen werden müssen, um die angestrebte Lösungszusammensetzung zu bekommen. Die beiden Ausgangsstoffe (Firma Roth) lagen in Form eines kristallinen, fein gepulverten Salzes am Institut vor und wurden mit der Analysewaage im Labor eingewogen. Wichtig bei dieser Lösung war es auch, den pH-Wert mit Natriumhydroxid (NaOH) auf einen pH-Wert von annähernd 7 einzustellen.

Reinsubstanz Firma Roth	berechnete Menge [g/kg]	eingewogene Menge [g/kg]	vermischt [mg/kg]	MilliQ + Reinsub- stanzen [g]
CaCl₂·2H₂O	1,4702	1,4707	1,4849	1001,17
SrCl₂·6H₂O	0,0133	0,0142		

Tabelle 3: Erster Teil der Versuchslösungen: Präzise Lösungseinwaage der CaCl₂·2H₂O plus der SrCl₂·6H₂O Chemikalien für die Versuchslösung.

Die zweite (anionische) Stammlösung besteht ausschließlich aus Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO₃) plus der jeweiligen Inhibitoren-Menge. Wie bei der ersten Lösung wurde die Menge (0,8401 g/kg) des Natriumhydrogenkarbonat-Salzes (Firma Roth) über die Molare Masse berechnet (siehe Abb. 6). Nach Beigabe des Inhibitors wurde die Weithals-PE-Flasche wieder auf 1000 g aufgefüllt. Dieser Vorgang der Lösungsherstellung der zweiten Lösung wurde 5-mal durchgeführt, da fünf Reaktoren mit fünf verschiedenen Inhibitoren gemischt wurden. Im

Experiment 2 war das Ziel, deutlich verschiedene Dosierungen und die daraus folgenden Konzentrationen der Inhibitoren (PASP-B und PASP-S) zu testen und zu vergleichen. Zusätzlich wurde der Inhibitor PAAS in diesem Experiment getestet. Durch die vorbestimmten Dosierungsunterschiede ergab sich die Menge der Festphase des Originalgebundes (Inhibitor) und die aktive Menge des Wirkstoffes in der Inhibitorlösung (Tab. 4).

Inhibitor	Kürzel	Dichte [g/cm ³]	Festphase in Lösung [%]	Aktive Menge [ppm]	Menge des Produkts [mg/kg]
Polyacrys. Natriumsalz	PAAS	1,30	50	5	10,00
Polyasparaginsäure	PASP-S	1,20	40	0,5	1,25
Polyasparaginsäure	PASP-S	1,20	40	2,0	5,00
Polyasparaginsäure	PASP-B	1,30	40	0,5	1,25
Polyasparaginsäure	PASP-B	1,30	40	2,0	5,00

Tabelle 4: Berechnung der verwendeten Inhibitoren und der Kontrolllösung, bezogen auf die festgelegte Dosierung und die daraus folgende Festphase des Inhibitors und aktive Menge des Wirkstoffes in den Inhibitorlösungen im Experiment 2.

Für die Inhibitoren-Beimengung (Experiment 2) in die Stammlösung ist die Zugabe der geringen Menge des Inhibitors in die Natriumhydrogenkarbonat-Lösung im Reaktor 1 über zwei separate Verdünnungsschritte durchgeführt worden. Die Zugabe des Inhibitors in die anderen Natriumhydrogenkarbonat-Lösungen wurde direkt (ohne Verdünnungsschritt) durchgeführt. Es wurde die berechnete Menge des jeweiligen Inhibitors in einem Wägezylinder in der Analysenwaage eingewogen und in die Natriumhydrogenkarbonat-Lösung eingespült. Die Weithals-PE-Flasche wurde dann jeweils mit MilliQ- Wasser auf 1000 g aufgefüllt (Tab. 5). Aus jeder Lösungsmischung (mit dem jeweiligen Inhibitor) wurden sodann 60 g entnommen und in die Versuchsreaktoren (180 ml fassend), die auf den Rüttler gestellt wurden, gefüllt.

Reinsubstanz (Roth)	bere. Menge [g/kg]	eingewogene Menge [g/kg]	Inhibitor Kürzel	Inhibitor Menge [g/kg]	MilliQ+Reinsub. +Inhibi. [g]
NaHCO₃	0,8401	0,8409	PAAS	1,00	1000,00
NaHCO₃	0,8401	0,8411	PASP-B 1,25	1,25	999,99
NaHCO₃	0,8401	0,8406	PASP-B 5	5,00	1000,01
NaHCO₃	0,8401	0,8402	PASP-S 1,25	1,25	999,99
NaHCO₃	0,8401	0,8402	PASP-S 5	5,00	1000,01
NaHCO₃	0,8401	0,8404	CTRL	-	999,99

Tabelle 5: Zweiter Teil der Versuchslösungen: Präzise Lösungseinwaagen der NaHCO₃ - Lösungen mit den jeweiligen Inhibitoren-Konzentrationen.

Die Lösungen für das Experiment wurden am selben Tag, an dem das Experiment gestartet wurde, hergestellt, um sicher zu gehen, dass keine bzw. nur geringe Ausfällungen oder ein unerwünschter Einfluss von Verdunstungen bei den Lösungen und den Inhibitoren stattfinden konnten. Nachdem das Mischen der beiden Stammlösungen und das Beimengen der

Inhibitoren in allen Reaktoren abgeschlossen war, wurde in jedem Reaktor der jeweilige Sensor eingetaucht und der Rüttler eingeschaltet. Die gewünschte Lösungszusammensetzung für Experiment 3 wurde mittels der Software PHREEQC Interactive berechnet. Hierbei wurden die bei einem anderen Projekt gemessenen Daten des Grazer Leitungswassers in die Software eingegeben. Ein Vorversuch hat ergeben, dass 1 g CaCO_3 (Reinsubstanz der Firma Roth) annähernd die optimale Menge für den Versuch ist. Das ist die Menge, die sich unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH, Volumen) auflösen kann und eine gesättigte Lösung ergibt. Es wurde ein SI-Wert von Kalzit mit 0 (bis zur Sättigung) und 10, das bedeutet 10 mol Ausgangsmenge (ist ein Überschuss) definiert. Für das Auflösen von CO_2 in der wässrigen Lösung wurde auch 0 (bis zur Sättigung) definiert. Das Programm hat sodann berechnet, dass die Lösung solange mit CO_2 versetzt werden muss, bis optimalerweise ein pH-Wert von 6,0 und eine elektrische Leitfähigkeit von $1611 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht wird. Da für das gesamte Experiment 10 Liter der Lösung benötigt wurden, wurden die Lösungen in zwei 5 Liter Kunststoffreaktoren, wovon einer der beiden in Abb. 10 zu sehen ist, hergestellt. In jedem Reaktor befinden sich anfangs 5 g im Mörser zusätzlich fein pulverisiertes CaCO_3 . Beide Reaktoren stehen jeweils auf einer magnetischen Rührplatte. Wie man in Abbildung 10 sehen kann, wurden die Reaktoren über Schläuche mit dem zuvor erwähnten CO_2 aus einem Druckzylinder versorgt. Am Tag vor dem Experiment wurden die Lösungen in den Reaktoren um 12:30 Uhr auf die Rührplatten gestellt und der Mischungsvorgang von Grazer Leitungswasser mit reinem Calciumkarbonat und reinem CO_2 hat eingesetzt. Ab diesem Zeitpunkt wurde drei Stunden kontinuierlich CO_2 zugeführt. Die gewünschte elektrische Leitfähigkeit wurde in dieser Zeit aber noch nicht erreicht und deshalb wurde beschlossen das Experiment erst am nächsten Tag zu starten. Am Tag des Beginns des Experimentes wurde noch einmal drei Stunden lang CO_2 beigegeben, bis man eine elektrische Leitfähigkeit von $1533 \mu\text{S}/\text{cm}$ und einen pH-Wert von 6,14 in der Lösung im Reaktor 1 und eine elektrische Leitfähigkeit von $1524 \mu\text{S}/\text{cm}$ und einen pH-Wert von 6,12 in der Lösung im Reaktor 2 erreicht hat. Anschließend wurde jeder Reaktor mittels Unterdruckfiltrationseinheit durch einen Filter (Maschenweite $0,45 \mu\text{m}$) gefiltert, um die reine Lösung, ohne noch ungelösten CaCO_3 , zu erhalten.

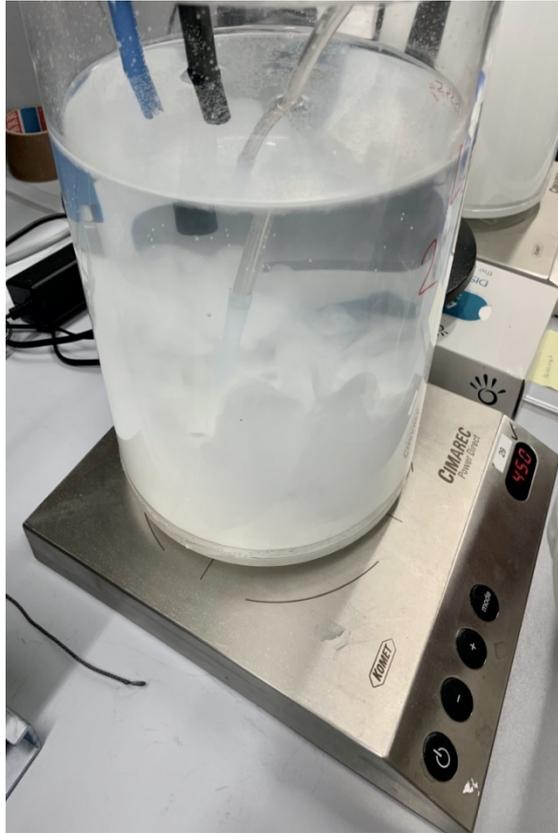


Abbildung 10: Reaktor mit Beigabe von CaCO_3 Pulver im Überschuss; blauer Sensor = pH-Elektrode; schwarzer Sensor = elektrische Leitfähigkeitselektrode; durchsichtiger Schlauch für CO_2 Zufuhr im Überschuss.

Die filtrierten Lösungen der beiden Reaktoren wurden zusammen in einen großen Plastikkanister gefüllt und danach in Weithals-PE-Flaschen (1 Liter) abgefüllt, in die dann die ausgesuchten Inhibitoren mit präziser Dosierung beigemischt wurden. Für jeden einzelnen Inhibitor wurde die Masse der Einwaage genau berechnet und mit einem Liter Versuchslösung vermischt. Es wurden zwei weitere Polyasparaginsäuren getestet, da die beiden anderen PASP's in den Experimenten 1 und 2 als vielversprechende Inhibitoren hervorgegangen sind. Die Inhibitoren MA-AA und HPMA, die im Experiment 1 als effizient hervorgegangen sind wurden ebenfalls ein zweites Mal getestet. Weiters wurden noch zwei Chitosan Acetat - Inhibitoren zur Versuchsreihe hinzugefügt. Bei diesem Experiment wurde darauf geachtet, dass die aktive Menge (ppm) der Wirkstoffe in ihrem Originalgebände, die sich aus der prozentuellen Menge der Festphase im Originalgebände ergibt, bei allen Inhibitoren dieselbe ist (siehe Tab. 6: Spalte: Aktive Menge). Zusätzlich wurde die jeweilige Dichte des Originalgebändes in die tatsächlich verwendete Menge des Inhibitors (siehe Tab. 6: Spalte: Menge des Produkts [mg/kg]), indem die Menge des Produktes in [ppm] durch die Dichte in [g/cm^3] dividiert wurde, miteinkalkuliert und anschließend gravimetrisch eingewogen.

Inhibitor	Kürzel	Dichte [g/cm ³]	Festphase in Lösung [%]	Aktive Menge [ppm]	Menge des Produkts	
					[ppm]	[mg/kg]
Polyasparaginsäure	PASP-C	1,25	40	2,0	5,0	4,0
Polyasparaginsäure	PASP-T	1,25	40	2,0	5,0	4,0
Polyasparaginsäure	PASP-S	1,20	40	2,0	5,0	4,2
Polyasparaginsäure	PASP-B	1,30	40	2,0	5,0	3,8
Chitosan Acetat 1 %	Chito-D	1,10	1	0,2	20,0	18,2
Chitosan Acetat 3 %	Chito-T	1,10	3	0,2	6,7	6,1
Maleinsäure-Anhydrid mit Acrylsäure	MA-AA	1,20	48	2,0	4,2	3,5
Hydrolysiertes Polymalein Anhydrid	HPMA	1,25	50	2,0	4,0	3,2

Tabelle 6: Verwendete Inhibitoren und Kontrolllösung, berechnete aktive Menge des Wirkstoffes in den Originalgebänden (ppm) mit einer Korrektur durch die Dichte des Originalgebändes (Inhibitor) im Experiment 3.

In den Experimenten 2 und 3 wurde die erste Probenahme 15 Minuten nach Beginn durchgeführt. Für die Probenahme im Experiment 2 wurde der Rüttler kurzfristig ausgeschaltet. Im Gegensatz dazu, wurde der Rüttler bei Experiment 3 bei der Probenahme nicht ausgeschaltet, sondern lief über den gesamten Verlauf des Experimentes durch. Nach Abschluss der letzten Probenahme wurde das jeweilige Experiment unmittelbar beendet. Die übrig gebliebenen Lösungen wurden, jeweils durch einen eigenen 0,45 µm Filter, mit Hilfe einer Unterdruckfiltrationseinheit geborgen. Die Präzipitate blieben auf dem Filter und waren dadurch nach dem Trocknen, im Trockenschrank bei 40 °C, für weitere Analysen gesichert. Die Karbonat-Präzipitate an den Wänden der Reaktoren bei Experiment 2 wurden mit MilliQ-Wasser heruntergewaschen und das Wasser wurde durch die dazugehörigen Filter gesaugt. Danach wurden die Sensoren bestmöglich von den darauf präzipitierten Kristallen befreit und ebenfalls auf den Filtern gesammelt. Bei Experiment 3 hingegen wurden die Sensoren zur Messung der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeit mit 6 %iger HNO₃ abgespült, dadurch lösten sich die karbonatischen Präzipitate von den Sensoren. Die Lösungen der Präzipitate wurden später mittels ICP-OES analysiert. Danach konnte man eine Berechnung durchführen, die eine ungefähre Menge [g] der während des Experimentes ausgefällten Präzipitate ergab.

4.1.3 Probenahmestrategie

Systematische Probenahmen sind in den Geowissenschaften und speziell in dem Bereich der Hydro-Geochemie eine wichtige Methode, um spezifische räumlich-zeitliche Prozesse zu erfassen und quantitativ bewerten zu können.

4.1.3.1 Probenahme der wässrigen Lösungen

Prinzipiell gilt, je schneller die Probe nach der Probenahme im Gelände im Labor analysiert wird, desto besser. Natürlich ist das nicht immer möglich, deshalb sollten Proben im Kühlschrank gelagert werden. Das Experiment 1 fand im Koralmtunnel statt und die Probenahme musste adaptiert werden. Für die Probe für die IC-Untersuchung wurde ein Borosilikat-Glas (100 ml) verwendet. Die Probe wurde mittels Filtrationseinheit (Akku betriebenes Gerät der Marke Bosch mit peristaltischer Pumpe mit Filtervorsatz) durch einen Filter mit Maschenweite von $0,45\ \mu\text{m}$ gesaugt und in das Glas gefüllt. Dabei wird das Glas bis über den Rand gefüllt, in den Deckel des Glases wird ein Teil der flüssigen Probe gefüllt und erst dann wird der Deckel auf das Borosilikat-Glas geschraubt. Diese Vorgangsweise ist wichtig, da man so mögliche Lufteinschlüsse, mögliche Verdunstung bzw. CO_2 -Entgasen und damit einhergehende Präzipitationen im Probenbehältnis verhindern kann. Für die Probe für die Analyse der ICP-OES, die ebenfalls filtriert wurde, wurde eine 50 ml PE-Flasche verwendet, in die zuvor $0,6\ \text{ml}$ $69\ \%$ iger HNO_3 gefüllt wurde. Diese Ansäuerung wird durchgeführt, weil auch in diesem Probenbehältnis Präzipitation von Karbonat und anderen Mineralen stattfinden könnte. Die $69\ \%$ ige HNO_3 wird deshalb verwendet, weil sie ohnehin in der ICP-OES in verdünnter Form als Trägermedium der flüssigen Probe vorhanden ist. Eine weitere Probenahme war für die Titration vorzunehmen, die im Experiment 1 unmittelbar im Tunnel durchgeführt wurde. Hierbei wurden $20\ \text{ml}$ gefilterte Lösung verwendet. Die nächste wichtige flüssige Probe ist die der Kohlenstoff-Isotope. Es werden mit einer Spritze $3\ \text{ml}$ aufgezogen. Die Lösung wird anschließend in ein spezielles DIC-Röhrchen gespritzt, welches zuvor mit Helium gespült wurde und danach mit einem Aliquot von $0,1\ \text{ml}$ konzentrierter Phosphorsäure gefüllt wurde. Die Phosphorsäure bewirkt, dass sofort, wenn die Lösung eingespritzt wird, eine gewünschte Reaktion in dem DIC-Röhrchen stattfindet, durch die das CO_2 sofort aus der Lösung entweicht, sich mit dem Helium vermischt und dann für die Analyse bereit ist. Besagtes DIC-Röhrchen besteht aus Borosilikat-Glas und besitzt am Deckel ein Septum, das verhindert, dass die Probe beim Befüllen oder Transport verunreinigt wird bzw. Gastransfer von innen nach außen oder umgekehrt entsteht. Eine weitere Probenahme war die Probe für die Wasserstoff- und Sauerstoff-Isotope. Für diese Probe wurde mit einer kleinen Spritze $10\ \text{ml}$ unfiltrierte Lösung aufgezogen und in ein kleines Vial (Probenbehältnis) gespritzt. Hier muss wieder speziell darauf geachtet werden, dass das Vial bis über den Rand angefüllt wird, um möglichen Reaktionen im Vial entgegenzuwirken. Für die Experimente 2 und 3 wurden zwar sehr ähnliche Proben genommen, da es aber im Experimentallabor stattgefunden hat, wurden etwas andere Probenahme-Methoden angewendet. Bei den Experimenten wurden Proben für die IC-Untersuchungen, Titration, DOC und Kohlenstoffisotope entnommen. Die Probenahme wurde hier immer mit 10 oder $25\ \text{ml}$ Spritzen durchgeführt, durch einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Maschenbreite von $0,45\ \mu\text{m}$ gedrückt und in die für die Analyse verwendeten Behältnisse aus Borosilikat gespritzt. So wurde für die IC-Probe $0,5\ \text{ml}$ Lösung abgenommen und in dem kleinen Borosilikat-Vial mit Septum im Deckel mit MilliQ-Wasser auf $5\ \text{ml}$ aufgefüllt. Für die Titration wurde $5\ \text{ml}$ filtrierte Lösung in einen PE-Becher gefüllt und mit MilliQ-Wasser auf $25\ \text{ml}$ aufgefüllt, um den Transport vom Experimentallabor in das Analyselabor zur Titrationseinheit zu gewährleisten.

Zuletzt wurden noch 3 ml unfiltrierte Lösung für die Kohlenstoffisotope in, wie bei Experiment 1 beschriebene DIC-Röhrchen, gespritzt. Zuletzt wurde für die DOC-Analyse ca. 20 ml gefilterte Lösung in ein Gefäß, das auch ein Septum am Deckel hat, gespritzt und konnte somit direkt für die Analyse verwendet werden.

4.1.3.2 Probenahme der Festphasen

Eine Beprobung (Bergung der Festphasen) während der Experimente hat nicht stattgefunden. Im Experiment 1 wurden die Stahlträger mit den Kunststoffen händisch aus der Lösung aus den Reaktoren geborgen und in eine eigens angefertigte Box gestellt, um den Transport aus dem Tunnel zu vereinfachen. Die Festphasen der Experimente 2 und 3 wurden aus den Lösungen mit einer Unterdruckfiltrationsanlage (siehe Abb. 28) mit einem Filter mit Maschenweite von $0,45\ \mu\text{m}$ aus den Reaktoren filtriert. Dadurch wurden die Präzipitate auf den Filtern abgelagert und von der Lösung getrennt. Diese Filtration der Präzipitate aus der Lösung fand bei allen Experimenten an der TU Graz statt. Die Filter wurden anschließend 24 Stunden im Trockenschrank bei $40\ ^\circ\text{C}$ getrocknet, bevor sie für weitere Analysen, wie Gravimetrie, Mikroskopie, RDA, REM und FT-IR bereit waren. Um die Masse der präzipitierten Feststoffe quantitativ bestimmen zu können, wurden die Filter aus der Filtrationseinheit (im Tunnel) und die Filter ($0,45\ \mu\text{m}$ Maschenweite aus Zelluloseacetat), durch die die restliche Lösung im Labor mittels einer Unterdruckfiltrationseinheit gefiltert wurde, gewogen. Es ist wichtig, dass die Filter vor dem beschriebenen Vorgang gewogen werden. Nach dem Trocknen wurden sie gegengewogen und die daraus errechnete Gewichts Differenz ergab somit die Menge an präzipitierter Festphase während des Versuchs.

4.2. Analytik

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden in mehreren Experimenten im Gelände und im Labor wässrige Lösungen, die daraus präzipitierten Minerale und die Wirkstoffe (Inhibitoren), die eine mögliche Präzipitation aus den Lösungen verhindern bzw. verzögern sollen, analysiert. Um dies zu bewerkstelligen, musste eine große Bandbreite von Untersuchungsmethoden angewendet werden. Die Analysen der Proben wurden nahezu zur Gänze am Institut für Angewandte Geowissenschaften an der Technischen Universität Graz und am Institut für Erdwissenschaften an der Karl-Franzens-Universität Graz durchgeführt. Extern wurden lediglich die stabilen Isotope bei der Firma JR AquaConSol GmbH analysiert. Allerdings wurden einige wichtige Untersuchungsmethoden, die im folgenden Teilkapitel beschrieben werden, nicht nur in Labors am Institut, sondern auch unter weitaus schwierigeren Bedingungen, in-situ im Koralmountain, durchgeführt. So wurden grundlegende analytische Methoden, wie die Probenahme der wässrigen Lösungen (Kapitel 4.1.3.1) im Koralmountain durchgeführt. Diese wichtigen Parameter wurden in späterer Folge auch bei den Experimenten 2 und 3 im Experimentallabor gemessen und kontinuierlich beaufsichtigt (Monitoring).

4.2.1 Untersuchungen der Festphasen

4.2.1.1 Mineralogische - petrographische Beschreibung mittels Lichtmikroskopie

Es wurde unter einem Lichtmikroskop der Marke Leica DMLP mit einer Kamera der Marke Olympus D26 des Institutes für Angewandte Geowissenschaften an der TU Graz gearbeitet. Das Mikroskop wurde mit der Einstellung des Auflichtmodus verwendet. Dabei wurden das Okular HC PLAN s 10x/25 und Objektive mit fünf-, zehn- und zwanzigfacher Vergrößerung des Objektivs verwendet. Die Vergrößerung des Okulars (zehnfach) wird mit der Vergrößerung des Objektivs multipliziert, woraus folgt, dass die Bilder mit fünfzig-, hundert- und zweihundertfachen Vergrößerungen aufgenommen wurden. Es wurden mineralische Präzipitate auf den getesteten Kunststoffen, die für Tunnel drainagen verbaut werden, visuell begutachtet und beschrieben. Diese Analyse wurde für die Kunststoffe mit den Präzipitaten (auf Substrat bzw. als Bodensatz) aus dem Experiment 1 verwendet. Weiters wurde die Lichtmikroskopie verwendet, um eine Auswahl der Proben für die detaillierte REM -Analyse zu generieren. Die Bilder dieser Arbeit wurden im Nachhinein mittels iFoto bezüglich Helligkeit und Kontrast bearbeitet. Weiters wurden auch mit derselben Software spezifische Beschriftungen und Maßstabsbalken in den produzierten Bildern eingefügt.

4.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde durchgeführt, um die Formen, Größen und möglichen Entstehungen der Präzipitate aus den Lösungen, die in chemischer Wechselwirkung mit ausgewählten grünen Inhibitoren stehen, zu erkennen. In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird grundsätzlich mit einem Elektronenstrahl eine Probe im Milli- bis Mikrometerbereich abgerastert. Durch elektromagnetische Wechselwirkungsprozesse, die auf die Probe geschossenen Primärelektronen (PE), entstehen Rückstreuielektronen (RE), Sekundärelektronen (SE), Röntgenstrahlen und Auger-Elektronen. Diese können separat detektiert werden und für eine weitere Bilddarstellung oder für physikochemische Aussagen (z. B. Dichteunterschiede) verwendet werden (Schmidt, 1994). Durch unelastische Streuprozesse werden von den Primärelektronen und den Rückstreuielektronen in deren Wechselwirkungsbereich Sekundärelektronen erzeugt. Diese Sekundärelektronen zeigen eine relativ geringe Energie von weniger als 50 Elektronenvolt. Da diese geringe Eindringtiefe zur Analyse zur Verfügung steht, eignet sich die Untersuchungsmethode mit Sekundärelektronen optimal, um Oberflächentopographie und Formen von Kristallen zu untersuchen (Schmidt, 1994). Wie tief sie in das Probenmaterial eindringen, hängt von der eingesetzten Beschleunigungsspannung ab. Mit den Rückstreuielektronen kann man chemische Verhältnisse sichtbar machen, da etwa bestrahlte schwere Elemente aus dem Periodensystem in der bildlichen Darstellung deutlich heller erscheinen, als leichte Elemente (Schmidt, 1994). Eine weitere wichtige Analyse wird mit dem EDS (Energiedispersive Spektrometer) - Detektor, der in einem Rasterelektronenmikroskop verbaut ist, durchgeführt. Damit können hochaufgelöste Elementverteilungsbilder erstellt werden. Es wird die Energie (eV), die von der emittierten Röntgenstrahlung erzeugt wird, am Detektor gemessen. Die einfallenden Röntgenquanten erzeugen in einem Lithium dotierten

Silizium - Kristall (Si (Li)) Ladungsträgerpaare. Diese entstehenden Signale der Ladungsträgerpaare werden in einem Vielkanalanalysator (MCA) gespeichert (Goldstein et al., 2013). Der Silizium-Kristall, der mit Lithium umhüllt ist, liefert besonders hohe Zählraten auf kleinen Schusspunkten mit niedrigen Energien, was zur Folge hat, dass die untersuchte Probe deutlich weniger Schaden nimmt (Schmidt et al., 2019). Mit dem EDS-Detektor konnten Elementverteilungsbilder der Elemente (Mg, Si, Mn, Fe, Sr, Na, Al, Cl, Ca) aufgenommen werden, wobei das Element Silizium von spezieller Bedeutung war. Die REM-Bilder wurden vor allem am Institut für Erdwissenschaften an der Karl-Franzens-Universität Graz ermöglicht und mit dem Rasterelektronenmikroskop der Marke Zeiss DSM 982 Gemini durchgeführt. Weiters wurden am Rasterelektronenmikroskop der Marke Zeiss Sigma 300 VP am Austrian Centre for Electron Microscopy and Nanoanalysis (FELMI-ZFE) in Graz mit Hilfe des EDS-Detektor (Oxford SDD 80) die EDS-Schildbilder erstellt. Die Proben für die Rasterelektronenmikroskopie aus Experiment 1 bestehen aus den Kunststoffen mit den darauf präzipitierten Mineralen, die in den Reaktoren ausgelagert waren. Die Proben aus Experiment 2 und 3 sind im Gegensatz zu den Proben vom Experiment 1 Bodensatzproben, die von den getrockneten Filtern, die die Festphase von der Lösung getrennt haben, abgeschabt und wurden als Streupräparate auf die leitende Folie des Stempels aus Edelstahl (12 mm Durchmesser) aufgetragen. Um eine erfolgreiche Rasterelektronenmikroskopie zu erreichen, muss man die mineralischen Proben mit einer elektrisch leitfähigen Schicht überziehen. Hierbei wurde eine Schicht aus Gold-Palladium gewählt, weil diese Formen und Topographien besonders gut darstellen lässt. Um diese leitfähige Schicht auf die Probe zu bringen, wurde der Bedampfer (Sputter) der Marke Edwards Pirani 500 six verwendet. Eine wichtige Rolle spielt die Bedampfungsdauer der Probe (200 Sekunden). Eine zu lange Bedampfungsdauer könnte kleine Objekte bzw. Objekte, die in Spalten oder Rissen sind, überdecken und somit unkenntlich machen. Wählt man die Dauer der Bedampfung zu kurz, ist die benötigte elektrische Leitfähigkeit der Materialien nicht vorhanden und die beschossenen Materialien laden sich elektrisch auf und erscheinen in den Abbildungen zu hell bzw. unscharf. Im Vergleich dazu ist es bei der Untersuchung der Proben am Rasterelektronenmikroskop des Austrian Centre for Electron Microscopy and Nanoanalysis nicht notwendig eine leitende Schicht aufzutragen, weil die Untersuchungen in Hochvakuum (> 10 Pa) durchgeführt werden. Das hat den Vorteil, dass die Detektoren des REM durch die Evaporation der Beschichtungen der Proben nicht verschmutzt werden (Stokes, 2008). Für die gesamte Untersuchung wurde eine verhältnismäßig geringe Beschleunigungsspannung von 5 Kilovolt verwendet, um die Kristallformen und Oberflächen der Präzipitate nicht zu zerstören. Es wurden 200 - 20000-fache Vergrößerungen gewählt, um eine breite Übersicht der mineralischen Aufwachsungen auf den Kunststoffen bis hin zu kleinen Details von organischen Materialien auf den Präzipitaten zu erlangen. Im Anschluss wurden die Bilder mit iFoto (Teil der Apple Software) für Kontrast, Helligkeit und Einblendungen von Maßstabsbalken und Details nachbearbeitet.

4.2.1.3 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Für die qualitative Phasenanalyse der präzipitierten Feststoffe aus den Reaktoren wurde das Röntgendiffraktometer Panalytical X'Pert Pro mit einer Kobalt-Röntgenröhre der TU Graz am Institut für Angewandte Geowissenschaften verwendet. Bei der Röntgendiffraktometrie wird auf Basis der Bragg-Gleichung kristallines Material auf dessen atomare Struktureigenschaften, genauer gesagt, die Symmetrieelemente des Kristallgitters untersucht. Durch Röntgenbeugung an den Netzebenen der kristallinen Phase können spezifische Beugungsmuster der mit der Probe wechselwirkenden Röntgenstrahlung detektiert werden. Die Intensität der detektierten Reflexe und die Winkellagen (bestimmte Einfallswinkel und Reflexionswinkel) im Diffraktogramm hängen von der Kristallstruktur ab und können dadurch eindeutig (quasi ein Fingerabdruck) betreffend die vorhandenen Phasen im Probengemenge unterschieden werden (Spieß et al., 2009). Es wurde hierbei ein Winkel von 4° bis 85° im 2θ -Bereich in Schritten von $\sim 0,1^\circ$ verwendet. Für jeden Messungsschritt wurde eine Messdauer von 40 Sekunden eingestellt. Das sind häufige Einstellungen für die Messung eines Übersichtsdiffraktogramms am Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Graz. Zur Auswertung der Peaks des Röntgendiffraktogramms wurde die Software Highscore Plus (Version 3.0d) herangezogen. Diese Software beinhaltet eine teilweise automatisierte Bestimmung möglicher kristalliner Phasen im Gemenge, kann aber die spezifischen Phasen in der Probe nicht direkt und eindeutig bestimmen. Highscore Plus schlägt von seiner Datenbank über darin enthaltene Röntgenbeugungsdiagramme und Kristallstrukturdaten Phasen vor, die dann manuell auszusuchen sind. Jedes vorgeschlagene Mineral, das den analysierten Peaks zugeordnet werden muss, hat seine typischen 2θ -Positionen (meist mehrere Peaks). Dabei muss hauptsächlich auf die Hauptpeaks der Minerale (hohe Intensität) geachtet werden, aber auch Peaks geringerer Intensität können von entscheidender Bedeutung sein. Hinsichtlich der Probenvorbereitung zur RDA-Messung wurde ein Teil der zuvor getrockneten und gewogenen Proben von den Filtern abgekratzt. Da genug Probenmaterial vorhanden war, musste man mit dem präzipitierten Material nicht sparsam umgehen. Die Präzipitate wurden in einem Achatmörser mit einem Achatpistill pulverisiert. Das Pulver wird dann in die Probenvorrichtung aus Edelstahl gegeben und soll nach Möglichkeit eine völlig plane Oberfläche ergeben. Um diese ebene Fläche zu erreichen, muss man mit einer Rasierklinge oder einem Glasplättchen auf dem Pulver und der Vorrichtung vorsichtig klopfen. Wichtig ist dabei, nicht zu viel Druck auf das Probenpulver auszuüben, ansonsten könnten sich die Kristalle bevorzugt einregeln und es würde bei der Probenmessung zu systematischen Fehlern, vor allem hinsichtlich der gemessenen Intensitäten kommen.

4.2.1.4 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Bei der FT-IR Spektroskopie gibt es mehrere Modi hinsichtlich Probenvorbereitung und Messprotokoll. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem ATR (attenuated total reflection) Modus gearbeitet. Hierbei handelt es sich um eine Reflexionstechnik an Grenzflächen zweier Medien mit unterschiedlicher Lichtbrechung. Es wird die innere Reflexion benutzt, das bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Strahlung an der Phasengrenze

zwischen optisch dünnerer Probe und optisch dichterem Medium (höherer Brechungsindex als Probe) beobachtet wird. In diesem Prozess pflanzt sich die elektromagnetische Strahlung durch Reflexion innerhalb des optischen Mediums fort. Bei der IR-Spektroskopie werden feste und flüssige Proben in das evaneszente Feld gebracht und die wellenlängenabhängige Absorption von Infrarotstrahlung gemessen. Feste Proben werden dabei möglichst nahe an die polierte Oberfläche des Lichtwellenleiters angepresst, um ein möglichst hohes Messsignal (Intensität durchgängiges versus absorbiertes Infrarotlicht) zu erhalten. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit werden Lichtwellenleiter eingesetzt, in denen der Messstrahl mehrfach reflektiert wird. Ein Vorteil der ATR-Spektroskopie ist, dass die auf das ATR-Element aufgetragenen Proben, wie wässrige Lösungen, kristalline und amorphe Pulver (Filme oder Pulver) gemessen werden können. Bei Flüssigkeiten, wie in diesem Fall die analysierten Lösungen der Inhibitoren, ist das Anpressen der Probe nicht möglich. Der Infrarotstrahl richtet sich auf einen optisch dichten Kristall (Diamant), wodurch eine evaneszente Welle entsteht und diese von dort aus weiter auf die Probe trifft, in die Probe nur 0,5 - 5 μm tief eindringt und dann wieder zurück auf den Kristall fällt, bevor sie in den Detektor geht. Das System erzeugt und berechnet (Fourier-Transformation) dann ein Spektrum im Infrarot-Wellenlängenbereich. Dagegen können Materialien mit rauen Oberflächen und grobe Pulver oft nicht in ausreichenden Kontakt mit dem ATR-Kristall gebracht werden. Pulver bzw. weichere Festphasen werden daher mit einem Stempel auf dem Kristall angepresst (Druckanzeige in der Software: optimal sind 150 N/cm^2 (Newton/Fläche = Druck)). Auf der y-Achse des Spektrogrammes wird die Transmittance (Durchlässigkeit) oder alternativ die Absorption von Infrarotstrahlung (mittleres Infrarot) in Prozent und auf der x-Achse die Wavenumber (Wellenzahl) geplottet. Der typische Wellenzahlbereich bei dieser Analyse liegt im Bereich von 500 - 4000 cm^{-1} . Die Durchlässigkeit steht hierbei für die Menge des Infrarotlichtes, das durch die zu bestimmende Probe gelangt ist, und die Wellenzahl ist invers proportional zur Wellenlänge, die ihrerseits direkt proportional zur Frequenz und Energie steht. Wenn nun Energie als Welle beschrieben wird, verwendet man die Bezeichnungen Frequenz und Wellenlänge. Die Frequenz ist die Anzahl der Wellen, die in einer Sekunde durch die Probe gelangen und die Wellenlänge beschreibt die Distanz von einem Peak zum nächsten Peak. Daraus folgt, dass die Wellenzahl die Anzahl der Wellen pro Länge beschreibt. Die Methode der Analyse für Flüssigkeiten wurde für die verschiedenen Inhibitoren (Wirkstoffe und Produkte) in allen drei Experimenten angewendet und ist daher als besonders wichtig für diese Arbeit zu sehen. Durch diese Methode kann man die grünen Inhibitoren hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und besonders der darin vorhandenen funktionellen Gruppen charakterisieren. Typische Gruppen dafür sind die Carboxygruppe (-COOH), Hydroxylgruppe (-OH), Carbonylgruppe (-CO), Aminogruppe (-NH₃), Phosphatgruppe (-PO₄³⁻) und Methylgruppe (-CH₃). Weiters war diese Methode für die Experimente 2 und 3 zur weiterführenden Mineralidentifikation wichtig, da nur geringe Mengen der Präzipitate aus den 180 ml Reaktoren vorhanden waren und somit eine RDA-Analyse nicht möglich war.

4.2.2 Untersuchungen der wässrigen Lösungen

Die gemessenen hydrochemischen Daten wurden für weiterführende Berechnungen von aus- gesuchten Parametern (z. B. Ionenbilanz, Sättigungszustände) in das Softwarepaket Aqua- Chem 2014.2 (www.waterloohydrogeologic.com/aquachem/) eingelesen und über den Com- putercode PHREEQC Interactive 3.4. (Parkhurst und Appelo, 2013) ausgewertet.

4.2.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert ist eine grundlegende Größe in der Wasseranalytik. Der pH-Wert ist laut Defini- tion die Gleichgewichtskonstante bei der Dissoziation von Wasser (Autoprotolyse) zu einem positiv geladenen Wasserstoff-Ion oder Hydronium-Ion (H_3O^+), addiert mit einem negativ ge- ladenen Hydroxid-Ion. Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoff- Ionen-Aktivität in der Lösung. Bei 25 °C liegt der pH- Wert in reinem Wasser bei $\text{pH} = 7$. Das heißt, die H^+ - Aktivität beträgt $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Da die Bedingung einer ausgeglichenen Ladungs- bilanz erfüllt sein muss, beträgt die OH^- -Aktivität ebenfalls $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Das Ionenprodukt des Wassers (K_w) liegt dabei bei $1 \cdot 10^{-14}$ mol²/l². Daraus folgt, dass bei einem Temperaturan- stieg der neutrale Punkt vom pH-Wert = 7 geringer wird. So beträgt der K_w bei 30 °C etwa $1,45 \cdot 10^{-14}$ mol²/l² und der Neutralpunkt ist nicht mehr bei $\text{pH} = 7$, sondern ist auf $\text{pH} = 6,92$ ge- sunken (Wisotzky, 2011). Der pH-Wert wurde in dieser Arbeit auf verschiedene Art gemessen. Im Experiment 1 wurden punktuelle Messungen mit dem Kombigerät bei jeder Probenahme ($n=5$) durchgeführt und mit Hilfe der pH-Sensoren der Firma Logotronic wurde ein kontinuier- liches Monitoring der Lösungen über den gesamten Verlauf des Experimentes im Koralmtun- nel durchgeführt. Dieses Monitoringsystem der Firma Logotronic misst kontinuierlich, man kann selbst einstellen, in welchem zeitlichen Intervall Daten gemessen werden sollen. Im Ex- periment 1 (Tunnel) wurden alle 15 Minuten und in Experiment 2 und 3 (Labor) wurden alle 5 Minuten Messpunkte definiert. Die pH-Elektrode des Kombigerätes ist eine SenTix41 Gel- Elektrode, diese hat gegenüber einer Glas-Elektrode den Vorteil, dass sie deutlich robuster und somit für die Gegebenheiten im Tunnel besser geeignet ist. Wichtig bei der punktuellen Messung mittels Kombigerät ist, dass man die Elektroden in der Lösung bewegt und kurz ab- wartet (> 30 Sekunden), damit eine zuverlässige Messung durchgeführt werden kann. Im Ex- periment 2 wurde ausschließlich kontinuierliches Monitoring mittels pH-Sensoren der Firma Logotronic und den neuen optischen Lichtsensoren von Pyroscience betrieben. Die Funktion dieser optischen Lichtsensoren basiert auf die Anregung des erzeugten roten Lichtes. Auch bei den optischen Lichtsensoren wird kontinuierlich gemessen und man kann selbst ein Messin- tervall definieren. Hier wurden auch 5 Minuten als Messintervall definiert.

Optische Sensoren zur pH-Messung

Für das Experiment 2 wurden optische Sensoren zur Messung bzw. zum kontinuierlichen Mo- nitoring des pH-Wertes verwendet. Diese Lichtsensoren und viel mehr das eigentliche Mess- gerät bzw. Ausgabegerät, der „FireStingO₂“, sind Produkte der Firma Pyroscience. An diesem FireStingO₂ ist es möglich, vier Kanäle für die pH-Wert Messungen, plus einen Kanal, der fix

für eine Temperaturmessung vorgesehen ist, gleichzeitig zu messen. An diesem Ausgabegerät sind vier Sensoren angeschlossen, die in vier verschiedenen Reaktoren mit den Versuchslösungen hängen. Über die Software Pyro5, die auf einem Laptop installiert ist, kann man einige Einstellungen, wie z. B. Messintensität, Messdauer, Messintervall etc. für die Messung einrichten. Die verwendete REDFLASH- Technologie basiert auf Anregung mittels Infrarotlicht und nutzt die NIR (nahes Infrarot) Emission des pH-Sensors, um die stets vorhandene Hintergrundfluoreszenz wegrechnen zu können. Diese Messsensoren haben an ihrer Spitze eine spezielle Folie, die dem Aussehen nach einer Kontaktlinse ähnlich ist. Diese hat einen Durchmesser von 3 mm und wird von einem 30 mm Edelstahlgehäuse eingeschlossen und geschützt. Man kann mit diesen Sonden auch kontaktlose Messungen (außerhalb einer wässrigen Lösung) durchführen, indem man die Sonden am Glas (hochwertiges Glas) des Behälters befestigt und die dazugehörige Folie am inneren Rand des Glases. Das war bzw. ist in diesem Fall nicht notwendig, deshalb hat man die Sonden einfach in die Lösung gehängt. Es gibt für die Folien verschiedene pH-Bereiche, das heißt, die Auswahl und Kalibration der Folien geschieht für einen zuvor anvisierten pH-Bereich. Für einen pH-Bereich von ungefähr 2, 7 und über 9 gibt es eine eigene Folie. In diesem Fall wurde die Folie für den pH-Bereich um 7 verwendet. Durch die REDFLASH-Technologie war es möglich, die pH-Werte kontinuierlich zu messen. Der „FireStingO₂“ hat Abmessungen von 68 x 120 x 30 mm und auch die Messsensoren sind mit 30 mm sehr kompakt. Ein weiterer großer Vorteil dieses Gerät ist es, dass man es an einer USB-Schnittstelle an einem Laptop anschließt und dadurch lediglich eine geringe Stromversorgung für den Laptop sichergestellt werden muss. Der pH-Wert ist insbesondere für diese Arbeit, vor allem im Karbonat-System ein sehr wichtiges hydrochemisches Werkzeug, da die Präzipitation bzw. Lösung von Kalziumkarbonat nach den Umschlagspunkten (Maximum oder Minimum) des pH-Wertes während der kontinuierlichen Aufzeichnung (Monitoring) beginnt.

4.2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Messtechnisch wird die elektrische Leitfähigkeit auf einen Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm bezogen. Dieser Würfel bezieht sich auf den vordersten Teil der Elektrode. Der elektrische Leitwert wird in der Einheit Siemens (S) angegeben und entspricht dem Kehrwert des elektrischen Widerstandes (Abb. 11). Die elektrische Leitfähigkeit hat die Einheit (S/cm.) In der Hydrochemie wird aber meistens die Einheit ($\mu\text{S}/\text{cm}$) angewendet, weil die Leitfähigkeit in Wässern sehr gering ist. Es wurde kontinuierliches Monitoring der elektrischen Leitfähigkeit in allen drei Experimenten mittels der Sensoren der Firma Logotronic durchgeführt. Bei diesem Monitoringsystem wird kontinuierlich gemessen und man kann selbst ein Intervall mit Messpunkten definieren. Im Experiment 1 im Koralmtunnel wurden die Messpunkte in einem Intervall von 15 Minuten gesetzt und im Experiment 2 und 3 im Labor wurde das Intervall auf 5 Minuten reduziert. Zusätzlich wurden während der Probenahmen (5-mal im Experiment 1) punktuelle Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mittels Kombigerät (Firma WTW) und TetraCon 324 Elektroden durchgeführt. Wie schon bei der Messung des pH-Wertes ist es auch bei der punktuellen Messung mittels Kombigerät wichtig, dass man die Elektroden in der Lösung bewegt und kurz wartet (> 30 Sekunden), damit eine zuverlässige Messung durchgeführt

werden kann. Die elektrische Leitfähigkeit als Absolutwert, sowie deren Variation ist für die Präzipitation und Lösung von Mineralen (speziell im Karbonat-System) von großer Bedeutung. Deshalb ist die elektrische Leitfähigkeit mitunter eine der wichtigsten Parameter in und für diese Arbeit. Man erkennt an ihr, wann Präzipitation (Senkung der elektrischen Leitfähigkeit) und Lösung von ionischen Festphasen (Steigung der elektrischen Leitfähigkeit) stattfinden. Um einen Überblick des gelösten Feststoffgehaltes einer Wasserprobe und für die spätere Modellierung mit PHREEQC (Parkhurst und Appelo, 2013) zu erhalten, ist die elektrische Leitfähigkeit ein sensibler, quantitativer Parameter.

$\kappa = \frac{l}{A \cdot R}$	<p>κ..... elektrische Leitfähigkeit</p> <p>l..... Elektrodenabstand</p> <p>A..... Elektrodenquerschnittsfläche (cm²)</p> <p>R..... elektrischer Widerstand (Ω = 1/S)</p>
--------------------------------	---

Abbildung 11: Wichtige Parameter der elektrischen Leitfähigkeit.

4.2.2.3 Titration

Die Bestimmung der Karbonatalkalinität (als HCO₃⁻), genauer gesagt, der Hydrogenkarbonat-Konzentration in der Lösung wird mittels azidimetrischer Titration erreicht. Dabei macht man sich zunutze, dass bei einem pH-Wert von < 4,3 durch Zugabe von H⁺ das gesamte HCO₃⁻ komplett zu H₂CO₃ protoniert. Bei der Titration selbst wird schrittweise HCl zugeführt (tröpfelnd), bis die Lösung den pH-Wert 4,3, welcher ein sogenannter Umschlagspunkt (z. B. angezeigt durch Farbänderung bzw. einen Farbindikator) ist, erreicht. Die dafür benötigte Säuremenge ist die so genannte „Säurekapazität bis pH 4,3“, denn ab diesem pH-Wert existieren praktisch keine HCO₃⁻-Ionen mehr in der Lösung. Für die Bestimmung der Karbonatalkalinität wird vorausgesetzt, dass quantitativ lediglich Kohlensäure (Karbonat) Spezies und OH⁻-Ionen vorhanden sind und folglich titriert werden (Wisotzky, 2011). Diese Messung bzw. Ermittlung des Umschlagspunktes wurde bereits im Tunnel bei Experiment 1 mit Hilfe der Titration und der Titrierbürette der Firma Bürkle Germany durchgeführt. Diese Methode wurde bei jeder Probenahme (n=5) durchgeführt. Als Indikator wurde Methyl-Bromcresolgrün in Ethanol verwendet. Auf 20 ml Probenlösung hat man zwei Tropfen des Indikators mittels Pipette eingetroppt, dadurch hat sich die Lösung blau gefärbt. Die HCl Lösung (0,05 M) wurde anschließend langsam eingetroppt, bis der Umschlagspunkt erreicht wurde und sich die Farbe der Lösung auf blassbraun geändert hat. Somit hat sich an der Titration der Verbrauch der HCl-Lösung ablesen lassen, der in die untenstehende Gleichung eingesetzt wurde. Das Ergebnis dieser Gleichung ergibt den HCO₃⁻-Gehalt in Milligramm pro Liter der Lösung. Im Experiment 2 und 3, die im Experimentallabor stattgefunden haben, wurde mittels des Titrators der Firma Schott, der Marke TitroLine alpha plus TA20 Plus, gemessen. Der Titrator ist an einem Probenwechsler der Marke TW alpha plus und an einem Computer mit der Software Titrisoft, die den Messvorgang automatisiert durchführt, angeschlossen. Für die Titration im Labor wurde eine

Probenmenge von 25 ml (davon 5 ml Probe und 20 ml MilliQ-Wasser) benötigt, um sicherzustellen, dass die pH-Sonde und die Sonde, die das HCl beimischt, komplett in die Lösung eintauchen. Die Titration wurde mittels einer 0,01 molaren HCl durchgeführt. Wichtig bei der Messung ist, dass die gesamte Anlage vor der Messung durchgespült wird. Dadurch wird gewährleistet, dass keinerlei residuale HCl in den Schläuchen der Anlage vorhanden ist. Weiters muss vor der Messung die installierte pH-Elektrode mit einer 2-Punkt Kalibration anhand spezieller Pufferlösungen (Na_2CO_3 - Natriumkarbonat und $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ - Trishydroxymethyl-aminomethan) eingestellt werden. Anschließend muss man die Messparameter, die genaue Position der Probe im Probenwechsler, wo im Probenwechsler zwischen den Messungen der Proben gespült werden soll, wie lange zwischen Messungen gespült werden soll (5 Sekunden) und wie viele Proben vorhanden sind, definieren. Wichtig ist, dass man im System jede Probe an der richtigen Position definiert und bestimmt, welche Messmethode (K_S -Wert 10mmol) durchgeführt werden soll. Die Titration der Lösungen wurde im Experiment 2 und 3 nur am Anfang und am Ende des jeweils über mehrere Tage laufenden Experimentes durchgeführt, da nicht genug Lösung in den Reaktoren zur Verfügung stand, um bei jeder Probenahme 5 ml für die Titration zu verwenden. Man kann anhand des Hydrogenkarbonat-Gehaltes ablesen, ob es sich um ein karbonatisches Wasser handelt und wie viel Karbonat in der Lösung vorhanden ist. Somit hat diese Methode für die Experimente einen ähnlichen Stellenwert wie die IC-Analyse von Ca^{2+} .

4.2.2.4 Ionenchromatographie (IC)

Die IC ist eine Flüssigkeitschromatographie, die Ionen-Austausch-Harze verwendet, um die Ionen zu separieren. Dabei kommt es zu chemischen Ionenaustauschvorgängen zwischen Ionen in der Lösung (mobile Phase) und Ionen (positiven oder negativen Vorzeichens) an der Oberfläche eines nahezu unlöslichen, hochmolekularen Feststoffes (Adsorption an stationärer Phase) in der Trennsäule. Je nach Retentionsvermögen (Adsorption vs. Zeit) der gelösten Ionen treten die jeweiligen ionaren Spezies als bestimmte Trennbanden im gemessenen Chromatogramm auf. Die absoluten Konzentrationen der Kationen und Anionen werden mittels sensitiver Detektoren bestimmt, welche auf einer Messung der elektrischen Leitfähigkeit basieren (Skoog et al, 2013). Hierbei ist wichtig, dass die elektrische Leitfähigkeit von $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ möglichst nicht überschritten wird, weil sonst geringe Nachweisgrenzen überschritten werden und manche Elemente nicht oder falsch nachgewiesen werden. Sollte die Leitfähigkeit also zu hoch sein, müsste man die Lösung mit Reinstwasser gravimetrisch oder volumetrisch in einem genauen Verhältnis (Verdünnungskoeffizient wird notiert) verdünnen. Die verwendeten Geräte sind ein Dionex ICS-3000, welches einen Eluent-Generator und ein zusätzliches duales Pumpensystem, ein Detektor-Chromatographie-Modul und einen Autosampler angeschlossen hat. Die Nachweisgrenze der jeweiligen Ionen liegt bei $0,01 - 0,10 \text{ mg}/\text{l}$ und hat eine Messpräzision von $< \pm 3 - 5 \%$. Diese Methode wurde in allen drei Experimenten verwendet. Im Experiment 1 wurden fünf Beprobungen pro Lösungsreaktor, im Experiment 2 wurden sechs Beprobungen pro Lösungsreaktor und im Experiment 3 wurden fünf Beprobungen pro Lösungsreaktor durchgeführt. Analysiert wurden im Experiment 1 die Ionen Natrium (Na^+), Kalium (K^+),

Magnesium (Mg^{2+}), Kalzium (Ca^{2+}) und Chlorid (Cl^-). Im Experiment 2 wurden nur die Ionen (Na^+), Kalium (K^+), Kalzium (Ca^{2+}) und Chlorid (Cl^-) analysiert, weil man die Lösungszusammensetzung der Reaktionslösung gekannt hat und somit andere Ionen ausgeschlossen werden konnten. Im Experiment 3 wurden ausschließlich die Ionen Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}), Kalzium (Ca^{2+}), Chlorid (Cl^-), Nitrate (NO_3^-) und Sulfate (SO_4^{2-}) analysiert, weil man, wie auch schon bei dem Experiment 2, die Lösungszusammensetzung kannte. Die Methode der Messung mittels Ionenchromatographie ist für diese Arbeit besonders wichtig, da sie die Elemente und die Konzentration (mg/l) der untersuchten Lösungen zu verschiedenen Zeitpunkten in den Experimenten definieren kann.

4.2.2.5 Induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)

Bei dieser Methode werden verschiedene Elemente einer Probe in Lösung mit einem Argon-Plasma (bis 10000 Kelvin) ionisiert. Gemessen wird die charakteristische Licht-Emission der atomaren Bestandteile im ultravioletten und sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Zu Beginn der Messung haben die Proben Raumtemperatur. Sie werden mittels peristaltischer Pumpe in den Zerstäuber gepumpt. Das zerstäubte Probenaerosol wird nun vom Argon stark erhitzt und es kommt zu einem Übergang der Valenzelektronen in energetisch höhere Orbitale und befindet sich nun in einem angeregten Zustand. Kehren diese angeregten Elemente wieder in ihren Ausgangszustand zurück, entstehen Lichtspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich. Das emittierte Licht wird durch einen Monochromator aufgespalten. Danach wird die Intensität der einzelnen elementspezifischen Wellenlängen durch einen Detektor ermittelt. Die Analyse wurde mit einem Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 8300, an dem ein Autosampler der Marke Perkin Elmer S10 angeschlossen ist, durchgeführt. Bei der Probenvorbereitung wurden die Probenbehältnisse mit ca. 1 ml einer 33 % HNO_3 gefüllt, um sich später das Ansäuern zu ersparen bzw. eine Veränderung der Wässer von der Probenahme im Tunnel bis zur Analyse möglichst gering zu halten. Im Tunnel wurden die Plastikbehälter bis ca. 30 ml mit der Probe aufgefüllt. Eine Verdünnung der Probe im Labor war nicht nötig, da die Leitfähigkeit unter 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Richtwert) lag. Die Nachweisgrenze der jeweiligen Elemente liegt bei 1 - 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ und die Analyse hat eine Messpräzision von $< \pm 5 \%$. Die ICP-OES - Analyse wurde für die Proben des Experimentes 1 und für die mit der Säure von den Sonden (elektrische Leitfähigkeit und pH) gelösten Proben im Experiment 3 verwendet. Im Experiment 1 wurde diese Methode verwendet, um spezifische Elemente, die nicht mit der ionaren Methode der IC analysierbar sind, zu bestimmen. Bei Experiment 3 wurde sie verwendet, um die geringen Mengen der Präzipitate in der Lösung von 6-prozentiger HNO_3 (die verwendet wurde, um die Sonden abzuspülen) analysieren zu können. Im Experiment 1 wurden die Elemente Kalzium (Ca), Eisen (Fe), Kalium (K), Lithium (Li), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Silizium (Si) und Strontium (Sr) analysiert.

4.2.2.6 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Mit dieser Methode wird der gelöste organische Kohlenstoff gemessen. Grundsätzlich wird bei der Messung eine homogenisierte Probe, die zuvor bei der Probenahme filtriert wurde, gemessen. Nur am Anfang und am Ende jedes Experimentes wurde eine Probe für diese Analyse entnommen. Nach der Aufnahme der Probe, bei der Probenahme mit einer Spritze, wird grundsätzlich darauf geachtet, dass die Lösung durch einen Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm Maschenweite) in das entsprechende Gefäß gegeben wird. Es müssen ca. 20 ml Probe in dem Probengefäß vorhanden sein, damit die Nadel, die mit der Pumpe verbunden ist, ausreichend Probe ansaugen kann. Von einem Autosampler werden über eine Dosierpumpe die Proben angesaugt. Das DOC wird an dem Institut für Angewandte Geowissenschaften an der TU Graz mit der Methode des NPOC (nicht austreibbarem organischen Kohlenstoff) gemessen. Bei allen Experimenten wurde die Analyse mit dem Gerät der Marke Shimadzu TOC-V-CPH durchgeführt. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,1 - 0,2 mg/l und die Analyse hat eine Messpräzision von $< \pm 5 \%$. Vor der Analyse muss die Probe mit einer 2 normalen HCl-Säure auf einen pH-Wert < 2 angesäuert werden. Dadurch werden die Karbonate und Hydrogenkarbonate vollständig zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) umgesetzt. Das Kohlenstoffdioxid wird durch ein Internspülgas (Sauerstoff) aus der Probenlösung gespült. Der nicht ausblasbare Kohlenstoff wird in einem nicht-dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) gemessen. Die gemessene Konzentration wird in Abhängigkeit mit der Zeit erfasst und ergibt somit ein Integral (als Peakfläche dargestellt), das die Menge (mg/l) des freigesetzten Kohlenstoffes zeigt. Ziel dieser Methode war es, das Verschwinden der organischen Substanz der Inhibitoren aus den Versuchslösungen verfolgen und nachweisen zu können.

4.2.2.6 Sättigungsindex (SI)

Der Sättigungsindex (SI) wurde in dieser Arbeit im Rahmen der hydrochemischen Modellierung berechnet (PHREEQC). Er ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Abscheidungs- und Auflösungsverhalten eines Feststoffes aus wässriger Lösung. Das Produkt, der aus gemessenen hydrochemischen Daten einer Wasseranalyse ermittelten Stoffaktivitäten, wird als Ionenaktivitätsprodukt (IAP) bezeichnet. Dieses Ionenaktivitätsprodukt kann mit der Löslichkeitskonstante verglichen werden, um eine Aussage zur Mineralphasensättigung zu erhalten. Das wird als Sättigungsgrad oder logarithmischer Sättigungsindex (siehe Abb. 12), der meistens verwendet wird, bezeichnet.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_L^a}$$

Abbildung 12: Definition des Sättigungsindex

Ist der $SI > 0$, ist die Lösung, bezogen auf eine bestimmte Mineralphase, übersättigt. Ohne Beachtung der kinetischen Effekte, d. h. rein thermodynamisch betrachtet, sollte eine Ausfällung eintreten. Für $SI = 0$ ist die Lösung an der betreffenden Mineralphase gesättigt und das Lösungsgleichgewicht eingestellt. Bei einem $SI < 0$ ist die Lösung untersättigt und es kann nur zu einer Lösung des Feststoffes kommen. Man muss immer bedenken, wenn eine natürliche

Lösung über- oder untersättigt ist, muss es nicht unbedingt zu Fällung bzw. Lösung kommen, da durch eine reaktionskinetische Hemmung beide verzögert werden können (Wisotzky, 2011). Besonders wichtig für diese Arbeit sind die SI-Werte, da man an ihnen die möglichen Zeitpunkte der Präzipitation der Minerale Kalzit und Aragonit modellieren kann. Die berechneten SI-Werte sind bei den hier dargestellten Experimenten ein wichtiges Werkzeug, um mögliche Voraussagen bzw. zeitliche Entwicklungen der Fluid-Solid Wechselwirkung erklären zu können. Dabei muss beachtet werden, dass ein SI-Wert größer als 0 auf einer logarithmischen Skala bedeutet, dass die Lösung hinsichtlich einer Fest- oder Gasphase übersättigt ist und diese thermodynamisch (energetisch) betrachtet, präzipitieren bzw. entgasen muss. Ist der SI-Wert genau 0, ist die Lösung hinsichtlich der betreffenden Phase gesättigt und ist der SI-Wert kleiner als 0, geht ein Mineral bevorzugt in Lösung.

4.2.3 Gasphase

4.2.3.1 CO₂-Monitoring mittels CORA Datenlogger (Koralmtunnel)

CO₂-Partialdruck-Monitoring ist ein wichtiger Aspekt in Hinsicht auf die möglichen Präzipitationen und Lösung in wässrigen Lösungen, speziell im Karbonatsystem. CORA ist ein Monitoringgerät, das CO₂, Luftdruck und Temperatur messen kann (Luetscher und Ziegler, 2012). Dabei kann man ein Messintervall von 5 Minuten bis 48 Stunden einstellen. Das Gerät wird von sechs internen typischen AA Alkaline Batterien (9V) für mindestens einen Monat betrieben. Erhöht man das Messintervall aber auf 4 Stunden, ist eine konstante Messung bis zu einem Jahr möglich. Für Messzeiträume mit kleineren Intervallen besteht auch die Möglichkeit eine externe Batterie anzuschließen. Für diese Arbeit wurde ein Intervall von 15 Minuten gewählt. Im Gerät wird eine nicht-dispersive Messmethode mit zwei Bandbreitenfiltern zur Identifikation von charakteristischen Absorptionslinien eines ausgewählten Wellenlängenbereiches im Infrarotbereich genutzt. Das Gerät verspricht eine Genauigkeit von < 3 %, was in Versuchen 0 bis 8000 ppmv (parts per million volume) getestet wurde. Diese Methode wurde ausschließlich im Experiment 1 angewendet, da im Tunnel die Entwicklung des CO₂-Partialdruckes eine große Rolle für die Präzipitation und Lösung der wässrigen Lösungen spielt. Das Gerät wurde im hinteren Drittel des Querschlages, in dem das Experiment stattgefunden hat, hinter einem großen Wassertank (5 m von den Reaktoren entfernt) aufgestellt, um sicher zu gehen, dass bei der Aufzeichnung der Daten die Baustellenfahrzeuge im Tunnel diese nicht verfälschen.

4.2.3.2 Temperatur- und Luftfeuchte Monitoring mittels HOBO-Datenlogger (Koralmtunnel und Experimentallabor)

Die Temperatur der Umgebung wurde hinsichtlich des Einflusses auf die Präzipitation und Lösung im Experiment 1 und 3 mit dem Datenlogger der Marke HOBO MX2300 geloggt. Hierbei wurde speziell darauf geachtet, wie sich die Temperatur in der Tunnelatmosphäre bzw. die Raumtemperatur im Experimentallabor im Laufe der Experimente verändert und ob damit ein

Zusammenhang mit anderen Parametern (z. B. $p\text{CO}_2$) hergestellt werden kann. Weiters kann mit dem HOBO Datenlogger auch die relative Luftfeuchte gemessen werden. Er misst mit einer Genauigkeit von $0,25\text{ }^\circ\text{C}$ und Temperaturen von -40 bis $+70\text{ }^\circ\text{C}$. Die relative Luftfeuchte kann mit einer Genauigkeit von $2,5\%$ im Bereich von $10 - 90\%$ relativer Luftfeuchte gemessen werden. Wenn die Luftfeuchte zwischen 90 und 100% liegt, sinkt die Genauigkeit auf $3,5\%$ ab. Der HOBO Datenlogger ist sehr klein ($10,8 \times 5,08 \times 2,24\text{ cm}$), leicht ($< 100\text{ g}$) und wird mit einer $2/3$ AA Lithium Batterie betrieben. Bei einem Messintervall von einer Minute und ausgeschaltetem Bluetooth, das für die Datenübertragung auf Handy oder Tablett nötig ist, soll eine Messung über 2 Jahre möglich sein. Für diese Arbeit hat die Lufttemperatur-Messung hinsichtlich der Temperatur der wässrigen Lösung einen deutlich höheren Stellenwert, als die relative Luftfeuchte.

4.2.4 Isotopenanalysen

Die Analysen der Kohlenstoffisotope ($\delta^{13}\text{C}$ - Analyse) wurde in der Firma AquaConSol GmbH mit Hilfe des DELTAplus XP Continous Flow Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (CF-IRMS) der Firma Thermo Fisher Scientific, welches mit einem automatisierten Online- Probenvorbereitungssystem (Gasbench 2) gekoppelt ist, durchgeführt. Parallel zu den Proben wurden ein hauseigener Kalzit Standard und zwei internationale Referenzmaterialien (NBS_19 und NBS_18) gemessen. Die Messung erfolgt mit einer Phosphorsäure-Methode. Diese Methode wird deshalb verwendet, da in dem DIC-Röhrchen eine Reaktion vonstattengeht, in der das freiwerdende CO_2 sich mit dem Trägergas Helium vermischt. Die Gasmischung wird über ein Open-Split Interface in das CF-IRMS transferiert und gemessen. Die normalisierten Werte sind auf die VPDB-Skala bezogen und befinden sich im Promille-Bereich. Die Genauigkeit der Messung der $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse liegt bei $0,1\text{ ‰}$. Die Messung der Isotope Deuterium (^2H) und Sauerstoff (^{18}O) erfolgte mittels Wavelength-Scanned Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (WS-CRDS) (Brand et al., 2009; Gupta et al., 2009), wobei für die Messungen ein WS-CRDS-System des Typs L2140-i der Firma Picarro Inc. eingesetzt wurde. Das aufgebaute System besteht aus einem Lasermodul, einer Verdampfer Einheit und einem automatischen Probengeber für die flüssigen Proben. Im Spektrometer wird trockener Stickstoff (N_2) als Arbeitsgas eingesetzt. Die WS-CRDS-Messungen erfolgen in einem vordefinierten und automatisierten Messzyklus, bei dem nach mehrmaligem Spülen des Verdampfers mit trockenem Stickstoff, zunächst mit Hilfe des Autosamplers, ein aliquoter Teil der Wasserprobe von ca. $1,8\text{ }\mu\text{l}$ in die vorgeheizte Verdampfer Einheit (110°C) eingespritzt wird. Das entstehende Stickstoff-Wasserdampfgemisch ($\text{CH}_2\text{O} \approx 20000\text{ ppm}$) wird anschließend über eine Ventilsteuerung in die Messzelle überführt und dort mehrfach gemessen. Nach Beendigung der Messungen werden die Mittelwerte der gemessenen Isotopengehalte gespeichert, die Messzelle und die Verdampfer Einheit evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach erfolgt die nächste Probeninjektion. Die Dauer einer Messreihe nach erfolgter Probeninjektion beträgt bei dem beschriebenen Messzyklus ca. 9 Minuten (im Hochpräzessionsmodus). Von jeder untersuchten Wasserprobe werden hintereinander acht Injektionen durchgeführt, von denen jeweils die letzten fünf Messungen für die Mittelwertbildung herangezogen werden. Die Normalisierung der Rohdaten auf die

internationale VSMOW Skala erfolgte auf der Grundlage hauseigener Wasserstandards. Die Standardabweichungen bei den Isotopenmessungen von für $\delta^2\text{H}$ liegen bei $\pm 0,5$ ‰ und für $\delta^{18}\text{O}$ bei $\pm 0,08$ ‰. Ziel dieser Methoden war es, die mögliche Entgasung und Absorption von CO_2 , sowie die mögliche Fällung von Kalziumkarbonat aus der wässrigen Lösung zeitlich zu rekonstruieren. Weiters kann man die organische Substanz der Inhibitoren mittels dieser Methode nachweisen und somit auch das Verschwinden dieser Substanz aus der Versuchslösung im Laufe der Experimente verfolgen.

4.2.5 Herstellung einer Vaterit-Synthese

Um einen Vergleich der FT-IR Spektren der Bodensatzproben aus den Experimenten 2 und 3 mit den CaCO_3 -Mineralphasen zu gewährleisten, musste ein Vaterit-Standard hergestellt werden. Da der Vaterit instabil ist und vor allem in natürlichen Settings eher selten anzutreffen ist, war zu diesem Zeitpunkt am Institut kein Standard vorhanden, wie z. B. ein Kalzit-Standard. Mit Hilfe eines Rezeptes von Rodriguez - Blanco et al., (2016) wurde eine Vaterit-Synthese hergestellt. Dieses Rezept beschreibt, wie jeweils eine Stock-Solution von 1 molare Na_2CO_3 und 1 molarer CaCl_2 herzustellen ist. Die berechneten Reinsubstanzen (Firma Roth), die in pulveriger Form vorlagen, wurden in einem Becherglas eingewogen und auf 100 ml mit MilliQ-Wasser aufgefüllt. Beide Mischungen wurden in ihrem Becherglas auf einer magnetischen Rührplatte aufgelöst. Das dauerte einige Minuten. Nachdem das Pulver zur Gänze aufgelöst war, wurden 20 ml jeder Lösung in ein eigenes Becherglas gefüllt. Danach wurde die Na_2CO_3 -Lösung in ein ungebrauchtes Becherglas mit einem Magnetstab (Rührfisch, der die beiden Lösungen vermischt) geschüttet und anschließend wurde die CaCl_2 -Lösung beigemischt. Danach konnte man sofort eine Reaktion erkennen, da sich die beiden Lösungen in eine milchig weiße Lösung (ACC-amorphes Kalzium-Karbonat) verwandelten. Nach exakt 10 Minuten wurde die vermischte Lösung mit einer Unterdruckfiltrationseinheit durch einen Filter (Maschenweite von $0,45 \mu\text{m}$) gefiltert, der anschließend mit Ethanol abgespült wurde. Das Ethanol soll verhindern, dass die Reaktion weiterläuft und Kalzit entsteht. Danach wurde der Filter für einige Stunden im Trockenschrank bei 40°C getrocknet und stand dann für weitere Untersuchungen bereit. Die FT-IR Analyse der hergestellten Vaterit-Synthese wurde als Vaterit-Standard für die Bestimmung des Vaterits hergestellt, um den aus einigen Lösungen im Experiment 2 und 3 präzipitierten Vaterit zu bestimmen. Die Synthese zeigt den typischen Vaterit-Peak bei der Wellenzahl 744 cm^{-1} , also an der indikativen Stelle im Infrarotspektrum (siehe Abb. 13). Um die FT-IR Analyse der Vaterit-Synthese zu bestätigen, wurde mit der Probe eine RDA-Analyse durchgeführt (siehe Abb. 14), die ergeben hat, dass die Probe zu 98,2 % aus Vaterit und 1,8 % aus Kalzit besteht, was ein gutes Ergebnis ist.

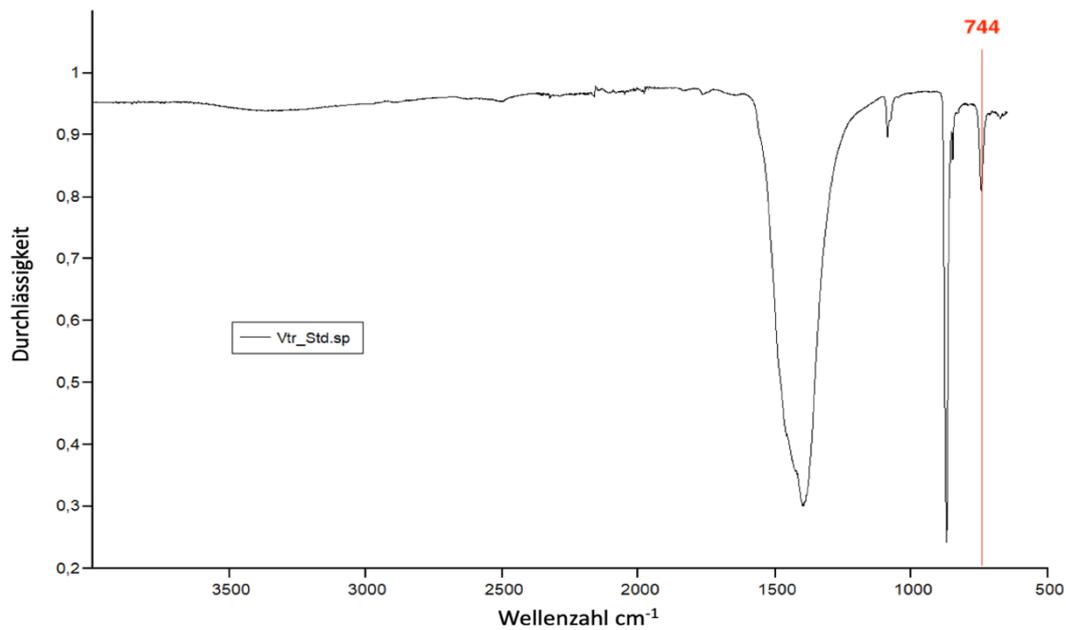


Abbildung 13: FT-IR Spektrum der für dieses Experiment eigens hergestellten Vaterit-Synthese (Standard) zum Vergleich mit den während des Experiments kristallisierten CaCO₃ Präzipitaten; zeigt den charakteristischen Peak für Vaterit an der Wellenzahl von 744 cm⁻¹.

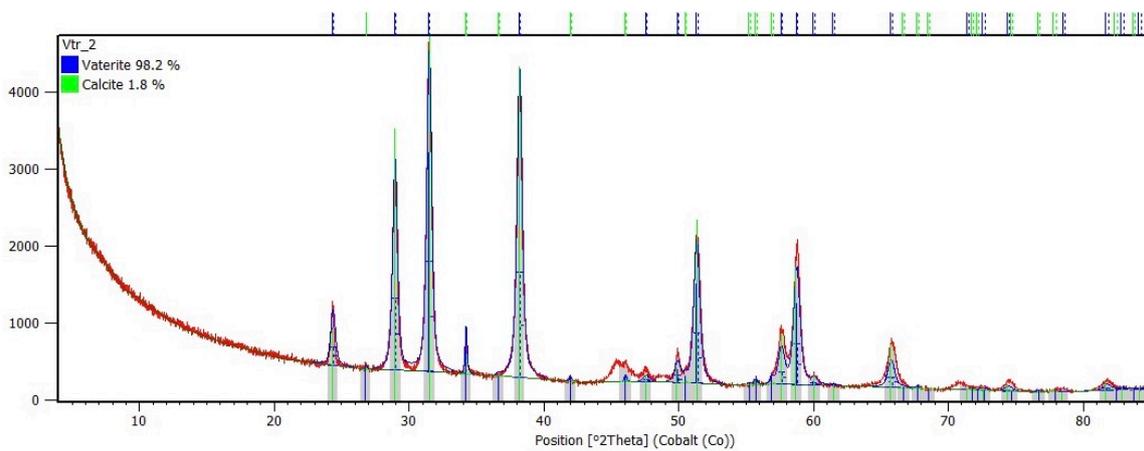


Abbildung 14: RDA-Analyse der für dieses Experiment eigens hergestellten Vaterit-Synthese (Standard) zum Vergleich mit den während des Experiments kristallisierten CaCO₃ Präzipitaten; zeigt eindeutig die charakteristischen Vaterit-Peaks an den Positionen 29, 32 und 68 [°2Theta].

5. Ergebnisse

5.1 In-situ Experiment (Koralmtunnel)

5.1.1 Analyse wässriger Lösung

Zu Beginn wird auf die wichtigsten Parameter bei in diesem Gelände basierendem Experiment, der elektrischen Leitfähigkeit, dem pH-Wert und der Temperatur eingegangen, die mit Hilfe eines Kombimesegerätes punktuell (händisch) ermittelt wurden. Danach wird auf die wichtigsten Hauptionen, Neben- und Spurenelemente und die stabilen Isotope eingegangen und in weiterer Folge wird auf die zeitlich hochaufgelösten Daten der elektronischen Logger eingegangen, um einen präziseren Überblick über die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes zu bekommen.

5.1.1.1 Elektrodenauswertung (Messung mit dem Kombigerät)

Elektrische Leitfähigkeit

In allen acht Lösungen in den Reaktoren im Tunnel lässt sich ein ausgeprägter Trend in der elektrischen Leitfähigkeit erkennen. Zu Beginn haben alle Lösungen in etwa dieselbe Leitfähigkeit, die zwischen 1257 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 1251 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegt und die sich dann abhängig, ob ein Inhibitor in der Lösung vorhanden ist und wie er wirkt, schneller beziehungsweise langsamer absenkt (Abb. 15). Bereits nach den ersten drei Stunden ändert sich die Leitfähigkeit in den Lösungen um 10 - 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$, wobei die Wirkung der Inhibitoren noch keinen eindeutigen Einfluss zeigt. Nach 24 Stunden ist in der Kontrolllösung (ohne Inhibitor) ein starkes Absinken der Leitfähigkeit um 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erkennen, dagegen sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA um 27 - 32 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und in den Lösungen mit TH-GC bzw. IMBE ist ein Absinken von 38 bzw. 46 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erkennen. 27 Stunden nach dem Start des Experimentes sind noch deutlichere Differenzen bei dem Sinken der elektrischen Leitfähigkeit in den Lösungen zu erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit der Kontrolllösung ist bereits um 218 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gesunken, was einer Senkung von 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde entspricht, im Vergleich dazu hat die Leitfähigkeit der Lösungen mit PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA um nur 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde abgenommen, was Leitfähigkeitswerte zwischen 1217 und 1224 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ergeben. Bei der letzten Probenahme, 400 Stunden (16 Tage), nach dem Beginn des Experimentes hat die elektrische Leitfähigkeit in allen Lösungen ein Minimum erreicht. Es ist eindeutig zu erkennen, dass einige Inhibitoren auch über diese lange Zeit eine merkliche Wirkung zeigen. So haben die Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B mit 832 $\mu\text{S}/\text{cm}$, PASP-S mit 895 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und PESA mit 822 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eine deutlich höhere Leitfähigkeit als die Kontrolllösung, TH-GC, IMBE und MA-AA, die nur eine elektrische Leitfähigkeit von 780 - 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zeigen.

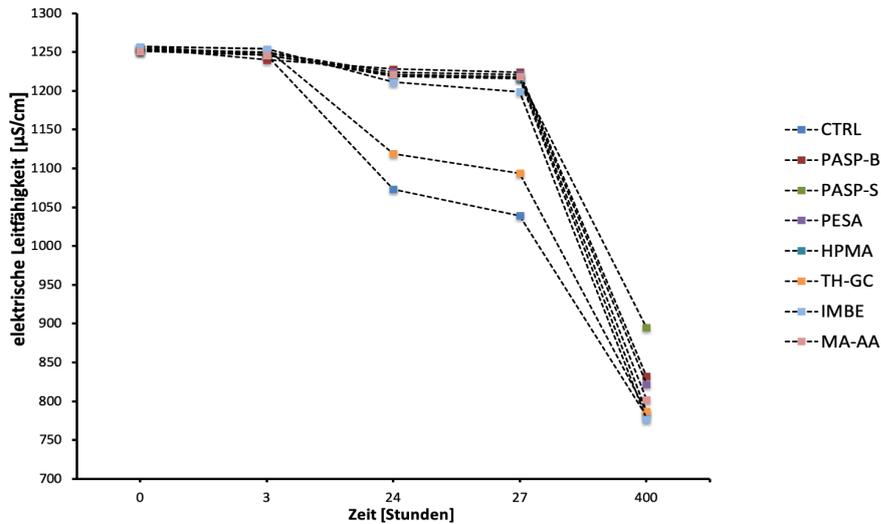


Abbildung 15: Entwicklung der punktuell (5 Messungen) gemessenen elektrischen Leitfähigkeit über die gesamte Dauer (16 Tage) des Experimentes im Koralmittel; frühes und stärkeres Absinken der elektrischen Leitfähigkeit in der Lösung mit TH-GC und der Kontrolllösung, gemessen mit dem Kombigerät.

pH-Wert

In allen acht im Tunnel platzierten Lösungen in den Reaktoren lässt sich ein deutlich steigender Trend in den pH-Werten erkennen. Bei der ersten Messung, unmittelbar nach Start des Experimentes, hat die Kontrolllösung einen pH-Wert von 6,85 und alle anderen Lösungen weisen pH-Werte von ~ 7 auf (Abb. 16). Bereits nach 3 Stunden im Verlauf des Experimentes steigt der pH-Wert in der Kontrolllösung um 0,22 Einheiten und der pH-Wert der anderen Lösungen um 0,08 - 0,15 Einheiten an. Von der ersten bis zur dritten punktuellen Messung, 24 Stunden nach Beginn des Experimentes, ist die Zunahme des pH-Wertes der Kontrolllösung mit 0,68 Einheiten deutlich geringer als die Zunahme in den Lösungen mit den Inhibitoren TH-GC, IMBE (0,77 bzw. 0,42) und den Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA (1,08 - 1,12 Einheiten). Von der dritten bis zur vierten Messung, 27 Stunden nach Beginn des Experimentes, ist der pH-Wert der Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA um 0,04 - 0,11 Einheiten auf pH-Werte von 8,13 - 8,19 bzw. der pH-Wert der Kontrolllösung auf 7,62 angestiegen (Abb. 16). Bei der letzten Probenahme, 400 Stunden (16 Tage), nach dem Beginn des Experimentes, ist der pH-Wert aller Lösungen um 0,29 - 0,65 Einheiten auf einen pH-Wert von $\sim 8,45$ angestiegen, bis sich der pH-Wert aller acht Lösungen annähernd mit der Tunnelatmosphäre equilibriert hat.

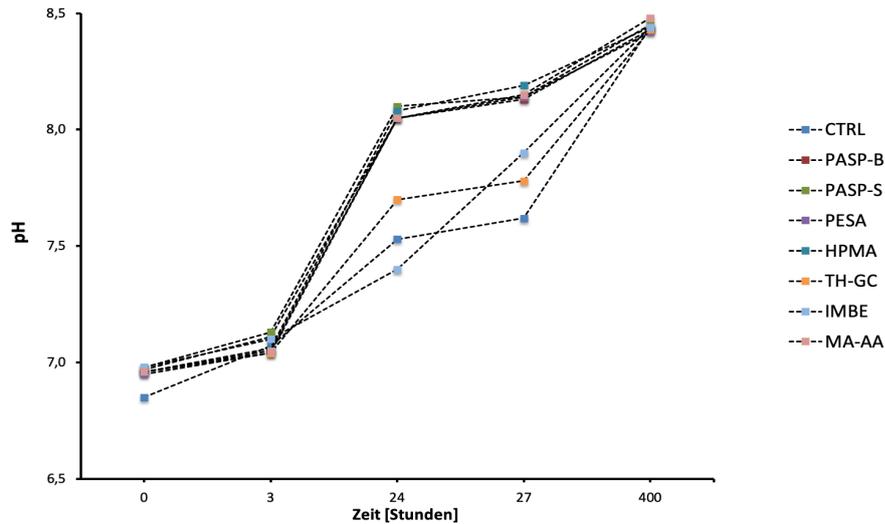


Abbildung 16: Entwicklung der punktuell (5 Messungen) gemessenen pH-Werte über die gesamte Dauer (16 Tage) des Experimentes im Koralmitteltunnel; stärkeres Ansteigen der pH-Werte der effizienteren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA) ab der Messung nach 3 Stunden, gemessen mit dem Kombigerät.

Temperatur

Die Temperatur der Lösungen in den Reaktoren ist kritisch zu betrachten. Die gemessenen Amplituden nehmen höchstwahrscheinlich keinen größeren Einfluss auf die hydrochemische Entwicklung der Lösungen. Ein möglicher Grund für die Temperaturanstiege und zum Schluss auch -absenkungen könnte der Baustellenverkehr, Baubetrieb, die höhere Temperatur im Tunnel, die Temperaturentwicklung aufgrund der Rührplatte oder Reibungswärme des Magnetstabes (Rührfisches) in der Lösung im Reaktor sein. Zu Beginn des Experimentes haben alle Lösungen in den Reaktoren ungefähr dieselbe Temperatur, die zwischen 24,2 - 24,4 °C liegt. Nach nur drei Stunden im Verlauf des Experimentes ist die Temperatur aller Lösungen, die thermisch im Austausch mit der warmen Tunnelatmosphäre (25,0 - 26,5 °C) stehen, auf Werte zwischen 25,8 - 26,4 °C angestiegen (Abb. 17). Bei der dritten Messung, 24 Stunden nach Start des Experimentes, hat in allen Lösungen ein Temperaturanstieg um 1,8 - 3,7 °C auf 28,0 - 30,1 °C stattgefunden. In den folgenden drei Stunden, von der dritten zur vierten punktuellen Messung, ändern sich die jeweiligen Temperaturen in den Lösungen nur im Bereich von 0,1 - 0,2 °C. Bei der letzten Probenahme, nach 400 Stunden (16 Tagen) Laufzeit des Experimentes, ist die Temperatur der wässrigen Lösungen minimal um eine Differenz von 0,0 - 0,4 °C abgefallen, was auf eine Variabilität in der Tunnelatmosphäre hindeutet.

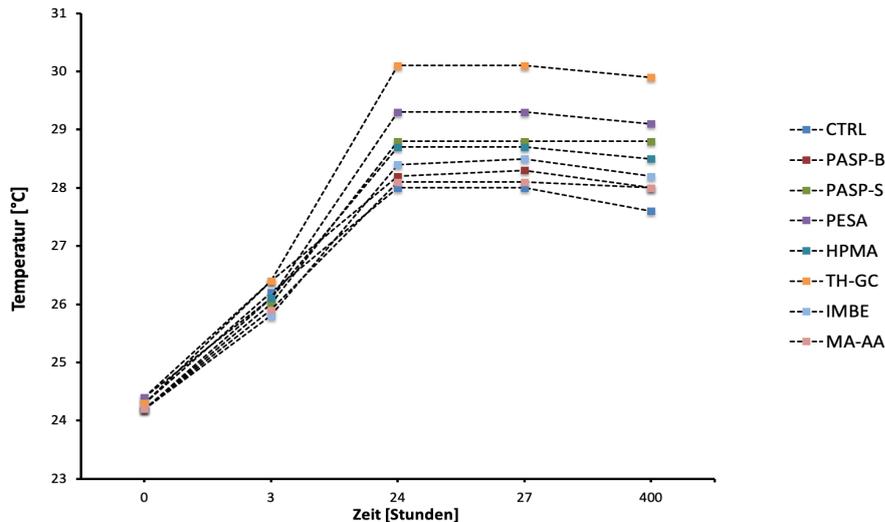


Abbildung 17: Entwicklung der punktuell (5 Messungen) gemessenen Temperatur der Lösung über die gesamte Dauer (16 Tage) des Experimentes im Korallmtunnel; nahezu paralleles Ansteigen der Temperatur aller Lösungen, gemessen mit dem Kombigerät (Temperatur der elektrischen Leitfähigkeit).

5.1.1.2 Kontinuierliches Monitoring der elektrischen Leitfähigkeit, pH-Wert und der Gasphase (CO₂)

Bei den geplotteten Werten der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes handelt es sich um die gemessenen Rohwerte. Das soll heißen, dass keine besondere Korrektur der Grundniveaus bzw. von relativen Unterschieden zwischen den Sonden stattfand. Die kontinuierlich gemessene **elektrische Leitfähigkeit** hat in den Lösungen von sieben der acht Reaktoren einen Startwert zwischen 1270 - 1280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und die Lösung mit dem Inhibitor TH-GC zeigt einen etwas niedrigeren Startwert von 1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Bereits nach 13,5 Stunden beginnt die Leitfähigkeit der Lösung mit dem Inhibitor IMBE um 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde zu sinken. Nach 15,5 Stunden sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Kontrolllösung mit einem deutlichen Knick, d. h. mit erhöhter Rate (30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) ab, während die elektrische Leitfähigkeit der übrigen sechs Lösungen weiter mit 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde absinkt. Die Lösung des TH-GC -Experimentes zeigt nach 18 Stunden, nach Beginn des Experimentes einen deutlichen Knick, indem die elektrische Leitfähigkeit um 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde zu sinken beginnt. Die Lösung mit dem Inhibitor IMBE, der in den letzten 8,5 Stunden um 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde gesunken ist, zeigt nach 22 Stunden einen Knick, ab dem die elektrische Leitfähigkeit um 8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde zu sinken beginnt. Es scheint nach 28 Stunden so, als würde sich der Verlauf der Leitfähigkeit der Lösung mit PASP-B von dem Verlauf der anderen vier Lösungen (PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA) abheben, was bedeutet, dass die elektrische Leitfähigkeit des PASP-B -Experimentes zu diesem Zeitpunkt weniger stark sinkt (1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) (siehe Abb. 19). 36 Stunden nach Beginn des Versuches beginnt die elektrische Leitfähigkeit des HPMA-Experimentes mit einer größeren Rate (7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) abzusinken. An der 40 Stunden Marke (siehe Abb. 19) haben die Kontrolllösung und die Lösung mit TH-GC bereits eine geringe elektrische Leitfähigkeit von 950 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht. An den beiden Verläufen ist zu sehen, dass die Leitfähigkeit nach 40 Stunden bei diesen Inhibitoren deutlich geringer (5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) abfällt und sich in

Richtung eines konstanten Wertes zu bewegen beginnt. Zu diesem Zeitpunkt haben alle anderen Versuchslösungen noch deutlich höhere elektrische Leitfähigkeiten zwischen 1220 und 1280 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nach 48 bzw. 60 Stunden sinkt die Leitfähigkeit der Lösung mit dem Inhibitor PASP-S und MA-AA (5 bzw. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) leicht ab.

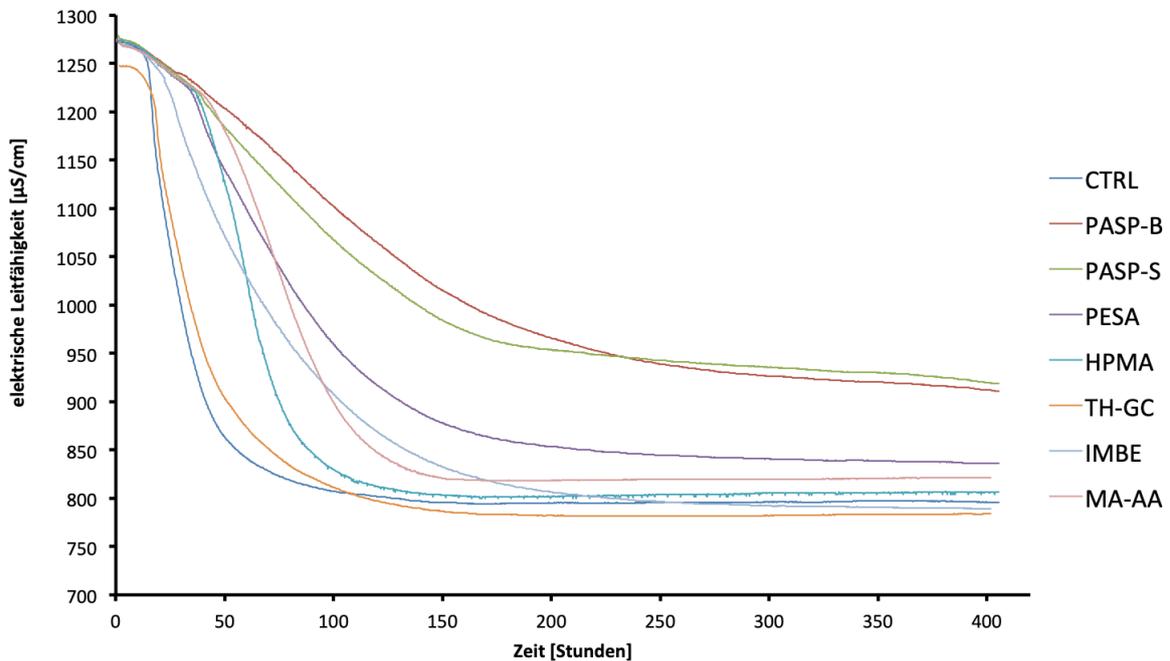


Abbildung 18: Kontinuierliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit über die Dauer (400 Stunden / 16 Tage) des gesamten Experimentes im Koralmtunnel (Tab.: 1); deutlich langsames und kontinuierlicheres Abfallen der elektrischen Leitfähigkeit und höhere elektrische Leitfähigkeit am Ende des Experimentes der Lösungen mit den effizienteren Inhibitoren (PASP-B und PASP-S), gemessen mit Logotronic-Sensoren.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in den ersten 9 Stunden des Experimentes bei allen Lösungen die elektrische Leitfähigkeit im selben Maße absinkt (1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Nach 9 - 25 Stunden sinkt die Leitfähigkeit in den Lösungen mit den weniger wirksamen Inhibitoren und der Kontrolllösung deutlich stärker (ca. 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde), im Gegensatz zu den Lösungen mit den effizienteren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA), die erst nach 35 - 45 Stunden im Verlauf des Experimentes geringer (ca. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) und vor allem langsamer abzusinken beginnen (siehe Abb. 19).

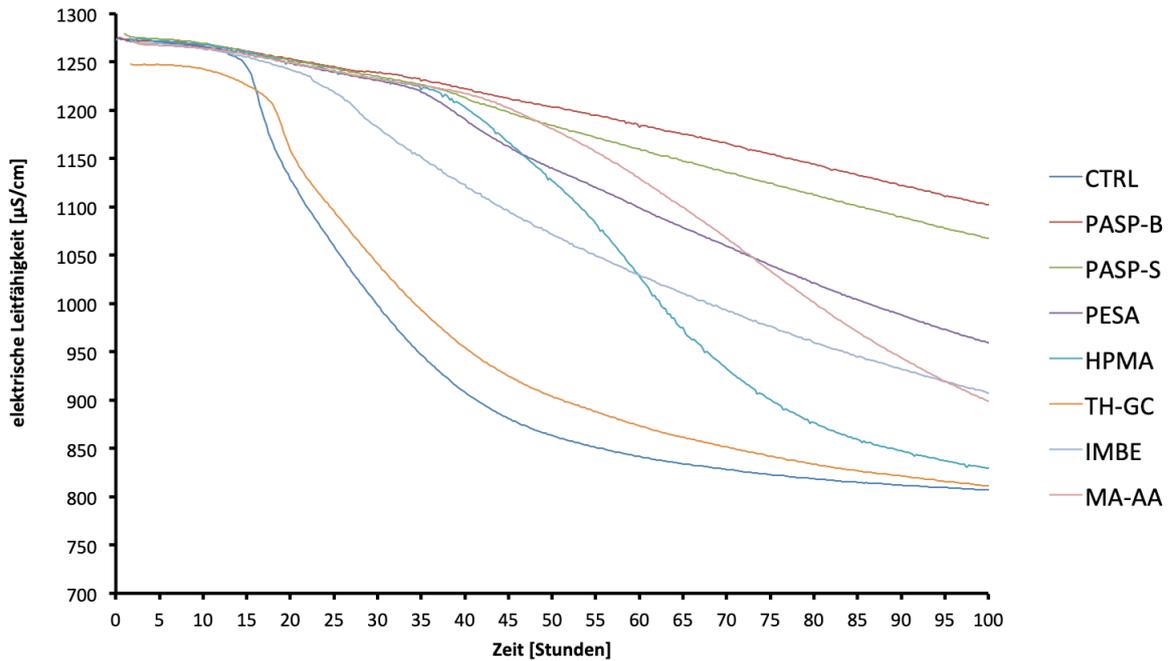


Abbildung 19: Ausschnitt (100 Stunden) der Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit; frühes und steiles Absinken der elektrischen Leitfähigkeit in der Kontrolllösung und der Lösung mit TH-GC, gemessen mit Logotronic-Sensoren.

Die Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung mit dem Inhibitor HPMA ($900 \mu\text{S}/\text{cm}$) wird nach 75 Stunden geringer ($1 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) und nähert sich einem konstanten Wert. Die Kontrolllösung erreicht nach 105 Stunden bei ca. $805 \mu\text{S}/\text{cm}$ einen konstanten Wert, während die Lösungen mit dem Inhibitor TH-GC bzw. mit IMBE erst nach 150 Stunden einen konstanten Wert bei $780 \mu\text{S}/\text{cm}$ bzw. $803 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreichen. Die Leitfähigkeit der MA-AA Lösung erreicht zum selben Zeitpunkt (150 Stunden) ein Minimum, die Leitfähigkeit der Lösung mit PASP-S beginnt weniger abzusinken ($< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) und die vergleichbare Kurve des PASP-B Experimentes fällt weiter konstant ab ($1 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Die Leitfähigkeit der Lösung von PASP-S ist nach 170 Stunden schon deutlich flacher als die des PASP-B und somit näher an einem konstanten Wert als die Lösung mit PASP-B, die weniger als $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde abnimmt. Die Lösungen mit den verschiedenen PASP's sinken ($\sim 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) bis zum Ende des Experimentes weiter ab (siehe Abb. 18). Die elektrische Leitfähigkeit der jeweiligen Lösungen erreicht 230 Stunden nach Beginn des Experimentes einen konstanten Wert und ändert sich bis zum Ende des Experimentes (400 Stunden) kaum ($< 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Tag). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bereits 75 Stunden nach Beginn des Experimentes die Kontrolllösung als erste einen konstanten Wert erreicht hat. Das gleiche Prinzip der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit durchlaufen auch die anderen sieben Lösungen mit den Inhibitoren, allerdings geschieht das bei den vielversprechenderen Inhibitoren PASP-B, PASP-S, PESA und MA-AA zu einem deutlich späteren Zeitpunkt mit einer deutlich geringeren und langsameren Absenkungsrate ($2 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Weiters werden auch die konstanten Werte in den Lösungen mit den Polyasparaginsäuren bei einer deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeit erreicht.

Der **pH-Wert** jeder einzelnen Lösung hat einen Anfangswert zwischen 6,60 und 6,85. In den ersten neun Stunden des Experimentes steigen alle pH-Werte parallel um 0,40 - 0,70 Einheiten an. Exakt nach 9 Stunden zeigt die Lösung mit IMBE einen Peak, der zu einem Plateau mit einer leichten Steigung führt. 14, 17 bzw. 26 Stunden im Verlauf des Experimentes erreicht die Kontrolllösung (bei 7,30), die Lösung mit TH-GC (bei 7,70) und die Lösung mit IMBE (bei 7,70) ein Maximum, während die pH-Werte der restlichen inhibierten Lösungen gleichmäßig steigen ($\sim 0,50$ Einheiten) (siehe Abb. 21). Diese inhibierten Lösungen sinken nach dem Maximum in ~ 5 Stunden auf ein Minimum ab, bevor sie wieder zu steigen beginnen. Diese drei Maximum-Peaks zeigen eine große Ähnlichkeit. Nach 28 Stunden hat der pH-Wert der Lösung mit PASP-B einen Knick und geht in eine deutlich geringere Steigung über, zeigt aber kein ausgeprägtes Maximum, sondern einen leichten Anstieg, bis er in einen konstanten Wert übergeht (siehe Abb. 21). Nach 30, 32, 37 bzw. 39 Stunden im Verlauf des Experimentes zeigen die Lösungen mit PESA bei 7,91, HPMA bei 8,00, PASP-S bei 8,24 bzw. MA-AA bei 8,15 deutliche Maximum-Peaks. Deutlich zu differenzieren ist hierbei aber, dass die Lösungen mit HPMA und MA-AA nach dem Maximum deutlich länger (~ 25 Stunden) und um eine höhere Amplitude ($\sim 0,5$ pH-Einheiten) absinken als die Lösung mit PESA (0,15 pH-Einheiten) bzw. PASP-S (0,10 pH-Einheiten). Der pH-Wert von PASP-B bleibt nach dem Maximum konstant und erreicht nie ein Minimum als Umkehrpunkt.

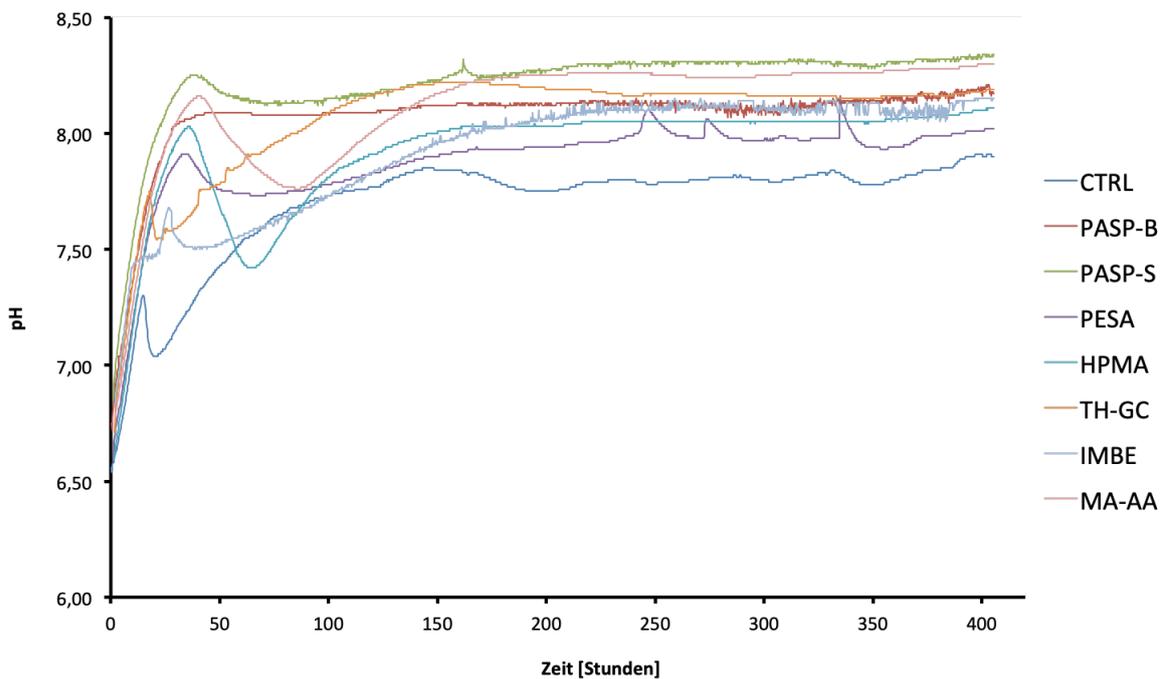


Abbildung 20: Kontinuierliche Entwicklung der pH-Werte über die Dauer des gesamten Experimentes (400 Stunden / 16 Tage) im Koralmtunnel (Tab.: 1), gemessen mit Logotronic-Sensoren.

Der Maximum Peak jeder einzelnen Lösung beschreibt den Verlauf der CO_2 -Entgasung der Lösung. Mit der Absenkung des pH-Wertes beginnt die Kalziumpräzipitation. Die Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B und MA-AA zeigen die Absenkung und somit die mögliche Präzipitation deutlich später an. Der Knick, der möglicherweise das Ende der Entgasung markiert, ist bei der Lösung mit PASP-B zwar schon früher erreicht, aber der pH-Wert sinkt, wie auch bei PASP-S, kaum ab.

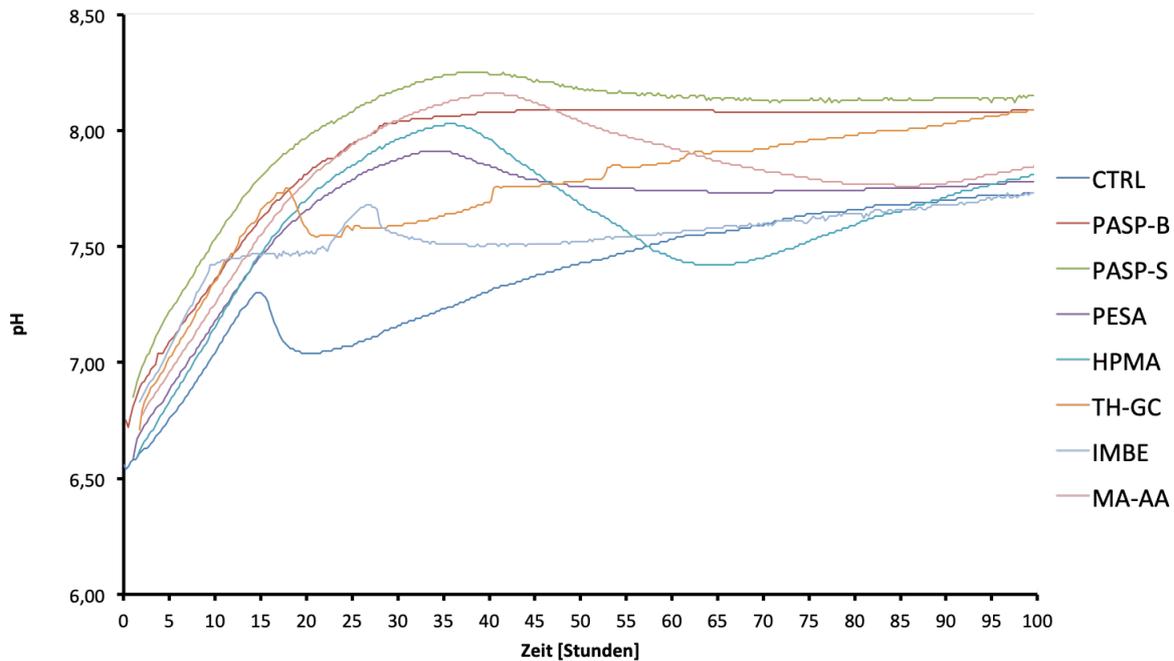


Abbildung 21: Ausschnitt (100 Stunden) der kontinuierlichen Entwicklung des pH-Wertes bis zum Erreichen eines pH-Maximums (aller Lösungen) bzw. pH-Minimums (der Lösungen mit den ineffizienteren Inhibitoren) in den ersten 100 Stunden, gemessen mit Logotronic-Sensoren.

Nach etwa 140 Stunden im Verlauf des Experimentes (siehe Abb.20) hat sich der pH-Wert aller Lösungen auf ein relativ stabiles Niveau eingependelt und schwankt nur noch innerhalb kleiner Amplituden (siehe Abb. 20). Die Lösung mit PESA zeigt 240, 270 und 330 Stunden nach Beginn des Experimentes noch größere Amplituden von 0,11 - 0,22 pH-Einheiten. Am Ende des in-situ Experimentes, nach 400 Stunden, nachdem sich die pH-Werte 200 Stunden kaum noch verändert haben, hat die Kontrolllösung einen relativ geringen pH-Wert von 7,91, die Lösung mit PESA einen pH-Wert von 8,02, die Lösungen mit HPMA, IMBE, TH-GC und PASP-B pH-Werte von 8,13 - 8,21 und die Lösungen mit MA-AA bzw. PASP-S deutlich höhere pH-Werte von 8,31 und 8,35. Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass die Lösungen mit den vielversprechendsten Inhibitoren PASP-B und PASP-S, durch ihr späteres Erreichen des Maximums und des geringeren und zeitlich kürzeren Absinkens des pH-Wertes eine tendenziell geringere Kalzium-Präzipitation anzeigen (siehe Abb. 21).

CO₂ Gasanalyse

Bei dem Beginn des Experimentes zeigt der **CO₂ - Partialdruck** ein Maximum von 3057 ppmv. Anschließend fällt er 21 Stunden lang auf 2124 ppmv ab. Dieses Abfallen betrifft die Zeit von 14 Uhr bis 9 Uhr am darauffolgenden Tag, in der weniger Baustellenverkehr im Tunnel herrschte. In den darauffolgenden 5 Stunden (Vormittagsstunden) herrscht vermutlich wieder mehr Baustellenverkehr und der Wert steigt auf 2208 ppmv an. In dieser Zeit schwankt die Temperatur in der Tunnelatmosphäre in einem Bereich von 25,8 °C - 26,2 °C (siehe Abb. 22). Bis zu diesem Zeitpunkt könnten die Schwankungen des CO₂ -Partialdrucks über die Verbrennungsgase der Baufahrzeuge im Tunnel korreliert werden. In den folgenden Tagen, bis ~90 Stunden nach Beginn des Experimentes, schwankt der CO₂ - Partialdruck in einem Bereich von

2773 und 532 ppmv, in dem auch drei Maximum-Peaks zu erkennen sind. Bis wenige Stunden vor Beendigung des Experimentes hat sich der CO₂ - Partialdruck im Bereich von 1320 - 1535 ppmv eingependelt, da der Bauverkehr und die Belüftungsanlage im Tunnel eingestellt wurden (Weihnachtsfeiertage), wodurch weniger Luftzirkulation entstanden ist. Seit dem ersten starken Anstieg des CO₂ - Paritaldruckes ist die Temperatur der Tunnelatmosphäre um 0,2 °C leicht gesunken und schwankt bis zum Ende des Experimentes in einem Bereich von 25,3 °C - 25,4 °C. Weiters wurde mit dem HOBO - Datenlogger die relative Luftfeuchte über den gesamten Zeitraum des Experimentes aufgezeichnet. Diese zeigte allerdings keine Schwankungen und war somit immer konstant auf 99,9 %. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die CO₂-Schwankungen im gesamten Verlauf des Experimentes keinen Zusammenhang mit der Entgasung der Lösungen zeigen. Die Schwankungen werden durch den Verkehrsbetrieb im Tunnel, den Personen, die sich im Tunnel aufhalten (Arbeiter), die Wetterlage, Luftzirkulation, angetrieben durch die Ventilatoren, hervorgerufen. Die Amplitude der Temperatur erstreckt sich von 26,1 °C (Beginn des Experimentes) bis 25,3 °C (Ende des Experimentes) (siehe Abb. 22). Die Temperatur zeigt gerade zu Beginn des Experimentes keine deutlichen Schwankungen in Bezug auf Tag und Nacht (Zunahme, Abnahme). Der Temperaturanstieg nach 35 Stunden hat nichts mit der Entgasung der Lösungen zu tun, sondern wurde vielmehr von den zuvor genannten Gründen gesteuert.

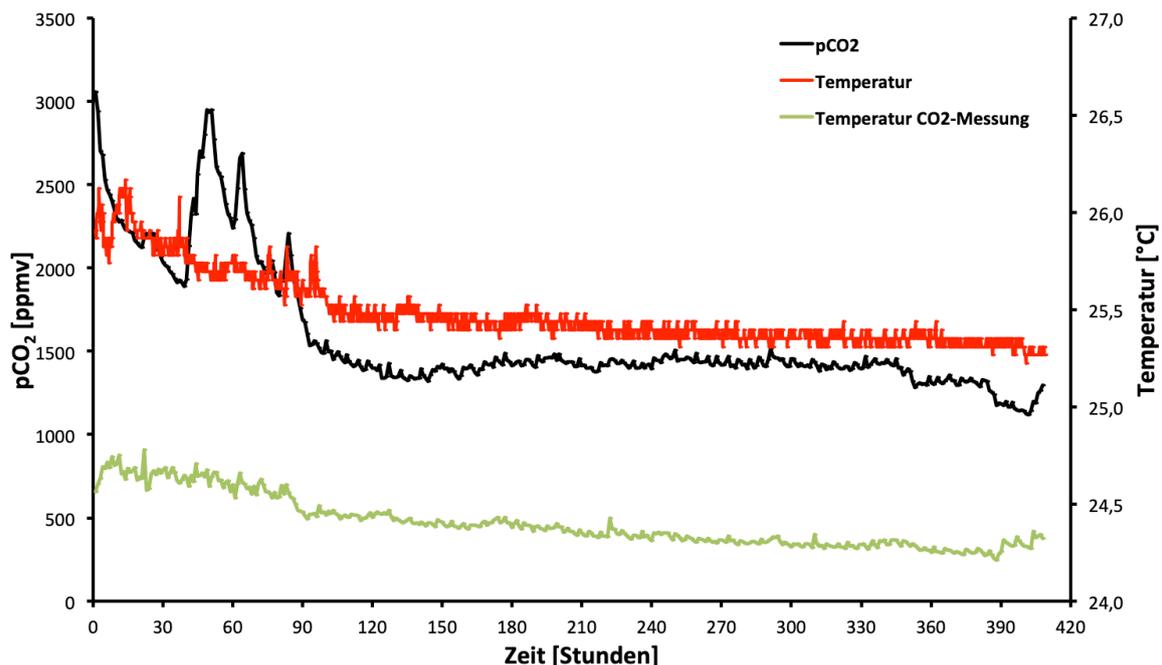


Abbildung 22: Entwicklung der CO₂-Konzentration (Anstiege in den ersten 90 Stunden) und Temperatur (konstante Werte von ~25 °C mit einer Amplitude von ~1 °C) in der Tunnelatmosphäre über die Dauer des gesamten Experimentes im Koralmtunnel, gemessen mit dem CO₂-Messgerät CORA und dem HOBO Temperatur Datenlogger.

5.1.1.3 Kationen und Anionen, Neben- und Spurenelemente in Lösung

Die wichtigsten Ionen in den wässrigen Lösungen sind Kalzium (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-). An diesen beiden Ionen lassen sich zwei verschiedene Trends gut ablesen. Die Proben der ersten Probenahme aller acht Lösungen in den Reaktoren weisen eine **Kalzium-Konzentration** von 121,0 - 123,0 mg/l in Lösung auf. Die **Hydrogenkarbonat-Konzentrationen** weisen größere Unterschiede auf, wobei die höchsten Startkonzentrationen die Lösungen mit PASP-B, PASP-S bzw. die Kontrolllösung mit 884,5 bzw. 899,8 mg/l haben, gefolgt von den Lösungen mit PESA, HPMA und TH-GC mit 823,5 - 854,0 mg/l und die niedrigste Konzentration ist in der Lösung mit MA-AA von 701,5 mg/l. Eine besonders hohe Konzentration zeigt die Lösung mit dem Inhibitor IMBE mit 945,5 mg/l (siehe Abb. 23 (B)). Nach drei Stunden haben die Konzentrationen der Proben (Kalzium) (siehe Abb. 23 (A)) keine großen Veränderungen (Anstiege bzw. Absenkungen von 0,2 bis 0,8 mg/l) durchlaufen. Die Hydrogenkarbonat-Konzentration hingegen ist in der Kontrolllösung um 15,5 mg/l, in der Lösung mit PASP-B 30,5 mg/l, mit PASP-S 70,6 mg/l und mit IMBE sogar um 76,0 mg/l abgesunken. Die übrigen Lösungen mit PESA, HPMA bzw. MA-AA zeigen bereits Anstiege von 30,2 mg/l bzw. 168,2 mg/l. Bei den Proben, die 24 Stunden nach dem Start des Experimentes entnommen wurden, sind deutliche Trends und Unterschiede zwischen den einzelnen Lösungen zu erkennen. In der Kontrolllösung ist die Kalzium-Konzentration im Gegensatz zur Lösung mit IMBE um ~ 35 mg/l mehr gesunken. Die Ca^{2+} -Konzentration in den Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA ist nur um 1,4 - 3,1 mg/l gesunken. Die Hydrogenkarbonat-Konzentration der Kontrolllösung und der Lösung mit TH-GC sinkt um 137,0 mg/l und 91,5 mg/l auf 732,1 mg/l und 777,8 mg/l ab. Die Konzentration in den Lösungen mit PESA, HPMA, IMBE und MA-AA sinkt um 15,0 - 45,0 mg/l ab und in den Lösungen mit PASP-B und PASP-S ist eine Zunahme der Konzentration von 15,3 mg/l bzw. 45,8 mg/l zu erkennen. Was die jeweils höchste Gesamtkonzentration der PASP's von 869,3 mg/l ergibt. Die Proben der vierten Probenahme, nach 27 Stunden, zeigen andere Trends, betreffen aber dieselben Gruppierungen hinsichtlich der Inhibitoren untereinander. Die Kalzium-Konzentration der Kontrolllösung und der Lösung mit TH-GC sinkt um 6,5 mg/l und hat somit nur noch 69,5 mg/l bzw. 83,0 mg/l in Lösung. Im Gegensatz dazu fällt die Kalzium-Konzentration in den übrigen Lösungen mit den Inhibitoren PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA, MA-AA und IMBE zwischen 1,0 - 3,1 mg/l ab. Diese Lösungen, außer IMBE (mit 110,9 mg/l), weisen nun Kalzium-Konzentrationen von 120,7 - 121,2 mg/l auf. Die Konzentrationen des Hydrogenkarbonates zeigen in diesem Zeitbereich eine Absenkung von 0,0 - 30,1 mg/l auf. Bei den Proben der letzten Probenahme, 432 Stunden (16 Tage) im Verlauf des Experimentes, haben die Kalzium-Konzentration und die Hydrogenkarbonat-Konzentration aller Lösungen ihr Minimum erreicht, wobei deutliche Unterschiede, abhängig von den Inhibitoren, zu erkennen sind (siehe Abb. 23 (A) & (B)). Manche Inhibitoren zeigen über diese lange Zeit eine merkliche Wirkung. So zeigt die Kalzium-Konzentration der Kontrolllösung und der Lösungen mit HPMA, TH-GC und IMBE Konzentrationen von 10,2 - 13,4 mg/l, die Lösungen mit PESA und MA-AA 20,1 und 17,6 mg/l und die Lösungen mit PASP-B und PASP-S die deutlich höchsten Konzentrationen mit 35,3 und 38,7 mg/l. Bei der Hydrogenkarbonat-Konzentration ist zu erkennen, dass die Konzentration der Kontrolllösung und die Lösung mit TH-GC um 213,2

bzw. 220,1 mg/l und die Lösungen mit PESA, HPMA, IMBE und MA-AA um 300,4 - 350,2 mg/l absinkt, wodurch alle Endkonzentrationen von 488,2 mg/l - 533,4 mg/l erreichen. Im Gegensatz dazu sinkt die Konzentration der Lösungen mit PASP-B und PASP-S mit 250,2 mg/l und 350,1 mg/l mehr ab, was sie schlussendlich auf eine Endkonzentration von 594,8 mg/l bringt, die um 60,0 mg/l deutlich höher ist als die der anderen Inhibitoren. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Kalzium- und Hydrogenkarbonat - Konzentration sehr ähnliche Trends aufweisen (siehe Abb. 23 (A) & (B)). Beide zeigen, dass sich die Konzentration der beiden Ionen in den ersten 24 Stunden in allen Lösungen sehr ähnlich verhalten, jedoch haben die Lösungen mit den Inhibitoren TH-GC und IMBE und der Kontrolllösung nach 27 Stunden eine deutlich geringere Konzentration. Weiters ist noch wichtig hervorzuheben, dass die Endkonzentrationen dieser Ionen betreffend die effizienteren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, HPMA und MA-AA) deutlich höher sind.

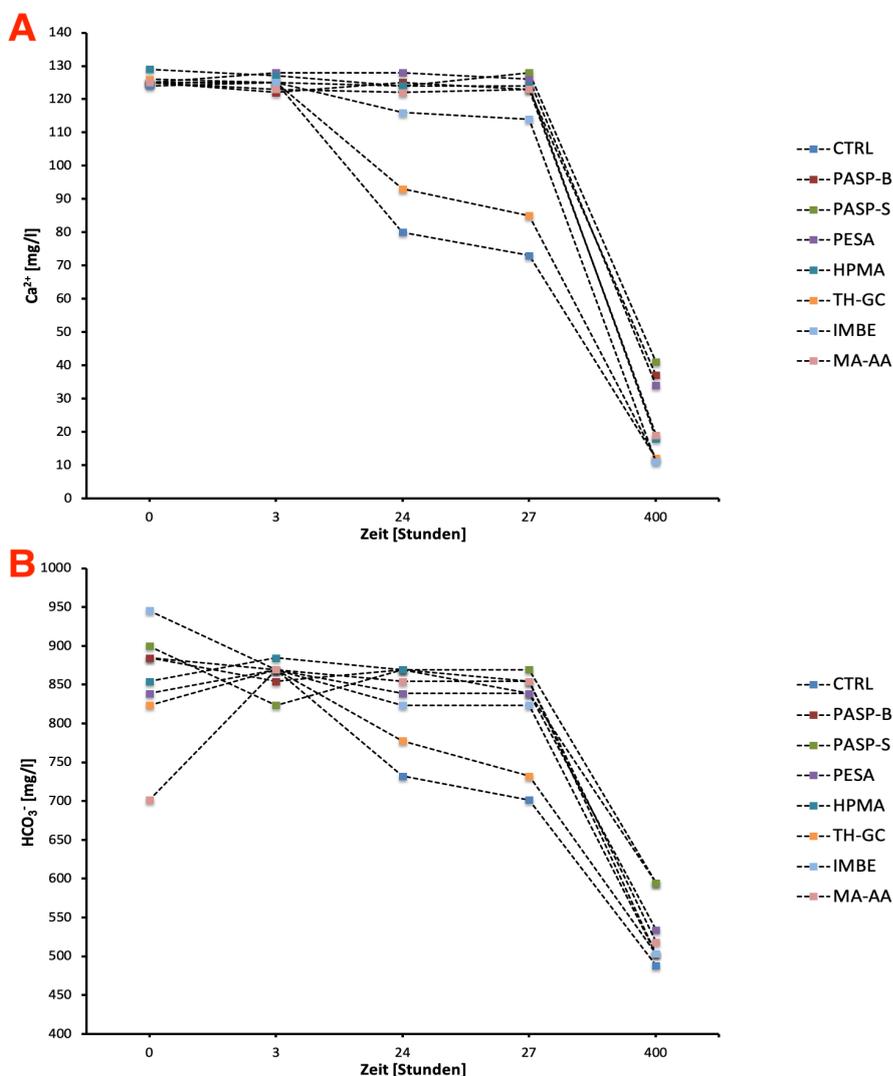


Abbildung 23: Veränderung der Ionenkonzentrationen des Experimentes 1; längeres Verbleiben der Kalzium-Karbonat-Ionen in den Lösungen mit den wirksameren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA); (A) Kalzium; (B) Hydrogenkarbonat.

Neben-/Spurenelemente in Lösung mittels ICP-OES

Die Elemente **Barium und Strontium**, die in der Lösung wie das Kalzium als zweiwertiges Ion vorliegen, weisen einen ähnlichen Trend wie das Hauption Kalzium auf. Die Barium- bzw. Strontium-Konzentrationen der ersten Probenahme zu Beginn des Experimentes waren sowohl in allen Lösungen mit den Inhibitoren als auch in der Kontrolllösung mit Werten zwischen 75 und 77 µg/l bzw. 592 - 602 µg/l relativ einheitlich. Bei den Proben der zweiten Probenahme, bereits drei Stunden nach der ersten Probenahme, ist eine geringe Abnahme beider Konzentrationen von 3 - 5 µg/l zu erkennen, welche sich aber zwischen den verschiedenen Lösungen mit ihren Inhibitoren nicht signifikant unterscheidet. Bei den Konzentrationen sind nach 27 Stunden Unterschiede zwischen den Lösungen zu erkennen. So hat die Kontrolllösung bzw. die Lösung mit TH-GC nur noch eine Barium-Konzentration von 60 bzw. 58 µg/l, die Lösungen mit PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA, IMBE und MA-AA haben Konzentrationen von 66 - 72 µg/l. Die Strontium-Konzentrationen in den Lösungen mit PASP-B, PESA, HPMA und MA-AA sinken um 2 - 18 µg/l und die Lösung mit PASP-S verzeichnet eine Konzentrationszunahme um 14 µg/l. Alle Lösungen, bis auf die Kontrolllösung und die Lösung mit TH-GC, haben nun eine Konzentration (525 - 595 µg/l), die um ca. 60 - 70 µg/l höher ist. Bei den Proben der letzten Probenahme, 16 Tage nach dem Beginn des Experimentes, sind alle Konzentrationen an einem Minimum angekommen, dabei fällt auf, dass die Endkonzentrationen der Lösungen mit PASP-B und PASP-S mit ~32 µg/l höher sind als die der anderen inhibierten Lösungen, die zwischen 18 - 27 µg/l liegen. Die Strontium-Konzentration aller Lösungen ist unterschiedlich und lässt sich keinem eindeutigen Trend, der sich zuvor abgezeichnet hat, zuordnen. Die Kontrolllösung und die Lösungen mit PASP-B, PASP-S, HPMA und MA-AA zeigen Konzentrationen von 359 - 388 µg/l und die Lösungen mit PESA, TH-GC und IMBE weisen deutlich geringere Konzentrationen von 322 - 330 µg/l auf. Es fällt auf, dass bei den vermutlich effizienteren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S und PESA) diese zweiwertigen Ionen tendenziell gleichbleibend in der Lösung verweilen und im Vergleich zu den restlichen Lösungen die Endkonzentrationen höher bleiben.

5.1.1.4 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Eine weitere ergänzende Analyse basiert auf der Messung des **DOC** in der Lösung. In allen Lösungen ist anfänglich wenig Kohlenstoff, etwa 1,1 - 2,9 mg/l, nachzuweisen. Bis zur zweiten Probenahme zeigen alle Lösungen, bis auf die Lösungen mit den Inhibitoren IMBE, HPMA und PESA eine Senkung der Konzentration von maximal 1,0 mg/l (siehe Abb. 24). Im Gegensatz dazu bleibt die Konzentration der drei Letztgenannten gleich bzw. steigt gering an. Bis zur vierten Probenahme sind in allen Lösungen kleine Schwankungen von maximal 0,5 mg/l zu erkennen. Bei der fünften Probenahme sind alle DOC-Konzentrationen bis auf die von der Kontrolllösung auf ein Minimum von 1,5 - 0,7 mg/l gesunken. Die Konzentration in der Kontrolllösung ist hingegen um 0,8 mg/l gestiegen und hat am Ende des Experimentes ein Maximum bei 1,8 mg/l erreicht.

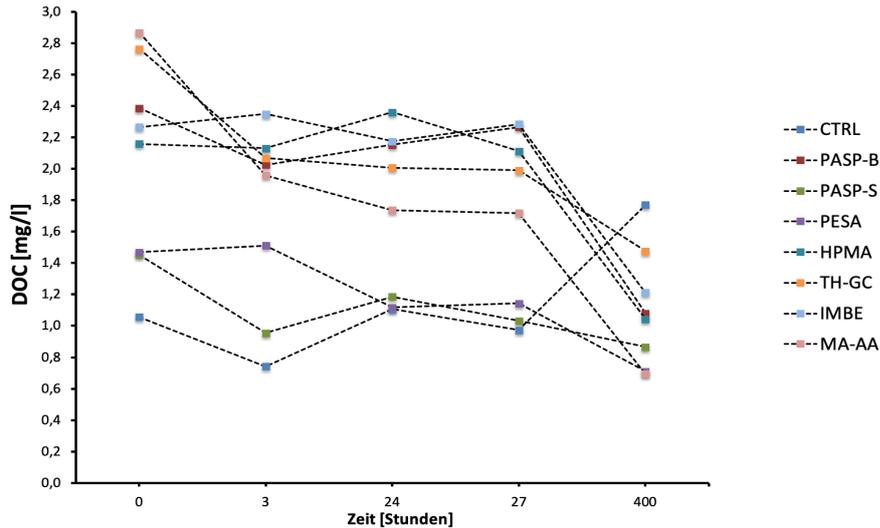


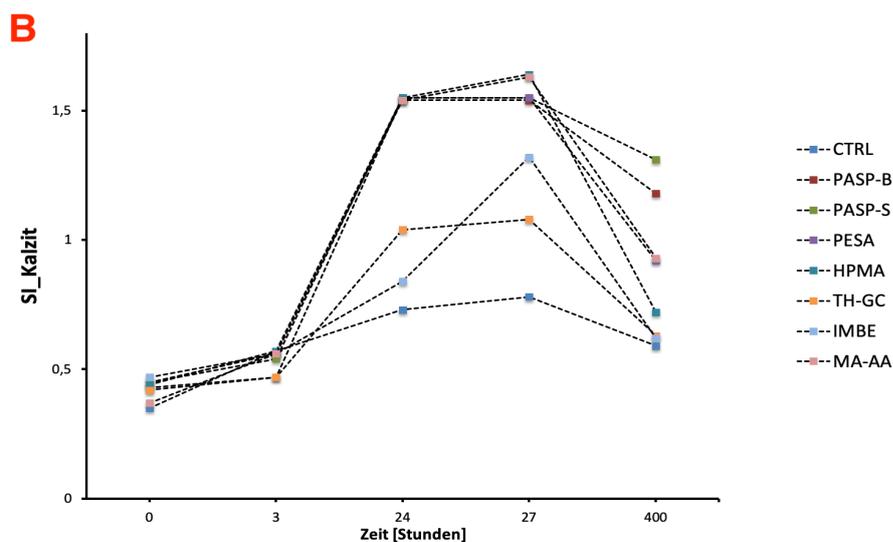
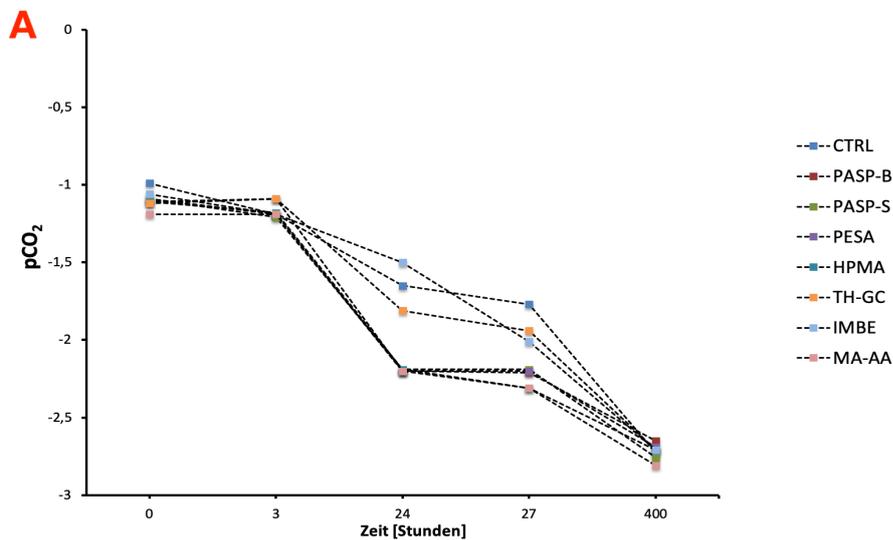
Abbildung 24: Zeitliche Veränderung der DOC-Konzentrationen im Verlauf des Experiments 1 im Koralltunnel; keine erkennbare Entwicklung des Verbleibes der organischen Substanz der Inhibitoren.

5.1.1.5 Interner CO₂-Partialdruck und Sättigungsindizes (SI)

Die Abb. 25 (A) zeigt die Entwicklung des **CO₂-Partialdruckes** der Lösung ($\log p\text{CO}_2$), welche die mögliche Entgasung bzw. Absorption von CO₂ in der Lösung beschreibt. Ab der ersten Probenahme betragen die $p\text{CO}_2$ -Werte 10^{-1} und sinken bis zur zweiten Probenahme nur gering. Zur dritten Probenahme hingegen sinkt der logarithmische $p\text{CO}_2$ -Wert deutlich auf $10^{-2,3}$ ab, außer bei der Kontrolllösung, den Lösungen mit TH-GC und IMBE, bei welchen er nur auf $10^{-1,5}$ bis $10^{-1,8}$ absinkt. Derselbe Trend setzt sich bis zur vierten Probenahme fort. Am Ende des Experimentes (16 Tage) sind alle $p\text{CO}_2$ -Werte sehr ähnlich und liegen bei Werten von $10^{-2,6}$ bis $10^{-2,9}$. Diese Werte sind aber immer noch deutlich höher als der durchschnittliche CO₂-Partialdruck der Erdatmosphäre ($\log p\text{CO}_2 = 10^{-3,4} = \sim 400$ ppmv). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass hier von Anfang an eine ausgeprägte Tendenz zur Entgasung von CO₂ aus der Lösung über den ganzen Zeitraum des Verlaufes der Experimente gegeben ist.

Die SI-Werte von **Kalzit und Aragonit** (siehe Abb. 25 (B) (C)) weisen im Verlauf der hydrochemischen Entwicklungen dieselben Trends und sehr ähnliche Werte auf. Die Werte von Kalzit sind aufgrund der besseren Löslichkeit von Aragonit stets höher, was bedeutet, dass Kalzit tendenziell schneller präzipitiert. Die SI-Werte beider Kalziumkarbonat-Mineralen zeigen Anfangswerte über 0 auf, was bedeutet, dass die Lösung von Beginn an hinsichtlich dieser Phase übersättigt ist und daher stark dazu neigt, Karbonat zu präzipitieren. Von der ersten bis zur zweiten Probenahme steigen die SI-Werte beider Minerale um 0,2 SI-Einheiten an. Bei der dritten Probenahme liegt der SI-Wert von Kalzit bei 1,6 und jener von Aragonit bei 1,4. Allerdings ist der SI-Wert der Kontrolllösung im Vergleich zu den Lösungen mit den Inhibitoren IMBE und MA-AA hinsichtlich beider Minerale um 0,5 - 0,6 Einheiten niedriger. Bis zur fünften Probenahme sind bei beiden Mineralen die Übersättigungen deutlich gesunken, die SI-Werte der Lösungen mit PASP-B und PASP-S ($\sim 1,2$) sind hingegen am höchsten. Zusammenfassend ist zu erkennen, dass bei beiden Kalzium-Karbonaten, von Beginn an bis zur vierten

Probenahme, eine mögliche Fällung stattgefunden hat und ab der vierten Probenahme findet deutlich weniger Fällung statt, da der SI-Wert deutlich über 0 ist, und daher weiter Fällung dieser Phasen, aber im geringeren Ausmaß, stattfindet (siehe Abb. 25 (B) (C)). Die Entwicklung des SI-Wertes von Strontianit (siehe Abb. 25 (D)) zeigt einen ähnlichen Trend wie jener der Kalzium-Karbonate auf. Nur ist dieses Mineral von Beginn an bei einem negativen SI-Wert von -1,5 bis -1,4 bei allen Lösungen, d. h. deutlich untersättigt. Bis zur zweiten Probenahme steigen alle SI-Werte der Lösungen um ungefähr 0,1 SI-Einheiten an. Bis zur dritten Probenahme steigen der SI-Wert von Strontianit in der Kontrolllösung, der Lösung mit TH-GC und IMBE um 0,2 SI-Einheiten und der SI-Wert der anderen inhibierten Lösungen um eine SI-Einheit an. Bei den drei zuvor Genannten (Kontrolllösung, TH-GC und IMBE) steigt der SI-Wert bis zur vierten Probenahme und danach auch bis zur fünften Probenahme gesamt maximal um 0,2 SI-Einheiten an. Hingegen bleibt der SI-Wert der anderen fünf inhibierten Lösungen bei demselben SI-Wert wie schon bei der dritten bis zur fünften Probenahme.



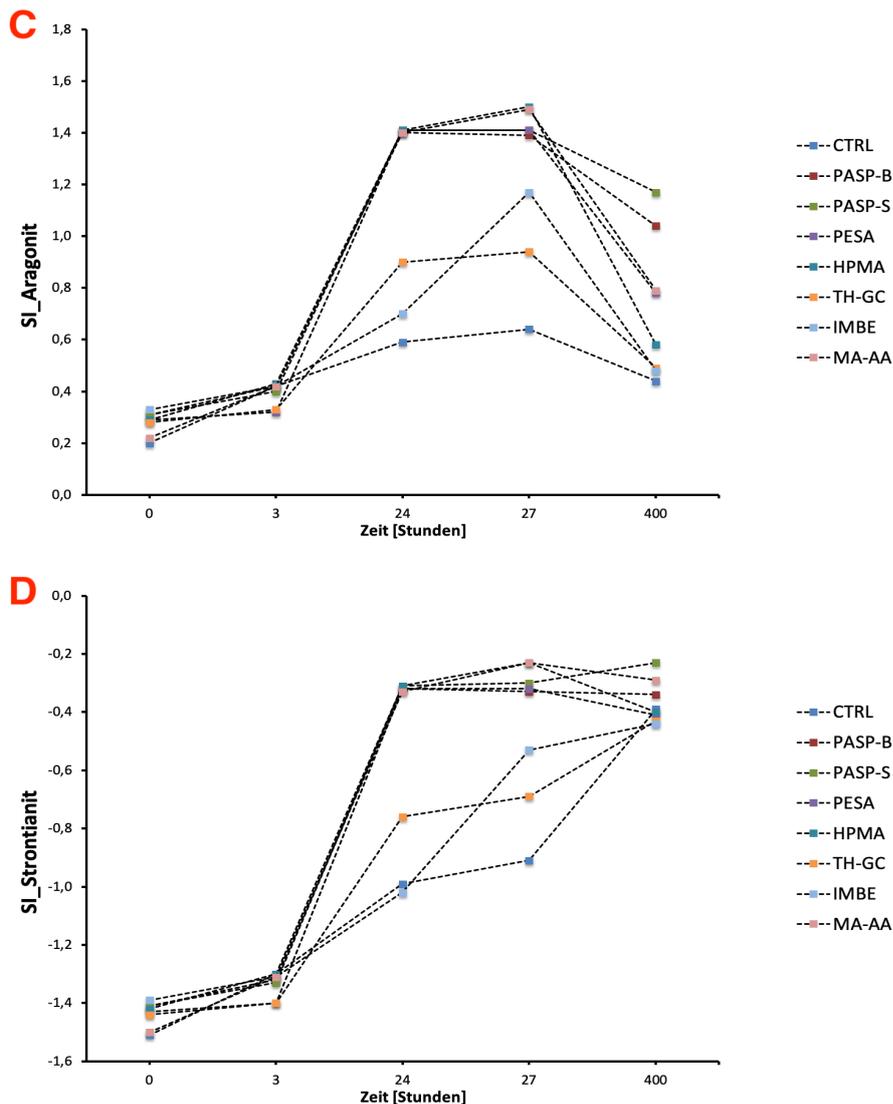


Abbildung 25: Entwicklung der Sättigungswerte und des CO_2 -Partialdruckes; geringer $p\text{CO}_2$ (A), deutlich länger anhaltende Übersättigung von (B) Kalzit und (C) Aragonit bzw. geringste Untersättigung (D) Strontianit in den Lösungen mit den effizienteren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA).

5.1.1.6 Isotopenanalysen $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$

$\delta^{13}\text{C}$ Entwicklung [‰]

Die $\delta^{13}\text{C}$ - Werte liegen bei der ersten Probenahme zur Bestimmung der stabilen Isotope bei allen Lösungen, außer in der Kontrolllösung (- 2,3 ‰) und der Lösung mit PASP-S (- 0,9 ‰), in einem Bereich von -1,5 bis -1,8 ‰ (siehe Abb. 26). Nach minimalen Anstiegen bzw. Abnahmen bis zur zweiten Probenahme (3 Stunden im Verlauf des Experimentes) zeigen die Kontrolllösung, die Lösungen mit TH-GC und IMBE einen deutlichen Anstieg und die Lösung mit PASP-B zeigt als einzige eine deutliche Senkung, aber alle Werte liegen in einem Bereich von -1,1 bis -2,2 ‰. Bis zur dritten Probenahme, nach 24 Stunden, ist ein deutlicher Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erkennen, was bedeutet, dass alle Proben isotopisch deutlich schwerer geworden sind und sehr wahrscheinlich Entgasung von isotopisch leichtem CO_2 stattgefunden hat. Die Werte der Lösungen liegen nun zwischen - 0,1 und 0,5 ‰, was sich bis zur vierten Probenahme kaum verändert. 16 Tage nach Beginn des Experimentes (fünfte Probenahme) sind deutliche

Unterschiede zu erkennen. Die Lösungen mit PASP-B, IMBE und MA-AA zeigen kaum Veränderungen und sind im selben Bereich zwischen -0,1 ‰ und 0,2 ‰ wie schon 14 Tage zuvor. Im Gegensatz dazu sind die Werte der restlichen 6 Lösungen im Bereich von 0,5 - 1,5 ‰ deutlich abgesunken. Das bedeutet, dass der isotopisch leichtere Kohlenstoff aus der Atmosphäre in den Lösungen in den Reaktoren teils wieder in Lösung gegangen ist und sich somit isotopisch schwereres HCO₃ in Lösung gebildet hat ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ [‰]; Re-Equilibrierung).

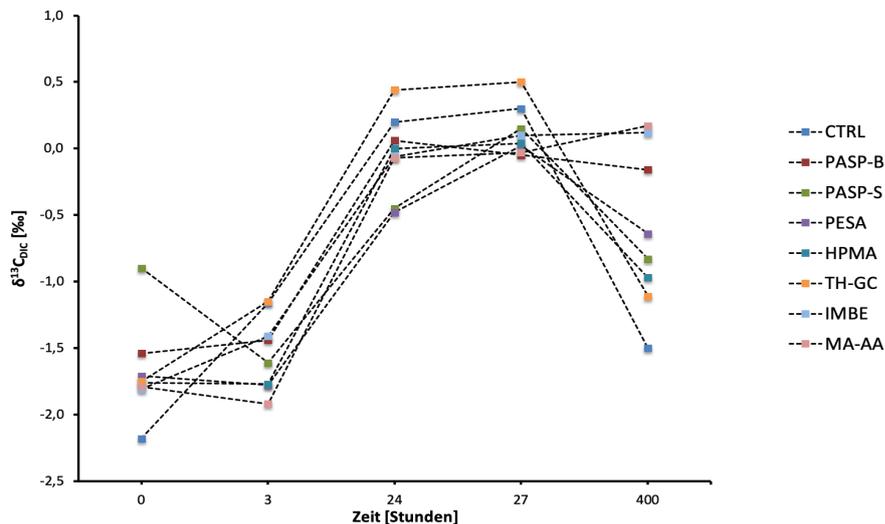


Abbildung 26: $\delta^{13}\text{C}$ -Entwicklung der Lösungen (kaum ein Einfluss der Inhibitoren) in den Reaktoren im Koralm-tunnel im Verlauf der Probenahmen.

$\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Entwicklung [‰]

Die Entwicklung der **$\delta^{18}\text{O}$ -Werte** verläuft bei allen Lösungen mit den Inhibitoren sehr ähnlich und verändert sich nur in einem geringen Maße im Bereich von -10,9 ‰ bis -10,6 ‰ VSMOW, außer in den Lösungen mit PASP-B und PESA (siehe Abb. 27 (A)). In der Lösung mit PASP-B ist der Wert bei der ersten Probenahme bei -10,3 ‰ und fällt bis zur zweiten Probenahme auf -10,9 ‰ ab. In der Lösung mit PESA liegt der Wert der ersten Probenahme bei -10,9 ‰, steigt dann auf -10,5 ‰ an und bleibt bis zur dritten Probenahme, nach 16 Tagen, gleich. Bei allen anderen Lösungen liegen die Anfangswerte zwischen -10,8 ‰ und -10,9 ‰, steigen oder fallen bis zur zweiten Probenahme, in den folgenden 24 Stunden, um weniger als 0,1 ‰, bevor alle Werte bis zur letzten Probenahme, nach 16 Tagen, um 0,1 - 0,2 ‰ ansteigen. Die Entwicklung der **$\delta^2\text{H}$ -Werte** verläuft wiederum bei allen Inhibitoren sehr ähnlich und verändert sich nur geringfügig, außer in den Lösungen mit PASP-B, PESA und HPMA (siehe Abb. 27 (B)). Der Anfangswert von PASP-B ist mit -72,8 ‰ VSMOW im Vergleich zu den anderen Anfangswerten um 1,4 - 1,8 ‰ höher. Bis zur zweiten Probenahme fällt der Wert auf -74,5 ‰ deutlich ab. Die Lösung mit PESA hat einen Startwert wie alle anderen Inhibitoren zwischen -74,2 bis -74,8 ‰. Der $\delta^2\text{H}$ -Wert steigt aber deutlich stärker auf -73,4 ‰ an und fällt bis zur dritten Probenahme wieder ab. Alle anderen Lösungen steigen bzw. fallen bis zur zweiten Probenahme maximal 0,4 ‰, bevor alle bis zur letzten Probenahme maximal 0,4 ‰ ansteigen.

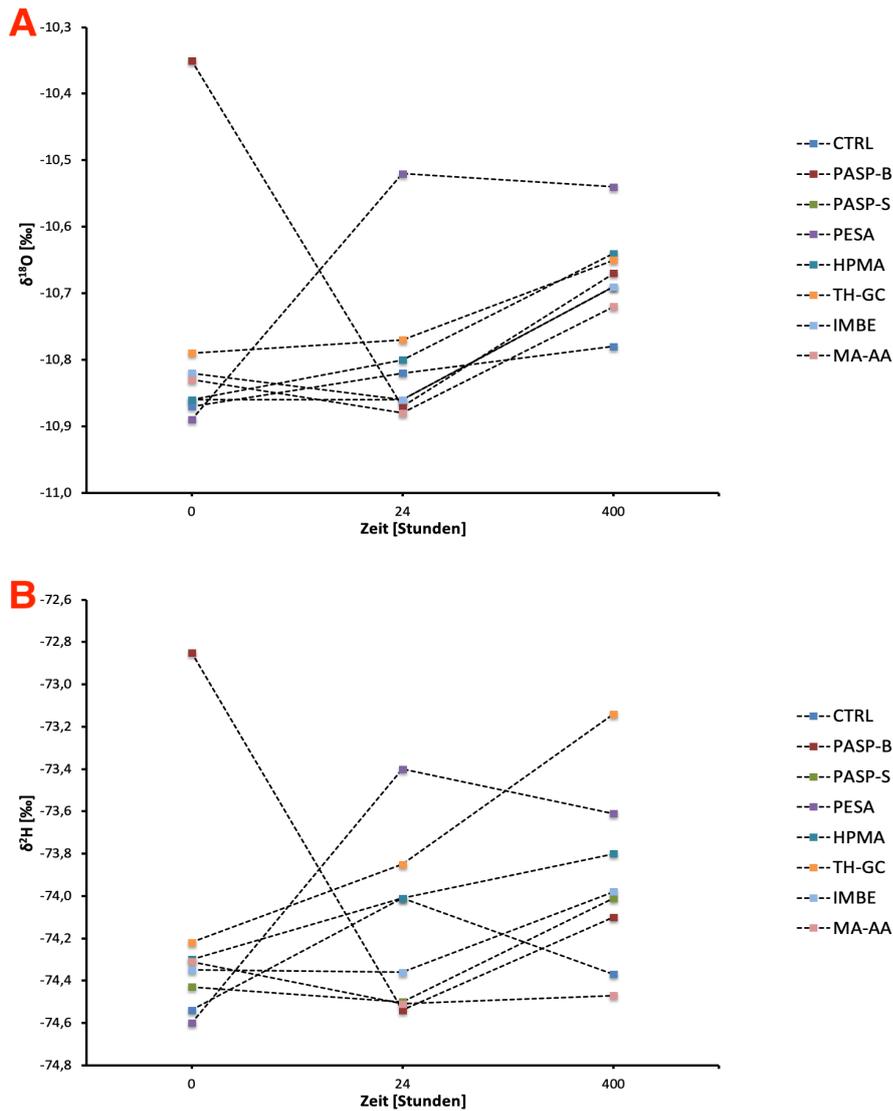


Abbildung 27: (A) $\delta^{18}\text{O}$ -Entwicklung; (B) $\delta^2\text{H}$ -Entwicklung der Lösungen in den Reaktoren im Koralmtnnel im Verlauf von 400 Stunden (kein Einfluss durch die Inhibitoren).

Die geringen Änderungen der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Isotope im Verlauf des Experimentes haben nur begrenzte Aussagekraft. Vor allem lässt sich kein deutlicher Unterschied hinsichtlich deren Entwicklung mit oder ohne Inhibitor in den Lösungen und im Verlauf der einsetzenden Karbonatfällung nachvollziehen und auch zwischen den einzelnen inhibierten Lösungen ist kein deutlicher Entwicklungsunterschied zu erkennen. Letzteres ist allerdings wenig überraschend, da die wässrigen Versuchslösungen dasselbe lokale Bergwasser darstellen (Abb. 28).

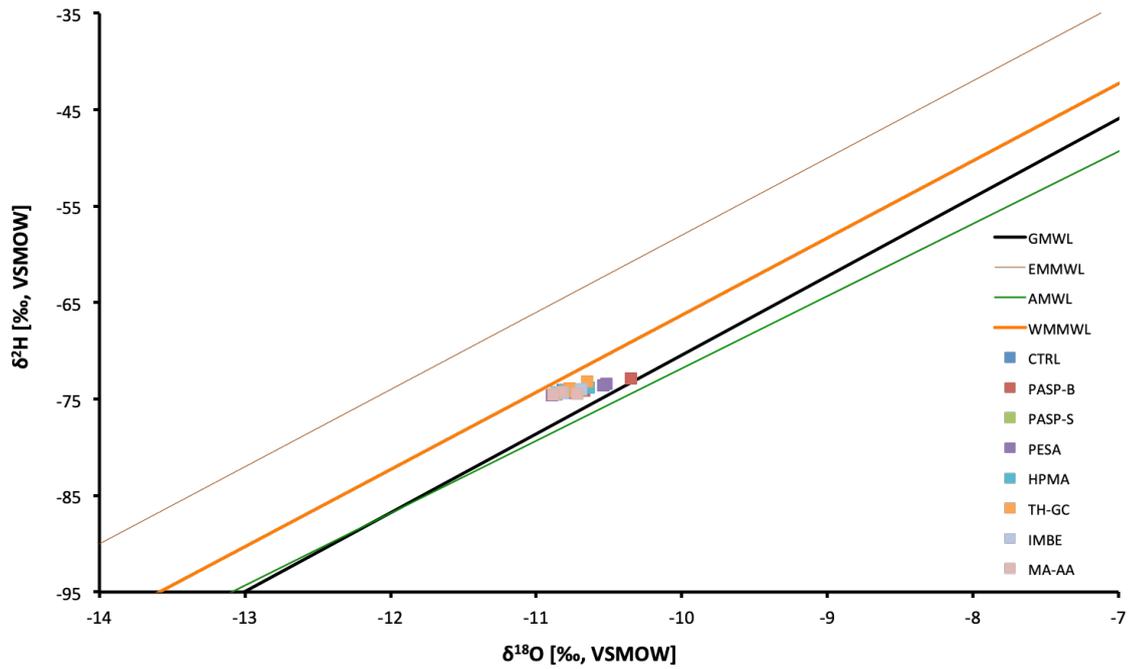


Abbildung 28: $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope der untersuchten Wässer aus dem Koralmtunnel im Vergleich zur Global Meteoric Water Line (GMWL), Eastern Mediterranean Meteoric Water Line (EMMWL), Austrian Meteoric Water Line (AMWL) und Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) nach Craig (1961) und Hager und Foelsche (2015).

5.1.2 Charakterisierung der Festphasen

Quantifizierung der Präzipitatenmengen

Als erster Schritt der Analyse der Festphase wurde die Gravimetrische Analyse vorgenommen. Die Mengen der Präzipitate auf den Filtern in der Tab. 7 ergeben sich aus den getrockneten Filtern aus der Filtration im Tunnel und der Filtration am Institut aus dem Experiment 1. Die Gesamtauswaagen, im Vergleich zwischen den Reaktoren, ergeben deutliche Unterschiede, obwohl sie ziemlich sicher nicht ausschließlich die Wirksamkeit der Inhibitoren widerspiegeln.

Reaktor/Inhibitor	Präzipitate [g]		
	Tunnel	Institut	Gesamt
Reaktor_1_CTRL	0,0033	0,7826	0,7859
Reaktor_2_PASP-B	0,0974	0,7030	0,8004
Reaktor_3_PASP-S	0,0057	0,0433	0,0490
Reaktor_4_PESA	0,0039	0,5288	0,5327
Reaktor_5_HPMA	0,0128	0,6653	0,6781
Reaktor_6_TH-GC	0,0230	0,5820	0,6050
Reaktor_7_IMBE	0,0076	0,6988	0,7064
Reaktor_8_MA-AA	0,0114	0,8360	0,8474

Tabelle 7: Präzipitatenmengen der einzelnen Reaktoren mit den verschiedenen Inhibitoren aus den Filtrationsvorgängen (Tunnel und Institut) und der Gesamtmenge bezogen auf die gesamte Dauer des Experimentes (~400h/ 16 Tage).

5.1.2.1 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Wie im linken oberen Bild: Probe PF_1 (siehe Abb. 29) zu erkennen, handelt es sich bei der pulverisierten Probe aus dem Reaktor mit der **Kontrolllösung** um reinen Kalzit. Die typischen Kalzit-Peaks wurden in der Analyse eindeutig detektiert. Aus der pulverisierten Probe aus der Lösung mit dem Inhibitor **PASP-B** wurde, wie im rechten oberen Bild: Probe PF_2 (siehe Abb. 29) zu sehen, Kalzit und etwas Quarz detektiert, wobei der Quarz höchstwahrscheinlich ein detritischer Eintrag, der bei der Auffüllung des Reaktors mit Wasser zu Beginn des Experimentes oder bei einer Probenahme eingebracht wurde, sein wird. Auch bei dieser Analyse sind die typischen Kalzit-Peaks zu erkennen. Die Analyse der pulverisierten Probe aus der Lösung mit dem Inhibitor **PASP-S** zeigt, wie im linken unteren Bild Probe: PF_3 (siehe Abb. 29) zu sehen, Kalzit und Muskovit detektiert. Auch bei dem Muskovit, wie schon bei dem Quarz in Lösung mit PASP-B, gilt die Vermutung, dass dieser eine Verunreinigung aus der Tunnelumgebung darstellt. Die typischen Kalzit-Peaks sind auch hier deutlich zu erkennen. Bei der Pulverprobe aus der Lösung mit dem Inhibitor **PESA** wurde, wie im rechten unteren Bild Probe: PF_4 (siehe Abb. 29) zu sehen, Kalzit und Muskovit detektiert. Die Muskovit-Peaks sind tendenziell eher im Untergrund, aber die Position 10 [$^{\circ}$ 2Theta] zeigt einen typischen klar definierten Muskovit-Peak. Ebenso konnten bei dieser Auswertung die typischen Kalzit-Peaks erkannt und definiert werden.

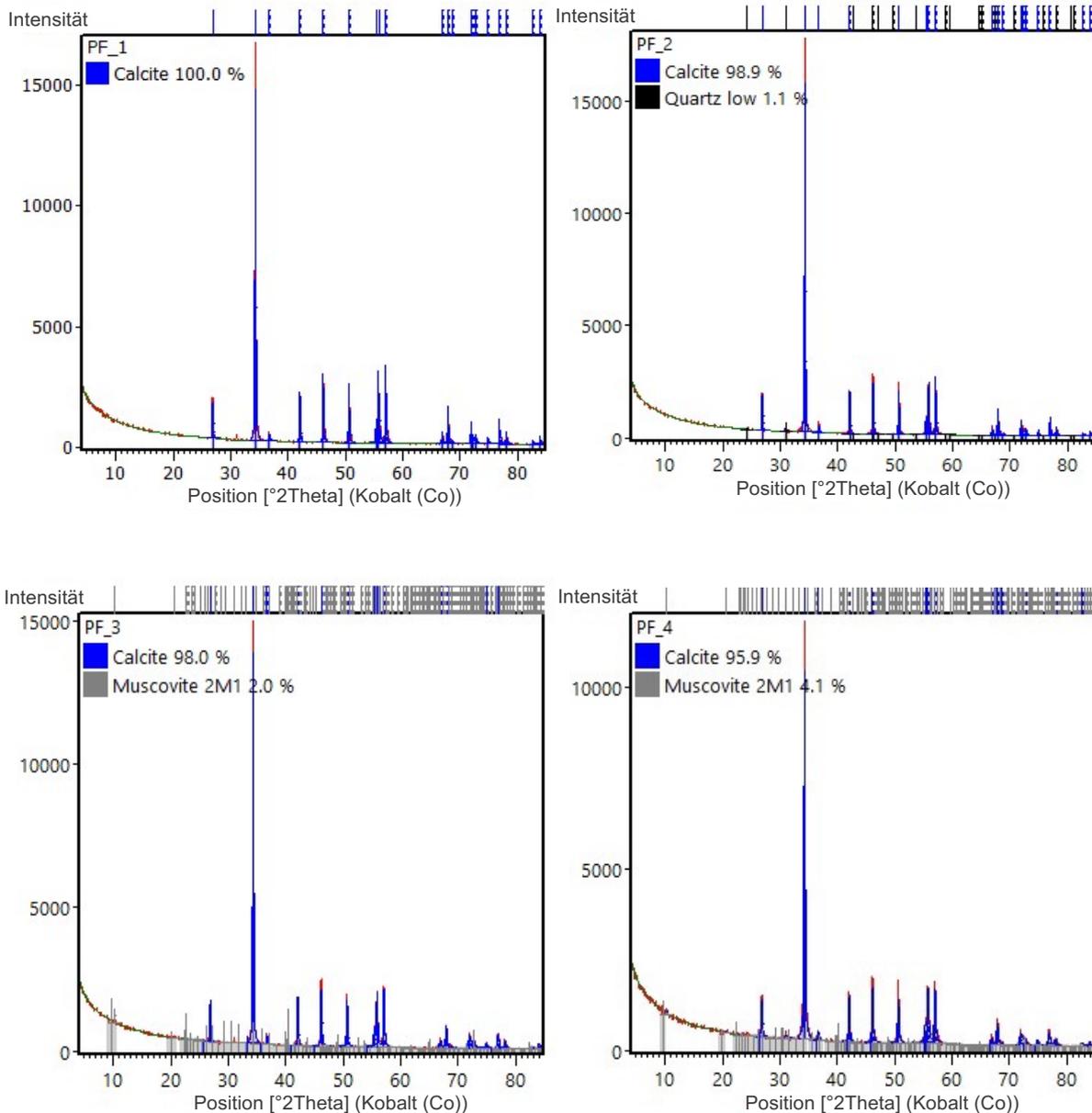


Abbildung 29: Die vier RDA-Auswertungen der gepulverten Präzipitate aus den Lösungen zeigen hauptsächlich Kalzit und akzessorisch Quarz oder Muskovit als detritischen Eintrag im Untergrund (Background); l. o. Bild: Kontrolllösung; r. o. Bild: PASP-B als Inhibitor; l. u. Bild: PASP-S als Inhibitor; r. u. Bild: PESA als Inhibitor.

Die analysierte Pulverprobe aus der wässrigen Lösung mit dem Inhibitor **HPMA** zeigt, wie im linken oberen Bild Probe: PF_5 (siehe Abb. 30) zu sehen ist, dass Kalzit bei der Position 35 [°2Theta] und etwas Quarz bei der Position 32 [°2Theta] (Verunreinigung) detektiert wurden. Die analysierte Probe aus der wässrigen Lösung mit **TH-GC** als Inhibitor weist als erste in diesem Experiment im Koralmtnunnel mehr als zwei Mineralphasen auf. Wie im rechten oberen Bild Probe: PF_6 (siehe Abb. 30) zu sehen, wurden Kalzit, etwas Muskovit und Quarz detektiert. Die Peaks sind an den typischen Positionen von Kalzit (32 [°2Theta]), Muskovit (10 [°2Theta]) und Quarz (32 [°2Theta]) detektiert worden. In den analysierten Präzipitaten aus der Lösung mit **IMBE** konnten sogar vier Mineralphasen detektiert werden. Kalzit auf der Position 35 [°2Theta], Muskovit auf der Position 10 [°2Theta], Quarz und Hämatit konnten, wie im linken unteren Bild Probe PF_7 (siehe Abb. 30) zu sehen, erkannt werden. Muskovit,

Hämatit und Quarz stellen nur Verunreinigungen aus der Tunnelumgebung dar. Theoretisch wäre es aber möglich, dass Hämatit bzw. andere tendenziell schlecht kristalline Eisenminerale (z. B. Ferrihydrit) aus der Lösung stammen, da gelöstes Eisen (Fe) in der Lösung detektiert wurde (erste Probenahme). Die Probe der Präzipitate aus der Lösung mit dem Inhibitor **MA-AA** wurde, wie im rechten unteren Bild Probe PF_8 (siehe Abb. 30) zu sehen, Kalzit auf der Position 35 [°2Theta] bzw. Position 10 [°2Theta], Muskovit und Quarz detektiert. In der Probe des Reaktors 9 (später ausgelagert) wurden drei Mineralphasen erkannt, Kalzit, Aragonit und Quarz. Kalzit ist zwar die wichtigste Mineralphase, aber Aragonit, der zum ersten Mal detektiert wurde, ist an seiner typischen 12 [°2Theta] Position deutlich zu erkennen (siehe Abb. 31).

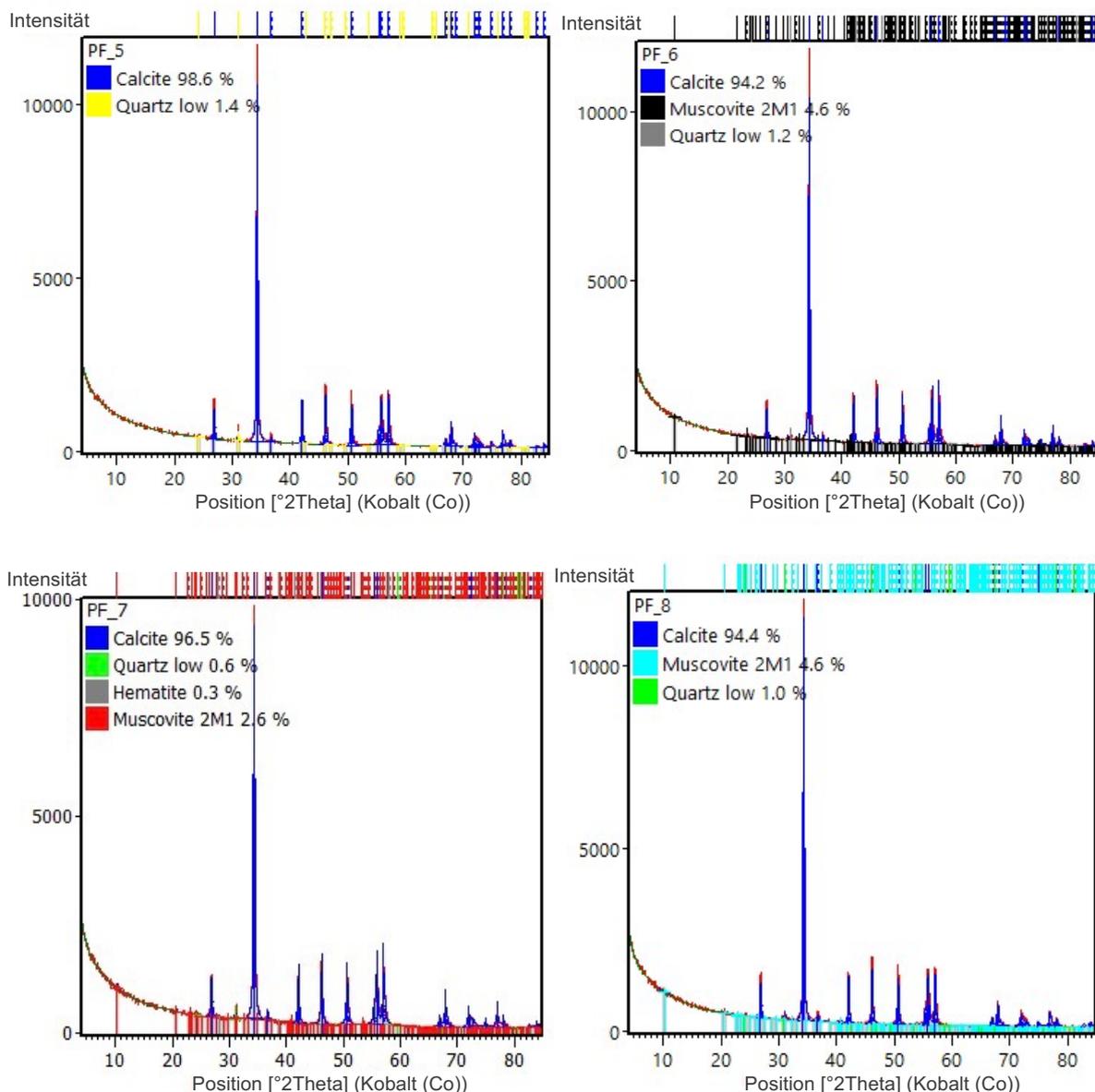


Abbildung 30: Die vier RDA-Auswertungen der gepulverten Präzipitate aus den Lösungen zeigen hauptsächlich Kalzit und akzessorisch Quarz, Muskovit und Hämatit als detritischen Eintrag im Untergrund (Background); l. o. Bild: HPMA als Inhibitor; r. o. Bild: TH-GC als Inhibitor; l. u. Bild: IMBE als Inhibitor; r. u. Bild: MA-AA als Inhibitor.

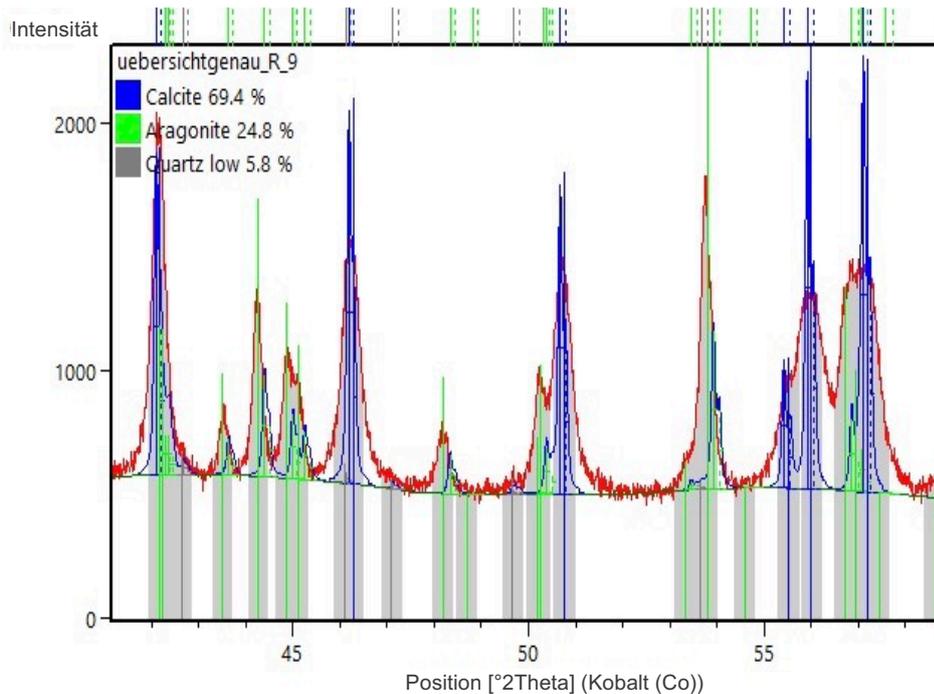


Abbildung 31: RDA -Auswertung der gepulverten Präzipitate einer Kontrolllösung, die zu einem späteren Zeitpunkt im Koralmtnunnel ausgelagert wurde; Kalzit und Aragonit als Hauptbestandteile der Probe mit geringem Anteil Quarz.

Bei der RDA - Analyse konnte, unabhängig ob mit oder ohne und mit welchem Inhibitor, hauptsächlich Kalzit detektiert werden. Alle anderen detektierten Minerale wie Quarz, Muskovit und Hämatit sind akzessorisch und nicht aus der Lösung präzipitiert worden, sondern in einer Form der detritischen Kontamination in die Versuchslösung und sodann in die pulvrigen Proben gelangt. Nur im Reaktor 9, dem Reaktor mit der zweiten Kontrolllösung (spätere Auslagerung und keine simulierte Bewegung) wurde eindeutig auch Aragonit detektiert.

5.1.2.2 Ausprägung und Assoziation der Präzipitate hinsichtlich des äußeren Erscheinungsbildes (Lichtmikroskopie, REM)

Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie dient hierzu als einfache und grundlegende analytische Möglichkeit, die Präzipitate auf den in den Lösungen eingelagerten Kunststoffen qualitativ und teils quantitativ zu untersuchen. Die Untersuchung mittels Lichtmikroskopie im Auflichtmodus gestaltete sich mit den tendenziell feinkörnigen Präzipitaten auf einem Kunststoffsubstrat relativ schwierig. Jedoch war es wichtig, eine erste Beschreibung der Ausfällungen vorzunehmen. Die Abb. 32 gibt in den Bildern von Kunststoffen aus der **Kontrolllösung** einen ersten Überblick (siehe (A)) (50-fache Vergrößerung), wie die einzelnen Kristalle in großer Zahl meist eine Agglomeration (Ansammlung), die ungefähr 200 µm groß ist und auffallend rundliche Partikel hat, bilden. In (B) ist dieselbe Agglomeration mit einer 100-fachen Vergrößerung zu sehen, worin eine mögliche Zementation der Partikel, welche die Kristalle zusammenhält, zu erkennen ist. Die Kristalle haben im Auflichtmodus eine gelblich bis cremefarbene Erscheinung und sind durchscheinend bis teilweise sogar durchsichtig. Im Gegensatz ist in (C) und (D) (200-fache

Vergrößerung), die von der gleichen Probe stammen, eine noch deutlichere kugelige Agglomeration zu sehen, in der die einzelnen Kristalle nicht miteinander verbunden zu sein scheinen. Hier sind die Kristalle etwas heller, gehen sogar ins Weiße über. Nur an Stellen, wo mehrere Kristalle übereinander liegen, wirkt das Gesamtaggregat wieder cremefarben, wobei es auch farbliche Nuancen von weiß-durchsichtig bis gelb-trüb gibt. Die Kristalle weisen typische Korngrößen von 10 - 15 µm auf und häufig ist eine rhomboedrische Gestalt (Tracht, Habitus) mit für den Kalzit typischen Rhomboederflächen zu erkennen.



Abbildung 32: Präzipitate auf einem Polyethylen (PE) Kunststoffsubstrat aus der Kontrolllösung (ohne Inhibitor); (A) (50-fache Vergrößerung) und (B) (100-fache Vergrößerung) Agglomeration von Kalziten mit möglicher Zementierung; (C) (10-fache Vergrößerung) und (D) (200-fache Vergrößerung) dichte Agglomeration von Kalziten.

Die Lösungen mit jeweils einer der getesteten **Polyasparaginsäuren (PASP-B und PASP-S)** als Inhibitor weisen ähnliche Formen der Kristalle auf. Ein Unterschied ist, dass die Kristalle kantiger wirken und daher teils schöne ausgeprägte Kristallflächen sichtbar sind. Auf den Kunststoffen sind viele braun-orange Flecken, die bis zu 2 mm groß sind. Sie stellen möglicherweise eine organische Substanz da, auf der vereinzelt Präzipitate aufgewachsen bzw. auf den Kunststoff abgesunken sind (siehe Abb. 33 (A) & (B)). Außerdem gilt für beide, dass dieser „Belag“ sehr trocken, spröde und blättrig erscheint. Generell sind auf den Kunststoffen der Lösungen mit den Polyasparaginsäuren optisch quantitativ deutlich weniger Präzipitate, als bei den Kunststoffen aus der Kontrolllösung zu erkennen. Ob es sich hier um möglicherweise organische Beläge (Biofilme) handelt oder es doch Reste von Ferrihydriten sind, ist mit dieser

visuellen Untersuchungsmethode aber nicht mit Sicherheit zu klären (siehe Abb. 33 (A) & (B)). Bei dem 5 µm großen, gold-gelben Korn und auch den deutlich kleineren, in derselben Farbe schimmernden Aggregaten in (B) handelt es sich möglicherweise um das Eisensulfid Pyrit.

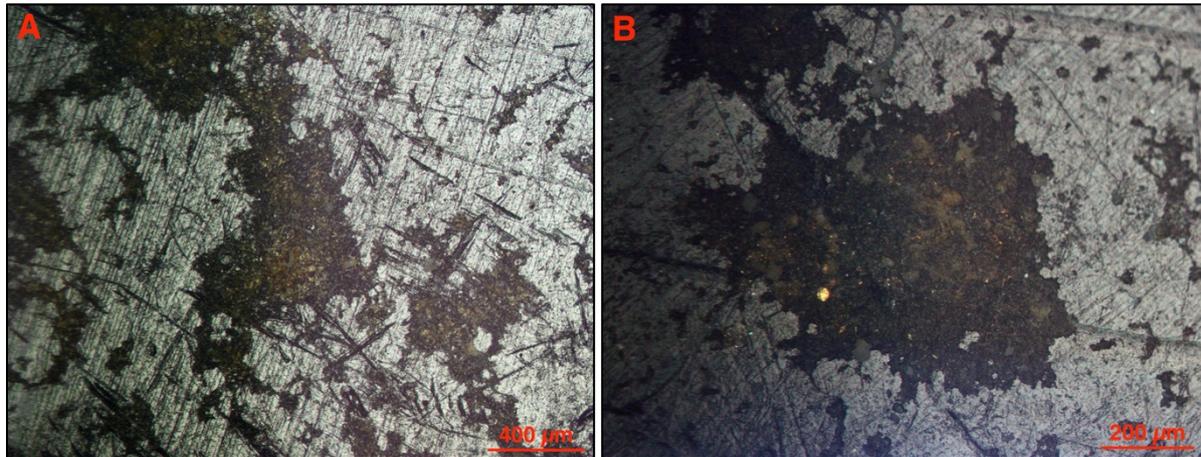


Abbildung 33: Ablagerungen auf einem Polyethylen Substrat mit 4 % Na-Stearat; braun-orange möglicherweise organische Aggregate; (A) (50-fache Vergrößerung) Lösung mit PASP-S, Überblick der Aufwuchsgeometrie auf Kunststoffsubstrat; (B) Lösung mit PASP-B (100-fache Vergrößerung) der möglichen organischen Aggregate mit kleineren Präzipitaten (5 µm) assoziiert.

Die Präzipitate aus der Lösung mit dem Inhibitor **PESA** sind weiß bis durchsichtig oder auch cremefarben, haben eine spitze nadelige Erscheinungsform, die keine bevorzugte Wachstumsrichtung zeigen, wie in Abb. 34 in (A)-(C) zu erkennen ist. Es sind an den Kunststoffen unterschiedliche Wachstumsformen zu sehen. Auf dem Kunststoff von (A) ist eine Agglomeration von Präzipitaten, die cremefarben sind, zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind die Präzipitate von (C) in derselben Abbildung nicht so stark idiomorph ausgeprägt und weiß bis durchsichtig. In (C) ist einerseits eine kompakte Agglomeration der Kristalle und andererseits, im linken oberen Viertel des Bildes, ein nadeliges Gesamttaggregat mit vielen angewachsenen idiomorphen nadeligen Präzipitaten zu erkennen. Dabei könnte es sich um dendritisches Wachstum handeln. Die Präzipitate der Lösung mit HPMA sind den Präzipitaten aus der Lösung mit PESA sehr ähnlich. Sie haben dieselben Farbvariationen und auch Agglomerationen, die meist nicht so idiomorph erscheinen. An den Rändern der Agglomerationen sind blaue Ränder, die in (D) zu sehen und vermutlich organische Substanzen sind. Woher diese kommen und ob sie durch die Anwesenheit des Inhibitors HPMA z. B. als Nahrungsgrundlage für Mikroben entstanden sind, ist mit dieser visuellen Untersuchung nicht festzustellen.

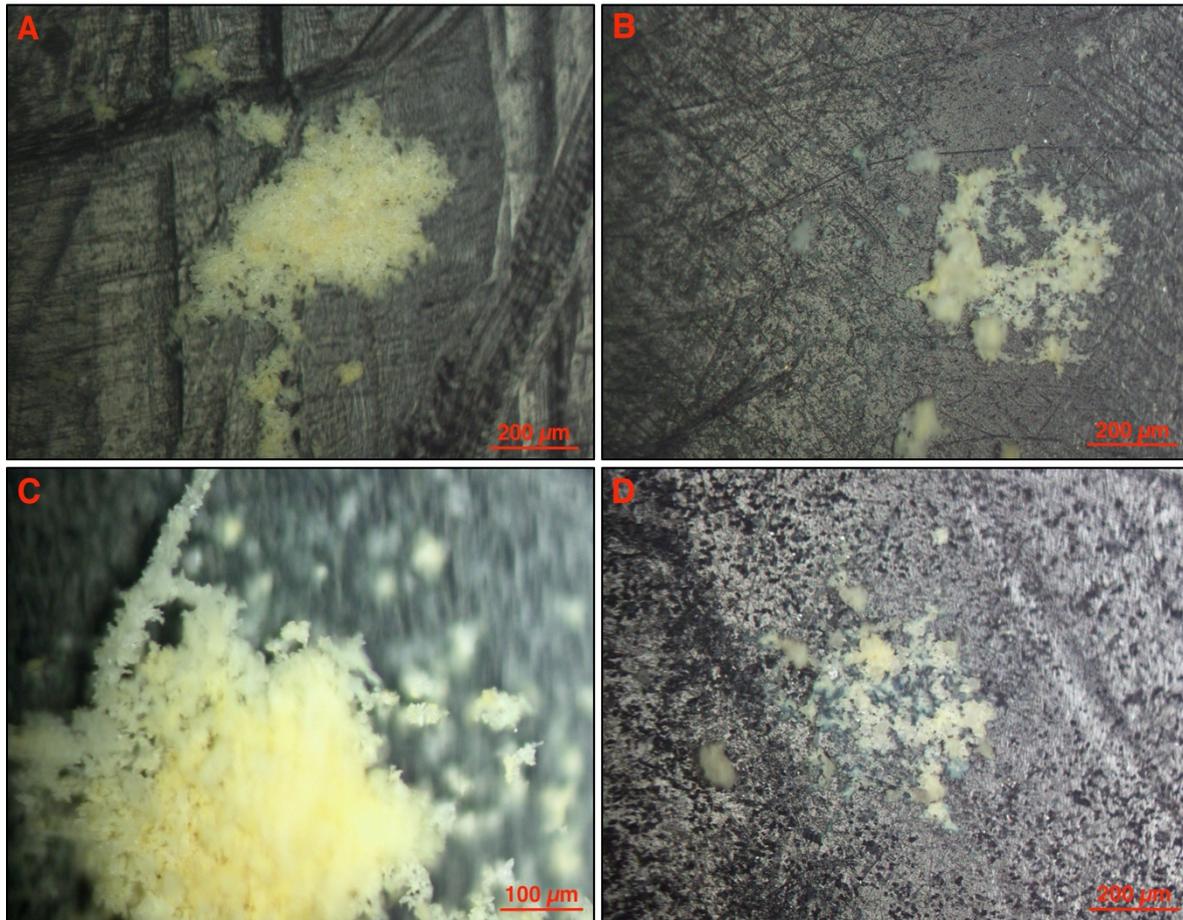


Abbildung 34: Präzipitate auf den Kunststoffen mit Polyethylenglycol (PEG): (A) (100-fache Vergrößerung) Agglomeration der Präzipitate aus der Lösung mit Inhibitor PESA; (B) (100-fache Vergrößerung) Agglomeration an Präzipitaten, aus der Lösung mit Inhibitor PESA; (C) (200-fache Vergrößerung) Agglomeration von rundlichen Kristallen und teils auch nadeliges-dendritisches Wachstum, aus der Lösung mit dem Inhibitor PESA; (D) (100-fache Vergrößerung), Präzipitate mit bläulichen Rändern, aus der Lösung mit dem Inhibitor HPMA.

Die Kunststoffe aus der Lösung mit dem Inhibitor **TH-GC** zeigen ein starkes Auftreten von Präzipitaten. Das ausgiebige Aufwachsen auf diesem künstlichen Substrat und die Kristallformen sind sehr ähnlich wie in der Kontrolllösung. Es zeigen sich häufig auch längliche, stängelige Präzipitate. Die Farben der Präzipitate sind weiß bis cremefarben. Ein deutlicher Unterschied zu den Präzipitaten aus der Kontrolllösung ist, dass die Zusammenschlüsse (siehe Abb. 35 (A)) nicht nur runde Agglomerationen, sondern teilweise auch geometrisch höhere Anordnungen zeigen. Diese Anordnungen sind filamentöse, milchige Strukturen, die möglicherweise mikrobielle Strukturen sind, welche EPS (Extrazelluläre Polymere Substanzen) darstellen könnten, die miteinander verbunden Zusammenschlüsse mit einer ungefähren Größe von 0,5 mm zeigen (siehe (B)).

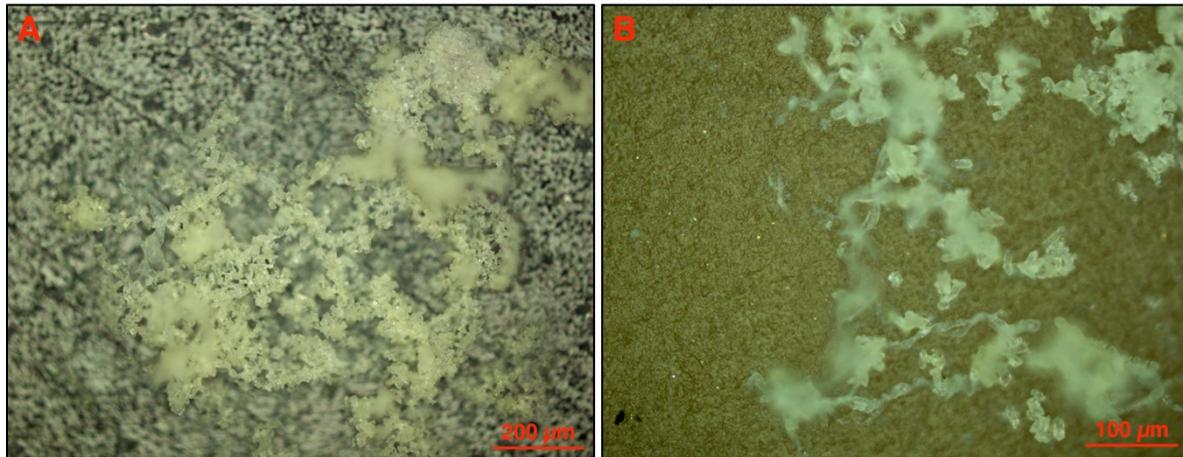


Abbildung 35: Präzipitate auf Kunststoffen aus der Lösung mit TH-GC als Inhibitor: (A) Kunststoff: Polyethylen mit 4 % Stearinsäure, (100-fache Vergrößerung) höhere symmetrische geometrische Anordnung von Kristallen (teilweise musterartig); (B) Kunststoff: Polyvinylchlorid (PVC), (200-fache Vergrößerung) filamentöse Verbindungen zwischen den kristallinen Präzipitaten.

Die Präzipitate der Lösungen mit den Inhibitoren **IMBE** und **MA-AA** haben ähnliche Farben. Sie sind meist cremefarben, aber auch teilweise bernsteinfarben. Die beiden Lösungen zeigen Präzipitate mit bläulichen Rändern wie in der Lösung mit HPMA. Die Präzipitate unterscheiden sich allerdings in ihrer Form und in ihren wechselseitigen Verbänden. Die Phänokristalle aus der Lösung mit IMBE sind mit bis zu 30 µm deutlich größer und rhomboedrisch im Gegensatz zu denen aus der Lösung mit MA-AA und auch größer als jene bei allen anderen Lösungen zuvor. Außerdem sind sie wieder mit dünnen milchigen Fäden, die möglicherweise EPS (Extrazelluläre Polymere Substanzen) darstellen, verbunden (siehe Abb. 36 (A) (B)). Sie zeigen teils auch ein dendritisches Wachstum auf, wie in (A) zu sehen ist. Die Anzahl der Präzipitat-Aggregate auf den Kunststoffen aus der Lösung mit IMBE ist deutlich geringer, als die aus der Lösung mit MA-AA. Die Kunststoffe aus der Lösung mit MA-AA sind mit großen (2 mm) flächendeckenden Zusammenschlüssen von Kristallen bedeckt (siehe (C)). Die Präzipitate selbst sind aber kleiner (10 µm) als bei Reaktor 7 (IMBE) und sind gerundet, durchscheinend bzw. nahezu durchsichtig, wie in (D) zu erkennen ist.

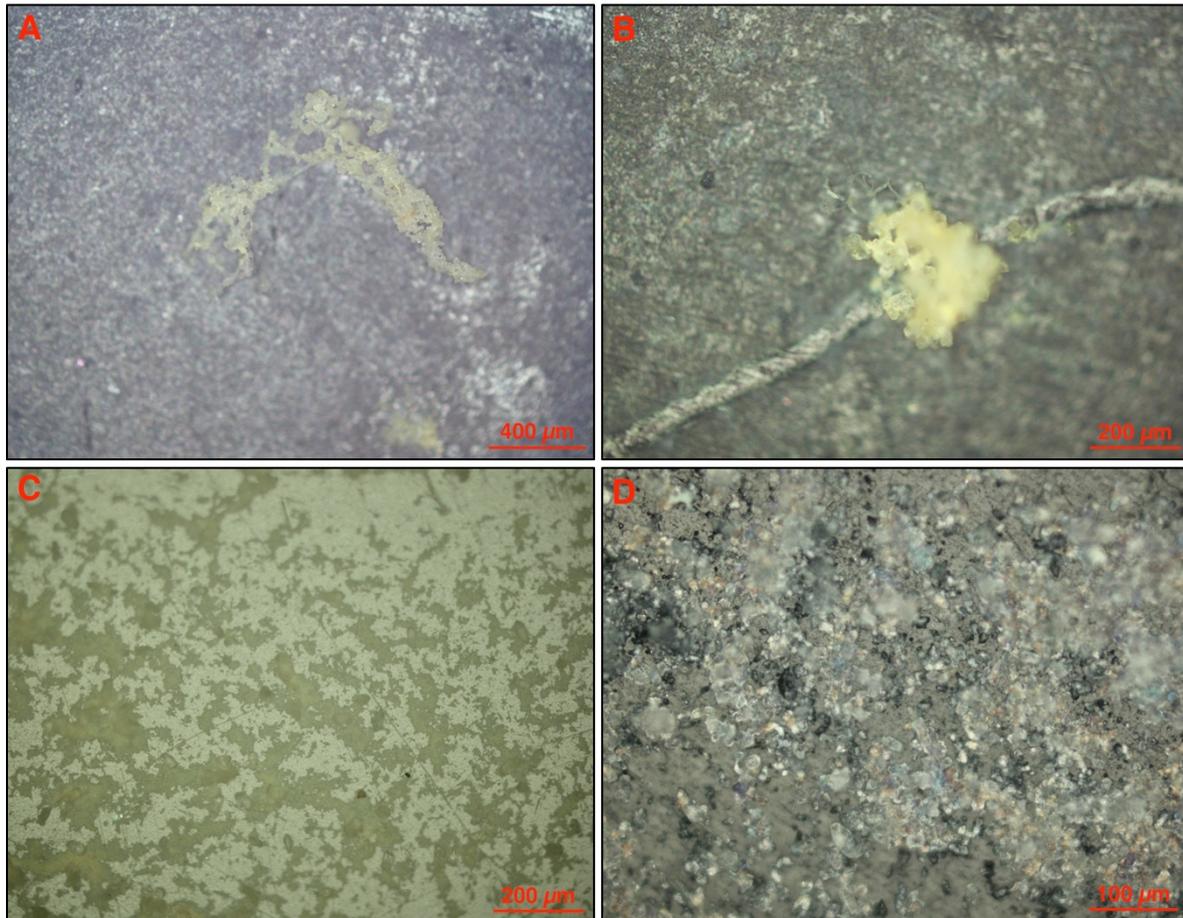


Abbildung 36: Präzipitate aus der Lösung mit IMBE als Inhibitor: (A) Kunststoff: Polyethylen mit 4 % Stearinsäure, (50-fache Vergrößerung) teilweise dendritisches Wachstum; (B) Kunststoff: Polyethylen mit 4 % Stearinsäure, (100-fache Vergrößerung) rhomboedrische Kristalle; Lösung mit MA-AA als Inhibitor: (C) Kunststoff: Polyethylen mit 4 % Silan; (100-fache Vergrößerung) großflächige Verteilung von Kalzium-Karbonaten auf dem Kunststoffsubstrat; (D) Kunststoff: Polypropylen; (200-fache Vergrößerung) durchsichtige, gerundete Kristalle mit teils gut ausgebildeten Kristallflächen (Kalzitrhomboeder).

Rasterelektronenmikroskopie

Alle Präzipitate, die auf den ausgesuchten Rasterelektronenbildern zu erkennen sind, sind auf verschiedenen Kunststoffen präzipitiert bzw. als Bodensatz aus der Lösung auf den Kunststoff abgerechnet. Die Präzipitate stammen aus der Kontrolllösung aus dem Experiment 1 vom Koralmtunnel. Abb. 37 (A) zeigt zwei verschiedenen Formen, wie Kalzite auf diesem Kunststoff zu sehen sind. Einerseits, wie in (B) zu erkennen, sind mehrere Kalzite, die ungefähr dieselbe Größe wie der Kalzit in (C) aufweisen, aneinandergewachsen und andererseits als Einzelkorn mit einem möglicherweise organischen/mikrobiellen Überzug, Ferrihydrit und EPS-Strängen. Diese Extrazellulären Polymeren Substanzen (EPS) (siehe Abb. 37 (D)) verbinden die Kalzit-Kristalle teilweise miteinander. Die durchschnittliche Größe dieser Kalzite in diesem Reaktor beträgt 10 μm . Die Kalzite wirken dicht und kaum porös und weisen meist abgerundete Kanten auf. Bei Zusammenschlüssen von mehreren Kalziten, wie in (C) zu erkennen ist, befinden sich zwischen den typischen 10 μm Kalziten auch deutlich kleinere mit 2 - 4 μm , die teilweise auch längliche Formen aufweisen können. In Abb. 38 (A) ist eine deutlich größere Ansammlung von Kalziten zu sehen. Es ist derselbe Reaktor, aber ein anderer Kunststoff mit derselben Probe, wie in Abb. 37 (A). Die Kalzite haben auf diesem Probenenteil auch dieselbe Größe von

10 µm. In (B) in Abb. 38 sind auffällige scheibenförmige Komponenten mit einem wulstigen Rand um eine zentrale, ebene und membranartige Fläche zu erkennen. Bild (B) ist ein vergrößerter Ausschnitt von (A). Bei diesen scheibenförmigen Komponenten, welche häufig zu Aggregaten versammelt sind, handelt es sich um Kieselalgen, die sich in Silizium - und häufig auch eisenhaltigen Süßwässern bilden können. In diesem Bild sind sie teilweise komplett erhalten bzw. sind deren kieseligen Skelette auch teilweise zerbrochen. In (C) in Abb. 38 ist eine Anhäufung von Kieselalgen zu sehen. Die Proben der Bilder (C) und (D) sind nicht im Hochvakuum untersucht worden, deshalb wirken die Kieselalgen durchsichtig. Bild (D) in Abb. 38 ist ein Elementverteilungsbild des Elementes Silizium. Das soll zeigen, dass es sich hier tatsächlich um Kieselalgen handelt, denn diese bestehen hauptsächlich aus SiO_2 . Auf diesem Bild (D) ist auch deutlich zu erkennen, dass die Konzentration von Silizium bei den Kieselalgen deutlich erhöht ist (gelbe Farbgebung im entsprechenden Elementverteilungsbild).

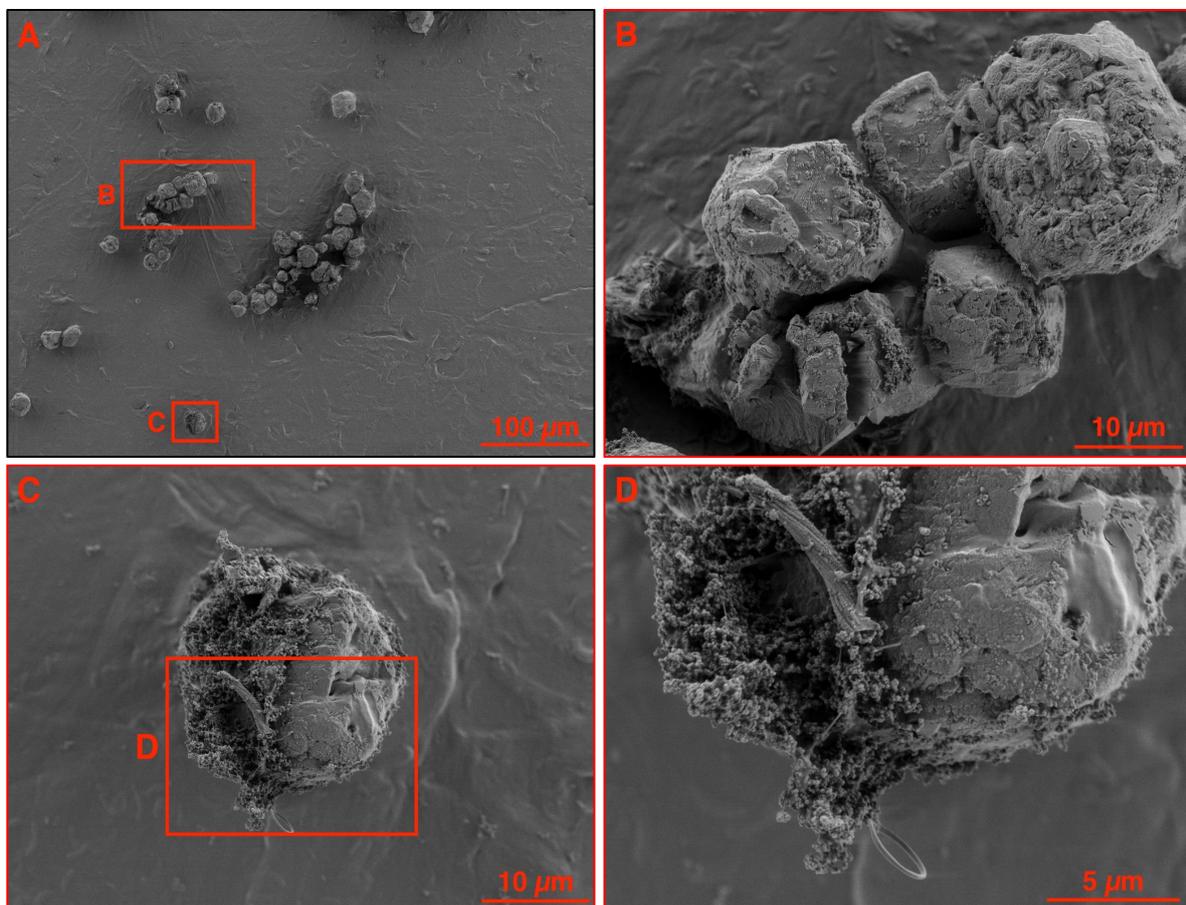


Abbildung 37: REM-Bilder des Kunststoffes (Polyethylen mit 4 % Silan) aus der Kontrolllösung (ohne Inhibitor) (A) Übersicht über agglomerierte Kalzite; (B) Ansammlung mehrerer Kalzit-Kristalle mit abgerundeten Kanten; (C) einzelner Kalzit mit organischem Überzug, Ferrihydrit und EPS-Stränge; (D) Detailaufnahme des Ferrihydrit und der EPS-Stränge am Kalzitkorn.

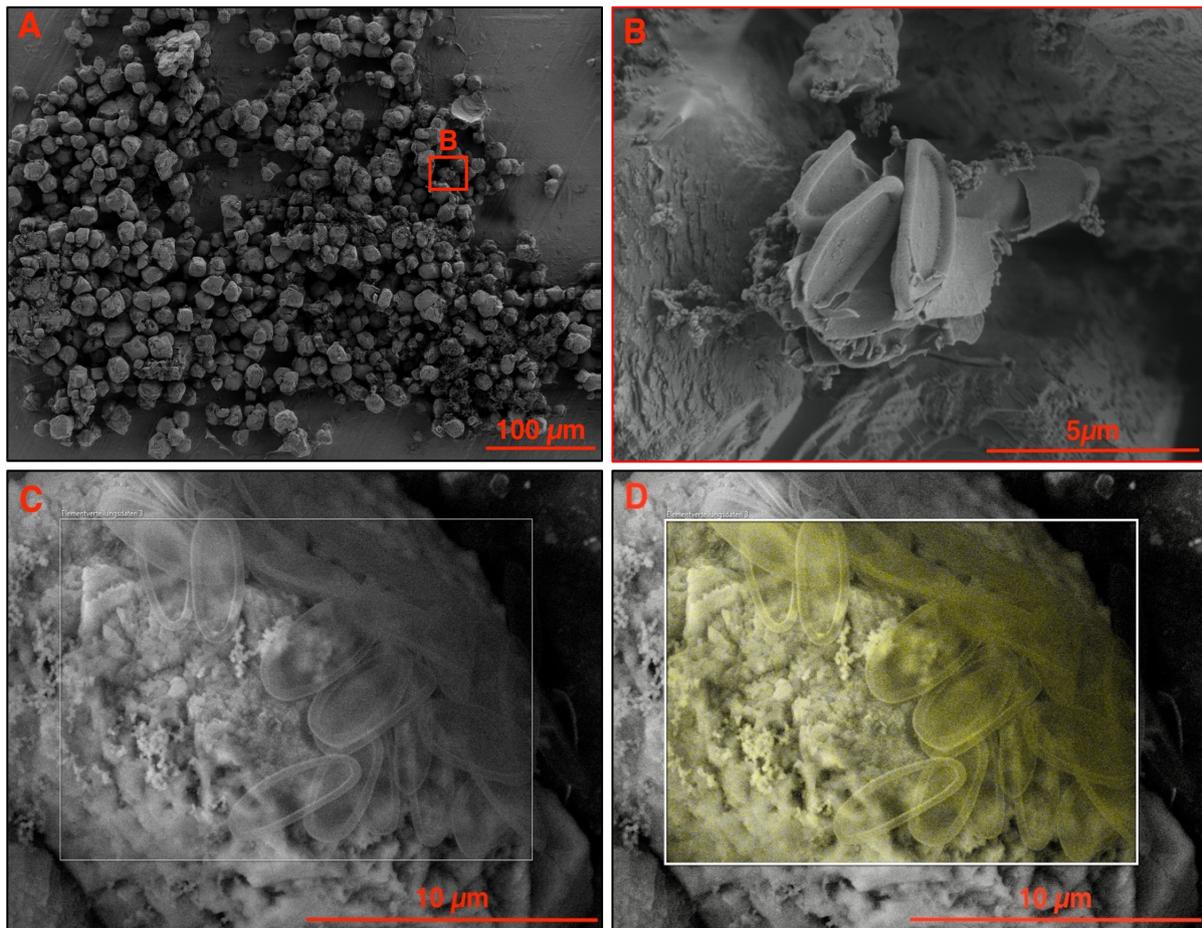


Abbildung 38: REM-Bilder des Kunststoffes aus der Kontrolllösung (ohne Inhibitor) (A) Kunststoff: Polyethylen mit 4 % Silan, Übersicht über größere Ansammlung einzelner Kalzit-Kristalle; (B) Kunststoff: Polyethylen mit 4 % Silan, Kalzit mit eventuell organischen Substanzen und teils ganzen Kieselalgen von der Vorderseite, teils zerbrochene Kieselalgen; (C) (Kunststoff: Polypropylen) Elektronenmikroskopisches Bild einer Anhäufung von Kieselalgen; (D) (Kunststoff: Polypropylen) Elementverteilung (Schildbild) von Silizium (gelb deutet auf erhöhte Konzentrationen hin) des Bildes (C).

Die Kalzite (siehe Abb. 39 (A)), die sich in der Lösung mit PASP-B gebildet haben, sind meist idiomorphe Kristalle bzw. sind teilweise mehrere Kristalle, die möglicherweise von einer organischen (eventuell mikrobieller Biofilm) Schicht überzogen sind, die diese Kristalle zusammenhält. Die Kristalle wirken auch teilweise zerstört bzw. verändert, das ist möglicherweise auf die Wirkung des Inhibitors bei der Präzipitation zurückzuführen. Die Kristalle (siehe Abb. 39 (A)) haben allesamt eine ähnliche Größe (10 μm) wie jene der Kontrolllösung (siehe Abb. 37 (A)). Im Gegensatz zu den Präzipitaten aus der Kontrolllösung, sind in den Proben aus der Lösung mit PASP-B keine größeren Ansammlungen von Präzipitaten, das darauf schließen lässt, dass möglicherweise deutlich weniger präzipitiert wurde und auch die Kinetik und Wechselwirkung während des Wachstums der Kristalle (dass sie teils aneinander wachsen) gestört wurde. In der Abb. 40 (A) sind die Kalzite aus der Lösung mit dem Inhibitor PASP-S 20 - 30 μm groß und als einzelne Kristalle bzw. Kristallaggregate aufgewachsen. Auf der Oberfläche des Kunststoffes sind spröde Risse zu erkennen. Das sind vermutlich eingetrocknete organische Substanzen.

In (B), (C) und (D) haben die Kalzite vermutlich durch den organischen Überzug und die Veränderung durch den Inhibitor zu einem früheren Zeitpunkt, wie in (B) zu sehen, einen rundlichen Habitus. Die Kalzite in (C) und (D) sind teilweise zerbrochen bzw. haben möglicherweise die organischen Substanzen den Kalzit als Substrat verwendet.

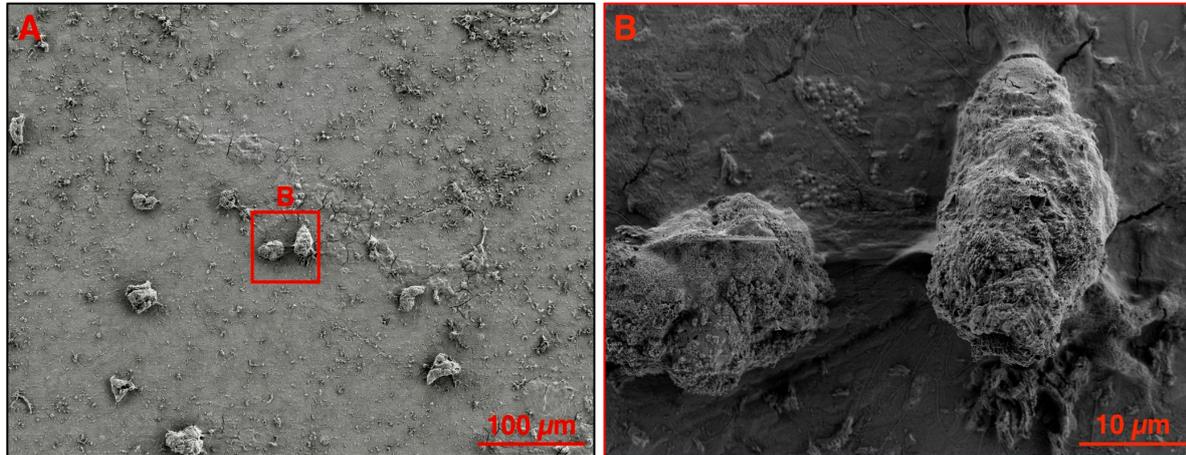


Abbildung 39: REM-Bilder des Kunststoffes (Polyethylen mit 4 % Silan) aus der Lösung mit dem Inhibitor PASP-B (A) Übersicht der aufgewachsenen bzw. abgereinigten Kalzite; (B) einzelne Kalzite überzogen mit organischen, eventuell mikrobiell verursachten Substanzen.

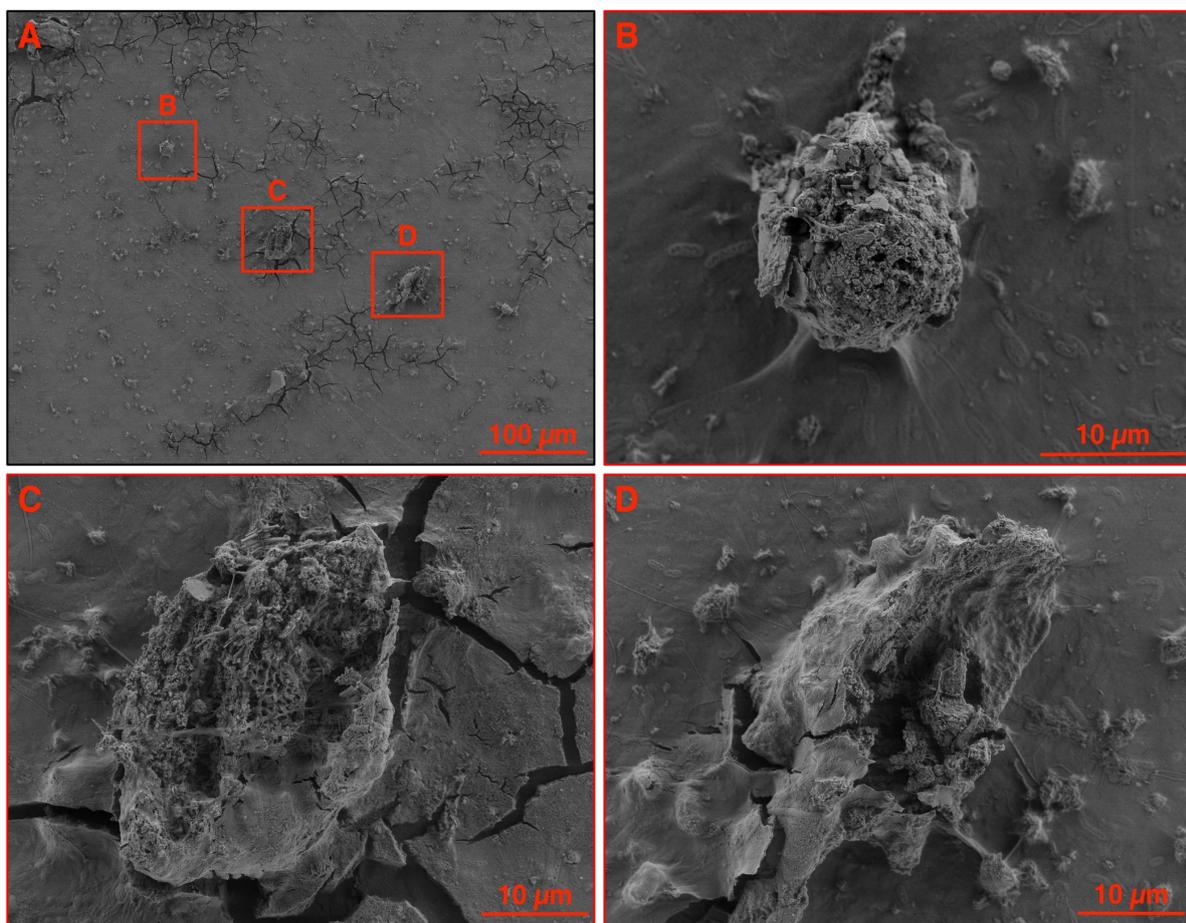


Abbildung 40: REM-Bilder des Kunststoffes (Polyethylen mit 4 % Silan) aus der Lösung mit dem Inhibitor PASP-S (A) Übersicht der Kalzite; (B) einzelnes rundliches Kalzit-Aggregat überzogen mit organischer, eventuell mikrobiell verursachter Substanz; (C) zerstörter Kalzit, teilweise kleine neue dendritische Kalzite; (D) zerstörter Kalzit, teils eckige Aggregate (junge Kalzite).

Auf dem Kunststoff, der in der Lösung mit dem Inhibitor PESA war, ist quantitativ eine enorm große Menge an Präzipitaten und organischer Substanz im Vergleich zu den Präzipitationen auf den Kunststoffen aus der Lösung mit PASP-B (siehe Abb. 39 vgl. Abb. 41). Das Gemenge aus hauptsächlich Präzipitaten und teilweise organischer Substanz, ist verhältnismäßig (siehe Abb. 41 (A)) großflächig (2 - 3 mm). Allerdings muss dabei erwähnt werden, dass nicht der Kunststoff zur Gänze mit Präzipitaten übersät ist, wie es in (A) zu wirken scheint. In (B) ist zu sehen, dass auch die Größe der Kalzite mit 20 - 30 μm relativ groß ist. Es handelt sich um eine typische Wachstumsform (dendritisch) der Kalzite. Das bedeutet, dass die Kalzite sukzessive entlang eines zentralen Stammes und zunehmend verästelt emporwachsen. Man kann diese verzweigte Kristallisation grob mit dem Wachstum von Bäumen (Stamm mit zunehmender Verästelung) vergleichen. Schneeflocken sind ebenfalls typische dendritisch gebildete Kristalle.

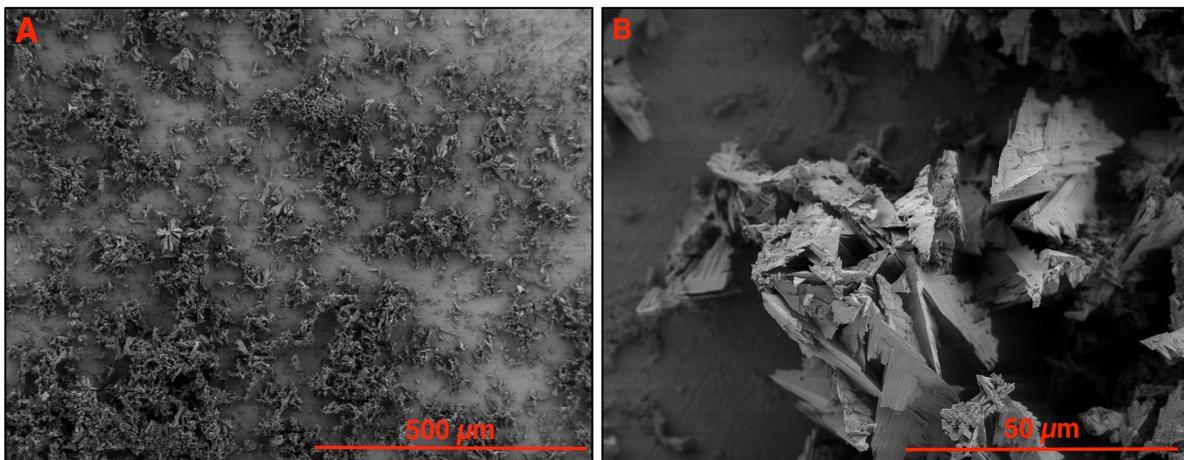


Abbildung 41: REM-Bilder des Kunststoffes (Polyethylen mit 4 % Silan) aus der Lösung mit dem Inhibitor PESA (A) Oberfläche mit großer Menge an Kalzium-Karbonaten; (B) dendritisches Wachstum von Kalzit-Kristallen.

Die letzte, mittels REM untersuchte Probe aus Experiment 1 im Koralmtnunnel, stammt aus der Lösung mit dem Inhibitor HPMA. Die Abb. 42 (A) zeigt, wie die Kalzite auf den Kunststoff angewachsen sind. Sie wachsen bevorzugt in Zusammenschlüssen, das heißt agglomerierend auf. In (B) ist ein solcher Zusammenschluss einzelner Kalzit-Kristalle (2 - 3 mm groß) zu erkennen. Es befinden sich hier einige größere Kalzite, die ca. 10 μm Größe aufweisen, aber auch einige deutlich kleinere (2 - 6 μm). Die Kalzite haben nahezu ihre typische rhomboedrische Form, weisen aber auffallend abgerundete Kanten und Ecken auf. Bild (C) zeigt weitere mineralische Präzipitate, die möglicherweise Ferrihydrite sind. Das sind meist schlecht kristallisierte Eisenoxide, die sich gerne in eisenreichen Wässern bilden. Die Kalzite in (D) sind ähnlich wie die in (B). Sie haben einen nahezu rhomboedrischen Habitus. Teilweise wirken die Kalzite abgerundet bis gerundet. Manche haben aber auch besser ausgebildete Kanten und Ecken (Steps und Kinks), das heißt ihre Form und Kristallflächen sind idiomorph kristallisiert.

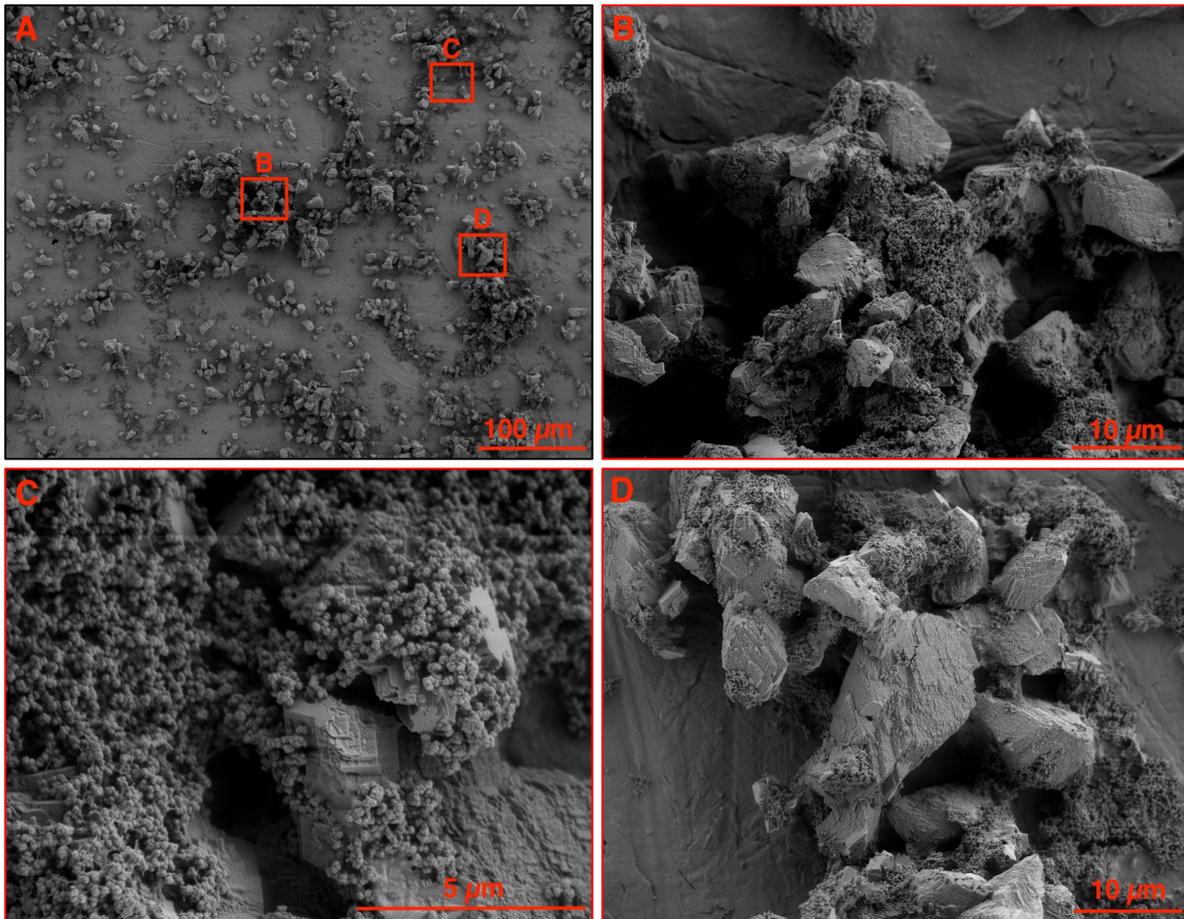


Abbildung 42: REM - Bilder des Kunststoffes (Polyethylen mit 4 % Ammoniumpolyphosphat) aus der Lösung mit dem Inhibitor HPMA; (A) Oberfläche mit großflächiger Präzipitatsverteilung; (B) Ansammlung von Kalzit-Aggregaten mit Überzug von Ferrihydrit; (C) Ferrihydrit auf nahezu rhomboedrischen Kalzit-Kristallen; (D) Ansammlung von rhomboedrischen Kalziten, teilweise Ferrihydrit auf den Kalzit-Kristallen.

5.2 Laborexperiment (Dosierungen)

5.2.1 Analyse wässriger Lösung

5.2.1.1 Monitoring des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit

Es wurde in den sechs Kunststoffreaktoren (180 ml PE-Becher) an einem Rüttler mit 2 im Labor installierten pH-Loggern, kombiniert mit 2 Leitfähigkeitssensoren der Firma Logotronic und 4 optischen Sensoren zur Messung der pH-Werte, geloggt. Alle sechs Sensoren für die Messung des pH-Wertes wurden vor dem Experiment in eine Kalibrationslösung gestellt und die Werte jeder einzelnen Elektrode notiert, um nach dem Experiment eine Korrektur der Grundniveaus bzw. der relativen Unterschiede zwischen den Elektroden untereinander durchführen zu können. Eine mögliche Differenz zwischen den Logotronic Sensoren und den optischen Sensoren ist weiterhin möglich. Die elektrische Leitfähigkeit konnte nur in zwei Reaktoren gemessen werden, da zum Zeitpunkt des zweiten Experimentes nur zwei Elektroden dieser Art zur Verfügung standen. Am Anfang des Experimentes sind die **pH-Werte** trotz der Korrelation untereinander deutlich verschieden. Das lag einerseits vermutlich an den Inhibitoren mit deren

unterschiedlichen pH-Werten und andererseits an der Kalibration der Sensoren selbst. So liegen am 13.05.2019 um 16:45 Uhr die pH-Werte, gemessen mit den optischen Sensoren der Lösungen mit dem Inhibitor PAAS, PASP-B 1,25 ppm, PASP-S 1,25 ppm und PASP-S 5 ppm zwischen 7,25 und 7,55. Im Vergleich dazu hat die Lösung mit dem Inhibitor PASP-B 5 ppm und die Kontrolllösung, gemessen mit den Logotronic Sensoren, einen etwas höheren Anfangswert von 8,10. Anschließend ist ein deutlicher Anstieg des pH-Wertes ($\sim 0,20$ Einheiten) bei allen Messkurven zu erkennen. Bereits nach 15 Minuten (siehe Abb. 44) ist bei allen Messkurven der Lösungen ein Plateau zu erkennen, das zeigt, dass der Rüttler zwischenzeitlich ausgeschaltet wurde, um die erste Probenahme durchzuführen. Ein solches Plateau bzw. Absinken des pH-Wertes und ein anschließendes Ansteigen bis zu dem Wert vor dem Ausschalten wiederholt sich bei jeder Probenahme (nach 15 min, 16, 40, 90 und 160 Stunden). Nach diesem Plateau geht der Anstieg des pH-Wertes ($0,10 - 0,20$ Einheiten) bei allen Lösungen gleichmäßig weiter. Bereits nach vier Stunden ist bei der Kontrolllösung ein Maximum des pH-Wertes mit 8,25 erreicht, während bei allen anderen Lösungen (außer PAAS) der Anstieg nur $0,10$ Einheiten beträgt. Die Lösung mit PAAS erreicht 7 Stunden nach Beginn des Experimentes einen maximalen pH-Wert von 7,94 (siehe Abb. 44) und der pH-Wert aller anderen Lösungen steigt weiterhin mit einer deutlich kleineren Amplitude ($0,05$ Einheiten). Die Kontrolllösung hat zu diesem Zeitpunkt eine starke Absenkung des pH-Wertes und liegt mit 8,11 beinahe wieder bei ihrem Anfangswert. Nach zirka 14 Stunden im Verlauf des Experimentes haben die Lösungen mit PASP-S 5 ppm einen pH-Wert von 7,75, PASP-B 1,25 ppm von 7,87, PASP-S 1,25 ppm von 8,13 und PASP-B 5 ppm von 8,68 ein Maximum erreicht. Zugleich fällt der pH-Wert der Kontrolllösung und der Lösung mit PAAS weiterhin ab, wobei die Kontrolllösung bereits nahe einem konstanten Wert ist. Nach der Probenahme hat die Kontrolllösung einen konstanten Wert erreicht und schwankt bis zum Ende des Experimentes nur noch zwischen 8,00 bis 8,10. In den folgenden 24 Stunden, bis zur nächsten Probenahme, fällt der pH-Wert der Lösungen mit PAAS, PASP-B 1,25 ppm, PASP-S 5 ppm und PASP-S 1,25 ppm um $0,01$ Einheiten/Stunde und der pH-Wert der Lösung mit PASP-B 1,25 ppm fällt $0,03$ Einheiten/Stunde ab. Nach 45 bzw. 50 Stunden wird die Abnahme des pH-Wertes der Lösung mit PASP-S 1,25 ppm bzw. der Lösung mit PASP-S 5 ppm deutlich geringer und sinkt nur um $0,01$ Einheiten in 5 Stunden. Nach 60 bzw. 65 Stunden erreichen die Lösungen mit PASP-S 1,25 ppm und PASP-S 5 ppm ein Minimum bei einem pH-Wert von 7,25 bzw. 7,43, bei dem sie auch einen konstanten Wert erreicht haben (siehe Abb. 44). Weiters hat der pH-Wert der Lösung mit PASP-B 5 ppm in den letzten 2,5 Stunden eine Absenkung von 8,70 auf 8,65 vollzogen, diesen Wert hält er 10 Stunden stabil, bevor er in 15 Stunden um $0,55$ pH-Einheiten auf 8,10 absinkt.

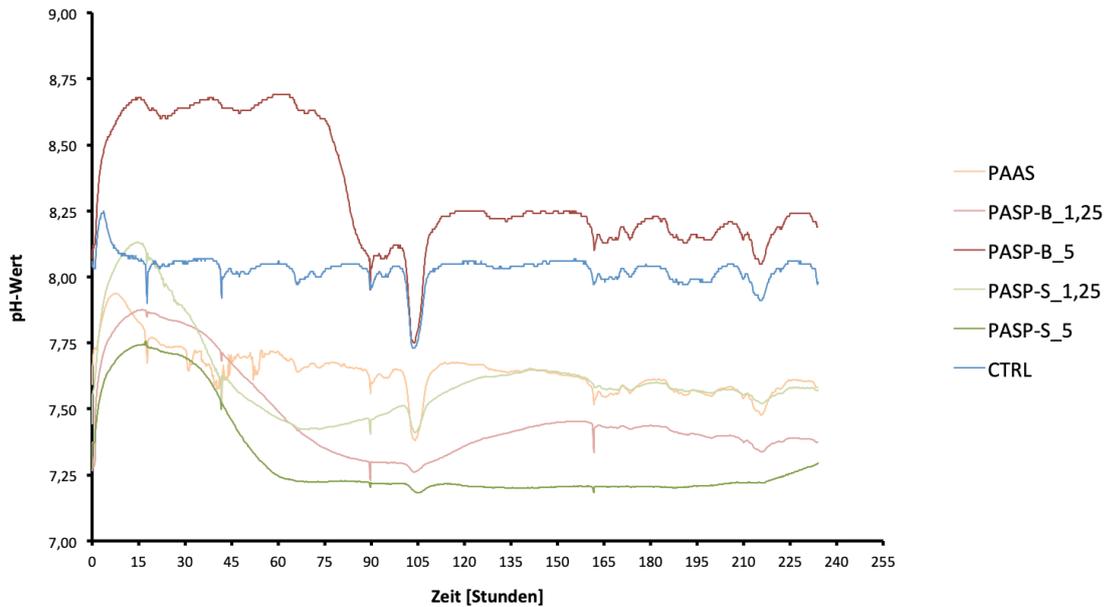


Abbildung 43: Kontinuierliche Entwicklung der pH-Werte in den 180 ml Versuchsreaktoren im Verlauf des gesamten Experimentes 2 (234 Stunden/ ~10 Tage) (siehe Tab. 4), gemessen mit Logotronic Sensoren (PASP-B_5 und CTRL) und Licht basierten pH-Sensoren (PAAS, PASP-B_1,25, PASP-S_1,25, PASP-S_5).

90 Stunden nach dem Start des Experimentes haben alle Lösungen, bis auf die mit dem Inhibitor PASP-S 1,25 ppm, der weiterhin 0,01 Einheiten/Stunde ansteigt, einen konstanten Wert (PASP-B 5 ppm bei 8,12, Kontrolllösung bei 8,05, PAAS bei 7,65, PASP-S 1,25 ppm bei 7,51, PASP-B 1,25 ppm bei 7,30 und PASP-S 5 ppm bei 7,22) erreicht. Nach 98 Stunden ist eine massive Absenkung des pH-Wertes aller Lösungen zu erkennen, die aber nichts mit den zu erwartenden Prozessen im Versuch zu tun hat, sondern ein Artefakt darstellt, der durch eine mehrstündige Veranstaltung an der TU-Graz verursacht wurde. Hierbei entstand möglicherweise eine starke Spannungsabsenkung in der Stromversorgung des Gebäudes, welche die Elektroden oder auch die Klimatisierung des Experimentallabors beeinflusst hat (siehe Abb. 43). Nach etwa 8 Stunden war diese unerwartete und erzwungene Absenkung zu Ende und der pH-Wert hat sich wieder auf den Wert vor dem Spannungsabfall eingependelt. Vor dem Spannungsabfall, nach der letzten Probenahme, steigt der pH-Wert der Lösungen mit PASP-B 5 ppm und PASP-S 1,25 ppm 30 Stunden lang um 0,30 pH-Einheiten auf 8,31 bzw. 50 Stunden um 0,20 pH-Einheiten auf 7,47. Danach pendelt sich der pH-Wert bis zur nächsten Probenahme, nach 160 Stunden, ein (siehe Abb. 43). Auch der pH-Wert der Lösung mit PASP-B 1,25 ppm beginnt zu steigen, allerdings erst nachdem die Spannung nach dem Spannungsabfall wieder vorhanden war. Zusammenfassend kann man sagen, dass bei den korrigierten Kurven (Korrektur betreffend der Grundniveaus bzw. der relativen Unterschiede zwischen den Sensoren, durchgeführt vor dem Beginn des Experimentes mithilfe einer Merk-Kalibrationslösung (pH-Wert 7,01 bei 21 °C)) deutliche Unterschiede zu erkennen sind. Schon die Anfangswerte sind sehr unterschiedlich. Der pH-Wert der höher dosierten PASP's steigt länger an (17 Stunden bis zum Maximum), der Anstieg verläuft bis zu einem deutlich höheren pH-Wert (8,66) und bleibt deutlich länger bei diesem pH-Wert (PASP-B 5 ppm 80 Stunden und PASP-S 5 ppm 40 Stunden) stabil, was möglicherweise ein Zeichen für eine längere und bessere Verzögerung der möglichen Präzipitation ist (siehe Abb. 43). Anschließend beginnt der pH-Wert beider Lösungen bis zu einem

Minimum (konstant bleibender Wert) zu sinken. Im Vergleich dazu steigt der pH-Wert des Kontrollexperimentes deutlich kürzer (4 Stunden) bis zu einem pH-Wert von 8,25 an und sinkt anschließend 5 Stunden, bis zu einem konstanten Wert, der nahezu der Anfangswert ist. Die Lösung mit PAAS als Inhibitor erreicht als nächste, nach der Kontrolllösung (7 Stunden nach dem Beginn des Experimentes) ein pH-Wert Maximum von 7,94, das 3 Stunden stabil bleibt, bevor der pH-Wert zu sinken beginnt. Die nieder und höher dosierten PASP's erreichen ihr pH-Maximum zum gleichen Zeitpunkt (17 Stunden nach Beginn des Experimentes), allerdings beginnt die Absenkung des pH-Wertes bei PASP-S 1,25 ppm sofort nach Erreichen des pH-Wert Maximums. Im Vergleich dazu bleibt der pH-Wert von PASP-B 1,25 ppm und von PASP-S 5 ppm bis 40 Stunden nach Beginn des Experimentes nahezu stabil und sinkt erst anschließend zu einem pH-Minimum ab (siehe Abb. 44). Das bedeutet, dass die Dosierung (1,25 und 5 ppm) der Inhibitoren hinsichtlich der Zeitspanne für das Erreichen des pH-Maximums und anschließend für das Absinken zu einem pH-Minimum eine große Rolle spielt.

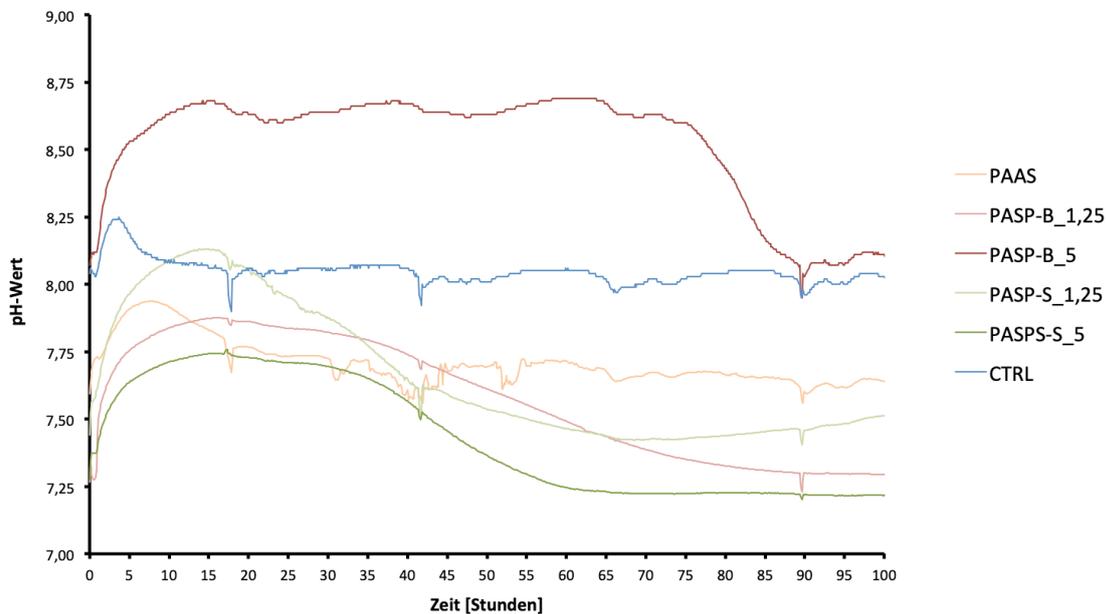


Abbildung 44: Kontinuierliche Entwicklung der pH-Werte in den 180 ml Versuchsreaktoren innerhalb der ersten 100 Stunden, gemessen mit Logotronic Sensoren (PASP-B_5 und CTRL) und optischen pH-Sensoren (PAAS, PASP-B_1,25, PASP-S_1,25, PASP-S_5) (Ausschnitt aus Abb. 43).

Die fünfte Probenahme fand nach 160 Stunden statt, wonach die pH-Werte aller Lösungen in den nächsten 80 Stunden nahezu stabil bleiben und nur noch Amplituden von 0,10 pH-Einheiten zeigen (siehe Abb. 43). Die pH-Endwerte der Lösungen nach 234 Stunden sind ihren Anfangswerten auffallend ähnlich (siehe Tab. 8).

Inhibitor	PAAS	PASP-B 1,25	PASP-B 5	PASP-S 1,25	PASP-S 5	CTRL
Anfang	7,59	7,27	8,07	7,44	7,28	8,04
Ende	7,58	7,37	8,19	7,57	7,29	7,98

Tabelle 8: Anfangs- und End-pH-Werte der Lösungen im Experiment 2 im Experimentallabor.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde, wie zuvor erklärt, nur bei zwei Lösungen geloggt (siehe Abb. 43). Bei den geplotteten Werten der elektrischen Leitfähigkeit handelt es sich um die gemessenen Rohwerte, bei denen keine besondere Korrektur der Grundniveaus relativ zu einem Standard (z. B. Lf-Pufferlösung) bzw. der relativen Unterschiede zwischen den beiden Elektroden stattfand. Die Leitfähigkeit der Lösung mit dem Inhibitor PASP-B 5 ppm und der Kontrolllösung (ohne Inhibitor) betragen zu Beginn 1604 bzw. 1608 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (siehe Abb. 45). Die Leitfähigkeit der Lösung mit PASP-B 5 ppm sinkt zuerst 4 Stunden lang ab und steigt anschließend stark an (2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde), im Gegensatz zur Kontrolllösung, bei der die Leitfähigkeit sofort zu sinken (8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) beginnt. Nach bereits 15 Stunden wird die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Kontrolllösung geringer (5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Sie sinkt aber weiterhin bis 31 Stunden nach Beginn des Experimentes, wo sie ein Minimum von 1469 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht. Danach beginnt sie wieder deutlich zu steigen (3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit PASP-B 5 ppm hingegen steigt bis 74 Stunden nach Beginn des Experimentes bis zu einem Maximum von 1785 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an (siehe Abb. 45). Danach fällt sie die nächsten 25 Stunden, bis 99 Stunden nach Start des Experimentes, mit einer Rate von 23 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde auf ein Minimum von 1591 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ab. Hier ist auffällig, dass dieser Wert ähnlich dem Startwert ist. Ab diesem Zeitpunkt steigen beide Leitfähigkeiten relativ monoton bis zum Ende des Experimentes um 2 - 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde auf Werte von 1853 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Kontrolllösung) bzw. 1936 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (PASP-B 5 ppm) an. Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein besonders großer Unterschied zwischen den vermutlich besseren, das heißt gegen Karbonatfällung effizienter wirksamen Inhibitor PASP-B 5 ppm und der Kontrolllösung zu erkennen ist, da die Kontrolllösung kurz nach dem Beginn des Experimentes abzusinken beginnt und die elektrische Leitfähigkeit in der Lösung mit PASP-B 5 ppm deutlich ansteigt, was auf teilweises Verdunsten der Lösung und das sukzessive Entgasen von CO_2 aus der Lösung und die vorübergehende Verzögerung der Präzipitation hindeutet (siehe Abb. 45).

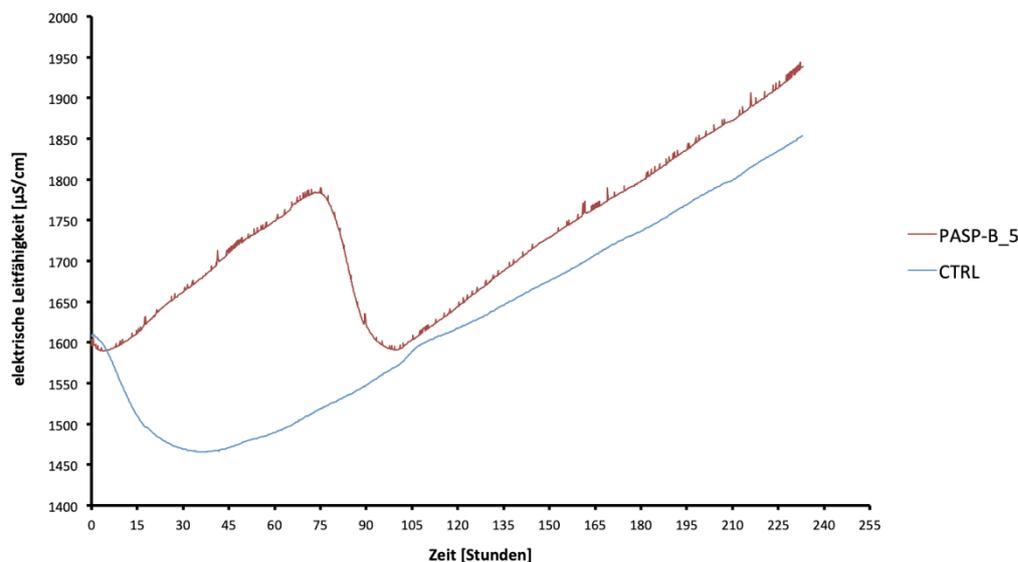


Abbildung 45: Kontinuierliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit in den 180 ml Versuchsreaktoren mit dem Inhibitor PASP-B 5 ppm und in der Kontrolllösung über die gesamte Zeit (234 Stunden / ~10 Tage) des Experimentes, gemessen mit den Logotronic Sensoren.

5.2.1.2 Kationen und Anionen in Lösung

Die wichtigsten gemessenen Ionen in den wässrigen Lösungen sind **Kalzium** (Ca^{2+}) und **Hydrogenkarbonat** (HCO_3^-). Bei der ersten Probenahme, 15 Minuten nach Beginn des Experimentes, liegt die **Kalzium-Konzentration** aller Lösungen zwischen 180 und 187 mg/l. Bei der zweiten Probenahme hat die Lösung mit dem Inhibitor PAAS und die Kontrolllösung bereits einen Konzentrationsverlust von 7 bzw. 30 mg/l. Im Gegensatz dazu haben die Lösungen mit PASP-B 1,25 ppm, PASP-B 5 ppm, PASP-S 1,25 ppm und PASP-S 5 ppm eine Konzentrationszunahme von 10 mg/l (siehe Abb. 46 (A)). Bei der dritten Probenahme (siehe Abb. 46 (A)), nach 42 Stunden, sind noch dieselben Trends zu erkennen. Die Konzentration in den Lösungen mit PASP-B 1,25 und PASP-B 5 ppm ist weiterhin minimal mehr gestiegen als die in den Lösungen mit PASP-S 1,25 und PASP-S 5 ppm und zeigt so eine um ca. 4 mg/l höhere Kalzium-Konzentration. Bei der vierten Probenahme, 90 Stunden nach Beginn des Experimentes, ist die Konzentration jeder Lösung, bis auf die der Lösung mit PASP-S 5 ppm, um 8 - 50 mg/l gesunken, wodurch die Kontrolllösung auf eine Konzentration von 123 mg/l, die Lösung mit PAAS auf 138 mg/l, PASP-B 5 auf 145 mg/l und PASP-S 1,25 auf 160 mg/l sinkt. Die Lösung mit PASP-B 1,25 ppm hat nach einem Anstieg von 14 mg/l bis zur dritten Probenahme (42 Stunden nach Beginn des Experimentes) und den folgenden Konzentrationsverlust von 8 mg/l bis zur vierten Probenahme, eine Konzentration von 188 mg/l und ist somit um 6 mg/l höher als ihre Anfangskonzentration. Die Konzentration der Lösung mit PASP-S 5 ppm ist noch einmal deutlich (18 mg/l) auf 216 mg/l angestiegen. Nach 162 Stunden im Verlauf des Experimentes (fünfte Probenahme) liegt die Kalzium-Konzentration aller Lösungen, bis auf die von der Lösung mit PASP-S 5 ppm (175 mg/l), zwischen 130 und 141 mg/l. Hierbei ist die Konzentration der Lösungen mit PASP-S 1,25 ppm und PASP-S 5 ppm nur leicht (14 bzw. 5 mg/l) und die Konzentration mit PASP-B 1,25 ppm stärker (55 mg/l) gefallen (siehe Abb. 46 (A)). Im Gegensatz dazu ist die Konzentration in der Lösung mit PAAS und der Kontrolllösung um 5 mg/l und die Lösung mit PASP-S 5 um 4 mg/l auf 220 mg/l angestiegen. In den nächsten 80 Stunden, bis zur sechsten Probenahme, steigt die Konzentration aller Lösungen, bis auf die der Lösung mit PASP-S 5 ppm, um ungefähr 3 - 6 mg/l an und erreicht Endwerte zwischen 132 und 148 mg/l. Die Konzentration der Lösung mit PASP-S 5 ppm fällt um 45 mg/l ab und erreicht die höchste Endkonzentration von 176 mg/l. Zusammenfassend ist zu erläutern, dass die **Kalzium-Konzentration** der Lösungen der Polyasparaginsäuren mit jeweils unterschiedlichen Dosierungen (1,25 und 5 ppm) bis zur dritten Probenahme (42 Stunden nach Beginn des Experimentes) gestiegen ist, während die Kalzium-Konzentration der Lösung mit PAAS und dem Kontrollexperiment deutlich abgenommen hat (siehe Abb. 46 (A)). Von der dritten zur vierten Probenahme ist die Kalzium-Konzentration, bis auf die der Lösung mit PASP-S 5 ppm (gestiegen), aller Lösungen gesunken (8 - 50 mg/l), wobei der Konzentrationsverlust in der Lösung PASP-B 1,25 ppm mit 8 mg/l am geringsten ist. Die Konzentration in der Lösung mit PASP-S 5 ppm steigt bis zur fünften Probenahme weiter an (2 mg/l), wie auch die Konzentration der Lösung mit PAAS und der Kontrolllösung (5 mg/l). Die Lösung mit PASP-S 5 ppm hat als einzige bis zur letzten Probenahme einen Konzentrations-Verlust (45 mg/l) und hat trotzdem die höchste Konzentration aller Lösungen (176 mg/l).

Die Konzentration des **Hydrogenkarbonates** ist ebenso wichtig wie die Kalzium-Konzentration. Die Probe zur Messung der Konzentration des Hydrogenkarbonates wurde ausschließlich am Anfang und am Ende des Experimentes entnommen. Zu Beginn des Experimentes haben alle Lösungen eine HCO_3^- -Konzentration von 300 - 307 mg/l gezeigt (siehe Tab. 9). Am Ende des Experimentes, nach 240 Stunden, zeigen die Lösungen mit PAAS, PASP-B 1,25 ppm, PASP-S 1,25 und die Kontrolllösung eine deutlich geringere Konzentration von 59 - 77 mg/l. Demgegenüber hat die Lösung mit PASP-B 5 ppm eine höhere Konzentration von 96 mg/l und die Lösung mit PASP-S 5 ppm eine noch deutlich höhere Konzentration von 160 mg/l. Vor allem an den Endkonzentrationen ist zu sehen, dass die höher dosierten Polyasparaginsäure basierten Inhibitoren deutlich mehr HCO_3^- in den Lösungen stabil halten können (siehe Tab. 9).

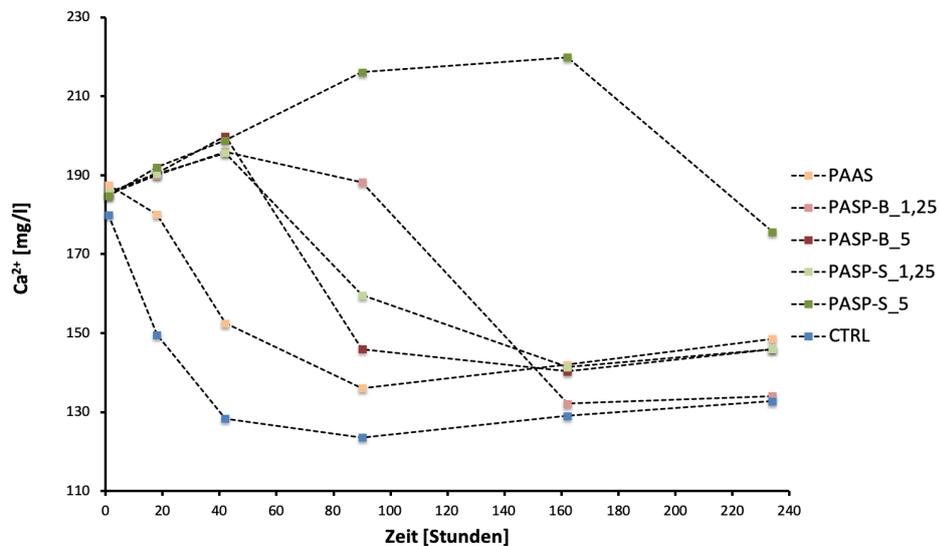


Abbildung 46: Veränderung der Ca^{2+} Ionenkonzentration des Experimentes 2, gemessen bei jeder Probenahme.

Inhibitor	PAAS		PASP-B 1,25		PASP-B 5		PASP-S 1,25		PASP-S 5		CTRL	
	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
HCO_3^- [mg/l]	305	69	307	59	305	96	300	77	306	159	305	64
DOC [mg/l]	2,06	5,05	3,16	5,11	2,26	27,98	3,57	4,83	2,92	4,54	2,73	25,11

Tabelle 9: Zeitliche Veränderung der HCO_3^- und DOC - Konzentrationen im Verlauf des Experimentes 2 gemessen am Anfang (A) und Ende (E).

Der Trend der **Natrium- und Chlorid-Konzentration** verhält sich ähnlich zueinander. Beide Konzentrationen steigen im Laufe der 240 Stunden gleichmäßig an (siehe Abb. 47 (A) & (B)). Die **Natrium (Na^+)-Konzentration** aller Lösungen zeigt Anfangswerte zwischen 112 und 114 mg/l. Bis zur vierten Probenahme steigt die Natrium-Konzentration in den Lösungen um ca. 1 mg/l in 5 Stunden an. Von der vierten bis zur fünften Probenahme, nach 162 Stunden, steigt die Natrium-Konzentration der Lösungen zwischen 12 und 14 mg/l und von der fünften bis zur letzten Probenahme (234 Stunden) zwischen 6 und 14 mg/l an. Am Ende des Experimentes ist die Konzentration durch geringe Anstiegsunterschiede mit Werten zwischen 145 und 165 mg/l etwas breiter gestreut als am Anfang (siehe Abb. 47 (A)). Die **Chlorid (Cl^-)-Konzentration**

beträgt zu Beginn des Experimentes in allen Lösungen ca. 350 mg/l und steigt über das gesamte Experiment ca. 4 mg/l in 5 Stunden an. Am Ende des Experimentes ist die Konzentration trotzdem deutlich breiter gestreut als zu Beginn (470 - 525 mg/l) (siehe Abb. 47 (B)). Abschließend ist zu sagen, dass diese Konzentrationen (Na^+ und Cl^-) keinen Hinweis auf besser bzw. schlechter wirksame Inhibitoren geben.

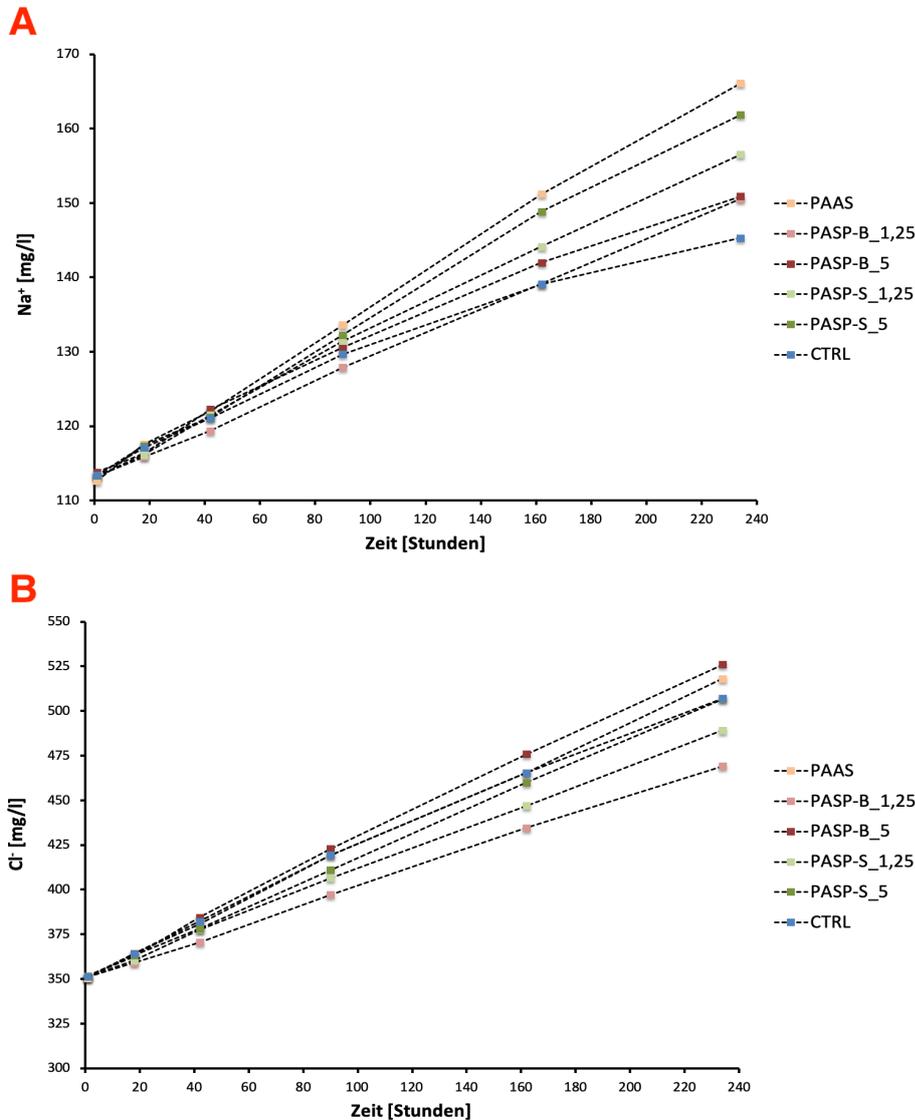


Abbildung 47: Veränderung der Ionenkonzentrationen im Verlauf des Experimentes 2 im Experimentallabor; (A) Natrium; (B) Chlorid.

5.2.1.3 Gelöster organischer Kohlenstoffe (DOC)

Eine weitere ergänzende Analyse basiert auf der Messung des Kohlenstoffes in den Lösungen. In allen Lösungen war anfänglich wenig Kohlenstoff, etwa 2,1 - 3,6 mg/l (siehe Tab. 9), festzustellen. Die Konzentration aller Lösungen steigt bis zum Ende des Experimentes um maximal 2 mg/l an, außer die Konzentration der Lösung mit PASP-B 5 ppm und der Kontrolllösung. Die beiden letztgenannten steigen deutlich stärker, um mehr als 20 mg/l, an. Wodurch dieser massive Anstieg der Kohlenstoff-Konzentration in Lösung zustande kam, ist bisher nicht klar. Es könnte sich um eine sich vermehrende mikrobielle Aktivität in der Lösung handeln oder aber

um den detritischen Eintrag von organischem Material, etwa als vorhandener Staub im Experimentallabor (z. B. Eintrag durch den Menschen oder über die Klimaanlage).

5.2.1.4 Analyse der verschiedenen Inhibitoren (der Experimente 1-3) mittels FT-IR

Die Analysemethode des FT-IR (im ATR-Modus) wurde nicht nur für die Fällungsprodukte der Experimente genutzt, sondern es wurden auch alle verwendeten Inhibitoren der drei Experimente damit analysiert. Für diese Methode wurde nur eine sehr geringe Menge (ca. 50 μl) des Inhibitors benötigt, um Spektren, die Auskunft über die chemische Zusammensetzung geben, zu erstellen. Unter anderem funktioniert die Analyse und chemisch-strukturelle Einordnung der verwendeten Inhibitoren anhand ihrer Infrarotspektren, bei der versucht wird, die einzelnen Schwingungen typischer und indikativer funktioneller Gruppen in den Makromolekülen zu definieren. Bei den gemessenen Schwingungen handelt es sich meist um Streckschwingungen, genauer gesagt Valenzschwingungen, die sich für viele funktionelle Gruppen klar definieren lassen. Laut Farmer (1974) und Nakamoto (1978) sind in einigen Wellenzahlenbereichen typische Molekülgruppen zu sehen. Die Peaks (Absorptionsbanden), die eine höhere Wellenzahl als 1500 haben, sind einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet. Der Maßstab eines Peaks ist auf der y -Achse aufgetragen und wird als Absorption oder Transmittance bezeichnet. Das Grundniveau des Spektrums liegt bei ca. 1, was eine 100 %ige Durchlässigkeit für das Infrarotlicht (Transmittance) bzw. 100 %ige Absorption (Absorption) bedeutet. Reicht ein Peak nun bis zu dem auf der y -Achse aufgetragenen Wert von 0,5, bedeutet das, dass eine Durchlässigkeit bzw. Absorption von 50 % vorliegen. Unterhalb der Wellenzahl 1500 cm^{-1} sind deutlich mehr Banden zu erkennen, die im Besonderen als möglicher Fingerabdruck der Inhibitoren dienen können. Diese Banden sind teils aber schwierig zu identifizieren, deshalb sollen die Peaks in diesem Bereich als zusätzliche Hilfe oder wie in dieser Arbeit, als Vergleichsmittel dienen. Die analysierten Inhibitoren zeigen zumeist bei ca. 3300 cm^{-1} einen deutlichen Peak. Dieser Peak ist ein Peak einer häufigen Einfach-Bindung und ist in diesem Fall der Peak der OH-Hydroxylgruppe, das bedeutet, dass in jedem Inhibitor diese aus dem Wasser sich ableitende funktionelle Gruppe enthalten ist. Bei den Spektren der vier verwendeten **Polyasparaginsäuren** PASP-B, PASP-C, PASP-S und PASP-T (Abb. 48) ist der zuvor erwähnte Peak der OH-Schwingung der Hydroxylgruppe zu erkennen. Der darauffolgende Peak nach der OH-Schwingung ist kein ausgeprägter Peak (hohe Durchlässigkeit für das Infrarotlicht), vielmehr eine Schwingung bei der Wellenzahl 2130 cm^{-1} . Dieser Peak befindet sich in dem Bereich, der vermutlich spezifische Dreifach-Bindungen anzeigt, wie in diesem Fall wahrscheinlich eine Kohlenstoff - Stickstoff - Dreifachbindung, die auch in der langkettigen Strukturformel der Polyasparaginsäure vorhanden ist. Die deutlichen Peaks bei den Wellenzahlen von 1630 und 1570 cm^{-1} zeigen möglicherweise eine Streckschwingung von Kohlenstoff - Kohlenstoff -, Kohlenstoff - Sauerstoff -, Kohlenstoff - Stickstoff - oder Stickstoff - Sauerstoff - Doppelbindungen an (Nakamoto, 1978). Die chemische Formel der PASP's zeigt, dass diese Peaks sehr wahrscheinlich eine Stickstoff - Sauerstoff- und eine Kohlenstoff - Kohlenstoff -Doppelbindung sind. Die weiteren Peaks unter einer Wellenzahl von 1500 cm^{-1} sind schwer zu definieren, weisen allerdings einen typischen Fingerabdruck für jeden Inhibitor auf. Es ist allerdings zu erkennen, dass

die Peaks der verschiedenen PASP's an ähnlichen Wellenzahlen auftreten und die Intensitäten (Transmittance) der Peaks bei allen Polyasparaginsäuren, außer bei dem Inhibitor PASP-S (10 % höhere Durchlässigkeit), sehr ähnlich sind.

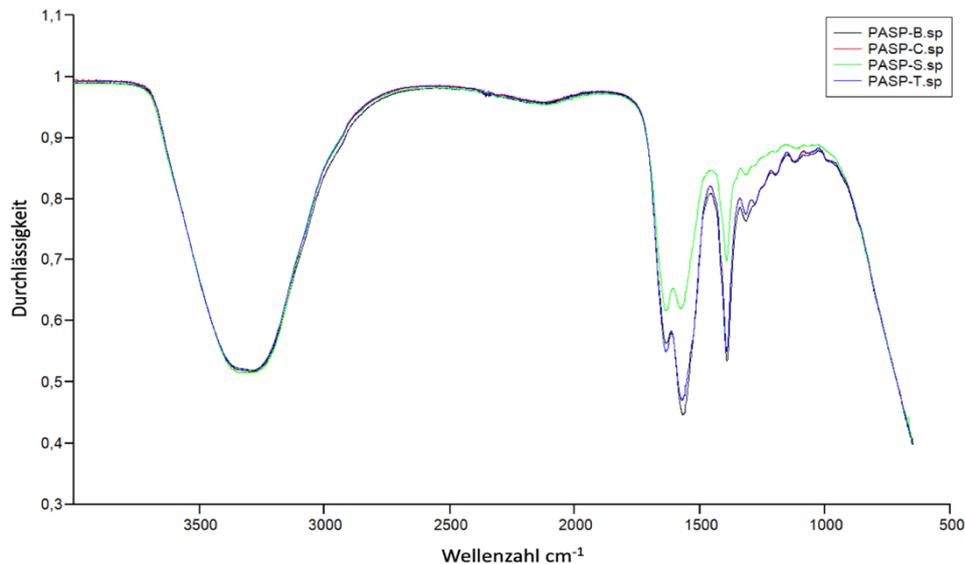


Abbildung 48: FT-IR Spektren (aufgenommen im ATR-Modus) der vier verschiedenen in dieser Masterarbeit untersuchten Polyasparaginsäuren (PASP-B, PASP-C, PASP-S und PASP-T).

Der Vergleich des Spektrums von **PESA** (siehe Abb. 49) mit den Spektren der Polyasparaginsäuren zeigt, dass diese chemisch sehr ähnlich aufgebaut sind. Die OH-Schwingung und die Kohlenstoff - Stickstoff - Dreifachbindung liegen an denselben Wellenzahlen. Danach ist ein Peak zu sehen, der entweder eine Kohlenstoff - Kohlenstoff - oder Kohlenstoff - Sauerstoff - Doppelbindung zeigt und leicht zu einer höheren Wellenzahl verschoben ist. Die Peaks unter 1500 cm^{-1} sind allerdings nicht vergleichbar mit denen von den Polyasparaginsäuren, da sie einen eigenen Fingerabdruck darstellen.

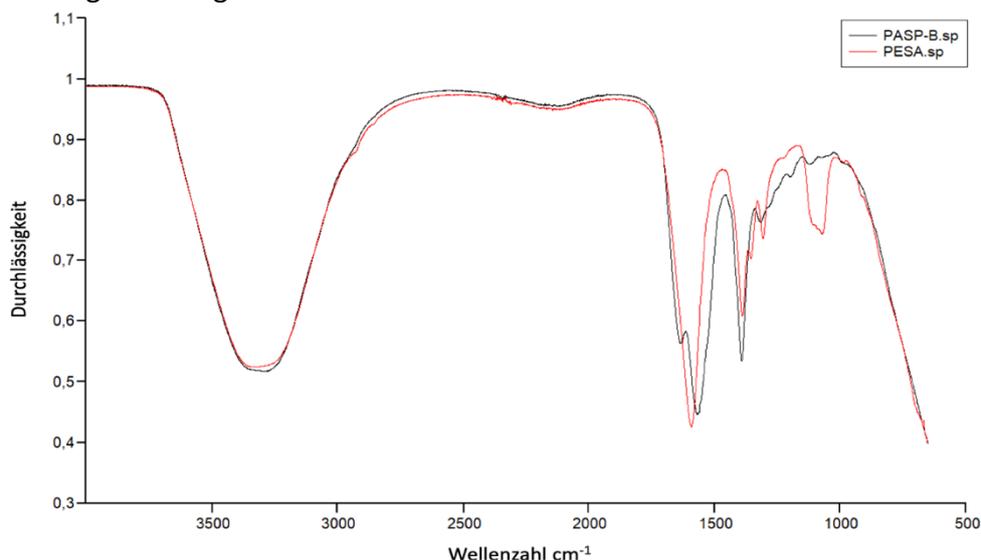


Abbildung 49: FT-IR Spektren (aufgenommen im ATR-Modus) der Inhibitoren PESA und (im Vergleich) PASP-B.

Die nächsten vergleichbaren Inhibitoren **HPMA** und **MA-AA** weisen eine typische OH-Schwingung bei 3400 - 3250 cm^{-1} der Hydroxylgruppe auf, die aber nicht bis zu der Grundintensität von ca. 0,1 (10 %) zurückgeht, sondern direkt in mehrere Peaks im Bereich der Dreifachbindungen übergeht (Abb. 50). Diese Peaks zeigen vermutlich wieder die Kohlenstoff - Stickstoff

- Dreifachbindung an und sind nahezu identisch, allerdings zeigt der Inhibitor HPMA bei der Wellenzahl von 2450 cm^{-1} einen weiteren Peak. Die beiden Peaks bei den Wellenzahlen 1600 und 1580 cm^{-1} , die auch schon bei den Polyasparaginsäuren zu sehen waren, zeigen auch bei diesen beiden Inhibitoren vermutlich eine Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und können vermutlich der Maleinsäure zugeordnet werden. Die Peaks unter 1500 cm^{-1} sind hier mit keinem der anderen sechs Inhibitoren vergleichbar.

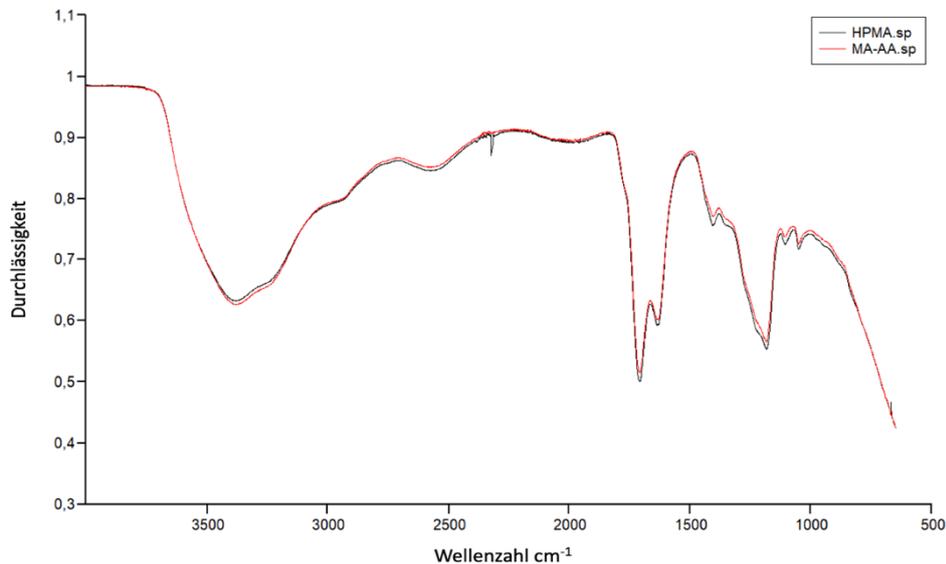


Abbildung 50: FT-IR Spektren (aufgenommen im ATR-Modus) der Inhibitoren hydrolysierte Polymaleinsäure und Maleinsäure-Acrylsäure Co-Polymer (HPMA und MA-AA).

Die Inhibitoren **TH-GC**, **IMBE** und **PAAS** (siehe Abb. 51) haben die Peaks über einer Wellenzahl von 1500 cm^{-1} an ähnlichen Stellen wie die Polyasparaginsäuren bzw. PESA. Die OH-Schwingung der Hydroxylgruppe (OH^-) ist ident. Im Bereich der Dreifachbindungen ist vermutlich eine Kohlenstoff - Stickstoff - Dreifachbindung und im Bereich der Doppelbindungen eine Kohlenstoff - Sauerstoff - Doppelbindung zu sehen. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist bei keinem Spektrum dieser Inhibitoren (TH-GC, IMBE und PAAS) zu erkennen. Unter der Wellenzahl von 1500 cm^{-1} haben auch die drei Inhibitoren ihren eigenen strukturellen Fingerabdruck. Die Peaks von IMBE erscheinen an den gleichen bzw. bei sehr gering abweichenden Wellenzahlen wie die der Polyasparaginsäuren, allerdings mit geringeren Intensitäten.

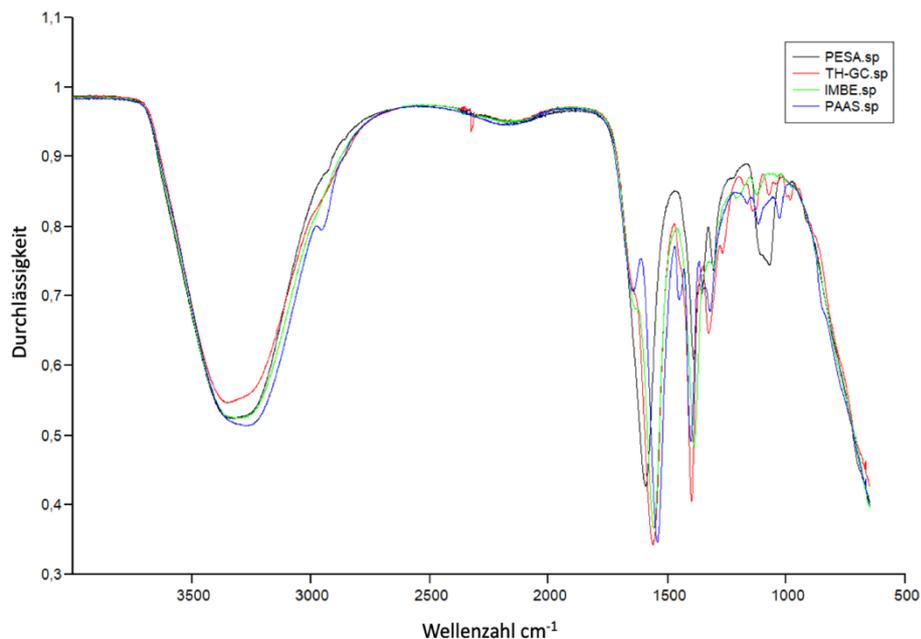


Abbildung 51: FT-IR Spektren (aufgenommen im ATR-Modus) der Inhibitoren PESA, TH-GC, IMBE und PAAS.

Die beiden Inhibitoren **Chito-D** (1 %) und **Chito-T** (3 %) haben über das gesamte Infrarotspektrum dieselben Peaks (nahezu dieselbe Durchlässigkeit für das Infrarotlicht) (siehe Abb. 53). Kleine Unterschiede sind nur in den Intensitäten zu erkennen, was vermutlich an der Verdünnung (ab Werk) des Essigsäureazetates liegt. Auch diese Inhibitoren zeigen vermutlich die typischen Peaks für die OH-Schwingung, einen kleinen Peak für die Kohlenstoff - Stickstoff - Dreifachbindung und einen Peak für die Kohlenstoff - Kohlenstoff - Doppelbindung, wogegen bei den zuvor genannten Inhibitoren zwei markante Peaks zu erkennen waren. Die Einfach-, Doppel-, und Dreifachbindungen können mit den chemischen Formeln bzw. mit der Strukturformel nachvollzogen werden.

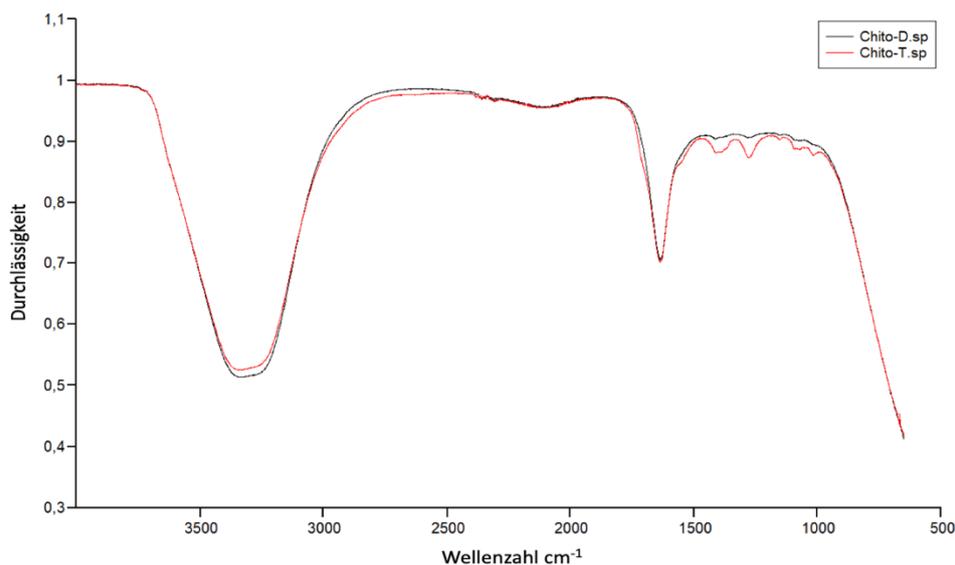


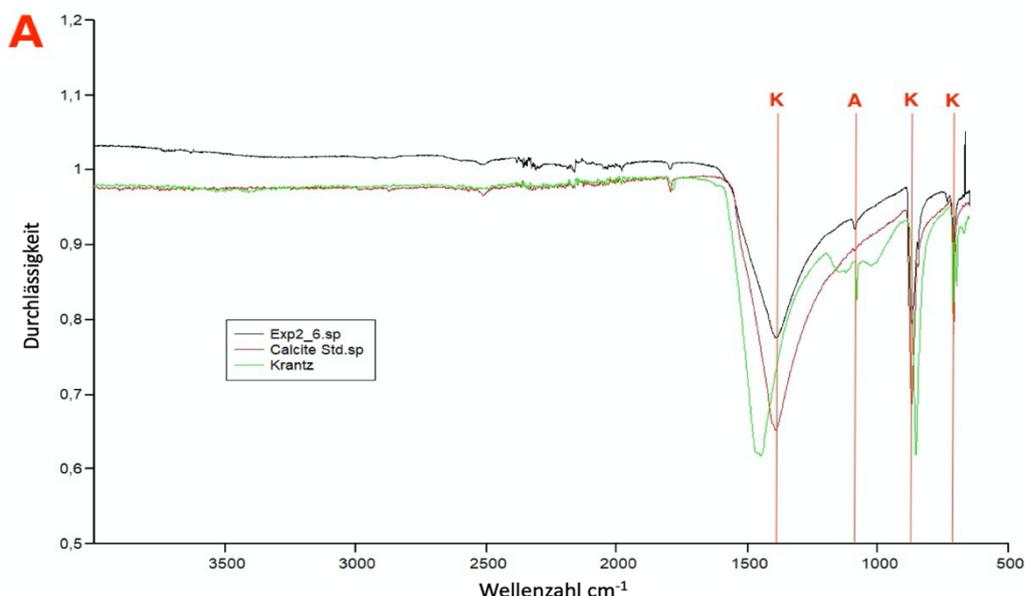
Abbildung 52: FT-IR Spektren (aufgenommen im ATR-Modus) der Inhibitoren der 1- und 3 %igen Chitosan-Acetat Lösungen (Chito-D und Chito-T).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass einige der mittels FT-IR untersuchten Inhibitoren deutliche strukturelle Ähnlichkeiten, wie z. B. die Polyasparaginsäuren in ihrem chemischen Aufbau, aufweisen. Vor allem die Inhibitoren PASP-C und PASP-T sind praktisch ident, was schließen lässt, dass es sich um denselben Wirkstoff und vermutlich auch dasselbe Produkt (verschiedene Anbieter) handelt. Im Vergleich dazu ist die Intensität vor allem an den Wellenzahlen 1630 und 1570 cm^{-1} bei PASP-B geringer, das heißt, dass die Ketten der Polymere vermutlich kürzer sind. Auch MA-AA und HPMA sind chemisch sehr ähnlich, weil beide auf Basis von Maleinsäure hergestellt wurden. Die beiden Inhibitoren mit den verschiedenen konzentrierten Chitosan-Acetat sind strukturell ebenfalls sehr ähnlich und unterscheiden sich allerdings deutlich im Bereich der Wellenzahlen unter 1500 cm^{-1} hinsichtlich ihrer Intensitäten. Die weiteren grünen Inhibitoren PAAS, TH-GC und IMBE sind dem Inhibitor PASP-B und PESA bis zur Wellenzahl 1700 cm^{-1} ähnlich, bei Wellenzahlen darunter aber deutlich unterschiedlich.

5.2.2 Charakterisierung der Festphase

5.2.2.1 Bestimmung der Festphasen (CaCO_3) mittels FT-IR (ATR - Modus)

Die chemische Analyse des Bodensatzes aus den Lösungen wurde mit der FT-IR Analyse durchgeführt. Ein Peak im Spektrum beschreibt die Durchlässigkeit des Infrarotstrahles (1 = 100 % Durchlässigkeit) bzw. die Absorption (1 = 100 % Absorption). Die Auswertung der Spektren (Exp2_6, 1 und 2) der Bodensätze der **Kontrolllösung** und der Lösungen mit den Inhibitoren **PAAS** und **PASP-B 1,25 ppm** zeigen Übereinstimmungen bei den Peaks bei den Wellenzahlen 1420, 876 und 712 cm^{-1} mit dem Kalzit Standard (Calcite Std.) bzw. es stimmen die Peaks bei den Wellenzahlen von 1084 cm^{-1} mit dem Aragonit Standard (Krantz) überein (siehe Abb. 53 (A)). Die Intensität bzw. die Durchlässigkeit der Peaks von Kalzit und des schwach ausgeprägten Aragonit-Peaks bei 1084 cm^{-1} schwankt bei diesen zwei Bodensätzen nicht (Durchlässigkeit von 80 Gew. % bei Kalzit-Peaks und 90 Gew. % bei dem Aragonit-Peak) (siehe Abb. 53 (A), (B) & (C)).



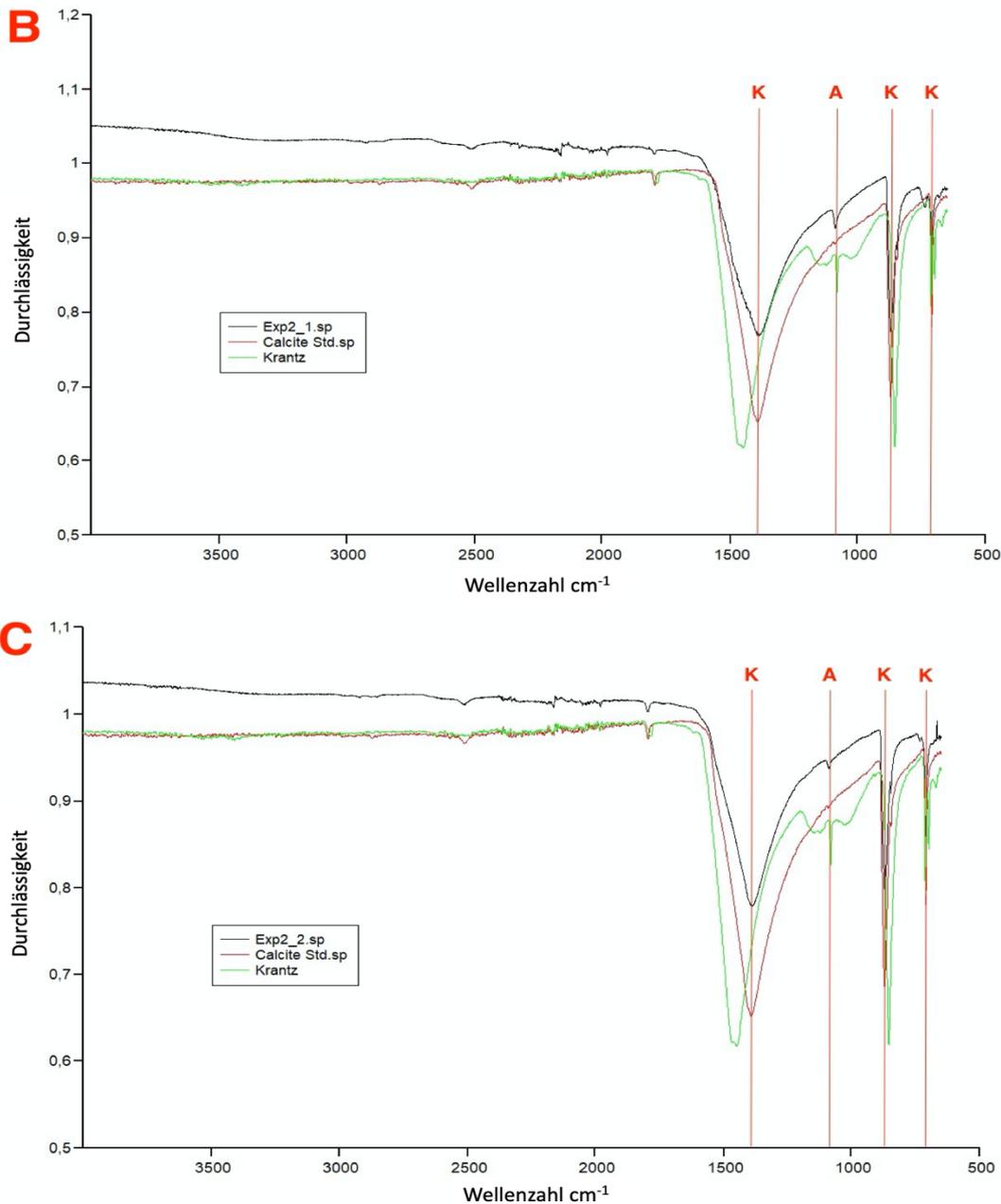
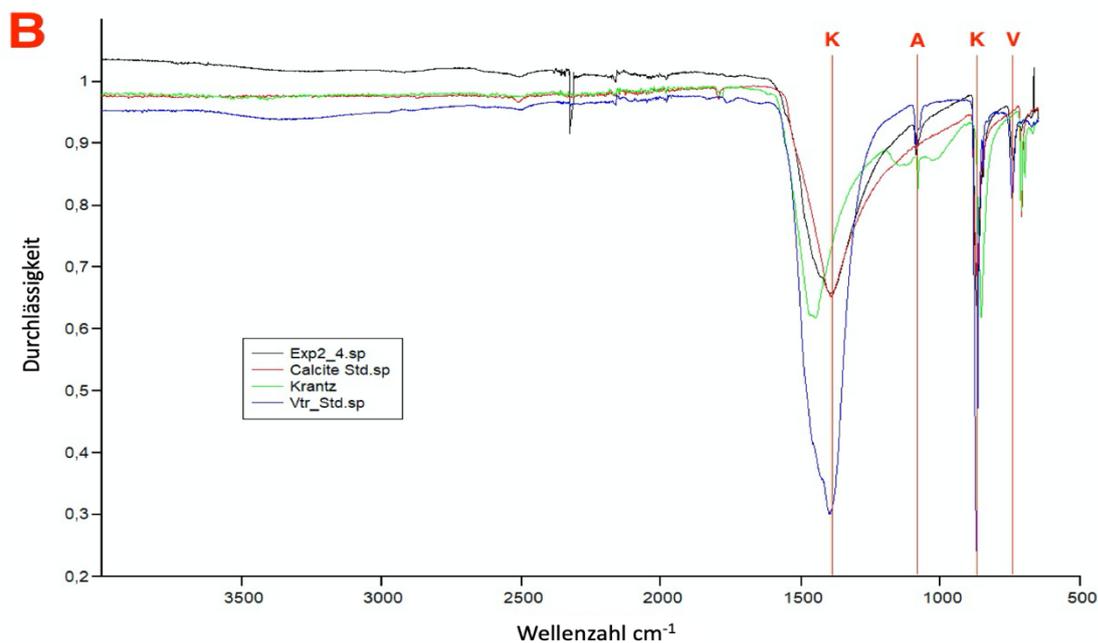
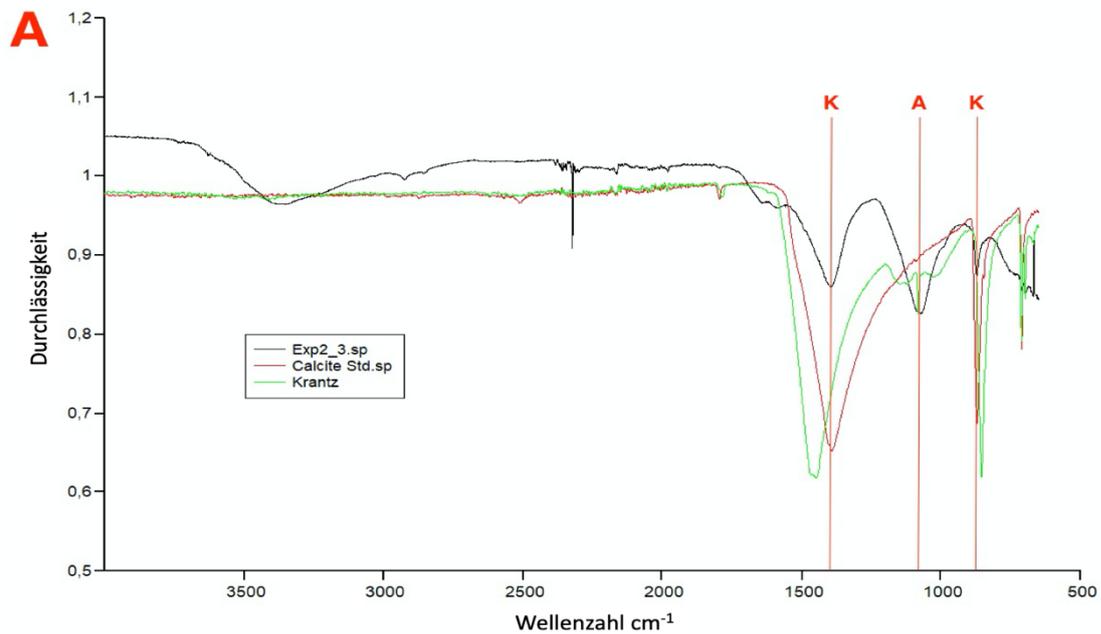


Abbildung 53: (A) FT-IR Spektren der Proben der Bodensätze aus (A) der Kontrolllösung, den Lösungen mit (B) PAAS und (C) PASP-B 1,25 ppm sind drei signifikante Peaks von Kalzit bei Wellenzahlen von 1420, 876 und 712 cm^{-1} (Durchlässigkeit von 80 Gew. %) und ein Aragonit-Peak bei der Wellenzahl von 1084 cm^{-1} (Durchlässigkeit von 90 Gew. %) zu erkennen und wurden mit den Referenzspektren von Kalzit und Aragonit im Experiment 2 verglichen; schwarzes Spektrum ist der Bodensatz; rotes Spektrum ist ein Kalzit-Standard; grünes Spektrum ist ein Aragonit-Standard (K = Kalzit; A = Aragonit).

Die Proben aus den Lösungen mit dem Inhibitor **PASP-B 5 ppm**, **PASP-S 1,25 ppm** und **PASP-S 5 ppm** zeigen übereinstimmende Peaks bei den Wellenzahlen 1420 und 876 cm^{-1} der Spektren Exp2_3-5 und des Kalzit Standards bzw. bei der Wellenzahl 1084 cm^{-1} eine Übereinstimmung mit dem Aragonit - Standard. Zusätzlich zeigen die Spektren Exp2_4-5 einen Peak bei der spezifischen Wellenzahl von 744 cm^{-1} , der mit dem Peak des Vaterit Standards (Vtr_Std.) übereinstimmt. Die Intensität bzw. die Durchlässigkeit der Peaks von Kalzit und des schwach ausgeprägten Aragonit-Peaks bei 1084 cm^{-1} schwankt bei diesen drei Bodensätzen. Die Durchlässigkeit der Kalzit-Peaks (Spektrum 2_3) beträgt 90 Gew. % und die des Aragonit-Peaks beträgt 85

Gew. %. Verglichen mit den Spektren 2_4 und 5, in denen Vaterit vorhanden ist, beträgt die Durchlässigkeit des Kalzit-Peaks 70 Gew. % und die des Aragonit-Peaks 90 Gew. %. Der Vaterit-Peak (Spektren 2_4 & 5) zeigt eine Durchlässigkeit von 85 Gew. %. Vaterit ist auch ein wasserfreier Polymorph von CaCO_3 , dessen Kristallisation möglicherweise durch die Wechselwirkung mit dem Inhibitor PASP-S (1,25 und 5 ppm) hervorgerufen wurde (siehe Abb. 54 (A), (B) & (C)).



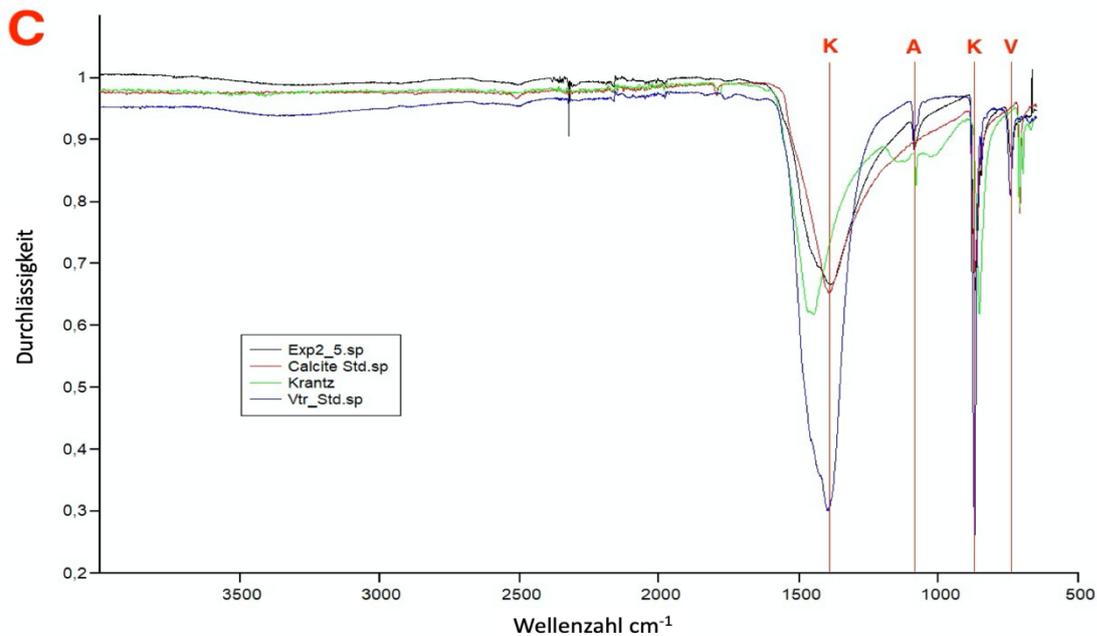


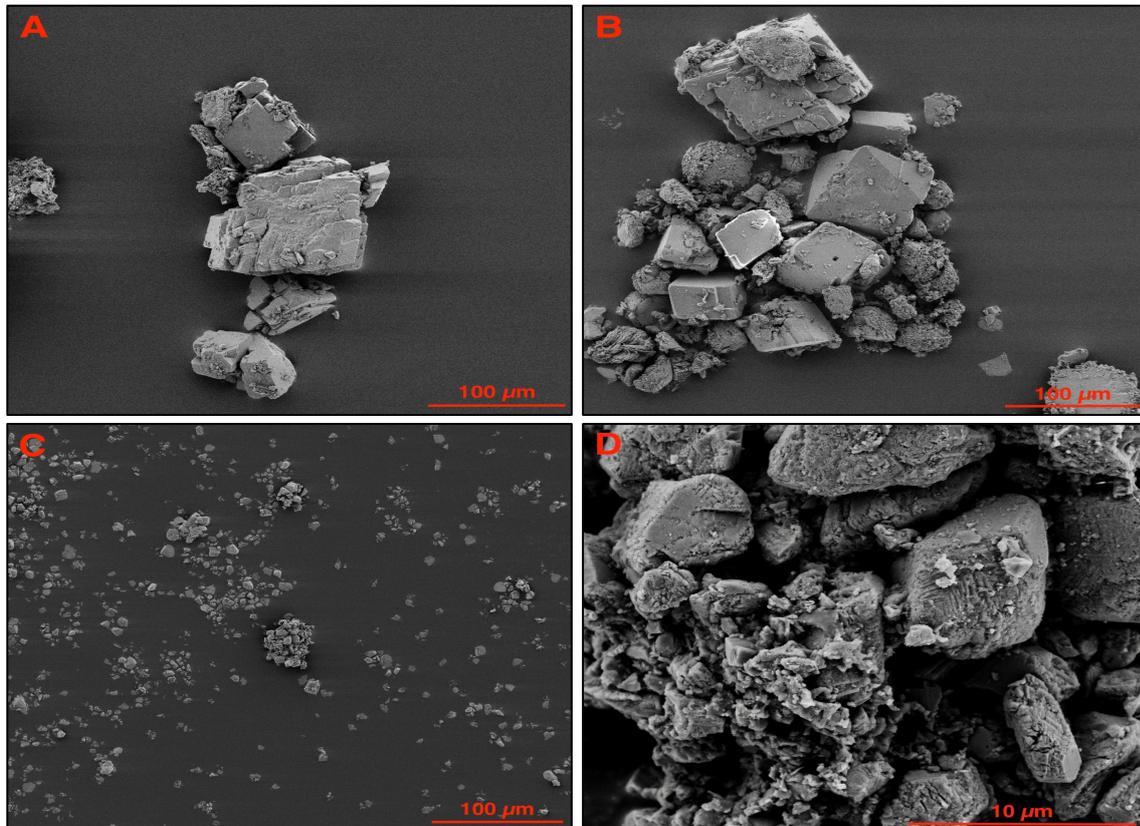
Abbildung 54: (A) FT-IR Spektren der Proben der Bodensätze aus den Lösungen mit (A) PASP-B 5 ppm, (B) PASP-S 1,25 ppm und (C) PASP-S 5 ppm sind zwei signifikante Peaks von Kalzit bei Wellenzahlen von 1420 und 876 cm^{-1} mit einer Durchlässigkeit von 90 bzw. 80 Gew. % (80 Gew. %, wenn Vaterit in der Probe vorhanden ist), ein Aragonit-Peak bei der Wellenzahl von 1084 cm^{-1} mit einer Durchlässigkeit von 85 bzw. 90 Gew. % (90 Gew. %, wenn Vaterit in der Probe vorhanden ist) und ein Vaterit-Peak bei der Wellenzahl von 744 cm^{-1} mit einer Durchlässigkeit von 85 Gew. % zu erkennen und wurden mit den Referenzspektren von Kalzit, Aragonit und Vaterit im Experiment 2 verglichen; schwarzes Spektrum ist der Bodensatz; rotes Spektrum ist ein Kalzit-Standard; grünes Spektrum ist ein Aragonit-Standard; blaues Spektrum ist ein Vaterit-Standard (K = Kalzit; A = Aragonit; V = Vaterit)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass in allen Proben hauptsächlich Kalzit und Aragonit vorhanden sind. Die Intensität der Kalzit-Peaks ist immer sehr ähnlich (variiert nur um max. 0,1, also ca. 10 Gew. %), im Gegensatz dazu sind die Intensitäten der Peaks von Aragonit bei der Wellenzahl von 1084 cm^{-1} unterschiedlich (variiert um max. 0,15, also etwa 15 Gew. %). Es ist zu erwähnen, dass Vaterit bei normalen Umgebungsbedingungen das instabilere CaCO_3 Mineral ist und hauptsächlich in den Lösungen mit PASP-S, also einer bestimmten Variante (Produkt) von Polyasparaginsäure als Inhibitor, auftritt.

5.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Bilder (A) & (B) in der Abb. 55 des Bodensatzes aus der Probe aus der Lösung mit **PAAS** als Inhibitor zeigen eine Agglomeration von Kalzit-Kristallen. Die Kalzit-Kristalle haben in beiden Bildern eine Größe von max. 80 μm und sind größtenteils rhomboedrisch kristallisiert. Die meisten Kalzite aus der Probe aus der Lösung mit dem Inhibitor **PASP-B 5 ppm** sind agglomeriert (siehe Abb. 55 (C)) und einige sind als idiomorphe Kristalle zu erkennen. In (D) zeigen die Kalzit-Kristalle grundsätzlich einen eher würfeligen Habitus mit teilweise abgerundeten Kanten und Ecken. Auf den Kalzit-Kristallen sind teilweise kleine Aggregate, wobei es sich möglicherweise um Substanzen handelt, die durch vermehrte mikrobielle Aktivität in der Lösung entstanden sind. Das große Agglomerat von Mineralen (siehe Abb. 55 (E)) der Probe aus der Lösung mit dem Inhibitor **PASP-S 5 ppm** ist eine Mischung von verschiedenen CaCO_3 -Modifikationen. Die Kalzit-Kristalle sind in diesem Bild (E) deutlich

gerundeter und aneinandergedrückt, im Vergleich zu den Kalziten auf den Bildern zuvor. Zwischen den Kalzit-Kristallen erkennt man einige Vaterit-Kristalle, die vermutlich auf den Kalziten kristallisiert sind. Der typische scheibenartige Habitus von Vaterit-Kristallen ist in Bild (F) zu sehen (siehe Abb. 55). Die Kalzit-Kristalle von der Probe aus der **Kontrolllösung** sind mit 40 - 50 μm deutlich größer (siehe Abb. 55 (G)). Anhand des Bildes könnte man vermuten, dass es sich um eine Agglomeration handelt. Bei genauerem Betrachten erkennt man, dass es sich hauptsächlich um idiomorphe Kristalle handelt. Es gibt auch deutlich kleinere Kalzit-Kristalle (5 - 10 μm), die an bzw. auf den größeren Kalzit-Kristallen aufgewachsen sind (siehe Abb. 55 (H)). Weiters ist zu sehen, dass die großen Kalzit-Kristalle in Bild (H) teilweise porös sind und ihre Kanten sehen ebenfalls porös und aufgelöst aus. Manche Flächen der Kalzit-Kristalle sind kaum bis gering porös und einige Kanten haben sich nicht gebildet, was für ein möglicherweise besonders schnelles Wachstum im Vergleich zu den anderen Kalzit-Kristallen in diesem Bild hindeutet (siehe Abb. 55 (H) rechter Bildrand). Zusammenfassend ist zu erkennen, dass alle Präzipitate, egal mit welchem Inhibitor sie in Wechselwirkung standen und wie gering bzw. groß die Dosierung in der Lösung war, hauptsächlich aus Kalzit-Kristallen mit sehr ähnlicher Tracht und ähnlichem Habitus bestehen. Allerdings wurden in den Lösungen mit den PASP-S als Inhibitoren bei unterschiedlichen Dosierungen auch Vaterit-Kristalle präzipitiert, was vermutlich bedeutet, dass diese Polyasparaginsäure den Vaterit tendenziell besser stabilisiert (z. B. Effekt auf Wachstumskinetik) als die anderen Formen und Produkte von Polyasparaginsäuren (z. B. PASP-B).



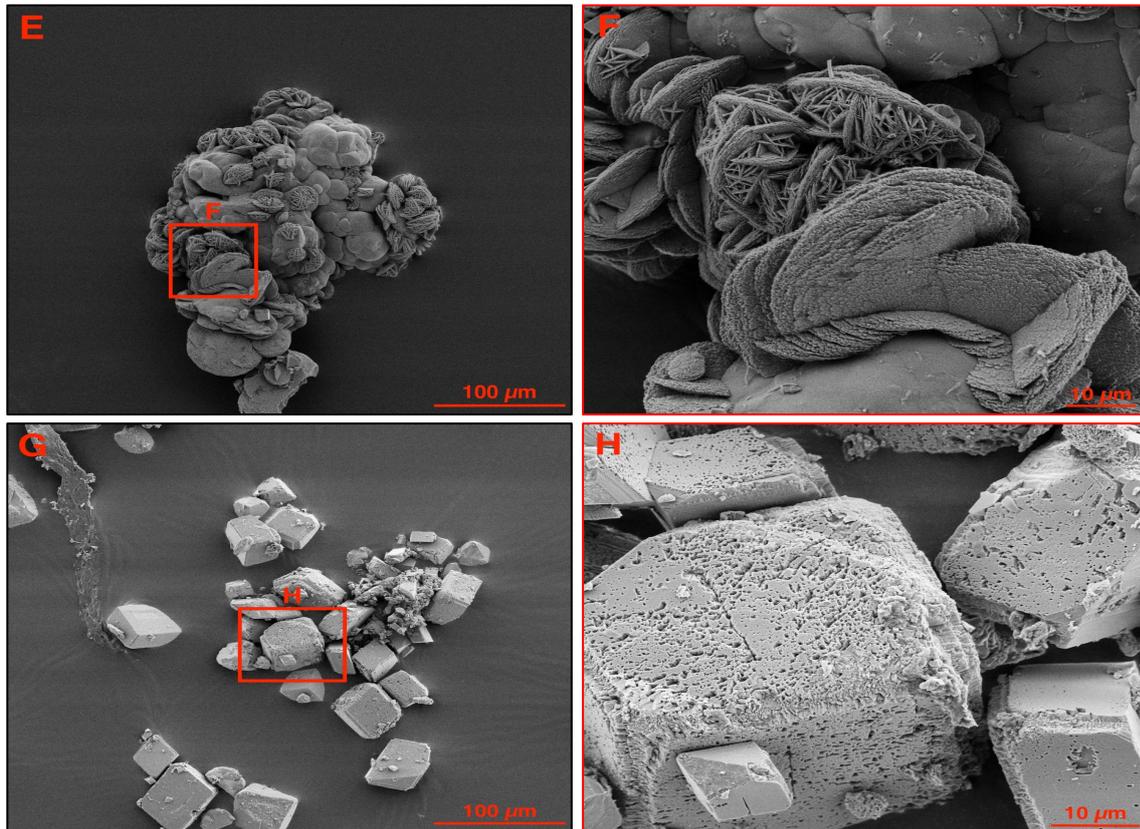


Abbildung 55: REM-Bilder ausgewählter Proben aus Experiment 2 (Tab. 4); (A) & (B) Übersicht über größere Gruppierungen von Kalzit-Kristallen (Inhibitor PAAS); (C) Übersicht der verschiedenen Wachstumsverbände (einzeln oder zusammengeschlossen) & (D) Gruppe von würfeligen, abgerundeten Kalziten (Inhibitor PASP-B 5 mg/l); (E) Zusammenschluss von Kalzit-Kristallen und Vaterit-Kristallen & (F) Vaterit in zwei verschiedenen Wachstums/Umwandlungsphasen (Inhibitor PASP-S 5 mg/l); (G) Ansammlung (Streupräparat) von Kalziten in verschiedenen kinetischen Wachstumsstadien (typische Formen von Kalzit-Kristallen mit glatten bis stark porösen Flächen) & (H) Vergrößerung von (G), Veränderung der Kalzit Rhomboeder (Kontrolllösung).

5.3 Laborexperiment (4x Polyasparaginsäuren und weitere neue Inhibitoren)

5.3.1 Analyse wässriger Lösung

5.3.1.1 Monitoring des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit

Am Start des Experimentes zeigen acht der neun Lösungen einen sehr ähnlichen **pH-Wert** zwischen 6,41 und 6,60. Die Kontrolllösung hat einen etwas geringeren pH-Wert von 6,32, was daran liegt, dass sie mit keinem grünen Inhibitor, der den pH-Wert (Inhibitoren pH-Werte betragen 7-12; außer bei den Inhibitoren HPMA und MA-AA, welche einen pH-Wert von 2 bis 3 haben) geringfügig anhebt, versetzt wurde. In den ersten Stunden des Experimentes steigen die pH-Werte aller Lösungen an. Hierdurch erreichen die Lösungen mit Chito-D bei 7,85, Chito-T bei 7,80 und die Kontrolllösung bei 7,30 einen Maximalwert (siehe Abb. 58). Anschließend fällt der pH-Wert dieser drei Lösungen innerhalb von 5,5 Stunden bis zu einem Minimum (Chito-D 7,45, Chito-T 7,59, Kontrolllösung CTRL 6,95) ab. Nach 4,75 bis 5 Stunden erreicht die Lösung mit PASP-S bei pH 8,45 und die Lösung mit PASP-B bei pH 8,10 ein Maximum. Etwa 7 Stunden nach Beginn des Experimentes, haben auch die anderen Lösungen mit MA-AA, HPMA, PASP-T und PASP-C ein pH-Maximum bei pH-Werten von 8,10 - 8,50 erreicht. Nach 11-

15 Stunden haben die Lösungen mit PASP-B, PASP-S, MA-AA und HPMA bei pH-Werten von 7,73 - 8,01 ein Minimum erreicht. Dabei fällt auf, dass der pH-Wert der Lösungen mit MA-AA und HPMA ähnlich schnell, wie der pH-Wert der Lösungen mit PASP-S und PASP-B absinkt (0,07 Einheiten/Stunde). Im Vergleich sinkt der pH-Wert bei den Lösungen mit PASP-C und PASP-T langsamer (0,02 Einheiten/Stunde). Die Lösungen mit PASP-C und PASP-T haben erst nach 22 Stunden ein Minimum bei pH 8,13 und 8,25 erreicht. Zu demselben Zeitpunkt steigt der pH-Wert aller anderen sieben Lösungen (PASP-S, PASP-B, Chito-D, Chito-T, MA-AA, HPMA und CTRL) an, bis sich konstante Bedingungen nach ~ 45 Stunden einstellen (siehe Abb. 56).

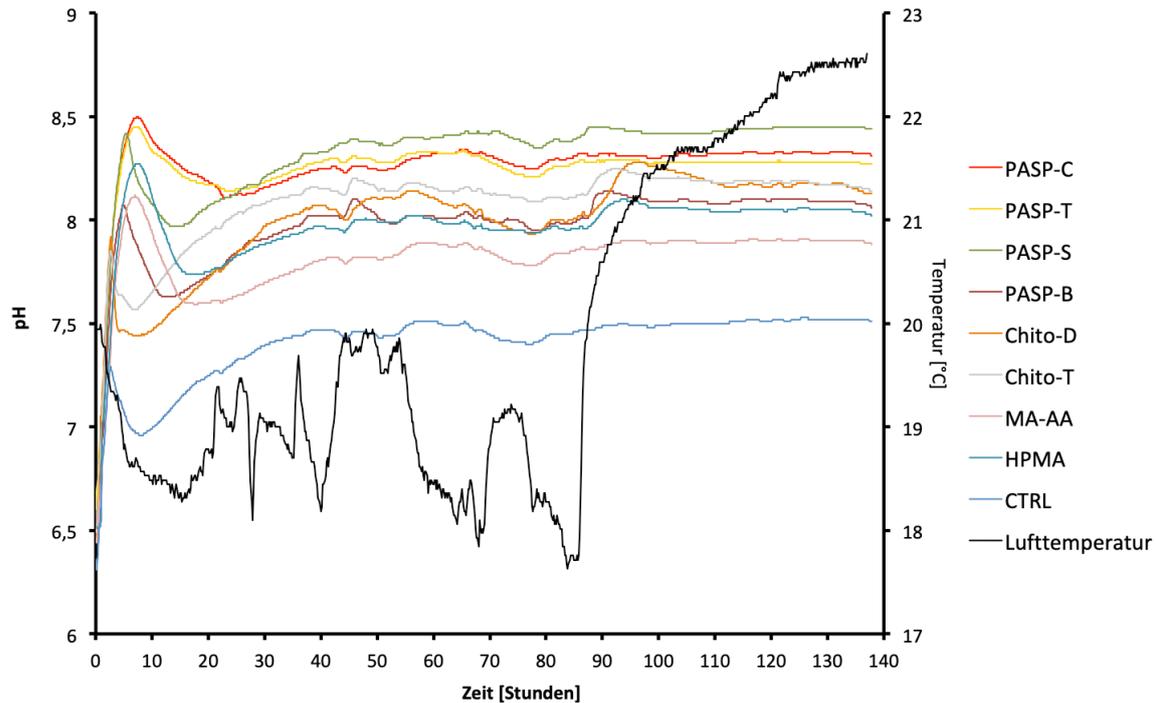


Abbildung 56: Kontinuierliche Entwicklung des pH-Wertes in den 180 ml PE-Versuchsreaktoren (Tab. 6) und der Raumtemperatur im Labor über die gesamte Versuchsdauer (140 Stunden/~ 6 Tage) des Experimentes 3, gemessen mit den Logotronic-Sensoren und dem HOBO-Datenlogger.

Zusammenfassend kann man in den ersten 30 Stunden des Experimentes erkennen, dass der pH-Wert der Lösungen mit den Inhibitoren PASP-C, PASP-T, PASP-S, PASP-B, MA-AA und HPMA deutlich später (ca. 2 Stunden) als die anderen Lösungen (Chito-T, Chito-D) ein pH-Maximum erreicht (siehe Abb. 57). Auffällig ist, dass die Lösungen mit den Inhibitoren PASP-C und PASP-T 7 Stunden nach den Inhibitoren PASP-S, PASP-B, HPMA und MA-AA und sogar 20 Stunden nach den Lösungen mit Chito-D, Chito-T und der Kontrolllösung ein pH-Minimum erreichen.

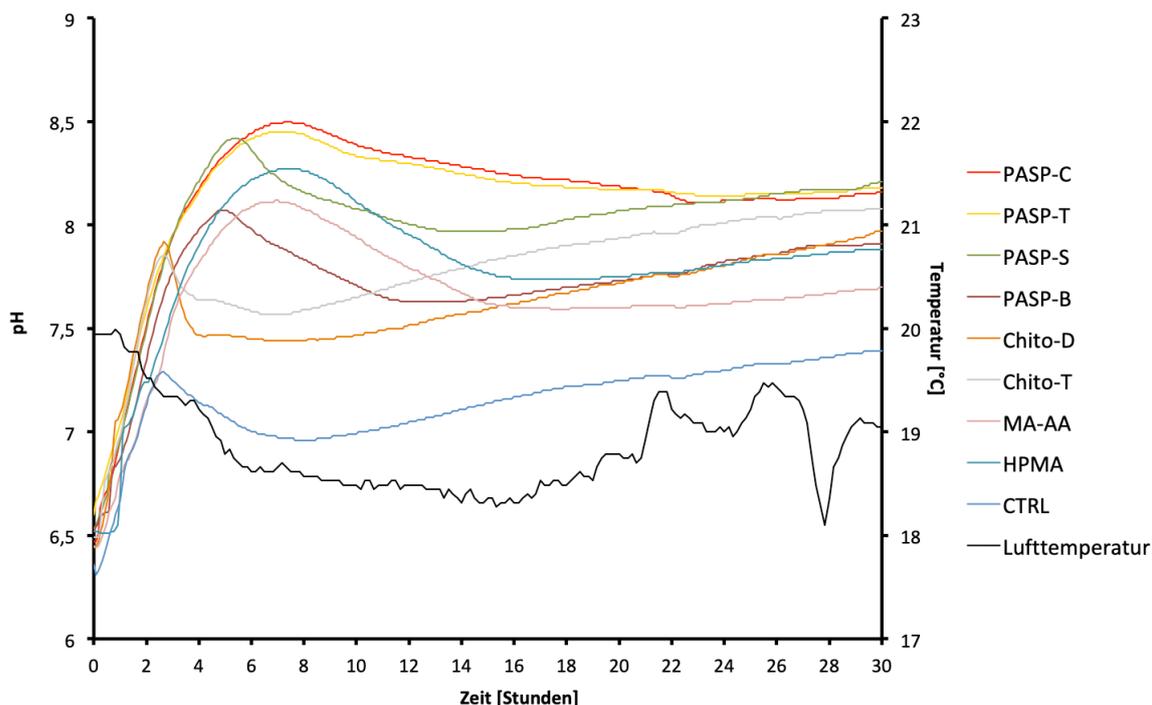


Abbildung 57: Entwicklung des pH-Wertes vom Beginn des Experimentes bis zu einem pH-Maximum und dem Erreichen eines pH-Minimums aller Lösungen nach weniger als 30 Stunden; sowie die kontinuierliche Entwicklung der Raumtemperatur des Experimentes 3, gemessen mit den Logotronic-Sensoren und dem HOBO-Datenlogger (Ausschnitt aus Abb. 56).

Einen konstanten pH-Wert erreichen alle Lösungen ungefähr 45 Stunden nach Beginn des Experimentes (siehe Abb. 56). Die restlichen 95 Stunden des Experimentes zeigen die pH-Werte Variationen $\pm 0,1$ pH-Einheiten. Die Werteanomalie bei etwa 85 Stunden wurde durch den Ausfall der Klimaanlage im Experimentallabor verursacht, im Zuge dessen stieg die Raumtemperatur deutlich ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$) an. Der pH-Wert aller Lösungen zeigt am Ende des Experimentes einen dem vorherigen pH-Maximum ähnlichen Wert (siehe Tab. 10).

Inhibitor	PASP-C	PASP-T	PASP-S	PASP-B	Chito-D	Chito-T	MA-AA	HPMA	CTRL
pH-Maximum	8,50	8,45	8,45	8,10	7,85	7,80	8,10	8,30	7,30
pH-Ende	8,31	8,27	8,44	8,06	8,13	8,14	7,88	8,02	7,51

Tabelle 10: pH-Maximum und pH-Endwerte der Lösungen.

Die Werte der **elektrischen Leitfähigkeit** liegen zu Beginn des Experimentes zwischen 1564 und $1600\text{ }\mu\text{S/cm}$. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit dem Inhibitor HPMA steigt von Beginn des Experimentes drei Stunden lang um $90\text{ }\mu\text{S/cm}$ bis zu einem Maximum von $1754\text{ }\mu\text{S/cm}$ an. Die anderen 8 Lösungen mit den Inhibitoren PASP-C, PASP-T, PASP-S, PASP-B, Chito-D, Chito-T, MA-AA und der Kontrolllösung haben nach spätestens 30 Minuten im Verlauf des Experimentes ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit erreicht und verlieren in den nächsten 2,5 Stunden $80\text{ }\mu\text{S/cm}$ an Leitfähigkeit. 2 Stunden nach Beginn des Experimentes sind die ersten markanten Absenkungen der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen (siehe Abb. 59). Die Lösungen mit Chito-D, Chito-T und die Kontrolllösung verlieren in den ersten fünf Stunden $250\text{ }\mu\text{S/cm}$ und die restlichen Lösungen $170 - 200\text{ }\mu\text{S/cm}$ der elektrischen Leitfähigkeit als Maß

für deren Mineralisierung. Die Lösungen mit PASP-S und PASP-B zeigen 5 Stunden nach Beginn des Experimentes ein ähnlich deutliches Absinken ($62 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Erst acht Stunden nach Beginn des Experimentes zeigen die Lösungen mit PASP-C, PASP-T, MA-AA und HPMA ein stärkeres Absinken ($36 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Zirka zum selben Zeitpunkt beginnt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen mit Chito-D, Chito-T und der Kontrolllösung geringer zu sinken ($40 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) und nähert sich somit einem konstanten Wert hinsichtlich der Mineralisierung der Lösung und der damit einhergehenden mineralischen Ausfällung. Die nächsten sechs Stunden sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen (PASP-C, PASP-T, PASP-S, PASP-B, HPMA, MA-AA). Nach 14 Stunden des Experimentes fällt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit MA-AA deutlich steiler ab ($61 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Somit hat zu diesem Zeitpunkt die Lösung mit HPMA eine Leitfähigkeit von $1646 \mu\text{S}/\text{cm}$, die Lösungen mit PASP-C, PASP-T und MA-AA eine Leitfähigkeit zwischen 1398 und $1327 \mu\text{S}/\text{cm}$, die Lösungen mit PASP-S und PASP-B zirka $1235 \mu\text{S}/\text{cm}$ und die Lösungen mit Chito-D, Chito-T und die Kontrolllösung deutlich geringere Werte zwischen 920 und $800 \mu\text{S}/\text{cm}$ (siehe Abb. 59).

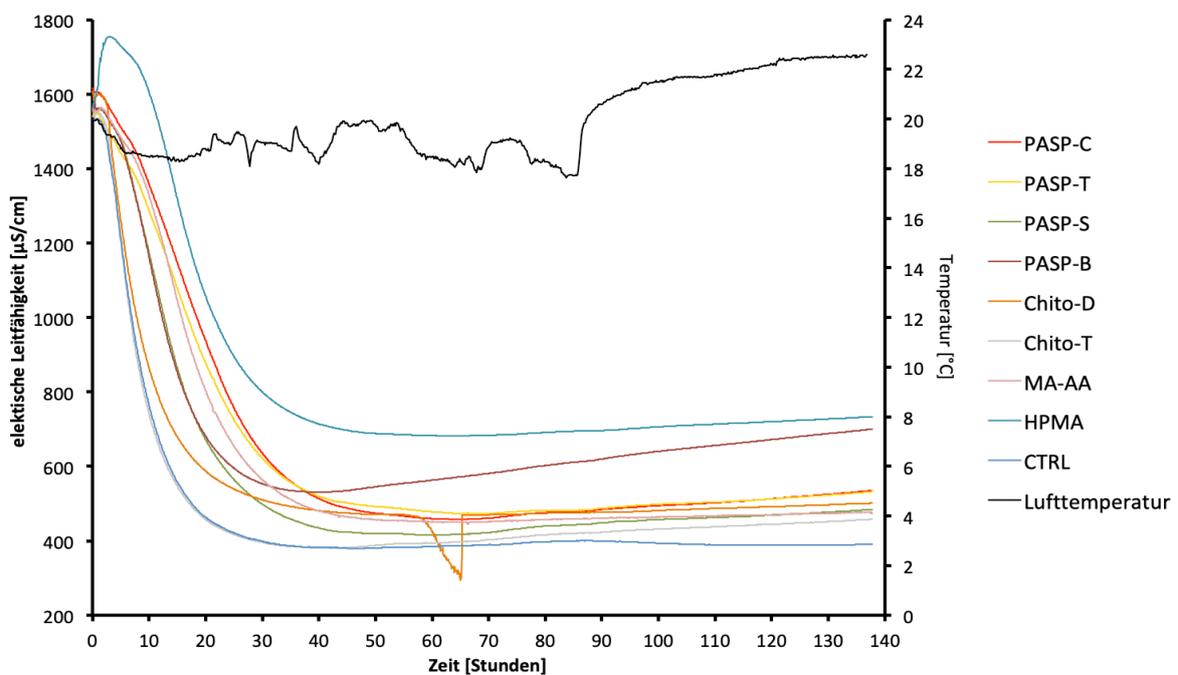


Abbildung 58: Kontinuierliches Abfallen der elektrischen Leitfähigkeit in den Lösungen in den 180 ml PE-Versuchsreaktoren und die Entwicklung der Raumtemperatur über die gesamte Dauer (140 Stunden / ~ 6 Tage) des Experimentes 3, gemessen mit den Logotronic-Sensoren und dem HOBO-Datenlogger; Artefakt der Messung (Knick in der orangenen Kurve) durch Trockenfallen der Elektrode.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass in den ersten 13 Stunden die elektrische Leitfähigkeit in der Lösung mit den gegen Karbonatfällung effizienter wirksamen Inhibitoren, deutlich höher ist und länger konstant bleibt. Die Inhibitoren PASP-C, PASP-T und MA-AA sind in den ersten 13 Stunden die wirkungsvollsten in Bezug auf den geringsten Verlust der elektrischen Leitfähigkeit, das heißt der ionaren Mineralisierung der Reaktionslösung (siehe Abb. 59).

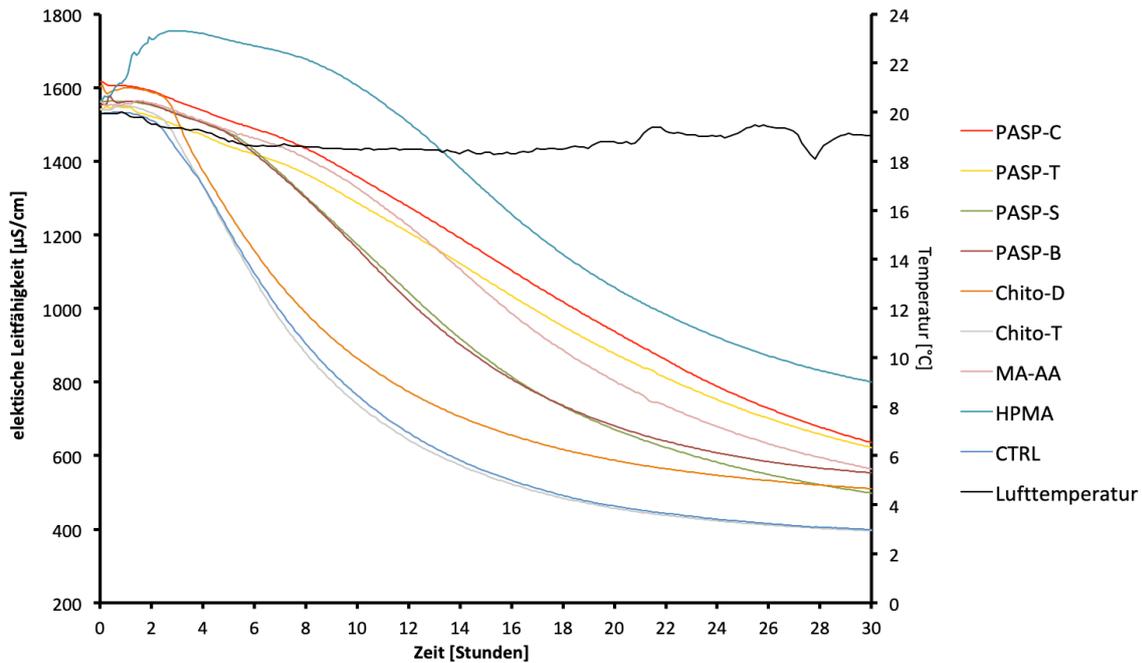


Abbildung 59: Konstantes bzw. langsames Absinken der elektr. Leitfähigkeit der vielversprechenden inhibierten Lösungen (PASP-C, PASP-T, PASP-S, PASP-B, HPMA und MA-AA) verglichen mit den schneller absinkenden inhibierten Lösungen (Chito-D, Chito-T und CTRL) und der Raumtemperatur in den ersten 30 Stunden des Experimentes 3, gemessen mit den Logotronic-Sensoren und dem HOBO-Datenlogger (Ausschnitt aus Abb. 58).

Bei der Reaktionszeit von 30 Stunden nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen deutlich ab und erreicht ein Minimum (siehe Abb. 58). Nach 35 Stunden Experimentlaufzeit haben die Lösungen mit PASP-B, Chito-D bei $\sim 500 \mu\text{S}/\text{cm}$, Chito-T und die Kontrolllösung bei $385 \mu\text{S}/\text{cm}$ ein Minimum erreicht. Anschließend steigt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung mit PASP-B wieder an und die Leitfähigkeit der anderen drei Lösungen (Chito-D, Chito-T und Kontrolllösung) stagniert. Nach 55 Stunden des Experimentes haben auch die Lösungen PASP-T bei $486 \mu\text{S}/\text{cm}$ und HPMA bei $685 \mu\text{S}/\text{cm}$ ein Minimum erreicht (siehe Abb. 58). Nach 58 Stunden ist ein markantes Absinken, über eine Dauer von etwa 8 Stunden, der Lösung mit Chito-D zu erkennen. Ursache dafür war, dass sich die Sonde aus ihrer Halterung gelöst hat und langsam vertikal aus der Lösung gewandert ist. Nach 70 Stunden Experimentlaufzeit haben die restlichen Lösungen mit PASP-C, PASP-S und MA-AA ein Minimum bei $420 - 460 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht, danach beginnt die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen wieder geringfügig zu steigen. Bei 70 Stunden Reaktionszeit zeigen die elektrischen Leitfähigkeiten der neun Lösungen einen steigenden Trend ($1 - 3 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde). Nach 85 Stunden hat die Lufttemperatur, die bis zu diesem Zeitpunkt konstant zwischen 18 und $20 \text{ }^\circ\text{C}$ lag, einen deutlichen Anstieg. Ursache war der Ausfall der Klimaanlage im Experimentallabor, wodurch die Temperatur bis zum Ende des Experimentes auf $23,5 \text{ }^\circ\text{C}$ angestiegen ist. Nach 90 Stunden ist der Anstieg der Leitfähigkeit der Kontrolllösung bei $399 \mu\text{S}/\text{cm}$ zu Ende und sinkt dann bis zum Ende des Experimentes ($2 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) (siehe Abb. 58). Die Lösung mit den vielversprechenden Inhibitoren PASP-C, PASP-T, PASP-S, PASP-B, HPMA und MA-AA zeigen somit ein deutlich langsames Absinken und späteres Erreichen eines Minimums der elektrischen Leitfähigkeit als die Lösungen mit Chito-D, Chito-T und die Kontrolllösung (CTRL) (siehe Abb. 59).

5.3.1.2 Kationen und Anionen in Lösung

Die wichtigsten Ionen in den wässrigen Lösungen sind Kalzium (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-). Bei der ersten Probenahme, 30 Minuten nach Start des Experimentes, haben alle Lösungen eine **Kalzium-Konzentration** von 322 bis 334 mg/l. Die **HCO_3^- -Konzentration** der Lösungen liegt zwischen 1065 und 1075 mg/l. In den nächsten 22 Stunden, bis zur zweiten Probenahme, sinkt die Kalzium-Konzentration in allen Lösungen um $\sim 200 - 300$ mg/l. Die Lösungen mit dem Inhibitor PASP-C und PASP-T haben nach 22 Stunden im Verlauf des Experimentes eine Ca^{2+} -Konzentration von ~ 145 mg/l, MA-AA und HPMA 110 mg/l, PASP-S und PASP-B 91 mg/l bzw. 77 mg/l, Chito-D, Chito-T und die Kontrolllösung 50 - 56 mg/l. Bis zur dritten Probenahme, 44 Stunden nach Beginn des Experimentes, haben die Lösungen mit PASP-C und PASP-T eine Ca^{2+} - Konzentration von ~ 54 mg/l und die restlichen Lösungen eine Ca^{2+} -Konzentration von 34 - 44 mg/l (siehe Abb. 60). Bis zur vierten Probenahme, 67 Stunden im Verlauf des Experimentes, zeigt sich ein weiterer Verlust der Kalzium-Konzentration von 31 - 36 mg/l in allen Lösungen, außer in der Lösung mit PASP-T (43 mg/l). Am Ende des Experimentes, nach 140 Stunden, ist die Ca^{2+} -Konzentration aller Lösungen nur noch gering (3 - 13 mg/l) abgefallen und zeigt Werte zwischen 28 und 30 mg/l. Die **Hydrogenkarbonat-Konzentration** ist von der ersten bis zur letzten Probenahme stark gesunken und zeigt am Ende nur noch Werte zwischen 158 bis 123 mg/l. Auffällig ist, dass die Endkonzentration der Lösungen mit den Inhibitoren (PASP-C, PASP-T, PASP-S, PASP-B, MA-AA und HPMA) um 15 mg/l deutlich höher ist als bei den übrigen Lösungen mit Chito-T, Chito-D und der Kontrolllösung (siehe Tab. 11). Die HCO_3^- -Endkonzentration von PASP-C hebt sich von der HCO_3^- -Endkonzentration anderer Inhibitoren ab, da sie um ~ 20 mg/l höher ist als die der Lösungen mit PASP-T, PASP-S, PASP-B, HPMA und MA-AA (Abb. 60). Zusammenfassend ist zu erkennen, dass die **Kalzium-Konzentration** bis zur vierten Probenahme in allen Lösungen stark abfällt, die der Inhibitoren (PASP-C und PASP-T) allerdings am geringsten und Chito-D, Chito-T und die Kontrolllösung einen konstanten Wert erreichen. Am Ende des Experimentes haben alle (außer die Lösung mit PASP-C) annähernd einen konstanten Wert erreicht. Die **Hydrogenkarbonat-Konzentration** der Lösungen hat zu Beginn des Experimentes Werte von 1076 - 1066 mg/l und sinkt bis zum Ende um ~ 900 mg/l ab. Die HCO_3^- -Endkonzentration der Lösungen mit den Inhibitoren PASP-T, PASP-S, PASP-B, MA-AA und HPMA ist um ~ 15 mg/l und PASP-C um ~ 35 mg/l höher als die der restlichen Lösungen (Chito-D, Chito-T und CTRL) (siehe Tab. 11).

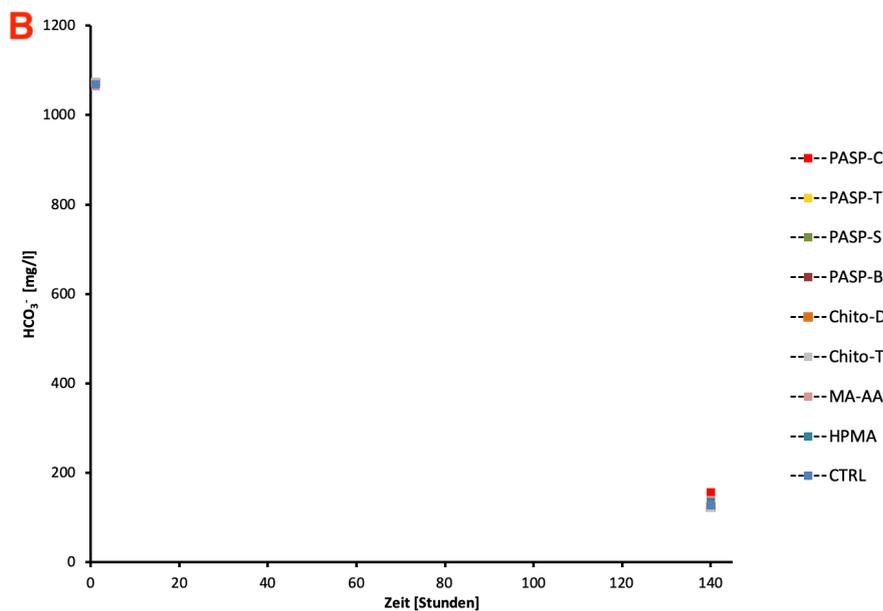
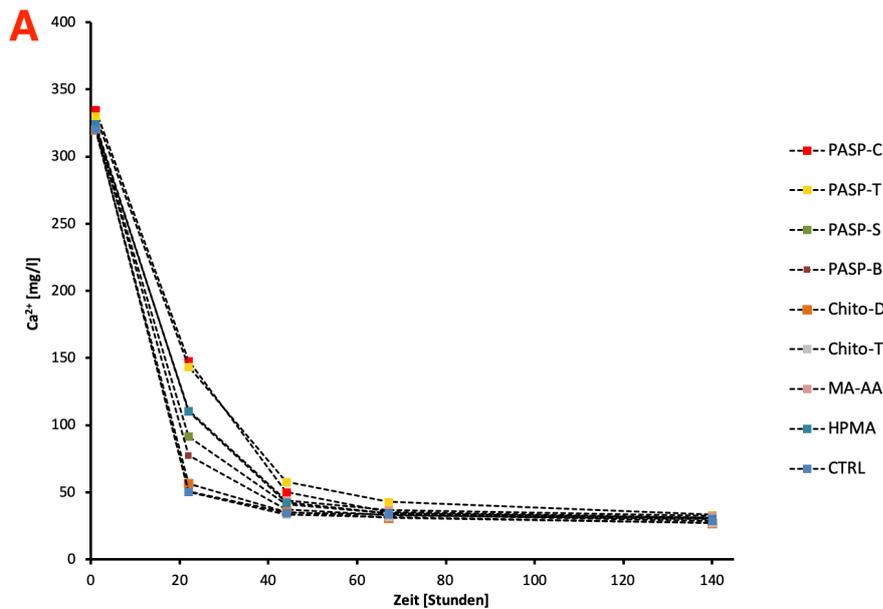


Abbildung 60: Abnahmen der Ca-Karbonat Ionenkonzentrationen im Verlauf des Experimentes 3; (A) Kalzium, gemessen bei jeder Probenahme; (B) Hydrogenkarbonat, gemessen bei der ersten und letzten Probenahme.

Die Kalium (K^+)- und die Chlorid (Cl^-)- Konzentrationen steigen im Verlauf des Experimentes an, was durch die Elektrolytfreisetzung aus der pH-Sonde verursacht wird (siehe Tab. 11).

Inhibitor	PASP-C		PASP-T		PASP-S		PASP-B		Chito-D		Chito-T		MA-AA		HPMA		CTRL	
	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
K^+ [mg/l]	3,8	52,5	4,4	55,3	7,8	49,5	5,8	110,0	19,4	58,1	8,1	51,3	6,3	40,1	15,9	118,4	6,9	24,6
Cl^- [mg/l]	14,8	57,6	15,1	60,1	18,6	56,3	16,4	110,4	28,9	63,9	18,4	57,7	16,7	47,8	25,5	117,7	17,2	34,2
HCO_3^- [mg/l]	1076	157	1070	137	1070	133	1066	135	1072	124	1075	122	1065	139	1069	136	1070	127

Tabelle 11: Zunahme bzw. Abnahme der Ionen Kalium- [K^+], Chlorid- [Cl^-] und Hydrogenkarbonat- [HCO_3^-] der Lösungen mit den verschiedenen Inhibitoren im Verlauf (140 Stunden/ \sim 6 Tage) des Experimentes in Milligramm pro Liter [mg/l]; (A) Anfang- und (E) End- Konzentration.

5.3.1.3 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

In allen filtrierten Lösungen wurde anfänglich eine geringe Menge des gelösten organischen Kohlenstoffs, der die Konzentration des Inhibitors spiegelt, von 1,9 - 3,2 mg/l detektiert. Die Konzentration sinkt in allen Lösungen, bis in den Lösungen mit PASP-C und PASP-T (steigt um ca. 10 mg/l), um ca. 1 mg/l ab. Deshalb wurden Analysen mit unfiltrierten Lösungen durchgeführt, die aber ein nahezu identes Ergebnis zeigten (siehe Tab. 12). Der Unterschied zu den gefilterten Proben ist, dass die Konzentration der Lösungen, die zuvor um 1 mg/l gesunken sind, gestiegen sind.

Inhibitor	PASP-C		PASP-T		PASP-S		PASP-B		Chito-D		Chito-T		MA-AA		HPMA		CTRL	
	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
filtr. DOC [mg/l]	1,94	13,74	3,13	14,97	2,26	1,56	3,15	2,81	2,82	2,26	2,20	2,35	3,09	2,02	2,69	2,72	2,38	2,19
unfiltr. DOC [mg/l]	1,42	13,64	1,46	15,18	1,35	1,73	1,35	3,24	1,07	2,41	0,94	2,19	1,55	2,35	1,53	3,08	0,81	2,34

Tabelle 12: Veränderung der DOC - Konzentrationen vom Anfang bis zum Ende des Experimentes 3; unerwarteter Anstieg der Inhibitoren (PASP-C und PASP-T) sowohl in der filtrierten als auch in der unfiltrierten Analyse.

5.3.1.4 Interner CO₂-Partialdruck und Sättigungsindizes

Der **CO₂-Partialdruck** (log pCO₂) der Lösung, der die mögliche Entgasung bzw. Absorption von CO₂ in der Lösung beschreibt, zeigt bei der ersten Probenahme, 30 Minuten nach Beginn des Experimentes, Werte zwischen 10^{-0,5} und 10^{-1,2} atm. Im Laufe des Experimentes sinken alle Werte bis auf die der Kontrolllösung sehr ähnlich ab. Der CO₂-Partialdruck der Kontrolllösung weist die geringste Absenkung von 10^{-1,2} auf 10^{-2,8} atm auf, was zu Beginn dem niedrigsten Wert und am Ende dem höchsten entspricht. Am Ende des Experimentes zeigen alle Lösungen einen CO₂-Partialdruck zwischen 10^{-2,6} und 10^{-3,4} an, der nahezu dem durchschnittlichen CO₂-Partialdruck der Erdatmosphäre (log pCO₂ = 10^{-3,4} = ~ 400 ppmv) entspricht. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass anhand der fallenden pCO₂-Werte, im Verlauf des Experimentes die CO₂ Entgasung bis zur Annäherung zum erdatmosphärischen Partialdruck stattgefunden hat (siehe Tab. 13). Die SI-Werte von **Kalzit und Aragonit** (siehe Abb. 64 (B) & (C)) weisen während dieser hydrochemischen Entwicklung dieselben Trends und sehr ähnliche Werte auf. Die Werte von Kalzit sind aufgrund der besseren Löslichkeit von Aragonit stets höher, was bedeutet, dass Kalzit höher übersättigt ist. Die SI-Werte beider Minerale sind zu Beginn über 0, was für eine deutliche Übersättigung spricht. Bei beiden Mineralen zeigt die Kontrolllösung mit 1,03 bzw. 0,88 den höchsten Wert. Den niedrigsten Anfangswert zeigt die Lösung mit PASP-C mit 0,48 bzw. 0,33. Die SI-Werte der restlichen Lösungen liegen zwischen den Werten der beiden angeführten Lösungen (Kalzit 0,48 - 1,03; Aragonit 0,33 - 0,88). Die Sättigungsindizes der beiden Minerale sinken (0,2 - 0,8 Einheiten) bis zur letzten Probenahme nach 142 Stunden, außer bei den Lösungen mit PASP-C und PASP-S, bei denen der SI-Index von Beginn an niedriger ist und verändert sich bis zum Ende des Experimentes gering. Zusammenfassend ist zu erkennen, dass aufgrund der Übersättigung der SI-Werte der CaCO₃-Minerale erst ab dem Erreichen eines Maximums des pH-Wertes eine einhergehende Fällung stattfindet.

Inhibitoren	PASP-C		PASP-T		PASP-S		PASP-B		Chito-D	
	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
pCO ₂	-0,66	-3,15	-0,82	-3,13	-0,80	-3,37	-0,86	-3,09	-1,08	-3,23
SI Aragonit	0,33	0,36	0,48	0,25	0,45	0,42	0,51	0,16	0,73	0,18
SI Kalzit	0,48	0,50	0,63	0,40	0,60	0,57	0,66	0,30	0,88	0,33

Inhibitoren	Chito-T		MA-AA		HPMA		CTRL	
	A	E	A	E	A	E	A	E
pCO ₂	-1,07	-3,20	-0,94	-2,93	-0,81	-3,09	-1,24	-2,86
SI Aragonit	0,72	0,16	0,59	0,09	0,46	0,16	0,88	-0,10
SI Kalzit	0,87	0,30	0,74	0,23	0,61	0,30	1,03	0,04

Tabelle 13: Sättigungszustände des CO₂-Partialdrucks (log pCO₂ in atm), Aragonit und Kalzit; (A = Anfang); (E = Ende).

5.3.2 Charakterisierung der Festphasen

5.3.2.1 Mineralogische Zusammensetzung der Präzipitate

Die analysierten Bodensätze aus den Lösungen mit **PASP-C**, **PASP-T** und **PASP-S** zeigen, dass ihre Spektren (Exp3_1 - 3) (Bodensätze der Reaktoren 1- 3 im Experiment 3) mit dem Auftreten von Kalzit (Calcite Std.), Aragonit (Krantz) und Vaterit (Vtr_Std.) erklärt werden können. Dabei sind die Peaks bei den Wellenzahlen 1420, 876 und 712 cm⁻¹ und dem Kalzit Std., Peaks bei den Wellenzahlen 1473 und 1084 cm⁻¹ und dem Aragonit Std. und der Peak bei der Wellenzahl 744 cm⁻¹ und dem Vaterit Std. als übereinstimmend zu erkennen (siehe Tab. 14 und Abb. A1). Die Intensität bzw. die Durchlässigkeit der Peaks von Kalzit und des schwach ausgeprägten Aragonit-Peaks bei 1084 cm⁻¹ schwankt bei diesen drei Bodensätzen max. 0,1 (-> 10 Gew. % Durchlässigkeit). Die Proben des Exp3_4 - 9 stammen aus den Bodensätzen aus den Lösungen mit den Inhibitoren **PASP-B**, **Chito-D**, **Chito-T**, **MA-AA**, **HPMA** und der **Kontrolllösung** und deren Peaks in den Spektren stimmen bei den Wellenzahlen 1420, 876 und 712 cm⁻¹ mit dem Kalzit Std. und der typische Aragonit-Peak bei 1084 cm⁻¹ stimmt mit dem Aragonit Std. überein (siehe Tab. 14 und Abb. A2). Die Intensität bzw. die Durchlässigkeit der Peaks von Kalzit und Aragonit schwankt max. 0,6 (-> 60 Gew. % Durchlässigkeit). Zusammenfassend ist zu erkennen, dass in allen Proben hauptsächlich Kalzit und in geringeren Mengen Aragonit vorhanden sind. Die Intensität der Kalzit-Peaks ist stets sehr ähnlich, hingegen sind die Intensitäten der Aragonit-Peaks variabel. Weiters fällt auf, dass Vaterit in Wechselwirkung mit den Inhibitoren PASP-C, PASP-T und wie schon im Experiment 2 mit PASP-S, also mit drei der vier getesteten Polyasparaginsäuren, bevorzugt gebildet wird.

Wellennummer [cm ⁻¹]	Kalzit			Aragonit		Vaterit
	1420	876	712	1473	1084	744
Exp3_1 Inhibitor: PASP-C	x	x	x	x	x	x
Exp3_2 Inhibitor: PASP-T	x	x	x	x	x	x
Exp3_3 Inhibitor: PASP-S	x	x	x	x	x	x
Exp3_4 Inhibitor: PASP-B	x	x	x		x	
Exp3_5 Inhibitor: Chito-D	x	x	x		x	
Exp3_6 Inhibitor: Chito-T	x	x	x		x	
Exp3_7 Inhibitor: MA-AA	x	x	x		x	
Exp3_8 Inhibitor: HPMA	x	x	x		x	
Exp3_9 Kontrolllösung: CTRL	x	x	x		x	

Tabelle 14: CaCO₃-Minerale bei ihren spezifischen Wellennummern aus den verschiedenen inhibierten Lösungen bzw. der Kontrolllösung.

5.3.2.2 Quantifizierung der Präzipitate auf den Elektroden und im Bodensatz

Die Menge der Ca²⁺-Anfangskonzentration (IC) wird um die Endkonzentration vermindert, wodurch sich die theoretische Menge, die ausgefallen ist, ergibt. Da die Versuche mit 120 ml durchgeführt wurden, musste eine Umrechnung auf diese Versuchsmenge durchgeführt werden (siehe Tab. 15 Spalte Ca²⁺ in Lösungsp.). Anschließend wurde das Ergebnis (Ca²⁺ in Lösungsp.) in die CaCO₃-Konzentration umgerechnet, die dann die tatsächliche Menge darstellt, die aus der jeweiligen Lösung ausgefallen ist. Die Berechnungen haben ergeben, dass in allen Lösungen zwischen 86 und 91 mg CaCO₃ ausgefallen sein muss (siehe Tab. 15 Spalte CaCO₃).

Probe	Ca ²⁺ Anfang [mg/l]	Ca ²⁺ Ende [mg/l]	Ca ²⁺ ausgefallen [mg/l]	Ca ²⁺ in Lösungsp. [mg/l]	CaCO ₃ [mg/l]
3_1	334,8	31,2	303,6	36,4	91,0
3_2	330,3	33,3	297,0	35,6	89,0
3_3	321,9	31,2	290,8	34,9	87,1
3_4	323,1	30,0	293,0	35,2	87,8
3_5	320,0	27,1	292,9	35,1	87,8
3_6	321,4	27,3	294,0	35,3	88,1
3_7	322,0	32,5	289,5	34,7	86,7
3_8	324,3	30,4	293,9	35,3	88,1
3_9	320,6	28,8	291,8	35,0	87,5

Tabelle 15: Tatsächlich ausgefallene Menge an CaCO₃ aus den Versuchslösungen (120 ml); Ca²⁺ Anfang (Anfangskonzentration), Ca²⁺ Ende (Endkonzentration), Ca²⁺ ausgefallen (Menge in einem Liter), Ca²⁺ in Lösungsp. (Menge in 120 ml Lösungsmenge), CaCO₃ ist die tatsächliche Menge CaCO₃, die aus der Lösung präzipitiert ist.

In diesem Experiment wurden kombiniert elektrische Leitfähigkeitselektroden und pH- Elektroden der Firma Logotronic GmbH jeweils pro Reaktor verwendet. Diese Sensoren dienten zugleich als ein künstlich eingebrachtes Substrat, auf welchem Präzipitate aufwachsen können. Es wurde versucht, die Menge der Präzipitate auf diesen beiden Sensoren bei jedem

Reaktor bestmöglich zu quantifizieren. Zuerst wurden Fotos dieser Sensoren mit ihren Präzipitaten gemacht (siehe Abb. 68), danach wurde die mögliche Fläche (Fläche der Sensoren), auf der etwas präzipitierte, vermessen und berechnet (siehe Tab. 16 & 17). Diese Messungen haben eine in die jeweilige Reaktionslösungen eingetauchte Substrathöhe von 5,7 - 6,4 cm (Lf. Prä. Höhe und pH Prä. Höhe) auf beiden Sensoren ergeben (siehe Tab. 12). Die pH-Elektrode hat einen Radius von 10 mm und die elektrische Leitfähigkeitselektrode von 7,5 mm. Mit diesen Angaben wurde die Gesamtfläche (Kreisfläche + Mantelfläche) der möglichen Präzipitationsfläche der beiden Sensoren berechnet.

Probe	Lf. Prä. Höhe [mm]	pH Prä. Höhe [mm]	Präzipitat auf Elektroden [g]			Bodensatz [g]		
			Becher - leer	Be.+Prä.+ 6 % HNO ₃	HNO ₃ + Präzipiat	Becher + Filter	Becher+Filter+Probe	Probe
3_1	65	60	16,873	44,681	27,808	5,990	6,003	0,013
3_2	64	62	16,512	45,340	28,828	5,994	6,003	0,009
3_3	65	55	16,510	45,448	28,938	6,021	6,050	0,029
3_4	65	60	16,670	34,757	18,087	5,979	5,989	0,010
3_5	60	52	16,702	33,175	16,473	5,949	5,988	0,039
3_6	60	57	16,591	41,638	25,047	5,967	6,001	0,034
3_7	64	62	16,499	40,640	24,141	5,957	5,965	0,008
3_8	61	60	16,323	32,353	16,030	6,055	6,063	0,008
3_9	62	60	16,678	34,613	17,935	5,994	6,019	0,025

Tabelle 16: Präzipitate auf den Sensoren (Höhe), Präzipitateinwaagen und Bodensatzeinwaagen des Experimentes 3 (Lf. Prä. Höhe = vertikale Höhe der Präzipitate auf der Elektrode der elektrischen Leitfähigkeit, pH Prä. Höhe = vertikale Höhe der Präzipitate auf der pH-Elektrode, Be.+Prä.+6 % HNO₃ = Gesamtgewicht des Bechers mit den Präzipitaten von den Elektroden und der 6 % HNO₃).

Probe	Fläche von Lf. [mm ²]	Fläche von pH [mm ²]	Gesamtfläche Lf + pH [mm ²]	Gesamtfläche Lf + pH [cm ²]
3_1	3239,77	4084,07	7323,84	73,24
3_2	3192,64	4209,73	7402,38	74,02
3_3	3239,77	3769,91	7009,68	70,10
3_4	3239,77	4084,07	7323,84	73,24
3_5	3004,15	3581,42	6585,56	65,86
3_6	3004,15	3895,57	6899,72	69,00
3_7	3192,64	4209,73	7402,38	74,02
3_8	3051,27	4084,07	7135,34	71,35
3_9	3098,40	4084,07	7182,47	71,82

Tabelle 17: Berechnete Präzipitationsoberflächen auf den pH- und elektrischen Leitfähigkeits-Sensoren im Experiment 3.

Die Präzipitate wurden nach der Vermessung und Dokumentation mit einer 6 %igen HNO₃ (Bestandteil des Trägermediums in der ICP-OES) abgespült, um die Konzentration des Kalziums (stellvertretend für CaCO₃) mittels der ICP-OES messen zu können. Aus diesen Ergebnissen (siehe Tab. 18, Spalte Ca aus OES) wurde die Menge auf dem Substrat, also den Elektroden (siehe Tab. 18, „CaCO₃ Substrat“) ermittelt. Weiters wurde die Menge CaCO₃ des

Bodensatzes berechnet und gravimetrisch ermittelt. Ein Verhältnis des Substrates zum Bodensatz wurde in der Spalte (Präzipitat:Bodensatz) aufgestellt. Um die Gesamtmenge des präzipitierten CaCO_3 zu berechnen, wurde das CaCO_3 des Substrates von den Sensoren zu dem CaCO_3 des Bodensatzes addiert (siehe Tab. 18).

Probe	Ca aus OES	Ca in Lösungsprobe	CaCO_3 Substrat	CaCO_3 Bodensatz	Substrat: Bodensatz	Masse/Fläche	CaCO_3 , gesamt
	[mg/l]	[mg]	[mg]	[mg]	-	[mg/cm ²]	[mg]
3_1	599	16,66	42	13	3,2	0,57	55
3_2	654	18,85	47	9	5,2	0,64	56
3_3	459	13,28	33	29	1,1	0,47	62
3_4	1025	18,54	46	10	4,6	0,63	56
3_5	561	9,24	23	39	0,6	0,35	62
3_6	468	11,72	29	34	0,9	0,42	63
3_7	915	22,09	55	8	7,4	0,75	63
3_8	1057	16,94	42	8	5,4	0,59	50
3_9	525	9,42	24	25	0,9	0,33	49

Tabelle 18: CaCO_3 Berechnungen des Präzipitates (Elektroden), Bodensatzes und der Gesamtmasse im Experiment ; Ca aus OES = Menge an Ca, das mit der HNO_3 von den Sonden gespült wurde; Ca in Lösungsprobe = Menge an Ca, das mit der HNO_3 auf die genaue Menge der Lösung bezogen wurde; CaCO_3 Substrat= tatsächliche Menge des CaCO_3 auf den Elektroden; CaCO_3 Bodensatz = tatsächliche Menge des CaCO_3 im Bodensatz; Substrat : Bodensatz= Verhältnis vom Substrat zum Bodensatz; Masse/Fläche = Menge des CaCO_3 pro cm²; CaCO_3 = Gesamtmenge des präzipitierten CaCO_3 .

In der folgenden Tabelle 19 wird gezeigt, dass die Berechnung der Präzipitattmenge von CaCO_3 mit den Werten aus der IC-Analyse nicht exakt die berechnete Menge der CaCO_3 -Präzipitate aus den Feststoffproben widerspiegelt.

Probe	CaCO_3 Lösung [mg]	CaCO_3 Probe [mg]
3_1	91	55
3_2	89	56
3_3	87	62
3_4	88	56
3_5	88	62
3_6	88	63
3_7	87	63
3_8	88	50
3_9	87	49

Tabelle 19: Vergleich der Mengen aus der Berechnung der Fällung von CaCO_3 aus der Lösung (Tab. 15) mit dem CaCO_3 von der Festphase (Tab. 18).

Aus den Fotos der Sensoren aus den PE-Versuchsreaktoren sind die Unterschiede der Präzipitate, Präzipitationsmengen und der Präzipitationsmengenverhältnisse (Mengenverhältnis der Präzipitate Elektrode zu Bodensatz) zu erkennen (siehe Abb. 61 (1 - 9)). Beim Betrachten der Größe der kristallinen Präzipitate zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Präzipitate aus den

Lösungen mit PASP-C, PASP-T und MA-AA sind hinsichtlich ihrer Partikelgrößen deutlich größer, als die aus den anderen Lösungen. Die Präzipitate auf den Sensoren der Lösungen PASP-B und Chito-T sind sehr fein und quantitativ geringer. Mit freiem Auge betrachtet fällt auf, dass auf der Fläche der Sensoren aus den Lösungen mit PASP-C, PASP-T, PASP-S und HPMA vermutlich am meisten Präzipitat vorliegt. Wenn auf dem Sensorenpaar eine große Menge an Präzipitaten vorhanden ist, wie z. B. auf dem Sensorenpaar aus der Lösung mit **PASP-C**, dann sind die Präzipitate in ihrer Menge im Bodensatz dazu eher gering (siehe Abb. 61 (1) & 62 (1)). Auf dem Substrat (Elektrode) aus der Lösung mit **PASP-T** ist optisch deutlich zu erkennen, dass auf dem Elektrodenpaar sehr viel Präzipitat vorhanden ist und im Bodensatz kaum. Das lässt sich auch durch die Berechnung bestätigen, die ergibt, dass mit 47 mg 5-mal mehr auf dem Elektrodenpaar abgelagert wurde, als im Bodensatz vorhanden war (siehe Abb. 61 (2) & 62 (2)). Selbige Präzipitationsverteilung (Substrat vs. Bodensatz) ist in der Lösung mit **PASP-B** entstanden, da laut Berechnung 4,5-mal mehr Präzipitate auf dem Elektrodenpaar abgelagert wurde als im Bodensatz. Das ist auf den Bildern des Sondenpaares und des Reaktorbodens nicht eindeutig zu identifizieren, da die Partikel sehr klein sind und daher auf den Bildern (Elektroden und Reaktorboden) schwer zu quantifizieren sind (siehe Abb. 61 (4) & 62 (4)). Laut Berechnung sollten auf dem Elektrodenpaar aus der Lösung mit **PASP-S** minimal mehr (4 mg) Präzipitate vorhanden sein als im Bodensatz, das ist auch anhand der Bilder nachzuvollziehen (siehe Abb. 61 (3) & 62 (3)). Auf dem Sensorenpaar aus der Lösung mit **Chito-D** ist das umgekehrte Präzipitationsverhältnis (weniger Ablagerung auf der Elektrode vs. Bodensatz) zu erkennen. Das kann auch anhand der Bilder des Elektrodenpaares und des Bodensatzes im Reaktor (siehe Abb. 61 (5) & 62 (5)), sowie der Berechnung, die ergibt, dass 16 mg mehr Präzipitate im Bodensatz vorhanden waren, bestätigt werden (Tab. 18). Die Präzipitate aus der Lösung mit **Chito-T** sollten laut Berechnung ähnlich verteilt (Elektrode vs. Bodensatz) sein, indem ~5 mg mehr im Bodensatz sein sollen, als auf dem Elektrodenpaar. Auf den Bildern ist allerdings eine deutlich größere Menge der Präzipitate auf dem Bodensatz als auf den Elektroden zu erkennen (siehe Abb. 61 (6) & 62 (6)). Die dritte Möglichkeit der Ablagerungsgeometrie ist an dem Sensorenpaar und an der Reaktorinnenwand aus der **Kontrolllösung** zu erkennen. Auf diesem Sensorenpaar ist verglichen zu den restlichen Sensorenpaaren durchschnittlich viel Präzipitat angehaftet, wenig Bodensatz vorhanden und das meiste Präzipitat ist auf der Reaktorinnenwand abgelagert (siehe Abb. 61 (9) & 62 (9B) & (9W)). Die Berechnung aus der Tab. 18 verglichen mit den Bildern der Sensoren (siehe Abb. 61) und den Bodensätzen der Lösungen zeigt, dass z. B. die Sensoren aus der Lösung mit **PASP-T** (siehe Abb. 61 (2)) sehr viele Präzipitate aufweisen und die Menge des Bodensatzes (siehe Abb. 62 (2)) sehr gering ist. Die Berechnung zeigt auch, dass auf den Sensoren ca. 5-mal mehr Präzipitat vorliegt als im Bodensatz des Reaktors (siehe Tab. 18). Über diese drei Komponenten (Berechnung, Bilder der Sensorenpaare und Bilder der Bodensätze in den Reaktoren) kann man ein „Ablagerungsmuster“ bzw. eine Mengenverteilung sehr gut erkennen und nachvollziehen. In den Reaktoren mit den Lösungen mit **MA-AA** und **HPMA** sind wenig Präzipitate im Bodensatz und auf den Sensoren. Laut Berechnung sollte 7-mal bzw. 5-mal so viel Substrat an den Sensoren haften, was allerdings auf den Bildern der Sensoren (Abb. 61 (7) & (8)) nicht eindeutig erkennbar ist.

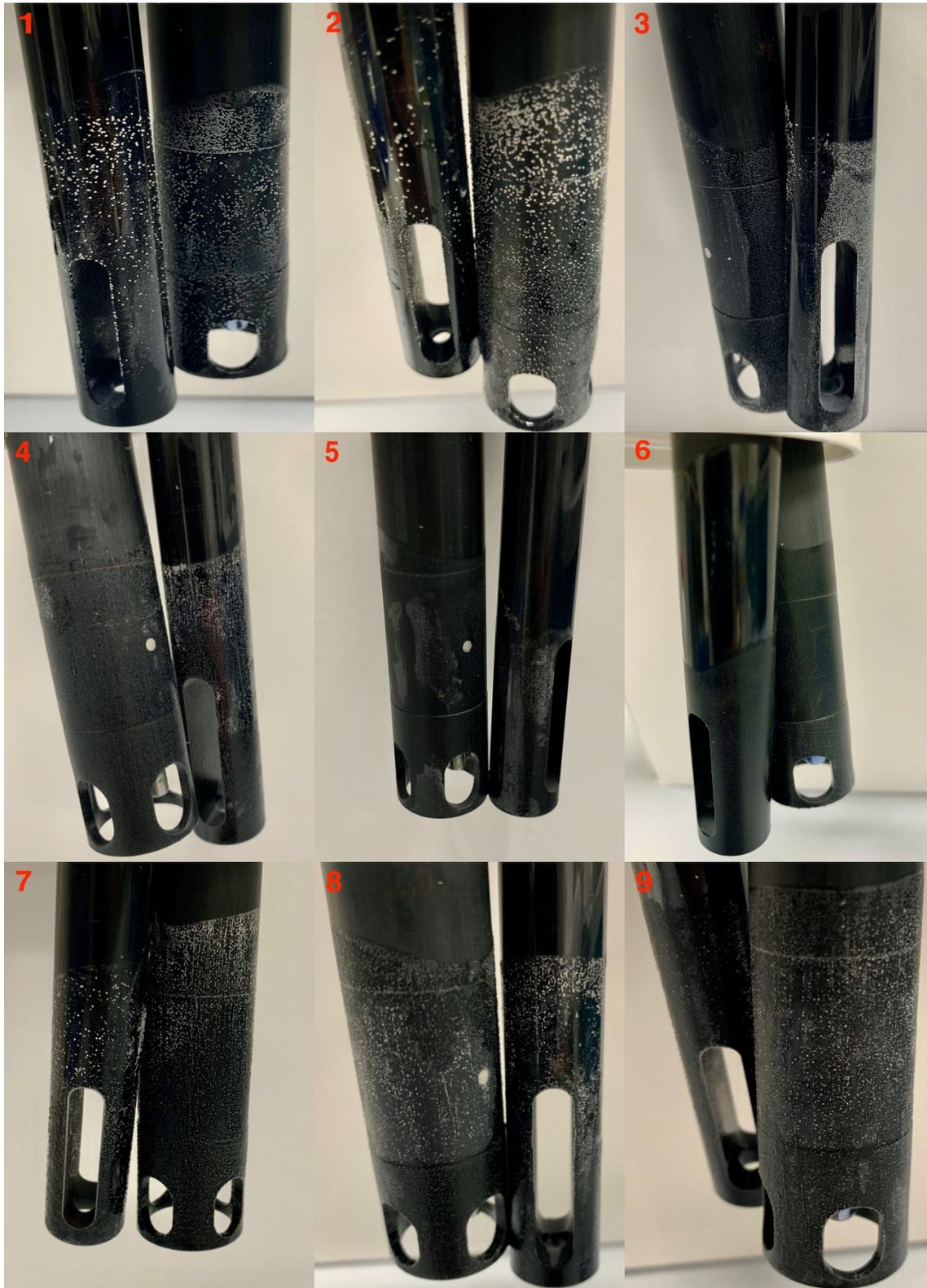


Abbildung 61: Präzipitate auf den pH-Sensoren und den Sensoren der elektrischen Leitfähigkeit; Bilder (1 und 2) zeigen große Menge und große Partikel (PASP-C und PASP-T); Bild (3) ähnlich große Mengen wie in (1 und 2) mit kleineren Partikeln (PASP-S); Bilder (5 und 6) zeigen kleine Mengen von Präzipitaten (Chito-D und Chito-T); Bilder (4, 7, 8 und 9) ähnlich viel Präzipitat mit mittelgroßen Partikeln (PASP-B, MA-AA, HPMA und CTRL); Bilder 1 - 9 = Nummer des Reaktors; dünne Sonde mit der größeren länglichen Öffnung = elektrische Leitfähigkeits-Sonde; dickere Sonde mit den 4 Öffnungen = pH-Sonde.

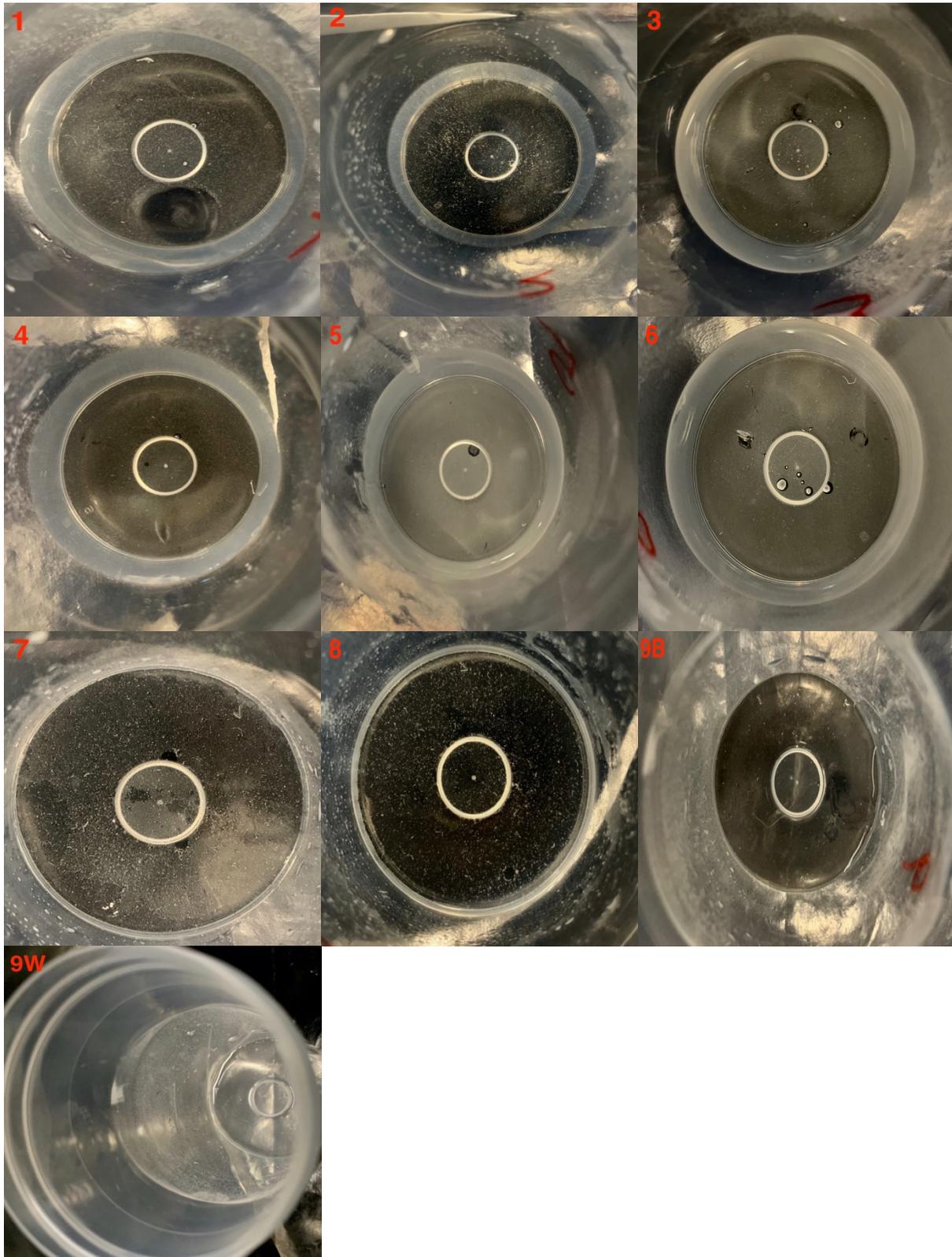


Abbildung 62: Bodensätze der 180 ml PE-Versuchsreaktoren im Experiment 3; Bilder (1 und 2) geringe Mengen an Bodensatz mit großen Partikeln (PASP-C und PASP-T); Bilder (3 und 4) durchschnittliche Menge an Bodensatz mit feinen Partikeln (PASP-S und PASP-B); Bilder (5 und 6) sehr fein und große Mengen an Partikeln im Bodensatz (Chito-D und Chito-T); Bilder (7 und 8) große Menge und große Partikel im Bodensatz (MA-AA und HPMA); Bild (9B) wenig Partikeln im Bodensatz (CTRL); Bild (9W) nur in diesem Reaktor Ablagerung der Präzipitate an der Reaktorinnenwand (CTRL); Bilder 1 - 8 = Nummern der Reaktoren, 9B = Bodensatz im Reaktor 9, 9W = Reaktorinnenwand des Reaktor 9.

5.3.2.3 Formen und Ausprägungen der Präzipitate

Die elektronenmikroskopischen Bilder der Bodensatzprobe aus der Lösung mit dem Inhibitor **PASP- C** zeigen, dass die Kalzit-Kristalle teils in Agglomerationen vorliegen (siehe Abb. 63 (A) & (C)). Diese Agglomerationen bestehen größtenteils aus Kalzit-Kristallen mit Größen von 10 bis 25 μm . Neben diesen Agglomerationen von Kalzit-Kristallen sind auch einige Vaterit-Kristalle zu erkennen. Die Vaterit-Kristalle haben die Form von hexagonalen Platten, die in großen, zusammengepressten, scheibenförmigen Agglomerationen bis zu 100 μm groß sind (siehe Abb. 63 (A) & (B)). In (B) sind die scheibenförmigen, hexagonalen Platten deutlich zu sehen, wobei es sich hier um einen Vaterit-Kristall handelt. Möglicherweise ist dieser in diesem Moment der Aufnahme in einem Stadium, in dem er sich teilweise zu einem Kalzit umwandelt. Es sind auch einige typisch rhomboedrische Kalzit-Kristalle mit sehr glatten Flächen und veränderten Kanten (zusätzlich gebildete Fläche (0001)) in einem Gemenge von Vaterit-Kristallen zu erkennen (siehe Abb. 63 (D)). Die Kalzit-Kristalle aus der Probe aus der Lösung mit **Chito-T** treten wiederum in großen Agglomerationen auf. Die meisten Kalzit-Kristalle haben eine durchschnittliche Größe von 5 - 10 μm (siehe Abb. 63 (E)), allerdings sind auch deutlich größere Kalzit-Kristalle mit bis zu 80 μm zu erkennen. Bild (F) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von (E), in dem einer der großen Kalzit-Kristalle (30 μm) zu erkennen ist. Dieser hat teils auffallend mikro-poröse Flächen und veränderte Kanten, wodurch sich eine neue Fläche (0001) gebildet hat (Aquilano et al., 2016). Die kleineren Kalzit-Kristalle haben besonders glatte Flächen und teilweise veränderte Kanten (siehe Abb. 63 (G)). Die Kanten wirken teils angelöst bzw. abgelöst (siehe Abb. 63 (H)). Bild (H) zeigt möglicherweise die unterschiedlichen Präzipitationsgeschwindigkeiten. Der typisch gewachsene rhomboedrische Kalzit-Kristall, wie z. B. der im Zentrum (Abb. 63 (H)), ist langsamer gewachsen als die Kalzit-Kristalle, die veränderte Kanten aufweisen. Die Kalzit-Kristalle aus der Lösung mit dem Inhibitor **MA-AA** sind ebenfalls agglomeriert. Die Größe der Kalzit-Kristalle in dieser Lösung ist schwer zu definieren, da es so wirkt, als würden die zusammengewachsenen Kalzite ein Kristall sein (siehe Abb. 64 (A)), was aber nicht der Fall sein muss. Dieser zusammengewachsene, rosettenförmige Kalzit-Kristall (siehe Abb. 64 (B), Ausschnitt aus (A)) zeigt eine Größe von 60 μm . Die Oberfläche ist teils auffallend porös, was auf ein möglicherweise schnelles Wachstum hindeutet. In Bild (C) ist eine weitere Agglomeration von Kalzit-Kristallen mit abgelösten Kanten und einem Aragonit-Kristall zu sehen (siehe Abb. 64 (C) & (D)). Der Aragonit-Kristall ist an seinem typischen nadelig-strahligen Habitus zu erkennen. Die Kalzit-Kristalle um den Aragonit-Kristall sind häufig auffallend porös, im Vergleich zu den vorigen Lösungen sind die abgelösten Kanten (Bildung einer neuen (0001) - Flächen) glatt (siehe Abb. 64 (D)). Die Kalzit-Kristalle um den rosettenförmigen Zusammenschluss von Kalzit-Kristallen haben eine Größe von 30 bis 50 μm (siehe Abb. 64 (A)). In der Probe aus der Lösung mit **HPMA** ist etwas zu sehen, das in keiner der vorherigen Lösungen erkannt wurde. Es haben sich in diesem Versuchsreaktor große Filamente gebildet (siehe Abb. 64 (E) & (F)), die vermutlich eine mikrobielle/organische Substanz darstellen. Es wird eher für unrealistisch gehalten, dass sich diese verästelte Substanz aus der Lösung gebildet hat, da die Lösungszusammensetzung bekannt ist. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass es sich um einen detritischen Eintrag/Verunreinigung, z. B. aus der Atmosphäre im Experimentallabor,

handelt. Die Kalzit-Kristalle bevorzugen das energetisch günstigere Wachstum an organischen Substanzen, an denen sie sich gut und schnell entwickeln können. Sie weisen nicht den typischen rhomboedrischen Habitus auf, haben aber einige gerade Flächen und Kanten von einer Größe von maximal 20 μm (siehe Abb. 64 (G)). Einige Kanten sind abgerundet. Die Flächen der Kalzit-Kristalle sind nicht porös, wie bei den meisten Kalziten in den vorherigen Lösungen mit den Inhibitoren. Die Kalzit-Kristalle aus der **Kontrolllösung** erscheinen durch die Probenpräparation als Streupräparat großflächig auf der Oberfläche (siehe Abb. 65 (A), (B) & (C)). Die großen Kalzit-Kristalle haben eine Größe von 20 - 30 μm und die kleinen Kalzit-Kristalle, zwischen den großen Kalziten, eine Größe von ca. 5 μm . Die Kanten bzw. (0001) - Flächen von allen Kalzit-Kristallen sind verändert, aber im Vergleich zu den Kalzit-Kristallen in anderen Lösungen sind die Flächen von manchen Kalzit-Kristallen porös und die gegenüber liegende Fläche desselben Kalzit-Kristalls ist glatt, was bedeuten könnte, dass der Kalzit eine bevorzugte Wachstumsrichtung hat (siehe Abb. 65 (B)). In Bild (D), das einen vergrößerten Ausschnitt von (C) darstellt, ist in der Mitte ein Kalzit-Kristall, der an seiner Oberfläche verändert ist und genau an dieser Oberfläche scheint es, als hätten sich kleine Vaterit-Kristalle gebildet. Zusammenfassend ist zu erkennen, dass alle Präzipitate des Bodensatzes in den Versuchsreaktoren hauptsächlich aus Kalzit mit ähnlicher Tracht und Habitus bestehen. Wie schon im Experiment 2 haben sich auch im Experiment 3 scheibenförmige, hexagonale Vaterit-Kristalle aus den Lösungen, die in Wechselwirkung mit der Polyasparaginsäure (in diesem Fall PASP-C; Abb. 63 (A-D)) standen, gebildet. Die Größen der Einzelkristalle von Kalzit sind in den Lösungen unterschiedlich. Es fällt auf, dass die Kalzit-Kristalle in den Inhibitor-Produkten mit Polyasparaginsäure im Durchschnitt um $\sim 10 \mu\text{m}$ kleiner sind als die Kalzit-Kristalle in den anderen Lösungen. Dabei ist auch zu erkennen, dass die Kalzit-Kristalle kaum in ihrer rhomboedrisch-würfeligen Form auftreten, was auf die Wirkung dieses Inhibitors hindeutet. Weiters ist deutlich zu sehen, dass die Kalzit-Kristalle (aus derselben Lösung mit dem Inhibitor Chito-T) zueinander deutliche Wachstumsgeschwindigkeitsunterschiede zeigen, was man möglicherweise an der vorhandenen bzw. fehlenden mikroskopischen Porosität erkennen kann (Abb. 63 (G)). Die Wachstumsgeschwindigkeitsunterschiede erkennt man auch am Vorhandensein der zusätzlich gebildeten Flächen (0001), die sich anstelle der abgelösten Kanten gebildet haben. Eine dreieckige Form des Kalzit-Kristalles ist aus der Lösung mit HPMA entstanden. Diese Kalzite sind nicht porös, deuten anhand ihrer Geometrie allerdings auch auf ein schnelles Wachstum hin (Abb. 64 (E-G)). In den Proben aus der Kontrolllösung sind Kalzite mit ihren typischen rhomboedrischen Formen zu erkennen, die eine stark mikro-poröse Fläche zeigen und die anschließende Fläche ist nahezu glatt, was auf eine bevorzugte Wachstumsrichtung hinweisen könnte (Abb. 65 (B)).

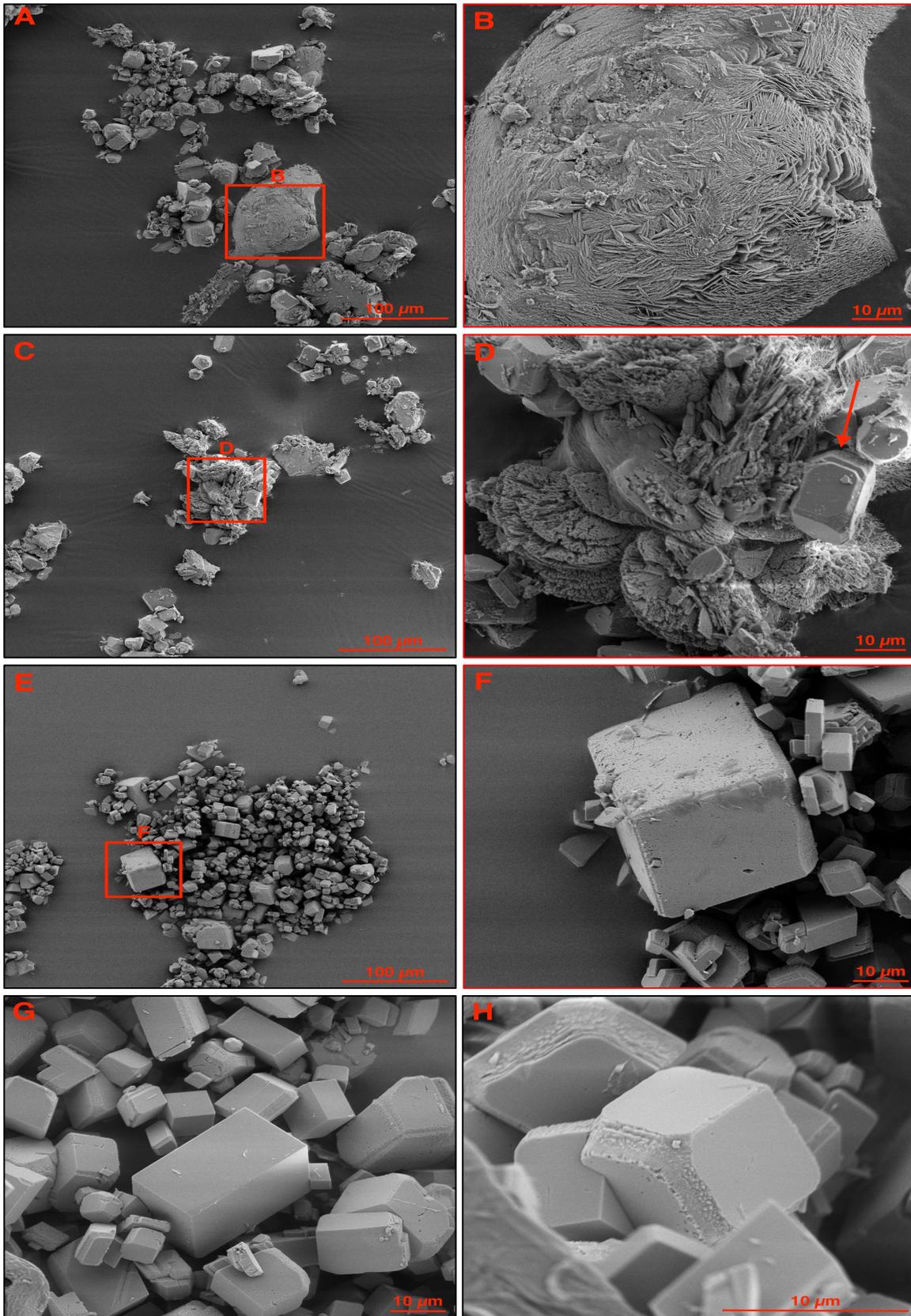


Abbildung 63: REM-Bilder ausgewählter Proben aus Experiment 3 (Bilder A-D) zeigen Kristallwachstum beeinflusst durch den Inhibitor PASP-C, (Bilder E-H) zeigen Kristalle verändert durch den Inhibitor Chito-T: (A) Ansammlung von Kalzit- und Vaterit-Kristallen; (B) Vergrößerung aus (A), Vaterit; (C) Ansammlung von Kalzit-Kristallen und einigen wenigen Vaterit-Kristallen; (D) Vergrößerung aus (C), Vaterit-Kristalle und Kalzit-Kristalle; (E) Agglomerat von Kalzit-Kristallen; (F) Vergrößerung aus (E), Kalzit-Kristall mit glatten Flächen aber veränderten Kanten; (G) Ansammlung von rhomboedrisch ausgeprägten Kalzit-Kristallen, unterschiedliche Kristallgrößen; (H) Kalzit-Kristall mit glatten Flächen und zusätzlicher Flächenbildung an den Kanten.

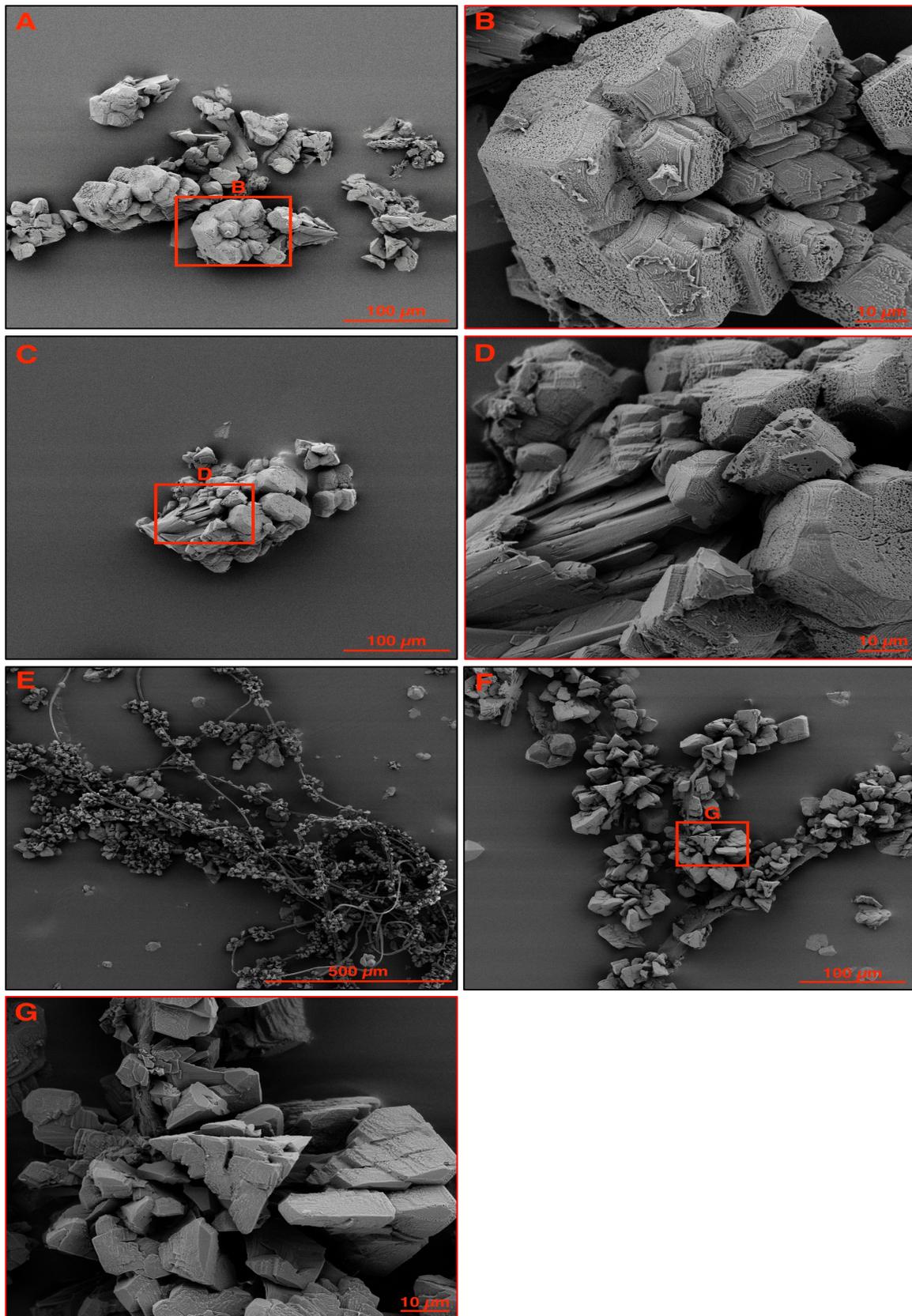


Abbildung 64: REM-Bilder ausgewählter Proben aus Experiment 3 (Bilder A-D) zeigen Proben aus der Lösung mit dem Inhibitor MA-AA, (Bilder E-G) zeigen Proben beeinflusst von dem Inhibitor HPMA: (A) Agglomerat von Kalzit-Kristallen; (B) Vergrößerung von (A), Kalzit-Kristalle in Rosettenform; (C) Ansammlung von Kalzit-Kristallen und einem Aragonit-Kristall (siehe Pfeil); (D) Kalzit-Kristalle mit einem Aragonit-Kristall; (E) Überblick des Wachstums der Kalzit-Kristalle auf einer filamentösen organischen Substanz; (F) Kalzit-Kristalle an organischer Substanz; (G) Vergrößerung von (F), verschiedene Formen der trigonalen Kalzit-Kristalle.

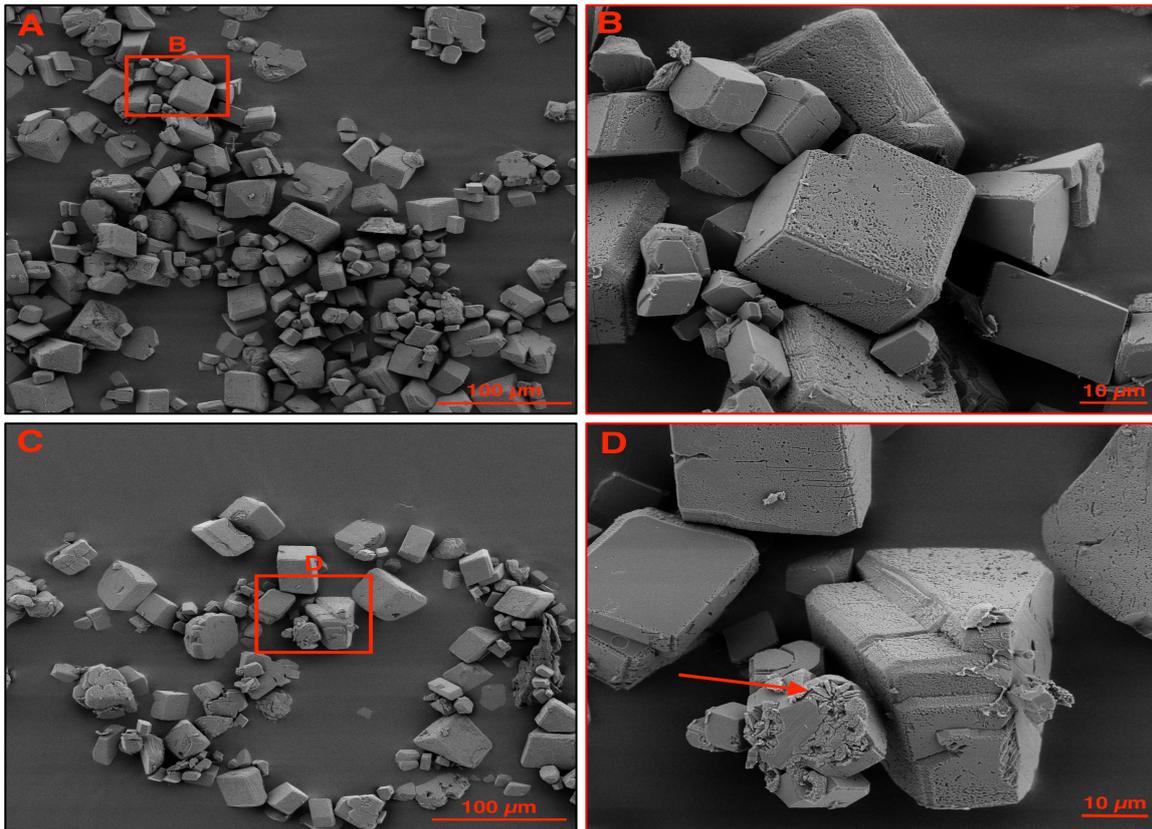


Abbildung 65: REM-Bilder ausgewählter Proben aus Experiment 3 (Bilder A–D) zeigen Kristalle aus der Kontrolllösung: (A) Agglomeration von Kalzit-Kristallen; (B) Vergrößerung von (A), poröse rhomboedrische Kalzit-Kristalle mit zusätzlicher Flächenbildung an den Kanten (0001-Fläche); (C) Agglomeration von Kalzit-Kristallen; (D) Vergrößerung von (C) mikroporöse rhomboedrische Kalzit-Kristalle; kleine Vaterit-Kristalle (Pfeil).

6. Diskussion

6.1 Wirkungsweisen der Inhibitoren

Die im Zuge dieser Arbeit untersuchten Inhibitoren sollen die Bildung von Versinterungen in den Drainagen, die vorwiegend aus Kalziumkarbonat (CaCO_3) bestehen, verhindern. Es gibt drei Kalziumkarbonat Modifikationen, die in diesen Bereichen anzutreffen sind (Helalizadeh et al., 2000). Das sind Kalzit, Aragonit und Vaterit. Kalzit als kristallines Präzipitat ist auf nahezu allen Flächen als Versinterung relativ fest angewachsen, das heißt auch tendenziell schwer zu entfernen. Der Ablagerungsmechanismus von Kalziumbikarbonat wird meist durch eine Erhöhung des pH-Wertes und/oder der Erhöhung der Temperatur ausgelöst (Moghadasi et al., 2004). Daher muss der Inhibitor seine Wirkung entweder an dem Ca^{2+} -Ion oder an dem Karbonat-Anion entfalten. Das Kalzium-Ion ist das Ion, an dem sich die meisten Inhibitoren bevorzugt andocken. Die Funktion bzw. die Wirkung der Inhibitoren wird somit durch Chelat- bzw. Komplex bildende Inhibitoren, aber auch durch Kristallisationsinhibitoren hervorgerufen. Das heißt, dass Chelatbildner die härtebildenden Kationen (Ca^{2+}) komplexieren, so aus dem Lösungsgleichgewicht vorübergehend entfernen und somit eine Präzipitation aus der Lösung verhindern können. Sie wirken, indem sie meist in Form von Metallionen eine Hülle um die Ionen bilden, sie dadurch deaktivieren und die Ionen in der Lösung nicht mehr mit anderen Ionen interagieren können (Antony et al., 2011). Kristallisationsinhibitoren funktionieren bereits in unterstöchiometrischen Konzentrationen, indem sie an mineralischen Oberflächen adsorbieren und dadurch verhindern, dass andere Ionen sich auf die Oberflächen haften und dadurch in der Lösung bleiben (Shaw und Sorbie, 2014; Antony et al., 2011). Durch diese Adsorption der negativ geladenen Polyanionen der Inhibitoren verleihen die Inhibitoren den Partikeln untereinander gleichgerichtete elektrostatische Ladungen, was zur gegenseitigen Abstoßung der Partikel führt und somit eine weitere Kristallkeimbildung verhindern kann (Gammisch und Girmscheid, 2007). Diese Adsorption der Kristallisationsinhibitoren, insbesondere der Polyasparaginsäuren, findet meist an den Wachstumsstellen der Kristalle bzw. Kristallkeime, an „Steps“ und „Kinks“, statt (Sethmann et al., 2005). Die Prozesse finden in allen der durchgeführten Experimente statt und sind eindeutig an den wichtigsten Parametern einer wässrigen Lösung (elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert) zu erkennen, indem man die inhibierten Lösungen der Experimente mit den Kontrolllösungen vergleicht. Die elektrische Leitfähigkeit der Kontrolllösung im Experiment 1 zeigt in den ersten 15 Stunden, nach Beginn des Experimentes, einen gering absinkenden Trend und der pH-Wert steigt im selben Zeitraum, bis nach 15 Stunden das pH-Maximum und der Punkt, an dem die elektrische Leitfähigkeit stark zu sinken beginnt, erreicht wird (siehe Abb. 66 Abschnitt I). Hierbei handelt es sich um die Phase der CO_2 -Entgasung aus der Lösung, die einen höheren pCO_2 Druck aufweist, als die Umgebungsatmosphäre (Tunnelatmosphäre), wodurch in der Folge CaCO_3 Präzipitation initiiert wird (Lassale, 2012). Nach diesem Maximum folgt ein starkes Absinken des pH-Wertes und die elektrische Leitfähigkeit beginnt mit einer Änderungsrate von $23 \mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde maximal zu sinken. Genau zu diesem Zeitpunkt (15 Stunden), bis zum Erreichen des pH-Minimums nach 20 Stunden, findet die hauptsächliche Phase der Fällung von CaCO_3 statt (siehe

Abb. 66 Abschnitt II). In den folgenden 100 Stunden, bis zum Erreichen eines konstanten Wertes, finden diese beiden Prozesse (Entgasung und Fällung) gemeinsam statt (siehe Abb. 66 Abschnitt I+II).

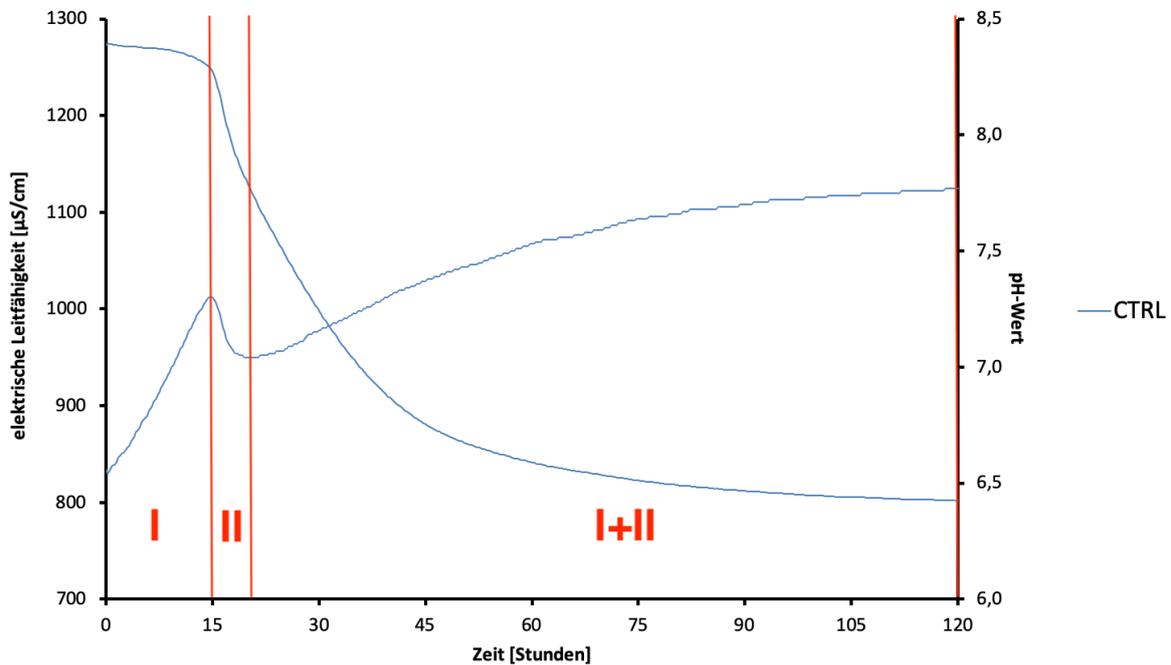


Abbildung 66: Die drei wichtigen Phasen der Prozesse, die alle Lösungen in den Experimenten durchlaufen, veranschaulicht an der Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes in den ersten 120 Stunden des Experimentes; Phase I: Hauptphase der Entgasung des CO_2 aus der Lösung bis zum Erreichen des ersten pH-Maximums bzw. des Beginns des starken Sinkens der elektrischen Leitfähigkeit; Phase II: Einsetzen bzw. Hauptphase der Fällung aus der Lösung (Entgasung findet parallel, aber untergeordnet statt); Phase I+II: Beginnt mit dem Erreichen des pH-Minimums bis zum Erreichen eines annähernd konstanten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit.

Es bietet sich an, die kontinuierlichen Entwicklungen der elektrischen Leitfähigkeit und die des pH-Wertes gegeneinander zu plotten. Dadurch entstehen prägnante Unterschiede zwischen den effizienten grünen Inhibitoren (z. B. Polyasparaginsäuren) und den Kontrolllösungen. An diesem Plot wird deutlich, dass die effizienteren Inhibitoren wie PASP-C, PASP-T, PASP-S und auch HPMA höhere pH-Werte in den Versuchen induzieren, aber die elektrische Leitfähigkeit bei allen Lösungen zwischen 1400 und 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu sinken beginnt. Das Diagramm in Abb. 67 verdeutlicht, dass die Differenz des pH-Wertes vom Beginn des Experimentes bis zum Erreichen des pH-Maximums deutlich unterschiedliche Zeitspannen und somit unterschiedlich lange CO_2 -Entgasungsphasen, die bis zum Eintreten der dominierenden Phase der Fällung stattfinden, aufweisen. Das Kontrollexperiment, sowie die Lösung mit TH-GC, weisen eine sehr geringe Zeitspanne vom Beginn des Experimentes bis zum Erreichen des pH-Maximums (15 bzw. 17 Stunden) auf, was eine geringe Verzögerungszeit des Präzipitationsstartes bedeutet. Die effizienten Inhibitoren PASP-B, PESA und PASP-S zeigen hingegen deutlich längere Verzögerungen (30 bis 40 Stunden) bis zum Erreichen des Präzipitationsbeginns (pH-Max.) was ebenso einen deutlich höheren pH-Wert Anstieg bedeutet.

Eine gute Effizienz bzw. eine lange Verzögerungszeit müssen nicht zwangsläufig einen großen Anstieg des pH-Wertes bis zu einem Maximum bedeuten, was an der Lösung mit dem Inhibitor MA-AA erkannt wurde. Dieser geringe pH-Wertanstieg kann an dem niedrigen pH-Wert des Inhibitors von ~ 3 liegen.

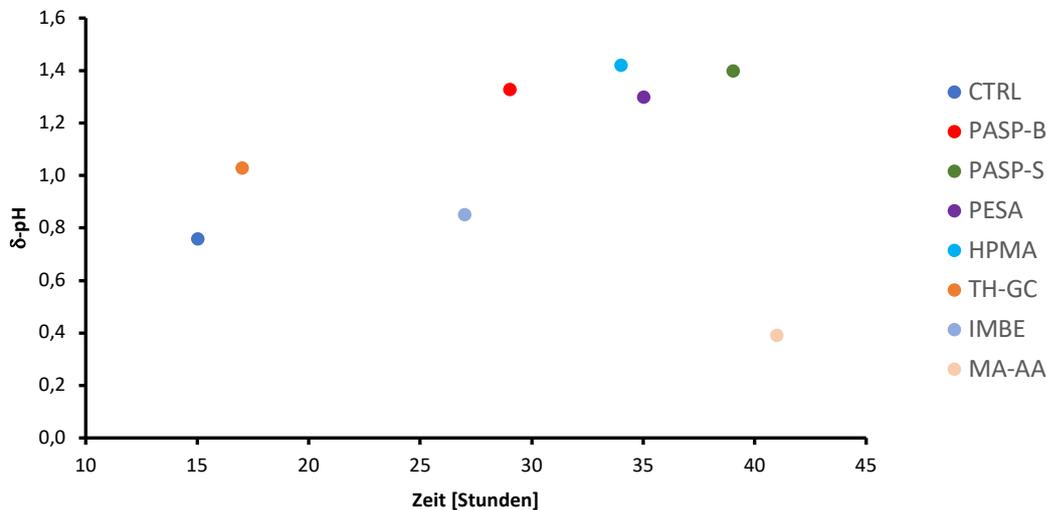


Abbildung 67: Wirkung der Inhibitoren, bezogen auf die Verzögerung des Erreichens des pH-Maximums und der damit verbundenen höheren Amplitude des pH-Anstieges bis zu dem Maximum der ausgewählten inhibierten Lösungen aus Experiment 1; y-Achse ist die Änderung des pH-Wertes zu Beginn des Experimentes bis zum Erreichen des pH-Maximums; x-Achse zeigt die zeitliche Verschiebung des Erreichens des jeweiligen pH-Maximums der Lösungen; hohe pH-Wert Änderungen bedeuten grundsätzlich eine lange Präzipitationsverzögerung (PASP-S, PESA und HPMA), Ausnahme MA-AA geringe pH-Wert Änderungen trotz langer Verzögerungszeit.

Ein weiteres Merkmal für einen effizienten Inhibitor ist eine möglichst große Zeitspanne und eine besonders geringe Absenkung des pH-Maximums bis zum pH-Minimum, denn diese Zeitspanne bzw. das geringe Absinken des pH-Wertes zeigt eine Verzögerung der Fällung aus der Lösung, die bis zu dem Zeitpunkt des pH-Minimums den Hauptprozess der hydrochemischen Entwicklung darstellt. Im Diagramm (Abb. 68) ist deutlich zu erkennen, dass die Kontrolllösung (in-situ Bergwasser) eine große Differenz vom pH-Maximum zum Minimum in einer kurzen Zeitspanne überwindet. In den Lösungen mit den effizienteren Inhibitoren PASP-S und PESA findet eine längere Verzögerung vom pH-Maximum bis zum Minimum statt, was eine deutlich langsamere und weniger intensive Fällung bedeutet. Der positive Extremfall zeigt sich in der Lösung mit dem Inhibitor PASP-B, der zum Zeitpunkt des Erreichens des pH-Maximums bis zum Ende des Experimentes keinen Verlust des pH-Wertes und somit kein eindeutiges pH-Minimum aufweist und somit auch kein extremes bzw. deutliches Ausfallen aus der Lösung stattgefunden hat.

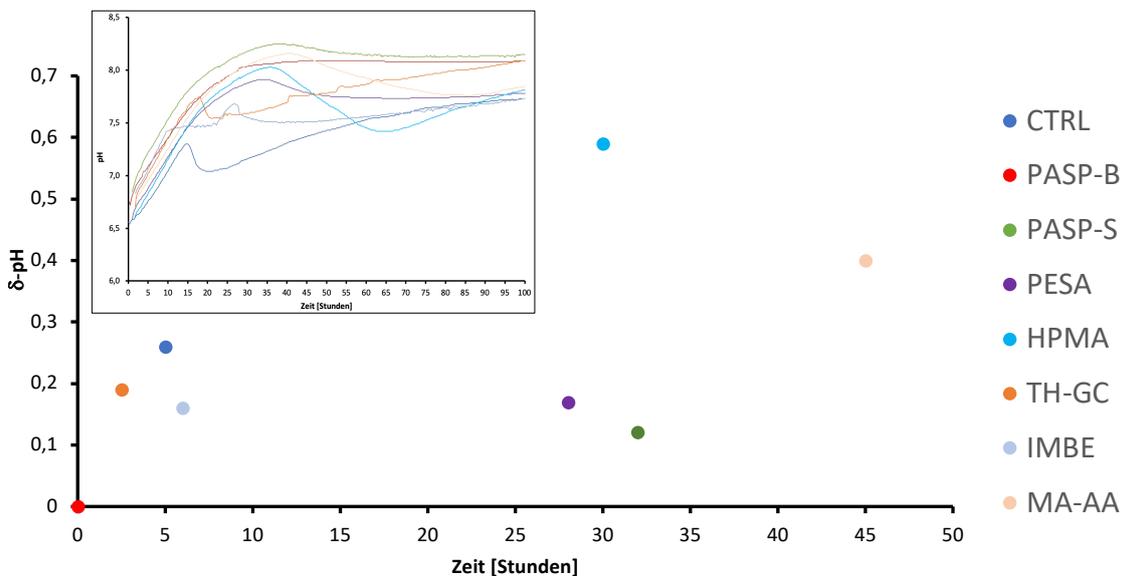


Abbildung 68: Dominierende Phase (Zeitspanne) in der Fällung aus der Lösung im Experiment 1 stattfindet; lange Zeitspanne und geringere Differenz vom pH-Maximum bis zum pH-Minimum zeigt eine effizient inhibierte Lösung, wie z. B. im Fall der Lösung mit PASP-S; Sonderfall PASP-B zeigt ein pH-Maximum bzw. ein vorübergehendes Minimum zum selben Zeitpunkt.

Eine deutliche Wirkung der Inhibitoren ist an der elektrischen Leitfähigkeit an einem gewissen Punkt zu erkennen. Dieser Punkt wurde mit 100 Stunden nach Beginn des Experimentes definiert und beschreibt das Erreichen eines annähernd konstanten Wertes der Kontrolllösung (CTRL). In der folgenden Abbildung 69 ist deutlich zu erkennen, dass die effizienten Inhibitoren PASP-B und PASP-S eine weitaus höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen, was zeigt, dass in den Lösungen noch deutlich mehr gelöstes Karbonat vorhanden ist, als in der Kontrolllösung oder auch in der Lösung mit TH-GC. Im Gegensatz zu den vorherigen Vergleichen (Abb. 67 & 68) zeigt die Lösung mit IMBE bei dieser Darstellung ein vergleichsweise gutes Ergebnis in Bezug auf die erfolgreiche Inhibierung der Karbonatfällung, da die elektrische Leitfähigkeit noch deutlich höher ist, als die von der Lösung mit HPMA, was auf die Auswahl des Zeitpunktes von 100 Stunden zurückzuführen ist, da die nicht inhibierte Lösung (CTRL) zu diesem Zeitpunkt einen annähernd konstanten Wert erreicht hat.

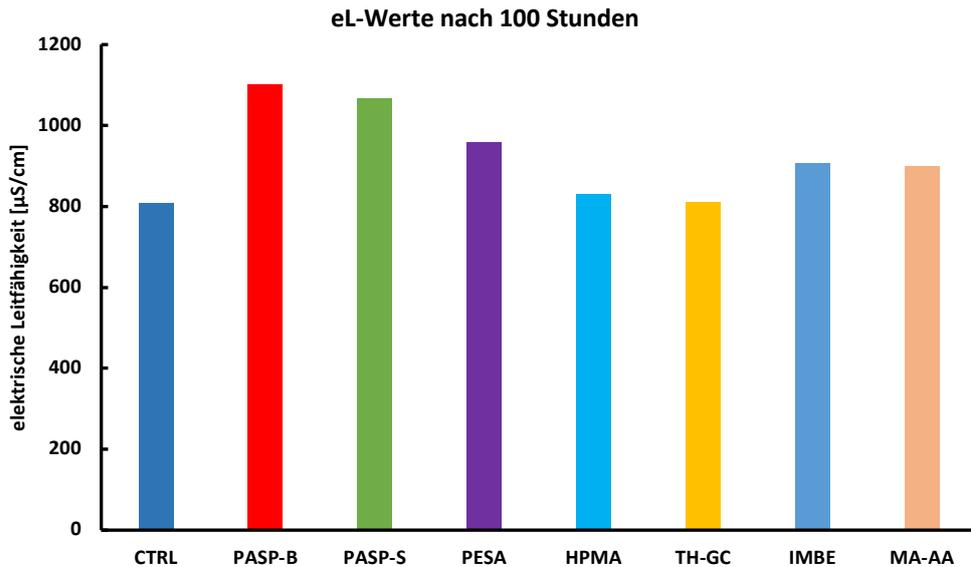


Abbildung 69: Zeigt die deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeiten (Experiment 1) der inhibierten Lösungen im Vergleich zu der Kontrolllösung (CTRL), die nach 100 Stunden Experimentlaufzeit einen annähernd konstanten Wert erreicht, speziell hohe elektrische Leitfähigkeiten bei den Inhibitoren PASP-B und PASP-S.

Anhand des Diagrammes in Abb. 70 erkennt man, dass auch das zeitliche Erreichen eines vorläufig konstanten Wertes und vor allem die Höhe der elektrischen Leitfähigkeit zum Zeitpunkt des Eintretens eines vorläufig konstanten Wertes, die Effizienz der Inhibitoren im Experiment 3 zeigt. So ist eindeutig zu erkennen, dass die Kontrolllösung (CTRL) den konstanten Wert, der deutlich niedriger ist, um einige Stunden früher erreicht als die inhibierten Lösungen. Die Lösung mit PASP-B erreicht auffällig früh einen konstanten Wert, der verglichen mit der Kontrolllösung (CTRL) viel höher ist und daher eine geringere Ausfällung zeigt. Im Vergleich dazu zeigt die Lösung mit HPMA eine noch höhere elektrische Leitfähigkeit bis zum vorläufig konstanten Wert und hat somit noch eine größere Menge an CaCO_3 in Lösung. Die Abb.70 verdeutlicht zudem, dass die Ca^{2+} -Konzentration zu den Zeitpunkten des Erreichens eines annähernd konstanten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit bei den effizient inhibierten Lösungen allerdings nur geringfügig höher ist. Hiermit kann somit gezeigt werden, dass der annähernd konstante Wert der elektrischen Leitfähigkeit bei einer Ca^{2+} -Konzentration von 33-37 mg/l erreicht wird. Nur die Lösung mit PASP-T zeigt bei dieser annähernd konstanten elektrischen Leitfähigkeit eine besonders hohe Ca^{2+} -Konzentration, die nicht mit einem deutlich späteren Erreichen des annähernd konstanten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit zu der Lösung mit PASP-C im Vergleich gestellt werden kann.

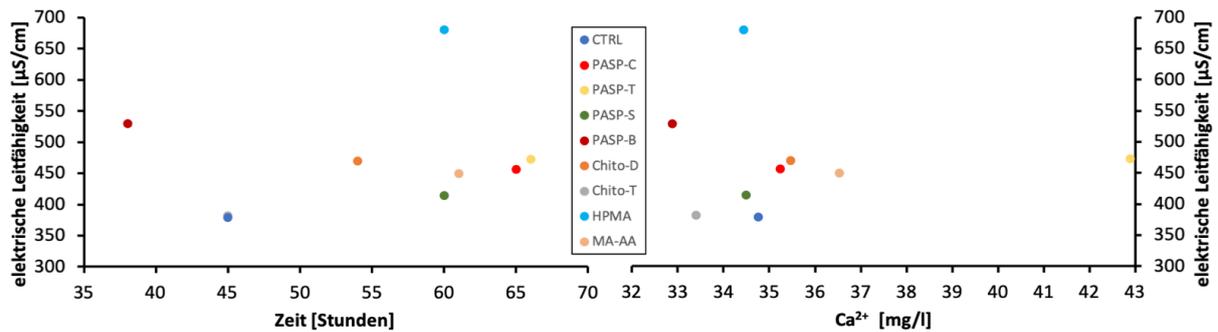


Abbildung 70: Zeitliches Eintreten eines annähernd konstanten Wertes (x-Achse) der elektrischen Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Höhen der elektrischen Leitfähigkeit (y-Achse) der Lösungen aus Experiment 3 korreliert mit der Ca^{2+} -Konzentration zu denselben Zeitpunkten; es geht eindeutig hervor, dass die effizienten Inhibitoren wie PASP-C, PASP-T, PASP-S und MA-AA einen annähernd konstanten Wert der elektrischen Leitfähigkeit zeitlich später erreichen und dieser dabei zumindest gleich hoch bzw. höher ist als der der ineffizient inhibierten Lösungen mit Chito-T und Chito-D, jedoch wird erkannt, dass die Ca^{2+} -Konzentration beim Erreichen des vorläufig konstanten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit bei allen relativ ähnlich ist, außer bei der Lösung mit PASP-C, die deutlich höher ist.

Die Abb. 71, in der die elektrische Leitfähigkeit gegen den pH-Wert des Experimentes 3 geplottet wurde, zeigt interessante Verläufe. Es entstehen Kurven mit deutlichen Peaks, die ähnliche Verläufe zeigen, aber merkliche Unterschiede aufzeigen (Abb. 71). Der Scheitelpunkt dieser Kurven zeigt sowohl das pH-Maximum als auch den einhergehenden Beginn des Absinkens der elektrischen Leitfähigkeit an. Bei jeder Lösung setzt am vorzeitigen pH-Maximum die nahezu lineare Absenkung der elektrischen Leitfähigkeit ein. Dabei zeigt sich, dass die effizienten Inhibitoren (PASP-C, PASP-T und PASP-S) deutlich höhere pH-Werte erreichen und anschließend einen deutlich langsameren Verlust der elektrischen Leitfähigkeit durchlaufen. In Abb. 71 wurde dieser spezielle Abschnitt gewählt, da die effektivsten Lösungen mit den Inhibitoren PASP-C und PASP-T als letztes ein pH-Minimum erreicht haben und damit gezeigt werden kann, dass das pH-Minimum dieser Lösungen das höchste ist und somit die geringste Menge an Karbonatfällung stattgefunden hat. Es ist allerdings zu beachten, dass der Faktor Zeit nicht miteinberechnet wurde, denn die Kontrolllösung erreicht den Wert von 800 μ S/cm bereits nach 9,5 Stunden, verglichen mit einer Lösung mit einem effizienten Inhibitor (z. B. PASP-C) wird dieser Wert erst nach 23,5 Stunden erreicht.

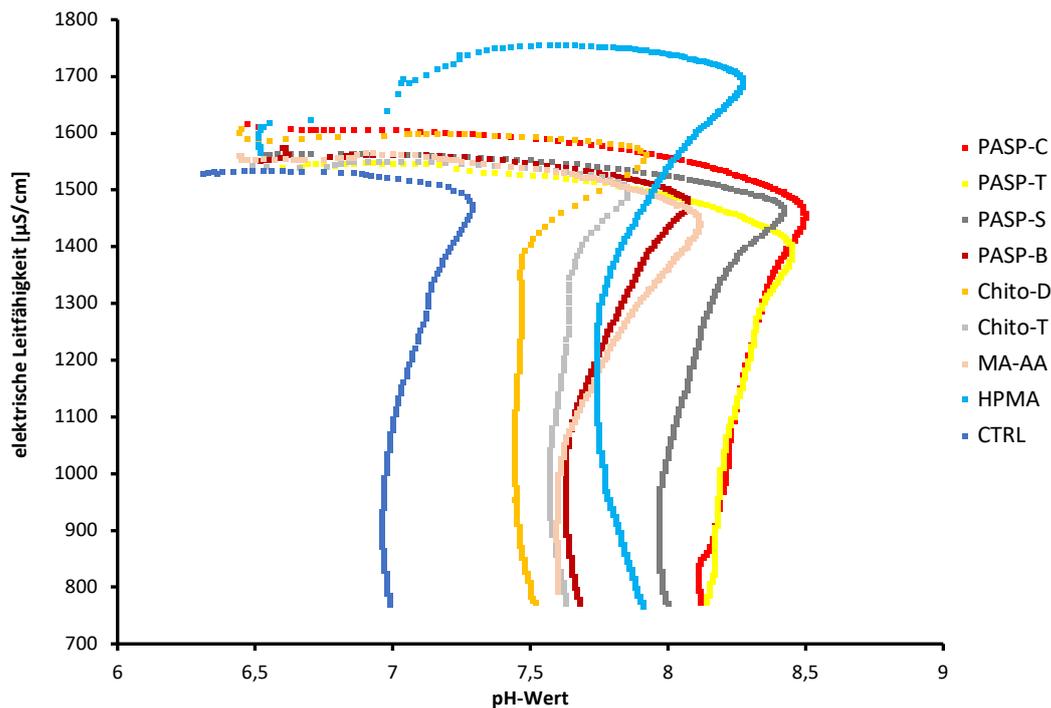


Abbildung 71: Kontinuierliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit gegen den pH-Wert bis alle Lösungen ein Minimum des pH-Wertes erreicht haben und somit die Phase in der Fällung den dominierende Prozess darstellt, abgeschlossen ist; deutliche Peaks, in denen ein pH-Maximum zugleich mit einem massiven Absinken der elektrischen Leitfähigkeit eintritt; höhere pH-Werte und weniger starkes Absinken bis zu einem Minimum der Lösungen mit effizienten Inhibitoren (PASP-C und PASP-T). Besonders wirksame Inhibitoren (PASP-C, PASP-T und PASP-S) sind durch das Erreichen eines höheren pH-Wertes der Lösungen im Verlauf eines länger anhaltenden CO₂-Entgasens bei unterdrückter Karbonatfällung gekennzeichnet.

Ein besonders wichtiger Aspekt der Effizienz der Inhibitoren kann anhand des Faktors Zeit aufgezeigt werden. In der Tab. 20 wurden die wichtigen Zeitpunkte (Stunden nach Beginn des Experimentes) des Erreichens des pH-Maximums und des pH-Minimums, sowie die Zeitspanne bis zu einem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit bzw. eines konstanten Wertes miteinander addiert und statistisch ausgewertet. Dabei wird angenommen, dass die Werte der Kontrolllösung (CTRL) 100 % darstellen (Normierung) und Folge dessen alle Werte über 100 % eine Effizienz ergeben. Anhand der Auswertung dieser Werte, die über wichtige Umschlagspunkte aus dem kontinuierlichen Monitoring des Experimentes 1 hergeleitet wurden, kann eine prozentuelle Steigerung der Effizienz der Inhibitoren erhoben werden. Eine besonders hohe prozentuelle Steigerung zeigt der Inhibitor PASP-B, der eine besonders lange Zeitspanne von pH-Maximum zu pH-Minimum mit einer sehr kleinen Differenz zeigt (siehe Abb. 20). Das besonders gute Abschneiden der Inhibitoren PASP-B und PASP-S entsteht hauptsächlich durch das späte Erreichen des Minimums bzw. eines konstanten Wertes der elektrischen Leitfähigkeit. Berücksichtigt man zu dem Faktor Zeit die Höhe der elektrischen Leitfähigkeit bei dem Erreichen eines konstanten Wertes, erkennt man, dass diese bei den effizienten Inhibitoren (PASP-B und PASP-S) deutlich höher ist (vgl. Abb. 18).

Inhibitor	pH-Max [h]	pH-Min [h]	eL-Min/kW [h]	Normierung [%]	Effizienz [%]
CTRL	15	20	150	100	0
PASP-B	28	230	270	285	185
PASP-S	40	70	250	195	95
PESA	33	65	220	172	72
HPMA	33	63	170	144	44
TH-GC	18	21	160	108	8
IMBE	27	33	230	157	57
MA-AA	40	85	150	149	49

Tabelle 20: Zeigt Zeitpunkte des Experiments 1, die wichtige Umschlagspunkte (pH-Maximum, pH-Minimum und elektrische Leitfähigkeit (eL)-Minimum/(kW) konstanter Wert) darstellen. Diese wurden addiert und anschließend wurde das Kontrollexperiment (CTRL) auf 100 % normiert (Normierung), wodurch sich für alle anderen inhibierten Lösungen die angegebene prozentuelle Verbesserung (Effizienz) ergeben hat.

Dieselbe Auswertung wurde mit den Umschlagspunkten pH-Maximum, pH-Minimum und Erreichen eines vorläufigen Minimums der elektrischen Leitfähigkeit, die einen vorübergehenden konstanten Wert markiert, aus Experiment 3 durchgeführt (Tab. 21). Da in diesem Experiment eine reaktivere Versuchslösung (höhere Übersättigung) verwendet wurde, konnte man dieselben Inhibitoren, die schon im Experiment 1 verwendet wurden, miteinander vergleichen. Aufgrund der Versuchslösung in diesem Experiment zeigt der vormals (Experiment 1) effiziente Inhibitor PASP-B nur eine Verbesserung von 21 % und schneidet bei weitem nicht so erfolgreich ab. Hingegen zeigen die beiden Inhibitoren HPMA und MA-AA eine ähnliche Effizienz wie der Inhibitor PASP-S, wodurch sie deutlich effektiver als der Inhibitor PASP-B sind. Die zeitliche Effizienzsteigerung der restlichen Polyasparaginsäuren ist bei 75 - 100 % im Experiment 3 sehr hoch, was eine verzögerte und verlangsamte Fällung aus der Lösung widerspiegelt.

Inhibitor	pH-Max [h]	pH-Min [h]	eL-Min/kW [h]	Normierung [%]	Effizienz [%]
CTRL	2,6	7,7	37	100	0
PASP-C	7,4	22,5	63	196	96
PASP-T	6,7	23,0	65	200	100
PASP-S	5,0	13,0	65	176	76
PASP-B	4,8	11,5	41	121	21
Chito-D	3,3	4,5	40	101	1
Chito-T	3,4	6,5	40	106	5
MA-AA	6,9	15,8	60	175	75
HPMA	7,0	16,0	65	186	86

Tabelle 21: Zeigt die im Vergleich zu Experiment 1 früheren Zeitpunkte im Experiment 3 an, welche wichtige Umschlagspunkte markieren (pH-Maximum, pH-Minimum und (eL) elektrische Leitfähigkeits-Minimum/(kW) konstanter Wert), die miteinander addiert und anschließend wurde das Kontrollexperiment (CTRL) auf 100 % normiert (Normierung), woraus sich Verbesserungen durch die Inhibitoren ergeben haben, besonders hohe prozentuelle Verbesserungen (Effizienz) wurden durch die Inhibitoren PASP-C und PASP-T und gute prozentuelle Verbesserungen (Effizienz) durch die Inhibitoren PASP-S, MA-AA und HPMA im Experiment 3 aufgezeigt.

Es ist zu postulieren, dass inhibierte Lösungen, z. B. mit diversen Polyasparaginsäuren, zu einem deutlich späteren Zeitpunkt ein Maximum bzw. Minimum des pH-Wertes erreichen. Auch die elektrische Leitfähigkeit zeigt mit einem deutlich späteren Erreichen bei einem höheren konstanten Wert, der dem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit entspricht, eine eindeutige größere Menge an leitfähigen Ionen in der Lösung. Man kann sagen, dass die Präzipitation von Kalziumkarbonat aus einer wässrigen Lösung mit Inhibitor anhand der hydrochemischen Parameter der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes als Indikatoren, deutlich später und über einen gewissen Zeitraum (abhängig von der Lösung) deutlich reduzierter vorstättengeht. Anhand der Ca^{2+} - und der Sr^{2+} -Ionenkonzentrationen (die sich in ihrem Verlauf sehr ähnlich sind) gegen den pH-Wert kann man eindeutig die effektiven Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA) von den ineffektiven Inhibitoren (TH-GC und IMBE) abgrenzen, da die Gruppe der effektiven Inhibitoren deutlich höhere pH-Werte bei höheren Ionenkonzentrationen erreicht, bevor die jeweilige Ionenkonzentration massiv absinkt.

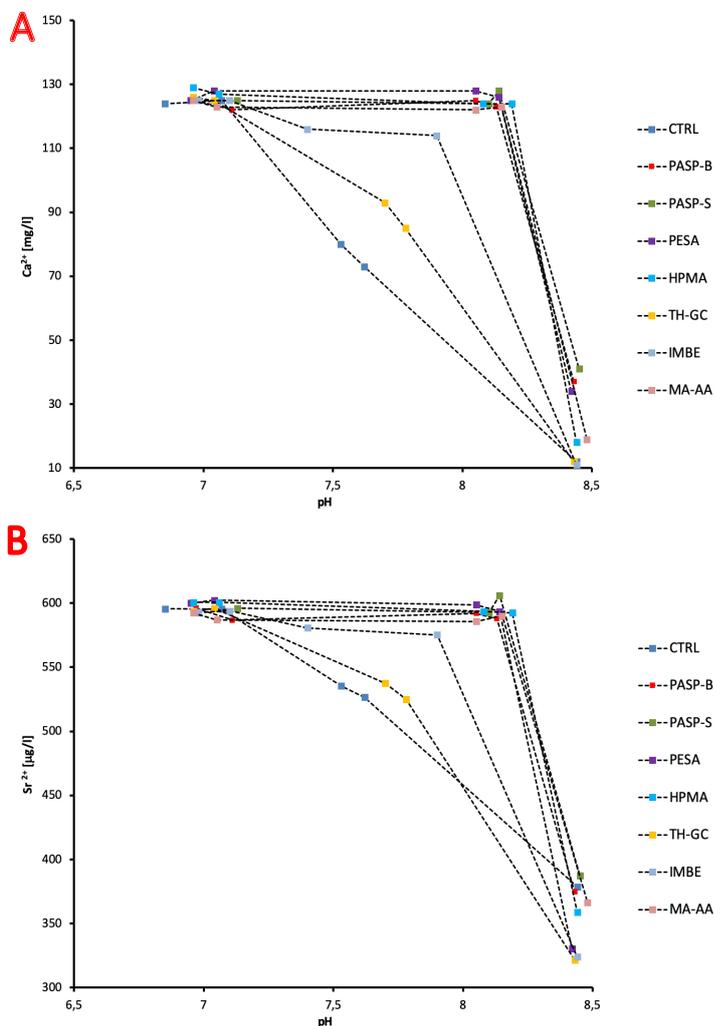


Abbildung 72: Entwicklung der Ca^{2+} - (A) und der Sr^{2+} (B) Ionenkonzentrationen gegen den pH-Wert, eindeutige Gruppierung der effizienteren Inhibitoren (PASP-B, PASP-S, PESA, HPMA und MA-AA), die höhere pH-Werte bei höheren Ionenkonzentrationen (Ca^{2+} bzw. Sr^{2+}) im Vergleich zu den ineffizienten Inhibitoren (TH-GC und IMBE) erreichen.

6.2 Vergleich der individuellen Inhibitorwirkungen

Allen voran muss klargestellt werden, dass alle verwendeten Inhibitoren einen eindeutigen Einfluss gegenüber der Kontrolllösung in den jeweiligen Experimenten gezeigt haben. Am besten erkennt man die Wirkung der Inhibitoren an den Verläufen der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeiten. Vor allem muss man die Faktoren Zeit und Rate der Abnahme vergleichen. Daraus folgt, dass es große Unterschiede gibt, wann die Inhibitoren, gemessen an der elektrischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert, ihre Wirksamkeit gegenüber einer unterdrückten Karbonatfällung verlieren. Man muss weiterhin bedenken, dass Inhibitoren die Präzipitation schließlich nicht gänzlich verhindern, sondern dass sie durch eine Verlängerung der Induktionszeit lediglich die Präzipitation verzögern (Ferguson, 2011). So erkennt man an der elektrischen Leitfähigkeit im Experiment 1, dass alle Inhibitoren eine Verzögerung der Präzipitation bewirken. Der zu erkennende Unterschied ist, dass bei der Lösung mit dem Inhibitor TH-GC das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit deutlich früher einsetzt, als bei allen anderen inhibierten Lösungen (siehe Abb. 18). Die Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit ergibt, dass der Inhibitor TH-GC eine Wirkungsdauer von weniger als 25 Stunden hat und der pH-Wert nach weniger als 20 Stunden an einem Maximum angelangt ist, wonach die Leitfähigkeit parallel zu der Leitfähigkeit der Kontrolllösung absinkt und sofort Präzipitation einsetzt. Man kann also davon ausgehen, dass dieser Inhibitor nach weniger als 25 Stunden seine Wirkung praktisch verliert (siehe Abb. 19). Die elektrische Leitfähigkeit in der Lösung mit den effizienten Inhibitoren PESA, MA-AA, HPMA, PASP-S und PASP-B sinkt später ab (siehe Abb. 18). Auch beim pH-Wert dieser Lösungen ist zu beobachten, dass er deutlich später ein Maximum erreicht, was auf eine Präzipitationsverzögerung hindeutet. Unter diesen vielversprechenden Inhibitoren erkennt man allerdings deutliche Unterschiede im Absinken der elektrischen Leitfähigkeit (zwischen 5 - 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) in den Lösungen mit HPMA und MA-AA und im Gegensatz dazu sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen mit den Polyasparaginsäuren um nur 1 - 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde (siehe Abb. 19). Dieses Sinken betrifft die Zeit vom ersten markanten Absinken bis die elektrische Leitfähigkeit nahe einem konstanten Wert ist, an dem die Lösungen mit den Inhibitoren ihre Wirkung, bezogen auf die elektrische Leitfähigkeit, nahezu verloren haben. Vergleicht man die mögliche Wirkungs-Voraussage dieser vier Inhibitoren in den Lösungen am pH-Wert, stellt man fest, dass nach den zuvor beschriebenen Maxima der pH-Werte, der pH-Wert in den Lösungen mit HPMA und MA-AA sofort absinkt (siehe Abb. 21). Im Vergleich dazu, bleiben die Maxima der Lösungen mit den Polyasparaginsäuren auf demselben Wert und verzögern so die Präzipitation von CaCO_3 aus den Lösungen. Die Inhibitoren HPMA und MA-AA zeigen wie in Tab. 20 über die durchgeführte Normierung mit der Kontrolllösung (CTRL) eine Verbesserung der Effektivität von 44 bzw. 49 %, bezogen auf die Kontrolllösung. Verglichen mit den Polyasparaginsäuren (Verbesserung von: PASP-B -> 185 %, PASP-S -> 95 %) zeigen sie eine deutlich geringere Effektivitätsverbesserung. Man kann eine zeitliche Abfolge des Verlustes der Effektivität der Inhibitoren in ihren Lösungen erstellen, die wie folgt lautet. In den ersten 15 Stunden erkennt man in den Verläufen der elektrischen Leitfähigkeit keinen Unterschied, ob mit oder ohne Inhibitor, im Gegensatz zu den Verläufen des pH-Wertes, der von Beginn an, aufgrund des eigenen pH-Wertes der Inhibitoren, in den

inhibierten Lösungen höher ist als in der Kontrolllösung, da ausschließlich der Prozess der CO₂-Entgasung aus den Lösungen stattfindet. Nach 20 bzw. 30 Stunden zeigen die Lösungen mit TH-GC und IMBE und nach 30- 45 Stunden zeigen die Inhibitoren PASP-B, PASP-S PESA, HPMA und MA-AA einen Verlust der Effektivität, wobei der Verlust bei den Inhibitoren **PASP-B** und **PASP-S** bis zu dem Zeitpunkt (150 Stunden nach Beginn des Experimentes) deutlich geringer ist, als bei den restlichen effektiven Inhibitoren. Daraus kann man schließen, dass die Inhibitoren **PASP-B** und **PASP-S** eine dreimal längere Effektivität, im Vergleich zu den Inhibitoren PESA, HPMA und MA-AA, aufweisen (siehe Abb. 18 & Abb. 20). Im Experiment 2 sind ähnliche Abfolgen der Veränderung des pH-Wertes im Verlauf des Experimentes zu verfolgen. Wiederrum ist deutlich zu erkennen, dass der pH-Wert aller Lösungen in den ersten drei Stunden gleich ansteigt. Allerdings haben nach nur wenigen Stunden im Verlauf des Experimentes die Kontrolllösung und die Lösung mit PAAS bereits ein pH-Maximum erreicht (Abb. 44). Nach den folgenden 7 bzw. 40 Stunden, der Phase des pH-Wertabsinkens, ist ein konstanter Wert zu erkennen. In den Lösungen in den restlichen Reaktoren dieses Experimentes wurden jeweils 2 Dosierungen der Polyasparaginsäuren (PASP-B und PASP-S) mit je 1,25 ppm und 5 ppm verwendet. Diese Dosierungen ergeben eindeutige Unterschiede im Verlauf der pH-Wert-Entwicklung in den Lösungen, die im Punkt (Wirkstoffe/Dosierungen) genauer diskutiert werden. Der Verlust der Effektivität im Experiment 2 ist einfacher zu definieren. Man erkennt eindeutig, dass der pH-Wert der Kontrolllösung als Erster ein Maximum und auch als Erster einen konstanten Wert erreicht (siehe Abb. 43). Deutlich später erreichen die inhibierten Lösungen ein Maximum, das sie einigermaßen kurz bzw. länger (abhängig von der Dosierung und dem Inhibitor) halten können, was eine deutlich längere Verzögerung der Phase, in der Fällung dominiert, hervorruft. Die schon zuvor beschriebenen unterschiedlichen Dosierungen werden im Punkt 6.4. „Wirkstoffe (Inhibitoren) und deren Dosierungen“ genauer diskutiert. Im Experiment 3 erkennt man auch deutliche Unterschiede in der Wirkungsdauer der Inhibitoren. Der pH-Wert steigt und die elektrische Leitfähigkeit fällt in den ersten 2,5 Stunden in allen Lösungen gleich an bzw. ab. Nach 2,5 Stunden im Verlauf des Experimentes ist bereits bei den Lösungen mit Chito-D und Chito-T ein pH-Maximum erreicht, wonach die Phase des starken pH-Wertabsinkens folgt. Zum selben Zeitpunkt ist eine deutliche Änderung zu sehen, mit der die elektrische Leitfähigkeit derselben Lösungen (Chito-D und Chito-T) mit einer Rate von ca. 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde abzusinken beginnt, was die Phase II (siehe Abb. 66), in der Fällung den dominierenden Prozess darstellt (Liu et al., 2012). Verglichen dazu, zeigen die Polyasparaginsäuren (PASP-C, PASP-T, PASP-S und PASP-B) deutlich geringere Absenkungsraten (25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pro Stunde) als die der weniger effizienten Inhibitoren, da sie sich zu diesem Zeitpunkt noch in Phase I (siehe Abb. 66), in der Entgasung des dominierenden Prozesses befinden. An dem Punkt, wo die Lösungen mit PASP-S und PASP-B ein pH-Wert Maximum erreichen, sinkt auch die elektrische Leitfähigkeit im selben Moment stärker ab und die Phase der Fällung (Phase II) setzt ein. Die Lösungen mit PASP-C und PASP-T erreichen kein stärkeres Absinken der elektrischen Leitfähigkeit, aber der pH-Wert erreicht 5 bzw. 5,5 Stunden nach der Kontrolllösung jeweils ein Maximum. Die Kalzite, die aus den Lösungen mit den Chelatbildnern bzw. Komplexbildnern (Chito-D und Chito-T) gebildet wurden, sind in der Suspension der Lösung präzipitiert und komplexiert, was sie zu Komplexbildnern macht (Hood et al., 2018). Es wurde in

diesen Lösungen (mit Chito-T und Chito-D) eine deutlich größere Menge an Bodensatz dokumentiert, als auf dem Substrat zu sehen war (siehe Abb. 61 (5) & Abb. 62 (5)). Trotz der deutlich größeren Menge der Inhibitoren (Chito-D 18 bzw. Chito-T 6 ppm) konnte kein positiver Effekt der Inhibitoren festgestellt werden. Die Lösungen, die hingegen mit den Kristallisationsinhibitoren (z. B. PASP-C) versetzt waren, zeigen eine stärkere Ablagerung am Substrat (pH- und elektrische Leitfähigkeitselektroden), was auf ihre nukleationshemmende Wirkungsweise zurückzuführen ist (siehe Abb. 61 (1) & Abb. 62 (1)) (Gamisch und Girmscheid, 2007). Es ist in allen drei Experimenten eindeutig zu erkennen, dass unter diesen Bedingungen (Lösung, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur, CO₂-Austausch, statischer Test) die Kristallisationsinhibitoren (Polyasparaginsäuren, PESA, HPMA, und MA-AA) über eine längere Zeit deutlich bessere Wirkungen zeigen, als die chelat-/komplexbildenden Inhibitoren TH-GC (Guo et al., 2008), IMBE (Gamisch und Girmscheid, 2007), Chito-D und Chito-T (Hood et al., 2018).

6.3 Wirkungsweise unterschiedlicher Polyasparaginsäuren

Gemäß den Ergebnissen aus dem Experiment 1 (sehr gute Inhibitorenwirkung der PASP's) wurde entschieden, dass in einem weiteren Experiment (Experiment 3) zusätzliche Polyasparaginsäuren (PASP-C und PASP-T) getestet werden. Die vier Polyasparaginsäuren (Kristallisationsinhibitoren), von vier verschiedenen Firmen, unterscheiden sich in ihrer Dichte, 1,20 -1,30 g/cm³ bei 20 °C und ihren pH-Werten (zwischen 9 und 11) kaum. Die Ergebnisse der mittels FT-IR (im ATR-Modus) analysierten Polyasparaginsäuren zeigen folglich auch keine merklich großen Unterschiede. Diese sind in Abschnitt 6.9 „Charakterisierung der effektiven Inhibitoren mittels Infrarot Analyse“ genauer diskutiert. Als Inhibitoren-Menge der Polyasparaginsäuren wurden 5 ppm gewählt und anschließend eine Anpassung mit der Dichte der Inhibitoren vorgenommen, was zur tatsächlichen Einwaage der Inhibitoren zwischen 3,8 und 4,2 mg/l geführt hat (siehe Tab. 6). Die tatsächliche Effektivität der unterschiedlichen Polyasparaginsäuren wird anhand der Auswertung des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Ca²⁺-Konzentration an den Ergebnissen des Experimentes 3 deutlich. Man erkennt deutlich, wann die Leitfähigkeit stärker zu sinken beginnt und der pH-Wert ein Maximum erreicht. Diese relevanten Zeitpunkte, die miteinander korrelieren, geben Auskunft, wann das Präzipitieren in der Lösung stattfindet, denn das Maximum des pH-Wertes korreliert mit der Präzipitationschwelle aus der Lösung (Liu et al., 2012). Dieser markante Zeitpunkt tritt bei den Inhibitoren **PASP-S** und **PASP-B** früher (5 bzw. 5,5 Stunden nach Beginn des Experimentes) als bei den Inhibitoren PASP-C und PASP-T (7 bzw. 7,5 Stunden nach Beginn des Experimentes) ein und leitet damit die Fällung von CaCO₃ deutlich früher ein. Daraus folgt, dass die Inhibitoren **PASP-C** und **PASP-T** eine längere Verzögerungszeit und somit eine höhere Effektivität zeigen. Es ist weiters deutlich zu erkennen, dass die langsamer parallel zueinander absinkenden pH-Kurven der Lösungen mit PASP-C und PASP-T die pH-Minima später erreichen als die zueinander parallel absinkenden Lösungen mit PASP-S und PASP-B, was eine deutlich langsamere Präzipitation aus der Lösung impliziert (Abb. 73).

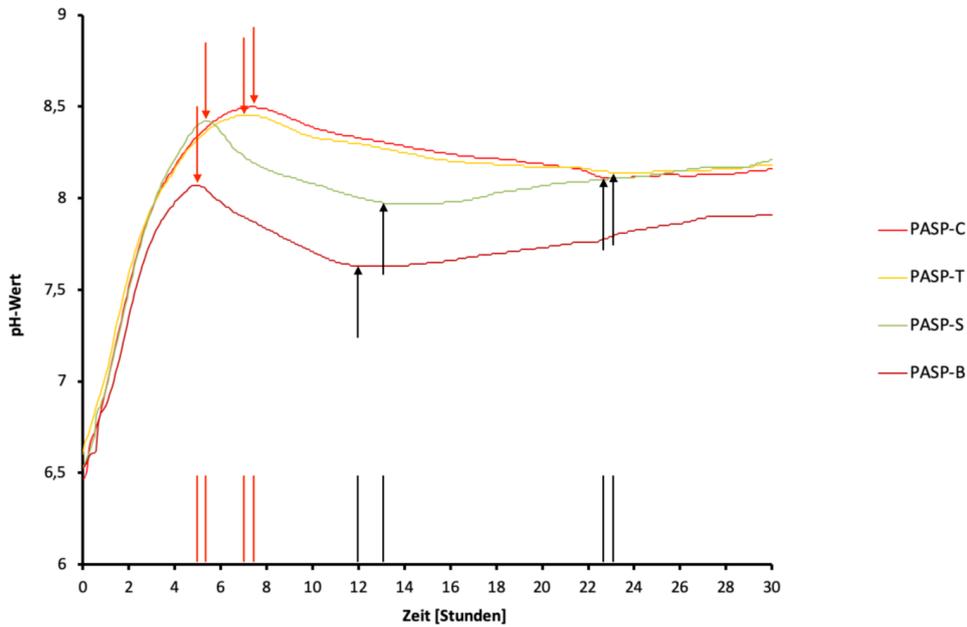


Abbildung 73: Veranschaulichung des Erreichens des pH-Maximums und dem damit verbundenen Beginn der Fällung in der Lösung und pH-Minimums, das die Fällung aus den Lösungen mit den vier Polyasparaginsäuren als Hauptphase in den ersten 30 Stunden des Experimentes 3 beendet; effektivere Polyasparaginsäuren (PASP-C und PASP-T) verzögern die Fällung durch ein höheres und folglich längeres Ansteigen des pH-Wertes, sowie eine verlangsamte Fällung durch ein geringeres und langsames pH-Wertabsinken im Vergleich zu den anderen Polyasparaginsäuren (PASP-S und PASP-B); Pfeile von oben (Maxima); Pfeile von unten (Minima).

Die Konzentration des Ca^{2+} -Ions und die kontinuierliche Entwicklung des pH-Wertes verdeutlicht, dass die Inhibitoren PASP-C und PASP-T bis zur zweiten Probenahme (rote Ellipse in Abb. 74) deutlich höhere Ca^{2+} -Konzentrationen halten können, was aufgrund des höheren pH-Wertes und somit einer besseren Verzögerung bzw. Verlangsamung der Fällung hervorgerufen wird. Bei den folgenden Beprobungen kann keine Verzögerung der Fällung anhand der Ca^{2+} -Konzentration gegen den pH-Wert erkannt werden (Abb. 74).

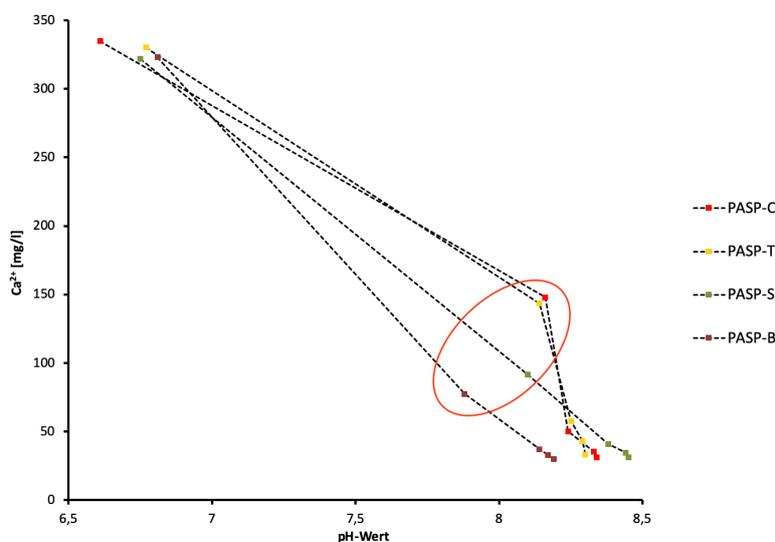


Abbildung 74: Entwicklung der Ca^{2+} -Ionenkonzentrationen (y-Achse) gegen die Entwicklung des pH-Wertes (x-Achse) der vier Polyasparaginsäuren (PASP-B, PASP-C, PASP-S und PASP-T) im Verlaufe des Experimentes 3; rote Ellipse zeigt Punkte, die zum selben Zeitpunkt gemessen wurden; Lösungen mit PASP-C und PASP-T zeigen deutlich effizientere Wirkung aufgrund ihrer höheren Ca^{2+} -Konzentration, gepaart mit dem höheren pH-Wert.

Es ist zu postulieren, dass anhand der Ergebnisse des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und der Kalzium-Konzentration im Verlauf des Experimentes die **effiziente höhere Wirksamkeit** der Inhibitoren **PASP-C** und **PASP-T** im Vergleich zu **PASP-B** und **PASP-S**, vor allem in den ersten 24 Stunden des Experimentes, eindeutig zu erkennen ist.

6.4 Dosierung der Inhibitoren

In den meisten veröffentlichten wissenschaftlichen Artikeln werden Mengen von 3- 50 mg/l für die Inhibitoren empfohlen (Schweinsberg et al., 2003; Quan et al., 2008). In diversen Artikeln erscheinen auch Experimente mit speziellen Inhibitoren, nämlich rein pflanzlichen Inhibitoren, wie Feigenblätterextrakt (Abdel-Garber et al., 2008), Olivenblätterextrakt (Lee et al., 2009), Sojabohnenextrakt (N.A.C.E., 2007), Seegrasextrakt (Miksic, 2005) und Aloe Vera Lösung (Woodward und Davidson, 1968) auf. Die Polyasparaginsäure, der bekannteste und auch vielversprechendste grüne Inhibitor hat in verschiedensten Experimenten auch schon vielversprechende Ergebnisse gezeigt (Kumar et al., 2018). Mit ihr wurden in den letzten zehn Jahren mehrfach Experimente und Versuche durchgeführt und publiziert. Es hat sich bereits im Experiment 1 gezeigt, dass anhand der Entwicklung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit die Polyasparaginsäure ein vielversprechendes Produkt auf dem Markt ist, welches biologisch abbaubar ist und als grüner Inhibitor bezeichnet werden darf (Chaussemier et al., 2015). Auf die Effizienz der Inhibitoren, bezüglich der Dosierung, konnte in dieser Masterarbeit ausschließlich auf die Parameter der elektrischen Leitfähigkeit, pH-Wert und der IC-Analyse eingegangen werden. Im **Experiment 1 im Koralmtunnel**, wurde eine generelle Dosierung von 5 ppm gewählt. Anhand der vielversprechenden Ergebnisse mit den Polyasparaginsäuren aus Experiment 1 (siehe Abb. 18 & Abb. 20), wurden diese auch im Experiment 2 eingesetzt und speziell auf die Dosierung dieser wertgelegt. Die **Dosierungen im Experiment 2** wurden aufgrund der Erfahrungen mit der bekannten angesetzten Lösung und der besseren Überwachbarkeit deutlich reduziert. Es wurden zwei Polyasparaginsäuren mit je 1,25 ppm und 5 ppm verwendet und ein zu dem Zeitpunkt neuer Inhibitor, die Polyacrylsäure mit Natriumsalz (PAAS), getestet. Vergleicht man die beiden Dosierungen der Lösung mit dem Inhibitor **PASP-B 1,25 ppm** bzw. **5 ppm** erkennt man, dass die Zeitspanne, in der die Lösung mit der höheren Dosierung das pH-Wert Maximum deutlich länger (40 Stunden länger) aufrecht erhalten kann und somit die Phase, in der Fällung aus der Lösung dominiert, verzögern kann. Vergleicht man die Lösung mit der niedrigeren Dosierung (1,25 ppm) des Inhibitors **PASP-B** mit der höheren Dosierung (5 ppm) der Lösung mit dem Inhibitor **PASP-S**, erkennt man, dass die niedrigere Dosierung mit **PASP-B** laut dem pH-Wertverlauf erfolgreicher und somit zu empfehlen ist, weil das Absenken vom maximalen pH-Wert der Lösung mit **PASP-B** (1,25 ppm) deutlich langsamer und flacher verläuft als das pH-Absenken der Lösung mit **PASP-S** (5 ppm) und somit eine langsamere Präzipitation darstellt (Abb. 75). Es ist nicht möglich, die quantitative Menge des Präzipitates anhand der unterschiedlichen Dosierungen nachzuvollziehen, da das Experiment noch deutlich länger gelaufen ist, als die Inhibitoren ihre effektive Wirksamkeit (Absinken des pH-Wertes nach der Übergangszone) gezeigt haben. Es ist nach 90 Stunden ein enormer Unterschied in der Wirkungsdauer, bezogen auf das konstante Halten des pH-Wertes in der Übergangszone (Bereich von der Verringerung des pH-Wertanstieges, kurz vor dem Erreichen des

pH-Maximums, bis zum Einsetzen des massiven pH-Wertabsinkens) zu erkennen. Vorstellbar ist - wie in Liu et al. (2011) beschrieben -, dass durch weniger als die doppelte Menge (3 auf 5 mg/l) des Inhibitors die Inhibitions-Rate von 40 auf 90 % und in späterer Folge mit 7 mg/l auf 96 % gesteigert werden kann.

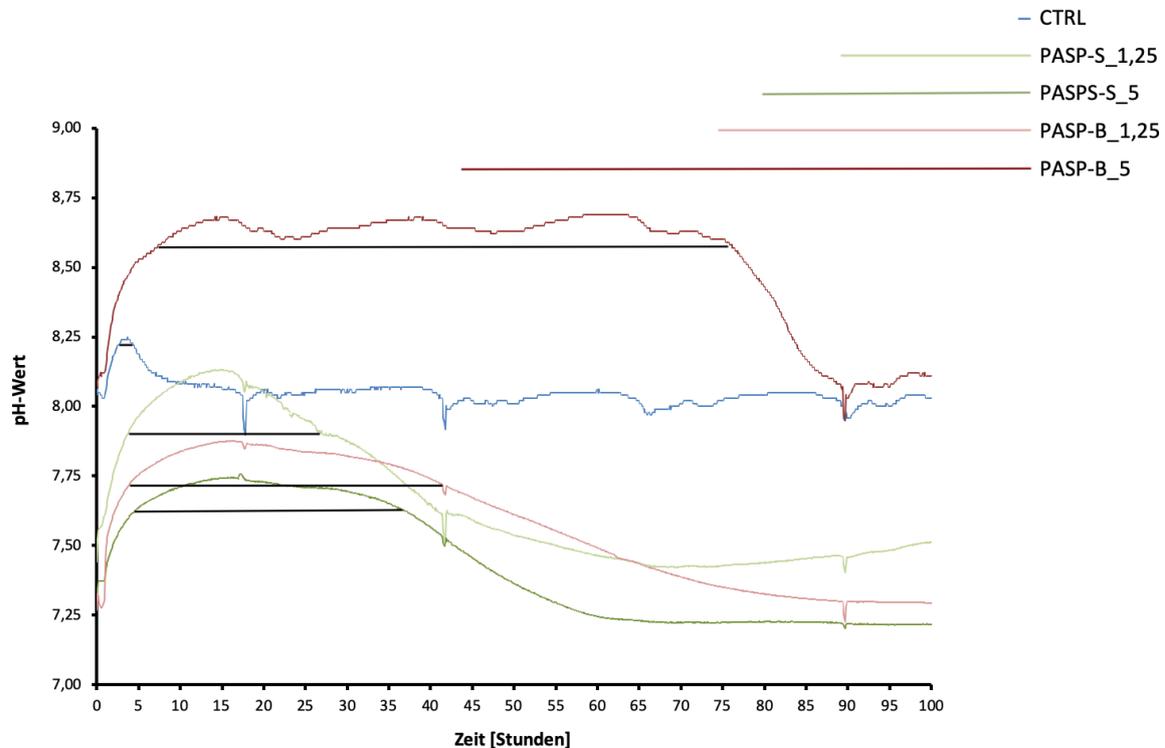


Abbildung 75: Kontinuierliche Entwicklung der pH-Werte im Verlauf des Experimentes 2, in der die wichtigen Phasen: Entgasung aus der Lösung bis der pH-Anstieg geringer wird (bis zum pH-Maximum) und dominierende Phase der Fällung, ab dem Zeitpunkt, an dem ein starkes Absinken des pH-Wertes (bis zum pH-Minimum) stattfindet; schwarze Linien im Diagramm bzw. farblich in der Legende angepasste Linien zeigen die großen Unterschiede der effektiven Wirksamkeit (zeigt eine Übergangszone vom geringeren Anstieg des pH-Wertes bis zum Beginn des starken Absinkens des pH-Wertes -> Verzögern der Präzipitation) der höheren Dosierung des PASP-B 5 ppm zu den restlichen Inhibitoren bzw. zur Kontrolllösung (CTRL).

Eine weitere Möglichkeit die Effektivität der Inhibitoren, bezogen auf die verschiedenen Dosierungen zu vergleichen, ist der Vergleich der Kalzium-Konzentration der inhibierten Lösungen. Da man in einem Tunnel aber von einer Lösungsverweilzeit von ~48 Stunden spricht, kann man feststellen, dass die Dosierung in diesem Zeitraum nahezu keinen Unterschied macht und somit die niedrigere Dosierung (1,25 ppm) bei beiden Polyasparaginsäuren ausreicht. Haben die Lösungen allerdings eine Verweilzeit von ~90 Stunden (Ende des zu untersuchenden Prozesses), macht die Dosierung einen Unterschied aus, denn bei den beiden Lösungen mit **PASP-S** (1,25 ppm und 5 ppm) zeigt die Ca^{2+} -Ionenkonzentration den erwarteten Unterschied, indem die höhere Dosierung 216 mg/l und die niedrigere Dosierung 160 mg/l in Lösung aufweist. Wenn angenommen wird, dass 216 mg/l die maximale Ca^{2+} -Konzentration zu diesem Zeitpunkt (90 Stunden) in den Lösungen darstellt (100 % - keine Fällung hat stattgefunden) und die 123 mg/l der Kontrolllösung die Restkonzentration nach der maximalen Ausfällung zu diesem Zeitpunkt (0 % - gesamte Fällung ist vorbei) darstellt und die Ca^{2+} -Ionenkonzentration im Versuchsreaktor mit der Dosierung von 1,25 ppm gleich hoch ist, ist zu postulieren, dass 25 %

der Dosierung (1,25 ppm) einen Effekt von 52 % (56 mg/l) bezogen auf die Fällung von Ca^{2+} aus der Lösung zeigen (siehe Abb. 76). Die Dosierung mit dem Inhibitor **PASP-B** zeigt nahezu den gegenteiligen Effekt, da die Lösung mit der höheren Dosierung (5 ppm) mit 146 mg/l um 42 mg/l weniger Ca^{2+} -Ionenkonzentration in Lösung hat als die niedrigere Dosierung (1,25 ppm).

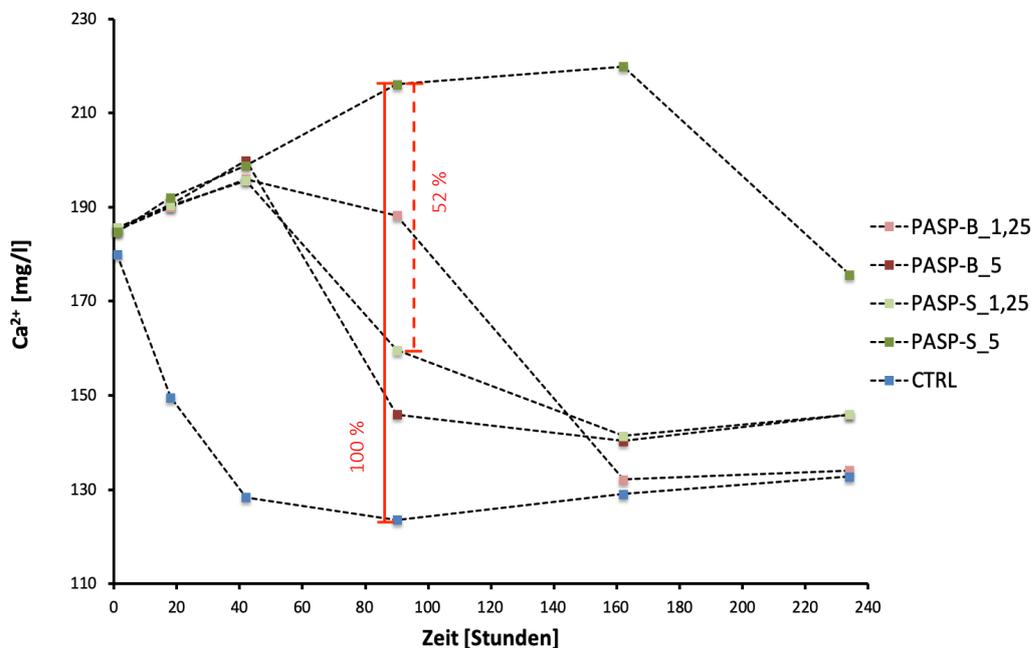


Abbildung 76: Veränderung der Ca^{2+} -Ionenkonzentrationen des Experimentes 2 mit besonderem Augenmerk auf den prozentuellen Ionenkonzentrationsgehalt (Normierung: 216 mg/l (max. Ca^{2+} -Konzentration in den Versuchslösungen) minus 123 mg/l (min. Ca^{2+} -Konzentration in den Versuchslösungen) = 93 mg/l -> 100 % der möglichen Fällung), ausgelöst durch die unterschiedliche Dosierung in den Lösungen mit den Inhibitoren PASP-S (1,25 bzw. 5 ppm) nach 90 Stunden. Die deutlich höheren Ca^{2+} -Konzentrationen bei PASP-S (5 ppm) zu deutlich späteren Zeitpunkten belegt die gute Wirksamkeit dieses Inhibitors mit dieser Dosierung. Die anfänglich auffallend ansteigenden Konzentrationen deuten auf das Vorhandensein von Verdunstung der Reaktionslösung aus dem Reaktor hin.

Die Tab. 22 zeigt eine Statistik, die aus wichtigen Umkehrpunkten bzw. Strecken (pH-Minimum, pH-Maximum und Übergangszone) erstellt wurde und somit eine zeitlich prozentuelle Steigerung der Inhibitor Wirkung aufzeigt. Als Übergangszone wird in der Statistik der Bereich angenommen, in dem der pH-Wert abflacht, das pH-Maximum erreicht wird, der pH-Wert kürzer oder länger (abhängig von dem Inhibitor), mit geringer Schwankung bis zum starken pH-Wertabsinken, stabil bleibt (siehe schwarze Linien in Abb. 74). Dabei wurden die drei Faktoren zusammengezählt und die Kontrolllösung auf 100 % normiert, woraus sich eine Verbesserung der Effektivität ergeben hat. Daraus geht hervor, dass der Inhibitor PASP-S eine 300-fache Verbesserung hervorruft, aber die Dosierung (1,25 bzw. 5 ppm) keinen großen Unterschied zeigt. Hiermit wird gezeigt, dass der Inhibitor PASP-B mit 5 ppm eine 650-fache Verbesserung und die kleinere Dosierung (1,25 ppm) eine Verbesserung von 470 % aufweist, somit einen Effektivitätsunterschied von 180 % ergibt. Die Dosierung (1,25 und 5 ppm) des Inhibitors PASP-S zeigt nur eine geringere Änderung (40 %) in der Effektivität (Effizienz 310 und 350 %).

Inhibitor	pH-Max [h]	Übergangszone [h]	pH-Min [h]	Effektivität [%]	Effizienz [%]
CTRL	4	1	17	100	0
PASP-B 1,25 ppm	16	20	90	573	473
PASP-B 5 ppm	16	60	90	755	655
PASP-S 1,25 ppm	14	10	67	414	314
PASP-S 5 ppm	16	20	63	450	350

Tabelle 22: Zeigt eine zeitliche Auflösung des Erreichens relevanter Punkte (pH-Maximum und pH-Minimum) und die Zeitspanne der Übergangszone (= Bereich, in dem der pH-Wert abflacht, das pH-Maximum erreicht wird, der pH-Wert mit geringer Schwankung bis zum starken pH-Wertabsinken stabil bleibt) des kontinuierlichen pH-Monitorings und die daraus folgende Effektivität bzw. Effektivitätsverbesserung zeigt, dass laut den drei angenommenen Faktoren der Inhibitor PASP-B (1,25 und 5 ppm) effizienter wirkt als der Inhibitor PASP-S.

Aufgrund der Ergebnisse der ersten beiden Experimente wurde die Auswahl der Inhibitoren und deren Dosierung für das Experiment 3 gewählt. Ziel im **Experiment 3** war es eine Wirkstoff-Menge von 5 ppm zu verwenden. Im Experiment 3 wurden zwei weitere Polyasparaginsäuren (PASP-C und PASP-T) getestet. Zusätzlich wurden die vom Experiment 1 bekannten Inhibitoren hydrolysiertes Polymalein-Anhydride (HPMA) und Maleinsäure kombiniert mit Acrylsäure (MA-AA) mit 4,2 bzw. 4,0 ppm, was nach der Dichtekorrektur 3,5 bzw. 3,2 mg/l entspricht, verwendet. Zu den bekannten Inhibitoren wurden zwei Chitosan Acetat Lösungen von zwei verschiedenen Herstellern in den USA verwendet. Ein Chitosan Acetat Inhibitor ist eine 1 %ige Lösung (Chito-D) und der zweite Inhibitor eine 3 %ige Lösung (Chito-T), von denen 20 bzw. 6,7 ppm verwendet wurden, was nach der Dichtekorrektur 18,2 bzw. 6,1 mg/l entspricht (siehe Tab. 6). Die beiden unterschiedlichen Dosierungen der ähnlichen Präparate, die Chitinbasierte Extrakte aus Krabben- und Garnelenschalen als Wirkstoff beinhalten, werden durch die unterschiedlichen Konzentrationen der Festphase im Originalgebilde hervorgerufen. Daraus resultieren ähnliche Ergebnisse, bezogen auf die Wirkungszeiträume und daraus folgend einer Verbesserung von 8 % mit TH-GC gegenüber der Kontrolllösung im Experiment 1 und 1 % bzw. 8 % mit den Chitosan Acetaten (Chito-D bzw. Chito-T) gegenüber der Kontrolllösung im Experiment 3 (siehe und vgl. Tab. 20 mit Tab. 21). Bei der Anwendung und der Wahl der Dosierung in der Realität (nicht in den Experimenten) spielen die Kosten der Inhibitoren eine große Rolle. Bis zu einem gewissen Maße kann man mit einer großen Menge eines Inhibitors einen großen Erfolg erzielen, wie z. B. Sun et al., (2009) Tests mit 40, 100 und 200 mg/l (Inhibitor PESA) durchgeführt hat und damit gute Ergebnisse erzielen konnte. Diese Mengen kommen in der Realität nicht zum Einsatz, weil keine Firma bzw. staatliche Behörde die 10-fache Menge verwenden wird, wenn der Erfolg nicht in der Relation steht. Wie die Ergebnisse der drei Experimente dieser Arbeit zeigen, sind kleine Konzentrationen der Inhibitoren über gewisse Zeiträume durchaus erfolgreich. Wie auch in Martinod et al., (2009) beschrieben wird, ist bei 4 mg/l des Inhibitors PASP in Lösung ein signifikanter Unterschied in der Masse des Präzipitates zu erkennen. Zur Dosierung kommt auch die Frage, wo diese stattfinden soll. Sie muss vor allem im Tunnel (in der Drainage), wo das Wasser eintritt, platziert werden. Je früher das Wasser beim Eintritt mit dem Inhibitor versetzt wird, desto besser ist die Wirkung des Inhibitors. Der Nachteil dieses Ansatzes liegt in der Umsetzung. Es müsste eine Dosieranlage (kleineres Problem) und ein Dosiersystem in den Drainagen mit dem Tunnelbau mitgeplant

und verbaut werden, damit die Dosierung der flüssigen Inhibitoren merklich einfacher erfolgen und längerfristig stabilere Wirkungen zeigen kann. Im Gegensatz dazu können die aktuell verwendeten Inhibitor-Pressabletten, die aus baulichen Gründen an nahezu willkürlichen Stellen zugegeben werden, nur bedingt in der Wirkung dosiert werden. Wie schon formuliert ist es besonders wichtig, die „richtige“ Dosierung, die von vielen Aspekten (wässrige Lösung, mögliche Fließgeschwindigkeit, getroffene bauliche Maßnahmen) abhängig ist, miteinzukalkulieren, um eine optimale Lösung für den Nutzer des Produktes in seinem Anwendungsgebiet (Tunneldrainagen, Thermalwasserbohrungen etc.) zu finden. Aufgrund der Ergebnisse aus Experiment 2, indem speziell auf die Unterschiede der Dosierung geachtet wurde, zeigt sich anhand des pH-Wertes deutlich, dass die Dosierung bezüglich der Effektivität des Inhibitors eine große Rolle spielt. Die **effektive Wirksamkeit der Inhibitoren** unterscheidet sich deutlich, da die größere Dosierung des **PASP-B (1,25 ppm -> 32 Stunden; 5 ppm -> 72 Stunden)** mehr als doppelt so lange wirkt, als die der geringen Dosierung. Ein pH-Minimum wird bei der Lösung mit der höheren Dosierung, wie auch bei dem Experiment von Liu et al., (2012), deutlich später erreicht. Selbiges gilt für den Inhibitor **PASP-S (1,25 ppm -> 14 Stunden; 5 ppm 28 Stunden)**, bei dem die höhere Dosierung eine doppelt so lange effektive Wirksamkeit zeigt. Daher ist aus dem Experiment 2 hervorgehend der Inhibitor PASP-B, sowohl mit der Dosierung von 1,25 ppm als auch mit der Dosierung von 5 ppm, gegenüber dem Inhibitor PASP-S mit denselben Dosierungen zu favorisieren. Da das Inhibierungsintervall in den Anwendungsgebieten meist unter 10 Stunden liegt, ist der Inhibitor PASP-B 1,25 ppm die beste Option (Abb. 74 und Tab. 22). Warum der Ca^{2+} -Konzentrationsverlauf im Vergleich mit der pH-Wertentwicklung drastische Effektivitätsunterschiede zeigt und die Inhibitoren mit PASP-B einen höheren Verbesserungsfaktor aufzeigen, obwohl die Ca^{2+} -Konzentration der Lösungen mit PASP-S höher ist, kann in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

6.5 Verschiedene Ansätze der Experimente

Im Laufe der durchgeführten Experimente haben sich einige sehr wichtige Eckpfeiler im Experimentaufbau und dadurch auch in der Durchführung geändert. Beim Experiment 1 im Koraltunnel wurden Kunststoffreaktoren (Plexiglas) mit einer Füllmenge von jeweils 5 Litern gewählt, hingegen wurden im Experiment 2 und 3 Reaktoren (180 ml PE-Becher) mit 120 ml Füllmenge verwendet, dadurch war der Versuchsaufbau im Labor kompakter (räumliche Platzersparnis und geringere Menge der Versuchslösung). Um eine Bewegung in der Lösung zu simulieren und die Entgasung von CO_2 zu beschleunigen, wurde im Experiment 1 ein Magnetstab und in den Experimenten 2 und 3 ein Rüttler eingesetzt. Der Rüttler hat den großen Vorteil, dass der ganze Aufbau des Experimentes deutlich kompakter ist und dass es normalerweise garantiert ist, dass die Bewegungssimulation in der Lösung nicht unterbrochen wird. Der Lösungsansatz im Tunnel war speziell, denn es konnte das Wasser (lokales Bergwasser aus einer Erkundungsbohrung) verwendet werden, sodass man somit mit in-situ Wasser, das der tatsächlichen Realität einer Sinterproblematik entspricht, arbeiten konnte. Hingegen wurde im Experiment 2 zwar eine bekannte Lösungszusammensetzung verwendet (bekannt aus einem anderen Projekt am IAG der TU Graz), aber im Zusammenspiel mit Inhibitoren wurde mit

diesen erprobten hydrochemischen Zusammensetzungen zur induzierten Karbonatfällung noch nicht experimentiert. Im Experiment 3 wird als Stammlösung Leitungswasser statt MilliQ-Wasser verwendet, in welchem Kalzit bis zur Sättigung bei einer Atmosphäre CO₂ gelöst wurde.

6.6 Vergleich der pH-Sensoren

In den drei Experimenten wurden zwei verschiedene Sensoren zur Messung der wesentlichen Parameter in dieser Arbeit, dem pH-Wert und der elektrischen Leitfähigkeit, herangezogen. Einerseits waren das die pH- und elektrischen Leitfähigkeits-Sensoren der Firma Logotronic (WTW), die für das Experiment 3 verwendet wurden, und andererseits die optischen pH-Sensoren der Firma Pyroscience (Experiment 2). Beide Methoden der Messung haben ihre Vor- und Nachteile, wie sich im Laufe der Experimentvorbereitung, des Experimentverlaufes und in der Experimentanalyse herausgestellt hat. Im bzw. während des ersten Experimentes hat man an den Logotronic-Sensoren keinen Nachteil erkennen können. Sie wurden in den Reaktor bzw. in die Lösung durch Löcher im Reaktordeckel gehängt und dann fixiert. Die Datenerfassung war einfach, da die Sensoren an einem Interface angeschlossen waren, das im Untertagelabor installiert war, um die Messdaten auf einen Server zu übertragen, wodurch die Daten gespeichert wurden und online abrufbar waren. Diese Sensoren sind sehr robust und somit für ein Experiment im Tunnel oder in noch härteren Bedingungen optimal einsetzbar. Im Vergleich dazu ist die Vorbereitung der optischen Sensoren zur pH-Wert Messung vor dem Experiment deutlich aufwendiger. Wie im Absatz „Herstellungsprozess der Pufferlösung“ im Kapitel 4.1.2 erklärt wird, müssen spezielle Pufferlösungen zur Kalibrierung der Sensoren hergestellt werden (siehe auch Tab. 2). Das ist ein zeitintensiver und arbeitsintensiver Prozess. Ein wichtiger großer Vorteil der optischen Sensoren ist, dass sie um ein Vielfaches kleiner sind als die Logotronic-Sensoren (vgl. Abb. 8 (A) & (B)). Außerdem sind die Sensoren an einem kleinen Modul zur Datenverarbeitung angeschlossen, die man wiederum mit einem Kabel an einen USB-Port an einem Laptop anstecken muss. Mit dem Programm Pyro3 wird die Kalibrierung der Sensoren durchgeführt. Der größte Nachteil der verwendeten Sensoren im Experiment 2 ist, dass keine elektrische Leitfähigkeit mittels der optischen Sensoren und somit ein sehr wichtiger Parameter nicht gemessen werden konnte. Ein anderer Nachteil der optischen Sensoren ist, dass sie nicht so robust wie die Logotronic Sensoren sind und daher für Langzeitexperimente (> 2 Wochen) in Tunnels, in denen so gut wie immer extreme Bedingungen (pH-Werte von 2-12) herrschen, kaum einsetzbar sind, weil sich am Ende der (optischen) Sensoren Präzipitate oder organische Substanzen anhäufen und so die Analyse verfälschen könnten. In der Analyse des Experimentes 2 wurde allerdings auch ein Nachteil der Logotronic pH-Sensoren festgestellt, denn sie geben nicht unbedeutend große Mengen an Kalium- und Chloridionen aus den internen Elektrolyten aus. Das ist eine Fehlerquelle, die für Experimente im Labor in geschlossenen Systemen beachtet und bedacht werden muss, aber in einem Versuch, wie im Experiment 1 im Tunnel, nicht bedeutend ist.

6.7 Monitoring der Gasphase

Im Koralmtunnel wurde Monitoring mit einem CO₂-Datenlogger und einem Temperatur/Luftfeuchte Datenlogger betrieben. Der CO₂-Datenlogger CORA wurde von Luetscher und Ziegler entwickelt, um CO₂-Konzentrationen in Höhlensystemen zu messen, die Tropfsteinwachstumsdynamik besser zu verstehen und daraus Klimaentwicklungen der Vergangenheit zu rekonstruieren. In dieser Masterarbeit wurde das Messgerät zum Monitoring der CO₂-Entwicklung, also für das Entgasen der übersättigten Lösungen in den Kunststoffreaktoren im Verhältnis zur Tunnelatmosphäre verwendet. Der Datenlogger CORA kann mit einer Aufzeichnungsamplitude von 0 - 8000 ppmv und einer Messgenauigkeit von < 3 %igen Schwankungen, die durch den Verkehrsbetrieb im Tunnel, den Personen, die sich im Tunnel aufhalten (Arbeiter), der Wetterlage, der Luftzirkulation (angetrieben durch die Ventilatoren) mit einer besseren Genauigkeit aufzeichnen als der ALMEMO-Datenlogger, der zwar eine größere Messamplitude aufweist, aber nur eine Messgenauigkeit von 5 % hat (Lang et al., 2017). Banner et al. (2007) zeigten, dass die Änderung des CO₂-Partialdruckes das Wachstum der Stalagmiten (meist CaCO₃) beeinflusst, dies kann direkt auf die Fällungsrate bzw. den Fällungsbeginn in diesem Experiment umgesetzt werden. Der HOBO-Temperatur und Luftfeuchte Datenlogger wurde im Experiment 1 (Tunnel) und Experiment 3 (Experimentallabor) eingesetzt, um Temperaturen, sowie die vorherrschende Luftfeuchte zu messen. Ein besonderer Vorteil dieses Gerätes ist, dass es sehr klein (10,8 x 5,08 x 2,24 cm), leicht (< 100 g) und einfach zu bedienen ist. Die Temperatur, gemessen mit dem HOBO-Datenlogger, ist im Experiment 1 im Koralmtunnel von geringer Bedeutung, da sie keinen Einfluss auf die Ergebnisse gebracht hat. Man kann aber eindeutig in Abb. 77 erkennen, dass ab dem 21.12.2018 um ca. 13 Uhr (rechts der blauen Line) kein Baubetrieb (Weihnachtsfeiertage) stattgefunden hat und daher eine geringere Luftzirkulation und weniger Wärmeentwicklung, sowieso CO₂-Ausstoß im Tunnel stattgefunden hat. Im Vergleich zu der Zeitspanne vom Beginn des Experimentes bis zu der blauen Linie sind deutliche Schwankungen zu erkennen. Die Schwankungen der Temperatur und des CO₂-Partialdruckes in der Tunnelatmosphäre wurden durch den Baubetrieb, Baustellenfahrzeuge, Personen, sowie durch die Luftzirkulation beeinflusst. Eindeutig können die Maximum-Peaks (pCO₂) nur bei den blauen Pfeilen zugeordnet werden, hierbei handelt es sich um die Mittagszeit in der bereits viel CO₂ (Baubetrieb, Baustellenfahrzeuge etc.) ausgestoßen wurde und sich weitere Personen im Bereich der Messung aufgehalten haben und mit ihrer Atemluft die pCO₂-Konzentration beeinflusst haben. Die Temperaturschwankungen im blau strichlierten Kästchen können allerdings keinem Tag-Nacht-Zyklus bzw. Baubetriebs-Zyklus zugeordnet werden (siehe Abb. 77). Die Messung der relativen Luftfeuchte hat gezeigt, dass die Luftfeuchte konstant bei 99,8 % geblieben ist, was wiederum durch die kaum vorhandene Änderung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Isotope (siehe Abb. 78) bestätigt wurde und somit zeigt, dass Verdunstung in diesem Experiment keine Rolle gespielt hat (siehe Abb. 27 (A) & (B)). Der HOBO-Datenlogger hat im Experiment 3 im Experimentallabor der TU-Graz Schwankungen, die sich mit dem Zyklus von Tag/Nacht bzw. vom Betrieb im Experimentallabor am Tag korrelieren lassen und einen Stromausfall, der zu einem Fehler der Steuerung der Klimaanlage geführt hat, gezeigt.

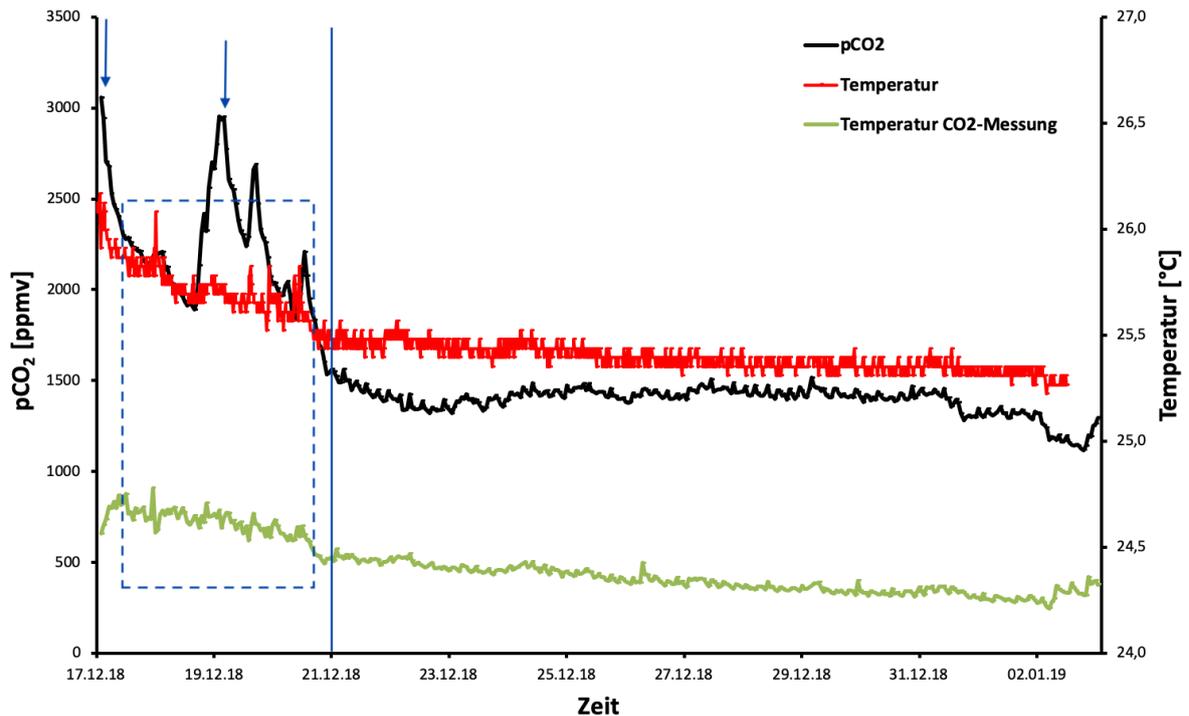


Abbildung 77: Entwicklung des CO₂-Partialdruckes (schwarze Linie) und zweier Temperaturkurven (grüne und rote Linie); Schwankungen des pCO₂ links von der blauen Linie, zwei Maximum-Peaks (blaue Pfeile), die jeweils um ca. 13 Uhr aufgrund von Baubetrieb über den Vormittag und Personen, die mit ihrer Atemluft den CO₂-Gehalt gehoben haben, entstanden sind; Temperaturschwankungen im blau-strichlierten Kästchen, die keinem eindeutigen Zyklus zugeordnet werden können; rechts von der blauen Linie hat kein Baubetrieb im Tunnel stattgefunden, wodurch nur sehr kleine Schwankungsamplituden zu erkennen sind, die ebenfalls keinem Zyklus zugeordnet werden können.

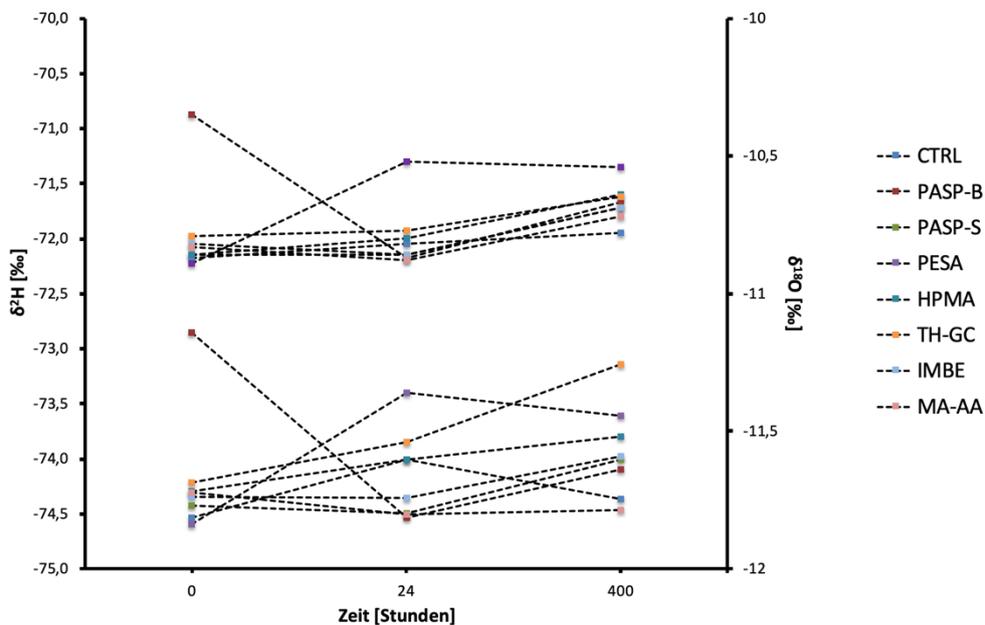


Abbildung 78: Zeigt die minimalen Änderungen der ²H- und ¹⁸O Isotope im Verlauf des Experimentes 1; sie zeigen, dass keine deutliche Abreicherung der Isotope stattgefunden hat und somit auch Verdunstung keine Rolle in diesem Experiment gespielt hat.

6.8 Bildung der karbonatischen Abscheidungen

Bodensatz vs. Substrat

Scaling (Ablagerungen) wird durch zwei wichtige komplexe Phänomene, Kristallisation und Transportmechanismen, geprägt. Thermodynamisch gesehen wird Kristallisation oder Präzipitation möglich, wenn die Aktivität der Ionen in der Lösung über ihr eigenes Sättigungsgleichgewicht gehen und die Lösung übersättigt wird (Antony et al., 2011). Die Oberflächenkristallisation und Massenkristallisation können in einer Lösung stattfinden (Pervov, 1991; Lee et al., 1999). Oberflächenkristallisation fand im **Experiment 1** an den Wänden der Kunststoffreaktoren, an den Sensoren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes und an den ausgelagerten Stahlträgern mit den Kunststoffen statt. Massenkristallisation fand im Experiment 1 in den Lösungen statt und sedimentierte dann hauptsächlich auf den Boden im Kunststoffreaktor ab. Aufgrund der experimentellen Bedingungen (Tunnel) war eine qualitativ hochwertige Trennung der Präzipitate zwischen Bodensatz und Substrat nicht möglich, weil das Substrat auf den Elektroden und auf dem Stahlträger in den Kunststoffreaktoren (nicht Kunststoffen) nicht berücksichtigt wurde. Dennoch wurde eine gravimetrische Quantifizierung der Präzipitate aus den Reaktoren (siehe Tab. 7) durchgeführt. Aus der Lösung mit dem effizienten Inhibitor PASP-B (laut Auswertung der pH- und elektrischen Leitfähigkeitsentwicklung) präzipitierte mit 0,800 g deutlich mehr als aus der Lösung mit dem Inhibitor PASP-S (0,049 g), was durch den Funktionsverlust des Magnetstabs (Bewegung in der Lösung zu generieren) über einige Stunden im Reaktor ausgelöst wurde. Dadurch sind deutlich mehr Präzipitate in Form von Rafts (Kristallbildungen an der Wasseroberfläche) entstanden, die sich zuerst aufgrund der Interaktion der flüssigen Phase mit der Festphase bilden (Taylor et al., 2004). Generell ist aber die Qualität bezüglich der Korrelation effizienter Inhibitoren (laut elektrischer Leitfähigkeit und pH-Wert) zur Masse der Präzipitate der gravimetrischen Analyse kritisch zu betrachten, da das Experiment noch einige Tage länger gelaufen ist, als die Inhibitoren effizient waren, wodurch es möglich war, dass an mehreren Tagen größere Mengen an Präzipitaten aus der Lösung ausfallen haben können, um das angesprochene Ergebnis zu verfälschen. Im **Experiment 2** wurde der gravimetrischen Analyse keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, deshalb ist ein Vergleich der Präzipitate am Substrat bzw. im Bodensatz nicht möglich. Im **Experiment 3** stellte das Substrat hauptsächlich die Logotronic Sensoren und nebensächlich die Versuchsreaktorenwände (180 ml PE-Becher) dar. Die Menge, die laut IC-Analyse aus der Lösung präzipitiert ist (siehe Tab. 15 Spalte: CaCO_3), ist deutlich höher als die Menge, die am Substrat und im Bodensatz des Versuchsreaktors geborgen wurde (siehe Tab. 18 Spalte: CaCO_3 gesamt). Die Differenz (max. 36 mg) ist dadurch entstanden, dass gewisse Mengen nicht vom Substrat (Elektrodenpaar und Reaktoreninnenwand) gelöst werden konnten bzw. kleine Mengen beim Bergen des Bodensatzes verloren gingen. Wie man in der Abb. 61 und Abb. 62 sieht, sind deutliche Unterschiede der Präzipitationsmengen und der Präzipitatsgrößen an den Elektroden und in den Bodensätzen zu erkennen. Diese Unterschiede bzw. Zusammenhänge wurden miteinander verglichen und mithilfe einer Berechnung unterstützt bzw. widerlegt. Mit freiem Auge betrachtet, lässt sich erkennen, dass auf der Fläche der Sensoren aus den Lösungen mit **PASP-C**, **PASP-T**, **PASP-S** und **HPMA** am meisten Präzipitat

vorliegt und am Bodensatz derselben Reaktoren sehr wenig vorliegt (siehe Abb. 61 (1) & Abb. 62 (1)), was aufgrund der Art der Inhibitoren (Kristallisationsinhibitoren) hervorgerufen wird. Diese These ist auch reversible anwendbar, was bedeutet, wenn auf dem Sensorenpaar, wie aus der Lösung mit **Chito-D** wenig Präzipitate vorhanden sind, deutlich mehr Bodensatz im Versuchsreaktor vorhanden ist (siehe Abb. 61 (5) & Abb. 62 (5)), was auf die Wirkungsweise der Chelat und Komplex bildenden Inhibitoren zurückzuführen ist. Diese Thesen werden auch durch die Berechnung in Tab. 14 bestätigt, die besagt, dass z. B. die Sensoren aus der Lösung mit PASP-T (Tab. 14 3_2) 5-mal (Präzipitat:Bodensatz) mehr Präzipitate an den Sensoren als am Bodensatz aufweisen. Die dritte Möglichkeit der Ablagerungsdynamik zeigt das Kontroll-experiment, indem laut Berechnung nahezu gleich viel Präzipitatsmenge auf den Substraten (Elektroden) wie im Bodensatz vorhanden ist, was auch an den Bildern der Sensoren und des Bodensatzes zu erkennen ist. Allerdings ist hier zu beachten, dass ausschließlich beim Reaktor mit der Kontrolllösung der Großteil der Präzipitate an der Fläche zwischen Lösung und Gasphase abgelagert ist, was eigentlich zum Substrat gezählt werden müsste (Abb. 62 (9B) und (9W)). Hierbei kann man wie Bramson et al., (1995) von einer Wall Crystallisation sprechen, in der eine höhere Porosität entsteht. Das konnte allerdings nicht gemacht werden, da eine Lösung der Präzipitate von der Reaktorinnenwand nicht separat zu der Lösung des Bodensatzes möglich war. Deshalb musste das eigentliche Substrat der Reaktorinnenwand zum Bodensatz hinzugefügt werden. Dadurch wurde auch die Berechnung etwas verfälscht und es ist davon auszugehen, dass bei der Lösung ohne Inhibitor (Kontrolllösung) eine deutlich größere Menge an Präzipitaten an der Reaktorinnenwand als im Bodensatz vorhanden war.

Auswirkung der Inhibitoren auf die Kristallformen

Betrachtet man die Bilder der Rasterelektronenmikroskopie und die Auswertungen der Röntgendiffraktometrie (RDA) und die Infrarot Analyse (FT-IR) der verschiedenen Proben mit den unterschiedlichen Inhibitoren (Ergebnisse 1-3) erkennt man, dass die Inhibitoren einen großen Einfluss auf die Form der Kristalle und die Mineralogie haben. Die Kristallformen der verschiedenen Lösungen weisen aufgrund der Inhibitoren und deren Wirkung deutliche Unterschiede, vor allem bei Tracht und Habitus, der Kristalle auf. In den drei durchgeführten Experimenten sind die drei wasserfreien CaCO_3 -Modifikationen Kalzit, Aragonit und Vaterit präzipitiert (Plummer und Busenberg, 1982; Kralj et al., 1997). Zusätzlich wurde im Experiment 1, völlig unabhängig ob oder mit welchem Inhibitor die Versuchslösung versetzt wurde, Muskovit, Quarz und Hämatit (0,2 - 3 %) in den pulvrigen Proben als detritische Beimengungen detektiert. Eine Differenzierung der Spektren der Bodensätze aus den Experimenten 2 und 3 erfolgte über die Unterscheidung der Anwesenheit der Peaks bzw. deren Durchlässigkeit für das Infrarotlicht. Man erkennt im **Experiment 1** deutlich die rhomboedrisch, würfelförmigen, teils abgerundeten Formen der Kalzit-Kristalle aus der Kontrolllösung (ohne Inhibitor) (siehe Abb. 79 (A)). Begutachtet man diese Kalzit-Kristalle, ist das klassische nukleare Wachstum zu erkennen, wobei weitere Ionen an bevorzugten Steps der Schichten inkorporiert werden, die sich in späterer Folge schneiden und Kinks entstehen lassen. Die Kinks entstehen im Kristallwachstum völlig willkürlich durch Zusammenfügungen und Ablösungen als Produkt des Wachstums (De Yoreo et al., 2009). Weiters wurden, wie in Abb. 79 (B) zu erkennen, Reste (Exoskelette)

von Lebewesen, genauer gesagt von Kieselalgen auf den Kalzit-Kristallen entdeckt. Es handelt sich hier um elliptische perforierte Platten mit einem Falz herum, die eine Größe von 4-8 μm aufweisen und somit der Art *Cocconeis pladiculus* (Algenläuse) zugeordnet werden könnten (Ehrenberg, 1838). Allerdings konnte nicht genau ermittelt werden, um welche Variation es sich handelt. Wie im Schildbild in Abb. 38 (D) zu erkennen ist, bestehen diese Kieselalgen aus Siliziumoxid. Eine Kieselalge produziert Endo- und Exoskelette mit Silizium als Hauptbaustein (Sumper und Kröger, 2004). Sie bestehen hauptsächlich aus amorphen, hydratisierten SiO_2 mit kleinen Mengen von organischen Makromolekülen (Hecky et al., 1973; Swift und Wheeler, 1992). Weiters wurden Extrazelluläre Polymere Substanzen (EPS) als reliktsche Substanzen, die filamentöse bzw. fadenartige Strukturen zeigen, in Kontakt mit anderem organischen Material an Kalzit-Kristallen entdeckt (Abb. 79 (A)). Das deutet auf eine mikrobielle Beeinflussung in der Lösung hin (Della Porta, 2015). Im Gegensatz zu den Proben aus der Kontrollösung zeigen die Proben der Kalzit-Kristalle aus den wässrigen Lösungen, die mit den beiden Polyasparaginsäuren (PASP-B und PASP-S) inhibiert waren, selten rhomboedrische, würfelige oder kubische Formen, sondern meist rundliche. Diese rundlichen Formen und Ausrundungen entstehen im Experiment 1, weil die Adsorption der Polyasparaginsäure bevorzugt an den Steps (Stufen) stattfindet (siehe Abb. 79 (C) und vgl. Abb. 39 (B) & 40 (B)). Ein weiterer Grund für die Abrundungen der Kalzit-Kristalle ist ein Überzug der vermutlich organischen Substanz, die einerseits vom Inhibitor stammt und andererseits von Mikroben produziert wurde (siehe Abb. 79 (C) und vgl. Abb. 40 (B)), wodurch die Kalzit-Kristalle richtig zerstört bzw. angelöst wirken. Durch die Adsorption der Polyasparaginsäure konnte dieses Wachstum an den zuvor diskutierten Grenzflächen (Kinks) unterbunden werden (Roque et al., 2004). Die Adsorption der Polyasparaginsäure hängt stark von ihrer Kettenlänge, der Kristallmorphologie und der jeweiligen Kristallfläche ab, wie man an den Bildern der verschiedenen PASP's erkennen kann (Mann et al., 1990). Das Kristallwachstum setzt an kleinen Partikeln während der Wachstumsphase an (Chen et al., 2005). Genau zu diesem Zeitpunkt, in der Nuklationsphase, muss ein Inhibitor vorhanden sein, der an diese „frühen“ Partikel adsorbiert, wodurch das aktive Kristallwachstum blockiert wird (Lin und Singer, 2005). Die Probe aus der Lösung, die mit Polyepoxid-Bernsteinsäure (PESA) inhibiert wurde, zeigt eine dreieckige Wachstumsform, in der der Kristall wie ein Baum, Blatt oder eine Schneeflocke aus der Mitte nach außen wächst. Dabei spricht man von einem dendritischen Wachstum. Das impliziert ein schnelles, sukzessives Wachstum entlang einer zentralen Linie, wobei man von isothermalen Linien, in deren Richtung das Wachstum am einfachsten von statten geht, spricht (Kobayashi, 1993).

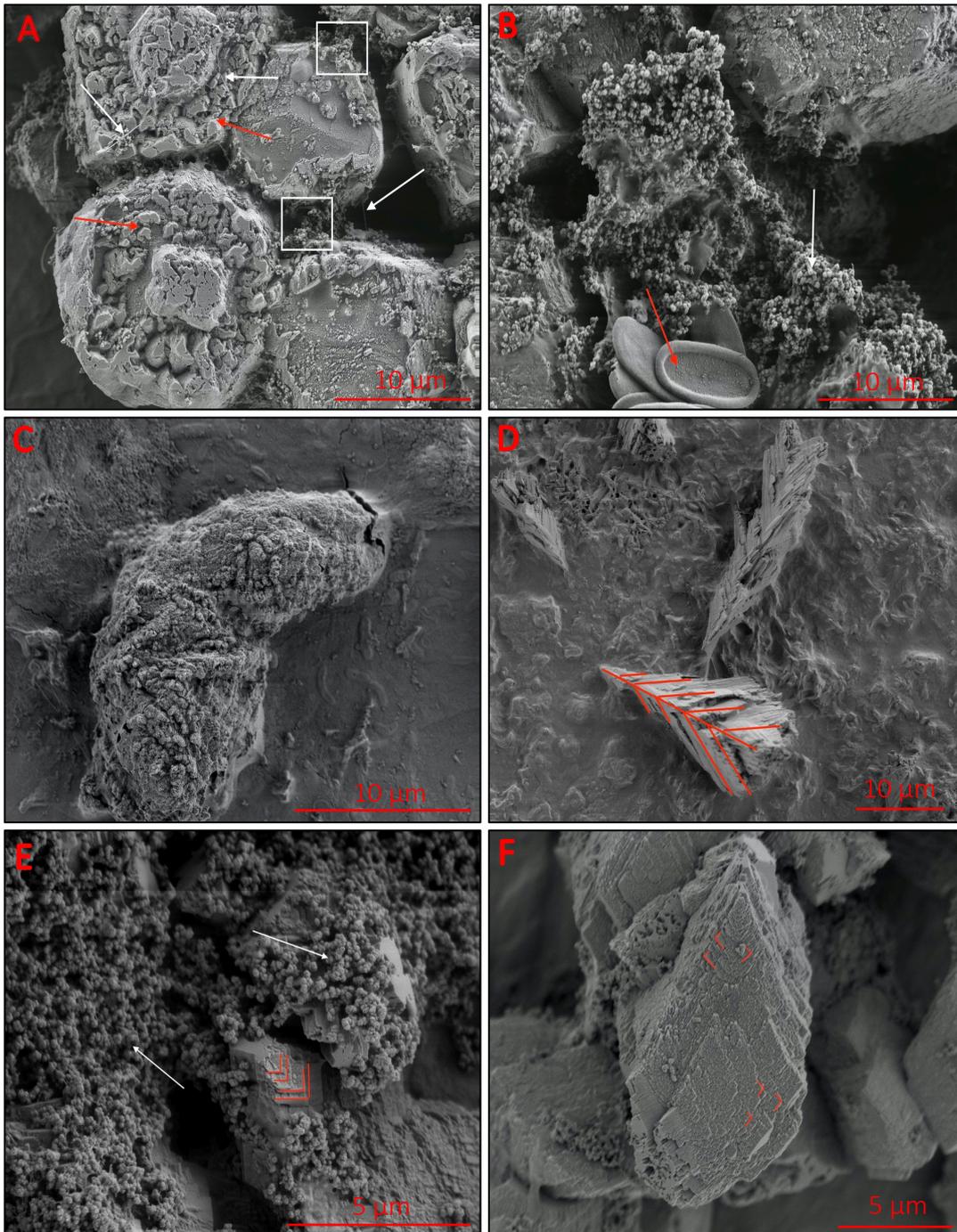


Abbildung 79: Bild (A) rhomboedrisch-würfelige bzw. leicht abgerundete Kalzit-Kristalle mit polynuklearem Wachstum (rote Pfeile) und EPS-Strängen (weiße Pfeile) aus der Kontrolllösung (CTRL); Bild (B) Exoskelette von Kieselalgen (roter Pfeil) und Ferrihydrit (weißer Pfeil) aus der Kontrolllösung (CTRL); Bild (C) stark abgerundeter, zerstörter und abgelöster Kalzit-Kristall mit organischer Substanz überzogen aus der Lösung mit PASP-B; Bild (D) dendritisch gewachsener Kalzit-Kristall entlang der isothermalen Linie (rote Linie) aus der Lösung mit PESA; Bild (E) und (F) rhomboedrische Form der Kalzit-Kristalle mit eindeutigen Steps und mit Ferrihydrit Aufwachsungen (weiße Pfeile) aus der Lösung mit HPMA.

Bei den Proben aus der Lösung mit dem Inhibitor hydrolysiertes Polymalein Anhydrid (HPMA) erkennt man eine rhomboedrische Form der Kalzit-Kristalle und ein Wachstum von Ferrihydrit auf den Kalzit-Kristallen, was ausschließlich in der Kontrolllösung bzw. durch den Inhibitor (HPMA) hervorgerufen wurde (Abb. 79 (E)). Es wird hier aufgrund der analysierten Lösung aus

der ICP-OES Analyse, die lediglich 45 µg/l Eisen (Fe) in Lösung zeigt (Lösung mit PASP-B zeigt 240 µg/l), angenommen, dass das Eisenoxid Ferrihydrit auf den Kalzit-Kristallen ausgefallen ist, was auch in anderen Studien aus dem Koralmtunnel entdeckt wurde. Weiters erkennt man auf den Kalzit-Kristallen in Abb. 79 (F) eindeutig Steps bzw. Kinks, die durch die Inhibierung von z. B. Polyasparaginsäuren nicht zu sehen wären. Diese Geometrien entstehen durch oberflächenkontrolliertes Kristallwachstum, das in mononukleares-, polynukleares- und Spiralwachstum eingeteilt werden kann (Stranski, 1950). Auch der Inhibitor HPMA arbeitet als Kristallisationsinhibitor, indem er an den aktiven Kristallwachstumsseiten adsorbiert (Hasson et al., 2011). Diese Kalzit-Kristalle sehen denen aus der Lösung mit der Polyasparaginsäure nicht ähnlich (vgl. Abb. 79 (C)). Im neunten Reaktor, der zu einem späteren Zeitpunkt ausgelagert wurde, zeigte sich ebenfalls überwiegend Kalzit, jedoch wurde aufgrund der statischen Bedingungen (keine Bewegungssimulation mittels Magnetrührer) eine größere Teilmenge (~ 25 %) Aragonit, vermutlich an der Oberfläche als Rafts, gebildet (siehe Abb. 29-31). Wie Kato et al. (1993) gezeigt haben, bildet sich zuerst Aragonit an der Oberfläche und durch die Bewegung in der Lösung, würde dieser in Kalzit umgewandelt werden. Da keine Bewegung in dieser Lösung stattgefunden hat, wurde weniger Aragonit in Kalzit umgewandelt, wodurch eine größere Menge von Aragonit in der RDA-Analyse festgestellt werden konnte.

Der Inhibitor Polyacrylsäure mit Natriumsalz (PAAS), der im **Experiment 2** benutzt wurde, hat auf die Form der Kalzit-Kristalle kaum einen Einfluss. Die Kalzite haben deutliche Ecken und Kanten und zeigen typische rhomboedrische Formen (wie auch die Kalzite aus der Kontrolllösung), jedoch wurden einige Kanten durch den Einsatz des Inhibitors abgerundet (Abb. 80 (A)). Die CaCO₃-Minerale, die sich in diesem Experiment in den Lösungen mit den beiden Polyasparaginsäuren (jeweils 5 ml) als Inhibitor gebildet haben, zeigen einen völlig unterschiedlichen Habitus. In der Agglomeration, die in der Lösung mit PASP-S entstanden ist, sind Kalzit-Kristalle, die stark abgerundet sind und Vaterit-Kristalle mit ihren typischen plattigen-diskförmigen Formen zu sehen (Abb. 80 (B)). Der Kristallisationsweg führt entweder direkt zu Kalzit oder führt über die metastabilen Phasen Vaterit und Aragonit zu Kalzit (Xu et al., 2008). Wie Niedermayr et al. (2013) beschreibt, kann sich bei einer Temperatur von 20 °C Vaterit bei einer Inhibierung der Polyasparaginsäure von 0,02 mg/l bilden. Daraus kann man schließen, dass diese Polyasparaginsäure die „normale“ Bildungsabfolge stört. Ob die Mineralbildung in einer Lösung über einen direkten Weg oder wie hier angenommen, über Stufen (Aragonit zu Kalzit) verläuft, kann bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden (Van Driessche et al., 2017). Dies konnte auch mittels FT-IR bestätigt werden, da Peaks für Kalzit bei den Wellenzahlen 1420, 876 und 712 cm⁻¹ (Siva et al., 2017), Aragonit bei den Wellenzahlen von 1084 und 848 cm⁻¹ (Chu et al., 2013) und Vaterit bei einer Wellenzahl von 744 cm⁻¹ (Chu et al., 2013) aufgetreten sind. Ausschließlich in den Lösungen mit dem Inhibitor PASP-S (1,25 ppm und 5 ppm) ist das dritte wasserfreie Polymorph von CaCO₃, Vaterit stabilisiert. Das kann durch eine sehr große Übersättigung der Lösung hervorgerufen werden, in diesem Fall aber, wie es auch Niedermayr et al. (2013) und Okrusch und Matthes (2010) beschreiben, durch die Inhibierung eines Lösungsmittels (Polyasparaginsäure).

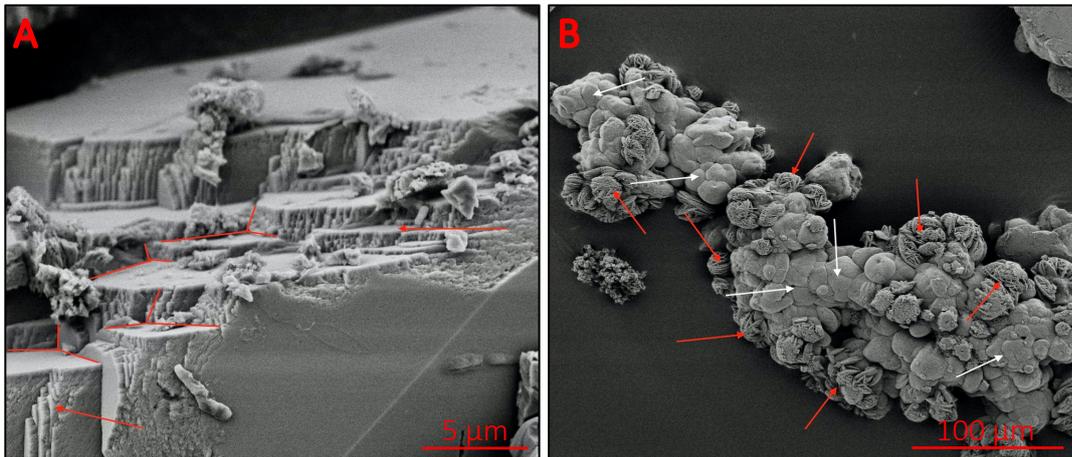


Abbildung 80: Bild (A) deutliche Kinks und Steps (rote Pfeile) bei den Kalzit-Kristallen aus der Lösung mit PAAS; Bild (B) Agglomeration von stark abgerundeten Kalzit-Kristallen (weiße Pfeile) und Vaterit-Kristallen mit typischer plattiger (diskenartiger) Form (rote Pfeile) aus der Lösung mit PASP-S.

Die Kalzit-Kristalle, die sich in der Kontrolllösung des **Experimentes 3** gebildet haben, zeigen typische rhomboedrische bis kubische Formen (siehe Abb. 80 (A)), die einen Kalzit-Einzelkristall indizieren (Yang et al., 2003). Auffällig dabei ist, dass einige Kalzite völlig glatte Oberflächen (weiße Pfeile) (langsames Wachstum) haben und andere sehr porig - porös sind (rote Pfeile) und ihre Kanten abgelöst (rote Pfeile) sind und stattdessen hat sich eine weitere Fläche gebildet, die auf ein schnelles Wachstum hindeutet (siehe Abb. 80 (A)). Diese beiden Beobachtungen deuten auf eine Wachstumsform des Kalzits auf energetisch bevorzugte Kristallflächen hin. Laut Massaro et al. (2008) handelt es sich um zusätzlich gebildete Kristallflächen [0001]. Diese Flächen entstehen aus einer Kombination von zwei Wachstumsformen, die aus Ungleichgewichtsbedingungen während der Kristallisation bzw. aus Alteration der Kristallisation hervorgerufen werden. Ungleichgewichtsbedingungen bedeuten, dass während der Ausfällung aus der Lösung das thermodynamische bzw. kinetische Gleichgewicht nicht optimal ist. Alteration der Kristallisation bedeutet, dass während des Wachstums des Kristalles ein Auflösungsprozess, ähnlich wie bei Verwitterung, stattfindet. Das kann und wird durch spezielle Beimischungen in der Lösung durch die Polyasparaginsäure hervorgerufen. Dabei adsorbiert der Inhibitor an aktive Wachstumsflächen bzw. Nukleationskeime und Vaterit konnte sich bilden (Sikes et al., 1994). Das erkennt man an den Kalziten neben den Vateriten aus der Lösung mit dem PASP-C (Polyasparaginsäure) (siehe Abb. 81 (B); weiße Pfeile). Die Polyasparaginsäure ist in der Lage die thermodynamisch instabileren Mineralphasen von CaCO_3 , Aragonit und Vaterit, zu induzieren (Gower und Odom, 2000; Didymus et al., 1995). Dies konnte ebenfalls bei den Spektren der FT-IR Analyse bestätigt werden, da die Peaks bei den Wellenzahlen 1420, 876 und 712 cm^{-1} (Siva et al., 2017) Kalzit, Peaks bei den Wellenzahlen von 1084 und 848 cm^{-1} (Chu et al., 2013) Aragonit und Peaks bei einer Wellenzahl von 744 cm^{-1} Vaterit (Chu et al., 2013) induzieren. Der Inhibitor Chito-D (1 %iges Chitosan Acetat), der hinsichtlich der Verhinderung bzw. Verminderung der CaCO_3 -Präzipitation laut der pH- und elektrischen Leitfähigkeits-Ergebnisse (siehe Abb. 56 & 58) nicht effizient ist, zeigt teilweise diese zusätzlichen 0001-Flächen (Massaro et al., 2008) anstatt der Kanten der Kalzit-Kristalle (Abb. 81 (C)); allerdings sind auch die typischen Beispiele für rhomboedrische Kalzit-Kristalle zu erkennen (Abb. 81 (C)).

Gut zu erkennen sind diese zwei Wuchsformen in Bild (C) Abb. 81 (vgl. Abb. 70 (G)), wo man links im Bild einen Kalzit-Kristall mit typischen Kanten, die auf eine langsam gewachsene Fläche bzw. Seite hindeuten (weißer Pfeil), sieht und rechts daneben einen Kalzit-Kristall mit der zusätzlichen Fläche (0001) anstelle der Kante (rote Pfeile), das auf ein schnelles Wachstum nach der Einwirkung des Inhibitors hindeutet. Aufgrund der Bilder und der FT-IR Analyse geht man davon aus, dass die Polysaccharide, die in Chitosan vorhanden sind, kaum direkte Auswirkung auf die CaCO_3 -Kristallisation zeigen und sich daher hauptsächlich Kalzit gebildet hat (Sugawara und Kato, 2000). Der Inhibitor Maleinsäure mit Acrylsäure (MA-AA) hat große Kalzit-Agglomerationskomplexe mit würfeligem Habitus, aber keine typischen Kalzit-Kanten, sondern aufgrund der Wirkung des Inhibitors abgerundete (siehe Abb. 81 (D)). Allerdings erkennt man gewisse Flächen und Kanten bzw. Stufen in Abb. 81 (D), die durch den Inhibitor so entstanden sein könnten, aber den Kristallgitterzahlen nicht zugeordnet werden können (rote Pfeile).

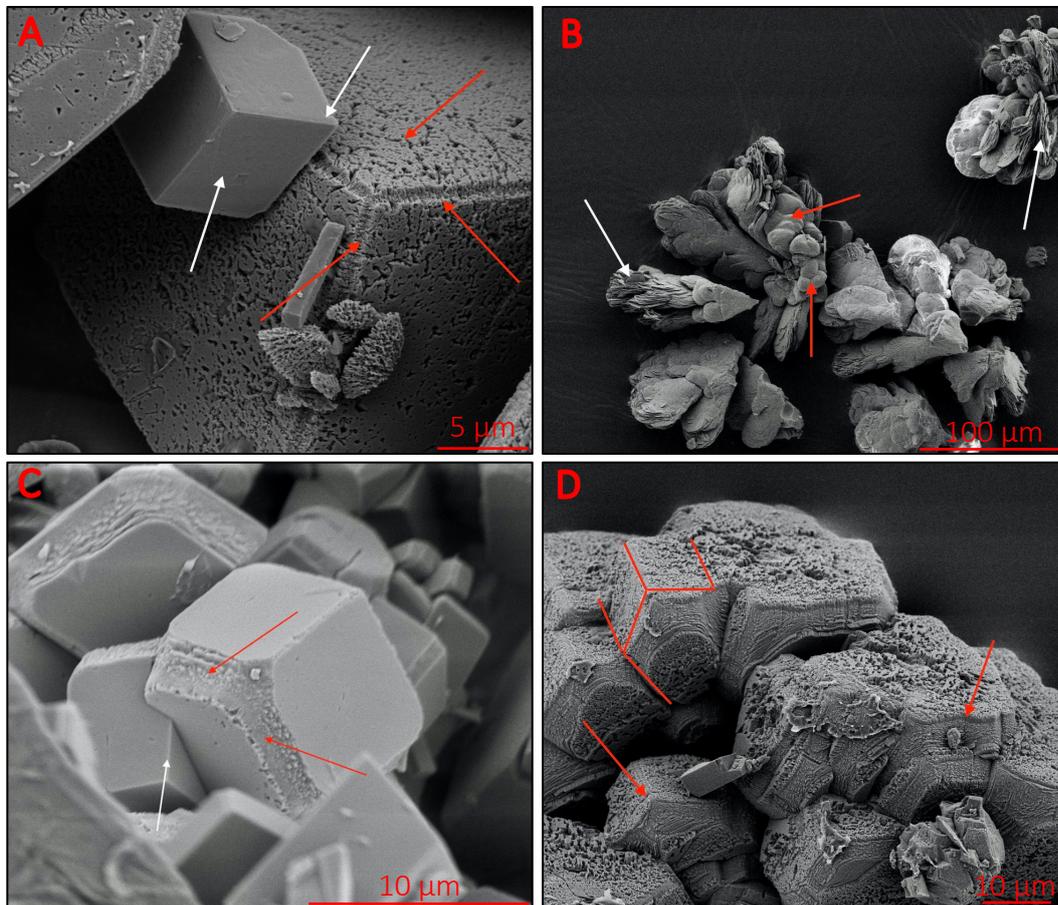


Abbildung 81: Bild (A) würfelig-trigonale Symmetrie der Kalzit-Kristalle mit glatter Oberfläche und Kanten indizieren langsames Wachstum (weiße Pfeile) dieser Flächen und solche mit poröser Oberfläche und anders ausgebildeten Kanten indizieren tendenziell schnelleres Wachstum (rote Pfeile) aus der Kontrolllösung (CTRL); Bild (B) Agglomeration von stark abgerundeten Kalzit-Kristallen (rote Pfeile) und Vaterit-Kristallen mit typischer plattiger-diskförmiger Form (weiße Pfeile) aus der Lösung mit PASP-C; Bild (C) zwei verschiedene Wuchsformen der Kalzit-Kristalle: vermutlich langsames Wachstum mit glatten Kristallflächen (weißer Pfeil), schnelleres Wachstum mit porösen Flächen entlang der Kanten zwischen den typischen Rhomboederflächen (rote Pfeile) aus der Lösung mit Chito-D; Bild (D) Agglomerationskomplex von leicht abgerundeten Kalzit-Kristallen aus der Lösung mit MA-AA.

6.9 Charakterisierung der effektiven Inhibitoren mittels Infrarot Analyse

Die verwendeten grünen Inhibitoren wurden mittels FT-IR Untersuchung analysiert, wobei Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der Wirkstoffe zu erkennen waren. Die Peaks der Inhibitoren befinden sich zwischen den Wellenzahlen von 4000 und 1500 cm^{-1} und die Peaks unter 1500 cm^{-1} entsprechen einem „Fingerabdruck“, der bei jeder Lösung unterschiedlich ist. Bei allen typischen Schwingungen der funktionellen Gruppen sind Übereinstimmungen zu erkennen (siehe Abb. 82), was auf ähnliche Grundsubstanzen schließen lässt. Die Inhibitoren weisen ähnliche Schwingungen auf, diese sind jedoch verschoben oder zeigen teilweise auch andere funktionelle Gruppen. Wie Nita et al. (2006) und Kasaaı (2008) festgestellt haben, zeigt die Schwingung zwischen 3385 und 3222 cm^{-1} bei allen Inhibitoren die typische OH-Bande, die durch einen Anteil von Wasser (1,5 - 40 %) im Originalgebilde des Wirkstoffes hervorgerufen wird. Die beiden Peaks bei 1635 und 1571 cm^{-1} bei den **Polyasparaginsäuren** können einer C=O Bindung (Chen et al., 2015; Sanati und Anderson, 1992) bzw. einer C=C Bindung (Imani et al., 2015) zugeordnet werden. Diese Peaks sind an denselben Wellenzahlen, zeigen aber leicht unterschiedliche Intensitäten. Man erkennt also, dass die Intensität der Polyasparaginsäure (PASP-S) am Peak bei 1635 cm^{-1} geringer ist, was bedeutet, dass die Ketten der Moleküle im Vergleich zu den drei anderen getesteten Polyasparaginsäuren (PASP-B, PASP-C und PASP-T) kürzer sind (Abb. 81). Diese Relation der Molekularkettenlänge zu der Intensität der Peaks hat Zenker (1972) ebenfalls beschrieben. Selbiges gilt für den Peak bei 1571 cm^{-1} , bei dem PASP-S eine geringere und PASP-B eine höhere Intensität im Vergleich zu den Inhibitoren PASP-C und PASP-T zeigen (Pfeile, Abb. 82). Der Peak bei 1390 cm^{-1} kann einer N-H Bindung, aber auch einer C-N Bindung zugeordnet werden (Meng et al., 2015; Sclavos et al., 1999), da es laut der chemischen Formel und der Strukturformel der Polyasparaginsäure beide Möglichkeiten gibt. Ein weiterer klar eindeutiger Peak der Polyasparaginsäuren ist der Peak bei 1190 cm^{-1} . Dieser Peak zeigt die C-O-C Bindung in den Polyasparaginsäuren an (Milosavljevic et al., 2011).

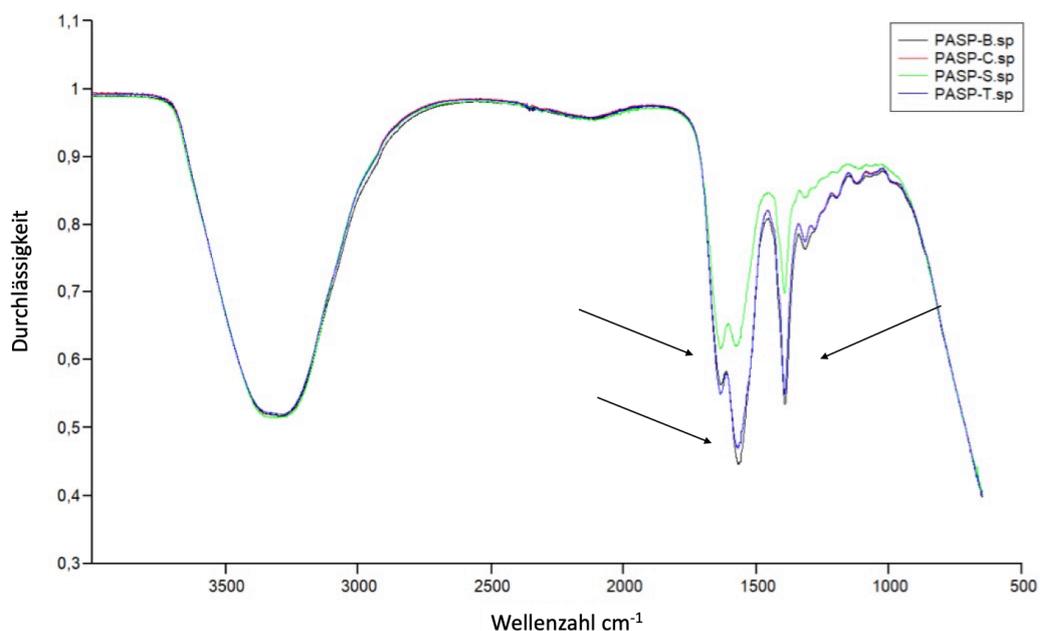


Abbildung 82: FT-IR Spektren der vier sehr ähnlichen Polyasparaginsäuren (PASP-B, PASP-C, PASP-S und PASP-T), die nur geringe Unterschiede (Pfeile) in ihrer Intensität bzw. Durchlässigkeit für Infrarotlicht zeigen.

Die Inhibitoren **hydrolisiertes Polymalein Anhydrid (HPMA)** und **Maleinsäure-Anhydrid mit Acrylsäure (MA-AA)** zeigen sehr ähnliche Spektren. Sie zeigen den charakteristischen Peak bei 1690 cm^{-1} , der die C=O Bindung anzeigt (Meng et al., 2015) und den Peak bei 1630 cm^{-1} , der die C=C Bindung (Wang et al., 2014) zeigt. Der charakteristische Peak bei 1105 cm^{-1} ist laut Kyzas et al. (2013) einer C-O-C Brückenbindung zuzuordnen. Das Spektrum des Inhibitors **Polyepoxid Bernsteinsäure (PESA)** ist mit keinem der anderen Inhibitoren gut vergleichbar. Allerdings zeigt das Spektrum dieselben Bindungen, aber mit kleinen Verschiebungen in der Wellenzahl und mit Intensitätsunterschieden an. So erkennt man bei den Wellenzahlen 3360 bis 3250 cm^{-1} die charakteristische OH-Bande (Nita et al., 2006), gefolgt von den typischen C=O bei dem Peak bei 1590 cm^{-1} (Meng et al., 2015), der auch ein C=C Peak sein könnte, das anhand der chemischen Formel allerdings ausgeschlossen werden kann. Der folgende charakteristische Peak bei 1381 cm^{-1} kann der N-H Bindung (Sclavos et al., 1999) zugeordnet werden. Ein weiterer charakteristischer Peak ist bei 1115 cm^{-1} , der einer C-N Bindung zuzuordnen ist (Huang et al., 2017). Der letzte sehr charakteristische Peak von PESA ist bei 1060 cm^{-1} und lässt sich eindeutig einer C-O Bindung zuordnen (Kyzas et al., 2013). Es ist deutlich an den FT-IR Spektren (im ATR-Modus aufgenommen) zu erkennen, dass die Inhibitoren Unterschiede aufweisen. Aber speziell, die laut dem hydrochemischen Parameter (pH und elektrische Leitfähigkeit) besseren Inhibitoren, zeigen dieselben Bindungen, die mit $20\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ nur gering verschoben sind, was auf die Bedeutung der entsprechenden funktionellen Gruppen in den organischen Polymeren (Makromoleküle) hindeutet. Die nicht definierten kleinen Peaks unter der Wellenzahl von 1500 cm^{-1} sind im Rahmen dieser Arbeit schwer zuzuordnen und nicht besonders relevant.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die räumlich-zeitlich hochauflösende Untersuchungsmethodik mittels mehreren kontinuierlich messenden Datenloggern (pH, elektr. Leitfähigkeit) in dieser Arbeit konnten in drei Experimenten, wovon eines unter in-situ Bedingungen im Koralmtunnel (kalkreiche Wässer aus Marmorband des Koralmpe-Kristallins) und zwei weitere unter kontrollierten Laborbedingungen an der TU-Graz durchgeführt wurden, wesentliche Aspekte der Wirkungsweisen der getesteten Inhibitoren und deren Auswirkungen auf wichtige hydrogeochemische Parameter und die Karbonatfällungsdynamik (Kristallwachstum) aufgezeigt werden. Im Großteil der natürlichen (Koralmtunnel) oder synthetischen (Labor) übersättigten Lösungen haben sich nach unterschiedlich langer Inhibierung Kalzit-Kristalle als dominierender Polymorph von Kalzium-Karbonat gebildet, welche unter der Beimischung geringer Mengen der Inhibitoren veränderte Kristallformen, Veränderungen in Tracht und Habitus, hervorgerufen haben. Dies belegt, dass die Inhibitoren einen Einfluss auf das Gefüge und somit auf die Materialkonsistenz der unerwünschten Karbonatablagerungen in Tunnelndrainagen haben. Weiters wurden im in-situ durchgeführten Experiment im Koralmtunnel mittels Rasterelektronenmikroskopie auch Ferrihydrit bzw. Goethit als weitere Mineralphasen, sowie überraschend auch Kieselalgen als Photosynthese betreibender Organismus gefunden, was in solchen geotechnischen Settings eher selten dokumentiert wird. Anschließend wurde der Versuchsaufbau der Experimente im Labor adaptiert und sukzessive optimiert. Die Größe und Anordnung der Reaktoren, sowie die Lösungsmenge in den Versuchsreaktoren wurden drastisch verringert, um diese Testprozedere in Zukunft rascher und einfacher in in-situ Tests an verschiedenen Einsatzorten in Tunnels durchführen zu können. Die Lösungsherstellung und -zusammensetzung wurden adaptiert, wobei darauf geachtet wurde, dass eine besonders reaktive, also zum Entgasen von CO₂ neigende und anhaltend an Ca-Karbonaten übersättigte Lösung verwendet wird. In einem der Experimente wurden zwei verschiedene Dosierungen (1,25 und 5 ppm) der Polyasparaginsäuren (PASP-B und PASP-S) getestet. In den Laborexperimenten konnte in Lösungen mit vier verschiedenen Polyasparaginsäuren ein weiterer wasserfreier CaCO₃-Polymorph Vaterit stabilisiert werden. Vor allem die Polyasparaginsäure als Inhibitor zeigt in allen drei durchgeführten Experimenten chemisch betrachtet die effizienteste Wirkung gegen Karbonatfällung bei geringer Dosierung (1 bis 5 ppm). Die etwas kostengünstigeren Maleinsäure basierten Inhibitoren MA-AA und HPMA zeigen ebenfalls eine gute Wirksamkeit, wie untergeordnet auch der Inhibitor PESA. Hingegen zeigten die Chitosan (Derivat von Chitin aus Shrimp- und Krabbenschalen) basierten flüssigen Inhibitorlösungen nur einen geringen Effekt hinsichtlich einer verzögerten Karbonatausfällung. Dabei zeigen die Lösungen mit den vier getesteten Polyasparaginsäure-Produkten (versch. Anbieter), verglichen mit den Kontrolllösungen ohne Inhibitor bzw. den Lösungen mit den anderen Inhibitoren, ein deutlich späteres Erreichen des pH-Maximums mit einer deutlich längeren und stabileren Phase des pH-Wertes bis zum beginnenden Absinken des pH-Wertes und dem korrelierbaren Einsetzen eines starken Absinkens der elektrischen Leitfähigkeit, was eindeutige Indizien für effiziente Inhibitoren sind. Die restlichen getesteten Inhibitoren (PAAS, TH-GC, Chito-D und Chito-T) sind für einen Einsatz in dem Bereich der Verzögerung der CaCO₃-Präzipitation aufgrund ihrer geringen Wirksamkeit und

teils auch anderer Kriterien (z. B. Viskosität) nicht zielführend. Für die kontinuierliche Messung der pH-Werte wurde in einem der Laborexperimente mit zwei verschiedenen Sensorentypen (optische Sensoren vs. Elektroden) gemessen. Die Effizienz der Inhibitoren über die Zeit konnte unterstützend anhand der Entwicklung der Ionenkonzentrationen von Ca^{2+} , HCO_3^- und untergeordnet Sr^{2+} in den Experimenten erkannt werden. Im in-situ Experiment im Koralm-tunnel wurden die stabilen Isotope $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ der wässrigen Lösungen beprobt und gemessen, was zum Ergebnis geführt hat, dass in den Lösungen, ob mit oder ohne Inhibitor, die Anreicherung der Isotope ^2H und ^{18}O nicht vorhanden war und somit Verdunstung in dem Verlauf des Experimentes im Koralm-tunnel keine Rolle gespielt hat. Hingegen konnte man anhand der $\delta^{13}\text{C}$ -Entwicklung eine eindeutige Entgasung aus allen Lösungen erkennen, allerdings konnte keine Differenzierung unter den inhibierten Lösungen erkannt werden. Die verschiedenen Inhibitoren, das heißt die Wirkstoffe sowie verschiedenen Produkte (Produzenten, Anbieter) können mittels Infrarotspektroskopie (FT-IR) basierend auf anderen funktionellen chemischen Gruppen in ihren Spektren eindeutig charakterisiert werden („Fingerabdruck“), was eine Unterscheidbarkeit und Qualitätskontrolle ermöglicht. Insgesamt erlaubt der erarbeitete experimentelle Versuchsaufbau mit Blick auf kommerziell verfügbare Inhibitoren, die Effizienz verschiedener Wirkstoffe, verschiedener Produkte und variabler Dosierungen zu testen und deren Anwendung für Tunnel drainagen bei vergleichbaren hydrochemischen Bedingungen (Ionenstärke, Umgebungstemperatur) zu optimieren. Um weitere Verbesserungen und wirtschaftlich-technisch gangbare Lösungen hinsichtlich der Verhinderung von karbonatischen Versinterungen in Tunnelbauwerken zu generieren, werden weitere Experimente im Labor und Gelände notwendig sein. Ein Schritt in dieser Richtung wäre die weitere Verkleinerung des Versuchsaufbaues, der in dieser Reihe der Experimente stattgefunden hat. Ein portabler Rüttler kombiniert mit einer mobilen Sensorik, die im Tunnel aufgebaut werden können, würde einen „Kompakttest“ begünstigen, der an Standorten, an denen problematische Versinterung stattfindet (Tunnel, Pipelines), mit möglichst geringem Aufwand durchgeführt werden kann. Somit könnte man bei ausgesuchten Problemstellen innerhalb relativ kurzer Zeit (1-2 Tage), den am besten geeigneten Inhibitor mit spezifischer Dosierung testen. Besonders wichtig erscheint die minimal effiziente Dosierung aus wirtschaftlichen Gründen. Gerade für diesen Punkt wären weitere (Kompakt)Test auskunftreich, da die Bergwässer mancher Tunnel höhere Dosierungen benötigen als andere, was neben der ortsspezifischen Hydrochemie auch stark von der Fließgeschwindigkeit und der Fließmenge an der jeweiligen Problemstelle abhängt. Ist der Bau der Drainageanlage noch in der Planung, sollte in der Planungsphase über die verwendeten Materialien (Beton, Kunststoffrohre, Folien), verfügbare (grüne) Inhibitoren, die Ausführung einer Dosieranlage und die begleitende Monitoringstrategie nachgedacht werden. Es ist weiters besonders wichtig eine konstante und geringst mögliche Dosierung durchzuführen. Außerdem sollte bei diesen Kompakttests ein Monitoring der Gasphase (CO_2 , Lufttemperatur, relative Luftfeuchte) begleitend durchgeführt werden, da diese sehr oft wichtige Wechselwirkungen hinsichtlich der Fällungsmenge bzw. den Beginn der Fällung aus der Lösung anzeigt (Ausgasen von CO_2 , Verdunstung). Eine Anlagen- bzw. Tunnel-spezifische und systematische Herangehensweise an das Thema Versinterung und Inhibitoren ist basierend auf den neuen Erkenntnissen jedenfalls zu empfehlen.

Literaturverzeichnis

Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Khamis, E., Abd-El-Khalek, D. E., 2008. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits. In: *Desalination* 230 (2008) 314-328.

Anom, 2017. Koralmbahn Graz-Klagenfurt-Koralmtunnel. In: http://www.geoconsult.eu/tl_files/geoconsult/theme/media/img/projects/03%20-%20Baubegleitend/PB_Koralm-Tunnel%20.pdf, Tunnelbau und Geotechnik (2017) Abruf am 19.09.2019.

Antony, A., Low, J. H., Gray, S., Childress, A. E., Le-Clech, P., Leslie, G. 2011. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. In: *Journal of Membrane Science* 383 (2011) 1-16.

Aquilano, D., Otalora, F., Pastero, L., Gracia-Ruiz, J. M., 2016. Three study cases of growth morphology in minerals: Halite, calcite and gypsum. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 62 (2016) 227-251.

Bakken, V., Schoffel, K., 1996. Semi-Quantitative Study of Chelating Agents Suitable for Removal of Scale. In: *Rev. Institut. Fr. Petroleum* 51 (1996) 151-159.

Banner, J. L., Guilfoyle A., James, E. W., Libby, A., Stern, A., Musgrove, M., 2007. Seasonal variations in modern speleothem calcite growth in Central Texas, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research* 77 (2007) 615-622.

Belarib, Z., Gamby, J., Makhloufi, L., Sotta, B., Tribollet, B., 2013. Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. In: *Journal of Crystal Growth* 386 (2014) 208-214.

Boch, R., Dietzel, M., Reichl, P., Leis, A., Baldermann, A., Mitermayr, F., Pölt, P., 2015. Rapid ikaite (CaCO₃ * 6H₂O) crystallization in a man-made river bed: Hydrogeochemical monitoring of rarely documented mineral formation. In: *Applied Geochemistry* 63 (2015) 366-379.

Brand, W. A., Geilmann, H., Crosson E. R., Rella, C. W., 2009. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ²H and δ¹⁸O of pure water samples alcohol/water mixtures. In *Rapid Commun Mass Spectrom* 23 (2009) 1879-1884.

Chaussemier, M., Pourmohtasham, E., Gelus, D., Pécou, N., Perrot, H., Lédion, J., Cheap-Charpentier, H., Horner, O., 2015. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. In: *Desalination* 356 (2015) 47-55.

Chen, J., Xu, L., Han, J., Su, M., Wu, Q. 2015. Synthesis of modified polyaspartic acid and evaluation of its scale inhibition and dispersion capacity. In: *Desalination* 358 (2015) 42-48.

Chen, T., Neville, A., Yuan, M., 2005. Calcium carbonate scale formation-assessing the initial stages of precipitation and deposition. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 46 (2005) 185-194.

Chen, Y., Cui, Y., Barrett, A. G., Chille, F., Lassalle, S., 2019. Investigation of calcite precipitation in the drainage system of railway tunnels. In: *Tunnelling and Underground Space Technology* 84 (2019) 45-55.

Chu, D. H., Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Baek, I. H., Nam, S. C., Yoon, Y., Kim, S. H., Jeong, S. K., 2013. CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system. In: *The Royal Society of Chemistry Advances* 3 (2013) 21722-21729.

De Yoreo, J. J., Zepeda-Ruiz, L. A., Friddle, R. W., Qiu, S. R., Wasylenki, L. E., Chernov, A. A., Gilmer, G. H., Dove, P. M., 2009. Rethinking Classic Crystal Growth Models through Molecular Scale Insights: Consequences of Kink-Limited Kinetics. In: *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 5135-5144.

Della Porta, G., 2015. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature. In: *Geological Society, London, Special Publications* 418 (2015) 17-68.

Didymus, J. M., Mann, S., Benton, W. J., Collins, I. R., 1995. Interaction of Poly (alpha, beta-aspartate) with Octadecylamine Monolayers: Adsorption Behavior and Effects on CaCO₃ Crystallization. In: *Langmuir* 11 (1995) 3130-3136.

Dietzel, M., Purgstaller, B., Leis, A., Reichel, P., Stadler, H., Niedermayr, A., Rinder, T., Wagner, H., 2013. Current challenges for scaling of tunnel drainage systems - Modelling approaches, monitoring tools and prevention strategies/Aktuelle Herausforderungen bei der Versinterung von Tunneldränagen - Modellierungsansätze, Monitoringwerkzeuge und Präventionsstrategien. In: *Geomechanics and Tunnelling* 6 (2013) 743-753, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & Co. KG, Berlin.

Ehle, F., 2019. Entwicklungs- und Vertriebsgesellschaft mbH, D-04827 Gerichshain. In: <https://ehle-hd.com/#>, Produktinformationen, Produkte, Abruf am 19.09.2019.

Ehrenberg, C. G., 1838. Die Infusionsthierchen als vollkommene Organismen. In: *Ein Blick in das tiefere organische Leben der Natur*. Verlag von Leopold Voss, Leipzig, 1-64 .

Farmer, V. C., 1974. The Infrared Spectra of Minerals; Mineralogical Society of Great Britain and Ireland 4 (1974).

Ferguson, R., 2011. Thermodynamics and kinetics of cooling water treatment. In: Association of Water Technologies Annual Meeting, 14-17. September, Atlanta, USA (2011).

Finster, M., Clark, C., Schroeder, J., Martino, L., 2015. Geothermal produced fluids: Characteristics, treatment technologies, and management options. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 50 (2015) 952-966.

Gamisch, T., und Girmscheid, G., 2007. In: Versinterungsprobleme in Bauwerksentwässerungen. 1. Auflage, Bauwerk Verlag GmbH, Berlin (2007).

Geib, M., Wielenberg, M., Lenz, J., 2002. Reinigung von Abwasserkanälen durch Hochdruckspülungen. In: Schriftreihe aus dem Institut für Rohrleitungsbau Oldenburg, Vulkan 2. Auflage, Essen (2002) 14-20.

Gill, J., S., 1996. Development of Scale Inhibitors. In: Proc. Corrosion 96, NACE Conference paper 229 (1996) 18. NACE, Texas, USA.

Girmscheid, G., Gamisch, T., Klein, T., Meinschmidt, A., 2003. Versinterung von Tunneldrainagen – Mechanismen der Versinterungsentstehung. In: Bauingenieur 78 (2003) 292-300.

Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Echlin, P., Lyman, C., Lifshin, E., 2013. In: Scanning Electron Microscopy and X Ray Microanalysis, (2013) 454-465.

Gower, L. B., Odom, D. J., 2000. Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. In: Journal of Crystal Growth 210 (2000) 719-734.

Guo, X-H., Xu, A-W., Yu, S-H., 2008. Crystallization of Calcium Carbonate Mineral with Hierarchical Structures in DMF Solution under Control of Poly(ethylene glycol)-b-poly(L-glutamic acid): Effects of Crystallization Temperature and Polymer Concentration. In: Crystal Growth & Design 8 (2008) 1233-1242.

Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C., Vaughn, B. H., 2009. Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. In: Rapid Communications in Mass Spectrometry 23 (2009) 2534-2542.

Haklidir, F., T., Haklidir, M., 2017. Fuzzy control of calcium carbonate and silica scales in geothermal systems. In: Geothermics 70 (2017) 230-238.

Harer, G., 2017. Measures for the reduction of sinter formations in tunnels. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 236 (2017).

Hasson, D., Shemer, H., Sher, A., 2011. State of the Art of Friendly „Green“ Scale Control Inhibitors: A Review Article. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011) S. 7601-7607.

Hecky, R. E., Mopper, K., Kilham, P., Degens, E.T. 1973. The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls. In: Marine Biology 19 (1973) 323-331.

Heimbecher, F., 2002. Einsatzkriterien druck geregelter Entwässerungssystemen im Tunnelbau. In: Fortschritt Berichte VDI, Reihe 4, Nr. 177. Düsseldorf: VDI, (2002).

Helalizadeh, A., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., 2000. Mixed salt crystallisation fouling. In: Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 39 (2000) 29-43.

Hoefs, J., 2015. In: Stable Isotope Geochemistry 17 (2015).

Hood, M. A., Landfester, K., Monoz-Espi, R., 2018. Chitosan nanoparticules affect polymorph selection in crystallization of calcium carbonate. In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 540 (2018) 48-52.

Huang, H., Yao, Q., Liu, B., Shan, N., Chen, H., 2017. Synthesis and characterization of scale and corrosion inhibitors with hyper-branched structure and the mechanism. In: New Journal of Chemistry 41 (2017) 12205-12217.

Imani, R., Emami, S. H., Faghihi, S., 2015. Synthesis and characterization of an octaarginine functionalized graphene oxide nano-carrier for gene delivery applications. In: Physical Chemistry Chemistry Physics, 17 (2015) 6328-6339.

Kasaai, M. R., 2008. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. In: Carbohydrate Polymers 71 (2008) 497-508

Kato, A., Jonosono, K., Nagashima, S., 1993. Crystallization of CaCO₃ from Ca(NO₃)₂ solution. 1. Reaction conditions and morphology of CaCO₃. In: Gypsum Lime 248 (1993) 40-44.

Klein, T., Mitschker, A., Moritz, R.-J., Roschig, F., 2003. Verfahren der Härtestabilisation. In: Wirtschaftliche und technische Möglichkeiten der Härtestabilisation des Bergwassers in Entwässerungsanlagen von Tunneln der Schnellfahrstrecken bei DB Netz. Kap. 7. ETH Zürich, Institut für Bauplanung und Baubetrieb, 2003. - Forschungsbericht im Auftrag der Deutschen Bahn AG, DB Systemtechnik (TZ), Konstruktiver Ingenieurbau - TZF 62, Frankfurt am Main, unveröffentlicht.

Klepaker, J., Andrews, J., Vikane, O., Hagen, T.H., 2002. Successful Scale Stimulation Treatment of Subsea Openhole Gravel-packed Well in North Sea. In: International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 20-21.02.2002. Lafayette, Louisiana.

Kobayashi, R., 1993. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. In: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 63 (1993) 410-423.

Kralj, D., Brecevic, L., Kontrec, J., 1997. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution III. Kinetics of transformation. In: *Journal of Crystal Growth* 177 (1997) 248-257.

Kumar, S., Kumar Naiya, T., Kumar, T., 2018. Developments in oilfield scale handling towards green technology - A review. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 169 (2018) 428-444.

Kyzas, G. Z., Sifaka, P. I., Lambropoulou, D. A., Lazaridis, N. K., Bikiaris, D. B., 2013. Poly (itaconic acid) - grafted chitosan adsorbents with different cross-linking for Pb(II) and Cd(II) uptake. In: *Langmuir* 30 (2014) 120-131.

Lang, M., Faimon, J., Pracny, P., Kejíková, S., 2017. A show cave management: Anthropogenic CO₂ in atmosphere of Vypustek Cave (Moravian Karst, Czech Republic). In: *Journal for Nature Conservation* 35 (2017) 40-52.

Lassale, S., 2012. Calcification of drainage water in tunnelsoft he mediterranean LGV by using stabling pellets. In: Internal SNCF document.

Lattemann, S., Höpner, T., 2008. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. In: *Desalination* (2008) 220, 1-15.

Lee, S., Kim, J., Lee, C.-H., 1999. Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules. In: *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 63-74.

Lee, S., Lee, C. H., 2005. Scale formation in NF/RO: mechanism and control. In: *Water Science & Technology* 51 (2005) 267-275.

- Lee, O. H., Lee, B. Y., Lee, J., Lee, H. B., Son, J. Y., Park, C. S. Shetty, K., Kim, Y. C., 2009. Assessment of phenolics-enriched extract and fractions of olive leaves and their antioxidant activities. In: *Bioresource Technology* 100 (2009) 6107-6113.
- Lendi, C., 2019. Enz Technik AG, CH-6074 Giswil. In: <https://www.enz.com/de/unsere-produkte/type/channel-pipe-cleaning/>, Kanal & Rohreinigung, Abruf am 19.09.2019.
- Lin, Y. P., Singer, P. C., 2005. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. In: *Water Research* 39 (2005) 4835-4843.
- Liu, D., Dong, W., Li, F., Hui, F., Lédion, J., 2012. Comparative performance of polyepoxy-succinic acid and polyaspartic on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods. In: *Desalination* 304 (2012) 1-10.
- Liu, Z., Sun, Y., Zhou, X., Wu, T., Tian, Y., Wang, Y., 2011. Synthesis and scale inhibitor performance of polyaspartic acid. In: *Journal of Environmental Science* 23 (2011) 153-155.
- Luetscher, M., Ziegler, F., 2012. CORA - a dedicated device for carbon dioxide monitoring in cave environments. In: *International Journal of Speleology* 41 (2012) 275-283.
- Maidl, B., Abel, F., Vollmann, G., 2004. Untersuchung der Eignung von Härtestabilisatoren in Tunnel drainagen. In: *Taschenbuch für Tunnelbau* 29 (2009) 37-363.
- Mann, S., Didymus, J.M., Sanderson, N. P., Heywood, B. R., Samper, E. J. A., 1990. Morphological influence of functionalized and non-functionalized α,ω -di-carboxylates on calcite crystallisation. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86 (1990) 1873-1880.
- Martinod, A., Euvrard, M., Foissy, A., Neville, A., 2008. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors. In: *Desalination* 220 (2008) 345-352.
- Martinod, A., Neville, A., Euvrard, M., Sorbie, K., 2009. Electrodeposition of calcareous layer: Effects of green inhibitors. In: *Chemical Engineer Science* 64 (2009) 2413-2421.
- Massaro, F. R., Pastero, L., Rubbo, M., Aquilano, D., 2008. Theoretical surface morphology of $\{0\ 11\ \bar{2}\}$ acute rhombohedron of calcite: A comparison with experiments and $\{1\ 01\ \bar{4}\}$ cleavage rhombohedron. In: *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 706-715.
- Meng, H., Zhang, X., Chen, Q., Wei, J., Wang, Y., Dong, A., Yang, H., Tan, T., Cao, H., 2015. Preparation of poly(aspartic acid) superabsorbent hydrogels by solvent-free processes. In: *Journal of Polymer Engineering* (2015).

Miksic, B. A., Kharshan, M. A., Furman, A. Y., 2005. Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials. In: European Symposium on Corrosion Inhibitors (10SEIC) Ferrara, Italy, 2005.

Milosavljevic, N. B., Ristic, M. D., Peric-Grujic, A. A., Filipovic, J. M., Strbac, S. B., Rakocevic, Z. Lj., Kalagasidis Krusic, M. T., 2011. Removal of Cu^{2+} ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study. In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 388 (2011) 59-69.

Moghadas, J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., Sharif, A., 2004. Model study on kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. In: Journal of Petroleum Science and Engineering 44 (2004) 201-217.

N.A.C.E., 2007. Standard Test Method, Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems). In: Time N° - 21208-SG (2007).

Nakamoto, K., Wiley, J., 1978. Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. In: Journal of Organometallic Chemistry 156 (1978) 47-52.

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) In: Chemical Geology 340 (2013) 105-120.

Nita, L. E., Chiriac, A. P. Popescu, C. M., Neamtu, I. Alecu, L., 2006. Possibilities for poly(aspartic acid) preparation as biogradable compound. In: Journal of optoelectronics and advanced materials 8 (2006) 663-666.

Okrusch, M., Matthes, S., 2010. Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 8. Auflage Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (2010).

Oliveira, D. F., Santos, R. S., Machado, A. S., Silva, A. S. S., Anjos, M. J., Lopes, R. T., 2019. Characterization of scale deposition in oil pipelines through X-Ray Microfluorescence and X-Ray microtomography. In: Applied Radiation and Isotopes 151 (2019) 247-255.

Opgenorth, H. J., 1987. Umweltverträglichkeit von Polycarboxylaten. In: Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 366-369.

Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6 (A43), 497.

Pervov, A. G., 1991. Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis systems operation. In: Desalination 83 (1991) 77-118.

Plummer, N. L., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. In: Geochimica et Cosmochimica Acta 6 (1982) 1011-1040.

Quan, Z., Chen, Y., Wang, X., Shi, C., Liu, Y., Ma, C. F., 2008. Experimental Study on Scale Inhibition Performance of a Green Scale Inhibitors Polyaspartic Acid. In: Science China B. Chem. 51 (2008) 695-699.

Reichwein, 1991. Reinigung von Tunnelentwässerungsanlagen. In: Fortbildung; Besprechung „Tunnel“ für Fachbeauftragte und Sachbearbeiter von 24.09 bis 25.09.1991 in Fulda, TOP 12: Reinigung von Tunnelentwässerungsanlagen. - Bericht: Reichwein, B3301 - BD Frankfurt am Main; unveröffentlicht.

Rinder, T., Dietzel, M., Leis, A., 2013. Calcium carbonate scaling under alkaline conditions - Case studies and hydrochemical modelling. In: Applied Geochemistry 35 (2013) 132-141.

Rodriguez-Blanco, J. D., Sand, K. K., Benning, L. G., 2016. ACC and Vaterite as Intermediates in the Solution-Based Crystallization of CaCO₃. In: New Perspective on Mineral Nucleation and Growth (2016) 93-111.

Rosman, K. J. R., Taylor, P. D. P., 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances. In: Pure Applied Chemistry 70 (1998) 217-235.

Sanati, M., Andersson, A., 1992. Drift study of the oxidation and the ammoxidation of toluene over a TiO₂ (B)- supported vanadia catalyst. In: Journal of Molecular Catalysis 81 (1993) 51-62.

Schmidt, P., (1994). Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, 810 S., Renningen-Malmsheim (Expert-Verlag).

Schmidt, R., Fitzek, H., Nachtnebel, M., Mayrhofer, C., Schroettner, H., Zankel, A. 2019. The Combination of Electron Microscopy, Raman Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy for the Investigation of Polymeric Materials. In: Macromolecular Symposia 384 (2019) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Schweinsberg, M., Hater, W., Verdes, J., 2003. New Stable Biodegradable Scale Inhibitor Formulations for Cooling Water: Development and Field Tests. In: Presented at the 64th International Water Conference, Pittsburgh, PA, 19-23.10.2013.

Sclavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R., Laurent, M., Thyron, F. C., 1999. Quantification of maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. In: *Polymer* 41 (2000) 1989-1999.

Sethmann, I., Putnis, A., Grassmann, O., Löbmann, P., 2005. Observation of nano-clustered calcite growth via a transient phase mediated by organic polyanions: A close match for biomineralization. In: *American Mineralogist* 90 (2005) 1213-1217.

Shaw, S. S., and Sorbie, K. S., 2014. Synergistic properties of phosphonate and polymeric scale inhibitor blends for barium sulphate inhibition. In: SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition. 14-15.05.2014. Aberdeen, Scotland.

Sigg, L., Stumm, W., 1996. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. In: *Aquatische Chemie*, 4., durchgesehene Auflage Zürich: vdf; Stuttgart: Teubner, 1996.

Sikes, C. S., Wierzbicki, A., Fabry, V. J., 1994. From atomic to global scales in biomineralization. In: *Bulletin de l'Institut Oceanographique*, Monaco 14, 1-47.

Siva, T., Muralidharan, S., Sathiyarayanan, S., Manikandan, E., Jayachandran, M., 2017. Enhanced Polymer Induced Precipitation of Polymorphous in Calcium Carbonate: Calcite Aragonite Vaterite Phases. In: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 27 (2017) 770-778.

Skoog, D. A., Holler, F.J. Crouch, S. R., 2013. *Instrumentelle Analytik - Grundlagen-Geräte-Anwendungen 6* (2013) Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., Genzel, C., 2009: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, 580 S., Wiesbaden (Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden).

Stokes, D. J., 2008. *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2008.

Stranski, I. N., 1950. Über die Energieschwelle beim Kristallwachstum. In: *Die Naturwissenschaften* 37 (1950) 289-296.

Sugawara, A., Kato, T., 2000. Aragonite CaCO₃ thin-film formation by cooperation of Mg²⁺ and organic polymer matrices. In: *Chemical Communications* (2000) 487-488.

Sumper, M., Kröger, N., 2004. Silica formation in diatoms: the function of long-chain polyamines and silaffins. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 2059-2065.

Sun, Y., Xiang, W., Wang, Y., 2009. Study on polyepoxysuccinic acid reverse osmosis scale inhibitor. In: *Journal of Environmental Science* 21 (2009) 573-575.

Swift, D. M., Wheeler, A. P., 1992. Evidence of an Organic Matrix from Diatom biosilica. In: *Journal of Phycology* 28 (1992) 202-209.

Taylor, M. P., Drysdale, R. N., Carthew, K. D., 2004. The formation and environmental significance of calcite rafts in tropical tufa-depositing rivers of northern Australia. In: *Sedimentology* 51 (2004) 1089-1101.

Urey, H. C., Brickwedde, F. G., Murphy, G. M., 1932. A Hydrogen Isotope of Mass 2 and its Concentration. In: *Physical Review* 40 (1932).

Vazirian, M. M., Charpentier, T. V. J., Oliveira Penna, M., Neville, A., 2016. Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 137 (2016) 22-32.

Verraest, D. L., Peters, J. A., Bekkum, H., Rosmalen, G. M., 1996. Carboxymethyl inulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation. In: *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (1996) 55-62

Wang, H., Zhou, Y., Yao, Q., Ma, S., Wu, W., Sun, W., 2014. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance. In: *Desalination* 340 (2014) 1-10.

Westin, J. K., Rasmuson, A. C., 2005. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 282 (2005) 359-369.

Wisotzky, F., 2011. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. In: *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrochemische Modellierung* 69-75, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.

Woodward, C., Davidson, E. A., 1968. Structure-function relationships of protein polysaccharide complexes: specific ion-binding properties. In: *Proceedings of the National Academy of Science of the U.S.A.* 60 (1968) 201-205.

Xu, X. R., Cai, A. H., Liu, R., Pan, H. H., Tang, R. K., Cho, K., 2008. The roles of water and poly-electrolytes in the phase transformation of amorphous calcium carbonate. In: *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 3779-3787.

Yang, D., Qi, L., Ma, J., 2003. Well-defined star-shaped calcite crystals formed in agarose gels. In: *Chemical Communications*, (2003) 1180-1181.

Zenker, W. 1972. Infrared study of methylene group absorptivities in polar straight chain aliphatic compounds. In: *Analytical Chemistry*, 44 (1972) 1235-1239.

Anhang

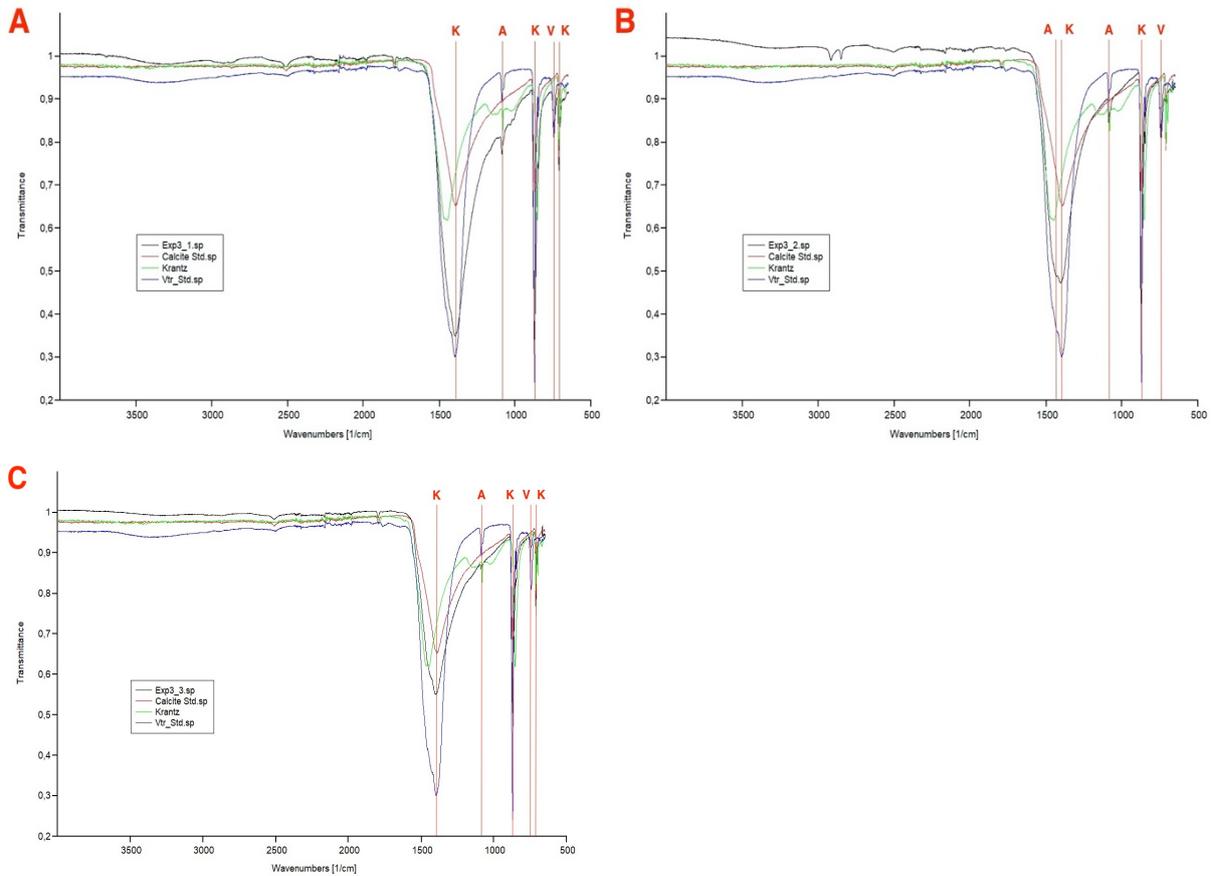


Abbildung A1: FT-IR Spektren der Proben der Bodensätze aus den Lösungen mit (A) PASP-C sind drei signifikante Peaks von Kalzit bei Wellenzahlen von 1420, 876 und 712 cm^{-1} (Durchlässigkeit von 35, 40 und 70 Gew. %), ein Aragonit-Peak (1084 cm^{-1}) und ein Vaterit-Peak (744 cm^{-1}) zu erkennen; (B) PASP-T sind zwei Kalzit-Peaks bei Wellenzahlen von 1420 und 870 cm^{-1} (Durchlässigkeit von 50 und 45 Gew. %), zwei Aragonit-Peaks (1473 und 1084 cm^{-1}) und ein Vaterit-Peak (744 cm^{-1}) zu erkennen und (C) PASP-S sind drei signifikante Peaks von Kalzit bei Wellenzahlen von 1420, 876 und 712 cm^{-1} (Durchlässigkeit von 55, 40 und 75 Gew. %), ein Aragonit-Peak (848 cm^{-1}) und ein Vaterit-Peak (744 cm^{-1}) zu erkennen und wurden mit den Referenzspektren von Kalzit, Aragonit und Vaterit im Experimentes 3 verglichen; schwarzes Spektrum ist der Bodensatz; rotes Spektrum ist ein Kalzit-Standard; grünes Spektrum ist ein Aragonit-Standard; blaues Spektrum ist ein Vaterit-Standard (K = Kalzit; A = Aragonit; V = Vaterit)

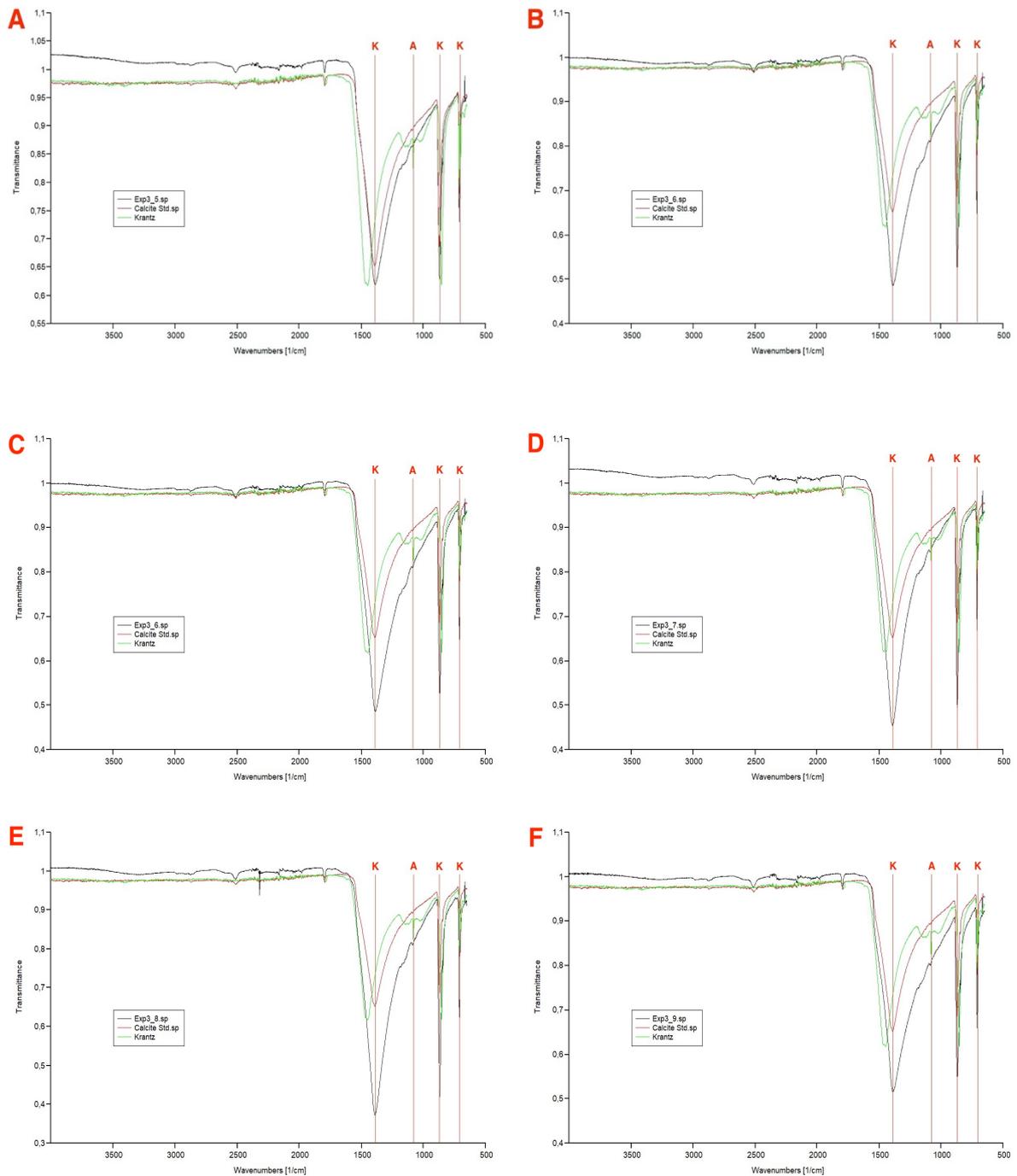


Abbildung A2: FT-IR Spektren der Proben der Bodensätze aus den Lösungen mit (A) PASP-B; (B) Chito-D; (C) Chito-T; (D) MA-AA; (E) HPMA und (F) Kontrolllösung des Experimentes 3 im Vergleich zu den Referenzspektren von Kalzit und Aragonit zeigen drei typische Kalzit-Peaks bei Wellenzahlen von 1420, 876 und 712 cm^{-1} mit Durchlässigkeit von 40 - 60 Gew. % und einen Aragonit-Peak (848 cm^{-1}) mit einer Durchlässigkeit von ~ 80 Gew. %; schwarzes Spektrum ist der Bodensatz; rotes Spektrum ist ein Kalzit-Standard; grünes Spektrum ist ein Aragonit-Standard