

Synthesen und kalorimetrische Studien ausgewählter Kupfer-Sulfat-, -Phosphat- und -Arsenatminerale

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität

von M.Sc. (Geology) Arne Henning Zittlau

geboren am 28.04.1982 in Marburg (Lahn)

Gutachter

1. Prof. Dr. Juraj Majzlan, Jena
2. Prof. Dr. Kai Uwe Totsche, Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 02.07.2014

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand aus dem Thema meiner Masterarbeit „Syntheses and calorimetric studies of selected copper sulfate hydroxides“. In dieser Arbeit wurden die Syntheseanweisungen für Brochantit und Posnjakit entwickelt, sowie versucht, das Mineral Wroewolfeit, welches ein Dimorph des Langits ist (Dabinett et al., 2008), zu synthetisieren. Zudem wurden in der Masterarbeit die Bildungsenthalpien der Phasen Brochantit und Posnjakit bestimmt. In der vorliegenden Dissertation wurden diese Bildungsenthalpien der Phasen Brochantit und Posnjakit nochmals gemessen und mit Wärmekapazitätsmessungen erweitert bzw. die Entropien bestimmt. Zusätzlich konnte im Rahmen dieser Arbeit mit dem Mineral Antlerit ein weiteres Kupfersulfathydroxid phasenrein synthetisiert und thermodynamisch untersucht werden. Die thermodynamischen Untersuchungen dieser drei Phasen und eine umfassende Literaturrecherche führten schließlich zur Publikation „Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite“ (Zittlau et al., 2013). Der Vollständigkeit halber werden die Ergebnisse der Masterarbeit in dieser Dissertation in den folgenden Kapiteln dargestellt:

- Kapitel 2.1.1. „Nasschemische Synthesen“ (Abschnitte: Brochantit, Posnjakit)
- Kapitel 3.1.2. „Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und Posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)“
- Kapitel 3.1.3. „Langit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Wroewolfeit)“

Erste Ergebnisse der Dissertation wurden in Zittlau et al. (2013) veröffentlicht. Diese Ergebnisse sind in folgenden Kapiteln gezeigt:

- Kapitel 3.2.3. ohne Langit (Abb. 3.13. (A-C)), 5.2. Thermochemische Kreisrechnungen (Ergebnisse Lösungskalorimeter), die Tabellen 5.1. und 5.2. (ohne Langit)
- Kapitel 3.3.1. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der Phasen Antlerit, Brochantit (MDO_1 , MDO_2), Posnjakit, Chalkanthit und Tenorit
- Kapitel 3.3.2. Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie der Sulfate, Abb. 3.11. ohne Erklärung der Absorptionsbanden
- Kapitel 5.4. Ergebnisse Physical Property Measurement System der Sulfate ohne Langit sowie die Abb. 5.6., Tab. 5.6., 5.7. und 5.8., Tab. 5.14. nur Antlerit, Brochantit und Posnjakit
- Kapitel 6.1. „Sulfate“ ohne 6.1.6. „Langit“, Abb. 6.1. nur Antlerit, Brochantit und Posnjakit.
- Kapitel 7.1. Predominanz- und Stabilitätsdiagramme der Sulfate Abb. 7.1. mit Erklärung.

Des Weiteren wurden Bachelorarbeiten von Felix Tuscher und Wiebke Graf im Zusammenhang mit dieser Dissertation angefertigt. Die Inhalte dieser Arbeiten wurden in dieser Dissertation jedoch nicht verwendet.

In allen Tabellen der vorliegenden Dissertationsschrift wurden die dezimalen Komma-Trennzeichen durch einen Punkt „.“ ersetzt, um diese Tabellen für den anglistischen Gebrauch zu vereinfachen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Prof. Dr. Juraj Majzlan initiiert. Für seine Betreuung, Hilfestellung sowie die stets offene Tür und die offenen Ohren für meine Fragen möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Der gleiche Dank gilt PD Dr. Klaus-Dieter Grevel, der in der Abwesenheit von Prof. Majzlan meine Betreuung übernahm. Außerdem möchte ich mich für seine ausgesprochene Ausdauer und Geduld sowie intensiven Diskussionen bedanken.

Bei Prof. Dr. Kai Uwe Totsche möchte ich mich herzlichst für seine Bereitschaft bedanken, als möglicher Zweitgutachter benannt zu werden. Ebenso bedanke ich mich für die zur Verfügung gestellte Zeit und die wertvollen Hinweise zu dieser Arbeit.

Diese Arbeit wäre ohne Hilfestellungen und Betreuung an den verschiedensten analytischen Geräten nicht möglich gewesen. Daher gilt mein besonderer Dank:

Prof. Dr. Brian F. Woodfield, Prof. Dr. Juliana Boerio-Goates, Quan Shi und Jacob Schliesser, (Department of Chemistry, Brigham Young University Provo, USA) für die PPMS Messungen.

Dr. Maria Wierzbicka-Wieczorek (Friedrich-Schiller-Universität Jena) für die SC-XRD-Messungen und Verfeinerungen an der Universität Wien.

Gabriele Sentis (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fachbereich anorganische Chemie) für die FT-IR-Messungen.

Dr. Arkadiusz Wieczorek (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fachbereich: Hydrogeologie) für die Voreinstellung am SEM.

Dem Wasseranalytik-Labor unter der Leitung von Dr. Dirk Merten (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fachbereich: Angewandte Geologie) für die ICP-OES, LA-ICP-MS und IC Messungen.

Dr. Kilian Pollok, (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fachbereich Analytische Mineralogie der Mikro- und Nanostrukturen) für die TEM-Messungen.

Dr. Michael Abratis und Dipl. Min. Stefan Kiefer, (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fachbereich: Allgemeine und Angewandte Mineralogie) für die Messungen an der EMPA.

Ferner bedanke ich mich ganz herzlich bei allen nicht namentlich genannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena und ganz besonders bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Mineralogie für deren Unterstützung.

Meiner Ehefrau Helga danke ich von ganzem Herzen für ihre Geduld und Unterstützung sowie meinen Eltern für vielfältige Anregungen.

Abschließend bedanke ich mich nochmals bei Prof. Juraj Majzlan, der dieses Projekt, das durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert wurde (MA 3927/8-1), beantragt hat.

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation beinhaltet die Erstellung eines in sich konsistenten thermodynamischen Datensatzes für verschiedene sekundäre Kupferminerale. Hierzu wurden die Cu-Sulfate Antlerit, Brochantit und Posnjakit, die Cu-Phosphate Libethenit und Pseudomalachit sowie das Cu-Arsenat Olivenit synthetisiert. Da es nicht gelungen ist, das Kupfersulfatdihydrat Langit bzw. das Dimorph Wroewolfeit herzustellen, wurde für Langit eine natürliche Probe verwendet. Diese Proben wurden mit analytischen Methoden charakterisiert (Röntgendiffraktometrie, Einkristall-Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie). Mit kalorimetrischen Messmethoden (Säure-Lösungskalorimetrie; PPMS-Tieftemperatur-Wärmekapazitätsmessungen) konnten die folgenden thermodynamischen Standardgrößen der oben genannten Phasen bestimmt werden:

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
<i>Sulfate</i>			
Antlerit (Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄)	-1733.6±5.3	274.3±2.7	-1453.6±5.4
Brochantit (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆)	-2194.4±7.0	343.1±3.4	-1824.9±7.1
Posnjakit (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·H ₂ O)	-2468.2±7.0	390.9±3.9	-2043.4±7.1
Langit (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O)	-2762.3±7.1	397.9±4.0	-2270.0±7.2
<i>Phosphate</i>			
Libethenit (Cu ₂ PO ₄ (OH))	-1385.7±4.3	162.2±1.6	-1229.7±4.3
Pseudomalachit (Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄)	-3230.1±10.5	374.5±3.7	-2823.0±10.6
<i>Arsenate</i>			
Olivenit (Cu ₂ AsO ₄ (OH))	-1000.3±4.6	179.5±1.8	-851.1±4.7

Mit den erhobenen thermodynamischen Daten wurde die Lawrence-Livermore-National-Laboratory-Datenbank (LLNL-Datenbank) um diese Minerale ergänzt. Auf dieser Datenbank basieren die häufig genutzten geochemischen Modellierungsprogramme PhreeqC und Geochemist's Workbench. Mit Hilfe dieser Modellierungsprogramme wurden die Stabilitäten und Bildungsbedingungen der sekundären Cu-Minerale berechnet. Es wurden mehrere Wasserproben aus Gewässern des Bergbaudistrikts Ľubietová (zentrale Slowakei) entnommen sowie einige Mineralkrusten und Gesteinsproben auf der Halde Podlipa gesammelt. Die modellierten Mineralvergesellschaftungen wurden mit den tatsächlichen Paragenesen auf den Halden verglichen. Abschließend wurde eine sogenannte inverse Modellierung durchgeführt, um den Ursprung der Kupferverunreinigung in den Wässern aus dem Bergbauggebiet zu identifizieren.

Abstract

This thesis contains an internal consistent thermodynamic dataset, which was derived for selected secondary copper minerals. To create the database the following minerals were synthesized: Cu-sulfates as antlerite, brochantite, and posnjakite, Cu-phosphates as libethenite and pseudomalachite, and the Cu-arsenate olivenite. It was not possible to synthesize a copper-sulfate-dihydrate, neither langite nor the dimorph wroewolfeite, hence a natural sample of langite was used. These samples were characterized by analytical methods e. g. powder X-ray diffraction, single crystal X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and Fourier transformed infrared spectroscopy. Using calorimetric measurement methods (acid-solution calorimetry and Physical Property Measurement System low-temperature heat capacity measurements) the following thermodynamic properties were determined:

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
<i>sulfates</i>			
antlerite (Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄)	-1733.6±5.3	274.3±2.7	-1453.6±5.4
brochantite (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆)	-2194.4±7.0	343.1±3.4	-1824.9±7.1
posnjakite (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·H ₂ O)	-2468.2±7.0	390.9±3.9	-2043.4±7.1
langite (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O)	-2762.3±7.1	397.9±4.0	-2270.0±7.2
<i>phosphates</i>			
libethenite (Cu ₂ PO ₄ (OH))	-1385.7±4.3	162.2±1.6	-1229.7±4.3
pseudomalachite (Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄)	-3230.1±10.5	374.5±3.7	-2823.0±10.6
<i>arsenate</i>			
olivenite (Cu ₂ AsO ₄ (OH))	-1000.3±4.6	179.5±1.8	-851.1±4.7

These thermodynamic data were used to supplement the Lawrence Livermore National Laboratory database (LLNL-database). This database is used for common geochemical modeling programs as PhreeqC and Geochemist's Workbench. With these programs the stabilities of the aforementioned secondary copper minerals were modeled. Some water samples as well as some mineral and rock samples were collected from an ancient copper mine area in Ľubietová (central Slovakia). The modeled mineral assemblages were compared to the authentic parageneses on the dumps of Podlipa. Finally, a so-called inverse modeling was performed to identify the origin of the copper pollution in the waters from the mining area.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	S. 1
1.1.	Geologischer Überblick	S. 3
1.2.	Erzmineralisation	S. 4
1.2.1.	Podlipa.....	S. 4
1.2.2.	Gesteins- und Wasserproben.....	S. 5
2.	Synthesen und Analytik – Methodik	S. 7
2.1.	Phasen für thermodynamische Untersuchungen	S. 7
2.1.1.	Nasschemische Synthesen	S. 8
2.1.2.	Hydrothermale Synthesen	S. 9
2.2.	Charakterisierung	S. 11
2.2.1.	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	S. 11
2.2.1.1.	Pulver-Röntgendiffraktometrie	S. 11
2.2.1.2.	Einkristall-Röntgendiffraktometrie	S. 14
2.2.2.	Elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden.....	S. 14
2.2.2.1.	Rasterelektronenmikroskopie	S. 14
2.2.2.2.	Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analytik.....	S. 15
2.2.2.3.	Transmissionselektronenmikroskopie	S. 15
2.2.3.	Spektroskopische Untersuchungsmethoden	S. 15
2.2.4.	Wasseranalytik – Karbonat-Bestimmung.....	S. 16
3.	Synthesen und Analytik – Resultate	S. 17
3.1.	Synthese-Experimente	S. 17
3.1.1.	Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$)	S. 17

3.1.2.	Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und Posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	S. 18
3.1.3.	Langit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Wroewolfeit).....	S. 19
3.1.4.	Olivinit ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$).....	S. 20
3.1.5.	Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$).....	S. 22
3.1.6.	Pseudomalachit ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$).....	S. 25
3.1.7.	Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), KH_2PO_4 und KH_2AsO_4	S. 28
3.2.	Analytik – natürliche Proben.....	S. 29
3.2.1.	Gesteinsproben.....	S.29
3.2.2.	Bestimmung der sekundären Mineralkrusten.....	S. 31
3.2.3.	Langit.....	S. 32
3.2.4.	TEM-Untersuchung.....	S. 33
3.2.5.	Wasserproben.....	S. 38
3.3.	Proben für kalorimetrische Untersuchungen.....	S. 42
3.3.1.	Rietveld-Verfeinerung (TOPAS).....	S. 42
3.3.2.	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.....	S. 47
3.3.2.1.	Sulfate.....	S. 47
3.3.2.2.	Phosphate und Arsenate.....	S. 50
3.3.3.	SEM-Untersuchung.....	S. 52
3.3.3.1.	Sulfate.....	S. 52
3.3.3.2.	Phosphate und Arsenate.....	S. 53
3.3.4.	Langit-Kristalle.....	S. 54
4.	Kalorimetrie – Methodik.....	S. 59
4.1.	Thermodynamische Grundlagen.....	S. 59

4.2.	Säurelösungskalorimeter IMC-4400	S. 60
4.2.1.	Aufbau Säurelösungskalorimeter IMC-4400	S. 60
4.2.2.	Einbau des Setups in das Säurelösungskalorimeter	S. 61
4.2.3.	Probenmessung.....	S. 62
4.2.4.	Kalibration	S. 63
4.3.	Physical Property Measurement System (PPMS)	S. 64
4.3.1.	Aufbau des Physical Property Measurement Systems (Kryostat)	S. 64
4.3.2.	Einbau des Physical Property Measurement Systems	S.65
4.3.3.	Probenmessung.....	S. 67
4.3.4.	Kalibration	S. 67
5.	Kalorimetrie – Resultate	S. 68
5.1.	Auswertung Lösungskalorimeterie.....	S. 68
5.2.	Thermochemische Kreisrechnungen (Ergebnisse Lösungskalorimeter)	S. 71
5.3.	Auswertung Physical Property Measurement System	S. 77
5.4.	Ergebnisse Physical Property Measurement System	S. 80
5.5.	Zusammenfassung der thermodynamischen Ergebnisse	S. 89
6.	Kalorimetrische Ergebnisse – Diskussion	S. 90
6.1.	Sulfate	S. 90
6.1.1.	Antlerit.....	S. 90
6.1.2.	Strukturelle und chemische Beziehung von Langit und Posnjakit	S. 93
6.1.3.	Thermodynamische Daten für die Phasen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	S. 93
6.1.4.	Brochantit.....	S. 94
6.1.5.	Posnjakit.....	S. 96

6.1.6.	Langit	S. 97
6.2.	Arsenate und Phosphate	S. 97
6.2.1.	Olivenit	S. 97
6.2.2.	Libethenit	S. 98
6.2.3.	Pseudomalachit	S. 98
6.3.	Zusammenfassung der existierenden thermodynamischen Werte	S. 99
6.4	Ergänzungen der thermodynamischen Datenbanken.....	S. 100
7.	Geochemische Modellierung	S. 102
7.1.	Predominanz-Diagramme	S. 102
7.1.1.	Sulfate	S. 103
7.1.2.	Phosphate und Arsenate	S. 104
7.2.	Forward-Modellierung.....	S. 106
7.2.1.	Sättigungsindices von den Wasseranalysen.....	S. 107
7.2.2.	Verwitterung von Pyrit und Chalkopyrit	S. 111
7.2.3.	Verwitterung von Hydroxylapatit und Chalkopyrit	S. 117
7.3.	Inverse Modellierung	S. 118
8.	Ausblick.....	S. 128
9.	Literaturverzeichnis	S. 131
10.	Anhang.....	A1-A54

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1.: Geographische Lage des Bergbaudistrikts Ľubietová in der Slowakei sowie die Lokation der Halde Podlipa in der Nähe des Ortes Ľubietová (Kartendaten: www.geodata.sk, verwendetes Koordinatensystem: S-JTSK Krovak East North).S. 2
- Abb. 1.2.: Vereinfachte tektonische Karte der Slowakei verändert nach Konečný und Lexa (1984).S. 3
- Abb. 1.3.: Skizze der Lagerstätte Podlipa in Ľubietová. Der Maria-Empfängnis-Stollen und der Jacobs-Stollen liegen im Übergangsbereich der supergenen und hypogenen Zone.S. 4
- Abb. 1.4.: Übersichtskarte des Bergbaugesbietes Podlipa verändert nach Andráš et al. (2007). In die Karte sind die Probenentnahmestellen der Wässer (L1 – L5) eingetragen. Die Gesteinsproben stammen von der größten Halde nord-östlich des Jacobs-Stollens (Wasserproben L3 – L5).S. 6
- Abb. 2.1.: Ansicht der auseinander gebauten "Bombe". Der weiße Korpus ist das PTFE-Inlay. ...S. 10
- Abb. 3.1.: End-Produkte der in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert hergestellten Syntheseprodukte: Brochantit (grüne Quadrate), Posnjakit (hellblaue Rauten), Tenorit (braune Quadrate), Gemisch aus Tenorit und Brochantit (olivgrüne Rauten) sowie Gemisch aus Brochantit und Posnjakit (türkisfarbene Dreiecke).S. 18
- Abb. 3.2.: Die Probe Az_PO4_17 zeigt das Phasengemisch aus Clinoatacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) und Ludjibait ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$).S. 23
- Abb. 3.3.: Geöffnete Druckbombe der Probe Az_PO4_33. Der Durchmesser des Inlay beträgt ca. 4 cm. A zeigt die grünen bis dunkelgrünen Partikel (Psm), wohingegen B den Bodensatz in der Bombe zeigt, welcher eine Mischung von grünen (Psm) und schwarzen Partikeln (Ten) ist.S. 26
- Abb. 3.4.: Synthetischer Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sowie KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 für die Lösungskalorimetrie. A und B zeigen die Chalkanthit- ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Kristalle, wobei B einen Keimkristall zeigt und A das Resultat der Weiterzüchtung eines Keimkristalls ist. C zeigt einen KH_2PO_4 -Kristall und D einen KH_2AsO_4 -Kristall.S. 28
- Abb. 3.5.: Die Hellfeld-Aufnahme (oben) zeigt brekzienartige Minerale in einer Matrix aus Schichtsilikaten. Die Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren (unten) zeigt die Identifizierung der Minerale Plagioklas, Muskovit und Quarz.S. 29
- Abb. 3.6.: Das XRD-Pattern der Gesteinsanalyse der Probe Az_Podlipa_00. Mit dem Programm TOPAS (Bruker AXS) konnte die Gesteinszusammensetzung quantitativ bestimmt werden. Die Peak-Positionen sind unterhalb des Röntgen-Diffraktogramms gezeigt: blau = Muskovit, schwarz = Quarz, pink = Illit und grün = Andesin. Im ternären Diagramm (verändert nach Füchtbauer und Müller, 1970) sind die prozentualen Gesteinszusammensetzungen geplottet.S. 30

- Abb. 3.7.: Ausgewählte Handstücke der Halde Podlipa. A zeigt massige rote Krusten der Probe Podlipa 7. B zeigt die Probe Podlipa 4 mit schwarzen als auch hellgrünen Krusten. ...S. 32
- Abb. 3.8.: (A) Massige Langit-Bildung im Jacobs-Stollen (Foto: J. Majzlan, 2013). (B) Verwachsene Langit-Kristalle mit Schichtsilikaten (1) und elementarem Kupfer (2).S. 33
- Abb. 3.9.: Ein periodischer Bachlauf, der aus den Halden von Podlipa gespeist wurde. Aus diesem Bachbett stammt die Gesteinsprobe (AzT1), die für die TEM-Untersuchungen benutzt wurde.S. 33
- Abb. 3.10.: SEM-Aufnahmen des hellgrünen Niederschlages auf der Probe AzT1 (oben). Das Ergebnis des EDX-Messpunktes 14 (unten) zeigt den Chemismus in diesem Punkt.S. 35
- Abb. 3.11.: Hellfeldaufnahmen der Probe AzT1. Links die untersuchten Partikel bestehend aus Mineralgemischen, rechts idiomorphe und hypidiomorphe Kupferkristalle mit Biotit.S. 36
- Abb. 3.12.: Schichtsilikate mit angelagertem Kupfer (oben links). Das Elektronenbeugungsbild (oben rechts) zeigt die indizierten Reflexe der Netzebenen des Kupfers. Weitere Reflexe gehören zu Biotit. Die untenstehende EDX-Analyse zeigt elementares Kupfer an (mit Titan vom Probenträger). S. 36-37
- Abb. 3.13.: Schichtsilikate mit angelagertem Kupfer (oben links). Das Elektronenbeugungsbild (oben rechts) zeigt die indizierten Reflexe (hkl) des Biotits. Weitere Reflexe gehören zu Kupfer [227]. Die Edx-Analyse (unterm) zeigt Biotit mit etwas Kupfer und Ti-Netzchen. . S. 37-38
- Abb. 3.14.: Die Kupferkonzentration der Stollenwässer übersteigt den Richtlinienwert der Trinkwasserverordnung der (WHO) um das 5- bis 7,5-fache.S. 38
- Abb. 3.15.: Das Piper-Diagramm wurde nach der Klassifizierung von Back und Hanshaw (1965) eingeteilt und zeigt für die Wasserproben (L1-L5) der Halde Podlipa die Wasserklassifizierung als Ca-SO₄-Typ.S. 40
- Abb. 3.16.: Schoeller-Diagramm der Wasseranalysen L1-5.S. 41
- Abb. 3.17.: Infrarot-Spektren von Antlerit (Cu₃SO₄(OH)₄), Brochantit (Cu₄SO₄(OH)₆) und Posnjakit (Cu₄SO₄(OH)₆·H₂O). Für Details siehe Text.S. 49
- Abb. 3.18.: Infrarot-Spektren von Pseudomalachit (Cu₅(PO₄)₂(OH)₄), Libethenit (Cu₂PO₄(OH)) und Olivenit (Cu(AsO₄)(OH)). Für Details siehe Text.S. 51
- Abb. 3.19.: SEM-Aufnahmen der Proben Antlerit (A), Brochantit (B), Posnjakit (C) und Langit (D).S. 52
- Abb. 3.20.: SEM-Aufnahmen der Proben Olivenit (A), Libethenit (B) und Pseudomalachit (C).S. 53
- Abb. 3.21.: Die EMPA-Aufnahme (SE-Bild, 20 kV, 20 nA) zeigt die Messungen der Punkte 29-36 auf der natürlichen Probe Langit. Die Messpunkte auf dem Kristall zeigen Vertiefungen, die nach der Messung zurückbleiben.S. 54

- Abb. 3.22.: Kristallstruktur von Langit entlang [001], $c^*=c\cdot\sin\beta$. Links (A) ist das Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984), rechts (B) die Einkristall-Messung dieser Arbeit.S. 57
- Abb. 3.23.: Kristallstruktur von Langit entlang [010], $c^*=c\cdot\sin\beta$. Links (A) ist das Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984), rechts (B) die Einkristall-Messung dieser Arbeit.S. 58
- Abb. 3.24.: Kristallstruktur von Langit entlang [100], $c^*=c\cdot\sin\beta$. Links (A) ist das Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984), rechts (B) die Einkristall-Messung dieser Arbeit.S. 58
- Abb. 4.1.: Vereinfachter Aufbau eines „Isothermal Microcalorimeters“ IMC-4400. Verändert nach Piñeiro et al. (2001).S. 61
- Abb. 4.2.: Vereinfachter Aufbau (links) und Foto (rechts) des Einbaus für das IMC-4400 Säurelösungskalorimeter.S. 61
- Abb. 4.3.: Messkurve einer Auflösungsreaktion von einer KCl-Probe in Wasser. Die wichtigen Punkte t_0 = Start der Messung, t_1 = Beginn der Kurve, t_2 = Ende der Kurve, t_3 = Ende der Messung, B1 = Baseline 1 und B2 = Baseline 2 werden im Text erklärt.S. 63
- Abb. 4.4.: Querschnitt durch den Aufbau des PPMS-Kryostaten. Verändert nach Quantum Design Ltd. (2008).S. 65
- Abb. 4.5.: Vereinfachter Aufbau des PPMS-Einbaus (l.) sowie ein Querschnitt durch die vergrößerte und detailliertere Probenkammer (r.) verändert nach Quantum Design Ltd. (2008). .S. 65
- Abb. 4.6.: Bild des Pucks mit der Probenplattform (links) und stark vereinfachter Aufbau des Pucks (rechts) mit der Plattform und der Position der Probe. (Verändert nach Dachs, 2011).S. 66
- Abb. 4.7.: Herstellung des selbst geformten Containers mit Hilfe einer Kupferfolie (verändert nach Shi et al., 2010).S. 67
- Abb. 5.1.: Graphische Darstellung des Satzes von Hess mit seiner Anwendung in der thermochemischen Kreisrechnung. Die Kreisrechnung zeigt die Wegeunabhängigkeit der Enthalpieänderung (ΔH). Dabei verläuft die Reaktion direkt vom Anfangszustand in den Endzustand oder die Reaktion wird formal indirekt mit Hilfe der Teilreaktionen beschrieben. Die Gesamtänderung der Enthalpie ($\oint dH$) des kompletten Kreises muss immer Null ergeben ($\oint dH = 0$, vgl. Gl. 5.6., 5.7.).S. 69
- Abb. 5.2.: Graphische Darstellung der thermochemischen Kreisrechnung von Antlerit. Durch die Wegeunabhängigkeit der Enthalpie kann die Bildungsenthalpie von Antlerit ($\Delta_f H_{\text{ges}}$) indirekt über die Teilschritte ($+\Delta_f H_1$, $+\Delta_r H_2$ und $-\Delta_r H_3$) bestimmt werden (s. Gl. 5.13. und Text).S. 70
- Abb. 5.3.: Wärmekapazitätsmessung von Antlerit. Jeder Messpunkt wurde dreimal gemessen und anschließend gemittelt.S. 77
- Abb. 5.4.: Tieftemperatur- ($T < 15$ K) Wärmekapazitätsmessung von Antlerit (Kreise). Zwischen 2 und 8 K tritt ein sog. λ -Phasenübergang auf. Die angepasste Funktion (Gl. 5.16.) der Wärmekapazität ist als dicke durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen Beiträge

- wie Gitter- (dünne durchgezogene Linie), Schottky- (gepunktete Linie), magnetischer (gestrichelte Linie) Anomalie sind zusätzlich dargestellt (vgl. Text).S. 79
- Abb. 5.5.: Zusammenfassung der Wärmekapazitätsmessungen der Sulfate. Das Rechteck zeigt den Bereich der Tieftemperaturen, die detailliert in Abb. 5.6. dargestellt sind.S. 80
- Abb. 5.6.: Magnetische und elektrische Anomalien der Sulfate im Tieftemperaturbereich (< 15 K). In allen Diagrammen zwischen 2 K und 8 K tritt ein Phasenübergang auf (s. Text). Die Messpunkte sind als Kreise dargestellt, die angepasste (gefittete) Polynom-Funktion ist als dicke durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen Beiträge wie Gitter-Anomalie (dünne durchgezogene Linie), Schottky-Anomalie (gepunktete Linie) und magnetische Anomalie (gestrichelte Linie) sind zusätzlich dargestellt (s. Text).S. 82
- Abb. 5.7.: Zusammenfassung der Wärmekapazitätsmessungen der Phosphate und Arsenate. Das Rechteck zeigt den Bereich der Tieftemperaturen, die detailliert in Abb. 5.8. dargestellt sind.S. 85
- Abb. 5.8.: Magnetische und elektrische Anomalien von Pseudomalachit und Olivenit im Tieftemperaturbereich (2 K - 6 K, s. Text). Die Messpunkte sind als Kreise dargestellt, die angepasste (gefittete) Polynom-Funktion ist als dicke durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen Beiträge wie Gitter-Anomalie (dünne durchgezogene Linie), Schottky-Anomalie (gepunktete Linie), magnetische Anomalie (gestrichelte Linie) sind zusätzlich dargestellt (vgl. Text). Libethenit und Olivenit haben einen elektrischen Anteil (Punkt-Strich-Linie) und eine antiferromagnetische Spin-Welle (Punkt-Strich-Strich-Linie). Bei Olivenit und Pseudomalachit konnten Schottky-Effekte beobachtet werden. Pseudomalachit zeigt ein Phasenübergang bei 2 K - 8 K.S. 86
- Abb. 6.1.: Ein Vergleich der $\log K$ Werte für die Auflösungsreaktionen von Antlerit, Brochantit, Posnjakit, Langit, Olivenit, Libethenit und Pseudomalachit. Die verwendeten Reaktionen sind Ant,A, Bro,A, Pos,A, Lang,B, Oliv,A Lib,C und Psm,C. Um den Vergleich der Daten in einer Abbildung zu vereinen, wurden aus den Daten das arithmetische Mittel gebildet und jede Phase einzeln von dem Mittelwert subtrahiert. Der relative Mittelwert beschreibt die Null-Linie (gestrichelte Linie). Die Werte aus dieser Arbeit sind mit einer Raute und dem Z markiert. Die Abkürzungen der anderen Daten beziehen sich auf die Literatur aus den oben gezeigten Tabellen 6.2. – 6.8.S. 99
- Abb. 7.1.: A bis C – $p\epsilon$ -pH-Diagramme bei variierenden Temperaturen und verschiedenen Kupferaktivitäten. D zeigt ein pH-T-Diagramm des Cu-S-O-H-Systems. Die Aktivitäten sind in den Diagrammen gezeigt.S. 104
- Abb. 7.2.: A und B – $p\epsilon$ -pH-Diagramme bei 25 °C, C ist ein Aktivitätsdiagramm von Arsenat und Phosphat, D zeigt die Aktivität von Kupfer gegen den pH-Wert. Die Aktivitäten von Kupfer und Sulfat sind in den Diagrammen A, B und C gleich.S. 105
- Abb. 7.3.: Die Eingabedatei für die Forward-Modellierung der Wasseranalyse L5.S. 107
- Abb. 7.4.: Balkendiagramme der SI-Werte der Wässer L1 und L2. A zeigt die 19 ausgewählten Minerale (s. Text), die in die Kategorien kupferhaltige Phasen (B), sulfathaltige Phasen (C) und karbonat- bzw. eisenhaltige Phasen (D) unterteilt sind.S. 109

- Abb. 7.5.: Die Balkendiagramme der SI-Werte der Wässer L3, L4 und L5. A zeigt die 19 ausgewählten Minerale (s. Text), die in die Kategorien kupferhaltige Phasen (B), sulfathaltige Phasen (C) und karbonat- bzw. eisenhaltige Phasen (D) unterteilt sind.S. 110
- Abb. 7.6.: Modellrechnung von 1g Pyrit (Schritte 0 – 500) mit 1g Chalkopyrit (Schritte 500 – 1000) und 4 g Dolomit (Schritte 1000 – 2000). A stellt den Verlauf der SI-Werte der gezeigten Phasen dar. Die weiteren Diagramme B-D zeigen Ausschnitte aus A. Diese Ausschnitte sind: Eisenphasen (B), Kupferphasen (C) und Karbonate mit ausgewählten Sulfaten (D). Pyrit und Chalkopyrit sind stark untersättigt und deswegen nicht dargestellt.S. 113
- Abb. 7.7.: Modellrechnung von 1g Pyrit (Schritte 0 – 500) mit 1g Chalkopyrit (Schritte 500 – 1000) und 4 g Dolomit (Schritte 1000 – 2000). In Abb. A ist gezeigt, wie die ausgefallten Phasen die SI-Werte aller Phasen beeinflussen. Die weiteren Diagramme B-D zeigen Ausschnitte aus Abbildung A. Diese Ausschnitte sind: Eisenphasen (B), Kupferphasen (C) und Karbonate mit ausgewählten Sulfaten (D). Pyrit und Chalkopyrit sind stark untersättigt und deswegen nicht dargestellt.S. 116
- Abb. 7.8.: Verwitterungsmodellierung von 4 mg Hydroxylapatit (Schritte 0 – 4) mit 0,5 g Chalkopyrit (Schritte 5 – 500).S. 117
- Abb. 7.9.: Szenario der Inversen Modellierung. Lösen von Mineralen (Gesteine) auf einer Halde durch Regen und (Neu-) Bildung sekundärer Minerale durch den Haldenabfluss an anderer Stelle.S. 118

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1.:	Zusammenfassung der bekannten Minerale aus Podlipa (Koděra, 1990; Hyrsl, 1991; Andráš et al., 2009).	S. 5
Tabelle 2.1.:	Liste der verwendeten Chemikalien.	S. 7
Tabelle 3.1.:	Einwaage und Konzentrationen sowie weitere veränderte Parameter der Antlerit-Synthesewege. Die Abkürzungen in der Spalte Ergebnisse (XRD) sind Antlerit (Ant), amorphe Phase (amp) und Chalkantit (Chalk). Die semi-quantitativen Analysen der Proben (%) wurden mit dem Programm EVA (Bruker AXS) durchgeführt.	S. 17
Tabelle 3.2.:	Versuche der Wroewolfeit-Synthese; Syntheseweg nach Dabinett et al. (2008). Die Abkürzungen sind: Brochantit (Bro) und Posnjakit (Pos).	S. 19
Tabelle 3.3.:	Einwaage und Konzentrationen sowie weitere veränderte Parameter der Olivenit-Synthese. Die semi-quantitativen Analysen der Proben (%) wurden mit dem Programm EVA (Bruker AXS) durchgeführt.	S. 21
Tabelle 3.4.:	Synthesewege verändert nach Toman (1978). Abkürzungen: Antlerit (Ant), Kröhnkit (Krö), Chalkanit (Chalk), Libethenit (Lib), Poitevinit (Poit) Spertiniit (Sper). Die semi-quantitativen Analysen der Proben (%) wurden mit dem Programm EVA (Bruker AXS) durchgeführt.	S. 24
Tabelle 3.5.:	Syntheseweg verändert nach Gallego et al. (2009). Abkürzungen: Libethenit (Lib), Ludjibait (Lud), Clinoatacamit (Cact), Pseudomalachit (Psm). Die semi-quantitativen Analysen der Proben (%) wurden mit dem Programm EVA (Bruker AXS) durchgeführt.	S. 24
Tabelle 3.6.:	Syntheseversuche von Ludjibait und Pseudomalachit nach Xu et al. (2010). Abkürzungen: Cuprit (Cup), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CP), KH_2PO_4 (KDP), $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (KPO), Libethenit (Lib), Ludjibait (Lud), Pseudomalachit (Psm) und Tenorit (Ten).	S. 27
Tabelle 3.7.:	Synthese von Pseudomalachit durch pH-Wert-Verringerung. Abkürzungen: braun (br), grün (gr), Libethenit (Lib), Ludjibait (Lud), Pseudomalachit (Psm) und Tenorit (Ten).	S. 27
Tabelle 3.8.a:	Zusammenfassung der XRD-Untersuchung der Mineralkrusten natürlicher Gesteinsproben aus Ľubietová von der Halde Podlipa, Proben 1-4.	S. 31
Tabelle 3.8.b:	Fortsetzung: Zusammenfassung der XRD-Untersuchung der Mineralkrusten natürlicher Gesteinsproben aus Ľubietová von der Halde Podlipa, Proben 5, 7-10.	S. 32
Tabelle 3.9.:	Zusammenfassung der Labor- und Felduntersuchungen der Wasserproben L1 – L5. Die Abkürzung bedeuten T = Temperatur, LF = Leitfähigkeit, E_H = Redoxpotential, MS = ICP-MS, OES = ICP-OES und σ = Standardabweichung des Messwertes.	S. 39

Tabelle 3.10.:	Die Gitterparameter aller synthetisch hergestellten Phasen, die kalorimetrisch untersucht wurden. Die Verfeinerungen sind mit dem Programm TOPAS (Bruker AXS) mittels Rietveld-Verfeinerung und Pawley-Methode durchgeführt worden und mit den Literaturdaten verglichen worden (s. Text). Die Profilübereinstimmungsindices wurden mit dem R_{wp} -Wert und dem GOF (s. Text) bestimmt. Die Zusammenhänge zwischen MDO_1 und MDO_2 sowie Pseudomalachit, Ludjibait ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$) und Reichenbachit ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$) sind im Text erklärt. S. 43-44
Tabelle 3.11.:	Kristallstrukturdaten, Datensammlung und Verfeinerungsdetails für Langit.S. 55
Tabelle 3.12.:	Anteilige Atompositionen und äquivalente isotropische Abstandsparameter für Langit. Links: Gentsch und Weber (1984), rechts: Einkristall-Messung.S. 56
Tabelle 5.1.:	Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Antlerit. Alle Enthalpien in $kJ \cdot mol^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.S. 72
Tabelle 5.2.:	Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Brochantit, Posnjakit und Langit. Alle Enthalpien in $kJ \cdot mol^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.S. 73
Tabelle 5.3.:	Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Libethenit. Alle Enthalpien in $kJ \cdot mol^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.S. 74
Tabelle 5.4.:	Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Pseudomalachit. Alle Enthalpien in $kJ \cdot mol^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.S. 75
Tabelle 5.5.:	Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Olivenit. Alle Enthalpien in $kJ \cdot mol^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.S. 76
Tabelle 5.6.:	Thermodynamische Funktionen von Antlerit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.S. 83
Tabelle 5.7.:	Thermodynamische Funktionen von Brochantit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.S. 83
Tabelle 5.8.:	Thermodynamische Funktionen von Posnjakit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.S. 84
Tabelle 5.9.:	Thermodynamische Funktionen von Langit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.S. 85
Tabelle 5.10.:	Thermodynamische Funktionen von Libethenit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.S. 87
Tabelle 5.11.:	Thermodynamische Funktionen von Pseudomalachit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.S. 87

Tabelle 5.12.:	Thermodynamische Funktionen von Olivenit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.	S. 88
Tabelle 5.13.:	Standard-Entropien der Elemente aus Robie und Hemingway (1995).	S. 88
Tabelle 5.14.:	Zusammenfassung der thermodynamischen Eigenschaften von Antlerit, Brochantit, Posnjakit, Langit, Libethenit, Pseudomalachit und Olivenit. Literaturwerte der Bildungsentropie entnommen aus Robie und Hemingway (1995).	S. 89
Tabelle 5.15.:	Gibbs-Reaktionsenergien der Gleichungen 5.23., 5.24. und 5.25.	S. 89
Tabelle 6.1.:	$\Delta_f G^\circ$ -Werte, die zur Umrechnung der Verbindungen genutzt wurden, um $\Delta_f G^\circ$ in $\log K$ -Werte oder die $\log K$ -Werte in $\Delta_f G^\circ$ um zu rechnen.	S. 91
Tabelle 6.2.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen die Antlerit betreffen. Die Reaktionsgleichung (6.5.) Ant,A ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Ant,A}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.	S. 91
Tabelle 6.3.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Brochantit. Die Reaktionsgleichungen Bro,A (6.7.), Bro,B (6.8.) und Bro,C (6.9.) sind im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Bro,A}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.	S. 94
Tabelle 6.4.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Posnjakit. Die Reaktionsgleichung Pos,A (6.10.) ist im Text aufgeführt.	S. 96
Tabelle 6.5.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Langit. Die Reaktionsgleichung Lang,B (6.12.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Lang,B}}$ umgerechnet worden.	S. 97
Tabelle 6.5.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Langit. Die Reaktionsgleichung Lang,B (6.12.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Lang,B}}$ umgerechnet worden.	S. 97
Tabelle 6.7.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Libethenit. Die Reaktionsgleichung Lib,C (6.16.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Lib,C}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.	S. 98
Tabelle 6.8.:	Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Pseudomalachit. Die Reaktionsgleichung Psm,C (6.19.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Psm,C}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.	S. 99
Tabelle 6.9.:	Ungerundete $\log K_{\text{Sp}}$ -Werte der Kupferminerale, um die die Datenbanken der Modellierungsprogramme PhreeqC und GWB ergänzt wurden.	S. 100
Tabelle 7.1.:	Regenwasserzusammensetzung aus Oklahoma (Parkhurst, 1995).	S. 119
Tabelle 7.2.:	Zusammenfassung der Mineralvergesellschaftung, die auf der Halde in Ľubietová (Podlipa) gefunden wurde. Kursiv geschriebene Minerale sind nicht in der LLNL-Datenbank enthalten.	S. 120

- Tabelle 7.3.: Zusammenfassung der in die Inverse Modellierung einbezogenen Minerale mit ihrer Zuordnung und ihrem vordefinierten Bildungs- oder Auflöseverhalten.S. 122
- Tabelle 7.4.: Das Ergebnis der Inversen Modellierung der primären Minerale, alle Konzentrationen sind in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ angegeben. Die positiven Werte (*kursiv*) zeigen die auflösenden Minerale und die negativen Werte (**fett**) zeigen sich bildende Minerale. „Nr.“ zeigt die Modellnummer in der Reihenfolge, wie die Modelle berechnet wurden. In der Tabelle fehlen die Phasen, die in allen Modellen unveränderte Konzentrationen haben: **Wasser** ($-1.17\cdot 10^{+6}$), *Arsenopyrit* ($6.68\cdot 10^{-6}$), *Anorthit* (0.12), *Dolomit* (0.01), *Pyrolusit* (0.01) *Hydroxylapatit* ($5.38\cdot 10^{-4}$) und **Halit** (**-0.01**).S. 124
- Tabelle 7.5.: Das Ergebnis der Inversen Modellierung der sekundären Minerale, alle Konzentrationen sind in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Schreibweise der positiven Werte (*kursiv*) zeigt das Auflösen und der negativen Werte (**fett**) die Ausfällung der Minerale an. „Nr.“ zeigt die Modellnummer in der Reihenfolge, wie die Modelle berechnet wurden. In der Tabellen fehlen die Phasen, die in allen Modellen unveränderte Konzentrationen haben: *Olivenit* ($6.68\cdot 10^{-6}$), *Brochantit* ($-5.68\cdot 10^{+5}$), *Langit* ($5.68\cdot 10^{+5}$), **Montmorillonit** (**-0.08**), *Pyrolusit* (0.01) und **Halit** (**-0.01**).S. 126

1. Einleitung

Insbesondere in den geowissenschaftlichen Teildisziplinen Umweltgeochemie und Hydrogeologie werden zur Abschätzung von Wasserbelastungen oder Bodenkontaminationen geochemische Modellierungen durchgeführt, um Vorhersagen über das Reaktionsverhalten verschiedener Minerale und ihrer korrespondierenden Ionen, Komplexe und Redoxpaare treffen zu können. In die zu diesem Zweck eingesetzte Modellierungssoftware, beispielsweise PhreeqC¹, WATEQ4F², Visual MINTEQ³ oder GWB⁴, sind jeweils umfangreiche thermodynamische Datenbanken implementiert.

Die Ergänzung bzw. Verbesserung dieser Datenbanken steht im Zentrum der vorliegenden Arbeit. Es sollen thermodynamische Untersuchungen von sekundären Kupfermineralen, im Einzelnen von den Cu-Sulfat-, Cu-Phosphat- und Cu-Arsenathydroxiden Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), Posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Langit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$), Pseudomalachit ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) und Olivenit ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$) durchgeführt werden. Für diese eher seltenen sekundären Kupferminerale gibt es ungenaue (z. B. Antlerit) oder sich widersprechende (z. B. Pseudomalachit oder Langit) thermodynamische Daten in der Literatur (Nriagu und Moore, 1984; Magalhães et al., 1986; Marani et al., 1995; Dabinett et al., 2008). Die Literaturdaten der genannten Minerale sollen mit kalorimetrischen Messmethoden validiert und anschließend in die o.g. Datenbanken integriert werden.

In der Kalorimetrie werden vorzugsweise phasenreine synthetisierte Substanzen verwendet, da natürliche Proben häufig inhomogen sind oder Verunreinigungen wie beispielsweise Einschlüsse sowie in die Struktur eingebaute Fremd-Ionen enthalten können, die die Ergebnisse verfälschen und zu großen Fehlern führen können. Zu diesem Zweck sollen die genannten Minerale zunächst synthetisiert und charakterisiert werden. Mit Hilfe kalorimetrischer Messmethoden werden thermodynamische Grundgrößen wie Enthalpie (H), Entropie (S) und Wärmekapazität (C_p) der einzelnen Phasen bestimmt. Aus diesen Grundgrößen können die Gibbs-Energie⁵ (G) und die Lösungsgleichgewichtskonstante (K, bzw. $\log K$) ermittelt werden. Die so erhaltenen Daten sollen in die vorhandenen Datenbanken eingebunden und mit Hilfe von Modellierungsprogrammen so genannte Predominanz-Diagramme (pE-pH) berechnet werden, die Aussagen über die vorherrschenden

¹PhreeqC **Phase Reaction Equilibrium** programed in "C", Phasen, Reaktionen und Gleichgewichte programmiert in „C“, entwickelt von Parkhurst (1995), Vers. 2, Parkhurst und Appelo (1999).

²WATEQ4F **Water Equilibrium V. 4** written in "Fortran", Wassergleichgewichte Version 4 in „Fortran“ geschrieben, Originalversion entwickelt von Truesdell und Jones (1973), bearbeitete 4. Version, Ball und Nordstrom (1991).

³Visual MINTEQ **Visual Mineral Temperature Equilibrium**, Visuelle Darstellung von Mineral- und Temperaturgleichgewichten, entwickelt von KTH, Schwedisches Amt für Land, Wasser und Ressourcen.

⁴GWB **The Geochemist's Workbench**, kommerziell vertriebenes Programm, entwickelt von Aqueous Solutions LLC, Bethke und Yeakel (2011).

⁵ Gibbs-Energie In deutschsprachiger Literatur auch Freie Enthalpie genannt.

Mineralstabilitäten und Gleichgewichtsreaktionen ermöglichen. Die modellierten Stabilitäten der sekundären Minerale sollen natürlichen sekundären Mineralkrusten einer Halde (Podlipa, vgl. Abb. 1.1.) aus dem ehemaligen Bergbaudistrikt Ľubietová in der zentralen Slowakei gegenübergestellt werden, um die berechneten Mineralvergesellschaftungen mit den tatsächlichen Paragenesen auf den Halden zu vergleichen. Neben Modellierungen, die die Bildung der sekundären Minerale beschreiben sollen, ist abschließend eine inverse Modellierung vorgesehen, die mit Hilfe von Gesteins- und Wasserproben eine Erklärung für den Ursprung von Kontaminationen in den Wässern liefern soll.

Ľubietová in der Slowakei bietet sich an, da es eine lange Bergbautradition besitzt. Gediegenes Kupfer wurde schon seit der Bronze-Zeit gefördert. Der Bergbau wurde im Jahre 1340 das erste Mal erwähnt. In dieser Zeit wurde neben Kupfer auch Gold abgebaut. Die Hauptphase des Bergbaues fand im 15. und 16. Jahrhundert statt. Im 18. Jahrhundert wurde vor allem Eisen abgebaut und im Jahre 1863 endete der Bergbau in Ľubietová gänzlich. In den 1960er Jahren wurden Prospektions-Bohrungen abgeteuft, jedoch wurde der Bergbau nicht wieder aufgenommen (Koděra, 1990). Heute wie damals ist Ľubietová berühmt für seine Halden mit seinen besonderen und seltenen sekundären Mineralen, die eine große Vielfalt verschiedener Kupferarsenate, -karbonate, -oxide, -phosphate und -sulfate zeigen, wie beispielsweise: Azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, Brochantit, Chrysokoll $((\text{Cu},\text{Al})_2[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, Cuprit (Cu_2O) , Cyanotricherit $(\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, Euchroit $(\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, Kupfer (Cu) , Langit, Libethenit, Malachit $(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)$, Olivenit und Pseudomalachit (Andráš et al., 2009, Hyršl, 1991; Koděra et al., 1990). Für die bereits im 19. Jahrhundert vom Freiburger Mineralogen August Breithaupt (1791-1873) beschriebenen Minerale Euchroit und Libethenit

ist Ľubietová als Typlokalität verzeichnet. Das Mineral Libethenit wurde nach seinem Fundort Ľubietová (in Deutsch: Libethen) benannt. Wegen der großen Vielfalt der seltenen Minerale und ihrer Vergesellschaftung eignen sich die Halden von Ľubietová als Vergleich für die Modellierung sehr gut.

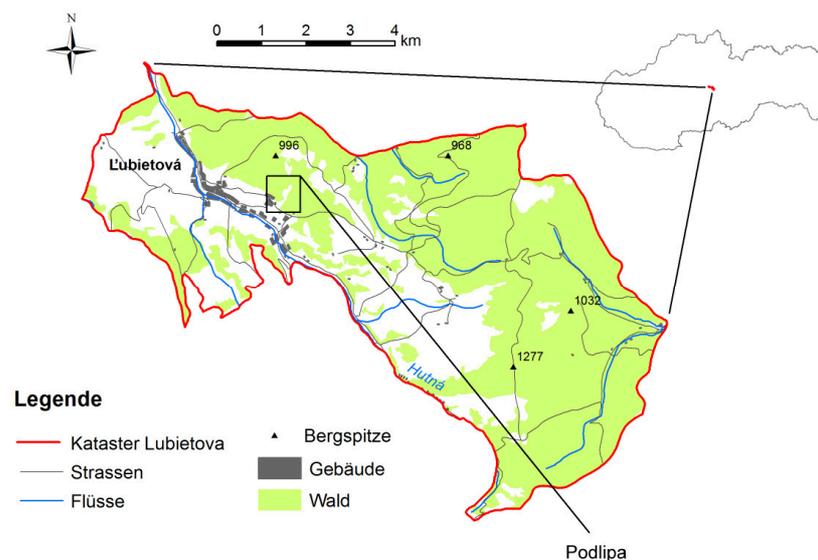


Abb. 1.1.: Geographische Lage des Bergbaudistrikts Ľubietová in der Slowakei sowie die Lokation der Halde Podlipa in der Nähe des Ortes Ľubietová (Kartendaten: www.geodata.sk, verwendetes Koordinatensystem: S-JTSK Krovak East North).

1.1. Geologischer Überblick

Der Ort Ľubietová ist heute eine Gemeinde mit rund 1.000 Einwohnern in der Zentralslowakei. Der gleichnamige Bergbaudistrikt (Abb. 1.1.) liegt im nordöstlichen Teil des slowakischen Zentralgebirges (Poľana-Gebirge), das Teil der Westkarpaten ist. Nach der geologischen Einteilung von Konečný und Lexa (1984) gehört das Poľana-Gebirge zu den zentralen Westkarpaten (CWC, Abb. 1.2.). Im nördlichen Teil des Bergbaudistriktes Ľubietová sind Kristallingesteine des Veporikum (Janák et al., 2001) aufgeschlossen, der südliche Teil von Ľubietová befindet sich in einem Gebiet mit neogenen vulkanischen Gesteinen.

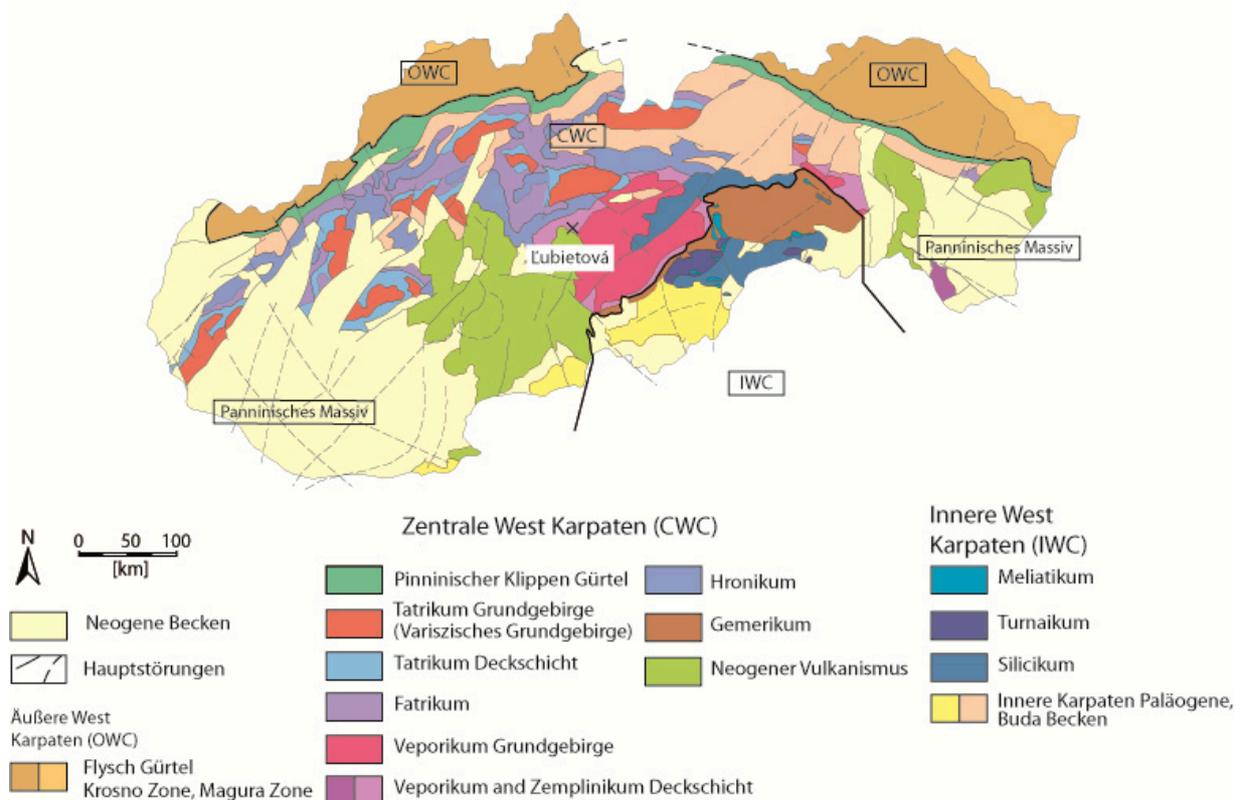


Abb. 1.2.: Vereinfachte tektonische Karte der Slowakei verändert nach Konečný und Lexa (1984).

Diese neogenen vulkanischen Gesteine bestehen aus Pyroklasten (Tuffe) oder pyroxenischen Andesiten, die auf rhyodazitischen Tuffen und weiteren pyroxenischen Andesiten liegen. Der kristalline Veporikum-Komplex wird von diesen Lagen teilweise überdeckt. Im Kristallin sind Gneise, Schiefer, Migmatite, Amphibolite und veporische Granite aufgeschlossen. Auf dem kristallinen Grundgebirge liegen Schiefer, Sandstein und Porphyre des Perms auf. Auch die westliche Seite von Ľubietová befindet sich in neogenen Sedimenten, die aus Sanden, Sandsteinen und Kiesen bestehen (Koděra, 1990).

1.2. Erzmineralisation

In Ľubietová gibt es drei Haupterzfelder: Podlipa (östlich), Švätodušná und Kolba (ca. 5 km östlich), wobei Podlipa das größte Gebiet mit einer Fläche von 2 km² ist (Andráš et al., 2009). Die Erzmineralisation des Bergbaugesbietes teilt sich in 2 Bereiche auf – in eine Quarz-Chalkopyrit-Karbonat-Mineralisation und in eine Formation kupfermineralisierter Sandsteine. Die Sulfid-Mineralisation der Lagerstätte ist eine Imprägnationsvererzung, bei welcher die Erzminerale in Quarz- oder Karbonatadern (z. B. Siderit, FeCO₃) enthalten sind. Diese permischen Erzadern sind epigenetisch entstanden und während der alpinen Orogenese durch tektonische metamorphe (tektonische vulkanische) Prozesse überprägt worden (Koděra, 1990).

1.2.1. Podlipa

Das wichtigste und am intensivsten genutzte Bergbauareal in Ľubietová war Podlipa, ca. 1 km östlich des Zentrums gelegen (Abb. 1.1. und Abb. 1.4. weiter unten). Ausgebeutet wurde die Lagerstätte durch 18 Stollen mit einem vertikalen Abstand von 570 – 700 m und einer Teufe von bis zu 130 m (Koděra, 1990).

Die Erzmineralisation in Podlipa ist Teil eines terrigenen kristallinen Komplexes permischen Alters, der aus Grauwacken, Arkosen, Schiefnern und Konglomeraten besteht (Kamenický in Mahel', 1967). Die Vererzung in der näheren Umgebung der Lagerstätte ist Teil hydrothermalen Brekzien metamorpher Gesteine. Die geologischen Grenzen und die haupttektonischen Strukturen sind NE – SW ausgerichtet. Die Haupterzadern streichen in Ost-West oder Nord-Süd-Richtung bei einem Einfallen von ca. 40 – 50°. Die Erzadern und -linsen (slowakisch hniezdo = Nester)

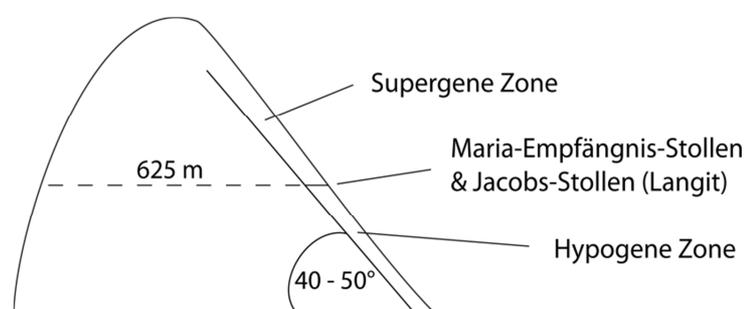


Abb. 1.3.: Skizze der Lagerstätte Podlipa in Ľubietová. Der Maria-Empfängnis-Stollen und der Jacobs-Stollen liegen im Übergangsbereich der supergenen und hypogenen Zone.

variierten etwa zwischen 30 und 40 m. Weitere Siderit-Sulfiderzgänge mit Mächtigkeiten von 20 – 60 cm sind im Süden der Lagerstätte bekannt (Bergfest, 1951). Neben Siderit tritt Ankerit (Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂) auf, die Hauptsulfiderze sind Pyrit (FeS₂) und Chalkopyrit (CuFeS₂). In der gut ausgebildeten Oxidations- und Zementationszone treten als Hauptminerale Cuprit und gediegenes Kupfer auf. In Podlipa wurde nahezu die gesamte supergene Zone (Oxidationszone) der Lagerstätte abgebaut. Im Übergangsbereich der supergenen zur hypogenen Zone befinden sich der Stollen Maria Empfängnis und der Jacobs-Stollen, diese liegen auf einer Höhe von 625 m (Bergfest, 1951 in Koděra, 1990, Abb. 1.3.). Der Kupfergehalt in den Abraumhalden beträgt 0,96 – 2,43 Gew.-%. Die Podlipa-

Lagerstätte ist zudem bekannt für ihre sehr seltenen Kupferminerale, Libethenit und Pseudomalachit (Koděra, 1990) sowie Azurit, Malachit, Brochantit und Langit (Andráš et al., 2009). Dabei treten Malachit und Pseudomalachit heutzutage am häufigsten auf den Halden auf (Andráš et al., 2012). Es wurden auch gediegenes Kupfer, Tetrahedrit, Arsenopyrit und Galenit beschrieben. Galenit enthält signifikante Mengen an Silber. Weitere Minerale, die in der Literatur (Koděra, 1990; Hyršl, 1991; Andráš et al., 2009) über die Podlipa-Lagerstätte beschrieben wurden, sind in Tabelle 1.1. zusammengefasst.

Tabelle 1.1.: Zusammenfassung der bekannten Minerale aus Podlipa (Koděra, 1990; Hyršl, 1991; Andráš et al., 2009).

Name	Summenformel	Name	Summenformel
Ankerit	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$
Annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Hämatit	Fe_2O_3
Arsenopyrit	AsFeS	Hemimorphit	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Aurichalcit	$(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Kupfer (ged.)	Cu
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Langit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Baryt	BaSO_4	Libethenit	$\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$
Brochantit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Limonit ¹	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Chalkophyllit	$\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_{27} \cdot 33\text{H}_2\text{O}$	Malachit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Chalkopyrit	CuFeS_2	Olivenit	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
Chrysokoll	CuSiH_4O_5	Pharmakosiderit	$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{-}7\text{H}_2\text{O}$
Cuprit	Cu_2O	Posnjakit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cyanotrichit	$\text{Cu}_4\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Pseudomalachit	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$
Dolomit	$(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$	Pyrit	FeS_2
Enargit	Cu_3AsS_4	Quarz	SiO_2
Erythrin	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Tennantit	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Euchroit	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Tenorit	CuO
Ferrihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Tetrahedrit	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Galenit	PbS	Troilit	FeS

¹ Limonit ist in älterer Literatur ein Sammelbegriff für Eisen(-oxy)-hydroxide

1.2.2. Gesteins- und Wasserproben

Die Gesteins- und Wasserproben dieser Arbeit stammen von der Halde Podlipa. Es wurden insgesamt fünf Wasserproben entnommen, wobei zwei Proben (L1 und L2) aus Oberflächenwässern eines Baches stammen. Der Bach wird von mehreren kleinen Gräben und Rinnsalen gebildet, die durch die Halden fließen. Drei weitere Wasserproben stammen aus einem ehemaligen Stollen untertage (L3 - L5). Die Entnahmeorte dieser Wasserproben sind in der Abbildung 1.4. eingezeichnet, die eine detaillierte Übersichtskarte des Bergbaugesbietes Podlipa zeigt. Die meisten der Gesteinsproben stammen von der größten Halde, die nord-östlich des Jacobs-Stollens liegt, aus dem die Wasserproben L3 – L5 entnommen wurden. Die Gesteinsproben wurden nach unterschiedlich farbigen Mineralkrusten ausgesucht, um eine größtmögliche Vielfalt sekundärer Minerale untersuchen zu können. Weitere Gesteinsproben stammen aus einem Bach, der periodisch Wasser

führt. Die Gesteinsproben, die aus dem Bachbett stammen, zeigen hellgrüne Ablagerungen (Patina), wodurch der periodische Verlauf des Baches zu erkennen ist.

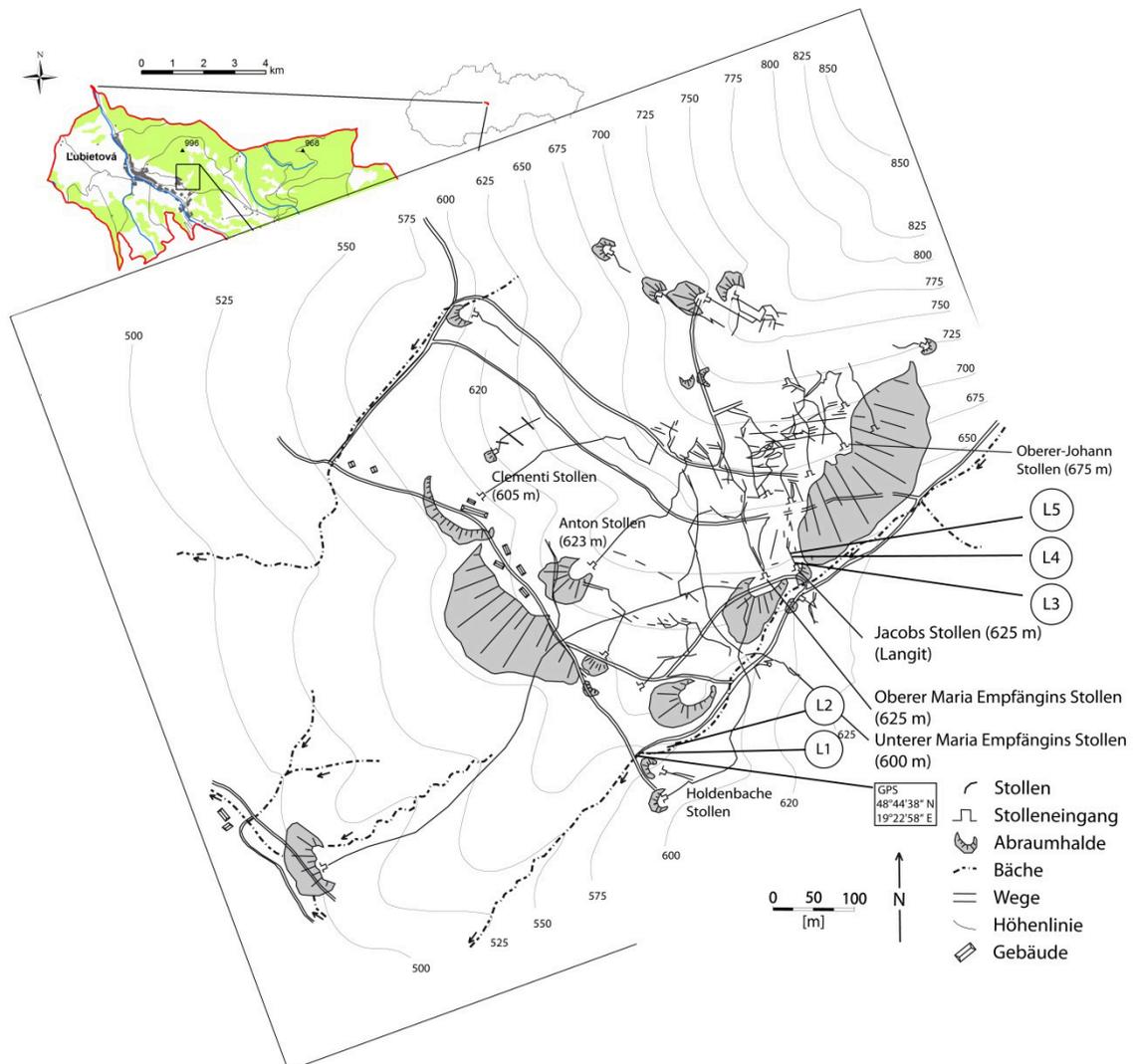


Abb. 1.4.: Übersichtskarte des Bergbaugesbietes Podlipa verändert nach Andráš et al. (2007). In die Karte sind die Probenentnahmestellen der Wässer (L1 – L5) eingetragen. Die Gesteinsproben stammen von der größten Halde nordöstlich des Jacobs-Stollens (Wasserproben L3 – L5).

2. Synthesen und Analytik – Methodik

Die Methodik gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird die Herstellung der Synthesen erläutert, im Anschluss folgt die Charakterisierung, der synthetischen sowie der natürlichen Proben mit analytischen Verfahren.

2.1. Phasen für thermodynamische Untersuchungen

„Ein Mineral ist eine chemische Verbindung (oder Element), die normalerweise kristallin ist und als Ergebnis geologischer Prozesse entstanden ist“ (Markl, 2008). Daher können Minerale im Labor nicht hergestellt werden. Die im Labor hergestellten Minerale werden Phasen genannt. Zur Herstellung reiner Substanzen wurden Synthesemethoden neu entwickelt bzw. bekannte modifiziert. Für die thermodynamische Untersuchung natürlich vorkommender Minerale müssen chemisch reine Phasen hergestellt werden, d. h. Phasen ohne Verunreinigungen von beispielsweise Chemikalienrückständen oder weiteren (amorphen) Phasen. Zur Herstellung reiner Phasen von Sulfaten, Phosphaten und Arsenaten eignen sich vor allem zwei Methoden. Zum einen die nasschemischen Synthesen, deren Produkte aus wässrigen Lösungen hergestellt werden und zum anderen hydrothermale Synthesen, deren Produkte mit Hilfe sogenannten Druckbomben erzeugt werden. Nachfolgend werden die für die Synthesen verwendeten Chemikalien in der Tabelle 2.1. aufgeführt.

Tabelle 2.1.: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Firma
Ammoniak	NH_4OH	ASC Grade ²	Alfa Aesar
Arsen(V)oxid	As_2O_5	99,9%	Alfa Aesar
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99 % vergällt, p. a. ¹	Brenntag
Ethylendiamin	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	99 %	Alfa Aesar
Harnstoff (engl. urea)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	zur Synthese	Merck
Kaliumdihydrogenarsenat	KH_2AsO_4	p. a. ¹	Sigma-Aldrich
Kaliumdihydrogenphosphat	KH_2PO_4	ASC Grade ²	Amresco
Kaliumphosphat	K_3PO_4	ASC Grade ²	Amresco
Kupferacetat	$\text{Cu}(\text{COOH})_2$	extra pur	Merck
Kupferchlorid	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	p. a. ¹	Roth
Kupferhydroxid	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	94 %	Alfa Aesar
Kupfernitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	ASC Grade ²	J. T. Baker
Kupfersulfat-Pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	p. a. ¹	Merck
Natriumhydrogenarsenat	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98 %	Alfa Aesar
Natriumhydrogenphosphat	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	98 %	Alfa Aesar
Natriumhydroxid	NaOH	98 %	Merck
Phosphorsäure	H_3PO_4	85 %, p.a. ¹	Merck

¹p. a. = lat. pro analysi³

²ACS Grade = American Chemical Society Grade³

³höchste Reinheit

2.1.1. Nasschemische Synthesen

Zur Herstellung nasschemischer Syntheseprodukte sollen möglichst wenige Chemikalien verwendet werden, um mögliche Verunreinigungen durch Fremd-Ionen zu vermeiden. Daher wurden beispielsweise für Antlerit zuerst Synthesewege erprobt, die möglichst nur aus Chemikalien bestehen, die die Elemente enthalten, die theoretisch ausschließlich zum Syntheseprodukt führen. Die Syntheseprodukte, aus wässrigen Lösungen, wurden mittels eines tragbaren pH-Meters von Mettler/Toledo – SevenGO SG2 kontrolliert, denn die pH-Wert Bedingungen sind wesentlich für die Analysen. Für die Kalibration des pH-Meters wurden die Pufferlösungen von Hanna Instruments für die pH-Werte 4,01 und 6,86 verwendet. Im Folgenden werden die Syntheseanweisungen kurz beschrieben. Dabei wird der Focus auf die Zielsetzung sowie die Referenzen gelegt. Auf die genauen Syntheseanweisungen mit ihren Einwaagen, Stoffmengenverhältnissen, Temperaturen und Verweilzeiten im Ofen wird im Kapitel 3.1. ausführlich eingegangen.

Zur Herstellung des phasenreinen Antlerits ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) wurden mehrere Ansätze erprobt. In den ersten Experimenten wurde mit einer CuSO_4 -Lösung gearbeitet, die mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ versetzt wurde. Da diese Syntheseanweisung nicht in reinen Phasen von Antlerit resultierte, wurde der Syntheseweg von Lin'ko et al. (2001b), der Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) hinzufügte, durchgeführt.

Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und Posnjakite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurden durch Titrationsversuche von CuSO_4 -Lösungen mit Natronlauge in einem pH-Bereich von 6 - 12 mit variierender Temperatur zwischen 25-80 °C hergestellt.

Für einen Syntheseweg von Langit gibt es in der Literatur bisher keinen Hinweis, nur für das Dimorph Wroewolfeit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Deshalb wurde versucht Wroewolfeit nach der Syntheseanweisung von Dabinett et al. (2008) mit Titrationsversuche unter 4 °C herzustellen. Bei diesen Synthesen wurden wie bei Brochantit und Posnjakit die Konzentrationen der CuSO_4 -Lösung sowie der Natronlauge variiert.

Für die Herstellung von Olivenit ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$) wurden zwei Syntheseanweisungen verwendet, zum einen die von Guillemin (1956) und zum anderen die von Toman (1978). Bei beiden Anweisungen wird eine Natriumhydrogenarsenat-Lösung, entweder mit einer Kupfersulfat-, Kupfernitrat- oder Kupferchlorid-Lösung versetzt. Die Synthesen wurden dahingehend verändert, dass andere Chemikalien, wie Arsen(V)oxid und Kupferhydroxid eingesetzt wurden und unterschiedliche Temperaturen sowie die Dauer der Erwärmzeiten variiert wurden. Laut der Publikation von Toman (1978) soll Libethenit auch nasschemisch herzustellen sein, dabei sollte eine wässrige Lösung aus Kupfersulfat mit Kupferhydroxid und Natriumhydrogenphosphat hergestellt und eine bestimmte Zeit lang erwärmt werden.

Kristallzüchtung aus reiner Lösung

Im Handel verfügbares Kupfersulfat-Pentahydrat besteht in der Regel neben Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) auch aus Bonattit dem Kupfersulfat-Trihydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Um eine sichere Handhabung über den Hydratstatus zu erhalten, wurden Chalkanthit-Einkristalle gezüchtet. Diese Kristalle wurden in trockenen, geschlossenen Plastikboxen bei gleichbleibender Temperatur und Luftfeuchte gelagert. Weitere Chemikalien, die leicht den Hydratstatus ändern können, sind KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 .

Für die Herstellung dieser phasenreinen Einkristalle wurden übersättigte Lösungen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 hergestellt, indem eine definierte Menge der jeweiligen Chemikalie gelöst und erwärmt wurde. Nachdem die Lösung durch den Abkühlungsprozess übersättigte, wuchsen nach einiger Zeit Kristalle. Diese Kristalle wurden aus der Lösung genommen, mit deionisiertem Wasser abgespült und anschließend mit einem Papiertuch vorsichtig abgetrocknet. Um die Reinheit der Kristalle zu vergrößern, wurde der Prozess durch wiederholte Auflösung und Auskristallisation (Umkristallisation) in frischem deionisiertem Wasser drei Mal wiederholt. Während der Kristallisationsphase wurden einzelne Einkristalle aus der Lösung entnommen, die im weiteren Verlauf wieder als Keimkristalle (engl. seed crystals) dienen.

2.1.2 Hydrothermale Synthesen

Die Methode der hydrothermalen Synthese wird häufig benutzt, um Kristalle zu züchten, die in wässrigen Lösungen nicht unter Normalbedingung kristallisieren. Das Prinzip beruht darauf, dass die Löslichkeit von Stoffen erhöht wird, wenn heißes Wasser unter Druck gesetzt wird, welches in sogenannten „Bomben“ erzielt wird (Abb. 2.1.). Wichtig bei diesen Bomben ist es, dass die Verkleidung (engl. „In-lay“) aus nicht korrodierbarem Material besteht, wie zum Beispiel Polytetrafluorethylen (PTFE). Für diese Versuche wurden Bomben der Firma „Parr“ mit einer Größe von 125 mL (Prod. Nr. 4748) sowie PTFE-Einsätzen und einer maximalen belastbaren Temperatur von 250 °C benutzt.

Für die hydrothermale Herstellung von Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$) wurden drei Syntheseanweisungen von Gallego et al. (2009) genutzt. Die Lösungen, die in die Druckbombe gegeben wurden, bestanden entweder aus Kupferchlorid, Phosphorsäure und Ammoniak, oder aus Kupfernitrat, Natriumdiphosphat und Phosphorsäure oder aus einer Mischung von Kupfernitrat, Phosphorsäure und Ethylendiamin. Diese Anweisungen wurden im weiteren Verlauf als Grundlage für mögliche weitere Syntheseanweisungen von Kupferphosphat-Verbindungen genutzt. Dabei wurden die Konzentrationen der Chemikalien sowie pH-Wert, die Temperatur und die Verweilzeiten der Bomben im Ofen variiert.

Die Experimente, die zur Herstellung von Pseudomalachit ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) führten, beruhen auf der Grundlage der Veröffentlichung von Xu et al. (2010). In der Syntheseanweisung wurde die Herstellung von Ludjibait ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) einem Polymorph von Pseudomalachit beschrieben. Dabei solle eine wässrige Suspension aus Kupferacetat mit Kupferphosphat hergestellt und in eine Druckbombe gegeben werden. Um Pseudomalachit herzustellen, wurden einige Vorversuche durchgeführt und bestehende Synthesewege durch Chemikalien ergänzt oder verändert. Weiterhin wurden die Verweilzeiten in den Öfen und/oder die pH-Bedingung geändert. Durch die Ergänzung weiterer Chemikalien (Kupferhydroxid und Phosphorsäure) sowie der Variation und Bestimmung des pH-Wertes gelang es Pseudomalachit herzustellen.

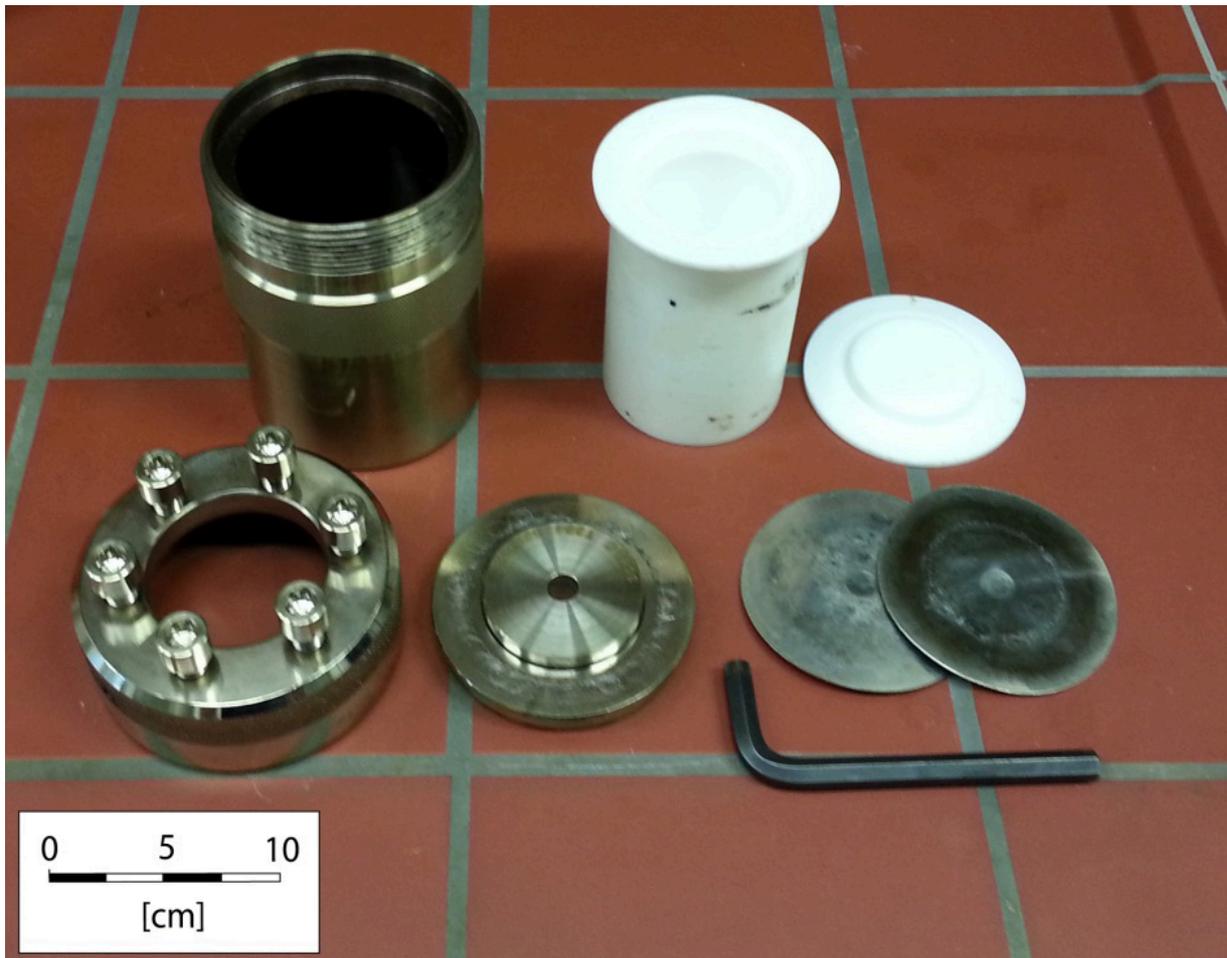


Abb. 2.1.: Ansicht der auseinander gebauten "Bombe". Der weiße Korpus ist das PTFE-Inlay.

2.2. Charakterisierung

Die synthetischen und natürlichen Proben wurden mit Hilfe eines Pulver-Röntgendiffraktometers (engl. powder-X-ray diffraction, P-XRD), Einkristall-Röntgendiffraktometers (engl. single-crystal-X-ray diffraction SC-XRD), Fourier transformierten Infrarotspektroskops (FT-IR) und eines Rasterelektronenmikroskops (REM, engl. SEM) untersucht und charakterisiert. Die Untersuchungen für die Phasenreinheit wurden mit P-XRD und FT-IR vorgenommen. Das SC-XRD wurde für die natürliche Probe Langit verwendet, um das Strukturmodell von Langit zu verfeinern, da mit den Literaturdaten von Gentsch und Weber (1984) für die Rietveld-Verfeinerung keine guten Ergebnisse erzielt werden konnten. Das SEM wurde bei den synthetischen Proben verwendet, um röntgenamorphe Verunreinigungen, wie beispielsweise Filterpapierreste, durch semi-quantitative Analysen zu identifizieren und die Morphologie der Kristalle zu bestimmen. Die natürlichen Proben, die vor allem aus Krusten auf Gesteinen bestanden, wurden mit Hilfe eines Skalpells abgekratzt und für die Identifizierung und Charakterisierung mit dem P-XRD und dem SEM nach Farben vorsortiert.

2.2.1. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

2.2.1.1. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Ein Pulver-Röntgendiffraktometer (engl. powder X-ray diffractometer, P-XRD) der Firma Bruker (Modell: D8 ADVANCE mit DAVINCI design) wurde zur Phasenuntersuchung der synthetischen und natürlichen Proben benutzt. Die Röntgendiagramme wurden mit einer Kupferröhre ($\text{Cu K}\alpha$), einem Nickelfilter und einem Lynxeye-1D-Detektor aufgezeichnet. Folgende Geräteeinstellungen wurden für die Phasenidentifikation verwendet: Messbereich – $5\text{-}70^\circ 2\Theta$; Schrittweite – $0,02^\circ 2\Theta$; Messzeit – 0,25 Sekunden pro Schritt. Die Strukturverfeinerungen, die mit dem Programm TOPAS (Bruker AXS) durchgeführt wurden, erforderten längere Messzeiten, kleinere Schrittweiten und einen größeren Messbereich: Messbereich – $5\text{-}140^\circ 2\Theta$; Schrittweite – $0,01^\circ 2\Theta$; Messzeit – 1,0 Sekunden pro Schritt. Die primäre Optik hatte eine Öffnung von 0,03 mm, die Sekundäroptik eine Öffnung von 6 mm. Es wurden Soler mit 5,1 mm verwendet. Die Identifizierung der Proben erfolgte mit Hilfe der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD) mit der Version PDF-2 Release RDB 2011. Mit dem Programm EVA (Bruker AXS) konnte eine grobe semi-quantitative Analyse der Pulverproben erstellt werden. Die Analyse diente zur Erstellung einer ersten Übersicht der prozentualen Anteile der Produkte in den Synthesen. Zur genauen Bestimmung der prozentualen Anteile der Syntheseprodukte wurde das Programm TOPAS verwendet. Arsenat- und Sulfatproben wurden aufgrund ihrer Feinkörnigkeit nicht gemörsert. Für alle anderen Proben wurde ebenfalls intensives Aufmörsern vermieden.

Rietveld-Methode (Verfeinerung)

Die Rietveld-Verfeinerung der Zellparameter (Rietveld, 1967) erfolgte mit dem Programm „Topas“ Version 4.2, einer kommerziellen Software der Firma Bruker AXS, die eine genauere Charakterisierung der kristallinen Proben für die kalorimetrischen Untersuchungen ermöglicht. Die Rietveld-Methode beruht auf einem Profilanpassungsverfahren, das für das gesamte Beugungsdiagramm angewendet wird. Diese Methode, welche zur Phasenanalyse eingesetzt wird, benötigt ein Strukturmodell, in dem die Raumgruppe, Gitterparameter und Atomkoordinaten der zu untersuchenden Phasen angegeben sind. „Das Grundprinzip der Rietveld-Methode besteht darin, alle Messpunkte n eines Pulverdiagramms (gemessene Intensitäten Y_{no}) mit analytischen Funktionen zu beschreiben (berechnete Intensitäten Y_{nc})“ (Spieß et al., 2009). Die Funktionsparameter, der berechneten Intensität bestehen aus einer Vielzahl von unterschiedlichen verfeinerbaren Parametern. Diese Verfeinerung erfolgt mit folgender Gleichung:

$$y_{nc} = s \sum_{\kappa} H_{\kappa} \cdot L_{\kappa} \cdot P_{\kappa} \cdot A \cdot S_r \cdot E_{\chi} \cdot |F_{\kappa}|^2 \cdot \Phi(2\theta_n - 2\theta_{\kappa}) + y_{nb} \quad (\text{Gl. 2.1.}) \text{ mit}$$

s: Skalierungsfaktor	κ : h, k, l eines Bragg-Reflexes
L_{κ} : Lorentz- und Polarisationsfaktor	H_{κ} : Flächenhäufigkeitsfaktor
P_{κ} : Texturfaktor	S_r : Faktor für Oberflächenrauigkeit
A: Absorptionsfaktor	Φ : Reflexprofilfunktion
E_{χ} : Extinktionsfaktor	F_{κ} : Strukturfaktor
$2\theta_{\kappa}$: berechnete Position des Bragg-Peaks (mit Korrektur Nullpunktverschiebung Detektor)	
y_{nb} : Untergrundintensität am n-ten Messpunkt	

Die Parameter können grob in drei Kategorien unterteilt werden: Strukturparameter, welche hauptsächlich die Intensitäten der Bragg-Reflexionen beeinflussen, die Profilparameter, welche von dem Gerät und der Probe bestimmt werden und die Untergrundparameter, die den Untergrund anpassen. Für die Berechnung jedes einzelnen Punktes n in dem Diffraktogramm werden sowohl alle Reflexe mit ihrer Verteilungen κ für diesen Punkt als auch die Höhe des Untergrundes Y_{nc} verwendet. Der Skalierungsfaktor wird für die quantitative Phasenanalyse, der Strukturfaktor für die Verfeinerung der Struktur und die Reflexprofil-Funktion verwendet. Der Texturfaktor bezieht sich auf die bevorzugte Orientierung. Die Funktionsparameter, die in dem Verfeinerungsprozess angewendet werden, werden mit der Methode der kleinsten Quadrate (engl. least square) angepasst (Young, 1993):

$$S_y = \sum w_n |y_{no} - y_{nc}|^2 \rightarrow \text{Minimum (Gl. 2.2.)}$$

Als Wichtungsfaktor w_n wird folgende Gleichung 2.3. verwendet:

$$w_n = \frac{1}{y_{no}} \text{ (Gl. 2.3.)}$$

Die Bewertung der Rietveld-Verfeinerung nach der Güte (Minimierung von S_y , vgl Gl. 2.2.) erfolgt mit verschiedenen Kennwerten. Dafür werden sogenannte R-Werte (Residuen) verwendet, die als Übereinstimmungskriterium betrachtet werden. Die wichtigsten verwendeten Profilübereinstimmungsindices sind der R_{wp} -Wert (gewichteter Fehler) und der GOF (engl. goodness of fit),

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{\sum_n w_n (y_{nc} - y_{nb})^2}} \text{ (Gl. 2.4.)}$$

$$\text{GOF} = \sqrt{\frac{\sum_n w_n (y_{no} - y_{nc})^2}{(N-P)}} \text{ (Gl. 2.5.)}$$

wobei N die Anzahl der Messpunkte und P die Anzahl der verfeinerten Parameter beschreibt. Beide Gleichungen 2.4. und 2.5. enthalten im Zähler die zu minimierende gewichtete Fehlersumme S_y (vgl. Gl. 2.2.).

Pawley-Methode (Verfeinerung, hkl-Phase)

Zur Gewinnung integraler Intensitäten wird in dieser Arbeit die Methode von Pawley (Pawley, 1981) verwendet. Eine weitere gängige Variante ist die Le Bail-Methode (Le Bail und Jouanneaux, 1997). Beide Methoden erlauben ein „Fitting“ der Intensitäten unter Verwendung bekannter Gitterkonstanten bzw. Zellparametern aus Strukturmodellen. Der Vorteil der Pawley-Methode ist, dass die Intensitäten als unabhängig verfeinerbare Parameter behandelt werden. Diese Parameter sind im Folgenden genannt:

$I(\kappa)$:	Intensität der Bragg-Reflexe mit den Indices ($\kappa = hkl$)
A, B, C, D, E, F:	Tensor-Parameter der Einheitszelle
$2\theta\kappa$:	berechnete Position des Bragg-Peaks (mit Korrektur Nullpunktverschiebung Detektor)
U, V, W:	Peak-Breiten Parameter

Der entscheidende Unterschied der Pawley-Methode im Vergleich zur Rietveld-Methode besteht darin, dass zu jedem Reflex sowohl die Peak-Position mit Hilfe von A, B, C, D, E, F, und $2\theta\kappa$ bestimmt wird als auch die Peak-Breite durch die Auflösung der Funktion von U, V, W und der Peak-Intensität $I(\kappa)$ angepasst wird. In anderen Worten bedeutet das, dass die Pawley-Methode das gemessene Diffraktogramm an das Strukturmodell mit der Raumgruppe und den Gitterkonstanten anpasst. Im Gegensatz dazu werden bei der Rietveld-Methode die Intensitäten der Peaks an das Strukturmodell ($F(\kappa)$) angepasst, welche aus den Parametern (Raumgruppe, Gitterkonstante, Atompositionen, thermische Schwingung, Skalierungsfaktor, bevorzugte Orientierung) des Modells berechnet werden.

2.2.1.2. Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur der natürlichen Langit-Probe wurde mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers (engl. single crystal X-Ray diffraction, SC-XRD) an der Universität Wien von Dr. Maria Wierzbicka-Wieczorek (Friedrich-Schiller-Universität Jena) ermittelt. Die Verfeinerung der Einkristall-Messung beruht auf dem Strukturmodell, welches von Gentsch und Weber (1984) beschrieben wurde. Das Röntgendiffraktometer ist ein Nonius-Kappa-Diffraktometer mit APEX II Detektor und einer Molybdän-Röntgenquelle (Wellenlänge: 0,71069 Å). Bei der Messung der Langit-Kristalle wurden eine Beschleunigungsspannung von 55 kV und eine Stromstärke 30 mA verwendet.

Der Datensatz der Messung wurde bei 293 K, in einem Winkelbereich von $1^\circ < 2\theta < 70^\circ$ aufgezeichnet. Die Daten der Intensitäten, die mit Hilfe der Kristallfragmente ermittelt wurden, sind mit dem Programm Nonius suite DENZO-SMN berechnet worden. Außerdem wurden die Daten mit Hilfe der Lorentz-Funktion für Polarisation und Hintergrundeffekte sowie die Absorption mit Hilfe der Multiple-Scan-Methode (Otwinowski, et al., 2003) korrigiert. Die endgültigen Atomkoordinaten- und abstandsparameter wurden mit der Methode der vollständigen Matrizen der kleinsten Fehlerquadrate (engl. „full-matrix least-squares“) Methode auf F^2 mit Hilfe des Programms SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) verfeinert. Die graphische Darstellung der Strukturdetails erfolgte mit dem Programm „ATOMS“ (Dowty, 2006).

2.2.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden

2.2.2.1. Rasterelektronenmikroskopie

Für die Aufnahmen der Morphologie der mit Kohlenstoff bedampften Proben wurde ein „Ultra plus FEG-SEM“ (engl. scanning electron microscope, SEM) der Firma Zeiss mit einem „in-lense“-Detektor und sekundären Elektron Detektor (SE) benutzt. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV, die Stromstärke 15 nA und der Arbeitsabstand ca. 10 mm. Für sehr kleine Objekte wurde für die bessere Hochauflösung eine geringere Beschleunigungsspannung von 2kV und einem Arbeitsabstand von ca. 10 mm verwendet. Einige Proben wurden auf ihre chemische (Element-) Zusammensetzung hin überprüft. Dies erfolgte mit der charakteristischen Röntgenstrahlung, die mit Hilfe eines energiedispersiven Detektors aufgenommen wurde (engl. energy dispersive X-ray analysis, EDX). Außerdem wurden die abbildenden Aufnahmen des SEM verwendet, um die Morphologie der kalorimetrischen und natürlichen Proben zu bestimmen.

2.2.2.2. Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analytik

Zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung der natürlichen Probe von Langit wurde die Mikrosonde (engl. electron microprobe analyzer, EMPA) JEOL JXA-8230 verwendet. Das Kristallpräparat der Langitprobe wurde in ein Epoxidharz eingebettet und mit Kohlenstoff bedampft. Für die wellenlängendispersive Röntgenstrahlung (engl. wavelength dispersive X-ray analysis, WDX) können nur die Elemente Natrium bis Uran gemessen werden. Für die Langit Untersuchung wurden folgenden Standards kalibriert: GaAs, Cu (99,99 %), SrSO₄, und Zn (99,99 %) mit ihren Peaks entsprechend bei AsK α , CuK α , SK α und ZnK α . Für Bor bis Sauerstoff stehen nur semi-quantitative Analysen zur Verfügung. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV und der Elektronenstrahl hatte eine Stromstärke von 20 nA.

2.2.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Grüne Ablagerungen, die auf einigen der natürlichen Gesteinsproben in einem Bachbett der Halde Podlipa gefunden wurden, sind mittels TEM (engl. transmission electron microscope, TEM) LEO922 der Firma OMEGA charakterisiert worden. Das Gerät arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und ist mit einem „in-column“ Omega Filter und einem Si(Li)-EDX-Detektor ausgestattet. Zur Präparation der TEM-Proben wurden grünliche Bereiche der Gesteine vorsichtig abgekratzt und in einem Mörser unter Ethanol leicht dispergiert. Die Suspension wurde mittels einer Glaskapillare auf ein TEM-Netzchen aus Titan überführt, das mit einem Lacey-Kohlenstofffilm überzogen ist. Mit dem Programm „Process Diffraction“ von Lábár (2005) wurde die Auswertung der Beugungsdiagramme durchgeführt.

2.2.3. Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Die Fourier-Transform-Spektren wurden in einer Region von 400 bis 4000 cm⁻¹ von einem Fourier-Transform-Infrarotspektroskop (FT-IR) Nicolet Avatar 370 DTGS (ThermoElectron) aufgezeichnet. Ein kleiner Teil der Probe (1 – 2 mg) wurde gründlich mit 100 mg (KBr) gemischt und in Pellets für die FT-IR Messung gepresst. Mit Hilfe dieses FT-IR sollten die kalorimetrischen Proben auf organische Verunreinigungen wie beispielsweise Harnstoff untersucht werden.

Die Elementanalysen der Wasserproben für die Elemente Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Sb und Zn wurden mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) „725ES“ der Firma Variant gemessen, welche als optisches Bauteil einen ladungsgekoppelten (Bauelement-) Detektor (engl. charge-coupled device, CCD) enthält.

Die Elemente Al, As, Fe, Mn, Ni, Pb der Wasseranalyse wurden zusätzlich mit dem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) „XSeries II“ der Firma Thermo Fisher gemessen.

Die Anionen der Wasserproben F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- wurden mit dem Ionen Chromatographen (IC) „DX-120“ der Firma Dionex gemessen.

2.2.4. Wasseranalytik – Karbonat - Bestimmung

Zur Bestimmung des Hydrogenkarbonats wurden die Wasseranalysen im Feld mit einer 0,1 M Salzsäure (HCl) in 100 mL-Zylindern bis zu einem pH-Endpunkt von 4,3 titriert. Der HCl-Verbrauch ist damit äquivalent zur Hydrogenkarbonat-Konzentration:

$$n_{HCO_3^-} = n_{HCl} = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \quad (\text{Gl. 2.6.})$$

mit n der Stoffmenge in mol, c der Konzentration in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und V dem Volumen in L. Die Berechnung der HCO_3^- -Konzentration erfolgte mit Gleichung 2.7., wobei M die molare Masse im $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist:

$$c_{HCO_3^-} = \frac{n_{HCO_3^-} \cdot M_{HCO_3^-}}{V_{HCO_3^-}} \quad (\text{Gl. 2.7.})$$

3. Synthesen – Resultate

Die Resultate gliedern sich in drei Teile. Zunächst werden die Resultate aus den Syntheseexperimenten dargestellt. Anschließend folgt die Identifizierung von Gesteins- und Wasserproben, die auf der Halde in Podlipa entnommen wurden. Am Ende des Kapitels werden die Proben mittels P-XRD, FT-IR, SEM EMPA und SC-XRD charakterisiert, die für die thermodynamischen Untersuchungen verwendet wurden.

3.1. Synthese-Experimente

3.1.1. Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$)

Ein Syntheseweg zur Herstellung von reinem Antlerit wurde von Lin'ko et al. (2001b) vorgeschlagen. Eine Lösung aus 0,1 mol Kupfersulfat-Pentahydrat und 0,4 mol Harnstoff wird unter ständigem Rühren auf 90 °C erhitzt. Nach ca. 10 Minuten können die ersten Niederschläge in der Lösung beobachtet werden. Die nach einer Stunde entstandene türkisfarbene dickflüssige Lösung wird 5 Minuten lang abgekühlt, anschließend abfiltriert und drei Mal mit Ethanol gewaschen.

Die Syntheseanweisung nach Lin'ko et al. (2001b) wurde durch die Veränderung der Konzentration der beteiligten Stoffe sowie Änderung der Reaktionszeit von den ersten Niederschlägen bis zum Ende des Versuchs variiert. Außerdem wurde das Filtrat nach den Versuchen unterschiedlich behandelt. Eine Verringerung der Harnstoffkonzentration bewirkte, dass sich nur wenig Antlerit bildete (Az_lin_01_alc und Az_lin_01). In weiteren Versuchen wurden sowohl die Reaktionszeit als auch die Behandlung des Produktes variiert. Die Probe Az_lin_02_H2O (46 Min.) wurde drei Mal mit Wasser gewaschen, wohingegen Az_lin_02 (46 Min.) nur getrocknet wurde. Az_lin_03 (54 Min.) wurde zwei Mal mit Ethanol gewaschen und in einem Platintiegel mit Deckel für 48 Stunden im Ofen bei 50 °C getrocknet. Die genannten Proben (Az_lin_01-03) zeigten im XRD leichte amorphe Hügel bei 12 – 19 °2 θ . In der Probe Az_lin_04, die der Vorschrift von Lin'ko et al. (2001b) folgend drei Mal mit Ethanol gewa-

Tabelle 3.1.: Einwaage und Konzentrationen sowie weitere veränderte Parameter der Antlerit-Synthesewege. Die Abkürzungen in der Spalte Ergebnisse (XRD) sind Antlerit (Ant), amorphe Phase (amp) und Chalkantit (Chalk). Die semi-quantitativen Analysen der Proben (%) wurden mit dem Programm EVA (Bruker AXS) durchgeführt.

Probe	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$		t (Min.)	Ergebnisse (XRD)
	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)		
Az_lin_01_alc	24.9687	1.000	0.4069	0.068	60	72% Chalk, 28% Ant + amp
Az_lin_01	24.9687	1.000	0.4069	0.068	60	91% Chalk, 9% Ant + amp
Az_lin_02_H2O	24.9697	1.000	24.0251	4.000	46	Ant + amp
Az_lin_02	24.9697	1.000	24.0251	4.000	46	Ant + amp
Az_lin_03	24.9695	1.000	24.0242	4.000	52	Ant + amp
Az_lin_04	24.9692	1.000	24.0134	4.000	30	Ant

schen wurde, tauchten diese Peaks nicht mehr auf. Die Reaktionszeit konnte damit auf 30 Minuten reduziert werden. Die Resultate sind in Tabelle 3.1. zusammengefasst. Die Probe Az_lin_04 wurde bei den darauffolgenden Messungen für die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften genutzt.

3.1.2. Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und Posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Synthetischer Brochantit und Posnjakit wurden mittels Titrations hergestellt. In eine 0,001 M Kupfersulfat-Lösung wurde unter ständigem Rühren tropfenweise 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Um reine Proben für die Kalorimetrie herzustellen, wurde ein Temperaturbereich von 20 bis 85 °C und ein pH-Wert zwischen 6 und 12 gewählt. Phasenreiner Brochantit bildete sich während der Titration als hellgrüner Niederschlag bei einer Temperatur von 55 °C und einem End-pH-Wert von 6,2.

Phasenreiner Posnjakit, welcher als hellblauer Niederschlag während der Titration ausfällt, wurde bei einer Temperatur von 25 °C und einem End-pH-Wert von 6,2 hergestellt (Zittlau et al., 2013).

Die Titrationsexperimente von Brochantit und Posnjakit sind graphisch in Abbildung 3.1. zusammengefasst. Die Temperaturen und die Endpunkte der pH-Werte der Lösungen wurden vorbestimmt. Die Ausfällungen von reinem Posnjakit finden im Bereich von 20 bis 40 °C und bis zu einem pH-Wert von 10 statt. Zwischen 40 und 50 °C befindet sich ein Übergangsbereich von Posnjakit zu Brochantit, in dem sich Mischungen vor allem von Posnjakit und Brochantit bilden.

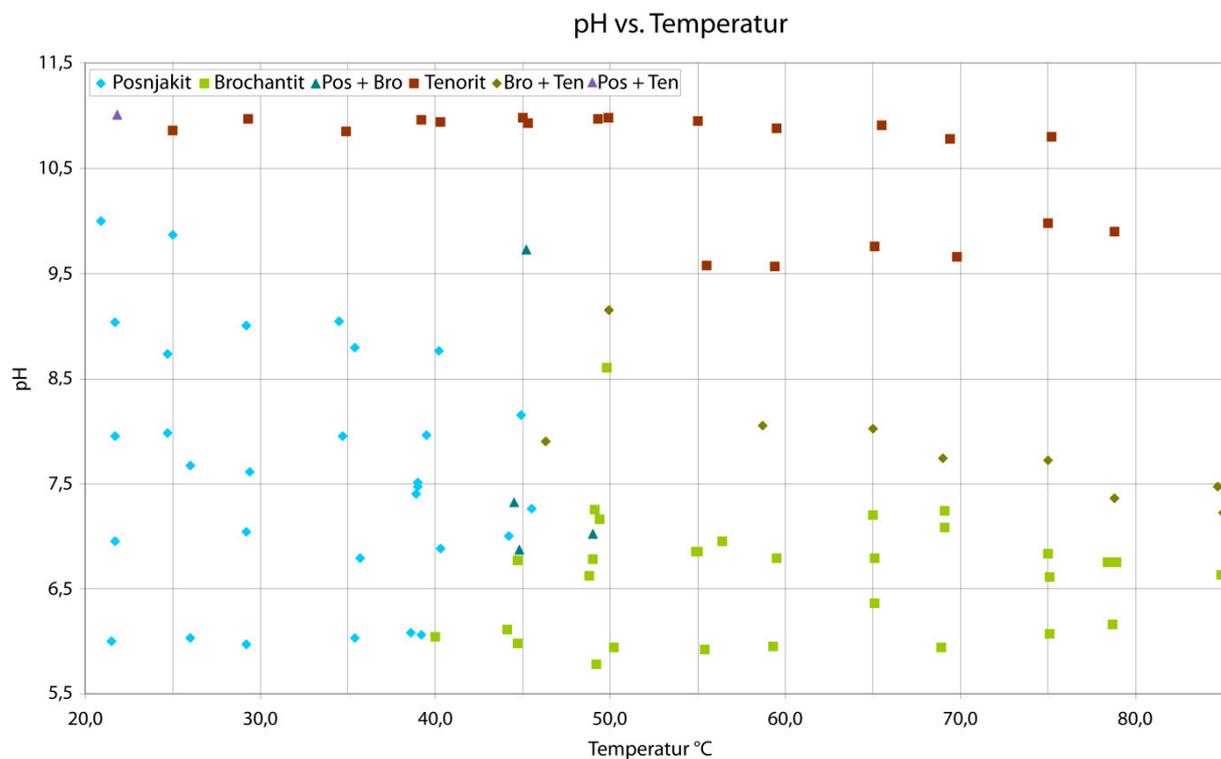


Abb. 3.1.: End-Produkte der in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert hergestellten Syntheseprodukte: Brochantit (grüne Quadrate), Posnjakit (hellblaue Rauten), Tenorit (braune Quadrate), Gemisch aus Tenorit und Brochantit (olivgrüne Rauten) sowie Gemisch aus Brochantit und Posnjakit (türkisfarbene Dreiecke).

Brochantit hat sich in diesen Experimenten bis zu einer Temperatur von 85 °C gebildet, sofern der pH-Wert nicht größer als ca. 7,5 war. Bei pH-Endwerten größer als 7,5 bildete sich ein Gemisch aus Brochantit und Tenorit, wobei bei weiterem Anstieg des pH-Wertes (> 8,6) Tenorit die einzige Phase in den Proben war (vgl. Abb. 3.1.). Bei sehr hohen pH-Endpunkten (> 9,5) ist Tenorit die einzig dominierende Phase bei allen Temperaturen.

Die Beobachtung, dass die Bildung von Brochantit oder Posnjakit bei beginnender Bildung von Tenorit gehemmt ist, wurde auch von Marani et al. (1995) beschrieben. Auch die Entdeckung, dass sich innerhalb einer Woche frisch gefällter Posnjakit in der Ausgangslösung langsam zu Brochantit umwandelt, steht im Einklang mit Beobachtungen von Marani et al. (1995). Weitere Experimente mit höheren Sulfatkonzentrationen (nicht in Abb. 3.1. gezeigt) enden mit der Ausfällung von Brochantit. Dies wurde auch von Tanaka und Koga (1988), Tanaka et al. (1991) und Marani et al. (1995) berichtet.

3.1.3. Langit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Wroewolfeit)

Der Syntheseweg für Wroewolfeit wurde von Dabinett et al. (2008) veröffentlicht und soll im Folgenden kurz erläutert werden. Ein wichtiger Punkt bei der Herstellung von Wroewolfeit ist die Unterschreitung der Temperatur von 4 °C, da es oberhalb zu Umwandlungen zu Posnjakit und Brochantit kommen kann. Aus diesem Grund wurde bei der Durchführung der Synthesen akribisch darauf geachtet, dass die Temperatur von 4 °C nicht überschritten wurde. Es konnten auf diese Weise jedoch keine Proben mit Wroewolfeit hergestellt werden. Bei den Wroewolfeit-Synthesen war das Resultat in allen Fällen Brochantit, Posnjakit oder ein Gemisch aus beiden Phasen (Tab. 3.2.) Die Synthesen, die zu Brochantit führten, wurden mit einer 0,1 molaren NaOH in eine 0,001 molare (W6) bzw. 0,01 molare CuSO_4 -Lösung (W7-11) titriert. Die Synthesen, die zu Posnjakit führten, wurden sowohl mit einer 0,001 molaren als auch mit einer 0,01 molaren CuSO_4 -Lösung titriert. In allen Fällen wurde eine 0,1 M NaOH zum Titrieren benutzt. Das Verhältnis von Cu zu OH betrug zwischen 0,6 und 2,0 (vgl. Tabelle 3.2.).

Tabelle 3.2.: Versuche der Wroewolfeit-Synthese; Syntheseweg nach Dabinett et al. (2008). Die Abkürzungen sind: Brochantit (Bro) und Posnjakit (Pos).

Probe	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		NaOH		V (l)	End-pH	Cu : OH	End-T (°C)	Ergebnisse (XRD)
	m (g)	V (mL)	V (mL)	c (mol/L)					
Az_W6	0.1256	20	20	0.1	0.5	6.3	2	1.1	Pos
Az_W7	0.9981	53.8	53.8	0.1	0.4	8.3	5.5	0.8	Pos
Az_W9	0.9978	45	45	0.1	0.4	6.0	4.6	0.3	Bro
Az_W10	0.9978	45	45	0.1	0.4	6.0	4.6	0.3	Bro
Az_W11	0.9978	45	45	0.1	0.4	6.0	4.6	0.3	Pos, Bro

Die Temperaturen variierten insgesamt von maximal 3,3 °C bis zu minimal 0,2 °C. Außerdem wurden die Niederschläge mit unterschiedlichen Filtern abfiltriert, um eine mögliche Verweilzeit bei höheren Temperaturen zu vermeiden und die daraus resultierenden Umwandlungen der Produkte

auszuschließen. Die Probe Az_W9 wurde mit einem feineren (langsameren) Filter mit einer Partikelrückhaltung von 3 – 5 µm und Az_W10 mit einem gröberen (schnelleren) Filter mit einer Partikel Rückhaltung von 5 – 13 µm abfiltriert. In beiden Produkten wurde ausschließlich Brochantit nachgewiesen (s. Tab. 3.2.). Die Probe Az_W11 wurde für 48 Stunden an der Luft getrocknet, hierbei bildete sich ein Gemisch aus Brochantit und Posnjakit. Eine 0,100 M Kupfersulfat-Lösung wurde mit einer 0,102 M NaOH Lösung bis zu einem Endpunkt Cu zu OH im Verhältnis von 2:3 titriert. Die Temperatur beider Lösungen betrug 0 °C. Nach 30 Minuten sollte die Reaktion abgeschlossen sein. Die Durchführung dieser Synthese führte in unserem Labor nicht zum gewünschten Ergebnis von Langit oder Wroewolfeit.

3.1.4. Olivenit ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$)

Der Syntheseweg für Olivenit wurde durch Guillemin (1956) und Toman (1978) beschrieben. Eine 0,1 M Natriumhydrogenarsenat-Lösung wird im Verhältnis von As und Cu 1:1 mit 0,1 M Kupfernitrat- oder Kupferchlorid-Lösung in 20 mL versetzt und 30 Minuten gekocht. Während des Kochens bildet sich ein hellgrüner Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Syntheseansätze mit der Chemikalie Natriumhydrogenarsenat-Hepta-Hydrat führten in allen Fällen zu einer Vielzahl an Mischphasen. Einzig die Probe Az_AsO4_02 enthielt Olivenit verunreinigt mit Cornwallit ($\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$) und einer weiteren Verunreinigung, die durch zwei kleine Peaks (16,5 °2θ, 41,4 °2θ) sichtbar wurde, jedoch nicht identifiziert werden konnte. Kupferarsenathydroxide wie Cornwallit, Yvonit ($\text{Cu}(\text{AsO}_3(\text{OH}))_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Lindackerit ($\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) oder Klinoklas ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$) waren häufige auftretende Phasen in den Proben Az_AsO4_02, Az_AsO4_03, Az_AsO4_10_blue und Az_AsO4_10_green. Weitere Phasen waren Natriumhydrogenarsenate wie beispielsweise in den Proben Az_AsO4_03, Az_AsO4_07 und Az_AsO4_10_green (Tab. 3.3.). Es war nicht möglich, einzelne Phasen aus diesen Gemischen zu extrahieren oder Synthesen zu erstellen, in denen weniger als 3 Phasen zugleich auftraten.

Die Synthese wurde dahingehend modifiziert, dass die Chemikalien Natriumhydrogenarsenat und Kupfernitrat bzw. Kupferchlorid durch Arsen(V)oxid und Kupferhydroxid ersetzt wurden. Eine 0,1 molare Lösung aus Kupferhydroxid (100 mL) wurde mit einer 0,1 molaren Arsen(V)oxid-Lösung (100 mL) bei 65 °C für 2,5 Stunden erhitzt. Das Chemikalienverhältnis von As zu Cu von 1:1 sowie die Dauer von 30 Minuten wurden beibehalten. Anschließend wurde die Lösung heiß abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen, um phasenreinen Olivenit herzustellen. Diese Probe Az_AsO4_04 wurde für die thermodynamischen Untersuchungen verwendet.

Tabelle 3.3.: Einwaage und Konzentrationen sowie weitere veränderte Parameter der Olivenit-Synthese. Die semi-quantitativen Analysen der Proben (%) wurden mit dem Programm EVA (Bruker AXS) durchgeführt.

Probe	Cu-Komponente	Cu m (g)	As-Komponente	As m (g)	c (Cu) (mol/L)	c (As) (mol/l)	V (mL)	T (°C)	t (Std.)	Ergebnisse (XRD)
Az_AsO4_02	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1.7075	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	3.1211	0.050	0.050	200	150	192	Olivenit, Cornwallit; weitere, nicht identifizierte Phase
Az_AsO4_03	Cu(OH) ₂	1.4634	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	3.1317	0.150	0.100	100	75	12	Tenorit, Geminit, Lammerit, Na ₅ Cu ₃ H(AsO ₄) ₄ , Na ₃ H ₅ AsO ₁₄ , Na ₃ AsO ₄ , Na ₂ As ₆ O ₁₆ ·2.25H ₂ O
Az_AsO4_04	Cu(OH) ₂	0.9787	As ₂ O ₅	2.2993	0.100	0.100	100	65	2.5	Olivenit
Az_AsO4_06	Cu(OH) ₂	0.1987	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	0.3157	0.102	0.051	20	75	72	Tenorit
Az_AsO4_07	Cu(NO ₃) ₂	0.1734	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	15.6011	0.005	0.250	200	170	31	CuHAsO ₄ ·1.5H ₂ O, Arsenolit, Na ₃ H ₂ As ₃ O ₁₀ ,
Az_AsO4_10_blue	Cu(NO ₃) ₂	0.1734	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	15.6011	0.005	0.250	200	80	1	Nitrammit, Lindackerit, Claudetit, Klinoklas, Cu ₂ (OH) ₃ NO ₂ , Yvonite
Az_AsO4_10_green	Cu(NO ₃) ₂	0.1734	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	15.6011	0.005	0.250	200	80	1	Nitrammit, NaNO ₃ , Cu(OH) ₂ ·H ₂ O, Na ₅ Cu ₃ H(AsO ₄) ₄ , Claudetit, Clinoclase, Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O

3.1.5. Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$)

Die Herstellung von Libethenit durch ein nasschemisches Verfahren wurde von Toman (1978) getestet. Der Ansatz basiert auf den Chemikalien Kupfersulfatpentahydrat und Natriumhydrogenphosphat. Schon zu Beginn der Synthese war fraglich, ob ein Kupferphosphat entstehen würde, da unter sehr ähnlichen Synthesebedingungen Antlerit hergestellt wurde (vgl. 3.1.1. Antlerit). Es zeigte sich, dass sich durch das Ersetzen der Kupfersulfat-Komponente mit Kupferhydroxid Libethenit bildete, welcher jedoch durch die Phase Spertiniit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) verunreinigt war. Aus den Syntheseprodukten der Proben Az_PO4_5-9 wird ersichtlich, dass sich der Anteil von Libethenit durch eine längere Kochdauer (3-21 Std.) erhöht (vgl. Probe 6 und 7). Bei einer Verringerung der Konzentration von Kupferhydroxid (vgl. Probe 6 und 3) vergrößert sich der Anteil von Libethenit im Produkt nicht (Tab. 3.4.).

Die Ergebnisse der hydrothermalen Synthesen sind in der Tabelle 3.5. präsentiert. Auf der Grundlage des Syntheseweges von Gallego et al. (2009) wurde für die thermodynamischen Untersuchungen Libethenit (Az_PO4_02) hergestellt. Eine 100 mL Lösung aus deionisiertem Wasser wurde mit 0,4 molarem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt und mit Hilfe eines Magnetrührers vermischt. Danach wurden 4,90 mL 85 %ige Phosphorsäure hinzugegeben und mit Hilfe einer 1 molaren NH_4OH -Lösung auf einen pH-Wert von 6,0 titriert (153.4 mL). Ein kleiner Teil (ca. 40 mL) der dickflüssigen blauen Lösung wurde dann in die Druckbombe gefüllt. Die Bombe wurde für 5 Tage in den vorgeheizten Ofen von 150 °C gestellt und anschließend bei Raumtemperatur abgekühlt. Die dunkelgrünen Kristalle wurden mehrere Male mit deionisiertem Wasser gespült. Zur weiteren Entwicklung und Herstellung möglicher Kupferphosphate wurde die Syntheseanweisung Nr. 2 von Gallego et al. (2009) weiter modifiziert. Hierbei wurden in einem ersten Ansatz wenige Parameter geändert. Es wurden 50-mL-Lösungen angesetzt. Die Zugabe der Komponenten erfolgte in der Reihenfolge, wie sie in der Tabelle 3.5. aufgeführt sind. Durch Reduzieren der Phosphorsäurekonzentration von 4,9 auf 0,49 mL und die Einstellung des pH-Wertes auf 6,0 konnte weniger Ammoniak (NH_4OH) zur Lösung zugegeben werden. Außerdem wurde die Standzeit im Ofen verringert. Diese Veränderung resultierte in der Probe Az_PO4_14, die ein Gemisch von Libethenit (38%) und Ludjibait ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, 72%) beinhaltet. Weitere Änderungen und Ergebnisse sind in Tabelle 3.5. aufgelistet. Es ist auffällig, dass in den Proben Az_PO4_15-18 jeweils zu den Cu-PO_4 -Komponenten auch mit Klinoatacamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) eine Cu-Cl Komponente auftrat (s. Abb. 3.2.). Jedoch war es nicht möglich, Ludjibait oder Klinoatacamit phasenrein zu synthetisieren.

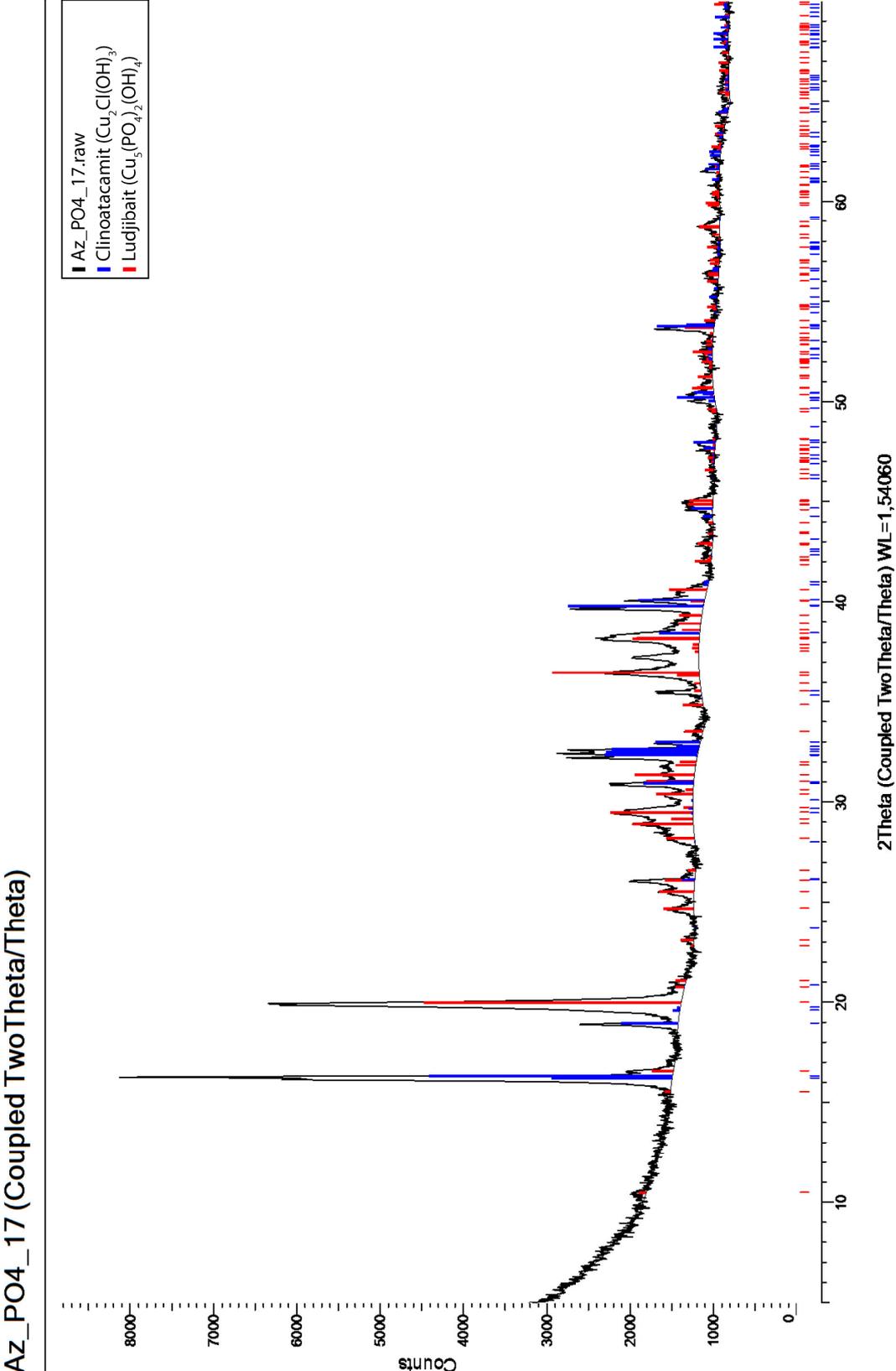


Abb. 3.2.: Die Probe Az_PO4_17 zeigt das Phasengemisch aus Clinoatacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) und Ludjibait ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$).

Tabelle 3.4.:
Synthesewege verändert
nach Toman (1978).
Abkürzungen: Antlerit
(Ant), Kröhnkit (Krö),
Chalkanit (Chalk),
Libethenit (Lib), Poitevinit
(Poit) Spertninit (Sper). Die
semi-quantitativen
Analysen der Proben (%)
wurden mit dem
Programm EVA (Bruker
AXS) durchgeführt.

Probe	CuSO ₄ ·5H ₂ O		Cu(OH) ₂		Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O		V (mL)	T (°C)	t (Std.)	Ergebnisse (XRD)
	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)				
Az_PO4_4	3.7525	1.50	-	-	2.3995	1.50	20	80		Krö, Ant, Chalk, Cu ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ , Poit, weitere nicht identifizierte Phasen
Az_PO4_5	-	-	1.4680	0.06	1.5384	0.10	200	75	1	Lib (65%), Sper (35%)
Az_PO4_6	-	-	0.7301	0.03	1.6031	0.10	200	75	3	Lib (76%), Sper (24%)
Az_PO4_7	-	-	0.7320	0.03	1.6017	0.10	200	50	21	Lib (82%), Sper (18%)
Az_PO4_9	-	-	0.3659	0.01	1.5975	0.10	200	75	3	Lib (73%), Sper (27%)

Probe	CuCl ₂ ·2H ₂ O		V (mL)	H ₃ PO ₄		NH ₄ OH	pH	T (°C)	t (Std.)	Ergebnisse (XRD)
	m (g)	c (mol/L)		V (mL)	V (mL)	c (mol/L)				
Az_PO4_2	6.7131	0.9858	100	4.8998		35.0458	6.0	150	120	Lib
Az_PO4_14	3.0472	0.4468	40	0.4900	0.014	2.6	6.0	170	77	Lib (28%), Lud (72%)
Az_PO4_15	7.0825	0.8309	40	0.4045	0.013	5.3	6.3	170	142	Lud (24%), Psm (17%), Cact (59%)
Az_PO4_16	3.5416	0.4155	40	0.4045	0.013	3.4	6.0	170	142	Lud (65%), Cact (35%)
Az_PO4_17	3.5389	0.4152	40	0.4045	0.013	3	7.1	170	12	Lud (62%), Cact (38%)
Az_PO4_18	3.5485	0.0198	50	0.4048	0.015	3	6.0	170	12	Lud (68%), Cact (32%)

Tabelle 3.5.:
Syntheseweg verändert
nach Gallego et al.
(2009). Abkürzungen:
Libethenit (Lib),
Ludjibait (Lud),
Climoatcamit (Cact),
Pseudomalachit (Psm).
Die semi-quantitativen
Analysen der Proben
(%) wurden mit dem
Programm EVA (Bruker
AXS) durchgeführt.

3.1.6. Pseudomalachit ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$)

Auf Grundlage der veröffentlichten Synthese von Xu et al. (2010), in der der Syntheseweg für Ludjibait ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$), ein Polymorph von Pseudomalachit, beschrieben wurde, gelang die Synthese von Pseudomalachit (s. u.). Im Folgenden sollen der Syntheseweg von Xu et al. (2010) kurz charakterisiert sowie einige Vorversuche, die zur Synthese von Pseudomalachit geführt haben, dargestellt werden.

Eine Lösung (60 mL) aus deionisiertem Wasser wird mit 0,25 M $\text{Cu}(\text{COOH})_2$ und 1,0 M K_3PO_4 versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur in einem Plastikbecher gerührt. Anschließend wird die hellblaue dickflüssige Suspension für 10 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Mit dieser Suspension wird eine Druckbombe zu 80% gefüllt und in einen vorgeheizten Ofen für 24 Stunden bei einer Temperatur von 180 °C eingestellt. Die Druckbombe wird bis auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend wird der grüne Niederschlag für weitere 5 Stunden bei 50 °C getrocknet (Xu et al., 2010). Die Synthese von Ludjibait nach dieser Vorschrift gelang nicht, jedoch konnte durch Variationen des Kupfer-zu-Phosphor-Verhältnisses und des pH-Wertes phasenreiner Pseudomalachit synthetisiert werden. Hierzu wurden die Chemikalien, die in Tabellen 3.6. bzw. 3.7. aufgeführt sind, in der Spaltenreihenfolge von links nach rechts in 30 mL deionisiertem Wasser gelöst. In den ersten Versuchen zeigte sich, dass entweder Libethenit und eine große Anzahl an nicht weiter identifizierten Kupferphosphaten entstanden oder sich nur Tenorit bildete (Az_PO4_22-25). Durch eine deutliche Veränderung des Stoffmengen-Verhältnisses von Phosphor zu Kupfer konnten entweder die reine Phase Libethenit (Az_PO4_26) oder Mischphasen von KH_2PO_4 , Ludjibait und Pseudomalachit (Az_PO4_27) erzeugt werden (Tab. 3.6.). Bei der Prüfung des pH-Wertes der Lösung der Probe Az_PO4_29, die in die Bombe gegeben wurde, zeigte sich, dass der pH-Wert mit über 12 sehr hoch war. Wie bei den Sulfaten (vgl. Kap. 3.1.2.) wurde als Syntheseprodukt bei sehr hohen pH-Werten (> 12) Tenorit erhalten. Daher wurde in Anlehnung an die Sulfate der pH-Wert der Suspension sukzessive verringert, um weitere phasenreine Kupferphosphate zu erhalten (neben Libethenit). Der durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellte pH-Wert wurde in einem Bereich zwischen 5 und 12 variiert. Die jeweiligen End-pH-Werte sind in Tabelle 3.7. aufgelistet. Aus diesem Ansatz heraus entwickelte sich der Syntheseweg zur Herstellung der Pseudomalachit-Probe Az_PO4_33_NEW.

Eine Suspension mit 0,25 M $\text{Cu}(\text{COOH})_2$ -Lösung, 0,25 M $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Lösung, und 1 M K_3PO_4 -Lösung wurde in 30 mL deionisiertem Wasser angesetzt und für 30 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Die komplette Lösung (pH = 12,5) wurde anschließend tröpfchenweise mit einer konzentrierten (85 %) Phosphorsäure (1,275 mL) neutralisiert (pH-Wert = 8,0). Die blaue Suspension wurde in eine Druckbombe gefüllt und für 24 Stunden bei 180 °C in einen Ofen gestellt. Nach dem Abkühlen der Bombe (ca. 8 Std.) auf Raumtemperatur wurde diese geöffnet. Die grünen bis dunkelgrünen Partikel (Az_PO4_33, Abb. 3.3. A), die an der Oberfläche der Lösung schwammen,

wurden mit Hilfe einer Pipette von dem braun-schwarzen Schlamm am Boden getrennt (Abb. 3.3. B). Diese Partikel wurden mehrere Male mit deionisiertem Wasser (ca. 1,5 L) gewaschen. Beim Waschen der Partikel stellte sich heraus, dass einige Kristalle an der Oberfläche schwammen. Diese Kristalle (Az_PO4_33_New) wurden mit Hilfe einer Pipette von den anderen grünen Partikeln getrennt. Die Kristalle bestanden aus Pseudomalachit, während der braun-schwarze Bodensatz aus Tenorit bestand. Die grün-schwarzen Partikel, die eine Mischung aus den Kristallen und dem Bodensatz bildeten, enthielten daher sowohl Pseudomalachit als auch Tenorit. Die grünen Kristalle der Probe Az_PO4_33_New wurden für die kalorimetrischen Messungen verwendet.

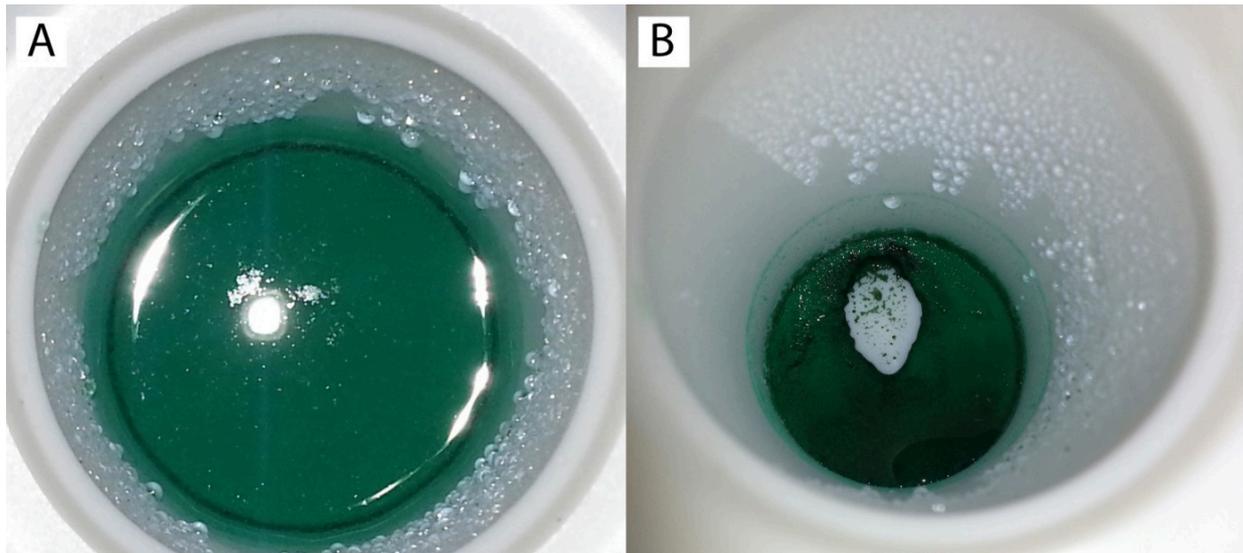


Abb. 3.3.: Geöffnete Druckbombe der Probe Az_PO4_33. Der Durchmesser des Inlay beträgt ca. 4 cm. A zeigt die grünen bis dunkelgrünen Partikel (Psm), wohingegen B den Bodensatz in der Bombe zeigt, welcher eine Mischung von grünen (Psm) und schwarzen Partikeln (Ten) ist.

Tabelle 3.7. (links): Synthese von Pseudomalachit durch pH-Wert-Verringerung. Abkürzungen: braun (br), grün (gr), Libethenit (Lib), Ludjibait (Lud), Pseudomalachit (Psm) und Tenorit (Ten).

Tabelle 3.6. (rechts): Syntheseveruche von Ludjibait und Pseudomalachit nach Xu et al. (2010). Abkürzungen: Cuprit (Cup), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CP), KH_2PO_4 (KDP), $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (KPO), Libethenit (Lib), Ludjibait (Lud), Pseudomalachit (Psm) und Tenorit (Ten).

Probe	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{COOH})_2$		$\text{Cu}(\text{OH})_2$		P : Cu	T (°C)	t (Std.)	Ergebnisse (XRD)
	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)				
Az_PO4_22	6.3727	1.378	-	-	1.3702	0.297	-	-	4.6	180	24	Lib, CP, KPO
Az_PO4_23	-	-	7.4673	1.081	1.6357	0.355	-	-	3.0	180	24	Ten
Az_PO4_24	-	-	7.4519	1.079	1.6372	0.355	-	-	3.0	180	24	Ten
Az_PO4_25	5.1675	1.118	-	-	1.6345	0.355	-	-	3.2	180	24	Ten
Az_PO4_26	5.1659	1.117	-	-	1.6312	0.354	0.7381	0.252	1.8	180	24	Lib
Az_PO4_27	6.3689	1.378	-	-	0.8608	0.187	-	-	7.4	180	24	Lud, Psm, KDP
Az_PO4_28	-	-	6.3687	0.922	1.6383	0.356	0.7302	0.250	0.6	180	24	Ten, Cup

Probe	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{COOH})_2$		$\text{Cu}(\text{OH})_2$		Cu-gesamt c (mol/L)	H_3PO_4 V (mL)	End- pH	P:Cu	T (°C)	t (Std.)	Ergebnisse (XRD)
	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)	m (g)	c (mol/L)							
Az_PO4_29	7.5789	1.10	1.6401	0.36	-	-	0.36	-	12.59	6.16	180	24	Ten
Az_PO4_30	6.3635	0.91	1.6304	0.35	0.7381	0.25	0.60	0.35	10.92	1.52	180	24	Ten, Psm
Az_PO4_36	6.4606	0.92	1.6394	0.35	0.7394	0.25	0.60	0.5	10.03	1.54	180	24	br = Ten, gr = Psm
Az_PO4_31	6.3749	0.91	1.6336	0.35	0.7346	0.25	0.60	0.5	9.14	1.52	180	24	br = Ten, Psm, gr = Lud
Az_PO4_32	6.368	0.90	1.6315	0.35	0.7299	0.24	0.59	0.7	8.04	1.53	180	24	br = Ten, Lud, Psm, Lib
Az_PO4_33	6.3669	0.88	1.6328	0.34	0.7331	0.24	0.58	1.275	7.15	1.52	180	24	br = Ten, gr = Lib, Lud, Psm
Az_PO4_33_ New	6.3669	0.88	1.6328	0.34	0.7331	0.24	0.58	1.275	7.15	1.52	180	24	Psm
Az_PO4_34	6.3762	0.86	1.6312	0.33	0.7344	0.23	0.57	2.1	5.92	1.53	180	24	Lib+Lud?
Az_PO4_35	6.3768	0.84	1.6335	0.32	0.7382	0.23	0.55	2.85	4.99	1.52	180	24	Lib
Az_PO4_37	6.3773	0.82	1.6367	0.32	0.7306	0.22	0.54	3.65	4.02	1.53	180	24	Lib

3.1.7. Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), KH_2PO_4 und KH_2AsO_4

Für die Lösungskalorimetrie wurden synthetischer Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sowie KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 benötigt. Zur Herstellung der übersättigten Lösungen wurden 30 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Joshi und Anthony, 1977), 23 g KH_2PO_4 bzw. 23 g KH_2AsO_4 , (Wilke und Bohm, 1988) in 100 mL deionisiertem Wasser gelöst. Die jeweilige Lösung wurde auf eine Temperatur von 40 °C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach ca. 3 – 7 Tagen bei Raumtemperatur bildeten sich die ersten Einkristalle in der Lösung.

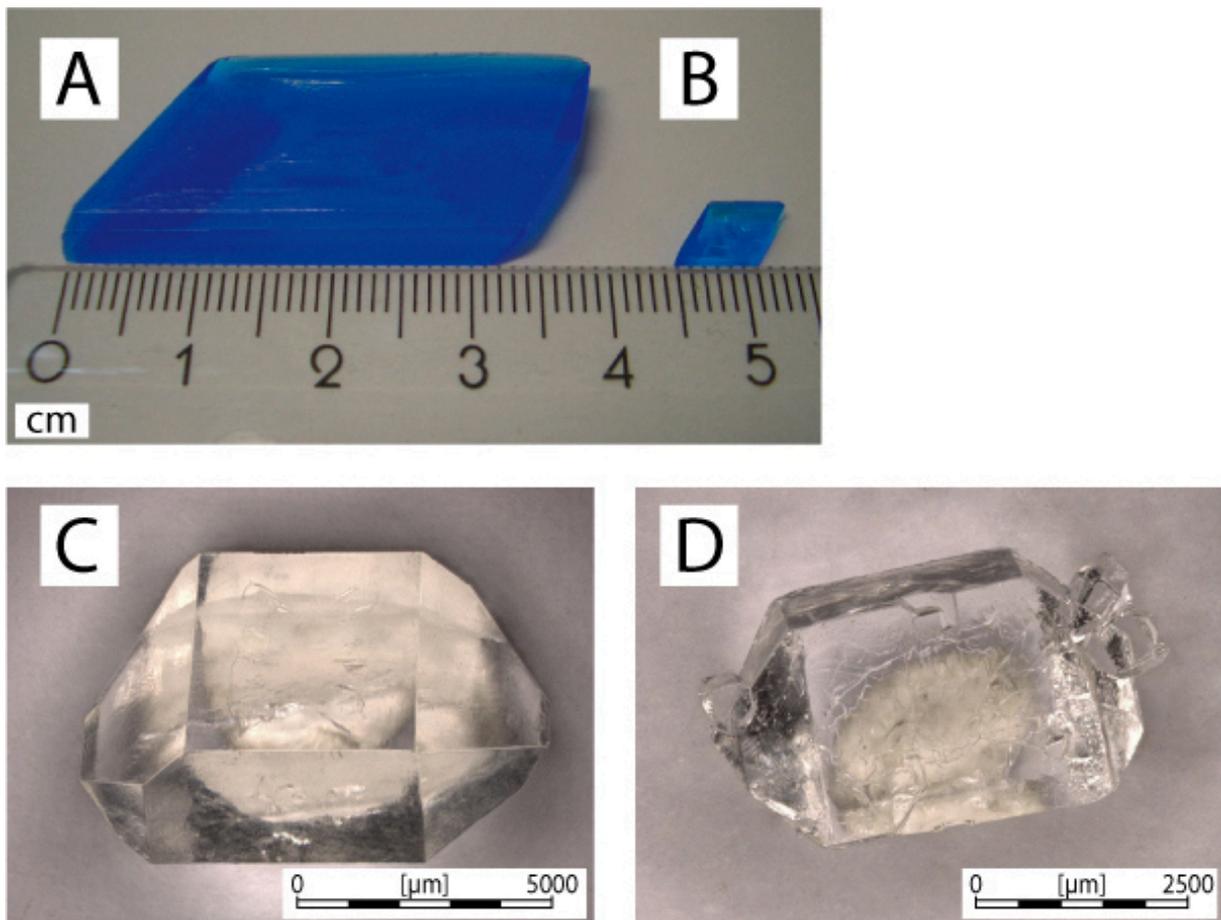


Abb. 3.4.: Synthetischer Chalkanthit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sowie KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 für die Lösungskalorimetrie. A und B zeigen die Chalkanthit- ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Kristalle, wobei B einen Keimkristall zeigt und A das Resultat der Weiterzüchtung eines Keimkristalls ist. C zeigt einen KH_2PO_4 -Kristall und D einen KH_2AsO_4 -Kristall.

3.2. Analytik – natürliche Proben

3.2.1. Gesteinsproben

Die Gesteinsproben, die auf der Halde Podlipa gesammelt wurden, bestehen hauptsächlich aus Plagioklas und Schichtsilikaten mit Akzessorien wie beispielsweise Apatit und Zirkon. Die Plagioklase sind brekziös mit Größen zwischen 100 und 400 μm (Abb. 3.5.). Einige Plagioklase sind verwittert und zeigen Serizitisierung von Phyllosilikaten wie beispielsweise Muskovit (Abb. 3.5., unten). Die Matrix des Gesteins besteht zum größten Teil aus Schichtsilikaten, vor allem Hell- und Dunkelglimmern. Auch Illit konnte in einigen röntgenographischen Diffraktogrammen der Gesteine identifiziert werden. Das Gestein könnte eine Arkose oder Grauwacke sein. Für eine Grauwacke muss der Matrixanteil zwischen 15 % und 75 % liegen, Arkosen haben einen Matrixanteil $< 15\%$ (Markl, 2008). Für eine genaue Bestimmung der Gesteinszusammensetzung wurde die gemörserte Gesteinsprobe (Az_Podlipa_00) im XRD gemessen und mit dem Programm TOPAS

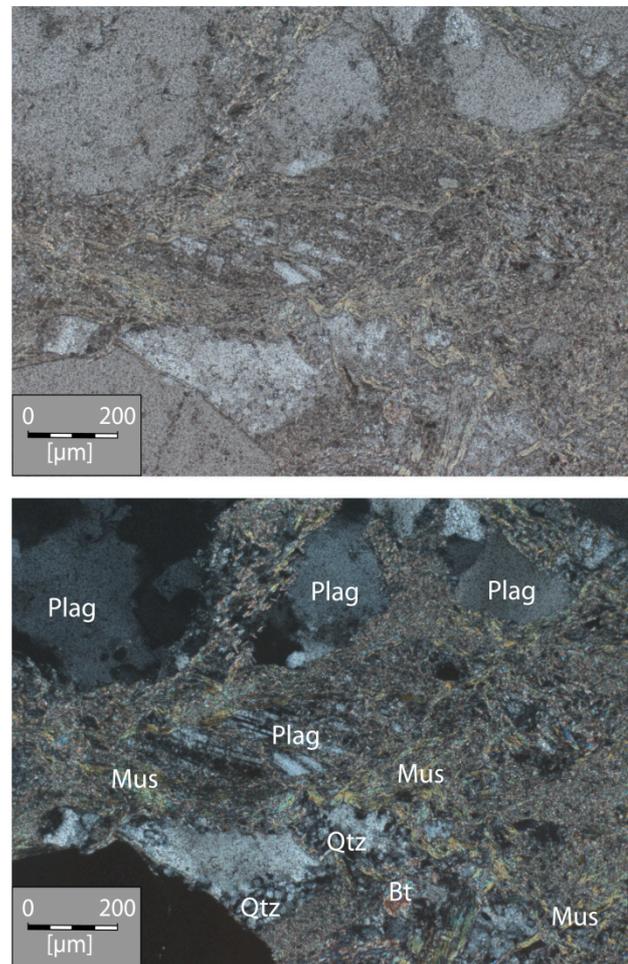


Abb. 3.5.: Die Hellfeld-Aufnahme (oben) zeigt brekzienartige Minerale in einer Matrix aus Schichtsilikaten. Die Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren (unten) zeigt die Identifizierung der Minerale Plagioklas, Muskovit und Quarz.

mit der Methode von Rietveld (1967) verfeinert sowie mit der Pawley-Methode quantifiziert (Abb. 3.6.). Für die Verfeinerung wurde für Plagioklas der Andesin (30 bis 50 Mol % Anorthit-Gehalt) von FitzGerald et al. (1986) verwendet. Durch die Rietveld-Verfeinerung der Atomposition von Ca und Na konnte bewiesen werden, dass die Plagioklase Albite sind, da nur $5 \cdot 10^{-14}\%$ Ca in der Struktur enthalten ist. Für Quarz wurde das Modell von Antao et al. (2008) verwendet, für Muskovit das Modell von Gatineau (1963) genutzt und für Illit das Modell von Drits et al. (2010) verwendet.

Mit Hilfe der Pawley-Methode konnte das Gestein quantifiziert werden. Es enthielt folgende Zusammensetzung: 67,8 % Schichtsilikate, 31,3 % Feldspäte (Albit) und nur 0,9 % Quarz. Mit dieser Quantifizierung und dem Dreiecksdiagramm von Füchtbauer und Müller (1970) konnte das Gestein Az_Podlipa_00 eindeutig als Grauwacke identifiziert werden (Abb. 3.6.).

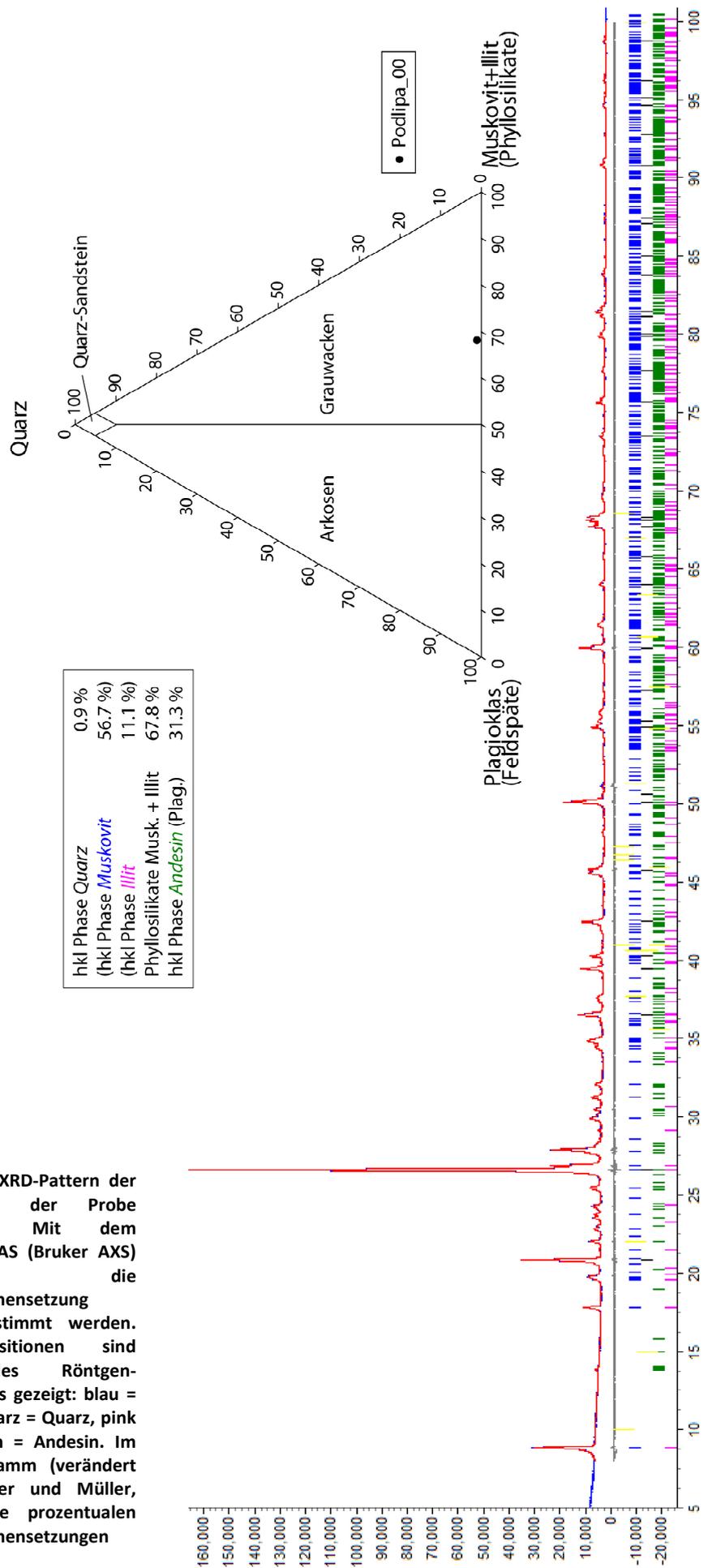


Abb. 3.6.: Das XRD-Pattern der Gesteinsanalyse der Probe Az_Podlipa_00. Mit dem Programm TOPAS (Bruker AXS) konnte die Gesteinszusammensetzung quantitativ bestimmt werden. Die Peak-Positionen sind unterhalb des Röntgen-Diffraktogramms gezeigt: blau = Muskovit, schwarz = Quarz, pink = Illit und grün = Andesin. Im ternären Diagramm (verändert nach Füchtbauer und Müller, 1970) sind die prozentualen Gesteinszusammensetzungen geplottet.

3.2.2. Bestimmung der sekundären Mineralkrusten

Die Mineralkrusten, die zur Untersuchung und Charakterisierung verwendet wurden, stammen von Gesteinsproben der Halde Podlipa. Die Ergebnisse der P-XRD Messungen dieser Mineralkrusten sind in den folgenden Tabellen 3.8. a und b aufgelistet. Die Probennummer ist kombiniert mit der Farbe der vorseparierten Krusten, die von den Gesteinen abgekratzt wurden, dabei bedeutet green = grün, red = rot, black = schwarz, ochre = ocker und orange = orange. Bei der Benennung der Proben wurde die Probennummer 6 nicht vergeben. Die folgende Tabelle 3.8. ist in Silikate, Erze und assoziierte Minerale eingeteilt. Dabei beinhalten die Silikate Quarz, Muskovit, Biotit und Phlogopit. Die Erzminerale sind Hämatit, Chalkopyrit, Tetrahedrit, Tennantit und Enargit. Die assoziierten Minerale werden von Goethit, Mikasit, Brochantit, Malachit, Chalkopyllit, Cuprit, Pseudomalachit, Libethenit, Pyrolusit, Pyrochroit und Bermanit repräsentiert.

Tabelle 3.8.a: Zusammenfassung der XRD-Untersuchung der Mineralkrusten natürlicher Gesteinsproben aus Ľubietová von der Halde Podlipa, Proben 1-4.

Mineral	1 green	2 red	3 green	3 black	4 black	4 green	4 green/ black	4 ochre
Quarz	X	X	X	X	X	–	X	X
Muskovit	X	–	X	X	X	X	X	X
Biotit (Mischkristall)	–	–	–	–	X	–	–	–
Phlogopit	–	–	–	–	X	–	X	X
Hämatit	–	X	–	–	–	–	–	X
Chalkopyrit	X	–	–	–	–	–	X	X
Tetrahedrit	–	–	X	–	–	–	–	–
Tennantit	–	–	X	–	–	–	–	–
Enargit	–	–	X	–	–	–	–	–
Goethit	–	X	–	–	–	–	–	X
Brochantit	–	–	X	–	–	–	–	–
Malachit	–	–	X	–	X	X	X	–
Chalkophyllit	–	–	–	–	X	–	–	–
Pseudomalachit	X	–	–	–	–	–	–	–
Libethenit	X	–	–	–	–	X	X	–
Pyrolusit	–	–	–	X	–	–	–	–
Pyrochroit	–	–	–	–	X	–	–	–
Bermanit	–	–	–	–	X	–	–	–

Die gesteinsbildenden Minerale der Handstücke sind hierbei Quarz und Glimmer in Form von Muskovit, Biotit und Phlogopit (vgl. Kap. 3.2.1.). Vereinzelt wurde auch Dolomit im Gestein gefunden. Eisenminerale wie Hämatit und Pyrit waren zu finden, seltener auch das Eisen-Kupfer-Sulfid Chalkopyrit. Als Verwitterungsprodukt der eisenhaltigen Minerale trat in den roten Krusten vor allem Goethit mit Hämatit auf (Abb. 3.7. A). Die grünen Mineralkrusten enthielten Brochantit, welches neben großen Mengen von Pseudomalachit und Malachit gefunden wurde. In den schwarzen Krusten wurden Manganminerale wie beispielsweise Pyrolusit, Pyrochroit, Bermanit identifiziert (Abb 3.7. B).

Alle weiteren Minerale, die in der Tabelle 3.8. beschrieben wurden, konnten nur einmal identifiziert werden.

Tabelle 3.8.b: Fortsetzung: Zusammenfassung der XRD-Untersuchung der Mineralkrusten natürlicher Gesteinsproben aus Ľubietová von der Halde Podlipa, Proben 5, 7-10.

Mineral	5 green	7 red	8 orange/brown	9 green	10 green
Quarz	X	X	X	X	X
Muskovit	X	X	X	–	X
Biotit	–	–	–	X	–
(Mischkristall)					
Phlogopit	X	–	–	–	–
Pyrit	X	–	–	–	–
Hämatit	–	X	X	–	–
Goethit	–	X	X	–	–
Mikasait	X	–	–	–	–
Malachit	–	–	–	X	X
Pseudomalachit	X	–	–	–	X
Cuprit	X	–	–	X	X
Bermanit	–	–	X	–	–

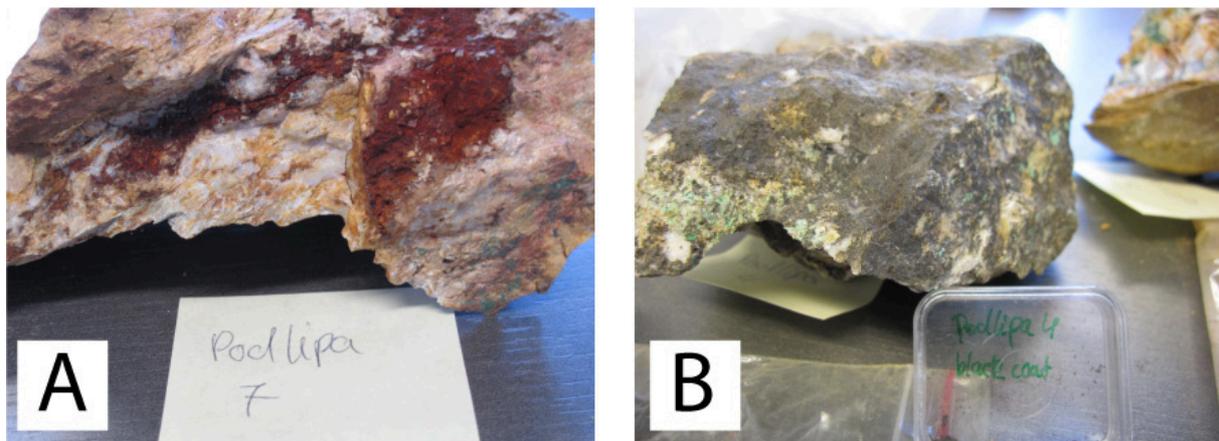


Abb. 3.7.: Ausgewählte Handstücke der Halde Podlipa. A zeigt massige rote Krusten der Probe Podlipa 7. B zeigt die Probe Podlipa 4 mit schwarzen als auch hellgrünen Krusten.

3.2.3. Langit

Langit wurde ausschließlich im Jacobs-Stollen des Bergbaugesbietes Podlipa (Abb. 1.4.) gefunden. Der Stollen befindet sich im Übergangsbereich zwischen hypo- und supergener Zone, wie in Abbildung 1.3. gezeigt. Wegen des massigen Auftretens von Langit (Abb. 3.9. A) wird der Stollen auch als Langit-Stollen bezeichnet. Langit bildet sich vor allem an feuchten Stellen und aus den Wässern, die, wie in Abbildung 3.8. A zu erkennen ist, den kompletten Boden bedecken. Während der Probenpräparation (Sortierung der reinen Langit-Kristalle) für die kalorimetrischen Messungen, wurde beobachtet, dass sehr viele Langit-Kristalle an und auf Glimmer gewachsen waren (Abb. 3.8. B, 1).

Zudem enthielten einige Proben dunkle Einschlüsse, die aus gediegenem Kupfer bestanden (Abb. 3.8. B, 2).

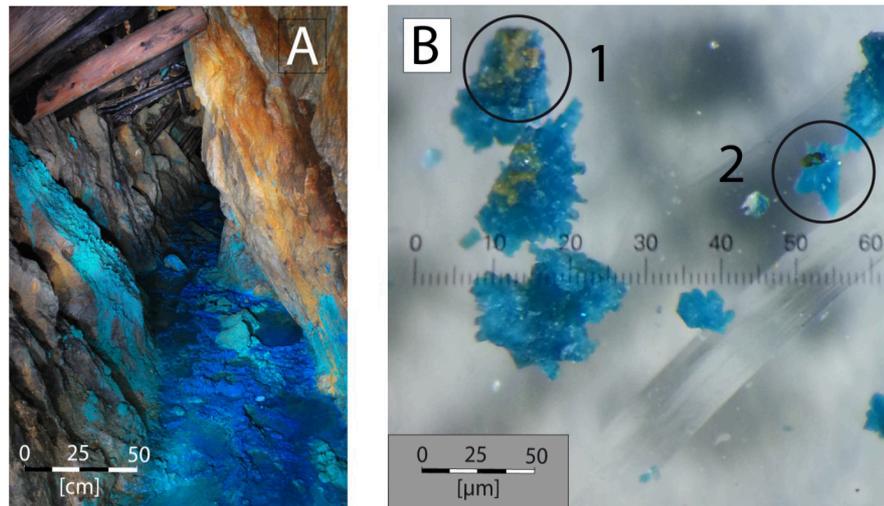


Abb. 3.8.: (A) Massige Langit Bildung im Jacobs-Stollen (Foto: J. Majzlan, 2013). (B) Verwachsene Langit Minerale mit Schichtsilikaten (1) und elementarem Kupfer (2).

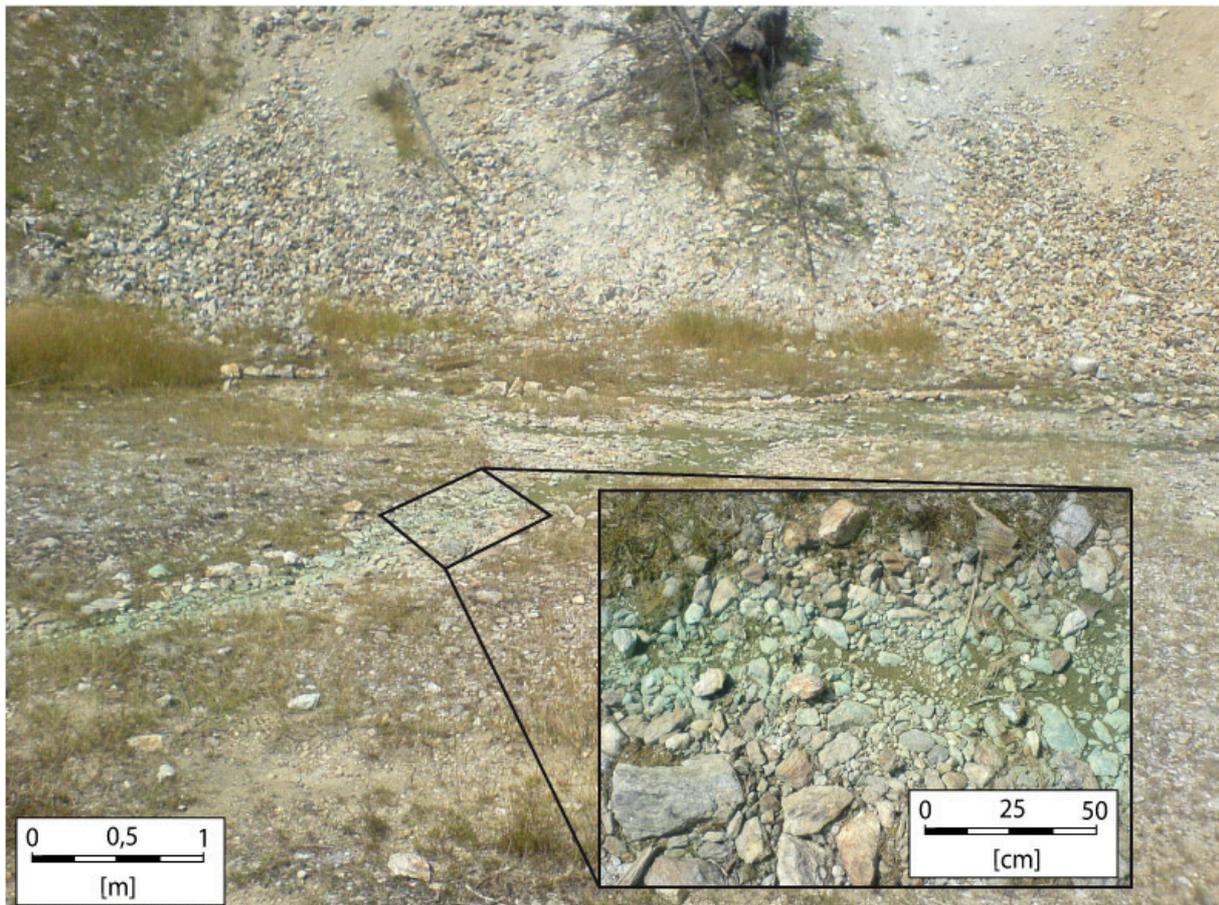


Abb. 3.9.: Ein periodischer Bachlauf, der aus den Halden von Podlipa gespeist wurde. Aus diesem Bachbett stammt die Gesteinsprobe (AzT1), die für die TEM-Untersuchungen benutzt wurde.

3.2.4. TEM-Untersuchung

Auf der Halde Podlipa wurden Gesteine gefunden, die zu einem Bachlauf gehören, der in Regenzeiten Wasser führt. Dieser Bachlauf wird periodisch aus Rinnsalen gespeist, die aus der Halde

fließen. Entlang des Bachlaufs zeigten alle Gesteine, die vom Wasser des Bachs benetzt waren, eine hell-grüne Patina (Abb. 3.9.).

Mittels P-XRD konnten nur die typischen Minerale (Plagioklas, Glimmer, Quarz) der Grauwacken bestimmt werden (vgl. Kap. 3.2.1. und 3.2.2.). Mit Hilfe des SEMs wurden EDX-Analysen an verschiedenen Punkten der Probe (Az_Podlipa_00) durchgeführt. In der Abbildung 3.10. (oben) ist zu sehen, dass sich beispielsweise der Messpunkt 14 auf einem blättrigen Mineral befindet. Die EDX-Analyse ergab in diesem Messpunkt wie in den meisten anderen Messpunkten den folgenden Chemismus: Al, Cu, Fe, K, Mg, O und Si (Abb. 3.10., unten).

Ob es sich hierbei möglicherweise um ein Schichtsilikat handelt, konnte mittels SEM nicht geklärt werden, da mit dem SEM nur der Chemismus und die Morphologie identifiziert werden können. Daher sollten die strukturellen Informationen der Probe AzT1 durch ein strukturanalytisches Verfahren, beispielsweise die Elektronenbeugung des TEMs, charakterisiert werden. Bei dieser Untersuchung sollte weiter die Frage geklärt werden, wo und wie der erhöhte Kupfergehalt der Probe zu finden und zu erklären ist.

Die Mineralpartikel, die im TEM untersucht wurden, hatten nach der Präparation eine Größe von ca. 5 μm Länge und eine Breite von 3 μm . Die im Folgenden gezeigten Aufnahmen (Abb. 3.11., 3.12., 3.14.) der Partikel wurden im Hellfeld aufgenommen. Die Partikel bestanden aus einem Gemisch verschiedener Minerale (Abb. 3.11., links). Am Rand dieser Partikel befanden sich dunklere Partikel bis zu einer Größe von 0,25 μm . Bei einer höheren Auflösung (Abb. 3.11., rechts) zeigte sich, dass die Partikel mit 4 – 25 nm stark in ihrer Größe variierten. Anhand der gleichartigen Helligkeit der Partikel ist zu erkennen, dass diese für Elektronen transparent und damit sehr dünn sind. Die Verteilung der Partikel ist untereinander heterogen, was auf unterschiedliche Wachstumsraten und -zeiten hindeuten kann.

Zur Identifizierung der idiomorphen und hypidiomorphen Kristalle wurden Elektronenbeugungsbilder mit ihren Beugungsreflexen sowie EDX-Analysen für den Chemismus erstellt (Abb. 3.12.). Das Elektronenbeugungsbild (Abb. 3.12. A., rechts) zeigt Reflexe von elementarem Kupfer, das von einigen größeren Körnern aufgenommen wurden. Die EDX-Analyse (Abb. 3.12. B.) bestätigt die strukturelle Information, da nur Reflexe von Kupfer auftreten. Der Titanpeak entsteht durch das verwendete Titan-Netzchen. Die weiteren Reflexe, die in dem Beugungsbild auftreten, gehören zu Biotit und wurden zur Übersichtlichkeit des Bildes nicht beschriftet.

Das Elektronenbeugungsbild wurde in der Spitze auf dem blättrigen Mineral des gezeigten Partikels in Abbildung 3.13. (links) aufgenommen. Das Partikel besteht aus einer Mischung aus Biotit und Kupfer (Abb. 3.13., rechts). In diesem Beugungsbild ist der Biotit die dominierende Phase, wohingegen Kupfer nur untergeordnet mit einer Netzebene [227] zu sehen ist. Die EDX-Analyse bestätigt hier die chemische Zusammensetzung des Biotits. In der Aufnahme (Abb. 3.13., links) ist

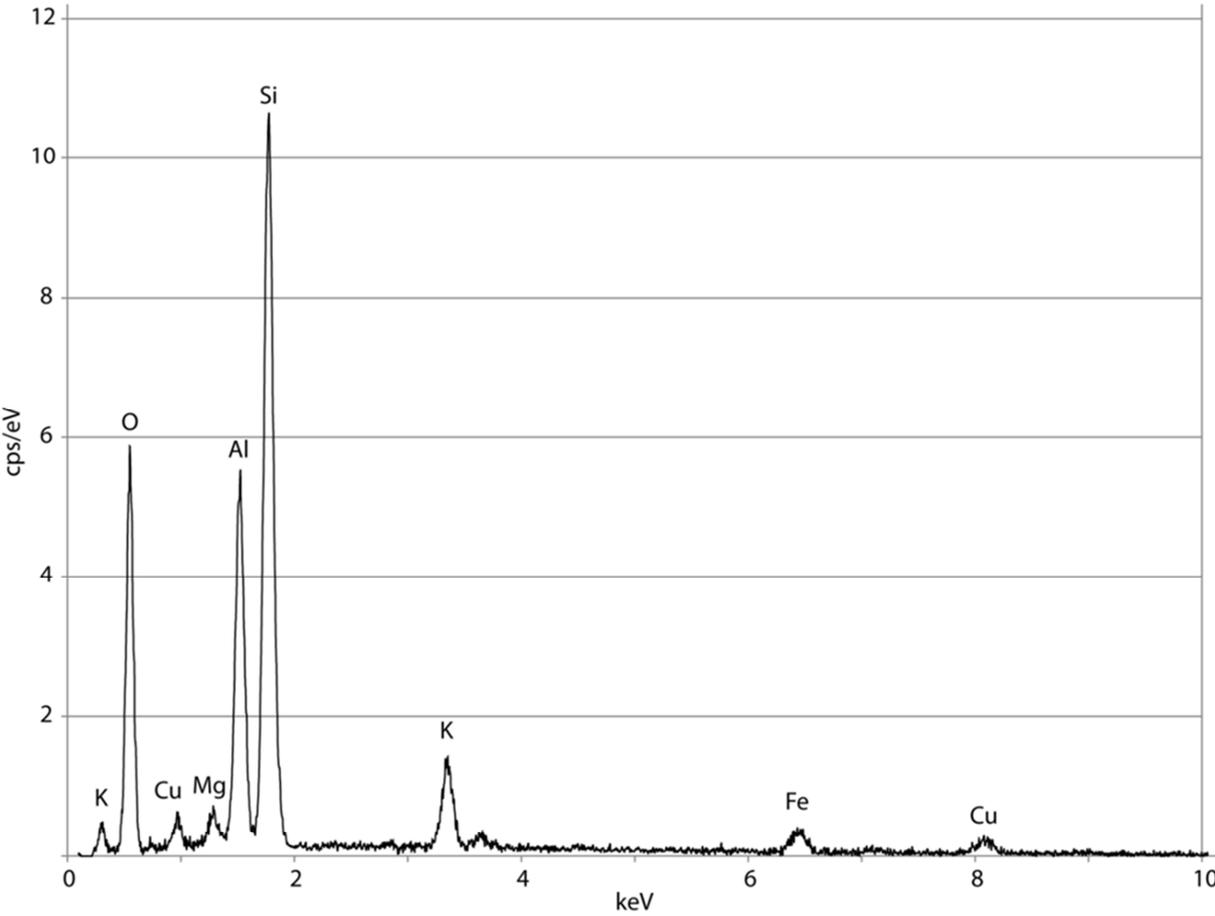
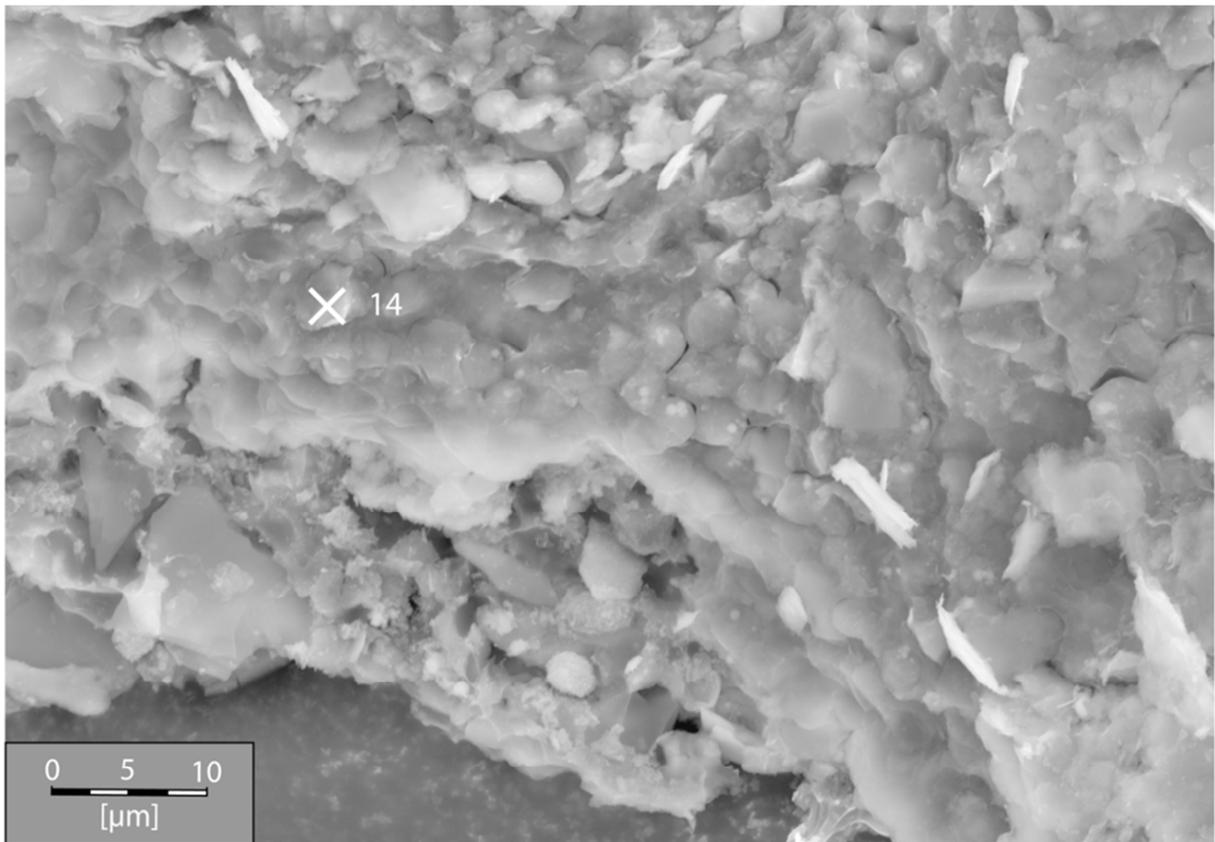


Abb. 3.10.: SEM-Aufnahmen des hellgrünen Niederschlages auf der Probe AzT1 (oben). Das Ergebnis des EDX-Messpunktes 14 (unten) zeigt den Chemismus in diesem Punkt.

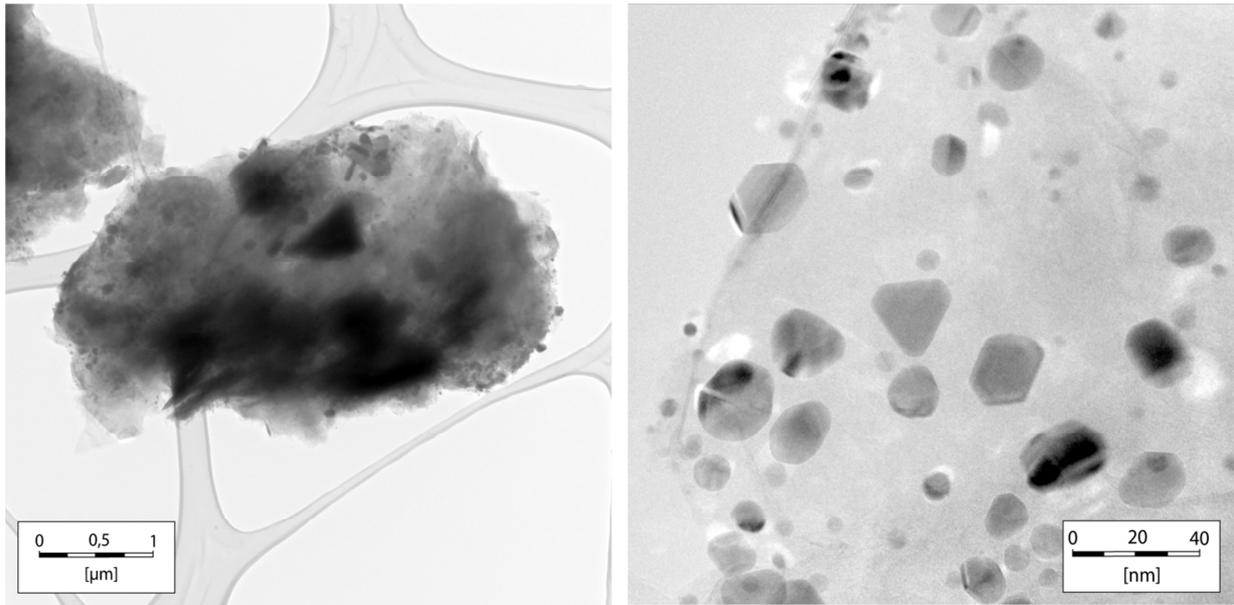


Abb. 3.11.: Hellfeldaufnahmen der Probe AzT1. Links die untersuchten Partikel bestehend aus Mineralgemischen. Rechts idiomorphe und hypidiomorphe Kupferkristalle mit Biotit.

zudem bemerkenswert, dass sich die Kupferkristalle vor allem an den Rändern der Schichtsilikate befinden bzw. sich dort gebildet haben könnten. Abschließend kann gesagt werden, dass in allen Beobachtungen das elementare Kupfer immer mit den Schichtsilikaten (Biotit) assoziiert war.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von elementarem Kupfer in Schichtsilikaten wurde von Ilton und Veblen (1988) beschrieben. Ilton und Veblen führten aus, dass das elementare Kupfer sich an den Schichtsilikaten bildet, wodurch der Verdacht nahe liegt, dass sich die Kupferionen als Cu^+ mit K^+ der Zwischenschicht der Biotite substituieren. Bei einer Redox-Reaktion von Cu^+ mit oktaedrischen Fe^{2+} wird das Kupfer zu Cu^0 reduziert und das Eisen zu Fe^{3+} oxidiert. Dies würde erklären, warum das

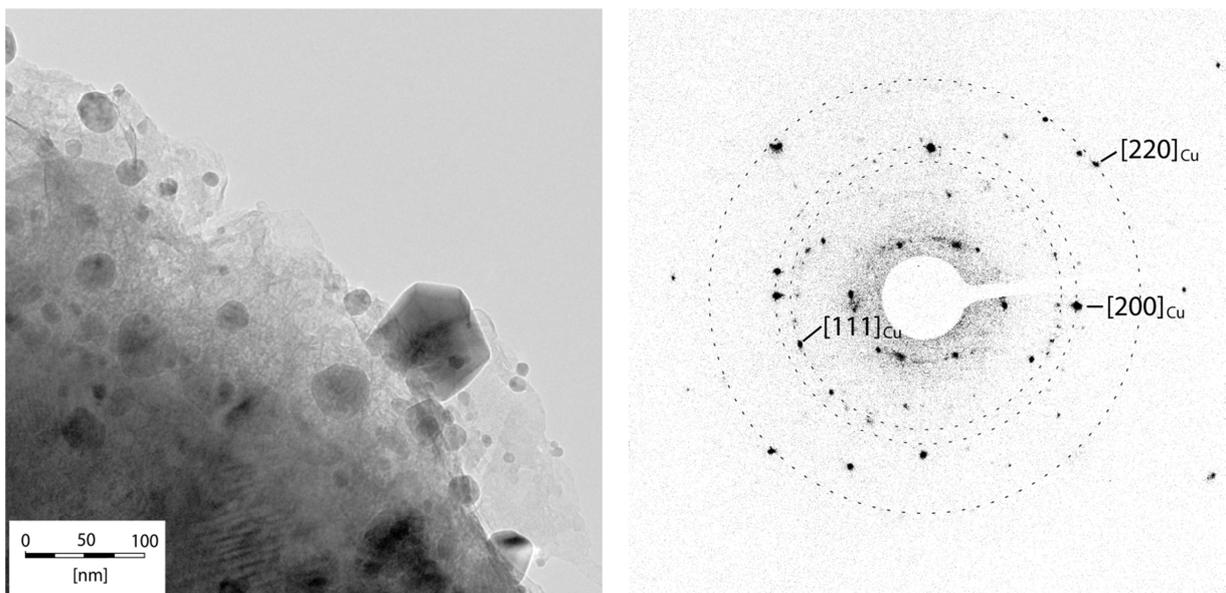


Abb. 3.12. A.: Schichtsilikate mit angelagertem Kupfer (links). Das Elektronenbeugungsbild (rechts) zeigt die indizierten Reflexe der Netzebenen des Kupfers. Weitere Reflexe gehören zu Biotit.

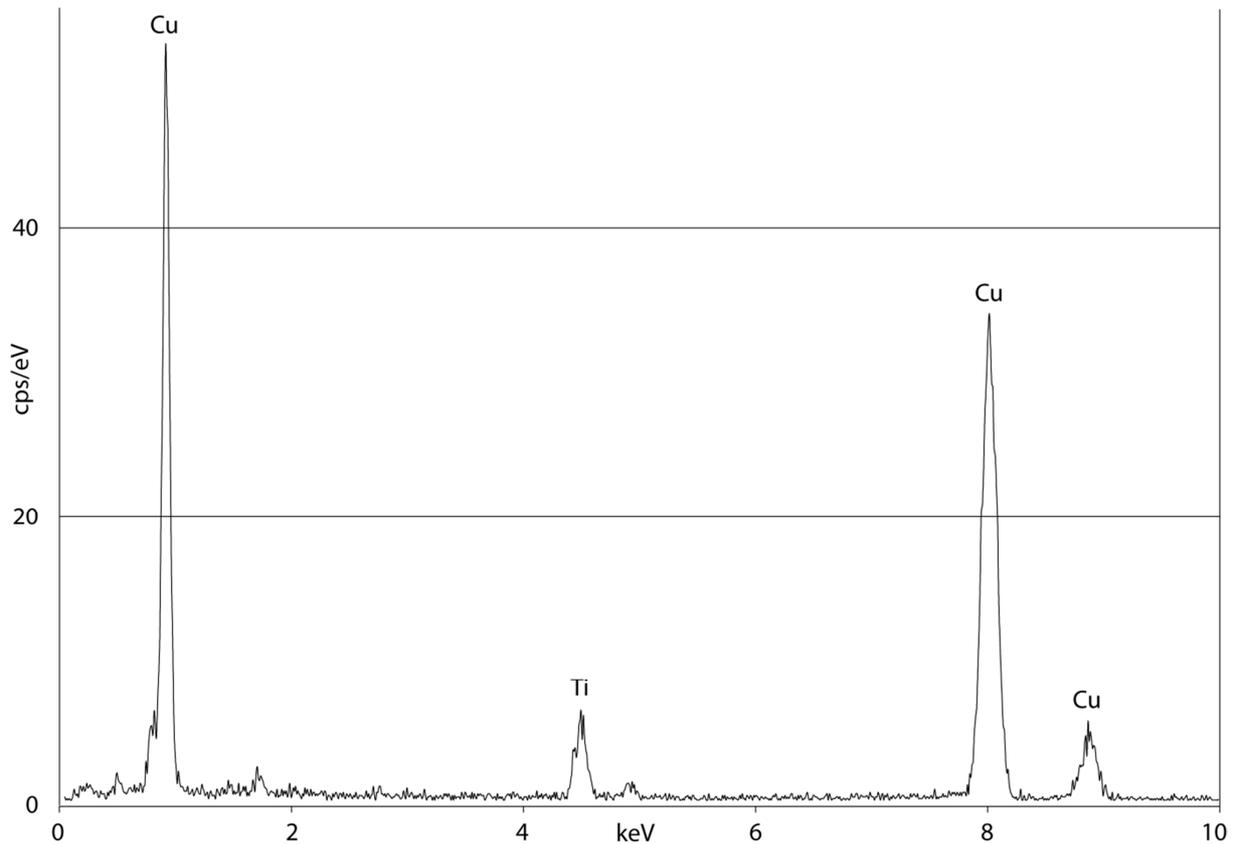


Abb. 3.12. B.: Die EDX-Analyse zeigt elementares Kupfer an (mit Titan vom Probenträger).

elementare Kupfer vor allem an den Rändern der Schichtsilikate auftrat. Die Schichtsilikate verwittern an den Rändern am stärksten und bieten somit dem Cu^+ eine große Oberfläche zum Anlagern, wodurch schließlich Kupfer substituiert wird.

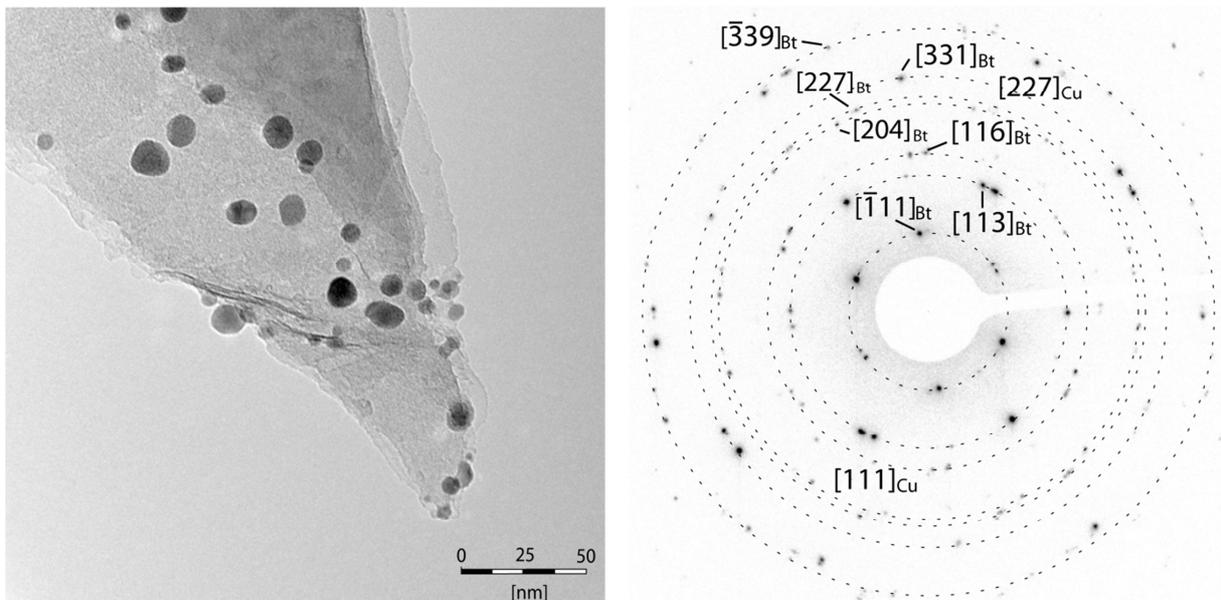


Abb. 3.13. A.: Schichtsilikate mit angelagertem Kupfer (links). Das Elektronenbeugungsbild (rechts) zeigt die indizierten Reflexe (hkl) des Biotits. Weitere Reflexe gehören zu Kupfer [227].

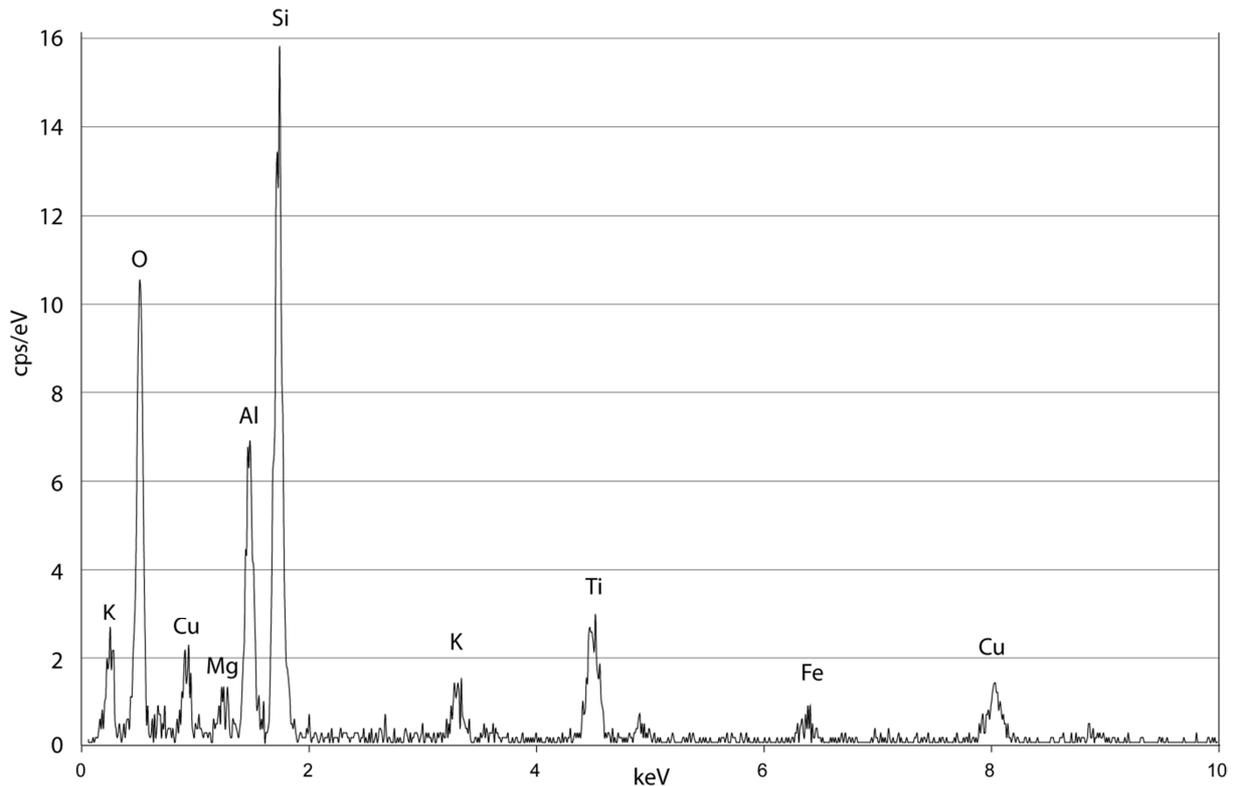


Abb. 3.13. B.: Die Edx-Analyse zeigt Biotit mit etwas Kupfer und Ti-Netzen.

3.2.5. Wasserproben

In Tabelle 3.9. sind die Wasseranalysen aus den Gewässern der Halde Podlipa gezeigt. Die Standardabweichungen (σ) der Messwerte sind zusätzlich in der Tabelle 3.9. dargestellt sowie die im Feld gemessenen Temperaturen (T), Leitfähigkeiten (LF), pH-Werte (pH) und das Redoxpotential (E_H) der jeweiligen Wässer.

Die Wasseranalysen zeigen zwischen den Bachwässern (L1 – L2) und den Stollenwässern (L3 – L5) einen deutlichen Anstieg der Kupferkonzentration. Im Vergleich zu den Richtlinien der Trinkwasserverordnung der World Health Organisation (WHO) für Trinkwasser (Abb. 3.14.) zeigt sich, dass die Bachwässer unterhalb der Grenzwerte für Trinkwasser unter 2 mg/l (WHO,

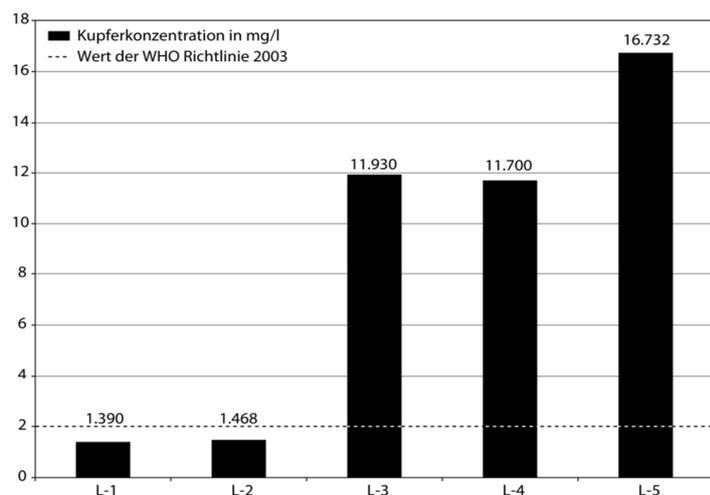


Abb. 3.14.: Die Kupferkonzentration der Stollenwässer übersteigt den Richtlinienwert der Trinkwasserverordnung der WHO um das 5- bis 7,5-fache.

Tabelle 3.9.: Zusammenfassung der Labor- und Felduntersuchungen der Wasserproben L1 – L5. Die Abkürzung bedeuten T = Temperatur, LF = Leitfähigkeit, E_H = Redoxpotential, MS = ICP-MS, OES = ICP-OES und σ = Standardabweichung des Messwertes.

Probenname	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
T in °C	13.3	14.3	8.0	8.1	8.4
LF in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	133	137	167	183	263
pH	6.66	6.94	6.42	6.49	6.43
E _H in mV	–	–	218	208	198
Kationen in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
Al (MS)	0.007113	0.008617	0.0149	0.0125	0.014
σ Al	0.000006	0.000005	0.0002	0.0003	0.0004
As (MS)	0.0007	0.0007	0.0006	0.00046	0.0005
σ As	0.0001	0.0003	0.0001	0.00006	0.0003
Ca (OES)	11.2	11.56	13.63	13.33	13.7
σ Ca	0.2	0.07	0.07	0.07	0.2
Cu (OES)	1.39	1.468	11.93	11.7	16.732
σ Cu	0.02	0.004	0.06	0.1	0.003
Fe (MS)	0.02810	0.01300	0.0191	0.0236	0.00076
σ Fe	0.0009	0.0008	0.0002	0.0007	0.00003
K (OES)	2.8	2.78	4.3	4.4	4.3
σ K	0.1	0.08	0.1	0.2	0.2
Mg (OES)	4.8	4.9	5.707	5.6	5.55
σ Mg	0.1	0.1	0.003	0.1	0.03
Mn (MS)	0.0421	0.0377	0.376	0.356	0.409
σ Mn	0.0004	0.0004	0.005	0.002	0.011
Na (OES)	3.5	3.58	2.48	2.46	2.43
σ Na	0.1	0.02	0.02	0.06	0.03
Ni (MS)	0.0127	0.012	0.0282	0.0274	0.02889
σ Ni	0.0005	0.0002	0.001	0.0004	0.0001
P (OES)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
σ P	–	–	–	–	–
Pb (MS)	0.000089	< 0.00005	0.0003125	0.000347	0.000571
σ Pb	0	–	0.0000007	0.000009	0.000008
Sb (OES)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
σ Sb (OES)	–	–	–	–	–
Si (OES)	5.088	5.34	5.8946	5.83	5.97
σ Si	0.0003	0.02	0.0002	0.02	0.02
Zn (OES)	0.0169	0.01179	0.0574	0.0549	0.056
σ Zn	0.0003	0.00008	0.0002	0.0002	0.004
Anionen in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
HCO ₃	12.20	10.37	12.20	12.20	15.86
σ HCO ₃	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05
F	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
σ F	–	–	–	–	–
Cl	1.25	1.36	4.61	3.17	4.74
σ Cl	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
SO ₄	39.3	40.4	62.1	61.0	60.0
σ SO ₄	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
NO ₃	6.14	6.28	9.46	9.47	9.45
σ NO ₃	0.09	0.06	0.01	0.01	0.02

2011) liegen. Die Kupferkonzentration in den Stollenwässern ist hingegen stark erhöht und überschreitet deutlich diesen Richtlinienwert um das 5- (L3, L4) bis 7,5-fache (L5). Jedoch zeigen weitere Schwermetalle wie beispielsweise Arsen, Eisen und Nickel keine bemerkenswert erhöhten Konzentrationen und ihre Werte liegen unterhalb 1 µg/l (Tab. 3.9., As, Fe, Ni). Weitere Schwermetalle wie Mangan und Zink zeigen leichte Erhöhungen von bis zu 0,4 mg/l bei Mangan (L1-5) und 0,6 mg/l bei Zink (L3, L5, vgl. Tab. 3.9.).

Zur Klassifizierung der Wässer wird die relative ionische Zusammensetzung (der wichtigsten Ionen, ausgenommen Kupfer) der Wasserproben in einem dreilinearen Diagramm graphisch dargestellt (Abb. 3.15.). Mit dem dreilinearen Diagramm, welches auch als Piper-Diagramm (Piper, 1944) bekannt ist, lassen sich Wasserproben einfach klassifizieren (Back und Hanshaw, 1965), um mögliche Unterschiede der ionischen Zusammensetzung in den Wasser-Typen zu erkennen (Hem, 1985).

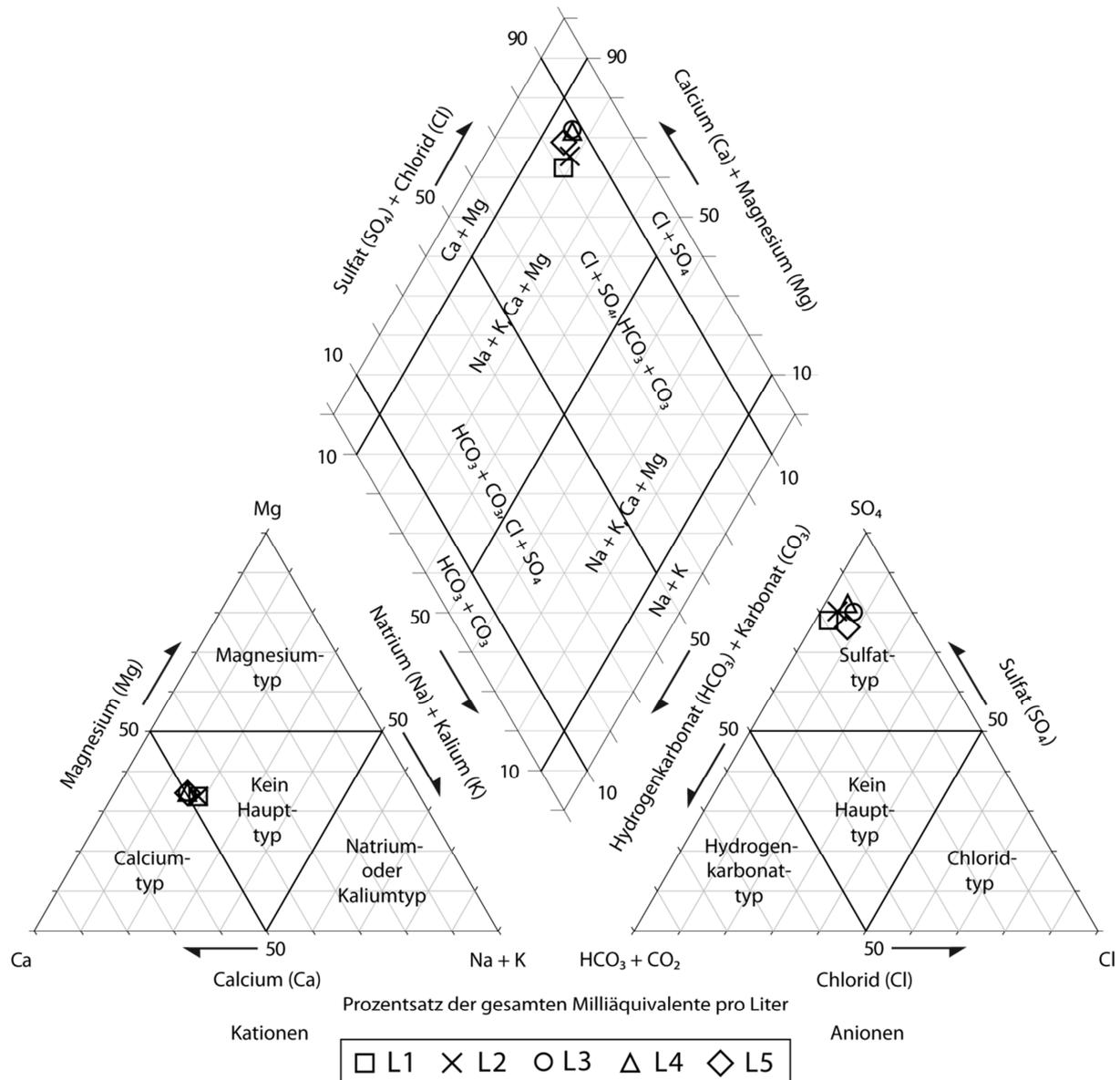


Abb. 3.15.: Das Piper-Diagramm wurde nach der Klassifizierung von Back und Hanshaw (1965) eingeteilt und zeigt für die Wasserproben (L1-L5) der Halde Podlipa die Wasserklassifizierung als Ca-SO₄-Typ.

Das Piper-Diagramm sowie die Berechnung der prozentualen Milliäquivalente pro Liter (meq/l) der Kationen und Anionen wurden mit dem Programm „Sigma Plot V. 12.3“ ausgeführt und in Abb. 3.15. dargestellt. Die Kationen und Anionen mit ihren prozentualen Verhältnissen sind in die jeweiligen Dreiecksdiagramme (Osannsche Dreiecke) eingetragen und in das Rombus-Diagramm übertragen worden, wodurch der Wassertyp bzw. die hydrogeochemische Fazies beschrieben wird. Die Wasserproben aus Ľubietová zeigen alle einen ausgeprägten Calcium-Sulfat-(Ca-SO₄)-Typ (vgl. Rombus, Abb. 3.15.).

Zur Unterscheidung der Ca-SO₄-Typ-Wässer untereinander wird die relative ionische Zusammensetzung (ausgenommen Kupfer) der Wässer in ein semi-logarithmisches Diagramm, das sogenannte Schoeller-Diagramm (Schoeller, 1977) eingetragen (Abb. 3.16.).

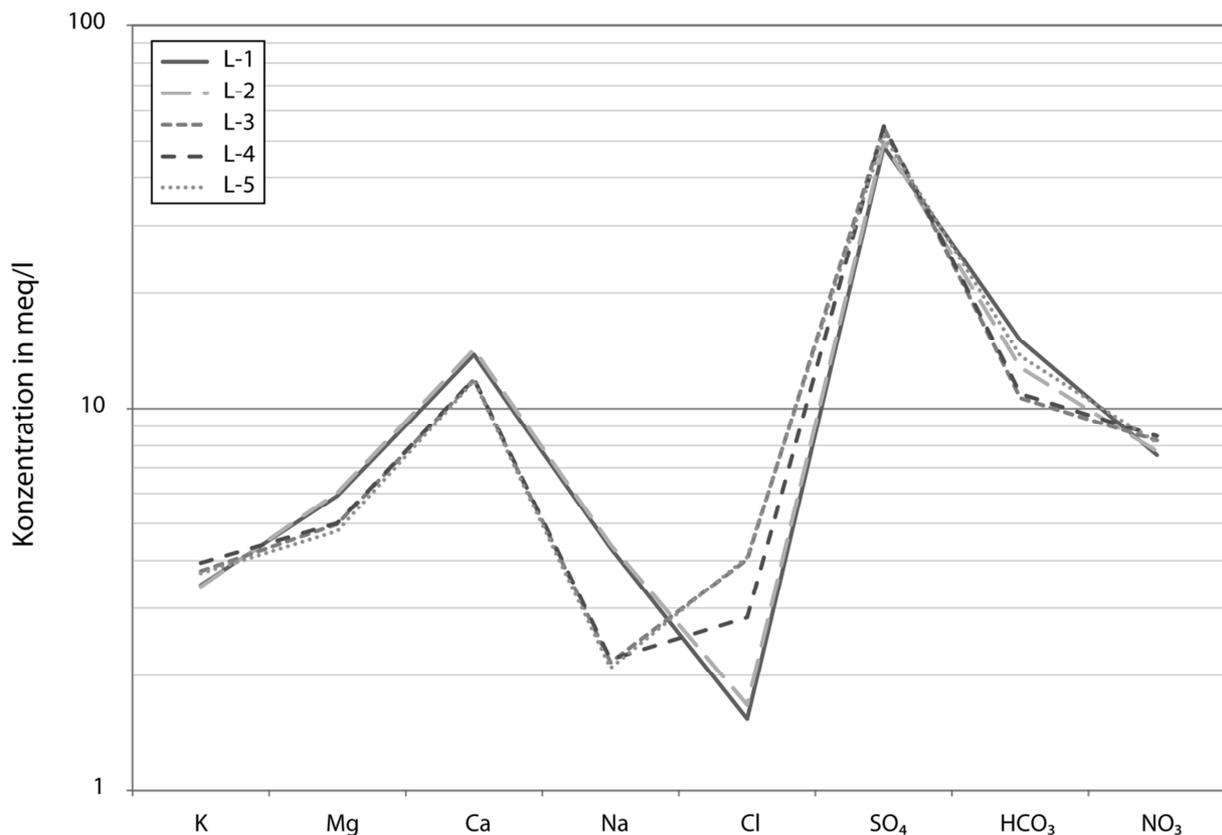


Abb. 3.16.: Schoeller Diagramm der Wasseranalysen L1-L5.

Es ist anzumerken, dass alle Wässer relativ gering mineralisiert sind (Yuce, 2007), vor allem in den Natrium- und Chlorid-Konzentrationen. Allgemein lässt sich feststellen, wie auch das Piper-Diagramm schon zeigte, dass die Wässer erhöhte Calcium- und Sulfat-Konzentrationen zeigen. Im Bereich der Kationen (K-Na, Abb. 3.16.) zeigt sich, dass es zwei Arten von Wässern gibt. Die einen Wässer, die geringere Kalium- und höhere Magnesium-, Calcium- und Natrium-Konzentrationen haben (Wasserproben L1 und L2); diese beiden Proben stammen aus den Haldenausflüssen. Die anderen drei Wasserproben (L3-L5) aus dem Jacobs-Stollen zeigen Unterschiede in der relativen Chlorid-

Konzentration, dabei zeigt das Wasser L4 eine geringere Cl-Konzentration auf als die anderen beiden Wässer (L3 und L5). Alle genommenen Wasserproben zeigen eine ähnlich hohe Sulfat-Konzentration. Die relative Hydrogenkarbonat-Konzentration ist bei den Stollenwässern L3 und L4 geringer als bei den Abflusswässern (L1-2). Die Nitratkonzentration ist in allen Wässern sehr ähnlich (Abb. 3.16.).

3.3. Proben für kalorimetrische Untersuchungen

Im Folgenden werden die phasenreinen Syntheseprodukte, deren Herstellung in Kapitel 3.1. beschrieben wurde, charakterisiert. Da jedoch Langit nicht hergestellt werden konnte (vgl. Kap. 3.1.3.), wurden für die kalorimetrischen Messungen natürliche Proben verwendet (vgl. Kap. 3.2.2.).

3.3.1. Rietveld-Verfeinerung (TOPAS)

Die Rietveld-Verfeinerung der kalorimetrischen Proben beruht auf Strukturmodellen, die in der Literatur veröffentlicht wurden. Diese Strukturmodelle dienen als Ausgangsstruktur für die Rietveld-Verfeinerung. Für die Profilübereinstimmungsindices wurden der R_{wp} -Wert und der GOF angewandt, da sie von großer Bedeutung sind. Um ein Maß für die bestmögliche Verfeinerung zu erhalten, wurden die eigenen Rietveld-Verfeinerungen mit der Pawley-Methode (hkl-Phase) verfeinert und überprüft. Diese Bestimmung hat den Vorteil, dass sich die hkl-Phase ausschließlich auf die Peak-Positionen des Mess-Files bezieht und nur Gitterkonstanten verfeinert werden. In der folgenden Tabelle 3.10. sind die Strukturmodelle mit ihren Referenzen, die für die Verfeinerung der Phasen verwendet wurden, sowie die Verfeinerung nach der Rietveld- und Pawley-Methode zusammengefasst.

Tabelle 3.10.: Die Gitterparameter aller synthetisch hergestellten Phasen, die kalorimetrisch untersucht wurden. Die Verfeinerungen sind mit dem Programm TOPAS (Bruker AXS) mittels Rietveld-Verfeinerung und Pawley-Methode durchgeführt worden und mit den Literaturliteraturdaten verglichen worden (s. Text). Die Profilbereinstimmungsindizes wurden mit dem R_{wp} -Wert und dem GOF (s. Text) bestimmt. Der Zusammenhang zwischen MDO_1 und MDO_2 sowie Pseudomalachit, Ludjibait ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$) und Reichenbachit ($Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$) sind im Text erklärt.

Name	Literatur Daten				Rietveld-Verfeinerung			Pawley-Methode (hkl-Phase)		
	Raumgruppe	Ref.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	R_{wp}/GOF	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	R_{wp} / GOF
Antlerit	<i>Pnma</i>	Hawthorne et al. (1989)	8.244, 6.043, 11.987	90, 90, 90	8.2668(1), 6.0347(7), 12.0291(2)	90, 90, 90	3.45 / 3.43	8.2666(1), 6.0361(8), 12.0289(2)	90, 90, 90	3.27 / 3.33
Brochantit (MDO_1)	<i>P2₁/a</i>	Merlino et al. (2003)	13.140, 9.863, 6.024	90, 103.16, 90	13.129(3), 9.865(3), 6.022(3)	90, 103.28 (4), 90	4.77 / 1.28	13.135(9), 9.864(6), 6.025(7)	90, 103.06(12), 90	4.32 / 1.22
Brochantit (MDO_2)	<i>P2₁/n</i>	Merlino et al. (2003)	12.776, 9.869, 6.026	90.15, 90, 90	12.784(2), 9.866(3), 5.365(2)	91.638(4), 90, 90	5.52 / 1.49	12.798(8), 9.870(4), 5.365(3)	91.46(6), 90, 90	4.37 / 1.23
Posnjakit	<i>Pa</i>	Mellini und Merlino (1979)	10.578, 6.345, 7.836	90, 117.98, 90	10.5657(5), 6.3383(2), 7.8500(3)	90, 117.997(3), 90	4.01 / 2.96	10.5683(9), 6.3375(4), 7.8542(6)	90, 118.036(5), 90	3.78 / 2.83
Libethenit	<i>Pnnm</i>	Belik et al. (2007)	8.0513(9), 8.3775(10), 5.8799(7)	90, 90, 90	8.0651(1), 8.4056(1), 5.8915(8)	90, 90, 90	5.06 / 5.46	8.0650(9), 8.4062(9), 5.8917(6)	90, 90, 90	3,96 / 3,61
Pseudomalachit	<i>P2₁/c</i>	Shoemaker et al. (1977)	4.4728, 5.7469, 17.032	90, 91.043, 90	4.4774(0), 5.7470(4), 17.053(1)	90, 91.052(4), 90	2.63 / 2.20	4.47773(5), 5.74731(5), 17.0540(1)	90, 91.0503(5), 90	2.34 / 2.03
Ludjibait	<i>P-1</i>	Shoemaker et al. (1981)	4.445, 5.873, 8.668	103.62, 90.35, 93.02	4.4806(7), 5.7784(7), 8.484(1)	104.257(1), 90.471(7), 92.352(7)	14.95 / 12.53	4.4879(6), 5.7978(4), 8.4456(6)	104.287(5), 90.9111(4), 91.895(3)	10.65 / 9.22
Reichenbachit	<i>P2₁/a</i>	Anderson et al. (1977)	9.186, 10.648, 4.461	90, 92.31, 90	8.9626(2), 10.7239(2), 4.4856(1)	90, 91.897(9), 90	18.02 / 15.11	9.0116(9), 10.942(1), 4.489(6)	90, 92.173(5), 90	18.01 / 15.10

	Literatur Daten			Rietveld-Verfeinerung			Pawley-Methode (HKL)			
Olivenit	<i>Pnm</i>	Burns und Hawthorne (1995)	8.5894, 8.2076, 5.9286	90, 90, 90	8.6392(1), 8.2437(1), 5.9408(8)	90, 90, 90	4.67 / 4.28	8.6387(9), 8.2430(9), 5.9403(7)	90, 90, 90	2,96 / 2,75
Olivenit	<i>P2₁/n</i>	Li et al. (2008)	8.5844, 8.2084, 5.9258	90.13, 90, 90	8.6395(7), 8.2430(7), 5.9405(5)	90.044(8), 90, 90	2.67 / 2.45	8.6396(1), 8.2426(1), 5.9403(9)	90.048(2), 90, 90	2,32 / 2,19
Chalkanthit	<i>P1</i>	Iskhakova et al. (1983)	6.116, 10.716, 5.961	82.36, 107.31, 102.61	6.1163(3), 10.7200(4), 5.9587(2)	82.3953(3), 107.329(2), 102.597(2)	9.82 / 6.14	6.1164(9), 10.7191(2), 5.9619(1)	82.372(1), 107.323(1), 102.593(1)	6,28 / 4,14
KH ₂ AsO ₄	<i>I-42d</i>	Ilyukhin et al. (1995)	7.6280(3), 7.6280(3), 7.1585(4)	90, 90, 90	7.6310(2), 7.6310(7), 7.1637(4)	90, 90, 90	4.45 / 3.62	7.6310(2), 7.6310(2), 7.1636(3)	90, 90, 90	3,29 / 2,69
KH ₂ PO ₄	<i>I-42d</i>	Malakhova et al. (2009)	7.4606(4), 7.4606(4), 6.9800(4)	90, 90, 90	7.4555(0), 7.4555(0), 6.9778(4)	90, 90, 90	9.03 / 3.36	7.4564(9), 7.4564(9), 6.9787(8)	90, 90, 90	6,50 / 2,42
Sylvin	<i>Fm-3m</i>	Larin et al. (2007)	6.22, 6.22, 6.22	90, 90, 90	6.2958(3), 6.2958(3), 6.2958(3)	90, 90, 90	9.93 / 3.86	6.2958(3), 6.2958(3), 6.2958(3)	90, 90, 90	9,51 / 3,70
Tenorit	<i>C2/c</i>	Wyckoff (1963)	4.653, 3.410, 5.108	90, 99.48, 90	4.6844(1), 3.4292(1), 5.1401(1)	90, 99.235(1), 90	2.82 / 3.13	4.6855(2), 3.4299(2), 5.140(2)	90, 99.231(2), 90	2,60 / 2,33

Antlerit wurde mit dem Strukturmodell von Hawthorne et al. (1989) verfeinert; wobei die R_{wp} - und GOF-Werte von 3,45 bis 3,43 variieren. Im Vergleich zur Pawley-Methode mit Werten von 3,27 und 3,33 ist der Rahmen von ca. 0,18 R_{wp} -Werten eine gute Rietveld-Verfeinerung.

Für Brochantit gibt es zwei unterschiedliche Strukturmodelle, die für die Verfeinerung der Gitterparameter genutzt wurden. Die beiden Strukturmodelle unterscheiden sich durch den sogenannten maximalen Ordnungsgrad (MDO, engl. maximum degree of order) Polytyp von Merlino et al. (2003), welcher MDO₁- und MDO₂-Polytyp genannt wird. Der Polytyp MDO₁ hat die Raumgruppe $P2_1/a1$. Die verfeinerten Gitterparameter (Tabelle 3.10.) zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Werten von Merlino et al. (2003). Die Rietveld-Verfeinerung ist sehr gut, da sich die R_{wp} -Werte der Rietveld- und Pawley-Methode nur um 0,45 unterscheiden. Eine weitere Verfeinerung mit dem Strukturmodell des zweiten Polytypen (MDO₂) mit der Raumgruppe $P2_1/n$ zeigte einen R_{wp} -Wert für den MDO₂-Polytyp ($P2_1/n$) von 5,52 und 4,37. Die Unterschiede der R_{wp} -Werte der Rietveld-Verfeinerung zwischen den MDO-Polytypen 4,77 (MDO₁) zu 5,52 (MDO₂) zeigen, dass es kleine Unterschiede in den Polytypen gibt. Die Verfeinerung mit dem kleineren Fehler ist der Polytyp MDO₁, daher passt dieser Polytyp besser zu der Brochantit-Probe als der Polytyp MDO₂. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass unsere Probe aus einem Gemisch von beiden Polytypen besteht.

Die Rietveld-Verfeinerung der Probe von Posnjakit zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Strukturmodell von Mellini und Merlino (1979), die Verfeinerung selbst ist in einem sehr guten Einklang mit der Pawley-Methode; dies ist durch den geringen Unterschied von 0,23 zwischen den R_{wp} -Werten der beiden Methoden dargestellt.

Libethenit wurde mit dem Strukturmodell von Belik et al. (2007) verfeinert, dabei wurde ein R_{wp} -Wert von 5,06 (GOF 5,46) erzielt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Modell. Das Pawley-Modell zeigt mit der R_{wp} -Wertdifferenz von 1,1, dass die Verfeinerung gut gelungen ist.

Die Verfeinerung der Gitterparameter der Probe von Pseudomalachit wurde mit dem Strukturmodell von Shoemaker et al. (1977) durchgeführt. Pseudomalachit hat die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Verfeinerung der Gitterparameter ergab einen R_{wp} -Wert von 2,63, welcher somit gut zum Modell von Shoemaker et al. (1977) passt. Die Verfeinerung ist sehr gut wegen der geringen Abweichung zur hkl-Phase (Pawley) von 0,29. Wie Brochantit hat auch Pseudomalachit mehrere Polytypen im einzelnen Pseudomalachit, Ludjibait und Reichenbachit. Die Verfeinerung von Ludjibait, welcher die Raumgruppe $P1$ besitzt, wurde mit dem Strukturmodell von Shoemaker et al (1981) durchgeführt. Die Verfeinerung mit diesem Modell ergab einem R_{wp} -Wert von 14,95. Dieser Wert zeigt, dass die Verfeinerung mit dem Strukturmodell kaum übereinstimmt. Da die Rietveld-Verfeinerung ähnlich der Pawley-Methode grundsätzlich zeigt, dass es sich um eine gute Verfeinerung handelt, ist das Modell für Reichenbachit ungeeignet. Reichenbachit besitzt die Raumgruppe $P2_1/a$ und zur Verfeinerung wurde das Modell von Anderson et al. (1977) verwendet, der R_{wp} -Wert beträgt 18,02. Dieser Wert

zeigt eine große Diskrepanz zwischen dem Strukturmodell und der Rietveld-Verfeinerung, die Verfeinerung selbst ist jedoch in einer guten Übereinstimmung mit der Pawley-Methode (Differenz R_{wp} -Werte = 0,01). Es ist deutlich zu erkennen, dass das Modell von Pseudomalachit im Vergleich der Abweichungen am besten passt und Ludjibait und Reichenbachit eine untergeordnete Rolle spielen. Ein Gemisch aus den drei Polytypen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Das Strukturmodell für Olivenit wurde mit zwei unterschiedlichen Modellen von Hawthorne (1989) und Li et al. (2008) getestet. Das Modell von Hawthorne (1989) hat die Raumgruppe $Pn\bar{1}m$ und führte in den Verfeinerungen zu einem R_{wp} -Wert von 4,67. In dieser Verfeinerung fehlte jedoch ein Peak bei ca. $31,8^\circ 2\theta$. Dieser Peak wurde bei der Verfeinerung von Li et al. (2008) mit einem Strukturmodell von $P2_1/n$ berücksichtigt und die Verfeinerung führte zu einem besseren Ergebnis mit einem R_{wp} -Wert von 2,67 (Tabelle 3.10.).

Die Rietveld-Verfeinerung von Chalkanthit beruht auf dem Strukturmodell von Iskhakova et al. (1983). Es zeigt sich eine große Diskrepanz zwischen den R_{wp} -Werten der Rietveld-Verfeinerung und dem Pawley-Modell von 3,54. Die Ursache für diesen großen Unterschied, kann mit der Dehydratation der gemessenen Probe zusammenhängen. Chalkanthit ist stark wassersensibel (Wilke und Bohm, 1988), welches sich negativ in der aufgemörserten Probe niederschlägt, da die Oberfläche der Kristalle vergrößert wird und dadurch bei einer langen TOPAS-Messung (> 3h) möglicherweise mehr Wasser aus dem Kristallgitter der Probenoberfläche dehydriert wurde.

Die Rietveld-Verfeinerung des Kalium-Dihydrogenarsenats (KH_2AsO_4) wurde mit dem Strukturmodell von Ilyukhin et al. (1995) durchgeführt. Das Modell und die Verfeinerung stimmen gut überein. Die Differenz der R_{wp} -Werte zwischen dem Pawley-Modell und der Rietveld-Verfeinerung mit 1,16 zeigt, dass die Rietveld-Verfeinerung gut gelungen ist.

Das Strukturmodell von Malakhova et al. (2009) wurde als Grundlage für die Rietveld-Verfeinerung der Verbindung KH_2PO_4 verwendet. Das Modell und die Verfeinerung zeigen eine große Übereinstimmung der Gitterkonstanten, jedoch konnte kein besserer R_{wp} -Wert als 9,03 erreicht werden. Der R_{wp} -Wert vom Pawley-Modell weicht mit 6,50 etwas ab.

Sylvin wurde mit dem Strukturmodell von Larin et al. (2007) mit der Rietveld-Methode verfeinert. Die Zellparameter der Verfeinerung weichen leicht von dem Modell ab, jedoch zeigt die Differenz von 0,43 zu dem Pawley- R_{wp} -Wert eine sehr gute Verfeinerung.

Die Rietveld-Verfeinerung von Tenorit basiert auf dem Strukturmodell von Wyckoff (1963), das Modell und die Verfeinerung stimmen sehr gut überein. Die Differenz (0,22) zum Pawley R_{wp} -Wert zeigt, dass die Verfeinerung sehr nahe den bestmöglichen Gitterkonstanten-Werten liegt.

Die gesamten Verfeinerungen zeigen, dass die Proben für die kalorimetrischen Messungen einphasig waren. Es wurden keine weiteren (amorphen) Phasen in den Proben festgestellt. Für die

Kalorimetrie ist dies ein wichtiger Schritt, da somit gewährleistet werden kann, dass aus einphasigen Proben vertrauenswürdige thermodynamische Daten gemessen und erstellt werden können.

3.3.2. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Im Folgenden werden die einzelnen Spektren diskutiert und aufgezeigt. Hierbei ist zu beachten, dass die Daten aus der Literatur ausschließlich an natürlichen Proben gemessen wurden, damit ist nicht auszuschließen, dass es zu Abweichung zwischen den Literaturspektren und den Messungen an synthetischen Proben kommen kann. Die Ursache für die Abweichungen kann an möglichen Verunreinigungen der natürlichen Proben liegen. Diese Verunreinigungen können beispielsweise durch Verschmutzungen von anderen Phasen herrühren oder den Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter erklärt werden. Grundsätzlich kann jedoch für die synthetischen Proben gesagt werden, dass sie gut mit den Literaturdaten übereinstimmen. Für jede synthetische Phase wurden jedoch einige schwache Peaks mehr oder weniger in unseren Spektren gefunden, die in den Abschnitten der jeweiligen Phasen diskutiert werden. In einigen Spektren der Sulfate, Phosphate und Arsenate treten deutliche zusätzliche Absorptionsbereiche zwischen $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ und $2330\text{ bis }2400\text{ cm}^{-1}$ auf. Die ersten Absorptionsbanden, welche zum Schwingungsbereich von Wasser gehören, können mit der durch die Probe absorbierten Feuchtigkeit erklärt werden. Die Absorptionsbanden, die im Bereich von $2330\text{ bis }2400\text{ cm}^{-1}$ liegen, sind die Schwingungen von CO_2 , welche bei der Aufnahme der Spektren mit gemessen wurden.

3.3.2.1. Sulfate

Die Absorptionsbanden der Sulfate lassen sich wie folgt zusammenfassend beschreiben. Bei einer Wellenzahl kleiner als 470 cm^{-1} befinden sich die Vibrationen von den Cu-O und O-Cu-O Bindungen (Secco, 1988). Die Übergänge zwischen $\text{SO}_4\text{-OH}$ zeigen Absorptionsspektren zwischen $470\text{ und }610\text{ cm}^{-1}$ (Secco, 1988). Die Vibration des SO_4 -Tetraeders zeigt sich im Absorptionsspektrum bei $610\text{ – }1190\text{ cm}^{-1}$. Die OH-Banden zeigen die Absorptionsbanden im Bereich von $3200\text{ – }3600\text{ cm}^{-1}$ (Secco, 1988).

Das FT-IR Spektrum von Antlerit ähnelt dem, welches von Secco (1988) und Lin'ko et al. (2001a) veröffentlicht wurde. Im Gegensatz zu dem Spektrum von Secco (1988) fehlen Spektrumsbanden bei $600, 1100\text{ und }3588\text{ cm}^{-1}$ und es gibt zusätzliche Banden bei $1498, 1596\text{ und }1639\text{ cm}^{-1}$. Die drei letzten Banden sind sehr schwach ausgebildet (vgl. Abb. 3.17.) und können Amiden (Bereich von $1300\text{ und }1800\text{ cm}^{-1}$) zu geordnet werden, welche von Cannon (1976) diskutiert wurden.

Die FT-IR-Messungen von Brochantit sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Reddy et al. (1987) und Secco (1988). Jedoch fehlen einige schwache Banden in der durchgeführten

Messung bei 596, 604, 878, 1138 und 3412 cm^{-1} und einige weitere schwache Banden sind zusätzlich in dem gemessenen Spektrogramm enthalten bei 557, 1362 und 1637 cm^{-1} (Abb. 3.17.).

Die FT-IR Messung für Posnjakit ist graphisch in Abbildung 3.11. gezeigt. Wir haben keine Kenntnis über eine Veröffentlichung von FT-IR Daten für dieses Mineral, mit dem wir unser Spektrum vergleichen können.

Aus dem Umstand heraus, dass Langit eine natürliche Probe ist und aus einem Gemisch von Langit und Silikaten händisch unter dem Mikroskop getrennt werden musste, konnte nur eine sehr geringe Menge (4 mg) rein aussortiert werden, welche für die Kalorimetrie verwendet wurde. Eine Untersuchung mit der FT-IR war wegen der geringen Probenmenge nicht möglich.

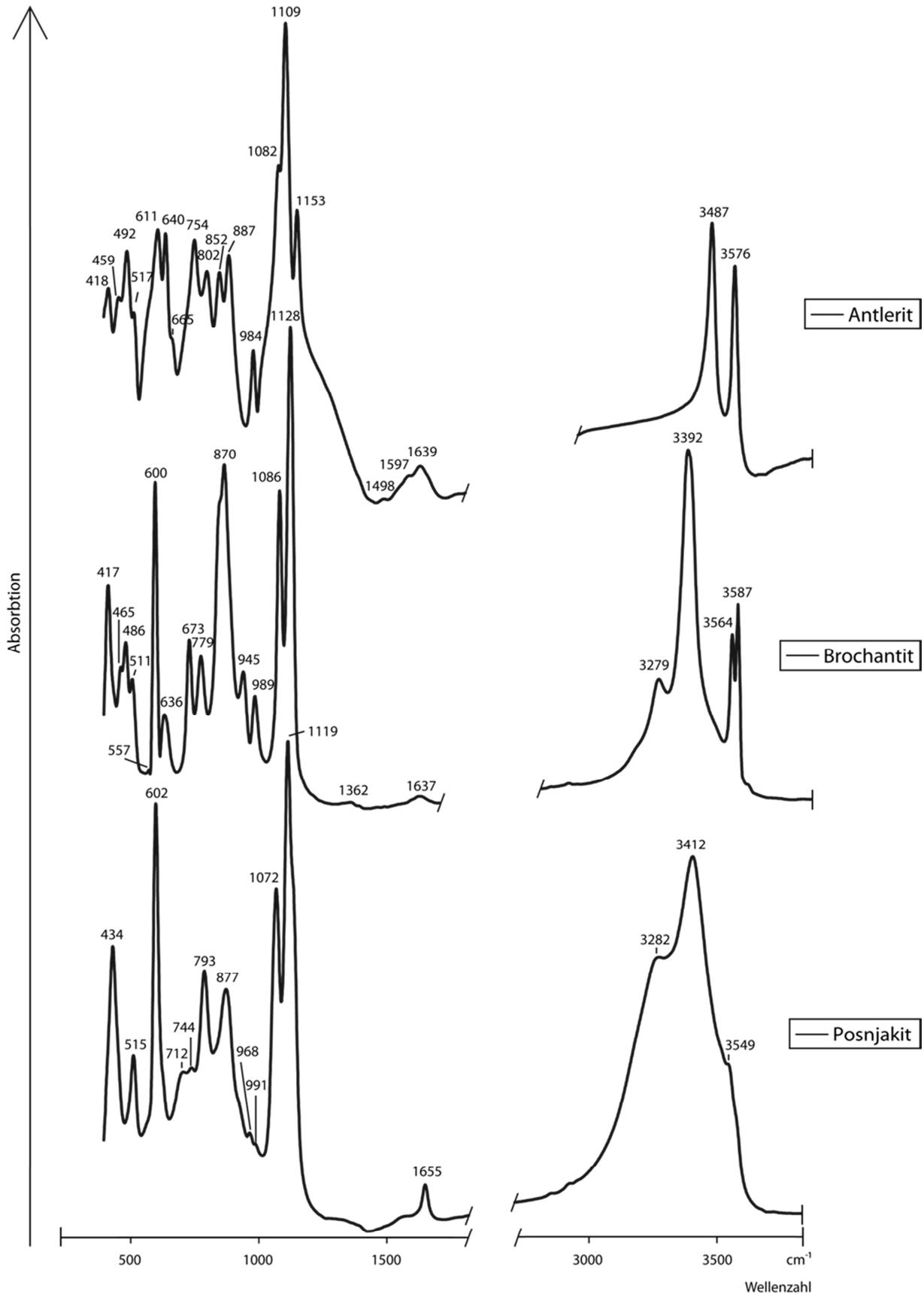


Abb. 3.17.: Infrarot-Spektren von Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$), Brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) und Posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Für Details siehe Text.

3.3.2.2. Phosphate und Arsenate

Die Absorptionsbereiche von Pseudomalachit und Libethenit wurden in der Literatur wie folgt beschrieben. Die Schwingungen des verzerrten Phosphates (PO_4) sind mit dem Wellenzahlbereich von 410 bis 620 cm^{-1} beschrieben. Die Wellenzahlen zwischen 720 – 810 cm^{-1} markieren den Bereich der Deformation der Hydroxyl-Gruppe. Der P-O Übergang des PO_4 -Ions zeigt sich im Absorptionsspektrum zwischen 950 bis 1040 cm^{-1} . Der Bereich der Wellenzahl ab 3300 bis 3500 cm^{-1} zeigt die Schwingungen der Streckung der Hydroxyl-Gruppe (Martens und Frost, 2003; Cho et al., 2008; Bissengaliyeva et al., 2012). Für Olivenit sind die Absorptionsbanden der Hydroxyl-Gruppe sehr ähnlich denen des Phosphats (3300 – 3500 cm^{-1}). Die Schwingungen des verzerrten AsO_4 -Tetraeders befinden sich im Bereich von 400 bis 550 cm^{-1} und der As-O Übergang im Wellenzahlbereich zwischen 700 und 1000 cm^{-1} (Braithwaite, 1983).

Die FT-IR Messung von Libethenit ist in guter Übereinstimmung mit Martens und Frost (2003) und Cho et al. (2008). In diesem Spektrum (Abb. 3.18.) sind zwei zusätzliche schwache Banden bei 484 und 521 cm^{-1} zu finden, währenddessen einige Banden bei 420, 648, 793 und 3454 cm^{-1} fehlen (Martens und Frost, 2003). Im Vergleich zu Cho et al. (2008) zeigt sich, dass die Bande 653 cm^{-1} fehlt. Bei dieser Messung zeigt die Bande bei 3340 cm^{-1} wie bei Cho et al. (2008) keinen scharfen Peak, sondern einen Hügel.

Das FT-IR Spektrum von Pseudomalachit (Abb. 3.18.) zeigt im Vergleich zu den Messungen an natürlichen Proben von Martens und Frost (2003) weitere schwache Banden bei 723, 877 und 1018 cm^{-1} . In dem Spektrum von Bissengaliyeva et al. (2012) sind diese schwachen Banden jedoch enthalten. Im Kapitel 3.3.1. „Rietveld-Verfeinerung“ wurde diskutiert, dass die synthetische Probe von Pseudomalachit möglicherweise auch Ludjibait oder Reichenbachit enthalten könnten. In der Literatur gibt es nur FT-IR Spektren von Ludjibait, die von Xu et al. (2010) veröffentlicht wurden. Der Vergleich mit diesen Spektren ergab lediglich eine Übereinstimmung in den Absorptionsbanden des P-O Überganges des Phosphats, welcher im Bereich von 790-870 cm^{-1} liegt. Weitere Übereinstimmungen konnten nicht gefunden werden.

Die Untersuchung mit dem FT-IR von Olivenit (Abb. 3.18.) ergab eine gute Übereinstimmung mit der FT-IR-Messung von Braithwaite (1983). Es sind nur zwei zusätzliche schwache Banden bei 845 und 939 cm^{-1} in unserem Spektrogramm zu finden.

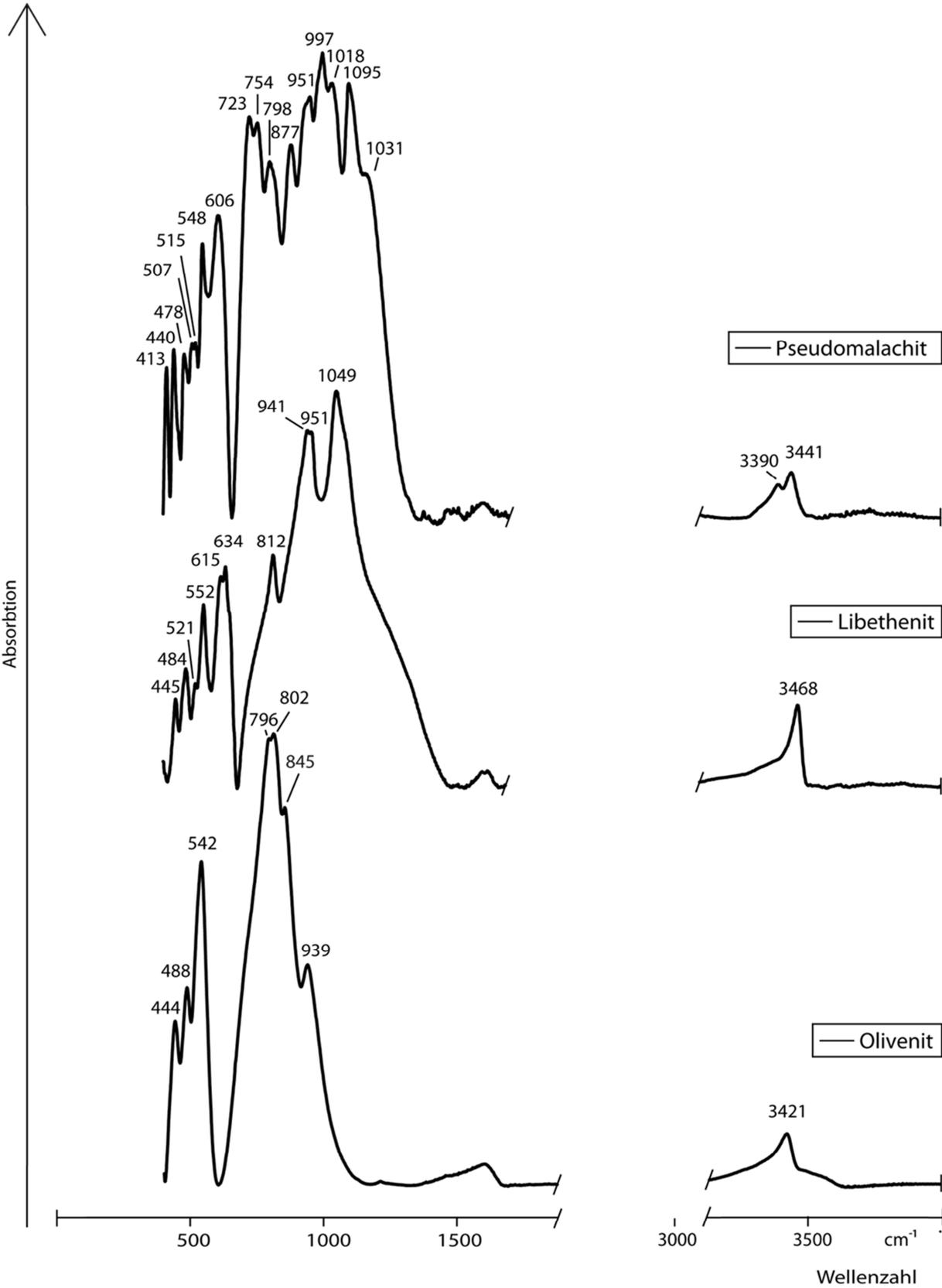


Abb. 3.18.: Infrarot-Spektren von Pseudomalachit ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$), Libethenit ($\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$) und Olivenit ($\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$). Für Details siehe Text.

3.3.3. SEM-Untersuchung

3.3.3.1. Sulfate

Im Folgenden werden die Ergebnisse der morphologischen Untersuchung mittels SEM beschrieben. In Abbildung 3.19. A sind die nadelartigen Kristalle von Antlerit zu sehen. Die Kristalle sind ca. 2 μm lang, ca. 0,4 μm breit und < 0,1 μm dick. Die Morphologie von Brochantit ist in Abbildung 3.19. B gezeigt, auf der Plättchen mit gerundeten Außenkanten zu erkennen sind. Die Plättchen haben einen Durchmesser von ca. 1 μm und besitzen eine Dicke von < 0,1 μm . Die Abbildung 3.19. C zeigt die Posnjakit Kristalle, die einen ungefähren Durchmesser von 2 μm und eine Dicke < 0,2 μm haben. Die Morphologie zeigt Plättchen mit einem gezackten Rand. In der Abbildung 3.19. D ist die natürliche Probe von Langit abgebildet. Die Kristalle bestehen aus Plättchen, die aus Netzwerken einzelner Langit-Kristalle aufgebaut sind. Die Plättchen haben unterschiedliche Größen und variieren sehr stark in der Länge (300-400 μm), Breite (170-250 μm) und Dicke (50-150 μm).

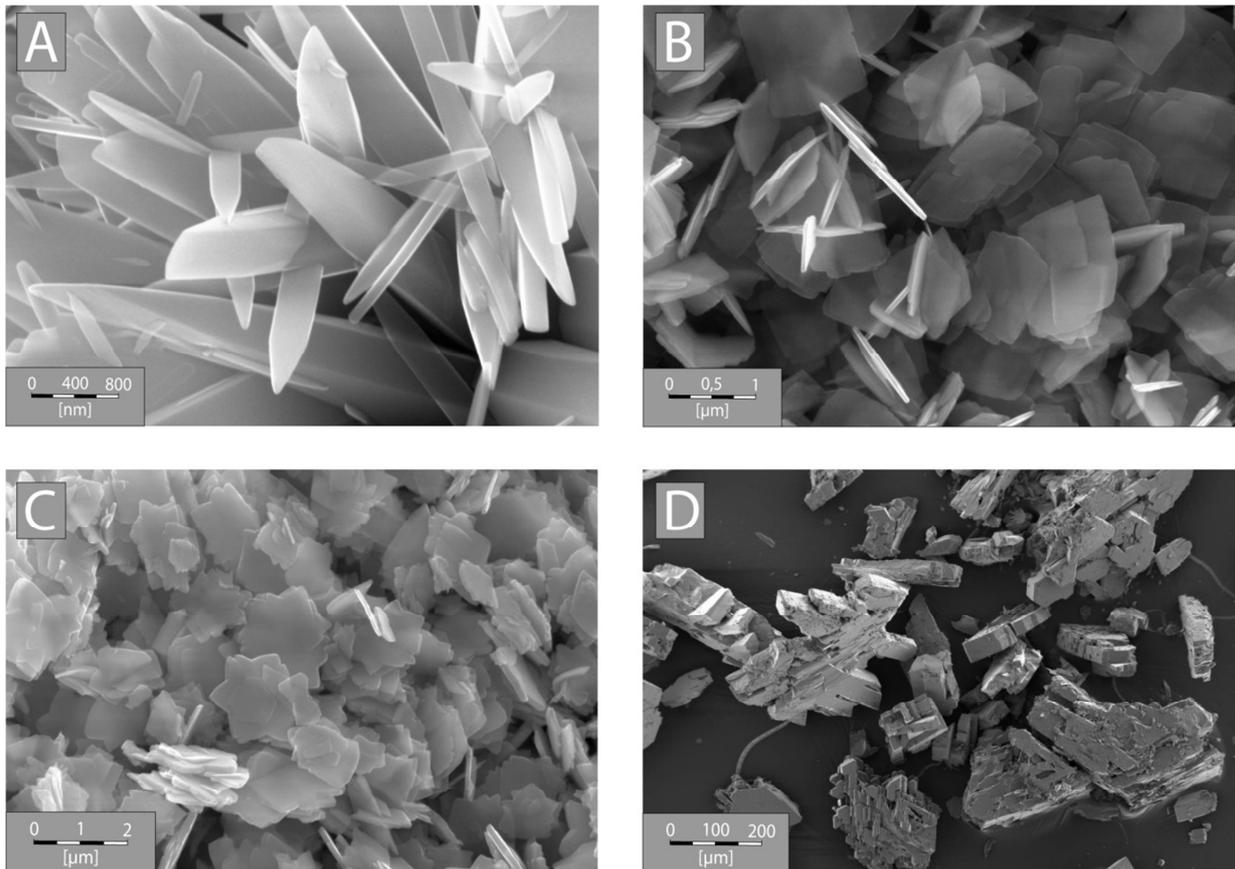


Abb. 3.19.: SEM-Aufnahmen der Proben Antlerit (A), Brochantit (B), Posnjakit (C) und Langit (D).

3.3.3.2. Phosphate und Arsenate

Die prismatischen Kristalle von Olivenit sind in Abbildung 3.20. A dargestellt. Sie sind ca. 12 μm lang, haben eine Breite von 6 μm und eine Dicke von ca. 3 μm . Die Abbildung 3.20. B zeigt die prismatischen Kristalle von Libethenit, welche eine Länge von 200 - 400 μm und eine Breite/Dicke von 100 - 200 μm besitzen. Die blättrigen Kristalle von Pseudomalachit haben eine Länge von ca. 4 μm bei einer Breite von 2 μm und einer Dicke von ca. 0,1 bis 1 μm . Diese blättrigen Kristalle treten vor allem in ellipsenartigen Aggregationen auf, die einen Durchmesser von ca. 15 – 17 μm besitzen und eine Breite von 12 – 15 μm aufweisen (Abb. 3.20. C).

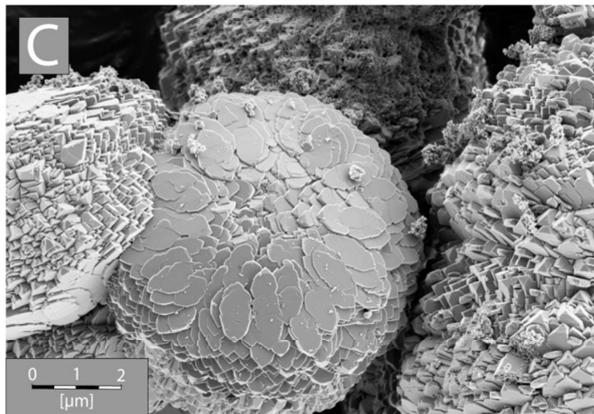
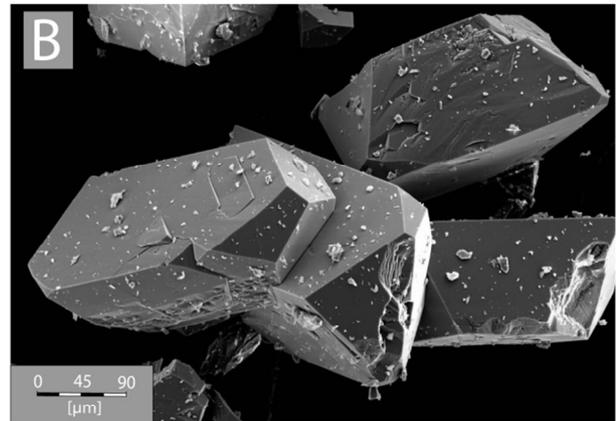
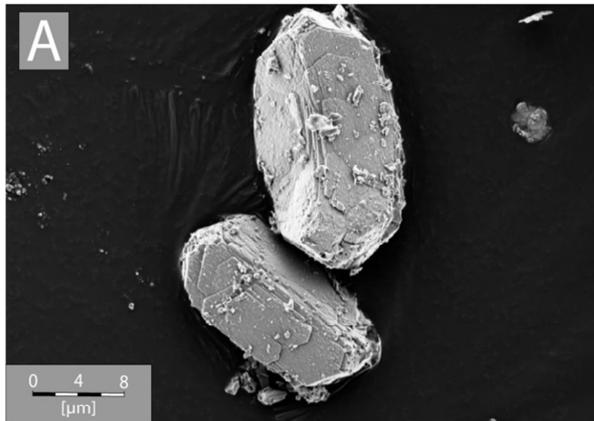


Abb. 3.20.: SEM-Aufnahmen der Proben Olivenit (A), Libethenit (B) und Pseudomalachit (C).

3.3.4. Langit-Kristalle

Mikrosonde

Die natürliche Probe der Langit-Kristalle wurde mit der Mikrosonde (EMPA) auf Verunreinigungen analysiert. Als Verunreinigungen wurden hierbei Zink und Arsen angenommen, da Kupfer durch Zink und Sulfat durch Arsenat ersetzt werden kann. Der Austausch von Kupfer mit Zink ist zum Beispiel in der Mischungsreihe von Libethenit mit Zincolibethenit bekannt (Braithwaite et al., 2005), da die Atomradien von Cu^{2+} und Zn^{2+} sehr ähnlich sind (Shannon, 1976). Auch Arsenat zeigt gegenüber Sulfat eine chemische Ähnlichkeit, wodurch Arsenat anstelle von Sulfat eingebaut werden kann. Für diese möglichen Verunreinigungen wurden 31 WDX-Analysen gemessen. Hierbei wurde in fünf Messpunkten (7, 22, 25, 27, 28) As detektiert, jedoch kein Zn. Die Nachweisgrenze von As liegt bei 0,02 wt. % (200 ppm). Der relative Fehler der einzelnen Messwerte liegt jedoch bei 0,04 wt. %, wodurch die Messwerte eine relativ große Ungenauigkeit aufweisen. Grundsätzlich kann jedoch die Anwesenheit von Arsen (< 200 ppm) nicht ausgeschlossen werden. Weiter kommt erschwerend hinzu, dass durch den Elektronenstrahl Wassermoleküle aus der Probe verdampft wurden, wodurch weitere Messungenauigkeiten entstehen können (Abb. 3.21.).

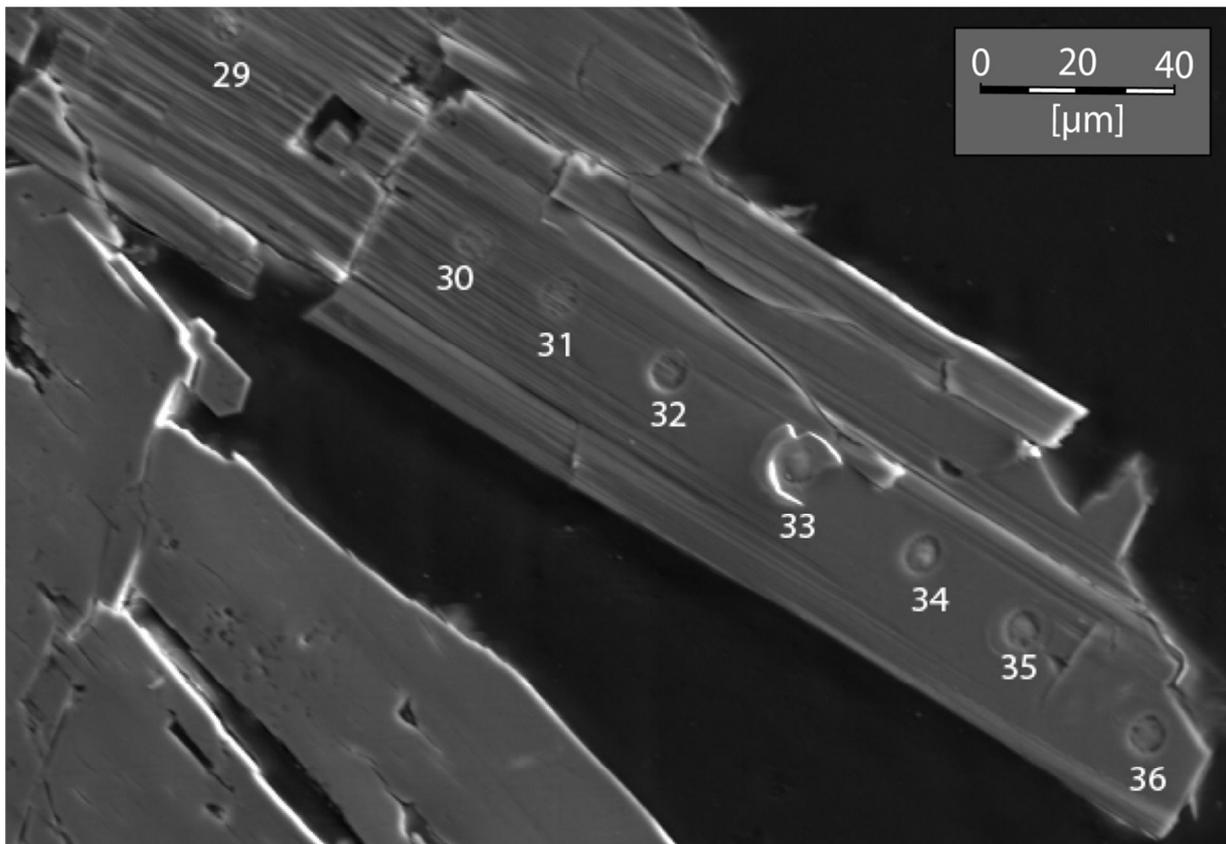


Abb. 3.21.: EMPA-Aufnahme (SE-Bild, 20 kV, 20 nA), zeigt die Messungen der Punkte 29-36 auf der natürlichen Probe Langit. Die Messpunkte auf dem Kristall zeigen Vertiefungen, die nach der Messung zurückbleiben.

Einkristalldiffraktometrie

Die Messungen der Langit-Kristalle mittels Einkristalldiffraktometer wiesen eine sehr gute Qualität auf und zeigten keine Anzeichen für Zwillingsbildung. Die Zusammenfassung der Methodik sowie die Resultate sind in der typischen kristallographischen Schreibweise in Tab. 3.11. gezeigt. Die Verfeinerung basiert auf den Einkristall-Intensitätsdaten, die dem Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984) zu Grunde liegen. Die Atompositionen sowie die Strukturmodelle werden im Folgenden diskutiert. Weitere Ergebnisse der äquivalenten isotropischen und anisotropischen Abstandsparameter (Tab. A2) sowie ausgewählte Parameter der Atome (Tab. A3) sind im Anhang zu finden.

Tabelle 3.11.: Kristallstrukturdaten, Datensammlung und Verfeinerungsdetails für Langit.

Kristalldaten	
Summenformel	Cu ₄ SO ₁₂ H ₁₀ (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O)
Raumgruppe, Koordinationszahl (Z)	Pc, 2
a, b, c (Å), β (°)	7.1214(14), 6.0293(12), 11.209(2), 90.08(3)
V (Å ³)	481.27(16)
F (000), ρ _{berech} (g/cm ³)	476, 3.370
μ (mm ⁻¹)	8.996
Absorptionskorrektur	multi-scan*
Kristallgröße (mm)	0.1 x 0.1 x 0.2
Datensammlung	
Kristall-Detektor Abstand (mm)	35
Messmethode, 2θ _{max} (°)	sphere, 70
Rotationsachse, Weite (°)	φ, ω, 2
Gesamt Anzahl der Frames	438
Messzeit pro Grad (s)	50
h, k, l Bereich	-12/12, -10/10, -19/19
Gesamt gemessene Reflexe	12966
Nichtäquivalente Reflexe	5297 (R _{int} 2.59 %)
Verfeinerung	
Verfeinerung mit	F ²
Anzahl der verfeinerten Parameter	195
R1(F), wR2(F ²) _{allw}	0.0344, 0.0760
α, b ^{**}	0.0243, 0.2328
'Beobachtete' Reflexe. [F _o > 4σ(F _o)]	3752
Auslöschungs-Koeffizient	0.0032(3)
GOF	1.028
(Δ/σ) _{max}	0.000
Δρ _{min} , Δρ _{max} (e/Å ³)	-0.756, 0.587

* Otwinowski et al.(2003), ** w = 1/[(σ²(F_o²) + (aP)² + bP]; P = [max(0, F_o²) + 2F_o²]/3

Die ermittelten Atompositionen (Tab. 3.12., rechts) weichen deutlich von denen des Strukturmodells von Gentsch und Weber (1984) (Tab. 3.12., links) ab. Dies ist dadurch begründet, dass durch die Wahl bzw. Verschiebung der Lage der Einheitszelle alle Atome ihre Lage relativ zum Koordinatensystem verändert haben.

Tabelle 3.12.:
 Anteilige
 Atompositionen
 und äquivalente
 isotropische
 Abstandsparam
 eter für Langit.
 Links: Gentsch
 und Weber
 (1984), rechts:
 Einkristall-
 Messung.

X	Y	Z	U _{equiv}	Atom	X	Y	Z	U _{equiv}
0	-0.0027(1)	0.5000	0.8	Cu1	0.00908(5)	0.50263(5)	0.25178(3)	0.01066(8)
0.0070(1)	0.5081(1)	0.4979(1)	0.8	Cu2	0.01563(4)	0.00800(5)	0.24977(3)	0.01046(10)
-0.0027(1)	0.2448(1)	0.2468(1)	0.8	Cu3	0.00628(5)	0.25501(6)	0.49856(3)	0.00990(7)
-0.0091(1)	0.7456(1)	0.2483(1)	0.8	Cu4	0.00000(5)	0.24583(5)	0.00002(3)	0.00916(8)
0.4226(2)	0.1822(2)	0.0829(2)	1.1	S1	0.4312(2)	0.31740(11)	0.33245(16)	0.01394(12)
0.4803(6)	0.0476(7)	0.1861(5)	2.1	O1	0.1210(3)	-0.0031(3)	0.0868(2)	0.0095(4)
0.2173(5)	0.2304(5)	0.0916(4)	1.1	O2	0.1211(4)	0.4986(3)	0.5888(2)	0.0104(4)
0.5240(5)	0.3938(7)	0.0792(4)	2.0	O3	-0.1162(3)	0.5060(3)	0.4129(2)	0.0111(4)
0.4598(5)	0.9397(7)	0.4720(4)	2.2	O4	-0.1318(4)	0.2548(3)	0.1918(3)	0.0111(4)
0.1391(5)	0.7440(6)	0.0560(4)	0.9	O5	-0.2541(4)	0.7611(4)	0.1509(3)	0.0236(5)
0.8828(6)	0.5100(7)	0.6598(5)	0.9	O6	0.2264(3)	0.2692(3)	0.3401(2)	0.0122(4)
0.8588(5)	0.2463(8)	0.9431(4)	0.8	O7	0.4899(4)	0.4486(5)	0.4353(3)	0.0284(6)
0.1120(6)	0.0015(6)	0.3398(4)	0.9	O8	0.5326(4)	0.1039(4)	0.3283(3)	0.0248(5)
0.8754(5)	0.60(6)	0.6632(4)	0.9	O9	0.4689(4)	0.4398(4)	0.2209(3)	0.0279(5)
0.1112(6)	0.5040(7)	0.8372(4)	0.9	O10	0.1475(4)	0.7554(3)	0.3085(2)	0.0113(4)
0.7386(5)	0.2620(7)	0.4023(5)	1.7	O11	-0.1088(3)	0.0106(3)	0.4088(2)	0.0103(4)
0.4827(7)	0.5795(9)	0.3035(5)	2.4	O12	0.4915(4)	0.0805(5)	0.0517(3)	0.0320(6)
-	-	-	-	H1	0.249(7)	0.750(5)	0.290(4)	0.027(12)
-	-	-	-	H2	0.243(15)	0.06(2)	0.293(10)	0.26(5)
-	-	-	-	H3	0.794(8)	0.266(8)	0.222(5)	0.07(2)
-	-	-	-	H4	0.230(6)	0.505(5)	0.091(3)	0.011(9)
-	-	-	-	H5	0.569(13)	0.484(14)	0.434(8)	0.13(4)
-	-	-	-	H6	0.234(6)	-0.007(5)	0.086(3)	0.016(10)
-	-	-	-	H7	0.694(6)	0.124(8)	0.637(4)	0.047(13)
-	-	-	-	H8	0.681(7)	0.660(8)	0.162(4)	0.049(14)
-	-	-	-	H9	0.515(13)	0.188(13)	0.064(9)	0.14(3)
-	-	-	-	H10	0.515(6)	0.047(7)	0.979(4)	0.030(11)

Die Raumgruppe Pc gibt vor, dass der Ursprung der Einheitszelle auf der Gleitspiegelebene liegen muss (Abb. 3.22. A, B). Weiter zeigt die Abbildung 3.22. A, B, dass an die Kupferoxid-Oktaeder-Schichten der Kupferoxide isolierte Sulfat-Tetraeder über jeweils eine Ecke an die Oktaeder verknüpft sind.

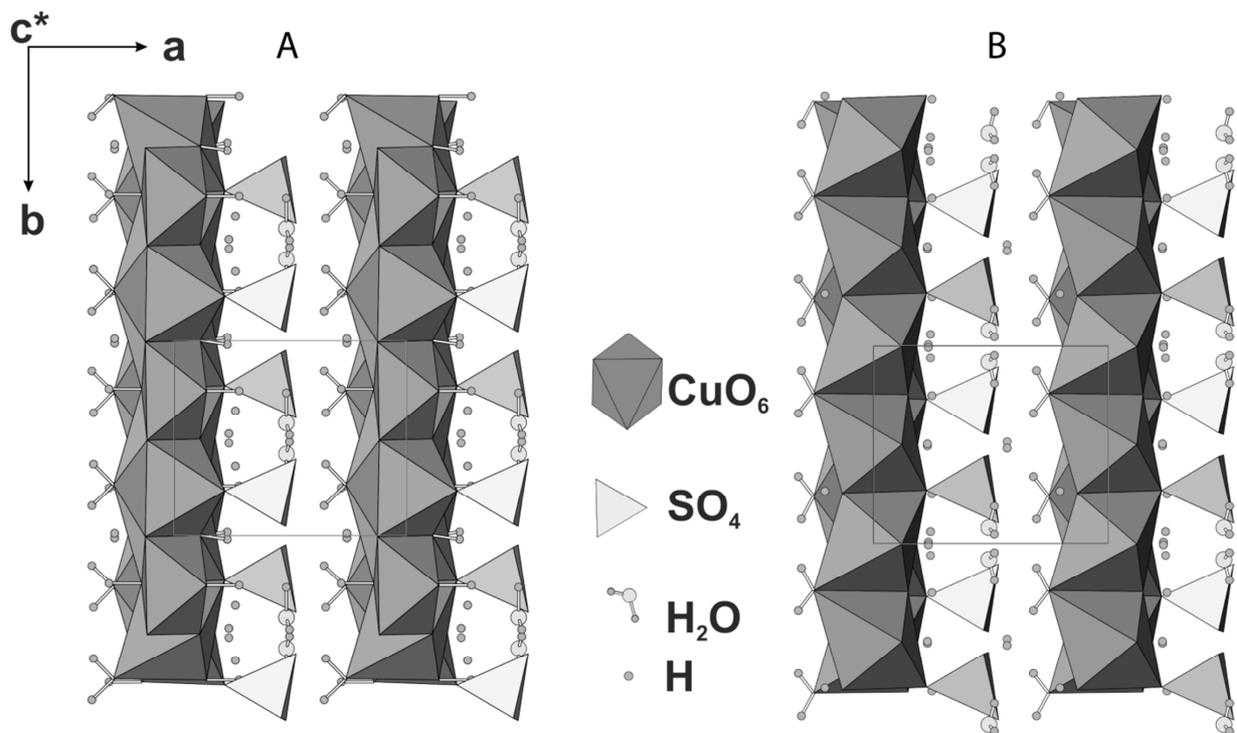


Abb. 3.22.: Kristallstruktur von Langit entlang [001], $c^*=c \cdot \sin\beta$. Links (A) ist das Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984), rechts (B) die Einkristall-Messung dieser Arbeit.

Zwischen diesen Schichten befinden sich Wassermoleküle. Die Hydroxid-Gruppen sind an den Ecken der Kupferoxid-Oktaeder verknüpft. In der Abbildung 3.23. mit der Blickrichtung [010] ist besonders gut zu erkennen, dass lediglich die Atompositionen der Wasserstoffe sich zwischen den beiden Strukturen unterscheiden. In dieser Blickrichtung zeigt sich auch, dass die Schichten eine leichte Zick-Zack-Struktur aufweisen.

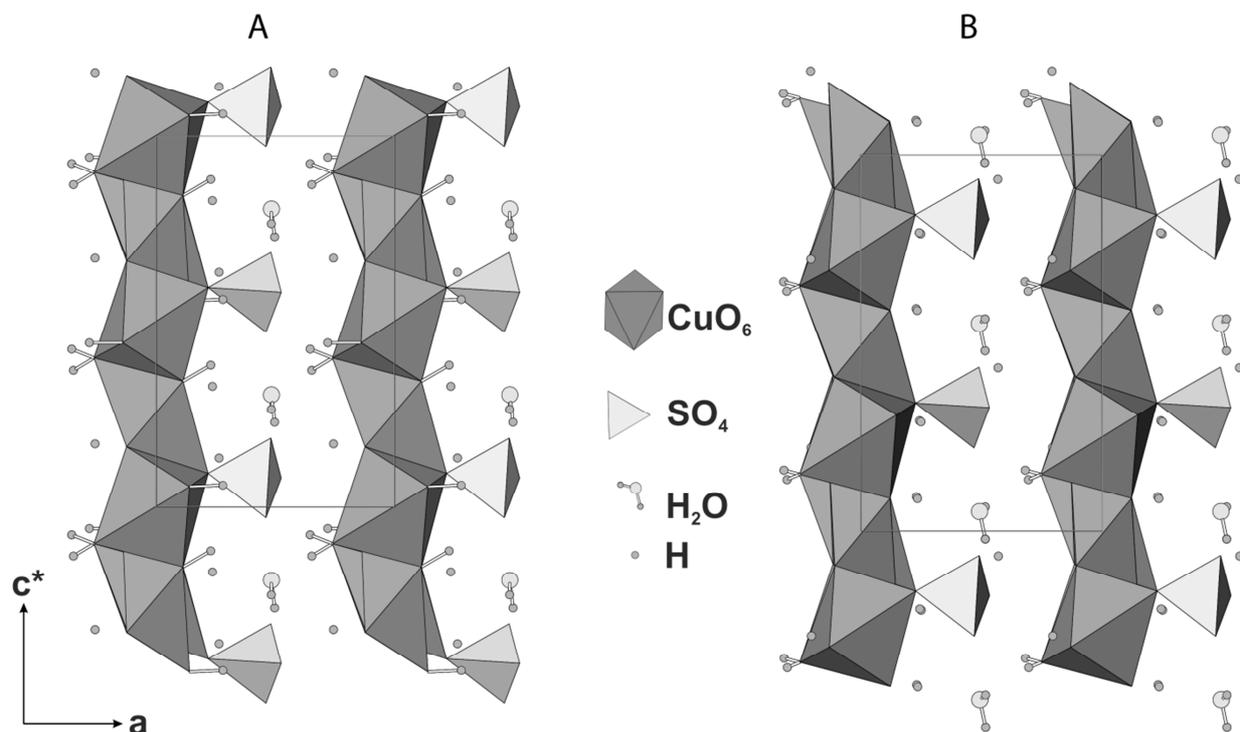


Abb. 3.23.: Kristallstruktur von Langit entlang [010], $c^*=c \cdot \sin\beta$. Links (A) ist das Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984), rechts (B) die Einkristall-Messung dieser Arbeit.

In der Blickrichtung [100] (Abb. 3.24.) ist die Oktaeder-Schicht der Kupferoxide sehr schön zu sehen, die mit ihren Nachbarn über sechs Kanten verknüpft sind.

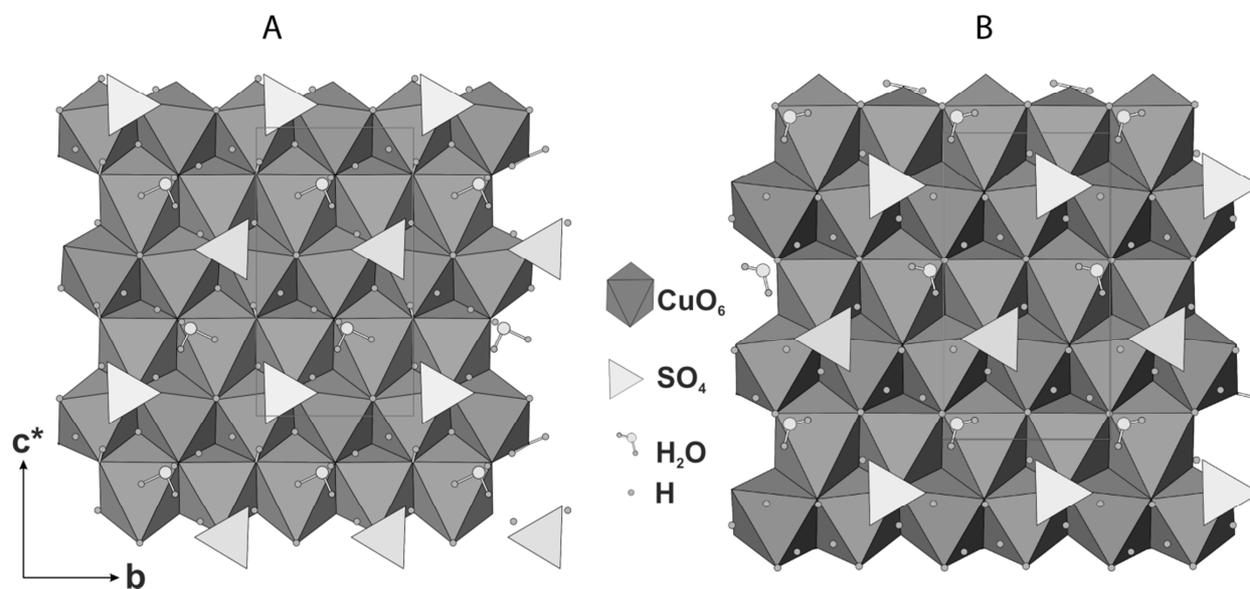


Abb. 3.24.: Kristallstruktur von Langit entlang [100], $c^*=c \cdot \sin\beta$. Links (A) ist das Strukturmodell von Gentsch und Weber (1984), rechts (B) die Einkristall-Messung dieser Arbeit.

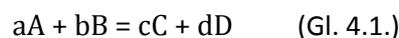
4. Kalorimetrie – Methodik

In den Geowissenschaften ist die Anwendung der Kalorimetrie ein eher spezielles Forschungsgebiet, daher werden kurz die thermodynamischen Grundlagen erklärt und anschließend die kalorimetrischen Messmethoden dargestellt. In den Methoden wird zu Anfang die Säurelösungskalorimetrie gezeigt, die zur Bestimmung der Bildungsenthalpie ($\Delta_f H^\circ$) genutzt wird. Im Anschluss folgt die quasi-adiabatische Kalorimetrie mit dem „Physical Property Measurement System“ (PPMS), das bei tiefen Temperaturen zur Bestimmung der Wärmekapazität (C_p) bzw. Standardentropie (S°) genutzt wird.

4.1. Thermodynamische Grundlagen

Kalorimetrie bedeutet Messung von Wärme. Wärme ist die Energiemenge, die in einer gewissen Zeit als Wärmestrom ausgetauscht wird. Mit einem Kalorimeter kann man diese Wärme messen. Mit unterschiedlichen Messmethoden können so die thermodynamischen Grundgrößen wie Enthalpie (H), Wärmekapazität (C_p) bzw. Entropie (S) ermittelt werden.

Diese genannten thermodynamischen Größen bilden die Grundlage, um Mineralstabilitäten zu beschreiben. Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen ist eine chemische Reaktion der Form:



Die Änderung der Enthalpie bei dieser Reaktion, die Reaktionsenthalpie, lässt sich wie folgt angeben:

$$\Delta_R H := cH(C) + dH(D) - aH(A) - bH(B) \quad (\text{Gl. 4.2.})$$

Unter der Standardreaktionsenthalpie versteht man die Enthalpieänderung ($\Delta_R H$), die bei einer Reaktion stattfindet, in der sowohl Reaktanten wie Produkte in ihren Standardzuständen (reine Phase in ihrem bei $P = 1$ bar und in der Regel $T = 25^\circ\text{C} = 298,15$ K stabilen Aggregatzustand) vorliegen. Tabelliert ist die sogenannte Standardbildungsenthalpie ($\Delta_f H^\circ_{298}$) aus den Elementen in umfangreichen Tabellenwerken z. B. Robie und Hemingway (1995) oder den JANAF-Tabellen (1998).

Es handelt sich hierbei um die Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen, bei denen eine Phase aus den Elementen in ihren Standardzuständen gebildet wird. Elemente in ihren Standardzuständen haben bei allen Temperaturen definitionsgemäß die Standardbildungsenthalpie (aus den Elementen) 0.

Mit Hilfe der Säurelösungskalorimetrie lassen sich Reaktionsenthalpien ($\Delta_R H$) messen und daraus die gesuchten Bildungsenthalpien ($\Delta_f H^\circ$) bestimmen.

Eine weitere wichtige thermodynamische Grundgröße ist die Standardentropie (S°). Im Gegensatz zur Standardbildungsenthalpie lässt sich diese Größe häufig direkt bestimmen.

$$S^\circ_{298} = S^\circ_0 + \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{Gl. 4.3.})$$

Mit Hilfe der PPMS kann die Wärmekapazität (C_p) bis nahe an den absoluten Nullpunkt gemessen werden. Für ideale kristalline Festkörper gilt $S^{\circ}_0 = 0$. In diesem Fall liefert der Wert des bestimmten Integrals die Standardentropie S°_{298} . Diese Werte sind ebenfalls in thermodynamischen Tabellen wie Robie und Hemingway (1995) oder den JANAF-Tabellen (1998) zu finden. Analog zu der Standardbildungsenthalpie aus den Elementen definiert man auch die Standardbildungsentropie aus den Elementen; beachte, dass $S^{\circ}(\text{Element}) \neq 0$:

$$\Delta_f S^{\circ} = S^{\circ} + \sum_i \nu_i S^{\circ}_{\text{Elemente}} \quad (\text{Gl. 4.4.})$$

Die Stabilitäten von Mineralen oder allgemeiner von Phasen werden im Allgemeinen in der Thermodynamik anhand der Gibbs-Energie¹ (G) beschrieben. Die Gibbs-Energie steht für das thermodynamische Potential und zeigt an, in welche Richtung eine (chemische) Reaktion abläuft. Entsprechend zu Enthalpie und Entropie wird eine Standardbildungs-Gibbs-Energie aus den Elementen definiert, sie ist gegeben durch die Fundamentalgleichung:

$$\Delta_f G^{\circ} = \Delta_f H^{\circ} - T \Delta_f S^{\circ} \quad (\text{Gl. 4.5.})$$

4.2. Säurelösungskalorimeter IMC-4400

4.2.1. Aufbau Säurelösungskalorimeter IMC-4400

Das hier verwendete Säurelösungskalorimeter ist ein sogenanntes Einwurfskalorimeter. Die Probe wird für die Messung in eine Lösung geworfen und die Reaktionswärme bei der Auflösung der Probe wird gemessen. Das verwendete Gerät ist ein kommerzielles Instrument der Firma „Calorimetry Science Corporation“ mit der Typenbezeichnung „IMC-4400 Isothermal Microcalorimeter“, im Folgenden kurz als IMC 4400 bezeichnet. Der Aufbau des Kalorimeters ist vereinfacht in Abbildung 4.1. dargestellt.

Das Kalorimeter besteht aus einem Wasserbad mit angeschlossenem Kühlsystem, das zur Stabilisierung der Temperatur auf $(25,0000 \pm 0,0005) \text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt wird. Das Wasserbad wird mit einem Temperaturprüfer überwacht und umgibt einen Aluminiumkühlkörper. In dem Kühlkörper befindet sich das Herz des Kalorimeters, welches aus der Referenz- und der Probenröhre besteht. An den Röhren sind direkt Thermosensoren angebracht, die aus Peltier-Elementen bestehen. Jeder minimale Temperaturunterschied ($0,005 \text{ }^{\circ}\text{C}$), der zwischen der Probenröhre und dem Aluminiumkörper entsteht, wird als Signal durch den Differenzverstärker erhöht. Das entstehende Signal wird an den Computer übermittelt. Während eines Experimentes wird nur die Probenröhre benutzt. Der Sensor des Temperaturmonitors ist zwischen den Röhren angebracht und überwacht fortwährend die Temperatur des Systems.

¹ Gibbs-Energie In der deutschsprachigen Literatur auch als Freie Enthalpie oder freie Gibbs-Energie bezeichnet (engl. Gibbs-free-energy). Im Folgenden wird die Bezeichnung Gibbs-Energie verwendet.

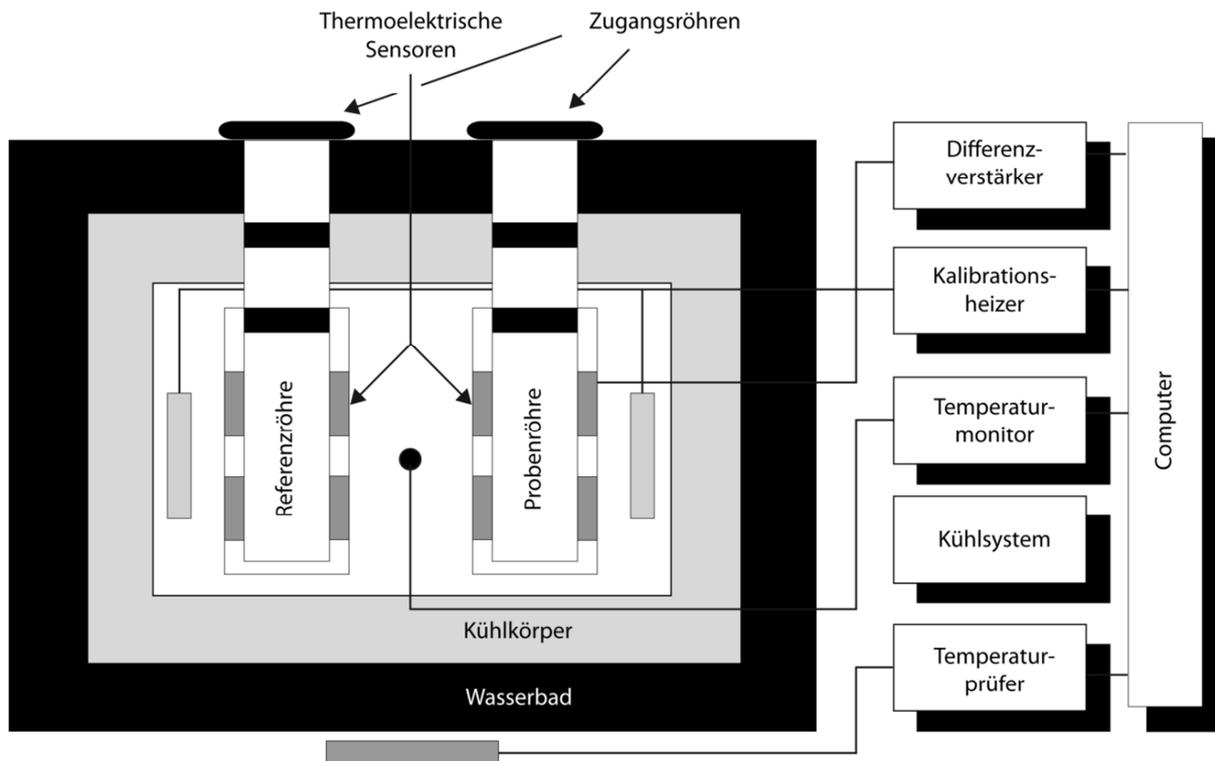


Abb. 4.1.: Vereinfachter Aufbau eines „Isothermal Microcalorimeters“ IMC-4400. Verändert nach Piñeiro et al. (2001).

4.2.2. Einbau des Setups in das Säurelösungskalorimeter

Der Einbau (Abb. 4.2.) ist der gesamte Einbau, der für die Messung in die Probenröhre eingeschoben wird. Der Einbau besteht aus einem Reaktionsbehälter, einem Glasrührer, einer Einwurfglasröhre und einem Elektromotor. Der Reaktionsbehälter besteht aus PEEK (Polyetheretherketon), wodurch er säureresistent ist. In den Behälter ist ein Glasrührer eingelassen, der die Lösung während des Versuchs über einen Elektromotor rührt. Die Probe gelangt über die Einwurfglasröhre in den Behälter. Die Proben werden zur besseren Handhabung mit einer Handpresse in Pellets gepresst.

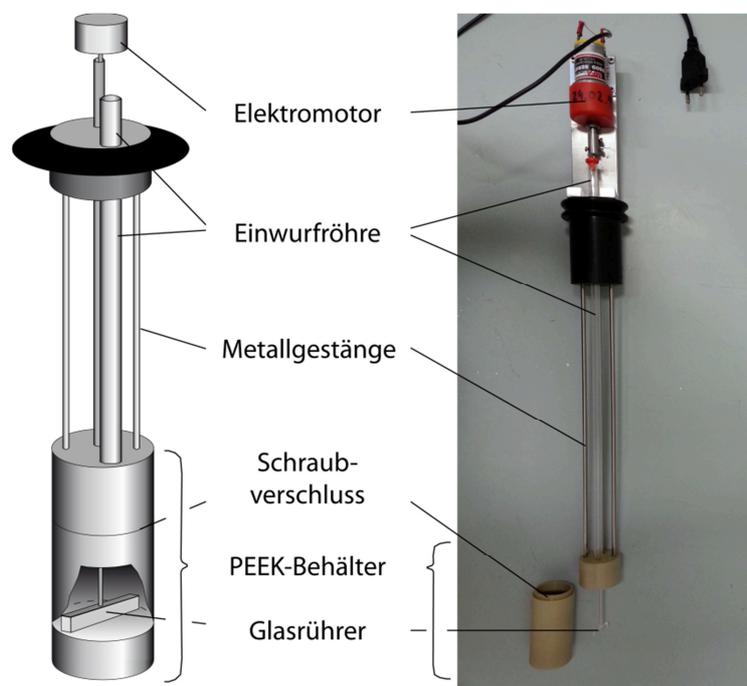


Abb. 4.2.: Vereinfachter Aufbau (links) und Foto (rechts) des Einbaus für das IMC-4400 Säurelösungskalorimeter.

4.2.3. Probenmessung

Die Probenmessung kann formal in zwei Teile unterteilt werden. Dies sind die Kalibrierung und die Probenmessung, wobei für beide Messungen der Ablauf grundsätzlich identisch ist. Der generelle Ablauf wird im Folgenden näher erklärt, da er für die Auswertung und die Betrachtung von Unsicherheiten von Bedeutung ist.

Jede Messung beginnt mit dem Einfüllen von 25,00 g Lösung in den PEEK-Behälter. Die Wahl der Lösung hängt von der zu lösenden Substanz ab. In der Regel wird für gut lösliche Stoffe destilliertes Wasser verwendet und für schwerer lösliche Substanzen 5 N HCl (standardisierte Lösung, Alfa Aesar). Sobald der Einbau in die Probenröhre eingeführt wird, beginnt die Äquilibration vom Einbau mit dem Kalorimeter. Dies dauert in der Regel acht bis zwölf Stunden. Wenn das System äquilibriert ist, wird die Aufzeichnung der Basislinie gestartet (Majzlan et al., 2004). Zur Veranschaulichung ist der Verlauf der Wärmeflusskurve von KCl in Wasser in Abbildung 4.3. graphisch vereinfacht dargestellt und die wichtigsten Punkte, die zur Berechnung der Reaktionsenthalpie benötigt werden, sind eingezeichnet.

Die Aufzeichnung der Kurve beginnt genau 30 Minuten, bevor das Pellet in die Lösung fallen gelassen wird (t_0). Diese Zeit wird benötigt, um den Untergrund (engl. baseline, B1) aufzuzeichnen, da sich die Baseline während des Versuchs verschieben (driften) kann. Die Reaktion startet, wenn das Pellet die Lösung erreicht (t_1) und es sich aufzulösen beginnt. Während der Auflösungsreaktion wird entweder Wärme aus der Umgebung aufgenommen (endotherm) oder Wärme abgegeben (exotherm). Durch den Temperaturunterschied zwischen Reaktionsbehälter und dem Kalorimeter wird ein Wärmefluss erzeugt. In Abbildung 4.3. wird dies als rote Kurve dargestellt. Sobald die Reaktion beendet ist (t_2), wird etwa 30 Minuten lang die Baseline (B2) weiter aufgezeichnet. Die Verschiebung zwischen B1 und B2 bildet den Untergrund für die Kurve, diese wird aus dem arithmetischen Mittel von B1 und B2 berechnet.

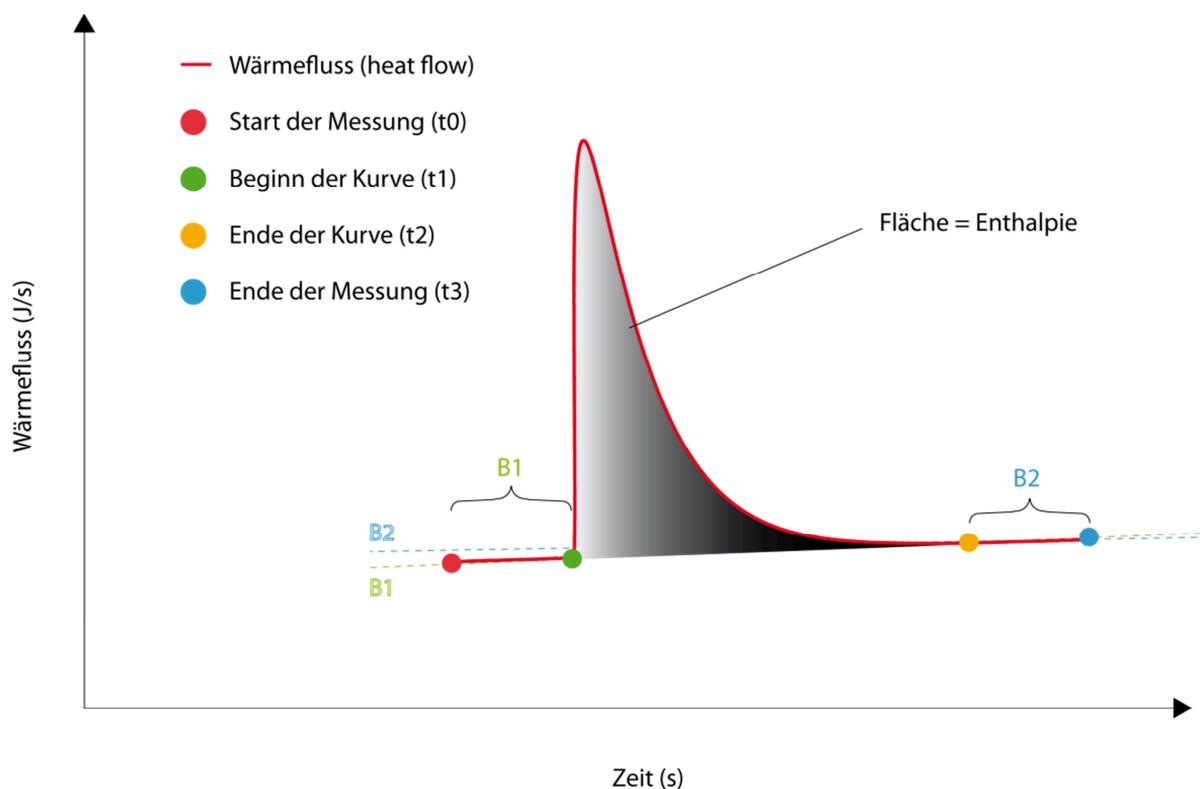


Abb. 4.3.: Messkurve einer Auflösungsreaktion von einer KCl Probe in Wasser. Die wichtigen Punkte t₀ = Start der Messung, t₁ = Beginn der Kurve, t₂ = Ende der Kurve, t₃ = Ende der Messung, B1 = Baseline 1 und B2 = Baseline 2 werden im Text erklärt.

4.2.4. Kalibration

Die Kalibration des Säurelösungskalorimeters erfolgt durch Messung von Kaliumchlorid (KCl) in Wasser. Der Handlungsablauf ist identisch zur Probenmessung. Die gemessenen Lösungsenthalpien der KCl-Pellets werden mit Literaturwerten verglichen und daraus der Proportionalitätsfaktor bzw. der Kalibrationsfaktor des Geräts berechnet. Die Literaturwerte stammen aus einer Sammlung von kritisch evaluierten KCl Lösungswärmewerten in unendlicher Verdünnung, die Parker (1965) veröffentlichte. Die „beste“ differentiale Lösungswärme von KCl ist von Parker mit $4,115 \pm 10$ cal/mol ($17,2172 \pm 42$ J/mol) angegeben worden. In der Veröffentlichung sind tabellarisch weitere Lösungswärmewerte für KCl angegeben, wodurch sich für jedes eingewogene Pellet ein Literaturwert interpolieren lässt (Majzlan, 2010, pers. Mitteilung). Für die Kalibration des Lösungskalorimeters wird der Kalibrationsfaktor berechnet, indem der interpolierte Wert durch die erhaltene Enthalpie eines jeden Pellets dividiert wird.

Aus allen gemessenen Werten wird der Mittelwert (Gl. 4.6.),

$$\bar{x} = \sum_i x_i / n \quad (\text{Gl. 4.6.})$$

sowie die Standardabweichung (σ) (Gl. 4.7.) bzw. die quadratische Standardabweichung (σ^2) (Gl. 4.8.) und die prozentuale Standardabweichung (Gl. 4.9.) gebildet.

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (\text{Gl. 4.7.})$$

$$\sigma^2 = 2\sigma/\sqrt{n} \quad (\text{Gl. 4.8.})$$

$$\sigma^2\% = 100\% \cdot \sigma^2/\bar{x} \quad (\text{Gl. 4.9.})$$

Der Mittelwert von mindestens 4 Kalibrationen bildet den Kalibrationsfaktor.

Fehlerfortpflanzung

Für alle (thermodynamischen) Messungen müssen die Unsicherheiten der experimentellen Resultate angegeben werden (Guidelines, IUPAC, 1981). Für die jeweiligen Unsicherheiten, die aus mehreren Einzelmess- und Literaturwerten bestehen, wird die Gaußsche-Fehlerfortpflanzung (Gl. 4.10.) verwendet.

$$\Delta\sigma = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2 \cdot (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)^2 \cdot (\Delta z)^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)^2 \cdot (\Delta w)^2} \quad (\text{Gl. 4.10.})$$

4.3. Physical Property Measurement System (PPMS)

Das „Physical Property Measurement System“ (PPMS), der Firma Quantum Design ist ein Gerät, welches für eine Vielzahl von Experimenten angewandt werden kann. Das PPMS wird vor allem für Experimente benutzt, bei denen eine hohe thermische Präzision benötigt wird. Die Messmöglichkeiten beziehen sich auf einen großen Temperatur- (1,9 – 400 K) und Magnetfeldbereich (± 9 T). Die wichtigsten Anwendungen sind dabei die Wärmekapazitäts- und die Wärmeleitfähigkeitsmessung (Quantum Design Ltd., 2008). Das PPMS besteht ähnlich dem Säurelösungskalorimeter aus mehreren einzelnen Komponenten. Von außen nach innen betrachtet, sind das der Kryostat, der Einbau und der Probenhalter, auch „Puck“ genannt. Diese werden nachfolgend im Detail beschrieben.

4.3.1. Aufbau des Physical Property Measurement Systems (Kryostat)

Der Kryostat des PPMS ist in Abbildung 4.4. vereinfacht dargestellt. Der ^3He - ^4He -Kryostat ist ein Dewargefäß, welches aus mehreren Isolierschichten besteht.

Jede Schicht verhindert den Wärmeaustausch zur nächsten Schicht, wodurch tiefe Temperaturen von bis zu 4,2 K (Siedepunkt von Helium) zu gewährleisten sind. In die Probenröhre wird der Einbau eingeschoben, welcher bis in das flüssige Heliumbad eingelassen wird. Um das Heliumbad befindet sich ein Vakuum, das den Wärmeaustausch zu den anderen Schichten unterbindet; dies ist von flüssigem Stickstoff umschlossen. Das Dewargefäß ist von der Umgebungstemperatur durch eine dicke Isolationsschicht abgeschlossen.

4.3.2. Einbau des Physical Property Measurement Systems

Der Einbau ist die Apparatur des PPMS, die die Probenkammer mit dem Probenhalter (Puck) enthält. In Abbildung 4.5. sind der Aufbau des Einbaus, sowie ein Querschnitt durch die Probenkammer dargestellt. Der Einbau ist eine Anordnung mit empfindlichen und wesentlichen Temperatursteuerungsgeräten, wie den durch das flüssige Helium supraleitend werdenden Magneten, dem Helium-Pegelstandanzeiger und dem Proben-Puckadapter.

Zwischen der Probenkammer und dem inneren Vakuum ist der Kühlring angeordnet. Das Helium wird durch die Widerstandsleitung in den Kühlring gezogen, so dass die Probenkammer gleichmäßig erwärmt und gekühlt werden kann. Die äußere Schicht (Röhre) der Probenkammer schützt den Probenraum vor dem Heliumbad. Diese Röhre wird von einem Vakuum umgeben, um den Wärmeaustausch zwischen dem Probenraum und dem Heliumbad zu vermeiden. Der Vakuumraum zwischen dem äußeren und inneren Vakuum enthält spiegelndes Isolationsmaterial, um den Strahlungsenergieverlust in das Heliumbad zu verringern. Ein Aluminiumwärmeisoliator zwischen den

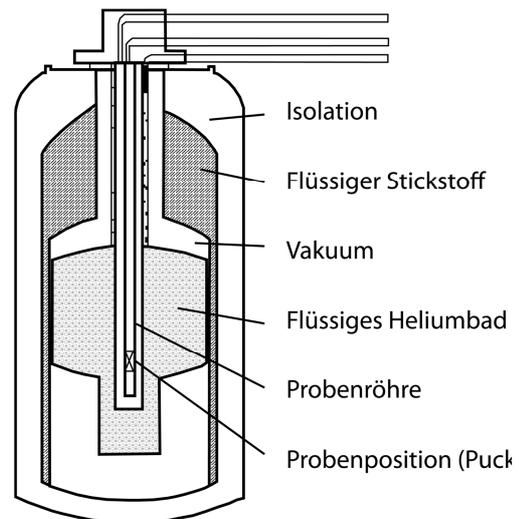


Abb. 4.4.: Querschnitt durch den Aufbau des PPMS-Kryostaten. Verändert nach Quantum Design Ltd. (2008).

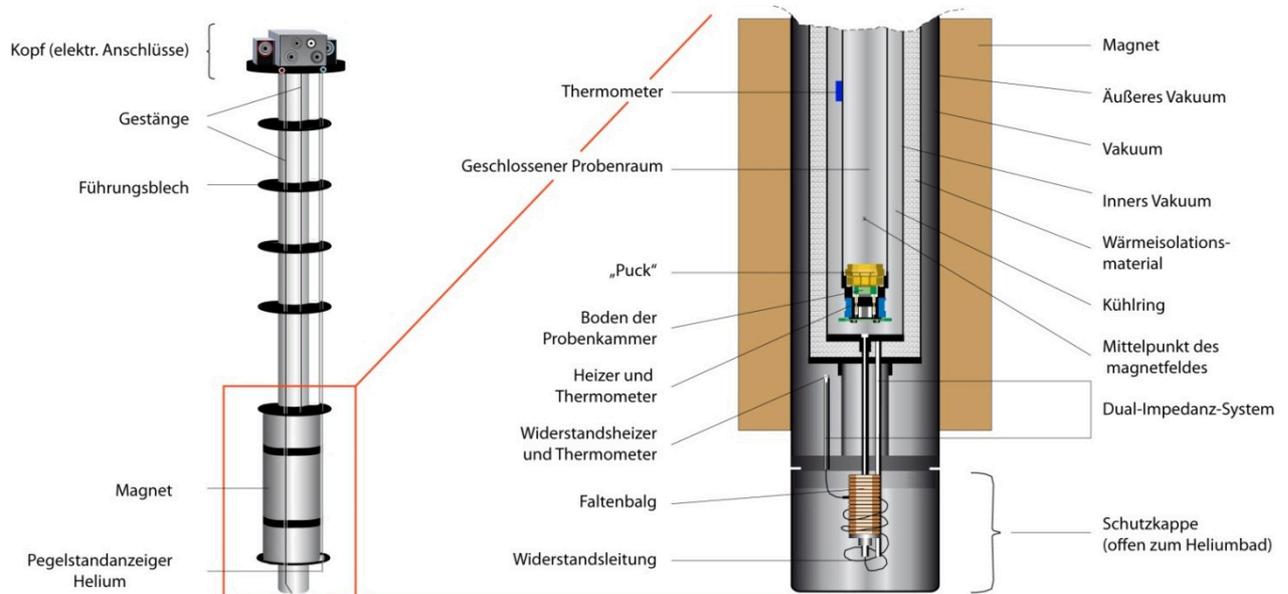


Abb. 4.5.: Vereinfachter Aufbau des PPMS Einbaus (l.) sowie ein Querschnitt durch die vergrößerte und detailliertere Probenkammer (r.) verändert nach Quantum Design Ltd. (2008).

Vakuumregionen leitet die Wärme direkt in den Ansatz des Dewars, in dem kein flüssiges Helium ist. Ein Metallfaltenbalg, der am Boden des Einbaus befestigt ist, verhindert möglichen Schaden, der durch thermische Spannungen zwischen der äußeren Vakuumröhre und dem Hitzeisolator entstehen kann. Eine Lücke am Boden des Einbaus schützt den Faltenbalg.

Der Puck ist das Herz des PPMS-Einbaus. Abbildung 4.6. zeigt ein Foto eines geöffneten Pucks. Der Puck besteht aus sauerstofffreiem und sehr gut leitendem Kupfer, das eine sehr geringe thermische Ausdehnung besitzt. Für die sehr gute Leitfähigkeit ist der Kupferkörper mit Gold beschichtet. Der Puck ist durch acht Gold-Palladium-Drähte mit dem Kalorimeter verbunden. Der Heizer zur Erwärmung der Probe und das Thermometer zur Proben temperaturkontrolle befinden sich direkt unterhalb des Pucks (Abb. 4.6.). Ein weiteres Thermometer ist an dem Puck angeschlossen, um die Puck-Temperatur zu messen (in Abb. 4.6. nicht dargestellt).

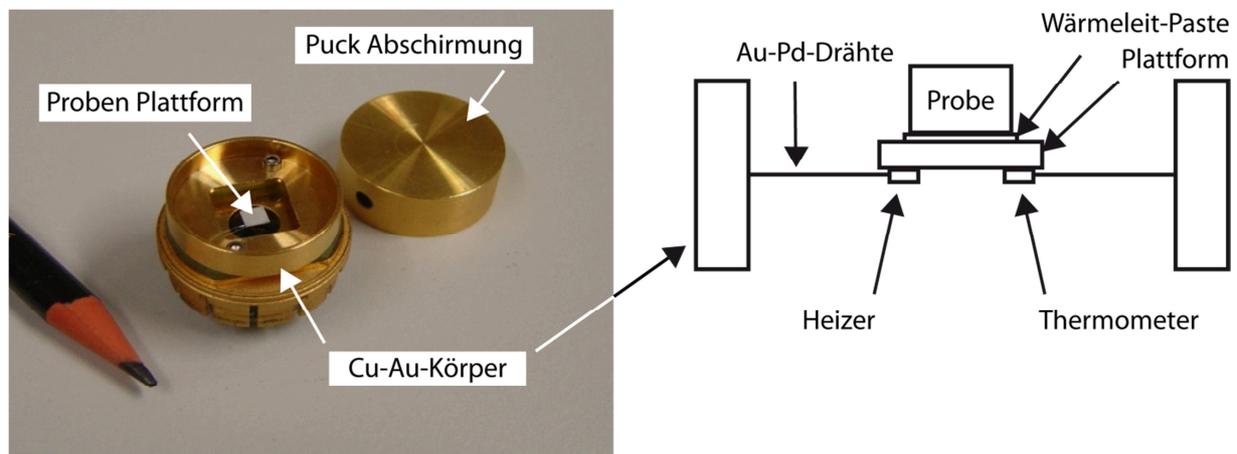


Abb. 4.6.: Bild des Pucks mit der Probenplattform (links) und stark vereinfachter Aufbau des Pucks (rechts) mit der Plattform und der Position der Probe. (Verändert nach Dachs, 2011).

Die Probe wird mit Hilfe einer Presse in ein Pellet geformt. Dieses Pellet wird in eine selbst geformte Schale aus Kupferfolie (vgl. Abb. 4.7.) gelegt und die Kupferschale wird mit Hilfe einer Wärmeleitpaste auf den Puck geklebt. Mit Hilfe der Wärmeleitpaste wird eine gute Leitfähigkeit zwischen der Probe und dem Puck gewährleistet. Die Wärmeleitpaste „Apezion N“ von der Firma Apezion hat sich bei extremen Bedingungen von sehr niedrigen Drücken ($6 \cdot 10^{-10}$ Torr, bei 20 °C) und Temperaturbereiche zwischen -273 und 30 °C bewährt (Shi et al., 2011).

Der eingebaute Puck wird anschließend mit dem gesamten Einbau des PPMS evakuiert. Für die Probenmessung wird der Einbau langsam in die Probenröhre der PPMS eingelassen und die Temperatur wird unter Einsatz der Kühlkreisläufe (Kap. 4.3.1.) und des elektrischen Heizers geregelt. Diese Anordnung wird während der Probenmessung automatisch durch das PPMS ausgeführt, d. h. die Proben werden gemessen (Lashley et al. 2003, Dach et al. 2005, Kennedy et al. 2007 und Shi et al. 2010).

4.3.3. Probenmessung

Die Probe wird als Pulver in einen selbst geformten Container (Abb. 4.7.) aus reiner und 0,025 mm dünnen Kupferfolie in dem Puck eingebracht (Shi et al., 2010).

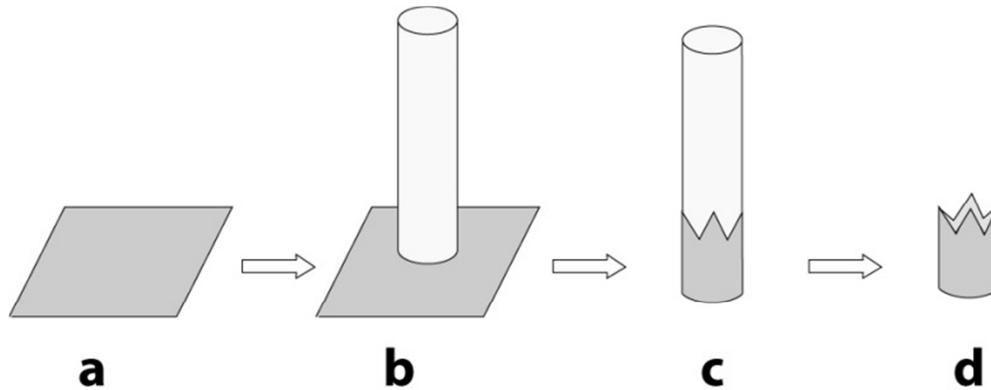


Abb. 4.7.: Herstellung des selbst geformten Containers mit Hilfe einer Kupferfolie (verändert nach Shi et al. 2010).

Die Kupferfolie hat einen Massenanteil von 0.99999 Kupfer (Alfa Aesar, Produkt Nr. 10950). Die Probenmessung der Wärmekapazität erfolgt in zwei Teilen. Zuerst werden der Probenhalter und die verwendete Wärmeleitpaste gemessen, welche auch als Zusatz (engl. addenda) bezeichnet wird. Im zweiten Schritt wird die Wärmekapazität der Probe inklusive der des Zusatzes gemessen. Der Ablauf der Probenmessung ist bei beiden Messungen gleich. Die Probe wird zuerst auf 1,9 K gekühlt und anschließend langsam bis auf 298.15 K erwärmt. Während der Aufwärmphase wird die Temperatur mit logarithmischem Abstand gemessen. An jedem Temperaturpunkt wird die Messung dreimal wiederholt (Shi et al., 2010).

4.3.4. Kalibration

Die Messungen, die mit einem PPMS gemacht werden, enthalten absolute Werte. Das bedeutet, dass die PPMS eine absolute Methode ist, die keine Kalibration benötigt. Dies ist im 3. Hauptsatz der Thermodynamik begründet, der für diese Methode gilt. Die Messwerte, haben einen definierten Nullpunkt, dieser ist für die Temperatur 0 K und für die Entropie 0 J/K. Durch diese Definition erhalten alle weiteren Temperaturwerte genaue Entropiewerte. Um mögliche Unsicherheiten des PPMS einzuschätzen und abschätzen zu können, wurden Messungen mit Saphir-Einkristallen und reinem Kupfer durchgeführt (vgl. Shi et al., 2011), wodurch eine Messtoleranz von 1 % ermittelt wurde (Lashley et al., 2003).

5. Kalorimetrie – Resultate

5.1. Auswertung Lösungskalorimeter

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie wird mit Hilfe von Kalkulationstabellen durchgeführt. Im Folgenden werden die Gleichungen erklärt, die in diesen Tabellen (Anhang Tab. A4 - A13) verwendet werden. Um die Messkurven auszuwerten, ist ein einfacher thermodynamischer Zusammenhang zwischen dem Wärmefluss ($q_{\text{Wärme}}$) und der geleisteten Arbeit (ΔQ) in Joule (J) pro Zeit (Δt) in Sekunden (s) notwendig anzunehmen:

$$q_{\text{Wärme}} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 5.1.})$$

Durch die Integration des Wärmeflusses (Gl. 5.1.) erhält man die Enthalpie (Gl. 5.2.) in J:

$$\Delta H = \Delta \dot{Q} \quad (\text{Gl. 5.2.})$$

ΔH ist in Abbildung 4.3. als graue Fläche unter der Kurve gekennzeichnet. Das Integrieren der Messdateien erfolgt mit einem von Juraj Majzlan (2013) selbst geschriebenen Programm in Python. Um die Baseline zu bestimmen, werden die Differenzen aus den integrierten Anfangs- und Endwerten ($V(t_x)$) durch die Start- und Endpunkte (t_x) des Wärmeflusses dividiert. Für die Baseline 1 (B1) lautet die Gleichung:

$$B1 = \frac{V(t1) - V(t0)}{t1 - t0} \quad (\text{Gl. 5.3.})$$

Entsprechend gilt für Baseline 2 (B2):

$$B2 = \frac{V(t3) - V(t2)}{t3 - t2} \quad (\text{Gl. 5.4.})$$

Um den Untergrund der Kurve zu bilden, wird das arithmetische Mittel der beiden Baselines (B1 und B2) gebildet. Der Untergrund der Kurve ist definiert durch die beiden Punkte $t1$ und $t2$ (vgl. Abb. 4.3.), welches als „Zeit“ zusammengefasst wird. Die Berechnung der Fläche in der korrigierten Form wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\text{Gesamt} = \frac{V(t2)}{\text{Gesamte Fläche}} - \frac{(B_{\text{durchschnitt}} \cdot \text{Zeit})}{\text{Baseline Korrektur}} - \frac{(B1 \cdot (t1 - t0))}{\text{Anfangsbaseline Korrektur}} \quad (\text{Gl. 5.5.})$$

Definition des „Satzes von Hess“

Der Satz von Hess ist eine spezielle Anwendung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik. Er besagt: Die Enthalpie einer Gesamtreaktion (ΔH_{ges}) ist gleich der Summe der Enthalpieteilreaktionen ($\Delta H_{1, 2, 3, \text{etc.}}$).

$$\Delta H_{\text{ges}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\text{Gl. 5.6.})$$

In anderen Worten ausgedrückt, bedeutet dies, dass die gesamte Änderung der Enthalpie (ΔH_{ges}) unabhängig vom Weg, d.h. unabhängig von der Anzahl der Teilreaktionen ($\Delta H_{1, 2, 3, \text{etc.}}$) ist; mathematisch ausgedrückt bedeutet das:

$$\oint dH = \sum_i \Delta H_i = \Delta H_{\text{ges}} + (-\Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3) = 0 \quad (\text{Gl. 5.7.})$$

Zum besseren Verständnis zeigt Abbildung 5.1., die graphische Darstellung des Satzes von Hess. Anhand der Darstellung ist zu erkennen, dass der Satz von Hess in der sogenannten „Kreisrechnung“ seine Anwendung findet.

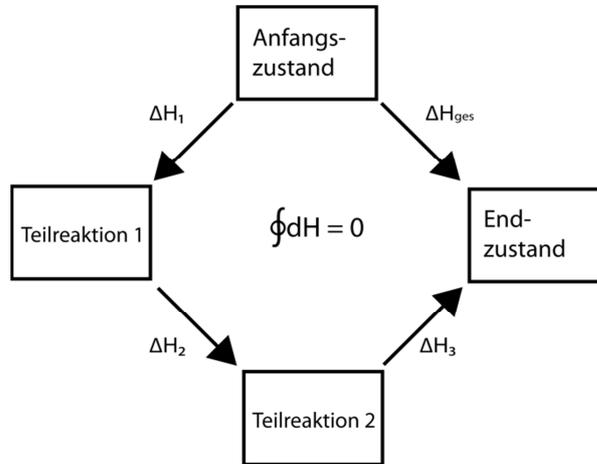
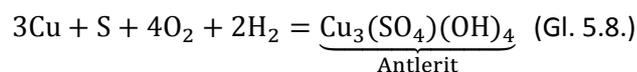


Abb. 5.1.: Graphische Darstellung des Satzes von Hess mit seiner Anwendung in der thermochemischen Kreisrechnung. Die Kreisrechnung zeigt die Wegeunabhängigkeit der Enthalpieänderung (ΔH). Dabei verläuft die Reaktion direkt vom Anfangszustand in den Endzustand oder die Reaktion wird formal indirekt mit Hilfe der Teilreaktionen beschrieben. Die Gesamtänderung der Enthalpie ($\oint dH$) des kompletten Kreises muss immer Null ergeben ($\oint dH = 0$, vgl. Gl. 5.6., 5.7.).

Wichtig für die Kreisrechnung ist, dass der Anfangs- und Endzustand der Gesamtreaktion genau definiert sind und dass die Stoffbilanz konstant bleibt. Die Kreisrechnung erlaubt es somit, dass Reaktionen mit Hilfe von Teilreaktionen indirekt bestimmt werden können, die sonst nicht zu messen möglich wären.

Thermochemische Kreisrechnung Lösungskalorimeter

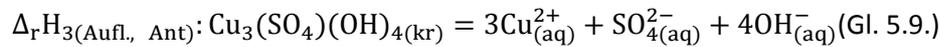
Die thermochemische Kreisrechnung ist eine Anwendung des Satzes von Hess. Mit Hilfe der thermochemischen Kreisrechnung kann aus der Bildungsenthalpie und der Reaktionsenthalpie die Bildungsenthalpie der zu messenden Phase berechnet werden. Hierbei bilden die Bildungsenthalpie aus den Elementen (Literaturwerte) und die Reaktionsenthalpie (Messwerte) die Teilreaktionen. Da dies ein wesentlicher Schritt in der Auswertung der Säurelösungskalorimetrie ist, soll im Folgenden anhand einer Beispielrechnung die thermochemische Kreisrechnung näher erläutert werden. Als Beispiel dient Antlerit ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$). Gesucht wird die Standardreaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion von Antlerit aus den Elementen:



Aus der Tatsache heraus, dass es praktisch nicht möglich ist, aus den Elementen Kupfer (Cu), Schwefel (S), Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2) direkt Antlerit zu bilden, muss diese Reaktion indirekt über Teilreaktionen beschrieben werden (vgl. Satz von Hess, Abb. 5.1.). Ziel der

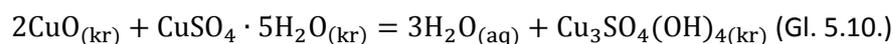
thermochemischen Kreisrechnung ist es, geeignete Teilreaktionen für die gesamte Bildungsenthalpie ($\Delta_f H_{ges}$) aufzustellen.

Mit Hilfe des Säurelösungskalorimeters wird die Reaktionsenthalpie von Antlerit gemessen (Gl. 5.9., Abb. 5.2.):

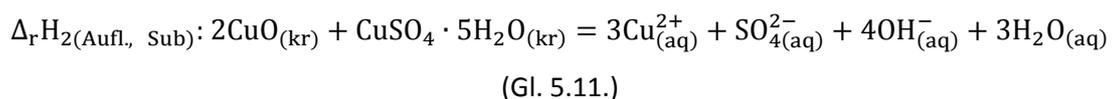


Um weitere Teilreaktionen aufzustellen, ist es wichtig Substanzen auszuwählen, die zum einen nominell Antlerit bilden und sich zum anderen im Kalorimeter messen lassen. Das bedeutet, dass sich die Substanzen auflösen können und dabei keine Zwischenprodukte bilden. Für Antlerit sind diese Substanzen Kupferoxid (CuO) und Kupfersulfatpentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Die Reaktionsgleichung lässt sich wie folgt aufstellen:



Aus dieser Reaktionsgleichung lässt sich eine weitere geeignete Teilreaktionsgleichung für die thermochemische Kreisrechnung bestimmen. Die Reaktionsenthalpien der Verbindungen werden im Kalorimeter gemessen. Für kalorimetrische Messungen ist es von Bedeutung, dass die Substanzen in kristalliner Form vorliegen (Standardbedingungen). Der Teilschritt lässt sich folgendermaßen formulieren:



Kupferoxid und Kupfersulfatpentahydrat sind bei 1 bar und 298,15 K kristalline Festkörper. Die Standardbildungsenthalpien aus den Elementen für diese Substanzen sind in der Literatur beschrieben (vgl. Kap. 4.1.). Durch die formale Aufstellung der Reaktion aus den Elementen in die Substanzen wird der letzte Teilschritt realisiert:

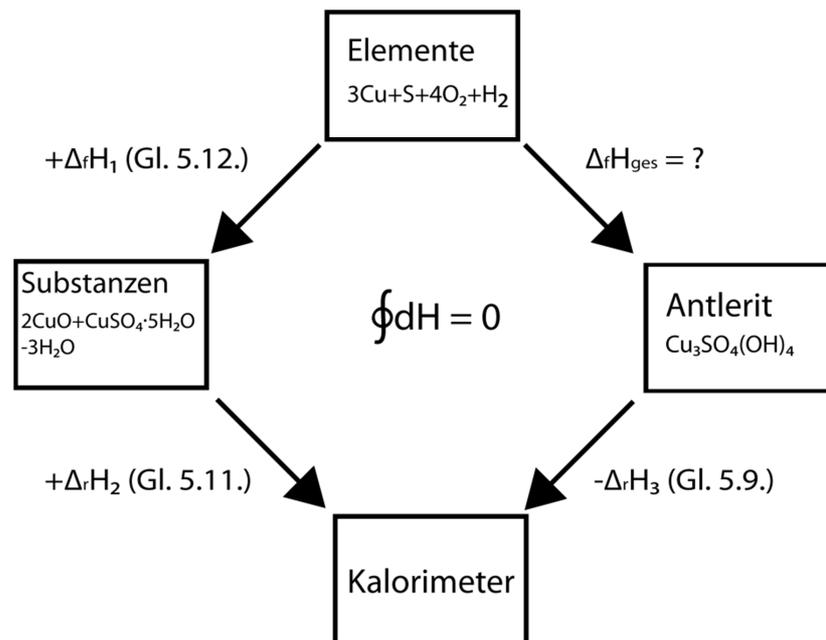
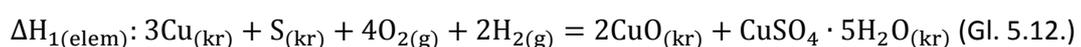


Abb. 5.2.: Graphische Darstellung der thermochemischen Kreisrechnung von Antlerit. Durch die Wegunabhängigkeit der Enthalpie kann die Bildungsenthalpie von Antlerit ($\Delta_f H_{ges}$) indirekt über die Teilschritte ($+\Delta_f H_1$, $+\Delta_r H_2$ und $-\Delta_r H_3$) bestimmt werden (s. Gl. 5.13. und Text).

Nun ist der thermochemische Kreis geschlossen, und die gesuchte Bildungsenthalpie von Antlerit ($\Delta_f H_{\text{ges}}$) kann wie folgt aufgestellt werden:

$$\Delta_f H_{\text{ges}} = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 - \Delta_r H_3 \text{ (Gl. 5.13.)}$$

Es ist zu beachten, dass der dritte Teilschritt (Auflösungsreaktion von Antlerit) ein negatives Vorzeichen besitzt, denn diese Reaktion verläuft entgegen dem Kreis (vgl. Abb. 5.2.): $-\Delta_r H_3$. Mit Hilfe der Teilreaktionen und Gleichung 5.13. wurde die Bildungsenthalpie von Antlerit bestimmt (vgl. Kap. 5.2.).

5.2. Thermochemische Kreisrechnungen (Ergebnisse Lösungskalorimeter)

Im Folgenden wird die thermochemische Kreisrechnung der Sulfate Antlerit (Tab. 5.1.), Brochantit (Tab. 5.2.), Langit (Tab. 5.2.) und Posnjakit (Tab. 5.2.), der Phosphate Libethenit (Tab. 5.3.) und Pseudomalachit (Tab. 5.4.) und des Arsenates Olivenit (Tab. 5.5.) gezeigt. Die thermochemischen Kreisrechnungen bestehen aus den aufgestellten Teilschritten (Reaktionen), die zur Berechnung der Bildungsenthalpien erforderlich waren.

Tabelle 5.1.: Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Antlerit. Alle Enthalpien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.

Reaktionsnummer und Reaktion	
(1)	$\text{CuO}_{(\text{kr})} + [2\text{H}^+] = [\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}]$
(2)	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})} = [\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}]$
(3)	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = [\text{H}_2\text{O}]$
(4)	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_{4(\text{kr})} + [4\text{H}^+] = [3\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}]$
(5)	$\text{Cu}_{(\text{cr})} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}_{(\text{kr})}$
(6)	$\text{Cu}_{(\text{kr})} + \text{S}_{(\text{kr})} + 5\text{H}_2(\text{g}) + 9/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})}$
(7)	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
(8)	$3\text{Cu}_{(\text{kr})} + \text{S}_{(\text{kr})} + 4\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_{4(\text{kr})}$
$\Delta H_1 = -52,84^{\text{a}} \pm 0,28^{\text{b}}(7)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie von CuO (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_2 = +50,84^{\text{a}} \pm 0,59^{\text{b}}(7)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie von $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_3 = -0,54^{\text{e}}$	Verdünnungsenthalpie von 5 N HCl, berechnet nach Parker (1965)
$\Delta H_4 = -53,80^{\text{a}} \pm 0,16^{\text{b}}(5)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Antlerit in 5 N HCl
$2\Delta H_1 + \Delta H_2 - 3\Delta H_3 - \Delta H_4 = 0,41^{\text{a}} \pm 0,90^{\text{d}}$	Summe der gemessenen Enthalpien (Zwischenschritt)
$\Delta H_5 = -156,1^{\text{e}} \pm 2,0^{\text{f}}$	Bildungsenthalpie von Tenorit aus den Elementen
$\Delta H_6 = -2279,54^{\text{i}} \pm 3,4^{\text{f}}$	Bildungsenthalpie von Chalkanthit aus den Elementen
$\Delta H_7 = -285,83^{\text{g}} \pm 0,04^{\text{h}}$	Bildungsenthalpie von Wasser aus den Elementen
$\Delta H_8 = 2\Delta H_6 + \Delta H_7 - 3\Delta H_8 - (2\Delta H_1 + \Delta H_2 - 3\Delta H_3 - \Delta H_4)$	
$\Delta H_8 = -1733,6 \pm 5,3^{\text{d}}$	Bildungsenthalpie von Antlerit bei Standardbedingungen

Abkürzungen: (g) gasförmig, (kr) kristallin und (l) liquid, flüssig.

^a Mittelwert

^b Quadrat der Standardabweichung

^c Anzahl der Messungen

^d Fehlerfortpflanzung

^e Werte von Robie und Hemingway (1995)

^f Unsicherheit von Robie und Hemingway (1995) entnommen

^g Werte von Nordstrom und Munoz (1994)

^h Unsicherheit von Nordstrom und Munoz (1994) entnommen

ⁱ Werte berechnet von Grevel und Majzlan (2011)

Tabelle 5.2.: Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Brochantit, Posnjakit und Langit. Alle Enthalpien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.

Reaktionsnummer und Reaktion	
(1)	$\text{CuO}_{(\text{kr})} + [2\text{H}^+] = [\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}]$
(2)	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})} = [\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}]$
(3)	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = [\text{H}_2\text{O}]$
(4 _{Bro})	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{6(\text{kr})} + [6\text{H}^+] = [4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}]$
(4 _{Pos})	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})} + [6\text{H}^+] = [4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}]$
(4 _{Lang})	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})} + [6\text{H}^+] = [4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}]$
(5)	$\text{Cu}_{(\text{kr})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CuO}_{(\text{kr})}$
(6)	$\text{Cu}_{(\text{kr})} + \text{S}_{(\text{kr})} + 5\text{H}_{2(\text{g})} + 9/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})}$
(7)	$\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
(8 _{Bro})	$4\text{Cu}_{(\text{kr})} + \text{S}_{(\text{kr})} + 5\text{O}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} = \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{6(\text{kr})}$
(8 _{Pos})	$4\text{Cu}_{(\text{kr})} + \text{S}_{(\text{kr})} + 11/2\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})} = \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})}$
(8 _{Lang})	$4\text{Cu}_{(\text{kr})} + \text{S}_{(\text{kr})} + 6\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{2(\text{g})} = \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{kr})}$
$\Delta H_1 = -52,84^{\text{a}} \pm 0,28^{\text{b}}(7)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie von CuO (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_2 = +50,84^{\text{a}} \pm 0,59^{\text{b}}(7)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie von $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_3 = -0,54^{\text{e}}$	Verdünnungsenthalpie von 5 N HCl, berechnet nach Parker (1965)
$\Delta H_{4,\text{Bro}} = -88,33 \pm 0,40(5)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Brochantit in 5 N HCl
$\Delta H_{4,\text{Pos}} = -100,95 \pm 0,26(5)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Posnjakit in 5 N HCl
$\Delta H_{4,\text{Lang}} = -93,26 \pm 0,96(3)^{\text{c}}$	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Langit in 5 N HCl
$\Delta H_5 = -156,1^{\text{e}} \pm 2,0^{\text{f}}$	Bildungsenthalpie von Tenorit aus den Elementen
$\Delta H_6 = -2279,5^{\text{i}} \pm 3,4^{\text{f}}$	Bildungsenthalpie von Chalkanthit aus den Elementen
$\Delta H_7 = -285,83^{\text{g}} \pm 0,04^{\text{h}}$	Bildungsenthalpie von Wasser aus den Elementen
$\Delta H_{8,\text{Bro}} = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\Delta H_3 - \Delta H_4 + 3\Delta H_5 + \Delta H_6 - 2\Delta H_7$	
$\Delta H_{8,\text{Bro}} = -2194,4 \pm 7,0^{\text{d}}$	Bildungsenthalpie der Probe Brochantit bei Standardbedingungen
$\Delta H_{8,\text{Pos}} = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 + 3\Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_7$	
$\Delta H_{8,\text{Pos}} = -2468,2 \pm 7,0^{\text{d}}$	Bildungsenthalpie der Probe Posnjakit bei Standardbedingungen
$\Delta H_{8,\text{Lang}} = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\Delta H_3 - \Delta H_4 + 3\Delta H_5 + \Delta H_6 - 3\Delta H_7$	
$\Delta H_{8,\text{Lang}} = -2762,3 \pm 7,1^{\text{d}}$	Bildungsenthalpie der Probe Langit bei Standardbedingungen
Abkürzungen: (g) gasförmig, (kr) kristallin und (l) liquid, flüssig.	
^a Mittelwert	
^b Quadrat der Standardabweichung	
^c Anzahl der Messungen	
^d Fehlerfortpflanzung	
^e Werte von Robie und Hemingway (1995)	
^f Unsicherheit von Robie und Hemingway (1995)	
^g Werte von Nordstrom und Munoz (1994)	
^h Unsicherheit von Nordstrom und Munoz (1994)	
ⁱ Werte berechnet von Grevel und Majzlan (2011)	

Tabelle 5.3.: Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Libethenit. Alle Enthalpien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.

Reaktionsnummer und Reaktion	
(1)	$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{kr}) = [\text{K}^+ + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}]$
(2)	$\text{CuO}(\text{kr}) + [2\text{H}^+] = [\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}]$
(3)	$\text{HCl } 9.96\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = [\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 9.96\cdot\text{H}_2\text{O}]$
(4)	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = [\text{H}_2\text{O}]$
(5)	$\text{KCl}(\text{kr}) = [\text{K}^+ + \text{Cl}^-]$
(6)	$\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})(\text{kr}) = [2\text{Cu}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}]$
(7)	$\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{kr}) + 2\text{CuO}(\text{kr}) + \text{HCl}(\text{l}) = 10.96\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}(\text{kr}) + \text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})(\text{kr})$
(8)	$\text{K}(\text{kr}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{P}(\text{kr}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{KH}_2\text{PO}_4(\text{kr})$
(9)	$\text{Cu}(\text{kr}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{kr})$
(10)	$10.46\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + 4.98\text{O}_2(\text{g}) = \text{HCl}\cdot 9.96\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(11)	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(12)	$\text{K}(\text{kr}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{KCl}(\text{kr})$
(13)	$2\text{Cu}(\text{kr}) + \text{P}(\text{kr}) + 5/2\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})(\text{kr})$
$\Delta H_1 = +26.09 \pm 0,20$ (10) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von KH_2PO_4 (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_2 = -52,87 \pm 0,22$ (10) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von CuO (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_3 = 0^*$	
$\Delta H_4 = -0,54^e$	Verdünnungsenthalpie von 5 N HCl, berechnet nach Parker (1965)
$\Delta H_5 = +18,13 \pm 0,08$ (18) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von KCl (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_6 = -30,61 \pm 0,32$	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Libethenit in 5 N HCl
$\Delta H_7 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 - 10.96\Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6$	
$\Delta H_7 = -61,26 \pm 0,59$	Summe der gemessenen Enthalpien (Zwischenschritt)
$\Delta H_8 = -1573,6 \pm 1,0$	Majzlan (2011) Bildungsenthalpie von KH_2PO_4 aus den Elementen
$\Delta H_9 = -156,1^e \pm 2,0^f$	Bildungsenthalpie von Tenorit aus den Elementen
$\Delta H_{10} = -3007,9 \pm 1,0$	Majzlan (2011) Bildungsenthalpie von 5 N HCl aus den Elementen
$\Delta H_{11} = -285,83^g \pm 0,04^h$	Bildungsenthalpie von Wasser aus den Elementen
$\Delta H_{12} = -436,5^e \pm 0,2^e$	Bildungsenthalpie von Sylvin aus den Elementen
$\Delta H_{13} = \Delta H_7 + \Delta H_8 + 2\Delta H_9 + \Delta H_{10} - 10.96\Delta H_{11} - \Delta H_{12}$	
$\Delta H_{13} = -1385,7 \pm 4,3^d$	Bildungsenthalpie von Libethenit bei Standardbedingungen

Abkürzungen: (g) gasförmig, (kr) kristallin und (l) liquid, flüssig.

^a Mittelwert

^b Quadrat der Standardabweichung

^c Anzahl der Messungen

^d Fehlerfortpflanzung

^e Werte von Robie und Hemingway (1995)

^f Unsicherheit von Robie und Hemingway (1995)

^g Werte von Nordstrom und Munoz (1994)

^h Unsicherheit von Nordstrom und Munoz (1994)

ⁱ Werte berechnet von Grevel und Majzlan (2011)

*Per Definition ist die Enthalpie = 0, wenn ein Stoff (5 N HCl) in dem gleichen Stoff (5 N HCl) gelöst wird

Tabelle 5.4.: Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Pseudomalachit. Alle Enthalpien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.

Reaktionsnummer und Reaktion	
(1)	$\text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{kr})} = [\text{K}^+ + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}]$
(2)	$\text{CuO}_{(\text{kr})} + [2\text{H}^+] = [\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}]$
(3)	$\text{HCl } 9.96\cdot\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = [\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 9.96\cdot\text{H}_2\text{O}]$
(4)	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = [\text{H}_2\text{O}]$
(5)	$\text{KCl}_{(\text{kr})} = [\text{K}^+ + \text{Cl}^-]$
(6)	$\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{(\text{kr})} = [2\text{Cu}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}]$
(7)	$2\text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{kr})} + 5\text{CuO}_{(\text{kr})} + 2\text{HCl}_{(\text{l})} = 20.96\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}_{(\text{kr})} + \text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{4(\text{kr})}$
(8)	$\text{K}_{(\text{kr})} + \text{H}_{2(\text{g})} + \text{P}_{(\text{kr})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{KH}_2\text{PO}_{4(\text{kr})}$
(9)	$\text{Cu}_{(\text{kr})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CuO}_{(\text{kr})}$
(10)	$10.46\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} + 4.98\text{O}_{2(\text{g})} = \text{HCl}\cdot 9.96\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
(11)	$\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
(12)	$\text{K}_{(\text{kr})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} = \text{KCl}_{(\text{kr})}$
(13)	$5\text{Cu} + 2\text{P} + 6\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{4(\text{kr})}$
$\Delta H_1 = +26.09 \pm 0,20$ (10) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von KH_2PO_4 (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_2 = -52,87 \pm 0,22$ (10) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von CuO (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_3 = 0^*$	
$\Delta H_4 = -0,54^e$	Verdünnungsenthalpie von 5 N HCl, berechnet nach Parker (1965)
$\Delta H_5 = +18,13 \pm 0,08$ (18) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von KCl (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_6 = -86,46 \pm 0,66$ (4) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Pseudomalachit in 5 N HCl
$\Delta H_7 = 5\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + 2\Delta H_3 - 20.96\Delta H_4 - 2\Delta H_5 - \Delta H_6$	
$\Delta H_7 = -150,63 \pm 1,21$	Summe der gemessenen Enthalpien (Zwischenschritt)
$\Delta H_8 = -1573,6 \pm 1,0$	Majzlan (2011) Bildungsenthalpie von KH_2PO_4 aus den Elementen
$\Delta H_9 = -156,1^e \pm 2,0^f$	Bildungsenthalpie von Tenorit aus den Elementen
$\Delta H_{10} = -3007,9 \pm 1,0$	Majzlan et al. (2012) Bildungsenthalpie von 5 N HCl aus den Elementen
$\Delta H_{11} = -285,83^g \pm 0,04^h$	Bildungsenthalpie von Wasser aus den Elementen
$\Delta H_{12} = -436,5^e \pm 0,2^e$	Bildungsenthalpie von Sylvin aus den Elementen
$\Delta H_{13} = \Delta H_7 + 2\Delta H_8 + 5\Delta H_9 + 2\Delta H_{10} - 20.96\Delta H_{11} - 2\Delta H_{12}$	
$\Delta H_{13} = -3230,1 \pm 10,5$	Bildungsenthalpie von Pseudomalachit bei Standardbedingungen

Abkürzungen: (g) gasförmig, (kr) kristallin und (l) liquid, flüssig.

^a Mittelwert

^b Quadrat der Standardabweichung

^c Anzahl der Messungen

^d Fehlerfortpflanzung

^e Werte von Robie und Hemingway (1995)

^f Unsicherheit von Robie und Hemingway (1995)

^g Werte von Nordstrom und Munoz (1994)

^h Unsicherheit von Nordstrom und Munoz (1994)

ⁱ Werte berechnet von Grevel und Majzlan (2011)

*Per Definition ist die Enthalpie = 0, wenn ein Stoff (5 N HCl) in dem gleichen Stoff (5 N HCl) gelöst wird

Tabelle 5.5.: Thermochemische Kreisrechnung für die Berechnung der Enthalpie von Olivenit. Alle Enthalpien in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Verbindungen, die in eckigen Klammern stehen, sind in saurer wässriger Lösung gelöst.

Reaktionsnummer und Reaktion	
(1)	$\text{KH}_2\text{AsO}_4(\text{kr}) = [\text{K}^+ + 2\text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}]$
(2)	$\text{CuO}(\text{kr}) + [2\text{H}^+] = [\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}]$
(3)	$\text{HCl } 9.96\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = [\text{H}^+ + \text{Cl}^- + 9.96\cdot\text{H}_2\text{O}]$
(4)	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = [\text{H}_2\text{O}]$
(5)	$\text{KCl}(\text{kr}) = [\text{K}^+ + \text{Cl}^-]$
(6)	$\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})(\text{kr}) = [2\text{Cu}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}]$
(7)	$2\text{CuO}(\text{kr}) + \text{KH}_2\text{AsO}_4(\text{kr}) + \text{HCl}(\text{l}) = 10.96\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}(\text{kr}) + \text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})(\text{kr})$
(8)	$\text{K}(\text{kr}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{As}(\text{kr}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{KH}_2\text{AsO}_4(\text{kr})$
(9)	$\text{Cu}(\text{kr}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{kr})$
(10)	$10.46\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + 4.98\text{O}_2(\text{g}) = \text{HCl}\cdot 9.96\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(11)	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
(12)	$\text{K}(\text{kr}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{KCl}(\text{kr})$
(13)	$2\text{Cu} + \text{As} + 5/2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})(\text{kr})$
$\Delta H_1 = +25.25 \pm 0,18$ (5) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von KH_2AsO_4 (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_2 = -53,21 \pm 0,15$ (4) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von CuO (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_3 = 0^*$	
$\Delta H_4 = -0,54^e$	Verdünnungsenthalpie von 5 N HCl, berechnet nach Parker (1965)
$\Delta H_5 = +18,19 \pm 0,10$ (5) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie von KCl (<i>experimentelle Daten</i>)
$\Delta H_6 = -25,23 \pm 0,28$ (5) ^c	Auflösungsreaktionsenthalpie der Probe Olivenit in 5 N HCl
$\Delta H_7 = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 - 10.96\Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6$	
$\Delta H_7 = -68,21 \pm 0,45$	Summe der gemessenen Enthalpien (Zwischenschritt)
$\Delta H_8 = -1181,2 \pm 2,0$	Majzlan et al. (2012) Bildungsenthalpie von KH_2AsO_4 aus den Elementen
$\Delta H_9 = -156,1e \pm 2,0^f$	Bildungsenthalpie von Tenorit aus den Elementen
$\Delta H_{10} = -3007,9 \pm 1,0$	Majzlan et al. (2012) Bildungsenthalpie von 5 N HCl aus den Elementen
$\Delta H_{11} = -285,83^g \pm 0,04^h$	Bildungsenthalpie von Wasser aus den Elementen
$\Delta H_{12} = -436,5^e \pm 0,2^e$	Bildungsenthalpie von Sylvit aus den Elementen
$\Delta H_{13} = \Delta H_7 + \Delta H_8 + 2\Delta H_9 + \Delta H_{10} - 10.96\Delta H_{11} - \Delta H_{12}$	
$\Delta H_{13} = -1000,3 \pm 4,6^d$	Bildungsenthalpie von Olivenit bei Standardbedingungen

Abkürzungen: (g) gasförmig, (kr) kristallin und (l) liquid, flüssig.

^a Mittelwert

^b Quadrat der Standardabweichung

^c Anzahl der Messungen

^d Fehlerfortpflanzung

^e Werte von Robie und Hemingway (1995)

^f Unsicherheit von Robie und Hemingway (1995)

^g Werte von Nordstrom und Munoz (1994)

^h Unsicherheit von Nordstrom und Munoz (1994)

ⁱ Werte berechnet von Grevel und Majzlan (2011)

*Per Definition ist die Enthalpie = 0, wenn ein Stoff (5 N HCl) in dem gleichen Stoff (5 N HCl) gelöst wird

5.3. Auswertung Physical Property Measurement System

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software „MultiVu“ der Firma „Quantum Design“. Im Folgenden wird die Theorie, die der Software zu Grunde liegt, näher erklärt. Die spezifische Wärmekapazität (C) wird bei konstantem Druck (p) und gegebener Masse (m) bestimmt. Die Wärmekapazität leitet sich aus der Beziehung zwischen der zugegebenen (bekannten) Wärmemenge (dQ , Heizer) mit der Änderung der Temperatur (dT , Erwärmung der Probe) des Systems ab:

$$C_{p,m} = \frac{dQ}{dT} \text{ (Gl. 5.14.)}$$

Die spezifische Wärmekapazität der Probe wird durch zwei Messungen bestimmt, zum einen durch die Leermessung des Zusatzes (engl. addenda) und zum anderen durch die Messung des Zusatzes mit der Probe. Die Subtraktion der beiden Messungen ergibt die $C_{p,m}$ -Messkurve der Probe, die in Abbildung 5.3. exemplarisch für Antlerit dargestellt ist.

Wärmekapazitätsmessung von Antlerit

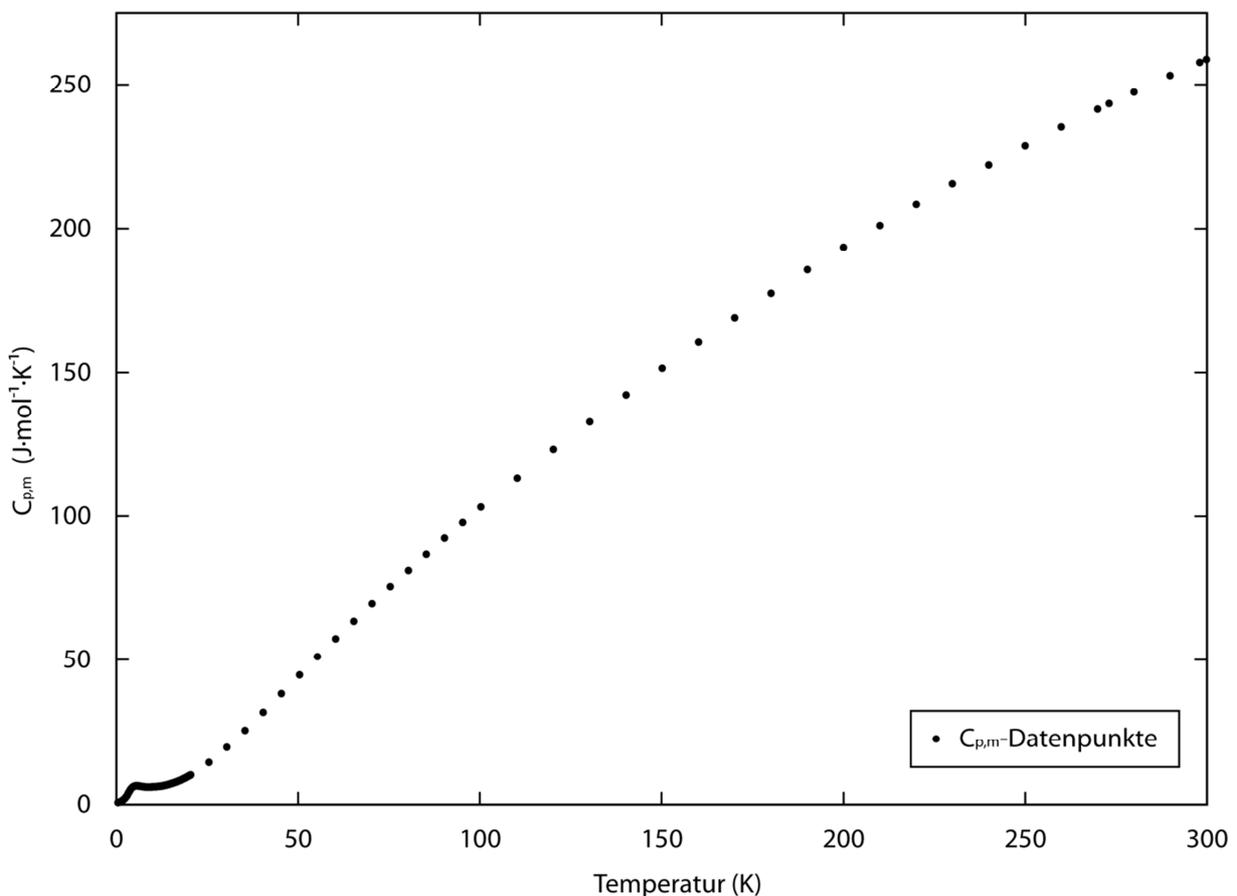


Abb. 5.3.: Wärmekapazitätsmessung von Antlerit. Jeder Messpunkt wurde dreimal gemessen und anschließend gemittelt.

Um nun die Standardentropie bei 298,15 K aus der Wärmekapazität zu bestimmen, wird die Kurve von 0 bis 298,15 K integriert (genauer C_p/T , vgl. Gl. 4.3.). Da die Probe bis auf eine Temperatur von

minimal 1,9 K gekühlt werden kann, wird die Kurve bis 0 K extrapoliert, damit der 3. Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt ist:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \text{ (Gl. 5.15.)}$$

Die Anpassung (engl. fitting) der $C_{p,m}$ -Kurve erfolgt mit Hilfe von Polynomfunktionen. Antlerit zeigt im niedrigen Temperaturbereich (< 15 K) eine Wärmekapazitätsanomalie (Abb. 5.3., 5.4.), ein sogenannter λ -Typ Phasenübergang, welcher auf eine magnetische Anomalie in der Struktur hinweist. Das Auftreten dieser Anomalie benötigt zur Anpassung eine spezifische Polynomfunktion (Gopal, 1966). Mit dieser Funktion (vgl. Gl. 5.16.) konnte die Kurve im Tieftemperaturbereich optimal angepasst werden. Diese Gleichung wurde sowohl für Antlerit als auch Brochantit und Posnjakit für Tieftemperaturmessdaten (für $T < 15$ K) angewendet:

$$C_{p,m} = \underbrace{\beta_3 T^3 + \beta_5 T^5 + \beta_7 T^7}_{C_{\text{Git}}} + \underbrace{n_{\text{Sch}} R \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 \frac{e^{(\theta_1/T)}}{(1+e^{(\theta_1/T)})^2}}_{C_{\text{Sch-2}}} + \underbrace{AT^{-2}}_{C_{\text{Nuk}}} \text{ (Gl. 5.16.)}$$

wobei R die Gaskonstante ist, n_{Sch} die Anzahl der Atome, die sich an dem Schottky-Effekt (Sch) beteiligen sowie β_3 , β_5 , β_7 , A , und θ_1 veränderbare Parameter sind (Anhang Tab. A14 – A16). Der Summand $C_{\text{Sch-2}}$ beschreibt den Schottky-Effekt, der auftritt, wenn ein System aus mehreren interagierenden Energielevel besteht (hier: für ein einfaches 2-Level System, Sch-2). Der Schottky-Effekt zeigt sich in der Wärmekapazitätsmessung als Hügel bei niedrigen Temperaturen (< 15 K). Die Gittervibrationen werden mit den Summanden C_{Git} modelliert (Phillips, 1971):

$$C_{\text{Git}} = \sum_{n=3,5,7,\dots} \beta_n T^n \text{ (Gl. 5.17.)}$$

Der Summand C_{Nuk} wird genutzt, um das höhere Temperaturende des magnetischen Überganges (Schottky-Effekt) zu modellieren. Für Langit wurde auch die oben genannte Gleichung (5.16.) verwendet, jedoch wurde der Summand des Schottky-Effekts (Level-2 System) mit einer komplizierteren Gleichung (Level-3 System, Gl. 5.18.) ersetzt (Gopal, 1966):

$$C_{\text{Sch-3}} = nR \cdot e^{\frac{\theta_1 - \theta_2}{T}} \frac{(e^{(\theta_2/T)} g_0 g_1 \theta_1^2 + g_1 g_2 (\theta_1 + \theta_2)^2 + e^{(\theta_1/T)} g_0 g_2 \theta_2^2)}{\left(e^{\frac{\theta_1 - \theta_2}{T}} g_0 + e^{(\theta_2/T)} g_1 + e^{(\theta_1/T)} g_2 \right)^2} T^2 \text{ (Gl. 5.18.)}$$

mit R (Gaskonstante), n_{Sch} die Anzahl der Atome, die an dem Schottky-Effekt beteiligt sind, θ_1 und θ_2 als veränderbare Parameter und g_0 , g_1 und g_2 als Entartung (Degenerierung) des Untergrundes sowie T der Temperatur. Für Pseudomalachit wurden die Summanden C_{Git} (Gl. 5.17.) und $C_{\text{Sch-3}}$ (Gl. 5.18.) für die Anpassung der Messpunkte verwendet. Olivenit wurde mit C_{Git} (Gl. 5.17.) und $C_{\text{Sch-2}}$ (Gl. 5.16.) berechnet sowie den Summanden C_{Elek} und C_{adw} für elektrische Effekte. Diese Effekte der Wärmekapazität sind Loch-Defekt Verteilungen (vacancy defect contributions) von Elektronen und Sauerstoffen,

$$C_{\text{Elek}} = \gamma T \text{ (Gl. 5.19.)}$$

mit γ als Koeffizient. Es werden auch die Lücken der antiferromagnetischen Spin-Welle (spin wave) modelliert,

$$C_{adW} = \beta_{adW} T^3 e^{-\Delta/T} \quad (\text{Gl. 5.20.})$$

wobei β_{adW} und Δ veränderbare Faktoren sind. Libethenit enthält keinen Schottky-Effekt und konnte mit den C_{Git} -, C_{Elek} -, und C_{adW} -Summanden angepasst werden.

Für Antlerit sind die Anpassungen (engl. fits) in Abb. 5.4. graphisch dargestellt. Die Kreise stellen die Messpunkte dar. Die dicke Linie ist die gefittete Kurve mit den oben beschriebenen Summanden. Die dünne durchgezogene Linie zeigt den Schottky-Effekt C_{Sch} , die gestrichelte Linie die Gittervibration C_{Git} und die gepunktete Linie den magnetischen Übergang C_{Nuk} am höheren Temperaturende. Die Anpassungsparameter sowie deren Differenzen sind im folgenden Kapitel 5.4., Ergebnisse PPMS tabelliert.

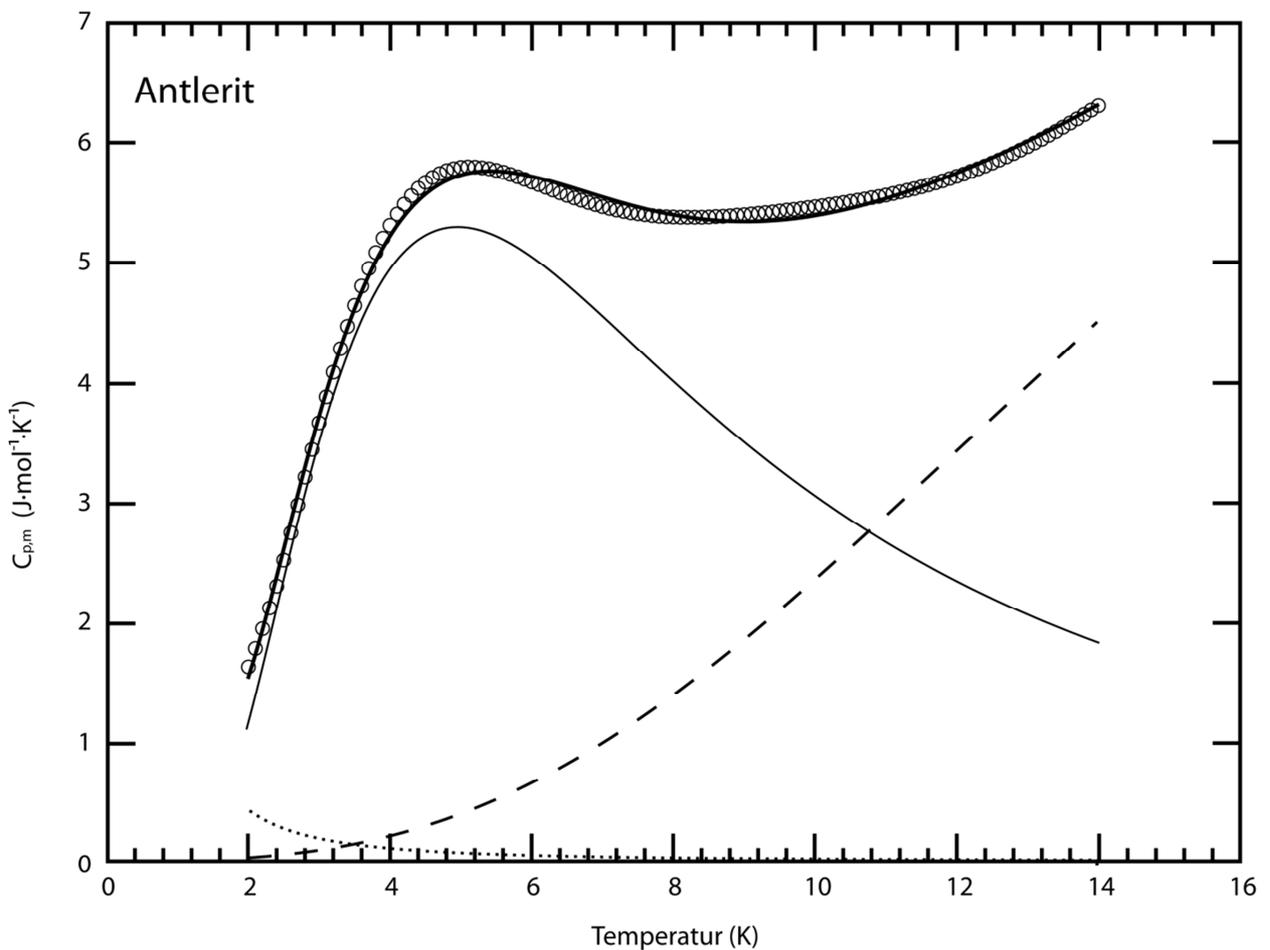


Abb. 5.4.: Tieftemperatur- ($T < 15$ K) Wärmekapazitätsmessung von Antlerit (Kreise). Zwischen 2 und 8 K tritt ein sog. λ -Phasenübergang auf. Die angepasste Funktion (Gl. 5.16.) der Wärmekapazität ist als dicke durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen Beiträge wie Gitter- (dünne durchgezogene Linie), Schottky- (gepunktete Linie), magnetische (gestrichelte Linie) Anomalie sind zusätzlich dargestellt (vgl. Text).

Die Anpassung der Kurve bei mittleren Temperaturen (10-73 K) wurde mit einem einfachen Polynom 6. Grades gelöst:

$$C_{p,m} = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5 + A_6T^6 \quad (\text{Gl. 5.21.})$$

Für Temperaturen bis 300 K wurde das Debye-Einstein-Polynom verwendet:

$$C_{p,m} = n\theta(D) + n\theta(E) + A_1T + A_2T^2 \quad (\text{Gl. 5.22.})$$

Die Polynome wurden miteinander verbunden, so dass die Entropie durch Integration der geglätteten (gefitteten) Kurve bestimmt werden konnte. Die thermodynamischen Funktionen der geglätteten Wärmekapazitätsdaten sind in den Tabellen des folgenden Kapitels Kap. 5.4., Ergebnisse Physical Property Measurement System dargestellt.

5.4. Ergebnisse Physical Property Measurement System

Die Ergebnisse der PPMS Messung sind in den folgenden Abbildungen (5.5, 5.7.) zusammengefasst, wobei das Rechteck den Tieftemperaturbereich der gemessenen Phasen in Abbildungen (5.6., 5.8.) markiert, um mögliche magnetische oder elektrische Anomalien besser darstellen zu können. In den Tabellen, die den Abbildungen die den

Wärmekapazitätsmessung der Sulfate

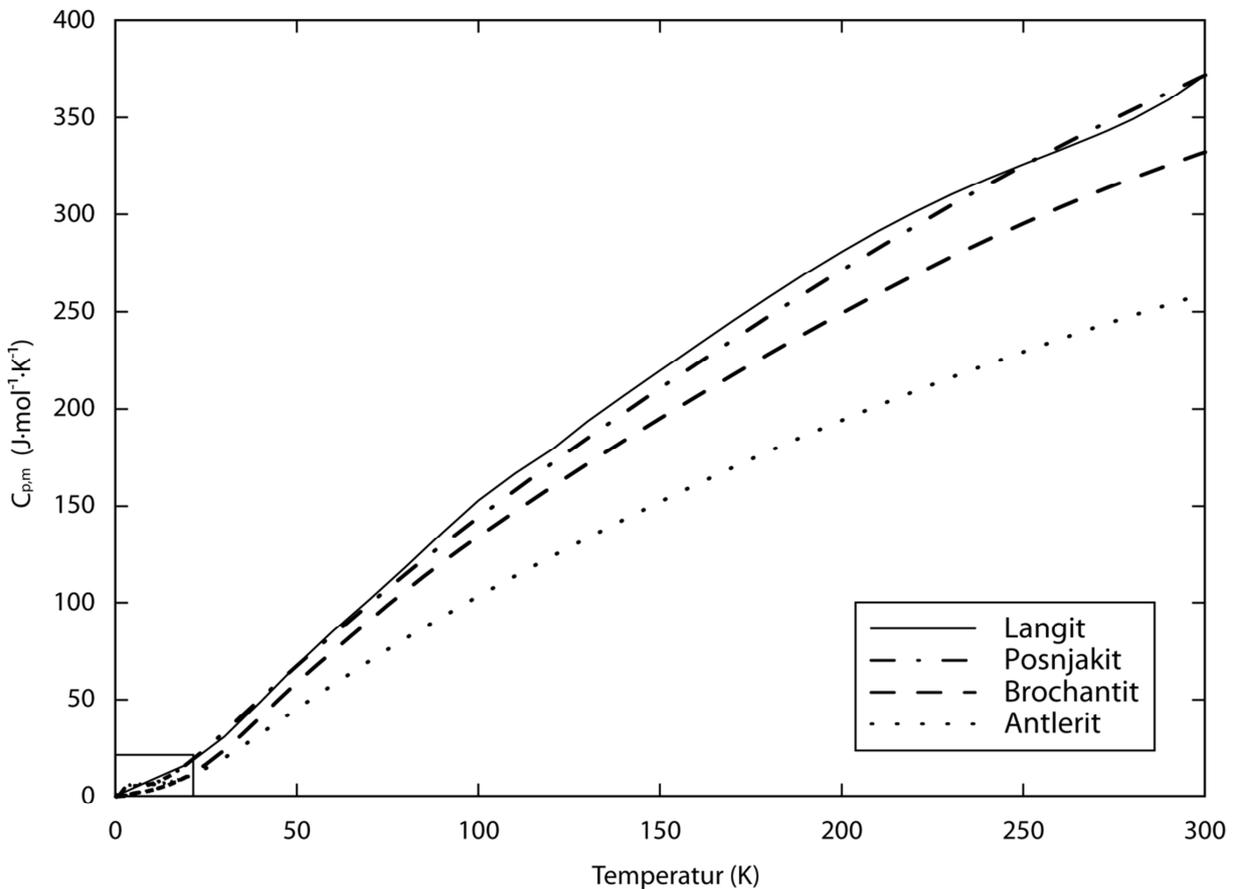


Abb. 5.5.: Zusammenfassung der Wärmekapazitätsmessungen der Sulfate. Das Rechteck zeigt den Bereich der Tieftemperaturen, die detailliert in Abb. 5.6. dargestellt sind.

Abbildungen folgen, sind die angepassten Werte (gefittete Daten) der Wärmekapazität (C_p) aus den PPMS-Messungen gezeigt, wobei die Temperatur (T) in Kelvin (K), die berechneten Funktionen ($H_T - H_0$) in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Entropie (S) in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ angegeben sind.

Die Wärmekapazität von Antlerit ist im Vergleich zu den anderen Wärmekapazitäten am geringsten. Bei den anderen Sulfaten nimmt die Wärmekapazität mit zunehmender Hydratation stetig zu. Brochantit ohne Wassermolekül liegt unterhalb von Posnjakit, welches ein Wassermolekül enthält. Langit mit zwei Wassermolekülen in der Struktur hat die höchste Wärmekapazität. Da die Anpassung für niedrige Temperaturen (< 15 K) häufig sehr schwierig ist, ist dieser Bereich in Abbildung 5.5. hervorgehoben und detaillierter in Abbildung 5.6. dargestellt. Der magnetische Beitrag von Antlerit hat sein Maximum bei $T = 5,0$ K. Dies ist in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Vilminot et al. (2003), die T_N für Antlerit bei 5,3 K bestimmten. Außerdem fanden Vilminot et al. (2003) heraus, dass Antlerit eine schräge antiferromagnetische Struktur bei Temperaturen < 5 K hat. Der magnetische Beitrag von Brochantit hat sein Maximum bei $T = 6,5$ K. Vilminot et al. (2006) fanden für den Übergang zur Tieftemperatur einen 3D antiferromagnetischen Zustand bei $T = 7,5$ K. Die Daten von Vilminot et al. (2006) zu den magnetischen Beiträgen und ihren Temperaturen im Abstract ($T = 7,5$ K) weichen jedoch von denen im Teil „Specific heat“ ($T = 6,3$ K) voneinander ab. Der magnetische Beitrag von Posnjakit hat sein Maximum bei $T = 3,7$ K. Es sind keine weiteren detaillierten Studien zu den magnetischen Strukturen und der magnetischen Ordnung bekannt außer dieser Arbeit und Zittlau et al. (2013). Der magnetische Beitrag von Langit hat sein Maximum bei 5,7 K. Weitere Arbeiten zu den magnetischen Strukturen und der magnetischen Ordnung sind nicht bekannt.

Diese Anomalien wurden mit den Summanden der Gitterschwingung (G_{Git}), des Schottky-Effekts (G_{Sch}) und dem höheren Temperaturende des Schottky-Effekts (C_{Nuk}) gefittet (Gl. 5.16.). Langit wurde jedoch mit der Level-3-Schottky-Gleichung (Gl. 5.18.) anstatt der Schottky-Level-2-Gleichung gefittet.

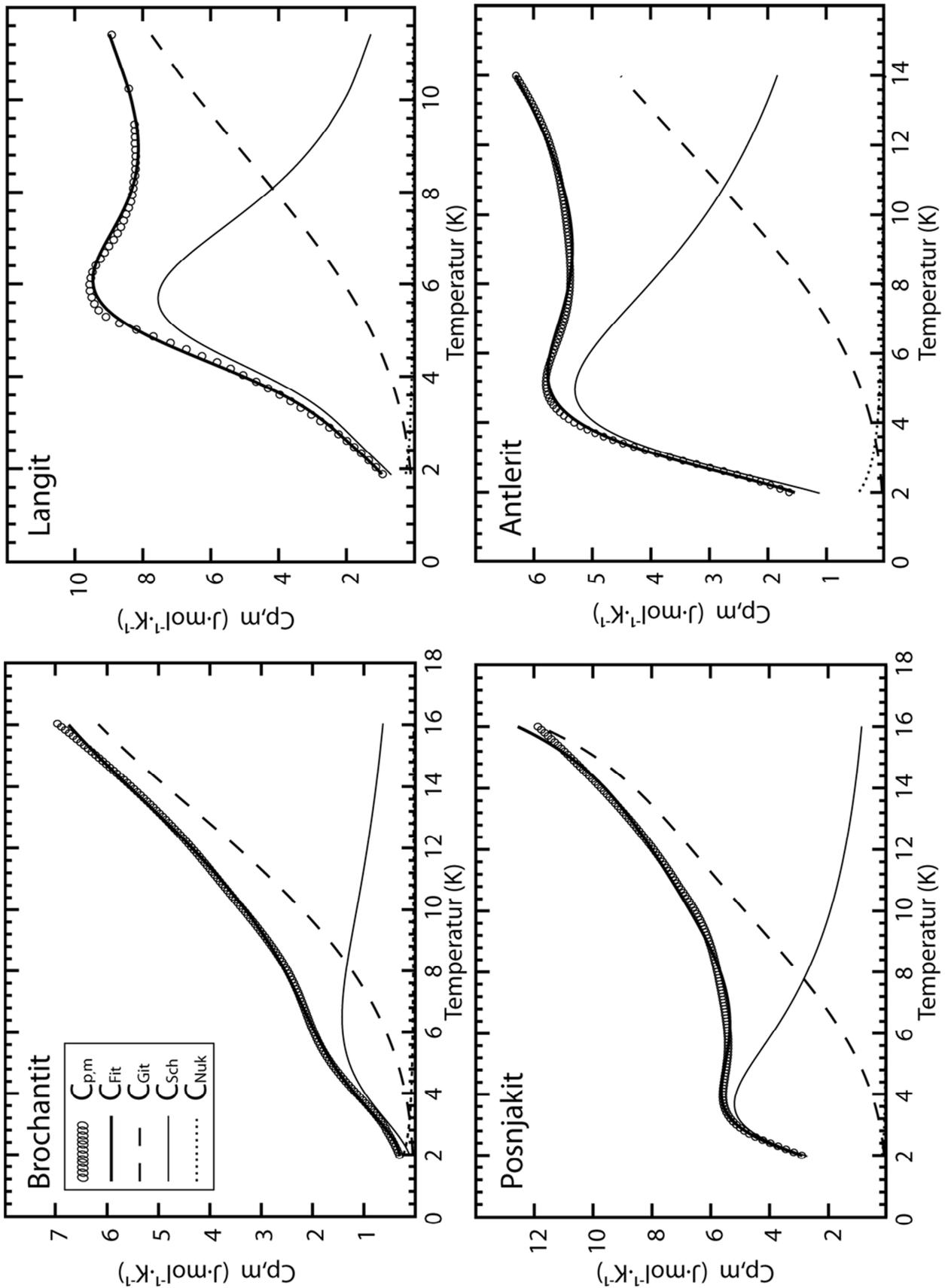


Abb. 5.6.: Magnetische und elektrische Anomalien der Sulfate im Tieftemperaturbereich (< 15 K). In allen Diagrammen zwischen 2 K und 8 K tritt ein Phasenübergang auf (s. Text). Die Messpunkte sind als Kreise dargestellt, die angepasste (gefittete) Polynom-Funktion ist als dicke durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen Beiträge wie Gitter-Anomalie- (dünne durchgezogene Linie), Schottky-Anomalie (gepunktete Linie) und magnetische Anomalie (gestrichelte Linie) sind zusätzlich dargestellt (s. Text).

Tabelle 5.6.: Thermodynamische Funktionen von Antlerit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
0	0	0	0	170	169.0	14204	154.8
10	5.464	41.60	8.561	180	177.5	15937	164.7
20	9.577	111.17	13.22	190	185.6	17753	174.5
30	19.12	251.39	18.78	200	193.5	19650	184.2
40	31.33	502.39	25.91	210	201.1	21624	193.9
50	44.29	880.51	34.30	220	208.5	23673	203.4
60	56.96	1387	43.50	230	215.6	25794	212.8
70	69.19	2018	53.20	240	222.5	27986	222.2
80	80.98	2769	63.22	250	229.1	30244	231.4
90	92.17	3635	73.41	260	235.5	32569	240.5
100	102.8	4611	83.68	270	241.7	34956	249.5
110	113.1	5691	93.97	273.15	243.6	35720	252.3
120	123.1	6873	104.2	280	247.7	37403	258.4
130	132.8	8153	114.4	290	253.5	39910	267.2
140	142.2	9528	124.6	298.15	258.0	41995	274.3
150	151.4	10997	134.8	300	259.1	42473	275.9
160	160.3	12557	144.8				

Tabelle 5.7.: Thermodynamische Funktionen von Brochantit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
0	0	0	0	170	216.9	18284	189.5
10	3.355	14.98	2.567	180	227.8	20508	202.2
20	10.54	79.70	6.774	190	238.4	22840	214.8
30	23.52	245.5	13.32	200	248.7	25276	227.3
40	40.49	563.5	22.35	210	258.6	27813	239.7
50	58.27	1058	33.31	220	268.2	30449	252.0
60	74.54	1723	45.40	230	277.5	33178	264.1
70	90.6	2549	58.10	240	286.3	35998	276.1
80	105.9	3533	71.21	250	294.8	38904	288.0
90	120.2	4664	84.52	260	302.9	41894	299.7
100	133.6	5934	97.89	270	310.6	44962	311.3
110	146.5	7336	111.2	273.15	313.0	45944	314.9
120	158.9	8863	124.5	280	318.0	48106	322.7
130	170.9	10513	137.7	290	324.9	51321	334.0
140	182.8	12282	150.8	298.15	330.4	53992	343.1
150	194.4	14168	163.8	300	331.6	54604	345.1
160	205.7	16170	176.7				

Tabelle 5.8.: Thermodynamische Funktionen von Posnjakit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
0	0	0	0	170	235.3	20084	222.2
10	6.551	46.15	10.24	180	247.5	22499	236.0
20	17.10	157.5	17.55	190	259.4	25034	249.7
30	33.05	405.9	27.40	200	271.0	27687	263.3
40	50.35	822.8	39.27	210	282.4	30454	276.8
50	67.40	1412	52.35	220	293.4	33334	290.2
60	83.51	2168	66.10	230	304.2	36323	303.5
70	99.40	3083	80.17	240	314.7	39418	316.6
80	114.7	4154	94.45	250	324.9	42616	329.7
90	129.5	5376	108.8	260	334.8	45915	342.6
100	143.8	6744	123.2	270	344.4	49312	355.4
110	157.7	8252	137.5	273.15	347.4	50402	359.4
120	171.2	9897	151.8	280	353.7	52804	368.1
130	184.4	11676	166.1	290	362.8	56387	380.7
140	197.5	13586	180.2	298.15	370.0	59373	390.9
150	210.3	15626	194.3	300	371.6	60059	393.2
160	222.9	17793	208.3				

Tabelle 5.9.: Thermodynamische Funktionen von Langit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
0	0	0	0	170	244.7	20807	226.9
10	8.318	56.06	9.670	180	257.0	23316	241.2
20	16.35	171.9	17.38	190	268.9	25947	255.4
30	30.45	402.0	26.52	200	280.2	28693	269.5
40	48.46	794.3	37.68	210	290.7	31549	283.4
50	67.50	1374	50.55	220	300.5	34506	297.2
60	85.09	2139	64.44	230	309.4	37557	310.8
70	101.4	3072	78.79	240	317.6	40692	324.1
80	118.1	4169	93.41	250	325.2	43907	337.2
90	135.5	5437	108.3	260	332.5	47196	350.1
100	152.1	6878	123.4	270	340.1	50559	362.8
110	165.9	8470	138.6	273.15	342.6	51634	366.8
120	177.9	10190	153.6	280	348.5	54001	375.3
130	192.9	12044	168.4	290	358.7	57535	387.7
140	206.1	14040	183.2	298.15	369.0	60499	397.8
150	219.1	16166	197.9	300	371.7	61185	400.1
160	232.0	18423	212.4				

Wärmekapazitätsmessung der Phosphate und Arsenate

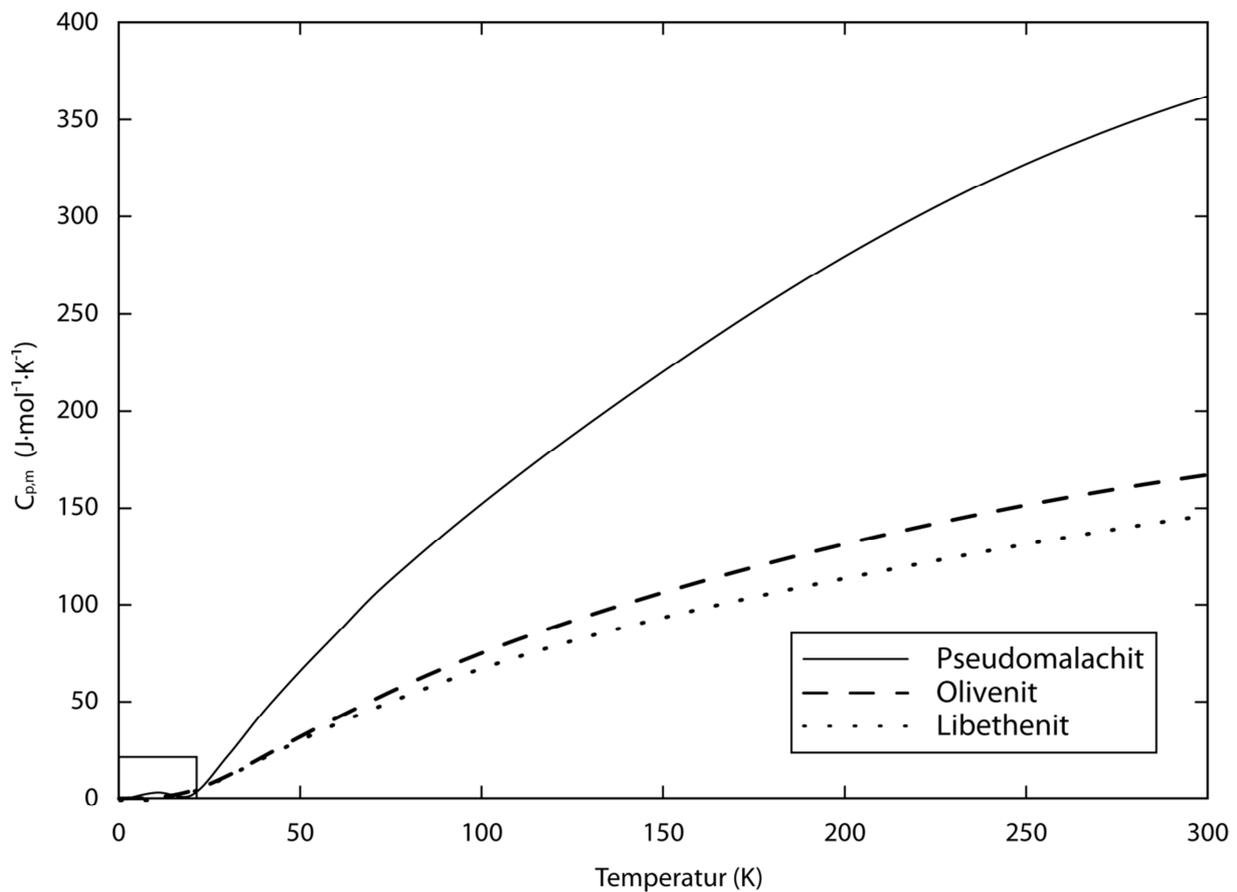


Abb. 5.7.: Zusammenfassung der Wärmekapazitätsmessungen der Phosphate und Arsenate. Das Rechteck zeigt den Bereich der Tieftemperaturen, die detailliert in Abb. 5.8. dargestellt sind.

Die Wärmekapazität von Pseudomalachit ist im Vergleich zu den anderen Phosphaten und Arsenaten am höchsten. Olivenit und Libethenit sind bei tiefen bis mittleren Temperaturen (15 – 75 K) sehr ähnlich. Die schwierige Anpassung im niedrigen Temperaturbereich ist in Abbildung 5.8. dargestellt. Der magnetische Beitrag von Pseudomalachit hat sein Maximum bei 5,2 K. Dieser Wert weicht von den Messungen von Kikuchi et al. (2013) ab, die ein Maximum der magnetischen Ordnung bei 4,2 K beschreiben. Jedoch wurden diese Messungen an natürlichen Proben vorgenommen. Die Messung von Libethenit zeigt keine antiferromagnetische Anomalie; die Wärmekapazität hat eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten der Arbeit von Belik et al. (2007). Wie Langit wurde auch Pseudomalachit mit der Schottky-Level-3-Funktion (C_{Sch-3}) gefittet, jedoch mit nur einem weiteren Summanden von C_{Nuk} . Olivenit und Libethenit wurden mit magnetischen und elektrischen Summanden-Funktionen (C_{Sch-2} , C_{Elek} , C_{Gitr} , C_{adW}) gefittet. Olivenit zeigt im Gegensatz zu Pseudomalachit und den Sulfaten nur eine schwache und vernachlässigbare Schottky-Anomalie (Maximum bei $T = 2,2$ K).

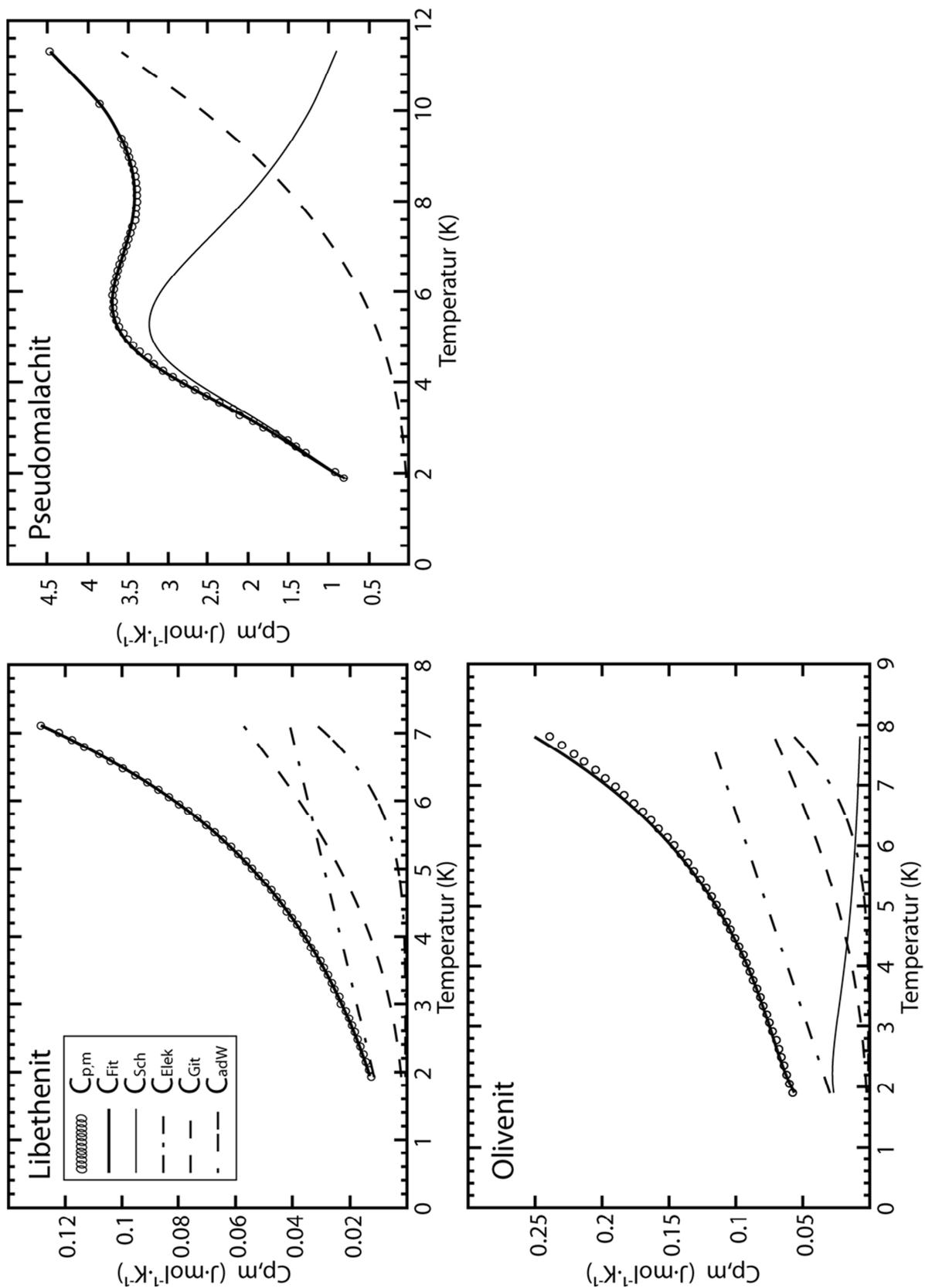


Abb. 5.8.: Magnetische und elektrische Anomalien von Pseudomalachit und Olivenit im Tieftemperaturbereich (2 K - 6 K, s. Text). Die Messpunkte sind als Kreise dargestellt, die angepasste (gefittete) Polynom-Funktion ist als dicke durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen Beiträge wie Gitter-Anomalie- (dünne durchgezogene Linie), Schottky-Anomalie (gepunktete Linie), magnetische-Anomalie (gestrichelte Linie) sind zusätzlich dargestellt (vgl. Text). Libethenit und Olivenit haben einen elektrischen Anteil (Punkt-Strich-Linie) und eine antiferromagnetische Spin-Welle (Punkt-Strich-Strich-Linie). Bei Olivenit und Pseudomalachit konnten Schottky-Effekte beobachtet werden. Pseudomalachit zeigt einen Phasenübergang bei 2 K - 8 K.

Tabelle 5.10.: Thermodynamische Funktionen von Libethenit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
0	0	0	0	170	102.1	9053	92.96
10	0.3938	1.025	0.1082	180	106.1	10095	98.91
20	4.171	19.74	1.260	190	110.0	11176	104.7
30	12.15	98.87	4.359	200	113.7	12295	110.5
40	21.61	267.6	9.149	210	117.4	13452	116.1
50	30.52	529.0	14.94	220	121.0	14644	121.6
60	38.89	876.6	21.25	230	124.5	15872	127.1
70	46.57	1304	27.83	240	127.9	17134	132.5
80	53.98	1807	34.54	250	131.2	18429	137.8
90	60.97	2382	41.30	260	134.4	19758	143.0
100	67.48	3025	48.07	270	137.5	21117	148.1
110	73.51	3730	54.79	273.15	138.4	21552	149.7
120	79.10	4494	61.43	280	140.4	22507	153.1
130	84.29	5311	67.97	290	143.3	23926	158.1
140	89.15	6178	74.39	298.15	145.5	25104	162.1
150	93.71	7093	80.70	300	146.0	25373	163.0
160	98.04	8052	86.89				

Tabelle 5.11.: Thermodynamische Funktionen von Pseudomalachit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	T (K)	C_p ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$H_T - H_0$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	S ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
0	0	0	0	170	244.6	20532	203.9
10	3.818	25.55	4.471	180	256.4	23038	218.2
20	2.702	43.67	0.1605	190	267.8	25660	232.4
30	22.66	57.10	3.898	200	278.7	28394	246.4
40	45.61	400.7	13.62	210	289.2	31234	260.3
50	66.29	961.8	26.06	220	299.2	34177	274.0
60	85.52	1721	39.86	230	308.7	37217	287.5
70	104.7	2682	54.64	240	317.6	40350	300.8
80	121.2	3814	69.72	250	326.1	43569	313.9
90	136.9	5105	84.92	260	334.1	46871	326.9
100	151.9	6550	100.1	270	341.6	50250	339.6
110	166.2	8142	115.2	273.15	343.8	51330	343.6
120	180.2	9874	130.3	280	348.6	53702	352.2
130	193.7	11745	145.3	290	355.1	57222	364.5
140	206.9	13749	160.1	298.15	360.1	60137	374.5
150	219.9	15883	174.8	300	361.2	60804	376.7
160	232.4	18146	189.4				

Tabelle 5.12.: Thermodynamische Funktionen von Olivenit berechnet mit den angepassten Daten der PPMS-Messungen.

T (K)	C _p (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	H _T -H ₀ (J·mol ⁻¹)	S (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	C _p (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	H _T -H ₀ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	S (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	0	0	0	170	116.0	9962	100.4
10	0.4455	1.498	0.2521	180	120.9	11147	107.2
20	3.816	19.05	1.339	190	125.6	12380	113.8
30	11.42	92.32	4.206	200	130.2	13660	120.4
40	21.26	254.9	8.816	210	134.6	14984	126.9
50	31.26	517.9	14.64	220	138.7	16351	133.2
60	40.76	878.4	21.19	230	142.7	17759	139.5
70	49.99	1332	28.17	240	146.5	19206	145.6
80	58.75	1876	35.42	250	150.1	20690	151.7
90	66.88	2505	42.82	260	153.6	22209	157.7
100	74.40	3212	50.26	270	156.8	23762	163.5
110	81.37	3991	57.68	273.15	157.8	24257	165.3
120	87.90	4838	65.04	280	159.9	25346	169.3
130	94.05	5748	72.32	290	162.8	26960	174.9
140	99.90	6718	79.51	298.15	165.1	28297	179.5
150	105.4	7745	86.60	300	165.6	28603	180.5
160	110.8	8827	93.58				

5.5. Zusammenfassung der thermodynamischen Ergebnisse

In der folgenden Tabelle 5.14. sind die Ergebnisse der thermodynamischen Untersuchungen der Phasen und Minerale der vorangegangenen Kapitel zusammengefasst. Mit den Messungen des Säurelösungskalorimeters, der thermochemischen Kreisrechnung und den Literaturwerten wurde die Standardbildungsenthalpie ($\Delta_f H^\circ$) bestimmt. Die Standardentropie (S° , bei 298,15 K) wurde aus den gefitteten PPMS Messungen gewonnenen und die Bildungsentropien ($\Delta_f S^\circ$) mit den Literaturwerten von Robie und Hemingway (1995) berechnet. Die Gibbs-Energie ($\Delta_f G^\circ$) wurde mit diesen Daten nach Gl. 4.5. berechnet. Die Unsicherheiten der Werte wurden mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung (Gl. 4.10.) berechnet und korrespondieren mit den Unsicherheiten für diese Methoden.

Tabelle 5.13.: Standard-Entropien der Elemente aus Robie und Hemingway (1995).

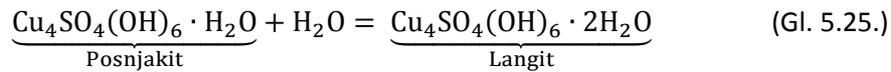
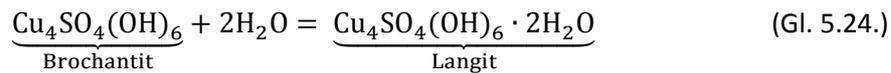
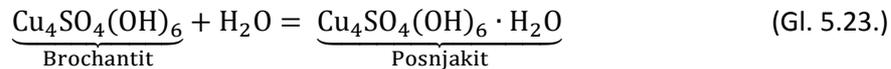
Element	S° (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu _(kr)	33.14±0.03
S _(kr, orthorhombisch)	32.05±0.05
O _{2(g)}	205.15±0.02
H _{2(g)}	130.68±0.02
As _(Ref. Status)	35.69±0.84
P _(weiß)	41.09±0.25

Tabelle 5.14.: Zusammenfassung der thermodynamischen Eigenschaften von Antlerit, Brochantit, Posnjakit, Langit, Libethenit, Pseudomalachit und Olivenit. Literaturwerte der Bildungsentropie entnommen aus Robie und Hemingway (1995).

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_f S^\circ$ (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)*	$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
<i>Sulfate</i>				
Antlerit (Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄)	-1733.6±5.3	274.3±2.7	-939.1±2.7	-1453.6±5.4
Brochantit (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆)	-2194.4±7.0	343.1±3.4	-1239.3±3.4	-1824.9±7.1
Posnjakit (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·H ₂ O)	-2468.2±7.0	390.9±3.9	-1424.8±3.9	-2043.4±7.1
Langit (Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O)	-2762.3±7.1	397.9±4.0	-1651.1±4.0	-2270.0±7.2
<i>Phosphate</i>				
Libethenit (Cu ₂ PO ₄ (OH))	-1385.7±4.3	162.2±1.6	-523.4±1.6	-1229.7±4.3
Pseudomalachit (Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄)	-3230.1±10.5	374.5±3.7	-1365.6±3.8	-2823.0±10.6
<i>Arsenate</i>				
Olivenit (Cu ₂ AsO ₄ (OH))	-1000.3±4.6	179.5±1.8	-500.6±2.0	-851.1±4.7

*Werte für die Standardentropie der Elemente aus Robie & Hemingway (1995)

Die Stabilitätsbeziehungen zwischen den Phasen Brochantit, Posnjakit und Langit wurde mit folgenden Reaktionsgleichungen sowie den Gibbs-Energien der Minerale (Tab. 5.14.) und der Gibbs-Energie von Wasser (Tab. 6.1.) berechnet:



Die Ergebnisse der Gibbs-Reaktionsenergien der Reaktionsgleichungen 5.23., 5.24. und 5.25. sind in Tabelle 5.15. Da die Werte positiv sind, liegt die thermodynamische Stabilität auf der Seite der Edukte der Reaktionsgleichungen.

Tabelle 5.15.: Gibbs-Reaktionsenergien der Gleichungen 5.23., 5.24. und 5.25.

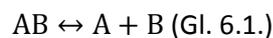
Reaktion	Gleichung	$\Delta_r G^\circ$ (J·mol ⁻¹)
Bro + H ₂ O = Pos	5.23.	18.68
Bro + 2H ₂ O = Lang	5.24.	29.24
Pos + H ₂ O = Lang	5.25.	10.56

Damit wird die thermodynamische

Stabilitätsreihenfolge mit Brochantit > Posnjakit > Langit bestätigt, die von Dabinett et al. (2008) postuliert wurde.

6. Kalorimetrische Ergebnisse – Diskussion

In der Literatur gibt es für einige Kupfersulfat-Hydroxide wie beispielsweise Antlerit und Brochantit viele thermodynamische Werte. Für die Minerale Posnjakit, Langit, Olivenit, Libethenit und Pseudomalachit hingegen existieren nur wenige Daten oder wie für Langit keine Daten. Die thermodynamischen Werte der oben genannten Minerale werden in der Literatur häufig als Löslichkeitsgleichgewichtskonstanten K_{SP} bzw. als $\log K_{SP}$ angegeben. Die Löslichkeitsgleichgewichtskonstante oder kurz die Löslichkeitskonstante beschreibt bei einer Auflösungsreaktion die Stabilität der Produkte. In der Gleichung 6.1. ist beispielsweise die Auflösungsreaktion eines Minerals AB in die Bestandteile A und B dargestellt:



Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lässt sich die Löslichkeitskonstante (K) bestimmen, bzw. für reine Stoffe das Löslichkeitsprodukt (K_{SP} , engl. solubility product):

$$K = \frac{\{A\} \cdot \{B\}}{\{AB\}} \text{ bzw. } K_{SP} = \{A\} \cdot \{B\} \text{ (Gl. 6.2.)}$$

Um die Literaturwerte mit den eigenen thermodynamischen Daten sowie untereinander vergleichen zu können, wurden die thermodynamischen Daten mit Hilfe der Gibbs-Energie der Reaktion (Gl. 6.3.) und Gleichung 6.4. sowie mit den $\Delta_f G^\circ$ -Daten aus Tabelle 6.1. umgerechnet.

$$\Delta_r G = \Delta_f G(A) + \Delta_f G(B) - \Delta_f G(AB) \text{ (Gl. 6.3.)}$$

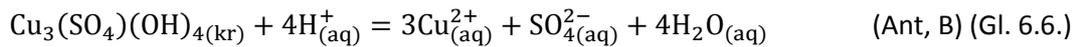
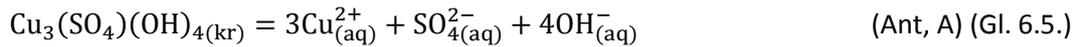
$$K = e^{\frac{-\Delta_r G}{RT}} \leftrightarrow \log K = \frac{-\Delta_r G}{RT \ln(10)} \text{ (Gl. 6.4.)}$$

Für die Umrechnung sind die Daten aus Robie und Hemingway (1995) entnommen worden. Die Gibbs-Energie des Wassers und des Hydroxid-Ions beruhen auf Nordstrom und Munoz (1994), da diese Daten eine höhere Genauigkeit aufweisen als die von Robie und Hemingway (1995). Die Daten von $H_2AsO_4^{3-}$ wurden aus Nordstrom und Archer (2002) entnommen, jedoch enthielten diese Daten keine Unsicherheiten. Für die Verbindung $H_2PO_4^-$ existieren nur Daten von Wagman et al. (1982), die auch keine Unsicherheiten enthalten.

6.1. Sulfate

6.1.1. Antlerit

Für Antlerit existieren einige unabhängige Datensätze. Diese werden in den folgenden Absätzen dargestellt sowie in der Tabelle 6.2. zusammengefasst. Die anderen Daten, die in der Literatur zitiert werden, sind von diesen Originaldaten adaptiert und werden als leicht veränderte Werte wiedergegeben. Die $\log K_{SP}$ Werte, die im Nachfolgenden genannt werden, beziehen sich auf die folgenden Lösungsreaktionen:



Die erste thermodynamische Bezugsgröße wurde für die Verbindung $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ von Kheifets und Rotinyan (1954) veröffentlicht. Für diese Phase gaben sie folgenden Wert $-\Delta_r G^\circ_{\text{Ant,A}} = -60,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tab. 6.2.) an und berechneten für $\Delta_r G^\circ_{\text{Ant}} = -339,21 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-1419,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Aus den $\Delta_r G^\circ$ -Werten aus Tabelle 6.1. und dem Wert von Kheifets und Rotinyan (1954) für $-\Delta_r G^\circ_{\text{Ant,A}}$ wurde $\Delta_r G^\circ_{\text{Ant}} = -1430.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ errechnet. Der auffallende Unterschied, der zwischen dem

originalen und dem hier errechneten Wert besteht, kann auf die unterschiedlichen $\Delta_r G^\circ$ -Werte der Sulfat-Ionen zurückgeführt werden. Kheifets und Rotinyan (1954) fassten in ihrer Arbeit angepasste Daten

Tabelle 6.1.: $\Delta_r G^\circ$ Werte, die zur Umrechnung der Verbindungen genutzt wurden, um $\Delta_r G^\circ$ in $\log K$ Werte oder die $\log K$ Werte in $\Delta_r G^\circ$ umzurechnen.

Verbindung	$\Delta_r G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Verbindung	$\Delta_r G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cu^{2+}	65.1 ± 0.1^a	$\text{OH}_{(\text{aq})}^-$	-157.2 ± 0.1^b
SO_4^{2-}	-744.0 ± 0.4^b	$\text{H}_2\text{AsO}_4^{3-}$	-753.65^c
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-237.14 ± 0.04^b	PO_4^{3-}	-1001.6 ± 0.9^a
$\text{H}_{(\text{aq})}^+$	0	H_2PO_4^-	-1130.28^d

^a Robie und Hemingway (1995)

^b Nordstrom und Munoz (1994)

^c Nordstrom und Archer (2002), ohne Angaben von Unsicherheiten

^d Wagman et al. (1982), ohne Angaben von Unsicherheit

von Gromov (1948) sowie Akselrud und Fialkov (1950) zusammen, jedoch zeigten sie selbst keine eigenen Messungen. Es bleibt auch unklar, wie sie die Aktivitätskoeffizienten aus den Daten der wässrigen Spezies (Ionen) berechneten. Weiter ist bemerkenswert, dass Gromov (1948) von einer festen Verbindung mit der Zusammensetzung von $3\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ berichtete, während Akselrud und Fialkov (1950) ihre Phase als Kupferhydroxid identifizierten. Die Gibbs-Energie-Werte von Kheifets und Rotinyan (1954) wurden neu berechnet und in der Dissertation von Silman (1958, S. 14) aufgegriffen, der einen $\log K_{\text{Ant,A}}$ von $-48,46$ angab. Silman (1958) war der erste, der diese Phase(n) in Bezug auf Kheifets und Rotinyan (1954) als Antlerit benannte. Von $\Delta_r G^\circ$ (Antlerit) = $-1430.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

erhalten wir $\log K_{\text{Ant,A}} = -44,3$; dieser Wert unterscheidet sich deutlich von dem von Silman (1958). Silman (1958) interpretierte, dass die Daten von

Tabelle 6.2.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen die Antlerit betreffen. Die Reaktionsgleichung (6.5.) Ant,A ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Ant,A}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.

Originale Werte	$\log K_{\text{Ant,A}}$	Quelle
$-\Delta_r G^\circ_{\text{Ant,A}} = -60.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	-44.3	Kheifets und Rotinyan (1954)
$\log K_{\text{Ant,A}} = -47.2 \pm 0.2$		Silman (1958)
$\Delta_r G^\circ = -1445.0 \pm 1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46.9 ± 0.2	Pollard et al. (1992)
$S^\circ = 263.46 \pm 0.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-50.7 ± 1.8	Bissengaliyeva et al. (2011)
$\Delta_r H^\circ = -1750 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
$S^\circ = 274.3 \pm 2.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-48.4 ± 0.9	Diese Arbeit (Zittlau et al., 2013)
$\Delta_r H^\circ = -1733.6 \pm 5.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Kheifets und Rotinyan (1954) bei 20 °C gemessen wurden, obwohl Kheifets und Rotinyan (1954) keine derartige Information angegeben hatten. Akselrud und Fialkov (1950) berichteten in ihren

Equilibrierungsexperimenten, dass sie ihre Proben mit einem Thermostaten bei 18 °C durchführten und auch Gromov (1948) führte seine Experimente bei 18 °C durch. Silman (1958) seinerseits synthetisierte eigene Antlerit-Proben, testete deren Reinheit mit Hilfe eines P-XRD und hat das Löslichkeitsprodukt als $\log K_{\text{Ant,A}} = -47,2 \pm 0,2$ gemessen. Silman (1958) berechnete seine eigenen Werte zu $\Delta_f G^\circ$ (Antlerit) = $-345,5 \pm 0,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-1445,6 \pm 0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Pollard et al. (1992) fanden heraus, dass die stabile Phase, die in Kontakt mit der wässrigen Lösung steht, bei einer Temperatur von $< 35 \text{ °C}$ $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist, also nicht Antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$). Daher sind die Ergebnisse von Gromov (1948), Kheifets und Rotinyan (1954) sowie Akselrud und Fialkov (1950) zweifelhaft. Pollard et al. (1992) bestimmten $\Delta_f G^\circ(\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ durch Löslichkeitsexperimente als $-1919,6 \pm 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Löslichkeit von Antlerit wurde bei drei unterschiedlichen Temperaturen oberhalb von 35 °C gemessen und die Daten für 25 °C extrapoliert (in ihrer Veröffentlichung von 1992 Figure 1). Die so erhaltenen Werte sind $\Delta_f G^\circ$ (Antlerit) = $-1445,0 \pm 1,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ$ (Antlerit) = $-1726,7 \pm 6,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und S° (Antlerit) = $286 \pm 68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Weitere Experimente, die ursprüngliche Werte für Antlerit ergaben, wurden von Bissengaliyeva et al. (2011) durchgeführt. Sie benutzten natürliche Proben und nutzten zur Bestimmung von $\Delta_f H^\circ$ und S° die Kalorimetrie bzw. die quasi-adiabatische Kalorimetrie. Beide Messmethoden wurden unabhängig voneinander bei Hochtemperatur und mit oxidischen Schmelzen durchgeführt. Die so erhaltenen Werte ergaben für $\Delta_f H^\circ$ (Antlerit) = $-1750 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und S° (Antlerit) = $263,46 \pm 0,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Der $\Delta_f G^\circ$ -Wert für Antlerit wurde zu $-1467 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Der Wert für $\Delta_f H^\circ$ ist aus unterschiedlichen Gründen fragwürdig. Nach Bissengaliyeva et al. (2011) war das Kalorimeter mit Platin equilibriert, ein Standard der ungeeignet für Messungen mit Oxosalzen (z.B. Antlerit) ist, da die thermischen Leitfähigkeiten von Pt und Antlerit sehr unterschiedlich sind. Des Weiteren gaben Bissengaliyeva et al. (2011) an, als Schmelzlösung Bleiborat verwendet zu haben. Dieses wurde in einer sehr detaillierten Studie von Majzlan et al. (2002) infrage gestellt, da Bleiborat als Lösemittel nicht für Sulfate angewandt werden kann. Obwohl es nicht explizit in der Veröffentlichung von Majzlan et al. (2002) beschrieben wurde, ist das einzige sinnvolle Lösemittel Natriummolybdat ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$). Bleiborat ist als Lösemittel unbrauchbar, da es alle Sulfate in der Lösung fixieren kann und der Endzustand der beteiligten Sulfate des Lösungsversuchs deshalb fraglich ist. Außerdem wurden von Bissengaliyeva et al. (2011) natürliche Proben verwendet, bei denen mit Verunreinigungen zu rechnen ist. In ihrer Arbeit wurden zudem ihre Referenz-Verbindungen nicht charakterisiert.

In dem Tabellenwerk von Naumov et al. (1974) wurde $\Delta_f G^\circ$ (Antlerit) = $-345,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-1484,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) angegeben. Später gaben Wagman et al. (1982) einen Wert von $-1446,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an, ohne dabei Bezug auf ein Zitat zu nehmen. Danach tauchte dieser Wert von Wagman et al. (1982) in Publikationen von Yeriomin et al. (2006) und Charykova et al. (2009) auf. In einer unkritischen

Zusammenfassung von Wood und Garrels (1987) wurde der Wert von Silman (1958) zu $-1446,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ abgerundet.

6.1.2. Strukturelle und chemische Beziehung von Langit und Posnjakit

Anfangs wurde die Zusammensetzung von Langit als $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Britton 1925, Palache et al. 1951, Alwan und Williams 1979), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ (Silman, 1958) oder als $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pierrot und Sainfield 1958, Řídkošil und Povondra 1982, Gentsch und Weber 1984) angegeben. Diese Formeln unterscheiden sich in der Anzahl der Wassermoleküle. Silman (1958) schrieb in seiner Dissertation, dass viele Handstücke in der „Harvard Mineral Collection“ als Langit benannt, jedoch nicht Langit waren. Die Unsicherheit der chemischen Zusammensetzung in Bezug auf die drei unterschiedlichen Hydratations-Zustände von Langit blieb bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts bestehen. Britton (1925) postulierte, dass $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ die einzige Cu-Hydroxysulfat-Phase in dem System $\text{CuO}\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sei. Posnjak und Tunell (1929) kamen dagegen zu dem Schluss, dass $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ aus mehreren Phasen bestehe. Später bestätigte Binder (1936) wieder $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ als Phase in dem ternären System $\text{CuO}\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ mit Hilfe von XRD-Untersuchungen. Zum ersten Mal wurde Posnjakit von Komkov und Nefedov (1967) als einzelnes Mineral in Quarzgängen in der Nura-Talkinsk-Wolframlagerstätte im zentralen Kasachstan gefunden und beschrieben. Sie zeigten mit Hilfe von goniometrischen Messungen, dass Posnjakit die Zusammensetzung von $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ hat. Auf Grundlage dieser Daten behaupteten sie, dass die Messungen sehr ähnlich denen von Langit wären, aber röntgenographische Studien zeigten, dass die Kristalle eine Paramorphose nach Langit waren. Sekanina (1975) widerlegte diese Hypothese durch präzise goniometrische Messungen und fand heraus, dass die Posnjakit-Kristalle durch ihre eigenen Flächen verbunden waren und keine Paramorphose nach Langit zeigten. Mellini und Merlino (1979) lösten die Struktur von Posnjakit.

Weitere Studien an Langit wurden von Wappler (1971) durchgeführt. Seine röntgenographischen Untersuchungen besaßen eine schlechte Qualität (Dabinett et al., 2008) und so wurden die Untersuchungen schon bald durch die Kristallstrukturlösung von Gentsch und Weber (1984) abgelöst. Řídkošil und Povondra (1982) bestimmten schließlich die chemische Formel von Langit als $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; diese stimmt mit vorhergehenden Arbeiten von Pierrot und Sainfield (1958) sowie Dunn und Rouse (1975) überein.

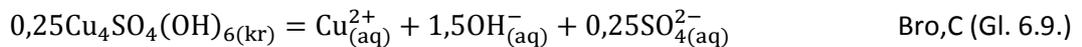
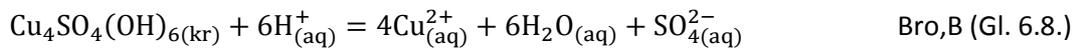
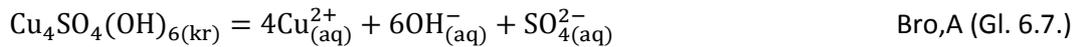
6.1.3. Thermodynamische Daten für die Phasen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Es existieren viele Daten für $\Delta_f G^\circ$ der Phasen $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (Brochantit), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Posnjakit), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Langit). Jedoch existieren zu allen diesen Daten nur einige wenige *gemessene* Werte. Für Posnjakit gibt es nur einen thermodynamischen

Datensatz. Für das 1,3-hydrat, eine Phase, die nicht existiert, gibt es zwei Datensätze für $\Delta_f G^\circ$. Für das Dihydrat, welches Wroewolfeit und Langit ist, wurde nur ein Datensatz veröffentlicht. In vielen der veröffentlichten Datensätze wurden bestehende Daten übernommen und ohne Angabe von Gründen teilweise verändert und gerundet.

6.1.4. Brochantit

In der Literatur gibt es einige $\log K_{sp}$ -Werte für Brochantit, jedoch ist ein direkter und schneller Vergleich der veröffentlichten Werte nicht einfach, da sich die Daten auf unterschiedliche Reaktionen beziehen.



Eine frühe Bestimmung der Löslichkeit des „Kupfer(II)trihydroxysulfat“ ist auf Näsänen und Tamminen (1949) zurückzuführen. Sie studierten die Löslichkeit dieser Phasen und veröffentlichten das Löslichkeitsprodukt als $\text{p}K_{\text{Bro,C}} = +17,115$. Dieser Wert kann einfach in den $\log K_{\text{Bro,A}} = -68,46$

Tabelle 6.3.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Brochantit. Die Reaktionsgleichungen Bro,A (6.7.), Bro,B (6.8.) und Bro,C (6.9.) sind im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Bro,A}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.

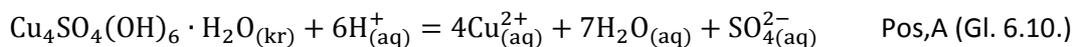
Originale Werte	$\log K_{\text{Bro,A}}$	Quelle
$\text{p}K_{\text{Bro,C}} = +17,115$	-68,46	Näsänen und Tamminen (1949)
$K_{\text{Bro,A}} = 10^{-65}$	-65	Garrels and Dreyer (1952)
$K_{\text{Bro,A}} = 3,7 \cdot 10^{-63}$	-62,43	Schwab und Polydoropoulos (1953)
$\log K_{\text{Bro,A}} = -69,0$		Dobrokhotov (1954)
$\log K_{\text{Bro,A}} = -68,79 \pm 0,02$		Silman (1958)
$\log K_{\text{Bro,A}} = -68,6 \pm 0,4$		Barton und Bethke (1960)
$\log K_{\text{Bro,B}} = +14,80$	-69,188	Marani et al. (1995)
$S^\circ = 343,1 \pm 3,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	-69,8 \pm 1,2	Diese Arbeit (Zittlau et al., 2013)
$\Delta_f H^\circ = -2194,4 \pm 7,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

umgerechnet werden (unter der Annahme, dass sie die Phase von Brochantit untersucht haben). Garrels und Dreyer (1952) haben ihr Löslichkeitsprodukt von Brochantit mit $K_{\text{Bro,A}} = 10^{-65}$ gemessen und ausdrücklich die Phase als Brochantit angegeben (in ihrer Veröffentlichung 1952, Fig. 19). In ihrer Publikation berechneten sie den K -Wert der gemessenen Molalitäten und nicht der Aktivitäten der wässrigen Lösung. Schwab und Polydoropoulos (1953, S. 242) haben auch Löslichkeitsmessungen der Phase $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ durchgeführt $K_{\text{Bro,A}} = 3,7 \cdot 10^{-63}$ ($= 10^{-62,43}$), jedoch nannten sie diese fälschlicherweise Langit. Es ist nicht ersichtlich wie (und ob sie überhaupt) die Aktivitätskoeffizienten berechneten. Obwohl sie nicht einmal die Temperatur ihrer Experimente angaben, nahm Silman (1958) an, dass sie bei 25 °C stattgefunden hätten. Tobler (1949, welcher von Schwab und

Polydoropoulos 1953, S. 242 zitiert wurde) gab einen weiten Bereich für den $K_{\text{Bro,A}}$ von 10^{-66} bis $0,2 \cdot 10^{-63}$ an. Dobrokhotov (1954, S. 1062) hat den $\log K_{\text{Bro,A}} = -69,5$ bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen und schätzte den $\log K_{\text{Bro,A}}$ mit $-69,0$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ab, anhand von Daten, die er aus älterer dort genannter Literatur entnahm. Er bevorzugte die Phasenschreibweise $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ die er aus seinen Experimenten ableitete. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass diese Phase Brochantit war, da diese durch die Titrationsexperimente (Abb. 3.1.) belegt wurde. Eine genaue Zuordnung dieser Phase als eine bestimmte Phase ist nicht möglich. Das Löslichkeitsprodukt, das Silman (1958) gemessen hatte, gab er mit $\log K_{\text{Bro,A}} = -68,79 \pm 0,02$ an und bezeichnete die Phase als Brochantit. Er berechnete $\Delta_f G^\circ(\text{Brochantit}) = -434,62 \pm 0,02 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-1818,45 \pm 0,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Unsicherheiten, die er für $\Delta_f G^\circ$ angab, scheinen unangemessen zu sein, da sie zu klein sind, und zudem übliche Unsicherheiten der $\log K_{\text{SP}}$ -Werte im Zehntel-Bereich liegen. Barton und Bethke (1960) gaben ihren gemessenen $\log K_{\text{Bro,A}}$ mit $-68,6 \pm 0,4$ an. Sie berechneten $\Delta_f G^\circ(\text{Brochantit})$ zu $-434,3 \pm 0,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-1817,1 \pm 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) mit $\Delta_f H^\circ(\text{Brochantit})$ zu $-525,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-2198,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und S° zu $72,3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($302,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Ein weiterer experimenteller Wert für Brochantit kam aus der Arbeit von Marani et al. (1995). Sie haben das Ionenaktivitätsprodukt gemessen mit $\text{IAP}_{\text{Bro,B}} = 10^{+14,80}$ in einer Lösung, die im Gleichgewicht mit Brochantit stand. Unter diesen Bedingungen ist der $\log \text{IAP}_{\text{Bro,B}} = \log K_{\text{Bro,B}} = +14,80$. Der $\log K_{\text{Bro,B}}$ wurde zu $\log K_{\text{Bro,A}} = -69,188$ umgerechnet, unter Zuhilfenahme des $\log K_{\text{W}} = -13,998$ für die Reaktion $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Zum besseren Vergleich sind die ursprünglichen Werte und die umgerechneten $\log K_{\text{Bro,A}}$ in der Tabelle 6.3. zusammengefasst. Abschließend kann gesagt werden, dass alle oben genannten Werte für Brochantit auf Löslichkeitsexperimenten beruhen (entweder bekannt oder angenommen für Brochantit). Die Werte von $\Delta_f G^\circ(\text{Brochantit})$ in Wagman et al. (1968), Naumov et al. (1974), Smith und Martell (1976), Robie et al. (1978), Wagman et al. (1982), Wood und Garrels (1987), Robie und Hemingway (1995), Yeriomin et al. (2006), Zamana und Usmanov (2006), Charykova et al. (2009) und Dabinett et al. (2008) haben alle den Wert von Silman (1958) entnommen oder die Werte von Barton und Bethke (1960) sowie Marani et al. (1995) zitiert. Häufig wurden nicht die ursprünglichen Werte zitiert, sondern auch die zitierten Werte verändert, so dass es schwierig wird, diese Muster zu entschlüsseln. Ein genauerer Blick auf dieses Muster zeigt eine Geschichte des Rundens, Veränderens und Anpassens der Werte, oft ohne jegliche Erläuterung. Darüber hinaus zeigen einige Zitate Fehler, z. B. wurden die Zahlen offensichtlich von anderen Quellen genommen. Dennoch können alle Daten, die existieren, zu den oben beschriebenen und gemessenen Studien zugeordnet werden.

6.1.5. Posnjakit

Die einzigen gemessenen thermodynamischen Daten für Posnjakit wurden von Marani et al. (1995) veröffentlicht. Marani et al. (1995) haben den $\log K_{\text{Pos,A}}$ für folgende Reaktion



mit +17,05 gemessen.

Alwan und Williams (1979) berechneten den $\log K_{\text{Sp}}$ für die Phase $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welche sie als

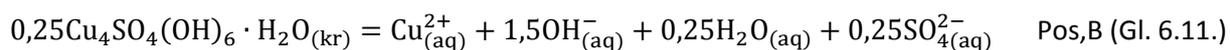
Langit

bezeichneten. Sie analysierten neun Wasserproben, die mutmaßlich mit

Tabelle 6.4.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Posnjakit. Die Reaktionsgleichung Pos,A (6.10.) ist im Text aufgeführt.

Originale Werte	$\log K_{\text{Pos,A}}$	Quelle
$pK_{\text{Pos,A}} = +17,05$	+17,6±1,2	Marani et al. (1995)
$S^\circ = 390,9 \pm 3,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		Diese Arbeit (Zittlau et al., 2013)
$\Delta_f H^\circ = -2468,2 \pm 7,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

den Phasen im Gleichgewicht standen. Sie berechneten den Durchschnitt der neun Wasserproben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden (eines bei 30 °C sowie acht bei 14 °C) und berechneten den $\log K_{\text{Pos,B}}$ mit der folgenden Reaktion als $-17,3 \pm 0,2$.

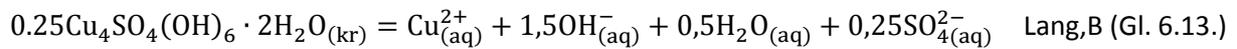
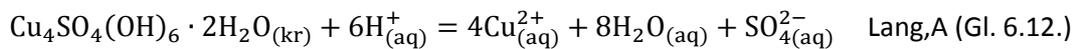


Alwan und Williams (1979) gaben die freie Bildungsenergie für das Monohydrat mit $-2096,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an. Die Daten sind offensichtlich nicht für Posnjakit relevant und können möglicherweise für die Berechnung von $\Delta_f G^\circ$ von Langit, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet werden. Das gemessene Kupfersulfat-Mineral wurde leider nicht mit einer Standardmethode z.B. XRD identifiziert. Die restlichen Werte, die in der Literatur zur Verfügung stehen, wurden aus existierenden Daten übernommen, jedoch in einigen Fällen mit unklarem Ursprung. Die meisten Werte können bis zu Wagman et al. (1968, 1969) zurückverfolgt werden, welche folgenden Wert für $\Delta_f G^\circ$ (Posnjakit) = $-488,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-2044,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) angaben. Alwan und Williams (1979) zitierten Wagman et al. (1968) mit leichten Veränderungen zu $\Delta_f G^\circ = -2044,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Yeriomin et al. (2006) gab $-2044300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ als ein Zitat von Yokokawa (1988) ($-2044,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) an. Yokokawa (1988) zitierte Wagman et al. (1982) ($-2044,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), jedoch stammen die Werte offensichtlich von Wagman et al. (1969). Die leichten Veränderungen der freien Bildungsenergie von Yokokawa (1988) können auf Rundungsfehler durch die Umrechnung von $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von $488,58 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ von Wagman et al. (1982) in $-488,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ von Yokokawa (1988) zurückgeführt werden. Wagman et al. (1982) notierten den Wert der freien Bildungsenergie für die Verbindung, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (nannten sie jedoch Langit) als $-2044,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert wurde mehrere Male zitiert, zum Beispiel von Wood und Garrels (1987), Yeriomin et al. (2006), Dabinett et al. (2008). und Charykova et al. (2009). Überraschenderweise gab Charykova diesem Wert den Namen Langit mit folgender Summenformel $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zamana und Usmanov (2006) gaben eine schlechte Berechnung für den Wert $\Delta_f G^\circ(\text{Posnjakit}) = -492,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} (-2060,20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ an. Die Berechnung der thermodynamischen Daten wurden auf der Grundlage der Zahl, die für Brochantit von Naumov et al. (1974) veröffentlicht wurde, durchgeführt. In Naumov et al. (1974) gibt es jedoch keinen Hinweis auf den Ursprung dieses Brochantit-Wertes; er ist in der Tabelle von Naumov et al. (1974) einfach als ein „–“ dargestellt.

6.1.6. Langit

Für Langit gibt es keine thermodynamischen Daten, jedoch für das Dimorph Wroewolfeit, welches von Dabinett et al. (2008) veröffentlicht wurde. Dabinett et al. (2008) gaben den $\log K_{\text{Lang,B}}$ mit $-16,3 \pm 0,1$ an.



Ein weiterer Wert, der zu Langit zugeordnet werden kann, ist von Alwan und Williams (1979) (vgl. Kap. 6.1.5.). In ihrer Veröffentlichung schreiben sie, dass sie den $\log K_{\text{Pos,B}}$ von Langit mit natürlichen Wasserproben bestimmt haben und gaben einen $\log K_{\text{Pos,B}} = -17,3 \pm 0,2$ an. Die Gibbs-Energie für Langit wurde von Alwan und Williams (1979) mit $-2096,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Offensichtlich entspricht dieser Wert jedoch weder Langit noch Posnjakit (Kap. 6.1.5.).

Tabelle 6.5.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Langit. Die Reaktionsgleichung Lang,B (6.12.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Lang,B}}$ umgerechnet worden.

Originale Werte	$\log K_{\text{Lang,B}}$	Quelle
$\log K_{\text{Lang,B}} = -16,3$ $S^\circ = 397,9 \pm 3,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ = -2762,3 \pm 7,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-16,2 \pm 0,3$	Dabinett et al. (2008) Diese Arbeit

6.2. Arsenate und Phosphate

6.2.1. Olivenit

Der einzig gemessene thermodynamische Wert für Olivenit stammt aus einer Veröffentlichung von Magalhães et al. (1988). Die Bestimmung des $\log K_{\text{Oliv,A}}$ wurde an natürlichen Proben mit Hilfe von Löslichkeitsexperimenten durchgeführt und bezieht sich auf folgende Auflösungsreaktion.

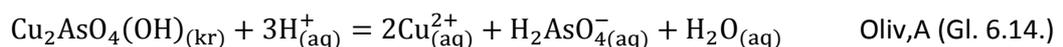


Tabelle 6.6.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Olivenit. Die Reaktionsgleichung Oliv,A (6.14.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Oliv,A}}$ umgerechnet worden.

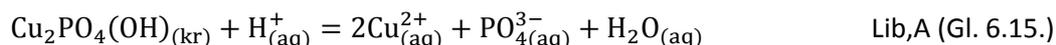
Originale Werte	$\log K_{\text{Oliv,A}}$	Quelle
$\log K_{\text{Oliv,A}} = 2,39 \pm 0,23$ $S^\circ = 179,5 \pm 1,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ = -1000,3 \pm 4,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1,67 \pm 0,01$	Magalhães et al. (1988) Diese Arbeit

Der experimentell gemessene $\log K_{\text{Oliv,A}}$ ist $2,39 \pm 0,23$. Die Gibbs-Energie von Olivenit wurde zu $\Delta_f G^\circ = -846,4 \pm 1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet.

Williams (1990) zitiert diesen Wert richtig in seinem Buch als $\Delta_f G^\circ(\text{Olivenit}) = -846.4 \pm 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Drahotka und Filippi (2009) übernahmen den Wert von Gas'kova et al. (2008), welche den $\Delta_f G^\circ$ -Wert von Magalhães et al. (1988) zitierten, diesen Wert jedoch ohne ersichtlichen Grund zu $\Delta_f G^\circ(\text{Olivenit}) = -845,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ veränderten.

6.2.2. Libethenit

Für Libethenit gibt es in der Literatur zwei thermodynamische Werte. Der erste wurde von Nriagu und Moore (1984) veröffentlicht. Der $\log K_{\text{Lib,A}}$ wurde mit $-28,0$ gemessen.



Der zweite gemessene Wert ist von Magalhães et al. (1986) publiziert worden und bezieht sich auf folgende Reaktion:



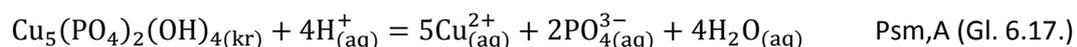
Der $\log K_{\text{Lib,B}}$ wurde zu $1,38 \pm 0,31$ bestimmt. Weitere thermodynamische Werte konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Tabelle 6.7.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Libethenit. Die Reaktionsgleichung Lib,B (6.16.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Lib,B}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.

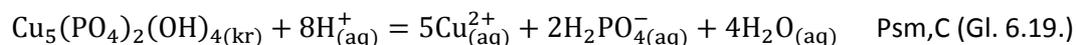
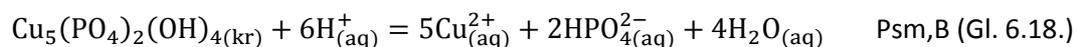
Originale Werte	$\log K_{\text{Lib,B}}$	Quelle
b	-8.45	Nriagu und Moore (1984)
$\log K_{\text{Lib,B}} = 1,38 \pm 0,31$		Magalhães et al. (1988)
$S^\circ = 162,2 \pm 1,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$1,32 \pm 0,76$	Diese Arbeit
$\Delta_f H^\circ = -1385,7 \pm 4,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		

6.2.3. Pseudomalachit

In der Literatur gibt es einige unterschiedliche thermodynamische Werte für Pseudomalachit. Von Nriagu und Moore (1984) sowie Magalhães et al. (1986) wurde an synthetischen Proben der $\log K_{\text{Sp}}$ bestimmt. Bissengaliyeva et al. (2012) führten ausschließlich Wärmekapazitätsmessungen an natürlichen Proben mit Hilfe einer PPMS durch. Der $\log K_{\text{Sp}}$, der von Nriagu und Moore (1984) gemessen wurde, bezieht sich auf nachfolgende Reaktion:



und ergab $\log K_{\text{Psm,A}} = -75,8$. Die Messungen von Magalhães et al. (1986) führten mit folgender Gleichung (6.19.):



zu $\log K_{\text{Psm,C}} = 7,33 \pm 0,25$.

Der gemessene Wärmekapazitätswert, den Bissengaliyeva et al. (2012) für Pseudomalachit ermittelten, ist $C_{p,m} = 385,43 \pm 0,41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tabelle 6.8.: Gleichgewichtskonstanten für die Auflösungsreaktionen von Pseudomalachit. Die Reaktionsgleichung Psm,C (6.19.) ist im Text aufgeführt. Für einen besseren Vergleich sind alle Werte in $\log K_{\text{Psm,C}}$ umgerechnet worden, sofern dies nötig war.

Originale Werte	$\log K_{\text{Psm,C}}$	Quelle
$\log K_{\text{Psm,C}} = 7,33 \pm 0,25$		Magalhães et al. (1986)
$\log K_{\text{Psm,A}} = -75,8$	-36.7	Nriagu und Moore (1984)
$C_{p,m} = 385,43 \pm 0,41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		Blissengaliyeva et al. (2012)
$C_{p,m} = 360,15 \pm 0,72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	10,6 ± 1,9	Diese Arbeit
$S^\circ = 374.5 \pm 3,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
$\Delta_f H^\circ = -3230,1 \pm 10,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

6.3. Zusammenfassung der existierenden thermodynamischen Werte

Die thermodynamischen Werte aus den vorherigen Kapiteln sind in Abbildung 6.1. graphisch zusammengefasst. Die Daten von Antlerit sind relativ weit verteilt, wobei der Wert aus dieser Arbeit

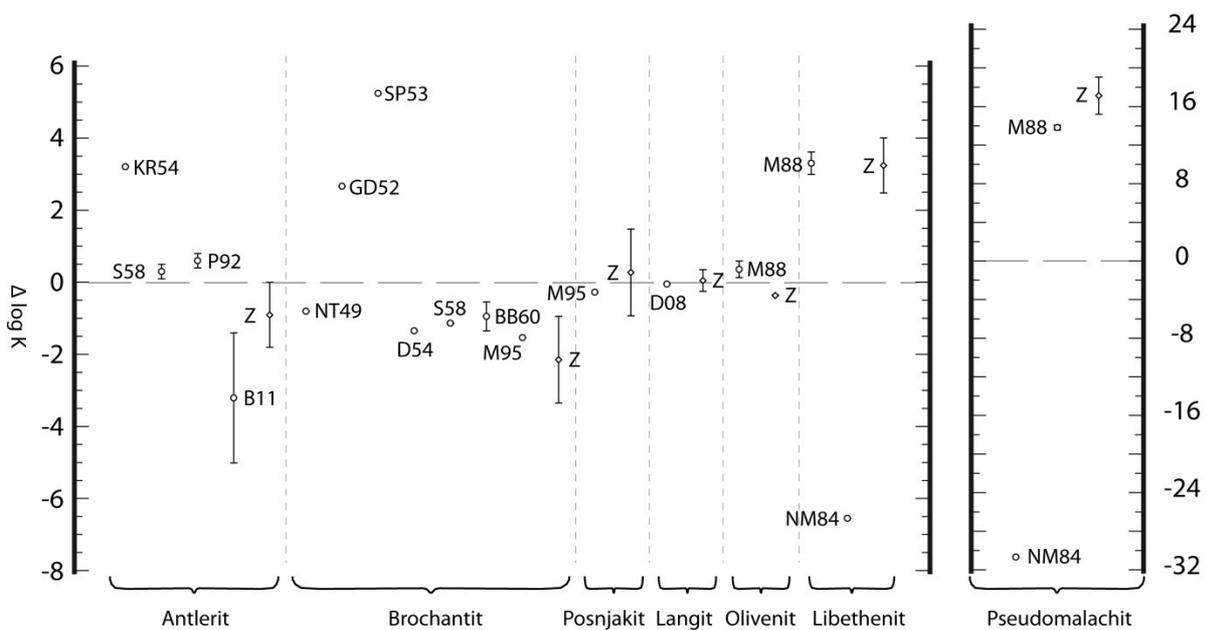


Abb. 6.1.: Ein Vergleich der $\log K$ Werte für die Auflösungsreaktionen von Antlerit, Brochantit, Posnjakit, Langit, Olivenit, Libethenit und Pseudomalachit. Die verwendeten Reaktionen sind Ant,A, Bro,A, Pos,A, Lang,B, Oliv,A Lib,B und Psm,C. Um den Vergleich der Daten in einer Abbildung zu vereinen, wurden aus den Daten das arithmetische Mittel gebildet und jede Phase einzeln von dem Mittelwert subtrahiert. Der relative Mittelwert beschreibt die Null-Linie (gestrichelte Line). Die Werte aus dieser Arbeit sind mit einer Raute und dem Z markiert. Die Abkürzungen der anderen Daten beziehen sich auf die Literatur aus den oben gezeigten Tabellen 6.2. – 6.8.

(Z) im Mittelfeld liegt. Für Brochantit sind relativ viele Werte veröffentlicht worden, wobei die meisten Werte zwischen -68,8 und -69.8 liegen. Der Wert aus dieser Arbeit liegt am unteren Rand. Für Posnjakit existieren zwei Werte, die gut zueinander passen. Die beiden Werte, die für die Verbindung $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemessen wurden, sind fast identisch, obwohl die beiden Werte von

den Dimorphen Wroewolfeit (Dabinett et al., 2008) und Langit stammen. Die Werte von Olivenit zeigen auch eine gute Übereinstimmung. Hingegen zeigen die Werte für Libethenit eine große Streuung, wobei der Wert aus dieser Arbeit sehr gut zu dem Wert von Magalhães et al. (1988) passt. Die Werte von Nriagu und Moore (1984) weichen sowohl bei Libethenit als auch bei Pseudomalachit erheblich von den übrigen Werten ab. Die Werte von Magalhães et al. (1986) und dieser Arbeit weichen bei Pseudomalachit deutlich voneinander ab.

6.4. Ergänzungen der thermodynamischen Datenbanken

Die kalorimetrischen Messdaten in dieser Arbeit wurden alle mit der gleichen Methode und den gleichen Literaturwerten bestimmt. Die Sulfate und die Phosphate wurden auch mit den gleichen Bezugsverbindungen gemessen und berechnet. Damit sind diese thermodynamischen Daten untereinander konsistent. Für die Durchführung von Modellrechnungen bilden diese Daten die Grundlage. Um mit den thermodynamischen Daten aus dieser Arbeit Modellierungen durchführen zu können, müssen diese Daten in die Datenbanken der verwendeten Modellierungsprogramme integriert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Programme sind GWB (Bethke und Yeakel, 2011) bzw. PhreeqC (Parkhurst, 1995; Parkhurst und Appelo, 1999), welchen die Lawrence-Livermore-National-Laboratory-Datenbank (LLNL-Datenbank) zugrunde liegt. In dieser thermodynamischen

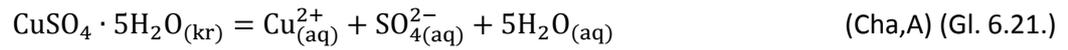
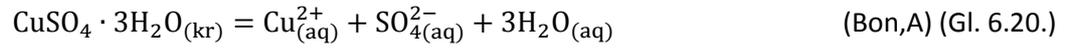
Datenbank ist eine umfassende Element- und Mineralsammlung von log K_{SP} -Werten enthalten. Die im Programm GWB verwendete Datenbankversion hat die Bezeichnung „thermo.com.V8.R6.full“; die PhreeqC-Datenbasis beruht auf der GWB-Datenbank

Tabelle 6.9.: Ungerundete log K_{SP} -Werte der Kupferminerale, um die die Datenbanken der Modellierungsprogramme PhreeqC und GWB ergänzt wurden.

Mineral	Log K_{SP}		Reaktionsgleichung	
Antlerit	7.6346	±0.9282	Ant,B	(Gl. 6.6.)
Brochantit	14.2749	±1.2872	Bro,B	(Gl. 6.8.)
Posnjakit	17.5482	±1.2512	Pos,A	(Gl. 6.10.)
Langit	19.3975	±1.2624	Lang,A	(Gl. 6.12.)
Libethenit	-5.8863	±0.7608	Lib,B	(Gl. 6.16.)
Pseudomalachit	-3.7850	±1.8529	Psm,B	(Gl. 6.18.)
Olivenit	1.6714	±0.0140	Oliv,A	(Gl. 6.14.)

„thermo.com.V8.R6.230“. Für diese Datenbanken müssen die zu ergänzenden thermodynamischen Daten in Bezug auf die richtige Auflösungsreaktion mit den Werten aus Tabelle 6.1. in log K_{SP} -Werte umgerechnet werden (vgl. Tab. 6.9.). Die log K_{SP} -Werte werden normalerweise nur mit einer Nachkommastelle angegeben, jedoch werden für die Datenbanken von GWB und PhreeqC vier Nachkommastellen erwartet und verwendet, um Rundungsfehler in den Modellierungen zu vermeiden. Für diese log K_{SP} -Werte wurden die Unsicherheiten berechnet und in der Tabelle 6.9. angegeben, diese werden von den Programmen GWB und PhreeqC nicht berücksichtigt.

Zusätzlich zu den Mineralen aus der Tabelle 6.9. wurden die Daten der Kupfersulfat-Mineralen Bonattit ($\Delta_f G^\circ = -1400.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Chalkanthit ($\Delta_f G^\circ = -1879.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) hinzugefügt, da Chalkanthit in den thermochemischen Kreisrechnungen verwendet wurde. Diese Gibbs-Energien stammen aus Grevel und Majzlan (2011) und sind auch in die $\log K_{\text{Sp}}$ -Werte umgerechnet worden. Die $\log K_{\text{Sp}}$ -Werte beziehen sich auf die Gleichungen 6.20. und 6.21., womit der $\log K_{\text{Bon,A}} = -2.6717$ und $\log K_{\text{Cha,A}} = 1.7204$ berechnet wurde.

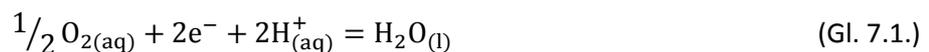


7. Geochemische Modellierung

Das Ziel der geochemischen Modellierung ist, Vorhersagen über Mineralstabilitäten geben zu können. Dabei ist die Bildung von Mineralen ein wichtiger Aspekt, die zu Immobilisierung von umweltbelastenden Stoffen wie beispielsweise Kupfer und Arsen führen. Sich ändernde chemische Bedingungen führen zu Bildung bzw. Auflösung von Mineralen, wodurch es zu Reaktionen zwischen Fluiden, Gesteinen und Böden kommt. Im Folgenden werden zunächst Predominanz-Diagramme mit dem Programm GWB (Bethke und Yeakel, 2011) erstellt, die die Stabilitäten der Minerale in Abhängigkeit von pH-Wert und Redox-Potential zeigen. Anschließend werden aus den Wasseranalysen (vgl. Kap. 3.2.5.) sogenannte Forward-Modellierungen mit dem Programm PhreeqC (Parkhurst, 1995; Parkhurst und Appelo, 1999) berechnet, um die mögliche Mineralvergesellschaftung, die aus diesen Wässern entstehen könnte, zu beschreiben. Dabei soll überprüft werden, ob diese Berechnungen mit der tatsächlich beschriebenen Mineralvergesellschaftung übereinstimmen. In weiteren Forward-Modellierungsversuchen sollen mögliche Entstehungen der Kupfer-Sulfate bzw. Kupfer-Phosphate beschrieben werden. Abschließend soll eine sogenannte Inverse Modellierung mit dem Wasser, das die höchste Kupferverunreinigung enthält, berechnet werden. Hier ist der Ursprung der hohen Kupferkonzentration von großem Interesse, um die Halde Podlipa in Ľubietová nachhaltig sanieren zu können.

7.1. Predominanz-Diagramme

Predominanz-Diagramme werden häufig $p\varepsilon$ - oder E_H -Diagramme, seltener auch nach dem Erfinder Pourbaix-Diagramme (Pourbaix, 1963), genannt. Predominanz-Diagramme werden verwendet, um relative Mineralstabilitäten von einigen Mineralphasen in einem zweidimensionalen Diagramm darzustellen (Nordstrom und Munoz, 1994). Dabei werden die Redox-Potentiale ($p\varepsilon$ oder E_H) gegen den pH-Wert aufgetragen. Jedoch variieren die Predominanz-Diagramme sehr stark in Abhängigkeit von der Konzentration und der Ionen-Stärke der beteiligten Elemente (Merkel und Planer-Friedrich, 2008). Die $p\varepsilon$ -Diagramme sind durch die Stabilität des Wassers begrenzt, wobei die obere Grenze durch die Reduktionsreaktion von Wasser gebildet wird,



welche einem $p\varepsilon$ -Wert von $20,78 - \text{pH}$ entspricht. Die untere Grenze des Stabilitätsbereiches bildet die Reduktionsreaktion von Wasserstoff



mit einem $p\varepsilon$ -Wert von 0.

In dieser Arbeit werden bevorzugt die $p\varepsilon$ -pH-Diagramme verwendet, da der größte Vorteil gegenüber E_H -pH-Diagrammen der ist, dass die $p\varepsilon$ -pH-Diagramme eine direkte Funktion des Logarithmus der Aktivitäten der Redox-Paare in der Reaktion sind (Truesdell, 1968). Damit sind die charakteristischen Steigungen proportional zu den stöchiometrischen Koeffizienten der Elektronen und der Hydroxidionen (OH^-), wodurch das $p\varepsilon$ -pH Diagramm in einer Analogie zu anderen Aktivitätsdiagrammen steht (Nordstrom und Munoz, 1994). Der Zusammenhang zwischen $p\varepsilon$ und E_H ist:

$$p\varepsilon = -\log\{e^-\} = \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot E_H \quad (\text{Gl. 7.3.})$$

Hierbei sind F die Faraday-Konstante ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $2,303$ in erster Näherung $\ln(10)$, R die allgemeine Gaskonstante ($8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und T die Temperatur $298,15 \text{ K}$. Wenn alle Konstanten und Faktoren eingesetzt werden, erhält man einen Umrechnungsfaktor von:

$$p\varepsilon \approx 16,9 \cdot E_H \quad (\text{Gl. 7.4.})$$

7.1.1. Sulfate

Die Erstellung der $p\varepsilon$ -pH-Diagramme erfolgte mit sehr geringen Aktivitäten (10^{-3}) von Kupfer und Sulfat bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Unter reduzierenden Bedingungen wird erwartet, dass die Sulfide Chalkosin (Cu_2S) und Covellin (CuS) stabil sind. Diese Minerale können hydrothermal gebildet oder auch in der Zementationszone angereichert werden (Okrusch und Matthes, 2009). Kupfer besitzt außerdem eine große Affinität, als Kupfersulfid in Lösung zu gehen; dadurch kann eine signifikante Menge an Kupfer in reduzierenden Milieus in Böden gespeichert werden, die nicht durch weitere Schwermetalle belastet sind. Bei ansteigenden oxidierenden Bedingungen werden gediegenes Kupfer (Cu) oder Cuprit (Cu_2O) vorgefunden. Bei oxidierenden Bedingungen, die typisch für Oberflächenwässer sind, besitzt Brochantit ein enges Stabilitätsfeld, welches bei leicht sauren Bedingungen ($\text{pH} = 5-7$) besteht (Abb. 7.1. A). Bei niedrigeren pH-Werten ist die wässrige Kupferphase (Cu^{2+}) stabil, und bei höheren pH-Werten ist Tenorit die stabile Phase. Bei erhöhter Kupferaktivität (Abb. 7.1. B) und geringerem pH (4-5) liegt das Stabilitätsfeld von Antlerit. Antlerit ist auch bei höheren Temperaturen ($T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, Abb. 7.1. C) stabil. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 7.1. D ein pH-T-Diagramm für Brochantit und Antlerit dargestellt. Die Gleichgewichtskonstanten für Temperaturwerte, die von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ abweichen, sind mit Hilfe der van't-Hoff-Gleichung (Gl. 7.5.) berechnet worden, da nur für $25 \text{ }^\circ\text{C}$ thermodynamische Daten vorliegen (vgl. Tab. 5.13.). Die hier dargestellte Form der van't Hoff-Gleichung ist die integrierte Form mit den Gleichgewichtskonstanten K_{T_1} und K_{T_2} , der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ (Tabelle 6.9.), der allgemeinen Gaskonstante R sowie den Temperaturen T_1 und T_2 in Kelvin:

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{Gl. 7.5.})$$

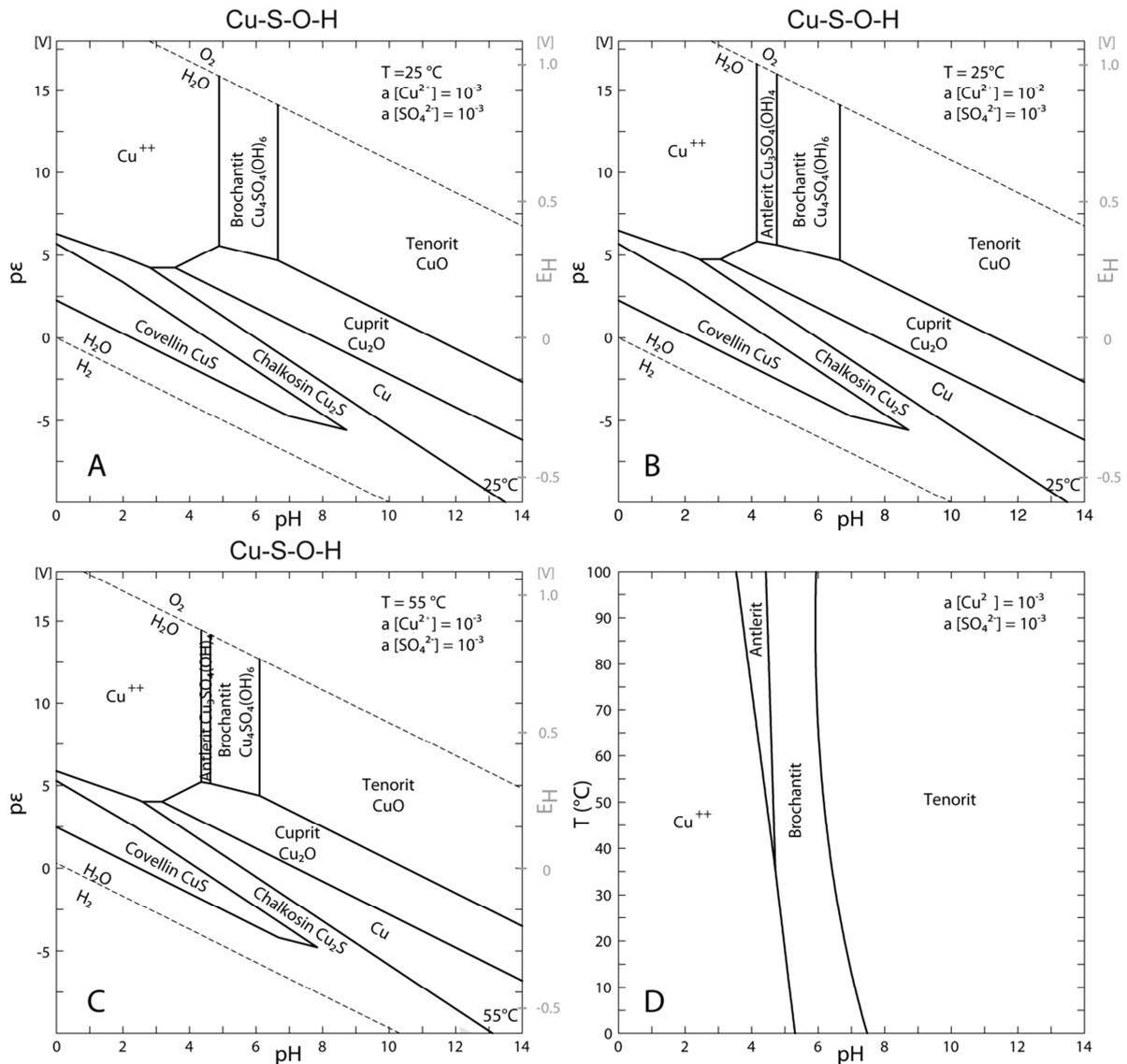


Abb. 7.1.: A bis C – pE-pH-Diagramme bei variierenden Temperaturen und verschiedenen Kupferaktivitäten. D zeigt ein pH-T-Diagramm des Cu-S-O-H-Systems. Die Aktivitäten sind in den Diagrammen gezeigt.

Die Diagramme bestätigen gut die Titrationsversuche (Abb. 3.1.) der Synthesen für Posnjakit und Brochantit. Wie oben schon beschrieben, sind sowohl Langit als auch Posnjakit metastabile Zwischenphasen mit Brochantit als stabile Endphase.

7.1.2. Phosphate und Arsenate

Die pE-pH-Diagramme bei 25 °C des Cu-As-P-S-O-H Systems (Abb. 7.2.) sind mit den gleichen geringen Kupfer- und Sulfat-Aktivitäten berechnet worden wie die des Cu-S-O-H Systems (Abb. 7.1.). Die Aktivität von Arsenat wurde mit 10^{-6} und die von Phosphat mit 10^{-8} angenommen (Abb. 7.2. A). Im reduzierenden Bereich sind die Sulfide Covellin und Chalkosin stabil. Durch steigende oxidierende Bedingungen werden erst gediegenes Kupfer und anschließend Cuprit stabil. In den oberflächennahen Bereichen sind in sauren Wässern ($\text{pH} < 4$) Cu^{2+} bzw. $\text{CuH}_2\text{PO}_4^+$ ($\text{pH} < 1$) stabil. Im Bereich der pH-Werte von 4 bis 5,5 ist Libethenit stabil. An dieses Stabilitätsfeld von Libethenit

schließt sich das Stabilitätsfeld von Olivenit bis zu einem pH-Wert von 8 an. Im alkalischen Bereich (> pH 8) ist Tenorit die stabile Phase. Durch eine Reduzierung der Aktivitäten von Phosphat (10^{-9}) und Arsenat (10^{-7}) um eine Größenordnung (Abb. 7.2. B), verkleinert sich das Stabilitätsfeld von Libethenit (pH 4,5 – 5,5). Das Stabilitätsfeld von Olivenit verschwindet gänzlich, wodurch Brochantit zur predominanten Phase (pH > 5,5 bis < 7) gegenüber Olivenit wird. Tenorit ist weiterhin im alkalischen Bereich stabil.

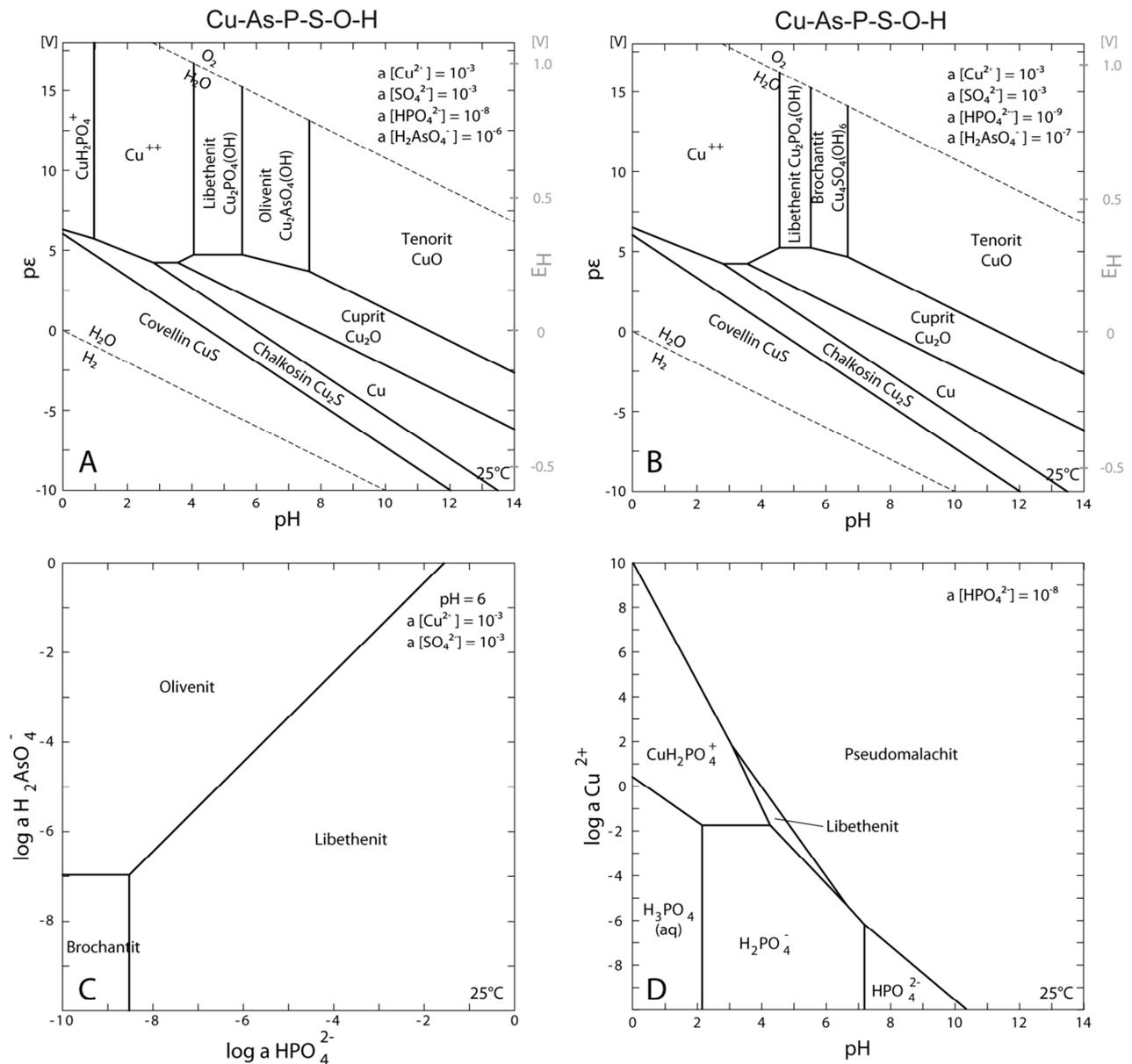


Abb. 7.2.: A und B – pE-pH-Diagramme bei 25 °C, C ist ein Aktivitätsdiagramm von Arsenat und Phosphat, D zeigt die Aktivität von Kupfer gegen den pH-Wert. Die Aktivitäten von Kupfer und Sulfat sind in den Diagrammen A, B und C gleich.

Der Zusammenhang zwischen den Aktivitäten von Arsenat und Phosphat ist bei konstanter Kupfer- (10^{-3}) und Sulfataktivität (10^{-3}) in Abbildung 7.2. C dargestellt. Das Stabilitätsfeld von Libethenit beginnt bei Phosphataktivitäten von $10^{-8,5}$, Olivenit hingegen ist bis zu Arsenaktivitäten von 10^{-7} stabil. Außerhalb der Stabilitätsfelder von Libethenit und Olivenit ist Brochantit die stabile Phase.

In dem Aktivitätsdiagramm (Abb. 7.2. D), welches die Aktivität von Cu^{2+} gegen den pH zeigt, ist eine geringe Phosphataktivität von 10^{-8} angenommen. Das Stabilitätsfeld von Libethenit befindet sich im leicht sauren bis neutralen Bereich (pH 3 - 6) bei Kupferaktivitäten von 10^{-5} bis 10^{+2} . Bei höheren pH-Werten (> 6) sowie höheren Kupferaktivitäten ($a[\text{Cu}^{2+}] > +2$) ist Pseudomalachit die stabile Phase.

Dieses Diagramm bestätigt die Ergebnisse der Hydrothermal-Synthesen (Tab. 3.7.), die zur Synthese von Pseudomalachit führten. Jedoch bildete sich bei pH-Werten > 10 neben Pseudomalachit auch Tenorit aus. Ein Stabilitätsfeld von Tenorit, das diese Bildung von Tenorit erklären würde, wurde in der Abbildung 7.2. D nicht dargestellt.

7.2. Forward-Modellierung

In einem „Forward-Modell“ wird aus einer Wasseranalyse im Zusammenspiel mit pH-Wert, Redox-Potential und Temperatur eine theoretische Mineralvergesellschaftung ermittelt. PhreeqC berechnet zunächst aus den Analysedaten die Konzentration aller theoretisch möglichen in diesem Wasser gelösten Stoffe (engl. species). Diese Spezies sind mit (aq) gekennzeichnet und können einatomige, z. B. $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ oder mehratomige Ionen $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$ und/oder ungeladene Atome oder Moleküle wie $\text{Cu}(\text{OH})_2^0_{(\text{aq})}$ oder $\text{CuSO}_4^0_{(\text{aq})}$ sein (Parkhurst, 1995). Wenn eine wässrige Lösung in Bezug auf ein bestimmtes Mineral gesättigt ist, ist das Löslichkeitsprodukt K_{SP} (Gl. 6.2.) gleich dem Ionenaktivitätsprodukt (IAP) der entsprechenden Spezies in der Lösung, d. h. die Lösung (Wasser) steht mit dem Mineral im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\text{IAP} = K_{\text{SP}} \quad (\text{Gl. 7.6.})$$

oder

$$\text{IAP}/K_{\text{SP}} = 1 \quad (\text{Gl. 7.7.})$$

Der Logarithmus dieses Quotienten wird als Sättigungsindex, SI, bezeichnet:

$$\text{SI} = \log(\text{IAP}/K_{\text{SP}}) \quad (\text{Gl. 7.8.})$$

Also, $\text{SI} = 0$ im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn der $\text{SI} > 0$, bedeutet das, dass die Lösung in Bezug auf das betrachtete Mineral übersättigt ist und das Mineral kann sich aus der Lösung bilden. Wenn der $\text{SI} < 0$ ist, ist das Wasser untersättigt an dem betrachteten Mineral, d. h. dieses Mineral könnte in Lösung gehen. PhreeqC berechnet nun die Sättigungsindizes aller theoretisch möglichen Minerale oder allgemeiner aller chemischen Verbindungen. Damit können hier Aussagen über die Gleichgewichte der Kupferminerale mit den Wässern getroffen werden.

7.2.1. Sättigungsindizes

Für die Forward-Modellierung sind die Messdaten aus den Wasseranalysen L1 – L5 (Tab. 3.9.) in die Eingabedateien von PhreeqC eingetragen worden. Die Eingabedatei für L5 ist exemplarisch in Abbildung 7.3. dargestellt. Die Raute leitet ergänzende Kommentare ein, die zusätzlich als Erklärung in die Eingabedatei hinzugefügt werden können, beispielsweise in Zeile 5 die Leitfähigkeit (LF). Ionen, für die die Analyseergebnisse unterhalb der Nachweisgrenze liegen, wurden nicht mit in die Eingabedatei übernommen.

PhreeqC berechnet anhand der in der Wasseranalyse gemessenen Ionen und der in der

Datenbank vorhandenen Spezies (Ionen, Komplexe, etc.) den Sättigungsindex (Gl. 7.8.) der jeweiligen Minerale. Für die Wässer L1 bis L5 wurden Sättigungsindizes für jeweils insgesamt 374 Minerale ermittelt. Aus diesen 374 Mineralen wurden die Minerale ausgesucht, die auch auf der Halde in Podlipa gefunden bzw. in der Literatur beschrieben wurden (vgl. Tab. 1.1. und Tab. 3.8.). Mit Ausnahme des Kupfersilikates Chrysokoll wurden die Silikate, wie z.B. die Schichtsilikate Biotit oder Illit, die Feldspäte, Quarz usw. ausgeklammert. Demgegenüber wurden die Kupfersulfate Antlerit, Bonattit und Chalkanthit in die Auswahl der Minerale übernommen, die damit folgende 19 Minerale beinhaltet: Antlerit, Azurit, Bonattit, Brochantit, Chalkanthit, Calcit, Chrysokoll, Cu, Cuprit, Dolomit, Ferrihydrit als $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Goethit, Hämatit, Langit, Malachit, Olivenit, Posnjakit, Pyrolusit und Tenorit. In den Ergebnissen fehlen die Phosphat-Minerale Libethenit und Pseudomalachit, da Phosphor in allen Wasseranalysen unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Die Ergebnisse der Forward-Modellierung sind in den Balkendiagrammen 7.4. und 7.5. dargestellt. Die Balken in den Diagrammen repräsentieren den Sättigungsindex der jeweiligen Minerale. Hierbei wurde der Sättigungsindex der Minerale auf einen Wertebereich von -5 bis +5 eingegrenzt. Die Minerale, die mit ihrem Balken an den Rand des Diagramms stoßen, sind bei -5 sehr stark untersättigt bzw. bei +5 sehr stark übersättigt. Es gibt einen Übergangsbereich, der im SI-Bereich von $\pm 0,5$ liegt. Dieser Übergangsbereich bedeutet, dass in den Wässern die Minerale über- bzw. untersättigt sind, sich aber die Minerale nicht notwendigerweise bilden bzw. auflösen müssen (Merkel und Planer-Friedrich, 2008). In den Balkendiagrammen sind zum einen die Wässer L1 und L2 (Abb. 7.4.) und zum anderen die Wässer L3, L4 sowie L5 (Abb. 7.5.) zusammengefasst, da diese aus

```

File Edit View Calculations Help
Input Output Database Grid Chart
1 TITLE Niedere Tatra L-5 / 10/19/2012
2 SOLUTION 1 #Niedere Tatra L-5 / 10/19/2012
3
4 temp 8.4
5 #LF [µS/cm] 263
6 pH 6.43
7 pe 11.06
8 -units mg/L
9 #Al 0.02 # Al < 0.02 ICP-OES
10 Al 0.014 # SD Al 0.0004 ICP-MS
11 #As 0.05 # As < 0.05 ICP-OES
12 As 0.0005 # SD As 0.0002 ICP-MS
13 Ca 13.7 # SD Ca 0.2 ICP-OES
14 Cu 16.732 # SD Cu 0.003 ICP-OES
15 #Fe 0.0004 # Fe < 0.0004 ICP-OES
16 Fe 0.0076 # SD Fe 0.0003 ICP-MS
17 K 4.3 # SD K 0.2 ICP-OES
18 Mg 5.55 # SD Mg 0.03 ICP-OES
19 Mn 0.409 # SD Mn 0.011 ICP-MS
20 Na 2.43 # SD Na 0.03 ICP-OES
21 Ni 0.02883 # SD Ni 0.0001 ICP-MS
22 #P 0.05 # P < 0.05 ICP-OES
23 Pb 0.000571 # SD Pb 0.000008 ICP-MS
24 #Sb 0.1 # Sb < 0.1 ICP-OES
25 Si 5.97 # SD Si 0.02 ICP-OES
26 Zn 0.056 # SD Zn 0.004 ICP-OES
27 #F 0.15 # F < 0.15 IC
28 Cl 4.74 # SD Cl 0.01 IC
29 S(+6) 60.0 # SD Sulfat 0.1 IC
30 N(+5) 9.45 # SD Nitrat 0.02 IC
31 C(+4) 15.86 as HCO3-
32
33 END
34

```

Abb. 7.3.: Die Eingabedatei für die Forward-Modellierung der Wasseranalyse L5.

unterschiedlichen Gewässern stammen (vgl. Kap. 1.2.). L1 und L2 sind Oberflächenwässer, die am unteren Ende der Halde entnommen wurden. L3, L4 und L5 stammen aus einem ehemaligen Bergbaustollen (Jacobs-Stollen), welcher seinen Eingang in der Halde Podlipa hat (Abb. 1.4.). Grundsätzlich nimmt die Kupfer-Konzentration in den Wässern von L1 bis L5 (vgl. Abb. 3.14) zu, wodurch der SI-Wert der Kupferphasen von L1 zu L5 ansteigt.

In der Abbildung 7.4. A ist die Zusammenfassung der SI-Werte der 19 ausgewählten Minerale für die Wässer L1 und L2 gezeigt. Die 19 Minerale sind in die Gruppen Kupferphasen (B), Sulfate (C), Karbonate (D, oben) und eisenhaltige Phasen (D, unten) eingeordnet worden. In Abbildung 7.4. A ist sehr gut zu sehen, dass das Wasser L1 die stärker untersättigten Phasen und die weniger stark übersättigten Phasen besitzt. Diese Beobachtung zieht sich durch fast alle Mineralphasen hindurch. Im Diagramm der Kupferphasen (Abb. 7.4. B) sind die stark übersättigten Kupferphasen Cuprit und Brochantit ($SI > 2$) dargestellt. Weitere weniger stark übersättigte Phasen sind Antlerit, Olivenit, Malachit und Posnjakit, wobei Malachit und Posnjakit in L2 untersättigt sind. Die untersättigten Minerale sind gediegenes Kupfer, Chrysokoll und Langit. Die sehr stark untersättigten Phasen sind Chalkanthit, Azurit und Bonattit. Bei der Betrachtung der sulfathaltigen Minerale (Abb. 7.4. C) zeigt sich, dass Brochantit die stabilste Kupfersulfat-Hydroxid-Phase ist. Im Vergleich zu Brochantit ist Antlerit nur halb so stark übersättigt. Die anderen Kupfersulfat-Hydroxid-Phasen sind Posnjakit und Langit. Posnjakit ist in Wasser L1 untersättigt und in Wasser L2 übersättigt. Langit ist in beiden Wässern untersättigt. Bei den Karbonaten ist nur Malachit im Wasser L2 im Übergangsbereich übersättigt. Im unteren Teil der eisenhaltigen Minerale (Abb. 7.4. D, unten) ist Ferrihydrit in beiden Wässern untersättigt, aber die beiden kristallinen Phasen Hämatit und Goethit sind stark übersättigt. Die Minerale, die in der Nähe dieser Wässer beobachtet wurden, sind vor allem Malachit und Pseudomalachit (Kap. 1.2., Andráš et al., 2012). Neben diesen Phasen wurden als eisenhaltige Phasen Hämatit und Goethit, als Kupferphasen Brochantit, Cuprit und Tenorit gefunden. Posnjakit wurde nicht beobachtet, da diese Phase metastabil in Bezug auf Brochantit ist. Posnjakit dehydriert mit der Zeit und wandelt sich zu Brochantit um – diese Umwandlung wurde sowohl in unseren Laboratorien (Zittlau et al., 2013) als auch von Marani et al. (1995) beobachtet. Olivenit, der in der Modellierung als übersättigte Phase auftritt, wird auf der Halde in Podlipa gefunden (Koděra, 1990). Hingegen wurde Antlerit nicht beschrieben oder identifiziert. Dies liegt in der Stabilität von Antlerit begründet (vgl. Abb. 7.1.). Zum einen ist Antlerit bei geringeren Aktivitäten (10^{-2} , Abb. 7.1. B) stabil, aber vor allem bildet sich Antlerit bei höheren Temperaturen (>35 °C, Abb. 7.1. C, D). Die Forward-Modellierung der Wässer L1 und L2 passt gut zu den Krusten der Gesteine aus Tab. 3.8. mit den Mineralen Hämatit, Goethit, Malachit, Cuprit und Brochantit.

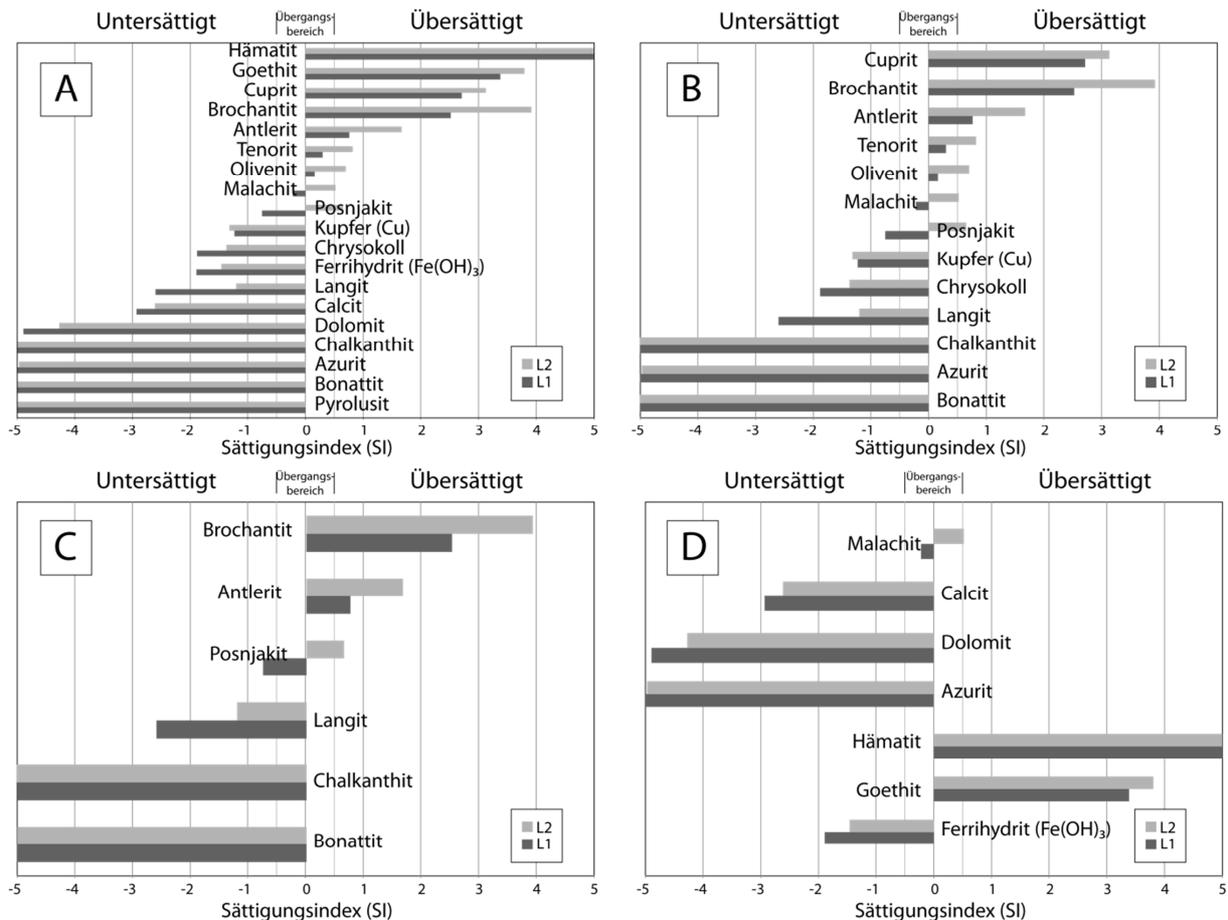


Abb. 7.4.: Balkendiagramme der SI-Werte der Wässer L1 und L2. A zeigt die 19 ausgewählten Minerale (s. Text), die in die Kategorien kupferhaltige Phasen (B), sulfathaltige Phasen (C) und karbonat- bzw. eisenhaltige Phasen (D) unterteilt sind.

Die Wasserproben L3 - L5 stammen aus dem Jacobs-Stollen. Die Kupferkonzentration ist in dem Wasser L5 am höchsten. Die Abbildung 7.5. B zeigt, dass alle Kupfersulfat-Hydroxide übersättigt sind. Langit bewegt sich im Übergangsbereich, ist aber in allen Wässern übersättigt. Dies steht durchaus im Einklang mit den Beobachtungen aus dem Stollen: Langit tritt dort massig auf. Obwohl Posnjakit bzw. Brochantit die thermodynamisch stabileren Phasen im Vergleich zu Langit sind (vgl. Kap. 5.6.), wurden weitere Kupfersulfat-Hydroxide nicht gefunden. Eine Ursache für die Anwesenheit von Langit anstatt des erwarteten Brochantits liegt möglicherweise in einer immer wiederkehrenden Neubildung des Dihydrats, das durch regelmäßige Regenperioden und die damit verbundene Flutung des Stollens entsteht. Die Bildung von Langit ist möglicherweise durch kinetische Effekte bevorzugt.

Das Kupfersilikat Chrysokoll ist auch in diesen Wässern untersättigt. Cuprit und gediegenes Kupfer sind im Vergleich zu den Wässern L1 und L2 stärker untersättigt. Möglicherweise korreliert dieser Zusammenhang mit der verstärkten Bildung der Kupfersulfat-Hydroxide, die durch die $p\text{-}p\text{H}$ -Bedingungen im Stollen stabiler sind als die Minerale Kupfer und Cuprit (vgl. Abb. 7.1. A). Weitere Kupfersulfat Phasen wie Chalkanthit oder Bonattit (Abb. 7.5. C) sind auch in diesen Wässern stark untersättigt.

Im Diagramm 7.5. D ist Malachit als einziges Karbonat-Mineral übersättigt. Die Eisenphasen in dem unteren Teil des Diagramms D sind ähnlich stark an Hämatit und Goethit übersättigt wie in den Wässern L1 und L2. Die niedrigere Eisenkonzentration in Wasser L5 wird durch die stärker untersättigte Phase Ferrihydrit dargestellt (Abb. 7.5. A). Auch zeigt das Manganmineral Pyrolusit in dem Wasser L5 eine stärkere Untersättigung im Vergleich zum Wasser L4, während Pyrolusit in Wasser L3 übersättigt ist. Möglicherweise besteht hier eine Korrelation zwischen Mangan und Eisen, wodurch die starke Untersättigung der Phasen Ferrihydrit und Pyrolusit korreliert.

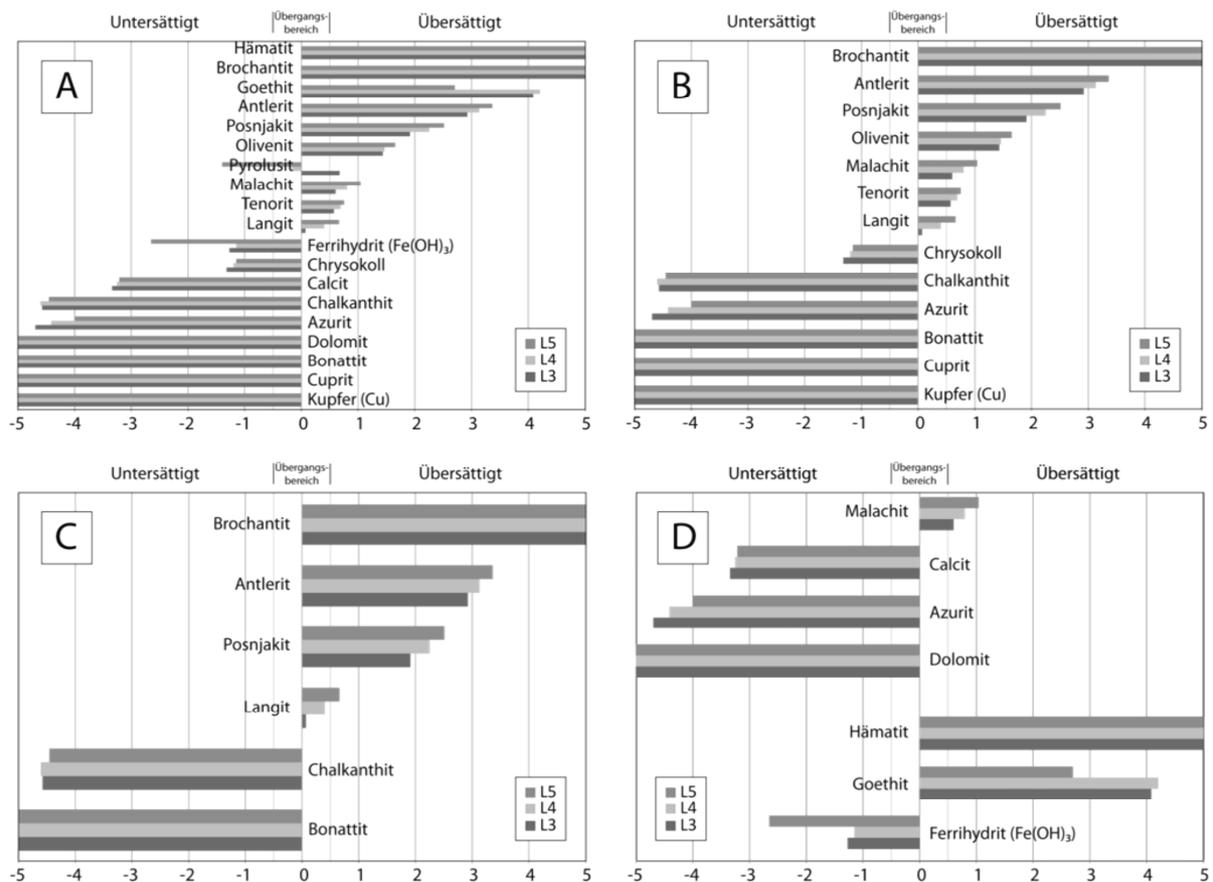
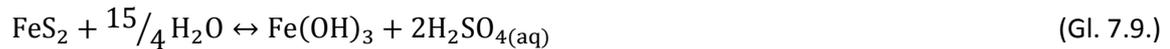


Abb. 7.5.: Die Balkendiagramme der SI-Werte der Wässer L3, L4 und L5. A zeigt die 19 ausgewählten Minerale (s. Text), die in die Kategorien kupferhaltige Phasen (B), sulfathaltige Phasen (C) und karbonat- bzw. eisenhaltige Phasen (D) unterteilt sind.

7.2.2. Verwitterung von Pyrit und Chalkopyrit

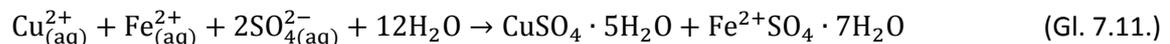
Sekundäre bzw. tertiäre Minerale werden in Bergbaugebieten häufig durch saure Grubenwässer (acid mine drainage, AMD) gebildet. Diese Grubenwässer entstehen, wenn sulfidische Minerale mit Sauerstoff und meteorischem Wasser in Kontakt kommen, wie beispielsweise auf Bergbauhalden. Mit der Zeit entstehen Schwefelsäure und Ferrihydrit (Stellvertreter für ein Eisen-Oxyhydroxid, dessen Formel jedoch umstritten ist, Gilbert et al., 2013) bei der Verwitterung von Pyrit mit Wasser:



Bei der Verwitterung von Chalkopyrit entstehen eisen- und kupferhaltige Wässer (Chou et al., 2013),



aus denen sich bei oxidierenden und zunehmenden pH-Bedingungen (>5) sekundäre Eisen- und/oder Kupferminerale bilden können. Eine mögliche Bildungsreaktion der Minerale Chalkanthit und Melanterit wurde von Chou et al. (2013) als



beschrieben.

Im Folgenden sollen Modelle berechnet werden, die sowohl die Verwitterung der primären Sulfide auf der Halde in Ľubietová widerspiegeln als auch die Bildung der Kupfersulfat-Hydroxide Antlerit, Brochantit, Posnjakit und Langit zeigen. Für eine detaillierte Darstellung der Reaktionsschritte und der damit verbundenen SI-Werte wurden die beteiligten Minerale jeweils mit 2 mg pro Schritt aufgelöst. Die verwendeten Sulfide sind Pyrit und Chalkopyrit. Dabei ist Chalkopyrit auch ein Stellvertreter für weitere Kupfersulfide, die in Ľubietová gefunden wurden, so z. B. Chalkosin (Cu_2S), Cubanit (CuFe_2S_3), Bornit (Cu_5FeS_4), Tetrahedrit ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). Diese zuletzt genannten Sulfide sind nicht in der LLNL-Datenbank enthalten.

Die Modelle zeigen die Verwitterung von 1 g Pyrit und 1 g Chalkopyrit in einem Liter Wasser. Die standardmäßige Einstellung des berechneten Wassers ist in PhreeqC $\text{pH} = 7$ und $\text{pe} = 4$. In der Modellierung wurde mit einer Temperatur von 8 °C gerechnet, da die Wassertemperaturen des Langit-Stollens zwischen 8,0 und 8,4 °C variierten (Tab. 3.9., L3 - 5). Die jeweilige Auflösungsreaktion wurde in 500 Schritten durchgeführt. Um die Sulfide aufzulösen, wurden in jedem Reaktionsschritt oxidierende Bedingungen vorgegeben, wodurch das Wasser mit Sauerstoff äquilibriert wurde. Durch die Zugabe der Sulfide sinkt der pH-Wert der Lösung auf 2 (Verwitterung \Rightarrow AMD, vgl. Abb. 7.6., 7.7.). Nachdem sich Pyrit und Chalkopyrit aufgelöst hatten (nach 1000 Schritten), wurde die Lösung mit Karbonat neutralisiert bzw. gepuffert, um eine Erhöhung des pH-Wertes zu erreichen. Die Neutralisation bzw. pH-Erhöhung erfolgte mit 4 g Dolomit (in 2000 Schritten), da dieses Karbonat-Mineral auf der Halde gefunden wurde (vgl. Kap. 1.2.). Die Erhöhung des pH-Wertes erfolgte so lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Dolomit und der Lösung einstellte.

In dem Ergebnis der ersten Modellierung (Abb. 7.6.) zeigt der SI-Wert der Minerale an, wie sich ihre Stabilitäten in dem Wasser ändern würden, wenn die Minerale unabhängig voneinander aus der Lösung ausfallen würden. In der darauffolgenden Modellierung (Abb. 7.7.) wird gezeigt, welchen Einfluss die Bildung der Minerale untereinander hat.

Modell 1

Die Resultate des ersten Modells sind in Abbildung 7.6. dargestellt, in A ist der Verlauf aller Phasen gezeigt. Die weiteren Diagramme Abb. 7.6. B – D zeigen Ausschnitte aus der Abbildung 7.6. A. Diese Ausschnitte sind: Eisenphasen (B), Kupferphasen (C) und Karbonate mit ausgewählten Sulfaten (D). In allen Diagrammen sind Langit und der pH gezeigt. Die Modellierung beginnt mit der Auflösung von Pyrit (Schritt 0 – 500) in Wasser (Abb. 7.6. A, B). Durch die Bildung von Schwefelsäure (s. Gl. 7.9.) fällt der pH auf einen Wert von ca. 2. Gleichzeitig beginnen die Phasen Hämatit, Goethit und Ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), dabei sind Hämatit und Goethit stark übersättigt ($\text{SI} > 5$), wohingegen Ferrihydrit untersättigt ist (< -3). Durch die Zugabe von Chalkopyrit (Schritt 500 – 1000) in die Lösung ändern sich die Sättigungsindizes der eisenhaltigen Phasen nur leicht zum Positiven, während der pH-Wert sich kaum ändert. Während der ganzen Modellierung sind die SI-Werte von Pyrit bei ca. -250 bzw. Chalkopyrit bei ca. -260. Durch die beginnende Verfügbarkeit von Kupfer und Sulfat in der Lösung starten die SI-Kurven der Kupferphasen (Abb. 7.6. A, C) und steigen im weiteren Verlauf stark an. Der Anstieg der SI-Werte umfasst mehr als 10 SI-Einheiten, aber die Kupferphasen bleiben stark untersättigt. Erst durch die Zugabe von Dolomit (Schritt 1000 – 3000) in die Lösung überschreiten einige SI-Werte der Kupferminerale die Null-Linie. Bei einem pH-Wert von 3,7 beginnt Ferrihydrit aus der Lösung auszufallen bzw. ins Gleichgewicht zu kommen und übersteigt als erste Phase die Null-Linie des SI. Im weiteren Verlauf erreichen bzw. überschreiten dann Antlerit (pH = 4,6), Brochantit (pH = 4,7), Posnjakit (pH = 5,1), Langit (pH = 5,5), Tenorit (pH = 5,6) und Malachit (pH = 5,9) den Gleichgewichtszustand. Tenorit und Malachit laufen asymptotisch gegen einen SI-Wert von 3,5 (Tenorit) bzw. einen SI-Wert von 6 (Malachit). Die Kupfersulfat-Hydroxide (Ant, Bro, Pos, Lang) erreichen bei steigendem pH-Wert ein Maximum bei einem pH-Wert von 7,9. Bei der beginnenden Zugabe des Dolomits beginnt der pH-Wert erst langsam und dann immer stärker zu steigen, bis er schließlich nach 4 mg (3000 Schritte) einen Wert von 9 erreicht. Durch die Zugabe von Dolomit gelangen Ca^{2+} , Mg^{2+} und CO_3^{2-} in die Lösung, dies markiert den Beginn der SI-Kurven von Anhydrit, Malachit und Dolomit. Dabei sind Malachit und Dolomit stark untersättigt. Anhydrit ist auch untersättigt und steigt langsam im Verlauf an, bleibt aber bis zum Ende untersättigt (Abb. 7.6. A, D). Auch die Kupfersulfate Chalkanthit und Bonattit bleiben während der Zugabe von Dolomit den ganzen Verlauf untersättigt.

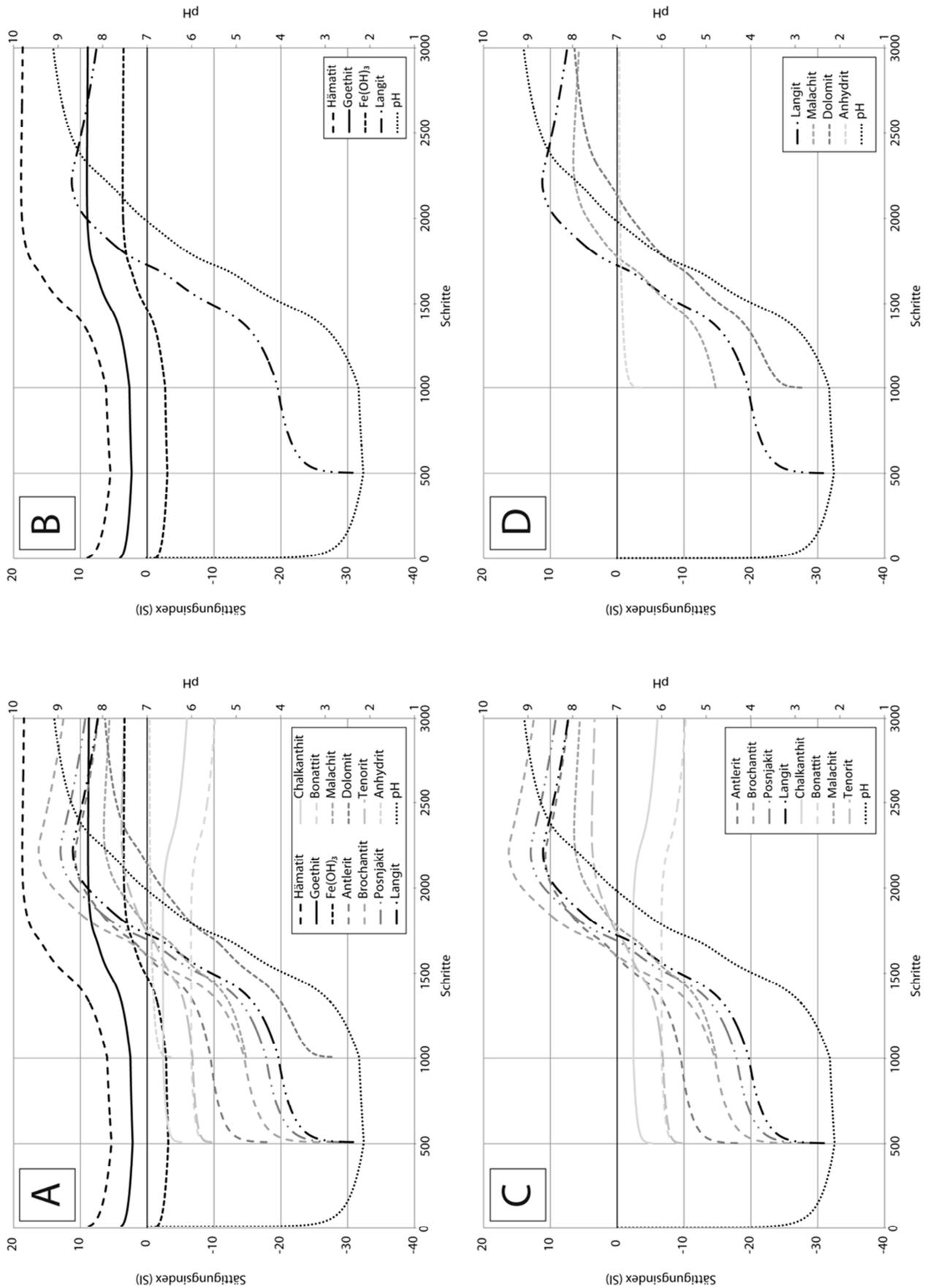


Abb. 7.6.: Modellrechnung von 1g Pyrit (Schritte 0 – 500) mit 1g Chalkopyrit (Schritte 500 – 1000) und 4 g Dolomit (Schritte 1000 – 2000). A stellt den Verlauf der SI-Werte der gezeigten Phasen dar. Die weiteren Diagramme B-D zeigen Ausschnitte aus A. Diese Ausschnitte sind: Eisenphasen (B), Kupferphasen (C) und Karbonate mit ausgewählten Sulfaten (D). Pyrit und Chalkopyrit sind stark untersättigt und deswegen nicht dargestellt.

Die Modellierung zeigt, dass nur durch die Verwitterung von Pyrit und Chalkopyrit weder Kupfersulfate wie Bonattit und Chalkanthit noch Kupfersulfat-Hydroxide wie Antlerit, Brochantit, Posnjakit und Langit gebildet werden können. In jedem Fall muss der pH-Wert erhöht bzw. gepuffert werden, um Kupfersulfat-Hydroxide zu bilden. Die Überlegungen, dass sich aus den Verwitterungsprodukten von Chalkopyrit Bonattit bzw. Chalkanthit bilden könne (Chou et al., 2013), konnten mit dieser Modellierung nicht bestätigt werden. Es zeigt sich, dass die Kupfersulfat-Hydroxide gegenüber den Kupfersulfaten bei zunehmendem pH-Wert stabiler sind. Dabei ist Brochantit das thermodynamisch stabilste Kupfersulfat-Mineral.

Modell 2

Für eine mögliche Erklärung, wie sich Langit im Stollen aus primären Mineralen wie Pyrit und Chalkopyrit gebildet haben könnte, wurden einige Parameter im Vergleich zum ersten Modell verändert. Da im Stollen vor allem Langit gefunden wird, ist davon auszugehen, dass die Lösung in Bezug auf dieses Mineral übersättigt ist oder zumindest im Gleichgewicht steht. Für die Modellierung wurde daher die Randbedingung festgelegt, dass Langit aus der Lösung ausfallen muss, wenn er sich im Gleichgewicht ($SI = 0$) mit der Lösung befindet. Der SI-Wert bleibt dann konstant gleich 0. In den Stollenwässern wurden sehr geringe Eisenkonzentrationen nachgewiesen, Eisenminerale wurden im Stollen nicht gefunden. Allerdings befindet sich Eisen durch die angenommene Verwitterung von Pyrit und Chalkopyrit im System (siehe Modell 1). Aus diesem Grund wurde Ferrihydrit ($Fe(OH)_3$) stellvertretend für weitere eisenhaltige Minerale, sobald es das Gleichgewicht mit der Lösung erreicht, ausgefällt, so dass der SI-Wert nicht weiter steigen kann ($SI = 0$). Um in Einklang mit der Naturbeobachtung zu stehen, muss die Ausfällung der Eisenminerale daher stattgefunden haben, bevor das Wasser den Stollen erreicht hat.

Die Resultate des Modells 2 sind in Abbildung 7.7. dargestellt. Entsprechend der Abbildung 7.6. ist auch hier in A der Verlauf aller Phasen gezeigt sowie die Ausschnitte Eisenphasen in B, Kupferphasen in C und Karbonate mit ausgewählten Sulfaten in D. Auch wird der SI-Wert des Langits und der pH in allen Diagrammen gezeigt. Das erste Modell (Abb. 7.6.) und dieses zweite Modell (Abb. 7.7.) unterscheiden sich bis zur Zugabe von Dolomit nicht. Sobald Ferrihydrit in das Gleichgewicht mit dem Wasser eintritt, ändern sich die Sättigungsindizes der weiteren Eisenphasen von Hämatit ($SI = +11,6$) und Goethit ($SI = -5,4$) nicht weiter. Durch die Bildung des Ferrihydrits stabilisiert sich der pH-Wert bei 3,7. Dieser Effekt, dass der pH-Wert für einige Zeit nahezu unverändert bleibt, obwohl weiterhin Dolomit hinzugegeben wird, liegt in der Aufnahme des Hydroxidions (OH^-), dass für die Bildung des Eisenhydroxids aus der Lösung entnommen wird. Durch diese Abnahme der Hydroxidionen bleiben Protonen (H^+) in der Lösung zurück ($H_2O - OH^- = H^+$), wodurch die Zugabe des Karbonats neutralisiert wird. Dieser Effekt hält solange an, bis die Pufferwirkung nachlässt, dann

steigt der pH-Wert abrupt weiter an. Durch den abrupten Anstieg des pH-Wertes erreichen die Kupfersulfat-Hydroxide früher als im ersten Modell (Abb. 7.7. C) aber nahezu gleichzeitig bei einem pH von 5,5 das Gleichgewicht. Bei der Gleichgewichtsreaktion von Langit tritt der oben beschriebene Effekt ein zweites Mal auf, jedoch dauert hier die Pufferung des pH-Wertes nicht so lange an wie beim Ferrihydrit. Mit der Erreichung des Gleichgewichtes von Langit erreichen die Minerale Posnjakit (SI = 1,8) und Brochantit (SI = 5,1) konstante übersättigte SI-Werte. Die Kupfersulfate Bonattit und Chalkanthit zeigen in diesen Diagrammen ein ähnliches Verhalten wie in dem ersten Modell – sie sind wie auch Anhydrit untersättigt. Auch die Übersättigung der Minerale Tenorit und Malachit zeigt keine deutlichen Veränderungen im Vergleich zum ersten Modell.

Obwohl im Stollen vor allem Langit gefunden wurde, ist die thermodynamisch stabilere Phase Brochantit. Eine mögliche Ursache könnten kinetische Effekte sein, die die wasserreichere Phase Langit gegenüber Brochantit bevorzugen. Durch eine wiederholte Neubildung des Langits kann es zu keiner Dehydrierungsreaktion von Langit zu Posnjakit oder Brochantit kommen. Diese wiederholte Neubildung kann durch periodische Wasserschwankungen entstehen, indem meteorisches Wasser in den Stollen eindringt. Verschiedene Möglichkeiten, welchen Weg das meteorische Wasser in den Stollen gefunden hat und welche Minerale dabei gebildet oder gelöst worden sind, sind in Kapitel 7.3. „Inverse Modellierung“ aufgezeigt.

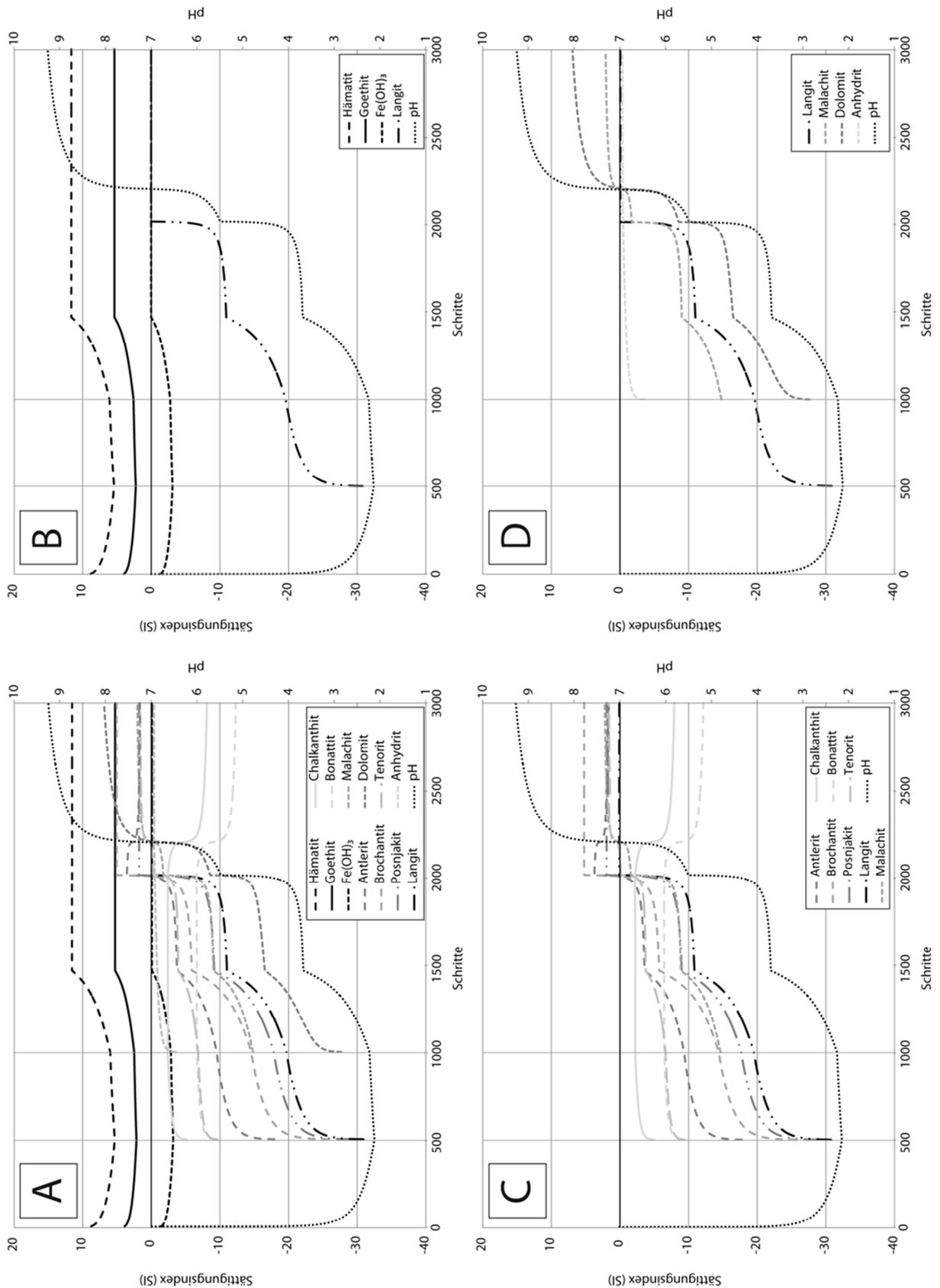


Abb. 7.7.: Modellrechnung von 1g Pyrit (Schritte 0 – 500) mit 1g Chalkopyrit (Schritte 500 – 1000) und 4 g Dolomit (Schritte 1000 – 2000). In Abb. A ist gezeigt, wie die ausgefallenen Phasen die SI-Werte aller Phasen beeinflussen. Die weiteren Diagramme B-D zeigen Ausschnitte aus Abbildung A. Diese Ausschnitte sind: Eisenphasen (B), Kupferphasen (C) und Karbonate mit ausgewählten Sulfaten (D). Pyrit und Chalkopyrit sind stark untersättigt und deswegen nicht dargestellt.

7.2.3. Verwitterung von Hydroxylapatit und Chalkopyrit

Ein mögliches Szenario, das zur Bildung der Kupferphosphatminerale Libethenit und Pseudomalachit führen könnte, wird im Folgenden vorgestellt. In dieser Modellierung (Abb. 7.9.) wurden virtuell schrittweise 4 mg Hydroxylapatit und anschließend 0,5 g Chalkopyrit in einem Liter Wasser gelöst. Jeder Reaktionsschritt der verwitternden Minerale wurde mit Sauerstoff und Kohlendioxid äquilibriert, um oberflächennahe Bedingungen zu simulieren. Als Ausgangsmineral wurde zum einen Chalkopyrit gewählt, da es eines der wichtigsten primären Kupferminerale ist und als Stellvertreter für weitere Kupfersulfide in der Datenbank steht (vgl. Kap. 7.3.). Zum anderen wurde

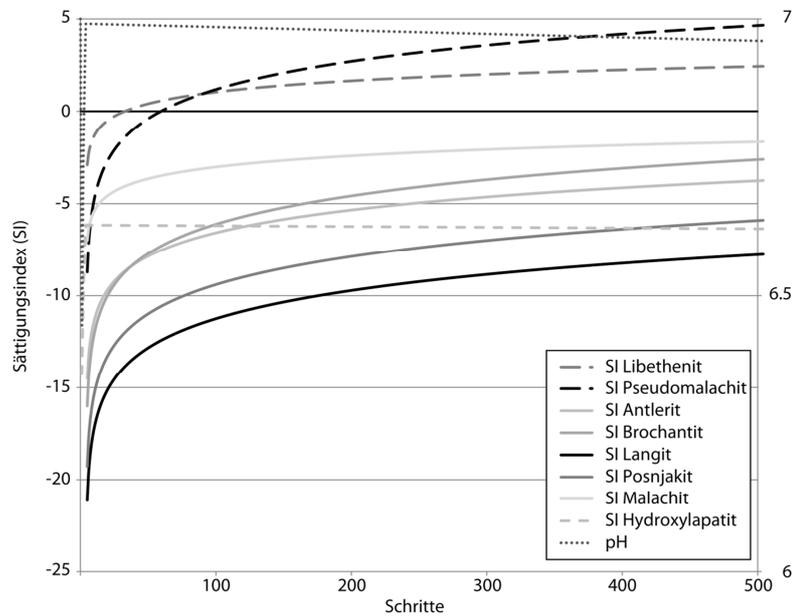


Abb. 7.8.: Verwitterungsmodellierung von 4 mg Hydroxylapatit (Schritte 0 – 4) mit 0,5 g Chalkopyrit (Schritte 5 – 500).

Hydroxylapatit mit bis zu 10-mal geringeren Mengen im Vergleich zu Chalkopyrit in die Modellierung einbezogen, da Apatit nur akzessorisch in den Grauwacken enthalten war.

Die Ergebnisse der Modellierung und der damit verbundene Verlauf der Sättigungsindizes-Kurven von Hydroxylapatit sowie den Cu-Phosphaten, Cu-Sulfaten und Malachit sind in Abbildung 7.9. dargestellt. Zu Beginn der Modellierung hat die Lösung einen pH-Wert von 7. Durch die Zugabe des Hydroxylapatits fällt der pH-Wert unter 6,5. Es zeigt sich, dass der SI-Wert des Apatits bei 4 mg an gelöstem Mineral untersättigt ist (SI = -6,1). Durch die Zugabe von Chalkopyrit erhöht sich die Kupferkonzentration in dem Wasser und die Kupferminerale zeigen ihren Sättigungsindex in dem Diagramm. Nach der Zugabe von 29 mg Chalkopyrit in die Lösung ist Libethenit im Gleichgewicht mit der Lösung. Erst nach 56 mg Chalkopyrit ist auch das Gleichgewicht zwischen Pseudomalachit und der Lösung erreicht. Bei weiterer Erhöhung der Kupferkonzentration (94 mg) steigt der SI-Wert über den des Libethenits, d. h. Pseudomalachit wird stabiler als Libethenit.

Diese Modellierung ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Diagramm, in dem der $\log K(\text{Cu}^{2+})$ gegen den pH aufgetragen ist (Abb. 7.2. D). In diesem Stabilitätsdiagramm wie auch in der Modellierung wird gezeigt, dass bei einem pH-Wert zwischen 6,5 und 7 sowie einsetzender Kupferkonzentration ($\log K(\text{Cu}^{2+}) = -5$) Libethenit die stabilere Phase ist. Wenn die Konzentration den Wert von $\log K(\text{Cu}^{2+}) \approx -4$ überschreitet, wird Pseudomalachit stabiler. In Bezug auf die Halde in

Podlipa ist es fraglich, ob sich der Apatit unter diesen oberflächennahen Bedingungen auflöst, damit Libethenit oder Pseudomalachit gebildet werden können. In den Wasseranalysen (Tab. 3.9.) wurde gezeigt, dass die Phosphatkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag. Daher erscheint eine Bildung von Phosphatmineralen aus diesen Wässern unwahrscheinlich.

7.3. Inverse Modellierung

Die inverse geochemische Modellierung wird genutzt, um die Entstehungsgeschichte von Wässern und Grundwässern zu beschreiben. Hierbei wird mindestens ein Punkt in einem Aquifer beprobt und von diesem Punkt entgegen (invers) der Fließrichtung ein weiterer Punkt hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung berechnet.

Das Szenario

Das Szenario zur Frage: *Wie entstand das Stollenwasser L5?* wurde wie folgt entwickelt (Abb. 7.9.): Es regnet in Podlipa und das *Regenwasser* läuft über die Halde und trifft auf *Gesteine*, die in oxidierender Umgebung verwittern. Bei diesem Prozess werden Minerale gelöst und gebildet, die schließlich zur chemischen Zusammensetzung des Wassers L5 (*Abfluss*) im Stollen führen. Aus diesem Wasser (*Abfluss*) bildet sich Langit (*Minerale*) im Stollen. Der Langit-Stollen befindet sich im Übergangsbereich zwischen hypogener und supergener Zone (vgl. Kap. 1.2, Abb. 1.3.). Daher ist es nicht eindeutig, ob an der Bildung des Wassers L5 primäre Minerale und/oder sekundäre Minerale beteiligt sind. Eine Aufklärung dieses Sachverhaltes, ob primäre und/oder sekundäre Minerale an der Bildung des Wassers L5 beteiligt sind, sollte mit Hilfe der Inversen Modellierung zumindest ansatzweise möglich sein.

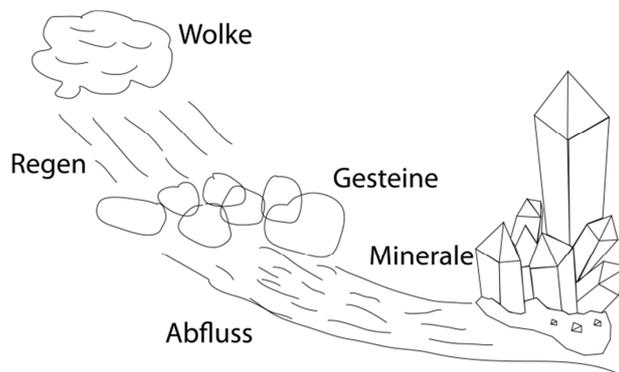


Abb. 7.9.: Szenario der Inversen Modellierung. Lösen von Mineralen (Gesteine) auf einer Halde durch Regen und (Neu-) Bildung sekundärer Minerale durch den Haldenabfluss an anderer Stelle.

Das Modell

In PhreeqC ist es in der Inversen Modellierung nicht möglich, eine Berechnung durchzuführen, die in dem Ausgangswasser (Regen) keine Element-Konzentration enthält (Parkhurst, 1995). Daher wurde exemplarisch für die Regenwasseranalyse die Niederschlagsmessung aus Oklahoma (USA, Tab. 7.1., Parkhurst, 1995, Beispiel 4) verwendet. Dabei ist es für das *Regenwasser* nur wichtig, dass es sich um ein gering mineralisiertes Wasser handelt. Die Inverse Modellierung mit PhreeqC basiert auf der

Berechnung geochemischer molarer Differenzmodelle (engl. mole-balance), die den Phasentransfer von Gasen und Mineralen beschreiben. Für eine gute Modellierung ist daher eine gute Mineralbeschreibung von großer Bedeutung. Alle in das Modell eingehende Mineralphasen sollten vorhanden (gewesen) sein (Zhu und Anderson, 2002). Die *Gesteine* in diesem Modell werden durch die in Tabellen 1.1. und 3.8. aufgelisteten Minerale repräsentiert. Jedoch sind nicht alle Minerale, die in Podlipa gefunden wurden, in der LLNL-Datenbank enthalten. Daher sind in Tabelle 7.2. noch einmal alle für die Inverse Modellierung in Betracht kommenden Minerale zusammengefasst; Minerale, die nicht in der erweiterten LLNL-Datenbank enthalten sind, sind kursiv geschrieben. An Hand der Minerale, die in der Datenbank enthalten sind, wurden die Eingabedateien der Inversen Modellierung aufgestellt. Zusätzlich wurden einige weitere Minerale in die Modellierung einbezogen und andere gelöscht: Halit, der nicht auf den Halden und im Stollen gefunden oder beschrieben worden ist, wurde in die Modellierung mit aufgenommen, um eine Senke für Natrium und Chlorid in den Modellen zu bilden. Weitere einbezogene Minerale sind Verwitterungsprodukte von Feldspäten, wie Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Na-Montmorillonit ($\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Baryt (BaSO_4) hingegen wurde aus der Modellierung entfernt, weil kein Barium in der Wasseranalyse gemessen wurde. Azurit wurde ebenso wenig in die Modellierung einbezogen, da er einerseits in der Forward-Modellierung (Abb. 7.4. und 7.5.) stark untersättigt ist und andererseits metastabil zu Malachit ist, der stellvertretend für alle Kupferkarbonat-Hydroxide in die Eingabedateien übernommen wurde. Da Posnjakit metastabil zu Brochantit ist, wurde letztgenanntes Mineral stellvertretend für beide Cu-Sulfate in die Modellierung übernommen. Ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) wurde auf den Halden nicht explizit gefunden, jedoch als Stellvertreter für die Eisenhydroxide und -oxide Limonit (Koděra et al., 1990), Goethit und Hämatit übernommen. Ferrihydrit ist sowohl als Precursor für Hämatit bekannt (Jambor und Dutrizac, 1998) als auch als eine mögliche Eisenquelle für Goethit (Jambor und Dutrizac, 1998).

Elemente	mg/l
pH	5.5
Temperatur (°C)	25.0
K	0.036
Mg	0.043
Na	0.141
C(4)	0.1
Cl	0.236
N(-3)	0.208
N(5)	0.237
S(6)	1.3

Eine weitere Änderung der Eingabedateien erfolgte durch das „Auskommentieren“ der Blei-, Nickel- und Zink-Konzentration in der Wasseranalyse L5, da für diese Elemente zwar Minerale auf der Halde gefunden wurden (Tab. 7.2.), aber keine dieser Minerale in der Datenbank enthalten waren. In der Wasseranalyse wurden auch Elemente gemessen, die unterhalb der Nachweisgrenze der Analyseräte lagen. Diese Elemente sind P (0,05 mg/l), Sb (0,1 mg/l) und F (0,15 mg/l). Für die Modellierung wurden diese Elemente ausgeklammert. Eine Ausnahme bildet hierbei jedoch der Phosphor. Da Pseudomalachit neben Malachit das am häufigsten auftretende, sekundäre Kupfermineral auf der

Halde darstellt (Andráš et al, 2012) und darüber hinaus Libethenit und Apatit gefunden wurden (vgl. Kap. 7.4.), sind diese Phosphorphasen und der Phosphor mit in die Eingabedateien übernommen

Tabelle 7.2.: Zusammenfassung der Mineralvergesellschaftung, die auf der Halde in Ľubietová (Podlipa) gefunden wurde. Kursiv geschriebene Minerale sind nicht in der LLNL-Datenbank enthalten.

Name	Summenformel	Name	Summenformel
Kupfer (ged.)	Cu	Baryt	BaSO ₄
<i>Troilit</i>	<i>FeS</i>	Brochantit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
Pyrit	FeS ₂	Posnjakit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·H ₂ O
Arsenopyrit	AsFeS	Langit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·2H ₂ O
Chalkopyrit	CuFeS ₂	<i>Cyanotrichit</i>	<i>Cu₄Al₂SO₄(OH)₁₂·2H₂O</i>
<i>Engargit</i>	<i>Cu₃AsS₄</i>	<i>Chalkophyllit</i>	<i>Cu₁₈Al₂(SO₄)₃(AsO₄)₃(OH)₂₇·33H₂O</i>
<i>Tennantit</i>	<i>Cu₁₂As₄S₁₃</i>	Libethenit	Cu ₂ PO ₄ (OH)
<i>Tetrahedrit</i>	<i>(Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃</i>	Pseudomalachit	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄
<i>Galenit</i>	<i>PbS</i>	Hydroxylapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
Tenorit	CuO	Malachit	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
Cuprit	Cu ₂ O	Azurit	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Hämatit	Fe ₂ O ₃	<i>Aurichalcit</i>	<i>(Zn,Cu)₅(CO₃)₂(OH)₆</i>
Goethit	FeO(OH)	Dolomit	(Mg,Ca)CO ₃
<i>Limonit</i>	<i>FeO(OH)·nH₂O</i>	<i>Ankerit</i>	<i>CaFe(CO₃)₂</i>
Ferrihydrit	Fe(OH) ₃	Olivenit	Cu ₂ (AsO ₄)(OH)
Pyrolusit	MnO ₂	<i>Euchroit</i>	<i>Cu₂(AsO₄)(OH)·3H₂O</i>
<i>Pyrochroit</i>	<i>Mn²⁺(OH)₂</i>	<i>Pharmakosiderit</i>	<i>KFe₄(AsO₄)₃(OH)₄·6-7H₂O</i>
<i>Mikasait</i>	<i>Fe³⁺Mn³⁺(SO₄)₃</i>	<i>Annabergit</i>	<i>Ni₃(AsO₄)₂·8H₂O</i>
<i>Bermanit</i>	<i>Mn²⁺Mn₂³⁺(PO₄)₂(OH)₂·4H₂O</i>	<i>Erythrin</i>	<i>Co₃(AsO₄)₂·8H₂O</i>
Quarz	SiO ₂	Chrysokoll	CuSiH ₄ O ₅
<i>Plagioklas-Mischungsreihe: Albit-Anorthit</i>		<i>Hemimorphit</i>	<i>Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O</i>
Albit	Na ₂ AlSi ₃ O ₈		
Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈		
Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂		
<i>Biotit-Mischungsreihe: Phlogopit – Annit</i>			
Phlogopit	KMg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂		
Annit	KFe ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂		
Illit	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂		

worden. Da Phosphor unterhalb der Nachweisgrenze liegt, soll der in die Modellierung eingehende Wert des Phosphors keinesfalls oberhalb der Nachweisgrenze liegen, weshalb die Unsicherheit des Messwertes mit null Prozent angegeben wurde. Für alle anderen Elemente der Wasseranalyse L5 wurde die doppelte prozentuale Standardabweichung der Messwerte verwendet. Die Regenwasseranalyse enthielt keine Unsicherheiten der Messwerte, daher wurden hierfür in der Regel auch keine Fehlerangaben in Berechnungen einbezogen. Ausnahmen sind lediglich Na (7 %), N⁵⁺ (4 %) und S (5 %). Aus dieser Festlegung der Unsicherheiten resultierte in allen berechneten Modellen ein

festes Regenwasser: Stollenwasser-L5-Verhältnis von 22,12:1. Für den Ladungsausgleich („charge“) in der Modellierung wurde anstelle von Chlorid Sulfat verwendet, da Sulfat die höchste Konzentration der Anionen in der Wasseranalyse darstellt und daher den Ausgleich für die Kationen bildet. Zudem wurde in der Modellierung eine Toleranz von 10^{-9} verwendet, weil zum einen die geringsten Konzentrationen in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ eingeschlossen wurden und zum anderen so genannte „Roundoff Errors“ (Rundungsfehler) vermieden wurden, die bei geringeren Toleranzen (10^{-10}) entstanden. Für die Modellierung wurden zwei Szenarien gewählt, zum einen die Verwitterung von primären Mineralen und zum anderen die Verwitterung von sekundären Mineralen (siehe Tab. 7.3.). Hierfür wurden gediegenes Kupfer und Cuprit bei den primären Mineralen eingeordnet und Tenorit bei den sekundären Mineralen. Die Einordnung erfolgt nach den $p\epsilon$ -pH-Diagrammen (Abb. 7.1., 7.2.), in denen Kupfer deutlich im reduzierenden Bereich liegt und Cuprit direkt anschließt, jedoch unterhalb der sekundären Minerale wie beispielsweise Malachit und Brochantit liegt. Tenorit wurde hingegen zu den sekundären Mineralen hinzugeordnet, da es im oxidierenden Bereich liegt und in einem ähnlichen $p\epsilon$ -Werte-Bereich wie beispielsweise Brochantit stabil ist (vgl. Abb. 7.1. A). Bei beiden Ansätzen wurden die in Tabelle 7.3. unter „Silikate“ bzw. „weitere Minerale“ aufgelisteten Minerale in die Modellierung einbezogen. Im ersten Szenario wurde als Randbedingung festgelegt, dass die primären Minerale sich auflösen sollen. Sowohl in den Eingabedateien der primären als auch der sekundären Minerale wurde Langit als ausfällend definiert, da sich im Stollen vor allem Langit bildete. Von den Silikaten wurden die Glimmer (Muskovit, Phlogopit, Annit) und die Feldspäte (Albit und Anorthit) als auflösend definiert. Die „weiteren Minerale“ wurden vor allem für Senken oder Quellen bestimmter Elementkonzentrationen genutzt, so fungierte zum Beispiel Arsenopyrit bzw. Olivenit als As-Quelle in den Modellen. Pyrolusit wurde als Mangan-Quelle genutzt, Hydroxylapatit sollte als Quelle für Phosphat dienen. Für Natrium und Chlorid wurde Halit als mögliche Senke in die Modelle mit einbezogen. Die Senke für Eisen bildet Ferrihydrit als $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Resultate

Die Modelle, die aus den oben beschriebenen Ansätzen hervorgingen, werden im Folgenden beschrieben. Dabei werden die Gemeinsamkeiten aller Modelle sowie die Plausibilität der einzelnen Modelle für beide Ansätze (Verwitterung primärer bzw. sekundärer Minerale) überprüft. In einem ersten Versuch sollte geklärt werden, ob sich Langit nur aus den sulfidischen Mineralen (Pyrit, Chalkopyrit, Arsenopyrit) bilden könnte, jedoch konnten keine Modelle berechnet werden. Durch die Erweiterung der primären Minerale um Kupfer und Cuprit konnten 60 inverse Modelle berechnet werden. Bei 56 der 60 vorgeschlagenen Modelle ist Langit enthalten (Tab. 7.4.). In allen 56 Modellen werden für die Konzentration von Mangan $7,45\cdot 10^{-3}$ mmol·L⁻¹ Pyrolusit gelöst, für Arsen lösen sich $6,68\cdot 10^{-6}$ mmol·L⁻¹ Arsenopyrit und für Phosphor gehen $5,38\cdot 10^{-4}$ mmol·L⁻¹ Hydroxylapatit in Lösung.

Tabelle 7.3.: Zusammenfassung der in die Inverse Modellierung einbezogenen Minerale mit ihrer Zuordnung und ihrem vordefinierten Bildungs- oder Auflöseverhalten.

Name	Summenformel	Eingabe
Primärminerale		
Pyrit	FeS ₂	Auflösen
Chalcopyrit	CuFeS	Auflösen
Arsenopyrit	AsFeS	Auflösen
Kupfer	Cu	Auflösen
Cuprit	Cu ₂ O	Auflösen
Sekundärminerale		
Kupfer	Cu	Ausfällen
Tenorit	CuO	
Malachit	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	
Chrysokoll	(Cu,Al) ₂ [H ₂ Si ₂ O ₅](OH) ₄ ·nH ₂ O	
Libethenit	Cu ₂ (PO ₄)(OH)	
Pseudomalachit	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄	
Olivenit	Cu ₂ AsO ₄ (OH)	
Brochantit	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	
Langit	Cu₄(SO₄)(OH)₆·2H₂O	Ausfällen
Silikat-Minerale		
Quarz	SiO ₂	
Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Auflösen
Albit	NaAl ₂ Si ₃ O ₈	Auflösen
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	
Montmorillonit	Na _{0,33} Mg _{0,33} Al _{1,67} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	
Illit	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂	Ausfällen
Annit	KFe ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH,F) ₂	Auflösen
Phlogopit	KMg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	Auflösen
Muskovit	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	Auflösen
Weitere Minerale		
Dolomit	(Mg,Ca)CO ₃	
Pyrolusit	MnO ₂	
Hydroxylapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
Halit	NaCl	
Gibbsit	Al(OH) ₃	
Ferrihydrit	Fe(OH) ₃	Ausfällen

Folgende weitere Phasen sind in allen Modellen identisch: Wasser, welches zu $1,17 \cdot 10^{+6}$ mmol·L⁻¹ gebildet wird sowie Halit mit $1,36 \cdot 10^{-2}$ mmol·L⁻¹. Die Phasen, die sich in allen Modellen mit der gleichen Menge lösen, sind: Anorthit mit $11,9$ mmol·L⁻¹ und Dolomit mit $8,02 \cdot 10^{-3}$ mmol·L⁻¹. Phlogopit wird in allen Modellen gelöst mit Konzentrationen zwischen $0,07$ und $0,1$ mmol·L⁻¹. In allen Modellen löst sich Ferrihydrit zwischen $0,79$ und $1,28$ sowie Montmorillonit zwischen $0,08$ und $0,27$ mmol·L⁻¹ auf. In den 56 Modellen wurde die Hälfte (28 Modelle) mit sich auflösendem Pyrit und die andere Hälfte mit sich auflösendem Chalkopyrit berechnet. In den jeweiligen 28 Modellen sind jeweils 14 Modelle mit Cu und 14 Modelle mit Cuprit enthalten. In diesen Kombinationen lösen sich jeweils Cuprit und Kupfer mehr auf als die Sulfid-Minerale selbst. Wenn an der Modellierung Cuprit beteiligt ist, wird mehr Langit zwischen $1,93$ bis zu $1,82$ mmol·L⁻¹ gebildet. Im

Gegensatz dazu wird, wenn Cu an der Berechnung beteiligt ist, nur Langit zwischen $1,41$ und $1,40$ mmol·L⁻¹ gebildet. In 32 Modellen löst sich Quarz, in den anderen 24 Modellen löst sich Gibbsit. Sich auflösender Albit tritt nie mit den sich bildenden Phasen Kaolinit und Illit in den Modellen auf. Weiter

wird durch den ausfallenden Anrit der gebildete Muskovit ausgeschlossen. Jedoch haben die Variationen der Silikate keinen Einfluss auf die Bildungsmenge von Langit.

Für die Modellierung der sekundären Minerale wurde mit allen sekundären Mineralen aus Tabelle 7.3. gerechnet. Aus dieser Modellierung gingen 1304 Modelle hervor, in denen Langit aber nur in 375 Modellen enthalten ist. Auf der Halde Podlipa in Ľubietová wurden vor allem Malachit und Pseudomalachit gefunden, daher wurden aus diesen 375 Modellen nur die Modelle verwendet, die sowohl Malachit als auch Pseudomalachit enthalten, dies waren 131 Modelle. Diese 131 Modelle enthalten sehr hohe Kaolinit-Konzentrationen zwischen $1,89 \cdot 10^{+5}$ – $2,30 \cdot 10^{+6}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (47 Modelle) und Quarz mit Konzentrationen zwischen 5,14 und $7,61 \cdot 10^{+5}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (9 Modelle), die mit den Beobachtungen im Stollen nicht korrelieren. Deswegen wurden diese 56 Modelle ausgeklammert. Von den 75 restlichen Modellen wurden weitere 14 Modelle ausgeklammert, in denen die Langitkonzentration ($0,53$ – $1,39$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) unterhalb der Konzentration der beteiligten Silikate liegt. Langit ist im Jacobs-Stollen auf Schichtsilikaten aufgewachsen, ebenso wurden Einschlüsse von elementarem Kupfer in den Langitkristallen gefunden (Kap. 3.2.3.). Auch bei den TEM-Untersuchungen (Kap. 3.2.4.) wurde elementares Kupfer neben Biotit gefunden. Aus diesem Grund wurden aus den verbleibenden 61 Modellen nur die acht Modelle betrachtet, in denen sich Kupfer bildet (Tab. 7.5.). Diese acht Modelle enthalten weder Wasser, Tenorit, Libethenit, Albit noch Muskovit. Langit bildet sich auf Kosten von Brochantit mit der Konzentration von $5,86 \cdot 10^{+5}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Na-Montmorillonit ($0,08$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und Halit ($1,36 \cdot 10^{-2}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) sind weitere Phasen, die gebildet werden und bei denen sich die Konzentration in diesen acht Modellen nicht ändert. Phasen, die sich in allen Modellen auflösen, sind wie angesprochen Brochantit ($5,86 \cdot 10^{+5}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), Olivenit ($6,68 \cdot 10^{-6}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) und Pyrolusit ($7,45 \cdot 10^{-3}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). In vier Modellen von diesen acht Modellen bildet sich Pseudomalachit auf Kosten von Hydroxylapatit und löst sich in den anderen 4 Modellen auf, in denen kein Hydroxylapatit enthalten ist. Kupfer bildet sich am zweitstärksten (nach Langit) in den vier Modellen, in denen sich Pseudomalachit auflöst. In jeweils einem dieser vier Modelle lösen sich Chrysokoll mit $0,10$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sowie Quarz mit $26,64$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ oder Quarz mit $0,10$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf. In den Modellen, in denen sich viel Quarz löst, wird kein Kaolinit aufgelöst. In allen anderen Modellen löst sich Kaolinit zwischen $12,95$ und $13,40$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf. In den beiden Modellen, in denen sich Quarz stark löst, wird auch Gibbsit in ähnlicher Konzentration zwischen $26,53$ und $26,70$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ aufgelöst. In den Modellen, in denen sich Pseudomalachit auflöst, bildet sich Gibbsit in einem Modell, in dem sich Quarz nicht löst, mit $0,10$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Anorthit löst sich nur in den Modellen, in denen sich Pseudomalachit auflöst, jedoch bildet sich Malachit in einem dieser Modelle, in dem sich Anorthit nicht löst. In dem Modell, in dem sich Malachit bildet, wird Dolomit mit $0,13$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gelöst. In allen anderen sieben Modellen löst sich Malachit mit $0,02$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf. Kupfer bildet sich in allen acht Modellen, jedoch am stärksten in den Modellen, in denen Pseudomalachit gelöst wird. Illit und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bilden

Tabelle 7.4.: Das Ergebnis der Inversen Modellierung der primären Minerale, alle Konzentrationen sind in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ angegeben. Die positiven Werte (*kurziv*) zeigen die aufweisenden Minerale und die negativen Werte (fett) zeigen sich bildende Minerale. „Nr.“ zeigt die Modellnummer in der Reihenfolge, wie die Modelle berechnet wurden. In der Tabelle fehlen die Phasen, die in allen Modellen unveränderte Konzentrationen haben: Wasser ($-1.17\cdot 10^{+6}$), Arsenopyrit ($6.68\cdot 10^{-6}$), Anorthit (0.12), Dolomit (0.01), Pyrolusit (0.01), Hydroxylapatit ($5.38\cdot 10^{-4}$) und Halit (-0.01).

Nr.	Pyrit	Chalkopy.	Cu	Cuprit	Langit	Quarz	Albit	Kaolinit	Gibbsit	Montmor.	Illit	Annit	Phlogopit	Muskovit	Fe(OH) ₃
12	1.05			3.99	-1.93	0.35	0.05			-0.23		$4.45\cdot 10^{-3}$	0.09		-1.06
39	1.05			3.99	-1.93		0.01		-0.19	-0.11			0.07	0.02	-1.05
7	1.05			3.99	-1.93	0.36	0.05			-0.23			0.09		-1.05
35	1.05			3.99	-1.93	0.36	0.05			-0.23			0.09	0.00	-1.05
1	1.05			3.99	-1.93	0.47	0.06		0.05	-0.27			0.09		-1.05
15	1.05			3.99	-1.93	0.14		-0.12		-0.08			0.07	0.02	-1.05
50	1.05			3.99	-1.93			-0.05	-0.14	-0.08			0.07	0.02	-1.05
8	1.05			3.99	-1.93				-0.20	-0.08	-0.06		0.07	0.05	-1.05
11	1.05			3.99	-1.93	0.51				-0.08	-0.36		0.10	0.21	-1.05
28	1.05			3.98	-1.92	0.10		-0.10		-0.08		0.02	0.07		-1.11
48	1.05			3.98	-1.92			-0.05	-0.10	-0.08		0.02	0.07		-1.11
20	1.05			3.98	-1.92		0.01		-0.15	-0.11		0.02	0.07		-1.10
22	1.04			3.96	-1.92				-0.10	-0.08	-0.06	0.05	0.07		-1.19
55	1.04			3.95	-1.91	0.10				-0.08	-0.12	0.08	0.08		-1.28
53	0.79		5.92		-1.41		0.01		-0.19	-0.11			0.07	0.02	-0.79
6	0.79		5.92		-1.41	0.36	0.05			-0.23			0.09		-0.79
4	0.79		5.92		-1.41	0.36	0.05			-0.23			0.09	0.00	-0.79
10	0.79		5.92		-1.41	0.47	0.06		0.05	-0.27			0.09		-0.79
9	0.79		5.92		-1.41	0.14		-0.12		-0.08			0.07	0.02	-0.79
36	0.79		5.92		-1.41			-0.05	-0.14	-0.08			0.07	0.02	-0.79
43	0.79		5.92		-1.41				-0.20	-0.08	-0.06		0.07	0.05	-0.79
31	0.79		5.92		-1.41	0.51				-0.08	-0.36		0.10	0.21	-0.79
25	0.79		5.92		-1.41	0.35	0.05			-0.23		0.00	0.09		-0.80
26	0.79		5.91		-1.41		0.01		-0.15	-0.11		0.02	0.07		-0.84
5	0.79		5.90		-1.41	0.10		-0.10		-0.08		0.02	0.07		-0.85
3	0.79		5.90		-1.41			-0.05	-0.10	-0.08		0.02	0.07		-0.85
54	0.79		5.88		-1.40				-0.10	-0.08	-0.06	0.05	0.07		-0.93

Nr.	Pyrit	Chalkopy.	Cu	Cuprit	Langit	Quarz	Albit	Kaolinit	Gibbsit	Montmor.	Illit	Annit	Phlogopit	Muskovit	Fe(OH)3
24	0.78		5.86		-1.40	0.10					-0.08	-0.12	0.08	0.08	-1.02
44		0.78	5.07		-1.40	0.10					-0.08	-0.12	0.08	0.08	-1.02
32		0.79	5.09		-1.40				-0.10	-0.08	-0.06	0.05	0.07		-0.93
34		0.79	5.11		-1.41	0.10		-0.10		-0.08		0.02	0.07		-0.85
42		0.79	5.11		-1.41			-0.05	-0.10	-0.08		0.02	0.07		-0.85
46		0.79	5.12		-1.41		0.01		-0.15	-0.11		0.02	0.07		-0.84
13		0.79	5.12		-1.41	0.35	0.05			-0.23		0.00	0.09		-0.80
19		0.79	5.13		-1.41		0.01		-0.19	-0.11			0.07	0.02	-0.79
21		0.79	5.13		-1.41	0.36	0.05			-0.23			0.09		-0.79
52		0.79	5.13		-1.41	0.36	0.05			-0.23			0.09	3.83·10 ⁻³	-0.79
49		0.79	5.13		-1.41	0.47	0.06		0.05	-0.27			0.09		-0.79
23		0.79	5.13		-1.41	0.14		-0.12		-0.08			0.07	0.02	-0.79
47		0.79	5.13		-1.41			-0.05	-0.14	-0.08			0.07	0.02	-0.79
37		0.79	5.13		-1.41				-0.20	-0.08	-0.06		0.07	0.05	-0.79
17		0.79	5.13		-1.41	0.51				-0.08	-0.36		0.10	0.21	-0.79
40		0.99		3.28	-1.82	0.10				-0.08	-0.12	0.08	0.08		-1.24
33		1.00		3.29	-1.83				-0.10	-0.08	-0.06	0.05	0.07		-1.15
30		1.00		3.30	-1.84	0.10		-0.10		-0.08		0.02	0.07		-1.06
18		1.00		3.30	-1.84			-0.05	-0.10	-0.08		0.02	0.07		-1.06
38		1.00		3.30	-1.84		0.01		-0.15	-0.11		0.02	0.07		-1.05
29		1.00		3.31	-1.84	0.35	0.05			-0.23		0.00	0.09		-1.02
27		1.01		3.31	-1.84		0.01		-0.19	-0.11			0.07	0.02	-1.01
56		1.01		3.31	-1.84	0.36	0.05			-0.23			0.09		-1.01
2		1.01		3.31	-1.84	0.36	0.05			-0.23			0.09	0.00	-1.01
51		1.01		3.31	-1.84	0.47	0.06		0.05	-0.27			0.09		-1.01
16		1.01		3.31	-1.84	0.14		-0.12		-0.08			0.07	0.02	-1.01
14		1.01		3.31	-1.84			-0.05	-0.14	-0.08			0.07	0.02	-1.01
45		1.01		3.31	-1.84				-0.20	-0.08	-0.06		0.07	0.05	-1.01
41		1.01		3.31	-1.84	0.51				-0.08	-0.36		0.10	0.21	-1.01

sich in allen Modellen, aber auch am stärksten in den Modellen, in denen sich Pseudomalachit auflöst. Annit und Phlogopit lösen sich in allen acht Modellen auf, auch mit der Tendenz, sich bei den Modellen, in denen Pseudomalachit sich auflöst, am stärksten zu lösen.

Diskussion

Ausschließlich auf den sulfidischen primären Mineralen basierend kann das Wasser L5 nach den Ergebnissen der Inversen Modellierung offensichtlich nicht entstehen. Um dennoch eine Modellierung und damit eine Bildung des Wassers L5 zu berechnen zu können, wurden weitere Kupferquellen wie Kupfer und Cuprit in die Modellierung hinzugefügt. Die Modelle zeigen, dass diese weiteren Kupferminerale stärker gelöst werden als die primären Minerale selbst. In diesen Modellen werden für Langit die größten Konzentrationen berechnet, jedoch bildet sich Ferrihydrit in der gleichen Größenordnung (Tab. 7.4.) wie Langit. Die gesteinsbildenden Minerale (Silikate) spielen bei diesen Modellen eine untergeordnete Rolle, da sie sich in geringeren Konzentrationen – ein bis zwei Größenordnungen niedriger als bei Langit – lösen oder bilden. Für die Entstehung des Stollenwassers passen diese geringen Konzentrationen der gesteinsbildenden Minerale gut zu den Beobachtungen aus dem Stollen. Jedoch sind die berechneten Konzentrationen von Langit und Ferrihydrit sehr ähnlich, obwohl keine Eisenminerale in dem Stollen gefunden wurden. Die Modelle beziehen sich jedoch auf einen großen Transportbereich, der von der beginnenden Verwitterung der primären Minerale bis zum Stollen reicht. Daher ist es gut möglich, dass die sekundären

Tabelle 7.5.: Das Ergebnis der Inversen Modellierung der sekundären Minerale, alle Konzentrationen sind in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Schreibweise der positiven Werte (*kursiv*) zeigt das Auflösen und der negativen Werte (**fett**) die Ausfällung der Minerale an. „Nr.“ zeigt die Modellnummer in der Reihenfolge, wie die Modelle berechnet wurden. In der Tabellen fehlen die Phasen, die in allen Modellen unveränderte Konzentrationen haben: *Olivinit* ($6.68\cdot 10^6$), *Brochantit* ($-5.68\cdot 10^5$), *Langit* ($5.68\cdot 10^5$), *Montmorillonit* (-0.08), *Pyrolusit* (0.01) und *Halit* (-0.01).

Nr.	Cu	Malachit	Chrysokoll	Pseudomalachit	Quarz	Anorthit	Kaolinit	Gibbsit	Illit	Annit	Phlogopit	Dolomit	Hydroxylapatit	Fe(OH) ₃
202	-0.35	0.02	0.10	-0.04		13.38			-15.72	8.14	1.38		0.03	-24.41
212	-0.25	0.02		-0.04	26.64			26.53	-15.58	8.07	1.37		0.03	-24.21
210	-0.25	0.02		-0.04	0.10			13.27	-15.58	8.07	1.37		0.03	-24.21
136	-0.25	0.02		-0.04				13.32	-15.58	8.07	1.37		0.03	-24.21
13	-0.03	-0.24	0.10	$8.07\cdot 10^{-4}$				12.95	-15.21	7.92	1.30	0.13		-23.76
133	-0.45	0.02		$8.07\cdot 10^{-4}$	26.80	0.13		26.70	-15.84	8.20	1.39			-24.60
131	-0.45	0.02		$8.07\cdot 10^{-4}$	0.10	0.13		13.35	-15.84	8.20	1.39			-24.60
64	-0.45	0.02		$8.07\cdot 10^{-4}$		0.13	13.40	-0.10	-15.84	8.20	1.39			-24.60

Eisenminerale sich schon früher gebildet haben, bevor das Wasser den Stollen erreicht hat. Dies würde auch die geringe Eisenkonzentration im Wasser L5 (Tab. 3.9.) beschreiben und erklären, weshalb keine Eisenminerale gefunden wurden. Abschließend kann zu der Inversen Modellierung der primären Minerale gesagt werden, dass das Stollenwasser L5 nicht ausschließlich durch die Verwitterung von primären Sulfid-Mineralen entstanden sein kann, da die Modellierung weitere Kupferquellen benötigt, um das Stollenwasser zu berechnen.

Durch die Verwitterung sekundärer Kupferminerale kann das Stollenwasser L5 entstehen. Diese Hypothese scheint durch die Inverse Modellierung der sekundären Minerale gut belegt zu sein. Wasser L5 wird gebildet und aus diesem Wasser kristallisiert Langit aus. In den berechneten Modellen bildet sich Langit allerdings vor allem auf Kosten von Brochantit. Die sehr häufig auf der Halde Podlipa vorkommenden sekundären Kupferminerale Malachit und Pseudomalachit lösen sich in den Modellen nur nebensächlich im Vergleich zu Brochantit auf. Wie auch in der Modellierung der primären Minerale zeigt sich, dass für die Bildung von Langit sowohl große Mengen an Kupfer als auch an Schwefel, in Form von Sulfat, benötigt werden. In der Modellierung der sekundären Minerale werden beide Teile (Kupfer und Schwefel) von Brochantit geliefert. Jedoch tritt auf der Halde Brochantit nur als untergeordnetes Mineral neben Malachit und Pseudomalachit auf. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Kupferquelle vor allem aus dem relativ leicht löslichen Malachit besteht und weniger aus Pseudomalachit, der schlechter löslich ist, oder Brochantit, der selten auf der Halde anzutreffen ist. Weitere mögliche Minerale, die als Schwefelquelle in Betracht kämen, wurden auf der Halde nicht in den Größenordnungen gefunden, wie sie zur Bildung von Langit in dem Stollen nötig sind. Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass sich das Stollenwasser ausschließlich aus den sekundären Mineralen gebildet hat. Die Schlussfolgerung, die sich aus beiden Inversen Modellierungen ableiten lässt, ist, dass die großen Sulfat-Quellen aus der Verwitterung der sulfidischen primären Minerale stammen. Die hohe Kupferkonzentration hat ihre Quelle vor allem in den sekundären Mineralen, aber die primären Minerale geben auch einen kleinen Teil hinzu. Dieses Ergebnis passt zu der Lage des Stollens, der sich im Übergangsbereich von der Hypogenen Zone (primäre Minerale) zur Supergenen Zone (sekundäre Minerale) befindet (vgl. Abb. 1.3.).

8. Ausblick

In dieser Arbeit wurden für die kalorimetrischen Untersuchungen phasenreine Synthesen von Antlerit, Brochantit, Posnjakit, Libethenit, Pseudomalachit und Olivenit hergestellt (Kap. 3.1.). Da es nicht möglich war, Langit oder sein Dimorph Wroewolfeit phasenrein herzustellen (Kap. 3.1.3.), wurden natürliche Langitkristalle verwendet (Kap. 3.2.3.). Aus den kalorimetrischen Messungen wurden thermodynamische Daten gewonnen (Kap. 5.), die im Einklang mit den Literaturdaten stehen (Kap. 6.). Mit diesen gemessenen Daten wurde die LLNL-Datenbank erweitert (Kap. 7.). Auf der Grundlage dieser erweiterten Datenbank und untersuchter Wasser- und Gesteinsproben (Kap. 3.2.) der Halde Podlipa (Ľubietová, Slowakei) konnten unterschiedliche geochemische Modellierungen durchgeführt werden (Kap. 7.). Die Modellierungen zeigen, dass die berechneten Mineralvergesellschaftungen gut mit den natürlichen Paragenesen übereinstimmen (Kap. 7.2.1.). Daher können nun auf der Grundlage der erweiterten Datenbanken und Wasseranalysen aus anderen Bergbaugebieten beispielsweise Mansfelder-Revier (Deutschland), Chuquicamata (Chile) oder Bingham (Nevada, USA) die obengenannten Minerale durch Modellierungen vorhergesagt werden.

In der Inversen Modellierung (Kap. 7.3.) konnte ein Modell berechnet werden, das mit Hilfe der Mineraluntersuchungen der Halde Podlipa eine mögliche Entstehungsgeschichte des Stollenwassers L5 aufzeigt. Weder mit dieser Modellierung noch mit weiteren Modellen (Kap. 7.2.2.) in dieser Arbeit konnte jedoch erklärt werden, warum sich das metastabile Mineral Langit bevorzugt gegenüber dem thermodynamisch stabileren Mineral Brochantit bildete. Möglicherweise ist die Bildung von Langit durch kinetische Effekte bevorzugt. Um diese Frage zu klären, bedarf es weiterer Forschung. Des Weiteren konnte Langit nicht synthetisch hergestellt werden. Auch hier sollten weitere Syntheseveruche unternommen werden. Bei einem Gelingen der Langit-Synthese und anschließender kalorimetrischen Untersuchung wäre ein Vergleich mit den kalorimetrischen Daten der natürlichen Probe von großem Interesse.

Um das Bild der anorganischen Mineralbildungen zu erweitern, sind weitere Synthesen und thermodynamische Messungen von Mineralen und Phasen notwendig. Zur Komplementierung der Gruppe der Kupfer-Sulfat-Hydroxide/-Oxide müsste das Mineral Dolerphanit ($\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$) synthetisiert werden. Weitere Kupfer-Sulfate wie Kröhnkit ($\text{Na}_2\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Cyanochroit ($\text{K}_2\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), die in der Bachelorarbeit von Wiebke Graf (Schiller-Universität Jena) hergestellt werden konnten, müssten für die thermodynamischen Untersuchungen genauestens charakterisiert werden. Für die Erweiterung der Datenbanken sind neben dem Kupferarsenat-Hydroxid Olivenit die Minerale Euchroit ($\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$) und Devillin ($\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) von großem Interesse. In dieser Arbeit konnten Phasengemische von Clinoatacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})$) und Ludjiabait ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) hergestellt

werden (Tab. 3.5.). Diese Synthesewege bieten Ansätze zur phasenreinen Synthese von Clinoatacamit oder Ludjiabait.

Neben der Bildung der sekundären Kupferminerale in den Kupferbergbaugebieten können diese sekundären Minerale auch durch Kupferkorrosion entstehen. Diese Korrosion stellt ein Problem in der Trinkwasserversorgung dar, da viele Trinkwasserleitungen aus Kupfer bestehen. Im Laufe der Zeit korrodieren diese (vor allem horizontalen) Leitungen auf der Innenseite der Rohre, wodurch so genannter Lochfraß entsteht (Lyte et al., 2010). In der Arbeit von Lyte et al. (2010) wurde beschrieben, dass sich in den Kupferleitungen, in denen ausschließlich kaltes Trinkwasser mit erhöhten Chlorid- und Sulfat-Konzentration befördert wurde, grün-blaue Mineralablagerungen (Patina) bildeten. Mit dem P-XRD wurde diese Patina als Brochantit und Posnjakit identifiziert. Mit den gemessenen thermodynamischen Daten aus dieser Arbeit können nun auch die Stabilitäten von Brochantit und Posnjakit in diesen Trinkwasserleitungen mit Hilfe von Modellierungsprogrammen vorhergesagt werden.

9. Literaturverzeichnis

- Akselrud, N.V. und Fialkov, J.A. (1950): Determination of solubility of metal hydroxides. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* 26, 283-295 (in Russisch).
- Alwan, A.K. und Williams, P.A. (1979): Mineral Formation from Aqueous Solution, Part II. The Stability of Langite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Transition Metal Chemistry* 4, 319-322.
- Anderson, J.B., Shoemaker, G.L., Kostiner, E. und Ruzsala, F.A. (1977): The crystal structure of synthetic $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, a polymorph of pseudomalachite. *American Mineralogist*, 62, 115-121.
- Andráš, P., Mamoňová, M., Ladomerský, J., Turisová, I., Lichý, A. und Rusková, J. (2007): Influence of the dump sites on development of selected plant tissues at the Ľubietová area (Slovakia). *Acta Facultatis Ecologiae*, 16, 1, 147-158.
- Andráš, P., Lichý, A., Križani, I. und Rusková, J. (2009): The heavy metal sorption on clay minerals and risk of the AMD formation at the Reiner and Podlipa dump-fields at Ľubietová deposit (Slovakia). *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 4, 2, 133-146.
- Andráš, P., Turisová, I., Marino, A. und Bucceri, G. (2012): Environmental hazards associated with heavy metals at Ľubietová cu-deposit (Slovakia). *Chemical Engineering Transactions*, 28, 259-264.
- Antao, S.M., Hassan, I., Wang, J., Lee, P.L. und Toby, B.H. (2008): State-of-the-art high-resolution powder x-ray diffraction (HRPXR) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite. *The Canadian Mineralogist*, 46, 1501-1509.
- Back, W. und Hanshaw, B. (Hrsg., 1965): *Chemical geohydrology advances in hydroscience*. Academic Press, 49-109ff.
- Ball, J.W. und Nordstrom, D.K. (1991): *User's Manual for Wateq4F, with Revised Thermodynamic Database*. U.S. Geol. Surv., Menlo Park, 1991, 188 S.
- Barton, P.B. und Bethke, P.M. (1960): Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals. *American Journal of Science* 258-A, 21-34.
- Belik, A.A., Koo, H.-J., Whangbo, M.-H., Tsujii, N., Naumov, P.E. und Takayama-Muromachi, E. (2007): Magnetic properties of synthetic libethenite $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$: A new spin-gap system. *Inorganic chemistry* 46, 8684-8689.
- Bethke, C.M., und Yeakel, S. (2011): *The Geochemist's Workbench User's Guides, Version 9.0. Aqueous Solutions LLC, Champaign*.
- Binder, O. (1936): The definition of the basic sulfates of copper. *Annales de Chimie*. 11, 337-409.

- Bissengaliyeva, M.R., Ogorodova, L.P., Mel'chakova, L.V. und Vigasina, M.F. (2011): Thermochemical investigation of natural antlerite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, doi 10.1007/s10973-011-1763-7.
- Bissengaliyeva, M.R., Gogol, D.B. und Bekturganov, N.S. (2012): Low temperature measurements of the heat capacity and thermodynamic functions of pseudo-malachite $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Thermochimica Acta*, 532, 139-144.
- Braithwaite, R.S.W. (1983): Infrared spectroscopy analysis of the olivente-adamite series, and of phosphate substitution in olivenite. *Mineralogical Magazine*, 47, 51-57.
- Braithwaite, R.S.W., Pritchard, R.G., Paar, W.H. und Pattrick, R.A.D. (2005): A new mineral, zincolibethenite, CuZnPO_4OH , a stoichiometric species of specific site occupancy. *Mineralogical Magazine*, 69 (2), 145-153.
- Breithaupt, A. (1832): *Vollständige Charakteristik des Mineral-System's*. Arnoldische Buchhandlung Dresden und Leipzig, 1832, 360 S.
- Britton, H.T.S. (1925): An electrometric and a phase rule study of some basic salts of copper. *Journal of the Chemical Society*, 12, 2796-2807.
- Burns, P.C., und Hawthorne, F.C. (1995) Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: A twinned monoclinic structure. *The Canadian Mineralogist*, 33, 885-888.
- Cannon, C.G. (1976): Infrared frequencies of amide, urea, and urethane groups. *The Journal of Physical Chemistry* 80, 11, 1247-1248.
- Charykova, M.V., Krivovichev, V.G. und Depmeier, W. (2009): Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the weathering zone of sulfide ores. I. Thermodynamic constants at standard conditions. *Zapiski RMO* 6, 105-117.
- Chase, M.W.Jr. (1998): NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition Part 1, Al-Co. Monograph No. 9, *Journal of Physics and Chemical Reference Data*, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, Maryland 20899-0001, 1961 S.
- Cho, I.-S., Kim, D.W., Lee, S., Kwak, C.H., Bae, S.-T., Noh, J.H., Yoon, S.H., Jung, H.S., Kim, D.-W. und Hong, K.S. (2008): Synthesis of $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ Hierarchical Superstructures with Photocatalytic Activity in Visible Light. *Advanced Functional Materials*, 18 (15), 2154-2162.
- Chou, I.-M., Seal II, R. R. und Wang, A. (2013): The stability of sulfate and hydrate sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary science. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62, 743-758.
- Dabinett, T.R., Humberstone, D., Leverett, P. und Williams, P.A. (2008): Synthesis and stability of wroewolfeite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Pure and Applied Chemistry*, 80, 1317-1323.
- Dachs, E. (2011): Workshop: Calorimetry in Geosciences – Theory, Experiment and Applications Salzburg, E3 Low-temperature Calorimetry.

- Dachs, E. und Bertoldi, C. (2005): Precision and accuracy of the heat-pulse calorimetric technique: Low-temperature heat capacities of milligram-sized synthetic mineral samples. *European Journal of Mineralogy*, 17(2), 251-261.
- Dobrokhotov, G.N. (1954): The magnitude of pH in the precipitation process of metal hydroxides from sulphuric acidic solution. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 27, 1056-1066 (in Russisch).
- Dowty, E. (2006), *ATOMS for Windows and Macintosh*, v. 6.3.1, Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA.
- Drahota, P. und Filippi, M. (2009): Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*, 35, 1243-1255.
- Drits, V.A., Zviagina, B.B., McCarty, D.K. und Salyn, A.L. (2010): Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite. *American Mineralogist*, 95, 348-361.
- Dunn, P.J. und Rouse, R.C. (1975): Wroewolfeite, a new copper sulfate hydroxide hydrate. *Mineralogical Magazine* 40, 309, 1-5.
- FitzGerald, J.D., Parise, J.B. und Mackinnon, I.D.R. (1986): Average structure of an An₄₈ plagioclase from the Hogarth Ranges. *American Mineralogist*, 71, 1399-1408.
- Füchtbauer, H. und Müller, G. (1970): *Sedimente und Sedimentgesteine*. Schweitzbart, Stuttgart, 1970, 726 S.
- Gallego, S.G., Echavarría, A. und Palacio, L.A. (2009): Síntesis de la Libetenita por métodos hidrotérmicos. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 48, 9-17.
- Garrels, R.M. und Dreyer, R.M. (1952): Mechanism of limestone replacement at low temperatures and pressures. *Bulletin of the Geological Society of America*, 63, 325-380.
- Gas'kova, O.L., Shironosova, G.P. und Bortnikova, S.B. (2008): Thermodynamic estimation of the stability field of bukovskyite, an iron sulfoarsenate. *Geochemistry International*, 46 (1), 85-91 (orig. *Geokhimiya*, 2008, No. 1, pp. 92–99 in Russisch).
- Gatineau, L. (1963): Localisation des remplacements isomorphiques dans la muscovite. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 256, 4648-4649.
- Gentsch, M. und Weber, K. (1984): Structure of langite, $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6|\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, C40, 1309-1311.
- Gilbert, B., Erbs, J.J., Penn, R.L., Petkov, V., Spagnoli, D. und Waychunas, G.A. (2013): A disordered nanoparticle model for 6-line ferrihydrite. *American Mineralogist*, 98, 1465-1476.
- Gopal, E.S.R. (1966): Specific heat at low temperature. 3. Band der "The international cryogenics monograph series", Plenum Press New York, 250 S.
- Grevel, K.-D. und Majzlan J. (2011): Internally consistent thermodynamic data for metal divalent sulphate hydrates. *Chemical Geology*, 286, 301-306.

- Gromov, B.V. (1948): The values of the variable pH in the systems $\text{MeSO}_4 + \text{MeO} + \text{H}_2\text{O}$. *Zhurnal Prikladnoii Khimii*, 21, 260-272 (in Russisch).
- Guillemin, C. (1956): Mineralogy of the arsenates, phosphates, and vanadates of copper. I. Arsenates of copper. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie*, 79, 7-95 (in Französisch).
- Hawthorne, F.C., Groat, L.A. und Eby, R.K. (1989): Antlerite, $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$, a heteropolyhedral wallpaper structure. *Canadian Mineralogist*, 27, 205-209.
- Hem, J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-supply Paper, 2254, 3. Aufl., 1985, 263 S.
- Hyršl, J. (1991): Three polymorphs of $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ from Ľubietová, Czechoslovakia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, 6, 281-287.
- Ilton, E.S. und Veblen, D.R. (1988): Copper inclusions in sheet silicates from porphyry Cu deposits. *Nature*, 334, Letter to nature.
- Ilyukhin, A.B., Katsner, S.B. und Levin, A.A. (1995): Structure refinement of two crystals from the KDP family $(\text{ND}_4)\text{D}_2\text{PO}_4$ and KH_2AsO_4 in the paraphase. *Russian Journal of Inorganic Chemistry (= Zhurnal Neorganicheskoi Khimii)*, 40, 1599-1600.
- Iskhakova, L.D., Trunov, V.K., Shchegoleva, T.M., Ilyukhin, V.V. and Vedernikov, A.A. (1983): Crystal structure of chalcantite $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ grown under microgravity. *Soviet Physics, Crystallography (= Kristallografiya)*, 28, 383-387 (in Russisch).
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry (1981): M-1266, *Journal of Chemistry Thermodynamics*, Vol. 13, 603-622.
- Jambor, J.L. und Dutrizac, J.E. (1998): Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98, 2549-2585.
- JANAF-Tabellen: siehe Chase, M.W. (1998).
- Janák, M., Plašienka, D., Frey, M., Cosca, M., Schmidt, S.Th., Lupták, B. und Méres, Š. (2001): Cretaceous evolution of a metamorphic core complex, the Verporic unit, Western Carpathians (Slovakia): P-T conditions and in situ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ UV Laser probe dating of metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 197-216.
- Joshi, M.S. und Anthony, A.V. (1977): The kinetics of potassium dihydrogenphosphate crystals growth from aqueous solution. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 10, 2393-2396.
- Kennedy, C.A., Stancescu, M., Marriott, R.A. und White, M.A. (2007): Recommendations for accurate heat capacity measurements using a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*, 47, 107-112.

- Kheifets, V.L. und Rotinyan, A.L. (1954): Isobaric potentials of formation of sparingly soluble oxide hydrates and basic salts and the pH of solutions in equilibrium with the solid phase. *Zhurnal Obshchei Khimii (Journal of General Chemistry UdSSR)*, 24, 930-936.
- Kikuchi, H., Tinh, Y.N.T., Fujii, Y., Matsuo, A. und Koichi, K. (2013): Magnetic properties of the frustrated magnet $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$ on a peculiar spin network composed of pentagons and triangles. *Journal of the Korean Physical Society*, 62, 12, 2037-2040.
- Koděra, M. (Hrsg., 1990): *Topografická Mineralógia Slovenska, Topografische Mineralogie der Slowakei, Veda TEIL2, Bratislava, 518 S. (in Slowakisch)*.
- Komkov, A.I. und Nefedov, E.I. (1967): Posnjakite, a new mineral. *Zap. Vses. Mineralog. Obschch.* 96, 58-62 (in Russisch). (Zusammenfassung in: *American Mineralogist* (1967), 52, 1582-1583).
- Konečný, V. und Lexa, J. (1984): Regional Geological Maps of Slovakia 1 : 100 000, Geological Map Of The Central Slovakia Neogene Volcanic Field, *Geologický Ústav Dionýza Štúra-Bratislava (in Slowakisch)*.
- Konhauser, K. (2007): *Introduction to Geomicrobiology. Wiley-Blackwell, 2007, 425 S.*
- Lábár, J.L. (2005): Consistent indexing of a (set of) SAED pattern(s) with the ProcessDiffraction program. *Ultramicroscopy*, 103, 237-249.
- Larin, A.V., Kislov, A.N., Nikiforov, A.E. und Popov, S.E. (2007): The ab-initio calculation of crystal structure and lattice dynamics of perfect and defective Me X (Me(+) = Rb(+), K(+), Na(+); X(-) = F(-), Cl(-)). *Journal of Physics: Conference Series*, 92, 012145-1-012145-4.
- Lashley, J.C., Hundley, M.F., Migliori, A., Sarrao, J.L., Pagliuso, P.G., Darling, T.W., Jaime, M., Cooley, J.C., Hulst, W.L., Morales, L., Thoma, D.J., Smith, J.L., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F., Stewart, G.R., Fisher, R.A. und Phillips, N.E. (2003): Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*, 43(6), 369-378.
- Le Bail A. und Jouanneaux A. (1997): A Qualitative Account for Anisotropic Broadening in Whole-Powder-Diffraction-Pattern Fitting by Second-Rank Tensors. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 265-271.
- Li C., Yang, H. und Downs, R.T. (2008): Redetermination of olivenite from an untwinned single-crystal. *Acta Crystallographica*, E64, i60-i61.
- Lin'ko I.V., Kulikov, A.B., Venskovskii, N.U., Lobanov, N.N., Zaitsev, B.E. und Ezhov, A.I. (2001a): Deposition of Copper(II) Hydroxosulfates by Urea. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 46, 298-301.
- Lin'ko I.V., Kulikov, A.B., Venskovskii, N.U., Lobanov, N.N. und Rudnitskaya, O.V. (2001b): Synthesis and thermal study of antlerite. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 46, 1469-1471.

- Lyte, D.A. und Nadagouda, M.N. (2010): A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution system. *Corrosion Science*, 52, 1927-1938.
- Magalhães, M.C., Pedrosa de Jesus, J.D. und Williams, P.A. (1986): Stability constants and formation of copper(II) and zinc(II) phosphate minerals in the oxidized zone of base metal orebodies. *Mineralogical Magazine*, 50, 33-39.
- Magalhães, M.C., Pedrosa de Jesus, J.D. und Williams, P.A. (1988): The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Mineralogical Magazine*, 52, 679-690.
- Mahel', M. (1967): Regional geology of Czechoslovakie: Part II, the West Carpathians. Praha, Geological Survey of Czechoslovakia, 723 S.
- Majzlan, J. (2011): Thermodynamic stabilization of hydrous ferric oxide by adsorption of phosphate and arsenate. *Environmental Science & Technology*, 45, 4726-4732.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Neil, J.M. (2002): Energetics of anhydrite, barite, celestine, and anglesite: A high-temperature and differential scanning calorimetry study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1839-1850.
- Majzlan, J., Drahota, P., Filippi, M., Grevel, K.-D., Kahl, W.-A., Plášil, J., Woodfield, B.F. und Boerio-Goates, J. (2012): Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaňkite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$), and FeAsO_4 . *Hydrometallurgy*, 117-118, 47-56.
- Malakhova, L.F., Furmanova, N.G., Vilensky, A.I., Grigorieva, M.S., Simonov, V.I., Rudneva, E.B. und Voloshin, A.E. (2009): Structural features of the KH_2PO_4 : Cr single crystal. *Primary Kristallografiya*, 54, 2, 211-218.
- Marani, D., Patterson, J.W. und Anderson, P.R. (1995): Alkaline precipitation and aging of Cu(II) in the presence of sulfate. *Water Research*, 29, 1317-1326.
- Markl, G. (2008): Minerale und Gesteine, Mineralogie – Petrologie – Geochemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2008, 610 S.
- Martens, W. und Frost, R.L. (2003): An infrared spectroscopic study of the basic copper phosphate minerals: Cornetite, libethenite, and pseudomalachite. *American Mineralogist*, 88, 37-46.
- Mellini, M. und Merlino, S. (1979): Posnjakite: $^{2\infty}[\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})\text{O}]$ octahedral sheets in its structure. *Zeitschrift für Kristallografie*, 149, 249–257.
- Merkel, B.J. und Planer-Friedrich, B. (Hrsg. Nordstrom, D.K., 2008): Groundwater Geochemistry – A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 230 S.
- Merlino, S., Perchiazzi, N. und Franco, D. (2003): Brochantite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$: OD character, polytypism and crystal structures. *European Journal of Mineralogy*, 15, 267-275.

- Näsänen, R. und Tamminen, V. (1949): The equilibrium of cupric hydroxysalts in mixed aqueous solutions of cupric and alkali salts at 25°. *Journal of the American Chemical Society* 71, 1994-1998.
- Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N. und Khodakovskiy, I.L. (1974): *Handbook of thermodynamic data*. Moscow, Atomizdat, 1974 (Englische Übersetzung von dem Russischen Original von 1971).
- Nordstrom, D.K. und Munoz, J.L. (1994): *Geochemical Thermodynamics*. The Blackburn Press, 2nd Ed., 493 S.
- Nordstrom, D.K. und Archer, D.G. (Hrsg. Welch, A.H. und Stollenwerk, K.G., 2002): *Arsenic in Ground Water – Geochemistry and Occurrence*. Springer Science+Business Media, LLC, 2004, 1-26, 475 S.
- Nriagu, J.O. und Moore, P.B. (Hrsg. Betts, F., 1984): *Phosphate Minerals*. Springer Verlag, 442 S.
- Okrusch, M. und Matthes, S. (2009): *Mineralogie – Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 8. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 658 S.
- Otwinowski, Z., Borek, D., Majewski, W. und Minor, W. (2003): Multiparametric scaling of diffraction intensities. *Acta Crystallographica, A* 59, 228–234.
- Palache, C., Berman, H. und Frondel, C. (1951): *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*, 7th ed., 2, 583–585ff., John Wiley, New York, 1124 S.
- Parker, V.B. (1965): Thermal properties of uni-univalent electrolytes. *National Standard Reference Data Service, NBS 2*, 1965, 66 S.
- Parkhurst, D.L. (1995): *User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 95-4227, 143 S.
- Parkhurst, D.L. und Appelo, C.A.J. (1999): *User's Guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 99-4259.
- Pawley G.S. (1981): Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, 14, 357-361.
- Phillips, N.E. (1971): *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 2 (4), 467-553.
- Pierrot, R. und Sainfield, P. (1958): Sur la langite des vosges. *Bulletin de la Societe Francaise Mineralogie et de Cristallographie*. 81, 257-260.
- Piñeiro, A., Olvera, O., García-Miaja, G. und Costa, M. (2001): Excess molar enthalpies of tetrahydrofuranordiisopropyl ether + 1-alkanols at 298.15K, using a newly designed flow mixing cell for an isothermal microcalorimeter. *Journal of Chemistry and Engineering Data*, 46, 1274-1279.

- Piper, A.M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Transactions American Geophysical Union, 25, 914-928.
- Pollard, A.M., Spencer, M.S., Thomas, R.G. und Williams, P.A. (1992): Georgeite and azurite as precursors in the preparation of co-precipitated copper/zinc oxide catalysts. Applied Catalyst A: General, 85, 1-11.
- Posnjak, E. und Tunell, G. (1929): The system, cupric oxide-sulfur trioxide-water. American Journal of Science 18, 1-33.
- Pourbaix, M.J.N. (1963): Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars, Paris, 644 S. Englische Übersetzung: Pourbaix, M. und Franklin, J.A. (1966): Electrochemical Equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, Oxford, England, 644 S.
- Quantum Design Ltd. (2008): Manual of the Physical Property Measurement System (www.qdusa.com, 15.03.11).
- Reddy, K.M., Jacob, A.S., Reddy, B.J. und Reddy, Y.P. (1987): Optical Absorption Spectra of Cu^{2+} in Brochantite. Physica Status Solidi, 139, K145-K150.
- Řídkošíl, T. und Povondra, P. (1982): The relation between posnjakite and langite. Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte, 1, 16-28.
- Rietveld, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, 22, 151-152.
- Robie, R.A. und Hemingway, B.S. (1995): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascal) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 2131, 461 S.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. und Fisher, J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascal) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 456 S.
- Schoeller, H. (1977): Geochemistry of groundwater studies- an international guide for research and practice. UNESCO, Paris (1977), Kap. 15, 1-18.
- Schwab, G.-M. und Polydoropoulos, K. (1953): Zur Alkali-Fällung von Schwermetall-Gemischen. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 274, 234-249.
- Secco, E.A. (1988): Spectroscopic properties of SO_4 (and OH) in different molecular and crystalline environments. I. Infrared spectra of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{OSO}_4$, and $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$. Canadian Journal of Chemistry, 66, 329.
- Sekanina, J. (1975): To the problem of langite and posnjakite. Casopis pro Mineralogii a Geologii, 20, 349-358.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica., A32, 751-76.

- Sheldrick, G. M. (2008): A short history of SHELX. *Acta Crystallographica*, A64, 112-122.
- Shi, Q., Snow, C.L., Boerio-Goates, J. und Woodfield, B.F. (2010): Accurate heat capacity measurements on powdered samples using a Quantum Design physical property measurement system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, 1107-1115.
- Shi, Q., Boerio-Goates, J. und Woodfield, B.F. (2011): An improved technique for accurate heat capacity measurements on powdered samples using a commercial relaxation calorimeter. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43, 1263-1269.
- Shoemaker, G.L., Anderson, J.B. und Kostiner, E. (1977): Refinement of the crystal structure of pseudomalachite. *American Mineralogist*, 62, 1042-1048.
- Shoemaker, G.L., Anderson, J.B. und Kostiner, E. (1981): The crystal structure of a third polymorph of $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *American Mineralogist*, 66, 169-175.
- Silman, J.F.B. (1958): The stabilities of some oxidized copper minerals in aqueous solution at 25 °C and 1 Atmosphere total pressure. PhD thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 98 S.
- Smith, R.M. und Martell, A.E. (1976): *Critical Stability Constants. Vol.4: Inorganic Complexes*. Plenum, New York, 257 S.
- Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H. und Genzel, C. (2009): *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. 2. Aufl.* Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, S. 564.
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J.-P. und von Brömssen, M. (2004): Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19, 196-180.
- Tanaka, H. und Koga, N. (1988): Preparation and thermal decomposition of basic copper(II) sulfates. *Thermochimica et acta*, 133, 221-226.
- Tanaka, H., Kawano, M. und Koga, N. (1991): Thermogravimetry of basic copper(II) sulphates obtained by titrating NaOH solution with CuSO_4 solution. *Thermochimica et Acta* 182, 281-292.
- Tobler, A. (1949): *Dissertation* Universität Bern 1949. (aus Schwab und Polydoropoulos, 1953)
- Toman, K. (1978): Ordering in olivenite-adamite solid solutions. *Acta Crystallographica*, B34, 715-721.
- Truesdell, A.H. (1968): The advantage of using p_e rather than E_H diagrams in redox equilibrium calculations, *Journal of Geological Education*, 16, 17-20.
- Truesdell, A.H. und Jones, B.F. (1973): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. National Technical Information Services PB-220464, 73 S.

- Vilminot, S., Richard-Plouet, M., André, G., Swierczynski, D., Bourée-Vigneron, F., and Guillot, M. (2003): Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ made of triple chains of spins $s=1/2$. *Journal of solid state chemistry*, 170, 255-264.
- Vilminot, S., André, G., Richard-Plouet, M., Bourée-Vigneron, F., and Kurmoo, M. (2006): Magnetic Structure and Magnetic Properties of Synthetic Lindgrenite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$. *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, 10938-10946.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, L., Bailey, S.M. und Schumm, S.M., Technical Note 270-3, National Bureau of Standards (1968), U. S. Dept. of Commerce, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, L., Bailey, S.M. und Schumm, S.M., Technical Note 270-4, National Bureau of Standards (1969), U. S. Dept. of Commerce, U.S. Govt. Printing Office, Washington D. C.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L. und Nuttall, R.L. (1982): The NBS table of chemical thermodynamic properties - Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. National Bureau of Standards, Washington, DC 20234, Vol. 11, supplement no. 2, 382 S.
- Wappler, G. (1971): Crystal structure of langite $\text{Cu}_4[(\text{OH})_6/\text{SO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Berichte der Deutschen Gesellschaft Geologische Wissenschaften*, Reihe B 16, 175-203.
- WHO, World Health Organization (2011): Guidelines for drinking-water quality, 4th ed. 564 S. (www.who.int, 06.07.12).
- Wilke, K.-Th. und Bohm, J. (Hrsg., 1988): *Kristall Züchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1088 S.
- Williams, P.A. (1990): *Oxide Zone Geochemistry*. Ellis Horwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 286 S.
- Wood, T.L. und Garrels, R.M. (1987): *Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials: An uncritical summary*. Oxford University Press, 242 S.
- Wyckoff, R.W.G. (1963): *Crystal Structures* 1. 2nd edition. Interscience Publishers, New York, New York, 85-237ff.
- Xu, J., Zhang, J. und Qian, J. (2010): Hydrothermal synthesis of potassium copper phosphate hydrate and ludjibaite microcrystals. *Journal of Alloys Compounds*, 494, 319-322.
- Yeromin, O.V., Vinnichneko, S.V. und Yurgenson, G.A. (2006): Evaluation of Standard Gibbs Potentials for Copper Hydroxosulfates from Solutions of Dual Linear Programming Problems. *Doklady Earth Sciences* 409A, 909-911.
- Yokokawa, H. (1988): Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds, J. National Chemical Laboratory for Industry, 83, Special Issue, 27-121.

- Young R.A. (1993) Ed.: The Rietveld method. IUCr Monographs on Crystallography, 5, Oxford University Press, 298 S.
- Yuce, G. (2007): A Geochemical study of groundwater in the Misli basin and environmental implications. *Environmental Geology* 51, 5, 857-868.
- Zamana, L.V. und Usmanov, M.T. (2006): Thermodynamic and hydrogeochemical formation condition of brochantite as a crystalline hydrate: A case of the Udokan copper deposit. *Doklady Earth Sciences*, 413, 269-271.
- Zhu, C. und Anderson, G. (2002): *Environmental Application of Geochemical Modeling*. Cambridge Press, 300 S.
- Zittlau, A.H., Shi, Q., Boerio-Goates, J., Woodfield, B.F. und Majzlan, J. (2013): Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite. *Chemie der Erde*, 73, 1, 39-50.

Anhang zur Dissertation

**Synthesen und kalorimetrische Studien
ausgewählter
Kupfer-Sulfat-, -Phosphat- und -Arsenatminerale**

11. Anhang

Der Anhang gliedert sich in zwei Bereiche, in den Teil der Charakterisierung und Identifizierung von Mineralen und Phasen und in den Teil der kalorimetrischen Messungen. Der Teil der Charakterisierung und Identifizierung ist untergliedert in

- XRD-Analysen der Synthesen (S. A2 – A19)
- XRD-Analysen der natürlichen Proben (S. A20 – A25)
- XRD-Analysen der TOPAS-Verfeinerungen (S. A26 – A40)

Anschließend sind die analytischen Methoden der Langit-Kristalle gezeigt:

- EMPA (S. A41)
- SC-XRD (S. A42)

Abschließend ist der Anhang der Säure-Lösungskalorimetrie (IMC) und des Physical Property Measurement System (PPMS) gezeigt.

- IMC (S. A43 – A52)
- PPMS (S. A53 – A54)

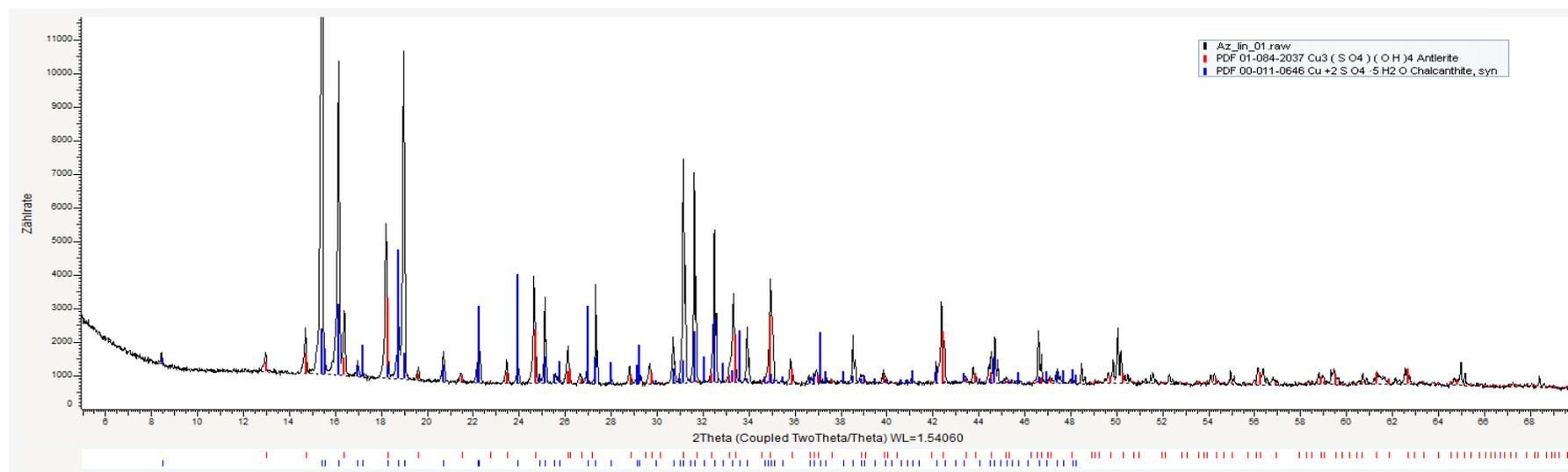


Abbildung XRD-1: Probe Az_lin-01, Antlerit (rot), Chalkanthit (blau).

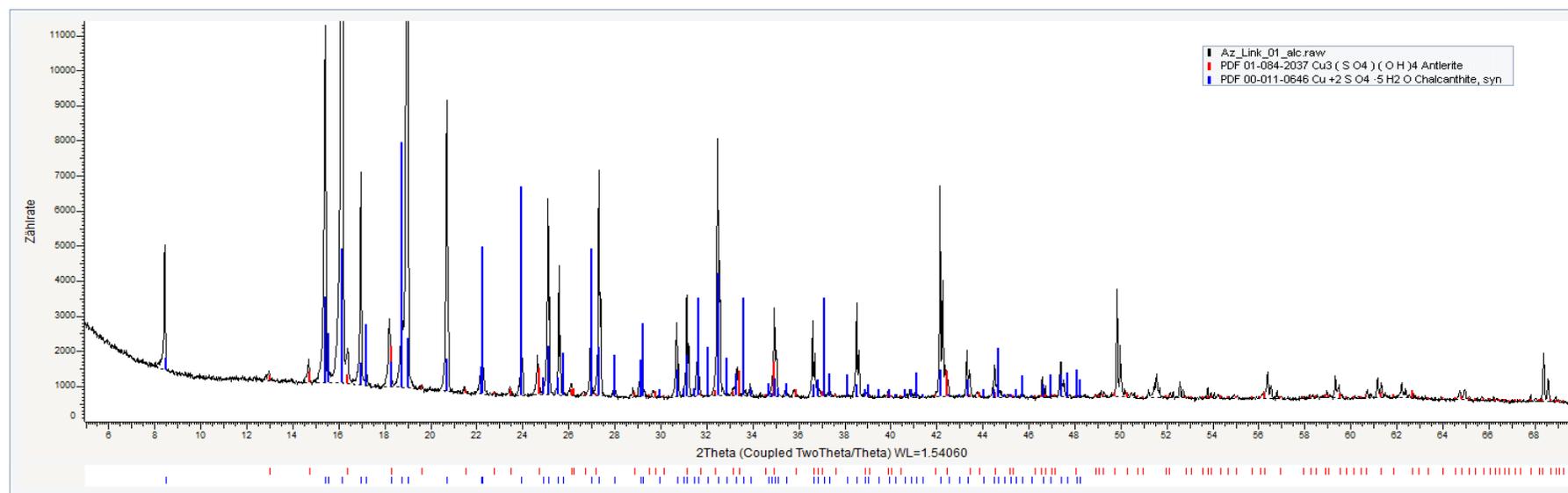


Abbildung XRD-2: Probe Az_lin-01_alc, Antlerit (rot), Chalkanthit (blau).

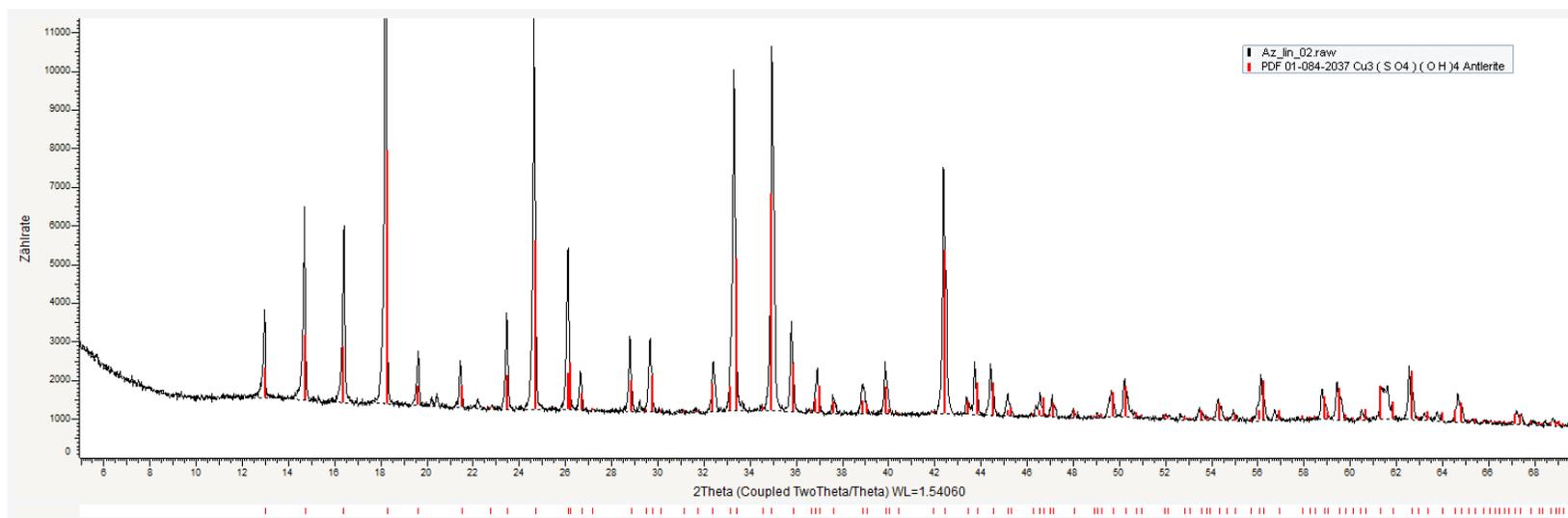


Abbildung XRD-3: Probe Az_lin-02, Antlerit (rot).

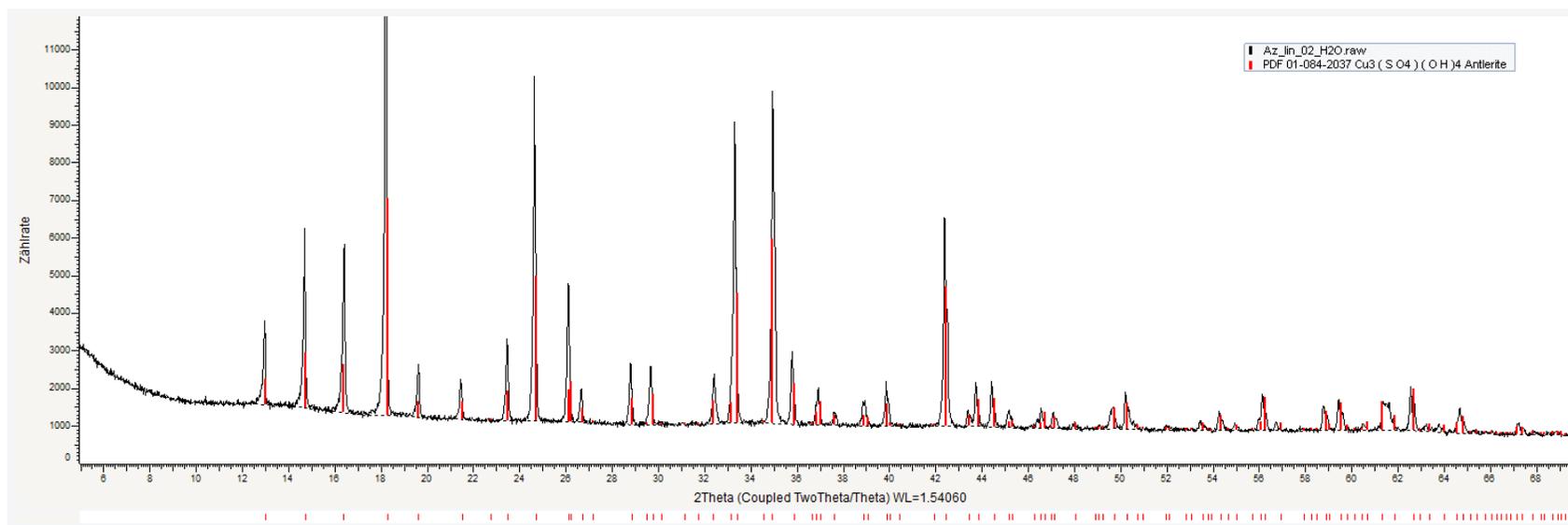


Abbildung XRD-4: Probe Az_lin-02_H2O, Antlerit (rot).

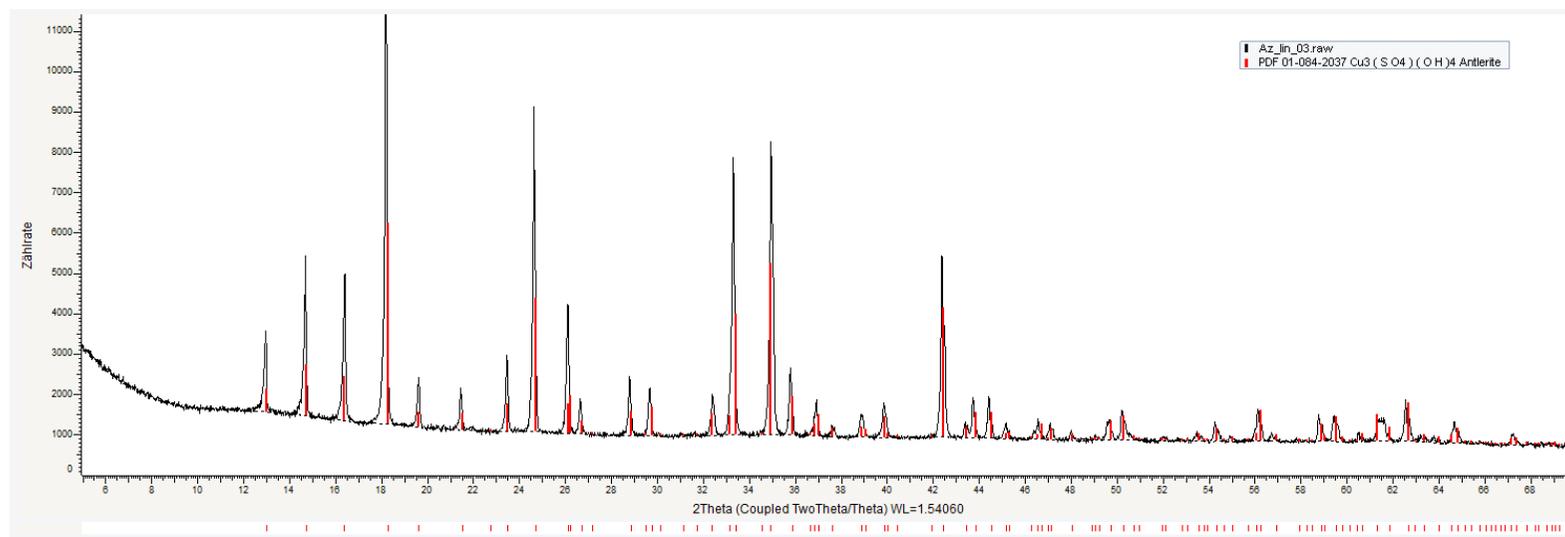


Abbildung XRD-5: Probe Az_lin-03, Antlerit (rot).

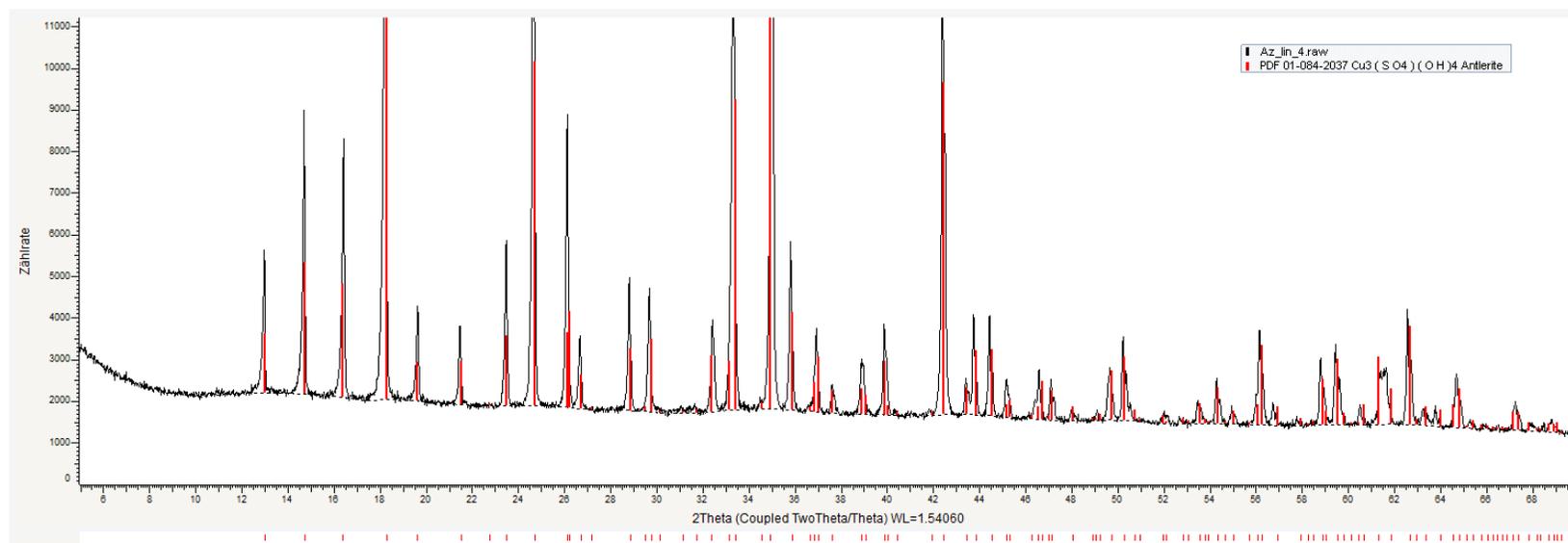


Abbildung XRD-6: Probe Az_lin-04, Antlerit (rot).

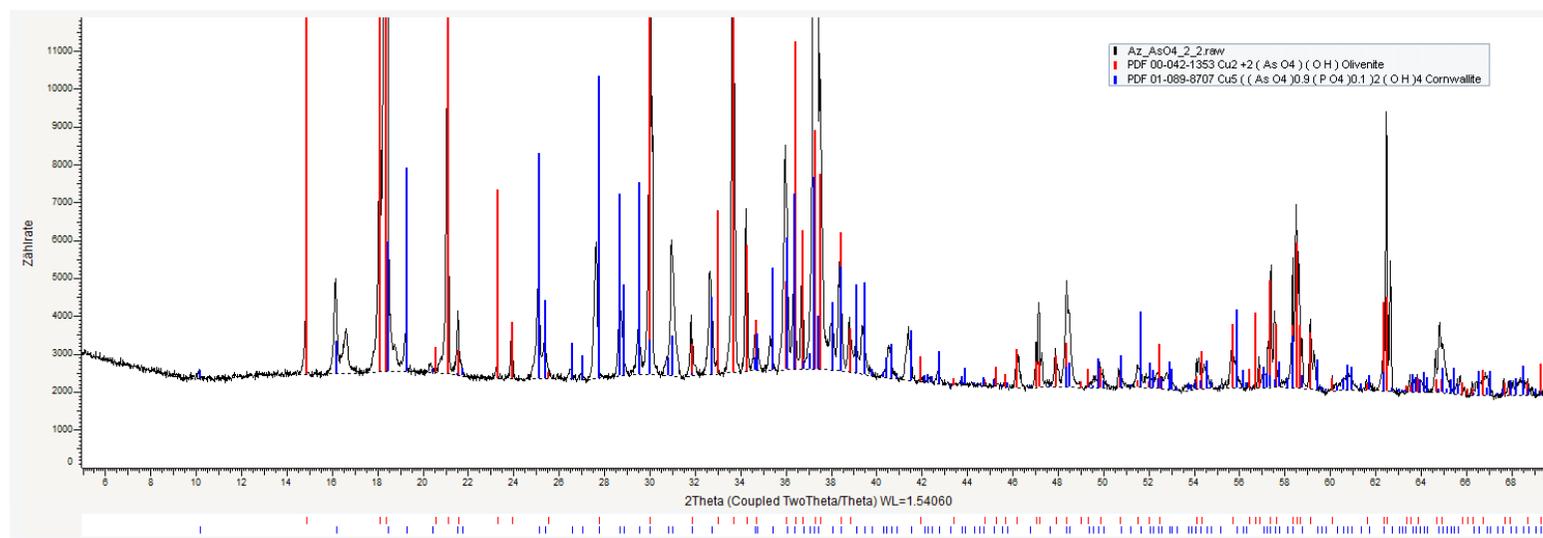
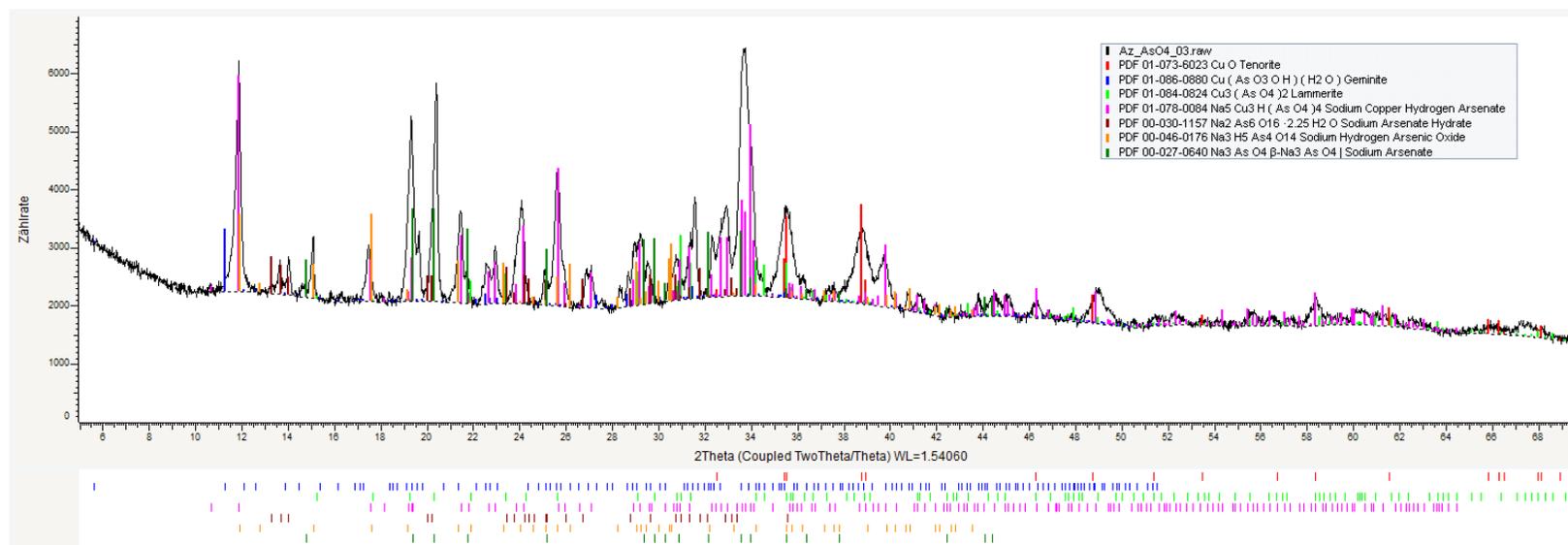


Abbildung XRD-7: Probe Az_AsO4_02, Olivenit (rot) und Cornwallit (blau).

Abbildung XRD-8: Probe Az_AsO4_03, Tenorit (rot), Geminit (blau), Lammerit (grün), Na₅Cu₃H(AsO₄)₄ (magenta), Na₂As₆O₁₆·2,25H₂O (braun), NaH₅As₄O₁₄ (ocker) und Na₃AsO₄ (grün).

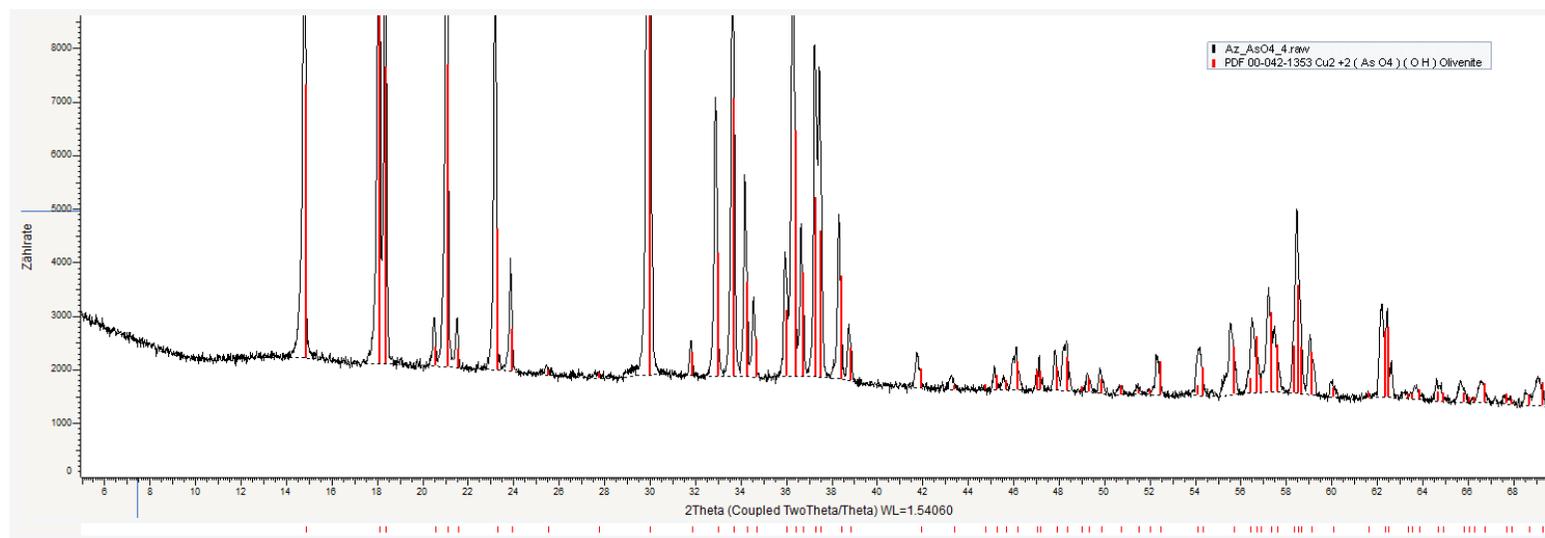


Abbildung XRD-9: Probe Az_AsO4_04, Olivenit (rot).

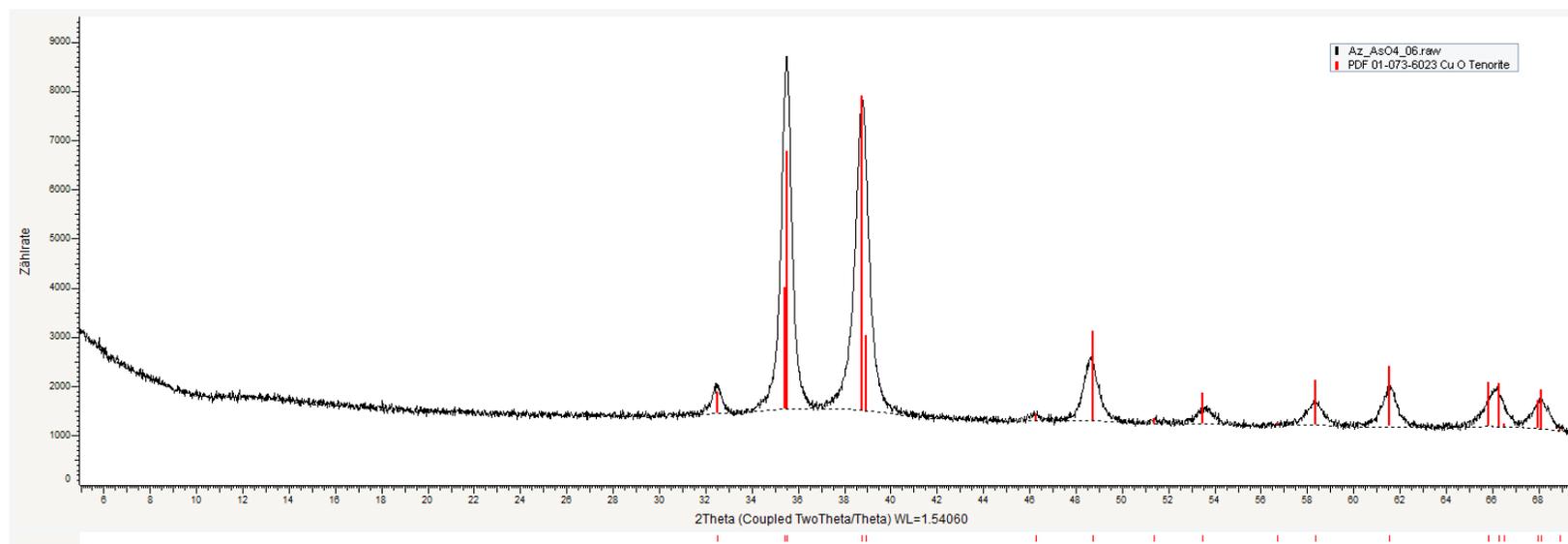


Abbildung XRD-10: Probe Az_AsO4_06, Tenorit (rot).

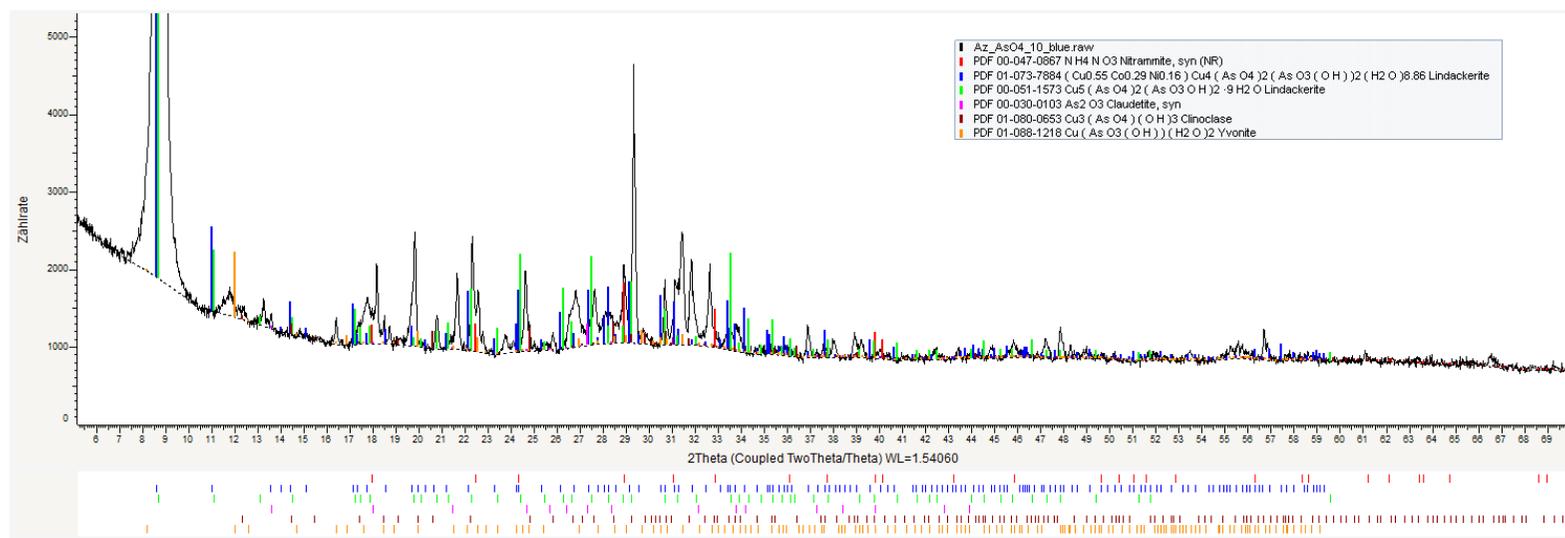


Abbildung XRD-11: Probe Az_AsO4_10, Nitrammit (rot), Co-Lindackerit (blau), Lindackerit (grün), Claudetit (mangenta), Klinoklas (braun) und Yvonit (ocker).

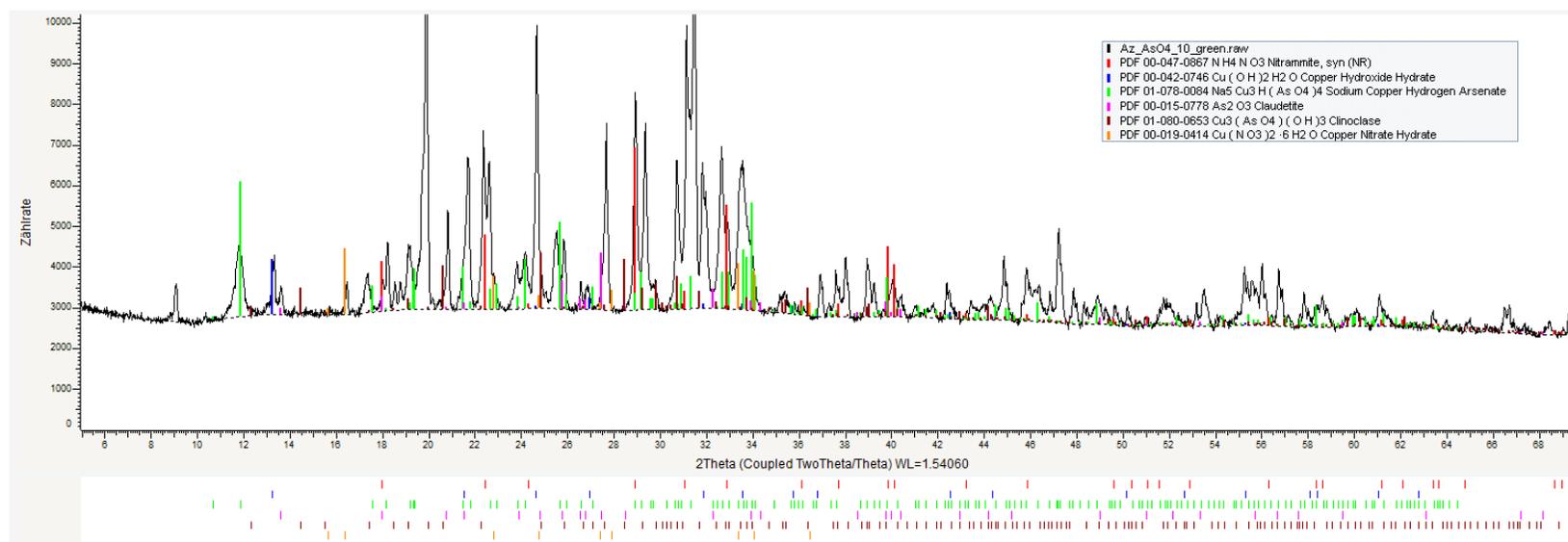


Abbildung XRD-12: Probe Az_AsO4_10, Nitrammit (rot), $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (blau), $\text{Na}_5\text{Cu}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_4$ (grün), Claudetit (mangenta), Klinoklas (braun) und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (blau) (ocker).

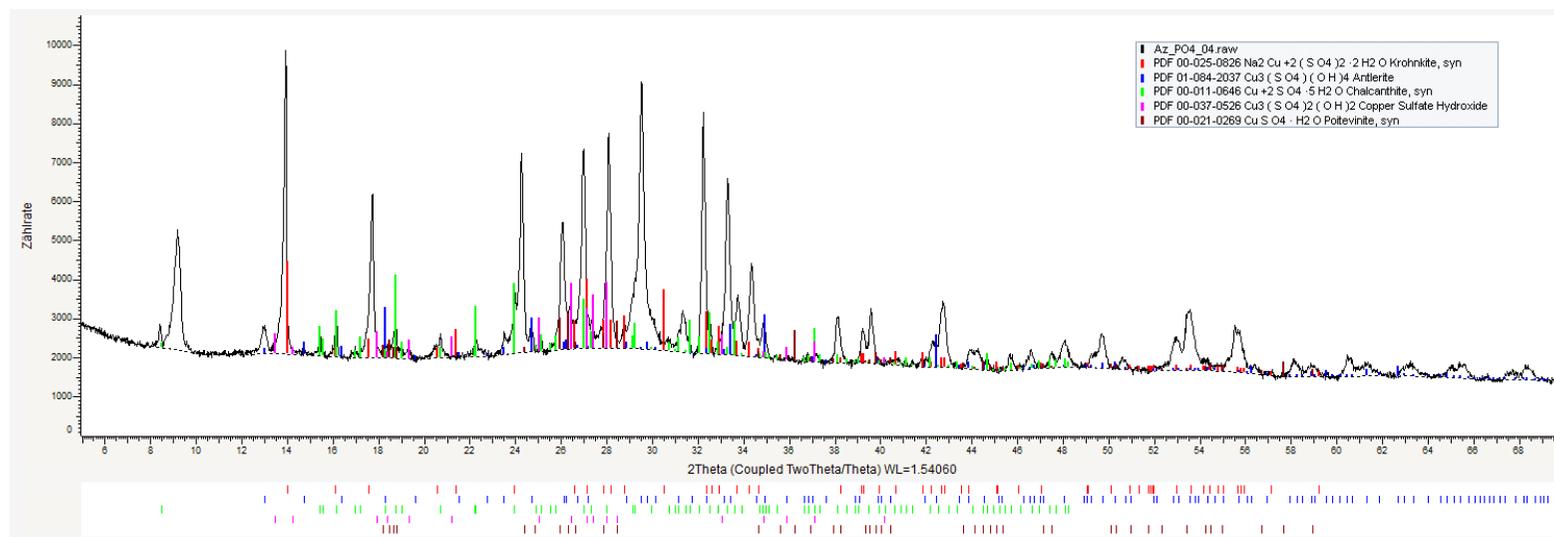


Abbildung XRD-13: Probe Az_PO4_04, Kröhnkit (rot), Antlerit (blau), Chalcantit (grün), Cu₃(SO₄)₂(OH)₂ (magenta) und Poitevinit (braun).

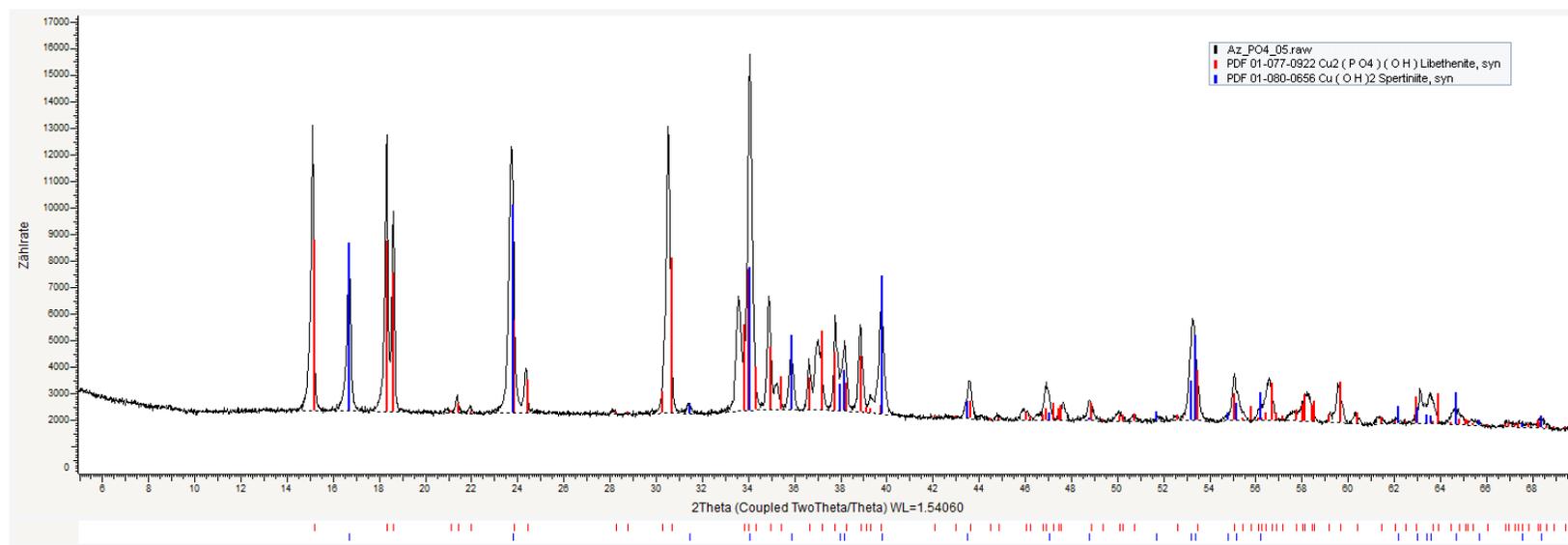


Abbildung XRD-14: Probe Az_PO4_05, Libethenit (rot) und Spertiniit (blau).

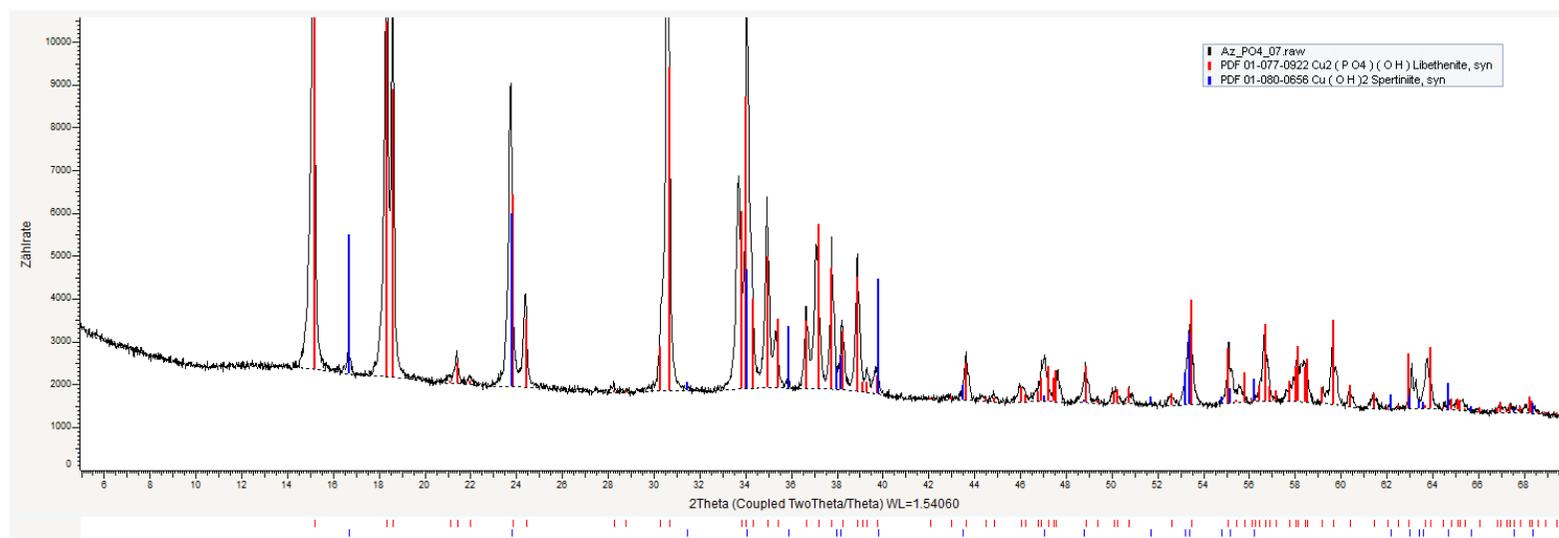


Abbildung XRD-15: Probe Az_PO4_07, Libethenit (rot) und Spertiniit (blau).

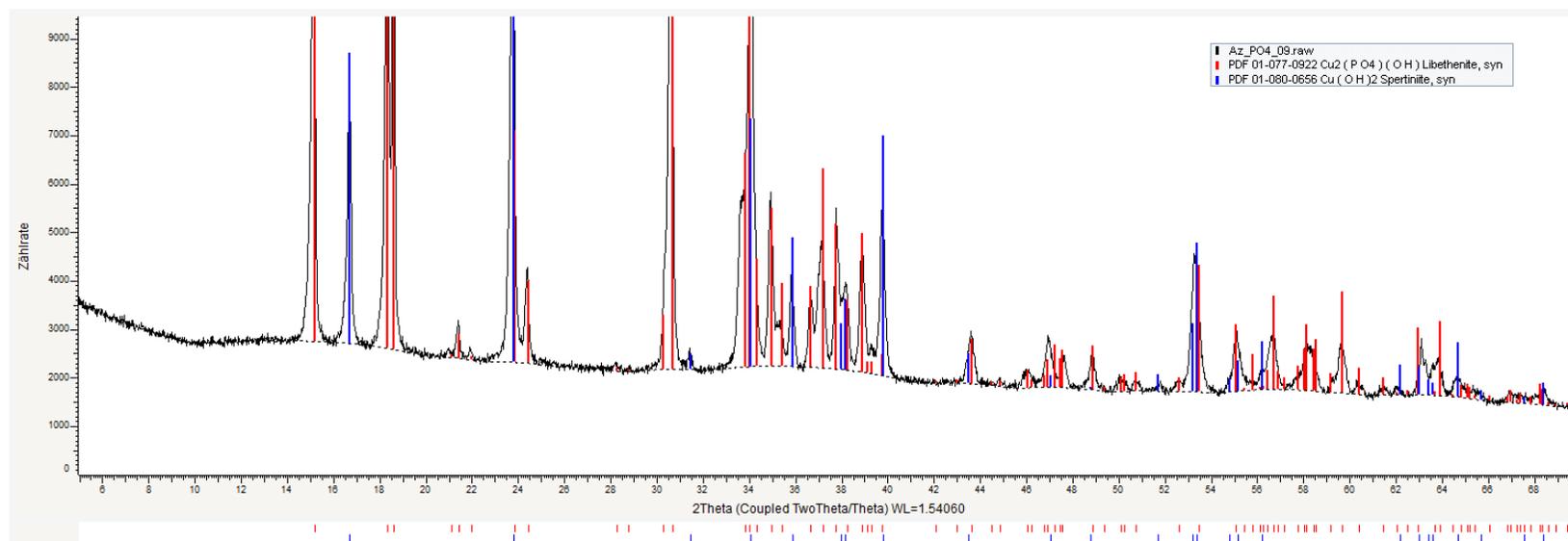


Abbildung XRD-16: Probe Az_PO4_09, Libethenit (rot) und Spertiniit (blau).

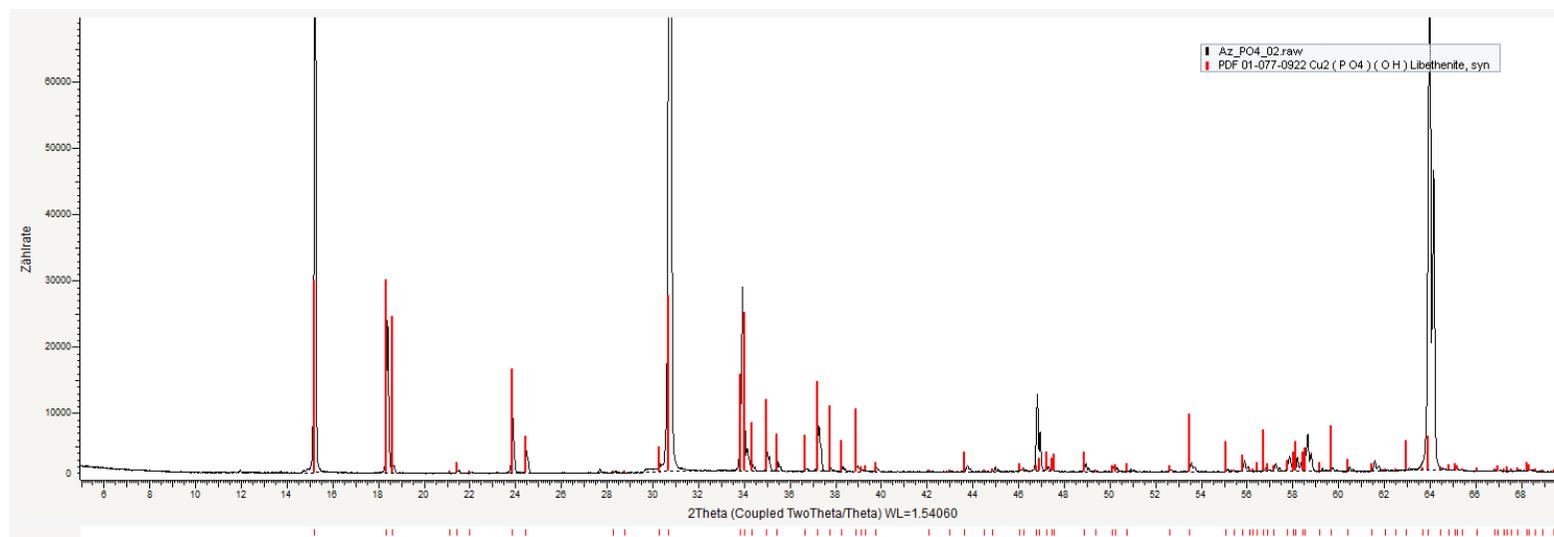


Abbildung XRD-17: Probe Az_PO4_02, Libethenit (rot).

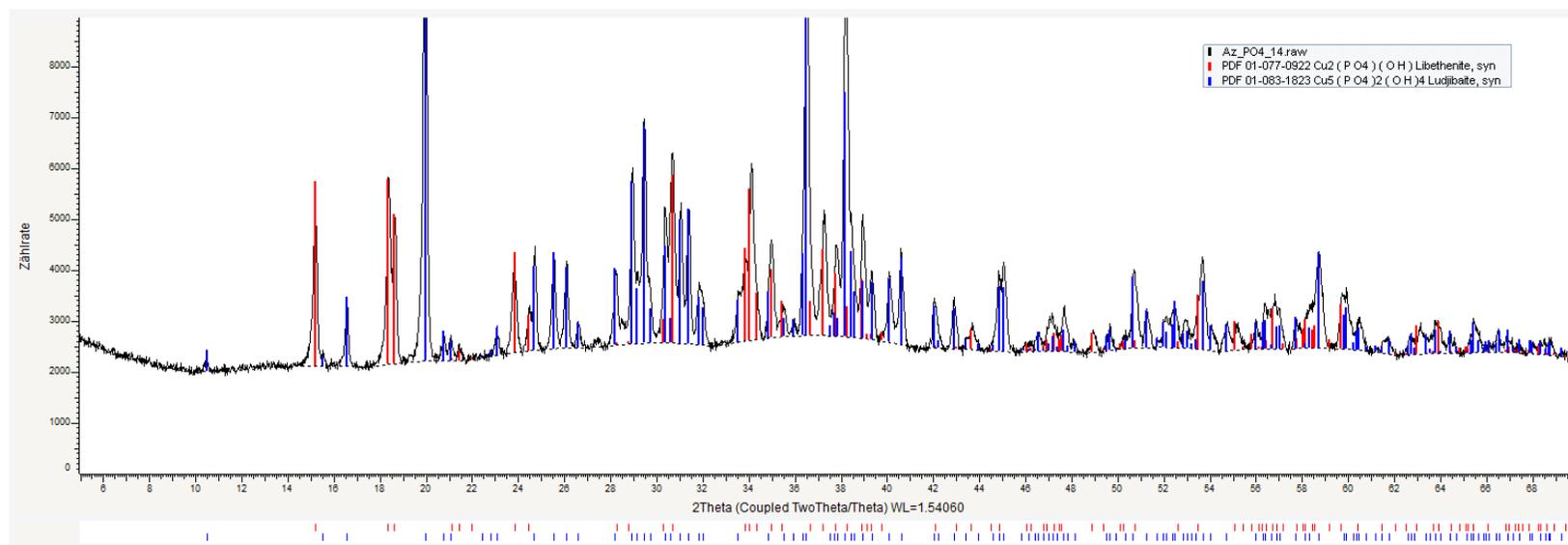


Abbildung XRD-18: Probe Az_PO4_14, Libethenit (rot) und Ludjibait (blau).

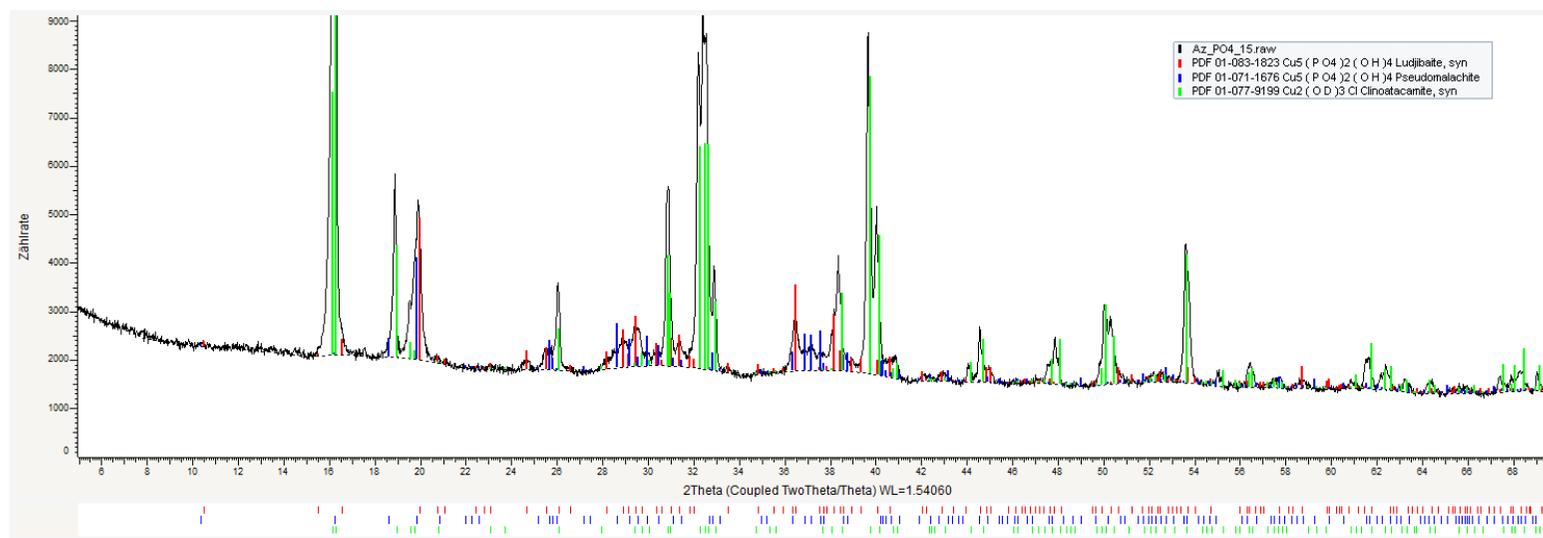


Abbildung XRD-19: Probe Az_PO4_15, Ludjibait (rot), Pseudomalachit (blau) und Klinoatacamit (grün).

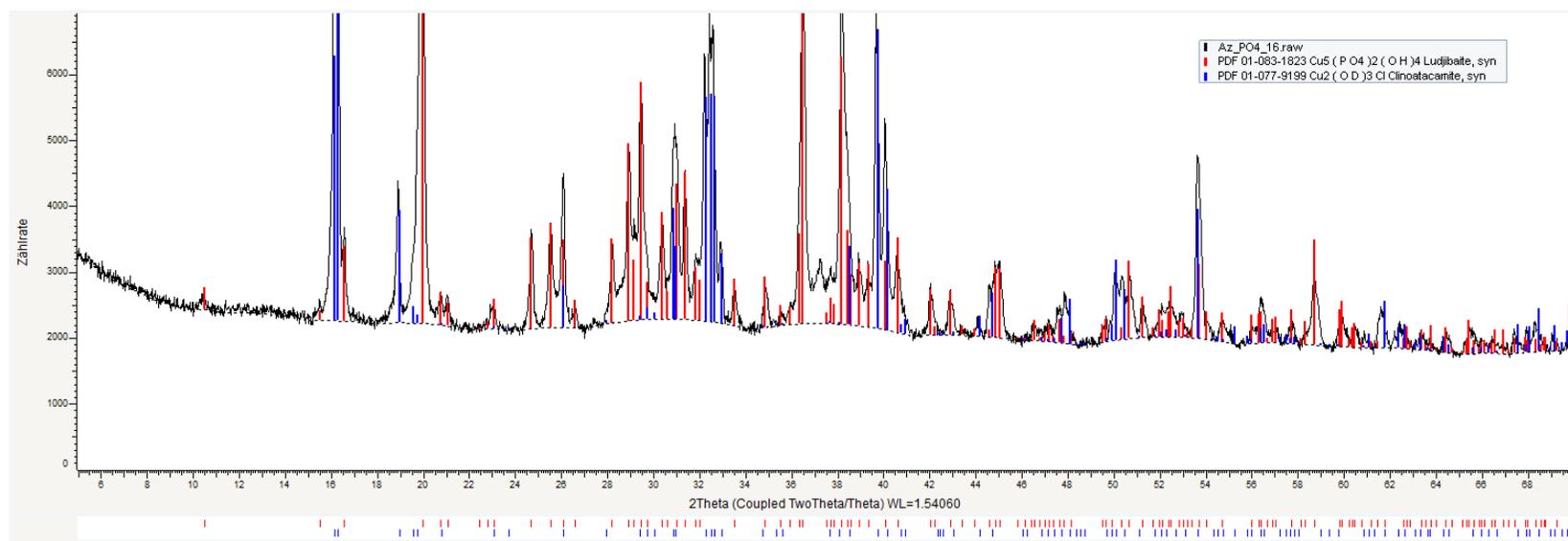


Abbildung XRD-20: Probe Az_PO4_16, Ludjibait (rot) und Klinoatacamit (blau).

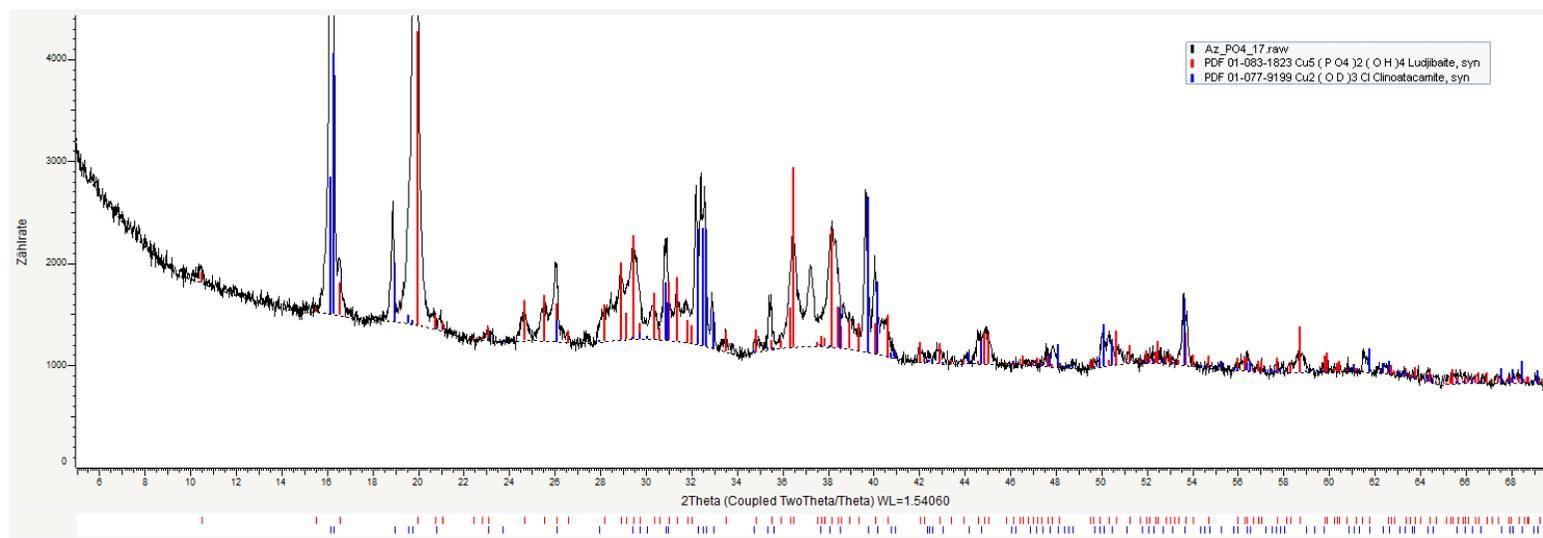


Abbildung XRD-21: Probe Az_PO4_17, Ludjibait (rot) und Klinkoatcamit (blau).

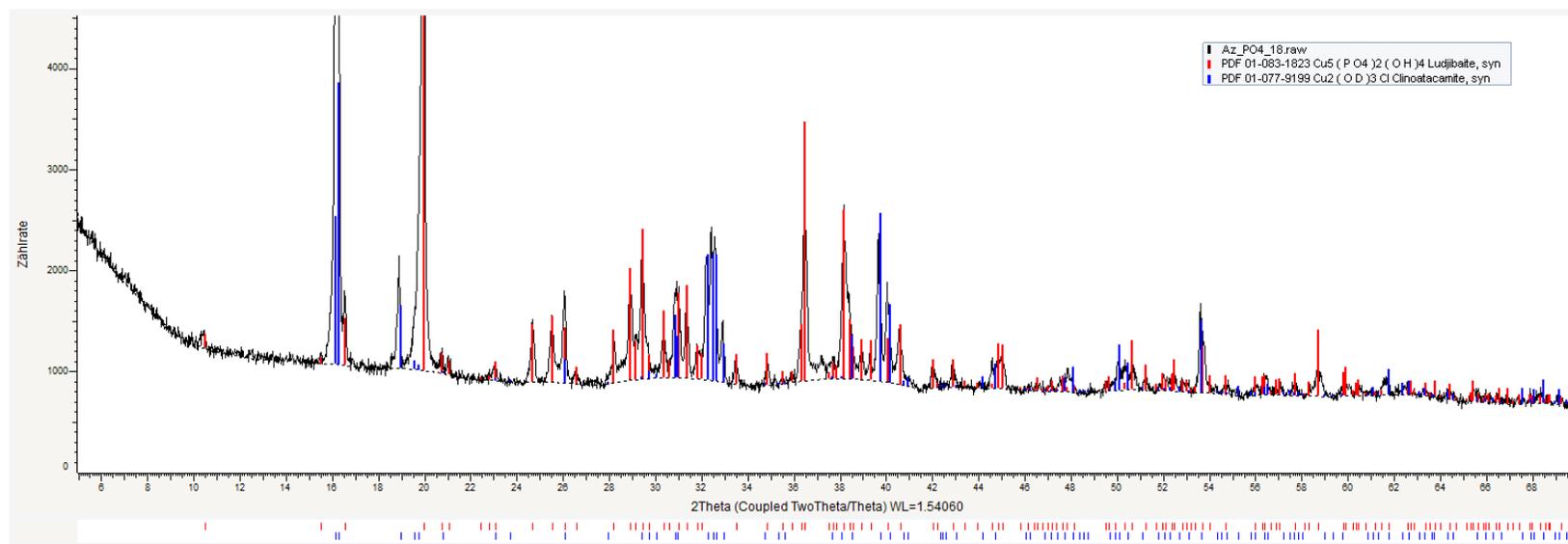


Abbildung XRD-22: Probe Az_PO4_18, Ludjibait (rot) und Klinkoatcamit (blau).

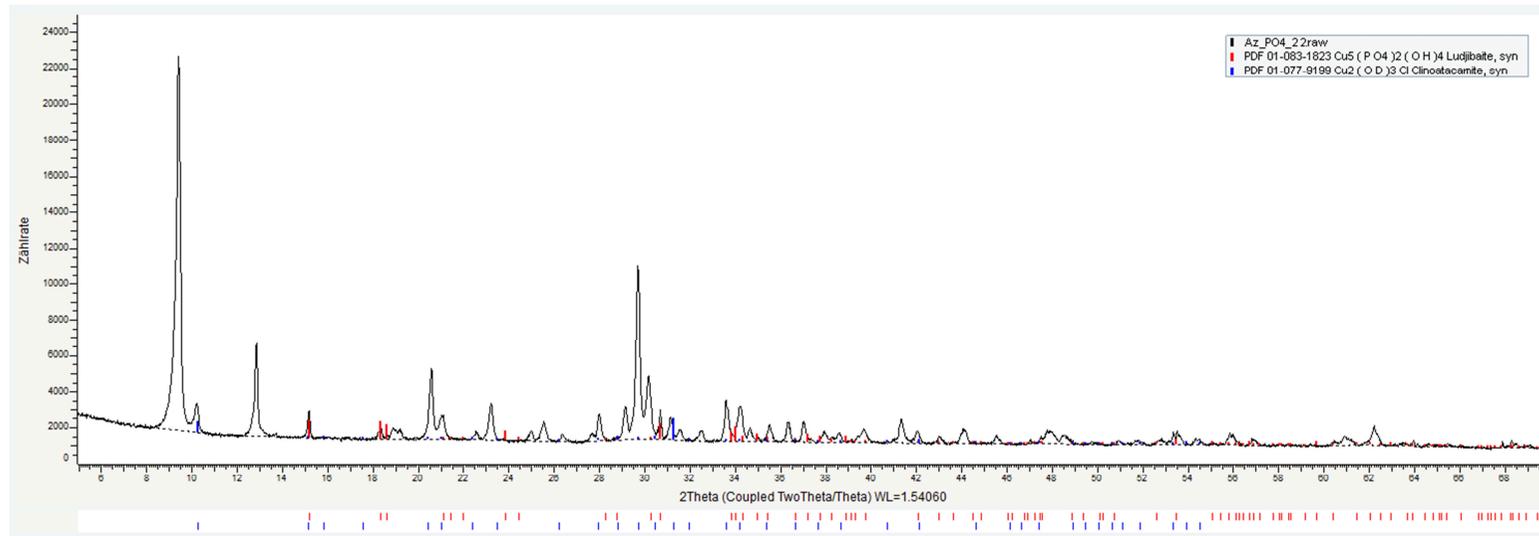


Abbildung XRD-23: Probe Az_PO4_22, Ludjibait (rot) und Klinooatcamit (blau).

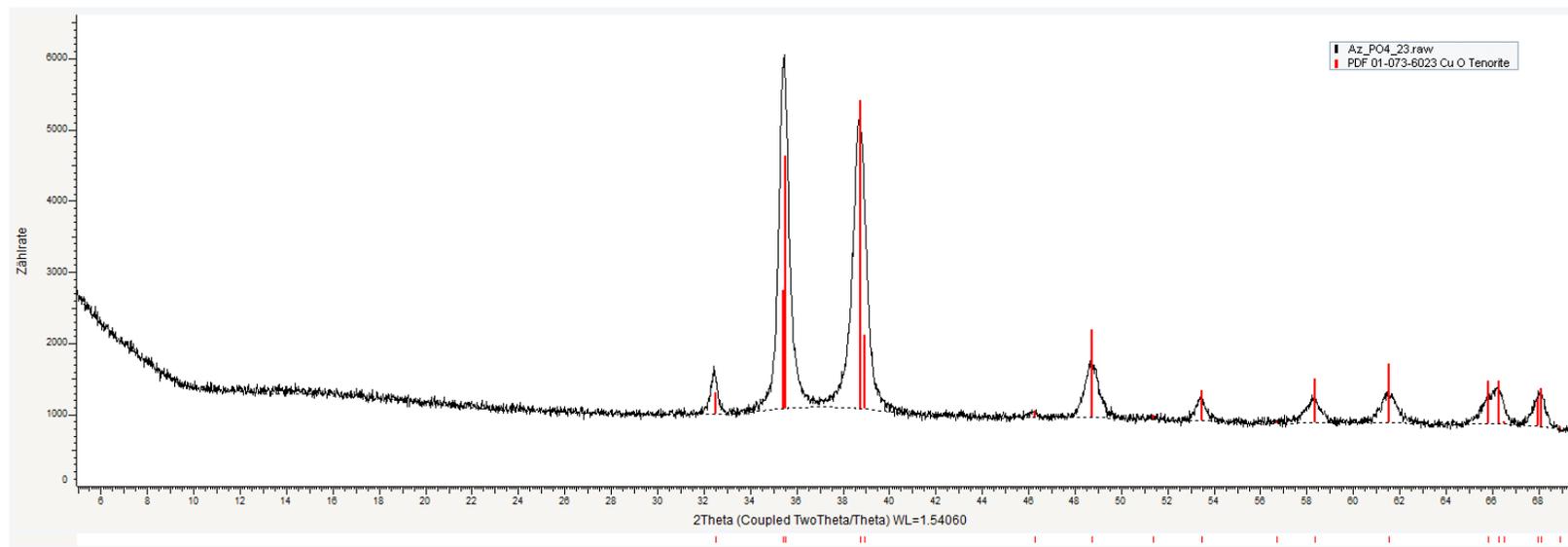


Abbildung XRD-24: Probe Az_PO4_23, Tenorite (rot).

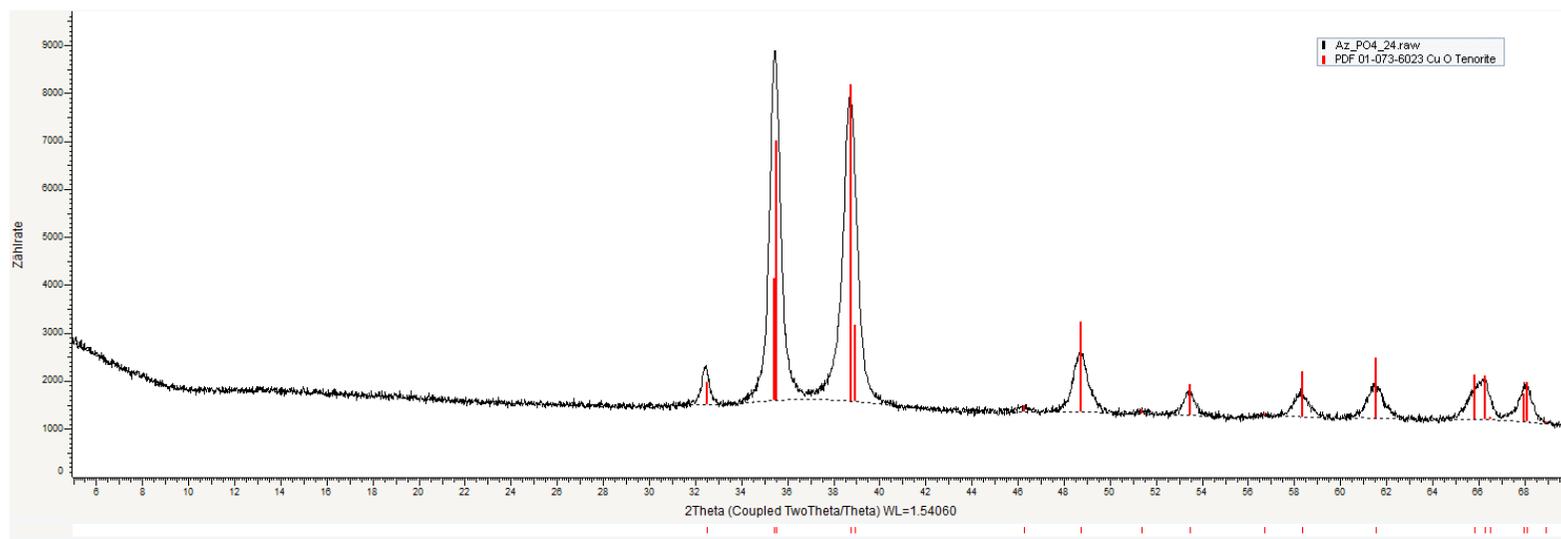


Abbildung XRD-25: Probe Az_PO4_24, Tenorit (rot).

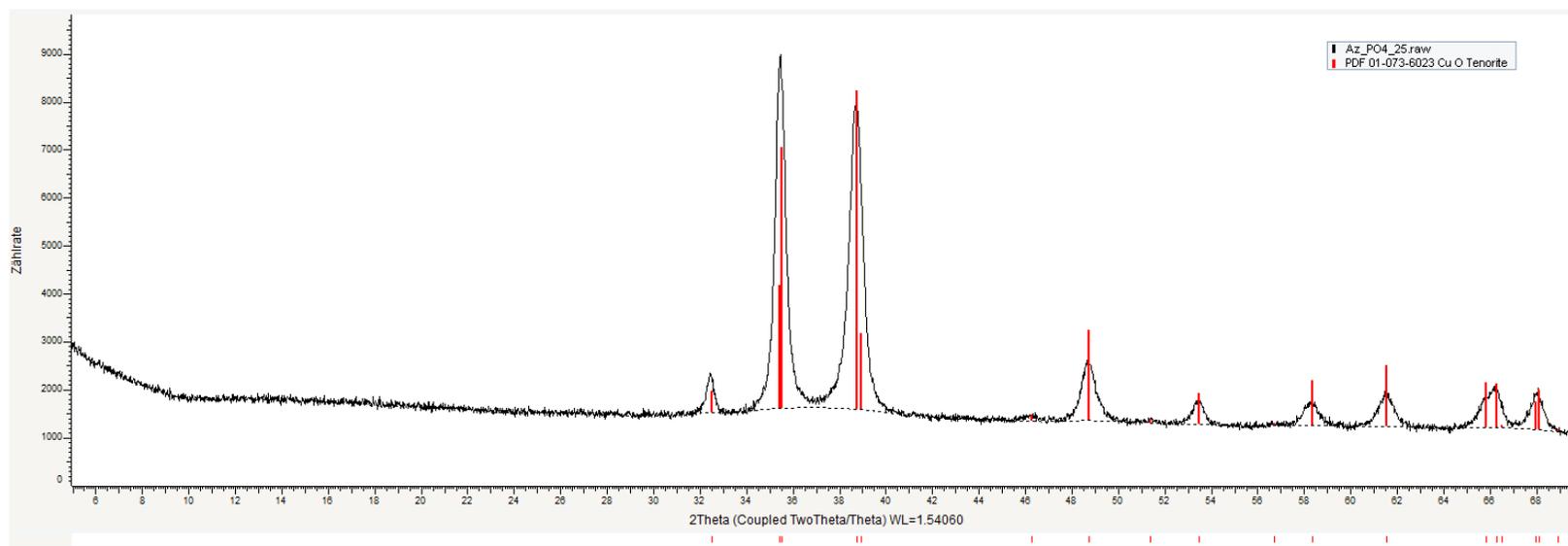


Abbildung XRD-26: Probe Az_PO4_25, Tenorit (rot).

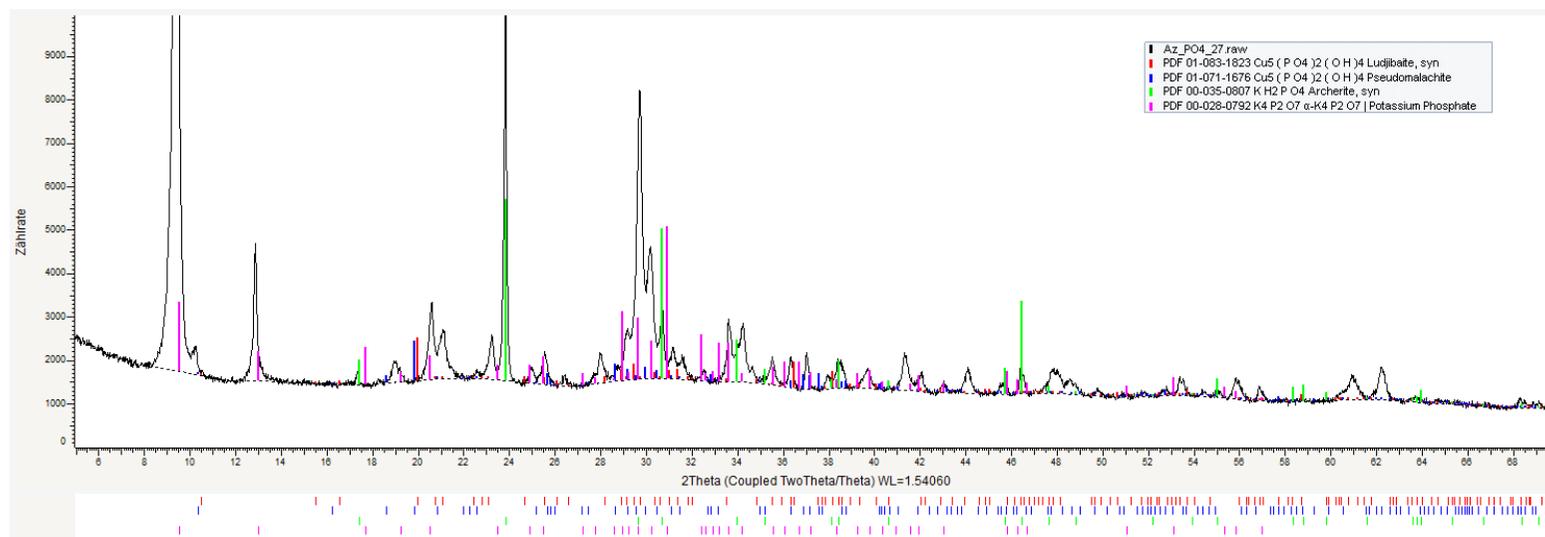


Abbildung XRD-27: Probe Az_PO4_27, Ludjibait (rot), Pseudomalachit (blau), KH₂PO₄ (grün) und K₄P₂O₇ (magenta).

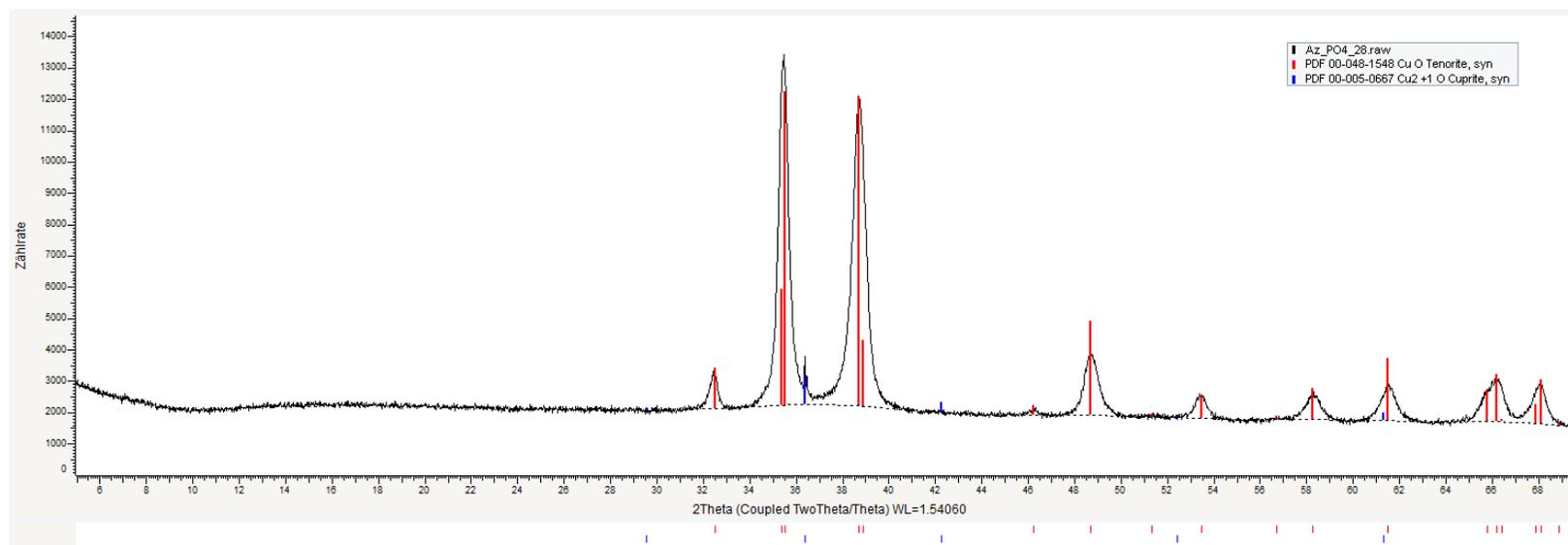


Abbildung XRD-28: Probe Az_PO4_28, Tenorit (rot).

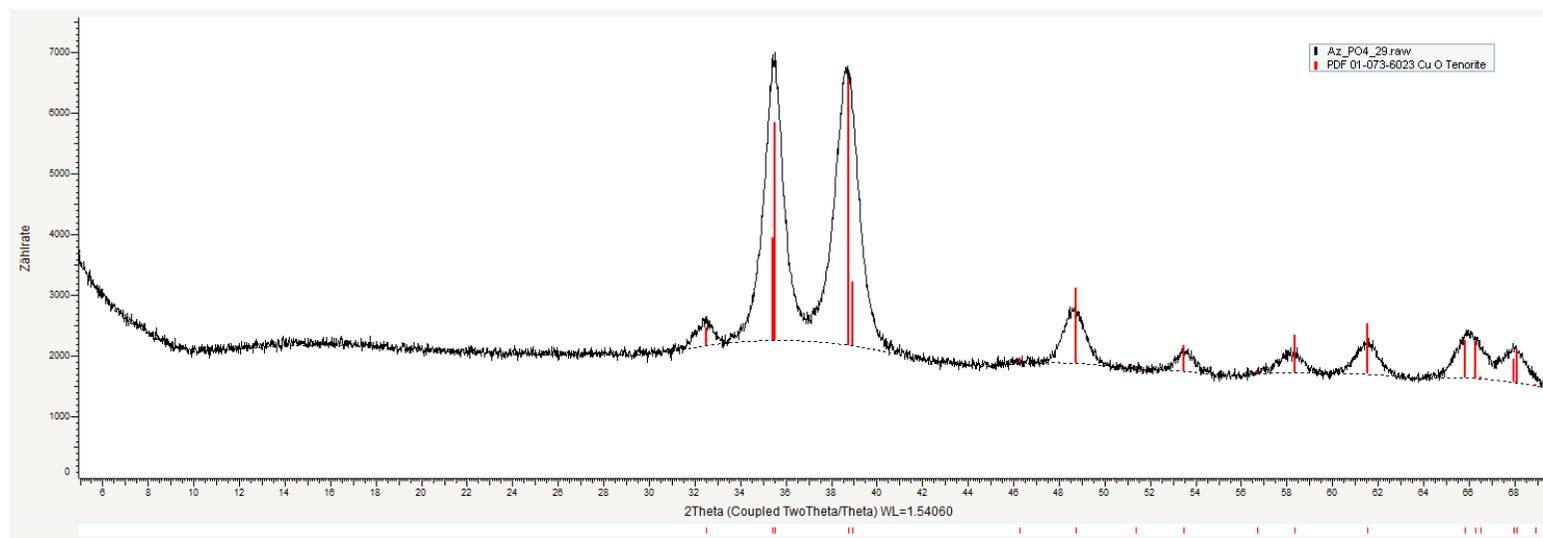


Abbildung XRD-29: Probe Az_PO4_29, Tenorit (rot).

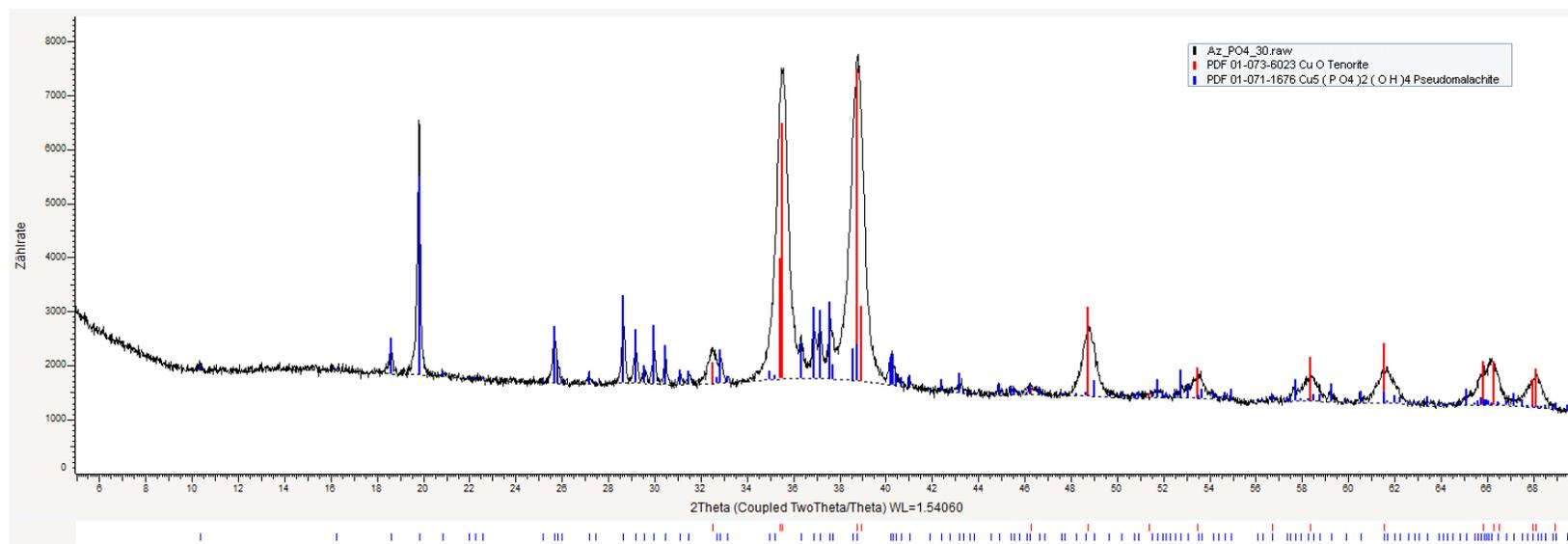


Abbildung XRD-30: Probe Az_PO4_30, Tenorit (rot) und Pseudomalachit (blau).

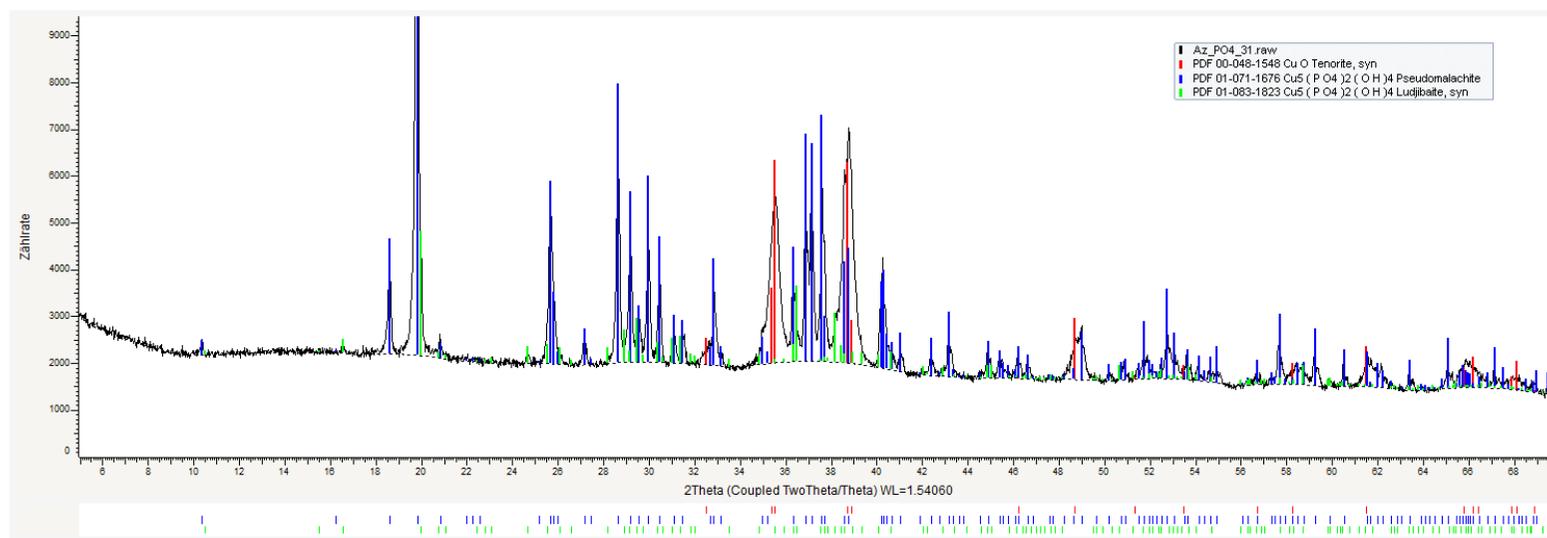


Abbildung XRD-31: Probe Az_PO4_31, Tenorit (rot), Pseudomalachit (blau) und Ludjibait (grün).

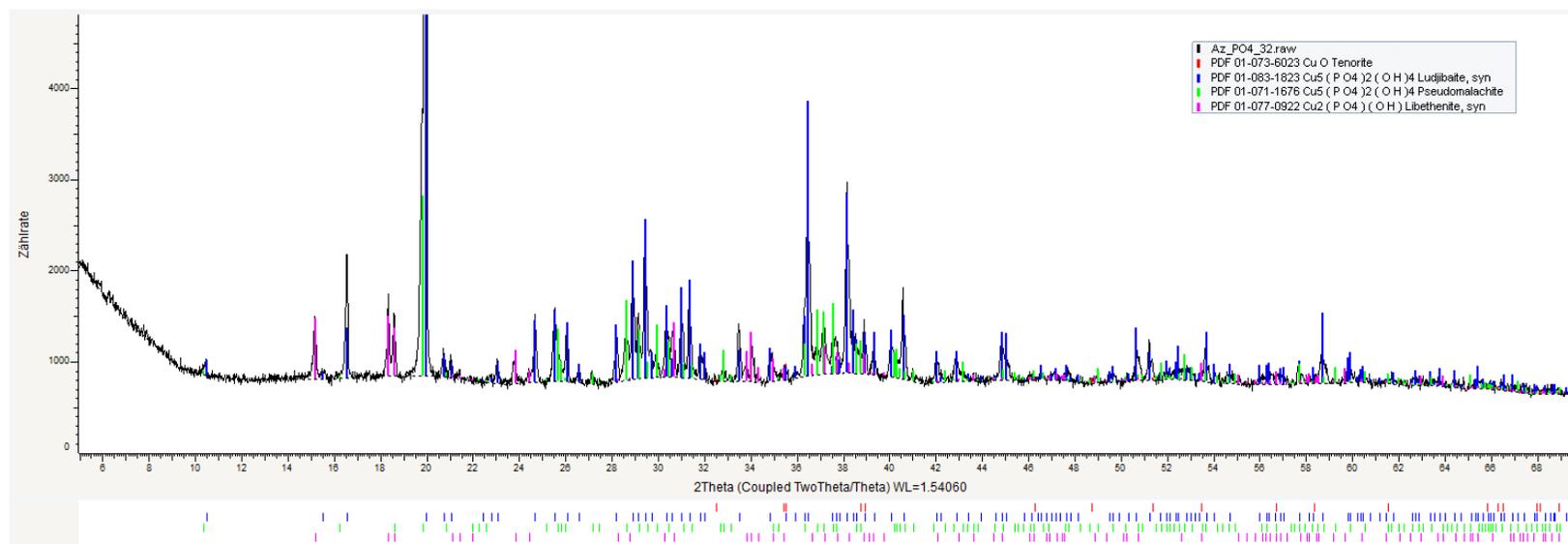


Abbildung XRD-32: Probe Az_PO4_32, Tenorit (rot), Ludjibait (blau), Pseudomalachit (grün) und Libethenit (mangenta).

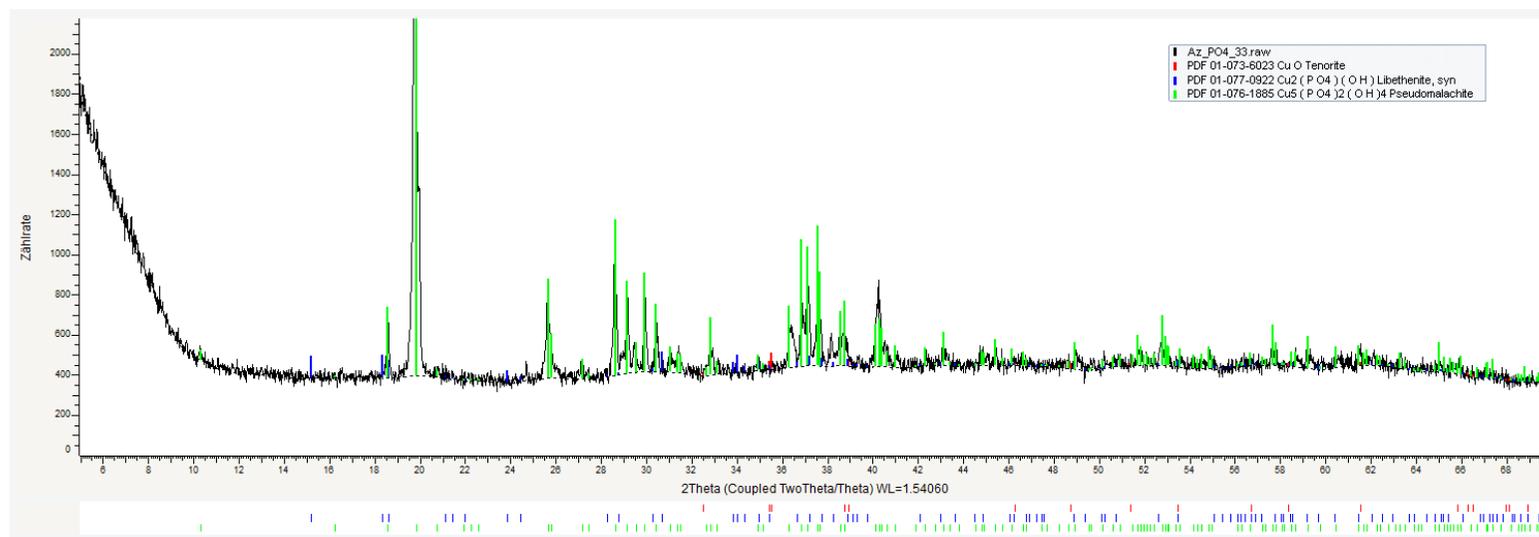


Abbildung XRD-33: Probe Az_PO4_33, Tenorit (rot), Libethenit (blau) und Pseudomalachit (grün).

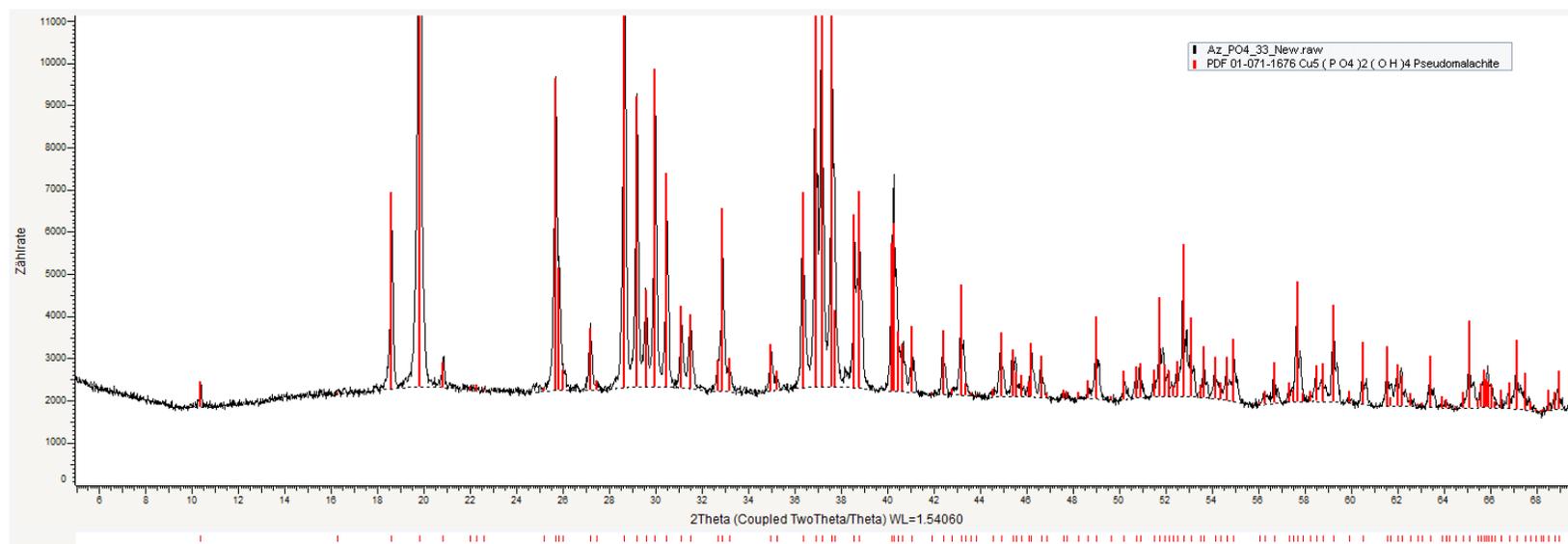


Abbildung XRD-34: Probe Az_PO4_33_NEW, Pseudomalachit (rot).

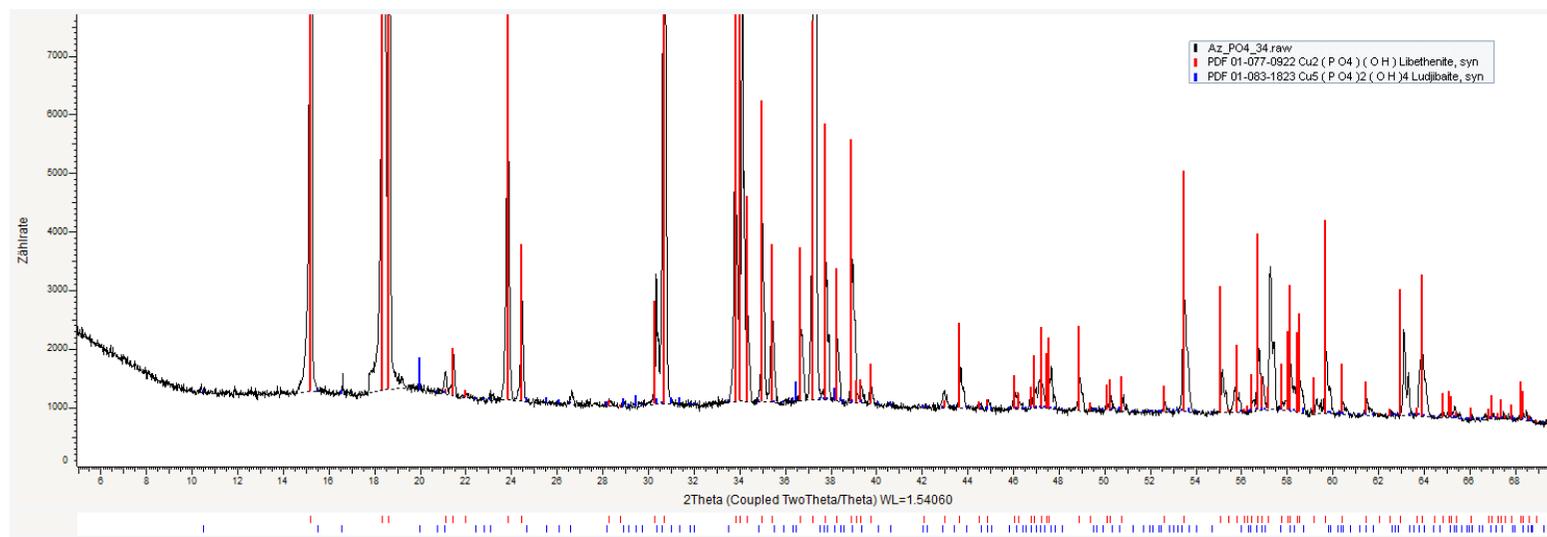


Abbildung XRD-35: Probe Az_PO4_34, Libethenit (rot) und Ludjibait (blau).

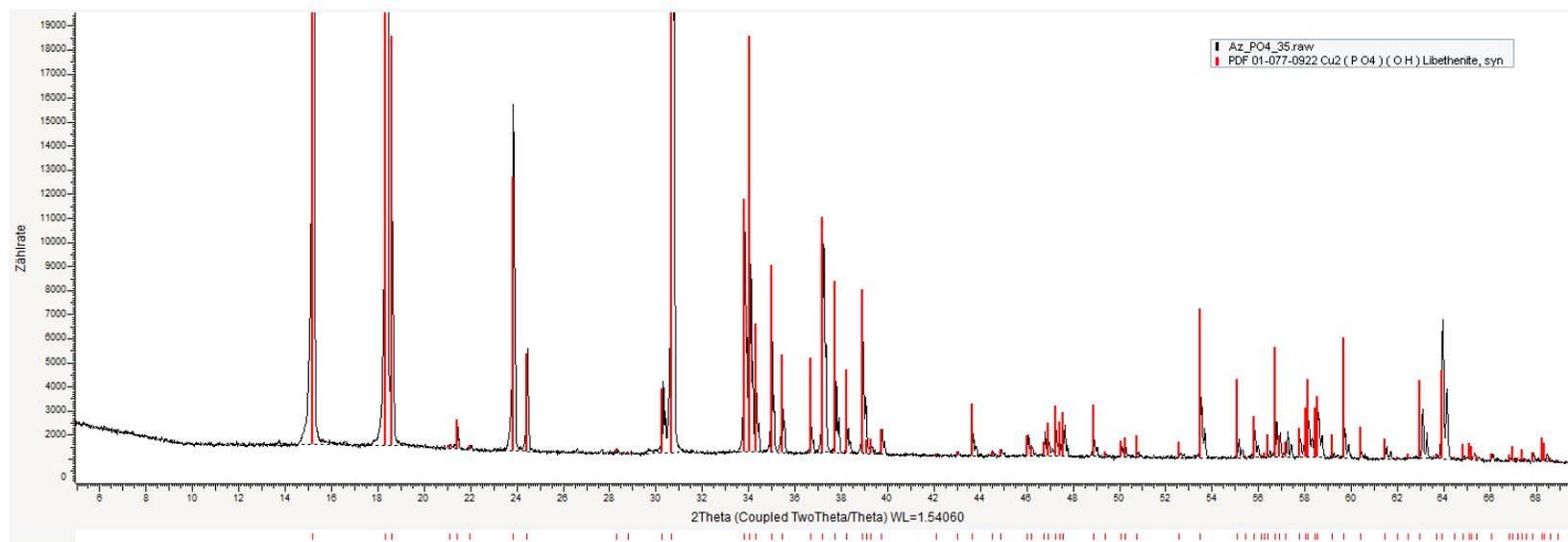


Abbildung XRD-36: Probe Az_PO4_35, Libethenit (rot).

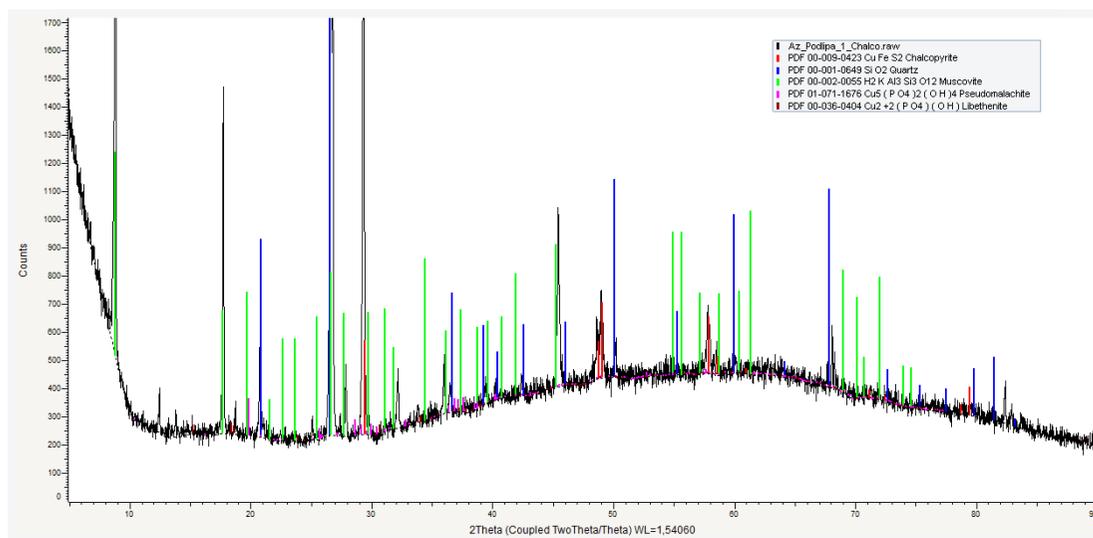


Abbildung XRD-37: Probe Az_Podlipa_1_green, Chalcopyrit (rot), Quarz (blau), Muskovit (grün), Pseudomalachit (mangenta) und Libethenit (braun).

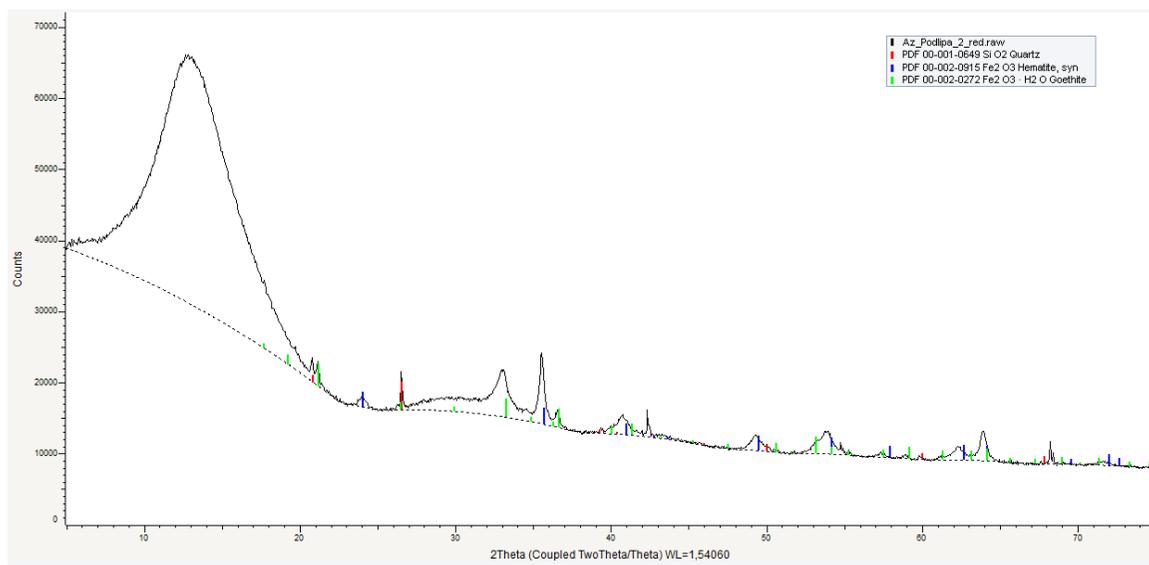


Abbildung XRD-38: Probe Az_Podlipa_2_red, Quarz (rot), Hämatit (blau) und Goethit (grün).

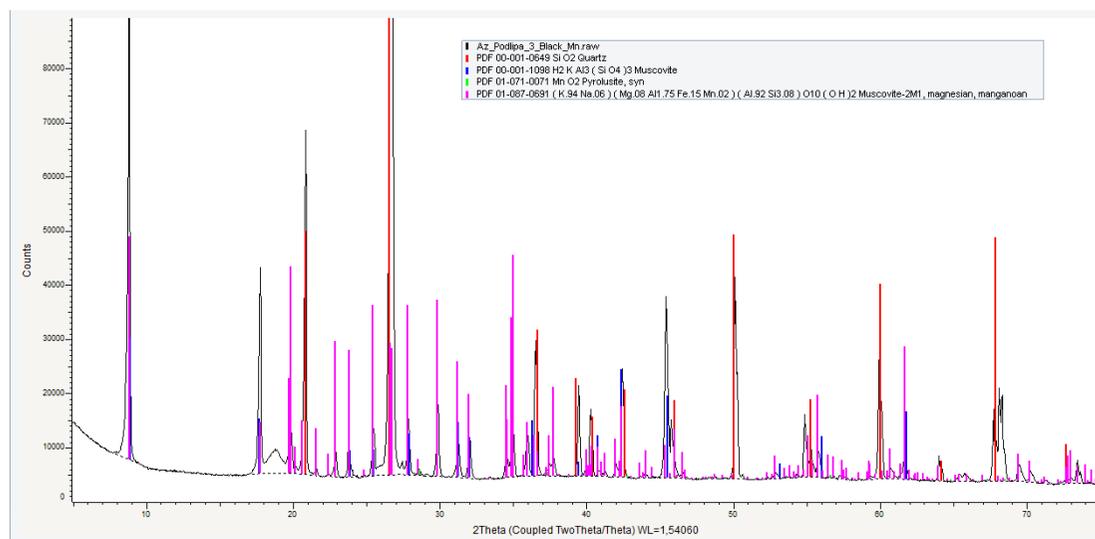


Abbildung XRD-39: Probe Az_Podlipa_3_black, Quarz (rot), Muskovit (blau), Pyrolusit (grün) und Mn-Muskovit (mangenta).

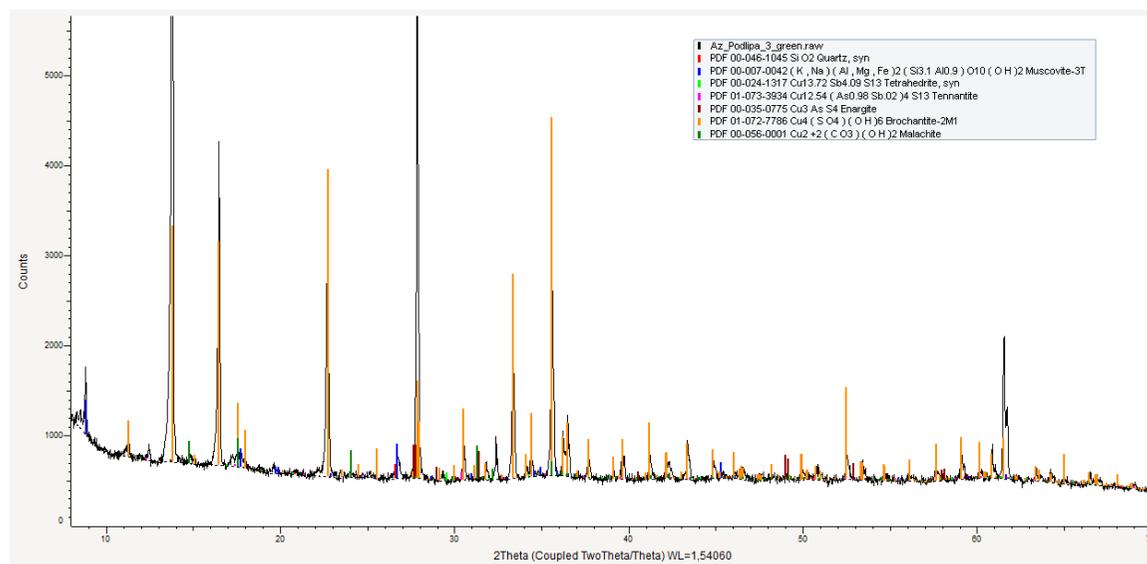


Abbildung XRD-40: Probe Az_Podlipa_3_green, Quarz (rot), Muskovit (blau), Tetrahedrit (grün), Tennantit (mangenta), Enargit (braun), Brochantit MDO₁ (ocker) und Malachit (türkis).

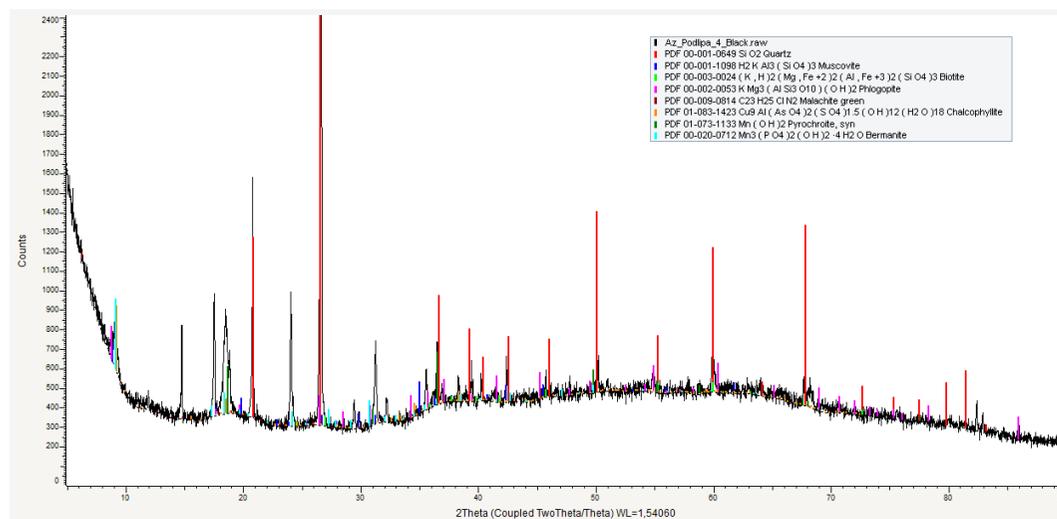


Abbildung XRD-41: Probe Az_Podlipa_4_black, Quarz (rot), Muskovit (blau), Biotit (grün), Phlogopit (mangenta), Malachit (braun), Chalcophyllit (ocker), Pyrochroit (türkis) und Bermanit (hell blau).

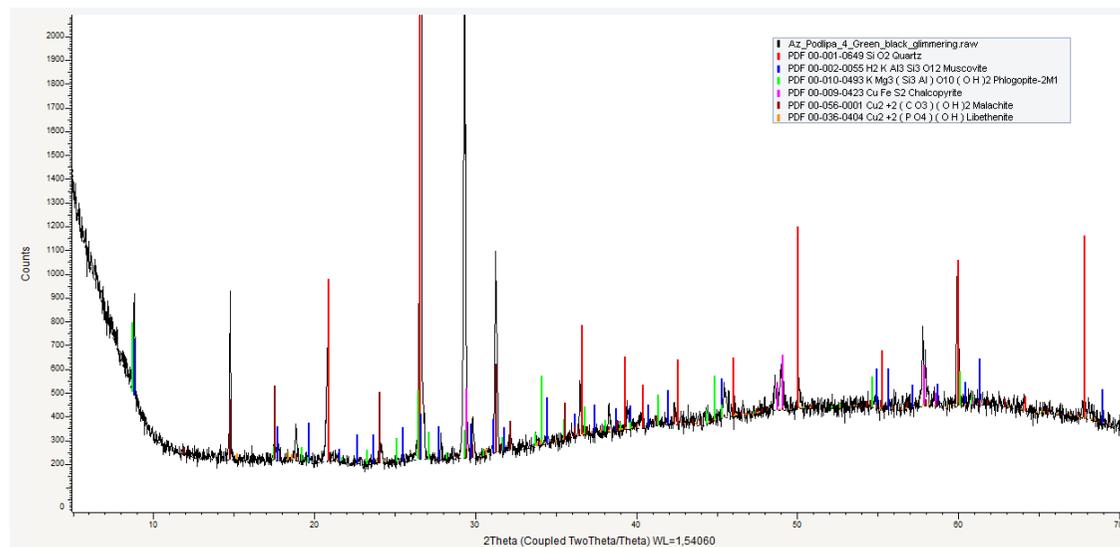


Abbildung XRD-42: Probe Az_Podlipa_4_green-black, Quarz (rot), Muskovit (blau), Phlogopit (grün), Chalcopyrit (mangenta), Malachit (braun) und Libethenit (ocker).

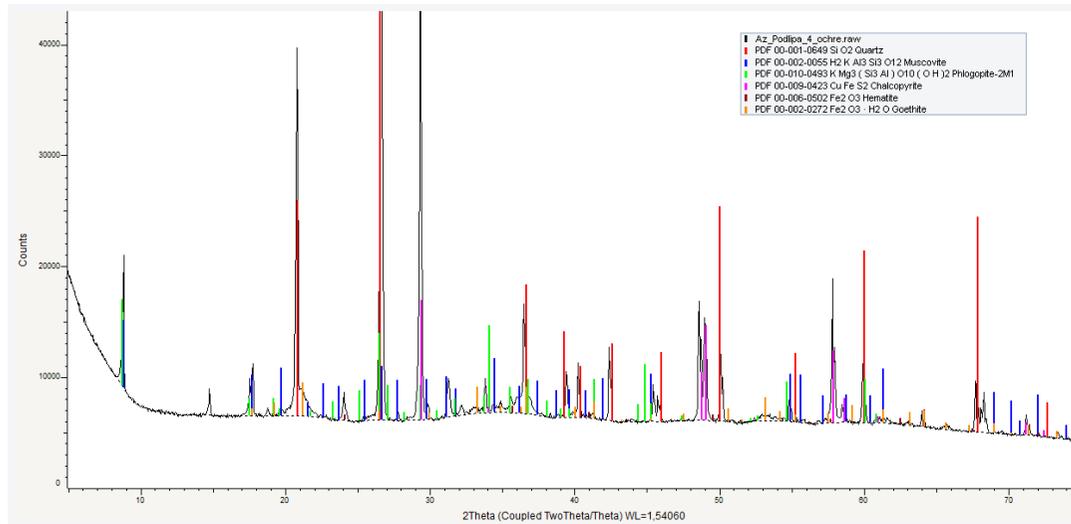


Abbildung XRD-43: Probe Az_Podlipa_4_ocker, Quarz (rot), Muskovit (blau), Phlogopit (grün), Chalcopyrit (mangenta), Hämatit (braun) und Goethit (ocker).

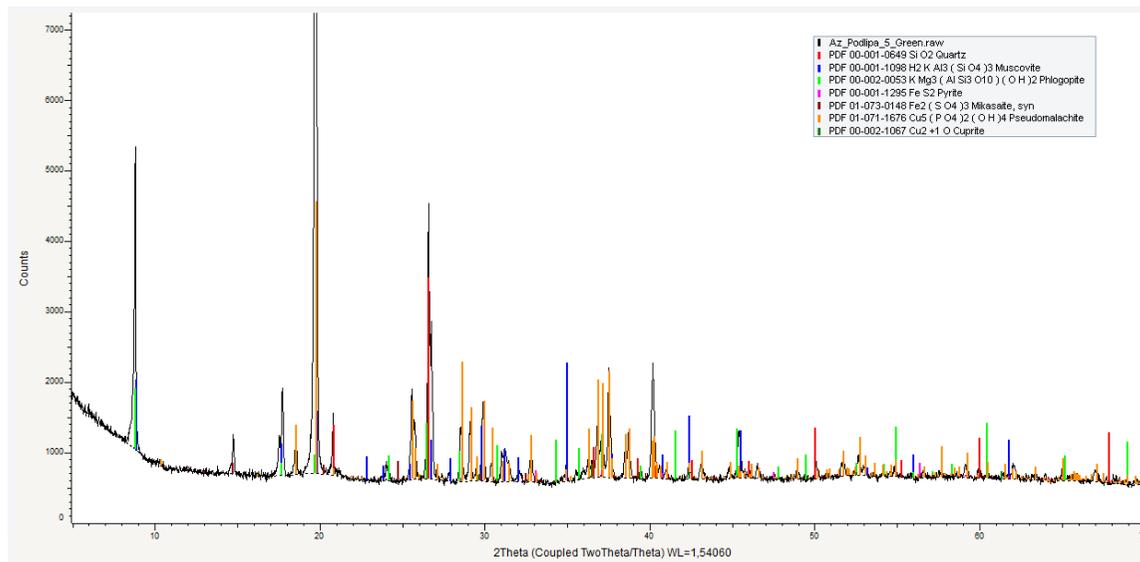


Abbildung XRD-44: Probe Az_Podlipa_5_green, Quarz (rot), Muskovit (blau), Phlogopit (grün), Pyrit (mangenta), Mikasait (braun), Pseudomalachit (ocker) und Cuprit (türkis).

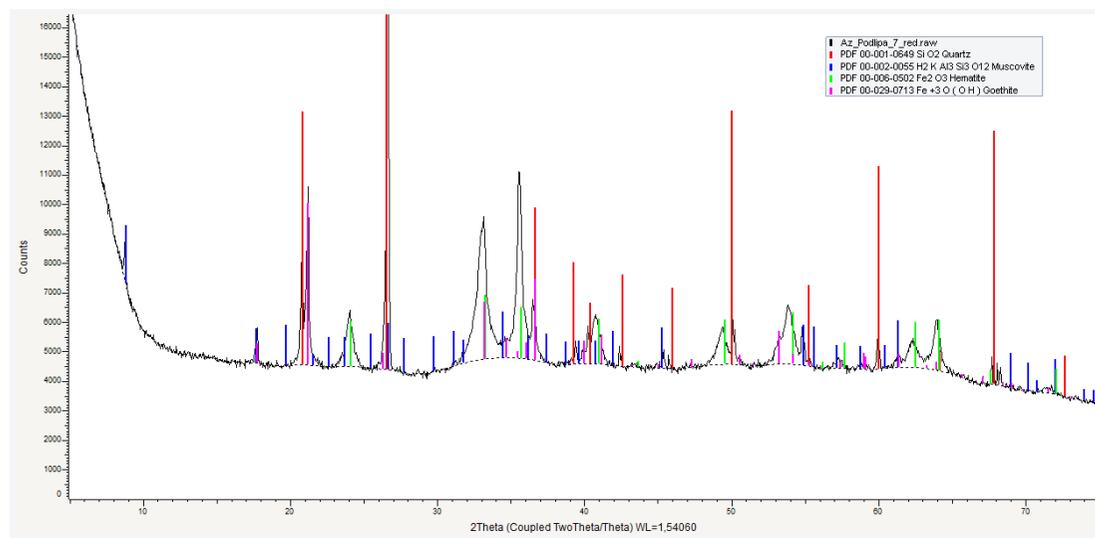


Abbildung XRD-45: Probe Az_Podlipa_7_red, Quarz (rot), Muskovit (blau), Hämatit (grün) und Goethit (mangenta).

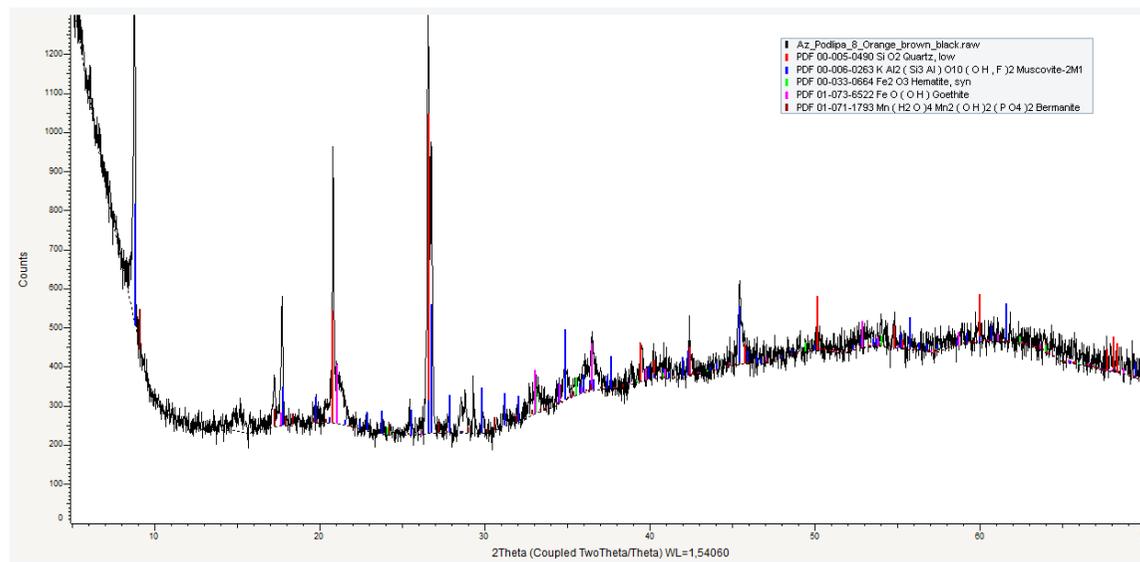


Abbildung XRD-46: Probe Az_Podlipa_8_orange/brown, Quarz (rot), Muskovit (blau), Hämatit (grün), Goethit (mangenta) und Bermanit (braun).

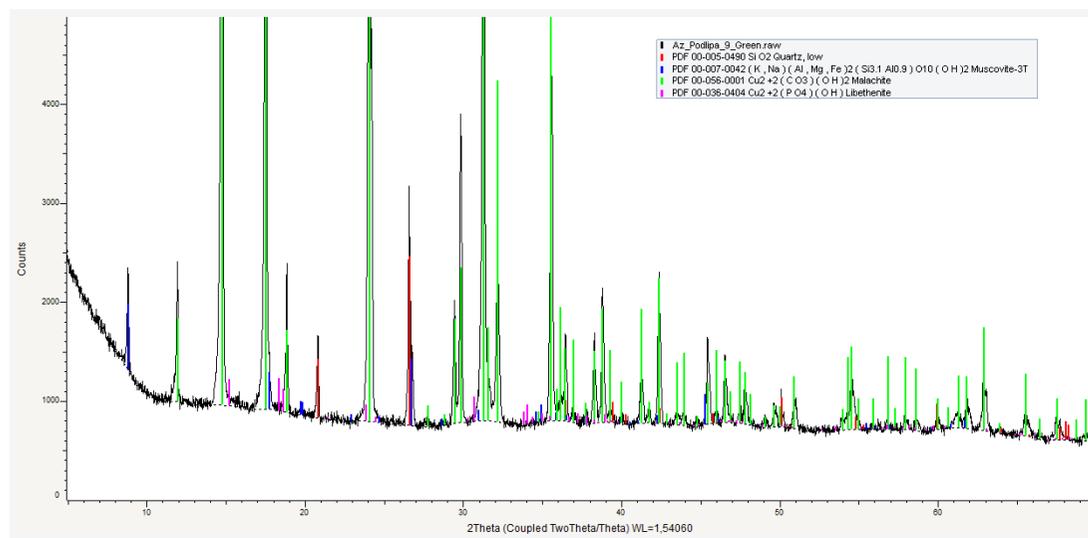


Abbildung XRD-47: Probe Az_Podlipa_9_green, Quarz (rot), Muskovit (blau), Malachit (grün), Libethenit (magenta).

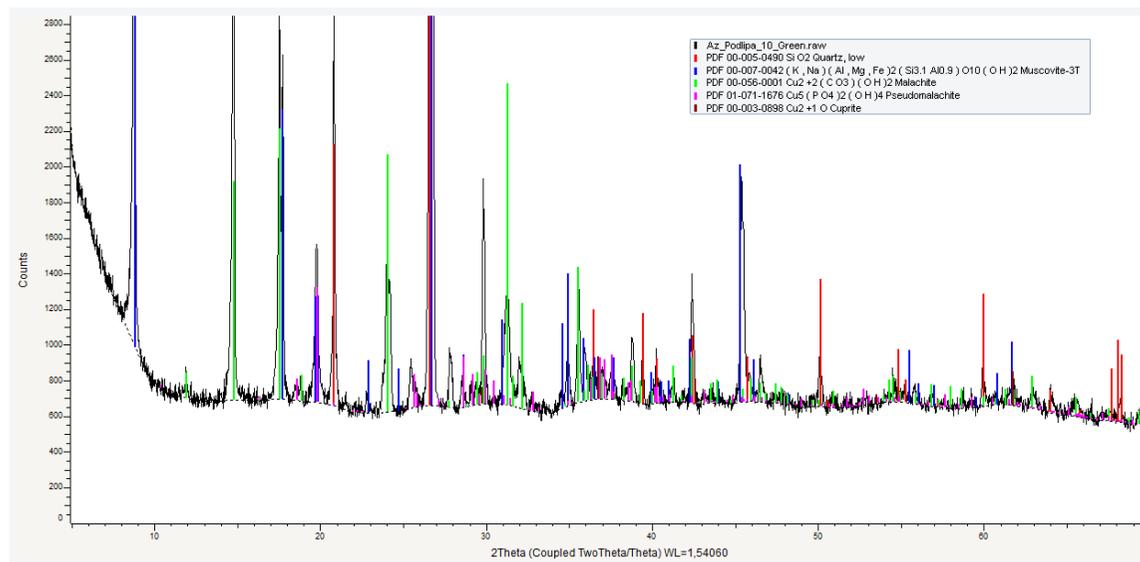


Abbildung XRD-48: Probe Az_Podlipa_10_green, Quarz (rot), Muskovit (blau), Malachit (grün), Pseudomalachit (magenta) und Cuprit (braun).

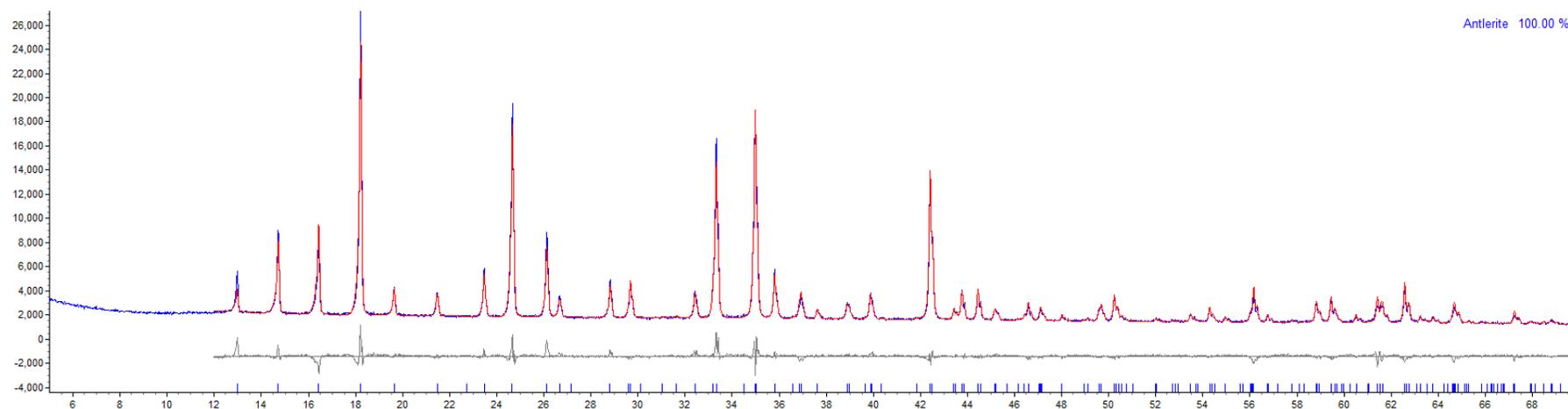


Abbildung XRD-49: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Antlerit.

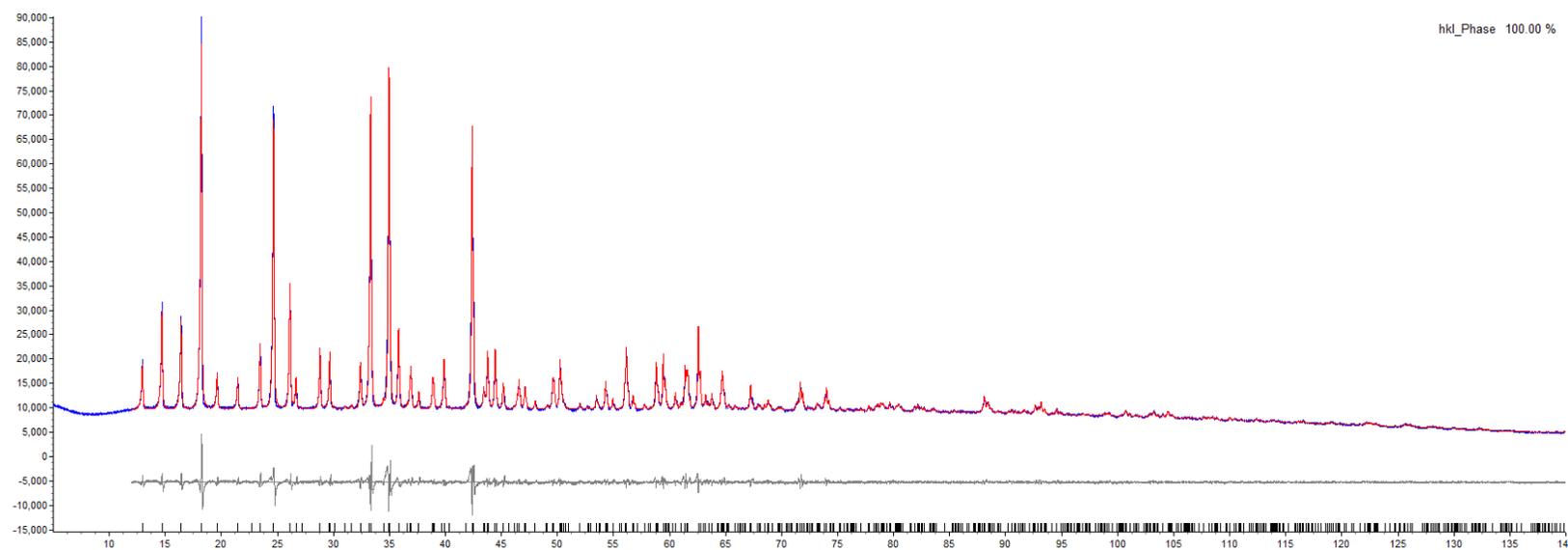


Abbildung XRD-50: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Antlerit.

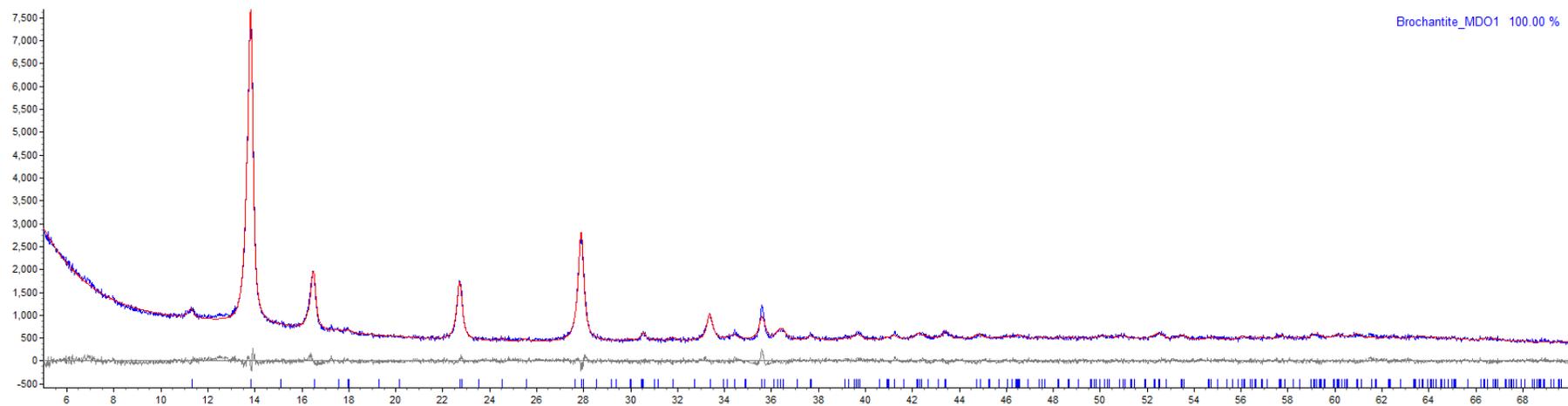


Abbildung XRD-51: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Brochantit als MDO_1 .

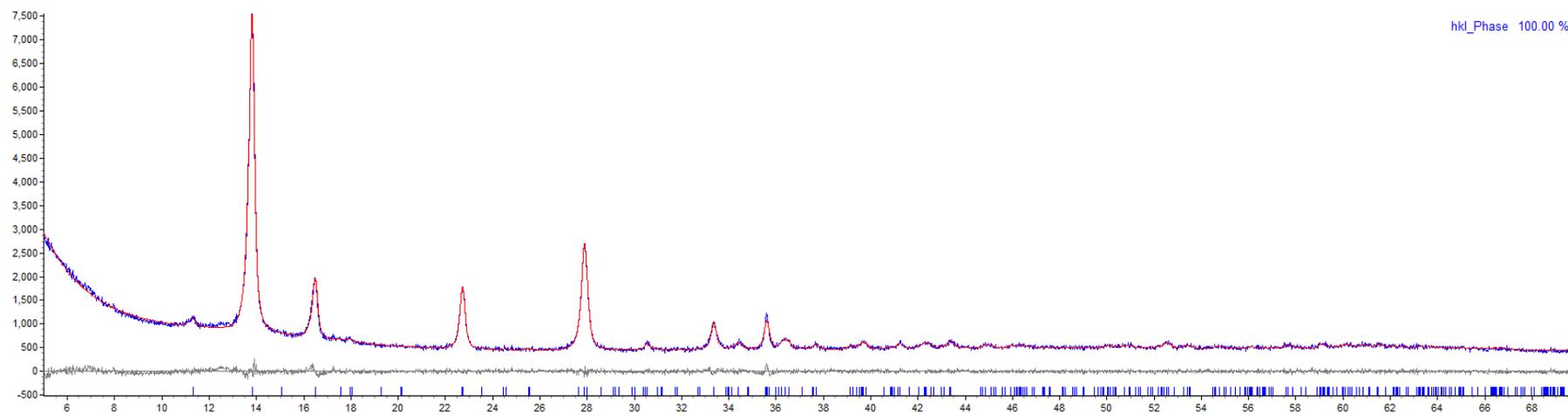


Abbildung XRD-52: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Brochantit als MDO_1 .

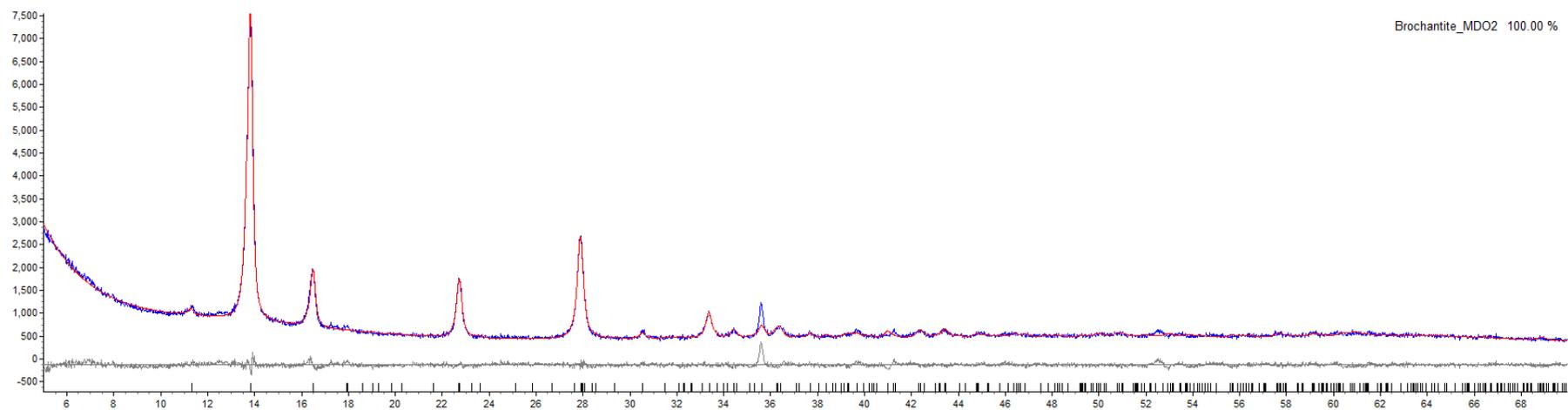


Abbildung XRD-53: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Brochantit als MDO₂.

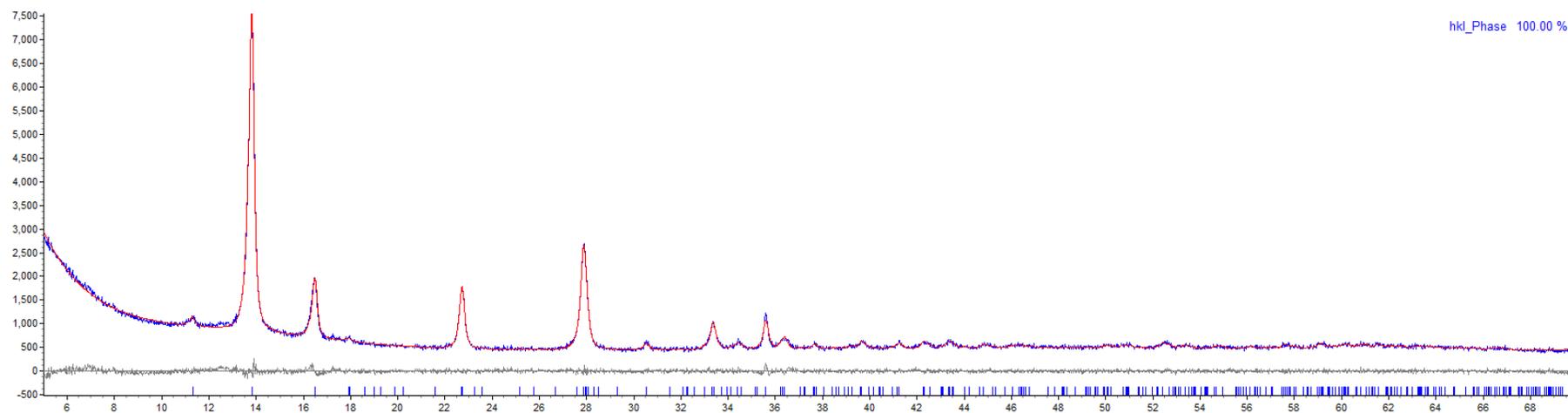


Abbildung XRD-54: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Brochantit als MDO₂.

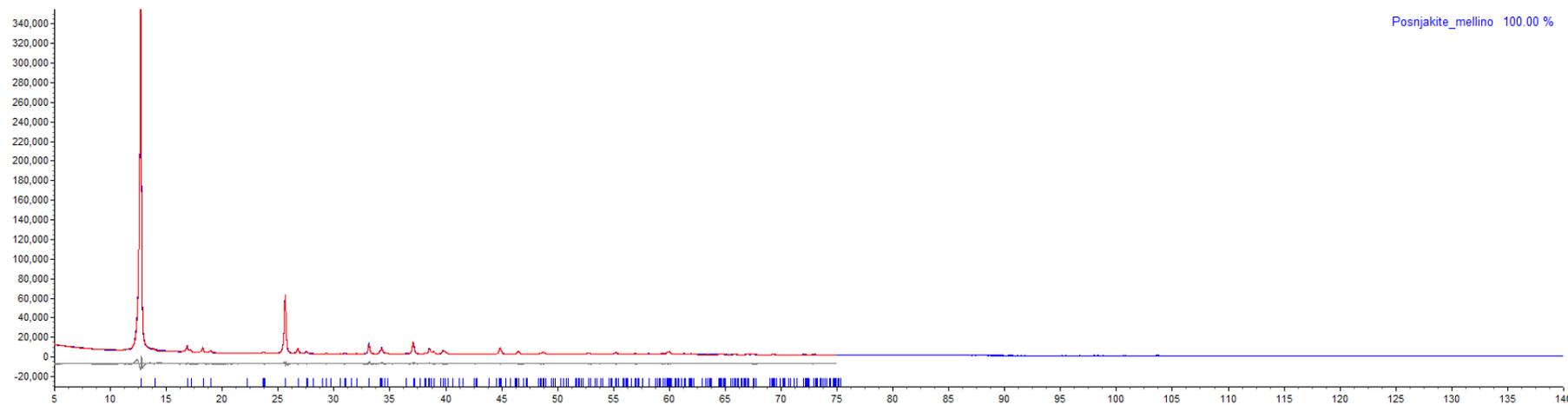


Abbildung XRD-55: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Posnjakit.

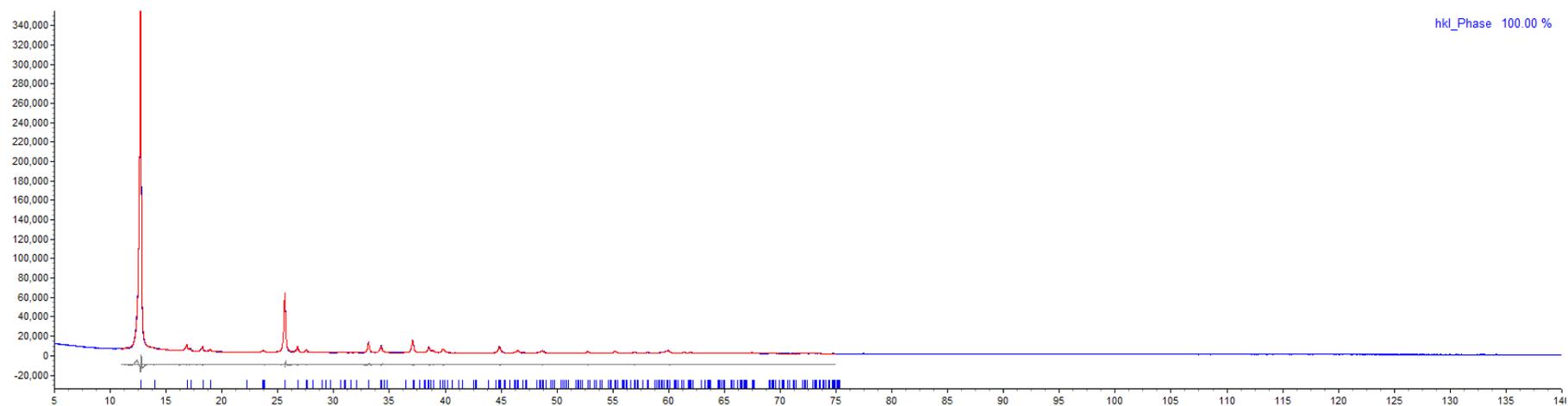


Abbildung XRD-56: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Posnjakit.

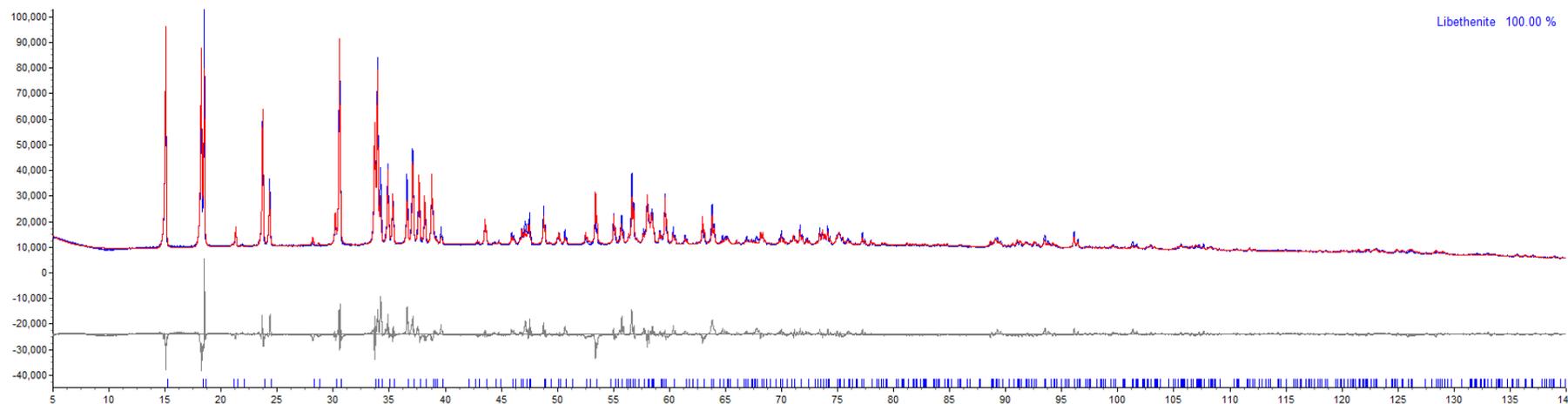


Abbildung XRD-57: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Libethenit.

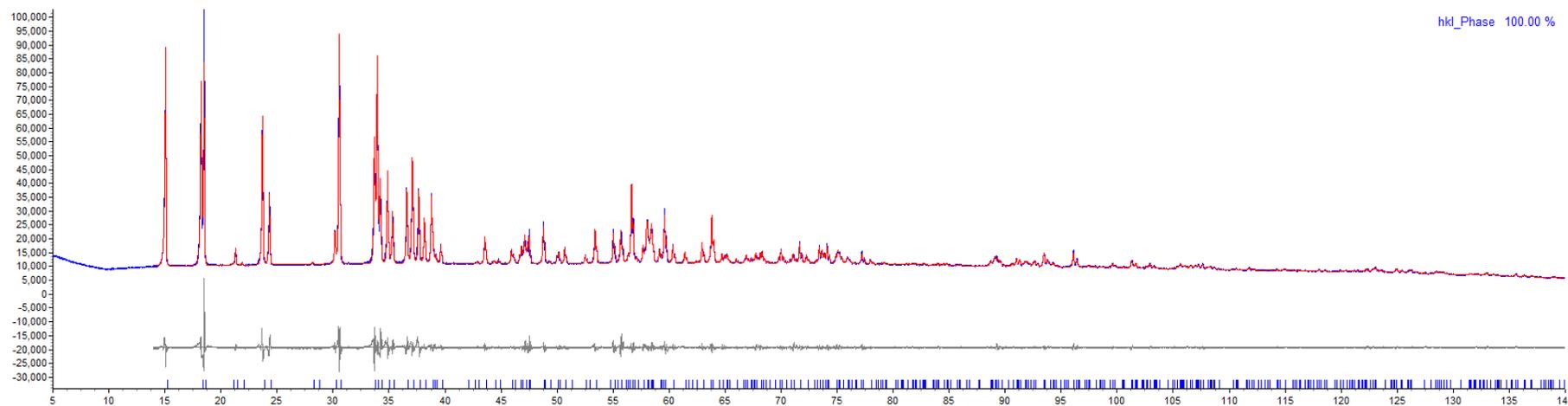


Abbildung XRD-58: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Libethenit.

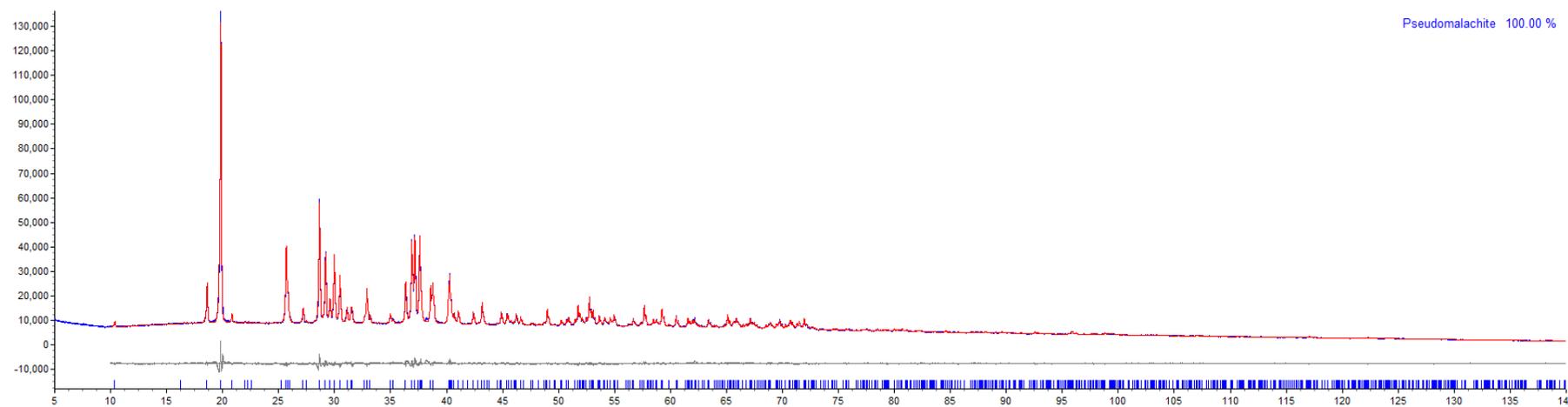


Abbildung XRD-59: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Pseudomalachit.

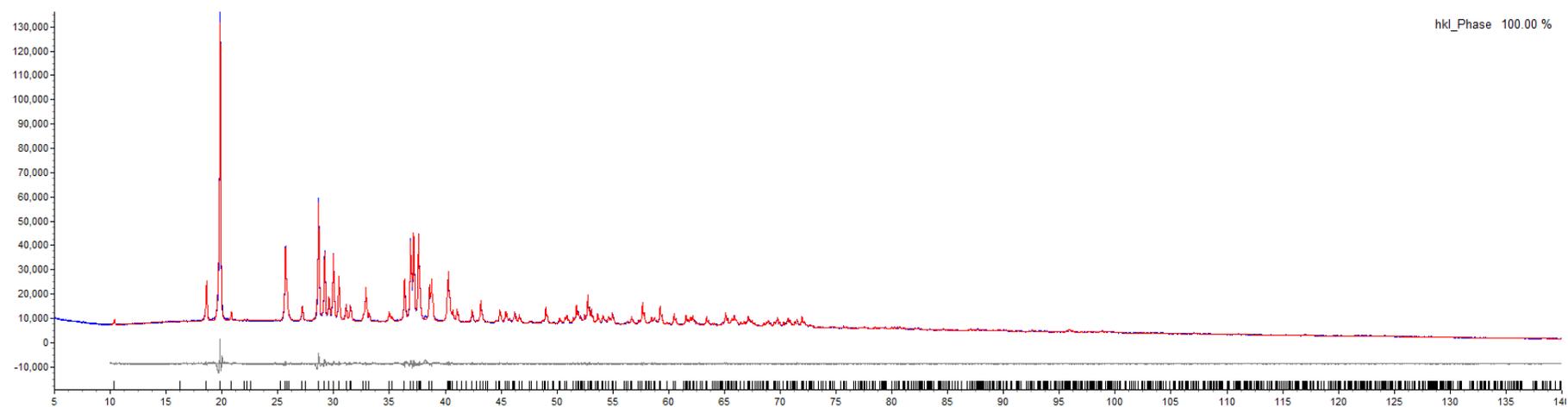


Abbildung XRD-60: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Pseudomalachit.

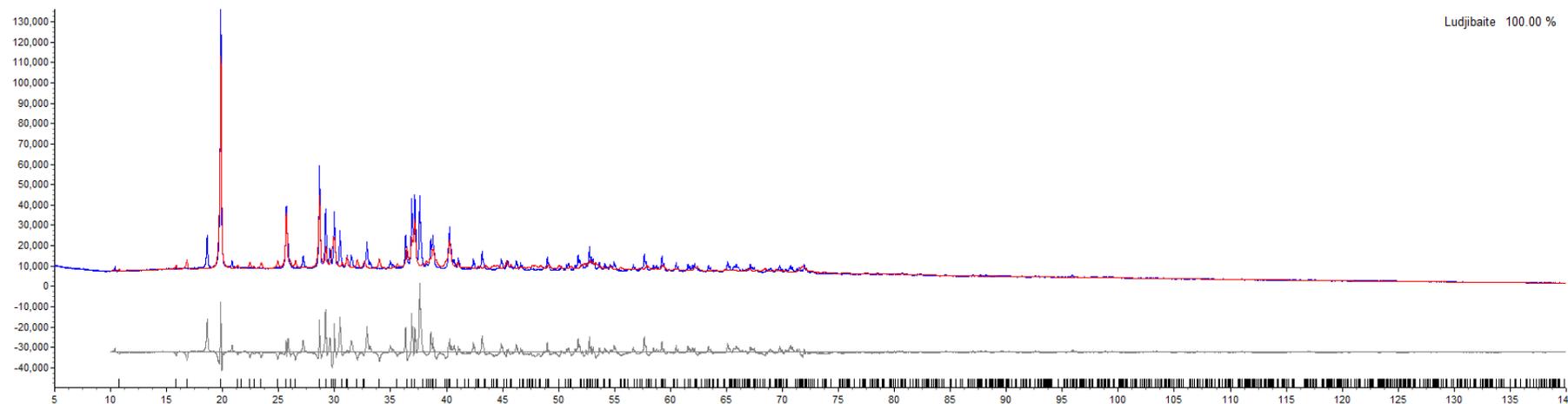


Abbildung XRD-61: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Pseudomalachit als Ludjibait.

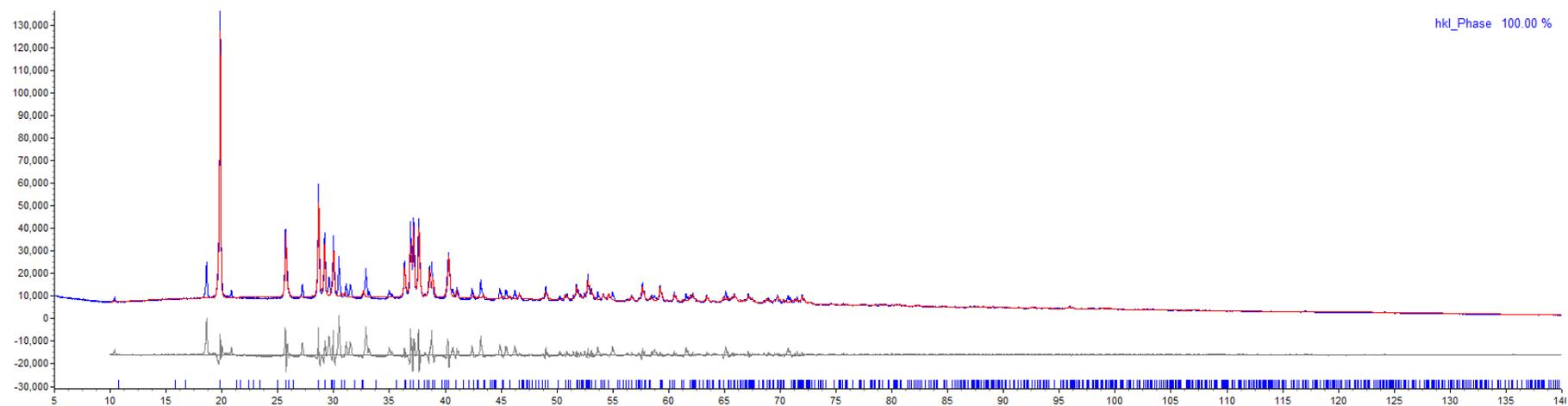


Abbildung XRD-62: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Pseudomalachit als Ludjibait.

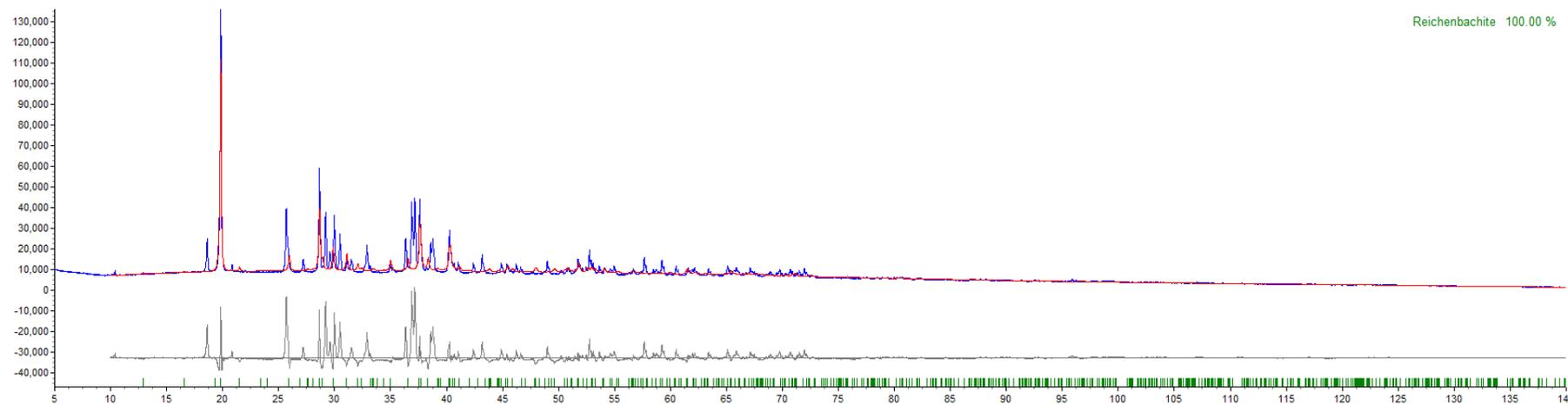


Abbildung XRD-63: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Pseudomalachit als Reichenbachit.

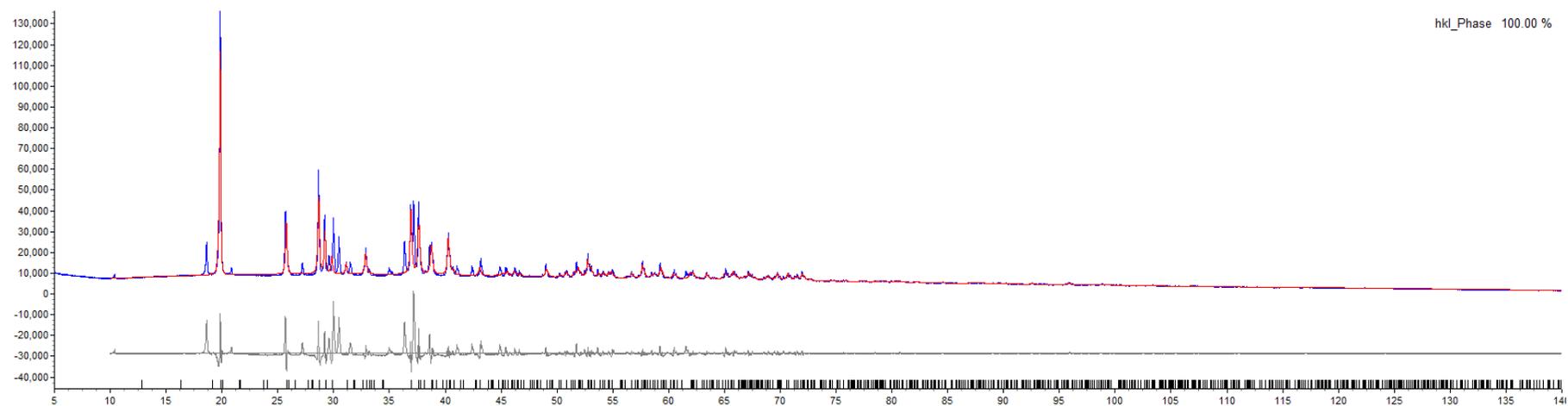


Abbildung XRD-64: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Pseudomalachit als Reichenbachit.

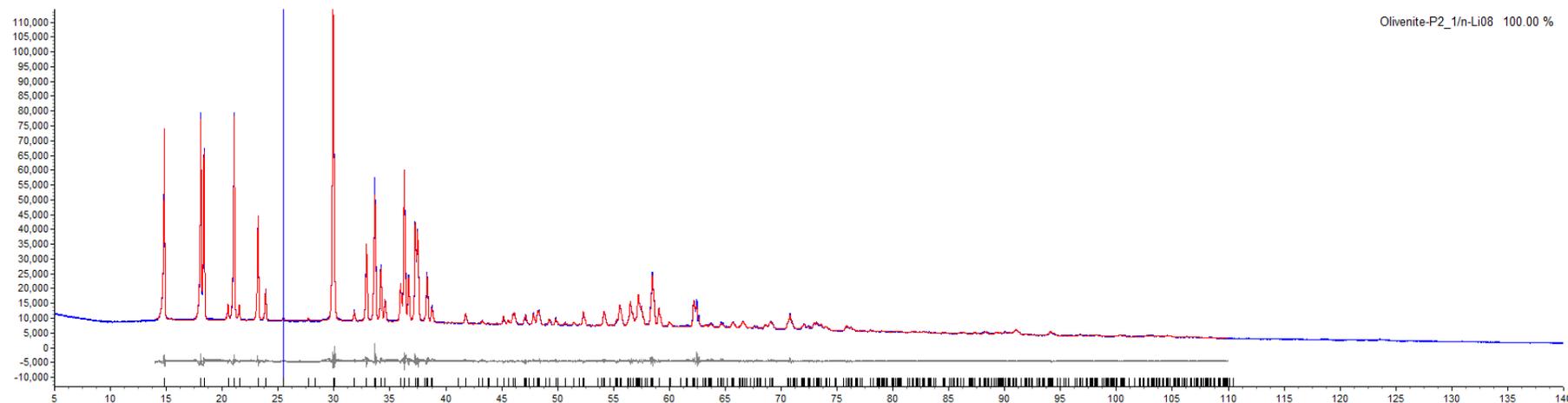


Abbildung XRD-65: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Olivinit als $P2_1/n$.

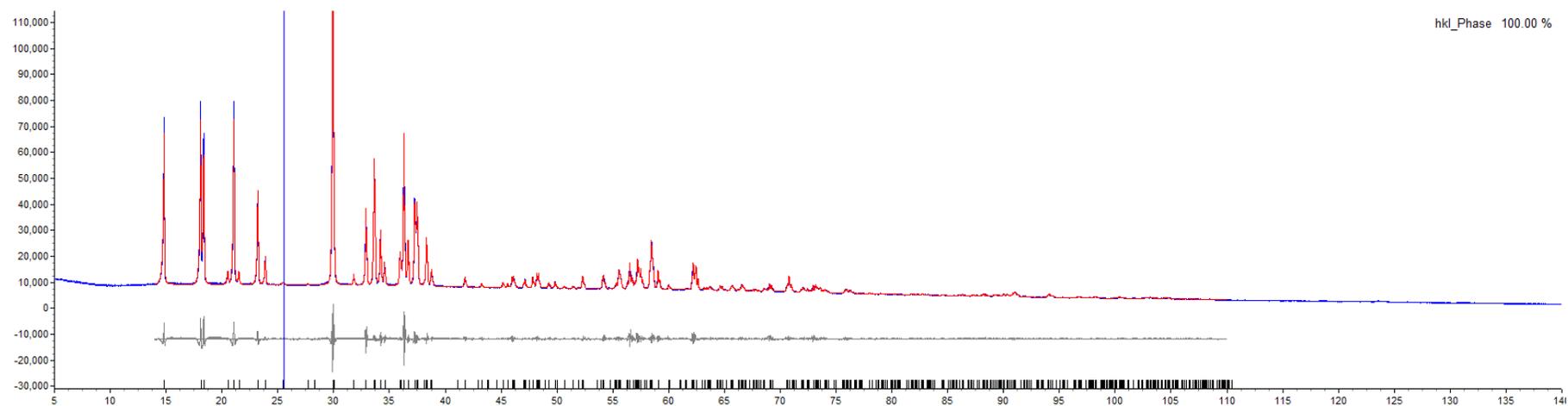


Abbildung XRD-66: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Olivinit als $P2_1/n$.

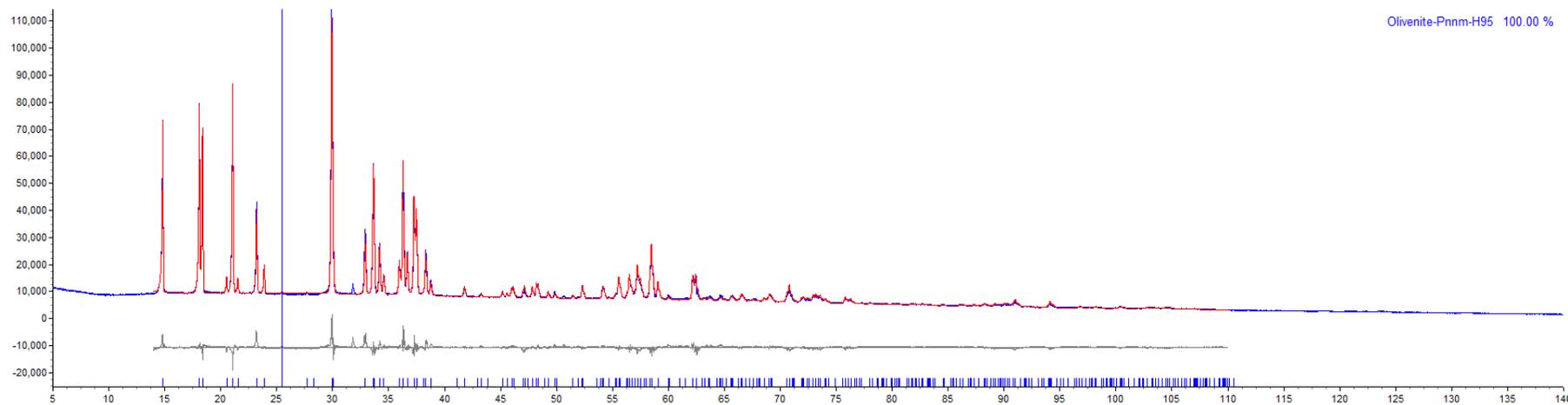


Abbildung XRD-67: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Olivinit als *Pnnm*.

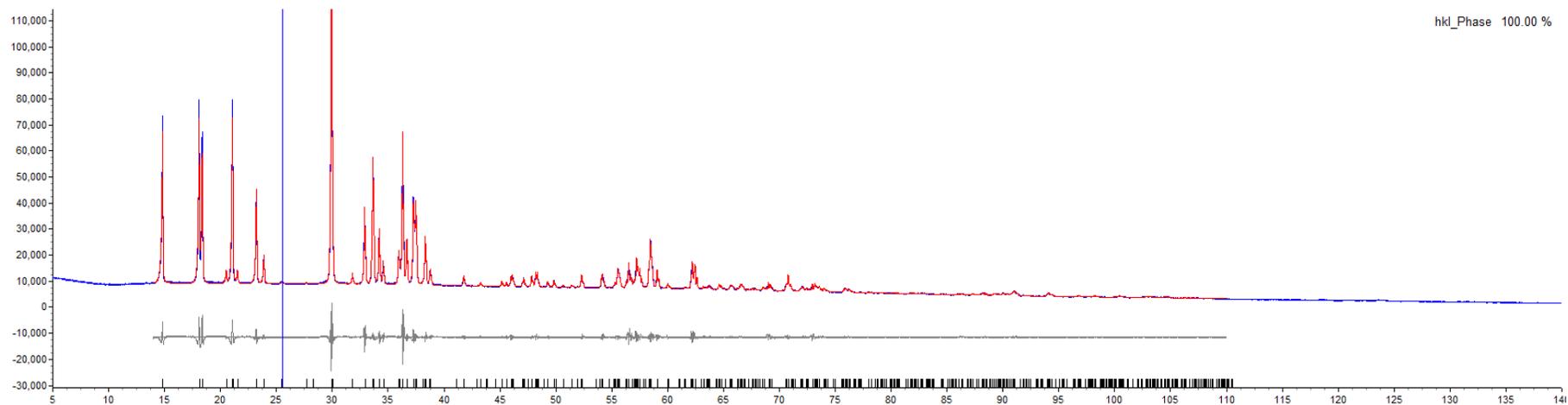


Abbildung XRD-68: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Olivinit als *Pnnm*.

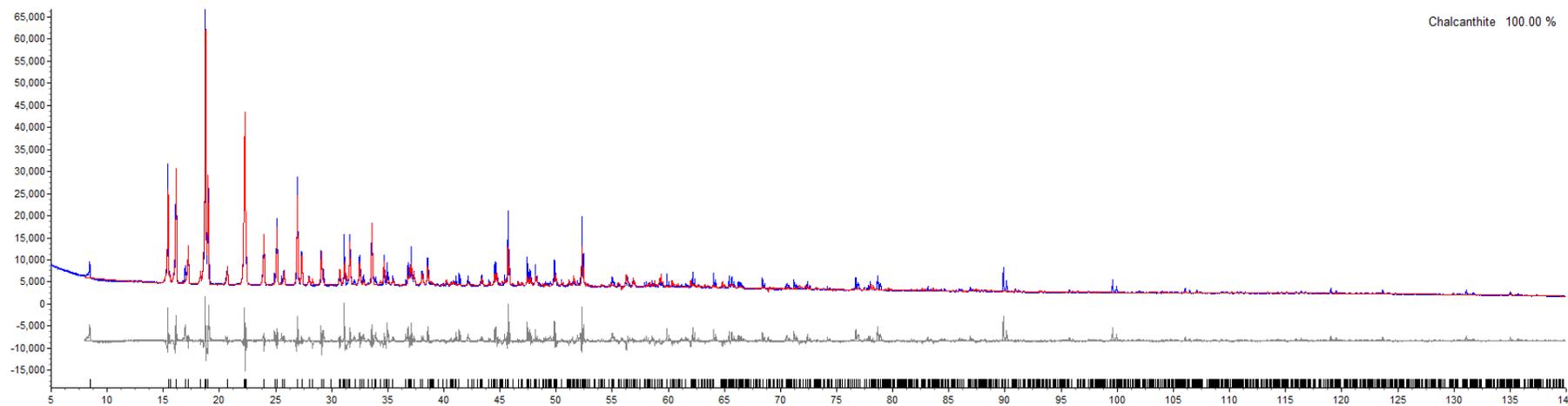


Abbildung XRD-69: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Chalcanthit.

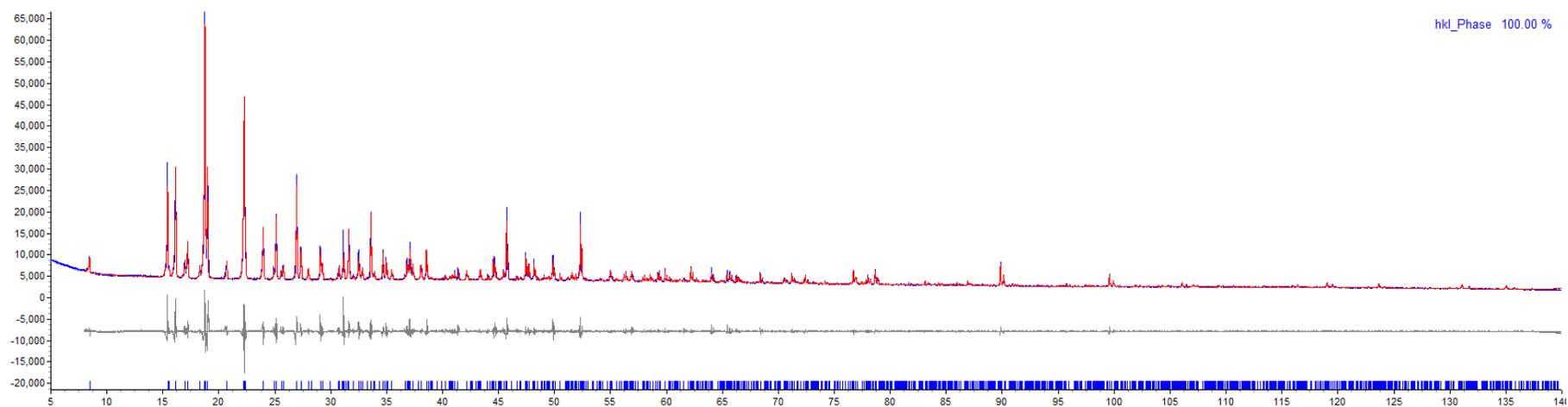


Abbildung XRD-70: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Chalcanthit.

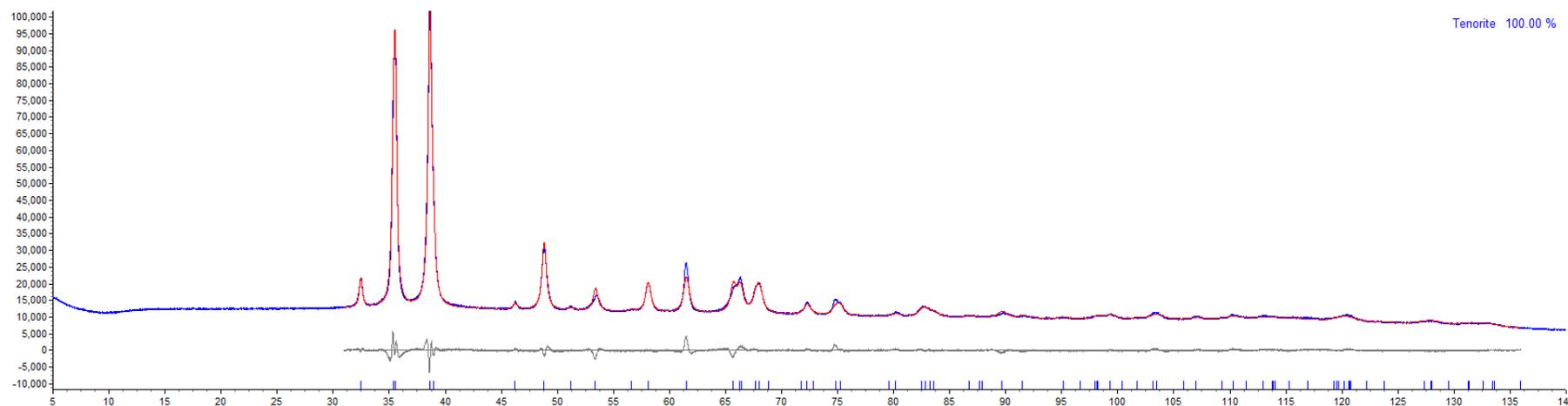


Abbildung XRD-71: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Tenorit.

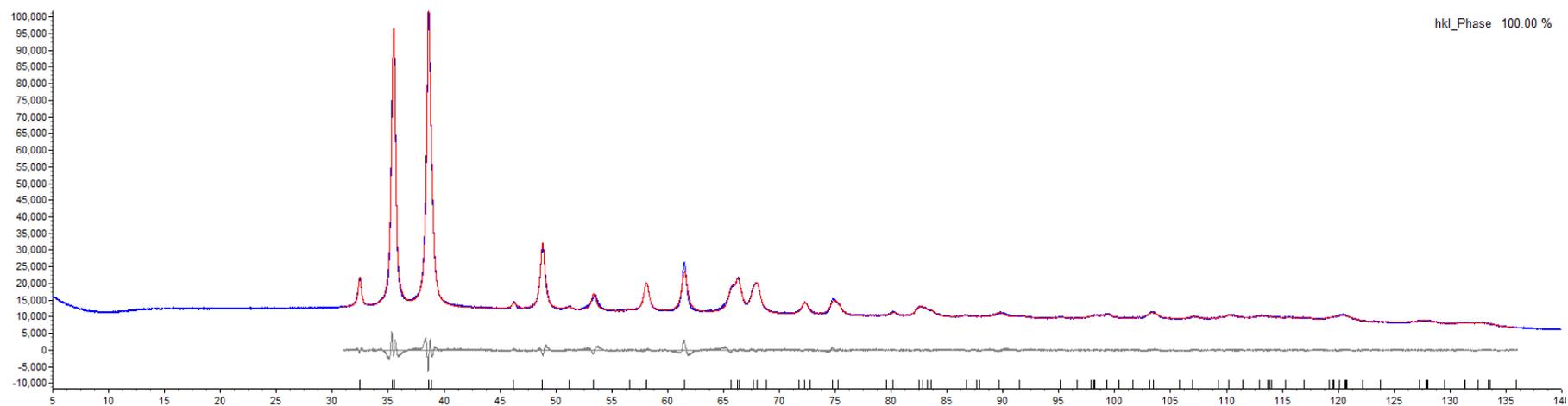


Abbildung XRD-72: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Tenorit.

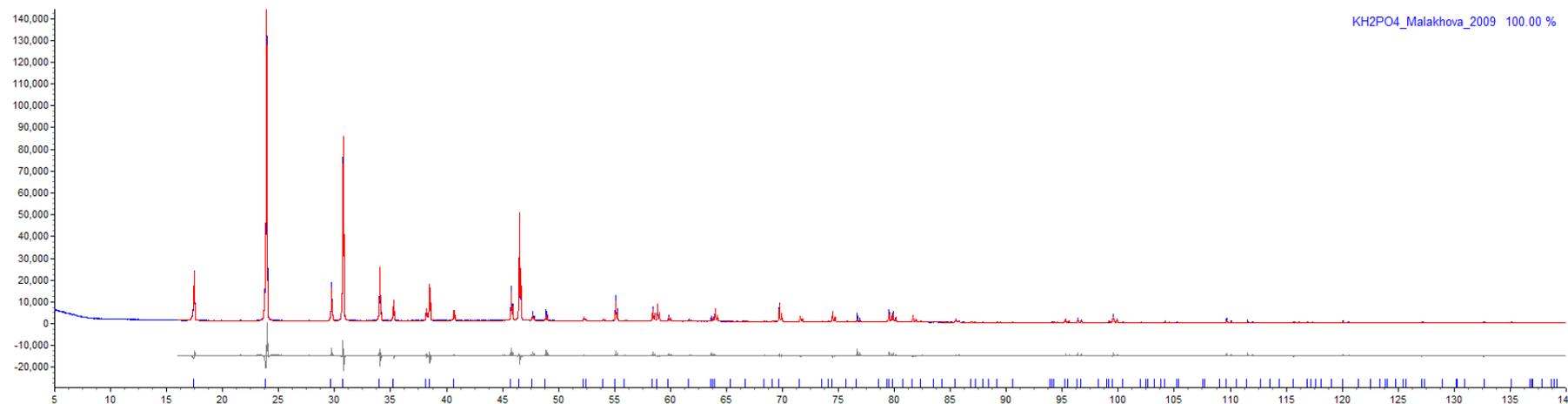


Abbildung XRD-73: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe KH_2PO_4 .

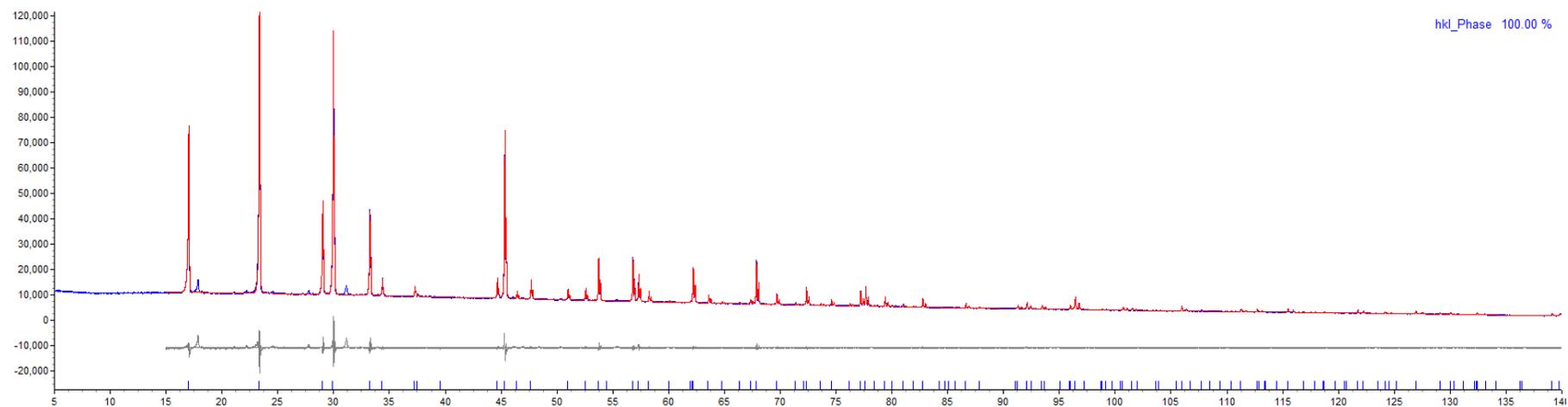


Abbildung XRD-74: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe KH_2PO_4 .

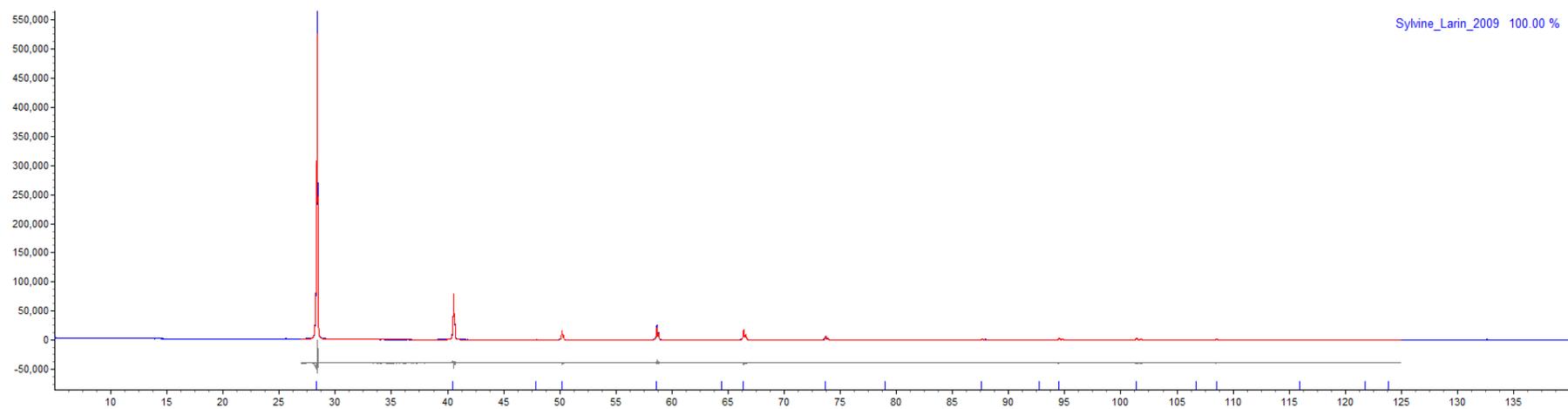


Abbildung XRD-75: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe Sylvin.

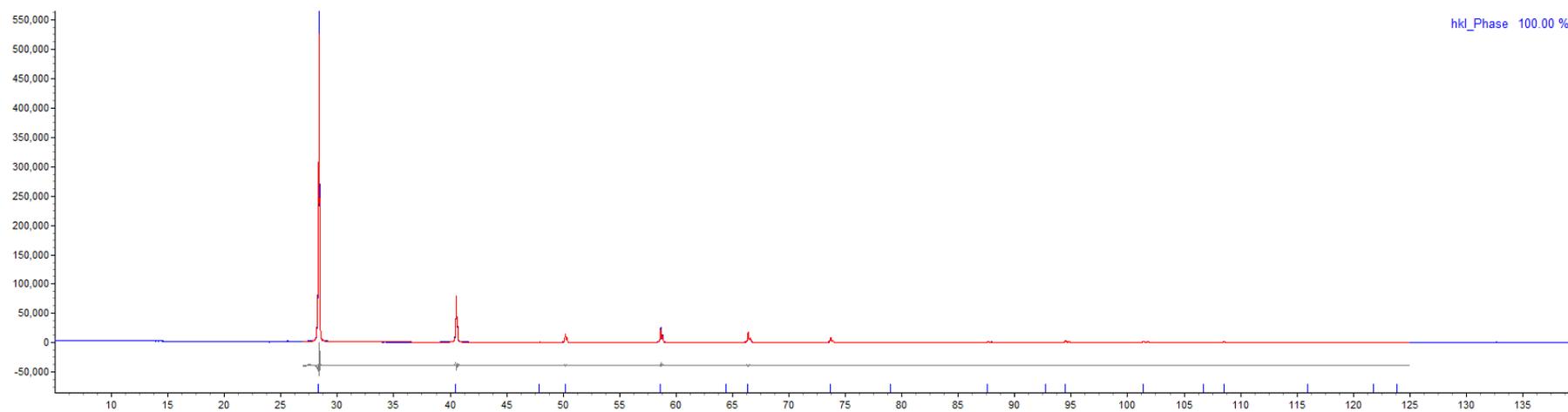


Abbildung XRD-76: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe Sylvin.

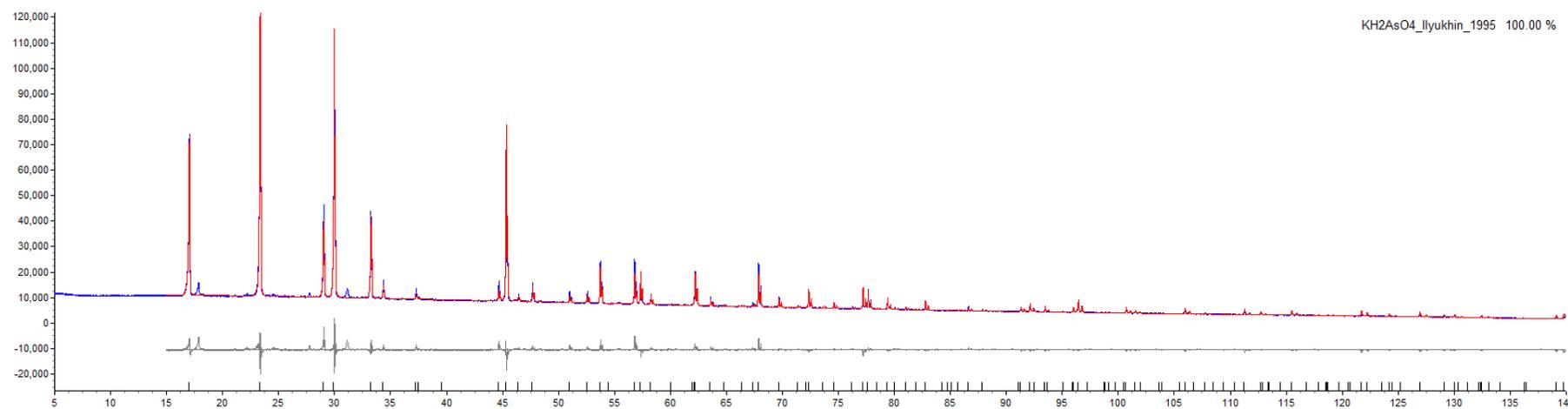


Abbildung XRD-77: TOPAS-Rietveld-Verfeinerung der Probe KH₂AsO₄.

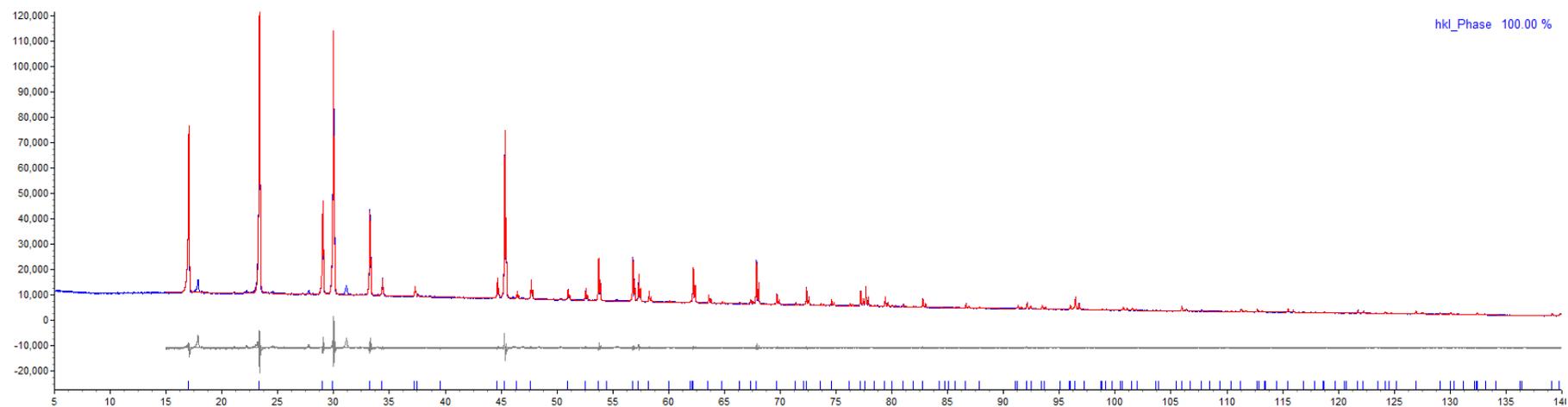


Abbildung XRD-78: TOPAS-Verfeinerung nach der Pawley-Methode (hkl-Phase) der Probe KH₂AsO₄.

Mikrosonden Daten (EMPA)**Tabelle A1: Messergebnis der 31 Mikrosondenanalysen (EMPA) der natürlichen Langit Probe. Alle Angaben in Massenprozent (Gew. %).**

Messpunkte	SO ₃ (Gew. %)	As ₂ O ₅ (Gew. %)	CuO (Gew. %)	Gesamt (Gew. %)
6	17.391	0	77.795	95.186
7	17.213	0.017	71.030	88.260
8	17.355	0	76.560	93.915
9	17.289	0	71.768	89.057
10	17.662	0	73.812	91.474
11	17.353	0	76.847	94.200
12	17.373	0	70.098	87.471
13	17.488	0	71.105	88.593
14	17.256	0	72.188	89.444
15	17.586	0	70.649	88.235
16	16.859	0	74.519	91.378
17	16.938	0	71.400	88.338
18	16.861	0	70.237	87.098
19	16.518	0	69.982	86.500
20	16.581	0	70.020	86.601
21	17.161	0	69.977	87.138
22	16.855	0.04	70.292	87.187
23	16.851	0	69.312	86.163
24	16.987	0	69.083	86.070
25	16.740	0.01	68.900	85.650
26	16.637	0	68.165	84.802
27	17.339	0.056	72.352	89.747
28	17.516	0.02	70.766	88.302
29	17.519	0	71.104	88.623
30	17.190	0	71.323	88.513
31	17.105	0	70.654	87.759
32	17.055	0	75.440	92.495
33	17.168	0	72.685	89.853
34	16.572	0	73.684	90.256
35	16.949	0	73.700	90.649
36	17.132	0	76.470	93.602
31 Messpunkte	SO ₃ (Gew. %)	As ₂ O ₅ (Gew. %)	CuO (Gew. %)	Gesamt (Gew. %)
Maximum	16.662	0.056	77.795	95.186
Durchschnitt	17.113	71.848	71.997	89.115
Minimum	16.518	0	68.165	84.802
Unsicherheit	0.317	0.013	2.556	2.673

Einkristall-Röntgendiffraktometrie (SC-XRD)

Tabelle A2. Anisotropische Abstandsparemeter für Langit

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.01599(18)	0.00774(15)	0.00824(16)	-0.00062(11)	-0.00058(12)	-0.00052(11)
Cu2	0.0156(2)	0.00779(15)	0.00796(14)	0.00103(14)	0.00102(16)	0.00232(13)
Cu3	0.01480(15)	0.00573(11)	0.00916(14)	0.00003(12)	-0.00177(11)	0.00003(12)
Cu4	0.0129(2)	0.00578(11)	0.00882(12)	-0.00022(11)	-0.00224(14)	0.00042(11)
S1	0.0085(2)	0.0187(3)	0.0147(3)	-0.0009(3)	-0.00021(19)	0.0007(2)
O1	0.0121(9)	0.0083(8)	0.0082(8)	-0.0008(6)	0.0006(7)	0.0014(6)
O2	0.0095(8)	0.0092(8)	0.0126(9)	-0.0006(6)	-0.0012(7)	-0.0003(6)
O3	0.0130(9)	0.0090(10)	0.0114(10)	-0.0010(6)	-0.0012(7)	-0.0005(6)
O4	0.0112(9)	0.0095(8)	0.0127(10)	-0.0010(7)	0.0005(7)	0.0016(7)
O5	0.0145(11)	0.0223(11)	0.0339(13)	0.0024(10)	-0.0017(9)	-0.0003(9)
O6	0.0085(8)	0.0145(8)	0.0137(9)	0.0008(7)	0.0001(7)	-0.0002(6)
O7	0.0230(12)	0.0355(13)	0.0267(13)	-0.0145(10)	-0.0047(10)	-0.0032(10)
O8	0.0182(10)	0.0264(11)	0.0299(12)	-0.0017(10)	-0.0009(9)	0.0101(9)
O9	0.0212(11)	0.0357(12)	0.0268(11)	0.0096(10)	0.0045(9)	-0.0077(9)
O10	0.0123(9)	0.0079(8)	0.0135(10)	0.0006(6)	-0.0005(7)	0.0010(6)
O11	0.0116(9)	0.0096(9)	0.0098(9)	-0.0005(6)	-0.0002(7)	-0.0006(6)
O12	0.0238(13)	0.0361(15)	0.0361(16)	-0.0108(12)	0.0015(11)	0.0008(11)

Tabelle A3. Ausgewählte geometrische Parameter (Å, Winkel (°)) für die koordinierten Polyeder in der Langit Struktur.

	Abstand		Abstand
Cu1-O4	1.921(2)	Cu4-O3	1.969(2)
Cu1-O10	1.923(2)	Cu4-O1	1.984(2)
Cu1-O2	1.994(3)	Cu4-O11	2.008(2)
Cu1-O3	2.015(3)	Cu4-O2	2.026(2)
Mean	1.96	Mean	1.99
Cu2-O10	1.906(2)	S1-O7	1.459(3)
Cu2-O4	1.933(2)	S1-O8	1.477(2)
Cu2-O1	1.977(3)	S1-O9	1.477(2)
Cu2-O11	1.992(3)	S1-O6	1.490(2)
Mean	1.95	Mean	1.48
Cu3-O2	1.962(2)	O7-S1-O8	110.98(16)
Cu3-O11	1.963(2)	O7-S1-O9	110.24(16)
Cu3-O1	1.987(2)	O8-S1-O9	108.66(14)
Cu3-O3	1.993(2)	O7-S1-O6	109.87(15)
Mean	1.98	O8-S1-O6	108.09(13)
		O9-S1-O6	108.95(13)

Säure Lösungskalorimetrie (IMC)

Tabelle A4: Messdaten der Auflösungsenthalpien des Minerals Antlerit sowie der Minerale Tenorit und Chalcantit für die Kreisrechnung von Antlerit.

Antlerite	8b	9a	9b	16a	16b	CuO_ant	20a	21a	22a	CuSO4*5H2O_ant	20a	21a	22a
mass(mg)	20.22	19.888	20.438	20.404	20.576	mass(mg)	8.828	8.782	9.044	mass(mg)	14.130	14.040	13.934
FW(g/mol)	354.7314	354.7314	354.7314	354.7314	354.7314	FW(g/mol)	79.5457	79.5457	79.5457	FW(g/mol)	249.6858	249.6858	249.6858
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	temp(C)	25	25	25
cal factor	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	cal factor	0.001244	0.001244	0.001244	cal factor	0.001244	0.001244	0.001244
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	V(t0)	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	t0	0	0	0
V(t1)	-0.1683	-2.7068	1.8542	-2.4467	-2.9294	V(t1)	-0.0427	0.5026	0.4229	V(t1)	-0.6392	-0.4470	-1.1305
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	t1	30	30	30
V(t2)	-2477.6158	-2415.1140	-2470.9152	-2503.2617	-2514.0396	V(t2)	-4725.6601	-4667.2608	-4862.6588	V(t2)	2310.8904	2309.7151	2271.0918
t2	101	83	82	89	83	t2	98	89	88	t2	102	89	80
V(t3)	-2487.2806	-2394.0702	-2458.6530	-2510.8403	-2517.2264	V(t3)	-4731.6526	-4659.3001	-4879.7041	V(t3)	2309.5839	2321.5521	2279.6527
t3	131	113	112	119	113	t3	128	119	118	t3	132	119	110
B1	-0.0056	-0.0902	0.0618	-0.0816	-0.0976	B1	-0.0014	0.0168	0.0141	B1	-0.0213	-0.0149	-0.0377
B2	-0.3222	0.7015	0.4087	-0.2526	-0.1062	B2	-0.1998	0.2654	-0.5682	B2	-0.0435	0.3946	0.2854
Bavg	-0.1639	0.3056	0.2353	-0.1671	-0.1019	Bavg	-0.1006	0.1411	-0.2770	Bavg	-0.0324	0.1898	0.1238
time	71	53	52	59	53	time	68	59	58	time	72	59	50
NET	-2465.8118	-2428.6048	-2485.0035	-2490.9568	-2505.7075	NET	-4718.7774	-4676.0856	-4847.0133	NET	2313.8643	2298.9620	2266.0304
bcor	-11.6358	16.1976	12.2341	-9.8582	-5.4026	bcor	-6.8400	8.3222	-16.0684	bcor	-2.3348	11.2001	6.1920
bcor %	0.4719	0.6670	0.4923	0.3958	0.2156	bcor %	0.1450	0.1780	0.3315	bcor %	0.1009	0.4872	0.2733
DH(J)	-3.0678	-3.0215	-3.0917	-3.0991	-3.1174	DH(J)	-5.8708	-5.8177	-6.0304	DH(J)	2.8788	2.8602	2.8193
DH(kJ/g)	-0.1517	-0.1519	-0.1513	-0.1519	-0.1515	DH(kJ/g)	-0.6650	-0.6625	-0.6668	DH(kJ/g)	0.2037	0.2037	0.2023
DH(kJ/mol)	-53.8204	-53.8932	-53.6608	-53.8789	-53.7449	DH(kJ/mol)	-52.8996	-52.6956	-53.0394	DH(kJ/mol)	50.8696	50.8659	50.5187
avg	-53.7945					avg	-52.8782			avg	50.7514		
2std	0.0996					2std	0.1997			2std	0.2327		
2std %	0.1852					2std %	0.3776			2std %	0.4585		
n	5					n	3			n	3		

Tabelle A5: Messdaten der Auflösungsenthalpien der Minerale Brochantit und Posnjakit.

Brochantit	24a	25a	25b	26a	26b	27a	Posnjakit	17a	17b	18a	18b	19a
mass(mg)	18.598	18.110	18.182	18.254	18.102	17.825	mass(mg)	19.900	19.738	19.950	19.684	19.846
FW(g/mol)	452.29234	452.29234	452.29234	452.29234	452.29234	452.29234	FW(g/mol)	470.3076	470.3076	470.3076	470.3076	470.3076
temp(C)	25	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25	25
cal factor	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	cal factor	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244
V(t0)	0	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0	0
V(t1)	0.1178	-0.2502	-0.0703	0.3485	-1.2962	0.6979	V(t1)	-0.7414	0.4845	0.3959	-1.0600	-1.7459
t1	30	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30	30
V(t2)	-2883.5736	-2829.8040	-2863.0474	-2880.5687	-2834.0711	-2793.9391	V(t2)	-3436.3170	-3373.5659	-3438.5284	-3405.4495	-3436.7809
t2	95	88	90	96	96	96	t2	102	95	104	97	96
V(t3)	-2867.9394	-2830.5854	-2854.6621	-2884.4763	-2825.8577	-2788.0845	V(t3)	-3433.2065	-3357.7408	-3441.5352	-3401.1720	-3444.6344
t3	125	118	120	126	126	126	t3	132	125	134	127	134
B1	0.0039	-0.0083	-0.0023	0.0116	-0.0432	0.0233	B1	-0.0247	0.0162	0.0132	-0.0353	-0.0582
B2	0.5211	-0.0260	0.2795	-0.1303	0.2738	0.1952	B2	0.1037	0.5275	-0.1002	0.1426	-0.2067
Bavg	0.2625	-0.0172	0.1386	-0.0593	0.1153	0.1092	Bavg	0.0395	0.2718	-0.0435	0.0536	-0.1324
time	65	58	60	66	66	66	time	72	65	74	67	66
NET	-2900.7561	-2828.5566	-2871.2922	-2877.0021	-2840.3838	-2801.8448	NET	-3438.4187	-3391.7191	-3435.7042	-3407.9823	-3426.2944
bcor	17.0646	-0.9972	8.3150	-3.9151	7.6089	7.2078	bcor	2.8430	17.6687	-3.2201	3.5929	-8.7406
bcor %	0.5883	0.0353	0.2896	0.1361	0.2679	0.2573	bcor %	0.0827	0.5209	0.0937	0.1054	0.2551
DH(J)	-3.6089	-3.5191	-3.5723	-3.5794	-3.5338	-3.4859	DH(J)	-4.2779	-4.2198	-4.2745	-4.2400	-4.2628
DH(kJ/g)	-0.1940	-0.1943	-0.1965	-0.1961	-0.1952	-0.1956	DH(kJ/g)	-0.2150	-0.2138	-0.2143	-0.2154	-0.2148
DH(kJ/mol)	-87.7673	-87.8889	-88.8635	-88.6890	-88.2954	-88.4509	DH(kJ/mol)	-101.1012	-100.5465	-100.7682	-101.3058	-101.0188
avg	-88.3258						avg	-100.9481				
2std	0.3541						2std	0.2646				
2std %	0.4009						2std %	0.2621				
n	6						n	5				

Tabelle A6: Messdaten der Auflösungsenthalpien der Minerale Tenorit und Chalcantit für die Kreisrechnung von Brochantit und Posnjakit.

CuO_Bro+Pos	21a	22a	23a	24a	CuSO4*5H2O_Bro+Pos	21a	22a	23a	24a
mass(mg)	9.358	9.268	9.414	9.696	mass(mg)	10.002	10.034	10.02	10.02
FW(g/mol)	79.5457	79.5457	79.5457	79.5457	FW(g/mol)	249.6858	249.6858	249.6858	249.6858
temp(C)	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25
cal factor	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244	cal factor	0.001244	0.001244	0.001244	0.001244
V(t0)	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0
V(t1)	-0.6910	2.5049	-0.5056	-1.0036	V(t1)	-2.5894	-0.7908	0.3136	0.9972
t1	30	30	30	30	t1	30	30	30	30
V(t2)	-4974.5767	-4961.8478	-5023.2414	-5174.1207	V(t2)	1614.5510	1648.9053	1662.6200	1667.2842
t2	105	91	91	91	t2	89	85	89	87
V(t3)	-4970.2245	-4975.7442	-5015.2472	-5176.3747	V(t3)	1607.6202	1657.6039	1682.1607	1675.7001
t3	135	121	121	121	t3	119	115	119	117
B1	-0.0230	0.0835	-0.0169	-0.0335	B1	-0.0863	-0.0264	0.0105	0.0332
B2	0.1451	-0.4632	0.2665	-0.0751	B2	-0.2310	0.2900	0.6514	0.2805
Bavg	0.0610	-0.1899	0.1248	-0.0543	Bavg	-0.1587	0.1318	0.3309	0.1569
time	75	61	61	61	time	59	55	59	57
NET	-4978.4621	-4952.7712	-5030.3492	-5169.8052	NET	1626.5019	1642.4472	1642.7829	1657.3446
bcor	4.5764	-11.5814	7.6134	-3.3119	bcor	-9.3615	7.2489	19.5234	8.9424
bcor %	0.0919	0.2338	0.1513	0.0641	bcor %	0.5756	0.4413	1.1884	0.5396
DH(J)	-6.1939	-6.1619	-6.2584	-6.4320	DH(J)	2.0236	2.0434	2.0438	2.0620
DH(kJ/g)	-0.6619	-0.6649	-0.6648	-0.6634	DH(kJ/g)	0.2023	0.2037	0.2040	0.2058
DH(kJ/mol)	-52.6499	-52.8868	-52.8822	-52.7675	DH(kJ/mol)	50.5161	50.8487	50.9301	51.3816
avg	-52.7966				avg	50.9191			
2std	0.1123				2std	0.3565			
2std %	0.2127				2std %	0.7002			
n	4				n	4			

Tabelle A7: Messdaten der Auflösungsenthalpien des Minerals Langit sowie die Minerale Tenorit und Chalcantit für die Kreisrechnung von Langit.

Langite	20a	21a	21b	CuO_Lang	22a	23a	23a	CuSO4*5H2O_Lang	22a	23a	23a
mass(mg)	0.942	1.088	1.03	mass(mg)	0.488	0.528	0.484	mass(mg)	0.526	0.526	0.526
FW(g/mol)	488.3229	488.3229	488.3229	FW(g/mol)	79.5457	79.5457	79.5457	FW(g/mol)	249.6858	249.6858	249.6858
temp(C)	25	25	25	temp(C)	25	25	25	temp(C)	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001244	0.001244	0.001244
V(t0)	0	0	0	V(t0)	0	0	0	V(t0)	0	0	0
t0	0	0	0	t0	0	0	0	t0	0	0	0
V(t1)	0.3153	-0.5401	-0.5478	V(t1)	-1.0751	-0.2039	-1.4583	V(t1)	-0.3465	0.7414	0.3533
t1	30	30	30	t1	30	30	30	t1	30	30	30
V(t2)	-139.4323	-171.4019	-156.5021	V(t2)	-261.1796	-268.1537	-255.8398	V(t2)	81.7970	91.3771	103.5655
t2	70	74	65	t2	73	64	77	t2	65	61	74
V(t3)	-135.6343	-176.1328	-156.5867	V(t3)	-258.1789	-266.4465	-254.8824	V(t3)	82.9667	91.6537	114.9531
t3	100	104	95	t3	103	94	98	t3	95	91	104
B1	0.0105	-0.0180	-0.0183	B1	-0.0358	-0.0068	-0.0486	B1	-0.0115	0.0247	0.0118
B2	0.1266	-0.1577	-0.0028	B2	0.1000	0.0569	0.0456	B2	0.0390	0.0092	0.3796
Bavg	0.0686	-0.0879	-0.0105	Bavg	0.0321	0.0251	-0.0015	Bavg	0.0137	0.0170	0.1957
time	40	44	35	time	43	34	47	time	35	31	44
NET	-142.4898	-166.9964	-155.5854	NET	-261.4844	-268.8017	-254.3105	NET	81.6633	90.1098	94.6024
bcor	2.7422	-3.8654	-0.3689	bcor	1.3800	0.8519	-0.0710	bcor	0.4802	0.5260	8.6099
bcor %	1.9245	2.3147	0.2371	bcor %	0.5277	0.3169	0.0279	bcor %	0.5880	0.5837	9.1011
DH(J)	-0.1791	-0.2099	-0.1956	DH(J)	-0.3287	-0.3379	-0.3197	DH(J)	0.1016	0.1121	0.1177
DH(kJ/g)	-0.1901	-0.1929	-0.1899	DH(kJ/g)	-0.6735	-0.6399	-0.6605	DH(kJ/g)	0.1932	0.2131	0.2238
DH(kJ/mol)	-92.8486	-94.2151	-92.7201	DH(kJ/mol)	-53.5769	-50.9038	-52.5377	DH(kJ/mol)	48.2285	53.2168	55.8700
avg	-93.2613			avg	-52.3395			avg	52.4384		
2std	0.9567			2std	1.5560			2std	4.4800		
2std %	1.0258			2std %	2.9729			2std %	8.5433		
n	3			n	3			n	3		

Tabelle A8: Messdaten der Auflösungsenthalpien des Minerals Libethenit sowie des Minerals KCl für die Kreisrechnung von Libethenit.

KCl_Lib	15a	16a	18a	21a	22a	Libethenit	15a	16a	18a	21a	22a
mass(mg)	4.928	5.372	5.158	4.606	5.015	mass(mg)	15.66	16.32	15.098	15.326	14.074
FW(g/mol)	74.5515	74.5515	74.5515	74.5515	74.5515	FW(g/mol)	239.071302	239.071302	239.071302	239.071302	239.071302
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0	0
V(t1)	-3.2948	1.8387	1.0497	-0.3983	-0.1270	V(t1)	-0.5214	0.3248	0.2092	-0.3391	0.9096
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30	30
V(t2)	950.6583	1061.0962	1002.4065	894.9746	967.5112	V(t2)	-1623.2457	-1706.6162	-1522.6021	-1535.1347	-1439.0362
t2	85	88	92	83	94	t2	91	94	90	85	82
V(t3)	951.5277	1082.1253	1000.9697	888.2679	968.4440	V(t3)	-1635.3290	-1724.5191	-1525.1900	-1521.3501	-1453.9275
t3	115	117	122	113	124	t3	121	124	120	115	112
B1	-0.1098	0.0613	0.0350	-0.0133	-0.0042	B1	-0.0174	0.0108	0.0070	-0.0113	0.0303
B2	0.0290	0.7251	-0.0479	-0.2236	0.0311	B2	-0.4028	-0.5968	-0.0863	0.4595	-0.4964
Bavg	-0.0404	0.3932	-0.0065	-0.1184	0.0134	Bavg	-0.2101	-0.2930	-0.0396	0.2241	-0.2330
time	55	58	62	53	64	time	61	64	60	55	52
NET	956.1765	1036.4510	1001.7567	901.6489	966.7786	NET	-1609.9096	-1688.1911	-1520.4325	-1547.1206	-1427.8281
bcor	-2.2234	22.8065	-0.4000	-6.2760	0.8595	bcor	-12.8148	-18.7499	-2.3788	12.3250	-12.1176
bcor %	0.2325	2.2004	0.0399	0.6961	0.0889	bcor %	0.7960	1.1107	0.1565	0.7966	0.8487
DH(J)	1.2019	1.3028	1.2592	1.1334	1.2152	DH(J)	-2.0237	-2.1221	-1.9112	-1.9447	-1.7948
DH(kJ/g)	0.2439	0.2425	0.2441	0.2461	0.2423	DH(kJ/g)	-0.1292	-0.1300	-0.1266	-0.1269	-0.1275
DH(kJ/mol)	18.1827	18.0803	18.2001	18.3445	18.0654	DH(kJ/mol)	-30.8939	-31.0860	-30.2629	-30.3360	-30.4875
avg	18.1746					avg	-30.6132				
2std	0.1004					2std	0.3218				
2std %	0.5524					2std %	1.0511				
n	5					n	5				

Tabelle A9: Messdaten der Auflösungsenthalpien der Phasen KH_2PO_4 und Tenorit für die Kreisrechnung von Libethenit.

KH2PO4_Lib	23a	24a	25a	26a	27a	CuO_Lib	23a	24a	25a	26a	27a
mass(mg)	9.758	9.31	9.28	9.826	9.28	mass(mg)	10.406	10.796	10.3	11.278	10.68
FW(g/mol)	136.085542	136.085542	136.085542	136.085542	136.085542	FW(g/mol)	79.5457	79.5457	79.5457	79.5457	79.5457
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0	0
V(t1)	-0.2320	1.1169	1.9397	-0.6240	1.4209	V(t1)	0.8575	-0.9448	0.4863	-1.6309	-1.2983
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30	30
V(t2)	1554.6487	1408.4949	1423.1516	1500.4336	1424.7042	V(t2)	-5507.1700	-5686.5491	-5452.2079	-6000.0742	-5592.2536
t2	88	85	85	86	82	t2	96	97	86	96	97
V(t3)	1575.2398	1403.5103	1426.9895	1496.8521	1440.6603	V(t3)	-5512.1105	-5694.7237	-5475.2477	-6017.0743	-5620.9152
t3	118	115	115	116	107	t3	126	127	116	126	127
B1	-0.0077	0.0372	0.0647	-0.0208	0.0474	B1	0.0286	-0.0315	0.0162	-0.0544	-0.0433
B2	0.6864	-0.1662	0.1279	-0.1194	0.6382	B2	-0.1647	-0.2725	-0.7680	-0.5667	-0.9554
Bavg	0.3393	-0.0645	0.0963	-0.0701	0.3428	Bavg	-0.0680	-0.1520	-0.3759	-0.3105	-0.4993
time	58	55	55	56	52	time	66	67	56	66	67
NET	1535.2003	1410.9233	1415.9158	1504.9828	1405.4574	NET	-5503.5362	-5675.4209	-5431.6442	-5977.9493	-5557.5000
bcor	19.6804	-3.5453	5.2961	-3.9252	17.8258	bcor	-4.4913	-10.1834	-21.0500	-20.4941	-33.4553
bcor %	1.2819	0.2513	0.3740	0.2608	1.2683	bcor %	0.0816	0.1794	0.3875	0.3428	0.6020
DH(J)	1.9297	1.7735	1.7798	1.8918	1.7667	DH(J)	-6.9179	-7.1340	-6.8276	-7.5143	-6.9858
DH(kJ/g)	0.1978	0.1905	0.1918	0.1925	0.1904	DH(kJ/g)	-0.6648	-0.6608	-0.6629	-0.6663	-0.6541
DH(kJ/mol)	26.9123	25.9239	26.0998	26.2000	25.9070	DH(kJ/mol)	-52.8823	-52.5639	-52.7286	-52.9995	-52.0308
avg	26.2086					avg	-52.6410				
2std	0.3686					2std	0.3385				
2std %	1.4062					2std %	0.6430				
n	5					n	5				

Tabelle A10: Messdaten der Auflösungsenthalpien des Minerals Pseudomalachit sowie des Minerals KCl für die Kreisrechnung von Pseudomalachit.

KCl_Psm	29a	30a	31a	06b	07a	Psm.	31a	01a	06b	07a
mass(mg)	3.398	3.73	3.334	3.702	3.904	mass(mg)	15.04	15.436	16.592	15.186
FW(g/mol)	74.5515	74.5515	74.5515	74.5515	74.5515	FW(g/mol)	575.703584	575.703584	575.703584	575.703584
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0
V(t1)	-3.4779	1.6215	0.3019	-0.1951	-0.6129	V(t1)	-5.0039	0.9787	-0.0388	0.2314
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30
V(t2)	639.8641	734.2148	647.3296	712.6109	757.6252	V(t2)	-1821.8401	-1860.7353	-1970.3411	-1834.2384
t2	80	74	72	83	90	t2	85	101	96	86
V(t3)	621.0034	757.2700	659.4031	710.0542	760.5074	V(t3)	-1839.4075	-1871.1352	-1971.9318	-1834.9062
t3	110	104	102	113	120	t3	115	116	126	116
B1	-0.1159	0.0540	0.0101	-0.0065	-0.0204	B1	-0.1668	0.0326	-0.0013	0.0077
B2	-0.6287	0.7685	0.4025	-0.0852	0.0961	B2	-0.5856	-0.6933	-0.0530	-0.0223
Bavg	-0.3723	0.4113	0.2063	-0.0459	0.0378	Bavg	-0.3762	-0.3304	-0.0272	-0.0073
time	50	44	42	53	60	time	55	71	66	56
NET	661.9576	714.4971	638.3650	715.2367	755.9689	NET	-1796.1459	-1838.2590	-1968.5099	-1834.0627
bcor	-18.6155	18.0962	8.6628	-2.4307	2.2693	bcor	-20.6903	-23.4551	-1.7924	-0.4072
bcor %	2.8122	2.5327	1.3570	0.3399	0.3002	bcor %	1.1519	1.2759	0.0911	0.0222
DH(J)	0.8321	0.8981	0.8024	0.8991	0.9503	DH(J)	-2.2578	-2.3107	-2.4744	-2.3054
DH(kJ/g)	0.2449	0.2408	0.2407	0.2429	0.2434	DH(kJ/g)	-0.1501	-0.1497	-0.1491	-0.1518
DH(kJ/mol)	18.2557	17.9508	17.9430	18.1053	18.1462	DH(kJ/mol)	-86.4227	-86.1799	-85.8565	-87.3987
avg	18.0802					avg	-86.4645			
2std	0.1195					2std	0.6646			
2std %	0.6607					2std %	0.7687			
n	5					n	4			

Tabelle A11: Messdaten der Auflösungsenthalpien der Phasen KH_2PO_4 und Tenorit für die Kreisrechnung von Pseudomalachit.

KH2PO4	04a	05a	06a	07a	08a	CuO_Psm	04a	05a	06a	07a	08a
mass(mg)	7.17	7.27	10.522	7.116	7.27	mass(mg)	10.16	10.262	10.82	10.49	10.854
FW(g/mol)	136.085542	136.085542	136.085542	136.085542	136.085542	FW(g/mol)	79.5457	79.5457	79.5457	79.5457	79.5457
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0	0
V(t1)	0.4580	-2.3490	-8.0011	-1.3804	1.8137	V(t1)	4.1589	-2.8965	1.1536	1.3674	-0.2869
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30	30
V(t2)	1092.1595	1084.9101	1542.5627	1073.5155	1120.3082	V(t2)	-5402.0389	-5467.9793	-5757.3348	-5562.5644	-5775.1998
t2	83	81	88	86	86	t2	89	89	99	91	96
V(t3)	1085.4886	1075.2916	1506.8830	1070.9183	1129.4911	V(t3)	-5417.5292	-5490.1603	-5757.9203	-5563.3559	-5783.6571
t3	113	111	118	116	116	t3	119	119	114	121	126
B1	0.0153	-0.0783	-0.2667	-0.0460	0.0605	B1	0.1386	-0.0965	0.0385	0.0456	-0.0096
B2	-0.2224	-0.3206	-1.1893	-0.0866	0.3061	B2	-0.5163	-0.7394	-0.0390	-0.0264	-0.2819
Bavg	-0.1035	-0.1995	-0.7280	-0.0663	0.1833	Bavg	-0.1889	-0.4180	-0.0003	0.0096	-0.1457
time	53	51	58	56	56	time	59	59	69	61	66
NET	1097.1896	1097.4315	1592.7887	1078.6083	1108.2310	NET	-5395.0552	-5440.4232	-5758.4681	-5564.5173	-5765.2942
bcor	-5.4881	-10.1724	-42.2249	-3.7124	10.2635	bcor	-11.1426	-24.6596	-0.0202	0.5855	-9.6187
bcor %	0.5002	0.9269	2.6510	0.3442	0.9261	bcor %	0.2065	0.4533	0.0004	0.0105	0.1668
DH(J)	1.3792	1.3795	2.0021	1.3558	1.3930	DH(J)	-6.7816	-6.8386	-7.2384	-6.9946	-7.2470
DH(kJ/g)	0.1924	0.1897	0.1903	0.1905	0.1916	DH(kJ/g)	-0.6675	-0.6664	-0.6690	-0.6668	-0.6677
DH(kJ/mol)	26.1764	25.8220	25.8945	25.9284	26.0761	DH(kJ/mol)	-53.0951	-53.0094	-53.2147	-53.0401	-53.1109
avg	25.9795					avg	-53.0940				
2std	0.1286					2std	0.0706				
2std %	0.4952					2std %	0.1330				
n	5					n	5				

Tabelle A12: Messdaten der Auflösungsenthalpien des Minerals Olivenit sowie des Minerals KCl für die Kreisrechnung von Olivenit.

KCl_Oliv	12a	13a	15a	27a	28a	Olivenit	12a	13a	15a	27a	28a
mass(mg)	4.116	4.206	4.062	4.21	4.354	mass(mg)	15.884	15.084	16.084	15.86	15.82
FW(g/mol)	74.5515	74.5515	74.5515	74.5515	74.5515	FW(g/mol)	283.01914	283.01914	283.01914	283.01914	283.01914
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0	0
V(t1)	-0.0017	-1.6389	-5.1744	-1.7902	1.4888	V(t1)	0.8232	0.3906	-3.7702	0.4389	-0.1565
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30	30
V(t2)	791.6883	805.4255	763.5140	821.4067	856.5537	V(t2)	-1100.4581	-1094.0803	-1147.8746	-1144.2974	-1128.3233
t2	87	87	77	89	95	t2	84	88	82	88	83
V(t3)	788.3771	798.5588	748.7476	823.6429	859.5021	V(t3)	-1087.6172	-1100.1857	-1155.8174	-1155.4875	-1145.7650
t3	117	117	107	119	129	t3	114	118	112	118	113
B1	-0.0001	-0.0546	-0.1725	-0.0597	0.0496	B1	0.0274	0.0130	-0.1257	0.0146	-0.0052
B2	-0.1104	-0.2289	-0.4922	0.0745	0.0867	B2	0.4280	-0.2035	-0.2648	-0.3730	-0.5814
Bavg	-0.0552	-0.1418	-0.3323	0.0074	0.0682	Bavg	0.2277	-0.0952	-0.1952	-0.1792	-0.2933
time	57	57	47	59	65	time	54	58	52	58	53
NET	794.8372	815.1446	784.3088	822.7584	850.6337	NET	-1113.5790	-1088.9466	-1133.9530	-1134.3435	-1112.6218
bcor	-3.1472	-8.0803	-15.6204	0.4386	4.4312	bcor	12.2977	-5.5243	-10.1513	-10.3928	-15.5450
bcor %	0.3960	0.9913	1.9916	0.0533	0.5209	bcor %	1.1043	0.5073	0.8952	0.9162	1.3972
DH(J)	0.9991	1.0246	0.9859	1.0342	1.0692	DH(J)	-1.3998	-1.3688	-1.4254	-1.4259	-1.3986
DH(kJ/g)	0.2427	0.2436	0.2427	0.2457	0.2456	DH(kJ/g)	-0.0881	-0.0907	-0.0886	-0.0899	-0.0884
DH(kJ/mol)	18.0965	18.1617	18.0942	18.3139	18.3082	DH(kJ/mol)	-24.9409	-25.6827	-25.0814	-25.4444	-25.0203
avg	18.1949					avg	-25.2339				
2std	0.0979					2std	0.2830				
2std %	0.5382					2std %	1.1216				
n	5					n	5				

Tabelle A13: Messdaten der Auflösungsenthalpien der Phasen KH_2AsO_4 und Tenorit für die Kreisrechnung von Olivenit.

KH₂AsO₄	01a	04a	04b	05a	06a	CuO_Oliv	01a	04a	05a	06a
mass(mg)	10.104	10.202	9.998	10.296	10.286	mass(mg)	9	8.742	8.464	9.226
FW(g/mol)	180.03338	180.03338	180.03338	180.03338	180.03338	FW(g/mol)	79.5457	79.5457	79.5457	79.5457
temp(C)	25	25	25	25	25	temp(C)	25	25	25	25
cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257	cal factor	0.001257	0.001257	0.001257	0.001257
V(t0)	0	0	0	0	0	V(t0)	0	0	0	0
t0	0	0	0	0	0	t0	0	0	0	0
V(t1)	3.8781	-1.2369	-0.9984	2.8245	1.9486	V(t1)	1.5366	-0.4986	-0.7499	2.9860
t1	30	30	30	30	30	t1	30	30	30	30
V(t2)	1149.4057	1142.9432	1095.0393	1166.2499	1154.8387	V(t2)	-4808.9555	-4659.1389	-4530.2039	-4886.2280
t2	84	85	82	88	86	t2	92	93	94	91
V(t3)	1154.4680	1153.9934	1086.0373	1169.7103	1162.7802	V(t3)	-4821.9808	-4666.9698	-4543.0128	-4886.2354
t3	114	115	112	113	116	t3	122	119	124	116
B1	0.1293	-0.0412	-0.0333	0.0941	0.0650	B1	0.0512	-0.0166	-0.0250	0.0995
B2	0.1687	0.3683	-0.3001	0.1384	0.2647	B2	-0.4342	-0.3012	-0.4270	-0.0003
Bavg	0.1490	0.1636	-0.1667	0.1163	0.1648	Bavg	-0.1915	-0.1589	-0.2260	0.0496
time	54	55	52	58	56	time	62	63	64	61
NET	1137.4812	1135.1845	1104.7048	1156.6811	1143.6592	NET	-4798.6204	-4648.6293	-4514.9911	-4892.2408
bcor	8.0464	8.9956	-8.6671	6.7444	9.2308	bcor	-11.8717	-10.0110	-14.4628	3.0268
bcor %	0.7074	0.7924	0.7846	0.5831	0.8071	bcor %	0.2474	0.2154	0.3203	0.0619
DH(J)	1.4298	1.4269	1.3886	1.4539	1.4376	DH(J)	-6.0319	-5.8433	-5.6753	-6.1495
DH(kJ/g)	0.1415	0.1399	0.1389	0.1412	0.1398	DH(kJ/g)	-0.6702	-0.6684	-0.6705	-0.6665
DH(kJ/mol)	25.4765	25.1808	25.0047	25.4234	25.1616	DH(kJ/mol)	-53.3121	-53.1699	-53.3376	-53.0208
avg	25.2494					avg	-53.2101			
2std	0.1756					2std	0.1462			
2std %	0.6954					2std %	0.2747			
n	5					n	4			

Anhang PPMS

$$\text{Anpassungsparameter für } T < 15 \text{ K: } C_{p,m} = \underbrace{\beta_3 T^3 + \beta_5 T^5 + \beta_7 T^7}_{C_{Git}} + \underbrace{n_{Sch} R \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 \frac{e^{(\theta_1/T)}}{(1+e^{(\theta_1/T)})^2}}_{C_{Sch-2}} + \underbrace{AT^{-2}}_{C_{Nuk}} \quad (\text{Gl. 5.16.})$$

$$C_{Sch-3} = n_{Sch} R \cdot e^{\frac{\theta_1 - \theta_2}{T}} \frac{(e^{(\theta_2/T)} g_0 g_1 \theta_1^2 + g_1 g_2 (\theta_1 + \theta_2)^2 + e^{(\theta_1/T)} g_0 g_2 \theta_2^2)}{\left(e^{\frac{\theta_1 - \theta_2}{T}} g_0 + e^{(\theta_2/T)} g_1 + e^{(\theta_1/T)} g_2\right)^2} T^2 \quad (\text{Gl. 5.18.})$$

Tabelle A14: Anpassungsparameter für tief-T (< 15 K) der Wärmekapazität (in J·mol⁻¹·K⁻¹) aller Kupferminerale.

Parameter	Antlerit	Brochantit	Posnjakit	Langit	Libethenit	Pseudomalachit	Olivenit
β_3	3.45E-03	2.64E-03	8.28E-03	1.15E-02	2.10E-04	2.86E-03	1.65E-04
β_5	-1.30E-05	-4.63E-06	-4.33E-05	-6.46E-05	-1.02E-06	-3.14E-06	1.25E-06
β_7	1.90E-08	6.76E-10	8.67E-08	1.23E-07			
γ		8.34E-01	5.41E-01		5.72E-03		1.51E-02
A	1.68E+00		1.42E+00	8.05E-01			
β_{asw}					2.49E-03		
Δ					23.92		
n_{sch}	1.45	0.38	8.83	0.15		0.13	0.01
g_0				1		2	1
g_1				6		7	1
g_2				290		85	
θ_1	11.89	15.60		11.41		8.72	5.32
θ_2				35.62		25.80	
%RMS	2.68	2.74	1.51	1.89	0.54	0.74	0.65
θ_D				165.78	436.68	250.06	472.85
T range	0 - 14.98 K	0 - 12.14 K	0 - 12.79 K	0 - 12.25 K	0 - 7.14 K	0 - 12.44 K	0 - 7.85 K

Anpassungsparameter für T 10 - 73 K: $C_{p,m} = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5 + A_6T^6 + A_7T^7$ (Gl. 5.21.)

Tabelle A15: Anpassungsparameter für mittlere-T (10 - 73 K) der Wärmekapazität (in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) aller Kupferminerale.

Parameter	Antlerit	Brochantit	Posnjakit	Langit	Libethenit	Pseudomalachit	Olivenit
A_0	1.03E+01	-2.51E+00	9.43E+00	2.81E+01	-4.01E-01	1.13E+01	-4.11E-01
A_1	-1.06E+00	1.02E+00	-1.32E+00	-5.97E+00	2.19E-01	-2.20E+00	2.23E-01
A_2	6.55E-02	-8.65E-02	1.28E-01	6.53E-01	-4.14E-02	1.80E-01	-3.73E-02
A_3	-7.78E-04	5.36E-03	-2.59E-03	-3.45E-02	3.59E-03	-3.86E-03	3.02E-03
A_4	3.29E-06	-1.21E-04	2.57E-05	1.09E-03	-9.44E-05	4.06E-05	-7.33E-05
A_5		1.24E-06	-1.02E-07	-1.94E-05	1.08E-06	-1.71E-07	7.81E-07
A_6		-4.86E-09		1.79E-07	-4.59E-09		-3.14E-09
A_7				-6.70E-10			
%RMS	0.45	0.37	0.34	0.51	0.32	0.68	0.29
T range	14.98-66.08	12.14-61.71	12.79-59.05	12.25 to 55.3 K	7.14 to 65.6 K	12.44 to 60.4 K	7.85 to 61.5 K

Anpassungsparameter für T 48 -310 K: $C_{p,m} = n\theta(D) + n\theta(E) + A_1T + A_2T^2$ (Gl. 5.22.)

Tabelle A16: Anpassungsparameter für hoch-T (> 50 K) der Wärmekapazität (in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) aller Kupferminerale.

Parameter	Antlerit	Brochantit	Posnjakit	Libethenit	Olivenit	Pseudomalachit	Langit
n	3.0324	4.2059	2.4238	1.6516	2.6558	3.5143	9.6332
Θ_D	338.8245	343.8710	351.6997	394.6166	357.3413	351.1403	226.0526
m	2.8644	5.6017	3.0747	4.4678	1.8198	5.0292	11.2414
Θ_E	769.6398	885.1727	868.3146	1503.1312	921.8355	852.1671	584.8728
A_1	5.92E-01	7.82E-01	1.16E+00	5.48E-01	4.08E-01	1.14E+00	-8.87E-01
A_2	-3.55E-04	-8.01E-04	-8.08E-04	-8.33E-04	-4.49E-04	-1.42E-03	2.17E-03
%RMS	0.30	0.36	0.32	0.30	0.16	0.14	0.91
T range	66.08 - 310 K	61.71 - 310 K	59.05 - 310 K	65.6 - 310 K	61.5 - 310 K	60.4 - 310 K	55.3 - 310 K

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Unterschrift

.....

.....

Lebenslauf

Name Arne Henning Zittlau
Geburtsdatum 28.04.1982
Geburtsort Marburg (Lahn)
Familienstand verheiratet

Akademische Laufbahn

2011 – heute Promotionsarbeit im Fach Mineralogie an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena
2008 – 2011 Studium der Mineralogie an der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg
Abschluss: Master of Science in Geology
2005 – 2008 Studium der Geowissenschaften an der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg
Abschluss: Bachelor of Science in Geosciences
2003 – 2005 Studium der Chemie (Diplom) an der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg
2002 – 2003 Studium der Chemie (Diplom) an der Philipps-Universität, Marburg

Schulische Laufbahn

1994 – 2002 Gymnasium Landschulheim Steinmühle, Marburg
1988 – 1994 6-jährige Grundschule Otto-Ubbelohde-Schule, Marburg

Ort, Datum

Unterschrift

.....

.....