

**Die Verteilung löslicher Radionuklid-relevanter
Spurenelemente zwischen Salzmineralen und salinaren
Lösungen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Ina Voß M. Sc.

aus Emden

genehmigt von der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

16. Juli 2015

Dekan

Prof. Dr. W. Pfau

Vorsitzender der Promotionskommission

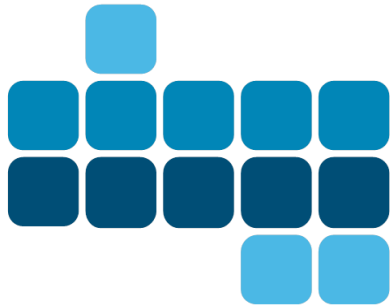
Prof. Dr. N. Meyer

Erstgutachter

Prof. Dr. K. Mengel

Zweitgutachter

Prof. Dr. K.-J. Röhlig



ENTRIA

ENTSORGUNGSOPTIONEN FÜR RADIOAKTIVE RESTSTOFFE:
INTERDISZIPLINÄRE ANALYSEN UND
ENTWICKLUNG VON BEWERTUNGSGRUNDLAGEN

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Förderkennzeichen: 02S9082A

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	7
1 Einleitung und Fragestellung	9
1.1 Einbindung in die Forschungsplattform ENTRIA	9
1.2 Verbindung zur VSG	10
1.3 Fragestellungen	11
2 Grundlagen und Voraussetzungen	15
2.1 Referenzmodell	15
2.2 Geometrie eines generischen Endlagers in einer Salz-Formation	17
2.3 Quinäres-System	18
2.4 Elementverteilung bei der Kristallisation	19
3 Experimenteller Ansatz	22
3.1 Lösungszusammensetzungen und erwartete Festkörper	22
3.2 Versuchsansätze und Durchführung	24
3.3 Probengewinnung und Aufbereitung	26
3.3.1 Kristalle	26
3.3.2 Lösungen	27
4 Analytik	28
4.1 Röntgendiffraktometrie (RDA)	28
4.2 Chemische Analyse der Hauptkomponenten	28
4.3 Analyse der Spurenelemente	29
4.4 Auswertung und Normierung von Hauptkomponenten und Spurenelementen	30
4.4.1 Lösungsgehalte der Festkörperanalysen	30
4.4.2 Hauptkomponenten und Mineralphasen	31
4.4.3 Spurenelemente	33
5 Ergebnisse der Kristallisationsexperimente	35
5.1 Sylvin-Experimente	35
5.2 Carnallit-Experimente	35
5.3 Kainit-Experimente	37
5.4 MgSO ₄ -Experimente	38
6 Verteilungskoeffizienten	42
6.1 Halit	42
6.2 Sylvin	42

6.3	Carnallit	46
6.4	Kainit	49
6.5	MgSO ₄ ·nH ₂ O-Phasen	51
7	Rückhaltung von Schadstoffen: Diskussion der Ergebnisse anhand der Rayleigh-Gleichung	54
7.1	Lösungsentwicklung, Festkörper und Spurenelement-Fraktionierung	54
7.1.1	Berechnung der kristallisierenden Evaporitminerale	55
7.1.1.1	Berechnung des Fraktionierungsgrads (F) der einzelnen Abkühlungsschritte	58
7.1.2	Spurenelementverhalten bei Gleichgewichtsfraktionierung und fraktionierter Kristallisation	58
7.1.2.1	Gleichgewichtskristallisation	59
7.1.2.2	Fraktionierte Kristallisation	61
8	Erkenntnisse, nichtgelöste Probleme und weitere Arbeiten	66
	Literaturverzeichnis	68
	Anhang	73
	Dank und Anerkennung	132

Zusammenfassung

In dieser Arbeit, die im Vertikalprojekt „Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ohne Vorkehrung zur Rückholbarkeit“ der Forschungsplattform ENTRIA angefertigt wurde, wird die potenzielle Rückhaltemöglichkeit von Salzmineralen in Bezug auf Radionuklid-relevante Spurenelemente untersucht. Hierfür wurde ein generisches Referenzmodell genutzt, das Szenarien beinhaltet, in denen hochsalinare Lösungen mit radioaktiven Reststoffen reagieren und die kontaminierte Salzlösung entlang von unentdeckten Wegsamkeiten aus dem Endlagerbereich in das Deckgebirge und Richtung Biosphäre migrieren kann.

Der hier gewählte Ansatz zur Abschätzung der Rückhaltefähigkeit von Salzmineralen beruht auf Fraktionierungsprozessen, die in salinaren Lösungen durch die sich ändernde Umgebungstemperaturen innerhalb eines Salzstockes ablaufen. Um eine Aussage treffen zu können, ob die Konzentration von Radionuklid-relevanten Spurenelementen in hochsalinaren Lösungen durch den Einbau ins Gitter von Salzmineralen verringert wird, wurden experimentell die Verteilungskoeffizienten ausgewählter Spurenelemente, Rb, Cs, Co, Ni, Zn, Br, Li und B für die Phasen Sylvin, Carnallit und Kainit sowie in $MgSO_4$ -Mineralen bei Versuchstemperaturen von 25, 35, 55 und 83°C bestimmt. Die Elemente Cs, Co und Ni kommen als leicht lösliche Radionuklide im radioaktiven Abfall vor. Rb, Zn sind aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften von grundsätzlichem Interesse, Br, Li und B sind wertvolle Tracer.

Folgende Systematik der Verteilungskoeffizienten (D-Werte) wurde experimentell ermittelt:

für Sylvin	D > 1 für Rb und Br, D < 1 für Co, Ni, Zn, Li und B,
für Carnallit	D > 1 für Rb und Cs, D < 1 für Co, Ni, Zn, Li und B,
für Kainit	D > 1 für Co, Ni und Rb, D < 1 für Cs, Zn, Li und B,
für Hexahydrit	D > 1 für Ni und Co, D < 1 für Rb, Cs, Zn, Li und B,
für Starkeyit	D > 1 für Rb, D < 1 für Co, Ni, Rb, Cs, Zn, Li und B.

Die modalen Abteile der kristallisierenden Festkörper wurden mittels thermodynamischen Modellrechnungen ermittelt. Mit den experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten wurde die verbleibende Konzentration der Spurenelemente während der abkühlungsbedingten Ausscheidung anhand der Rayleigh-Fraktionierung berechnet. Bei Verwendung auf Radionuklid-relevante Elemente wie Co und Cs zeigt sich, dass sich das Co (wie auch Ni) inkompatibel verhält und dessen Konzentration in der residualen salinaren Lösung sich fast verdreifacht. Das Cs (wie auch Rb) verhält sich kompatibel und wird fast vollständig durch den Einbau in Carnallit aus der Lösung entfernt.

1 Einleitung und Fragestellung

1.1 Einbindung in die Forschungsplattform ENTRIA

ENTRIA ist ein vom BMBF gefördertes Verbundprojekt, das auf Forschung, wissenschaftlichen Austausch und der interdisziplinären Zusammenarbeit von Natur-, Ingenieur-, Geistes-, Rechts-, und Sozialwissenschaft basiert, die sich mit der Entsorgung radioaktiver Reststoffe befassen. Es schafft eine Plattform/Forum zur disziplinären und interdisziplinären Aus- und Weiterbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses, in dessen Umfeld auch die vorliegende Arbeit gründet.

Die Forschungsplattform beinhaltet Fragestellungen, zu denen die interdisziplinäre Analyse und die Entwicklung von Bewertungsgrundlagen für Entsorgungsoptionen radioaktiver Reststoffe gehören. Im Rahmen von ENTRIA wurden für die weitere Betrachtung drei Optionen gewählt (ENTRIA 2014, Vorhabensbeschreibung zur Bildung einer Forschungsplattform):

- Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ohne Vorkehrung zur Rückholbarkeit (wartungsfreie Tiefenlagerung)
- Endlagerung in tiefen geologischen Formationen mit Vorkehrung zur Überwachung und Rückholbarkeit (Tiefenlagerung mit Rückholbarkeit)
- Langfristige Oberflächenlagerung

Gemäß der Vorhabensbeschreibung für das BMBF ist die Forschungsplattform ENTRIA in Vertikal- und Transversalprojekte gegliedert. Die Vertikalprojekte beschäftigen sich mit ausgewählten Aspekten der oben genannten Entsorgungsoptionen. Die Transversalprojekte arbeiten übergreifend in den Bereichen „Synthese, Koordination und Kommunikation“, „Technikfolgenabschätzung und Governance“, „Ethisch-moralische Begründung, rechtliche Voraussetzungen und Implikationen“ und „Interdisziplinäre Risikoforschung“.

Die hier angefertigte Arbeit gehört in das Vertikalprojekt „Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ohne Vorkehrung der Rückholbarkeit (wartungsfreie Tiefenlagerung)“ (Abbildung 1, roter Stern) zum Vorhaben (5.3) „Numerische Modellierung thermischer, hydraulischer, mechanischer und chemischer Prozesse (THMC-Prozesse)“. Ziel ist, ein THC-Modell zum Verhalten gelöster Schadstoffe in hochsalinaren Lösungen im Temperaturfeld und entlang von Salinitätsgradienten unter Zuhilfenahme etablierter Fraktionierungs- und Sorptionsmechanismen auf der Basis vorhandener Programmpakete und Datenbanken (EQ3/6, PHREEQC) zu entwickeln.

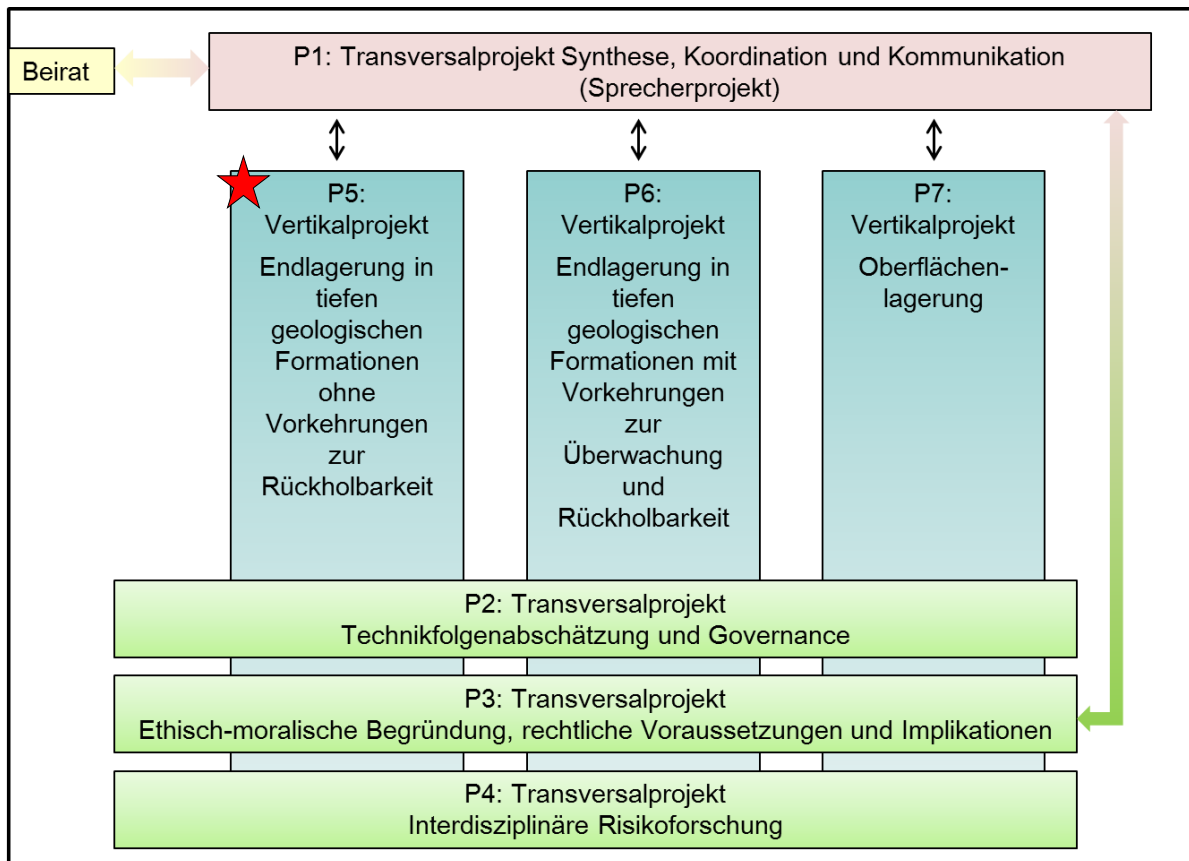


Abbildung 1 Struktur der Forschungsplattform ENTRIA aus der Vorhabensbeschreibung zur Bildung einer Forschungsplattform (18.9.2013).

1.2 Verbindung zur VSG

Die vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben (VSG) ist die erste Sicherheitsanalyse für ein Endlager, welches für wärmeentwickelnde Abfälle im Steinsalz angedacht war und sich unter anderem mit standortspezifischen Einzeluntersuchungen beschäftigt hat. Dabei wurden auch Grundlagen für spätere Sicherheitsanalysen im Rahmen des Standortauswahlverfahrens am Beispiel eines konkreten Standortes geschaffen (FISCHER-APPELT et al. 2013 und die darin zitierten Werke).

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind die Ergebnisse der BGR bezüglich der Erkundung des Salzstockes. Die Durchsicht und Bewertung der geologischen Verhältnisse einschließlich des Stoffbestandes von fluiden Komponenten ergab, dass die im Salzstock Gorleben auftretenden salinaren Lösungen sowohl von natürlichem (Metamorphoselösungen und Restlösungen aus dem permischen Ablagerungsbecken) als auch von technischem Ursprung (z.B. Wetterlösungen, Zementwässer) mit Volumina von wenigen cm³ bis hin zu mehr als 100 m³ sind. Aus den Ausführungen des VSG-Berichtes

einschließlich der darin zitierten Unterlagen (z.B. BORNEMANN et al. 2008) sind einige grundsätzliche Überlegungen zu Salzstrukturen als Wirtsgesteine für die Einlagerung wärmeentwickelnder Abfälle abzuleiten.

Hierzu gehören:

- 1) Die Methoden der zerstörungsfreien geophysikalischen Untersuchungen lassen keine zweifelsfreie Aussage zur Verbreitung von salinaren Lösungen in potenziellen Endlagerbereichen zu.
- 2) Die auf geologischen Kartierungen und auf Bohrungsuntersuchungen basierende 3-D-Modelle der Verbreitung von Steinsalz-, Flöz- und Anhydrit-Einheiten lassen einen zweifelsfreien Ausschluss von Wegsamkeiten aus einem einschlusswirksamen Gebirgsbereich (EWG, APPEL et al. 2002) ins Deckgebirge nicht zu.

Aus diesen grundsätzlichen, vorerst nicht zu beseitigenden Unsicherheiten leiten sich die im Folgenden dargestellten Fragestellungen einschließlich der Szenarien-Darstellung in Kapitel 2.2 (Abbildung 3) ab.

1.3 Fragestellungen

Aus den in Kapitel 1.2 dargelegten Beobachtungen und grundsätzlichen Überlegungen ergeben sich einige Fragestellungen zu einer möglichen Schadstoffausbreitung aus dem Einlagerungsbereich in das Deckgebirge.

- 1.) Können im einschlusswirksamen Gebirgsbereich Lösungen vorhanden sein, die Schadstoffe in das Deckgebirge Richtung Biosphäre transportieren können?
- 2.) Gibt es redox-insensitive Spurenelemente, die sich als Analoga für grundsätzlich lösliche Radionuklide eignen?
- 3.) Welche Salzminerale fallen aus einer hochsalinaren Lösung aus, wenn diese den Einlagerungsbereich durch geologisch oder technisch angelegte Wegsamkeiten verlässt und in das Deckgebirge migriert und abkühlt?
- 4.) Werden Radionuklide in ausfallende Salzminerale derart eingebaut, dass sie einen Gitterplatz in den Mineralen besetzen?
- 5.) Welche quantitative Aussage kann man aus der fraktionierten Kristallisation hinsichtlich der Änderung von Schadstoffkonzentrationen in einer hochsalinaren Lösung nach dem Kontakt mit einem defekten Abfallbehälter bis hin zum Übergang dieser Lösung in Biosphären-Kompartimente erhalten?

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf folgende Aspekte der oben genannten Fragen 1) bis 5):

Zu 1) Alle Evaporit-Gesteine enthalten fluide Komponenten. Hierzu zählen neben den Gasbestandteilen vor allem NaCl- und MgCl₂-dominierte Lösungen, die sowohl als Flüssigkeitseinschluss (fluid-inclusions) als auch im makroskopischen Maßstab vorhanden sind (z.B. BOHN 2013, v. BORSTEL 1992, HERBERT & SCHWANDT 2007, HERRMANN 1961, HERRMANN 1983, HERRMANN et al. 2003, VOIGT et al. 2001). Da bei der Auswahl eines Einschlusswirksamen Gebirgsbereiches (EWG) großer Wert auf einen möglichst fluid-armen Bereich gelegt wird, stellt sich die Frage, wie und welche Art von Lösungen bei welcher Temperatur vorhanden sind und ob diese in den EWG migrieren können. Ein generisches Modell wird hierzu in Kapitel 2.1 beschrieben.

Zu 2) Als Schadstoffe kommen Komponenten aus abgebrannten Brennelementen einerseits und verglasten hochradioaktiven Wiederaufbereitungsabfällen (HAW) andererseits in Betracht. Diese haben unterschiedliche Radionuklid-Inventare, von denen einige Radionuklide als Spurenelemente in Lösung gehen können, wenn es zum Versagen eines Behälters durch Einwirkung korrodierender salinärer Lösungen kommt. Anhand von Inventarlisten wird geprüft, welche Radionuklide in hochsalinaren Lösungen grundsätzlich löslich sind und keinen Redox-Änderungen unterliegen. Sorption, Kolloidtransport und Oberflächenkomplexierung entlang von Salinitätsgradienten werden nicht betrachtet.

Zu 3) Es werden Berechnungen mittels PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) in Kombination mit der Datenbank „THEREDA_PIT_PHRC_r01“ (ALTMAIER et al., 2011) in Kooperation innerhalb des Teilprojekt 5.3 in ENTRIA zur systematischen Untersuchung der möglichen Mineralausfällungen von K-Mg-Salzen im quinären-System durchgeführt mit dem Ziel, die modale Zusammensetzung der fraktionierten Festkörper zu ermitteln.

Zu 4) Im Bereich der Salzminerale gibt es hinsichtlich des Einbauvermögens von Schadstoffen als Spurenelemente auf Gitterplätzen nur wenige Daten. Die wenigen Untersuchungen zum Einbau in Salzminerale sind im Rahmen der Fragestellung der Genese und Umbildung von Evaporiten für die Elemente Br und Rb durchgeführt worden (z.B. VAN'T HOFF 1912, JÄNECKE 1923, D'ANS 1933, BRAITSCH 1962, KÜHN 1972, MATTENKLOTT 1994). Mit dem Interesse an der Endlagerung von radioaktiven Reststoffen im Salinar begannen Forschungsarbeiten in dieser Richtung mit z.B. HERRMANN (1979/1980), sowie MATTENKLOTT (1994) und SIEMANN (1995). HERRMANN und RÖTHEMEYER (1998) legten nahe, dass weitere Untersuchungen zur Spurenelement-Verteilung jenseits des Bromids nicht sinnvoll sind.

Allerdings wird allein aus kristallchemischen Überlegungen klar, dass sehr wohl einige Radionuklid-relevante Spurenelemente grundsätzlich in Kristallgitter einiger Salzminerale eingebaut werden können. Hierzu zählt neben dem Sr-Einbau in Ca-Sulfat-Minerale die Aufnahme von Cs in Carnallit und von Co und Ni auf dem Mg-Gitterplatz von Mg-Sulfaten und -Chloriden. Daher sind Cs, Co und Ni als Beispiel Radionuklid-relevanter Spurenelemente zusammen mit den chemisch verwandten Spurenelementen Rb und Zn sowie dem Li und dem B als wichtige geochemische Tracer für die vorliegende Arbeit ausgewählt worden, um deren Einbau auf Gitterplätzen von Sylvin, Carnallit, Kainit und $MgSO_4$ -Phasen zu untersuchen.

Tabelle 1 Abschätzung der Löslichkeit von Radionuklidinventar aus UO_2 - und MOX-Brennstoff nach 10 Jahren Abklingzeit (verändert nach Keesmann et al. 2005). Fettgedruckt sind die Elemente, die von Relevanz für diese Arbeit sind.

Radionuklid (RN)	Halbwertszeit [a]	Kategorie der experimentellen Handhabbarkeit
C-14	$5,73 \cdot 10^3$	unlöslich als CO_3^{2-} (Einbau in Mg-Karbonaten)
Cl-36	$3,00 \cdot 10^5$	gut löslich
Co-60	$5,27 \cdot 10^0$	gut löslich
Ni-59	$7,50 \cdot 10^4$	gut löslich
Ni-63	$1,00 \cdot 10^2$	gut löslich
Se-79	$1,10 \cdot 10^6$	redoxsensitiv, d.h. hier nicht handhabbar
Sr-90	$2,86 \cdot 10^3$	unlöslich in SO_4^{2-} Lösungen (Einbau in CSO_4 -Phasen)
Zr-93	$1,50 \cdot 10^6$	hydrolysiert, nicht ionar verfügbar
Nb-94	$2,00 \cdot 10^4$	hydrolysiert, nicht ionar verfügbar
Mo-93	$3,50 \cdot 10^3$	redoxsensitiv, d.h. hier nicht handhabbar
Tc-99	$2,10 \cdot 10^5$	nur im Überwachungsbereich handhabbar
Sn-126	$2,35 \cdot 10^5$	redoxsensitiv, d.h. hier nicht handhabbar
I-129	$1,57 \cdot 10^7$	redoxsensitiv, d.h. hier nicht handhabbar
Cs-135	$2,00 \cdot 10^6$	gut löslich
Cs-137	$3,02 \cdot 10^1$	gut löslich
Sm-151	$9,30 \cdot 10^1$	hydrolysiert, ist nicht ionar verfügbar
Ra-226	$1,60 \cdot 10^3$	Unlöslich, Einbau in Ca-Sulfat-Minerale
RN des Th	$7,88 \cdot 10^3 - 1,41 \cdot 10^{10}$	unlöslich
Pa-231	$3,28 \cdot 10^4$	unlöslich
RN des U	$1,59 \cdot 10^5 - 4,47 \cdot 10^9$	redoxsensitiv und radioaktiv, d.h. hier nicht handhabbar
Np-237	$2,14 \cdot 10^6$	unlöslich und radioaktiv, d.h. hier nicht handhabbar
RN des Pu	$1,43 \cdot 10^1 - 3,75 \cdot 10^5$	unlöslich und radioaktiv, d.h. hier nicht handhabbar
RN des Am	$4,32 \cdot 10^2 - 7,37 \cdot 10^3$	unlöslich und radioaktiv, d.h. hier nicht handhabbar
RN des Cm	$2,91 \cdot 10^1 - 8,50 \cdot 10^3$	unlöslich und radioaktiv, d.h. hier nicht handhabbar

Zum Radionuklid-Inventar gehört auch das Sr-Isotop mit der Masse 90. Die Verteilung des Sr beim Einbau in Salzminerale ist so gut bekannt, dass eine erneute Untersuchung nicht erforderlich war (Kapitel 2.4).

Zu 5) Zusammen mit den in ENTRIA gewonnen Erkenntnissen aus PHREEQC-Berechnungen und den in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Ergebnissen werden in Kapitel 7.1.2 anhand von Fraktionierungsprozessen (Rayleigh-Gleichung) und der Gleichgewichtskristallisation Spurenelementkonzentrationen in einer residualen Lösung berechnet. Dadurch ist eine Abschätzung des Rückhaltevermögens der hier untersuchten Salzminerale in Bezug auf Spurenelemente möglich, die als Analoga für Radionuklide benutzt wurden. Dies kann zum Prozessverständnis für die Prognose der Langzeitsicherheit in Salzstöcken beitragen.

2 Grundlagen und Voraussetzungen

2.1 Referenzmodell

Das für diese Arbeit verwendete Referenzmodell geht von einer Salzstruktur aus, die als Endlager-Wirtsgestein dient. Abbildung 3 zeigt schematisch die Entstehungsgeschichte eines generischen Salzstockes und potenzielle Szenarien seiner Entwicklung. Im ersten Schritt (Abbildung 3 Abbildung 2a) der beginnenden Bildung der Evaporite im Zechsteinmeer wird davon ausgegangen, dass es innerhalb eines salinaren Zyklus zum Einschluss hochsalinärer Lösungen kommt (grünes Rechteck in Abbildung 3a). Abbildung 3b zeigt die Situation in der Kreidezeit. Die Zechsteinbasis liegt jetzt nach Sedimentation und Versenkung in ca. drei Kilometern Tiefe. Dort herrscht eine Temperatur von ca. 90 °C. Diese Bedingungen führen dazu, dass carnallitischer Kainitit durch Thermometamorphose (ab ca. 83°C) zu einem langbeinitischen Hartsalz (Sylvin, Kieserit und Langbeinit) umgewandelt wird und im Gleichgewicht mit einer entsprechenden Lösungszusammensetzung steht (grünes Kästchen Abbildung 3b) (vgl. BRAITSCH 1962, HERRMANN 1983, JÄNECKE 1923, KÜHN 1972, MATTENKLOTT 1994). Abbildung 3c zeigt die gegenwärtige Situation eines Salzstockes nach abgeschlossener Halokinese und partieller Erosion des Deckgebirges. Die Zechsteinbasis liegt jetzt bei einer Tiefe von 2 km, was im Norddeutschen Becken einer Temperatur von ca. 60 °C entspricht. Durch die halokinetischen Verfrachtungsmechanismen wurden die ehemals sählig abgelagerten Zechsteinformationen (z1-z4) verfault und deformiert. Durch die sich verringernde Temperatur kommt es zu einer Verschiebung von Gleichgewichtseinstellungen und damit zur Teilkristallisation der im Salzstock vorhandenen Lösungen.

Für den Fall, dass eine Einlagerung von wärmeentwickelnden radioaktiven Reststoffen in diesen generischen Salzstock kommt (Abbildung 3d), wird angenommen dass das Gestein im Nahfeld des Einlagerungsortes (zwischen 800 bis 1000m Tiefe) von etwa 35°C auf über 80°C aufgeheizt wird. Zusätzliche Lösungen können sich grundsätzlich auf die Wärmequelle zu bewegen (HERRMANN 1983, Delisle 1980).

Nimmt man weiter an, dass diese unentdeckte hochsalinare Lösung mit dem eingelagerten Abfall reagiert, kann sie als kontaminierte Lösungen grundsätzlich vom Einlagerungsbereich in Richtung Biosphäre migrieren. Bei der Migration vom Einlagerungsort in Richtung Oberfläche kühlt die Lösung ab und es kommt zur Fällung von Salzmineralen.

Um diesen Vorgang quantitativ erfassen zu können, werden nachfolgend entsprechend der Ausgangszusammensetzung der Lösung im Temperaturfeld von 90 auf ca. 20°C die Art

und Menge der ausfallenden Minerale sowie die veränderte Lösungszusammensetzung berechnet.

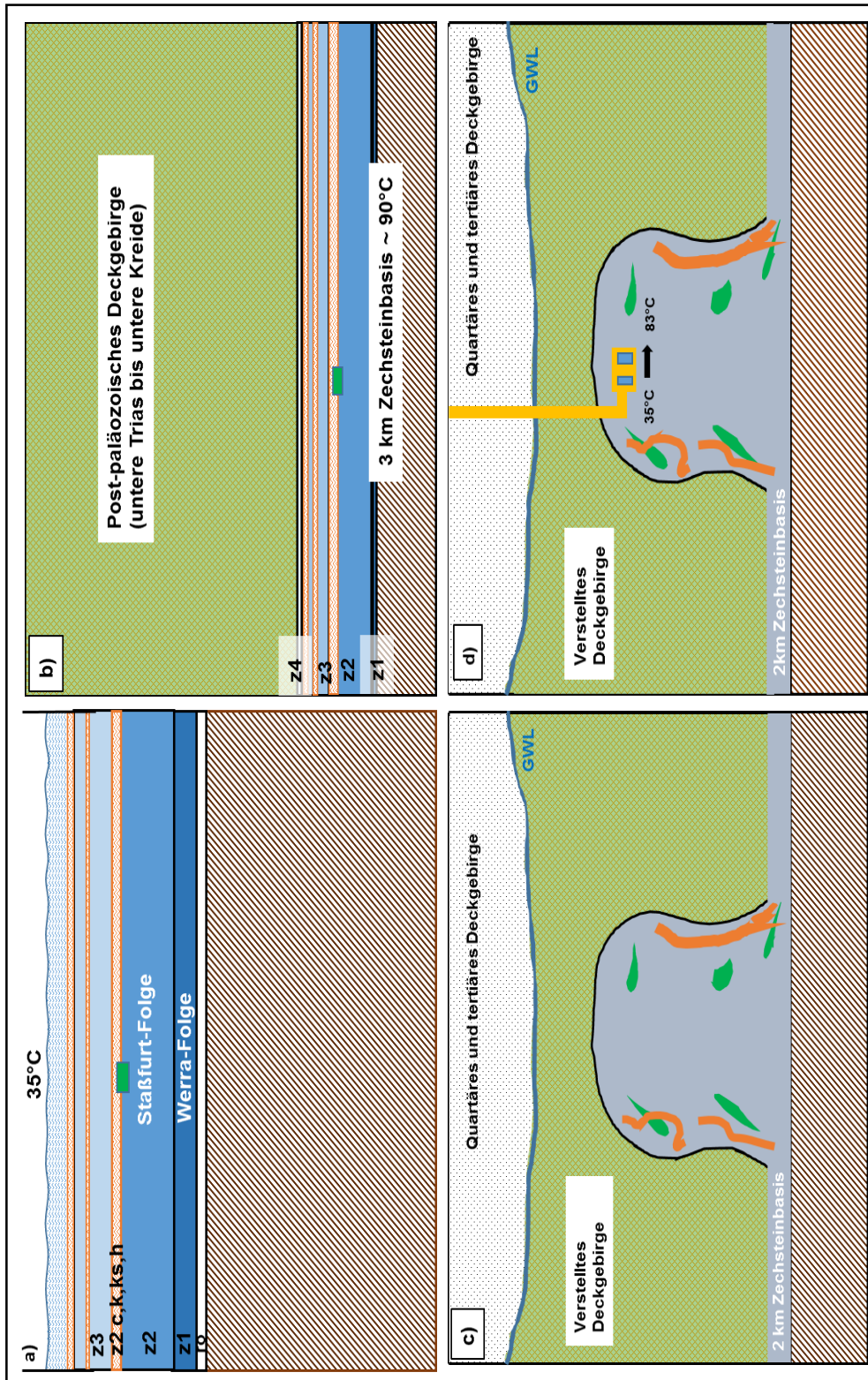


Abbildung 2 Entwicklungsschritte eines generischen Referenzmodells für die geologische Entwicklung einer Wirtgesteinsformation für ein Endlager mit wärmeentwickelnden Abfällen. a) Entstehung einer Salzablagerung im Perm mit Einschluss hochsalinärer Lösungen (grünes Kästchen). z1-z4: Zechsteineinheiten, ro: Rotliegendes. Orange: Kaliflöz, c: Carnallit, k: Kieserit, h: Halit, grün: Lösungsführende Bereiche. b) Situation der Zechsteinformationen in der Kreidezeit. Die Zechsteinbasis liegt in einer Tiefe von 3 km bei ungefähr 90°C, wodurch es zur Lösungsmetamorphose kommt. c) Heutige Situation nach Beendigung der Halokinese. Die Temperatur im Salzstock liegt zwischen 30 und 40°C, je nach Tiefenlage mit ca. 60°C an der Zechsteinbasis. d) Zukünftige Situation. Salzstock mit Einlagerungsbereich als Endlager für radioaktive Reststoffe, Temperaturerhöhung von 35 auf über 80°C. Gelb: Skizze eines Endlagers mit Schacht, Strecke und Einlagerungsbereich sowie Zusitzender Lösung (grün) und Kaliflöze (orange).

2.2 Geometrie eines generischen Endlagers in einer Salz-Formation

In dieser Arbeit wird nicht auf die Geometrie von vorhandenen Endlagern (Asse oder ERAM) oder eines Endlager-Projektes (Gorleben) zurückgegriffen, sondern ein generisches Modell verwendet, dass im Rahmen der Antragsstellung für das Vorhaben 5.3 in ENTRIA konzipiert worden ist. Die übergeordnete Idee dieses Forschungsansatzes liegt in der grundsätzlich nicht auszuschließenden Kontamination von Biosphären-Kompartimenten durch Radionuklide. Neben einer einfachen Geometrie des Einlagerungsbereiches sowie der Schacht- und Streckenbauwerke wurden zwei unterschiedliche Transportwege aus dem einschlusswirksamen Gebirgsbereich in Richtung Deckgebirge bei Versagen eines Behälters angenommen. Das Modell beinhaltet daher zwei räumlich unterschiedliche Transport-Szenarien (Abbildung 3):

- A) Intakte Salzbarriere mit frühzeitigem Versagen von Strecken- und Schachtverschluss durch z.B. Umläufigkeiten im System.

- B) Intakter Strecken- und Schachtverschluss mit unerkannter Wegsamkeit z.B. durchgehende nicht erkannte Anhydrit-Formation oder kryogene Klüfte.

Weiter wird vorausgesetzt, dass eine unentdeckte, ausreichend große Menge $MgCl_2$ -dominierte Lösung in räumlicher Nähe zum Endlagerungsort vorhanden ist und mit einem Behälter bzw. dem darin enthaltenden Abfallinventar reagiert.

Der hier gewählte Ansatz ist als ein extremes Szenario zu betrachten und basiert auf der Annahme, dass keine der genannten Prozessschritte ausgeschlossen werden kann. Mit diesen Annahmen tritt die Frage auf, ob eine mit Radionukliden kontaminierte hochsalinare Lösung durch die technische oder die geologische Barriere in das Deckgebirge gelangen kann. Diese ist unter anderem davon abhängig, ob es zu einer nennenswerten Rückhaltung gelöster Radionuklide beim Aufstieg mit einhergehender Abkühlung durch ausfallende Salzminerale kommt.

Eine Abschätzung geschieht mit Hilfe der Rayleigh-Fraktionierung, die den Einbau von kompatiblen Spurenelementen auf die Gitterplätze der Haupt-Kationen und -Anionen der ausfallenden Minerale quantitativ beschreiben kann, wenn die Verteilungskoeffizienten der Spurenelemente bekannt sind (Kapitel 7.1.2).

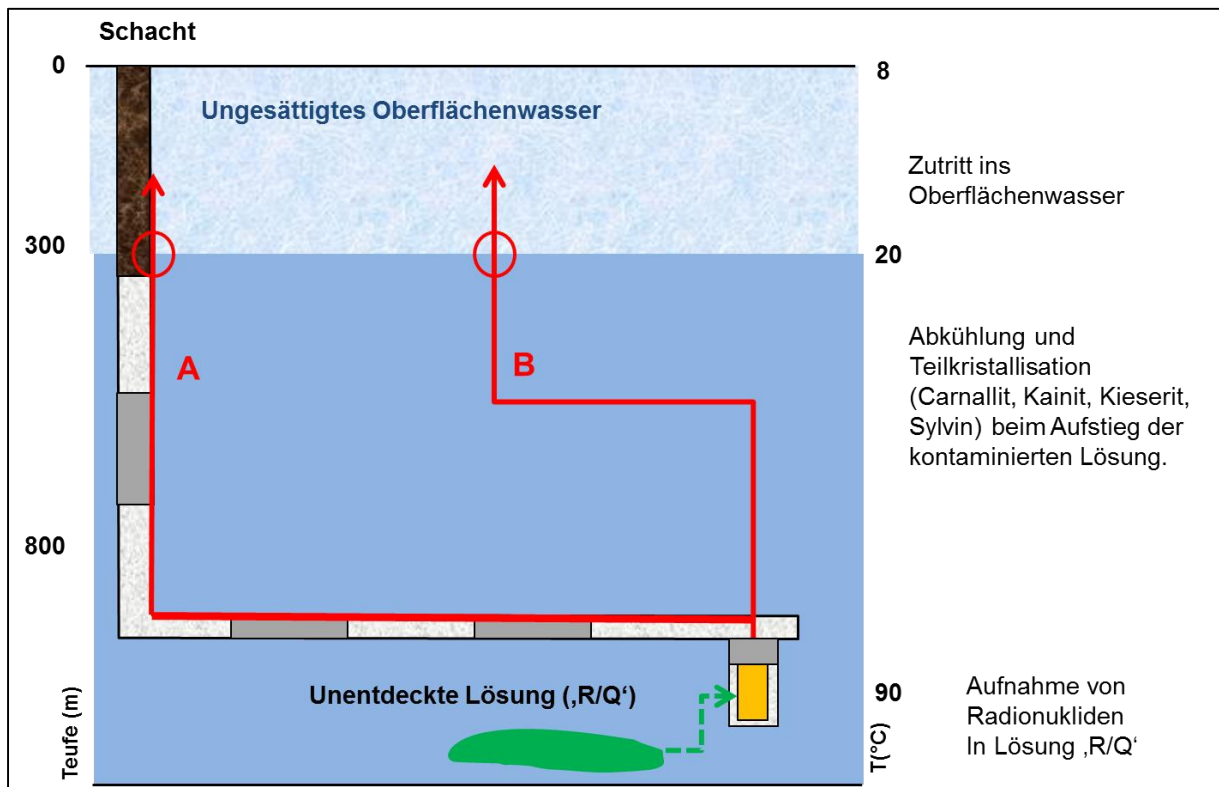


Abbildung 3 Zutritt von unentdeckten hochsalinaren Lösung („R/Q“) und Versagen eines Behälters. Zwei mögliche Szenarien (A und B); A: Transport entlang von technischen Barrieren, B: Transport entlang von Wegsamkeiten der geologischen Barriere. Durch Abkühlung und Teilkristallisation kommt es entsprechend des Temperaturgradienten beim Übergang ins Deckgebirge zur chemischen Veränderung der R/Q-Lösung. Die roten Kreise markieren den Übergabepunkt der kontaminierten Restlösung ins Grundwasser.

2.3 Quinäres-System

Mit dem quinären System lassen sich die Hauptkomponenten des Meerwassers mit Ausnahme des Ca^{2+} und des Karbonates hinreichend genau beschreiben. Calcium und Karbonat sind im eindunstenden Meerwasser als Spurenelemente in Konzentrationen von $<0,1$ Gewichtsprozent vorhanden. Mit dieser Einschränkung der nicht Beachtung von Ca- und Karbonatmineralen dient das quinäre System mit den Komponenten Na, K, Mg, SO_4 , Cl und H_2O seit über 100 Jahren zur Beschreibung natürlicher und technischer salinärer Lösungen und der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Festkörper.

Für die Darstellung des quinären Systems bei unterschiedlichen Isothermen wird das Jänecke-Dreieck (JÄNECKE 1923) genutzt. Die Lage der Gleichgewichtslösungen (Großbuchstaben), der Kristallisationsbahnen (dickgedruckt) sowie der Überschreitungslinien (dünngedruckt) können anhand von Datensätzen, wie HARVIE ET AL. 1984 (25°C), GUDOWIUS 1984 (25 - 83°C) und USDOWSKI & DIETZEL 1998 (25 - 79°C) dargestellt werden.

Auf Grund der Zuverlässigkeit bei höherer Temperatur bei GUDOWIUS 1984 (Gud) wird dieser dem Datensatz von USDOWSKI & DIETZEL 1998 vorgezogen (Tabelle 24).

Die Veränderung von Lage und Größe der Stabilitätsfelder im quinären System mit der Temperatur wirkt sich auf den Mineralbestand aus, der sich aus einer abkühlenden kontaminierten salinaren Lösung während des Aufstiegs in Richtung Grundgebirge bildet. Beispielsweise stehen im quinären System am Punkt Q bei 35°C die Minerale Kainit ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$), Carnallit ($\text{KMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mit Sylvin (KCl) im Gleichgewicht, bei 83°C dagegen die Minerale Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Kainit ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$) und Carnallit ($\text{KMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Abbildung 4).

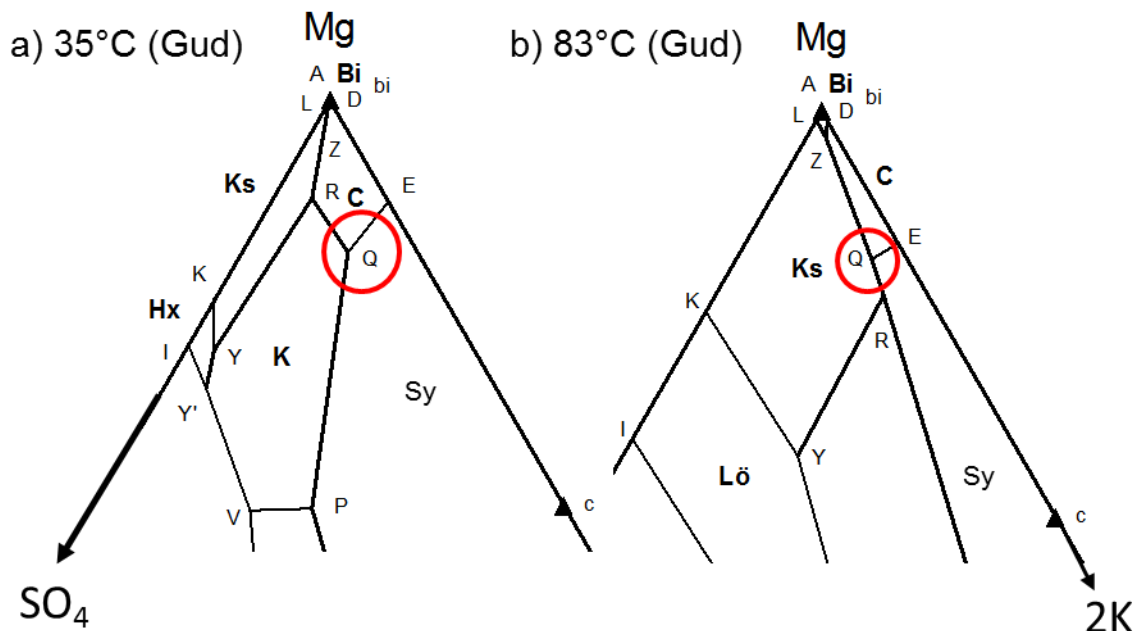


Abbildung 4 Die Lage der Gleichgewichtslösung Q bei 35 und 83°C im Jänecke-Diagramm nach den Daten von GUDOWIUS (1984).

2.4 Elementverteilung bei der Kristallisation

Die Gleichgewichtsverteilung von Spurenelementen zwischen Festkörpern und Lösungen wird beschrieben durch den Verteilungskoeffizienten (D). Dieser sagt aus, ob sich ein Element kompatibel (Einbau auf einem Gitterplatz im Mineral) oder inkompatibel (Anreicherung in der Lösung) verhält.

$$D_x = \frac{\text{ppm } x \text{ im Kristall}}{\text{ppm } x \text{ in der Lösung}}, \quad X = \text{Spurenelement} \quad (1)$$

Bei inkompatiblen Elementen mit $D \ll 1$ wird das Element entsprechend bei Teilkristallisation in der residualen Lösung angereichert. Bei kompatiblen Elementen mit $D > 1$ wird das Element bevorzugt in das Kristallgitter von Mineralen eingebaut und in der Restlösung entsprechend verarmt (z.B. SHAW 1970, MINSTER 1978, ALLÈGRE & BEATTIE et al. 1993, ROLLINSON 1993, und MARKL 2015).

Der Grad der Kompatibilität hängt davon ab, in welchem Maß ein Spurenelement auf den Gitterplatz einer Hauptkomponente eingebaut werden kann. Hierfür sind die Ladung und der Ionenradius des Haupt-Ions ausschlaggebend. Bei den Kationen häufiger Salzminerale kommen aus kristallchemischen Überlegungen folgende Kompatibilitätsverhältnisse grundsätzlich in Betracht:

Na-Gitterplatz: Li

K-Gitterplatz: Rb und Cs

Mg-Gitterplatz: 3d-Übergangselemente, z.B. Ni, Co und Zn, plus Li (Ladungsausgleich)

Ca-Gitterplatz: Sr

Bei den Anionen häufiger Salzminerale sind es:

Cl-Gitterplatz: Br

SO₄-Gitterplatz: B, als BO₃³⁻, plus Li (Ladungsausgleich)

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit einer Auswahl an Spurenelementen in hinreichend geringen Konzentrationen zur Erfüllung des Henry'sche Gesetz gearbeitet, so dass es nicht zu einer Beeinflussung des D-Wertes von der Konzentration des Spurenelementes kommen kann (SIEMANN & SCHRAMM 2001). Ca wurde auf Grund der quinären Systembetrachtung (Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻/H₂O) in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, man weiß aber aus den Arbeiten von USDOWSKI (1973) und BÄUERLE (2000), dass Ca überwiegend durch Sr ersetzt wird und die Verteilungskoeffizienten für Sr sowohl im Gips/Anhydrit als auch im Polyhalit zwischen ~50 und ~2000 liegen.

Eine Zusammenfassung verschiedener Beschreibungen zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten und Diskussion zu diesen sind auch in älteren Arbeiten von BRAITSCH & HERRMANN (1962) und KÜHN (1972) zu finden.

Bisher lag der Schwerpunkt der Berechnung des Verteilungskoeffizienten für marine Evaporitminerale auf einigen wenigen Spurenelementen, meist mit dem Bezug auf Genese und Entwicklung von Salz-Formationen und den zugehörigen salinaren Lösungen. Gut

bekannte Spurenelemente in Bezug auf Salzminerale sind Br und Rb (z.B. BOEKE 1908, D'ANS & KÜHN 1940/1963, BRAITSCH & HERRMANN 1962/63/64, HERRMANN 1961/1977, HERMANN et al. 2003). Nur wenige Untersuchungen gibt es zu Ba, Cs, I, Pb, Sr und NH₄⁺ (z.B. REICHERT 1966, SCHOCK & PUCHELT 1971, MATTENKLOTT 1994, BÄUERLE 2000). Tabelle 2 zeigt einen Ausschnitt an bisherigen experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten.

Tabelle 2 Ausschnitt an bisherigen experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten nach a) KÜHN (1972) und b) SCHOCK & PUCHELT (1971) die in den Temperatur Bereich der hier durchgeführten Experimente fallen.

T-Bereich [°C]	RN	Sylvin	Carnallit	Kainit	MgSO ₄ -Phase
25	Rb	1,11(a)/0,85(a)	51(a)	1,88(a)	
	Cs	-	-	-	
	Co	-	-	-	
	Ni	-	-	-	
35	Rb	-	20,3(b)/9,20(b)	-	
	Cs	-	5,25(b)/2,30(b)	-	
	Co	-	-	-	
	Ni	-	-	-	
55	Rb	0,79(a)/1,03(a)	23(a)	1,60(a)	
	Cs	-	-	-	
	Co	-	-	-	
	Ni	-	-	-	
83	Rb	0,75(a)/0,97(a)	17(a)	1,00(a)	
	Cs	-	-	-	
	Co	-	-	-	
	Ni	-	-	-	

3 Experimenteller Ansatz

3.1 Lösungszusammensetzungen und erwartete Festkörper

Für die Experimente wurden Lösungen angesetzt, deren Zusammensetzung innerhalb der Stabilitätsfelder der Minerale Carnallit, Kainit, Kieserit und Sylvin des quinären Systems bei den für saline Lösungen gut erforschten Isothermen von 25, 35, 55 und 83°C liegen. Die Zusammensetzung der Ausgangslösungen für die isotherme Eindampfung wurde für jede Versuchstemperatur anhand von Literaturdaten (GUDOWIUS 1984, MATTENKLOTT 1994, USDOWSKI & DIETZEL 1998) und dem hausinternen Programm ‚QuinCalc‘ berechnet. QuinCalc berechnet den Schnittpunkt von Geraden parallel zu der 2Na- bzw. der H₂O-Achse mit den Sättigungsflächen im quinären System auf der Datenbasis von GUDOWIUS 1984. Dies war besonderes bei höheren Temperaturen wichtig, um den Sättigungspunkt der Lösung zu errechnen.

Die Ausgangszusammensetzungen wurden so gewählt, dass sie im Quinären-System so liegen, dass sich möglichst positive Bedingungen der Kristallisation innerhalb des jeweiligen Stabilitätsfeldes ergeben. Anschließend wurden die berechneten und mittels Ionenchromatographie (IC) überprüften Ausgangszusammensetzungen für alle hier gewählten Temperaturstufen im Jänecke-Dreieck geplottet, um zu überprüfen, ob die Ausgangslösungen der Experimente am gewünschten Sättigungspunkt des jeweiligen Stabilitätsfeldes liegen (Abbildung 5). Die Ausgangszusammensetzungen sind für alle hier gewählten Temperaturstufen zusammen mit dem molaren K/Mg-Verhältnis der Lösung und der nach D'ANS et al. (1940) berechneten Dichte in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3 Zusammensetzung der Ausgangslösungen zur Kristallisation von Sylvin, Carnallit, Kainit und Kieserit bei 25, 35, 55, und 83°C in Gewichtprozent [Gew.%]. Die angegebene Dichte ist die nach D'ANS et al. 1940 in kg/L. Zusätzlich wird das molare K/Mg-Verhältnis der Lösung angegeben.

Mineral T [°C]	Sylvin	Sylvin	Carnallit	Carnallit	Carnallit
	25/35/55	83	25	35/55	83
Na	2,97	3,59	0,65	0,71	0,55
K	4,00	6,61	1,37	1,76	2,47
Mg	3,76	3,81	7,16	6,99	7,88
Cl	17,9	22,2	22,7	22,6	25,8
SO ₄	1,71	0,65	0,59	0,69	0,37
Dichte	1,256	1,307	1,295	1,318	1,339
K/Mg	0,66	1,08	0,12	0,16	0,09

Fortsetzung Tabelle 3:

Mineral	Kainit	Kainit	Langbeinit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
T [°C]	25	35/55	83	25	35/55	83
	Gew %	Gew %	Gew %	Gew %	Gew %	Gew %
Na	1,49	1,49	4,59	0,44	0,63	2,76
K	2,10	2,67	7,77	0,29	0,38	1,22
Mg	5,97	5,60	2,38	7,82	7,26	5,54
Cl	18,25	16,6	18,1	21,8	18,6	18,9
SO ₄	4,58	6,11	4,01	2,71	5,24	3,62
Dichte	1,300	1,302	1,307	1,314	1,310	1,292
K/Mg	0,22	0,30	2,03	0,02	0,03	0,14

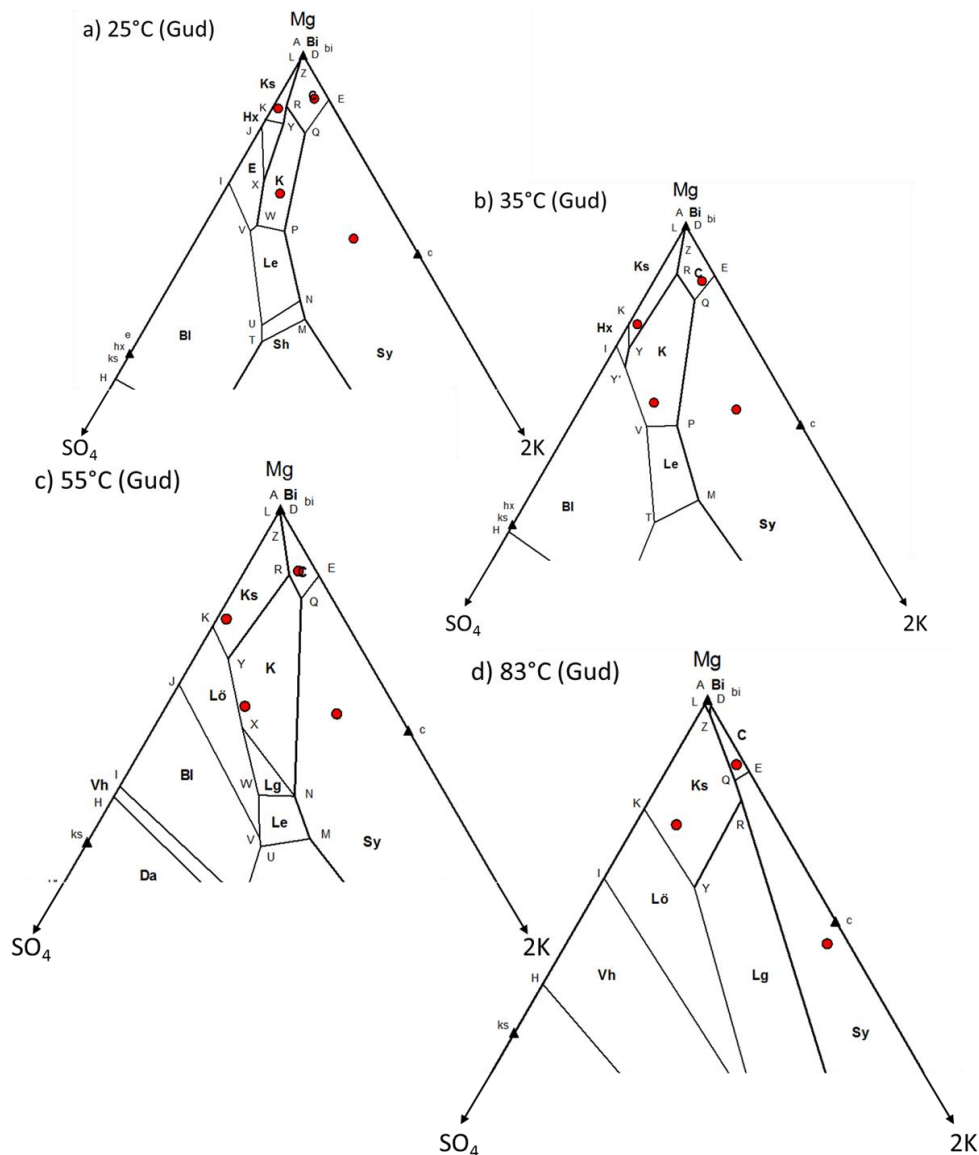


Abbildung 5 Ausgangszusammensetzung (rote Kreise) der Sylvinit-, Carnallit-, Kainit- und Kieserit-Experimente in der a) 25°C-isotherme, b) 35°C isotherme, c) 55°C isotherme und d) der 83°C-isotherme im Jänecke-Diagramm nach Daten von GUDOWIUS 1984.

3.2 Versuchsansätze und Durchführung

Die chemischen Hauptkomponenten wurden so in Lösung gebracht, dass keine unerwünschten Fällungen und keine endothermen Reaktionen auftreten. Es wurden reine Chemikalien (MERCK, *pro analysi*) benutzt (NaCl , KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Die Einwaage der Salze richtete sich nach der gewünschten quinären Zusammensetzung und wurde so ausgelegt, dass genau eine chemische Verbindung mit der jeweiligen Lösung im Gleichgewicht stand. Demnach waren insgesamt vier Lösungstypen vorhanden, aus denen entweder KCl , oder $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, oder $\text{KMgClSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren sollten. Die Richtigkeit der Einwaagen wurde mittels IC-Analysen kontrolliert. Die Dotierung der Spurenelemente erfolgte durch Zugabe eigener Stammlösungen, in die zuvor reine Chemikalien (MERCK, *pro analysi*; eigene Synthese) in der gewünschten Konzentration eingewogen worden waren (KBr , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiCl , ZnCl_2 , RbCl , CsCl) (Tabelle 25).

Die dotierten salinaren Lösungen wurden zum Eindampfen in Weithalsgläser überführt und gemäß der weiter unten aufgeführten Bedingungen zur Teilkristallisation gebracht (zwei pro Lösungszusammensetzung). Die Ausgangslösungen zur Kristallisation von Sylvit, Carnallit, Kainit und Kieserit bei 35°C wurden in 500 ml Messkolben angesetzt, wo von je 100 ml in Weithalsgläser mit Schraubverschluss (250 ml) umgefüllt und in einen 35°C warmen Trockenschrank geöffnet/offen zum Eindampfen verbracht wurden. Die 55°C Experimente wurden mit der gleichen Anfangszusammensetzung wie die 35°C Versuche angesetzt. Hierfür wurden ebenfalls je 100 ml von den 35°C -Lösungen in Weithalsgläser gefüllt und bei geschlossenem Deckel 24 Stunden im Trockenschrank belassen, bevor der Deckel zum isothermen Eindampfen entfernt wurde. Für die 25 und 83°C Versuche wurde die Einwaage direkt auf 100 ml in die Weithalsgläser vorgenommen und mit einem Temperierbad (IKA HBR4) auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht, bevor die Gläser geöffnet in den jeweiligen Trockenschrank gestellt wurden.

Die Lösungen sind so angesetzt worden, dass sie zu Beginn der Eindampfung ca. 3 % untersättigt sind, um eine spontane zu schnelle Kristallisation (Quench-Phasen) zu vermeiden.



Abbildung 7 Übersichtsaufnahme in den Heizschrank der 83°C Experimente. Die Experimente zeigen unterschiedliche Stadien der Eindampfung. In den vorstehenden Petrischalen sind entnommene Kristalle zur Trocknung.

Nach der ersten Kristallisation wurde sowohl die Lösung beprobt als auch Festkörper entnommen. Der Zeitpunkt der Probenahme richtete sich individuell nach der Luftfeuchtigkeit im System und der Kinetik der Mineralbildung (meist nach 2-5 Tagen). Wenn sich bei der Kristallisation schnell zu viele Kristalle bildeten (Quench-Phasenbildung), wurden diese durch die Zugabe von destilliertem Wasser bis auf das Anfangsvolumen von 100 ml und durch Schütteln wieder aufgelöst.

Es war darauf zu achten, dass es durch das Öffnen der Heiz- und Trockenschränke zu keiner größeren Temperaturschwankung ($\sim 2^\circ\text{C}$) kam. Auf Grund der entsprechenden größeren Temperaturdifferenz zur Laborraumtemperatur bei den 83°C Experimenten kam es zu höheren Temperaturabfällen von etwa 10°C .

Bei den ersten Versuchsergebnissen zeigte sich, dass es bei allen Experimenten außer bei denen vom Carnallit überwiegend Halit kristallisierte. Um zu verhindern, dass die Experimente in ihrer Eindampfung zu weit fortschreiten und dadurch sowohl der Sättigungsgrad als auch die Konzentration der Spurenelemente in der verbleibenden Lösung zu weit ansteigt, wurde eine zweite Versuchsreihe angesetzt, bei der die NaCl-Komponente

der ansonsten gleichbleibenden quinären Zusammensetzung weggelassen wurde. Hierdurch kam es außer beim Kieserit zum Wachstum der erwarteten Phasen.

In den Kieserit-Experimenten bildeten sich als metastabile Phase überwiegend Hexahydrat aus. Dies könnte an einer relativ hohen Luftfeuchtigkeit (LF) im System gelegen haben, die sich auch mit dem Trocknungsmittel CaCl_2 -Pulver im Heizschrank nicht weiter absenken ließ. Die LF schwankt jahreszeitlich bei 25°C zwischen 53 % bis 55 %, bei 35°C zwischen 43 % bis 55 % und bei 55°C um 40 %. Bei 83°C war die Messung nicht möglich. Auch das Einbringen von Kieserit-Staub als Kristallisationskeime führte nicht zur Bildung von Kieserit. Schließlich kam es bei den 55°C Versuchen zu einem Kristallisationserfolg, nachdem diese nach der Ausfällung von Hexahydrat für einige Wochen verschlossen stehen gelassen wurden. Diese Methode der Kieserit-Bildung verläuft über die Um- bzw. Neubildung der MgSO_4 -Phasen Hexahydrat, Pentahydrat und Starkeyit (Leonhardtit) und konnte reproduziert werden.

Darauf aufsetzend wurde mit Langzeitversuchen begonnen, bei denen die Kristallisation verlangsamt werden sollte, indem das Experimentiergefäß mit einer Folie verschlossen wurde, die vier bis fünf kleine Löcher (0,1-0,2 mm) enthielt. Die Ergebnisse sind mit einem F hinter der Probenbezeichnung markiert und stehen in Tabelle 22.

3.3 Probengewinnung und Aufbereitung

3.3.1 Kristalle

Die kristallisierten Festkörper wurden je nach Größe und Beschaffenheit mit Hilfe eines Edelstahlöffels und/oder einer Pinzette entnommen, um möglichst wenig Ausgangslösung dem System zu entziehen. Sie wurden direkt in eine mit Ethanol gefüllte Petrischale überführt und anschließend solange mit Ethanol gespült, bis die Lösung klar blieb. Danach wurden die Festkörper zum Trocknen zurück in den jeweiligen Trockenschrank gestellt, um den Mineralbestand mittels RDA überprüfen zu können. Zwischenzeitlich wurden die Eindunstungsexperimente durch Verschluss mit einem Schraubdeckel pausiert.

Im Falle eines unerwünschten bzw. noch nicht erwünschten Kristallisationsergebnisses wurden die Versuche neu gestartet oder wieder zur weiteren Eindampfung geöffnet. Letzteres war z.B. der Fall, wenn es sich bei der kristallisierten Phase allein um Halit handelte. Bei einem positiven Kristallisationsergebnis wurden sowohl das für die RDA aufbereitete Probenmaterial als auch einzelne Kristalle mit einer Mikrowaage eingewogen (Abbildung 8), mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1000 aufgelöst und zur

Homogenisierung für mehrere Stunden auf einen Schütteltisch gestellt, bevor sie analysiert werden konnten.

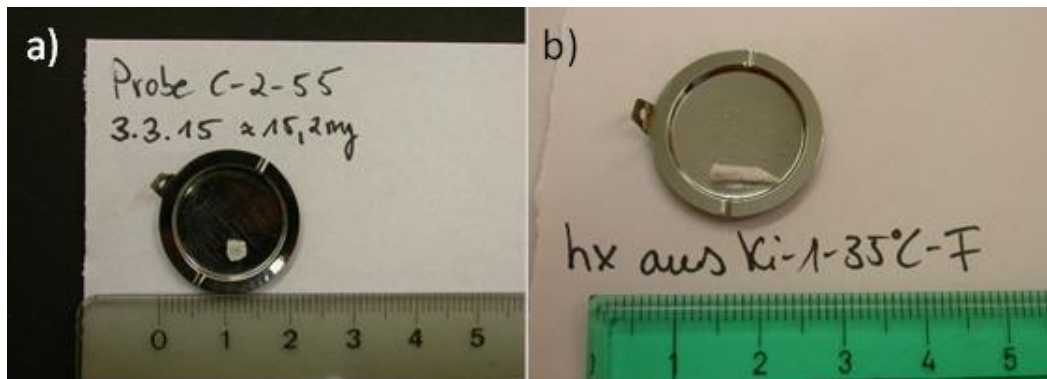


Abbildung 8 Übersichtsaufnahmen von eingewogenen Einkristallen auf dem Waage-Teller einer Mikrowaage a) eines Carnallit-Kristalles der zweiten Versuchsreihe (ohne NaCl) bei 55°C und b) eines Hexahydrat-Kristall aus einer Kieserit-Lösung bei 35°C, der langsam gewachsen ist (mit Folienabdeckung (F)).

3.3.2 Lösungen

Die Lösungen wurden zeitgleich zur Kristallisat-Entnahme beprobt. Dafür wurde 100 µl mit einer Eppendorf-Pipette in einen 50 ml PET-Gefäß gefüllt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt, um eine Verdünnung von 1:500 zu erhalten. Bei den 83°C Experimenten wurden die Pipetten Spitzen vorab gewogen und ebenfalls in die PET-Gefäße gefüllt, da es bei einigen Proben durch die Temperaturdifferenz zur spontanen Mineralfällung in der Pipetten Spitze kam. Anschließend wurden auch diese Lösungen zur Homogenisierung für mehrere Stunden auf einen Schütteltisch gestellt, um anschließend sowohl die Spurenelementkonzentration als auch die chemischen Hauptkomponenten zu analysieren.

4 Analytik

4.1 Röntgendiffraktometrie (RDA)

Für die erste quantitative Kontrolle der Mineralphasen wurden anhand von Streupräparaten der experimentell gezüchteten Kristalle Übersichtsaufnahmen mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ X'Pert PW3020 (PANalytical) erstellt (Cu-K α , 40 kV, 40 mA, bis 80° 2 θ). Dafür war es nötig, die Kristalle mittels eines Achatmörser analysfein zu zerkleinern.

Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe des Programmes X'Pert High Score von Phillips. Das Programm vergleicht die an den Proben erzeugten Diffraktogramme mit den in der Datenbank des International Centre for Diffraction vorhandenen Linienpektren von Mineralen und synthetischen Verbindungen. Im Weiteren wurde eine semiquantitative Abschätzung des Mineralbestandes durchgeführt. Als Basis dieser Berechnung dient die Methode der Referenzintensitäten (RIR – Reference Intensity Ratio) nach CHUNG (1974a). Eine Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist die vollständige Identifizierung der im Diffraktogramm vorhandenen Phasen. Nachweisgrenzen für diese etablierte Methode liegen nach langjähriger Erfahrung für kubische Evaporite wie Halit und Sylvin bei ca. 0,5 Gew.% und bei niedriger symmetrischen wie z.B. Carnallit zwischen 3 bis 5 Gew.%. Zusätzlich wurde eine normative Berechnung des quantitativen Mineralbestandes aus chemischen Analysen (s.u.) durch das hausinterne Programm ‚i11norm‘ (Kapitel 4.4.2) gemacht.

4.2 Chemische Analyse der Hauptkomponenten

Die Bestimmung der Gehalte von Na, K, Mg, Ca, Cl, Br und SO $_4$ erfolgte mittels Ionenchromatographie. Diese Methode beruht auf der sukzessiven Elution der Kat- und Anionen von einem Austauschermaterial, das jeweils mit einem definierten Volumen Probelösung beladen wurde. Unter Berücksichtigung von Kalibrationslösungen bekannter Konzentration wird der Gehalt jedes Elementes aus der Leitfähigkeit eines definierten Eluentenvolumens ermittelt. Obwohl es keinerlei Interferenzen der in Frage kommenden Kat- und Anionen gibt, ist eine Anpassung der Kalibration hinsichtlich der Ionenstärke notwendig. Für die Bestimmung ist eine Verdünnung von 1:2500 (Lösungen) bzw. 1:5000 (Festkörper) bei einem pH zwischen 2,5 bis 3,0 erforderlich. Die Genauigkeit für die Analyse der Hauptkomponenten Na, K, Mg, Cl und SO $_4$ liegt nach langjähriger Erfahrung zwischen -0.5

% (rel.) und +1 % (rel.), die Reproduzierbarkeit liegt zwischen ± 0.4 % (rel.) und ± 2.5 % (rel.). Für die untersuchten Anionen und Kationen liegen die Nachweisgrenzen bei etwa 10 ng/g in der Messlösung, was einer Konzentration von 0.005 % (50 $\mu\text{g/g}$ Probe) entspricht. Verwendet wurden Metrohm-Ionenchromatographen mit Metrosep Dual 2 und Metrosep A Supp 5 sowie Metrosep C4 150 Säulen für Anionen bzw. Kationen.

4.3 Analyse der Spurenelemente

Die Analyse der Spurenelemente Li, B, Ni, Co, Zn, Br, Rb und Cs erfolgte mit einem ICP-Massenspektrometer vom Typ Elan 6000 der Firma Perkin-Elmer/Sciex. Nach der im Fachgebiet Mineralogie/Geochemie-Salzlagerstätten etablierten Methode umfasst diese folgende Aspekte (persönliche Mitteilung Dr. K.H. Schmidt 2013):

Um Probleme mit der Matrix zu vermeiden und um für das ICP-MS günstige Messbereiche zu erhalten, wurden für die Festkörper auf etwa 1:500 und die Lösungen auf etwa 1:1000 verdünnt. Es wurden je 10 ng/g Rh und Re sowie 100 ng/g Be als interne Standards zugegeben und die Lösung mit 1 % HCl (SUPRAPUR, 33 %) versetzt. Aus Stammlösungen (1000 $\mu\text{g/g}$) wurden in den erwarteten Konzentrationsbereichen eine Reihe von Kalibrationslösungen und eine Blindlösung angesetzt (1 % HCl SUPRAPUR, 33 % und mit den internen Standards).

Für die Analysen mittels ICP-MS wurden möglichst viele Isotope der oben genannten Elemente berücksichtigt, die nicht von Interferenzen betroffen sind. Nach dem Normieren auf die bezüglich ihrer Masse am nächsten liegenden internen Standards erfolgte die Auswertung der Daten über den Bezug auf die entsprechenden Zählraten der Kalibrationslösungen. Es wurden die Isotope mit der geringsten Häufigkeit genutzt. Ausnahme war das Brom, hier wurde der Mittelwert aus den verschiedenen Isotopen berechnet. Die Empfindlichkeit des Gerätes betrug etwa 342059 CPS für 10 ppb Rh bei einer CeO/Ce-Bildungsrate von 2,0 % und einer Untergrundzählrate von 4,3 CPS auf der Masse 220.

4.4 Auswertung und Normierung von Hauptkomponenten und Spurenelementen

Zur Qualitätskontrolle wurden alle Analysen auf ihre interne Konsistenz geprüft. Dazu gehört die Summe der Hauptkomponenten der Festkörper, die zwischen $100 \pm 5 \%$ für wasserfreie und 87 bis $53 \pm 5 \%$ für Salzminerale mit Kristallwasser liegen soll. Des Weiteren werden Experimente, die rechnerisch schwer bzw. nicht trennbare Mineralphasen enthalten und somit unbrauchbar für die Berechnung von D-Werten sind, nicht weiter verwendet. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn MgSO_4 -Phasen mit Kainit oder wenn mehr als eine Sulfat-Phase zusammen vorkommen. Als weiteres Bewertungskriterium dienen die in Kapitel 4.4.1 bestimmten Anteile anhaftender Restlösung oder Lösungseinschlüsse in den experimentell gefällten Festkörpern.

Anhand dieser Merkmale wurden die Haupt- und Spurenelementdatensätze in drei Klassen unterteilt, wobei nur die Klassen eins und zwei für die Berechnung der D-Werte weiter unten verwendet wurden.

- Klasse 1: $\leq 10\%$ Lösung in den Festkörpern und höchstens $\leq 5\%$ an Nebenphasen, die sich rechnerisch gut darstellen lassen.
- Klasse 2: Bis 20% Lösungsanteil in den Festkörpern und/oder ein hoher Anteil an Nebenphasen ($\geq 5\%$).
- Klasse 3: Sind Festkörperanalysen, die einen Lösungsanteil von $\geq 20\%$ aufweisen und/oder Nebenphasen enthalten, die eine Berechnung der D-Werte unmöglich machen oder die eigentliche Hauptphase einen Anteil $\leq 10\%$ aufweist.

4.4.1 Lösungsgehalte der Festkörperanalysen

Mögliche Lösungseinschlüsse oder anhaftende Restlösung an Festkörpern können dazu führen, dass bei der Berechnung des normativen Mineralbestandes die einzelnen Mineralbestände zu groß berechnet werden würden. Dies kann in Bezug auf die Konzentration der Spurenelemente zu Verdünnungseffekten im Festkörper führen, wodurch sich kleinere Verteilungskoeffizienten ergeben. Demzufolge ist es nötig, zuverlässige Informationen über die Anteile von Lösungsresten in den experimentellen Festkörpern zu erhalten.

Die Berechnung der Lösungsgehalte in und an den experimentellen Festkörpern erfolgt über die analysierten Spurenelementkonzentrationen, die den kleinsten Verteilungskoeffizienten aufweisen. In dieser Arbeit ist das der Fall für Li oder für Zn. Bor wird trotz seiner eher geringen Konzentrationen auf Grund von möglichen analytischen Fehlern (Verschleppungsgefahr durch zu hohe Hintergrundwerte) nicht verwendet. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass das B als Borat-Molekül auf Gitterplätzen des Sulfat-Moleküls eingebaut wird. Die eher geringen Konzentrationen von Li und Zn in den Festkörper lassen den Rückschluss zu, dass diese nicht in die gezüchteten Evaporatmineralen eingebaut werden ($D \ll 1$), sondern in der anhaftenden Lösung sitzen, wodurch eine qualitative Abschätzung der vorhandenen Lösungsmenge durch die berechneten Verteilungskoeffizienten möglich ist. Die so berechneten Lösungsanteile sind als % Lösung in Tabelle 23 dargestellt.

4.4.2 Hauptkomponenten und Mineralphasen

Mit den so abgeschätzten Lösungsanteilen der Festkörper, können die mittels IC gemessenen Hauptkomponenten nach der Gleichung (2) umgerechnet werden, indem die Lösungszusammensetzung (HK_{Lsg}) anteilmäßig von der analytischen Zusammensetzung des experimentellen Kristallisates (HK_{FK}) abgezogen wird.

$$HK_{neu} = HK_{FK} - (HK_{Lsg} \cdot D_{Li/Zn}) \quad (2)$$

HK_{neu} = berechnete Hauptkomponente

HK_{FK} = Hauptkomponente aus der Festkörperanalyse

HK_{Lsg} = Hauptkomponente der verbliebenden Restlösung nach Kristallisation

$D_{Li/Zn}$ = kleinster Verteilungskoeffizient der jeweiligen Probe (Anteil der Lösung)

Zur Verdeutlichung wird exemplarisch am Beispiel der Hauptkomponenten Na und K aus der Analyse Sy-1a-25k-9-3-15 gerechnet. Tabelle 4 zeigt die hierfür benötigten Werte und Ergebnisse. Die restlichen neu gerechneten Hauptkomponenten der experimentellen Festkörper stehen in Tabelle 23 zusammen mit dem daraus berechneten normativen Mineralbeständen.

Tabelle 4 Werte für die Berechnung der auf anhaftende Lösung zurückgerechnete HK des experimentellen Kristallisates mit Formel (2) und das daraus resultierende Ergebnis.

	<i>HK_{FK} [Gew.%]</i>	<i>HK_{Lsg} [Gew.%]</i>	<i>D_{Li}</i>	<i>Neu HK_{FK} [Gew.%]</i>
Na Sy-1a-25	0,38	2,9	0,04	0,26
K Sy-1a-25	49,04	3,53	0,04	48,89

Beispiel zur Neuberechnung der Hauptkomponenten ohne Lösungsanteile:

$$HK_{Na_{neu}} = 0,38 \text{ Gew.\%} - (2,9 \text{ Gew.\%} * 0,04) = 0,26 \text{ Gew.\%}$$

$$HK_{K_{neu}} = 49,04 \text{ Gew.\%} - (3,53 \text{ Gew.\%} * 0,04) = 48,9 \text{ Gew.\%}$$

Durch die Umrechnung wird das Na von 0,38 auf 0,26 Gew. % sowie das K von 49,04 auf 48,9 Gew. % verringert. Auf diese Weise werden grundsätzlich alle Hauptkomponenten umgerechnet, um anschließend den normativen Mineralbestand mit Hilfe des hausinternen Programmes 'i11norm' zu ermitteln. Eine kurze Beschreibung dieser normativen Berechnung ist im Anhang zu finden.

Zusätzlich zur Berechnung des normativen Mineralbestandes mit 'i11norm' wurden die in Kapitel 4 beschriebenen Übersichtsaufnahmen der Kristalle mit RDA angefertigt. Bei einem Gehalt ≥ 10 % stimmen die beiden Verfahren in Bezug auf den nachgewiesenen Mineralbestand gut überein. Zusätzlich werden aber normativ weitere Phasen mit sehr geringen Anteilen ($\leq 5\%$) berechnet, die mittels RDA nicht nachgewiesen werden konnten.

Mit wenigen Ausnahmen ist das Ergebnis der RDA für den Zweck dieser Arbeit ausreichend, so dass Nebenkomponenten mit ≤ 5 % modalen Anteilen bei der weiteren Berechnung der Verteilungskoeffizienten nicht berücksichtigt wurden. Eine Ausnahme bilden die Kainit-Experimente. Hier wurde z.T. Carnallit als Mineralbestand berechnet, der mittels RDA aber nicht nachgewiesen wurde. Dies könnte daran liegen, dass die Menge an berechneter Lösung nicht der tatsächlichen Menge an vorhandener Lösung entsprach oder dass die Menge an Carnallit zu gering bzw. nicht oder nicht mehr kristallin war, so dass kein Nachweis mittels RDA möglich war, was die Abweichungen zwischen RDA und dem berechneten Mineralbestand erklären würde.

Die Menge an berechnetem Carnallit aus den Kainit-Analysen kann aufgrund dessen, dass sowohl Kainit als auch Carnallit grundsätzlich Rb anstelle von Kalium in ihr Kristallgitter einbauen können, nicht unberücksichtigt bleiben. Ansonsten würde sich die Konzentration des Rb im Kainit verringern oder könnte zu negativen Werten führen (siehe Formel 3). Um dies zu vermeiden, wurde mit Hilfe des Rb:Cs Verhältnisses von 3:1 abgeschätzt, ob tatsächlich Carnallit zusammen mit Kainit vorliegt bzw. vorgelegen haben kann.

Wenn dies nicht der Fall war und sich kein Carnallit gebildet hatte, wurde der normative Carnallit-Gehalt auf Kosten von Kieserit in Kainit plus Bischofit umgerechnet nach folgender Reaktion:

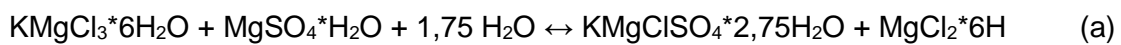


Tabelle 5 zeigt am Beispiel der Probe ka-1bb-35k-10-2-15 die Umrechnung des normativen Carnallit-Gehaltes in Kainit nach der Reaktion (a). Die größer werdende Summe erklärt sich durch den größeren Anteil an Kristallwasser von vorher 7 H₂O zu jetzt 8,75 H₂O bei den neu gerechneten Mineralphasen.

Tabelle 5 Umrechnung des normativen Carnallit-Gehaltes in Kainit nach der Reaktion (a).

Gew.%	h	c	bi	k	ks	po	Summe
ka-1bb-35k-10-2-15	0,25	1,61	-	90,08	5,84	0,15	97,93
ka-1bb-35k-10-2-15-neu	0,25	0	1,18	91,52	5,04	0,15	98,14

4.4.3 Spurenelemente

Bei experimentell ermittelten D-Werten liegt eine prinzipielle Unsicherheit in der analytischen Verfahrensweise zur Bestimmung eines Spurenelementes im Festkörper vor. Das ist eine wesentliche Fehlerquelle in der experimentellen Herangehensweise. Dies gilt für silikatische Systeme ebenso wie für saline (z.B. GREEN 1994, SCHMIDT ET AL. 1999, SIEMANN & SCHRAMM 2002). In allen Fällen kann der Festkörper eine nicht gut quantifizierbare Menge kristallisierter Flüssigkeit (Schmelze/saline Lösung) enthalten. Daher sind bei der Bestimmung von D-Werten Zusatzinformationen nützlich. Hierzu zählen unter anderem kristallchemische Überlegungen zur Kompatibilität bzw. Inkompatibilität von Spurenelementen.

Für Lithium, Bor und Zink gilt:

Für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten dieser inkompatiblen Elemente müssen deren Konzentrationen im Festkörper auf den modalen Anteil der jeweiligen Mineralphase gebracht werden. Beispielsweise muss bei einer Festkörperprobe aus den Sylvin-Experimenten, die neben Sylvin noch Halit enthält, der NaCl-Anteil berücksichtigt werden, da dieser keines der genannten Spurenelemente enthält.

Für Kobalt, Nickel, Brom, Rubidium und Cäsium gilt:

Co, Ni, vor allem aber Br, Rb und Cs können grundsätzlich in die Kristallstruktur von Evaporitmineralen eingebaut werden und gelten daher als potenziell kompatible oder mäßig inkompatible Elemente. Daher muss für diese Elemente noch eine weitere Berechnung gemäß Formel (3) durchgeführt werden. Hierbei wird nicht nur auf den tatsächlichen Mineralgehalt normiert, sondern die Spurenelementkonzentration zusätzlich durch Gewichtung der Nebenphasen mit elementspezifischen Verteilungskoeffizienten umgerechnet.

$$X_{\text{neui}} = X_{\text{alti}} - X_{\text{lsgi}} \sum_{p \in \text{Phasen}} D_{pi} M_p \quad (3)$$

X_{neui} = umgerechnete Elementkonzentration des Elementes i

X_{alti} = gemessene Elementkonzentration i im Festkörper

X_{lsgi} = gemessene Elementkonzentration i der Lösung

D_{pi} = Verteilungskoeffizient für das Element i in den Nebenphasen

M_p = berechneter Anteil der Nebenphasen

Betrachtet wird als Beispiel die Probe sy-1sb-k-21-8 für das Bromid, das grundsätzlich sowohl im Mineral Sylvin als auch im Halit eingebaut werden kann. Für Halit wird ein Verteilungskoeffizient von $D = 0,075$ angenommen (BRAITSCH & HERRMANN 1993).

$$X_{\text{NBr}} = 1421 \text{ ppm Br} - (2523 \text{ ppm Br} * 0,075 * 8,95 \text{ Gew. \% Halit}) = 1404 \text{ ppm Br}$$

Normiert man die Brom-Konzentration nun noch auf den normativen Sylvin-Gehalt von 87,43 Gew. %, so ergibt sich eine Br-Konzentration im Mineral Sylvin von 1605 ppm woraus sich ein Verteilungskoeffizienten nach Formel (1) von 0,64 ergibt.

5 Ergebnisse der Kristallisationsexperimente

5.1 Sylvin-Experimente

Der Sylvin bildete in den hier durchgeführten Experimenten sowohl Würfel und Nadeln als auch Treppen und auch pyramidale Formen aus (Abbildung 9), die z.T. zu Aggregaten zusammen gewachsen sind. Dieses Phänomen kennt man aus der technischen Eindunstung von Meerwasser als Ausscheidung sogenannter Hopper-Kristalle (Abbildung 9 und Abbildung 10). Die Nadeln sind vermutlich durch geringe Temperaturgradienten im Experimentiergefäß gewachsen (Quenchstrukturen).

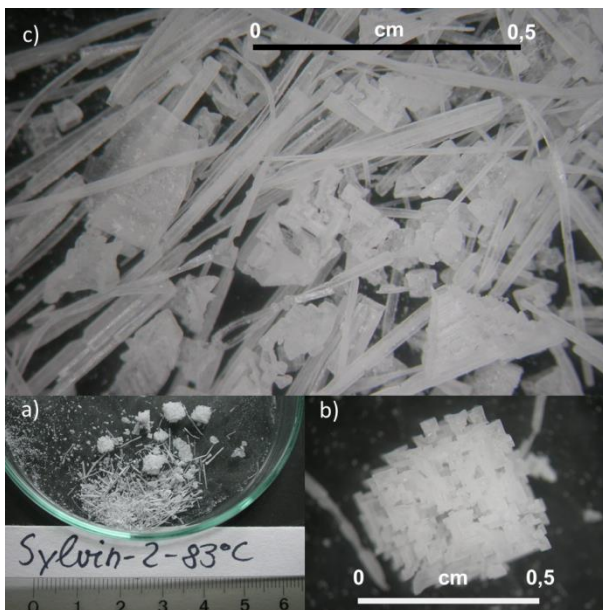


Abbildung 9 Sylvin-Kristalle der zweiten Versuchsreihe (ohne NaCl) bei 83°C. a) Übersichtsaufnahme. b) treppenförmige Sylvin-Kristalle bilden würfelige Aggregate mit einer Kantenlänge von ca. 0,5 X 0,5 cm. c) Stark vergrößerte Übersicht unterschiedlicher Sylvin-Kristalle.

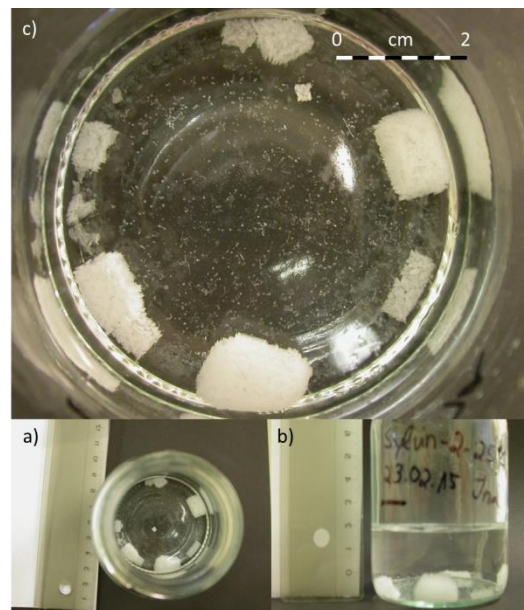


Abbildung 10 Sylvin-Experiment bei 25°C aus der zweiten Versuchsreihe (ohne NaCl). a) Ansicht von oben auf das Experiment, man sieht deutlich die Anordnung in würfeligen und rechteckigen Aggregaten. b) Seitliche Übersichtsaufnahme; von der Lösung sind etwa 20% eingedampft. c) Vergrößerte Ansicht von oben auf die Sylvin-Aggregate mit bis zu 1,5 cm Kantenlänge.

5.2 Carnallit-Experimente

Die Carnallit-Kristalle sind pseudo-hexagonal, z.T. mit Anwachssäumen (Abbildung 11). Es werden ebenfalls Xenomorphe Aggregate beobachtet (Abbildung 12). Das z.T. rhythmische Wachsen der Carnallit-Kristalle liegt an der relativ geringen spezifischen Grenzluftfeuchte von etwa 55 % bei 20°C (SIEMANN 1995) für Carnallit. Das bedeutet, dass der Carnallit ab einer Luftfeuchtigkeit von 55 % nicht weiter wächst bzw. die an Carnallit

gesättigte Lösung nicht weiter eindampfen kann, da diese im Gleichgewicht mit der Feuchtigkeit in der Luft steht.

Die Festkörper sind in verschiedenen Wachstumsphasen von wenigen mm bis hin zu mehreren cm entnommen und analysiert worden. Deutlich wird in der Abbildung 13, dass mit der Größe der Kristalle auch die Anzahl der Flüssigkeitseinschlüsse steigt.

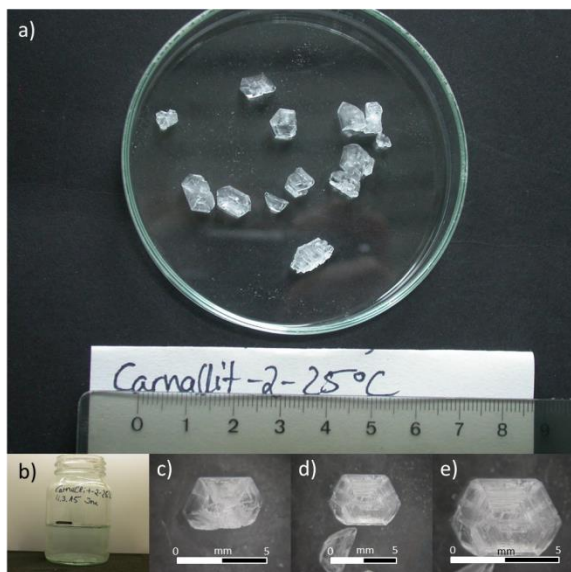


Abbildung 11 Carnallit-Kristalle der zweiten Versuchsreihe (ohne NaCl) bei 25°C. a) Übersichtsaufnahme der pseudo-hexagonalen Carnallit-Kristalle. b) Lösung aus der die Kristalle stammen, zeigt im Vergleich zu den 83°C Versuchen keine blaue Färbung. c-e) Detailaufnahmen einzelner Kristalle, die Anwachssäume aufweisen.

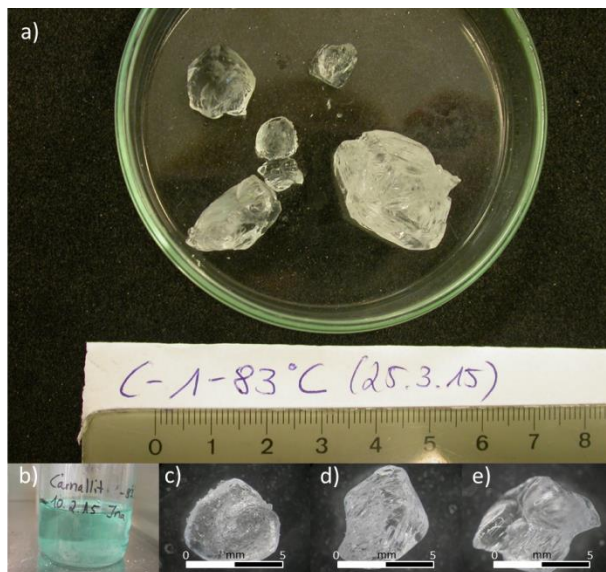


Abbildung 12 Carnallit-Experiment bei 83°C. a) Es haben sich sehr große Carnallit-Kristalle von über 2cm gebildet aus einer Lösung (b), die nur zu geringen Anteilen (< 10 %) eingedampft ist gebildet. b) Die Carnallit Lösung zeigt eine deutliche blaue Färbung, die durch Co-Komplexe entstanden sein könnte. c-e) Detailbilder von einzelnen Carnallit-Kristallen, die nicht mehr alle den klassischen pseudo-hexagonalen Habitus aufweisen, sondern z.T. gerundete Körner bilden.

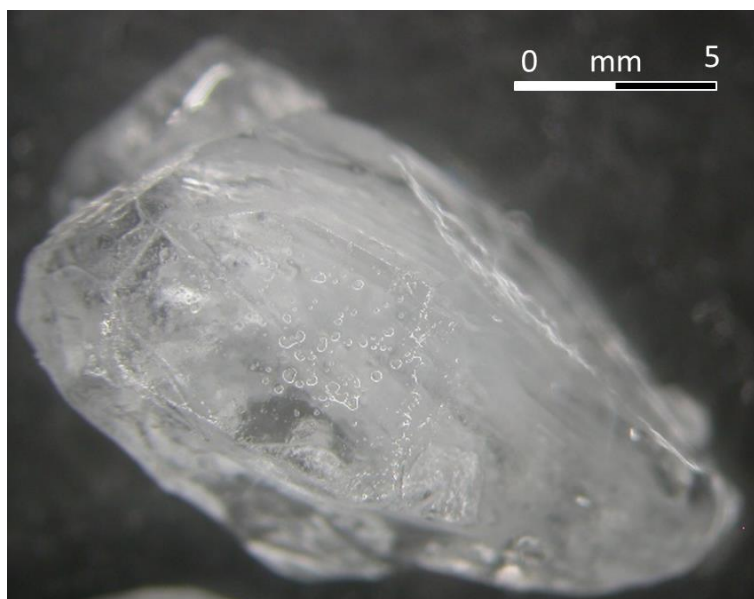


Abbildung 13 Carnallit-Kristall mit deutlichen Lösungseinschlüssen (fluid inclusion) aus den 83°C Versuchen.

5.3 Kainit-Experimente

Die Kainite bildeten sowohl feinkörnige Kristallisate als auch plattige, krustenartige Aggregate bei den Versuchstemperaturen von 25, 35 und 55°C aus (Abbildung 14 und Abbildung 15).

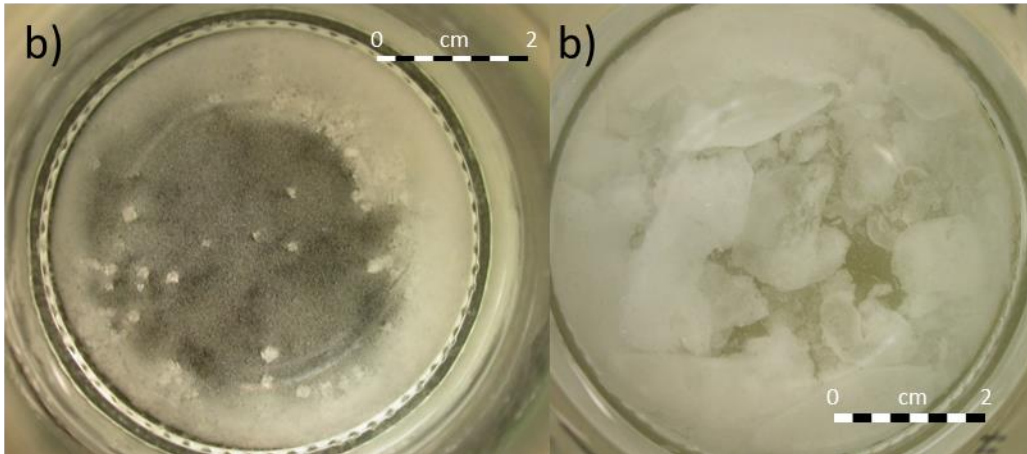


Abbildung 14 Kainit-Experiment bei 25°C und 35°C. a) Aufnahme von oben auf das 25°C-Experiment. Man sieht feinkörnigen Kainit zusammen mit Halit-Würfeln. b) Aufnahme von oben ins 35°C-Experiment. erkennbar ist die plattige, krustenartige Ausbildung der Kainit-Kristalle.

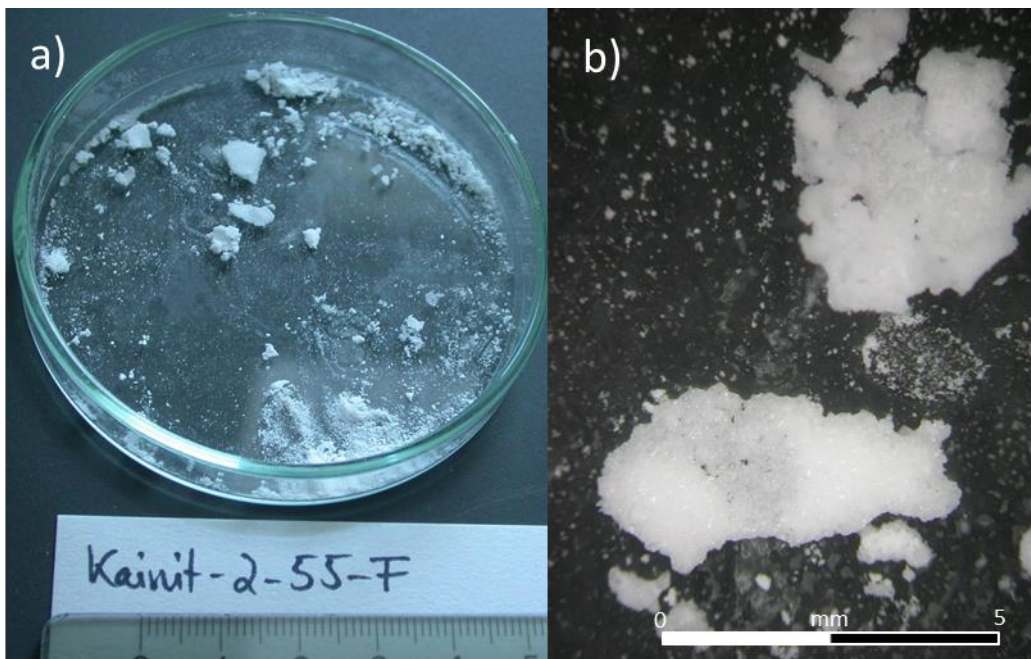


Abbildung 15 Kainit-Kristalle aus den Langzeitversuchen bei 55°C. a) Übersichtsaufnahme des Probenmaterials. b) Detailaufnahme der Kainit-Kristalle.

Für die 83°C Experimente wurde auf Grund der thermodynamischen Instabilität von Kainit eine Lösung verwendet, die innerhalb des quinären Systems im Langbeinitfeld liegt (vergl. D'ANS 1933, HERRMANN 1981 und USDOWSKI & DIETZEL 1998).

Aus diesen Experimenten konnten allerdings anstatt Kainit nur Sylvin gewonnen werden, da dieser sich als erste Phase unter den hier herrschenden Versuchsbedingungen gebildet hat. Beim Versuch Langbeinit-Kristalle durch längerer Standzeit der Versuche zu gewinnen, sind die Lösungen durch adhäsiv bedingte Migration am Rand des Experimentiergefäßes komplett eingedunstet, und es haben sich Ausblühungen am oberen Rand des Gefäßes gebildet (Abbildung 16).

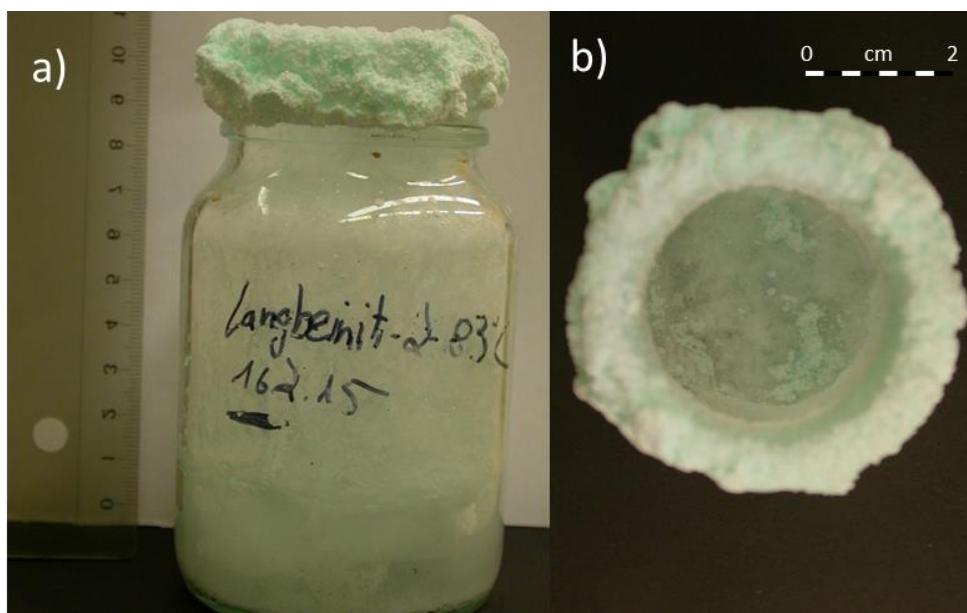


Abbildung 16 Mislungenes Kainit-Experimente bei 83°C. a) Übersichtsaufnahme, man erkennt die Ausblüfung am Rand des Experimentiergefäßes. b) Bild von oben auf das Experimentiergefäß, zeigt die komplette Eindunstung des Versuches.

5.4 MgSO_4 -Experimente

In den Kieserit-Experimenten hat sich bei keiner Versuchstemperatur Kieserit als primäre Phase gebildet. Bei den 25 und 35°C Experimenten sind als primäre Phasen der ersten Versuchsreihe (quinäres System) Halit und Hexahydrat ausgefallen, in der zweiten Versuchsreihe nur Hexahydrat. Bei den 55°C Experimenten hat sich nur in den seltensten Fällen ein monomineralisches Kristallisat gebildet. Meistens lagen verschiedene MgSO_4 -Hydrate zusammen mit Kainit vor. Es konnte kein Mg-Sulfat bei den 83°C Experimenten gebildet werden. Dafür kristallisierten aber in der zweiten Versuchsreihe (ohne NaCl) bei

83°C Kainit-Kristalle, welche eigentlich bei diesen Temperaturen nicht mehr stabil sein sollten (vergl. D'ANS 1933, HERRMANN 1981 und USDOWSKI & DIETZEL 1998).

Nach längerer Standzeit (ca. 4 bis 6 Wochen) der Experimentiergefäße mit geschlossenem Deckel haben sich über die Zeit bei 35°C geringe Anteile der $MgSO_4$ -Hydrate Pentahydrat, Starkeyit und bei 55°C schließlich auch Kieserit gebildet. Daraus lässt sich ableiten, dass sich der Hexahydrat offenbar auf Grund der schnelleren Wachstumsgeschwindigkeit als metastabile Phase aus einer Lösung, die innerhalb des Kieserit-Feldes im quinären System liegt, bildet. Ausschlaggebend für die Bildung des Hexahydrates sind die Versuchsbedingungen wie Kristallisationszeit, Temperatur und Luftfeuchtigkeit. Kieserit ist nach STEIGER et al. (2008) je nach Temperatur nur unterhalb einer bestimmten Luftfeuchtigkeit (LF) stabil (Abbildung 17). Betrachtet man die Versuchstemperaturen der hier durchgeführten Experimente in Abbildung 17 zeigt sich beispielsweise für 25°C, dass eine LF unter 40% im System herrschen müsste, damit Kieserit gebildet wird.

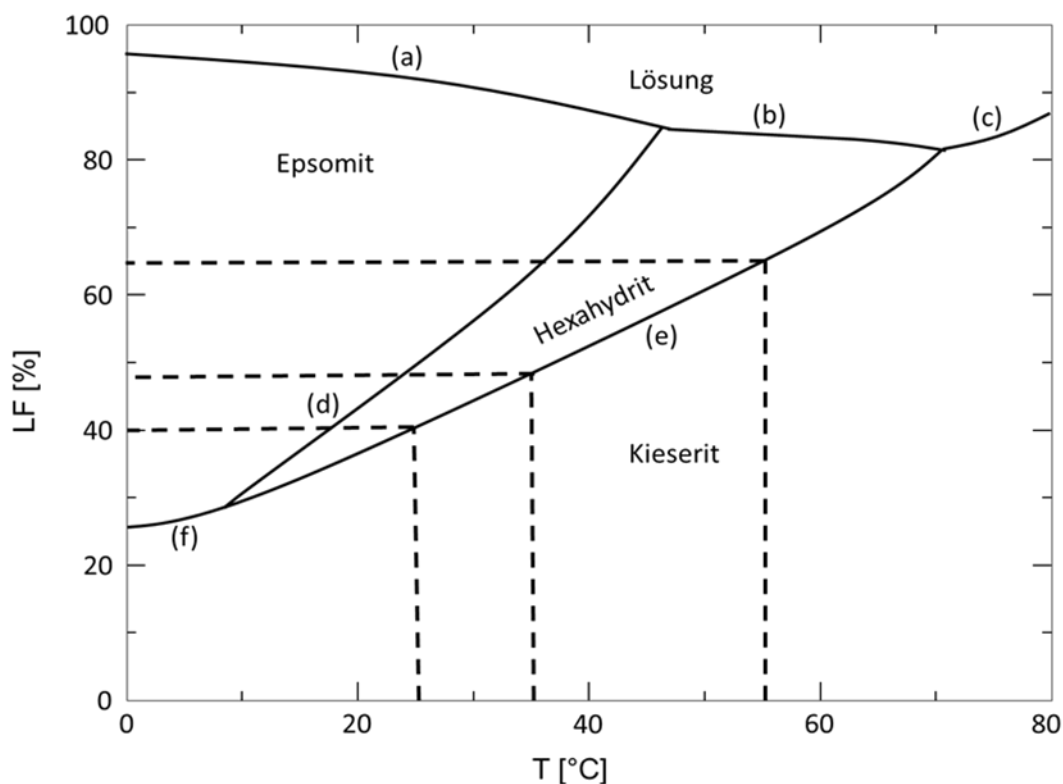


Abbildung 17 Luftfeuchtigkeit (LF) - Temperatur - Diagramm von $MgSO_4$ mit H_2O verändert nach STEIGER et al. (2008). Deliquescenz - Kristallisationsgleichgewicht von a) Epsomit, b) Hexahydrat und c) Kieserit. Die Linien d bis e markieren die Dehydratation und Hydratation von d) Hexahydrat – Epsomit, e) Kieserit – Hexahydrat und f) Kieserit – Epsomit. Die gestrichelten Linien zeigen die Versuchstemperaturen und die dazu gehörige Luftfeuchtigkeit, die für die Stabilität von Kieserit nötig wären.

Tabelle 6 gibt einen Überblick der erforderlichen LF, bei denen Kieserit nach STEIGER et al. (2008) stabil ist im Vergleich mit der im System geherrschten LF der jeweiligen Versuchstemperaturen. Daraus wird ersichtlich, dass sich nur bei Versuchstemperaturen über 35°C Kieserit als primäre Phase bilden kann, was sich auch in den hier durchgeführten Experimenten gezeigt hat.

Tabelle 6 Luftfeuchtigkeit (LF) nach STEIGER et al. (2008), bei der Kieserit stabil ist für die hier gefahrenen Experimente im Vergleich mit der im System geherrschten LF.

Luftfeuchtigkeit (LF)	25°C	35°C	55°C	83°C
STEIGER et al. (2008)	< 40 %	< 48 %	< 65 %	< 85 - 90 %
Experimente	53 - 58 %	43 - 55 %, $\varnothing \geq 50\%$	~ 40 %	-

Die experimentell erzeugten Hexahydrat-Kristalle zeigen einen nadeligen stengeligen Habitus, der zur monoklin- prismatischen Kristallklasse des Hexahydrats passt (Abbildung 18).

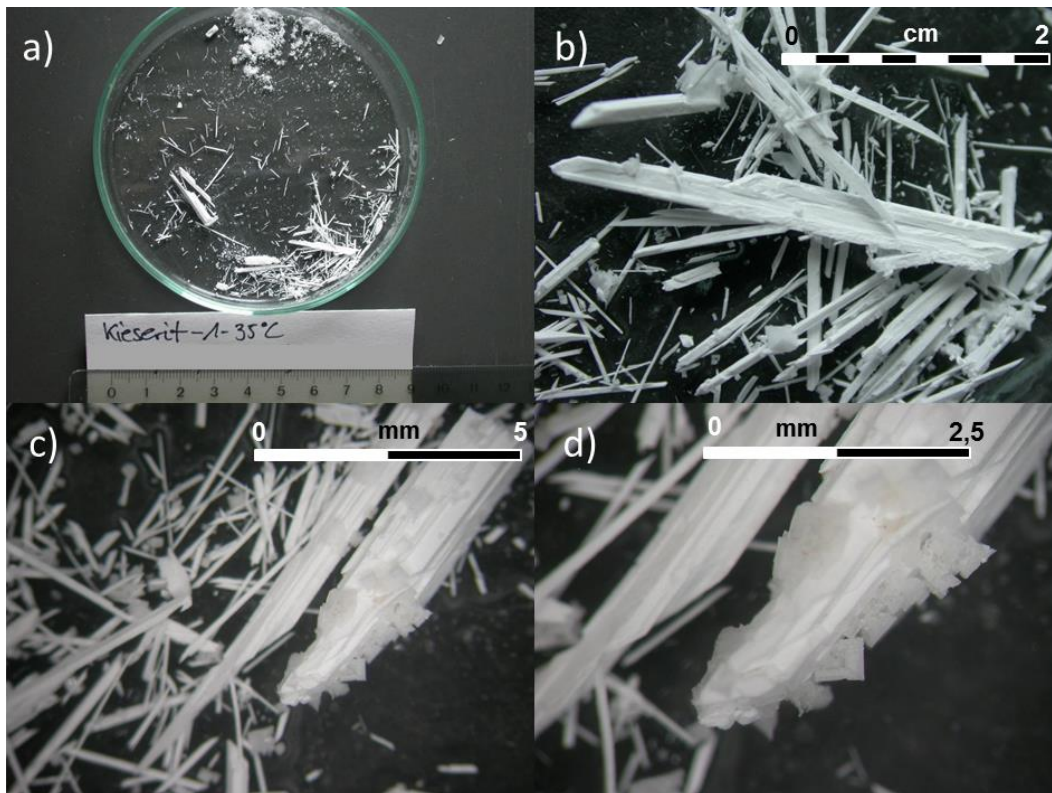


Abbildung 18 Hexahydrat Kristalle aus einer Ausgangslösung, die im quinären System innerhalb des Kieserit-Stabilitätsfeldes liegt bei 35°C. a) Übersichtsaufnahme des Kristallisates. b) Vergrößerte Ansicht einzelner Hexahydrat-Nadeln in verschiedenen Wachstumsstadien. c) und d) Detailaufnahme einer Hexahydrat-Nadel mit aufsitzenden Halit-Kristallen.

Die Starkeyit-Kristalle sind eher irregulär und xenomorph (Abbildung 19), die Kieserite dagegen bilden plattige, krustenartige Aggregate (Abbildung 20b). Die MgSO_4 -Experimente, weisen wie die Carnallit-Experimente im Versuchsverlauf eine Blaufärbung der Versuchslösungen auf (Abbildung 20a).

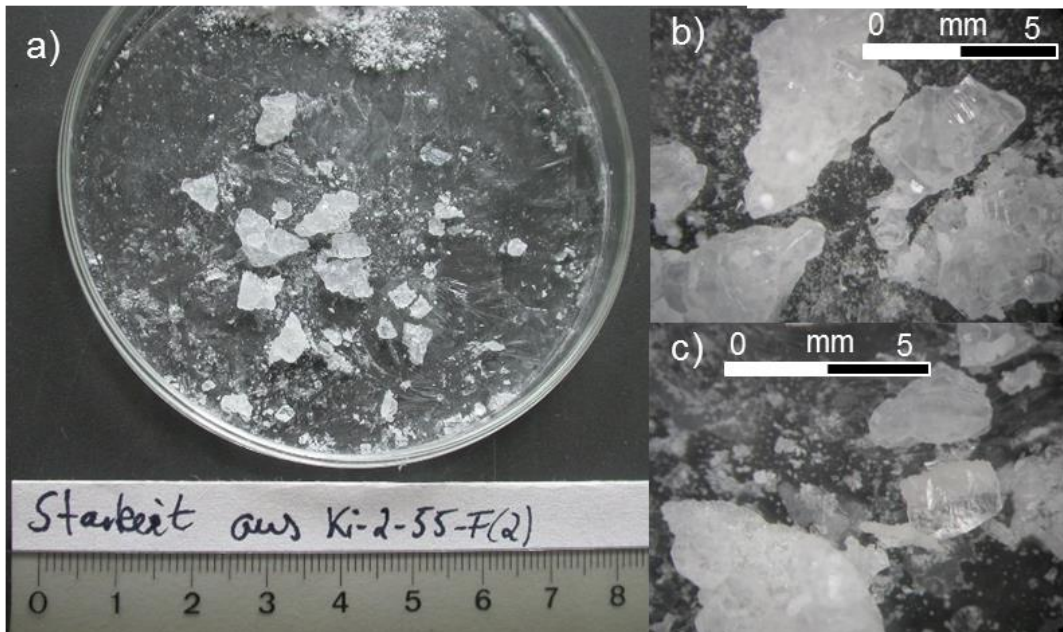


Abbildung 19 Starkeyit-Kristalle aus den 55°C Experimenten der zweiten Versuchsreihe (ohne NaCl). a) Übersichtsaufnahme der entnommen Starkeyit-Kristalle. F(2) steht für langsame gewachsene Versuche mit Folie, die das zweite Mal beprobt werden. b und c) Detailaufnahmen der Kristalle, die eine eher irreguläre, gedrungene Form erkennen lassen.

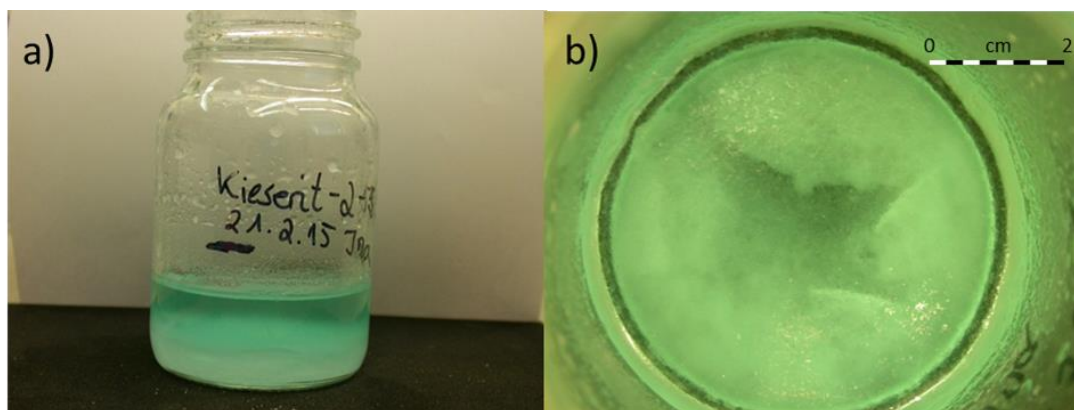


Abbildung 20 Kieserit-Experimente bei der Versuchstemperatur von 55°C. a) Übersichtsaufnahme die den Fortschritt der Eindampfung und die Blaufärbung der Lösung erkennen lässt. b) Aufnahme von oben zeigt eine plattige, krustenartige Ausprägung des Kristallisates.

6 Verteilungskoeffizienten

6.1 Halit

Es wurden keine Versuche zum Spurenelementeinbau in Halit gemacht. Die Halit-Struktur lässt keine einwertigen Kationen oder Anionen im Gitter zu. Einzig das Bromid kann im geringen Maße das Chlorid ersetzen. Für die Berechnungen der fraktionierten Kristallisation und der Gleichgewichtskristallisation in Kapitel 7.1.2 wurde der D-Wert für Halit auf 0 gesetzt und für alle anderen Rechnungen bei denen der Br-Verteilungskoeffizient von Halit nötig war, wird wie schon beschrieben ein mittlerer Literaturwert von $D = 0,075$ (BRAITSCH & HERRMANN 1963) verwendet.

6.2 Sylvin

Die Versuche zeigen, dass von den untersuchten Spurenelementen nur Br und Rb relevant für Sylvin sind (Tabelle 7). Zwei Proben (sy-1a-29-1-15, sy-1b-29-1-15) aus den bei 55°C durchgeführten Versuchen zeigen bei einem weiteren Element, dem Ni, einen scheinbaren Verteilungskoeffizient $D \geq 1$ und zusätzlich eine höhere Co-Konzentration als bei den übrigen Proben (Tabelle 22).

Tabelle 7 Verteilungskoeffizienten (D-Werte) für Sylvin, die aus den Festkörperkonzentrationen und den dazugehörigen Lösungskonzentrationen (Tabelle 22), für unterschiedliche Temperaturstufen (25, 35, 55 und 83°C) berechnet wurden. Mittelwert mit minimalen (Min) und maximalen (Max) Verteilungskoeffizienten bei mehr als drei Ergebnissen, ansonsten ist die Probenbezeichnung angegeben. Die Zeile Lsg. QinS, steht für die Zusammensetzung der Ausgangslösungen in Bezug auf das Quinäre- bzw. das Quaternäre-System, wenn die Komponente NaCl fehlt, was durch (-h) gekennzeichnet ist.

Hauptphase	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
Lsg. QinS	sy	sy (-h)	sy (-h)	ka (-h)	ka (-h)
T [°C]	25	25	25	25	25
D	sy-1a-9-3-15	sy-2a-3-3-15	sy-2b-3-3-15	ka-2a-9-3-15	ka-2b-9-3-15
Li	0,043	0,048	0,040	0,048	0,053
B	0,050	0,059	0,064	0,003	0,015
Co	0,11	0,077	0,092	0,102	0,103
Ni	0,13	0,092	0,106	0,12	0,12
Zn	0,068	0,040	0,055	0,05	0,063
Br	0,87	1,02	1,07	1,09	1,1
Rb	1,4	1,5	1,7	2,5	2,7
Cs	0,083	0,13	0,13	0,29	0,35

Fortsetzung Tabelle 7

Hauptphase	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
Lsg. QinS	sy	sy	sy	sy (-h)	sy (-h)	sy (-h)
T [°C]	35	35	35	35	35	35
D	Mittel (N=6)	Min	Max	Mittel (N=8)	Min	Max
Li	0,069	0,027	0,14	0,032	0,023	0,039
B	0,047	0,024	0,069	0,032	0,021	0,036
Co	0,14	0,061	0,26	0,064	0,030	0,12
Ni	0,13	0,053	0,22	0,082	0,036	0,15
Zn	0,058	0,014	0,15	0,037	0,029	0,043
Br	0,83	0,64	1,06	0,78	0,71	0,86
Rb	1,20	0,98	1,5	1,10	0,97	1,21
Cs	0,11	0,047	0,24	0,058	0,034	0,094

Fortsetzung Tabelle 7

Hauptphase	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
Lsg. QinS	sy	sy	sy (-h)	sy (-h)	sy (-h)	rein KCl	rein KCl	rein KCl
T [°C]	55	55	55	55	55	55	55	55
D	sy-1a-29-1-15	sy-1b-29-1-15	Mittel (N=4)	Min	Max	Mittel (N=4)	Min	Max
Li	0,018	0,027	0,026	0,006	0,045	0,021	0,0049	0,046
B	0,045	0,056	0,022	0,007	0,044	0,016	0,0049	0,032
Co	0,47	0,60	0,043	0,012	0,068	0,062	0,020	0,14
Ni	1,2	1,5	0,057	0,028	0,081	0,065	0,029	0,12
Zn	0,042	0,047	0,052	0,037	0,064	0,059	0,020	0,12
Br	0,54	1,03	0,89	0,83	0,99	0,57	0,49	0,64
Rb	0,99	1,8	1,21	1,05	1,56	0,40	0,34	0,45
Cs	0,068	0,088	0,084	0,022	0,14	0,025	0,0081	0,050

Fortsetzung Tabelle 7

Hauptphase	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
Lsg. QinS	sy	sy (-h)	sy (-h)	sy (-h)	lg	lg
T [°C]	83	83	83	83	83	83
D	sy-1a-25-3-15	sy-2a-27-2-15	sy-2b-27-2-15	sy-2c-27-2-15	la-2a-3-3-15	la-2b-3-3-15
Li	0,019	0,046	0,031	0,044	0,026	0,026
B	0,023	0,038	0,031	0,042	0,073	0,059
Co	0,016	0,074	0,055	0,096	0,307	0,30
Ni	0,015	0,17	0,13	0,24	0,307	0,35
Zn	0,019	0,038	0,024	0,045	0,043	0,052
Br	0,49	0,83	0,82	0,85	0,81	0,81
Rb	3,2	0,99	0,97	1,02	0,74	0,76
Cs	0,095	0,074	0,071	0,076	0,14	0,14

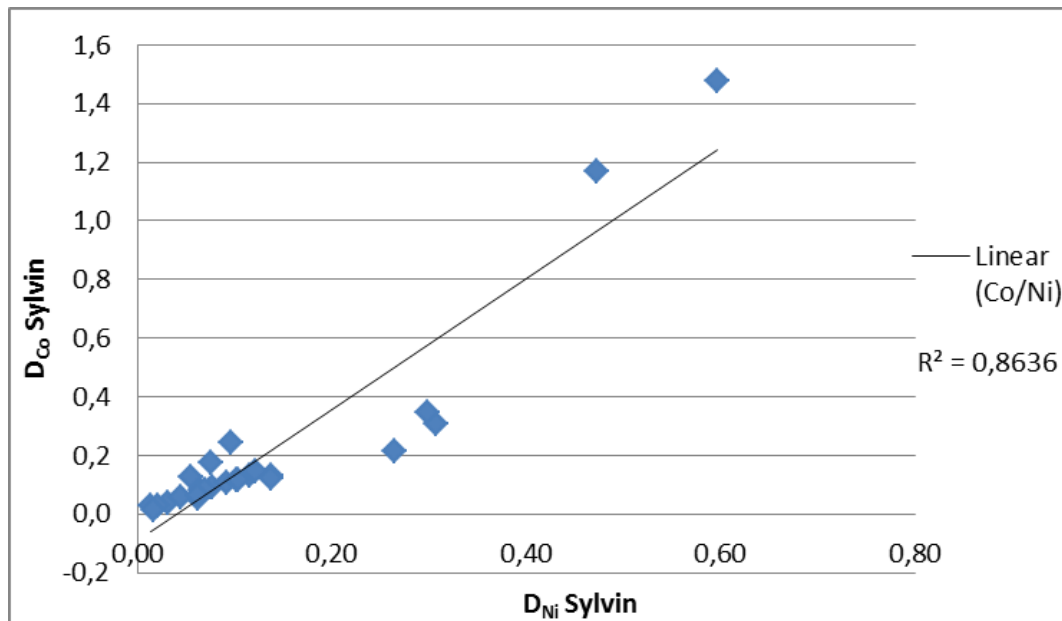


Abbildung 21 Scheinbarer Zusammenhang zwischen D_{Co} und D_{Ni} für Sylvin. Wegen der kristallchemisch begründeten extremen Inkompatibilität ist dies ein Hinweis auf die Bildung einer geringen Menge einer unbekanntes Co-Ni-haltigen Phase in diesem System.

Es gibt keinen kristallchemischen Grund dafür, dass die zweiwertigen Kationen Co und Ni in das KCl-Gitter eingebaut werden können. Die einzige Erklärung wäre eine nicht nachweisbare Ni-Co-haltige Phase. Laut RDA lag außer Sylvin nur Halit als weitere Phase mit etwa 50 Gew.% in den Proben vor. Der Anteil der Restlösung mit ca. 1 % ist zu gering, um die scheinbare erhöhten Ni- und Co-Konzentrationen im Sylvin erklären zu können. Dieses Phänomen eines scheinbaren Einbaus von Ni und Co in experimentell erzeugte Festkörper des Sylvin-Systems erfordert sowohl gesonderte Langzeit-Experimente im quinären System, als auch in den sylvinhaltigen Randsystemen.

Abbildung 22 zeigt die für das Mineral Sylvin relevanten D-Werte bei den jeweiligen Versuchstemperaturen im Vergleich mit D-Werten von Br als mäßig kompatiblen Element. Im Gegensatz zum Br ist keine Abhängigkeit vom K/Mg-Verhältnis oder von der Temperatur bei den übrigen Spurenelementen im Sylvin zu erkennen (Abbildung 22 und Abbildung 23).

Die Verteilungskoeffizienten von Rb und Br sind wie in Kapitel 2.4 beschrieben an verschiedenen Systemen gut untersucht. Die hier durchgeführten Versuche lassen keine eindeutige Abhängigkeit zwischen dem D-Wert für Rb und Br und der Versuchstemperatur erkennen wie es beispielsweise Kühn (1972) und McIntire (1968) in ihren Arbeiten beschreiben.

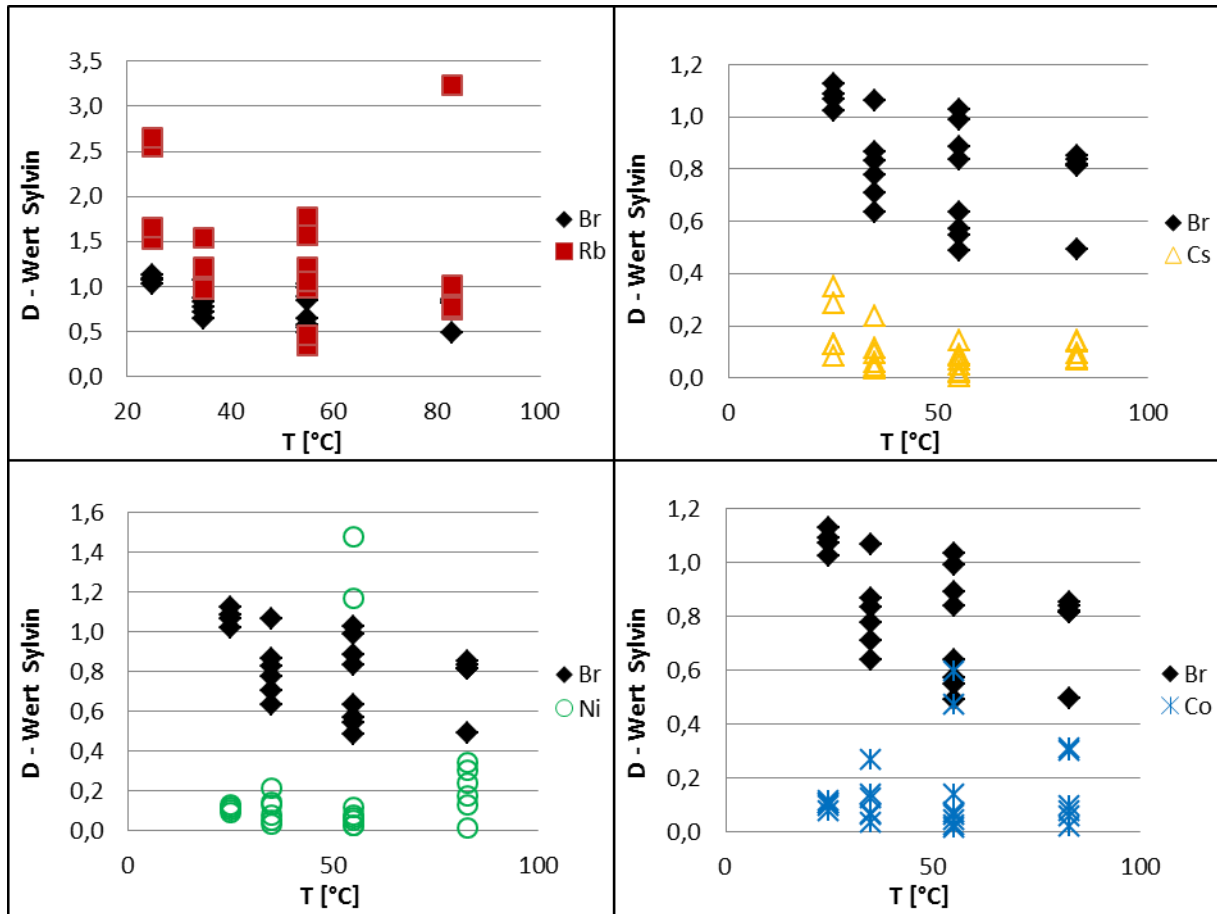


Abbildung 22 Sylvin D-Werte für der Rb, Cs, Co und Ni im Vergleich mit dem für Sylvin mäßig inkompatiblen Br über der Versuchstemperatur, die D-Werte für Co und Ni sind Artefakte (siehe Ausführungen im Text).

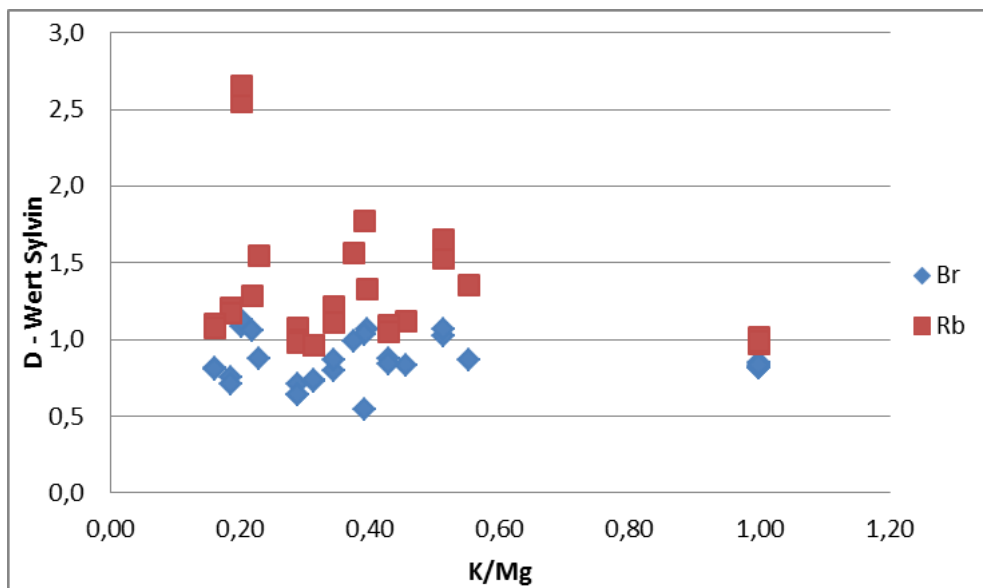


Abbildung 23 D-Werte von Br und Rb gegen das K/Mg-Verhältnis der Lösung. Es ist keine eindeutige Abhängigkeit der D-Werte von der Lösungskonzentration erkennbar.

6.3 Carnallit

Beim Carnallit wird der Gitterplatz des Kaliums durch Rb und Cs im Verhältnis von etwa 3:1 besetzt. Für beide Spurenelemente ergibt sich ein Verteilungskoeffizient der deutlich größer eins ist (Abbildung 24 und Tabelle 8). Abbildung 25 zeigt, dass sowohl Rb als auch Cs bei einem geringeren K/Mg-Verhältnis der Lösung vermehrt in Carnallit eingebaut werden. Somit ist der Verteilungskoeffizient der beiden Elemente abhängig von der Lösungszusammensetzung. Dies haben in ähnlicher Weise auch die Arbeiten von KÜHN (1972) und MATTENKLOTT (1984) gezeigt.

Tabelle 8 Verteilungskoeffizienten (D-Werte) für Carnallit, die aus den Festkörperkonzentrationen und den dazugehörigen Lösungskonzentrationen (Tabelle 22) für unterschiedliche Temperaturstufen (25, 35, 55 und 83°C) berechnet wurden. Mittelwert mit minimalen (Min) und maximalen (Max) Verteilungskoeffizienten bei mehr als drei Ergebnissen, ansonsten ist die Probenbezeichnung angegeben). Die Zeile Lsg. QinS, steht für die Zusammensetzung der Ausgangslösungen in Bezug auf das Quinäre- bzw. das Quaternäre-System, wenn die Komponente NaCl fehlt, was durch (-h) gekennzeichnet ist.

Hauptphase	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
Lsg. QinS	c	c	c	c (-h)	c (-h)	c	c	c
T [°C]	25	25	25	25	25	35	35	35
D	c-1a-6-3-15	c-1b-6-3-15	c-1c-6-3-15	c-2a-15-3-15	c-2b-15-3-15	Mittel (N=17)	Min	Max
Li	0,045	0,037	0,064	0,051	0,14	0,036	0,0030	0,13
B	0,088	0,028	0,061	0,000	0,080	0,043	0,0046	0,10
Co	0,21	0,21	0,24	0,25	0,32	0,14	0,10	0,25
Ni	0,34	0,34	0,35	0,39	0,48	0,26	0,17	0,35
Zn	0,042	0,022	0,055	0,063	0,11	0,039	0,0035	0,10
Br	0,68	0,70	0,70	0,73	0,80	0,58	0,42	0,74
Rb	24	22	23	20	19	42	24	86
Cs	11	10	11	8,9	9,1	13	9	19

Fortsetzung Tabelle 8

Hauptphase	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
Lsg. QinS	c	c	c	c	c (-h)
T [°C]	55	55	55	83	83
D	Mittel (N=8)	Min	Max	c-1b-25-3-15	c-2a-3-3-15
Li	0,08	0,030	0,12	0,015	0,050
B	0,06	0,028	0,10	0,015	0,34
Co	0,13	0,085	0,18	0,030	0,13
Ni	0,26	0,20	0,29	0,10	0,17
Zn	0,08	0,031	0,12	0,017	0,039
Br	0,67	0,59	0,72	0,63	0,68
Rb	21,83	20	26	14	17
Cs	8,04	7,1	8,8	5,5	5,8

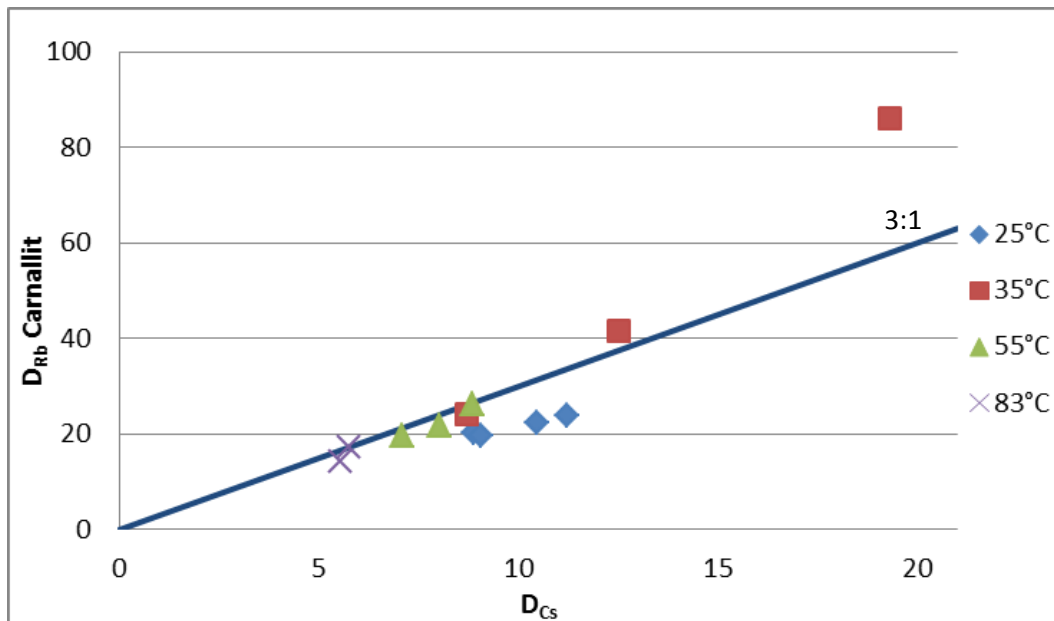


Abbildung 24 Korrelation von Rb und Cs in Carnallit bei unterschiedlichen Temperaturen (25 bis 83°C). Die blaue Linie markiert das Rb:Cs Verhältnis von 3:1.

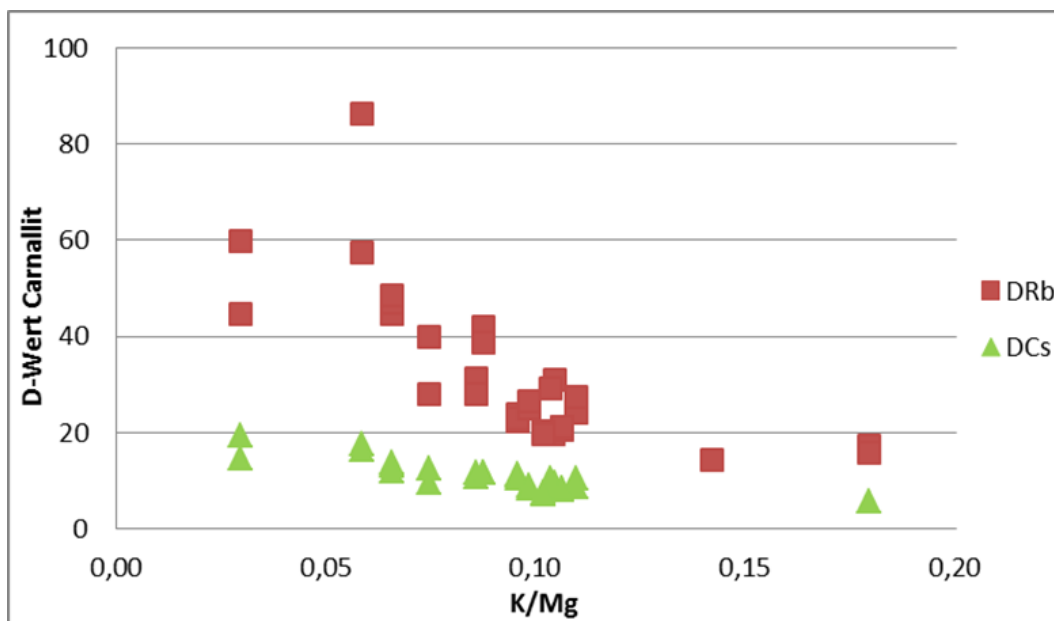


Abbildung 25 Abhängigkeit des Cs- und Rb- Einbaus in Carnallit vom K/Mg-Verhältnisses der Lösung

Der Einbau von Rb und Cs in das Carnallit-Gitter erfolgt offenbar bevorzugt bei 25 und 35°C; bei höheren Temperaturen sind die D-Werte beider Elemente eher niedriger.

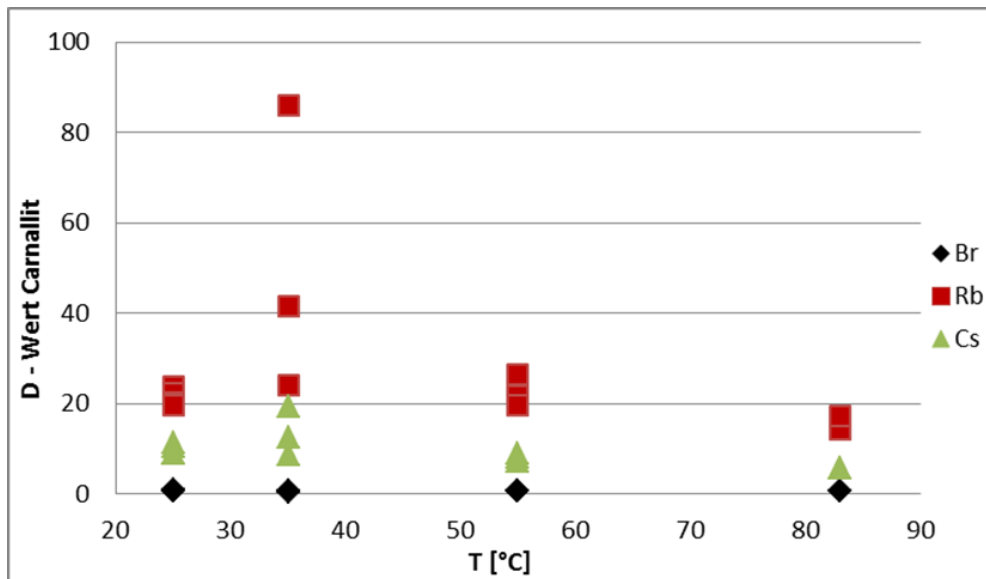


Abbildung 26 Verteilungskoeffizienten von Rb und Cs für Carnallit im Vergleich zum Verteilungskoeffizient des Br bei verschiedenen Versuchstemperaturen.

Die Kristallstruktur des Carnallits würde theoretisch auch den Einbau von Co und Ni auf dem Mg-Gitterplatz erlauben. Dies hat sich in den hier durchgeführten Experimenten aber nicht gezeigt. Der D-Wert von Co und Ni im Carnallit liegt unter den D-Werten für das Br (Abbildung 27). Dies könnte daran liegen, dass sich in der Lösung Co-Komplexe gebildet haben, welche die Verfügbarkeit des Co^{2+} erniedrigen; dies könnte auch die Blaufärbung der Lösungen erklären.

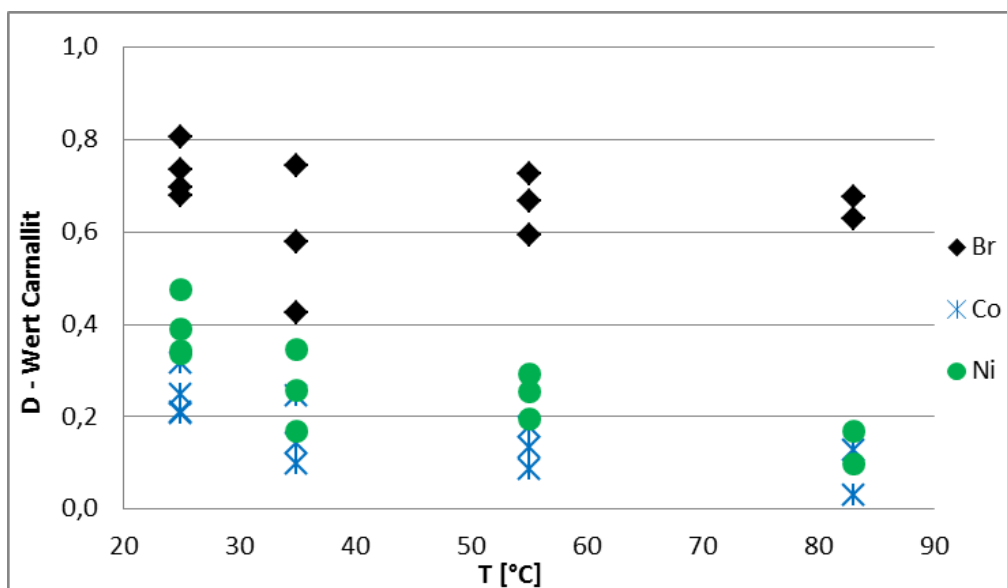


Abbildung 27 Verteilungskoeffizienten von Co und Ni für Carnallit im Vergleich zum Verteilungskoeffizient des mäßig inkompatiblen Br bei verschiedenen Versuchstemperaturen.

6.4 Kainit

Die Experimente zeigen, dass Kainit Rb auf dem K-Gitterplatz sowie Co und Ni auf den Mg-Gitterplatz einbaut (Tabelle 9 und Abbildung 28), wobei Co und Ni bei den 35°C Experimenten eine Korrelation bezüglich des Einbaus in Kainit erkennen lassen, bei den 55°C Versuchen ist dies nicht mehr eindeutig zu erkennen (Abbildung 29). Im Weiteren lässt sich eine geringe Abhängigkeit zwischen dem Einbau von Rb, Co und Ni im Kainit mit dem K/Mg-Verhältnis der Lösung erkennen (Abbildung 31). Bei den 83°C Experimenten, in denen eigentlich Langbeinit hätte wachsen sollen, hat sich als primäre Phase nur Sylvin gebildet.

Tabelle 9 Verteilungskoeffizienten (D-Werte) für Kainit, die aus den Festkörperkonzentrationen und den dazugehörigen Lösungskonzentrationen (Tabelle 22) für unterschiedliche Temperaturstufen (25, 35, 55 und 83°C) berechnet wurden. Mittelwert mit minimalen (Min) und maximalen (Max) Verteilungskoeffizienten bei mehr als drei Ergebnissen, ansonsten ist die Probenbezeichnung angegeben). Die Zeile Lsg. QinS, steht für die Zusammensetzung der Ausgangslösungen in Bezug auf das Quinäre-, bzw. das Quaternäre-System, wenn die Komponente NaCl fehlt, was durch (-h) gekennzeichnet ist.

Hauptphase	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit
Lsg. QinS	k (-h)	k (-h)	k (-h)	k	k	k	k (-h)	k (-h)	k (-h)
T [°C]	25	25	25	35	35	35	35	35	35
D	Mittel (N=4)	Min	Max	Mittel (N=5)	Min	Max	Mittel (N=4)	Min	Max
Li	0,11	0,079	0,14	0,040	0,0068	0,076	0,16	0,007	0,31
B	0,08	0,049	0,10	0,039	0,012	0,075	0,09	0,020	0,16
Co	1,19	1,1	1,3	1,2	0,37	1,8	1,40	1,3	1,4
Ni	0,49	0,45	0,54	0,79	0,26	1,3	0,63	0,47	0,77
Zn	0,10	0,075	0,13	0,05	0,018	0,091	0,15	0,0093	0,28
Br	0,39	0,35	0,44	0,18	0,075	0,29	0,48	0,36	0,57
Rb	1,68	1,1	2,2	1,15	0,40	1,7	1,71	1,4	2,04
Cs	0,10	0,018	0,14	0,05	0,010	0,069	0,11	0,033	0,19

Fortsetzung Tabelle 9

Hauptphase	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit
Lsg. QinS	k	k	k	k (-h)	k (-h)	k (-h)
T [°C]	55	55	55	55	55	55
D	Mittel (N=4)	Min	Max	Mittel (N=8)	Min	Max
Li	0,14	0,042	0,29	0,13	0,018	0,25
B	0,09	0,067	0,11	0,11	0,071	0,22
Co	1,39	1,3	1,5	1,46	1,19	1,9
Ni	1,39	1,2	1,7	0,99	0,42	1,6
Zn	0,14	0,038	0,27	0,14	0,027	0,29
Br	0,42	0,32	0,55	0,38	0,25	0,50
Rb	1,99	1,5	2,4	1,96	1,4	2,5
Cs	0,10	0,0048	0,21	0,13	0,029	0,25

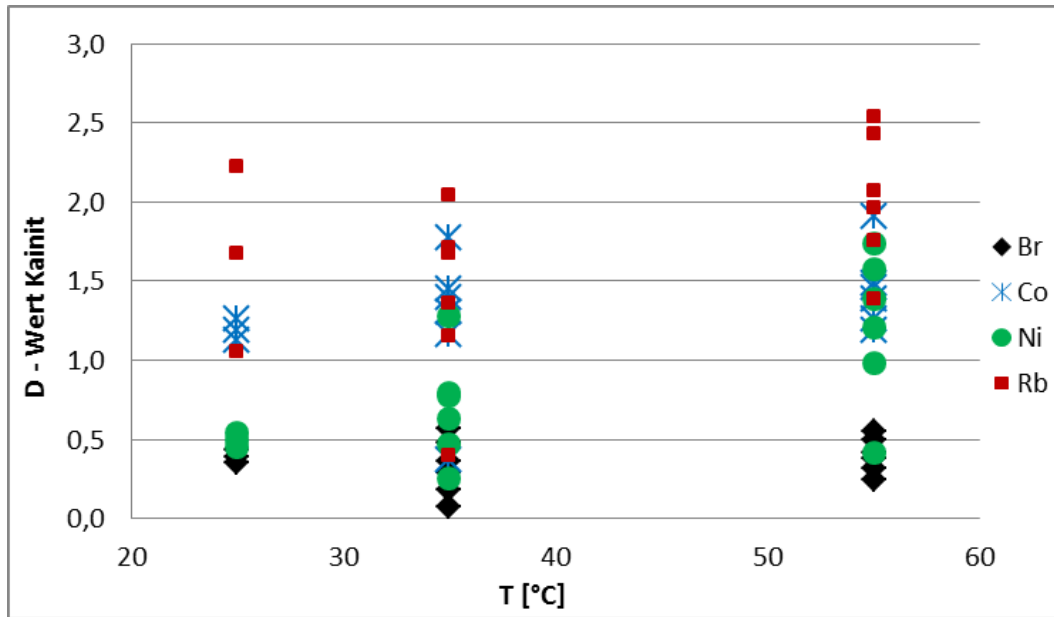


Abbildung 28 Verteilungskoeffizienten von Rb, Co und Ni für Kainit im Vergleich zum Verteilungskoeffizient des mäßig inkompatiblen Br bei verschiedenen Versuchstemperaturen.

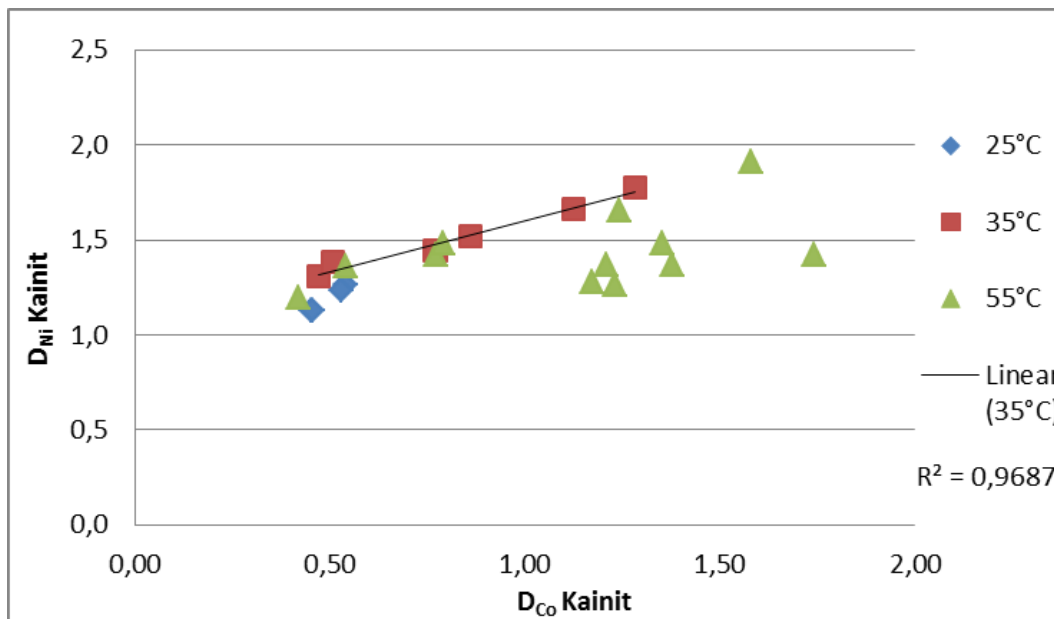


Abbildung 29 Korrelation von Co und Ni in Kainit bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Experimente bei 35°C zeigen im Gegensatz zu den Versuchen bei 55 °C ($R^2=0,2202$) eine relativ gute Korrelation.

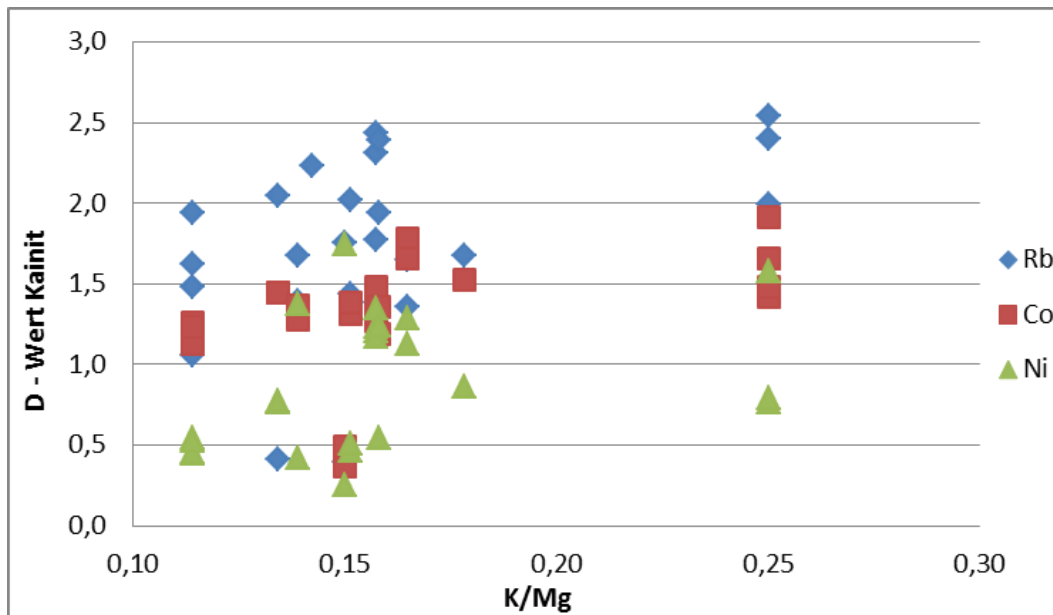


Abbildung 30 D-Werte des Rb, Co und Ni gegenüber dem K/Mg-Verhältnis der Lösungen. Es ist eine geringe Abhängigkeit zwischen dem Element Einbau und der Konzentration der Lösung erkennbar.

6.5 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Phasen

Die Betrachtung der Kieserit-Experimente war etwas schwieriger/problematisch, auf Grund der Umbildung der metastabilen MgSO_4 -Hydrate oder ihrer Neubildung lag häufig mehr als eine MgSO_4 -Phase in den Versuchen vor. Dies führte dazu, dass die Spurenelementkonzentration nicht mehr eindeutig den einzelnen MgSO_4 -Phasen zugeordnet werden konnte, weshalb im Weiteren nur noch Proben betrachtet wurden, die nur eine MgSO_4 -Phase, nämlich entweder Hexahydrit, Starkeyit oder Kieserit enthielten, wobei sich der Kieserit nur bei 55°C gebildet hat.

Die Hexahydrit-Kristalle bauen sowohl Co als auch Ni ein und zeigen hierbei eine deutliche Korrelation (Abbildung 31). Dabei sind sowohl die Konzentrationen als auch die D-Werte für Ni höher als für Co (Tabelle 10 und Tabelle 22).

Eine mögliche Erklärung hierfür könnte ähnlich wie bei den Carnallit-Experimenten, die Bildung von Co-Komplexen in der Lösung sein, denn auch bei diesen Experimenten kommt es zu einer Blaufärbung der Lösung innerhalb der Versuchsdurchführung.

Tabelle 10 Verteilungskoeffizienten (D-Werte) für Hexahydrat und Starkeyit, die aus den Festkörperkonzentrationen und den dazugehörigen Lösungskonzentrationen (Tabelle 22) für unterschiedliche Temperaturstufen, (35 und 55°C) berechnet wurden. Mittelwert mit minimalen (Min) und maximalen (Max) Verteilungskoeffizienten bei mehr als drei Ergebnissen, ansonsten ist die Probenbezeichnung angegeben. Die Zeile Lsg. QinS, steht für die Zusammensetzung der Ausgangslösungen in Bezug auf das Quinäre- bzw. das Quaternäre-System, wenn die Komponente NaCl fehlt, was durch (-h) gekennzeichnet ist. (-) = kein Verteilungskoeffizient berechnet, auf Grund von zu hohen Anteilen an Nebenphasen die einen höheren Verteilungskoeffizienten haben als die Hauptphase.

Hauptphase	hx	hx	hx	hx	hx	hx	st	st	st
Lsg. QinS	ks	ks	ks	ks (-h)	ks (-h)	ks (-h)	ks (-h)	ks (-h)	ks (-h)
T [°C]	35	35	35	35	35	35	55	55	55
D	Mittel (N=7)	Min	Max	Mittel (N=4)	Min	Max	ki-2-2a-4-2-15	ki-2a-f2-24-3-15	ki-2b-f2-24-3-15
Li	0,03	0,012	0,06	0,017	0,012	0,02	0,083	0,066	0,098
B	0,02	0,011	0,04	0,031	0,02	0,04	0,205	0,046	0,039
Co	0,76	0,595	0,92	1,133	0,99	1,38	0,12	-	0,059
Ni	1,14	0,80	1,34	1,53	1,34	1,89	0,38	0,21	0,26
Zn	0,030	0,012	0,05	0,019	0,011	0,03	0,010	0,043	0,08
Br	0,046	0,020	0,058	0,042	0,038	0,047	-	-	-
Rb	0,03	0,017	0,052	0,015	0,005	0,022	0,87	4,9	1,87
Cs	0,029	0,016	0,050	0,023	0,012	0,033	0,022	0,15	0,12

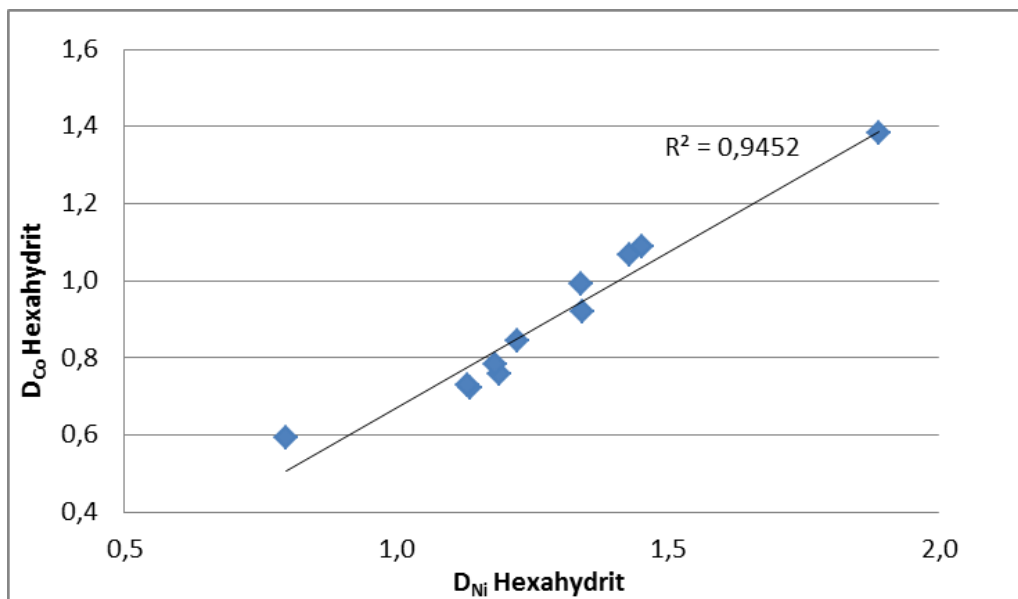


Abbildung 31 Korrelation von Co und Ni beim Einbau in Hexahydrat.

Die Interpretation der analytischen Ergebnisse des Starkeyit aus den Kieserit-Experimenten ist nicht eindeutig. Es hat den Anschein, als ob Rb eingebaut wird (Tabelle 10). Dies könnte aber auch ein Relikt aus Kainit sein, da diese Mineralphasen zusammen auftreten.

Die Festkörperanalysen der mittels RDA qualitativ nachgewiesenen Kieserite, zeigen auffällig hohe Li- und B-Konzentrationen von etwa 90 bis 311 ppm fürs Li und von 179 bis 444 ppm für das B. Das Rb zeigt ähnliche Konzentrationen wie beim Kainit, mit $\bar{\sigma}$ 15 ppm (Tabelle 22).

Problematisch für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten für Kieserit war zum einen, dass aus den Experimenten Kieserit nicht als alleinige, primäre Phase gewonnen werden konnte. Zusätzlich gab es Abweichungen zwischen dem quantitativen Mineralbestand der mittels RDA gemessen wurde und dem aus Hauptkomponenten berechneten Mineralbestand (i11norm). Des Weiteren war es durch den vermeintlichen Li- und B-Einbau schwierig zu sagen, ob es sich bei den anhand des Zn berechneten z.T. relativ hohen Lösungseinschlüsse/Restlösung (20 bis 30 %) um den tatsächlichen Lösungsanteil handelt oder ob auch das Zn eventuell in einem bestimmten Maße in die Kieserit-Struktur eingebaut wird (ALEKSOVSKA et al. 1998). Berechnet man die Verteilungskoeffizienten wie in Kapitel 4.4.3 so ergibt sich $D > 1$ für die Spurenelemente Li, B, Rb und z.T. für Co, Ni und Cs. Wobei gerade Rb und Cs aufgrund des Kristallgitters von Kieserit (ein K-Gitterplatz) eher Relikte aus Nebenphasen sind als das sie tatsächlich in den Kieserit eingebaut wurden. Die Daten stehen in Tabelle 11.

Tabelle 11 Verteilungskoeffizienten (D-Werte) für Kieserit, die aus den Festkörperkonzentrationen und den dazugehörigen Lösungskonzentrationen (Tabelle 22), für die Temperaturstufe 55°C berechnet wurde. Die Zeile Lsg. QinS, steht für die Zusammensetzung der Ausgangslösungen in Bezug auf das Quinäre- bzw. das Quaternäre-System, wenn die Komponente NaCl fehlt, was durch (-h) gekennzeichnet ist.

Hauptphase	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
Lsg. QinS	ks	ks	ks	ks (-h)	ks (-h)	ks (-h)
T [°C]	55	55	55	55	55	55
D	Mittel (N=6)	Min	Max	Mittel (N=14)	Min	Max
Li	11,0	9,83	11,8	9,51	3,54	13,2
B	4,30	4,01	6,02	5,21	3,10	8,48
Co	0,44	0,25	0,93	0,73	0,12	2,74
Ni	0,54	0,32	1,11	0,83	0,19	2,96
Zn	0,33	0,11	0,65	0,55	0,01	2,20
Br	0,32	0,14	0,59	0,49	0,14	2,46
Rb	7,08	1,81	12,6	17,3	1,33	66,8
Cs	0,81	0,27	1,13	1,36	0,09	5,29

Da das Ergebnis der Verteilungskoeffizienten für Kieserit noch nicht eindeutig belegt ist, werden sie bei der Berechnung der Gleichgewichtskristallisation oder der fraktionierten Kristallisation nicht benutzt und der D_{ges} wird auf 0 gesetzt was einem eher konservativen Ansatz entspricht.

7 Rückhaltung von Schadstoffen: Diskussion der Ergebnisse anhand der Rayleigh-Gleichung

7.1 Lösungsentwicklung, Festkörper und Spurenelement-Fraktionierung

Auf Basis der Rayleigh-Fraktionierung (vergl. USDOWSKI 1975, ROLLINSON 1993, MARKL 2015) sollen für die in Kapitel 2.2 beschriebenen Szenarien anhand ausgewählter Spurenelemente Modellrechnungen für ein generisches Referenzmodell durchgeführt werden. Mittels Rayleigh-Fraktionierung (4) kann die Konzentration an Spurenelementen berechnet werden, die sich durch Fällungsprozesse in einer hochsalinaren Lösung einstellt. Die abkühlende Salzlösung verändert sich dabei kontinuierlich in ihrer Zusammensetzung und steht nicht länger im Gleichgewicht mit den vorher fraktionierten Mineralphasen.

$$C_{Lsg} = C_0 F^{D_{ges}-1} \quad (4)$$

C_{Lsg} = Konzentration eines Elementes in der Lösung

C_0 = Anfangskonzentration eines Elementes in der Lösung

F = Anteil der verbleibenden Lösung (Fraktionierungsfaktor) ($F = 0$ bis 1 , wobei $F = 1$ gleichbedeutend ist mit 100% Lösung und $F = 0$, dass alles kristallisiert ist)

D_{ges} = Gesamtverteilungskoeffizient

Der Gesamtverteilungskoeffizient gibt die Elementverteilung eines Spurenelementes zwischen der Lösung und den daraus kristallisierten Phasen an. Dies ermöglicht die Gesamtbilanz eines Elementes, das grundsätzlich auch in verschiedene Minerale eingebaut werden kann die zusammen aus der Lösung ausfallen. Die Berechnung erfolgt mit der Formel (5).

$$D_{ges} = x_{xi} D_{xi} + x_{yi} D_{yi} + x_{zi} D_{zi} + \dots \quad (5)$$

$x_{xi,yi,zi,\dots}$ = Anteil einer kristallisierten Phase, die das Spurenelement i einbaut in Bezug auf die Summe aller Kristalle.

$D_{xi,yi,zi,\dots}$ = Verteilungskoeffizient des Spurenelementes i in der kristallisierten Phase

7.1.1 Berechnung der kristallisierenden Evaporitminerale

Für die Berechnung der Mineralphasen, welche sich unter den in Kapitel 2.2 beschriebenen Szenarien bei der Abkühlung einer $MgCl_2$ -dominierten Lösung durch Aufstieg in das Deckgebirge bilden können, wurde das Programm PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) in Kombination mit der Datenbank „THEREDA_PIT_PHRC_r01“ (ALTMAIER et al., 2011) verwendet.

Die Berechnung basiert auf der temperaturabhängigen Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte bzgl. der betrachteten Salzphasen und den zugehörigen Konzentrationen der Hauptkomponenten der Lösungen. Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei hoher Ionenstärke werden aus der Datenbank temperaturabhängige Pitzer-Parameter (PITZER, 1987 und 1991) herangezogen.

Die Datenbank „THEREDA_PIT_PHRC_r01“ kann von verschiedenen Software-Programmen genutzt werden und wurde von ALTMAIER et al. (2011) getestet. Unterschiede bei der Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen und Ausfällungen für die Punkte Q und R des quinären Systems treten im Vergleich zu anderen Berechnungen (z.B. USDOWSKY & DIETZEL, 1998) bei Temperaturen von größer $50^\circ C$ vor allem für Sulfatkonzentrationen auf. Die Ursachen dieser Unterschiede wurden schon von ALTMAIER et al. (2011) diskutiert. Da derzeit der THEREDA-Datensatz die einzige Datenbank ist, die für eine temperaturabhängige Modellierung einer hochsalinaren Lösung mit PHREEQC zur Verfügung steht, werden mangels anderer Datensätze hiermit berechneten Daten in der vorliegenden Arbeit trotz bestehenden Unsicherheiten genutzt.

Die nachfolgenden Berechnungen für die Fraktionierungsbilanz sind in Kooperation im Teilprojekt 5.3 in ENTRIA entstanden und enthalten Dateien, die nicht allein im Verlauf der hier vorliegenden Dissertation erzeugt wurden. Diese Datensätze sind im Nachfolgenden durch Kursiv-Druck gekennzeichnet.

Für die Modellierung wurde eine Q- bzw. R-Lösung bei $90^\circ C$ entsprechend der im System zu erwartenden Salzminerale (Tabelle 12) ins Gleichgewicht gesetzt und in einem Schritt auf $20^\circ C$ abgekühlt. Die dabei ausgefallenen Salzminerale sind in Tabelle 13 dargestellt. Bei diesen Rechenschritten wird von einer Gleichgewichtskristallisation ausgegangen.

Die Berechnung der fraktionierten Kristallisation erfolgt dagegen in Temperaturschritten von $10^\circ C$. Das bedeutet für die Berechnung in PHREEQC, dass die bei der Auflösung bzw. Bildung der Salzminerale veränderte Konzentration der Salzlösung einschließlich des

veränderten Wassergehalts im System für jeden Temperaturschritt die Modellierung angepasst werden muss (Tabelle 14, Spalte 3). Die ausgeschiedenen Phasen werden während der Abkühlung von der Lösung getrennt und stehen nicht mehr im Gleichgewicht mit der ursprünglichen Lösung. Bei der Ausfällung wurden nur Minerale berücksichtigt, die bei der jeweiligen Temperatur als thermodynamisch stabil gelten.

Tabelle 13 zeigt die Modellierungsergebnisse der Temperaturschritte der fraktionierten Kristallisation der Q-Lösung im Vergleich mit der Gleichgewichtskristallisation einer Q- und R-Lösung in einem Fraktionierungsschritt von 90 auf 20°C.

Tabelle 12 PHREEQC-Eingabedaten zur Bildung von MgCl₂-dominierten Lösungen (Q- und R-Lösung) bei 90°C, die auf 20°C abgekühlt wird für die Gleichgewichtskristallisation und ein Beispiel für eine im Gleichgewicht gebildete Q-Lösung bei der Abkühlung von 70°C auf 60°C im Falle der fraktionierten Kristallisation. Als Dezimal-Trennzeichen wird hier der Punkt genutzt. Datensätze aus Ergebnissen im ENTRIA AP 5.3 (persönliche Mitteilung Dr. Elke Bozau 2015).

<p><i>Solution 1 #R-Lösung</i> <i>pH 7</i> <i>temp 90</i> <i>units mol/kgw</i> <i>Equilibrium_phases</i> <i>Kieserite 0.0 20.0</i> <i>Halite 0.0 20.0</i> <i>Langbeinite 0.0 20.0</i> <i>Sylvite 0.0 20.0</i> <i>Save Solution 1</i> <i>End</i></p> <p><i>Use Solution 1</i></p> <p><i>Equilibrium_phases</i> <i>Kieserite 0.0 0.0</i> <i>Halite 0.0 20.0</i> <i>Carnallite 0.0 0.0</i> <i>Langbeinite 0.0 0.0</i> <i>Kainite 0.0 0.0</i> <i>Sylvite 0.0 0.0</i> <i>Reaction_temperature</i> <i>20</i> <i>Save Solution</i> <i>End</i></p>	<p><i>Solution 1 #Q-Lösung</i> <i>pH 7</i> <i>temp 90</i> <i>units mol/kgw</i> <i>Equilibrium_phases</i> <i>Carnallite 0.0 20.0</i> <i>Kieserite 0.0 20.0</i> <i>Halite 0.0 20.0</i> <i>Sylvite 0.0 20.0</i> <i>Save Solution 1</i> <i>End</i></p> <p><i>Use Solution 1</i></p> <p><i>Equilibrium_phases</i> <i>Kieserite 0.0 0.0</i> <i>Halite 0.0 20.0</i> <i>Carnallite 0.0 0.0</i> <i>Kainite 0.0 0.0</i> <i>Langbeinite 0.0 0.0</i> <i>Sylvite 0.0 0.0</i> <i>Reaction_temperature</i> <i>20</i> <i>Save Solution</i> <i>End</i></p>	<p><i>Solution 1 # Q-lsg. für Temp.stufe</i> <i>pH 2.6</i> <i>temp 70</i> <i>-water 1.954</i> <i>units mol/kgw</i> <i>Cl 10.70</i> <i>K 1.278</i> <i>Mg 4.858</i> <i>Na 0.5206</i> <i>S 0.4102</i> <i>Save Solution 1</i> <i>End</i></p> <p><i>Use solution 1</i></p> <p><i>Equilibrium_phases</i> <i>Kieserite 0.0 0.0</i> <i>Halite 0.0 20.0</i> <i>Carnallite 0.0 0.0</i> <i>Kainite 0.0 0.0</i> <i>Langbeinite 0.0 0.0</i> <i>Sylvite 0.0 0.0</i> <i>Reaction_temperature</i> <i>60</i> <i>Save Solution</i> <i>End</i></p>
--	---	--

Tabelle 13 Ausgefalle Minerale bei der Fraktionierung einer Q-Lösung (Frak.) von 90 auf 20°C, in 10°C Temperaturschritten im Vergleich zur Gleichgewichtskristallisation (GGW) der Q- und R-Lösung in einem Schritt von 90 auf 20°C. Datensätze aus Ergebnissen im ENTRIA AP 5.3 (persönliche Mitteilung Dr. Elke Bozau 2015).

Temperaturstufen [°C]	Ausgefalle Mineralmassen [g]					
	Carnallit	Halit	Kainit	Kieserit	Sylvin	Summe
90_80	243	4,67	0,0	59,9	13,7	321
80_70	200	6,67	0,0	29,0	0,0	235
70_60	100	4,55	94,9	0,0	0,0	199
60_50	101	3,28	5,45	0,0	0,0	110
50_40	82,3	2,76	0,0	0,0	0,0	85,0
40_30	65,5	2,31	0,0	0,0	0,0	67,8
30_20	52,6	1,96	0,0	0,0	0,0	54,5
90_20 (PHREEQC, GGW-Q)	840	28,2	179	0,0	0,0	1047
90_20 (PHREEQC, GGW-R)	378	23,2	176	0,0	33,8	611

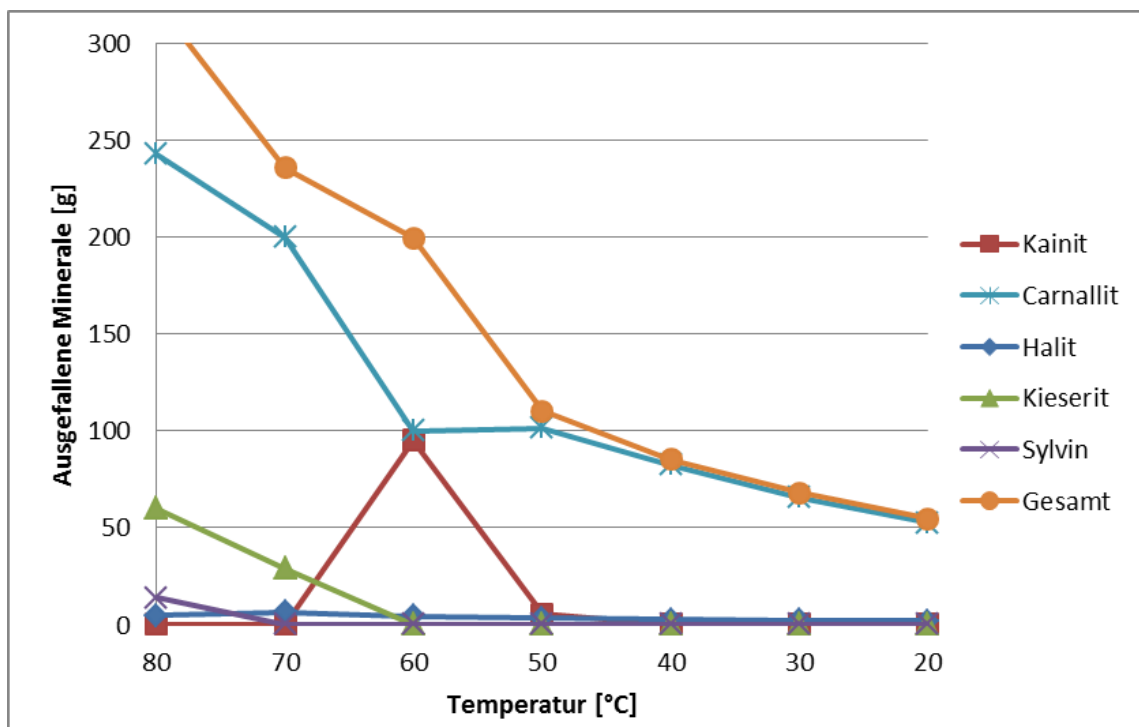


Abbildung 32 Ausfällung der einzelnen Minerale bei der fraktionierten Kristallisation einer Q-Lösung die von 90 auf 20°C, in 10°C Schritten abgekühlt wird.

7.1.1.1 Berechnung des Fraktionierungsgrads (F) der einzelnen Abkühlungsschritte

Die Bestimmung der verbleibenden Lösung im System (Fraktionierungsfaktoren F) erfolgte für die jeweiligen Temperaturschritte durch Division der Masse der Lösung nach Abkühlung und Mineralausfällung (End-H₂O) mit der Masse der Ausgangslösung vor der Abkühlung (Start-H₂O) (Tabelle 14).

Tabelle 14 Massen der salinaren Lösung zu Beginn und nach jedem Abkühlungsschritt. Mit den Fraktionierungsfaktoren F (für die einzelnen Temperaturstufen) und dem Kum. F der fraktionierten Kristallisation (Frak.) im Vergleich mit dem F, das sich beim Fall der Gleichgewichtskristallisation (PHREEQC, GGW) ergibt. Kum. F - steht für das Kumulative F der Fraktionierung, in dem Bezug auf die anfängliche Ausgangslösung genommen wird. Datensätze aus Ergebnissen im ENTRIA AP 5.3 (persönliche Mitteilung Dr. Elke Bozau 2015).

Temperaturstufen- Frak. [°C]	Start H ₂ O [kg]	Ende H ₂ O [g]	F	Kum. F
90_80	3,68	3,36	0,91	0,91
80_70	3,36	3,12	0,93	0,85
70_60	3,12	2,92	0,94	0,79
60_50	2,92	2,81	0,96	0,76
50_40	2,81	2,73	0,97	0,74
40_30	2,73	2,66	0,98	0,72
30_20	2,66	2,60	0,98	0,71
90_20 (PHREEQC, GGW-Q)	3,676E+03	2,629E+03	-	0,72
90_20 (PHREEQC, GGW-R)	2,299E+03	1,688E+03	-	0,73

7.1.2 Spurenelementverhalten bei Gleichgewichtsfractionierung und fraktionierter Kristallisation

Es wird sowohl die einfacher zu berechnende Gleichgewichtskristallisation als auch die komplexere fraktionierte Kristallisation betrachtet. Die fraktionierte Kristallisation wird anhand einer Q-Lösung betrachtet, die von 90 auf 20°C in 10°C-Schritten abgekühlt wird. Bei der Gleichgewichtskristallisation wird sowohl eine Q-Lösung als auch eine R-Lösung in einem Schritt von 90 auf 20°C abgekühlt.

Für die Verdeutlichung des Spurenelementverhaltens wird sowohl bei der Gleichgewichtskristallisation als auch bei der fraktionierten Kristallisation die Berechnungen exemplarisch an einem kompatiblen Element ($D > 1$) und einem inkompatiblen Element ($D < 1$) durchgeführt.

Bei allen K-haltigen Phasen, die anhand der PHREEQC-Modellierung ausfallen, wird Rb eingebaut; es dient als Beispiel für ein kompatibles Element. Als inkompatibles Element wird Zink gewählt, was auch schon zusammen mit Lithium für die Berechnung möglicher Lösungsanteile in den Festkörpern genutzt wurde. Anschließend werden die Berechnungen auf die Radionuklid-relevanten Spurenelemente Co und Cs übertragen und verglichen.

Als Ausgangskonzentrationen (c_0) wird für alle Rechnungen eine Konzentration von 1000 ppm festgesetzt und der D_{ges} für Halit, wie der von Kieserit auf 0 gesetzt.

7.1.2.1 Gleichgewichtskristallisation

Bei der Gleichgewichtskristallisation berechnet sich die Konzentration eines Spurenelementes in der verbleibenden Restlösung nach der Formel (6). Dafür wird in einem ersten Schritt der Gesamtverteilungskoeffizient D_{ges} berechnet nach Formel (5). Hierfür wird der Modal-Koeffizient $X_{xi...}$ (als Fraktion von 1) (Tabelle 15) und der Verteilungskoeffizient $D_{xi...}$, für diese Minerale als Mittelwert aus allen Versuchstemperaturen benutzt (Tabelle 16).

$$C_{Lsg} = \frac{c_0}{F + D_{ges}(1-F)} \quad (6)$$

Tabelle 15 Modal-Koeffizienten $X_{xi...}$ (als Fraktion von 1) umgerechnet aus den Modellierungsergebnissen der Gleichgewichtskristallisation aus PHREEQC (Tabelle 13) für die Berechnung des Gesamtverteilungskoeffizienten.

X_{xi}	Carnallit	Halit	Kainit	Kieserit	Sylvin	Summe
R_Lösung (90_20)	0,62	0,04	0,29	0,00	0,06	1,00
Q_Lösung (90_20)	0,80	0,03	0,17	0,00	0,00	1,00

Tabelle 16 Verteilungskoeffizient $D_{xi...}$ für die einzelnen Minerale als Mittelwert aller Temperaturen und Lösungszusammensetzungen für Rb (kompatiblen Elementes) und Zn (inkompatiblen Elementes) und der Radionuklid-relevanten Spurenelemente Co und Cs für die Berechnung des Gesamtverteilungskoeffizienten.

$D_{xi...}$	Carnallit	Halit	Kainit	Kieserit	Sylvin
D_{Rb}	31	0,0	1,7	-	1,2
D_{Zn}	0,05	0,0	0,12	-	0,05
D_{Co}	0,15	0,0	1,33	0,0	0,12
D_{Cs}	10,6	0,0	0,31	0,0	0,08

Berechnung von D_{ges} und C_{Lsg} für eine R-Lösung:

$$D_{\text{gesRb}} = 0,62 * 31 + 0,04 * 0 + 0,29 * 1,7 + 0,06 * 1,2 = 20,0$$

$$D_{\text{gesZn}} = 0,62 * 0,05 + 0,04 * 0 + 0,29 * 0,12 + 0,06 * 0,05 = 0,07$$

$$D_{\text{gesCo}} = 0,62 * 0,15 + 0,04 * 0 + 0,29 * 1,33 + 0,06 * 0,12 = 0,49$$

$$D_{\text{gesCs}} = 0,62 * 10,6 + 0,04 * 0 + 0,29 * 0,31 + 0,06 * 0,08 = 6,65$$

$$C_{\text{LsgRb}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{0,73+20,01(1-0,73)} = 165 \text{ ppm Rb}$$

$$C_{\text{LsgZn}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{0,73+0,07(1-0,73)} = 1329 \text{ ppm Zn}$$

$$C_{\text{LsgCo}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{0,73+0,49(1-0,73)} = 1158 \text{ ppm Co}$$

$$C_{\text{LsgCs}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{0,73+6,65(1-0,73)} = 400 \text{ ppm Cs}$$

Berechnung von D_{ges} und C_{Lsg} für eine Q-Lösung:

$$D_{\text{gesRb}} = 0,80 * 31 + 0,03 * 0 + 0,17 * 1,7 + 0,0 * 1,2 = 25,5$$

$$D_{\text{gesZn}} = 0,80 * 0,05 + 0,03 * 0 + 0,17 * 0,12 + 0,0 * 0,05 = 0,06$$

$$D_{\text{gesCo}} = 0,80 * 0,15 + 0,03 * 0 + 0,17 * 1,33 + 0,0 * 0,12 = 0,23$$

$$D_{\text{gesCs}} = 0,80 * 0,05 + 0,03 * 0 + 0,17 * 0,12 + 0,0 * 0,05 = 8,56$$

$$C_{\text{LsgRb}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{(0,72+25,52(1-0,72))} = 125 \text{ ppm Rb}$$

$$C_{\text{LsgZn}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{(0,72+0,06(1-0,72))} = 1365 \text{ ppm Zn}$$

$$C_{\text{LsgCo}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{(0,72+0,23(1-0,72))} = 1282 \text{ ppm Co}$$

$$C_{\text{LsgCs}} = \frac{1000 \text{ ppm}}{(0,72+8,56(1-0,72))} = 317 \text{ ppm Cs}$$

Vergleicht man die Ergebnisse für die Gleichgewichtskristallisation einer Q- und R-Lösung, so zeigt sich, dass bei der verbleibenden Q-Lösung noch 13 % Rb aber 137 % Zn der anfänglichen 1000 ppm vorhanden sind. Bei einer R-Lösung würden noch 16,5% Rb und 132,9% Zn von der Anfangskonzentration verbleiben. Die Anreicherung des Zn um 33 % entspricht der Kristallisation von ca. 30 % Festkörper und somit einem Wert von $F \sim 0,7$.

Im einfachsten Fall wenn $D \ll 1$ ist, kann man $D = 0$ setzen, wodurch sich ergibt, dass die Änderung der Spurenelementkonzentration der residualen Lösung in Bezug auf den Anfangswert allein vom Anteil der Restlösung abhängig ist.

Das Radionuklid-relevanten Spurenelement Co zeigt ein vergleichbares Verhalten wie das Zn. Das Cs wird ähnlich stark wie das kompatible Rb in den Salzmineralen eingebaut. Die Anfangskonzentration wird um knapp 60 % bei einer R-Lösung und um knapp 70 % bei einer entsprechenden Q-Lösung verringert.

7.1.2.2 Fraktionierte Kristallisation

Bei der fraktionierten Kristallisation muss der Gesamtverteilungskoeffizient D_{ges} für jede Temperaturstufe aus den Modal-Koeffizienten $X_{xi...}$ (Tabelle 17) und den Verteilungskoeffizient $D_{xi...}$ (Tabelle 18) der jeweiligen Temperaturstufe berechnet werden. Anders als bei der Gleichgewichtskristallisation ändert sich die Ausgangskonzentration (C_0) bei jedem Temperaturschritt. Für die Berechnung der Element-Konzentration in der residualen Lösung wird nur im ersten Abkühlungsschritt von 90 auf 80°C die Ausgangskonzentration von 1000 ppm gewählt. Für alle weiteren Schritte wurde dann die jeweilige Konzentration C_{Lsg} die sich im jeweils vorherigen Fraktionierungsschritt eingestellt hat benutzt (Tabelle 19).

Tabelle 17 Modale-Koeffizienten $X_{xi...}$, (als Fraktion von 1). umgerechnet aus den Modellierungsergebnissen der fraktionierten Kristallisation aus PHREEQC (Tabelle 13).

X_{xi}	Carnallit	Halit	Kainit	Kieserit	Sylvin	Summe
90_80	0,76	0,01	0,00	0,19	0,04	1,00
80_70	0,85	0,03	0,00	0,12	0,00	1,00
70_60	0,50	0,02	0,48	0,00	0,00	1,00
60_50	0,92	0,03	0,05	0,00	0,00	1,00
50_40	0,97	0,03	0,00	0,00	0,00	1,00
40_30	0,97	0,03	0,00	0,00	0,00	1,00
30_20	0,96	0,04	0,00	0,00	0,00	1,00

Tabelle 18 Verteilungskoeffizient D_{xi} für die einzelnen Mineralphasen der jeweiligen Temperaturstufen für Rb als Beispiel eines kompatiblen Elementes und Zn für ein inkompatibles, sowie Co und Cs als Radionuklid-relevante Elemente, zur Berechnung des Gesamtverteilungskoeffizienten. Das D-Mittel für die Temperaturen 45 und 69°C wurden interpoliert.

D-Mittel	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
	25	35	45	55	69	83
sy-Rb	1,9	1,1	1,0	0,92	0,91	0,90
C-Rb	22	42	32	22	19	16
K-Rb	1,7	1,4	1,7	2,0	2,0	-
sy-Zn	0,054	0,046	0,049	0,053	0,046	0,038
C-Zn	0,059	0,039	0,057	0,075	0,066	0,057
K-Zn	0,080	0,095	0,12	0,14	0,14	-
sy-Co	0,10	0,10	0,12	0,15	0,14	0,14
c-Co	0,24	0,24	0,19	0,13	0,12	0,11
k-Co	1,19	1,19	1,31	1,43	3,00	-
sy-Cs	0,20	0,20	0,13	0,06	0,08	0,10
c-Cs	10,12	10,12	9,08	8,04	6,87	5,70
k-Cs	0,10	0,10	0,11	0,12	0,12	-

Als Beispielsrechnung wird die Abkühlung von 70 auf 60°C gerechnet. Der Gesamtverteilungskoeffizient D_{ges} wird nach der Formel (5) berechnet und ergibt für die Temperaturstufe 70_60 folgende Gleichung:

$$D_{gesFrak.Rb,Q70_60} = 0,5 * 19 + 0,02 * 0 + 0,048 * 2 + 0 * 0,91 = 10,4$$

$$D_{gesFrak.Zn,Q70_60} = 0,5 * 0,066 + 0,02 * 0 + 0,048 * 0,14 + 0 * 0,046 = 0,1$$

Setzt man den Gesamtverteilungskoeffizienten in die Rayleigh-Fraktionierung ein, ergibt sich nach Formel (4):

$$C_{LsgFrak.Q70_60-Rb} = 152 * 0,94^{(10,4-1)} = 82 \text{ ppm Rb}$$

$$C_{LsgFrak.Q70_60-Zn} = 1169 * 0,94^{(0,1-1)} = 1240 \text{ ppm Zn}$$

Tabelle 19 beinhaltet die berechneten Gesamtverteilungskoeffizient D_{ges} und die Konzentration der residualen Lösung an Rb und Zn für alle Temperaturstufen der fraktionierten Kristallisation.

Tabelle 19 D_{ges} und C_{Lsg} in ppm für das kompatible Rb und das inkompatible Zn der fraktionierten Kristallisation zusammen mit den verbleibenden Prozent der Ausgangskonzentration C_0 .

T.Stufen [°C]	Dges Rb	CLsg Rb	% Rb von C0	Dges Zn	CLsg Zn	% Zn von Co
90_80	11,89	369	37	0,05	1091	109
80_70	13,31	152	15	0,05	1169	117
70_60	10,35	82	8,2	0,10	1240	124
60_50	20,19	39	3,9	0,08	1285	128
50_40	30,68	16	1,6	0,06	1323	132
40_30	40,17	6	0,6	0,04	1356	136
30_20	20,97	4	0,4	0,06	1382	138

Das kompatible Rb wurde um fast 100 % reduziert und das inkompatible Zn um 40 % in der residualen Lösung angereichert. Dies zeigt auch Abbildung 33. Es wird die Anreicherung des inkompatiblen Zn gegenüber der Ausgangskonzentration zur Verringerung der Konzentration in Bezug auf die Ausgangskonzentration des kompatiblen Rb deutlich. Unter den Bedingungen der Gleichgewichtskristallisation verringert sich die Anfangskonzentration vom Rb um 83,5 % bei einer R-Lösung und um 87,5 % bei einer Q-Lösung und die Konzentration von Zn steigt relativ um 32,9 % bei einer R-Lösung bzw. um 36,5 % bei einer Q-Lösung durch die Ausfällung von Salzmineralen ($F < 1$).

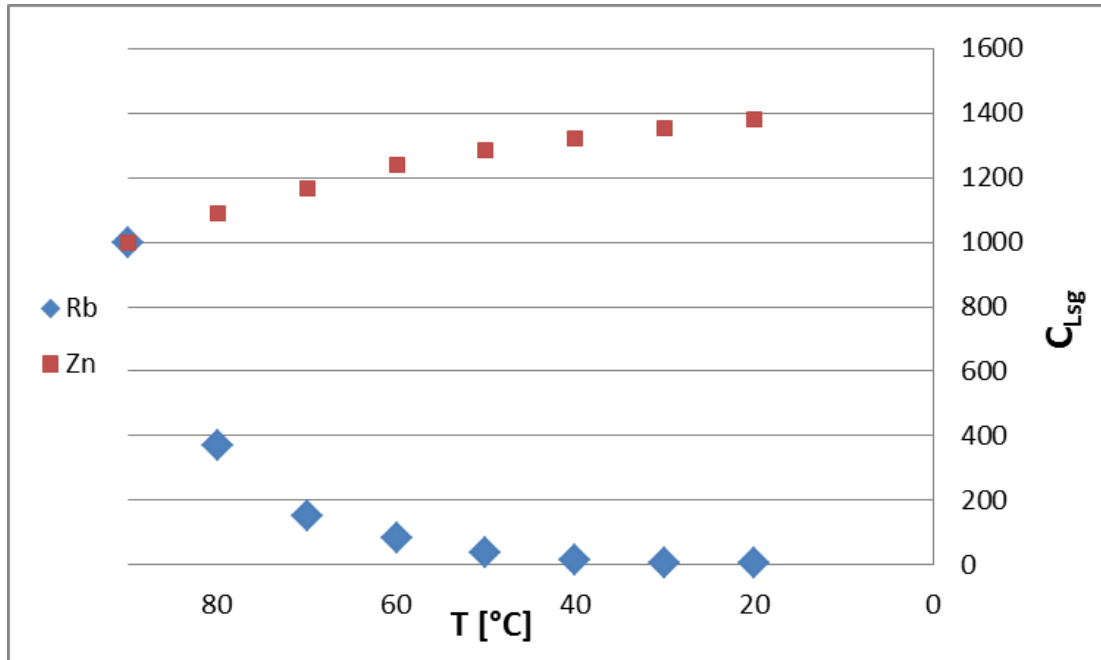


Abbildung 33 Veränderung der Lösungskonzentration von Rb (kompatibel) und Zn (inkompatibel) in Abhängigkeit der Temperatur, bei der fraktionierten Kristallisation.

Nachfolgend wird für Rb und Zn dargelegten Berechnungen auf die Elemente Co und Cs übertragen, da diese Elemente einen relevanten Aktivitätsanteil im Abfall haben. Abbildung 34 zeigt, dass sich das Co bei der fraktionierten Kristallisation inkompatibel verhält, obwohl Kainit ein $D > 1$ für Co aufweist. Der mittels PHREEQC berechnete Anteil des Kainits ist im Vergleich zum dominierenden Carnallit Anteils so gering, dass sich das Co in der residualen Lösung um fast 20 % anreichert. Allein beim Abkühlen von 70°C auf 60°C wird eine ausreichende Menge an Kainit ausgefällt; dies zeigt sich in Abbildung 34 in der Verringerung von C_{Lsg} . Das Cs dagegen zeigt ein kompatibles Verhalten, was sich aus dem Einbau in der dominierenden Mineralphase Carnallit mit einem $D \gg 1$ erklären lässt.

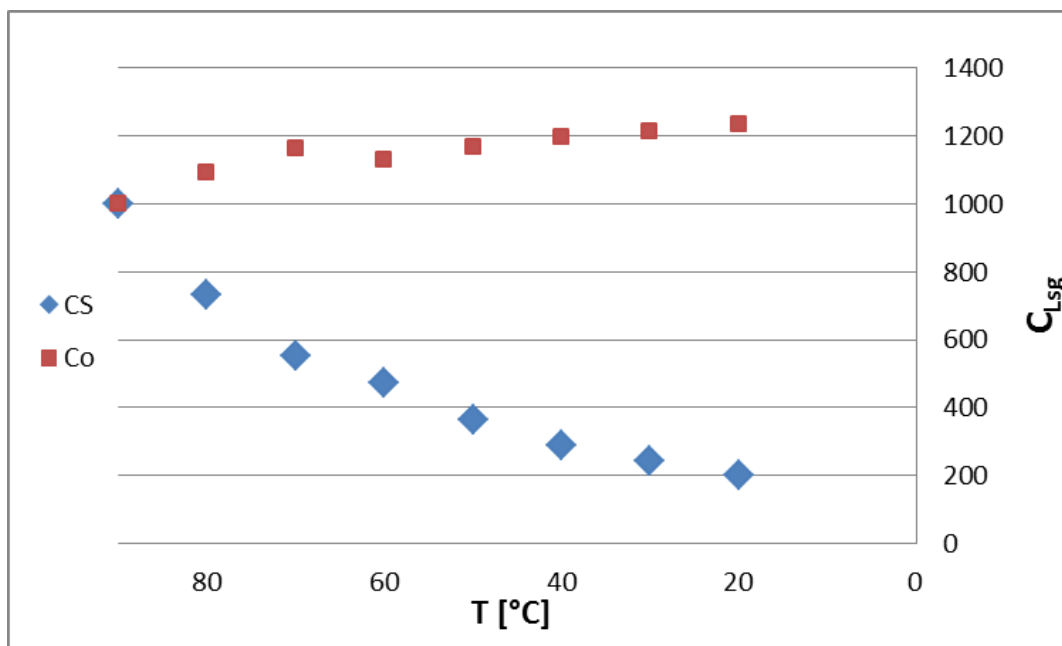


Abbildung 34 Veränderung der Lösungskonzentration an den Radionuklid-relevanten Cs (kompatibel) und Co (inkompatibel) in Abhängigkeit der Restlösung F, bei der fraktionierten Kristallisation.

Tabelle 20 D_{ges} und C_{Lsg} in ppm für die Radionuklid-relevanten Elemente Co und Cs der Fraktionierten Kristallisation zusammen mit den verbleibenden Prozent der Ausgangskonzentration C_0 .

T.Stufen [°C]	D_{ges} Co	C_{Lsg} Co	% Co von C_0	D_{ges} Cs	C_{Lsg} Cs	% Cs von C_0
90_80	0,09	1089	109	4,32	731	73,1
80_70	0,10	1163	116	4,84	554	55,4
70_60	1,49	1128	113	3,50	474	47,4
60_50	0,189	1166	117	7,41	365	36,5
50_40	0,180	1195	120	8,78	288	28,8
40_30	0,269	1214	121	9,77	241	24,1
30_20	0,235	1233	123	9,76	202	20,2

Vergleicht man die möglichen Spurenelementkonzentrationen, welche nach Kristallisationsprozessen in das Deckgebirge treten können, so ist zu erkennen, dass durch den Prozess der fraktionierten Kristallisation die Ausgangskonzentration bei kompatiblen Elementen stärker reduziert und bei inkompatiblen stärker angereichert, wird als bei der Gleichgewichtskristallisation.

8 Erkenntnisse, nichtgelöste Probleme und weitere Arbeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollen dazu dienen, einen erweiterten Überblick des Spurenelement-Einbaus in Salzminerale mit grundsätzlichem Bezug auf das Rückhaltevermögen von Schadstoffen zu gewinnen.

Die hier durchgeführten Experimente haben zum einen gezeigt, dass die experimentelle Bestimmung der Verteilungskoeffizienten für Sylvin, Carnallit und Kainit eindeutige und reproduzierbare Ergebnisse für die Versuchstemperaturen von 25, 35 und 55°C ergibt. Bei 83°C konnten dagegen nur aus den Sylvin- und Carnallit-Versuchen Verteilungskoeffizienten gewonnen werden, die reproduzierbar waren. Die Herstellung von Langbeinit- und Kieserit-Kristallen ist nicht gelungen, obwohl die theoretischen Voraussetzungen zur Kristallisation im quinären System eindeutig erfüllt waren. Dafür haben sich Kainit-Kristalle in den Kieserit-Experimenten gebildet, die eigentlich unter den Versuchsbedingungen nach den Beziehungen im quinären System gar nicht stabil sein dürften. Dies bedeutet, dass erheblicher experimenteller Aufwand nötig ist, um die Bedingungen der Kristallisationskinetik und der Keimbildung zu verstehen. Einfache Ableitungen aus den Isothermen des quinären Systems sind offensichtlich nicht der passende Ansatz.

Zum anderen hat sich aus den Experimenten ergeben, dass die Ergebnisse der Versuchsreihe 1 (quinäres System) und der Versuchsreihe 2 (ohne NaCl) keine großen Unterschiede aufweisen (Tabelle 7 bis Tabelle 11), so dass sich keine ersichtliche Abweichung der Ergebnisse durch die fehlende NaCl-Komponente eingestellt hat und die hier gewonnenen Ergebnisse auf das für salinare Lösungen übliche quinäre System beziehen lassen.

Für die Zukunft sind Langzeitversuche wie in Kapitel 3.2 beschrieben im größeren Rahmen für die bisher fehlgeschlagenen Experimente notwendig. Besonders wichtig sind Langzeitversuche für Kieserit-Experimente, um durch ein eventuell stark verlangsamtes Wachstum den Kieserit bei allen Temperaturen stabil als primäre Phase zu gewinnen. Zusätzlich sollte eine weitere Versuchsreihe mit Kieserit-Pulver als Kristallisations-Keim gestartet werden.

Tabelle 21 zeigt zum Abschluss die in Kapitel 2.4 dargestellte Tabelle 2 nun noch einmal mit den hier bestimmten Verteilungskoeffizienten (fettgedruckt).

Tabelle 21 Ausschnitt bisheriger experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten, die in den Temperaturbereichen der hier durchgeführten Experimente fallen, zusammen mit mittleren Verteilungskoeffizienten aus den hier durchgeführten Experimenten. Fettgedruckt: Literaturwerte gemäß Tabelle 2; hx – Hexahydrit, st – Starkeyit und k – Kieserit.

T-Bereich [°C]	RN	Sylvin	Carnallit	Kainit	MgSO ₄ -Phase
25	Rb	1,95/ 1,11/0,85	22/51	1,68/ 1,88	-
	Cs	0,2	10,1	0,10	-
	Co	0,1	0,24	1,19	-
	Ni	0,11	0,38	0,49	-
35	Rb	1,15	42/20,3/9,2	1,40	0,02 (hx)
	Cs	0,08	12,5/5,25/2,3	0,07	0,03 (hx)
	Co	0,1	0,14	1,27	0,96
	Ni	0,1	0,26	0,72	1,34
55	Rb	0,92/0,79 /1,03	22/23	2,00/1,60	2,54(st)/17,81(k)
	Cs	0,06	8,04	0,12	0,1(st)/1,49(k)
	Co	0,15	0,13	1,43	0,02(st)/0,87(k)
	Ni	0,06	0,26	1,12	0,28(st)/0,99(k)
83	Rb	0,90/0,75/0,97	16/17	1,00	-
	Cs	0,1	5,7	-	-
	Co	0,14	0,11	-	-
	Ni	0,23	0,18	-	-

Ein Vergleich von Tabelle 2 mit Tabelle 21 lässt insgesamt den Fortschritt durch die Experimente der hier vorgelegten Arbeit erkennen, deckt aber auch die Unzulänglichkeiten der Ergebnisse für MgSO₄-Phasen auf. Hier ist noch Forschungsbedarf im quinären System vorhanden.

Des Weiteren müssten die experimentellen Möglichkeiten so ausgebaut werden, dass auch weitere wichtige Spurenelemente wie das redox-sensitive I, Mo und U betrachtet werden können. Schließlich ist im Verlaufe der Modellierungen mittels PHREEQC im Temperaturbereich von 83 bis 55°C klar geworden, dass die hier erkannten Unzulänglichkeiten der Datenbank THEREDA (ALTMAYER et al. 2011) einer grundsätzlichen Revision und gegebenenfalls einer experimentellen Überprüfung unterzogen werden sollten.

Literaturverzeichnis

- ALEKSOVSKA, S., PETRUŠESKI, V.M., ŠORTAJANOV, B., 1998. Calculation of structural parameters in isostructural series: the kieserit Group. *Acta Cryst.*, B54, 564-567.
- ALLÈGRE, C.J., MINSTER, J.F., 1978. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 38, 1-25.
- ALTMAYER, M., BRENDLER, V., BUBE, C., NECK, V., MARQUARDT, C., MOOG, H.C., RICHTER, A., SCHARGE, T., VOIGT, W., WILHELM, S., WILLMS, T., WOLLMANN, G., 2011. THEREDA, Thermodynamische Referenz-Datenbasis. GRS-265.
- APPEL, D. BALTES, B., BRÄUER, V., BREWITZ, W., DUPHORN, K., GÖMMEL, R., HAURY, H. J., IPSEN, D., JENTZSCH, G., KREUSCH, J., KÜHN, K., LUX, K.-H., SAILER, M., THOMASKE, B., 2002. Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, Empfehlungen des AkEnd – Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte. Köln (W & S Druck GmbH).
- BÄUERLE, G., 2000. Geochemische-mineralogische Untersuchungen zur Genese, Lösungs- und Gasführung der Gorleben-Bank (Zechstein 3) des Salzstocks Gorleben. Dissertation TU Clausthal.
- BEATTIE, P., DRAKE, M., JONES, J., LEEMNA, W., LONGHI, J., MCKAY, G., NIELSEN, R., PALM, H., SHAW, D., TAKAHAHI, E., WATSON, B., 1993. Terminology for trace-element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1605-1606.
- BOEKE, H. E., 1908. Über das Krystallisationsschema der Chloride, Bromide, Jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagernstätten. *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, 45, 346-391.
- BOHN, A., 2013. Hydrogeochemische Analyse und Modellierung von Lösungs- und Reaktionsprozessen im Salinar- und Deckgebirge am Staßfurter Sattel. Dissertation. TU Cottbus – Senftenberg.
- BORNEMANN, O., BEHLAU, J., FISCHBECK, R., HAMMER, J., JARITZ, W., KELLER, S., MINGERZAHN, G., SCHRAMM, M., 2008. Standortbeschreibung Gorleben. Teil 3: Ergebnisse der über- und untertägigen Erkundung des Salinars. *Geologisches Jahrbuch*, Vol. C 73. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

- VAN BORSTEL, L.E., 1992. Lösungen in marinen Zechsteinevaporiten Deutschlands. Dissertation, TU Clausthal.
- BRAITSCH, O., 1962. Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Springer.
- BRAITSCH, O., HERMANN A.G., 1962. Zur Bromverteilung in salinaren Salzsystemen bei 25°C. Naturwiss., 49, 346.
- BRAITSCH, O., HERMANN A.G., 1963. Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten. Teil I: Experimentelle Bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen natürlichen Salzsystemen. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 361-391.
- BRAITSCH, O., HERRMANN, A. G., 1964. Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten. Teil II: Die Bildungstemperaturen primärer Sylvinit- und Carnallit-Gesteine. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1081-1109.
- D'ANS, J., 1933. Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Verlagsgesellschaft für Ackerbau m.b.H., Berlin.
- D'ANS, J. & KÜHN, R., 1940. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. Kali : Zeitschrift für Gewinnung, Verarbeitung u. Verwertung d. Kalisalz, 34, 43-46/59-64/77-83.
- D'ANS, J., HÖFER, P., TOLLER, H., 1940. Die Dichte von reinen und von technischen Magnesiumchloridlösungen und deren Benutzung zur Auswertung von Analysen. Kali, verw. Salze u. Erdöl, 34, 99-105.
- ENTRIA 2014. Memorandum zur Entsorgung hochradioaktiver Reststoffe. Röhlig, K.J., et al., Hannover.
- FISCHER-APPELT, K., BALTES, B., BUHMANN, D., LARUE, J., MÖNIG, J., 2013. Synthesebericht für die VSG. GRS-290.
- GREEN, T.H., 1994. Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis – Sedona 16 years later. Chemical Geology, 117, 1-36.
- GUDOWIUS, E., 1984. Neue Auswertung bekannter und unveröffentlicher Untersuchungen am Kaliforschungs-Institut der Kali und Salz AG in Hannover. [unveröff., persönliche Mitteilung an das Institut für Endlagerforschung]

- HARVIE, C. E., MØLLER, N. & WEARE, J. H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 723-751.
- HERBERT, H.J., SCHWANDT, A., 2007. Salzlösungszuflüsse im Salzbergbau Mitteldeutschlands. GRS-226d.
- HERRMANN, A.G., 1961. Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Salzlösungen aus dem deutschen Zechstein. *Kali und Steinsalz*, 3, 209-220.
- HERRMANN, A.G., 1977. Modelle zur Bestimmung der Bildungstemperaturen primärer Sylvinit und Carnallit im MgSO₄-freien Meerwasser-System mittels der Bromid-Thermometrie. *Kali und Steinsalz*, 7, 134-146.
- HERRMANN, A.G., 1979. Geowissenschaftliche Probleme bei der Endlagerung radioaktiver Substanzen in Salzdiapiren Norddeutschlands. *Geologische Rundschau*, 68, 1076-1106.
- HERRMANN, A.G., 1980. Geochemische Prozesse in marinen Salzablagerungen: Bedeutung und Konsequenzen für die Endlagerung radioaktiver Substanzen in Salzdiapiren. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 131, 433-459.
- HERRMANN, A.G., 1981. Grundkenntnisse über die Entstehung mariner Salzlagerstätten. *Der Aufschluss*, 32, 45-72.
- HERRMANN, A.G., 1983. Radioaktive Abfälle. Probleme und Verantwortung. Springer.
- HERRMANN, A.G., SIEWERS, U., HARAZIM, B., USDOWSKI, E., 2003. Kriterien zur Beurteilung von Salzlösungen in den Zechsteinevaporiten Mittel- und Norddeutschlands. *Kali und Steinsalz*, 3, 24-35.
- HERRMANN, A.G., RÖTHEMEYER, H., 1998. Langfristig sichere Deponien. Springer.
- VAN'T HOFF, J.H., 1912. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen insbesondere des Stassfurter Salzlagers. Precht, H. und Cohen, E., Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.
- JÄNECKE, E., 1923. Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.Ges., Braunschweig.

- KEESMANN, S., NOSECK, U., BUHMANN, D., FEIN, E., SCHNEIDER, A., 2005. Modellrechnungen zur Langzeitsicherheit von Endlagern in Salz- und Granitformationen. GRS–206.
- KÜHN, R., 1963. Rubidium als geochemisches Leitelement bei der lagerstättenkundlichen Charakterisierung von Carnalliten und natürlichen Salzlösungen. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 5, 107-115.
- KÜHN, R., 1972. Zur Kenntnis der Rubidiumgehalte von Kalisalzen ozeanischer Salzlagerstätten nebst einigen lagerstättenkundlichen Ausdeutungen. Geologisches Jahrbuch, 90, 127-220.
- MATTENKLOTT, M., 1994. Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen Kriterien für die Genese mariner Evaporite. Dissertation, TU Clausthal.
- MCINTIRE, W.L., 1963. Trace element partition coefficient – a review of theory and applications to geology. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1209-1264.
- PARKHURST, D.L., 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. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259.
- PITZER, K.S., 1991. Activity coefficients in electrolyte solutions. CRC Press, Boca Raton.
- PITZER, K.S., 1987. A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. Reviews in Mineralogy, 17, 97-142.
- REICHERT, J., 1966. Verteilung anorganischer Fremdionen bei der Kristallisation von Alkalichloriden. Contr. Mineral. and Petrol., 13, 134-160.
- ROLLINSON, H.R., 1993. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Longman, Harlow.
- SCHMIDT, K.H., BOTTAZZI, P., VANNUCCI, R., MENGEL, K., 1999. Trace element partitioning between phlogopite, clinopyroxene and leucite lamproite melt. Earth and Planet. Sci. Lett., 168, 287-299.
- SCHOCK, H.H., 1966. Bestimmung sehr kleiner Verteilungskoeffizienten von Cs, Na und Ba zwischen Lösungen und KCl-Einkristallen mit Hilfe radioaktiver Isotope. Contr. Mineral. and Petrol., 13, 161-180.

- SCHOCK, H.H, PUCHELT, H., 1971. Rubidium and cesium distribution in salt minerals – I. Experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 307-317.
- SHAW, D.M., 1970. Trace element fractionation during anatexis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 237-243.
- SIEMANN, M.G., 1995. Geochemische Untersuchungen zur Entstehung der salinaren Lösungen im Bereich "Bunte Firste" der Grube Marie im Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben. Dissertation, TU Clausthal.
- SIEMANN, M.G., SCHRAMM, M., 2002. Henry's and non-Henry's law behavior of Br in simple marine systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1387-1399.
- STEIGER, M., LINNOW, K., GÜLKER, G., EL JARAD, A., BRÜGGERHOFF, S., KIRCHNER, D., 2008. Hydration of $MgSO_4 \cdot H_2O$ and generation of stress in porous materials. *Crystal Growth & Design*, 8 (1), 336-343.
- USDOWSKI, E., 1973. Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen. *Contr. Mineral. and Petrol.* 38, 177-195.
- USDOWSKI, E., 1975. *Fraktionierung der Spurenelemente bei der Kristallisation.* Springer.
- USDOWSKI, E., DIETZEL, M., 1998. *Atlas and Data of Solid/Solution Equilibria of Marine Evaporites.* Springer.
- VOIGT, W., VOIGT, H. & JOCKEL, A., 2001. Lösungsprozesse im carnallitischen Salzgebirge - Geochemische Modellierung und praktische Bedeutung. *Exkursionsführer und Veröffentlichungen der GW*, 6-23.
- Vorhabensbeschreibung zur Bildung einer Forschungsplattform. Entsorgungsoption für radioaktive Reststoffe: Interdisziplinäre Analysen und Entwicklung von Bewertungsgrundlagen. Eingereicht am 11.07.2012, aktualisiert am 18.09 2013. Verbundprojekt von Mitgliedern der NTH und Partnerinstituten von KIT, FU Berlin, CAU und rificare (Unterauftragsnehmer). Unter: http://www.entria.de/fileadmin/entria/pdf/Vorhabenbeschreibung_ENTRIA.pdf [abgerufen am: 18.5.2015].

Anhang

Anhang I	Haupt- und Spurenelementanalysen	74
Anhang II	Umgerechnete Hauptkomponenten und berechneter Mineralbestand	108
Anhang IV	Spurenelementkonzentrationen der Versuche	131
Anhang V	Kurzbeschreibung des Programmes „i11norm“	131

Anhang I Haupt- und Spurenelementanalysen

Tabelle 22 Haupt- und Spurenelementanalysen der durchgeführten Experimente. Im Oberenteil stehen die Festkörperanalysen (FKA), gekennzeichnet durch die Mineralnahmen und die qualitativen RDA Ergebnisse. Die zugehörigen unten stehenden Lösungsanalysen (LA), sind so angeordnet, dass wenn mehr als eine FKA aus einer Lösung beprobt wurde, die LA unter der ersten FKA steht. QinS – Lage der Lösung im quinären System.

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1
Probe	sy-1a-25-9-3-15	sy-2a-25-3-3-15	sy-2b-25-3-3-15	ka-2a-25-9-3-15	ka-2b-25-9-3-15
T (°C)	25	25	25	25	25
RDA	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy
Na	0,38	0	0	0	0,04
K	49,0	49,8	48,5	48,2	47,7
Ca	0,01	0	0	0,02	0,03
Mg	0,17	0,25	0,23	0,53	0,55
Cl	46,4	46,1	45,2	44,9	44,6
Br	0,1	0,1	0,1	0,08	0,07
SO4	0,71	0,76	0,78	1,61	1,69
Summe	96,8	97,0	94,8	95,3	94,7
Li	2,8	2,48	2,02	1,85	2,04
B	7,83	8,02	8,53	0,26	1,45
Co	2,19	1,15	1,35	1,16	1,16
Ni	10,9	6,11	6,89	5,79	5,73
Zn	3,83	1,81	2,47	1,63	2,17
Br	1301	1191	1219	971	996
Rb	22,1	19,8	21,0	24,0	24,7
Cs	0,23	0,27	0,27	0,47	0,56
QinS	sy	sy		ka	
Na	2,9	0,03		0,02	
K	3,53	5,41		2,91	
Ca	0,01	0,02		0,02	
Mg	3,98	6,55		8,94	
Cl	17,8	21,6		23,5	
Br	0,14	0,15		0,11	
SO4	1,82	2,98		6,75	
Summe	30,2	36,8		42,3	
Li	69,2	55,2		42,6	
B	167	145		104	
Co	20,2	16,0		12,4	
Ni	88,5	70,4		55	
Zn	60,0	48,3		38,3	
Br	1594	1235		977	
Rb	17,3	13,7		10,3	
Cs	2,91	2,23		1,76	
K/Mg atomar	0,55	0,51	0,51	0,2	0,2

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 2	Sylvin 1	Sylvin 2	Sylvin 2	Sylvin 2
Probe	sy1s-27-5	sy-1b	sy-1sa-21-8	sy-1sb-21-8	sy-1sc-21-8
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	66% Ha, 34% sy	100% sy	75% Sy, 25% Ha	75% Sy, 25% Ha	75% Sy, 25% Ha
Na	30,0	0,63	7,52	3,58	11,9
K	11,7	47,8	39,6	45,5	30,8
Ca	0,02	0	0,02	0,02	0,02
Mg	0,08	0,56	0,18	0,18	0,16
Cl	57,7	45,2	48,9	48,3	47,6
Br	0,03	0,1	0,11	0,11	0,08
SO4	0,5	1,29	0,56	0,59	0,57
Summe	100	95,6	96,9	98,3	91,1
Li	0,62	7,38	3,4	2,95	2,45
B	1,54	7,22	5,64	5,2	4,3
Co	0,68	2,77	1,65	1,66	1,13
Ni	2,77	12,7	6,39	7,48	3,99
Zn	0,14	3,96	3,13	2,79	2
Br	337	1256	1388	1421	1009
Rb	3,47	16,4	20,2	21,4	14,3
Cs	0,03	0,51	0,2	0,19	0,15
QinS	sy	sy	sy		
Na	2,94	1,38	2,37		
K	3,91	2,9	4,03		
Ca	0,01	0,01	0,01		
Mg	6,14	8,24	8,7		
Cl	23,6	25,0	29,5		
Br	0,13	0,12	0,33		
SO4	2,76	5,47	4,01		
Summe	39,5	43,2	48,9		
Li	53,5	58,9	126		
B	104	117	249		
Co	15,4	18,9	31,1		
Ni	59,0	80,7	128		
Zn	43,5	55,8	98,1		
Br	1150	1315	2523		
Rb	11,8	14,1	24,7		
Cs	1,96	2,4	4,66		
K/Mg atomar	0,4	0,22	0,29	0,29	0,29

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1
Probe	sy-2-35-27-11	sy-2s-35-27-11	sy-2sa-35-29-1	sy-2sb-35-29-1	sy-2a-35-29-1
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy
Na	0,03	0	0	0	0
K	49,7	49,5	50,4	49,6	48,4
Ca	0,01	0,01	0	0,07	0
Mg	0,27	0,32	0,25	0,21	0,57
Cl	46,6	46,4	46,5	46,2	45,1
Br	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07
SO4	0,65	0,7	0,53	0,55	1,67
Summe	97,3	97,0	97,7	96,6	95,8
Li	2,59	2,18	1,48	1,74	1,83
B	4,16	4,1	4,26	4,08	4,66
Co	1,09	0,88	0,55	0,63	2,19
Ni	5,29	4,22	2,46	2,99	9,79
Zn	2,39	2,03	1,93	2,2	1,64
Br	1055	982	865	870	968
Rb	17,8	14,2	13,0	12,7	16,7
Cs	0,24	0,17	0,08	0,09	0,14
QinS	sy	sy	sy		sy
Na	0,03	0,03	0,02		0,02
K	4,02	4,02	3,75		2,6
Ca	0,01	0,01	0,02		0,01
Mg	7,28	7,28	7,42		8,73
Cl	22,1	22,1	22,4		25,8
Br	0,13	0,13	0,13		0,15
SO4	3,25	3,25	3,34		2,96
Summe	36,8	36,8	37,1		40,2
Li	71,6	59,5	66,8		73,4
B	143	121	128,7		143,0
Co	21,2	17,0	17,6		20,3
Ni	90,8	69,8	68,9		83,7
Zn	60,5	50,2	55,1		60,9
Br	1391	1199	1239,8		1313,1
Rb	15,4	13,4	13,9		14,4
Cs	2,65	2,19	2,5		2,75
K/Mg atomar	0,34	0,34	0,31	0,31	0,19

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 2	Sylvin 2	Sylvin 1	Sylvin 1
Probe	sy-2b-35-29-1	sy-1a-35-26-2-15	sy-1b-35-26-2-15	sy-2sa-35-13-415	sy-2sb-35-13-415
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	100% sy	60% h, 40% sy	60% h, 40% sy	100% sy	100% sy
Na	0	22,2	11,7	0	0
K	48,7	21,7	33,5	49,3	49,3
Ca	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02
Mg	0,57	0,38	0,69	0,21	0,18
Cl	45,3	55,9	51,3	46,7	46,3
Br	0,07	0,09	0,12	0,07	0,07
SO4	1,82	0,7	0,82	0,57	0,58
Summe	96,5	100,89	98,2	96,8	96,4
Li	2,21	6,27	5,16	1,93	1,61
B	4,62	7,72	7,44	2,89	3,87
Co	2,79	3,71	3,19	1,62	0,91
Ni	12,14	13,4	12,5	9,26	4,68
Zn	1,92	6,22	8,78	1,9	1,48
Br	891	1031	1330	1001	986
Rb	16,0	16,3	22,3	14,8	14,4
Cs	0,18	0,41	0,38	0,12	0,11
QinS	sy	sy		sy	
Na	0,02	1,53		0,03	
K	2,6	2,9		2,15	
Ca	0,01	0,01		0,01	
Mg	8,73	7,9		8,27	
Cl	25,8	25,3		24,1	
Br	0,15	0,27		0,14	
SO4	2,96	3,66		2,34	
Summe	40,2	41,6		37,0	
Li	73,4	120,9		57,2	
B	143,0	292,1		142,2	
Co	20,3	34,3		17,4	
Ni	83,7	150,9		73,4	
Zn	60,9	103,6		52,4	
Br	1313,1	2571,2		1296,5	
Rb	14,4	25,6		14,1	
Cs	2,75	4,79		2,44	
K/Mg atomar	0,19	0,23	0,23	0,16	0,16

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 2	Sylvin 2
Probe	sy-2a-55-27-11	KCl-55-27-11	KCl-55-27-11	sy-1a-55-29-1	sy-1b-55-29-1
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	100% sy	100% sy	100% sy	65% ha, 35% sy	65% ha, 35% sy
Na	0	0	0	18,5	21,4
K	46,6	49,6	51,5	25,7	21,7
Ca	0,01	0,02	0,03	0	0
Mg	0,37	0,04	0,03	0,06	0,07
Cl	44,0	46,1	47,8	52,6	53,4
Br	0,07	0,12	0,14	0,08	0,06
SO4	0,73	0,5	0,49	0,58	0,57
Summe	91,7	96,3	100,0	97,5	97,2
Li	2,36	3,49	1,74	1,01	1,24
B	4,65	5,37	1,4	4,67	4,96
Co	0,98	1,8	0,63	6,03	6,41
Ni	4,6	7,41	6,01	48,22	51,35
Zn	2,03	5,75	2,04	1,81	1,72
Br	905	1485	1848	669	1028
Rb	13,6	12,4	15,4	10,2	15,4
Cs	0,26	0,16	0,08	0,14	0,15
QinS	sy	KCl		sy	
Na	0,03	0,06		2,59	
K	2,15	16,8		3,86	
Ca	0,01	0,01		0,02	
Mg	8,27	0,02		6,12	
Cl	24,1	15,6		23,5	
Br	0,14	0,27		0,23	
SO4	2,34	0,24		2,81	
Summe	37,0	33,0		39,2	
Li	57,2	156,5		112,6	
B	142,2	287,6		214,3	
Co	17,4	31,8		26,2	
Ni	73,4	125,8		84,6	
Zn	52,4	101,1		89,5	
Br	1296,5	2938,5		2216,6	
Rb	14,1	35,2		21,2	
Cs	2,44	5,96		4,19	
K/Mg atomar	0,45	-	-	1,2	0,39

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1
Probe	sy-2a-55-29-1	sy-2b-55-29-1	kcl-a-55-29-1	kcl-b-55-29-1	sy-2-55-24-2-15
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy
Na	0,15	0	0	0,05	0
K	50,8	50,7	49,5	50,7	50,9
Ca	0	0	0	0	0
Mg	0,08	0,08	0	0	0,24
Cl	47,0	46,8	45,6	46,7	47,9
Br	0,06	0,06	0,12	0,1	0,09
SO4	0,53	0,51	0,47	0,48	0,75
Summe	98,7	98,2	95,7	98,1	99,9
Li	0,84	0,32	6,9	0,77	2,41
B	1,9	0,7	8,69	1,71	3,13
Co	0,38	0,16	3	0,74	1,2
Ni	2,01	1,33	11,7	2,94	6,07
Zn	2,64	2,79	8,54	2,44	2,08
Br	888	853	1600	1317,1	1386,9
Rb	12,4	11,9	13,6	10,5	24,6
Cs	0,07	0,04	0,28	0,05	0,38
QinS	sy		KCl		sy
Na	0,02		0,05		0,03
K	4,83		16,9		4,43
Ca	0,02		0,01		0,01
Mg	7,01		0		7,33
Cl	22,9		15,7		23,3
Br	0,12		0,26		0,15
SO4	3,23		0,25		3,37
Summe	38,1		33,2		38,6
Li	55,6		161,2		66,4
B	110,0		288,0		155
Co	13,7		23,5		19,2
Ni	48,6		103,6		82,9
Zn	44,6		75,8		58,0
Br	1040,0		2775,5		1438
Rb	11,7		32,2		16,1
Cs	2,03		5,99		2,67
K/Mg atomar	0,43	0,43	-	-	0,38

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1	Sylvin 1
Probe	la-2a-83-3-3-15	la-2b-83-3-3-15	sy-2a-83-27-2-15	sy-2b-83-27-2-15
T (°C)	83	83	83	83
RDA	100% sy	100% sy	100% sy	100% sy
Na	0	0	0,03	0,04
K	50,5	49,0	49,0	50,2
Ca	0	0	0,01	0
Mg	0,35	0,26	0,22	0,18
Cl	46,5	45,1	46,1	47,1
Br	0,09	0,08	0,07	0,07
SO4	1,69	1,59	0,56	0,54
Summe	99,1	96	96,0	98,1
Li	1,42	1,37	1,9	1,35
B	9,6	7,52	4,22	3,26
Co	4,07	3,82	0,81	0,63
Ni	16,2	17,6	5,86	5,17
Zn	1,93	2,24	1,61	0,88
Br	1040,0	1009,1	852,1	841,8
Rb	12,1	11,7	12,3	12,0
Cs	0,32	0,29	0,13	0,13
QinS	lg		sy	
Na	0		0,02	
K	9,03		6,86	
Ca	0,01		0,01	
Mg	2,98		4,27	
Cl	13,4		18,0	
Br	0,01		0	
SO4	4,83		0,75	
Summe	30,2		29,9	
Li	56,8		44,4	
B	137		110	
Co	13,8		11,9	
Ni	54,5		41,7	
Zn	46,1		38,0	
Br	1330		1067	
Rb	16,5		12,8	
Cs	2,3		1,81	
K/Mg atomar	1,88	1,88	1	1

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Sylvin 1	Sylvin 2	Halit 3
Probe	sy-2c-83-27-2-15	sy-1a-83-25-3-15	sy-1b-83-25-3-15
T (°C)	83	83	83
RDA	100% sy	91% sy, 9% ha	91% sy, 9% ha
Na	0,04	4,27	37,3
K	48,8	42,4	0,22
Ca	0	0,01	0,01
Mg	0,22	0,66	0,06
Cl	45,7	48,4	58,6
Br	0,07	0,07	0,01
SO4	0,54	0,5	0,48
Summe	95,3	96,3	96,7
Li	1,81	1,5	0,26
B	4,33	4,44	1,16
Co	1,06	0,5	0,23
Ni	9,4	2,15	1,53
Zn	1,6	1,32	0,17
Br	829,9	878,5	94,6
Rb	11,8	19,2	0,57
Cs	0,13	0,66	0,05
QinS	sy	sy	sy
Na	0,02	0,62	0,62
K	6,86	1,88	1,88
Ca	0,01	0,01	0,01
Mg	4,27	9,93	9,93
Cl	18,0	30,3	30,3
Br	0	0,19	0,19
SO4	0,75	1,97	1,97
Summe	29,9	44,9	44,9
Li	44,4	98,4	98,4
B	110	235	235
Co	11,9	27,2	27,2
Ni	41,7	91,9	91,9
Zn	38,0	87,3	87,3
Br	1067	2009	2009
Rb	12,8	5,72	5,72
Cs	1,81	2,06	2,06
K/Mg atomar	1	0,12	0,12

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 1	Carnallit 2	Carnallit 2	Carnallit 2	Carnallit 1
Probe	c-1a-25-6-3-15	c-1b-25-6-3-15	c-1c-25-6-3-15	c-2a-25-15-3-15	c-2b-25-15-3-15
T (°C)	25	25	25	25	25
RDA	100% c	100% c	100% c	100% c	100% c
Na	1,07	1,89	0,33	0	0,04
K	12,5	12,0	12,2	12,3	12,0
Ca	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Mg	8,7	8,51	8,78	8,93	8,91
Cl	38,4	38,6	37,3	36,7	36,8
Br	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05
SO4	0,51	0,5	0,51	0,49	0,55
Summe	61,2	61,6	59,2	58,4	58,4
Li	1,57	1,24	2,18	1,6	4,31
B	7,14	2,19	4,83	0	6,06
Co	2,16	2,07	2,38	2,32	2,88
Ni	15,2	14,8	15,6	16,0	19,1
Zn	1,29	0,66	1,64	1,82	3,2
Br	544,0	538,1	548,9	533,8	570,3
Rb	135,8	123,5	128,5	130,3	122,0
Cs	12,6	11,3	12,0	11,0	10,9
QinS	c			c	
Na	0,87			0,02	
K	1,41			1,49	
Ca	0,02			0,01	
Mg	9,15			8,88	
Cl	28,5			26,5	
Br	0,1			0,09	
SO4	0,82			0,78	
Summe	40,8			37,8	
Li	39,1			36,6	
B	91,1			89,3	
Co	11,6			10,8	
Ni	50,7			47,4	
Zn	34,5			33,2	
Br	898			838	
Rb	6,46			7,4	
Cs	1,26			1,42	
K/Mg atomar	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 3	Carnallit 3	Carnallit 1	Carnallit 2	Carnallit 1
Probe	ki-1a-25-13-4-15	ki-1b-25-13-4-15	c1a-g-22-4	c1a-22-4	c1b-15-5
T (°C)	25	25	35	35	35
RDA	50% ha, 46% c, 4% sy	50% ha, 46% c, 4% sy	100% c	100% c	91% C, 9% sy
Na	10,6	12,0	0,04	4,24	0,58
K	8,23	7,05	13,0	11,9	13,6
Ca	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03
Mg	6,59	6,43	8,57	8,77	9,2
Cl	38,2	37,3	37,1	42,5	40,2
Br	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04
SO4	6,95	9,06	0,48	0,53	0,51
Summe	70,7	71,8	59,3	68,0	64,1
Li	1,48	1,6	0,77	2	2,17
B	2,32	3,04	6,27	5,11	4,3
Co	1,59	1,77	1,39	1,38	2,05
Ni	9,91	10,5	10,8	8,09	13,3
Zn	1,28	1,55	0,48	1,84	1,62
Br	343,8	310,2	544	359	518
Rb	280,9	237,3	53,4	36,0	137
Cs	24,8	21,2	9,94	6,73	10,4
QinS	ks		c		c
Na	0,26		0,56		0,82
K	0,18		0,58		1,52
Ca	0,01		0,01		0,01
Mg	11,2		12,2		9,05
Cl	30,1		35,6		28,2
Br	0,1		0,14		0,1
SO4	3,91		1,62		0,96
Summe	45,7		50,7		40,7
Li	38,0		48,9		40,7
B	96,9		93,0		79,9
Co	11,8		14,6		12,7
Ni	50,1		56,6		49,3
Zn	34,5		40,0		34,1
Br	915		983,6		895,6
Rb	1,73		0,96		4,59
Cs	0,88		0,55		1,12
K/Mg atomar	0,01	0,01	0,03	0,03	0,1

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 2	Carnallit 2	Carnallit 2	Carnallit 3	Carnallit 1
Probe	c-23-6	c1-da-15-8	c1-db-15-8	c1-ka-15-8	c1-ka-15-7
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	100% c				
Na	0,5	0,09	0,08	0,68	0,35
K	11,6	11,9	14,1	12,3	13,5
Ca	0	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg	8,61	8,33	10,35	8,91	8,6
Cl	35,4	35,2	42,6	38,5	37,8
Br	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04
SO4	0,09	0,49	0,52	0,52	0,57
Summe	56,2	56,0	67,7	61,0	60,8
Li	3,94	1,59	3,25	3,59	1,02
B	5,79	4,83	8,21	8,56	2,52
Co	2,43	1,92	2,54	2,46	1,62
Ni	14,5	13,2	16,5	15,3	12,9
Zn	2,84	1,49	2,85	3,3	0,85
Br	505	468	619	524	481
Rb	106	106	111	121	123
Cs	9,46	11,6	12,2	11,3	10,1
QinS	c	c		c	c
Na	0,82	0,76		0,85	0,91
K	1,51	1,32		1,59	1,61
Ca	0,01	0,01		0,01	0,01
Mg	9,08	9,56		8,98	9,14
Cl	28,4	29,4		28,1	28,6
Br	0,1	0,1		0,09	0,1
SO4	0,96	1,03		0,95	0,96
Summe	40,8	42,2		40,6	41,4
Li	36,2	47,0		41,9	42,2
B	74,1	92,8		86,1	88,3
Co	12,2	13,1		12,2	12,4
Ni	51,7	54,1		50,2	51,3
Zn	36,8	39,1		35,9	36,5
Br	836,1	970,3		895,8	907,6
Rb	4,5	4		5,44	5,75
Cs	1,12	1,16		1,28	1,31
K/Mg atomar	0,1	0,09	0,09	0,11	0,11

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 2	Carnallit 1	Carnallit 1	Carnallit 1	Carnallit 1
Probe	c1-kb-15-7	c-1ka-35-29-1	c-1kb-35-29-1	c-1a-35-29-1	c-1b-35-29-1
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA		100% c	100% c	100% c	100% c
Na	0,2	0,61	0,05	0,05	0,79
K	14,3	13,1	13,3	13,2	13,0
Ca	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03
Mg	8,51	8,81	8,83	8,82	8,69
Cl	38,3	38,5	37,8	37,8	38,0
Br	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
SO4	0,49	0,47	0,47	0,48	0,48
Summe	61,9	61,6	60,6	60,4	61,0
Li	1,39	0,82	0,6	0,83	1,08
B	3,21	4,39	2,47	2,29	2,07
Co	1,71	1,52	1,53	1,39	1,8
Ni	12,3	11,5	12,3	11,8	13,3
Zn	1,34	0,54	1,84	1,58	0,98
Br	477	452	404	427	512
Rb	136	110	103	72,8	102
Cs	11,7	11,2	11,3	9,14	11,6
QinS	c	c		c	
Na	0,91	0,68		0,68	
K	1,61	1,24		1,14	
Ca	0,01	0,02		0,02	
Mg	9,14	8,82		9,51	
Cl	28,6	27,5		28,7	
Br	0,1	0,09		0,1	
SO4	0,96	0,96		1,02	
Summe	41,4	39,3		41,2	
Li	42,2	44,3		48,1	
B	88,3	85,8		92,7	
Co	12,4	12,2		13,2	
Ni	51,3	49,6		53,5	
Zn	36,5	36,2		39,4	
Br	907,6	833,0		892,3	
Rb	5,75	2,8		2,78	
Cs	1,31	1,03		1,01	
K/Mg atomar	0,11	0,09	0,09	0,07	0,07

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 2	Carnallit 2	Carnallit 1	Carnallit 1	Carnallit 2
Probe	c-1ka-35-13-4-15	c-1kb-35-13-4-15	c-1da-35-13-4-15	c-1db-35-13-4-15	c-1dc-35-13-4-15
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	78%c, 22% ha	78%c, 22% ha	100% c	100% c	100% c
Na	3,13	2,91	0,33	0,33	0,3
K	11,8	12,0	12,7	12,5	12,7
Ca	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Mg	8,25	8,24	8,86	8,73	8,96
Cl	39,7	39,7	37,9	37,6	38,3
Br	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
SO4	0,53	0,47	0,49	0,49	0,48
Summe	63,5	63,4	60,3	59,7	60,8
Li	0,85	0,11	1,15	1,16	0,98
B	1,51	0,43	1,86	2,05	2,28
Co	1,37	1,11	1,53	1,57	1,67
Ni	11,2	9,98	12,2	12,8	13,1
Zn	0,77	0,12	1,17	1,34	0,81
Br	477	511	522	540	552
Rb	101	68,5	90,27	94,1	98,0
Cs	12,2	11,5	11	11,4	10,1
QinS	c		c		
Na	0,63		0,65		
K	0,94		1,02		
Ca	0,01		0,01		
Mg	9,98		9,65		
Cl	29,9		29,1		
Br	0,11		0,1		
SO4	1,09		1,05		
Summe	42,6		41,6		
Li	43,9		43,0		
B	109,2		108,3		
Co	13,3		13,0		
Ni	56,0		55,1		
Zn	39,9		38,9		
Br	1023,8		1004,0		
Rb	1,39		2,23		
Cs	0,82		0,93		
K/Mg atomar	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 1	Carnallit 1	Carnallit 1	Carnallit 1	Carnallit 1
Probe	c1-55-27-11	c1-55-27-11	c1-55-27-11	c1-55-27-11	c-1a-55-29-1
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	86% C, 10% Ha, 4% sy	86% C, 10% Ha, 4% sy	86% C, 10% Ha, 4% sy	86% C, 10% Ha, 4% sy	C 98%, 2% sy
Na	0,26	1	0,26	1	0,21
K	12,3	12,8	12,3	12,8	13,0
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08
Mg	8,78	8,55	8,78	8,55	8,91
Cl	37,3	38,1	37,3	38,1	37,8
Br	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05
SO4	0,54	0,54	0,54	0,54	0,48
Summe	59,2	61,0	59,2	61,0	60,5
Li	6,3	5,08	6,61	4,95	2,44
B	10,9	6,27	11,3	5,78	5,31
Co	2,69	2,31	2,7	2,38	1,36
Ni	18,8	17,5	18,8	17,8	12,4
Zn	5,27	4,19	5,28	4,21	1,8
Br	758	734	769	744	620
Rb	117	122	116	120	117
Cs	11,9	11,7	11,7	11,5	12,4
QinS	c			c	
Na	0,69			0,69	
K	1,57			1,57	
Ca	0,01			0,01	
Mg	9,18			9,18	
Cl	28,4			28,4	
Br	0,13			0,13	
SO4	0,98			0,98	
Summe	41,0			41,0	
Li	61,8			61,8	
B	130,5			130,5	
Co	18,0			18,0	
Ni	74,2			74,2	
Zn	52,7			52,7	
Br	1260,0			1260,0	
Rb	6,47			6,47	
Cs	1,64			1,64	
K/Mg atomar	0,11	0,11	0,11	0,11	0,1

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 1	Carnallit 3	Carnallit 3	Carnallit 1	Carnallit 1
Probe	c-1b-55-29-1	c-2a-55-3-3-15	c-2b-55-3-3-15	c-1a-55-f-19-3-15	c-1b-55-f-19-3-15
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	C 98%, 2% sy	56% c, 44% bi	64% c, 36% bi	100% C	100% C
Na	0,77	1,05	2,61	0,81	0,47
K	13,1	9,95	9,29	12,9	12,8
Ca	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Mg	8,5	8,98	9,23	8,87	8,84
Cl	37,9	35,9	38,3	38,1	37,9
Br	0,05	0,08	0,09	0,06	0,06
SO4	0,47	0,68	0,74	0,51	0,49
Summe	60,9	56,7	60,3	61,2	60,6
Li	1,79	20,0	21,5	3,27	2,01
B	3,25	19,9	24,7	7,31	4,4
Co	1,5	2,97	2,96	2,45	1,46
Ni	14,2	36,8	38,1	15,6	14,2
Zn	1,47	6	5,93	3,45	1,94
Br	679	933	975	813	811
Rb	125	96,4	78,8	111	109
Cs	11,8	10,5	7,89	10,9	10,4
QinS	c	c		c	
Na	0,69	0,56		0,7	
K	1,57	0,91		1,54	
Ca	0,01	0,01		0,01	
Mg	9,18	10,3		9,42	
Cl	28,4	30,6		29,6	
Br	0,13	0,14		0,13	
SO4	0,98	1,12		1,02	
Summe	41,0	43,6		42,4	
Li	61,8	63,2		54,8	
B	130,5	155,1		140,9	
Co	18,0	18,4		15,4	
Ni	74,2	79,1		62,9	
Zn	52,7	54,1		49,2	
Br	1260,0	1313,6		1240,8	
Rb	6,47	1,92		6,15	
Cs	1,64	1,05		1,62	
K/Mg atomar	0,11	0,06	0,06	0,1	0,1

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Carnallit 1	Carnallit 2	Carnallit 2
Probe	c-2a-83-3-3-15	c-2b-83-3-3-15	c-1b-83-25-3-15
T (°C)	83	83	83
RDA	100% c	100% c	89% c 10% ha 1%sy
Na	0	0	1,53
K	12,9	12,9	12,7
Ca	0,02	0,03	0,02
Mg	9,18	9,76	8,61
Cl	37,5	39,3	38,6
Br	0,05	0,06	0,04
SO4	0,53	0,53	0,48
Summe	60,2	62,5	62,0
Li	1,81	5,32	0,5
B	31,1	13,9	1,38
Co	1,38	1,93	0,31
Ni	7,65	11,5	3,97
Zn	1,26	3,67	0,52
Br	554	620	515
Rb	63,3	56,7	66,6
Cs	5,93	5,86	6
QinS	c		c
Na	0,02		0,69
K	3,33		2,32
Ca	0,02		0,01
Mg	11,6		10,2
Cl	35,8		32
Br	0		0,09
SO4	0,6		0,59
Summe	51,3		45,9
Li	40,2		38,1
B	101,3		100,5
Co	12,1		11,6
Ni	49,9		45,0
Zn	35,7		34,1
Br	907,8		907,2
Rb	4,09		5,18
Cs	1,14		1,2
K/Mg atomar	0,01	0,01	0,18

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kainit 1	Kainit 1	Kainit 2	Kainit 2	Kainit 3
Probe	ka-2a-25-13-4-15	ka-2b-25-13-4-15	ka-2c-25-13-4-15	ka-2d-25-13-4-15	ka-2-35-27-11
T (°C)	25°C	25°C	25°C	25°C	35°C
RDA	100% ka	100% ka	100% ka	100% ka	100% Ka
Na	0,03	0,03	0,03	0,03	0
K	14,4	14,4	13,4	13,6	15,8
Ca	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02
Mg	9,99	9,96	10,1	10,1	9,67
Cl	15,4	16,0	16,1	15,8	17,2
Br	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04
SO4	36,9	36,1	35,5	36,1	34,5
Summe	76,7	76,5	75,2	75,7	77,2
Li	3,55	3,92	5,83	5,23	2,22
B	5,41	5,81	10,0	10,4	4,63
Co	14,2	14,1	14,4	14,5	17,9
Ni	25,5	25,8	28,0	28,1	29,9
Zn	3,13	3,36	4,93	4,38	2,17
Br	376	389,5	435,6	412,5	313,3
Rb	16,4	17,0	12,0	13,3	15,3
Cs	0,53	0,75	0,71	0,79	0,21
QinS	k				k
Na	0,03				0,03
K	1,79				2,06
Ca	0,01				0,01
Mg	9,75				9,1
Cl	26,4				25,3
Br	0,13				0,13
SO4	4,95				4,43
Summe	43,1				41,1
Li	50,2				55,9
B	123,1				117
Co	14,0				14,4
Ni	62,3				64,2
Zn	46,5				47,6
Br	1144,8				1145
Rb	7,09				11,0
Cs	1,72				2,07
K/Mg atomar	0,18	0,14	0,11	0,11	0,11

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kainit 3	Kainit 1	Kainit 2	Kainit 2	Kainit 1
Probe	ka-2-35-27-11	ka-1b-35-27-11	ka-1ba-35-10-2-15	ka-1bb-35-10-2-15	ka-2a-35-10-2-15
T (°C)	35°C	35°C	35°C	35°C	35°C
RDA	100% Ka	96% ka, 4% ha	56% ka, 44% ha	56% ka, 44% ha	100% Ka
Na	0	1,24	4,72	0,17	0
K	37,8	13,7	13,0	14,5	15,0
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Mg	3,68	9,4	8,71	10,3	10,0
Cl	38,1	15,1	20,2	14,5	13,8
Br	0,08	0,03	0,02	0,02	0,02
SO4	10,1	36,1	34,1	39,0	38,7
Summe	89,7	75,6	80,7	78,5	77,6
Li	1,45	1,78	2,96	2,03	0,41
B	3,26	3,86	5,55	4,09	2,05
Co	19,0	17,1	17,5	18,7	17,1
Ni	31,8	42,3	54,7	55	27,1
Zn	1,36	2,36	2,91	2,49	0,41
Br	306,6	256,6	180,9	197,3	358,8
Rb	14,9	13,8	12,4	14,0	13,1
Cs	0,13	0,12	0,16	0,14	0,08
QinS	k	k	k		k
Na	0,03	1,58	1,66		0,02
K	2,06	2,03	2,05		1,97
Ca	0,01	0,01	0,01		0,02
Mg	9,1	7,08	7,74		8,09
Cl	25,3	21,2	23,5		22,4
Br	0,13	0,09	0,1		0,11
SO4	4,43	4,76	4,93		4,28
Summe	41,1	36,7	40,0		36,9
Li	55,9	48,3	49,0		56,0
B	117	101	92,8		108
Co	14,4	12,9	12,3		13,8
Ni	64,2	56,7	53,4		61,2
Zn	47,6	41,2	40,0		46,3
Br	1145	1007	930		1049
Rb	11,0	9,82	9,27		10,2
Cs	2,07	1,79	1,89		2,14
K/Mg atomar	0,11	0,18	0,16	0,16	0,15

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kainit 1	Kainit 3	Kainit 3	Kainit 2	Kainit 1
Probe	ka-2b-35-10-2-15	ka-2a-35-13-4-15	ka-2b-35-13-4-15	ka-1ba-35-13-4-15	ka-1bb-35-13-4-15
T (°C)	35°C	35°C	35°C	35°C	35°C
RDA	100% Ka	100% Ka	100% Ka	92% ka, 8% ha	92% ka, 8% ha
Na	0	0,03	0,03	6,11	0,54
K	15,0	13,1	13,2	12,2	14,7
Ca	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	10,1	10,1	10,1	8,55	10,1
Cl	13,9	16,0	16,2	22,0	14,9
Br	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03
SO4	39,0	34,6	35,1	32,1	39,0
Summe	78,1	74,0	74,8	81	79,3
Li	0,39	12,3	11,9	3,55	1,04
B	2,37	15,7	16,0	4,71	4,78
Co	18,1	15,2	15,3	14,6	23,2
Ni	29,3	37,6	37,9	45,0	93,4
Zn	0,45	10,1	10,2	3,51	2,8
Br	413,7	520,7	528	296	285
Rb	13,9	16,9	17,2	13,0	15,3
Cs	0,09	0,55	0,55	0,21	0,08
QinS	k	k		k	
Na	0,02	0,03		1,4	
K	1,97	1,9		1,86	
Ca	0,02	0,01		0,01	
Mg	8,09	8,81		7,71	
Cl	22,4	24,1		23,1	
Br	0,11	0,13		0,11	
SO4	4,28	4,0		4,42	
Summe	36,9	39,0		38,6	
Li	56,0	52,0		164	
B	108	130		421	
Co	13,8	13,8		50,6	
Ni	61,2	64,2		227	
Zn	46,3	47,3		168	
Br	1049	1205		3984	
Rb	10,2	11,0		40,9	
Cs	2,14	2,24		7,97	
K/Mg atomar	0,15	0,13	0,13	0,15	0,15

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kainit 1	Kainit 1	Kainit 2	Kainit 3	Kainit 1
Probe	ka-1a-55-10-2-15	ka-1b-55-10-2-15	ka-1c-55-10-2-15	ka-1d-55-10-2-15	ka-2a-55-10-2-15
T (°C)	55°C	55°C	55°C	55°C	55°C
RDA	Ka 72%, 28% ha	Ka 72%, 28% ha	82% Ka, 18% ha	82% Ka, 18% ha	Ka 100%
Na	20,7	19,8	5,71	3,3	0
K	6,63	7,21	12,1	12,9	14,9
Ca	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04
Mg	4,29	4,88	8,67	9,27	9,85
Cl	38,6	37,6	21,8	19,4	13,8
Br	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
SO4	16,9	18,6	31,8	33,1	38,6
Summe	87,2	88,1	80,1	78,1	77,1
Li	1	1,11	7,9	11,6	1,04
B	3,71	3,29	6,97	8,39	7,83
Co	7,89	7,75	12,8	14,0	17,7
Ni	37,3	29,1	43,4	49,1	67,8
Zn	0,73	1,15	6,35	8,74	1,42
Br	181	197	359	414	260
Rb	7,29	8,12	16,1	17,2	13,7
Cs	0,13	0,14	0,49	0,65	0,07
QinS	k				k
Na	1,5				0,02
K	2,02				1,91
Ca	0,01				0,02
Mg	7,98				8,56
Cl	24,9				24,0
Br	0,12				0,12
SO4	3,97				4,07
Summe	40,5				38,7
Li	57,5				60,8
B	110				118
Co	13,5				14,7
Ni	52,0				61,6
Zn	45,9				49,9
Br	1054				1116
Rb	10,1				10,5
Cs	2,16				2,29
K/Mg atomar	0,16	0,16	0,16	0,16	0,14

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kainit 1	Kainit 1	Kainit 2	Kainit 2	Kainit 2
Probe	ka-2b-55-10-2-15	ka-2a1-55-24-2-15	ka-2b-55-24-2-15	ka-2a1-55-f-17-3-15	ka-2a2-55-f-17-3-15
T (°C)	55°C	55°C	55°C	55°C	55°C
RDA	Ka 100%	100% ka	83% ka, 17% sy	100% ka	100% ka
Na	0	0	0,05	0,03	0,04
K	15,3	15,0	23,7	13,6	14,6
Ca	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
Mg	10,0	10	7,71	10,1	9,98
Cl	14,2	14,2	22,7	16,1	15,1
Br	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03
SO4	39,7	39,4	29,7	35,6	37,7
Summe	79,3	78,5	83,8	75,5	77,5
Li	1,09	3,26	4,16	10,8	7,7
B	8,07	9,03	14,9	23,6	15,2
Co	19,4	15,9	13,3	18,7	22,0
Ni	81,9	26,4	25,1	63,4	81,9
Zn	1,28	1,67	3,25	11,12	7,87
Br	266	300	572	485	376
Rb	14,2	17,8	20,8	17,6	18,3
Cs	0,08	0,08	0,28	0,61	0,49
QinS	k	k		k	
Na	0,02	0,03		0,03	
K	1,91	2,35		3,86	
Ca	0,02	0,01		0,01	
Mg	8,56	9,24		9,59	
Cl	24,0	25,3		24,1	
Br	0,12	0,13		0,12	
SO4	4,07	5,58		9,6	
Summe	38,7	42,7		47,3	
Li	60,8	55,1		54,8	
B	118	133		134	
Co	14,7	14,3		14,3	
Ni	61,6	67,9		64,3	
Zn	49,9	47,6		48,2	
Br	1116	1213		1228	
Rb	10,5	11,5		11,4	
Cs	2,29	2,21		2,31	
K/Mg atomar	0,14	0,16	0,16	0,25	0,25

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kainit 2	Kainit 2	Kainit 3	Kainit 3
Probe	ka-2b1-55-f-17-3-15	ka-2b2-55-f-17-3-15	ki-2a-83-3-3-15	ki-2b-83-3-3-15
T (°C)	55°C	55°C	83°C	83°C
RDA	100% ka	100% ka	Ka 98%, 2% sy	Ka 100%
Na	0,04	0,04	0	0,03
K	14,2	14,5	13,7	13,6
Ca	0,02	0,02	0,04	0,03
Mg	10,2	10,1	10,8	10,8
Cl	15,2	15,4	16,0	13,8
Br	0,04	0,04	0,04	0,03
SO4	36,8	37,4	36,7	40,1
Summe	76,5	77,4	77,3	78,3
Li	8,49	9,25	25,2	22,4
B	8,45	10,5	94,5	92,9
Co	16,3	16,4	3	2,06
Ni	40,0	39,4	36,6	26,0
Zn	8	8,74	0,73	1,27
Br	458	468	410	331
Rb	22,1	22,4	64,6	36,1
Cs	0,66	0,74	3,1	0,53
QinS	k		ks	
Na	0,03		0	
K	3,86		1,69	
Ca	0,01		0,01	
Mg	9,59		8,38	
Cl	24,1		21,7	
Br	0,12		0	
SO4	9,6		5,54	
Summe	47,3		37,3	
Li	54,8		72,4	
B	134		171	
Co	14,3		21,1	
Ni	64,3		77,7	
Zn	48,2		67,2	
Br	1228		1705	
Rb	11,4		6,32	
Cs	2,31		2,3	
K/Mg atomar	0,25	0,25	0,13	0,13

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1
Probe	ka-2a-25k-17-3-15	ka-2b-25k-17-3-15	ka-2c-25k-17-3-15	hx-1aki	ki-1a1-k-17-7
T (°C)	25	25	25	35	35
RDA	69% hx, 17% c, 12% ep, 2% sy	69% hx, 17% c, 12% ep, 2% sy	69% hx, 17% c, 12% ep, 2% sy	Hx 100%	100% hx (22.7?)
Na	0,06	0,03	0,03	0,58	0,09
K	8,31	5,09	12,22	0,02	0,00
Ca	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02
Mg	9,75	9,98	8,87	10,87	10,64
Cl	18,08	10,03	33,07	1,85	0,55
Br	0,03	0,02	0,05	0,00	0,01
SO4	23,73	31,66	4,84	40,05	41,19
Summe	59,98	56,84	59,10	53,38	52,50
Li	1,47	1,11	2,62	2,05	1,08
B	21,75	10,55	8,50	2,77	2,44
Co	6,95	7,80	4,50	9,08	9,10
Ni	51,15	61,46	27,06	51,98	59,01
Zn	1,53	4,52	9,62	1,64	1,11
Br	352,19	210,21	640,89	48,75	30,46
Rb	48,89	20,32	113,71	0,51	0,31
Cs	4,90	2,25	11,72	0,08	0,05
QinS	k			ks	ks
Na	0,03			0,69	0,74
K	1,83			0,54	0,59
Ca	0,01			0,01	0,01
Mg	9,47			9,81	10,6
Cl	25,2			25,8	27,7
Br	0,12			0,10	0,11
SO4	5,77			6,33	6,72
Summe	42,4			43,3	46,5
Li	52,7			48,7	45,4
B	130			95,4	91,8
Co	14,9			15,9	13,0
Ni	62,7			67,6	53,4
Zn	48,9			46,7	38,4
Br	1174			1107	959
Rb	3,27			12,1	9,58
Cs	1,21			1,99	1,71
K/Mg atomar	0,12	0,12	0,120	0,034	0,035

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1
Probe	ki-1a2-k-17-7	ki-1a3-k-17-7	ki-1b1-k-17-7	ki-1b2-k-17-7	ki-1b3-k-17-7
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	100% hx (22.7?)	100% hx (22.7?)	100% hx (22.7?)	100% hx (22.7?)	100% hx (22.7?)
Na	0,04	0,31	0,37	0,09	0,48
K	0,00	0,04	0,00	0,04	0,04
Ca	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01
Mg	10,83	10,64	10,06	10,87	10,70
Cl	0,35	0,79	0,79	0,53	1,52
Br	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SO4	42,08	41,76	39,44	42,49	41,42
Summe	53,33	53,57	50,70	54,05	54,18
Li	0,75	0,55	0,69	1,06	2,32
B	0,99	1,04	1,40	1,74	3,40
Co	9,80	9,35	9,15	11,60	10,05
Ni	63,48	59,80	57,66	70,66	60,62
Zn	0,95	0,47	0,84	1,15	1,93
Br	24,90	20,92	24,02	43,93	50,99
Rb	0,18	0,17	0,17	0,31	0,45
Cs	0,03	0,03	0,03	0,06	0,09
QinS	ks		ks		
Na	0,74		0,78		
K	0,59		0,56		
Ca	0,01		0,01		
Mg	10,6		10,3		
Cl	27,7		26,8		
Br	0,11		0,11		
SO4	6,72		6,59		
Summe	46,5		45,1		
Li	45,4		44,4		
B	91,8		89,5		
Co	13,0		12,7		
Ni	53,4		52,8		
Zn	38,4		37,5		
Br	959		935		
Rb	9,58		9,29		
Cs	1,71		1,65		
K/Mg atomar	0,035	0,035	0,034	0,034	0,034

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Hexakydrit 3	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1	Hexakydrit 1
Probe	hx-r-k-27-11	ki-2a-35-k-29-1	ki-2b-35-k-29-1	ki-2a--35-k-10-2-15	ki-2b-35-k-10-2-15
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	59% ep, 41% hx	100% hx	100% hx	100% hx	100% hx
Na	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Mg	12,62	12,54	8,67	13,90	13,44
Cl	0,19	0,38	0,27	0,45	0,30
Br	0,12	0,01	0,01	0,01	0,01
SO4	50,34	48,18	33,70	54,67	53,37
Summe	63,53	61,12	42,65	69,05	67,14
Li	130,41	0,86	0,70	1,25	0,70
B	142,59	2,09	1,35	5,26	4,64
Co	86,71	14,39	13,90	17,72	16,95
Ni	389,85	79,63	77,62	96,90	92,86
Zn	238,04	0,89	0,80	0,82	0,51
Br	1415,64	40,19	32,97	49,77	42,54
Rb	38,35	0,22	0,12	0,16	0,06
Cs	7,38	0,04	0,03	0,04	0,02
QinS	hx	ks			
Na	0,06	0,02			
K	0,20	0,57			
Ca	0,01	0,02			
Mg	7,76	10,21			
Cl	0,19	25,69			
Br	0,38	0,35			
SO4	30,35	6,12			
Summe	38,95	42,97			
Li	179,05	46,29			
B	346,65	91,75			
Co	41,59	12,62			
Ni	170,74	51,64			
Zn	131,83	37,93			
Br	3485,15	885,30			
Rb	33,27	8,77			
Cs	6,25	1,69			
K/Mg atomar	0,016	0,035	0,035	0,035	0,035

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3
Probe	ki-1a-35k-19-2-15	ki-1b-35k-19-2-15	ki-1a-35-f-19-3-15	ki-1b-35-f-19-3-15	ki-1a-35-f2-24-3-15
T (°C)	35	35	35	35	35
RDA	84% hx, 15% st, 1% ha	84% hx, 15% st, 1% ha	64% hx, 36% pe	64% hx, 36% pe	72,3% hx, 20,8% c, 5,9% ha, 1% sy
Na	3,70	2,31	0,49	0,81	6,11
K	0,08	0,06	0,09	0,06	2,75
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	12,10	11,23	13,26	10,86	9,32
Cl	6,47	5,15	2,96	2,79	18,71
Br	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
SO4	47,51	42,25	49,73	41,28	27,73
Summe	69,88	61,03	66,55	55,82	64,66
Li	1,83	3,51	4,95	3,66	3,98
B	2,87	5,15	3,49	2,58	1,53
Co	9,09	8,53	10,82	9,09	5,49
Ni	62,37	57,69	69,96	58,53	38,73
Zn	1,74	2,86	5,80	2,80	3,42
Br	50,17	80,05	119,86	85,53	230,58
Rb	0,96	1,31	1,59	0,97	73,97
Cs	0,13	0,20	0,27	0,18	6,68
QinS	ks		ks		ks
Na	0,76		0,88		0,35
K	0,56		0,56		0,50
Ca	0,02		0,01		0,01
Mg	10,48		10,63		10,39
Cl	27,15		26,92		26,91
Br	0,10		0,10		0,10
SO4	7,13		7,82		5,53
Summe	46,19		46,92		43,78
Li	39,38		36,88		38,82
B	95,15		94,25		100,38
Co	11,51		11,25		11,43
Ni	50,22		47,91		47,81
Zn	34,45		33,44		35,35
Br	902,54		897,09		929,18
Rb	8,92		8,53		7,05
Cs	1,60		1,60		1,48
K/Mg atomar	0,033	0,033	0,033	0,033	0,030

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3
Probe	ki-1b-35-f2-24-3-15	ki-2na-35-k-21-4-15	ki-2nb-35-k-21-4-15	ki-2qa-35-k-21-4-15
T (°C)	35	35	35	35
RDA	72,3% hx, 20,8% c, 5,9% ha, 1% sy	100% hx +?	100% hx +?	49% pe, 34% hx, 17% c
Na	6,29	0,00	0,00	0,00
K	0,91	1,30	0,74	5,69
Ca	0,02	0,03	0,03	0,02
Mg	9,20	12,18	11,41	10,90
Cl	13,72	6,72	4,86	19,52
Br	0,02	0,02	0,02	0,04
SO4	31,58	41,38	39,48	24,27
Summe	61,74	61,63	56,54	60,45
Li	4,62	6,23	6,01	7,80
B	2,22	8,36	7,78	9,48
Co	6,21	9,68	8,86	4,42
Ni	42,86	63,48	59,77	28,67
Zn	3,85	6,06	5,43	8,41
Br	145,61	237,17	197,23	476,76
Rb	25,56	33,64	20,85	140,01
Cs	1,84	3,47	2,72	15,13
QinS	ks	ks		
Na	0,35	0,02		
K	0,50	0,25		
Ca	0,01	0,02		
Mg	10,39	11,70		
Cl	26,91	30,59		
Br	0,10	0,12		
SO4	5,53	5,59		
Summe	43,78	48,30		
Li	38,82	47,84		
B	100,38	112,64		
Co	11,43	13,74		
Ni	47,81	59,01		
Zn	35,35	42,80		
Br	929,18	1072,83		
Rb	7,05	10,64		
Cs	1,48	1,95		
K/Mg atomar	0,030	0,013	0,013	0,013

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3	Hexakydrit 3
Probe	ki-2qb-35-k-21-4-15	ki-1-35k-kist-22-4-15	ki-1b-35k-kist-22-4-15
T (°C)	35	35	35
RDA	49% pe, 34% hx, 17% c	92% hx, 8% ha	92% hx, 8% ha
Na	0,00	4,87	3,90
K	6,13	0,11	0,10
Ca	0,02	0,02	0,02
Mg	10,10	10,86	9,77
Cl	19,42	10,93	9,60
Br	0,04	0,02	0,02
SO4	21,72	38,82	33,80
Summe	57,44	65,62	57,20
Li	5,96	7,52	8,43
B	8,90	11,52	12,95
Co	3,94	11,76	10,90
Ni	26,24	73,87	66,09
Zn	5,32	6,80	7,76
Br	438,50	223,34	234,59
Rb	156,30	2,63	2,68
Cs	15,19	0,42	0,48
QinS	ks	ks	
Na	0,02	0,52	
K	0,25	0,58	
Ca	0,02	0,02	
Mg	11,70	10,69	
Cl	30,59	27,81	
Br	0,12	0,12	
SO4	5,59	6,12	
Summe	48,30	45,86	
Li	47,84	49,82	
B	112,64	119,63	
Co	13,74	14,33	
Ni	59,01	60,92	
Zn	42,80	44,91	
Br	1072,83	1107,99	
Rb	10,64	2,21	
Cs	1,95	1,01	
K/Mg atomar	0,013	0,034	0,034

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Starkeyit 3	Starkeyit 3	Starkeyit 3	Starkeyit 3	Starkeyit 3
Probe	ki-2a-25-k-13-4-15	ki-2b-25-k-13-4-15	ki-2c-25-k-13-4-15	ki-2d-25-k-13-4-15	ki-2--55-k-4-12
T (°C)	25	25	25	25	55
RDA	68% st, 32% c	68% st, 32% c	68% st, 32% c	68% st, 32% c	89% st, 11% ka
Na	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
K	3,46	3,06	1,47	2,82	0,91
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Mg	11,91	10,43	12,19	11,61	11,93
Cl	9,20	8,10	5,11	9,14	0,86
Br	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
SO4	38,02	33,90	42,52	37,35	47,66
Summe	62,62	55,56	61,33	60,99	61,38
Li	3,58	3,18	3,19	6,68	0,98
B	29,21	21,98	12,37	15,82	7,90
Co	2,99	2,68	3,05	3,71	3,29
Ni	20,87	18,45	21,47	24,03	24,49
Zn	3,34	2,70	2,45	6,35	0,09
Br	172,34	153,89	122,27	221,43	28,30
Rb	96,48	83,20	43,62	74,85	4,39
Cs	12,57	10,92	6,73	9,59	0,01
QinS	ks				ks
Na	0,03				0,03
K	0,11				0,37
Ca	0,01				0,01
Mg	12,41				11,42
Cl	34,14				30,38
Br	0,12				0,13
SO4	2,95				4,85
Summe	49,76				47,19
Li	43,81				54,75
B	107,21				112,53
Co	13,14				15,32
Ni	56,41				63,03
Zn	40,57				45,55
Br	1026,52				1106,28
Rb	1,16				9,90
Cs	0,63				1,99
K/Mg atomar	0,006	0,006	0,006	0,006	0,020

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Starkeyit 3	Starkeyit 1	Starkeyit 3	Starkeyit 1	Starkeyit 1
Probe	ki-2--55-kg-4-12	ki-2-2a-55-k-4-2-15	ki-2-2b-55-k-4-2-15	ki-2a-55k-f2-24-3-15	ki-2b-55k-f2-24-3-15
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	89% st, 11% ka	81% st, 19% ka	77% st, 23% ka	80% st, 20% ka	80% st, 20% ka
Na	0,03	0,04	0,00	0,04	0,04
K	4,44	1,49	2,37	3,11	1,39
Ca	0,04	0,03	0,00	0,02	0,01
Mg	11,97	12,30	12,88	11,94	12,31
Cl	4,43	1,48	2,27	3,88	3,27
Br	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
SO4	47,65	49,37	51,69	46,41	45,37
Summe	68,57	64,71	69,22	65,42	62,40
Li	1,09	4,01	4,53	2,70	4,37
B	8,68	19,10	23,93	4,90	4,52
Co	4,49	3,12	3,31	2,15	1,89
Ni	29,91	24,94	27,67	21,29	17,85
Zn	0,39	0,38	2,96	1,56	3,16
Br	90,62	64,20	72,88	97,12	120,02
Rb	23,02	7,80	12,73	26,02	10,64
Cs	0,05	0,05	0,08	0,38	0,29
QinS	ks	ks		ks	
Na	0,03	0,02		0,03	
K	0,37	0,26		0,17	
Ca	0,01	0,02		0,01	
Mg	11,42	11,45		13,75	
Cl	30,38	30,50		36,87	
Br	0,13	0,12		0,15	
SO4	4,85	4,42		4,26	
Summe	47,19	46,79		55,24	
Li	54,75	53,48		53,97	
B	112,53	103,69		139,08	
Co	15,32	14,94		16,08	
Ni	63,03	60,88		67,18	
Zn	45,55	43,70		48,13	
Br	1106,28	1002,09		1232,80	
Rb	9,90	8,62		6,50	
Cs	1,99	1,96		1,96	
K/Mg atomar	0,020	0,014	0,014	0,008	0,008

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kieserit 3	Kieserit 3	Kieserit 3	Kieserit 3	Kieserit 3
Probe	ki-1a-55-k-4-2-15	ki-1b-55-k-4-2-15	ki-2a-55-k-4-2-15	ki-2b-55-k-4-2-15	ki-2a-55-21-2-15
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	63,4% ki, 16,8% ha,19,8% bi	65% ki, 19% hx, 14% ha, 2%sy	50% ki, 50% ka	52% ki, 48% ka	ki,*/-?
Na	5,31	3,71	0,04	0,03	0,04
K	0,31	0,66	2,48	2,51	1,31
Ca	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02
Mg	13,54	14,41	15,57	15,46	14,27
Cl	11,47	9,86	2,66	2,64	10,93
Br	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04
SO4	50,75	53,19	59,96	61,53	44,06
Summe	81,44	81,86	80,75	82,21	70,67
Li	231,43	249,76	242,95	265,24	134,97
B	254,67	268,94	325,74	330,27	253,26
Co	3,08	3,65	4,17	4,37	5,30
Ni	16,17	17,48	17,44	18,05	26,07
Zn	3,69	4,64	0,86	0,40	14,02
Br	160,76	188,85	87,19	86,90	468,07
Rb	6,76	16,38	15,97	16,78	42,47
Cs	1,58	1,72	0,24	0,25	6,56
QinS	ks		ks		ks
Na	0,28		0,02		0,28
K	0,28		0,45		0,27
Ca	0,02		0,02		0,01
Mg	11,18		11,21		11,81
Cl	32,63		31,24		34,12
Br	0,12		0,12		0,13
SO4	1,34		2,44		1,06
Summe	45,86		45,50		47,68
Li	32,73		32,27		37,67
B	88,40		82,57		104,12
Co	16,37		15,18		16,32
Ni	66,85		62,92		68,80
Zn	47,89		44,88		47,96
Br	1085,60		1030,00		1231,89
Rb	3,00		9,27		1,10
Cs	1,26		2,00		0,80
K/Mg atomar	0,016	0,016	0,025	0,025	0,014

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
Analyse-GK	3	3	3	3	3
Probe	ki-2b-55-21-2-15	ki-2c-55-21-2-15c	ki-2d-55-21-2-15	ki-1a-55-14-10-14	ki-1b-55-14-10-14
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	ki,*/-?	ki,*/-?	ki,*/-?	54,5% ki, 24,8% bi, 20,8% ha	54,5% ki, 24,8% bi, 20,8% ha
Na	0,04	0,03	0,04	3,59	3,59
K	1,31	0,70	1,56	0,90	0,84
Ca	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
Mg	15,37	14,47	14,33	13,83	13,67
Cl	11,69	6,61	10,75	15,64	14,94
Br	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04
SO ₄	47,06	50,14	44,27	42,43	43,15
Summe	75,54	72,00	71,01	76,44	76,24
Li	138,97	89,92	115,02	176,14	181,18
B	262,53	217,88	265,46	244,44	248,59
Co	5,81	3,76	5,00	6,02	5,88
Ni	28,45	18,52	24,36	29,10	28,13
Zn	15,10	9,76	13,25	13,77	13,21
Br	506,17	297,60	440,19	446,68	424,14
Rb	44,07	14,01	36,14	24,26	22,38
Cs	6,80	2,32	6,95	2,90	2,70
QinS	ks			ks	
Na	0,28			0,03	
K	0,27			0,17	
Ca	0,01			0,01	
Mg	11,81			12,69	
Cl	34,12			35,13	
Br	0,13			0,14	
SO ₄	1,06			2,48	
Summe	47,68			50,65	
Li	37,67			28,43	
B	104,12			100,17	
Co	16,32			15,66	
Ni	68,80			65,97	
Zn	47,96			46,71	
Br	1231,89			1205,93	
Rb	1,10			3,27	
Cs	0,80			1,28	
K/Mg atomar	0,014	0,014	0,014	0,008	0,008

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral Analyse-GK	Kieserit 3	Kieserit 3	Kieserit 3	Kieserit 3	Kieserit 3
Probe	ki-1c-55-14-10-14	ki-1d-55-14-10-14	ki-2a-55-19-11-14	ki-2b-55-19-11-14	ki-2c-55-19-11-14
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	54,5% ki, 24,8% bi, 20,8% ha	54,5% ki, 24,8% bi, 20,8% ha	63% ka, 37% ki	63% ka, 37% ki	63% ka, 37% ki
Na	3,52	5,12	0,04	0,04	0,04
K	0,36	0,22	3,33	3,29	3,15
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	13,21	13,12	14,19	14,25	13,19
Cl	11,01	13,58	10,91	10,74	17,58
Br	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06
SO4	45,93	45,08	45,83	45,71	32,92
Summe	74,07	77,16	74,36	74,09	66,97
Li	188,57	180,77	166,17	167,68	116,30
B	251,67	239,74	281,61	283,92	221,07
Co	4,59	4,72	7,63	7,44	10,93
Ni	22,44	22,97	36,69	34,45	50,32
Zn	9,15	9,55	13,99	13,19	26,57
Br	276,25	289,97	457,24	447,45	775,42
Rb	9,59	3,41	24,37	22,93	24,13
Cs	1,06	0,61	0,94	0,92	1,53
QinS	ks	ks	ks	ks	ks
Na	0,03		0,03		
K	0,17		0,53		
Ca	0,01		0,01		
Mg	12,69		11,32		
Cl	35,13		31,93		
Br	0,14		0,12		
SO4	2,48		1,90		
Summe	50,65		45,82		
Li	28,43		32,19		
B	100,17		94,96		
Co	15,66		14,56		
Ni	65,97		61,91		
Zn	46,71		43,93		
Br	1205,93		1148,20		
Rb	3,27		9,65		
Cs	1,28		2,11		
K/Mg atomar	0,008	0,008	0,029	0,029	0,029

Fortsetzung Tabelle 22

Mineral	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
Analyse-GK	3	3	3	3	3
Probe	ki-2d-55-19-11-14	ki-2a-55-6-11-14	ki-2b-55-6-11-14	ki-2c-55-6-11-14	ki-2d-55-6-11-14
T (°C)	55	55	55	55	55
RDA	63% ka, 37% ki	79% ki, 21% bi	79% ki, 21% bi	79% ki, 21% bi	79% ki, 21% bi
Na	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
K	4,29	1,02	0,99	0,93	1,09
Ca	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	13,76	15,44	15,63	14,96	15,27
Cl	12,02	6,63	6,66	8,95	8,24
Br	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03
SO4	43,98	53,41	54,08	50,10	50,94
Summe	74,15	76,58	77,46	75,04	75,63
Li	144,96	215,74	218,18	197,81	196,70
B	265,01	288,19	294,15	322,29	324,00
Co	7,83	6,47	6,52	7,56	7,79
Ni	35,84	28,32	28,49	33,19	34,15
Zn	14,54	9,64	10,14	13,47	14,02
Br	482,70	314,97	315,86	426,74	390,97
Rb	28,36	9,57	9,59	10,12	10,71
Cs	0,92	0,71	0,72	0,95	0,86
QinS	ks	ks			
Na	0,03	0,03			
K	0,53	0,37			
Ca	0,01	0,01			
Mg	11,32	11,58			
Cl	31,93	31,99			
Br	0,12	0,13			
SO4	1,90	2,73			
Summe	45,82	46,83			
Li	32,19	25,77			
B	94,96	91,06			
Co	14,56	14,31			
Ni	61,91	61,48			
Zn	43,93	43,21			
Br	1148,20	1135,93			
Rb	9,65	10,14			
Cs	2,11	2,07			
K/Mg atomar	0,029	0,020	0,020	0,020	0,020

Anhang II Umgerechnete Hauptkomponenten und berechneter Mineralbestand

Tabelle 23 Neuberechnete Hauptkomponenten der Festkörper (FK) nach der Formel 2 in Kapitel 4.4.2 zusammen mit den daraus mittels ‚i11norm‘ berechneten Mineralbestand. Die Angaben sind in Gewichtsprozent (Gew.%). Summe 1 – ist die Summe der Gew.% Minerale aus der Berechnung mit ‚i11norm‘; Summe 2- ist die Summe 1 mit dem Anteil der berechneten Restlösung bzw. Lösungseinschlüssen in den FK (Kapitel 4.4.1.).

Mineral HK corr FK	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
	sy-1a-25-9-3-15	sy-2a-25-3-3-15	sy-2b-25-3-3-15	ka-2a-25-9-3-15	ka-2b-25-9-3-15
T [°C]	25	25	25	25	25
Na	0,265	-	-	-	0,037
K	48,9	49,6	48,3	48,0	47,6
Ca	0,009	-	-	0,016	0,031
Mg	0,009	0	0	0,144	0,119
Cl	45,6	45,1	44,4	43,8	43,4
Br	0,095	0,092	0,092	0,071	0,070
SO4	0,638	0,624	0,670	1,31	1,37
summe	95,5	95,4	93,5	93,4	92,6
Halit	0,511				0,003
Sylvin	94,0	94,3	92,3	91,4	90,5
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit					
Hexahydrit					
Leonit	0,096			1,92	1,52
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit	0,9				0,565
Arcanit		1,12	1,20	0,153	
Anhydrit					
Polyhalit	0,076				0,228
Starkeyit					
Syngenite				0,165	
Summe 1	95,6	95,5	93,5	93,7	92,9
% Lösung	4,05	4,50	3,66	4,36	4,80
Summe 2	99,6	99,9	97,2	98,0	97,7

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
HK corr FK	sy1s-27-5-14	sy-1b-14	sy-1sa-21-8-14	sy-1sb-21-8-14	sy-1sc-21-8-14
T [°C]	35	35	35	35	35
Na	30,0	0,535	7,44	3,52	11,8
K	11,7	47,6	39,5	45,4	30,8
Ca	0,020	0,000	0,020	0,020	0,020
Mg	0,061	-	-	-	-
Cl	57,7	43,4	48,0	47,6	47,0
Br	0,030	0,089	0,099	0,102	0,074
SO4	0,491	0,899	0,432	0,496	0,492
summe	100,0	92,5	95,3	97,2	90,1
Halit	77,0	1,08	19,0	8,95	30,3
Sylvin	22,2	89,9	75,7	87,4	58,9
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit					
Hexahydrat					
Leonit	0,461				
Langbeinit	0,175				
Blödit					
Glaserit		1,55	0,652	0,768	0,753
Arcanit					
Anhydrit			0,069	0,069	0,069
Polyhalit	0,152				
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	99,9	92,5	95,4	97,2	90,1
% Lösung	0,31	7,10	3,19	2,35	1,95
Summe 2	100,2	99,7	98,6	99,6	92,0

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
	sy-2-35-27-11-14	sy-2s-35-27-11-14	sy-2sa-35-29-1-15	sy-2sb-35-29-1-15	sy-2a-35-29-1-15
	35	35	35	35	35
Na	0,033	-	-	-	-
K	49,5	49,3	50,3	49,5	48,3
Ca	0,014	0,012	-	0,066	-
Mg	0,004	0,057	0,082	0,017	0,348
Cl	45,8	45,6	46,0	45,6	44,4
Br	0,072	0,078	0,069	0,065	0,067
SO4	0,534	0,579	0,456	0,467	1,60
summe	96,0	95,6	96,8	95,7	94,8
Halit					
Sylvin	95,1	94,8	96,2	95,0	91,9
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit			0,101		2,64
Kieserit					
Hexahydrit					
Leonit		0,827		0,217	
Langbeinit			0,603		0,819
Blödit					
Glaserit	0,44				
Arcanit	0,399	0,08			
Anhydrit					
Polyhalit				0,105	
Starkeyit					
Syngenite	0,083	0,083		0,465	
Summe 1	96,0	95,8	96,9	95,8	95,4
% Lösung	3,61	3,67	2,22	2,61	2,49
Summe 2	99,6	99,5	99,1	98,4	97,9

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
HK corr FK	sy-2b-35-29-1-15	sy-1a-30-26-2-15	sy-1b-35-26-2-15	sy-2sa-35-13-4-15	sy-2sb-35-13-4-15
T [°C]	35	35	35	35	35
Na	-	22,1	11,7	-	-
K	48,6	21,5	33,4	49,2	49,3
Ca	0,039	0,006	0,007	0,013	0,015
Mg	0,310	-	0,352	-	-
Cl	44,5	54,5	50,2	45,8	45,6
Br	0,070	0,073	0,106	0,068	0,070
SO4	1,73	0,508	0,668	0,491	0,517
summe	95,2	98,7	96,4	95,5	95,4
Halit		56,7	30,1		
Sylvin	92,5	41,1	63,6	94,8	94,6
Carnallit			2,25		
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit	1,35		1,59		
Kieserit					
Hexahydrat					
Leonit					
Langbeinit	1,44				
Blödit					
Glaserit		0,83			
Arcanit				0,785	0,753
Anhydrit		0,034			
Polyhalit	0,304		0,076		
Starkeyit					
Syngenite				0,083	0,166
Summe 1	95,6	98,6	97,6	95,7	95,5
% Lösung	3,01	5,19	4,27	3,38	2,81
Summe 2	98,6	104	102	99,1	98,3

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
	sy-2a-55-27-11-14	KCl-55-27-11-14	KCl-55-27-11-14	sy-1a-55-29-1-15	sy-1b-55-29-1-15
	35	35	35	55	55
Na	-	-	-	18,5	21,4
K	46,4	49,2	51,3	25,7	21,6
Ca	0,010	0,020	0,030	-	-
Mg	0,088	0,040	0,030	0,009	0,000
Cl	43,0	45,8	47,6	52,4	53,2
Br	0,066	0,114	0,137	0,074	0,061
SO4	0,603	0,495	0,487	0,553	0,535
summe	90,2	95,6	99,6	97,1	96,8
Halit				47,3	54,7
Sylvin	89,4	94,9	98,9	48,8	41,0
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit					
Hexahydrit					
Leonit	0,141	0,553	0,414	0,137	
Langbeinit	0,664				
Blödit					
Glaserit				0,804	0,908
Arcanit		0,116	0,175		
Anhydrit					
Polyhalit	0,076				
Starkeyit					
Syngenite		0,166	0,249		
Summe 1	90,2	95,7	99,7	97,1	96,7
% Lösung	4,05	2,23	1,11	0,9	1,10
Summe 2	94,3	98,0	101	98,0	97,8

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
	sy-2a-55-29-1-15	sy-2b-55-29-1-15	kcl-a-55-29-1-15	kcl-b-55-29-1-15	sy-2-55-24-2-15
Na	0,1	-	-	0,0	-
K	50,7	50,7	48,8	50,6	50,7
Ca	-	-	-	-	-
Mg	-	0,038	0	0	-
Cl	46,7	46,6	44,9	46,7	47,0
Br	0,060	0,062	0,113	0,100	0,086
SO4	0,480	0,495	0,458	0,475	0,627
summe	98,1	97,9	94,3	97,9	98,5
Halit	0,24				
Sylvin	97,1	97,2	93,5	97,1	97,5
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit					
Hexahydrit					
Leonit		0,55			
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit	0,823			0,731	
Arcanit		0,319	0,825	0,094	1,12
Anhydrit					
Polyhalit					
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	98,2	98,1	94,4	97,9	98,6
% Lösung	1,51	0,6	4,28	0,48	3,64
Summe 2	99,7	98,6	98,6	98,4	102

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Sylvin	Sylvin	Sylvin	Sylvin
	la-2a-83-3-3-15	la-2b-83-3-3-15	sy-2a-83-27-2-15	sy-2b-83-27-2-15
83	83	83	83	83
Na	0	0	0,033	0,042
K	50,3	48,7	48,7	50,0
Ca	-	-	0,011	-
Mg	0,270	0,192	0,040	0,082
Cl	46,2	44,8	45,3	46,6
Br	0,088	0,085	0,072	0,070
SO4	1,57	1,47	0,527	0,520
summe	98,4	95,3	94,7	97,4
Halit			0,024	0,103
Sylvin	96,1	93,1	93,9	96,6
Carnallit				
Bischofit				
Antarcticit				
Kainit	0,337			
Kieserit				
Hexahydrat				
Leonit		2,14	0,511	0,212
Langbeinit	2,05	0,299		0,56
Blödit				
Glaserit			0,305	
Arcanit				
Anhydrit				
Polyhalit			0,076	
Starkeyit				
Syngenite				
Summe 1	98,5	95,6	94,8	97,4
% Lösung	2,51	2,42	4,29	2,32
Summe 2	101	98,0	99,1	99,8

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Sylvin	Sylvin	Sylvin
	sy-2c-83-27-2-15	sy-1a-83-25-3-15	sy-1b-83-25-3-15
	83	83	83
Na	0,036	4,26	37,3
K	48,5	42,4	0,2
Ca	-	0,012	0,009
Mg	0,040	0,510	0,040
Cl	44,9	47,9	58,5
Br	0,070	0,066	0,010
SO4	0,512	0,473	0,473
summe	94,1	95,6	96,6
Halit	0,047	11,0	95,6
Sylvin	93,3	80,8	0,032
Carnallit		4,71	
Bischofit			
Antarcticit			
Kainit		1,07	
Kieserit			
Hexahydrat			
Leonit	0,551		0,507
Langbeinit			
Blödit			
Glaserit	0,316		0,213
Arcanit			
Anhydrit			
Polyhalit		0,077	0,076
Starkeyit			
Syngenite			
Summe 1	94,2	97,7	96,5
% Lösung	4,22	1,51	0,196
Summe 2	98,4	99,2	96,7

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
	c-1a-25-6-3-15	c-1b-25-6-3-15	c-1c-25-6-3-15	c-2a-25-15-3-15	c-2b-25-15-3-15
	25	25	25	25	25
Na	1,04	1,87	0,289	-	0,038
K	12,4	12,0	12,2	12,2	11,8
Ca	0,019	0,020	0,019	0,010	0,019
Mg	8,36	8,34	8,35	8,54	8,05
Cl	37,3	38,0	35,9	35,5	34,3
Br	0,036	0,038	0,045	0,046	0,041
SO4	0,479	0,484	0,471	0,456	0,475
summe	59,6	60,8	57,3	56,8	54,7
Halit	2,66	4,77	0,742		0,102
Sylvin					
Carnallit	88,8	85,6	86,9	86,7	84,6
Bischofit	4,41	6,54	5,77	6,95	4,86
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit	0,619	0,62	0,604	0,63	0,605
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit	0,068	0,068	0,068	0,034	0,068
Polyhalit					
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	96,5	97,5	94,1	94,3	90,2
% Lösung	3,73	1,90	4,75	4,38	9,63
Summe 2	100	99,4	98,9	98,7	99,9

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
HK corr FK	c1a-g-22-4-14	c1a-22-4-14	c1b-15-5-14	c-23-6-14	c1-da-15-8-14
T [°C]	35	35	35	35	35
Na	0,033	4,22	0,536	0,439	0,061
K	13,0	11,8	13,5	11,4	11,9
Ca	0,010	0,020	0,029	0,003	0,010
Mg	8,42	8,27	8,72	7,91	7,97
Cl	36,7	41,0	38,7	33,2	34,0
Br	0,048	0,044	0,035	0,034	0,036
SO4	0,461	0,464	0,459	0,020	0,451
summe	58,6	65,9	61,9	53,1	54,4
Halit	0,077	10,73	1,38	1,25	0,204
Sylvin					
Carnallit	93,1	84,2	96,5	81,1	84,9
Bischofit	2,10	6,74	1,94	11,1	5,52
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit	0,622	0,594	0,555	0,117	0,6
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit	0,034	0,068	0,102	0,0101	0,034
Polyhalit					
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	95,9	102	100	93,6	91,3
% Lösung	1,19	4,10	5,34	7,70	3,81
Summe 2	97,1	106	106	101	95,1

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
HK corr FK	c1-db-15-8-14	c1-ka-15-7-14	c1-kb-15-7-14	c-1ka-35-29-1-15	c-1kb-35-29-1-15
T [°C]	35	35	35	35	35
Na	0,027	0,328	0,170	0,597	0,045
K	14,0	13,5	14,3	13,1	13,3
Ca	0,009	0,010	0,010	0,024	0,014
Mg	9,689	8,379	8,209	8,646	8,708
Cl	40,5	37,1	37,4	38,0	37,5
Br	0,043	0,038	0,037	0,036	0,037
SO4	0,449	0,547	0,458	0,456	0,459
summe	64,8	59,8	60,5	60,8	60,0
Halit		0,69	0,256	1,531	0,102
Sylvin		1,47	3,89		
Carnallit	98,8	88,5	85,8	93,4	94,8
Bischofit	2,54			3,38	2,85
Antarcticit					
Kainit		1,139	0,877		
Kieserit	0,514			0,591	0,625
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit	0,034			0,068	0,034
Polyhalit		0,076	0,076		
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	102	91,9	90,9	99,0	98,4
% Lösung	6,91	2,42	3,29	1,86	1,36
Summe 2	109	94,3	94,2	101	99,8

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
	c-1a-35-29-1-15	c-1b-35-29-1-15	c-1ka-35-13-4-15	c-1kb-35-13-4-15	c-1da-35-13-4-15
	35	35	35	35	35
Na	0,038	0,772	3,123	2,908	0,312
K	13,2	13,0	11,8	12,0	12,7
Ca	0,020	0,027	0,015	0,018	0,010
Mg	8,655	8,474	8,054	8,214	8,602
Cl	37,3	37,4	39,2	39,6	37,1
Br	0,041	0,051	0,038	0,041	0,043
SO4	0,458	0,460	0,512	0,468	0,466
summe	59,6	60,1	62,7	63,3	59,2
Halit	0,102	1,96	7,99	7,46	0,792
Sylvin					
Carnallit	94,1	92,2	84,6	86,1	90,7
Bischofit	2,97	2,64	4,89	5,34	4,99
Antarcticit					
Kainit					
Kieserit	0,59	0,559	0,695	0,602	0,639
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit	0,068	0,102	0,034	0,068	0,034
Polyhalit					
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	97,8	97,4	98,2	99,6	97,2
% Lösung	1,73	2,24	1,93	0,3	2,68
Summe 2	99,6	99,7	100	99,8	99,8

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
	c-1db-35-13-4-15	c-1dc-35-13-4-15	c1-55-kk-27-11-14	c1-55-kg-27-11-14	c1-55-kk-27-11-14
	35	35	55	55	55
Na	0,312	0,288	0,191	0,945	0,191
K	12,5	12,7	12,1	12,7	12,1
Ca	0,015	0,017	0,019	0,014	0,019
Mg	8,473	8,744	7,861	7,819	7,860
Cl	36,8	37,6	34,4	35,8	34,4
Br	0,041	0,043	0,047	0,051	0,047
SO4	0,458	0,458	0,442	0,464	0,442
summe	58,6	59,8	55,1	57,8	55,1
Halit	0,795	0,742	0,487	2,43	0,487
Sylvin				0,145	
Carnallit	89,6	90,6	86,7	88,7	86,7
Bischofit	5,09	6,41	1,98		1,98
Antarcticit					
Kainit				1,061	
Kieserit	0,587	0,589	0,56		0,56
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit					
Arcanit			0,068		0,068
Anhydrit	0,069	0,068		0,076	
Polyhalit					
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	96,1	98,4	89,8	92,4	89,8
% Lösung	2,70	2,29	10,0	7,95	10,0
Summe 2	98,8	101	99,8	100	99,8

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Carnallit	Carnallit	Carnallit	Carnallit
	c1-55-kg-27-11-14	c-1a-55-k-29-1-15	c-1b-55-k-29-1-15	c-1a-55k-f-19-3-15
	55	55	55	55
Na	0,945	0,186	0,750	0,760
K	12,7	12,9	13,1	12,7
Ca	0,014	0,079	0,018	0,015
Mg	7,815	8,59	8,23	8,21
Cl	35,8	36,8	37,1	36,0
Br	0,051	0,048	0,050	0,054
SO4	0,464	0,442	0,447	0,438
summe	57,8	59,0	59,7	58,3
Halit	2,43	0,483	1,92	1,92
Sylvin	0,145			
Carnallit	88,7	91,7	93,3	90,2
Bischofit		4,19	0,145	1,48
Antarcticit				
Kainit	1,061			
Kieserit		0,359	0,575	0,602
Hexahydrit				
Leonit				
Langbeinit				
Blödit				
Glaserit				
Arcanit				
Anhydrit	0,076	0,271	0,068	0,034
Polyhalit				
Starkeyit				
Syngenite				
Summe 1	92,4	97,0	96,0	94,3
% Lösung	7,99	3,50	2,86	7,01
Summe 2	100	100	98,9	101

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Carnallit	Carnallit	Carnallit
	c-1b-55k-f-19-3-15	c-2a-83k-3-3-15	c-1b-83k-25-3-15
	55	83	83
Na	0,442	-	1,52
K	12,7	12,8	12,7
Ca	0,018	0,021	0,020
Mg	8,47	8,77	8,48
Cl	36,8	36,2	38,2
Br	0,058	0,052	0,041
SO4	0,455	0,505	0,469
summe	58,9	58,4	61,4
Halit	1,12		3,86
Sylvin			
Carnallit	90,5	90,3	90,0
Bischofit	4,03	5,70	4,10
Antarcticit			
Kainit			
Kieserit	0,577	0,673	0,609
Hexahydrit			
Leonit			
Langbeinit			
Blödit			
Glaserit			
Arcanit			
Anhydrit	0,068	0,067	0,068
Polyhalit			
Starkeyit			
Syngenite			
Summe 1	96,3	96,7	98,7
% Lösung	3,94	3,53	1,31
Summe 2	100	100	100

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit
HK corr FK	ka-2a-25-k-13-4-15	ka-2b-25-k-13-4-15	ka-2c-25-k-13-4-15	ka-2d-25-k-13-4-15	ka-1b-35-kg-27-11-14
T [°C]	25	25	25	25	35
Na	0,027	0,027	0,026	0,030	1,18
K	14,3	14,3	13,2	13,5	13,6
Ca	0,026	0,014	0,017	0,015	0,020
Mg	9,30	9,25	9,07	9,13	9,14
Cl	13,5	14,1	13,3	13,3	14,3
Br	0,023	0,024	0,022	0,023	0,027
SO4	36,6	35,7	35,0	35,6	35,9
summe	73,7	73,4	70,6	71,6	74,3
Halit	0,077	0,077	0,077	0,077	3,00
Sylvin					
Carnallit	1,72	3,66	4,47	3,38	0
Bischofit					0,526
Antarcticit					
Kainit	89,5	88,0	80,4	83,5	86,7
Kieserit	2,51	2,19	5,14	4,40	4,54
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit					
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit					
Polyhalit	0,227	0,076	0,152	0,076	0,15
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	94,0	94,0	90,3	91,4	96,2
% Lösung	7,08	7,22	10,6	9,40	3,69
Summe 2	101	101	101	101	100

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit
	ka-1ba-35k-10-2-15	ka-1bb-35k-10-2-15	ka-2a-35k-10-2-15	ka-2b-35k-10-2-15	ka-1ba-35-k-13-4-15
Na	4,62	0,098	-	-	6,08
K	12,9	14,4	15,0	15,0	12,1
Ca	0,016	0,019	0,028	0,026	0,022
Mg	8,24	10,00	9,96	10,1	8,38
Cl	18,7	13,5	13,6	13,8	21,5
Br	0,016	0,018	0,021	0,022	0,024
SO4	33,8	38,8	38,7	38,9	32,0
summe	78,3	76,9	77,3	77,8	80,2
Halit	11,9	0,253			15,5
Sylvin					
Carnallit		0	0	0	0
Bischofit		1,18	0,721	0,986	2,93
Antarcticit					
Kainit	79,9	91,5	94,6	94,8	77,5
Kieserit	1,30	5,04	3,26	3,54	2,76
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit	2				
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit					
Polyhalit	0,152	0,15	0,224	0,224	0,151
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	95,6	97,9	98,7	99,4	98,3
% Lösung	6,05	4,15	0,737	0,693	2,10
Summe 2	102	102	99,4	100	100

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit
HK corr FK	ka-1bb-35-k-13-4-15	ka-1a-55k-10-2-15	ka-1b-55k-10-2-15	ka-2a1-55k-24-2-15	ka-2b-55k-24-2-15
T [°C]	35	55	55	55	55
Na	0,534	20,7	19,8	-	0,044
K	14,7	6,60	7,18	14,9	23,5
Ca	0,015	0,011	0,026	0,019	0,019
Mg	10,00	4,16	4,73	9,67	7,07
Cl	14,8	38,2	37,1	13,3	21,0
Br	0,025	0,011	0,012	0,021	0,034
SO4	39,0	16,8	18,5	39,2	29,3
summe	79,1	86,5	87,3	77,0	80,9
Halit	1,35				0,102
Sylvin					23,2
Carnallit	0				
Bischofit	1,63				
Antarcticit					
Kainit	93,9	94,1	96,5	92,8	68,4
Kieserit	3,74	2,74	2,18	2,48	
Hexahydrit					
Leonit					
Langbeinit		0,192	0,874	1,92	3,71
Blödit					
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit					
Polyhalit	0,151	0,301	0,227	0,151	0,152
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	100	97,3	99,7	97,4	95,6
% Lösung	0,6	1,71	1,79	3,51	6,84
Summe 2	101	99,0	102	101	102

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK	Kainit	Kainit	Kainit	Kainit
	ka-2a1-55-f-17-3-15	ka-2a2-55-f-17-3-15	ka-2b1-55-f-17-3-15	ka-2b2-55-f-17-3-15
T [°C]	55	55	55	55
Na	0,027	0,033	0,033	0,032
K	12,8	14,0	13,6	13,9
Ca	0,017	0,024	0,018	0,021
Mg	8,25	8,63	8,71	8,48
Cl	11,4	11,7	11,5	11,3
Br	0,017	0,015	0,019	0,018
SO4	33,7	36,3	35,3	35,7
summe	66,2	70,8	69,1	69,4
Halit	0,077	0,077	0,076	0,077
Sylvin		0,284		0,4
Carnallit				
Bischofit				
Antarcticit				
Kainit	79,3	80,7	80,7	77,5
Kieserit	1,75		1,66	
Hexahydrit				
Leonit				
Langbeinit	2,25	6,97	4,31	8,09
Blödit				
Glaserit				
Arcanit				
Anhydrit				
Polyhalit	0,152	0,152	0,15	0,151
Starkeyit				
Syngenite				
Summe 1	83,5	88,2	86,9	86,2
% Lösung	19,6	14,0	15,5	16,9
Summe 2	103	102	102	103

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
HK corr FK	hx-1aki-14	ki-1a1-k-17-7-14	ki-1a2-k-17-7-14	ki-1a3-k-17-7-14	ki-1b1-k-17-7-14
T [°C]	35	35	35	35	35
Na	0,551	0,072	0,028	0,301	0,358
K	-	-	-	0,033	-
Ca	0,010	0,020	0,020	0,020	0,030
Mg	10,5	10,4	10,7	10,5	9,90
Cl	0,766	-	-	0,457	0,377
Br	-	0,007	0,008	0,009	0,008
SO4	39,8	41,0	42,0	41,7	39,3
summe	51,6	51,4	52,6	53,0	50,0
Halit	1,30	0,01	0,01	0,76	0,64
Sylvin					
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit				0,07	
Kieserit					
Hexahydrit	96,2	97,1	99,7	98,7	92,4
Leonit					
Langbeinit					
Blödit	0,21	0,49	0,20	0,04	0,80
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit	0,03	0,07	0,07		0,10
Polyhalit				0,15	
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	97,761	97,633	99,98	99,725	93,946
% Lösung	4,21	2,37	1,66	1,20	1,54
Summe 2	102	100	102	101	95

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
	ki-1b2-k-17-7- 14 35	ki-1b3-k-17-7- 14 35	ki-2a-35-k-29-1- 15 35	ki-2b-35-k-29-1- 15 35	ki-2a--35-k-10-2- 15 35
Na	0,071	0,439	0,000	0,000	0,000
K	0,027	0,011	-	-	-
Ca	0,020	0,009	0,018	0,016	0,027
Mg	10,6	10,2	12,3	8,45	13,7
Cl	-	0,122	-	-	-
Br	0,007	0,004	-	-	-
SO4	42,3	41,1	48,0	33,6	54,5
summe	53,0	51,8	60,1	41,7	68,1
Halit		0,20			
Sylvin					
Carnallit					
Bischofit					
Antarcticit					
Kainit	0,04	0,00			
Kieserit					
Hexahydrat	99,5	93,8	114,9	79,6	129,1
Leonit	0,02				
Langbeinit					
Blödit	0,51	2,64			
Glaserit					
Arcanit					
Anhydrit			0,07	0,07	0,10
Polyhalit	0,15	0,08			
Starkeyit					
Syngenite					
Summe 1	100,25	96,734	114,98	79,643	129,153
% Lösung	2,39	5,22	2,34	2,12	2,15
Summe 2	103	102	117	82	131

Fortsetzung Tabelle 23

Mineral HK corr FK T [°C]	Kieserit	Kieserit	Kieserit	Kieserit
	ki-2b-35-k-10-2-15	ki-2-2a-55-k-4-2-15	ki-2a-55k-f2-24-3-15	ki-2b-55k-f2-24-3-15
	35	55	55	55
Na	0,000	0,037	0,040	0,033
K	-	1,49	3,11	1,38
Ca	0,031	0,028	0,017	0,012
Mg	13,3	12,2	11,5	11,4
Cl	-	1,21	2,69	0,842
Br	0,000	0,005	0,009	0,005
SO4	53,3	49,3	46,3	45,1
summe	66,6	64,3	63,6	58,8
Halit				
Sylvin				
Carnallit				
Bischofit				
Antarcticit				
Kainit		8,04	18,38	5,65
Kieserit				
Hexahydrit	125,8			
Leonit		1,12	1,18	2,52
Langbeinit				
Blödit		0,29	0,29	0,22
Glaserit				
Arcanit				
Anhydrit	0,10			
Polyhalit		0,23	0,15	0,08
Starkeyit		90,1	76,1	82,9
Syngenite				
Summe 1	125,88	99,54	95,96	91,271
% Lösung	1,35	6430,78	5876,47	0,00
Summe 2	127	6530	5972	91

Anhang III Daten von GUDOWIUS (1984) zur Darstellung im Jänecke-Diagramm

Tabelle 24 Zur Darstellung im Jänecke-Diagramm benutzen Gleichgewichtslösungen der 25, 35, 55 und 83°C Isothermen des quinären Systems bei Sättigung der Lösungen an NaCl (GUDOWIUS 1984).

T [°C]	25					35					55					83				
	2NaCl	2KCl	MgCl2	MgSO4		2NaCl	2KCl	MgCl2	MgSO4		2NaCl	2KCl	MgCl2	MgSO4		2NaCl	2KCl	MgCl2	MgSO4	
A	0,6	0	104	0		0,5	0	106,5	0		0,5	0	113	0		0,6	0	125,19	0	
B	46	19,7	0	0		45,1	22,6	0	0		43,7	28,7	0	0		42,53	37,51	0	0	
C	62,7	0	-12,7	12,7		62,2	0	-11	11		62,3	0	-9,2	9,2		64,54	0	-8,5	8,5	
D	0,6	0,2	104,3	0		0,8	0,3	107,5	0		0,9	0,4	113,7	0		0,7	1,2	125,5	0	
E	4,6	5,8	70,8	0		4,5	6,7	72,8	0		4,4	8,6	77,3	0		3,8	10,5	85,9	0	
F	49	20	-4,5	4,5		47,2	23	-4,1	4,1		45,1	29,2	-4	4		43,8	38,1	-4,4	4,4	
G	58,5	10	-14,5	14,5		57,7	11,5	-13,4	13,4		56,2	15	-11,7	11,7		54,9	21,2	-11,3	11,3	
H	50,1	0	-3	19,2		49,3	0	-0,8	17,8		46,2	0	5,1	16		51,1	0	4,4	12,6	
H'	-	-	-	-		-	-	-	-		54,9	0	-2,9	13,1		55,31	0	0,357	11,32	
I	11,8	0	44,6	16,5		7,8	0	54,3	18,5		44,6	0	6,6	16,3		35,2	0	22	12,6	
J	3,8	0	70	10,8		-	-	-	-		26	0	29	16		-	-	-	-	
K	3,1	0	73,6	10,2		4,9	0	63,9	15,5		9	0	57	15,4		18	0	45	11	
L	0,7	0	103,5	0,5		0,8	0	106	0,5		0,9	0	112	0,8		0,6	0	121	0,9	
M	24,3	14,4	21,7	14		24,2	16,5	22	14		24	21,5	22,2	15,7		29,7	33,6	12,9	9,9	
N	21,8	13,6	25,6	14,1		-	-	-	-		19,2	19,2	30,5	16		-	-	-	-	
P	11,7	9,8	42,9	14,1		13,9	12,5	39	14,5		-	-	-	-		-	-	-	-	
Q	4,6	5,9	68	5,2		4,5	6,5	70,8	4,2		4,4	8,7	75,8	3,6		3,8	9,9	87,4	2,5	
R	2,4	1,8	80,4	6,3		2,7	2,6	80,8	5		3,5	5,7	81,5	3,5		4,3	11,9	81,6	3,1	
S	45,8	9,4	-4,1	23,6		44,7	11,4	-3,1	21,2		42,2	14,2	0,8	19		48,5	22	-7	14,2	
S'	-	-	-	-		-	-	-	-		49,5	14	-6,5	16,5		51,7	21,6	-9,15	12,75	
T	29	11,6	14,2	19,1		29,9	13,2	13,7	19		38,5	14,7	4	20,4		-	-	-	-	
U	26,7	11,1	17,4	18,9		-	-	-	-		27,4	17,3	16,3	21		-	-	-	-	
V	11,1	6,4	42,6	19,7		14,4	9,6	37,4	19,2		27	16,6	17,7	20,6		34,7	26,4	8,7	17,4	
W	10,5	6,8	45	18,6		-	-	-	-		21,2	15,4	27	20,1		29,9	24,3	12,1	16,4	
X	6,7	4,4	55,2	14,3		-	-	-	-		15	10	39,7	18,4		-	-	-	-	
Y	2,9	2,8	75,8	8		5,3	2,1	59,6	18,1		9,4	4,2	55,4	16,8		18,5	9,6	42,9	12,1	
Y'	-	-	-	-		7,1	2,9	54	19,9		-	-	-	-		-	-	-	-	
Z	0,6	0,2	104	1,1		0,8	0,3	107,2	0,5		0,9	0,5	113,6	0,5		0,7	1,8	125	1	

Anhang IV Spurenelementkonzentrationen der Versuche

Tabelle 25 Einwaage und Konzentrationen der in dieser Arbeit verwendeten Spurenelemente.

	Substrat	Einwaage [mg/100ml]	Stammlösung [ppm]	Experiment [ppm]
Li	LiCl	1527	2500	50
B	Na ₂ B ₄ O ₇	2327	5000	100
Co	CoCl ₂ *6H ₂ O	200	1250	25
Ni	NiCl ₂ *6H ₂ O	861	2500	50
Zn	ZnCl ₂	521	2500	50
Br	KBr	7447	50000	1000
Rb	RbCl	70,7	500	10
Cs	CsCl	12,7	100	2

Anhang V Kurzbeschreibung des Programmes ‚i11norm‘

Das Programm berechnet im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄ anhand der chemischen Hauptkomponenten sowie Strontium (Sr), Rubidium (Rb) und Brom (Br) Phasen, die thermodynamisch nebeneinander stabil sind. Im ersten Schritt werden die molaren Summen von Ca, K und Cl durch die Addition der Elemente Sr, Rb und Br verändert (Summe Ca = molare Summe Ca + Sr, Summe K = molare Summe K + Rb und Summe Cl = molare Summe Cl + Br). In einem zweiten Schritt erfolgt eine Korrektur von eventuell vorhandenen Ladungsbilanzfehlern (LBF) in der die Summe der Anionen-Ladungen mit denen der Kation verglichen und gegebenenfalls durch Addition oder Subtraktion der entsprechenden Anteile ausgeglichen wird. Im Falle einer negativen Bilanz (Überschuss an Anionen) wird die Hälfte der Ladungsbilanz nach der Konzentration der Anionen vom Chlor- und Sulfat-Gehalt abgezogen und die andere Hälfte der Ladungsbilanz wird auf die Summe der Kationen verteilt, so dass ein ausgeglichenes Ergebnis erreicht wird. Zur Veranschaulichung werden am Beispiel der Probe **Sy-2-35-27.11.14** in die analytisch ermittelten Gewichtsprozent der Hauptkomponenten (IC) denen der berechneten Gewichtsprozent der Hauptkomponenten (Programm ‚i11norm‘) gegenübergestellt (**Tabelle 26**).

Tabelle 26 Vergleich der analytischen bestimmten Gewichtsprozent HK der Probe Sy-2-35-27-11-14 mit den neu berechneten HK aus dem hausinternen Programm ‚i11norm‘, um den vorhandenen Ladungsbilanzfehler (LBF) auszugleichen.

Gew%	Na	K	Ca	Mg	Cl	Br	SO ₄	LBF
IC-Analyse	0	49,5	0,01	0,32	46,4	0,083	0,698	-1,22
i11norm	0	50,1	0,01	0,32	45,8	0,079	0,691	-

Dank und Anerkennung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. K. Mengel* für die gute Betreuung, der immer offenen Tür und auch für seine Unterstützung sowohl auf fachlicher als auch menschlicher Ebene während dieser sehr intensiven Forschungs- und Arbeitszeit.

Ich möchte auch *Prof. Dr. K.J. Röhlig* für die Übernahme des Korreferats und dem damit verbundenem Interesse an dieser Arbeit danken.

Dem Weiteren gilt mein Dank *Kai Schmidt* für die Betreuung im Labor und natürlich den „drei Engeln für Schröder“, *Silke Schlenczek*, *Cornelia Ambrosi* und *Dietlind Nordhausen*, ohne Euch wäre die Verzweiflung so manches Mal größer gewesen.

Natürlich möchte ich auch dem Rest der Arbeitsgruppe Mineralogie, Geochemie und Salzlagerstätten danken für das gute Arbeitsklima, den immer offenen Türen und netten Worten. Den guten Seelen hinter der ganzen Organisation meiner Lieben *Ute Seute* und *Bianca Schwarz*, *Klaus Herrmann* und *Thomas Schirmer* die mich so manches Mal vor dem „technischen-K.O.“ retten mussten und für den Seelischen Beistand und Frustrationsbewältigung, *Eva Krapf* und *Karl Strauß*.

Zu Letzt auch noch einen sehr großen Dank an *Elke Bozau*, für die Unterstützung und Kooperation bei der Modellierung, den anregenden Diskussionen und der Motivation.

No man is an island.... "JOHN DONNE (1572-1631)

Im Sinne dieses Sprichwortes möchte ich abschließend noch einigen Menschen einfach für ihr Dasein und ihre Unterstützung danken...

...Meiner Familie, der man nie genug danken kann...

...Meinen Freunden für Geduld und Durchhaltevermögen bei doch teilweise längerer Funkstille und der Unterstützung, egal ob Fehlerkorrektur (Danke Katha) oder Mental (Danke Bea und Ali)...

...und natürlich meinem geliebten Freund Matthias Heinze, der nicht nur viel ertragen sondern auch für mich geleistet hat.

Danke