

Ausgewählte reaktionskinetische Daten von Gesteinskörnungen im alkalischen Milieu als mögliche Grundlagen zur Vorhersage der Alkaliempfindlichkeit

Vom Promotionsausschuss der Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation (Monografie)

von
Gyde Hartmut


aus
Husum

2025

Tag der mündlichen Prüfung 20.01.2025

Gutachter*innen: Prof. Dr.-Ing. Frank Schmidt-Döhl
Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova
apl. Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Klaus-Jürgen Hüniger

DOI: <https://doi.org/10.15480/882.15348>

 <https://orcid.org/0000-0003-0313-7013>

ZU VIEL GELEHRSAMKEIT KANN SELBST DEN GESÜNDESTEN KAPUTTMACHEN.

...und...

DIE WELT IST VOLL VON SACHEN, UND ES IST WIRKLICH NÖTIG, DASS SIE JEMAND FINDET.

Beides Pippi Langstrumpf

Creative Commons Lizenzvertrag

Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (CC BY 4.0). Das bedeutet, dass er vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden.

Kurzfassung

Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) ist eine Reaktion, die in der Porenlösung von Betonstrukturen stattfindet und durch deren Schäden die Dauerhaftigkeit des Betons deutlich verringert werden kann. Seit der Entdeckung im Jahr 1940 ist die AKR Gegenstand internationaler und intensiver Forschung. Dennoch bleibt sie ein ernstzunehmender Schadensfall, der sogar einem Rückbau von Bauwerken erforderlich machen kann.

Da die Unterbrechung einer bereits begonnenen AKR nur möglich ist, wenn das Bauwerk vollständig trocken gelegt wird, bieten präventive Maßnahmen den zuverlässigsten Schutz vor durch eine AKR verursachten Schäden. Zu den kostengünstigsten und am besten erprobten Präventivmethoden zählt die Überprüfung der für den Beton verwendeten Gesteinskörnung. Die zum Einsatz kommenden Prüfverfahren sind in allen Ländern ähnlich und durch Normen und Richtlinien an die lokal vorliegenden Bedingungen und Materialien angepasst. In Deutschland sind die verschiedenen Prüfverfahren in der verbindlichen Richtlinie *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton* des DEUTSCHEN AUSSCHUSS FÜR STAHLBETON („Alkali-Richtlinie“) enthalten.

Die meisten der international angewandten Prüfverfahren basieren auf der Dehnung von Probekörpern aus Beton oder Mörtel mit dem zu prüfenden Zuschlag. Der Zuschlag gilt als reaktiv im Sinne einer AKR, wenn nach einer definierten Zeit ein Grenzwert für die Dehnung überschritten wurde. Ein Nachteil dieser Prüfverfahren ist, dass die Prüfdauer bis zu neun Monate betragen kann. Weitere Prüfverfahren basieren auf der Lösung von Gesteinskörnung in Natronlauge. Diese Verfahren sind zwar deutlich weniger zeitaufwendig, aber nicht für jede beliebige Gesteinsart anwendbar.

Die Voraussetzungen für eine AKR sind Wasser, eine reaktive Gesteinskörnung sowie Alkali- und Hydroxidionen. Das Wasser kann sowohl von außen in das Gefüge eindringen als aufgrund der Betonrezeptur bereits ausreichend vorhanden sein.

Die Reaktivität der Gesteinskörnung wird durch die enthaltenen Minerale bestimmt. Als reaktiv gelten wenig kristalline SiO_2 -Minerale, die bereits in geringen Massenanteilen zu einer AKR führen können. Je nach enthaltener Gesteinskörnung kann die Alkali-Kieselsäure-Reaktion sowohl unmittelbar nach dem Zusammentreffen der Materialien als auch zeitverzögert beginnen. An einer klassischen, schnellen AKR sind überwiegend Kieselkreide, Flint, Opalsandstein und Kieselschiefer beteiligt. Die Gesteinskörnungen, die zu einer langsamen, sogenannten „slow/late“ AKR führen, sind unter anderem Rhyolith und Grauwacke. Diese sind allerdings nicht zwingend reaktiv.

Eine AKR impliziert die Reaktion von SiO_2 -Spezies der Gesteinskörnung mit Calcium- und Alkaliionen aus der Porenlösung. Zur Lösung der SiO_2 -Spezies aus der Gesteinskörnung ist ein ausreichend hoher pH-Wert in der Porenlösung notwendig. Dies wird durch die Lösung zahlreicher basischer Komponenten des Bindemittels erreicht und durch das Vorhandensein von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gepuffert. Des Weiteren dienen die Hydroxidionen zudem als Ladungsausgleich für die Alkaliionen (Natrium und Kalium) in der Lösung. Diese werden überwiegend mit den Klinkerphasen des Zementes eingebracht. Sie können aber auch in weiteren Hauptbestandteilen wie Silikastaub, Hüttensand oder Steinkohleflugasche enthalten sein. Relevant ist diesbezüglich allerdings nicht nur die Menge der Alkalien, sondern

auch deren Verfügbarkeit.

Stark vereinfacht reagieren während einer AKR SiO_2 -Spezies mit den Alkali- und Calciumionen zu einem expansionsfähigen Produkt. Allerdings sind der Ablauf der Reaktion, die Bildung des Produkts, dessen Zusammensetzung und auch dessen Expansion weiterhin Gegenstand aktueller Forschung ohne ein allgemein gültiges Ergebnis.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuchsaufbau auf seine Anwendbarkeit für die Detektion von reaktiver Gesteinskörnung im Sinne einer AKR geprüft. Dieser soll es ermöglichen, die Reaktivität einer Gesteinskörnung innerhalb weniger Stunden zu bewerten. Das Grundkonzept des Versuchsaufbaus ist ein Lösungsversuch. Die zu prüfende Gesteinskörnung wird aufgemahlen und mit einer hochkonzentrierten alkalischer Lösung, einmolare Kaliumhydroxidlösung bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ für einen definierten Zeitraum in Kontakt gebracht. Das Verhältnis zwischen Lauge und Festkörper ist so gewählt, dass stets ein Überschuss an Alkalien gegeben ist. Zudem ist der Versuchsreaktor luftdicht verschlossen und die Lösung wird kontinuierlich gerührt. Die Reaktionen der Probe werden durch die Messung des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Redoxpotentials verfolgt.

Der Schwerpunkt der Bewertung des Versuchsaufbaus lag auf der Auswertung dieser Messparameter in Bezug auf die Reaktivität der Proben. Das Konzept des Testverfahrens ist es, dass sich die Reaktivität der Materialien im Sinne einer AKR in der Lösung der Materialien widerspiegelt und somit in der Veränderung der Messparameter ersichtlich ist. Als Grundlage der Auswertung dient eine statistisch relevante Anzahl an Versuchen. Es wurden sechs verschiedene Gesteine (3 Flinte, 2 Opalsandsteine, 4 Grauwacken, 4 Quarzporphyre, eine Sorte Mikrosilika und vier verschiedene Sorten Cristobalit) und insgesamt 18, sich in ihren Materialeigenschaften unterscheidende Einzelstichproben untersucht. Dabei handelt es sich sowohl um Naturgestein als auch um industriell gefertigte Materialien. Der Lösungsversuch wurde mit verschiedenen Probenmengen zwischen 1 g und maximal 12 g durchgeführt. Die Proben wurden hinsichtlich ihrer chemischen Elementarzusammensetzung, ihrer Dichte, ihrer Oberfläche, ihrer mineralischen Zusammensetzung und ihrer Korngrößenverteilung untersucht und deren Reaktivität gemäß der Alkali-Richtlinie bestimmt.

Die Veränderung der Messparameter durch die Probenzugabe ist überwiegend reproduzierbar und ergibt benennbare Punkte, wie Minima oder stationäre, konstante Bereiche. Diese und auch die zeitliche Veränderung der Messparameter werden mit den Materialeigenschaften und der Reaktivität der Proben in Verbindung gebracht, um deren Einfluss darauf zu identifizieren. Während der Analyse werden zunächst die signifikanten Punkte auf vorliegende Korrelationen untersucht. Ziel ist es, für diese Punkte ein Regressionsmodell zu erstellen, das alle Einflussparameter auf diese Punkte enthält. So werden sowohl die verschiedenen Einflüsse identifiziert als auch deren Auswirkung quantifiziert. Die Modelle basieren überwiegend auf einer linearen multiplen Regression, deren Prädiktoren mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden. Es wurde stets mit der Modellierung für jede einzelne Stichprobe begonnen, um gegebenenfalls unbekannte materialspezifische Effekte aufzudecken. Als mögliche Prädiktoren standen zunächst allgemein die Gesteinsart, der spezifische Stein als Einzelstichprobe, die Reaktivität, die Probenmenge, die Oberfläche (ermittelt nach der BET-Methode) und die Masse der einzelnen in der Probe enthaltenen elementaren Komponenten zur Verfügung. Zu-

dem wurden Werte der gemessenen Parameter wie der Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe als Prädiktoren verwendet. Die möglichen Prädiktoren für ein Modell ergeben sich schließlich aus der zu modellierenden Grundgesamtheit. Bezieht sich diese lediglich auf eine einzelne Stichprobe, entfallen alle innerhalb dieser Stichprobe identischen Eigenschaften als Prädiktoren. Des Weiteren ist relevant, dass einige Prädiktoren linear voneinander abhängen. Die Oberfläche einer Probe und auch die Masse der chemischen Bestandteile einer Probe werden durch Multiplikation mit der Probenmenge berechnet. Demnach korrelieren diese Größen stark miteinander und können nicht gleichzeitig in einem Modell verwendet werden. Daher wurde in den vorliegenden Untersuchungen der einzelnen Proben stets der Prädiktor der Oberfläche als Repräsentant der von der Probenmenge linear abhängigen Größen gewählt. Durch die lineare Abhängigkeit kann allerdings nicht ermittelt werden, von welcher der Größen der Einfluss tatsächlich ausgeht. Die Bewertung der Modelle erfolgte anhand ihrer Bestimmtheitsmaße und der Signifikanz sowohl der einzelnen Prädiktoren als auch des gesamten Modells. Zudem wurden stets die Voraussetzungsbedingungen für die Anwendung einer linearen Regression mit den gängigen Testverfahren geprüft und Ausreißer sowohl mathematisch identifiziert als auch entfernt. Neben der Analyse einzelner signifikanter Punkte wurden auch die zeitliche Veränderung von einigen der Parameter während des gesamten Lösungsversuchs auf Basis reaktionskinetischer Funktionen modelliert und analysiert.

Die elektrische Leitfähigkeit sinkt durch die Zugabe der Probe exponentiell, bis sie einen konstanten Wert LF_1 erreicht. Diese Veränderung ist bei nicht reaktiven Materialien weit weniger signifikant. Es hat sich gezeigt, dass dieser Wert überwiegend von der Leitfähigkeit zum Zeitpunkt der Probenzugabe, allerdings auch von den Eigenschaften des Materials, repräsentiert durch die Probenoberfläche, beeinflusst wird. Des Weiteren differiert die Auswirkung der Materialeigenschaften auf den Wert LF_1 bezüglich der Reaktivität der Materialien. Der Unterschied ist zwar nur geringfügig, aber dennoch signifikant und zeigt, dass der Einfluss der Materialeigenschaften auf LF_1 größer ist, wenn reaktives Material vorliegt. Ein nennenswerter Einfluss der Reaktivität auf die elektrische Leitfähigkeit bestätigt sich in den weiteren Untersuchungen. Auch in den Modellen für LF_1 bezüglich der einzelnen Materialien ist neben dem Wert der Leitfähigkeit zur Probenzugabe und den Materialeigenschaften auch die Reaktivität des Materials enthalten. Die Materialeigenschaften, die auf LF_1 wirken, können schließlich durch die Ermittlung eines über alle Einzelstichproben übergreifenden Modells identifiziert werden. Es zeigt sich, dass die Oberfläche als Prädiktor gänzlich ausgeschlossen werden sollte, und dass neben dem Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe sowie der Reaktivität die Gehalte des Siliciums, Kaliums, Magnesiums und Calciums des Materials einen deutlichen Einfluss auf die Veränderung der Leitfähigkeit hat. Das Gütemaß dieses Modells über alle Stichproben ist über 0,98, somit kann LF_1 mit fast vernachlässigbarer Abweichung vorhergesagt werden.

Als Konsequenz dieser Untersuchungen wurde ein logistisches Modell mit der Reaktivität als abhängiger Variable erstellt. Anhand eines logistischen Modells werden unter verschiedener Gewichtung von Prädiktoren Funktionswerte berechnet, die bezüglich eines Grenzwertes den Kategorien „reaktiv“ (1) oder „nicht reaktiv“ (0) zugeordnet werden. Das Modell der logistischen Regression ermöglicht es, sowohl die Reaktivität von Cristobalit und Mikrosilika zuverlässig zu bestätigen als auch die Proben

der Grauwacken korrekt zuzuordnen. Die Ergebnisse von Opalsandstein zeigen zumindest die richtige Tendenz. Für Flint sowie Quarzporphyr scheint das Modell allerdings nicht geeignet zu sein.

Schließlich wurde der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit auf Basis reaktionskinetischer Zusammenhänge modelliert. Diese wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate für jeden einzelnen Versuch an die Daten angepasst. Die Analyse der Bestimmtheitsmaße dieser Funktionen zeigt eine gute Anpassung für die Materialien, die überwiegend aus Siliciumdioxid bestehen. Weitere enthaltene Elemente und ein geringerer Anteil von SiO_2 korrelieren mit einem schlechteren Bestimmtheitsmaß. Die Analyse der Reaktionskonstante ergibt eine überwiegend große Streuung in Bezug auf die identischen Versuche. Zudem konnte kein Zusammenhang zwischen den Materialeigenschaften oder der Reaktivität der Materialien und den Reaktionskonstanten festgestellt werden. Somit lassen sich die Verläufe von Materialien mit überwiegend SiO_2 zwar zuverlässig mathematisch modellieren. Diese Modellierung kann allerdings nicht mit den Materialeigenschaften in Verbindung gebracht werden. Des Weiteren ist die mathematische Modellierung nicht für deutlich heterogenere Materialien geeignet.

Das Redoxpotential verringert sich durch die Zugabe der Probe unmittelbar und signifikant. Der Wert sinkt auf ein globales Minimum RD_{\min} und steigt danach weitaus weniger steil und mit sich zeitlich verringernder Steigung entweder zu einem konstanten Wert oder zu einem Maximum an. Dieser Wert kann sowohl niedriger, gleich oder höher sein als der Ausgangswert zur Probenzugabe. Für die Veränderung des Redoxpotentials ist allerdings kein Auslöser ersichtlich. Durch die Probenzugabe werden dem Versuchsbehälter keine Redoxpaare zugeführt, die zu einer Verringerung oder einem Anstieg des Redoxpotentials führen würden. Auch durch die Zugabe eines nicht reaktiven Materials wird zunächst eine deutliche Verringerung auf ein globales Minimum und ein anschließender sich zeitlich verringern-der Anstieg der Werte hervorgerufen. Weder die zeitlichen Veränderungen des Redoxpotentials nach dem Minimum noch die Werte selbst folgen einer Regelmäßigkeit in Bezug auf die Probenmenge, das Probenmaterial oder die Reaktivität und beide sind nicht reproduzierbar. Aufgrund dessen wurde lediglich das Minimum des Redoxpotentials und die Einflussfaktoren darauf untersucht.

Die Untersuchungen haben ergeben, dass das Minimum in Bezug auf zwei der vier Grauwacken eine Sonderstellung einnimmt. Die Probenzugabe dieser Materialien resultierte in einem deutlich geringeren Minimum im Vergleich zu der Probenzugabe aller anderen Materialien. Eine Erklärung ist allerdings in den Materialeigenschaften der Proben noch deren Reaktivität zu finden. Für die Modellierung des Minimums wurde zunächst dessen Korrelation mit dem Redoxpotential zum Zeitpunkt der Probenzugabe sowie mit den Materialeigenschaften bestimmt. Die Korrelationskoeffizienten sind weder über alle Stichproben hinweg ähnlich groß, noch ergaben sie einen deutlichen linearen Zusammenhang der Größen zueinander. Des Weiteren wurde der Zusammenhang zwischen der Oberfläche der Probe und dem Minimum des Redoxpotentials ausführlich untersucht. Dies ergab, dass der Einfluss der Oberfläche auf das Minimum differiert in Bezug auf die Größe der Oberfläche. Unterhalb einer bestimmten Probenoberfläche wirkt diese verringern-der auf das Minimum des Redoxpotentials. Darüber hinaus hat die Probenoberfläche keinen Einfluss auf das Minimum. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Probe selbst und auch von deren Reaktivität. Somit kann sich der Einfluss der Oberfläche auf das Minimum des Redoxpotentials auch innerhalb einer Stichprobe verändern, was die geringe Korrelation

erklärt. Durch die Modellierung des Minimums sowohl der einzelnen Stichproben als auch der Gesamtstichprobe über alle Materialien wird deutlich, dass das Minimum des Redoxpotentials überwiegend probenspezifisch ist. Die Werte sind spezifisch für eine Stichprobe und werden lediglich geringfügig von dem Wert des Redoxpotentials zur Probenzugabe und der Menge des im Material enthaltenen Siliciumdioxids beeinflusst. Die Ursache für die stichprobenspezifischen Unterschiede konnte allerdings anhand der vorliegenden Charakteristika der Materialien nicht identifiziert werden.

Des Weiteren wurden der Zeitpunkt des Minimums, die Differenz des Redoxpotentials bis zum Erreichen des Minimums und auch die sich daraus ergebende Veränderungsgeschwindigkeit auf Einflussfaktoren untersucht. Ähnlich wie beim Minimum selbst konnte kein Zusammenhang zu den Materialeigenschaften oder der Reaktivität gefunden werden. Somit kann dem Redoxpotential als Beitrag zu einem potentiellen Testverfahren lediglich die Kennzeichnung des Versuchsbeginns durch die deutliche Verringerung der Werte zugesprochen werden.

Die Veränderung des pH-Wertes kann im Gegensatz zu der Veränderung des Redoxpotentials oder der elektrischen Leitfähigkeit nicht auf alle Stichproben verallgemeinert werden. Es hat sich gezeigt, dass für unterschiedliche Versuchsbedingungen zwar ähnliche, aber signifikant voneinander abweichende Verläufe des pH-Wertes vorliegen. Sowohl die Zugabe des nicht reaktiven Quarzmehls als auch die des reaktiven Cristobalits ergeben keine Veränderung des pH-Wertes.

In der überwiegenden Mehrheit der Versuche führt die Probenzugabe zuerst zu einer Verringerung des pH-Wertes, gefolgt von einem Anstieg auf einen konstanten Wert, der bis zum Ende der Aufzeichnungen beibehalten wird. Dieser konstante Wert liegt in der Größenordnung des pH-Wertes zum Zeitpunkt der Probenzugabe oder auch darüber. Diese Verlaufsvariante wird als Variante 1 bezeichnet. Die Verringerung ist zwar deutlich, beträgt allerdings lediglich maximal 0,1. Im Gegensatz zum Redoxpotential ist die Verringerung nach der Probenzugabe deutlich weniger steil und das Minimum ist nicht nur ein expliziter Zeitpunkt, sondern erstreckt sich über einen Bereich, dem mehrere Datenpunkte zugeordnet werden können.

In Bezug auf die Veränderung des pH-Wertes, resultierend aus der Zugabe von Mikrosilika und den beiden untersuchten Opalsandsteinen, konnte jedoch eine Besonderheit beobachtet werden. Die Gemeinsamkeit der drei Materialien ist die im Vergleich zu den anderen Materialien deutlich größere Probenoberfläche. Für geringe Probenmengen dieser Gesteine entspricht die Veränderung des pH-Wertes zwar Verlaufsvariante 1, allerdings liegen auch andere Verläufe vor. Die Probenzugabe dieser Materialien ergibt einen von der Verlaufsvariante 1 unterschiedlichen Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum. Diese Änderung kann entweder als Sattelpunkt, wie in Variante 2, aber auch als ausgeprägtes horizontales Plateau (Variante 3) vorliegen. Diese Verläufe ergeben sich für den pH-Wert der Opalsandsteine und geringen Mengen Mikrosilika. Durch die Zugabe großer Mengen Mikrosilika und des als nicht reaktiv eingestuften Opalsandsteins steigt der pH-Wert nach dem Minimum ohne Plateau an (Variante 4). Der Anstieg ist allerdings deutlich weniger steil und tritt später auf im Vergleich zu der Verlaufsvariante 1. Des Weiteren kann der pH-Wert für diese Probenmenge von Mikrosilika auch derart geringfügig ansteigen, dass die Werte bis zum Ende der Aufzeichnung (60 Stunden) weder konstant sind noch die Größe des Ausgangswertes zum Zeitpunkt der Probenzugabe erreichen (Vari-

ante 5). Die Verlaufsvarianten 2 bis 5 liegen allerdings nur in 50 von insgesamt 424 Versuchen vor. Häufiger kann eine Verlaufsform für eine Probenmenge und Probenart nur einmal beobachtet werden. Des Weiteren können eine identische Probe und Probenmenge in unterschiedlichen Verlaufsvarianten resultieren. Die Reproduzierbarkeit dieser Verläufe ist daher fragwürdig.

Die Literaturrecherche bezüglich der möglichen Reaktionen der silikatischen Festkörper im Versuchsreaktor ergab, dass die Reaktionen und Interaktionen der silikatischen Spezies und auch deren Kinetik stark abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert und der Konzentration der Umgebungslösung, der mineralischen Zusammensetzung und der Konzentration des silikatischen Festkörpers sowie der bereits gelösten silikatischen Spezies sind und in vielen Disziplinen mit unterschiedlichen Methoden und Schwerpunkten beleuchtet werden. Die vorliegenden Randbedingungen einer hohen Temperatur, eines stark basischen pH-Wertes und einer Probenmenge, die zu einer lokalen Überschreitung der Sättigungskonzentration von Monokieselsäure führen, wurden bisher in der Literatur in dieser Kombination nach dem aktuellen Kenntnisstand noch nicht thematisiert. Somit konnten zwar aus Experimenten mit partiell übereinstimmenden Versuchsbedingungen Resultate abgeleitet und auf die vorliegenden Versuchsbedingungen übertragen werden. Eine Validierung der Arbeitshypothesen hinsichtlich der vorliegenden Reaktionen war allerdings nicht möglich, da die sich gegenseitig bedingenden Einflüsse der Versuchsbedingungen weiterhin unbekannt sind.

Der Kontakt zwischen einer starken Base und reaktivem Silikatgestein sollte in der Lösung von Monokieselsäure-Spezies aus dem Festkörper resultieren und in einer Deprotonierung der Silanolgruppen, sowohl des Festkörpers als auch der gelösten Spezies. Beide Vorgänge verbrauchen Hydroxidionen und verringern somit den pH-Wert. Es wurde auch davon ausgegangen, dass sich ein Teil der gelösten Spezies wieder an den Festkörper anlagert oder zu höherwertigen Kieselsäure-Spezies polymerisiert. Diese Vorgänge setzten Hydroxidionen frei.

Die Anzahl der Hydroxidionen, die bei den jeweiligen Reaktionen pro Mol Monokieselsäure verbraucht oder freigesetzt werden, wurde anhand der Reaktionsgleichungen abgeleitet. Dies ergab, dass die Auflösung der Festkörper überwiegend aus der Reaktion mit Wassermolekülen und den Siloxanbindungen erfolgen muss. Anderenfalls würde der Verbrauch der Hydroxidionen durch die Lösung die Freisetzung durch die Wiederanlagerung und Polymerisation um ein Vielfaches übersteigen, was nicht mit den Verläufen der pH-Werte zu vereinbaren ist.

Des Weiteren wurde die Steigungsänderung im Anstieg der Verlaufsvarianten 2 und 3 mit einer heterogenen Keimbildung, also einer verstärkten Anlagerung gelöster Spezies an größere Partikel, erklärt. Die gelösten Spezies stammen aus Feinstkornanteilen, die schneller gelöst werden. Eine deutliche Veränderung der Oberfläche, resultierend aus dem Lösungsversuch, konnte, die Theorie bestätigend, anhand mikroskopischer Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gezeigt werden. Auf diesen war eine gleichmäßige Schicht unbekannter Zusammensetzung auf der Oberfläche des Opalsandsteins nach dem Versuch zu erkennen. Durch die Schicht war eine Differenzierung der zuvor deutlich wahrzunehmenden Strukturen auf der Oberfläche nicht mehr möglich. Die Aufnahmen der anderen Gesteine zeigten, dass nach dem Lösungsversuch die Strukturen der einzelnen Partikelbausteine eher deutlicher zu erkennen waren, da sich die Matrix zwischen diesen Bausteinen durch den Kontakt mit der Lauge gelöst hatte. Eine mathematische Beschreibung der Reaktionen auf der Basis reaktionskinetischer Grundlagen kann-

te nicht gefunden werden. Zum Einen ist die Datengrundlage der einzelnen Verlaufsvarianten zu gering. Zudem beruht die Wiederanlagerung und Polymerisation auf einer geringfügigen lokalen Überschreitung des Sättigungsgleichgewichtes und die Modelle aus der Literatur auf einer sowohl deutlichen als auch globalen Überschreitung des Sättigungsgleichgewichtes, was sich nicht auf den vorliegenden Fall übertragen ließ. Des Weiteren basieren diese Modelle stets auf der Konzentrationsänderung des SiO_2 in der Lösung, welche in der vorliegenden Arbeit nicht bestimmt wurde. Somit ergab die Veränderung des pH-Wertes als einziger Indikator eine zu große Vielzahl an potentiell ablaufenden Reaktionen resultieren.

Der Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum der Verlaufsvariante 1 wurde durch die Wiederanlagerung und Polymerisation der gelösten Spezies erklärt. Es konnte zudem ein Einfluss der Reaktivität auf den Wiederanstieg beobachtet werden, der bei reaktiven Materialien weniger steil ist. Es wurde ein Modell für die Lösung mit integrierter Wiederanlagerung mit einem Modell für die Polymerisation verknüpft. Da diese Modelle jeweils die zeitliche Konzentrationsänderung des gelösten SiO_2 darstellen, wurden diese zudem mit dem Verbrauch und der Freisetzung der Hydroxidionen pro Mol Monokieselsäure in Verbindung gebracht und in eine Änderung des pH-Wertes umgerechnet. Der Vergleich mit der Veränderung des pH-Wertes durch den Lösungsversuch ergab eine passende Modellierung für die initiale Verringerung. Der Wiederanstieg und der konstante Bereich der Werte konnten auf dieser Grundlage nicht dargestellt werden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Modelle der Polymerisation für die vorliegenden Versuchsbedingungen nicht geeignet sind.

Schließlich wurde das Minimum des pH-Wertes auf Einflussfaktoren untersucht, basierend auf der Theorie, dass dessen Wert das Gleichgewicht zwischen den Reaktionen, die Hydroxidionen verbrauchen und freisetzen, darstellt. Auch hier zeigte sich eine Sonderstellung von Mikrosilika und den beiden Opalsandsteinen. Die Verringerung durch die Probenzugabe ist im Vergleich zu den anderen Materialien weitaus deutlicher. Ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe und dem Minimum des pH-Wertes konnte für alle Stichproben mit Ausnahme dieser drei als stark bewertet werden. Der Einfluss der Materialeigenschaften war hingegen weder einheitlich noch stark. Die Modellierung des Minimums bezüglich der verschiedenen Materialien ergab für die Reaktivität keine einheitliche Signifikanz. Dennoch zeigte der Vergleich der Bestimmtheitsmaße, dass die Reaktivität als Prädiktor in dem alle einzelnen Stichproben übergreifenden Modell enthalten sein sollte. Des Weiteren werden durch das Modell der Stichprobenoberfläche, dem pH-Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe und den in der Probe enthaltenen Mengen von Aluminium, Mangan, Natrium und Silicium ein signifikanter Einfluss auf das Minimum des pH-Wertes zugeschrieben. Das Bestimmtheitsmaß dieses Modells lag bei über 0,95, was darauf hindeutet, dass das Modell eine gute Anpassung an das Minimum des pH-Wertes darstellt. Anhand der Ausreißerdiagnostik konnte allerdings festgestellt werden, dass dieses Modell nicht für Mikrosilika und die beiden Opalsandsteine gilt. Die Daten dieser Materialien wurden alle als Ausreißer klassifiziert und aussortiert. Die Analyse des pH-Minimums dieser Proben führte zu keinem brauchbaren Modell. Das anhand der Gütemaße optimierte Modell ergab lediglich ein Bestimmtheitsmaß von 0,2. Somit bestätigte sich die Annahme, dass allein der pH-Wert nicht ausreicht, um die verschiedenen sich gegenseitig bedingenden Reaktionen ausreichend abzubilden. Auch die Analyse sowohl des Zeitpunktes, an dem das Minimum des pH-Wertes erreicht

wird, sowie der absoluten Änderung der Aktivität der Hydroniumionen durch die Verringerung des pH-Wertes zeigen keinen signifikanten Einfluss durch die Eigenschaften und auch nicht der Reaktivität des Materials.

Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass die Reaktivität der Materialien zwar durchaus in der Veränderung des pH-Wertes zu erkennen ist, die Quantifizierung dessen mit dem jetzigen Wissensstand jedoch nicht möglich ist.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass der Versuchsaufbau mit diesem Kenntnisstand nicht als Prüfmethode nutzbar ist. Die Ergebnisse der jeweiligen Messparameter verhindern jedoch auch, dass eine zukünftige Verwendung kategorisch ausgeschlossen werden kann. So ist in der Veränderung der Leitfähigkeit der Einfluss der Reaktivität quantifizierbar und ermöglicht teilweise die Bewertung der Proben. Das Redoxpotential ist relevant für weitere reaktionskinetische Untersuchungen, da es den Beginn des Lösungsversuchs präzise kennzeichnet. Auch an der Veränderung des pH-Wertes lässt sich die Reaktivität einiger Proben erkennen, wodurch dieser Parameter möglicherweise ebenfalls zur Klassifizierung des Materials genutzt werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xv
Tabellenverzeichnis	xvii
Nomenklatur	xix
Symbole	xix
Griechische Formelzeichen	xxii
Abkürzungen	xxiii
1 Einleitung	1
2 Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion	5
2.1 Grundlagen	5
2.2 Schadensbild	7
2.3 Prüfverfahren	11
3 Mineralogie	17
3.1 Kristallographie	17
3.2 Minerale	21
3.3 Gesteine	34
4 Prozesse der Alkali-Kieselsäure-Reaktion	47
4.1 Anreicherung der Porenlösung mit Alkali- und Hydroxidionen	47
4.2 Lösung reaktiver silikatischer Minerale aus der Gesteinskörnung durch die Hydroxidionen	52
4.2.1 Oberflächenbeschaffenheit des Silikatgesteins	53
4.2.2 Auflösung der Silikatstruktur	59
4.2.3 Einflussfaktoren auf das Lösungsgleichgewicht	62
4.3 Reaktionsprodukte und Schadenspotential der Alkali-Kieselsäure-Reaktion	74
4.3.1 Bildung eines Alkali-Silikat-Produktes	74
4.3.2 Schadensmechanismus	77
5 Reaktionskinetik	87
5.1 Reaktionskinetische Grundlagen	87
5.2 Reaktionskinetik der Depolymerisation von SiO_2	89
5.3 Konzentration der Silikatstrukturen nahe des Lösungsgleichgewichtes	97
5.4 Reaktionskinetik der Polymerisation von SiO_2	101
6 Materialien und Methoden	115
6.1 Neuer TUHH-Lösungsversuch	115
6.2 Messparameter	116
6.2.1 pH-Wert	116
6.2.2 Redoxpotential	122
6.2.3 Leitfähigkeit	123

6.3	Weitere Untersuchungsmethoden	129
6.4	Materialien	133
6.4.1	Flint	133
6.4.2	Opalsandstein	135
6.4.3	Grauwacke	138
6.4.4	Quarzporphyr	141
6.4.5	Cristobalit und Mikrosilika	144
6.5	Mathematische Instrumente	146
7	Auswertung	159
7.1	Die elektrische Leitfähigkeit	159
7.1.1	Regressionsanalyse der Leitfähigkeit	159
7.1.2	Approximation der Leitfähigkeit	180
7.2	Das Redoxpotential	187
7.3	Der pH-Wert	204
7.3.1	pH-Wert verändernde Prozesse	204
7.3.2	Regressionsanalyse des pH-Wertes	218
7.3.3	Modellierung des pH-Wertes	231
8	Fazit und Ausblick	241
A	Anhang	247
A.1	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Materialien	247
A.2	Datenblätter	252
A.2.1	Datenblatt Quarzmehl	252
A.2.2	Datenblatt Cristobalit	254
A.2.3	Datenblatt Mikrosilika	256
A.3	Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0	257
A.4	Ergebnisse für die multiple Regression für LF_0 aller Steinsorten	261
A.5	Ergebnisse der linearen Einfachregression des Redoxpotentials	266
A.6	Ergebnisse der linearen Einfachregression von pH_{\min}	270
	Literatur	275

Abbildungsverzeichnis

1.1 T. E. Stanton an einer Wand mit einem AKR-Schaden, aus [2].	1
1.2 Ausdehnung einer expansiven Struktur innerhalb einer festen Struktur, exemplarisch dargestellt.	2
2.1 Ein klassischer AKR Schaden, Map Cracking an einer Unterführung in Cottbus aus [29].	8
2.2 Vertikale Risse an einer Stahlbetonsäule aus [2].	8
2.3 Verfärbungen am Rissmuster aus [2].	9
2.4 Carbonatisiertes AKR-Produkt aus [30].	10
2.5 Ausplatzung an einem Betonprobenkörper aus [3].	10
2.6 Ablagerung von AKR-Produkten zwischen zwei Gesteinspartikeln aus [31].	10
3.1 Schematische Darstellung einer kristallinen (links) und amorphen Struktur (rechts).	17
3.2 Kristallwachstumspositionen und deren energetische Kategorisierung nach [53].	21
3.3 Der prozentuale Anteil der gesteinsbildenden Minerale der Erdkruste.	22
3.4 Verschiedene Ionenradien in Å nach [52], maßstabsgetreu.	22
3.5 Die sechs Strukturtypen der Silikate gemäß [52].	23
3.6 Schematische Darstellung von Pyroxenen und Amphibolen, nach [52].	25
3.7 Schematische Darstellung der atomaren Anordnung in einem Schichtsilikat, nach [52].	26
3.8 Die Stabilitätsfelder der SiO ₂ -Modifikationen in einem P-T-Diagramm aus [52].	31
3.9 Strukturen der wichtigsten Quarz-Modifikationen aus [58].	32
3.10 Schematische Darstellung eines Vulkanits im Vergleich zu einem Plutonit.	38
3.11 Flintstein aus Norddeutschland.	40
3.12 Opalsandstein.	41
3.13 Grauwacke.	42
3.14 Gebrochener Rhyolith.	45
4.1 Empfehlung für die maximale Menge Alkalien im Beton, [3] nach [82].	51
4.2 Lösung eines Q ₄ -SiO ₄ -Tetraeders zu einem Q ₀ -SiO ₄ -Tetraeder [103].	53
4.3 Oberflächengruppen eines silikatischen Festkörpers [106].	55
4.4 Schematische Darstellung der möglichen Ladungszustände von Silanolgruppen nach [107].	55
4.5 Verteilung der Partialladung von Silanolgruppen bei 25 °C berechnet in [110].	56
4.6 Anzahl der Silanolgruppen für unterschiedliche amorphe Silikatstrukturen [106].	58
4.7 Lösung der Silikatstruktur durch Hydroxidionen nach [19].	60
4.8 Löslichkeit unterschiedliche Silikatgesteine in 0,1 M NaOH-Lösung bei 25 °C [19].	61
4.9 Lösungsgleichgewichte unterschiedlicher Silikatstrukturen in Abhängigkeit der Temperatur.	66
4.10 Löslichkeitskonzentration von Quarz in Abhängigkeit der Ionenkonzentration und Temperatur.	68
4.11 Einfluss des pH-Wertes auf die Lösungskonzentration verschieden reaktiver Silikatstrukturen [3].	69
4.12 Anteil und Lösungsgleichgewicht von Monokieselsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes.	71
4.13 Temperaturabhängigkeit der ersten Säurekonstante von Kieselsäure nach [135].	73
4.14 Schematische Darstellung der Reaktion der Kationen mit der Silikatstruktur aus [76].	76

4.15 Schematische Darstellung einer Doppelschicht um ein Ion nach [22].	82
5.1 Der Übergangszustand nach dem Transition State-Modell.	92
5.2 Lösungsmechanismus des silikatischen Feststoffes mit Übergangszustand.	93
5.3 Lösungsrate von Quarz, Silikaglas (Quarzglas) und Basalt-Glas.	94
5.4 Lösungsrate von Quarz als Funktion der deprotonierten Oberflächengruppen.	96
5.5 Kondensation der Monokieselsäure bei einem pH-Wert von 4,5 aus [203].	106
5.6 Relative Konzentrationsänderung verschiedener Kieselsäuren in Abhängigkeit der Zeit nach [194].	109
5.7 Relativer Anteil der Q_0 bis Q_4 - SiO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit des Si/K-Verhältnis, nach [207].	110
5.8 Relativer Anteil der Q_n^p - SiO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit vom SiO_2/Na_2O -Verhältnis, nach [210].	112
5.9 Anteil der Polymere und Monokieselsäuren bei einer Konzentration von $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} SiO_2$ aus [123].	113
6.1 Aufbau des Lösungsversuchs.	115
6.2 Aktivitätskoeffizient von H^+ in Lösung von $0,01 \text{ mol l}^{-1} HClO_4$ in steigender Menge von $NaClO_4$ [221].	118
6.3 pH-Messzelle H9180, eigene Darstellung.	119
6.4 Schematische Darstellung einer pH-Einstabmesszelle, eigene Darstellung nach [224].	120
6.5 Schematische Darstellung der Glasmembran einer pH-Elektrode.	121
6.6 Fotografie der verwendeten Redoxelektrode Pt 9080, eigene Darstellung.	123
6.7 Versuchsaufbau zur Messung der Leitfähigkeit.	124
6.8 Spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit der Konzentration [160].	126
6.9 Leitfähigkeitsmesszelle LF 71 T1X, eigene Darstellung.	128
6.10 Elektronenübergang als Grund für Röntgenfluoreszenzstrahlung nach [52].	131
6.11 Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen eines Kristalls nach [52].	132
6.12 Aufnahme der untersuchten Flinte	134
6.13 Die Korngrößenverteilung der Flint-Proben.	135
6.14 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Flinte. Der Referenzbalken entspricht $250 \mu\text{m}$	136
6.15 Die Korngrößenverteilung der Opalsandstein-Proben.	137
6.16 Aufnahme der Grauwacken vor dem Zerkleinerungs- und Mahlprozess.	138
6.17 Die Korngrößenverteilung der Grauwacken-Proben.	139
6.18 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Grauwacken.	140
6.19 Die Korngrößenverteilung der Quarzporphyr-Proben.	142
6.20 Lichtmikroskopische Aufnahmen der reaktiven Quarzporphyre.	143
6.21 Lichtmikroskopische Aufnahmen der nicht reaktiven Quarzporphyre.	144
6.22 Die Korngrößenverteilung der Mikrosilika- und Cristobalit-Proben.	145
6.23 Beispiel von einem Boxplot.	154
6.24 Klassifikationsmatrix einer Logistischen Regression.	157
7.1 Charakteristischer Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit.	159
7.2 Verteilung von LF_0 der unterschiedlichen Versuche.	160
7.3 Verteilung von LF_0 aller Versuche.	162
7.4 Linearer Zusammenhang zwischen LF_1 und LF_0 aller Versuche.	162

7.5	Ergebnisse der Korrelationsberechnungen für LF_1 aller Gesteine.	166
7.6	Veränderung der Modelle nach verschiedenen Iterationsschritten.	174
7.7	Berechnete Modellwerte nach der Logistischen Regression im Vergleich mit der tatsächlichen Reaktivität.	178
7.8	Ergebnis der Überprüfung des Modells im Vergleich mit der tatsächlichen Reaktivität.	180
7.9	Beschränkter Zerfall einer Exponentialfunktion.	181
7.10	Beschränkter Anstieg einer Exponentialfunktion.	181
7.11	Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 für die Approximation der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Materials und der Reaktivität.	183
7.12	Reaktionsgeschwindigkeiten j_{sum} für die Veränderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Materials und der Reaktivität.	184
7.13	Charakteristischer Verlauf des Redoxpotentials.	188
7.14	Verteilung von RD_0 der Versuche in Abhängigkeit der Temperatur.	189
7.15	Verteilung von RD_{min} der einzelnen Versuche und der Versuche mit Grauwacken.	190
7.16	Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Proben	191
7.17	Zusammenhang zwischen RD_{min} und A_O	192
7.18	Veränderung der Regressionsmodelle für RD_{min} nach verschiedenen Iterationsschritten.	198
7.19	Verteilung von $t_{RD_{\text{min}}}$	200
7.20	Die Geschwindigkeit der Veränderung des Redoxpotentials v_{RD} der einzelnen Versuche.	203
7.21	Verschiedene Verläufe des pH-Wertes.	208
7.22	Verschiedene Varianten der Verläufe des pH-Wertes von Mikrosilika und Opalsandstein.	210
7.23	Verteilung der Stichproben in Bezug auf die verschiedenen Verläufe 1 bis 5 aus Abbildung 7.22.	211
7.24	Mikroskopie Aufnahmen der Grauwacke GWHZ vor und nach dem Lösungsversuch.	215
7.25	Mikroskopie Aufnahmen des Quarzporphyr QP3LB vor und nach dem Lösungsversuch.	216
7.26	Mikroskopie Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von OSSN vor und nach dem Lösungsversuch.	217
7.27	Verteilung von pH_0 aller Versuche.	219
7.28	Linearer Zusammenhang zwischen pH_0 und pH_{min} aller Versuche.	220
7.29	Linearer Zusammenhang zwischen pH_0 und pH_{min} aller Versuche mit Kennzeichnung der Ausreißer.	227
7.30	Der Zeitpunkt des Minimums tpH_{min} unter Berücksichtigung der Temperatur und der Reaktivität.	229
7.31	Der Zeitpunkt des Minimums tpH_{min} in chronologischer Reihenfolge und in Abhängigkeit des Minimums.	231
7.32	Darstellung des pH-Wertes eines reaktiven und nicht reaktiven Quarzporphyrs.	232
7.33	Veränderung der Hydroxidionenkonzentration aufgrund des Lösungsversuches und berechnet durch das Lösungsmodell nach Gleichung 7.32 bei 5 g QPVL.	239
A.1	Röntgenbeugungsdiagramme der Flint-Proben.	247
A.2	Röntgenbeugungsdiagramme der Grauwacken-Proben.	248
A.3	Röntgenbeugungsdiagramme der Quarzporphyr-Proben.	249
A.4	Röntgenbeugungsdiagramme der Opalsandstein-Proben.	250
A.5	Röntgenbeugungsdiagramm einer Cristobalit-Probe.	250

Tabellenverzeichnis

2.1 Unterschiede der Schnelltestverfahren an Mörtelprismen.	15
2.2 Unterschiede gängiger Betonversuche.	15
3.1 Die wichtigsten Endglieder der Glimmer [52, 57].	28
3.2 Polymorphe Modifikationen der SiO ₂ -Minerale [51, 52, 58].	30
3.3 Minerale von unmittelbar reagierenden Gesteinen, die an einer AKR beteiligt sind [3].	35
4.1 Anteile der Hauptklinkerminerale eines Portlandzementklinkers [3, 81].	48
4.2 K _O Werte von Oberflächenreaktionen von Quarz bei 25 °C gemäß [100].	57
4.3 Lösungsgleichgewicht verschiedener Silikatstrukturen bei 25 °C in reinem Wasser.	63
4.4 lg K _{sol} Werte verschiedener SiO ₂ -Modifikationen in neutralem Wasser aus [120].	65
4.5 Lösungsgleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur.	66
4.6 Reaktionskonstanten der Monokieselsäureanionen.	70
4.7 Säurekonstante K _{s1} in Abhängigkeit der Ionenkonzentration bei 25 °C.	72
4.8 Ionen- und Hydratationsradius und Anzahl der angelagerten H ₂ O-Moleküle pro Ion [52, 76, 142].	77
5.1 Reaktionen und deren Geschwindigkeit mit der Stoffkonzentration N des Eduktes und $[C] = [D] = [X]$ [160].	89
5.2 Die Aktivierungsenergien für Quarz in Wasser bei einer Temperatur von 298 K und die Gleichgewichtskonstanten bei 200 K nach [119].	97
6.1 Molare Grenzleitfähigkeiten Λ_0 verschiedener Ionen in Wasser bei 25 °C nach [159, 160, 232].	127
6.2 Materialkennwerte der Flint-Proben.	134
6.3 Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide, in den Flint-Proben.	135
6.4 Materialkennwerte der Opalsandstein-Proben.	136
6.5 Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide und der Glühverlust der Opalsandstein-Proben.	137
6.6 Materialkennwerte der Grauwacken-Proben.	138
6.7 Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide und Glühverlust der Grauwacken-Proben.	139
6.8 Materialkennwerte der Quarzporphyr-Proben.	141
6.9 Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide und der Glühverlust der Quarzporphyr-Proben.	142
6.10 Materialkennwerte der Mikrosilika- und Cristobalit-Proben.	145
6.11 Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide in der Mikrosilika- und den Cristobalit-Proben.	146
6.12 Faustformel zur Interpretation des Korrelationskoeffizienten [245].	146
7.1 Ergebnisse der Normalverteilungsüberprüfung von LF_0	161
7.2 Bewertung des minimalen und maximalen Modells für \hat{LF}_1	164
7.3 Zusammenfassung von Korrelation und Regression von LF_1 der einzelnen Proben.	165
7.4 Ergebnisse der normierten Regressionsanalysen für OSSN bei 50 °C und 60 °C.	168
7.5 Ergebnisse der Regression von LF_1 aller Steinarten.	170

7.6 Die signifikanten Regressionskonstanten der multiplen Regressionen.	171
7.7 Vergleich der Modellgüte für Flint und QP.	172
7.8 Ergebnisse der Regressionsanalysen des gesamten Modells nach Gleichung 7.6.	175
7.9 Anzahl der reaktiven und nicht reaktiven Gesteine pro Stichprobe.	176
7.10 Regressionskonstanten der Logistischen Regression.	177
7.11 Gütemaße der Logistischen Regression.	179
7.12 Mittelwerte \bar{j}_{sum} , Standardabweichung SD und Variationskoeffizient VC von j_{sum} für alle Versuche.	186
7.13 Einflussfaktoren auf \bar{j}_{sum} , deren Signifikanz und die Modellgüte.	187
7.14 Ergebnisse der Normalverteilungsüberprüfung von RD_0	189
7.15 Zusammenfassung von Korrelation und Regression von RD_{min} der einzelnen Proben.	195
7.16 Ergebnisse der Regressionsanalyse für RD_{min} nach Gleichung 7.17.	199
7.17 Ausgewählte Korrelationskoeffizienten mit $t_{RD_{\text{min}}}$ und v_{RD}	202
7.18 Überprüfung auf Ausreißer von pH_0	219
7.19 Zusammenfassung von Korrelation und Regression von pH_{min} der einzelnen Proben.	222
7.20 Ergebnisse der normierten Regressionsanalysen für $\hat{p}H_{\text{min}}$ für OSSN bei 50 °C und 60 °C.	223
7.21 Ergebnisse der Regression von pH_{min} aller Steinarten.	224
7.22 Die signifikanten Regressionskonstanten der multiplen Regressionen für $\hat{p}H_{\text{min}}$	225
7.23 Bewertung des minimalen und maximalen Modells für $\hat{p}H_{\text{min}}$	226
7.24 Ergebnisse der Regressionsanalysen des gesamten Modells nach Gleichung 7.25.	227
7.25 Korrelationskoeffizienten verschiedener Zusammenhänge zu t_{phmin} und ΔpH	230
7.26 Veränderung der Hydroxidionenkonzentration durch die verschiedenen vorliegenden Reaktionen der Kieselsäure-Spezies.	238
A.1 Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0 der Flinte.	257
A.2 Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0 der Grauwacken.	258
A.3 Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0 des Quarzporphyr.	259
A.4 Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0 der Opalsandsteine.	260
A.5 Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0 für Mikrosilika und Cristobalit.	260
A.6 Korrelationskoeffizienten für Opalsandstein bezüglich der Leitfähigkeit.	261
A.7 Korrelationskoeffizienten für Quarzporphyr bezüglich der Leitfähigkeit.	261
A.8 Korrelationskoeffizienten für Grauwacke bezüglich der Leitfähigkeit.	261
A.9 Korrelationskoeffizienten für Flint bezüglich der Leitfähigkeit.	262
A.10 Korrelationskoeffizienten für Cristobalit bezüglich der Leitfähigkeit.	262
A.11 Ergebnisse der Regressionsanalyse des Modells $\hat{L}F_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R$	263
A.12 Ergebnisse der Regressionsanalyse von $\log \hat{j}_{\text{sum}}$ von Flint, Grauwacke und Opalsandstein.	264
A.13 Ergebnisse der Regressionsanalyse von $\log \hat{j}_{\text{sum}}$ von Cristobalit, Mikrosilika und Quarzporphyr.	265
A.14 Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{min} der Flinte.	266
A.15 Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{min} des Quarzporphyr.	267
A.16 Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{min} der Opalsandsteine.	268
A.17 Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{min} der Grauwacken.	268
A.18 Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{min} für Mikrosilika und Cristobalit.	269
A.19 Ergebnisse der linearen Einfachregression von pH_{min} der Flinte.	270
A.20 Ergebnisse der linearen Einfachregression von pH_{min} der Grauwacken.	271
A.21 Ergebnisse der linearen Einfachregression von pH_{min} des Quarzporphyr.	272

- A.22 Ergebnisse der linearen Einfachregression von pH_{\min} der Opalssandsteine und Mikrosilika. 273
- A.23 Ergebnisse der Regressionsanalyse des Modells $\hat{pH}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R$. 274

Nomenklatur

Symbole

Große lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Größe
A_O	[m ²]	spezifische Probenoberfläche
A	[m ²]	Fläche
AIC	[–]	Aike-Informationskriterium
BIC	[–]	Bayes'sches Informationskriterium
BP	[–]	Teststatistik BREUSCH-PAGAN-Test
C_0	[mol l ⁻¹]	Anfangskonzentration
C_d	[–]	Kapazität der elektrischen Doppelschicht
C_e	[mol l ⁻¹]	Gleichgewichtskonzentration
C_x	[mol l ⁻¹]	Konzentration des Stoffes x
D_i	[–]	Cook's Abstand
DW	[–]	Teststatistik DURBIN-WATSON-Test
E	[V m ⁻¹]	Elektrisches Feld
E_0	[V]	Standardpotential
E_a	[J mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie
F	[s ⁻¹]	Frequenzfaktor
F	[C mol ⁻¹]	Faraday-Konstante
FN	[–]	Anteil irrtümlich als negativ erkannte Ausprägung
FP	[–]	Anteil irrtümlich als positiv erkannte Ausprägung
G	[J]	Freie Enthalpie
G	[S m ⁻¹]	Leitwert einer Lösung
G_x	[–]	Gesteinsart
IQA	[–]	Interquartilabstand
K_x	[–]	Gleichgewichtskonstante des Struktur x
I	[mol l ⁻¹]	Ionenstärke einer Lösung
I	[A]	Stromstärke
L	[m]	Abstand

Symbol	Einheit	Größe
LF_0	$[S\ m^{-1}]$	Leitfähigkeit zum Zeitpunkt $t = 0$
LF_1	$[S\ m^{-1}]$	Leitfähigkeit zum Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$
M	[g]	Probenmenge
N	$[mol\ l^{-1}]$	Stoffkonzentration der Edukte
P	[-]	Anzahl der Prädiktoren
R	[-]	Reaktivität
R	$[J\ (mol\ K)^{-1}]$	allgemeine Gaskonstante
R	$[\Omega]$	Widerstand
R^2	[-]	Bestimmtheitsmaß
$R^2_{adj.}$	[-]	adjustiertes Bestimmtheitsmaß
RD_0	[mV]	Redoxpotential zum Zeitpunkt $t = 0$
RD_{min}	[mV]	Minimum des Redoxpotentials
S	$[mol\ l^{-1}]$	Löslichkeit des Siliciums
S	$[m^{-1}]$	Verhältnis von Oberfläche zu Volumen
S	$[m^2]$	spezifische Oberfläche
S_x	[-]	spezifische Gesteinsprobe
SD	[-]	Standardabweichung
T	[K]	absolute Temperatur
TN	[-]	Spezifität
TP	[-]	Sensitivität
U	[V]	Spannung
U	[-]	Teststatistik des MANN-WHITNEY-U-Tests
VIF	[-]	Varianzinflationsfaktor
W	[-]	Teststatistik SHAPIRO-WILK-Test

Kleine lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Größe
c_i	[mol l ⁻¹]	Konzentration von i
g	[m s ⁻²]	Erdbeschleunigung
j	[s ⁻¹]	spezifische Geschwindigkeitskonstante der Leitfähigkeit
k	[J K ⁻¹]	Boltzmann-Konstante
k	[s ⁻¹]	Geschwindigkeitskonstante
k	[-]	Proportionalitätskonstanten zwischen LF_1 und LF_0
m_{sd}	[mol]	Standardmolalität
n	[-]	Stichprobengröße
p	[m ² mol ⁻¹]	molare Oberfläche
p_{pzc}	[-]	pH-Wert des point of zero charge
pH_0	[-]	pH-Wert zum Zeitpunkt $t = 0$
pH_{min}	[-]	Minimum des pH-Wertes
pK_O	[-]	Gleichgewichtskonstante der Oberflächengruppen
r	[mol m ⁻² s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeit
r_k	[nm]	Radius eines kugelförmigen Keims
r_{k^*}	[nm]	kritischer Radius eines Keims
t	[s]	Zeitschritt
t_{RDmin}	[min]	Zeitpunkt des Redoxpotentialminimums
u	[cm (V s) ⁻¹]	Ionenbeweglichkeit
v	[mV min ⁻¹]	Geschwindigkeit der Veränderung des Redoxpotentials
v	[mV]	Ionenladung
v_{RD}	[cm s ⁻¹]	Ionengeschwindigkeit
w_{PF}	[-]	Gesamtanteil des in der Gesteinskörnung enthaltender Flint
w_{rF}	[-]	Anteil reaktionsfähiger Flint
$x_{0,25}$	[-]	Unteres Quartil
$x_{0,75}$	[-]	Oberes Quartil
z	[-]	Ladungszahl der Ionen

Große griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Größe
ΔG^0	[J]	Reaktionsenthalpie
ΔG_{elas}^*	[J]	Enthalpie durch elastische Kräfte
ΔG_{K}^*	[J]	Aktivierungsenthalpie für die Keimbildung
ΔG_{K}	[J]	Änderung der Enthalpie durch Keimbildung
ΔG_{OF}	[J]	Enthalpiegewinn durch Bildung neuer Oberfläche
ΔG_{V}	[J]	Änderung der Enthalpie durch Volumenbildung
ΔRD	[mV]	Veränderung des Redoxpotentials
$\Delta \Phi$	[mV]	Veränderung des Potentialdifferenz
Λ	[mS cm ⁻¹]	molare Grenzleitfähigkeit
Λ_{m}	[S cm ⁻² mol ⁻¹]	molare Leitfähigkeit
$\Lambda_{\text{m},0}$	[S cm ⁻² mol ⁻¹]	molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

Kleine griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Größe
α	[-]	Dissoziationsgrad
α_{OH}	[OH nm ⁻²]	Silanolnummer
$\alpha_{\text{m},\text{H}^+}$	[mol l ⁻¹]	molale Konzentration
α_{x}	[mol l ⁻¹]	Aktivität der Spezies x
β_0	[-]	Regressionskonstante
β_i	[-]	Regressionskoeffizient des i-ten Prädiktors
$\delta_{\text{OH}}^{\text{s}}$	[mmol OH g ⁻¹]	Konzentration der OH-Gruppen der Festkörperoberfläche
ϵ	[-]	Fehler der Regression
η	[kg (m s) ⁻¹]	Viskosität
θ_i	[-]	prozentualer Anteil von i
κ	[mS cm ⁻¹]	spezifische Leitfähigkeit
γ	[-]	Konzentrationsabhängiger Aktivitätskoeffizient
σ_{o}	[J]	Grenzflächenenergie der Keimoberfläche
ρ	[Ω]	elektrischer Widerstand
ρ_{m}	[kg m ⁻³]	mittlere Kornrohndichte
v	[l mol ⁻¹]	Molvolumen

Abkürzungen

Abk.	Bedeutung
AAR	Alkali-aggregate-reaction
AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
ASR	Alkali-silica-reaction
ASTM	American Society for Testing and Materials
AUROC	Fläche unterhalb der ROC-Kurve
AZR	Alkali-Zuschlags-Reaktion
BET	Brunauer-Emmet-Teller-Methode
BTU Cottbus	Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg
CB	Cristobalit
$C_{r(X,Y)}$	Korrelationskoeffizient von X und Y
$Cov(X,Y)$	Kovarianz von X und Y
C-S-H-Phase	Calcium-Silikat-Hydrat-Phase
CT	Computertomographie
DF	Anzahl der Freiheitsgrade
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
EDRFA	Energiedisperse Röntgenfluoreszenzanalyse
GW	Grauwacke
K	Zellkonstante der Leitfähigkeitsmesszelle
MS	Mikrosilika
NMR-Spektroskopie	Kernspinnresonanzspektroskopie
QM	Quarzmehl
QP	Quarzporphyr
RILEM	Reunion Internationale des Laboratoires et Experts des Materiaux, Systemes de Construction et Ouvrages
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
ROC-Kurve	receiver operating characteristics-Kurve
RSS	Summe der quadrierten Fehler
SCx	surface complexation model
SCg	surface charge model
TST1	Übergangszustand 1
TST2	Übergangszustand 2
TUHH	Technische Universität Hamburg
TLK	terrace ledge kink model
$Var(X)$	Varianz von X
WDRFA	Wellenlängendisperse Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

T. E. STANTON erwähnte 1940 in einem Beitrag erstmals eine „alkali-aggregate reaction“ von opalhaltiger Gesteinskörnung, die beim Bau eines Staudamms in Kalifornien verwendet wurde. Seitdem wurde STANTON anhaltend als Entdecker dessen zitiert, was heute unter dem Begriff *Alkali-Kieselsäure-Reaktion* (AKR) fällt [1]. Abbildung 1.1 zeigt T. E. STANTON, gelehnt an eine Wand mit einem AKR-Schaden.



Abbildung 1.1: T. E. Stanton an einer Wand mit einem AKR-Schaden, aus [2].

Die ersten Beobachtungen zur Alkali-Reaktivität mineralischer Komponenten, bei der ein gelartiges Produkt entstand, wurden allerdings bereits im Jahr 1916 vom Geologen E. A. STEPHENSON in einer Reaktion zwischen Feldspat und Natriumcarbonat gemacht [3]. Seit Anfang der 1950er-Jahre wurden weltweit weitere Vorfälle bekannt. Der erste dokumentierte Schaden in Deutschland trat 1964 an der Lachswehrbrücke in Lübeck/Schleswig-Holstein auf.

Seit diesen ersten Dokumentationen ist die Alkali-Kieselsäure-Reaktion noch immer ein geläufiger Schadensfall in der Bauindustrie. Der Schaden durch eine AKR resultiert aus der Reaktion von Alkali-, und Hydroxidionen mit reaktiven silikatischen Mineralen aus der Gesteinskörnung. Die Reaktion findet in und um die Gesteinskörnung innerhalb eines Betongefüges statt und resultiert in einem expansionsfähigen Produkt. Die Ausdehnung dieses Produktes kann schließlich zum Versagen des Betongefüges führen. Stark abstrahiert betrachtet und bildlich gesprochen, hat sich in der Praxis zur Erklärung einer AKR für Fachfremde das Bild eines Gummibären bewährt, der sich im Wasser ausdehnt. Findet die Ausdehnung allerdings in einer festen Struktur statt, kann diese Struktur durch

die Expansion versagen. Exemplarisch ist dies anhand eines Fruchtgummibären in Abbildung 1.2 dargestellt.

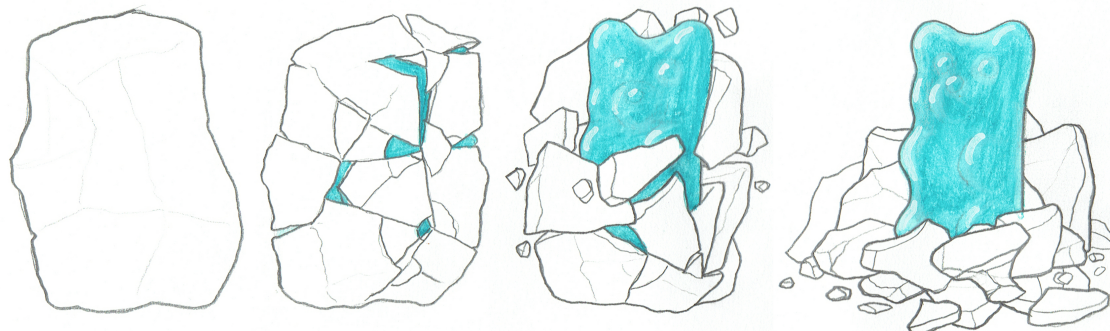


Abbildung 1.2: Ausdehnung einer expansiven Struktur innerhalb einer festen Struktur, exemplarisch an einem Fruchtgummi dargestellt. Freundlicherweise für diese Thematik erstellt von JEPPE ROHDE.

Der genaue Reaktionsablauf, der Ursprung der einzelnen Reaktanten und der Expansionsmechanismus sind in Kapitel 4 präzise beschrieben.

Ein Schaden durch eine AKR kann sowohl rein kosmetischer Natur sein, als auch zu einer Gefährdung der Standsicherheit durch die Rissbildung führen und an Brücken oder Staudämmen in einer kostenintensiven Instandsetzung bis hin zum Rück- oder Neubau resultieren. Die üblichen Schadensmerkmale einer AKR werden in Abschnitt 2.2 erläutert.

Neben der Reparatur der entstandenen Schäden sollten weitere Schäden vermieden werden. Das ist möglich durch die Verwendung von nicht reaktiver Gesteinskörnung als Zuschlag für den Beton. Dies impliziert allerdings eine gründliche Validierung der Gesteinskörnung vor der Nutzung, was wiederum zuverlässige, kostengünstige, einfach anzuwendende und schnelle Prüfverfahren erfordert. Besonders, falls aufgrund von fehlender Verfügbarkeit oder Kostenersparnis auf anfällige Gesteinskörnung zurückgegriffen werden muss, der per se nicht das Attribut „ungefährlich“ im Sinne einer AKR zugewiesen werden kann.

International existieren ähnliche Prüfverfahren, die an die jeweiligen lokalen Randbedingungen angepasst sind. Die in Deutschland angewendeten Prüfverfahren werden in Abschnitt 2.3 aufgeführt. Die Zuverlässigkeit und Anwendungsbreite dieser Prüfverfahren korreliert allerdings mit der Prüfdauer der Verfahren. Demnach gilt das Betonprüfverfahren, welches das zeitintensivste Prüfverfahren ist, allerdings auch als das zuverlässigste Prüfverfahren. Des Weiteren ist es für die meisten Gesteinskörnungen anwendbar. Es existieren zwar auch Testverfahren mit einer geringeren Prüfzeit, diese sind aber nicht für jede Gesteinskörnung einsetzbar oder ermöglichen nur eine Voreinschätzung der Gesteinskörnung. Neben dem zeitlichen Aspekt und dem eingeschränkten Anwendungsbereich der weniger zeitintensiven Verfahren werden die Prüfmethode überwiegend an Prüfkörpern aus Beton oder Mörtel durchgeführt. Dies jedoch impliziert weitere Bearbeitungsschritte, Materialbedarf über die zu prüfende Gesteinskörnung hinaus und Logistik für die Herstellung der Probenkörper.

Des Weiteren ist für die Einschätzung einer Gesteinskörnung selten ausschließlich eine Prüfmethode

ausreichend. Die Verwendung einiger Prüfmethoden ermöglicht es, eine als reaktiv eingeschätzte Gesteinskörnung mit einer weiteren Prüfmethode erneut zu testen, bevor sie endgültig als gefährdend bezüglich der AKR eingestuft wird.

Das Motiv, Prüfverfahren ohne Beton- oder Mörtelprüfkörper zu entwickeln, resultierte bisher in den chemischen Prüfverfahren. In Deutschland ist die Anwendung eines chemischen Verfahrens für zwei ausgewählte Gesteinskörnungen möglich. Alle anderen chemischen Prüfverfahren weltweit sind ebenfalls eingeschränkt bezüglich der Anwendung für beliebige Gesteinskörnung. An weiteren chemischen Verfahren wurde in der Vergangenheit zwar geforscht, bisher konnte jedoch kein Verfahren die Reaktivität einer Gesteinskörnung im Sinne einer AKR ausreichend zuverlässig bewerten, um in die in Deutschland geltende anerkannte Richtlinie zur Vermeidung der Alkali-Kieselsäure-Reaktion aufgenommen zu werden.

Die Motivation dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung eines neuen Testverfahrens. Dieses soll für eine beliebige Gesteinskörnung einzusetzen sein und zuverlässige Ergebnisse innerhalb von 1 bis 3 Tagen liefern. Das Testverfahren soll, neben der Zuverlässigkeit der Ergebnisse, folgenden Kriterien entsprechen:

- geringer Arbeitsaufwand,
- wenige Bearbeitungsschritte,
- insgesamt geringer Zeitaufwand,
- geringe Prüfdauer,
- Fertigung von Beton- oder Mörtelprüfkörpern,
- mögliche Nutzung als Wareneingangs- und Ausgangskontrolle,
- Ausschluss von Analysemethoden.

Es soll ein schnelles und zuverlässiges Prüfverfahren entwickelt werden, mit dem eine beliebige Gesteinskörnung zuverlässig ohne eine notwendige vorangegangene petrografische Untersuchung zur Klassifizierung des Gesteins, ohne die Herstellung von Prüfkörpern aus Beton oder Mörtel und ohne Elementanalysen klassifiziert werden kann.

Das zu entwickelnde Prüfverfahren nutzt Lösungsexperimente und basiert auf der Annahme, dass die Reaktivität der Gesteinskörnung anhand des unterschiedlichen Lösungsverhaltens in stark basischer Umgebung klassifiziert werden kann. Dafür werden die Gegebenheiten in der Porenlösung des Betons imitiert und teilweise intensiviert. Die zu prüfende Gesteinskörnung wird gemahlen und einem hoch alkalischen Milieu ähnlich der Porenlösung ausgesetzt. Die Lösung enthält 1 mol L^{-1} Kaliumhydroxidlösung, wodurch ein Überangebot an Alkalien und ein stark alkalischer pH-Wert gewährleistet sind. Auf die Zugabe von Calciumhydroxid wird aus Gründen der Vereinfachung verzichtet. Das Lösungsverhalten der verschiedenen Gesteinskörnungen wird durch die kontinuierliche Messung des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und auch des Redoxpotentials des Laugen-Gesteinskörnung-Gemisches

quantifiziert. Die Veränderungen der Parameter über die Zeit ist unabhängig von der zu prüfenden Gesteinskörnung ähnlich und enthält mathematisch charakteristische Punkte. Das sind Extrema und Grenzwerte. Diese Punkte sollen als Kategorisierungskriterium für eine Gesteinskörnung und für die Reaktivität der Gesteinskörnung dienen. Dies umfasst sowohl die Untersuchung der Werte dieser charakteristischen Punkte als auch das zeitliche Auftreten und somit die Kinetik der Reaktionen.

Sowohl die Entstehung, der Aufbau, die Struktur und die Charakterisierung silikatischer Minerale und Gesteinskörnung, als auch die Unterschiede diesbezüglich werden in Kapitel 3 ausführlich erklärt. Eine präzise Beschreibung der Oberfläche der Minerale erfolgt in Abschnitt 4.2. Der Lösungsmechanismus silikatischer Minerale, die darauf wirkenden Einflussfaktoren und Ansätze zur Quantifizierung der Auflösung werden in Abschnitt 4.2.3 zusammengetragen. Das Verhalten silikatischer Minerale und Moleküle in der Nähe und oberhalb des Lösungsgleichgewichts werden schließlich in Abschnitt 5.3 erläutert. Der Versuchsaufbau, die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gesteinskörnungen und die drei Bewertungsparameter werden in Kapitel 6 vorgestellt.

Insgesamt wurden sieben Gesteinskörnungen untersucht und ungefähr 500 Versuche durchgeführt. Jede Gesteinskörnung wurde präzise bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung, ihres Mineralbestandes und ihrer physikalischen und geometrischen Eigenschaften untersucht.

2 Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion

2.1 Grundlagen

Die Ursachen des Schadensbildes Alkalitreiben als Resultat verschiedener schädlicher Reaktionen zwischen Gesteinskörnung und alkalischen Bestandteilen des Zements können als “Alkali-Zuschlags-Reaktion“, (AZR), engl. alkali-aggregate reaction (AAR) zusammengefasst werden [3, 4]. Historisch wurden, um vermeintlich verschiedene Ausgangssituationen mit jedoch ähnlichem Schadensbild von einander abzugrenzen, in der Vergangenheit drei Reaktionsgruppen definiert [3, 5] und deren Unterschiede untersucht:

- Alkali-Silika-Reaktion,
- Alkali-Silikat-Reaktion,
- Alkali-Carbonat-Reaktion.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Alkali-Silika-Reaktion (engl. alkali-silica-reaction (ASR)). Diese Reaktion bezeichnet die klassische Alkali-Kieselsäure-Reaktion zwischen reaktivem Silikatgestein und Alkalihydroxiden aus der Porenlösung in Anwesenheit von Wasser zu quellfähigem Gel [3, 5, 6]. Dies wird in der Literatur als Alkali-Silikat-Gel, Alkali-Kieselsäure-Gel oder auch Alkali-Kieselgel bezeichnet. Diese Begriffe sind identisch zu verwenden.

Schäden resultierend aus der Reaktion von reaktiver silikatischer Gesteinskörnung und alkalischen Anteilen aus dem Zement wurden 1940 von STANTON erstmals in den USA dokumentiert. Dieser Reaktionsmechanismus und das Schadensbild schienen zunächst lokal auf die USA beschränkt zu sein. Erst in den 1950er Jahren wurde ein kongruentes Schadensbild in Australien und Dänemark registriert und weitere zehn Jahre später schließlich auch in Deutschland. Schäden resultierend aus einer AKR führten zu einer Gefährdung der Standsicherheit der 1964 in Lübeck erbauten Lachwehrbrücke, sodass diese bereits 1968 wieder abgerissen werden musste.

Der Begriff Alkali-Silikat-Reaktion wurde erstmals 1975 von GILLIOTT für einen vermeintlich neuen Reaktionsmechanismus einer schädlichen Alkalireaktion verwendet. Experimente mit Strukturen aus Beton und kanadischen Gesteinen führten zu Schäden kongruent mit denen einer AKR, obwohl weder Opal noch Chalcedon, die zu der Zeit exklusiv als AKR auslösende Minerale galten, in dem Betongefüge enthalten waren. Es wurde stattdessen Gesteinskörnung ohne amorphe silikatische Minerale, unter anderem Grauwacken verwendet. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass es einen weiteren Reaktionsmechanismus ohne die Anwesenheit dieser beiden Silikatstrukturen geben müsse. Daraufhin wurde der Ablauf der Alkali-Silikat-Reaktion vielseitig und intensiv unter Verwendung von Grauwacke enthaltenden Betonen untersucht.

Ursprünglich wurde vermutet, dass die Alkali-Silikat-Reaktion das Lösen und Quellen einiger in der Gesteinskörnung enthaltener Schichtsilikate im Ton, wie Smectit beschreibt [4, 7]. Allerdings konnte dies in Experimenten mit Grauwacken ohne diese Schichtsilikate widerlegt werden, da die Gesteinskörnung dennoch zu Schäden führte [8]. Weitere Untersuchungen in [9] bestätigten das identische Schädigungspotential der verschiedenen Grauwacken unabhängig der enthaltenen Schichtsilikate. Des Weiteren wurden die Reaktionsprodukte der Alkali-Silikat-Reaktionen verglichen. Es wurden weder signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte bezüglich der verschiedenen Grauwacken noch bezüglich des Reaktionsproduktes einer klassischen AKR ausgemacht. Dies führte zu der Vermutung, dass auch im Falle von Grauwacken schlicht silikatische Minerale gelöst werden, deren Art und Herkunft jedoch nicht identifiziert werden konnten. Diese Erkenntnisse führten zu der Bezeichnung 'Alkali-Silika/Silikat-Reaktion' für die Reaktion von Grauwacken und anderer alkaliempfindlicher, schichtsilikathaltiger Gesteinskörnung im Betongefüge mit einer Akzentuierung auf der klassischen AKR. Weitere intensive Auseinandersetzung mit Grauwacken aus der Lausitz führten zu dem Schluss, dass das SiO_2 für die Reaktion aus Quarz-Anteilen der Grauwacke stammt. Liegt in unmittelbarer Nähe des Quarzes das Mineral Muskovit vor, wirkt das darin enthaltene Aluminium inhibierend auf die Freisetzung des SiO_2 . Ist die Aluminiumquelle nicht in unmittelbarer Nähe, gelangt das SiO_2 frei in die Porenlösung [10].

Das Schadensbild der Reaktion mit Grauwacken ist ähnlich dem einer klassischen AKR mit deutlich sichtbaren, netzartigen Rissstrukturen auf der Oberfläche des Betons. Ein signifikanter Unterschied ist gegeben durch die lokale Beschränktheit der Risse. Zudem sind im Falle der Alkali-Silikat-Reaktion keine oder nur geringfügige Gelausscheidungen an den Rissen ersichtlich [4, 8, 11–13]. Vielmehr werden die Risse begleitet von Kalkausscheidungen und auffällig bräunlich eisenhaltigen Verkrustungen [4, 11]. Der Expansionsvorgang eines Betongefüges mit Grauwacken resultiert aus der Spaltung einzelner Körner. Die daraus resultierende Rissinitiierung setzt sich im Zementstein fort [4, 8, 13, 14].

Eine Alkali-Carbonat-Reaktion oder Alkali-Dolomit-Reaktion bezeichnet Reaktionen zwischen Alkali-hydroxiden und carbonathaltiger Gesteinskörnung. Der Ablauf dieser Reaktion und die Unterschiede zur klassischen AKR wurden in der Literatur divers diskutiert. Zunächst wurden Zusammenhänge zwischen einer Dedolomitisierung, der Reaktion von Dolomit mit Alkali-hydroxid zu Alkalicarbonaten, Kalkstein und Magnesiumhydroxid und einer treibenden Reaktion vermutet. Der Ablauf der Alkali-Carbonat-Reaktion ist jedoch zweigeteilt in eine Dedolomitisierung, die keine Expansion zur Folge hat, und eine Expansion durch feinste silikatische Minerale in der Karbonatstruktur [6, 15]. JENSEN stellt in einem Beitrag von 2012 die verschiedenen Erkenntnisse bezüglich dieser Reaktion dar [16]. Als Resultat wird eine Expansion allein durch die Dedolomitisierung ausgeschlossen. Es wird aber auch darauf hingewiesen, dass für den resultierenden Druck und die Schädigung prinzipiell zu wenig Alkali-Silikat-Gel in den Gesteinsproben zu finden war. Nach [3] ist die Alkali-Carbonat-Reaktion schlicht eine klassische Alkali-Kieselsäure-Reaktion von in Carbonatgestein enthaltenem kryptokristallinem Quarz. In [6, 17] wurde bestätigt, dass die treibende Reaktion der Alkalien in keinem Zusammenhang mit der Dedolomitisierung steht und somit eine Alkali-Carbonat-Reaktion eine klassische AKR mit in dolomithaltiger Gesteinskörnung enthaltenen reaktiven silikatischen Strukturen ist.

Die Bezeichnung Alkali-Kieselsäure-Reaktion beschreibt allerdings keinesfalls nur eine singuläre Re-

aktion zwischen Silikatgestein und Alkalihydroxiden. Vielmehr ist eine AKR der Überbegriff für einen aus mehreren teilweise simultan ablaufenden komplexen Teilprozessen bestehender Vorgang in der Porenlösung des erhärtenden Betons, der potentiell den Beton schädigt. Der Schaden durch eine AKR ist das Resultat wachsender innerer Expansionsdrücke im Betongefüge, zu deren Entstehung es verschiedene Theorien gibt. Allen Theorien ist gemein, dass ihnen die Lösung des Silikatgesteins und die Bildung eines Alkali-Silikat-Gels vorangeht [18–22]. Auch über diese beiden Prozesse gibt es im unterschiedlichen Maße divergierende Theorien, die zeigen, dass der Prozess der AKR durchaus komplexer ist, als die folgende stark vereinfachte Einteilung in verschieden leicht zu benennende Teilprozesse vermuten lässt. Obwohl diese Prozesse innerhalb eines Bauteils zeitgleich unterschiedlich weit fortgeschritten sein können, müssen für eine schädigende AKR alle Teilprozesse in der gleichen Reihenfolge durchlaufen werden [23]:

1. Anreicherung der Porenlösung mit Kalium-, Natrium- und Hydroxidionen,
2. Lösung reaktiver silikatischer Minerale aus der Gesteinskörnung durch die Hydroxidionen,
3. Bildung eines Alkali-Silikat-Produktes,
4. Schädigung des Bauteils durch innere Expansion.

Zu jedem einzelnen der Teilprozesse gibt es umfangreiche Forschung in Bezug auf den Reaktionsvorgang, dessen Randbedingungen und Auswirkungen auf den Schädigungsprozess. Die Untersuchungen liefern nicht selten widersprüchliche Ergebnisse und sind oft noch Bestandteil aktueller Forschung [21, 23–25]. Prinzipiell können die Grundvoraussetzungen einer AKR: Alkalien (Natrium und Kalium), basisches Milieu, reaktive silikatische Minerale, Calcium und Feuchtigkeit bereits ausreichend durch die Hauptbestandteile des Betons und während dessen Hydratation bereitgestellt werden. Die Herkunft der einzelnen Akteure einer AKR, der Ablauf der verschiedenen Teilprozesse und die beeinflussenden Faktoren sollen im Kapitel 4 detailliert beschrieben werden.

2.2 Schadensbild

Die Schäden durch eine AKR entstehen durch eine Volumenvergrößerung innerhalb des Betons, die das Betongefüge nicht mehr aufnehmen kann. Die visuell sichtbaren Resultate dessen an der Bauteiloberfläche sind [2, 3, 26]:

- feine, netzartige Risse,
- Tropfen aus AKR-Produkten,
- Verformung, Relativbewegung und Verschiebung,
- Extrusion von Fugenmaterial,
- trichterförmige Ausplatzungen.

Die Schadensentwicklung während einer AKR ist nicht linear mit dem zeitlichen Verlauf. Die Geschwindigkeit der Schadensentwicklung ist zunächst langsam und nimmt im Verlauf der Zeit zu [27]. Die Risse, die durch die Expansion in der einem Betonelement entstehen, können mit ausreichender Risstiefe durchaus zum Verlust der Trag- und Nutzfähigkeit des Bauwerkes führen. Ausgeprägte Rissmuster sind in Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2 dargestellt. Das Rissmuster wird durch die Geometrie und die Anordnung der Bewehrung, aber auch durch die auf den Beton einwirkende Last beeinflusst [2]. Die Risse biegen häufig in einiger Tiefe in einen oberflächenparallelen Verlauf um und zerlegen Bauteile dadurch in einzelne Schalen. Außerdem erhöht jeder Riss die Korrosionsgefahr für die Bewehrung [28].



Abbildung 2.1: Ein klassischer AKR Schaden, Map Cracking an einer Unterführung in Cottbus aus [29].



Abbildung 2.2: Vertikale Risse an einer Stahlbetonsäule aus [2].

Wenn das Betongefüge keinen Spannungen ausgesetzt ist, die Risse sich also ungehindert in alle Richtungen ausdehnen können, dann formen sich unregelmäßige Polygone als Rissmuster. Die unregelmäßigen Formen erinnern an die politischen Grenzen auf einer Landkarte. Dies brachte dem Rissmuster die englische Bezeichnung „Map Cracking“ ein [26], siehe Abbildung 2.1 im Gegensatz zu Abbildung 2.2. Die ungerichteten Risse bilden sich zunächst strahlenförmig („Isle of Man“-Risse). Mit andauernder Reaktion und vermehrten Ursprüngen der Risse bildet sich aus den einzelnen sternförmigen Rissen das ungerichtete Map Cracking. Im weiteren Verlauf einer AKR werden die Polygone durch zusätzliche kleine Risse weiter unterteilt, und die bestehenden Risse verbreitern und verlängern sich [26].

Die Form des Rissmusters ist allerdings nicht eindeutig einer AKR zuzuweisen. Es ähnelt sowohl Schwindrissen als auch Rissen durch Frostproblematik oder einem Sulfatangriff [2].

Stahlbewehrung kann die Ausdehnung durch eine AKR im Beton zwar verringern, das Ausmaß der Rissbildung an der Oberfläche kann dadurch aber nicht reduziert werden. Die Einschränkung der Ausdehnung in eine Richtung verstärkt die Ausdehnung in eine Richtung mit weniger Hindernissen. Die Risse sind dementsprechend parallel zur Einschränkung. Dies führt in Stahlbetonstützen - gerichtet durch die Bewehrung - oft zu vertikalen Rissen wie in Abbildung 2.2 [3, 26].

An den Rändern der Risse erscheinen oft helle, rosafarbene oder bräunliche Verfärbungen, wie auch in Abbildung 2.3 zu sehen ist [2]. Die farblichen Veränderungen am Rand der Risse gehen vermutlich auf Alkalien zurück. Diese erreichen aus dem Betongefüge durch den Riss die Oberfläche. Dadurch wird das Wachstum von Pilzen und Flechten an diesen Stellen vermieden, was in einem farblichen Unterschied zur verbleibenden Betonoberfläche resultiert [26].



Abbildung 2.3: Verfärbungen am Rissmuster aus [2].

Das Ausmaß der AKR muss auch in zwei benachbarten Bauteilen nicht gleich sein. Die unterschiedlichen Ausprägungen der AKR können zu Relativbewegungen zwischen den benachbarten Bauteilen führen. So können Bauteilfugen geschlossen werden, Dichtungsmaterial extrudieren oder der Beton am Übergang der Schicht abplatzen [2].

Das Auftreten von AKR-Produkten an der Oberfläche von Beton ist überwiegend ein kosmetisches Problem. Darüber hinaus ist das Produkt abwaschbar und somit an Außenwänden, die Niederschlag ausgesetzt sind, nur in Ausnahmefällen zu finden [3]. Das Gel ist zunächst transparent mit harziger Textur. Es kann austrocknen und ist dann weiß und zeigt gelegentlich Austrocknungsrisse [26]. Ein glücklicher Fund ist in Abbildung 2.4 festgehalten. Das AKR-Produkt ist bereits an der Oberfläche carbonatisiert und hat keine harzige Konsistenz mehr [3]. Leichte Ausscheidungen auf der Betonoberfläche können jedoch auch Oberflächenablagerungen durch Frosteinwirkung sein [2]. Weiter kann das getrocknete AKR-Produkt mit Kalziumkarbonatablagerungen verwechselt werden, die durch Auslaugung von Kalziumhydroxid aus dem Zementstein und anschließender Karbonatisierung entstehen [26].

Ist ein reaktives Gesteinskorn nahe der Betonoberfläche betroffen, kann die Expansion in kreisförmigen oder elliptischen Ausplatzungen, auch *pop outs* genannt, an der Betonoberfläche resultieren. Ein solcher Trichter ist in Abbildung 2.5 abgebildet. Am reaktiven Gesteinskorn im Scheitelpunkt des Trichters kann zudem das AKR-Produkt zu finden sein [26]. Diese trichterförmigen Abplatzungen können

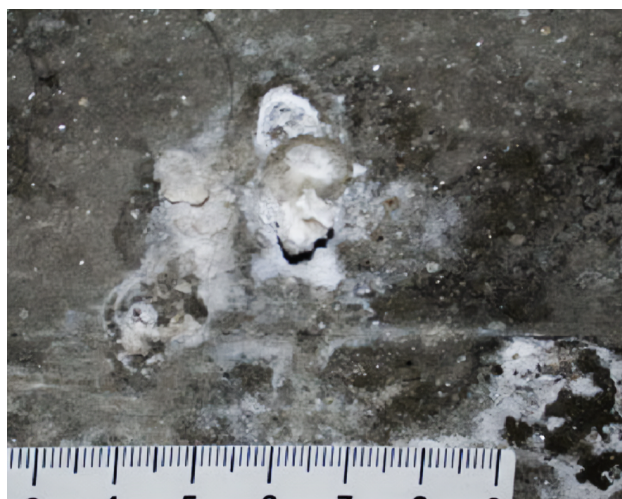


Abbildung 2.4: Carbonatisiertes AKR-Produkt aus [30].

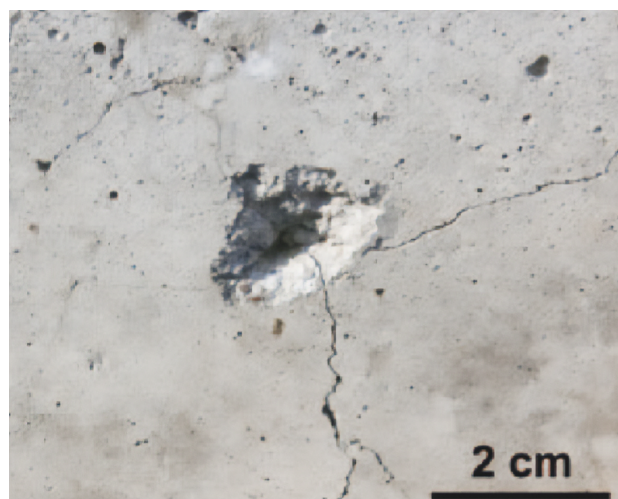
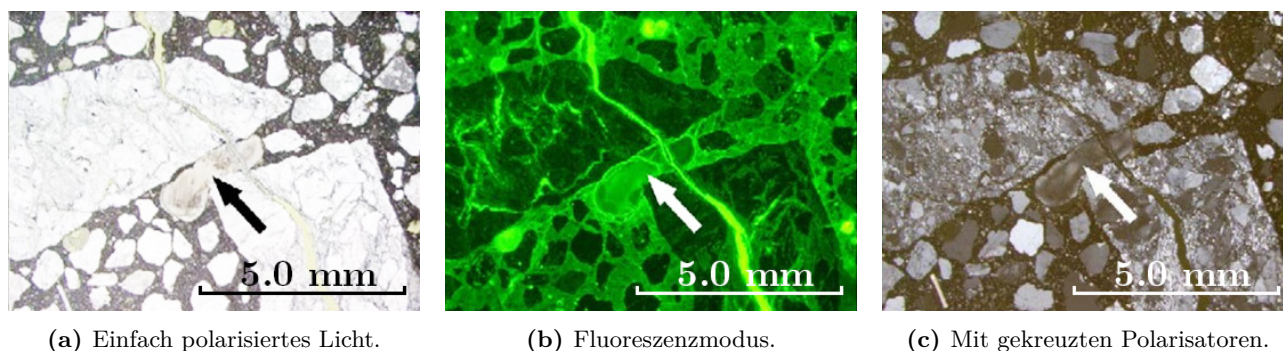


Abbildung 2.5: Ausplatzung an einem Betonkörper aus [3].

allerdings auch durch Frostbelastung entstehen [2].

Allerdings ist keiner der beschriebenen Schäden exklusiv einer AKR zuzuordnen und zudem sind diese Schadensbilder erst im weiteren Verlauf der AKR ersichtlich. Um eine AKR als Schadensursache zu identifizieren, muss der Beton mikroskopisch untersucht werden. Auf dieser Betrachtungsebene zeigen sich die Vorläufer der Expansionsschäden auch bereits viel früher [3]. Es können mit dem Polarisationsmikroskop Reaktionsränder um die Gesteinskörner erkannt werden, aber auch die Bildung von AKR-Produkten in Expansionsrissen und Mikrorissen in der Struktur selbst. Einen solchen Fund, dargestellt mit verschiedenen mikroskopischen Einstellungen, zeigt Abbildung 2.6. Die typische Anordnung der Risse erfolgt strahlenförmig von den einzelnen Gesteinskörnern in die umgebende Zementmatrix. Dies ist auch bereits in Dünnschliffuntersuchungen sichtbar [3].

Des Weiteren führen die Schäden durch eine AKR oft zu weiteren Schäden, da die Risse das Eindringen von Feuchtigkeit in das Betonelement ermöglichen und somit diverse weitere Schäden ermöglichen.



(a) Einfach polarisiertes Licht.

(b) Fluoreszenzmodus.

(c) Mit gekreuzten Polarisatoren.

Abbildung 2.6: Ablagerungen von AKR-Produkten zwischen zwei Gesteinspartikeln, gekennzeichnet durch den Pfeil. Dünnschliff eines Betongefüges von 1898 aus Hampshire, England von [31].

2.3 Prüfverfahren

Bereits kurz nach der Entdeckung des ersten AKR-Schadens von STANTON wurde mit der Entwicklung von Prüfmethoden begonnen, um Gesteinskörnung als reaktiv im Sinne einer AKR beurteilen zu können. Ausführliche Zusammenfassungen aller Verfahren sind in [4, 29, 32, 33] nachzulesen und die exakten Beschreibungen in den jeweiligen Normen und Richtlinien der Länder. Die aktuell angewendeten Prüfmethoden können in folgende Gruppierungen eingeteilt werden:

- Petrografische Untersuchungen,
- chemische Verfahren,
- Verfahren mit Mörtelprismen,
- Verfahren mit Betonprobenkörpern,
- Performance Prüfungen,
- Freilandlagerung.

Einige der Verfahren sind in nationalen Normen oder Empfehlungen für den Umgang mit der Alkali-Kieselsäure-Reaktion und potentiell gefährdeter Gesteinskörnung enthalten und unterliegen länderspezifischen Differenzierungen.

In der Bundesrepublik Deutschland gilt als Richtlinie zur Vermeidung von Bauwerksschäden aufgrund einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion die vom DEUTSCHEN AUSSCHUSS FÜR STAHLBETON (DAfStB) verfasste Richtlinie: *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton* (Alkali-Richtlinie) [34]. Diese ist in den Verwaltungsvorschriften Technische Baubestimmungen der Bundesländer enthalten und somit eine verbindliche Regel für das Bauen. Die erste Version der Richtlinie aus dem Jahre 1974 beschränkte sich auf Gesteinskörnung aus dem norddeutschen Raum der Bundesrepublik. Des Weiteren wurden die petrografische Analyse von Kiesen, der Umgang mit Flinten und Opalsandstein und eine erste Version eines Lösungsversuches thematisiert. Seit 1974 wurde die Alkali-Richtlinie regelmäßig um den neusten Stand der Forschung bezüglich der AKR angepasst. So wurde die erste Version in den Jahren 1986, 1997, 2001 und 2007 sukzessive nicht nur um weitere Prüfmethoden ergänzt, sondern auch die Gruppe der potentiell reaktiven Gesteinskörnung erweitert. Die aktuelle Version der Richtlinie aus dem Jahr 2013 beinhaltet in Anhang A Testverfahren für Gesteinskörnungen mit Opalsandstein einschließlich Kieselkreide und Flint. In Anhang B ist das Schnellprüfverfahren an Mörtelprismen und der 40 °C-Betonversuch mit Nebelkammerlagerung beschrieben und in Anhang C der Betonversuch bei 60 °C.

Die Anwendung der Alkali-Richtlinie ermöglicht eine Kategorisierung der Gesteinskörnung in die drei Alkaliempfindlichkeitsklassen EI, EII und EIII. Die jeweiligen Klassen müssen mit einer Zusatzbezeichnung bezüglich der enthaltenen Gesteinsart gekennzeichnet werden. Gesteinskörnung, die Opalsandstein einschließlich Kieselkreide enthält, wird mit „O“ und Gesteinskörnung, die Flint enthält mit „F“ gekennzeichnet. Wenn beides enthalten ist, wird die Kennzeichnung „OF“ verwendet und die

Kennzeichnung „S“ für weitere Gesteinskörnung. Gesteinskörnung, die der Alkaliempfindlichkeitsklasse E II oder E III zugeordnet wird, kann gegebenenfalls nur mit vorbeugenden Maßnahmen verwendet werden, anders als Gesteinskörnung der Klasse E I, die ohne vorbeugende Maßnahmen verwendet werden kann.

Nach der Alkali-Richtlinie wird eine Gesteinskörnung zunächst petrografisch nach DIN EN 932-3 [35] und bezüglich ihrer geografischen Gewinnungsstätte untersucht. Petrografische Untersuchungen erfolgen visuell an Handstücken und mikroskopisch an Dünn- oder Anschliffen. Häufig werden Dünnschliffe im Durchlicht mit einfach polarisiertem Licht oder gekreuzten Polarisatoren untersucht. Für Lockergestein ist die Bestimmung nach einer Sortierung mit der Lupe oder dem Stereomikroskop möglich. Für sehr kleine Korndurchmesser ist dieses Vorgehen jedoch nicht unbedingt geeignet. Die Analyse der mineralischen Phasen kann für größere Korngrößen mittels makroskopisch bestimmbarer mineralogischen Eigenschaften oder mittels Polarisationsmikroskopie durchgeführt werden. Die quantitative Auswertung erfolgt dann durch das Auszählen der einzelnen Körner. Sehr kleine kristalline Phasen werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die quantitative Auswertung dieser Analysen kann mittels Rietveld-Analyse erfolgen. Darüber hinaus können mit der Röntgendiffraktometrie der Kristallinitätsindex, die Kristallitgröße und der Mikrostrain der Probe bestimmt werden [36]. Weitere Möglichkeiten zur Detektion amorpher und kristalliner Phasen sind die Infrarotspektroskopie, die Thermoanalyse oder die Elektronenmikroskopie. Internationale Prüfstandards für petrografische Untersuchungen sind die amerikanischen Normen ASTM C294 [37] und ASTM C295 [38] und die Rilem Recommended test method AAR 1 [39].

Das Ergebnis dieser Untersuchung ermöglicht die Zuordnung der Gesteinskörnung zu einem geeigneten Prüfverfahren nach der Alkali-Richtlinie oder bereits direkt in die Alkaliempfindlichkeitsklasse E I. Eine Kategorisierung in die Klasse E I ohne weitere Prüfung ist möglich, wenn eine Gesteinskörnung allen Bedingungen nach Abschnitt 4.2 der Alkali-Richtlinie entspricht. Diese Bedingungen beziehen sich auf das Ablagerungsgebiet der Gesteinskörnung, baupraktische Erfahrungen mit der Gesteinskörnung und die enthaltenen Gesteinsarten. Eine Gesteinskörnung gilt als unbedenklich, wenn sie nicht aus dem eiszeitlichen Ablagerungsgebiet in Norddeutschland stammt, bisher keine Schäden durch eine AKR mit dieser Gesteinskörnung bekannt sind und eine Reihe von Gesteinsarten in der Gesteinskörnung ausgeschlossen werden können. Wenn dies nicht zutrifft, sind die Prüfverfahren nach Anhang A oder Anhang B anzuwenden.

Nach Anhang A werden Opalsandstein, einschließlich Kieselkreide und Flint geprüft. Diese werden unabhängig von der Gesteinsart zunächst in einzelne Prüfkornklassen eingeteilt und der Anteil eines Korndurchmessers unter 1 mm entfernt. Die Prüfkornklasse zwischen 1 mm und 4 mm wird anhand des Massenverlustes der Gesteinskörnung nach Lagerung in Lösung mit 4 M.-% Natriumhydroxidlösung bewertet. Für die Ermittlung des Massenverlustes wird die Gesteinskörnung zunächst auf 105 °C erhitzt und eine Stunde bei 90 °C in der Natriumhydroxidlösung gelagert. Danach wird die Gesteinskörnung gewaschen, bis alle durch die Lauge gelösten Bestandteile herausgespült sind. Das übrige Material wird 24 Stunden bei 110 °C getrocknet, gewogen und in Relation zur Einwaage gesetzt. Der Anteil der Verringerung nach der Lagerung in Lauge ermöglicht die Einstufung bezüglich der Alkaliempfindlichkeitsklassen E I-O, E II-O oder E III-O.

Opalsandstein und Kieselkreide mit einem Korndurchmesser über 4 mm werden analog über den Massenverlust geprüft, allerdings nach Lagerung in einer Lösung mit 10 M.-% Natriumhydroxidlösung. Flinte dieses Korndurchmessers werden hingegen über die Rohdichte und dessen Anteil in der Gesteinskörnung kategorisiert. Sind weniger als 2 M.-% Flint in der Gesteinskörnung enthalten, kann die Gesteinskörnung weiterhin der Klasse EI zugeordnet werden. Anderenfalls wird zunächst der Anteil des reaktionsfähigen Flint anhand dessen Kornrohichte ρ_m , nach Abschnitt A.7 der Alkali-Richtlinie bestimmt. Ist die Kornrohichte größer als 2450 kg m^{-3} und der Anteil des reaktionsfähigen Flint w_{rF} kleiner als 2 % kann die Gesteinskörnung ebenfalls der Klasse EI zugeordnet werden mit der Einschränkung regelmäßiger Kontrollen. Beträgt ρ_m weniger als 2450 kg m^{-3} , wird der Anteil des reaktionsfähigen Flint w_{rF} in Abhängigkeit der mittleren Korndichte ρ_m und des Gesamtanteils des in der Gesteinskörnung enthaltenden Flintes w_{PF} in M.-% mit Gleichung 2.1 nach Anhang A.7.4 der Alkali-Richtlinie berechnet.

$$w_{rF} = w_{PF} \left(\frac{8670}{\rho_m} - 3,33 \right) \quad (2.1)$$

Anhand des reaktiven Anteils kann die Gesteinskörnung der Empfindlichkeitsklasse EI-OF, EII-OF oder EIII-OF zugeordnet werden.

Eine andere Art der chemischen Prüfung ist in der amerikanischen ASTM C 289 [40] aufgeführt, welche allerdings 2016 ersatzlos zurückgezogen wurde. Um das breite Spektrum der Ansätze bezüglich der chemischen Prüfverfahren darzustellen, wird diese Prüfmethode trotz fehlender Gültigkeit kurz vorgestellt. Die Kategorisierung des chemischen Verfahrens nach ASTM C 289 bezüglich der Alkaliempfindlichkeit basiert auf der Quantität des gelösten Siliciumdioxid aus der Gesteinskörnung nach Lagerung in Natriumhydroxid. Die Gesteinskörnung wird gebrochen, auf einen Korndurchmesser zwischen 0,15 bis 0,3 mm gemahlen und dann 24 Stunden in einer einmolaren Natriumhydroxidlösung bei 80°C gelagert. Das Verhältnis von Feststoff zu Lauge beträgt 1 zu 1. Nach der Lagerung wird die Lösung filtriert, die gelösten Silikatstrukturen und die Verringerung des Alkaligehaltes der Lösung quantitativ bestimmt und anhand dessen die Reaktivität der Gesteinskörnung eingeschätzt.

Allerdings zeigte sich, dass ausschließlich die Quantifizierung des gelösten Silikatanteils nicht ausreichend ist, um die Reaktivität einer Gesteinskörnung zuverlässig zu beurteilen. Dies konnte ferner durch Untersuchungen der Brandenburgischen Technischen Universität (BTU) Cottbus-Senftenberg an Grauwacken bestätigt werden. Deren Reaktivität allein durch den Silikatanteil nicht korrekt eingeschätzt wurde [4]. Diese Feststellung führte zu der Arbeit an einem alternativen chemischen Verfahren, dem BTU-SP Test, für die Beurteilung aluminiumreicher Materialien und Grauwacken. Das Verfahren basiert auf der Theorie, dass nur freie gelöste Silikatstrukturen an einer schädlichen AKR partizipieren. Kieselsäurespezies, die mit anderen Spezies weniger lösliche Komplexe bilden, wie mit Aluminiumspezies, sind hingegen unerheblich. Auf das Lösungsverhalten von Grauwacke im Gegensatz zu schnell reagierenden Gesteinen mit höherem Silikatanteil wird weiterführend in Abschnitt 6.4 eingegangen. Für die Prüfung wird die Gesteinskörnung in Fraktionen geteilt, gewaschen, getrocknet und 48 Stunden in $100 \text{ ml } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumhydroxidlösung bei 80°C gelagert. Die Lösung wird filtriert und die Konzentration der gelösten Kieselsäure- und Aluminiumspezies bestimmt. Dies wird jeden zweiten Tag, insgesamt zwei Wochen wiederholt. Unter Berücksichtigung des Massenverhältnisses wird die Differenz

der beiden Konzentrationen gebildet, um den Überschuss der freien Kieselsäurespezies zu ermitteln. Anhand dieses Überschusses und der vorhandenen Porosität wird die Reaktivität der Gesteinskörnung im Sinne der AKR bewertet [4]. Das Testverfahren wurde zunächst für Grauwacken entwickelt, auf weitere Gesteinskörnung übertragen und ist allerdings nicht in der Alkali Richtlinie enthalten.

In Anhang B der Alkali-Richtlinie sind hingegen die Prüfmethoden basierend auf reaktionsbedingter Expansion der Probenkörper beschrieben. Diese Methoden werden mit zu prüfender Gesteinskörnung ohne Anteile von Flint, Opalsandstein oder Kieselkreide durchgeführt. Das Prüfprozedere anhand Anhang B folgt einer in der Alkali-Richtlinie definierten Reihenfolge. Zunächst wird das Schnellprüfverfahren angewandt. Gilt dieses als bestanden, kann die Gesteinskörnung der Klasse EI-S zugeordnet werden. Sollte die Prüfmethode nicht bestanden sein, wird die Gesteinskörnung zunächst jedoch nicht der Klasse EIII-S zugeordnet, sondern erneut mit dem 40 °C Betonversuch mit Nebenkammerlagerung geprüft. Anhand dessen wird die Gesteinskörnung dann der Klasse EI-S oder der Klasse EIII-S zugeordnet.

Das Schnellprüfverfahren nach Anhang B ist ein Prüfverfahren an Mörtelprismen, welches weltweit angewendet wird und überwiegend auf dem NBRI Test von OBERHOLSTER und DAVIES [41] basiert. Das Prüfverfahren aus der Alkali-Richtlinie wurde von FRANKE [42] bezüglich deutscher Gesteinskörnung geprüft und angepasst und ist seit 2007 als Schnellprüfverfahren in der Alkali-Richtlinie [34] enthalten.

Für die Prüfung werden drei Mörtelprismen mit den Abmessungen 40 mm × 40 mm × 160 mm aus einem speziellen Prüfzement nach DIN EN 197-1 [43] hergestellt. Das Na₂O-Äquivalent des Zements wird auf 1,3 ± 0,1 M.% eingestellt, das Feststoff-Zement-Verhältnis beträgt 2,25 zu 1 und der Wasser-Zement-Wert 0,47. Die Kornanteile unter 2 mm werden entfernt, die restliche Gesteinskörnung auf 4 mm gebrochen und für die Mörtelherstellung definierte Anteile der verschiedenen Kornfraktionen verwendet. Die Mörtelprismen werden zunächst 24 Stunden in ihrer Form bei 20 °C über Wasser gelagert. Nach dem Ausschalen, werden sie abgeschliffen und weitere 24 Stunden in entionisiertem Wasser bei 80 °C gelagert. Danach erfolgt die Nullmessung, die Lagerung der Prismen in 1 M Natriumhydroxid-Lösung bei 80 °C und weitere Messungen am 1., 4., 5., 8. oder 9. und 13. Tag. Die mittlere Dehnung darf zum Bestehen des Prüfverfahrens nach 13 Tagen 1,0 mm pro Meter nicht überschreiten [34].

Kritisch ist, dass die Temperatur und das Brechen der Gesteinskörnung die Reaktionen in den Probenkörpern verstärken können, was wiederum zu einer Überbewertung des Schädigungspotentials führen kann [32].

Eine Gegenüberstellung dieses Prüfverfahrens nach Anhang B der Alkali-Richtlinie mit dem NBRI-Test und weiteren international angewandten Schnelltests an Mörtelprismen ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Grundprinzipien der Verfahren sind identisch sie unterscheiden sich lediglich in der Größe der Probenkörper, der Lagerungszeit oder der maximalen Dehnung.

Eine realitätsnähere Prüfsituation des Baustoffes ist mit dem Betonversuch bei 40 °C möglich [29]. Diese gilt zudem allgemein als die zuverlässigste Prüfmethode. Der Betonversuch mit Nebenkammerlagerung bei 40 °C ist seit 1997 in der Alkali-Richtlinie für das Prüfen von Gesteinskörnung als Referenzverfahren enthalten [34]. Das Prüfkriterium der Testmethode ist die Dehnung von Betonprismen

Tabelle 2.1: Unterschiede der Schnelltestverfahren an Mörtelprismen.

Verfahren	Maße in mm	Lagerung	Prüfdauer	Quelle
DAfSbt	40×40×160	1 mol L ⁻¹ NaOH, 80 °C	13 Tage	[34]
NBRI-Test	25×25×25	1 mol L ⁻¹ NaOH, 80 °C	10 Tage	[41]
ASTM 1260	25×25×25	1 mol L ⁻¹ NaOH, 80 °C	14 Tage	[44]
Rilem: AAR-2	40×40×160	1 mol L ⁻¹ NaOH, 80 °C	14 Tage	[45]

und die Rissbildung an einem Betonwürfel.

Es werden drei Probenkörper mit den Maßen 100 mm × 100 mm × 500 mm und ein Würfel mit einer Kantenlänge von 300 mm nach DIN EN 12390-1 [46] hergestellt. Es werden ein AKR-Prüfzement CEM I 32,5 R nach DIN EN 197-1 [43] mit einem Na₂O-Äquivalent von 1,3% und auch ein (na)-Zement verwendet. Der Zementgehalt beträgt 400 kg m⁻³, der Wasser-Zement-Wert 0,45 und die für die Proben verwendete Gesteinskörnung enthält 70 % der zu prüfenden Gesteinskörnung und 30 % Natursand.

Die Proben werden nach 24 Stunden feuchter Lagerung ausgeschalt, vermessen und dann zusammen mit dem Würfel bei 40 °C und einer relativen Luftfeuchte größer 99 % eingelagert. Die letzte Dehnungsmessung ist im Alter von mindestens 270 und maximal 273 Tagen durchzuführen. Die Gesteinskörnung gilt als unbedenklich im Sinne einer AKR, wenn die mittlere Dehnung nach dieser Lagerungszeit 0,6 mm pro Meter nicht überschreitet und am Würfel keine Risse größer 0,2 mm erkennbar sind.

Ein problematischer Aspekt ist die lange Lagerungszeit in feuchter Umgebung. Dies kann zu Auslaugungen der Alkalien von bis zu 30 % führen [3]. Da es sich um ein Testverfahren rein zum Prüfen der Gesteinskörnung handelt, kann zudem nicht das Zusammenspiel des auf der Baustelle angewendeten Zements mit der Gesteinskörnung getestet werden. Vergleichbare internationale Testverfahren sind die Prüfung nach ASTM C 1293 und die Rilem recommendet test method AAR-3. Die Randbedingungen der Testverfahren sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2: Unterschiede gängiger Betonversuche.

Verfahren	Maße in mm	Lagerung	Prüfdauer	Quelle
DAfStb	100×100×500	99% r.LF., 40 °C	9 Monate	[34]
ASTM C 1293	75×75×40	über Wasser 38 °C, Messung bei 23 °C	12 Monate	[47]
RILEM AAR-3	75×75×250	über Wasser, 38 °C	12 Monate	[48]

Alternativ zu diesem Betonversuch mit einer Lagerungstemperatur von 40 °C kann auch der beschleunigte Betonversuch bei 60 °C durchgeführt werden. Er wurde in Frankreich entwickelt und ist informativ in Anhang C der Alkali-Richtlinie beschrieben. Das französische Pendant dieses Testverfahrens ist in der Rilem ARR-4.1 beschrieben [49]. Die Betonzusammensetzung ist identisch zum Betonversuch bei 40 °C. Allerdings unterscheiden sich die Maße der Betonprismen. Beim beschleunigten Versuch werden drei Prismen mit den Abmessungen 75±5 mm × 75±5 mm × 280±10 mm geprüft. Nach der Kontrollmessung werden die Proben bei einer relativen Luftfeuchte von mindestens 98% bei 60 °C für insgesamt 140 Tage gelagert. Die Proben werden nach 28, 56, 84, 112 und schließlich 140 Tagen

gemessen. Die Gesteinskörnung kann ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen verwendet werden, wenn die mittlere Dehnung nach 140 Tagen nicht mehr als 0,3 mm/m beträgt.

Allerdings kann die erhöhte Temperatur dieses Betontests die Auslaugung der Alkalien aus dem Beton beschleunigen, was die eigentliche Dehnung verringert und so zu einer Unterschätzung der Alkaliempfindlichkeit führen kann. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass bei Temperaturen von 60 °C der Ettringit zersetzt wird und somit die Dehnungen des Probenkörpers nicht nur einer AKR zuzuweisen sind [29]. Diese Gründe führten zur Exklusion des beschleunigten Betonversuches bei 60 °C aus der nordamerikanischen Norm [32].

Performance-Prüfungen und Freilandlagerungen sind in der Alkali-Richtlinie nicht enthalten. Bei den Performance Prüfungen werden konkrete Betonrezepturen unter der Baupraxis nachempfundenen Bedingungen geprüft. Es werden Probenprismen aus der tatsächlich verwendeten Rezeptur hergestellt. Während der Lagerung können die Prismen Feucht-/Trockenwechseln, Frost-/Tauwechseln und zusätzlichen externen Alkaliquellen ausgesetzt sein. In den letzten Jahren wurden Prüfverfahren in der RILEM recommendet test method veröffentlicht, die der Idee von Performance-Prüfungen nachempfunden sind. Die Testmethoden beschreiben überwiegend Verfahren mit Prismen aus Beton, die einer zusätzlichen Alkaliquelle ausgesetzt sind [50].

Zunächst ist festzuhalten, dass die zuverlässigsten Testverfahren auf der Evaluation der reaktionsbedingten Dehnung von Probenkörpern aus Beton nach mehreren Monaten Lagerung basieren. Um diesen Testzeitraum zu verringern, werden prinzipiell reaktionsbeschleunigende oder reaktionsverstärkende Modifikationen vorgenommen. Diese können eine vergrößerte Oberfläche der Gesteinskörnung, eine Temperaturerhöhung während der Lagerung oder eine Lagerung der Probenkörper in basischem Milieu beinhalten. Somit basieren die Prüfverfahren mit Mörtelprismen nach dem NBRI Vorbild auf der Dehnung der Probenkörper mit gebrochener Gesteinskörnung in einmolarer Natriumhydroxidlösung bei 80 °C. Dies ermöglicht zunächst die Reduktion der Prüfdauer auf 10 bis 14 Tage. Allerdings sind diese, die Reaktion fördernden Maßnahmen, kritisch zu betrachten. Durch eine vergrößerte Oberfläche kann die Dehnung der Probenkörper das tatsächliche Dehnungspotential überschreiten, und die hohe Temperatur fördert gegebenenfalls die Auslaugung der Alkalien.

Zudem ist vor der Anwendung der Prüfverfahren zunächst die petrografische Untersuchung der Gesteinskörnung notwendig. Die chemischen Verfahren für Opalsandstein und Flint, die allein auf der Lösung des Silikatanteils der Gesteinskörnung basieren, sind ungeeignet für Gesteinskörnung mit weiteren signifikanten Bestandteilen wie Grauwacken.

3 Mineralogie

3.1 Kristallographie

Minerale sind chemisch und physikalisch homogene, überwiegend anorganische und kristalline natürliche Festkörper und Bestandteilen der Erde und anderer Himmelskörper. Natürliche Minerale entstehen überwiegend durch anorganische Vorgänge, aber auch durch biogene Prozesse oder in Zusammenhang mit dem Stoffwechsel von Organismen. So können in Skeletten oder Schalen von Mikroorganismen Opal und Calcit enthalten sein [51]. Die chemische Homogenität von Mineralen ist gegeben durch eine in bestimmten Grenzen identische stoffliche Zusammensetzung. Diesbezüglich können Minerale in verschiedene stoffliche Klassen eingeteilt werden wie Karbonate, Oxide oder auch Silikate.

Neben der kristallinen Form, einer ungeachtet von Baufehlern und Unregelmäßigkeiten dreidimensionalen periodischen Anordnung von Atomen oder Molekülen, können Minerale auch amorph in einem nicht geordneten Zustand vorliegen. Die kristalline Anordnung ist gegeben durch eine existierende Fernordnung, also eine räumlich regelmäßige Wiederholung einer Atomanordnung. In einer amorphen Struktur ist lediglich die Nahordnung gegeben. Es existiert zwar die spezifische Atomanordnung, aber ohne absehbare Regelmäßigkeit im dreidimensionalen Raum [52]. Die regelmäßige Fernordnung des kristallinen Quarzes und im Gegensatz dazu die amorphe Struktur des Opals, ohne eine Fernordnung, sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

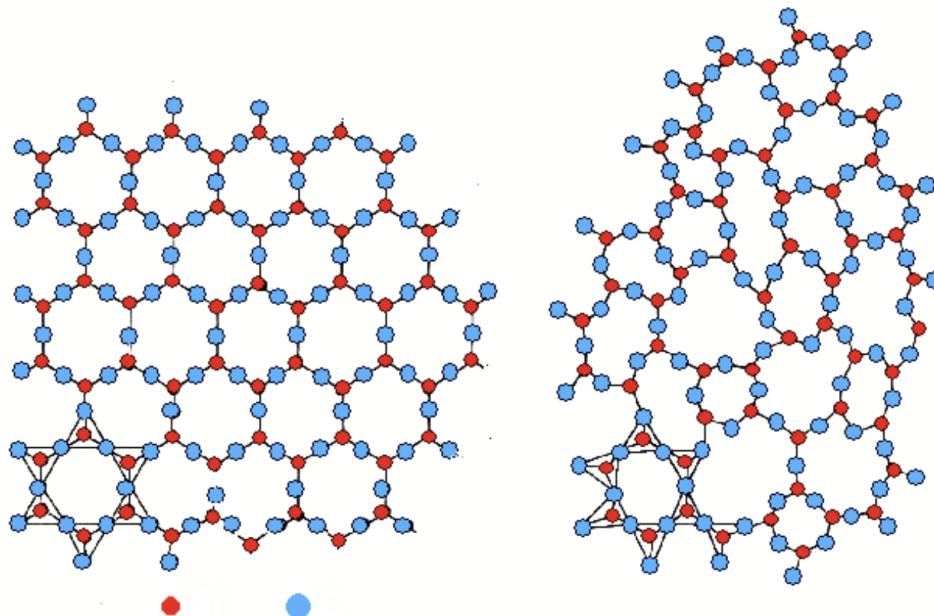


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer kristallinen (links) und amorphen Struktur (rechts).

Die Bezeichnung *Kristall* hingegen impliziert zwar einen Festkörper mit einer homogenen und anisotropen dreidimensionalen Anordnung der atomaren Bausteine, dieser kann aber durchaus synthetisch hergestellt werden. Dementsprechend zählen die Minerale zu den Kristallen, aber reziprokes gilt nicht¹. Um die unterschiedlichen Kristallstrukturen und die Reaktionen der Minerale in gesättigten und auch nicht gesättigten Lösungen zu verstehen, müssen zunächst die Kristallisation und das Kristallwachstum in ihren Grundzügen dargelegt werden.

Kristallisation ist der Phasenübergang eines Stoffes aus einer fluiden Phase in einen festen Zustand [53]. Für eine Kristallisation muss das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen zugunsten der festen Phase überschritten werden. Es muss also eine Übersättigung oder, gesetzt die fluide Phase ist eine Schmelze, eine Unterkühlung der fluiden Phase vorliegen. Zudem setzt sich eine Kristallisation aus zwei individuellen Prozessen zusammen: der Keimbildung und dem Wachstum des Kristalls [52].

Allerdings bewirkt eine leichte Übersättigung respektive Unterkühlung nicht unmittelbar die Bildung eines Kristalls. Bereits ausreichend große Kristallkeime würden zwar bei lediglich geringer Überschreitung der Gleichgewichtskurve weiterwachsen, für die Entstehung eines neuen Keims hingegen ist eine geringe Überschreitung nicht ausreichend. Folglich gibt es einen Konzentrationsbereich, in dem die Lösung zwar übersättigt ist, aber diese Übersättigung metastabil erhalten bleibt. Erst durch weitere Erhöhung der Konzentration oder weitere Abkühlung, also signifikanter Überschreitung der Gleichgewichtskurve, bilden sich wachstumsfähige Keime und die Phase kristallisiert [52].

Der initiale Schritt des Kristallwachstums, die Keimbildung, verändert die freie Enthalpie des Systems und findet spontan statt, wenn dadurch die freie Enthalpie G des Systems abnimmt [53]. Diese Veränderung ΔG_K durch die Keimbildung setzt sich aus entgegengesetzt wirkenden Teilbeiträgen zusammen. Zunächst geht bei einer Keimbildung die übersättigte Phase mit der höheren molaren freien Enthalpie in eine Kristallphase über. Diese Kristallphase hat eine geringere molare freie Enthalpie. Die Änderung der Enthalpie durch das Bilden eines neuen Volumens wird mit ΔG_V quantifiziert und verringert ΔG_K proportional zur Stoffmenge des Keims und damit auch proportional zu dessen Volumen [53].

Darüber hinaus entsteht durch die Bildung eines neuen Keims eine neue Phase und damit auch eine neue Oberfläche. Diese hat die Grenzflächenenergie² ΔG_{OF} , welche proportional zur Oberfläche des Keims ist und positiv auf ΔG_K wirkt. Schließlich ist noch $\Delta G_{elas.}$ für elastische Kräfte, denen der Keim ausgesetzt ist, zu erwähnen. Der Wert wirkt sich ebenso positiv auf ΔG_K aus, kann allerdings bei einer Keimbildung in gasförmigen oder flüssigen Phasen vernachlässigt werden, wird deswegen ausschließlich ergänzend erwähnt und folgend nicht weiter berücksichtigt. Insgesamt kann die die Veränderung der Enthalpie durch die Keimbildung mit Gleichung

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_{OF} \quad (3.1)$$

¹Demnach ist ein amorphes Mineral kein Kristall.

²Die Grenzflächenenergie ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um eine Fläche um 1 m^2 bei isothermen Bedingungen zu vergrößern.

beschrieben werden. Eine Keimbildung ist demnach spontan, wenn der negative Term ΔG_V durch das entstandene Volumen gegenüber dem positive Term ΔG_{OF} durch die Bildung der Oberfläche überwiegt und somit $\Delta G_K < 0$ ist. Mit der Annahme eines kugelförmigen Keims mit dem Radius r_K , einer betraglich negativen Differenz zwischen der molaren Enthalpie der flüssigen und kristallinen Phase Δg , dem Molvolumen der kristallinen Phase v und der spezifischen freien Grenzflächenenergie der Keimoberfläche σ_O ergibt sich aus Gleichung 3.1 unter Berücksichtigung der Kugelgeometrie die freie Enthalpie ΔG_K in Abhängigkeit des Kugelradius r_K [53].

$$\Delta G_K(r_K) = \Delta G_V + \Delta G_{OF} = \frac{4}{3}\pi r_K^3 \frac{\Delta g}{v} + 4\pi r_K^2 \sigma_O \quad (3.2)$$

Zusätzlich wird die Annahme getroffen, dass die spezifische freie Grenzflächenenergie σ_O isotrop und konstant ist, demnach unabhängig vom Radius des Keims. Der Oberflächenterm ΔG_{OF} überwiegt zunächst für ausreichend kleine Radien r_K . Die Bildung von Keimen mit diesem Radius erhöht demnach die Enthalpie des Systems ΔG_K und erfordert das Aufwenden von Arbeit. Die Funktion 3.2 und damit ΔG_K erreicht ein Maximum bei r_K^* . Erst nach der Überschreitung dieses kritischen Radius wird durch weiteres Wachstum der Keime die freie Enthalpie des Systems verringert. Die Keime sind stabil und wachsen weiter. Keime mit einem Radius $r_K < r_K^*$ werden als Subkeime bezeichnet. Sie sind instabil, und thermodynamisch betrachtet ist ihre Auflösung wahrscheinlicher als ihr weiteres Wachstum [53]. Der kritische Radius r_K^* und die aufzuwendende Keimbildungsarbeit, auch Aktivierungsenergie für die Keimbildung ΔG_K^* zum Erreichen des Radius, werden durch die Differenzierung von Gleichung 3.2 und Ermittlung des Minimums berechnet [53].

$$r_K^* = -\frac{2\sigma v}{\Delta g} \quad (3.3)$$

$$\Delta G_K^* = \Delta G_K(r_K^*) = \frac{4}{3}\pi (r_K^*)^2 \sigma = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(\Delta g)^2} \quad (3.4)$$

Die Differenz Δg ist umgekehrt proportional zum Maß der Überschreitung der Gleichgewichtskurve. Eine starke Übersättigung, respektive Unterkühlung des Systems, resultiert demnach in einem kleinerem kritischen Radius r_K^* , und das Kristallwachstum wird begünstigt. Nicht nur die Keimbildung, sondern auch das Wachstums der Keime wird von der Überschreitung der Gleichgewichtskurve beeinflusst. Beide Prozesse erreichen allerdings ihre maximale Geschwindigkeit in unterschiedlichen Bedingungen. Dies führt dazu, dass sich zunächst in Bedingungen nahe des Gleichgewichts viele Subkristalle ohne weiteres Wachstum bilden und eine Verschärfung der Bedingungen in weniger großen, aber wachsenden Keimen resultiert [52, 53].

Die Anzahl der je Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime mit $r_K > r_K^*$ ist die Keimbildungsrate J . Diese ist proportional zur Konzentration der Subkeime, da diese zwar zunächst durch Übersättigung des Systems entstehen, aber letztendlich rein statistisch, also zufällig den kritischen Radius r_K^* erreichen. Des Weiteren ist J damit auch proportional zu $\exp(-\Delta G_K/kT)$ mit T der Temperatur und k der Boltzmann-Konstante. Erfolgt die Kristallisation durch Unterkühlung sinken ab einer bestimmten Temperatur sowohl die Keimbildungs- als auch die Wachstumsgeschwindigkeit.

Die Schmelze kristallisiert nicht mehr, sondern bildet eine metastabile, amorphe Struktur: ein Glas. Diese Situation ist bei der Entstehung von Vulkaniten, die in Abschnitt 3.3 erläutert werden, durch die Abkühlung mit Wasser relevant. Unter diesen Bedingungen ist der Transport der Kristallbausteine zusätzlich ein limitierender Faktor des Kristallwachstums, da sie für den Einbau in die Struktur gegebenenfalls nicht ausreichend schnell an die relevante Fläche diffundieren können [52].

Zudem gilt bei der Kristallisation die Ostwaldsche Stufenregel. Diese besagt, dass Substanzen, die in mehreren Modifikationen existieren, stufenweise auskristallisieren, beginnend bei der am wenigsten stabilen Modifikation. Die instabilen Modifikationen haben schnellere Keimbildungsgeschwindigkeiten. Somit wachsen die Keime dieser Modifikationen bereits, bevor die stabileren Modifikationen wachstumsfähige Keime gebildet haben. Die verschiedenen Modifikationen werden sortiert nach der Stabilität durchlaufen, bis schließlich die stabile Modifikation kristallisiert [51, 53].

Ist der kritische Radius r_K^* der Keime erreicht³, wachsen diese bis die Übersättigung der Umgebung ausgeglichen ist [52].

Das eigentliche Kristallwachstum kann als Anlagerung der einzelnen Bausteine an der Oberfläche des sukzessive wachsenden Keims, bei der Energie frei wird, verstanden werden [54]. Die energetische Untersuchung dieser Anlagerung basiert überwiegend auf einem Modell von KOSSEL UND STRANSKI [53]. In Abbildung 3.2 ist ein Kristallkeim als Würfel dargestellt. Die Oberfläche des Würfels kann energetisch in sechs verschiedene Kategorien eingeteilt werden [53]. Die Anlagerung eines Bausteins erfolgt stets an den Positionen, die energetisch günstiger sind. Das Potential der Position 1, φ_1 ist größer als das Potential der Position 3, φ_3 , siehe Abbildung 3.2. Somit würde die Anlagerung an Position 1 mehr Energie frei setzen als die Anlagerung an Position 3, und das System dadurch in einen angestrebten energetisch ärmeren Zustand übertragen werden. Deshalb wird die Fertigstellung einer Ebene stets deren Neubeginn vorgezogen. Das Kristallwachstum steht mit der simultanen Abtrennung der Bausteine vom Keim durch Auflösung in Konkurrenz. Für die Abtrennung der einzelnen Bausteine muss allerdings Arbeit aufgewendet werden. Diese stimmt betraglich mit der Energie überein, die bei der Anlagerung der Bausteine frei werden würde. Es werden also zunächst die Bausteine auf den Positionen mit dem geringsten Potential abgetrennt.

Während des Wachstums des Kristalls verschieben sich die Oberflächen des Keims parallel nach außen. Das Wachstum ist dann die Verschiebungsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen. Unter der Annahme, dass diese Verschiebungsgeschwindigkeit zwar konstant, aber anisotrop⁴ ist, dehnen sich Flächen mit geringer Geschwindigkeit aus, wohingegen Flächen mit größerer Verschiebungsgeschwindigkeit kleiner werden und im Laufe des Wachstums verschwinden. Somit ist das anisotrope Kristallwachstum maßgebend für die äußere Form des Kristalls [52, 53].

Des Weiteren gibt es neben der homogenen Keimbildung die heterogene Keimbildung. Diese bezeichnet die Anlagerung an einer Grenzfläche, wenn dies die freie Enthalpie verringert. Dies tritt besonders an Korngrenzen auf, da in diesem Fall die Keimoberfläche lediglich partiell neu gebildet werden muss. Die Anlagerung an einer Grenzfläche führt zu einer deutlich geringeren Keimbildungsarbeit ΔG_k^* im Ver-

³Die Anzahl der Teilchen eines Keims mit einem kritischen Radius liegt in der Größenordnung von etwa 100 Atomen oder Molekülen [53].

⁴Anisotrop bedeutet nicht richtungsgleich.

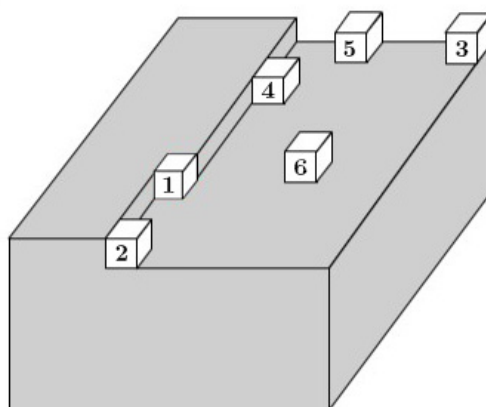


Abbildung 3.2: Kristallwachstumspositionen und deren energetische Kategorisierung nach [53].

gleich zu der Bildung eines neuen Keims [53, 55]. Durch die Ausbildung der Keime an Kornkanten oder Punkten mit drei Grenzflächen kann die Keimbildungsarbeit weiter verringert werden. Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung ist für die heterogene Keimbildung lediglich eine geringe Übersättigung notwendig [56].

3.2 Minerale

Im Juli 2023 wurden etwa 4600 Minerale von der International Mineralogical Association aufgeführt⁵. An der Gesteinsbildung sind nur etwa 250 Minerale beteiligt, von denen sind rund 95 % silikatische Verbindungen. Die Anteile der gesteinsbildenden Minerale in der Erdkruste ist in Abbildung 3.3 grafisch dargestellt. Eine überwiegende Anteil von kumulativ 74 Vol.-% bilden Feldspäte, Quarz sowie Pyroxene. Nichtsilikatische Minerale sind nur zu ungefähr 4 Vol.-% der Erdkruste enthalten, darunter hauptsächlich Karbonate, Phosphate, Chloride und auch Magnetit und Dolomit [51, 57].

Die Grundstruktur silikatischer Minerale besteht überwiegend aus SiO_4 -Tetraedern⁶ [51]. Die einzelnen Mineralgruppen unterscheiden sich dann in der jeweiligen Anordnung und Verknüpfungen der Polyeder. Siliciumatome, die in Mineral tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben sind, heißen vierfach koordiniert bezüglich Sauerstoff. Der Radius eines Sauerstoffatoms beträgt $1,32 \text{ \AA}$ und der eines Siliciumatoms $0,34 \text{ \AA}$. In der tetraedrischen Anordnung berühren sich die Sauerstoffatome und das Siliciumatom liegt im Mittelpunkt des Tetraeders in der Lücke zwischen den Sauerstoffatomen. Die Länge der Bindung zwischen einem Siliciumatom und einem Sauerstoffatom beträgt $0,162 \text{ nm}$ und der Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen in einem Tetraeder $0,264 \text{ nm}$ [58]. Die tetraedrische Anordnung und Größe der Sauerstoffatome ermöglicht die Substitution des Siliciumatoms in der Struktur lediglich durch ähnlich große Atome. Dies trifft auf dreiwertige Aluminiumionen zu, deren Ionenradius $0,47 \text{ \AA}$ beträgt [51]. Die Ionenradien der in diesem Zusammenhang relevanten Ionen sind

⁵Es werden fortlaufend weitere entdeckt, deren Vorkommen allerdings selten und in geringem Maße ist [51].

⁶Lediglich Stishovit besteht aus Silicium-Oktaedern.

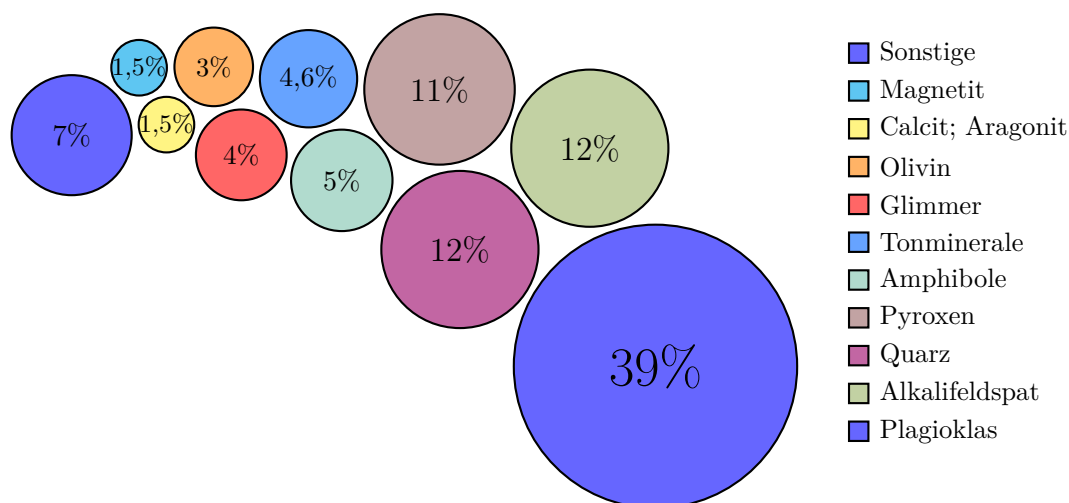


Abbildung 3.3: Der Anteil der gesteinsbildenden Minerale in der Erdkruste in Vol.-% nach [51].

in der Abbildung 3.4 in korrekten Proportionen dargestellt. Die Ionen sind in der korrekten Relation zueinander dargestellt. Da Aluminiumatome eine geringere Ladung haben als Siliciumatome, findet mit der Substitution zum Ladungsausgleich ein Einbau von Kationen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalkationen, in die Struktur statt.

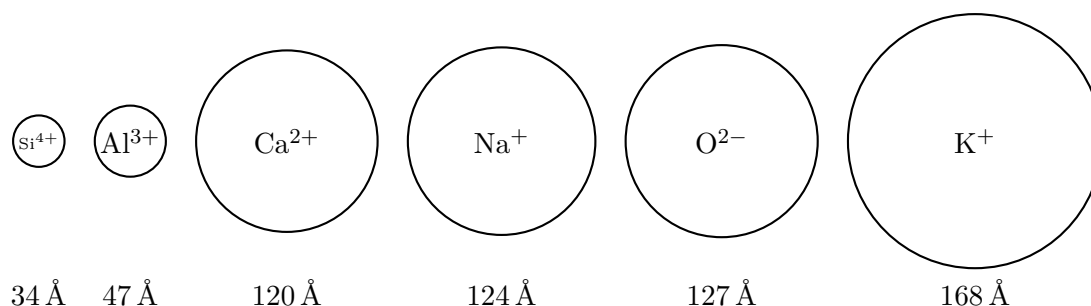


Abbildung 3.4: Verschiedene Ionenradien in Å nach [52], maßstabsgetreu.

Der Austausch von Siliciumatomen durch Aluminiumatome ist zudem nicht beliebig in der Struktur möglich. Es ist ausgeschlossen, dass zwei benachbarte Tetraeder Aluminiumatome enthalten, da die Verbindung von zwei Aluminiumtetraedern über ein gemeinsames Sauerstoffatom nach der Loewenstein-Regel nicht stabil ist. Dies führt dazu, dass nur maximal die Hälfte der Siliciumatome einer Struktur durch Aluminiumatome substituiert sein können [59].

Die Bindung zwischen dem Siliciumatom und den Sauerstoffatomen ist eine Atombindung, auch kovalente Bindung oder homöopolare Bindung⁷. Vereinfacht betrachtet teilen sich in kovalenten Bindungen zwei Atome die Elektronen in ihren äußeren Schalen, auch Orbitale⁸, um so gemeinsam Edelgaskon-

⁷Genauer gesagt, überwiegt lediglich der kovalente Bindungsanteil über dem ionischen Bindungsanteil.

⁸Orbitale werden die Bereiche um einen Atomkern bezeichnet, in denen sich die Elektronen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit aufhalten. Sie haben jeweils Platz für zwei Elektronen und können unterschiedliche geometrische Formen annehmen. Ein s-Orbital ist kreisförmig und ein p-Orbital hantelförmig um den Atomkern angeordnet.

figuration⁹ zu erhalten. Die Bildung eines gemeinsamen Orbitals beginnt mit einer Überlagerung der jeweils nur teilweise besetzten Orbitale der beteiligten Atome. Es bildet sich ein gemeinsames Orbital, was beide Atomkerne umschließt, und in dem alle Elektronen der beiden ursprünglichen Orbitalen enthalten sind. Das entstandene Orbital gehört gleichberechtigt zu beiden Atomen.

Bei einem Siliciumatom werden aus dem s- und den drei p-Orbitalen der äußersten Schale, der Valenzschale vier bezüglich ihrer Form, Größe und ihres Energieniveaus gleichberechtigte sp^3 -Orbitale. Sie sind zu den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet und der Winkel zwischen ihnen beträgt je $109,5^\circ$. Dies resultiert in den vier identischen Bindungen des Siliciumatoms mit Sauerstoff und der tetraedrischen Form dieser Struktur, siehe Abbildung 3.5. Die so entstehenden vier kovalenten Bindungen zwischen Sauerstoff und Silicium sind stärker als weitere Anlagerungen durch Van der Waals-Kräfte oder Ionenbindungen an die Tetraederstruktur.

In einer Silikatstruktur können zudem die Sauerstoffatome jeweils an zwei Tetraedern gleichzeitig beteiligt sein und diese miteinander verbinden. Neben einzelnen Siliciumtetraedern, die in Insilikaten enthalten sind, entstehen so Doppeltetraeder, ringförmige Strukturen, Ketten verschiedener Dimensionen, Schichten und dreidimensionale Gerüste. Die sechs Strukturtypen der Silikate, sowie ihre deutschen und griechischen Namen sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

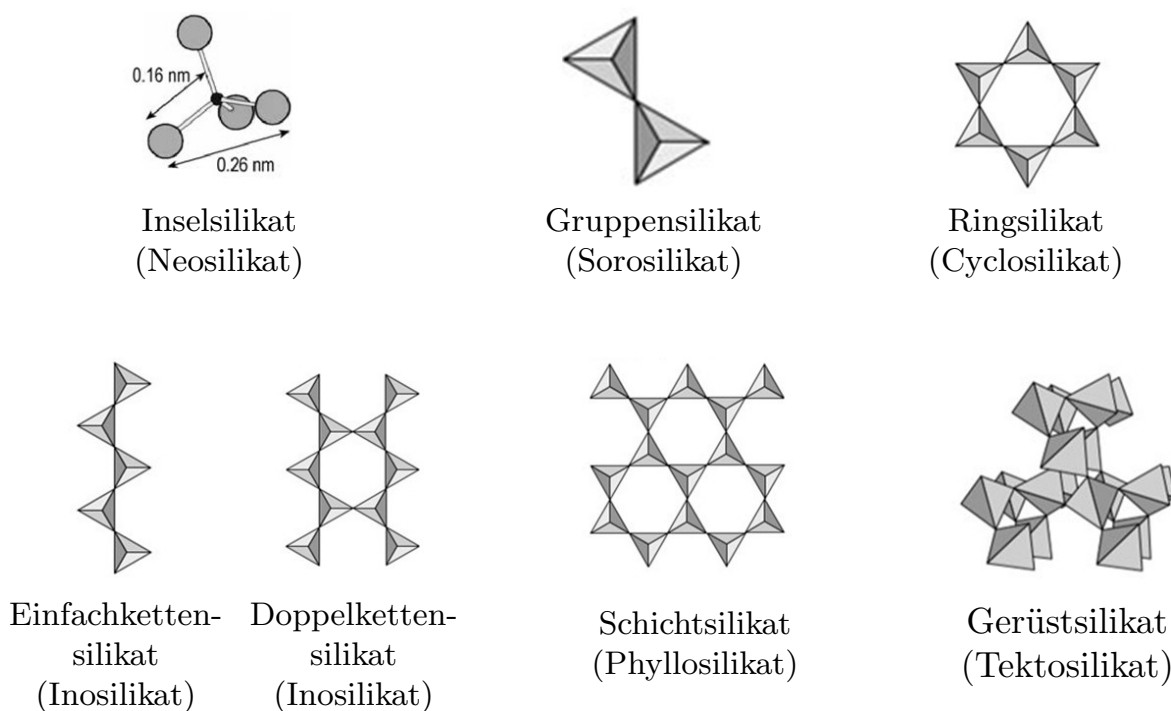


Abbildung 3.5: Die sechs Strukturtypen der Silikate gemäß [52].

Detaillierte und weiterführende Erläuterungen der Strukturtypen und eine große Vielfalt an Beispielen können in [51, 52, 57, 60] nachgelesen werden. Folgend werden lediglich die generellen Charakteristika

⁹Edelgaskonfiguration bedeutet, dass ein Atom acht Elektronen in seiner äußeren Hülle enthält oder, zwei im Falle von Wasserstoff und Helium.

der Strukturtypen der Silikate und die in signifikanter Menge in der Erdkruste vorhandenen Minerale aus Abbildung 3.3 erläutert.

Minerale, die potentiell an einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion teilnehmen, sind polymorphe Modifikationen des Quarzes. Polymorphie liegt vor, wenn verschiedene Minerale zwar identisch in ihrer elementaren Zusammensetzung sind, sich im strukturellen Aufbau und damit auch in ihren kristallografischen Eigenschaften jedoch unterscheiden. Quarz und seine polymorphen Modifikationen werden im Abschnitt der Gerüstsilikate, dem letzten die Strukturtypen thematisierenden Abschnitt, behandelt. Die Reihenfolge der Strukturtypen wurde nach steigender Anzahl von Verknüpfungen innerhalb der Struktur von Inselsilikaten zu Gerüstsilikaten gewählt.

Inselsilikate bestehen aus einzelnen SiO_4 -Tetraeder, die nicht über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Ein gesteinsbildendes Inselsilikat mit einem nennenswerten Anteil in der Erdkruste, siehe Abbildung 3.3, ist das Mineral Olivin $(\text{Mg,Fe})[\text{SiO}_4]$. Er ist in magmatischen und metamorphen Gesteinen, in über 60% der erreichbaren Gesteine des oberen Erdmantels [52], aber auch in Gesteinen der kontinentalen und ozeanischen Kruste enthalten [57]. Olivin ist ein Mischkristall aus den Endgliedern Forsterit $(\text{Mg}_2[\text{SiO}_4])$ und Fayalit $(\text{Fe}_2[\text{SiO}_4])$. Im gesteinsbildendem Olivin überwiegt Forsterit mit 70 bis 90 Mol.-% gegenüber Fayalit. Die Magnesium- und Eisenionen der Endglieder befinden sich in den größeren oktaedrischen Lücken zwischen den einzelnen Siliciumtetraedern und verbinden diese miteinander. Die Kristallstruktur von Olivin, der mit 3 Vol.-% ein Hauptgemengteil der Gesteine der Erdkruste ausmacht, ist orthorhombisch [51, 52]. Weitere Inselsilikate sind Zirkon, Topas und die Granatgruppe.

Im Gegensatz zu den Inselsilikaten liegen in Gruppensilikaten die Siliciumtetraeder als Doppeltetraeder vor. Jeweils zwei Tetraeder sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom, den Brückensauerstoff, miteinander verbunden. Der Brückensauerstoff ist gleichwertig beiden Tetraedern zuzuordnen. Durch das Teilen eines Sauerstoffatoms beträgt das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff in der Gesamtstruktur 2:7, sodass die chemische Formel dieser Silikat-Teilstruktur $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ lautet. Die negativen Ladungen werden durch die Anlagerung von Kationen in der Struktur neutralisiert. Dieser Gruppe der Silikate gehören keine relevanten gesteinsbildenden Minerale aus der Erdkruste an.

Steigt die Verknüpfung der einzelnen Silikattetraeder untereinander weiter, können sich Ringe aus drei, vier oder sechs SiO_4 -Tetraedern bilden. In dieser Konstellation fungieren in jedem Tetraeder zwei der vier Sauerstoffatome als Brückensauerstoff. Sie sind also gleichwertig an zwei Tetraedern beteiligt. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff sinkt im Vergleich zu den weniger verknüpften Inselsilikaten auf 1 zu 3 mit der Summenformel der Silikat-Teilstruktur $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$. Auch diesem Strukturtyp ist kein bezüglich des Volumenanteil relevantes gesteinsbildendes Mineral aus der Erdkruste zugehörig.

In Ketten- und Doppelkettensilikaten sind die Tetraeder nicht zu Ringen zusammen geschlossen, sondern zu endlichen eindimensionalen Ketten verknüpft. In Einfachketten sind die einzelnen Tetraeder wieder über jeweils ein Sauerstoffatom miteinander verbunden. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff der Gesamtstruktur beträgt wie in der Ringstruktur 1:3.

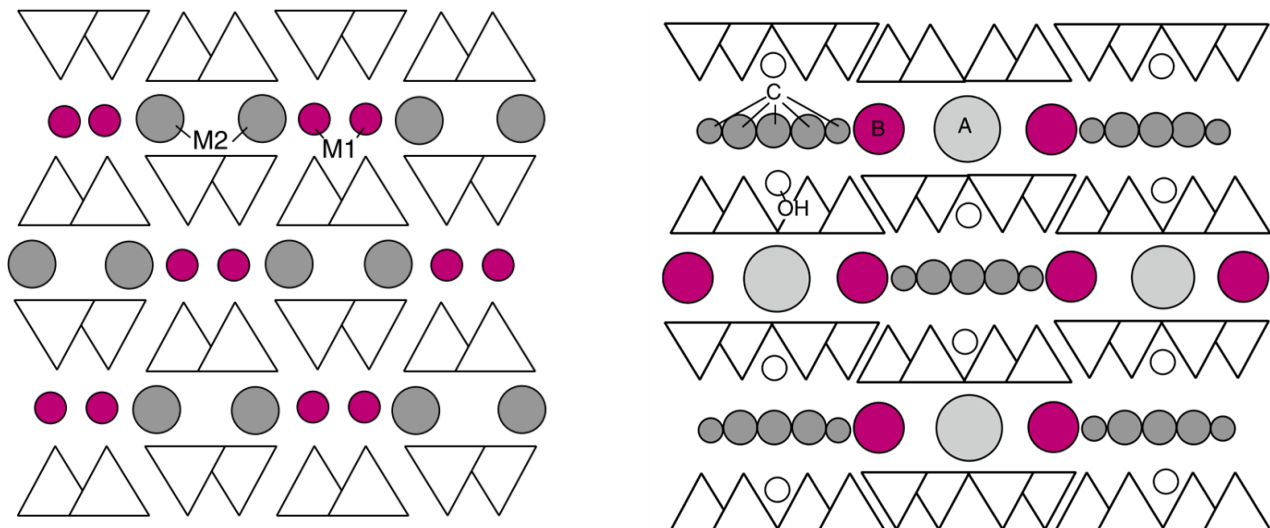
Doppelketten sind seitlich durch einen weiteren Brückensauerstoff miteinander verbundene Einfachketten. Dadurch wirken in jedem zweiten Siliciumtetraeder drei Sauerstoffatome als Brückensauerstoff, siehe Abbildung 3.5. Dies resultiert in einem Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff von 4:11. Doppelket-

tensilikate können auch als eine Einfachkette aus sechsgliedrigen Tetraederringen verstanden werden. Die Zentren der Ringe bieten ausreichend Platz für Hydroxid- oder Fluorionen [51].

Sowohl Ketten- als auch Doppelkettensilikate sind als gesteinsbildende Minerale in relevanten Volumenanteilen in der Erdkruste vertreten. Pyroxene bilden die Gruppe der Einzelketten und Amphibole die Gruppe der Doppelketten [52]. Beide ähneln sich stark in ihren kristallographischen, physikalischen und chemischen Charakteristika [51].

Pyroxene bestehen aus parallel zur *c*-Achse verlaufenden Einfachketten von Siliciumtetraedern, wie in Abbildung 3.6a zu sehen. Der Anteil von SiO_2 in Pyroxenen liegt zwischen 47% und 53% [60]. Die einzelnen Tetraeder einer Kette sind so miteinander verknüpft, dass alle freien Tetraederspitzen in eine Richtung zeigen. Die Tetraederspitzen benachbarter Ketten sind alternierend in entgegengesetzte Richtungen orientiert. In dieser Anordnung liegen immer die jeweiligen Grundflächen und die Spitzen der Tetraeder einander gegenüber. Die Zwischenräume zwischen zwei Schichten solcher Einzelketten werden von Kationen besetzt [57].

Ähnlich den Pyroxenen sind Amphibole aufgebaut, jedoch bestehen sie nicht aus Einzelketten, sondern aus Doppelketten, wie in Abbildung 3.6b dargestellt.



(a) Frontale Ansicht auf die Schematische Darstellung der Atomanordnung in Pyroxenen.

(b) Frontale Ansicht auf die Schematische Darstellung der Atomanordnung in Amphibolen.

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung von Pyroxenen und Amphibolen, nach [52]. Die Dreiecke stellen die SiO_4 -Tetraeder dar, während die unterschiedlich großen Kreise (M1 und M2, beziehungsweise A, B und C) verschiedenen Kationenlücken repräsentieren.

Diese Doppelketten sind durch Kationen miteinander verbunden und bestehen aus Sechseringen, die parallel zur *c*-Achse ausgerichtet sind [52]. Im Zentrum der Sechseringe können Hydroxid- oder Fluorionen aufgenommen werden. Wie bei den Pyroxenen sind alle Spitzen der Tetraeder einer Kette in eine Richtung ausgerichtet und die Tetraederspitzen der benachbarten Ketten in die entgegengesetzte Richtung. Zwei Schichten von Ketten sind so angeordnet, dass sowohl die Tetraederspitzen als auch die Grundflächen der Tetraeder einander gegenüber liegen. Amphibole sind durch eine hohe chemische Vielfalt gekennzeichnet. Es gibt mehrere dutzend verschiedene Endglieder, und es werden fortlaufend

weitere entdeckt [51]. Der Siliciumanteil beträgt zwischen 39 % und 54 %, ähnlich dem der Pyroxenen [60]. In allen wesentlichen magmatischen Gesteinen sind Amphibole aufzufinden [57]. In Sedimentgesteinen sind Amphibole allerdings nur als detritische Körner¹⁰ enthalten [57]. Wenn die Kettenstruktur aus mehr als zwei parallelen, sich wiederholenden Ketten besteht, anders als bei den Amphibolen, wird die Struktur als Schichtsilikat klassifiziert. Schichtsilikate bestehen aus zweidimensionalen unendlichen parallelen Tetraederschichten in der a-b Ebene. Jeder Siliciumtetraeder ist mit drei weiteren Tetraedern zu Sechseringen verknüpft. Es fungieren also drei der vier enthaltenen Sauerstoffatome als Brückensauerstoff. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff ist demnach 2:5 [51]. Die Tetraeder sind derart verknüpft, dass ihre Spitzen gleichgerichtet sind. Zu sehen in Abbildung 3.7.

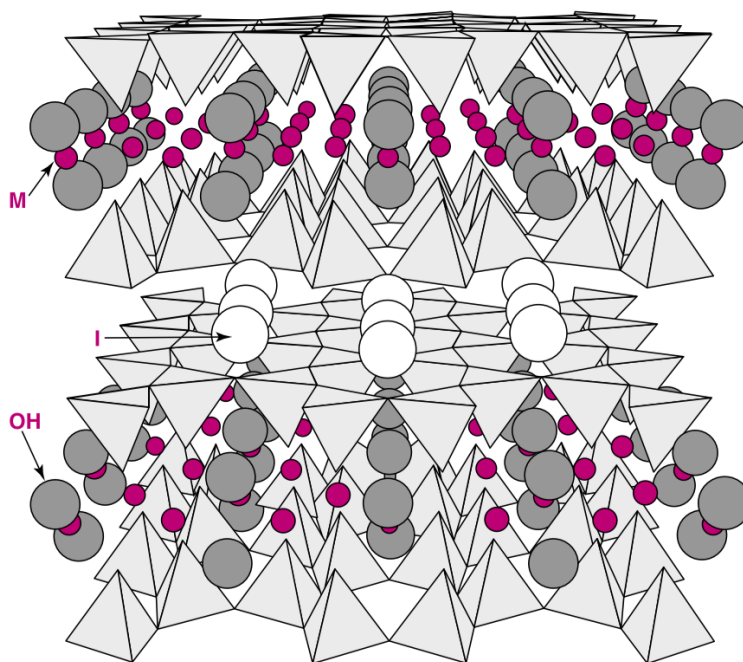


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der atomaren Anordnung in einem Schichtsilikat, nach [52].

Auf der Höhe der Tetraederspitzen und damit freien Sauerstoffatome lagert in den meisten Zentren der Sechseringe ein Hydroxidion an. Die Hydroxidionen und die freien Sauerstoffatome aus den Tetraederspitzen bilden zusammen ein Oktaeder, in dessen Mitte sich ein Kation, überwiegend Aluminium oder Magnesium¹¹ befindet. So sind die einzelnen Schichten aus Silikattetraedern, die t-Schichten, durch die oktaedrisch angeordneten, sechsfach koordinierten Kationen in den o-Schichten miteinander verbunden [51].

Schichtsilikate sind zudem bezüglich der Anzahl ihrer Schichten zu unterscheiden. Zweischichtsilikate bestehen aus einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht. An den freien Tetraederspitzen lagern sich die Kationen der o-Schicht an, dies sind überwiegend Magnesium- und Aluminiumionen. Zudem wird die Struktur von zusätzlichen Hydroxidionen in der o-Schicht abgesättigt.

¹⁰Detritische Körner sind lockere mineralische Substanzen, die durch die Verwitterung älterer Gesteine entstanden sind und durch anschließende Ablagerung weit entfernt von ihrer ursprünglichen Lagerungsstätte vorzufinden sind [57].

¹¹Dieses Kation ist dann sechsfach koordiniert.

Schichtsilikate aus drei Schichten implizieren eine zweite Tetraederschicht. Die zwei Tetraederschichten sind durch eine dazwischen liegende Oktaederschicht miteinander verbunden. Die zweite Tetraederschicht ist um 180° gedreht, sodass die Spitzen ebenso wie die der ersten zur Oktaederschicht gerichtet sind. Die Silikattetraeder beider t-Schichten sind demnach entgegengesetzt ausgerichtet. In den Zentren der Sechseringe befinden sich weiterhin Hydroxidionen. Die Verknüpfung der beiden Schichten erfolgt wie bei dem Zweischichtsilikat über die oktaedrisch koordinierte Aluminium- oder Magnesiumionen in der o-Schicht. Die Dreierschichten sind bezüglich ihrer freien Ladungen abgesättigt. Es werden also keine weiteren Hydroxidionen zum Ladungsausgleich benötigt. Die einzelnen Pakete aus drei Schichten sind über Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden.

Zusätzlich können die Siliciumatome der Tetraeder bis maximal zur Hälfte durch Aluminiumatome ersetzt werden. Die Magnesium- oder Aluminiumatome der Oktaederschicht sind dann nicht ausreichend, um die Ladung der Struktur zu neutralisieren. Dies führt zur Anlagerung von weiteren Kationen auf der anderen Seite der t-Schicht in einer Zwischenschicht, der i-Schicht. In dieser Schicht ist der Raum weniger eingeschränkt als in der o-Schicht. Somit lagern sich in der Zwischenschicht größere Kationen, wie Kalium, Natrium oder Calcium gegenüber denen in der o-Schicht an. Allerdings sind ihre Bindungskräfte vergleichsweise zu den anderen Bindungen schwach [51].

Darüber hinaus existieren Vierschichtsilikate. In dieser Struktur sind die t- und o-Schichten alternierend angeordnet. Diese Struktur wird überwiegend von Chloriten gebildet [52].

Die Verknüpfungen orthogonal zu den Schichten eines Schichtsilikats ohne die zur Struktur zählenden Oktaeder- und Zwischenschichten erfolgen über Van der Waals Bindungen und sind dementsprechend weniger stark. Relevante gesteinsbildende Schichtsilikate in der Erdkruste sind Glimmer und Tonminerale, siehe Abbildung 3.3.

In Glimmern ist ein nennenswerter Anteil der Siliciumatome in den Tetraedern durch Aluminiumatome ersetzt. Demnach sind Glimmer zur Realisierung der Neutralität Dreischichtsilikate mit einer Zwischenschicht. Die Zwischenschicht zum Ladungsausgleich ist überwiegend mit Kalium besetzt. Dieses ist nur geringfügig größer als die Lücke in den Tetraederringen und verstärkt so den Verbund der verschiedenen Schichten [60]. Es können aber stattdessen auch Natrium, Ammoniumionen oder Calcium¹² enthalten sein. Die o-Schicht in Glimmern kann di- oder trioktaedrischen sein. In dioktaedrischen Glimmern ist im Gegensatz zu den trioktaedrischen Glimmern jeder dritte Oktaeder in der o-Schicht unbesetzt. Die Kationen in der Oktaederschicht sind überwiegend Aluminium, Eisen und Magnesium und die Hydroxidionen in den Zentren der Silikatringe können in Glimmern durch Fluor- oder Chlorionen ersetzt sein.

Die Zugehörigkeit der Glimmerminerale zu einem spezifischen Kristallsystem ist durch die Variabilität der Schichten mineralspezifisch und kann nicht auf die gesamte Gruppe der Glimmer verallgemeinert werden. Glimmer sind Mischkristalle. Die Elemente der Zwischen- und Oktaederschichten der wichtigsten gesteinsbildenden Endglieder sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Glimmer, die dreiwertige

¹²Calciumhaltiger Glimmer heißt Sprödglimmer. Sprödglimmer ist im Gegensatz zu Glimmer mit Natrium oder Kalium in der Zwischenschicht nicht biegsam, sondern die einzelnen Blättchen brechen leicht. Das liegt daran, dass die Bindung der Zwischenschicht durch das Calciumion gestärkt ist, gleichzeitig die Hälfte der Tetraeder mit Aluminiumionen besetzt sind und dies die Bindungen innerhalb der Tetraederschicht schwächt. Somit lässt sich die Struktur nicht nur parallel zu den Schichten brechen [52].

Aluminiumionen enthalten, sind dioktaedrisch und zweiwertige Magnesiumionen führen zur Bildung von trioktaedrischer Glimmern.

Tabelle 3.1: Die wichtigsten Endglieder der Glimmer [52, 57].

Name	i-Schicht	o-Schicht	t-Schicht	Struktur	Kristallsystem
Muskovit	K	Al/Al/-	Al/Si/Si/Si	dioktaedrisch	überwiegend monoklin
Paragonit	Na	Al/Al/-	Al/Si/Si/Si	dioktaedrisch	monoklin
Phlogopit	K	Mg/Mg/Mg	Al/Si/Si/Si	trioktaedrisch	monoklin
Phengit	K	Al/Mg/-	Si/Si/Si/Si	dioktaedrisch	monoklin
Biotit	K	Mg/Fe/Fe	Al/Si/Si/Si	trioktaedrisch	monoklin

Wie oben aufgeführt sind neben den Glimmern auch Tonminerale in einem relevanten Anteil in der Erdkruste vorhanden und werden deshalb etwas präziser beschrieben. Tonminerale sind Produkte chemischer Verwitterung oder hydrothermalen Zersetzung von Glimmern, Feldspäten, die im folgenden Abschnitt thematisiert werden oder anderer gesteinsbildender Minerale. Die einzelnen Partikel sind kleiner 20 μm und somit selbst mikroskopisch kaum erkennbar [57]. Sie sind Hauptkomponenten einiger Sedimentgesteine, der Tongesteine, und fehlen in magmatischen oder metamorphen Gesteinen. Die Unterschiede der drei Gesteinsarten werden im weiteren Verlauf beschrieben [60]. Tonminerale verleihen Böden die Fähigkeit der reversiblen Einlagerung von Wassermolekülen [57, 61].

Tonminerale sind überwiegend Zweischichtsilikate, in denen sowohl Silicium- als auch Aluminiumtetraeder in der t-Schicht enthalten sein können und sowohl Aluminium, als auch Magnesium in der o-Schicht. Relevante Beispiele für Tone sind Kaolinit und Illit. Kaolinit ist ein Zweischichtsilikat mit Aluminiumionen in der Oktaederschicht. Er gehört dem triklinen Kristallsystem an.

Illit ist faktisch ein Dreischichtsilikat und demnach per Definition eigentlich ein Glimmer. Allerdings ist die Struktur gewöhnlich so fein vorzufinden, dass Illit auch zu den Tonmineralen zugeordnet werden kann. In Illit sind einige Kaliumionen der i-Schicht durch Oxoniumionen ausgetauscht, daher wird er auch als Hydroglimmer bezeichnet. Illit ist dioktaedrisch mit zwei Aluminiumionen in der o-Schicht und gehört dem monoklinen Kristallsystem an.

In Schichtsilikaten bestehen Verknüpfungen zwischen Silikattetraedern bereits in zwei der drei Raumrichtungen. Silikatstrukturen, deren Tetraeder auch in die dritte Raumrichtung verknüpft sind, gehören der Gruppe der Gerüstsilikate an. In Gerüstsilikaten enthalten die Silikattetraeder ausschließlich Brückensauerstoffe. Das Verhältnis von Silicium zu Sauerstoff der Gesamtstruktur ist 1:2 [52]. Aufgrund der diversen Verknüpfungsmöglichkeiten der Siliciumtetraeder im Dreidimensionalen existieren viele polymorphe Modifikationen der Gerüstsilikate [52].

Zu den Gerüstsilikaten gehört die in der Erdkruste vorherrschend vertretende Gruppe der Feldspäte, einzuteilen in Plagioklas und Alkalifeldspat und die Gruppe der Quarze [51].

Feldspäte sind die häufigsten Minerale der an der Erdoberfläche zugänglichen nichtsedimentären Gesteine. Die verschiedenen Gesteine werden im nächsten Abschnitt weiter erläutert. In einigen Sedimentgesteinen sind Feldspäte jedoch detritisch vorhanden [57]. In Feldspäten sind ein Viertel bis die Hälfte der vierwertigen Siliciumatome durch dreiwertige Aluminiumatome ersetzt [52]. Sie sind daher

auch den Alumosilikaten zuzuordnen. Durch den Austausch mit dem dreiwertigen Aluminiumatom ist die Gesamtstruktur negativ geladen. Das Ladungsungleichgewicht wird durch Kalium-, Natrium-, Barium- oder Calciumionen ausgeglichen [51]. Die Silicium- und Aluminiumtetraeder bilden viergliedrige Ringe, die parallel zur a-Achse liegen. Die einzelnen Ringe sind kurbelwellenförmig parallel zur a-Achse¹³ miteinander verknüpft [51]. Diese Anordnung führt zu einer weitmaschigen Verknüpfung, in der nicht nur die kleineren einwertigen Natrium- oder Kaliumionen Platz finden können, sondern auch zweiwertige Calcium- oder Bariumkationen. Die Kationen zum Ladungsausgleich befinden sich in den Hohlräumen des Gitters und beeinflussen mit ihrem Radius die Symmetrie und damit das Kristallsystem der Struktur. Kaliumhaltige Feldspäte sind überwiegend monoklin, da das Kaliumion ausreichend groß (1,59 Å) ist um die Struktur symmetrisch aufzuspannen. Feldspäte mit kleineren Ionen¹⁴ sind dem triklinen Kristallsystem zuzuordnen [51]. Letztere sind vergleichsweise selten [52, 57].

Die Symmetrie wird darüber hinaus von der Verteilung der Aluminium- und Siliciumatome auf die vier Tetraederplätze der Ringe beeinflusst und diese wiederum von der Bildungstemperatur und der Abkühlung des Feldspats. In hohen Temperaturen über 450 °C ist die Anordnung der Aluminium- und Siliciumatome ungeordnet und die Gesamtstruktur monoklin. Durch Abkühlung der Struktur wird die Verteilung der Atome weitestgehend bis maximal geordnet, und die Struktur entspricht einem triklinen Kristallsystem [51, 52].

Feldspäte sind Mischkristalle deren relevanteste Endglieder Anorthit (An), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, Albit (Ab), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und Orthoklas, auch K-Feldspat KAlSi_3O_8 sind. Plagioklase sind Mischkristalle aus Albit und Anorthit. Alkalifeldspäte enthalten hingegen Albit und Orthoklas [52]. Zwischen Orthoklas und Anorthit besteht eine Mischungslücke. Natürliche Feldspäte dieser Zusammensetzung existieren nicht. Ebenso existieren keine Feldspäte mit einer gleichmäßigen Zusammensetzung aller drei Endglieder [51]. Somit sind die meisten Feldspäte binär. Feldspäte, die alle drei Komponenten enthalten, ein Endglied dann in deutlich geringerem Anteil, werden als ternäre Feldspäte bezeichnet [57]. Die verschiedenen konkreten Zusammensetzungen der Endglieder sind unter Berücksichtigung des Kristallsystems mit weiteren Namen betitelt. So ist ein monokliner Feldspat, der aus 40% Albit und 60% Anorthit besteht ein Andesin. Bei hohen Temperaturen liegen Feldspäte überwiegend monoklin vor. Während der Abkühlung erfolgt eine Umsortierung, die Inversion der Struktur in ein triklinen Kristallsystem [52, 57]. Die Struktur des Feldspats ist durch den Austausch einiger Siliciumatome durch Aluminiumatome negativ geladen. Dadurch entspricht Feldspat der chemischen Definition eines Silikats, was das Vorhandensein eines Anions impliziert. Dies ist bei der Verknüpfung von Siliciumtetraedern über alle enthaltenden Sauerstoffatome jedoch nur möglich, wenn ein Teil der Siliciumatome durch dreiwertige Aluminiumatome ausgetauscht sind. Somit sind Gerüstsilikate aus ausschließlich dreidimensional verknüpften Siliciumtetraedern nach der chemischen Definition keine Silikate, da sie bezüglich ihrer Ladung neutral sind. Nichtsdestotrotz wird die Gruppe mit der Zusammensetzung SiO_2 , der auch Quarz angehört, als Gerüstsilikat aufgeführt [51, 57]. Weiterhin gehört die Gruppe der SiO_2 -Verbindungen chemisch gesehen den Oxiden an, ist aber bezüglich der Struktur am einfachsten durch die Silikatbau-

¹³Kurbelwellenförmig bedeutet dass die Ringe alternierend parallel zur b-c-Ebene und a-c- Ebene miteinander verknüpft sind.

¹⁴Das Natriumion hat einen Ionendurchmesser von 1,24 Å und das Calciumion von 1,2 Å [51].

weise zu beschreiben und damit dann unter der Berücksichtigung der Kristallsysteme den Gerüstsilikaten zu zuordnen [51, 52].

Alle Minerale des SiO_2 -Systems, mit Ausnahme des teilweise bis komplett nicht kristallinen also amorphen Opal sind polymorphe Modifikationen voneinander. Diese sind zwar chemisch überwiegend identisch, aber strukturell unterschiedlich zusammengesetzt. Die Modifikationen sind aus unterschiedlich aufgelockerten und unterschiedlich im Raum liegenden Tetraederketten, die zu Gerüstsilikaten verbunden sind, aufgebaut [51]. Die wichtigsten natürlichen Verknüpfungen des SiO_2 -Systems, die Namen des jeweiligen Minerals, das Kristallsystem, die Dichte und die Gitterparameter der Elementarzellen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt [52]. Die Dichten können als Maß für die unterschiedlichen Packungsdichten der Modifikation angesehen werden [51].

Tabelle 3.2: Polymorphe Modifikationen der SiO_2 -Minerale [51, 52, 58].

Name	Kristallsystem	Gitterkonstanten in nm			Dichte in g/m^3
		a	b	c	
Tiefquarz	trigonal	0,491	0,491	0,540	2,65
Hochquarz	hexagonal	0,500	0,500	0,546	2,53
Tiefcrystalit	tetragonal	0,497	0,497	0,693	2,32
Hochcrystalit	kubisch	0,713	0,713	0,713	2,20
Tieftrydymit	orthorhombisch	0,993	1,722	8,186	2,26
Hochtrydymit	hexagonal	0,502	0,875	0,821	2,27
Coesit	monoklin	0,713	1,240	0,717	3,01
Stishovit	tetragonal	0,481	0,481	0,267	4,35
Opal	amorph				2,1 - 2,2

Das wichtigste gesteinsbildende Mineral mit der chemischen Formel SiO_2 ist Quarz. Er bildet als Quarzsand ein weitestgehend monominerales Sediment und ist in vielen anderen Sedimentgesteinen enthalten [57]. Die Kristallisation von Quarz ist bei jedem Druck und jeder Temperatur der kontinentalen Kruste möglich, setzt allerdings einen Überschuss von SiO_2 gegenüber Alkalien, Eisen und Magnesium voraus [57]. Somit ist Quarz bei Siliciumüberschuss auch in Magmatiten und Metamorphiten enthalten. Quarz zeigt keine glatten Spaltflächen, sondern einen charakteristischen muscheligen Bruch [51].

Quarz besteht aus dreidimensional im Raum liegenden spiralförmig angeordneten Tetraederketten, die miteinander zu einem Gerüst verbunden sind. Die Tetraeder bilden links- oder rechts gewundene Spiralen parallel zur c-Achse, die Spiegelbilder zueinander sind, siehe Abbildung 3.9 [58]. Der Unterschied der Morphologien ist am makroskopischen Kristall und der Lichtbrechung ersichtlich¹⁵. Die Länge der sich wiederholenden Kettenstruktur beträgt drei oder sechs SiO_4 -Tetraeder [51, 58].

Stöchiometrisch besteht Quarz weitestgehend aus reinem SiO_2 . Da die Struktur abgesättigt ist, sind bis auf Spurenelemente keine signifikanten Mengen Kationen enthalten, obwohl die Gitterstruktur ausreichend Platz bieten würde [51]. Der Anteil von Fremdionen ist gewöhnlich geringer als 0,1 Gew.-%.

¹⁵Bei einem Quarz ist die linke Drehung durch die links vom Hauptrhomboider auftretende trapezförmige Fläche erkennbar [51].

Die Fremdionen ersetzen entweder das Siliciumatom innerhalb des Tetraeders oder sind auf Zwischengitterplätzen in den Kanälen parallel zur c-Achse zwischen den einzelnen SiO_4 -Tetraedern enthalten. Der Austausch eines Siliciumatoms durch ein Aluminiumatom erfordert zusätzlich einen Ladungsausgleich. Dieser erfolgt durch die Anlagerung eines Kations auf einem Zwischengitterplatz oder durch die Bindung eines Wasserstoffatoms an das zweifach negativ geladene Sauerstoffatom [51].

Quarz kann als Hoch- und Tiefquarz vorliegen. Die Kristallisation zu hexagonalem Hochquarz, auch β -Quarz, erfordert eine höhere Temperatur und höheren Druck als die Kristallisation zu Tiefquarz, α -Quarz mit trigonaler Symmetrie [57], dargestellt in Abbildung 3.8.

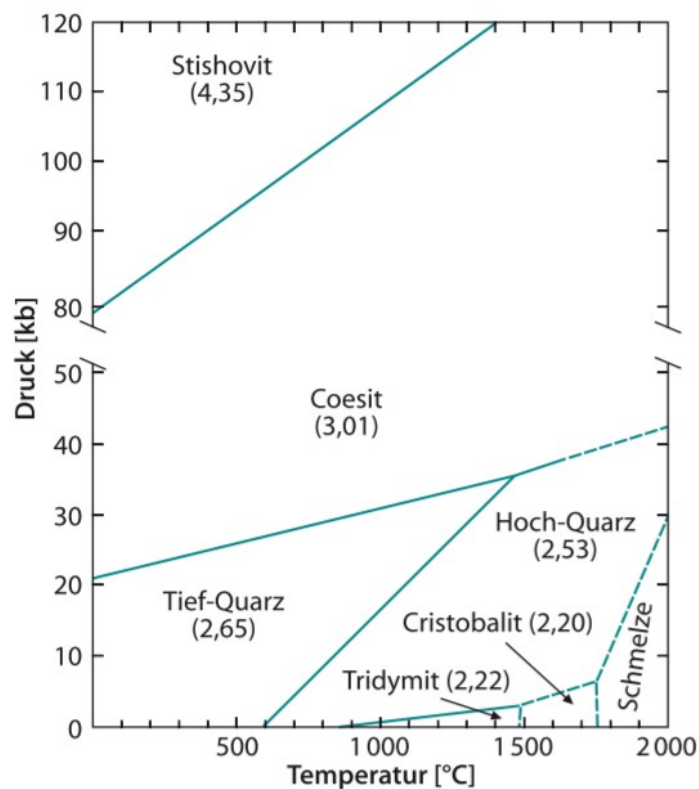


Abbildung 3.8: Die Stabilitätsfelder der SiO_2 -Modifikationen in einem P-T-Diagramm aus [52].

Die Umwandlung von Hoch- zu Tiefquarz ist eine reversible Umwandlung (displazive Umwandlung), benötigt wenig Energie und läuft spontan ab [57, 61, 62]. Während der Inversion von Tief- zu Hochquarz verändert sich die Anordnung der SiO_4 -Tetraeder zueinander. Die Kanten der SiO_4 -Tetraeder sind im Hochquarz senkrecht zur c-Achse und im Tiefquarz leicht geneigt. Das Kippen der Tetraeder führt zu einem größeren Bindungswinkel im Hochquarz, siehe Abbildung 3.9 [51, 61]. Die Hochtemperaturmodifikation hat eine größere Symmetrie, aber geringere Dichte als die Tieftemperaturmodifikation [62]. An der Erdoberfläche befindlicher Quarz ist jedoch ungeachtet vorhergegangener Symmetrien stets trigonal [57]. Von den bekannten Modifikationen der SiO_2 -Gruppe sind lediglich sechs stabil [51]. Diese sind bezüglich ihrer Bildungsbedingungen in Abbildung 3.8 und bezüglich der Anordnung der SiO_4 -Tetraeder in Abbildung 3.9 dargestellt.

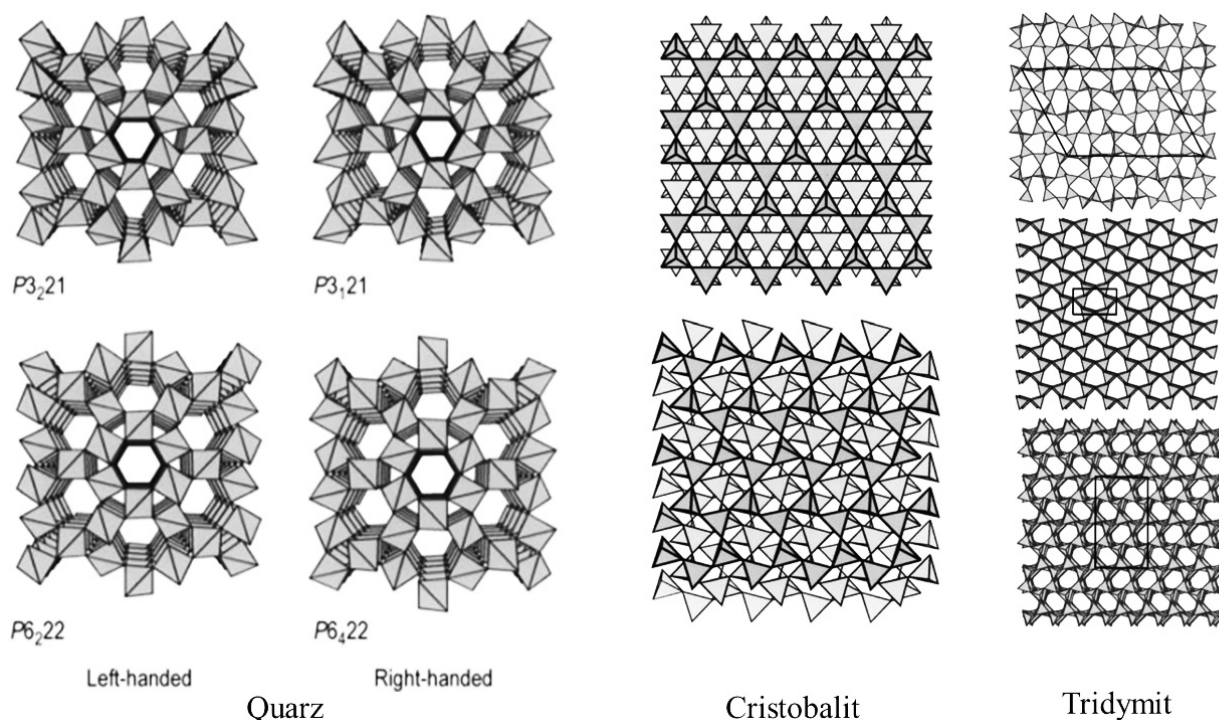


Abbildung 3.9: Links: links- und rechtsgedrehter Quarz. Mitte: Hoch-Cristobalit und Tief-Cristobalit. In beiden Abbildungen ist oben die Tieftemperaturmodifikation dargestellt. Rechts: Verschiedene Modifikationen des Tief-Tridymit. In allen Abbildungen ist die Sicht parallel zur c -Achse [58].

Phasen mit geringer Dichte sind bei niedrigem Druck und hoher Temperatur stabil. Reziprokes gilt für Phasen mit hoher Dichte [52]. Ab einer Temperatur von $870\text{ }^\circ\text{C}$ und atmosphärischem Druck wandelt sich Hochquarz unter Volumenvergrößerung zu Hoch-Tridymit mit hexagonaler Symmetrie um. Diese Umwandlung ist rekonstruktiv. Rekonstruktive Umwandlungen benötigen im Gegensatz zu einer displaziven Umwandlung einen höheren Energieaufwand und sind träger [62]. Es sind irreversible Umwandlungen [58, 61, 62]. Sie erfordern das Aufbrechen der Silicium-Sauerstoff-Bindungen und Neuordnung oder Bildung von Siloxangruppen [58]. Eine erneute Abkühlung des Hoch-Tridymit resultiert daher in der Tieftemperaturmodifikation, dem Tief-Tridymit, und nicht in Quarz.

Hoch-Tridymit, auch β -Tridymit, besteht aus gleichen Lagen von hexagonalen Ringen aus SiO_4 -Tetraedern, die in der gesamten Struktur Tunnel frei lassen. Mit sinkender Temperatur wandelt sich Tridymit zu verschiedenen metastabilen Modifikationen um, bis bei Raumtemperatur der monokline Tief-Tridymit vorliegt. Die Verringerung der Temperatur resultiert zunächst darin, dass die einzelnen Ringe in den verschiedenen Lagen nicht mehr deckungsgleich übereinander liegen, sondern gegeneinander verdreht sind. Durch weitere Abkühlung wird die hexagonale Form der Ringe oval. Tief-Tridymit (α -Tridymit) entsteht bei der Abkühlung von Hoch-Tridymit unter $130\text{ }^\circ\text{C}$, siehe Abbildung 3.8. Tief-Tridymit ist metastabil und wandelt sich weiter in Quarz um. Verschiedene Modifikationen sind in Abbildung 3.9 dargestellt. In welcher Modifikation Tridymit vorliegt wird beeinflusst von den Gitterfehlern der Struktur [58].

Eine weitere Steigerung der Temperatur auf $1470\text{ }^\circ\text{C}$ bei geringem Druck führt zur Bildung von Hoch-

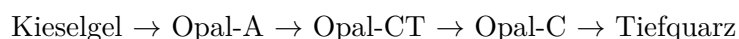
Cristobalit, auch β -Cristobalit, der bei geringen Temperaturen metastabil als Tief-Cristobalit, α -Cristobalit, vorliegt. Der Unterschied zu Tief-Cristobalit ist eine leicht unterschiedliche Verdrehung der Tetraeder zueinander, die in einem kubischen Kristallsystem resultiert. Die Struktur besteht aus parallelen Dreierschichten von Sechseringen, deren Tetraederspitzen alternierend ausgerichtet sind, siehe Abbildung 3.9 [58]. Allerdings ist die Struktur von Cristobalit, ebenso wie die von Tridymit häufig mit Stapelfehlern durchzogen.

Sowohl Tridymit als auch Cristobalit benötigen Kationen zur Stabilisierung ihrer Struktur, denn während der Umwandlung in Hochtridymit und Hochcristobalit werden die SiO_4 -Tetraeder der Strukturen aufgebrochen [51]. Beide Modifikationen können sich deswegen nur unmittelbar bilden, wenn Alkaliionen zum Ladungsausgleich vorhanden sind. Fehlt die Möglichkeit des Ladungsausgleichs, bleibt Hochquarz in den Stabilitätsfeldern der beiden Modifikationen metastabil enthalten und geht bei rund 1730 °C direkt in den Zustand der Schmelze über [51, 58].

An der Erdoberfläche sind die Siliciumatome ausschließlich vierfach koordiniert und tetraedrisch angeordnet. Eine oktaedrische Anordnung ist erst möglich, wenn der Umgebungsdruck hoch genug ist¹⁶, um die Sauerstoffatome so weit zu komprimieren, dass sechs Sauerstoffatome um das weniger kompressive Siliciumatom gruppiert werden können [52]. Daher ist der oktaedrische Stishovit erst im tieferen Erdmantel¹⁷ stabil.

Neben den kristallinen Mineralen des SiO_2 -Systems können die SiO_4 -Tetraeder auch unsortiert als amorpher Opal vorliegen. Opal ist eine wasserhaltige SiO_2 -Modifikation mit 1 bis 10 M.-% Wasser [63]. Dieses kann frei als Molekül an der Oberfläche gebunden sein, an einem Kation oder als Silanolgruppen vorliegen. Die Art der Verbindung wird vom Wassergehalt beeinflusst. Ist dieser gering, sind überwiegend Silanolgruppen in der Struktur vorhanden. Mit steigendem Wassergehalt, steigt zwar die Konzentration der Silanolgruppen, allerdings ist ab 3 M.-% Wassergehalt der Konzentrationszuwachs nur noch langsam. Die Konzentration des molekular gebundenen Wassers verändert sich entgegengesetzt dazu. Ein höherer Wassergehalt resultiert in einem schnelleren Anstieg der Konzentration von molekular gebundenem Wasser. Ab einem Wassergehalt von 4 M.-% ist mehr molekular gebundenes Wasser als Silanolgruppen in der Struktur enthalten [63]. Die Integration von Wasser im Opal ist bereits in dessen Strukturformel festgehalten [$\text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$] [57].

Opal ist in Opal-A, Opal-CT und Opal-C zu unterscheiden. Die Einteilung folgt unterschiedlichen Ergebnissen bei der Untersuchung mittels Röntgenbeugung. Die verschiedenen Opal-Modifikationen sind Stadien einer Diagenese von einer Übersättigung von SiO_2 bis hin zu Quarz. Bei tiefen Temperaturen bildet sich zunächst schlecht kristallines Kieselgel, Opal-AG oder Chalcedon. Mit zunehmendem Alter der Minerale, zunehmenden Druck oder sinkender Temperatur wird aus den instabilen Formen stabiler Quarz [52].



¹⁶Der Druck ist mit etwa 80 kbar bei Zimmertemperatur ausreichend hoch [51, 52].

¹⁷oder bei Einschlägen von Meteoriten [52].

Opal-A ist amorph. Er wird weiter in Opal-AN, auch Hyalit oder Glasopal, entstanden durch Abschreckung von vulkanischen Dämpfen oder Magma mit SiO_2 Überschuss, Opal-AK und Opal-AG differenziert. Hyalit ist wasserhaltiges Silikatglas und enthält 3,5 % bis 40 % Wasser, das nur in geringen Teilen als Siloxangruppe vorliegt, sondern hauptsächlich molekular [64]. Die Bezeichnung beschreibt ohne quantitative Festlegung den Grad der Kristallinität eines strukturlosen, durch Glas geprägtes Gefüge¹⁸ [51, 57, 58]. Generell wird Opal aus Kugeln eines Durchmessers zwischen 150 bis 400 nm aus Kieselgel gebildet. In Opal-AK sind die Kugeln bezüglich der verschiedenen Größen sortiert, in Opal-AN und Opal-AG liegen sie unsortiert vor [51]. Die Zwischenräume dieser Kugeln sind mit Wasser gefüllt. Der Wassergehalt beträgt gewöhnlich zwischen 5 M.-% und 8 M.-%, kann aber bis zu 16 M.-% erreichen [58].

Opal-CT besteht aus mikrokristallinen unregelmäßigen Stapelfolgen von Cristobalit und Tridymit, weist zumindest eine geringe Regelmäßigkeit auf, kommt allerdings extrem selten vor. Opal-CT enthält 1 bis 10 M.-% Wasser, von denen die überwiegende Menge molekular in der Struktur enthalten ist [64]. Die Struktur besteht aus Kugeln (Lepisphären) aus dünnen, teils parallelen seitlich ausgefranst Opal-CT Blättern. Makroskopisch ist allerdings kein Unterschied zwischen Opal-A und Opal-CT auszumachen. Opal-C besteht aus mikrokristallinem Cristobalit [57].

Allgemein sind in Opal etwa ein Viertel der Silicium-Sauerstoffbindungen durch den Einbau von endständigen Hydroxidgruppen ersetzt. Somit beträgt der Wassergehalt zwischen 9 und 20 % [51]. Chalcedon ist kein eigenständiges Mineral, sondern Quarz in krypto- bis mikrokristalliner feinfaseriger Ausbildung mit einem Wassergehalt zwischen 0,5 % und 2 % und einer Dichte von 2,59 bis 2,61 [57]. Makroskopisch ist es eine dichte farblos durchscheinende Masse und oft in Hohlräumen von Vulkaniten zu finden und überwiegend aus Kieselsäure entstanden [51, 52], kann aber auch aus Skeletten von Mikroorganismen entstehen [51].

3.3 Gesteine

Die an einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion beteiligten Minerale sind amorphe und kryptokristalline Minerale kleiner als 10 μm des SiO_2 -Systems [3]. Dies schließt Opal, Chalcedon und Cristobalit ein, sowie Stressquarz. Stressquarz ist metamorpher Quarz und entsteht unter hohem Druck verbunden mit hoher Temperatur während tektonischer Belastungen aus Quarz. Weitere Ausführungen sind bei der Thematisierung der metamorphen Gesteine zu finden. Das ursprüngliche Korn wird in submikroskopische Teile zerlegt, die gegeneinander leicht verdreht sind. Stressquarze können in Grauwacken, Gneis und Glimmerschiefer enthalten sein, aber auch in Form großer Einzelkörner in Kiesen [3].

Die Minerale, die an einer AKR beteiligt sind, sind also ausschließlich Modifikationen von SiO_2 [3]. Somit sind auch alle Gesteine, die diese Modifikationen enthalten, potentielle Teilnehmer einer AKR. Gesteine bestehen überwiegend aus Mineralaggregaten, wengleich auch monomineralische Gesteine

¹⁸Allerdings kann Hyalin auch einfach bedeuten, dass ein Material glasähnlich transparent ist. Der Kontext ist daher zu beachten [57].

wie Quarzit und Marmor existieren, allerdings sind sie deutlich seltener. Es gibt ungefähr 300 gesteinsbildende Minerale auf der Erde. Die Bezeichnung „gesteinsbildend“ bedeutet nicht notwendigerweise, dass das Mineral häufig im Gestein enthalten ist, sondern dass es ein integraler Bestandteil des Gesteins ist und nicht nur als Anhaftung an diesem existiert. Nur wenige Dutzend dieser 300 Minerale sind makroskopisch erkennbar. Diese werden als Hauptgemengteile der Gesteine bezeichnet. Minerale, die zwar nicht charakteristisch für ein Gestein sind, aber auch makroskopisch erkennbar sind, werden als Nebengemengteile bezeichnet.

Die Kombination und das Mengenverhältnis der Minerale in einem Gestein sind nicht beliebig [57]. Daher ist es möglich, Gesteine anhand ihrer unterschiedlichen, aber spezifischen mineralogischen und chemischen Zusammensetzung sowie der daraus resultierenden heterogenen physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren. Dies geschieht zunächst anhand der Hauptgemengteile und Nebengemengteile, diese werden auch Akzessorien genannt und machen kumulativ weniger als 1 M.-% aus. Weitere Bestandteile von Gesteinen können natürliche Gläser sein, die im Verlauf noch weitergehend erläutert werden, sowie organische Festsubstanzen, Flüssigkeiten und Gase [57].

Die Gesteine, die überwiegend an der klassischen Alkali-Kieselsäure-Reaktion beteiligt sind, sind Kieselkreide und Kieselkalk, Flint, Opalsandstein und Kieselschiefer [3]. Das Vorhandensein dieser Gesteine im Betongefüge führt jedoch nicht zwangsläufig zu einer AKR. Erst die oben erwähnten Quarzmodifikationen innerhalb der Gesteinskörnung führen zu einer schädlichen AKR, das allerdings bereits in geringen Volumenanteilen. Die Gesteine, die für eine AKR relevant sind und deren enthaltende Minerale mit einem Gefahrenpotenzial implizierter Volumenanteil sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Gesteinseigenschaften resultieren aus ihren Entstehungsbedingungen. Deswegen werden diese im Fol-

Tabelle 3.3: Minerale von unmittelbar reagierenden Gesteinen, die an einer AKR beteiligt sind [3].

Mineral	Anteil in %	Gesteinskörnung
Opal	0,5	Opalsandstein
Cristobalit	1	Opalsandstein
Chalcedon	3	Kieselkreide, Kieselkalk, Kieselschiefer, Flint, Hornstein
kryptokristalliner Quarz	0,5	Kieselkreide, Kieselkalk, Kieselschiefer, Flint, Hornstein
Quarz	20	Quarzit, Sandstein, vulkanische und metamorphe Gesteine

genden grob erläutert. Der Fokus liegt dabei auf den für eine AKR relevanten Minerale und Gesteinskörnungen. Für eine weiterführende Betrachtung der Thematik wird die Lektüre von [51, 52, 57, 61, 65] empfohlen.

Ausgehend von der Entstehungsgeschichte sind Gesteine sedimentären, magmatischen oder metamorphen Ursprungs. Die Verteilung in der Erdkruste ist 64,7 Vol.-% magmatische Gesteine, 7,9 Vol.-% Sedimentgesteine und 27,4 Vol.-% metamorphe Gesteine [51]. Sedimentgesteine sind weiter zu unterteilen in klastische, chemische oder biogene Sedimentgesteine.

Klastische Sedimentgesteine bilden sich an der Erdoberfläche überwiegend im Meer aber auch auf dem Festland. Sie machen zwar nur 8 % der Erdkruste aus, allerdings 75, % der Erdoberfläche und bestehen aus umgelagerten Verwitterungsprodukten bereits existierender Gesteine [51]. Die Bildung der klastischen Sedimentgesteine kann in die Erosion bereits existierender Gesteine, den Transport, die Sedimentation und schließlich die Verfestigung des erodierten Materials unterteilt werden [52].

Die Verwitterungsprodukte sind Reste der Verwitterung von Gesteinen, überwiegend der sehr verwitterungsbeständige Quarz, aber auch Feldspäte und Glimmer. Es sind zudem Verwitterungsneubildungen, dies sind überwiegend Tonminerale, die aus Verwitterungslösungen kristallisieren oder in der Verwitterungslösung entstandene Kolloide aus Ionen [51]. Diese Verwitterungsprodukte werden detritische Körner oder Klasten genannt und sind im Sedimentgestein häufig mit einer feinkörnigem Bindemittelmatrix verkittet [52]. Sie können aber auch nur teilweise verfestigt oder gänzlich ohne Bindemittel eine stabile dann korngestützte Packung bilden [57, 66].

Die Matrix in Sedimentgesteinen ist deutlich feinkörniger als die der detritischen Körner. Bestehen diese aus Geröll, dessen Korndurchmesser mehrere Zentimeter beträgt, ist die Matrix sandig, schluffig oder tonig. Sind die Körner hingegen durch ihre Korngröße den Sanden zuzuordnen, muss die Matrix schluffig oder tonig sein¹⁹ [57]. Die wichtigsten Bindemittel im klastischem Sedimentgestein sind Quarz und Calcit [57]. Es können aber auch Tonminerale oder Eisenminerale als Bindemittel fungieren [66]. Durch das Bindemittel wird die mechanische Festigkeit und die Verwitterungsresistenz des Gesteins bestimmt [52, 57].

Neben der Klassifikation über den Anteil der Matrix werden klastische Gesteine auch hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung kategorisiert. Dazu gehören Pelite (bis 0,02 mm auch Tone), Psammite (0,02 mm bis 2 mm auch Sande) und Psephite (über 2 mm, auch Kies) [52]. Pelite bestehen hauptsächlich aus Verwitterungsneubildungen, Psephite und Psammite aus Verwitterungsresten und damit häufig aus Quarz [51]. Vor der Absetzung der einzelnen Körner kann es sowohl zu einer Sortierung als auch zu einer Vermengung von Material unterschiedlicher Herkunft kommen, deswegen ist Sedimentgestein durchaus oft polymineralisch [52, 57].

Der Verfestigungsprozess, bei dem Lockergestein in Sedimentgestein umgewandelt wird, also Ton zu Tonstein oder Sand zu Sandstein, wird als Diagenese bezeichnet. Diagenese ist ein geologischer Prozess, den Lockersedimente durchlaufen, zur Bildung von Sedimentgestein und impliziert alle Veränderungen in einem Sediment bei niedrigem Druck und Temperatur [51]. Während einer Diagenese verringert sich zunächst der Porenraum des Sediments durch das Gewicht der Auflast von jüngeren Schichten. Ein Teil der Porenlösung verlässt die Struktur in die Richtung der Erdoberfläche, was in einer Verfestigung und dichteren Packung der Struktur resultiert, und es finden chemische Reaktionen zwischen den Mineralfragmenten statt. Es kann sowohl zu Auflösungserscheinungen, Mineralneubildungen aber auch Verdrängungsreaktionen kommen. Die Diagenese eines silikatischen Minerals, wie biogener Opal erfolgt über die Umwandlung zunächst zu Tiefcrystalit, dann Tridymit und schließlich stabilen Tiefquarz [51]. Typisch diagenetisch neu gebildete Minerale sind Quarz, Karbonate, Chlorit und Tonminerale [52].

¹⁹Bezüglich der Einteilung nach Korngröße ist ein Gestein eines Korndurchmessers größer 63 mm den Steinen, zwischen 2 - 63 mm den Kiesen, 0,063-2 mm den Sanden, 0,002-0,063 mm Schuff/Silt und darunter Tonen zuzuordnen.

Des Weiteren entstehen durch Diagenese sogenannte Konkretionen [51]. Konkretionen sind knollige bis abgeplattet-linsenförmige unregelmäßig geformte Körper. Sie bilden sich oft bei starken stofflichen Unterschieden wie im Falle von SiO_2 -Modifikationen durch abgestorbene Mikroorganismen in Kalksteinen. Durch das Absterben der SiO_2 -haltigen Organismen verändert sich der umgebende pH-Wert. Dies begünstigt die chemische Ausfällung des Siliciums und nach einer initialen Keimbildung entstehen davon ausgehend rundliche Knollen [65]. Während des Wachstums der Konkretionen wird der Umgebung diese Substanz entzogen [51]. Deshalb treten Konkretionen überwiegend gehäuft auf [65]. Eine für die AKR relevante Konkretion ist Flint, wie in einem späteren Abschnitt nachzulesen ist. Durch eine Druck- oder Temperaturerhöhung kann die Diagenese in eine Metamorphose übergehen. Dies wird weiterführend im Zusammenhang mit metamorphen Gesteinen erläutert [51].

Im Unterschied zu klastischem Sedimentgestein entsteht biogenes Sedimentgestein durch Ablagerung und Verfestigung von organischen oder anorganischen Substanzen oder Organismen [52]. Dies sind karbonatische oder silikatische Skelettteile oder Schalen von Mikroorganismen. Zunächst sterben diese Organismen, ihre Skelettteile und Schalen sedimentieren und werden wie oben beschrieben durch Diagenese umgewandelt [52].

Chemische Sedimente entstehen durch die Ausfällung und Verfestigung von in Lösung befindlichen Stoffen. Die meisten chemischen Sedimente entstehen bei der Verdunstung von Meerwasser und sind dann in einer charakteristischen Reihenfolge ausgebildet: Kalk, Dolomit, Gips, Halit und schließlich Magnesium- und Kaliumsalze. Die einzelnen Schichten sind überwiegend monomineralisch, dicht und feinkörnig [52].

Die verschiedenen Entstehungsprozesse resultieren in der durchaus vielfältigen Zusammensetzung von Sedimentgesteinen [52]. Die mengenmäßig wichtigsten klastischen Sedimentite sind Tonstein, Sandstein und Karbonate. Kalksteine sind die wichtigsten chemischen und biogenen Sedimentite [52].

Neben der Neubildung von Gesteinen durch die Diagenese biologischen oder chemischen Materials, können auch durch die Abkühlung von Gesteinsschmelzen aus dem Erdmantel und der tieferen Erdkruste neue Gesteine, die magmatischen Gesteine, gebildet werden. Magmatische Gesteine sind überwiegend Silikatgesteine²⁰ und entstehen durch die Abkühlung und darauf folgende Erstarrung oder Kristallisation von Magma. Magmen sind heiße, fließfähige Stoffsysteme, die überwiegend, aber selten vollständig aus Schmelze bestehen, also durchaus weiterhin Kristalle enthalten [52, 57].

Prinzipiell führt die Abkühlung des Magmas zur Kristallisation von Mineralen. Bei schneller Abschreckung durch extreme Temperaturunterschiede, wie bei dem Kontakt des Magmas mit Wasser, können die Magmen teilweise oder vollständig zu Gesteinsgläsern erstarren [51]. Gesteinsglas fehlt die dreidimensionale regelmäßige Anordnung einer Elementarzelle und hat demnach eine amorphe Struktur [52]. Es ist zwar kein Mineral, kann aber als selbständige Phase oder einziger Bestandteil in Gesteinen enthalten sein [57]. Vulkanitische Gläser enthalten überwiegend silicium- oder aluminiumhaltige Strukturen und geringe Anteile von Eisen oder Magnesium. Vulkanitische Gläser können in Rhyolithen, mit überwiegend Quarz und Alkalifeldspat enthalten sein [57]. Magma, das durch große Temperaturunterschiede abkühlt, bildet Ergussgesteine, auch Vulkanite.[57].

²⁰80 % des magmatischen Gesteins bildet Silikatgesteine [60].

Wenn die Abkühlung des Magmas an der Luft stattfindet, ist die Temperaturdifferenz weiterhin zu groß für die Ausbildung von großen Kristallen. Es bilden sich spontan allerdings viele Kristallkeime ohne ausgeprägtes weiteres Wachstum [57]. Das führt zu einer stark feinkörnigen Matrix mit Korngrößen kleiner 1 mm.

Die Mineralstrukturen, die bereits vor der Erstarrung in der Magma enthalten waren, bleiben auch nach der Abkühlung erhalten. Sie bilden in sowohl der glasigen als auch der extrem feinkörnigen Grundmasse der Vulkanite Einsprenglinge. Diese Verbindung von Einsprengling und Matrix wird als porphyrisches Gefüge bezeichnet [52].

Der Abkühlungsprozess des Magmas kann auch wesentlich langsamer sein und mehrere Millionen Jahre andauern. Das ist möglich wenn das Magma mehrere Kilometer unterhalb der Erdoberfläche abkühlt. Die dabei entstehenden Tiefengesteine, auch Plutonite, haben eine feste, meist massive, kristalline Struktur ohne Hohlräume. Der häufigste Plutonit der Erde ist der Granit [52, 66]. Während der Abkühlung entstehen räumlich gestaffelte unterschiedliche Kristallisationsabfolgen. Die Minerale können zum Beispiel kongruent zur Entfernung vom Hitzekern bezüglich ihres Silicium- oder Alkalianteil sortiert sein [57].

Vulkanite und Plutonite sind bezüglich ihrer chemischen und mineralogischen Eigenschaften identisch. So ist die chemische Zusammensetzung der Rhyolithe, ein Vulkanit, identisch mit der chemischen Zusammensetzung eines Granits, dem äquivalenten Plutonit [52]. Sie sind lediglich über ihre Korngröße und ihr Gefüge und dadurch anderes makroskopisches Aussehen zu unterscheiden. Abbildung 3.10 zeigt die schematische Darstellung beider Strukturen im Vergleich. Der Vulkanit hat, abgesehen vom porphyrischen Gefüge, deutlich kleinere Korngrößen als der Plutonit.

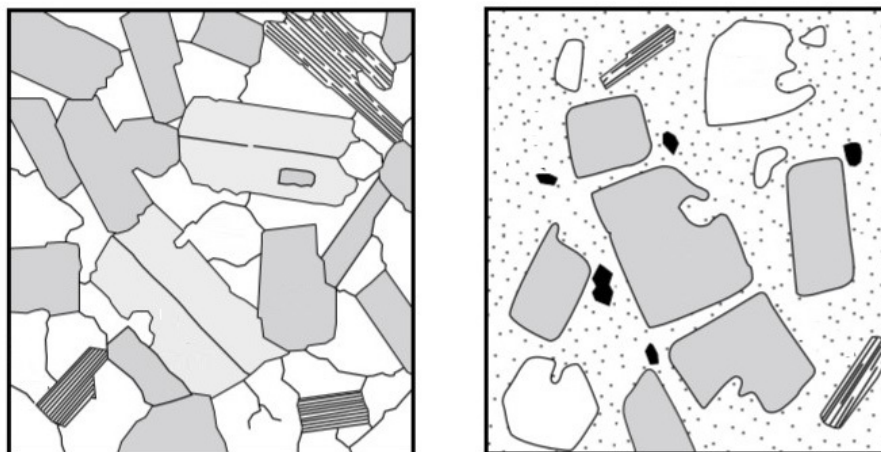


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines Plutonits (links) im Vergleich zum Vulkanit (rechts) [52].

Metamorphe Gesteine sind aus den bereits existierenden magmatischen oder sedimentären Vorläufergesteinen entstanden [66]. Die Änderung oder Umlagerung des Mineralbestandes während einer Metamorphose wird durch große Druck- oder Temperaturdifferenzen bewirkt. Wenn beides in einem großen geologischen Bereich signifikant ansteigt, handelt es sich um eine Regionalmetamorphose. Der Anstieg sowohl des Drucks als auch der Temperatur resultiert überwiegend aus der tektonischen Deformation

der Erdkruste wie bei der Auffaltung von Gebirgszügen, einer Orogenese. Diese Metamorphose ist am wichtigsten und weitesten verbreitet. Eine Kontaktmetamorphose ist gegeben, wenn ausschließlich eine Temperaturerhöhung ohne Druckveränderung vorliegt. Die Temperaturerhöhung durch den Kontakt des Nachbargesteins zum Magma resultiert in einer Kontaktmetamorphose des Nachbargesteins. Eine Metamorphose der Gesteine, bedingt nahezu ausschließlich durch die Änderung des umgebenden Drucks, wird als Versenkungsmetamorphose bezeichnet. Diese Art der Metamorphose ergibt sich bei dem Schieben zweier tektonischer Platten übereinander und kommt in Subduktionszonen vor [57, 66]. Metamorphe Gesteine sind porenfrei und haben damit häufig eine hohe Festigkeit. Es gibt Gesteine ohne Vorzugsrichtung der Minerale, wie Marmor und Quarzit. Des Weiteren sind auch plattige, schieferartige Gesteine wie Gneise oder Glimmerschiefer den metamorphen Gesteinen zuzuordnen [66]. Magmatische und metamorphe Gesteine werden anhand ihrer Korngrößen in grobkörnig über 5 mm, mittelkörnig zwischen 1 mm und 5 mm, feinkörnig zwischen 0,1 mm und 1 mm und dicht unter 0,1 mm eingeteilt [51].

Gesteine, die an einer AKR beteiligt sind, können sowohl metamorphen, sedimentären als auch magmatischen Ursprungs sein. Findet die Reaktion unmittelbar statt, im Sinne einer klassischen AKR mit Beteiligung von Kieselkreide, Kieselkalk, Kieselschiefer, Flint, Hornstein oder Opalsandstein, handelt es sich jedoch um Sedimentgesteine, die durch verschiedene Bildungsprozesse entstanden sind. Gesteine, die an einer AKR teilnehmen und einer Metamorphose ausgesetzt waren oder magmatischen Ursprungs sind, resultieren in einem anderen Ablauf der AKR. Sie werden im weiteren Verlauf beschrieben. Die folgende Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf eine vollständige petrografische Darstellung aller Gesteine, die im Zusammenhang mit einer AKR stehen. Der Fokus liegt auf den Gesteinen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Weitere werden intensiver vorgestellt um Zusammenhänge und Gemeinsamkeiten darzustellen.

Kalkstein ist marines Sedimentgestein, das überwiegend aus den Mineralen Calcit und Aragonit besteht. Beide Minerale sind Verbindungen aus Calciumcarbonat (CaCO_3), die sich allerdings in der Koordination der Kalziumatome unterscheiden. Im Calcit ist das Calcium sechsfach und im Aragonit neunfach koordiniert. Des Weiteren können Tonminerale, Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), SiO_2 -Modifikationen oder Gips mit Kalkstein assoziiert sein. Sollte ein signifikanter Anteil der Calciumatome durch Magnesiumatome ausgetauscht sein, wird die Struktur als Dolomit den Dolomitsteinen zugeordnet. Die meisten Kalksteine sind durch Ablagerungen von Schalen oder Skeletten von Mikroorganismen oder Steinkorallen, aber auch Schnecken, Muscheln und Schwämmen entstanden, also biogenen Ursprungs. Die Mikroorganismen sterben, sinken zum Meeresboden und bilden dort eine stetig wachsende Schicht. Je nach Organismus werden Aragonit oder Calcit angelagert und durch Diagenese, also Rekristallisation und damit einhergehender Kristallwasserabgabe und Verringerung des Porenraums zu rein calcithaltigem Kalkstein verfestigt [57].

Kieselkalk und Kieselkreide sind beides Calcit und SiO_2 -Modifikationen enthaltendes Sedimentgestein. Es handelt sich um Kalksteine, die überwiegend in der oberen Kreidezeit aus Schalen von Mikroorganismen entstanden sind [51], mit nachträglich oder während der Entstehung eingelagerten SiO_2 -Modifikationen. Beide sind äußerst reaktiv im Sinne einer AKR, da sie kryptokristallinen Quarz und

Chalcedon enthalten. Der Unterschied zwischen Kieselkreide und Kieselkalk ist die Dichte und geografische Lage der Fundorte in Deutschland [3]. Das Vorkommen des Kieselkalks liegt am Alpenrand. Die Matrix von Kieselkalk besteht aus Calcit und als Detritus ist Quarz enthalten. Die Kieselkreide ist im nordöstliche Teil Mecklenburg-Vorpommerns zu finden. Sie ist im Vergleich zum Kieselkalk weniger verfestigt und mürbe. Kalkstein neigt zu Diagenese, wohingegen die Kieselkreide nur selten diagenetisch verfestigt ist [57].

Allerdings sind in der Schreibkreide in Nordwesteuropa für diese Region charakteristische Konkretionen in Form von Flinten oder auch Feuersteinen enthalten. Die Schreibkreide ist eine weiche hochporöse Variante der Kreiden [52, 57]. Flint ist eine Konkretion aus dichtem, matt bis glasartigem Chalcedon mit und ohne Beteiligung von Opal-CT und enthält bis zu 1 % Wasser [3, 67]. Der Ursprung beider Minerale sind in der Kreide enthaltene Reste von Kieselschwämmen. Kieselschwämme haben ein Skelett aus Kieselnadeln, das überwiegend aus Siliciumdioxid besteht.

Flint bricht den enthaltenden Mineralen entsprechend muschelig. Konkretionen aus Flint bilden überwiegend Knollen, die sowohl plattig, kugelig, aber auch irregulär bis verzweigt geformt sind. Für die Vollständigkeit sind auch ellipsoide und linsenförmige Konkretionen zu erwähnen, die allerdings eher Ausnahmen bilden. Die Konkretionen lagern sich in parallelen Schichten innerhalb der Kalksteine an [51].

Flinte sind im Inneren dunkelgrau bis schwarz und sind von einer mehrere Millimeter dicken weißen porösen Kruste aus kryptokristallinem Siliciumdioxid umgeben, siehe Abbildung 3.11. Die Kruste ist das Produkt unvollständiger Einkieselung, stellt also den Übergang zu der umgebenden nicht eingekieselten Schreibkreide dar [57].



Abbildung 3.11: Flintstein aus Norddeutschland.

Die Reaktivität im Sinne einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion des Flints wird anhand seiner Dichte bestimmt. Weniger dichte Flinte gelten als reaktiv bezüglich einer AKR, wie auch im Abschnitt 2.3 erläutert. Dies trifft auf Flinte zu, die einen signifikanten Anteil vergleichsweise weniger dichten Opal enthalten und somit leicht sind. Flinte mit höherer Dichte gelten als gering reaktiv und damit ungefährlich im Zusammenhang mit einer AKR [3].

Kieselschiefer, auch Lydit genannt, ist eine Unterkategorie der Radiolariten. Beides sind Bezeichnungen für ein chemisch identisches Sedimentgestein [57].

Radiolarien sind Mikroorganismen, die SiO_2 enthalten. Nach dem Absterben sinken die Skelette auf den Meeresboden und bedecken ihn als Radiolarienschlamm, mit im besten Fall geringen oder wenigen Einträgen von Ton oder klastischer Gesteine [51]. Durch diagenetische Umwandlung entstehen aus diesem Schlamm Radiolarite. Alpidische Radiolite können lateral mit Kalken verzahnt sein, obwohl im Radiolarit gewöhnlich kein Kalkstein enthalten ist [57]. Es sind dichte harte Steine ohne Porosität mit muscheligen Bruch, die Chalcedon sowie feinkristallinen dichten Quarz enthalten [51, 57]. Die Möglichkeit einer schädlichen AKR ist ab einem Anteil von 3% Kieselschiefer in der Gesteinskörnung gegeben. Kieselschiefer ist im Thüringer Schiefergebirge und im Harz, aber auch in Kiesen im Thüringer Becken, Sachsen Anhalt im Rheinischen Schiefergebirge und dem Alpenvorland vorhanden [3].

Der Überbegriff für SiO_2 enthaltende Konkretionen ist Hornstein, im Englischen werden sie zu Chert zusammengefasst [51]. Demnach sind sowohl Flint als auch Lydit dem Hornstein zuzuordnen. Alle Gesteine bestehen weitestgehend aus Opal-A und Chalcedon [52]. Sie unterscheiden sich lediglich durch ihre mikrofossile Komponente, aus der sie entstanden sind. So wie Lydite zu den Radiolariten gehören, gibt es die weiteren Unterarten Spiculite und Spongilite. Flinte sind überwiegend aus Moostierchen (Bryozoen) entstanden. Allgemein wird von Hornstein gesprochen, wenn keine mikrofossile Komponente dominiert [60]. Die Möglichkeit einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion besteht ab 3% in der Gesteinskörnung enthaltendem Hornstein [3].

Opalsandstein ist ein Opal in einer sandigen Matrix [51]. Ein Exemplar ist in Abbildung 3.12 dargestellt. In Deutschland sind Opalsandsteine in Kieslagerstätten in Norddeutschland zu finden. Das



Abbildung 3.12: Opalsandstein.

Bindemittel der Opalsandsteine ist überwiegend Opal-C, also Cristobalit enthaltender Opal, in dem etwa 50 Vol.-% detritische Quarzkörner von im Mittel 0,05 mm Korngröße enthalten sind. Die Matrix ist organischen Ursprungs aus Resten von Kieselorganismen und amorph bis mikrokristallin und enthält unter dem Mikroskop erkennbare Schwammnadeln [3, 28]. Opalsandsteine sind makroskopisch homo-

gen, feinkörnig und gut sortiert. Die hohe Porosität führt zu einer Dichte von 1,5 und 2,1 g cm⁻³ bei geringer mechanischer Festigkeit. Etwa 30 % der Matrix ist mikrokristalliner Quarz der Feinsandfraktion mit einem Korndurchmesser geringer als 0,05 mm. Ansonsten ist detritischer Quarz vorhanden, weitere Hauptgemengteile sind Glimmer (Glaukonit), Chlorit und Calcit. Es können auch Anteile von Fossilien enthalten sein [3].

In einigen Elementen aus Beton findet eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion vergleichsweise spät und langsamer statt. Dies liegt an den im Gefüge enthaltenden Gesteinen. Diesen wird passend zum späten und langsamen Ausbruch und Verlauf der AKR die Eigenschaft slow/late zugeordnet [3]. In diese Kategorie zählt gebrochene Körnung mit Rhyolithen, Grauwacken, Quarziten, Graniten, Andesiten und Kies-Edelsplitte aus der Oberrhein-Region. Hervorzuheben ist, dass diese Gesteine zwar reaktiv sein können, dies aber nicht der Regelfall ist. Zudem werden dieser Kategorie Kiese zugeordnet, die die eben erwähnten Gesteine, die in Tabelle 3.3 aufgezählten Gesteine oder Stressquarz enthalten [3].

Grauwacke ist ein Sammelbegriff für klastische bräunlich graue oft inhomogene Sedimentgesteine mit einem fein- bis grobkörnigen Gefüge und nur mäßig gerundeten detritischen Körnern, wie in Abbildung 3.14 zu sehen.



Abbildung 3.13: Grauwacke.

Die detritischen Komponenten sind zu 30 bis 35 % Quarz [68], Gesteinsbruchstücke, wie Lydit und Quarzit, sowie das Mineral Feldspat²¹, überwiegend Plagioklas. Mittels der Korngrößen sind diese Anteile den Psammiten zuzuordnen, die Korngrößen betragen also zwischen 0,02 mm und 2 mm [3, 51, 52, 57]. Allerdings existieren auch feinkörnigere Grauwacken, die dann in die Kategorie der Pelite fallen [4].

Grauwacken enthalten eine tonige Matrix mit Komponenten kleiner als 30 µm., die per Begriffsdefiniti-

²¹Sollte mehr Feldspat als Quarz enthalten sein, handelt es sich nicht mehr um Grauwacken, sondern per Definition um Arkosen [52].

on zwischen 15 und 75 % der Struktur ausmacht²² [3, 51, 52, 57]. Das feinkörnige Bindemittel besteht größtenteils aus Quarz und in seltenen Fällen aus Calcit, aber auch aus Chloriten, Karbonaten und Glimmer, sowie Hydroglimmer [3, 51]. Quarz kann auch als Modifikation in Form von sowohl Chalcedon als auch kryptokristallinem und gestresstem Quarz enthalten sein [3].

Charakteristisch für Grauwacken ist eine gradierte Schichtung der detritische Körner bezüglich der Korngröße innerhalb der Matrix [57]. Die Korndurchmesser der detritischen Komponenten sind im unteren Bereich einer Grauwackenschicht am größten und nehmen mit wachsender Schichtdicke ab, bis die Struktur keine erkennbaren Körner mehr enthält. Die gradierte Schichtung ist begründet in dem von der Korngröße abhängigen unterschiedlichen Absinken der detritischen Körner. Grauwacken sind oft im Wechsel mit einer tonigen Zwischenschicht angeordnet [57]. Diese ist oft sehr fein, was die Beteiligung der Grauwacken an einer AKR fördert [3].

Der Unterschied einer AKR, an der Grauwacke beteiligt ist, zu einer AKR mit herkömmlichen schnell reagierenden Gesteinen sowie die potenziell für die Teilnahme an einer AKR verantwortlichen Komponenten der Grauwacke werden in Abschnitt 2.1 und 4.3.2 erläutert und in [4, 11] und [68] ausführlich diskutiert. An dieser Stelle ist lediglich zu resümieren, dass verschiedene Komponenten der Grauwacke an einer AKR teilnehmen können. Dies kann sowohl der mikrokristalline Quarz zwischen verschiedenen Chlorit- und Glimmermineralen innerhalb der Matrix sein, als auch der klastische Quarz und dessen Modifikationen [3, 4].

Grauwacken sind in Deutschland in der Lausitz, dem Lausitzer Block, aber zudem auch im Harz und im ganzen rheinischen Schiefergebirge zu finden. Die Lausitz ist eine 13000 km² große Region, die sich über den Süden Brandenburgs, den Osten Sachsens sowie das polnische Niederschlesien und Lebus erstreckt [3]. Der Lausitzer Block entstand während der cadomische Orogenese, einer Gebirgsbildungsphase im späten Neoproterozoikum vor etwa 650 Millionen bis 550 Millionen Jahren. Demnach waren diese Grauwacken metamorphen Prozessen, genauer einer Regionalmetamorphose, ausgesetzt. Allerdings waren sie nicht Bestandteil der abgetauchten Platte, sondern der nicht abgetauchten Lithosphäre²³ und gelten somit nur als schwach metamorph. Die Deformation der Grauwacken resultierte in großen Antiklinalstrukturen, also in einer Faltung der aufgeschichteten Gesteine [65]. Am Ende der cadomische Orogenese wurden die Grauwacken erneut metamorph überprägt. Durch die Entstehung von Granodioriten, einem plutonischen Gestein, unterlagen manche Grauwacken während des Abkühlens der Schmelzen einer Kontaktmetamorphose [65].

Am Rand des Lausitzer Blockes entstand durch eine weitere Orogenese²⁴ nach einer starken Überprägung der Großenhainer Gneiskomplex aus den ursprünglichen Grauwacken. Südlich von Dresden hingegen hatte diese Orogenese nur einen geringen Einfluss auf die ursprünglichen Lausitzer Grauwacken.

Weitere Vorkommen von Grauwacken in Deutschland befinden sich im östlichen Teil des Erzgebirges. Dabei handelt es sich um mittelgradig metamorphe Grauwacken, die ebenso durch die cadomische Oro-

²²Klastische Sedimentgesteine, die mehr als 75 % Matrix enthalten, sind Tone und solche mit weniger als 15 % Arenite [52].

²³Präziser gesagt sind die Grauwacken im rückwärtigen Becken des Inselbogensystems angeordnet [65].

²⁴Die ist die variszische Orogenese. Dieser Zeitraum war nach der cadomische Orogenese zwischen 420 Millionen und 252 Millionen Jahren vor heute.

genese überprägt wurden. Zudem befindet sich am Nordwestrand des Thüringer Schiefergebirges ein Gebiet mit Wechsellagerungen von Grauwacke und Tonschiefer mit kieseligem Anteil. Diese unterlagen während der cadomischen Orogenese auch nur einer schwachen Metamorphose. Einer intensiveren Deformation waren sie hingegen während der darauf folgenden variszischen Orogenese durch eine Scherung der Platten ausgesetzt und einer Kontaktmetamorphose durch die Abkühlung von Magma bei der Entstehung von Granitoiden. Schließlich gibt es weitere Grauwackenvorkommen im Böhmischem Massiv, diese sind wenig metamorph geprägt und während des jungen Proterozoikums entstanden, im Harz und auch im Rheinische Schiefergebirge [65].

Quarzit ist ein metamorphes, oft weitgehend monominerales Gestein, das durch Regional- oder Kontaktmetamorphose aus quarzreichen Edukten, den Quarzsandsteinen, entstanden ist [51, 57]. Quarzit besteht zu über 90 % aus Quarz, kann aber auch weitere Minerale enthalten, häufig Glimmer, Feldspat, Muscovit oder Chlorit, die ab einem Anteil von 10 % namensgebend sind. Allerdings ist die Bezeichnung Quarzit nicht eindeutig. Neben den metamorphen Quarziten werden auch verkieselte Sandsteine und lokal verkieselte Sande, wie tertiäre Knollenquarzite, als Quarzit bezeichnet. Größere Vorkommen von Quarzit in Deutschland befinden sich im Erzgebirge, im Thüringer Schiefergebirge und im Rheinischen Schiefergebirge [65].

Rhyolith ist den magmatischen Gesteinen zuzuordnen, genauer gesagt den Vulkaniten. Der Hauptbestandteil des Rhyoliths ist eine stark feinkörnige Matrix [52]. Diese enthält zwischen 20 und 60 % Quarz und Feldspat. Feldspat kann sowohl als Alkalifeldspat oder Plagioklas vorkommen, wobei der Anteil des Alkalifeldspat gegenüber dem Anteil des Plagioklas überwiegt [52]. Rhyolithe haben oft eine feinkörnige Grundmasse mit Einsprenglingen. Wenn in den Rhyolithen Quarz als Einsprenglingkristall enthalten ist, handelt es sich um einen Quarzporphyr²⁵. Entscheidend für die Teilnahme an einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion ist die Grundmasse des Rhyoliths. Diese kann aus mikro- oder kryptokristallinem Quarz bestehen. Des Weiteren können sich Rhyolithe sowohl in ihrer mineralogischen Zusammensetzung als auch im Gefüge deutlich unterscheiden [3].

Das plutonische Äquivalent zu Rhyolith ist Granit. Es handelt sich also um ein magmatisches Gestein, das bei seiner Genese im Gegensatz zu Rhyolith im Erdinneren abgekühlt ist. Die im Granit enthaltenen Minerale bestehen aus Quarz, gefolgt von Feldspat, wobei ein höherer Anteil von Alkalifeldspat im Vergleich zu Plagioklas und Glimmer vorhanden ist [51, 65]. Es handelt sich um ein mittel- bis grobkörniges, meist massives Gestein. Im Zusammenhang mit einer AKR enthalten Granite immer Quarzkristalle. Die allermeisten Granite sind allerdings nicht problematisch, da ungestresster grobkörniger Quarz eine sehr geringe Reaktivität aufweist. Die in Deutschland existierenden Granite sind zumeist bei der variszischen Orogenese entstanden. Die Vorkommen befinden sich in den Vogesen, dem Schwarzwald, dem Böhmischem Massiv, dem Erzgebirge und dem Harz.

Ein weiteres vulkanisches Gestein ist der Andesit. Im Vergleich zu Rhyolithen enthalten Andesite weniger Quarz, etwa 5 bis 20 % und dementsprechend mehr Feldspat, wobei der Plagioklas gegenüber Alkalifeldspat deutlich dominiert mit 90-100 % [51, 52]. Auch Andesite sind wie Rhyolithe oft porphyrisch

²⁵Die Bezeichnung „Quarzporphyr“ gilt allerdings inzwischen als veraltet [57].



Abbildung 3.14: Gebrochener Rhyolith.

mit einer feinkörnigen bis dichten Grundmasse und können auch Glas enthalten. Die Einsprenglinge werden von Plagioklas gebildet [51].

Ergänzend zu natürlichen Gesteinen können auch einige technische Produkte an einer schädlichen AKR teilnehmen. Allerdings wird diese Tatsache lediglich der Vollständigkeit halber erwähnt und auf die Literatur verwiesen [3].

4 Prozesse der Alkali-Kieselsäure-Reaktion

4.1 Anreicherung der Porenlösung mit Alkali- und Hydroxidionen

Die Anreicherung der Porenflüssigkeit des Betons mit Kalium-, Natrium und Hydroxidionen beginnt unmittelbar nach dem Kontakt zwischen Wasser und Zement. Zement besteht überwiegend aus Calcium, Aluminium, Eisen und Silicium, die dessen vier Hauptklinkerphasen aufbauen [69]. Zudem sind Freikalk, Periklas, Glasphase und Alkalisulfate (Natrium- und Kaliumsulfat) als Nebenbestandteile enthalten [69, 70]. Die verschiedenen Bezeichnungen und Anteile der Hauptklinkerphasen in einem Portlandzementklinker können der Tabelle 4.1 entnommen werden. Für die Erhärtung des Zements sind die silikatischen Klinkerphasen Alit und Belit maßgebend. Ihr gemeinsamer Anteil an der Festigkeitsentwicklung beträgt über 80 % [3, 71]. Zu Beginn der Betonerhärtung reagieren sie, wie in folgender Reaktionsgleichung 4.1 anhand des anteilmäßig überwiegenden Minerals Alit dargestellt, mit Wasser.



Die Reaktion mit Belit erfolgt analog. Die Produkte beider Reaktionen sind Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen, kurz C-S-H-Phasen und Portlandit (Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Die C-S-H-Phasen sind je nach Ausgangsprodukt und Randbedingungen unterschiedlich zusammengesetzt. Das Verhältnis $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ in der Reaktionsgleichung entspricht dem durchschnittlichen Verhältnis bei der Erhärtung eines üblichen Betons [3, 71]. Der Gehalt an C-S-H-Phasen und Portlandit nimmt mit steigendem Hydratationsgrad zu [70]. Das Löslichkeitsprodukt von Portlandit beträgt $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-5}$ bei Raumtemperatur und den angegebenen Konzentrationen der Ionen in mol l^{-1} [72, 73]. Der pH-Wert in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung beträgt somit ungefähr 12,4 [3, 74–76].

Simultan zu dieser Reaktion werden die leicht löslichen Alkalien aus den Klinkerphasen gelöst und liegen als Ionen in unterschiedlicher Quantität in der Porenflüssigkeit vor. Konzentrationsmessungen mit einem alkalireichen CEM I 42,5 ergaben 453 mmol l^{-1} Kalium- und 52 mmol l^{-1} Natriumionen. Ein analoger Versuch mit einer alkaliarmen Variante des CEM I 42,5 führte zu 141 mmol l^{-1} Kalium- und 15 mmol l^{-1} Natriumionen [3]. Die Wasser-Zement-Werte zu den Versuchen wurden jedoch nicht angegeben. Die Alkaliionen bleiben zunächst dissoziiert in der Lösung. Die Sulfationen hingegen werden in AFt- und AFm-Phasen¹ gebunden und stehen somit für den Ladungsausgleich der Alkaliionen nicht mehr zur Verfügung. Die Neutralisation der Kationen wird somit zunehmend durch Hydroxidionen der Porenlösung gewährleistet. Deren Konzentration steigt daher proportional zum Anteil der Alkalien im Zement auf bis zu 300 mmol l^{-1} , was einem pH-Wert in der Porenlösung von circa 13,5 entspricht [23]. Die Calciumkonzentration sinkt hingegen zur Einhaltung des Löslichkeitsprodukts von Portlandit auf

¹Dabei handelt es sich um Hydratationsprodukte. AFt-Phasen sind Tricalciumaluminat-Phasen und AFm-Phasen Monocalciumaluminat-Phasen

Werte unter 1 mmol l^{-1} [23, 77]. Die Porenlösung des Betons ist nun mit Kalium-, Natrium-, und Hydroxidionen angereichert. Die Konzentration der Alkaliionen kann durch weitere Lösung von Alkalien aus dem Zement und durch Verringerung des Wasseranteils der Porenflüssigkeit weiter steigen [23]. Die Alkali- und Hydroxidionen sind relevant für den weiteren Verlauf der AKR. Sie sind notwendig für das Lösen der reaktiven silikatischen Minerale der Gesteinskörnung, wie in Abschnitt 4.2 detailliert beschrieben wird. Zudem bilden sie mit den gelösten Silikatspezies ein Alkali-Silikat-Produkt, dieser Vorgang ist in Abschnitt 4.3.1 nachzulesen, und können schließlich zu den schädlichen internen Quelldrücken, siehe Abschnitt 4.3.2, führen.

Allgemein können die Alkalien in der Porenlösung zwar unterschiedliche Ursprünge haben, der größte Teil der Alkalien resultiert dennoch aus dem verwendeten Zement [70]. Im Zementklinker sind die Alkalien entweder als Alkalisulfate enthalten oder als Spurenelemente im Gitter der Klinkerminerale eingebunden [78]. Dies resultiert in unterschiedlicher zeitlicher Verfügbarkeit der Alkalien in der Porenlösung. Die Alkalisulfate gehen simultan mit dem Kontakt des Zements zu Wasser in Lösung und sind daher unmittelbar in der Porenlösung verfügbar, während dies für die im Gitter der Klinkerminerale eingebunden Alkalien erst während der Hydratation der Klinkerminerale möglich ist [77, 79]. Der Anteil der als Natrium- und Kaliumsulfat im Zement enthaltenden Alkalien wird mit dem Sulfatisierungsgrad angegeben. Er beträgt durchschnittlich 60 bis 80 % [69, 80]. Die verbliebenen Anteile sind, wie in Tabelle 4.1 aufgelistet, in die Klinkerminerale eingebunden.

Tabelle 4.1: Anteilige Zusammensetzung der Hauptklinkerminerale eines Portlandzementklinkers in M.-% nach [81] und ()* nach [3].

Klinkerphase	Kurzname	Gesamtanteil	Na ₂ O [M.-%]	K ₂ O [M.-%]
Alit	C ₃ S	40-80 %	0,17	0,14
Belit	C ₂ S	0-30 %	0,27 (0,6*)	0,79 (1,4*)
Aluminatphase	C ₃ A	3-15 %	1,05 (2,4*)	0,97 (3,1*)
Ferritphase	C ₂ (A,F)	4-15 %	0,06	0,07

Die größte Menge an Alkalien wird durch Alit (C₃S) dem Zement zugeführt. Obwohl es selbst nicht den größten Alkalianteil enthält, macht es insgesamt allerdings den größten Anteil im Zement aus. Zwar beträgt der Anteil der Alkalioxide in den silikatischen Klinkermineralen nur deutlich weniger als 1 M.-%, sollte aber, da diese durchschnittlich 70 M.-% der gesamten Klinkerminerale ausmachen, nicht vernachlässigt werden [3, 81].

Kalium ist im Zementklinker in größeren Anteilen als Natrium enthalten. Dies resultiert aus der geologischen Beschaffenheit der Rohstoffe der Klinker. In Mitteleuropa überwiegt der Kaliumgehalt gegenüber dem Natriumgehalt im Zementklinker um das 4 bis 10-fache [79]. In den USA und Australien hingegen überwiegt der Natriumgehalt [82]. Portlandzemente der Festigkeitsklasse 32,5 R nach europäischer Norm enthalten zwischen 1,02 und 1,55 M.-% K₂O und zwischen 0,13 und 0,26 M.-% Na₂O [83].

Zur Validierung der verschiedenen Auswirkungen von Natrium und Kalium auf eine AKR wurden in der Vergangenheit bereits diverse Studien mit teilweise unterschiedlichen Ergebnissen durchgeführt,

wie in [82] detailliert beschrieben. DAVIS [84] stellte zunächst fest, dass die Dehnung von Mörtelprismen mit Kalium als Alkaliquelle im Vergleich zu Natrium initial größer ist. Passend dazu konnte in [85] eine verstärkte Auflösung der Gesteinskörnung unter Einfluss von Kalium im Gegensatz zu Natrium gezeigt werden. Diese Tendenz wurde überdies in [86] bestätigt. Auch in Lösungsversuchen von LAWRENCE [87] mit Kalium wurde anfänglich eine größere Menge aus der Gesteinskörnung gelöst. Allerdings wurde in diesem Zusammenhang zusätzlich festgestellt, dass der Unterschied zwischen Kalium und Natrium als Alkaliquelle auf die Quantität der final gelösten Kieselsäure marginal ist. Die Verwendung von sowohl Kalium als auch Natrium führte zu nahezu identischen Ergebnissen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von STANTON [1] überein, der gezeigt hat, dass identische molare Mengen beider Oxide letztendlich zu gleichen Dehnungen an Mörtelprismen führen, sowie zu denen von DAVIS [84], der dies weiter um die Feststellung präzisiert hat, dass die Dehnung der Mörtelprismen vielmehr vom Gesamtalkaligehalt des Zements abhängt.

Diese Tatsache ermöglicht eine Simplifikation des individuellen Alkaligehalts in einer einzigen Größe, dem Na₂O-Äquivalent. Zur Berücksichtigung des unterschiedlichen Molekulargewichts wird, wie in Gleichung 4.2, der K₂O-Gehalt mit 0,658 multipliziert [82].

$$\text{Na}_2\text{O} - \text{Äquivalent} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O} \quad (4.2)$$

Zwar kann die Bildung von Alkali-Kieselsäure Gel stattfinden, sobald ein Beton mit alkaliempfindlicher Gesteinskörnung in feuchter Umgebung gelagert wird, das impliziert jedoch noch keine schädliche AKR [23]. Dafür ist ein Mindestgehalt der Alkalien in der Struktur notwendig [82]. Beträgt der Alkaligehalt im Zement weniger als 0,6 M.-%, ist eine schädliche AKR unwahrscheinlich [3, 84, 88]. Dieser Wert gilt auch nach DIN 1164, der deutschen Norm für die Eigenschaften und Anforderungen von Zement und seit 2006 nach DIN EN 197-1 [43] als oberer Grenzwert für einen Portlandzement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt, dem die Sondereigenschaft (na)-Zement zugeordnet werden darf. Diese Zemente werden überwiegend im Zusammenhang mit alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen, die zusätzlich einem hohen externen Feuchtigkeits- und Alkaliangebot ausgesetzt sind, verwendet [43].

Nicht nur im Portlandzementklinker, sondern auch in den weiteren potentiellen Hauptbestandteilen genormter Zemente wie Silikastaub, Hüttsand und Steinkohleflugasche sind Alkalien enthalten [43]. Prinzipiell führt allein das Vorhandensein dieser Alkalien nicht zwangsläufig zu einer schädlichen AKR. Vielmehr sind neben deren Präsenz auch ihre temporäre Verfügbarkeit, Bindungsart und Wirkungsweise relevant, sowie die potentielle Bindung an Hydratationsprodukte [89]. Die Bindung der Alkalien in die C-S-H-Phasen variiert mit ihrer Zusammensetzung. C-S-H-Phasen mit geringem Calciumanteil und hohem Aluminiumgehalt können vermehrt Alkalien einbinden, calciumreiche oder aluminiumarme C-S-H Phasen weniger [3]. Aluminiumhaltige und calciumarme C-S-H-Phasen werden überwiegend bei latent-hydraulischen und puzzolanischen Reaktionen gebildet [88, 90]. In [70] wurde die Verfügbarkeit und Wirkung der Alkalien ausführlich dargelegt und diskutiert. Grundsätzlich wird allerdings mit der Substitution von Portlandzementklinker durch andere Hauptbestandteile eine Verringerung der Alkalien erreicht, da diese einfach in den anderen Hauptbestandteilen weniger enthalten sind [91].

In Silikastaub beträgt der Alkalianteil insgesamt 0,23 bis 1,36 M.-% Na_2O -Äquivalent, differenziert in 0,1 bis 0,7 M.-% Na_2O und 0,2 bis 1,0 M.-% K_2O [92]. Silikastaub reagiert infolge seiner geringen Korngröße und großen spezifischen Oberfläche von über $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ schneller als Hüttensand und Steinkohleflugasche. Demnach sind die Alkalien aus dem Silikastaub direkt nach dem Einsetzen der puzzolanischen Reaktion nach Bildung des Calciumhydroxids verfügbar und die Alkalikonzentration in der Porenlösung steigt zunächst [3]. Nach Beginn der puzzolanischen Reaktion und bei Vorhandensein von ausreichend Portlandit werden durch Silikastaub zusätzliche C-S-H-Phasen unter Einbindung der Alkalien gebildet. Dies senkt die Konzentration der Alkalien in der Porenlösung aktiv [23, 71, 88–91]. Dieser Prozess findet zwar bereits während der frühen Hydratation statt, scheint aber nur temporär zu sein und die Alkalien gelangen mit fortschreitender Hydratation erneut in die Porenlösung. Der Grund dafür konnte bisher nicht ermittelt werden [3].

Der im Hüttensand enthaltene Alkaligehalt ist deutlich höher als im Silikastaub, ähnlich einem Portlandzement mit hohem Alkalianteil [93]. Das Na_2O -Äquivalent liegt zwischen 0,46 und 2,06 M.-%. Allerdings sind davon weniger als 5 M.-% direkt löslich [94, 95]. Der übrige Alkalianteil ist in den Glasphasen gebunden und erst bei Auflösung des Glasnetzwerks verfügbar. Dementsprechend führen reaktionsbeschleunigende Faktoren zu einer vermehrten Freisetzung der Alkalien aus der Glasphase. Mit zunehmendem pH-Wert, Temperatur und Dauer der Hydratation steigt der verfügbare Alkalianteil aus Hüttensand. Dies gilt auch für die in Steinkohleflugasche enthaltenden Alkalien [93, 94, 96, 97].

Die Auswirkung von Hüttensand auf die Alkalikonzentration ist im Vergleich zu Silikastaub weniger signifikant. Es zeigte sich, dass die Reduktion der Alkalikonzentration durch die Verwendung von Hüttensand geringer ist, als durch die reine Verdünnung des Portlandzementklinkers oder durch zusätzliche Bindung an Reaktionsprodukte zu erwarten wäre [91, 93, 98].

In [89] wurden Untersuchungen mit Zementen unterschiedlicher Hauptbestandteile beschrieben. Die Untersuchungen ergaben, dass die Zugabe von Hüttensand nicht mehr Alkalien in die Hydratationsprodukte gebunden werden, als wenn reiner Portlandzementklinker verwendet wird. Untersuchungen mit verschiedenen Hüttensanden identischer NaO_2 -Äquivalente und sich im NaO_2 -Äquivalent unterscheidender Portlandzemente ergaben, dass sich die Wirkung des Hüttensandes auf die Alkalikonzentration in der Porenlösung umgekehrt proportional zum NaO_2 -Äquivalent des Zements verhält [93]. Versuche mit alkaliarmen Zementen führten bei 20 M.-% Hüttensand zu einer geringeren Alkalikonzentration in der Porenlösung im Gegensatz zum reinen Portlandzement, wohingegen dies bei nicht alkaliarmen Zementen erst ab 40 M.-% des identischen Hüttensandes ersichtlich war [98]. Insgesamt zeigte [99], dass die Verwendung von Hüttensand die Konzentration von Natrium in der Porenlösung erhöht und allenfalls zu einer minimalen Verringerung der Kaliumkonzentration führt. Allerdings ist dies auch abhängig von der Alkalikonzentration des Hüttensandes selbst. Erst ab 1,5 M.-% Alkalien im Hüttensand ist ein Anstieg der Alkalikonzentration in der Porenlösung bemerkbar. Bei geringeren Konzentrationen werden die gelösten Alkalien umgehend von den Hydratationsprodukten gebunden.

Steinkohleflugaschen sind bedingt durch die Herstellungsart weniger homogen in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung als Hüttensand [99]. Sie können einen Na_2O -Äquivalent zwischen

0,17 und 8,29 M.-% aufweisen [93]. Allerdings sind die Alkalien, ähnlich wie bei Hüttensand, in den Glasphasen enthalten. Daher sind auch bei der Steinkohleflugasche die enthaltenen Alkalien unmittelbar löslich [94, 95].

Auch diesbezüglich zeigten Untersuchungen, dass die Verwendung von Steinkohleflugasche zwar zunächst Alkalien in die Porenlösung freisetzt, allerdings werden diese von den entstehenden C-S-H-Phasen fortlaufend aufgenommen [93]. Insgesamt ist die Alkalikonzentration in Porenlösungen von Beton mit durch Steinkohlenflugaschen substituiertem Portlandzement ähnlich der Alkalikonzentration ohne die Substitution des Zements. Der Alkaligehalt wird also verringert, aber hauptsächlich durch Verdünnung des Portlandzementklinkers und nicht durch eine aktive Reaktion mit den Alkalien aus der Steinkohlenflugasche [23].

Für die Konzentration der Alkalien in der Porenlösung ist nicht allein der Alkalianteil des Zements maßgebend, sondern auch die Gesamtmenge der Alkalien im Beton. Untersuchungen an Betonen mit opalhaltigen Gesteinskörnungen und Zementen mit verschiedenen wirksamen Alkalianteilen zeigten ab 3 kg Na₂O-Äquivalent je m³ Beton eine Schädigung der Struktur [82]. Diese Grenze gilt nur für opalhaltige Gesteinskörnung und nicht für solche der Kategorie langsam und spät reagierender Gesteinskörnungen. Der Zusammenhang zwischen der maximal unbedenklich nutzbaren Menge Zement pro Kubikmeter Beton und dem Na₂O-Äquivalent des Zements ist in Abbildung 4.1 nach [82] grafisch dargestellt. Die Quantifizierung dieses Zusammenhangs ermöglicht die Berechnung der in Bezug auf eine AKR unbedenklichen maximalen Zementmenge bei bekanntem wirksamen Alkaligehalt pro m³ Beton.

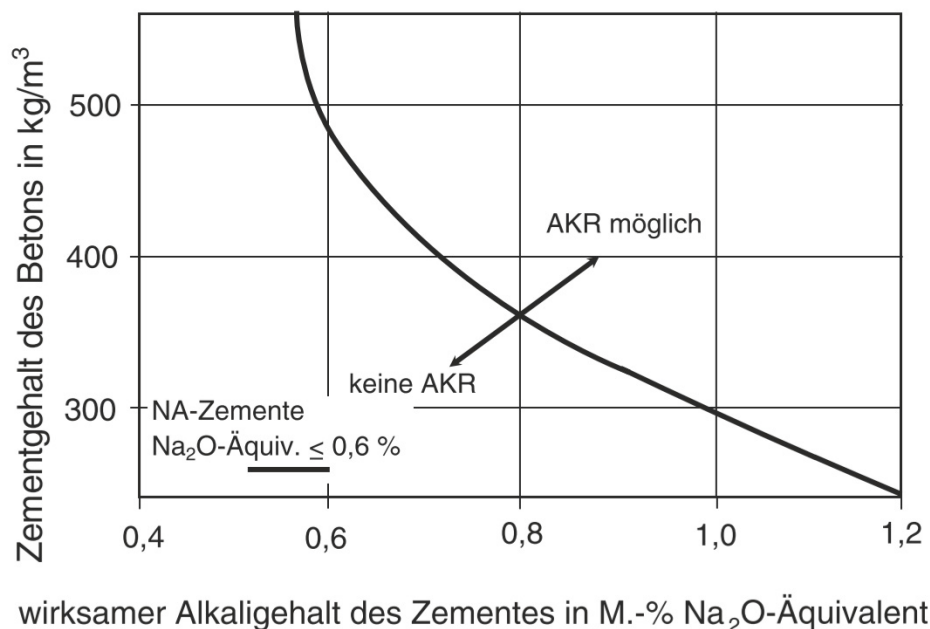


Abbildung 4.1: Empfehlung für die maximale Menge Alkalien im Beton, [3] nach [82].

Demzufolge sollte ein Kubikmeter Beton maximal 500 kg eines Zements mit einem Na_2O -Äquivalent von 0,6 M.-% pro m^3 enthalten um eine AKR zu vermeiden. Allerdings widerspricht dies sowohl STANTON [1], als auch weiterer Forschung, die zur DIN 1164 führte. Diese besagen, dass unabhängig von der Zementmenge kein signifikantes Risiko für eine AKR bei der Verwendung von Zement mit einem Na_2O -Äquivalent unterhalb von 0,6 M.-% besteht, solange eine externe Zufuhr von Alkalien auszuschließen ist.

Als Alkalilieferanten fungieren nicht nur die Haupt- und Nebenbestandteile des Zements. Auch in der Gesteinskörnung können Alkalien enthalten sein. Zudem können auch durch externe Quellen Alkalien in die Porenlösung des Betons gelangen. Diese Quellen sind überwiegend Meerwasser und Taumittel für Straßen oder weitere zu enteisende Flächen. Herkömmliche Taumittel sind Natriumchlorid (NaCl), Calciumchlorid (CaCl_2) und Magnesiumchlorid (MgCl_2) [3]. Der verstärkende Einfluss von NaCl auf eine AKR ist in Praxisschäden und Performance-Prüfungen, in denen die Prüfkörper einer hohen Konzentration des Salzes ausgesetzt werden, bestätigt worden. Allerdings fördert nach diesen Untersuchungen nur eine positive Ladung der Lösung durch das Natriumion die AKR. Demnach ist für den verstärkenden Effekt die Bindung der Gegenionen des Tausalzes notwendig, was in der Porenlösung des Betons begrenzt ist.

An Flughäfen werden überwiegend acetathaltige Frostschutzmittel, wie Kaliumacetat (CH_3COOK), eingesetzt, da dadurch kein Potential für eine chlorinduzierte Korrosion besteht. Kaliumacetat ist ein Salz der Essigsäure, das sich in Wasser löst, Wasserstoffionen aus dem Wasser aufnimmt und auf diese Art den pH-Wert der Porenlösung erhöht. Der erhöhte pH-Wert fördert die Lösung des Silikatgesteins und somit die Bildung von Alkali-Silikat-Gel. Diese Art der Frostschutzmittel begünstigen durch die Reaktion mit Wasser eben so die AKR [3].

4.2 Lösung reaktiver silikatischer Minerale aus der Gesteinskörnung durch die Hydroxidionen

Nach der Anreicherung der Porenlösung mit den Alkali- und Hydroxidionen werden gewisse Minerale der silikatischen Gesteinskörnung gelöst, auf deren Merkmale bereits in Abschnitt 3.2 eingegangen wurde. Der Lösungsmechanismus der mineralischen Phasen ist eine Reaktion zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit und somit eine heterogene Fest-Flüssig-Reaktion. Die Flüssigkeit ist üblicherweise die Porenlösung in den Poren des Betons, und als Festkörper nehmen an der Reaktion alkalireaktive Bereiche der Gesteinskörnung teil [23]. Zudem ermöglicht die Abgabe und Aufnahme von Wasserstoffionen die Kategorisierung der Reaktion als Säure-Base-Reaktion [100]. Als Base wirken die Hydroxidionen der Porenlösung und als Säure die Oberflächengruppen einiger silikatischer Minerale der Gesteinskörnung [101].

4.2.1 Oberflächenbeschaffenheit des Silikatgesteins

Silikatische Minerale sind aus SiO_4 -Tetraedern mit einem Siliciumatom als Mittelpunkt und Sauerstoffatomen in den Ecken des Tetraeders aufgebaut. Der Radius der Sauerstoffatome beträgt $1,27 \text{ \AA}$. Die Atome berühren sich und in der Mitte dieses Tetraeders befindet sich das deutlich kleinere Siliciumatom ($0,34 \text{ \AA}$) [51]. Zwei solche Tetraeder sind durch das Teilen eines Sauerstoffatoms, einem *Brückensauerstoff* in einer *Siloxanbindung* (Si-O-Si) miteinander verbunden. Zwei Tetraeder sind üblicherweise nur über ein Brückensauerstoffatom miteinander verknüpft [102]. Die unterschiedlichen Bindungs- und Anordnungsmöglichkeiten der Tetraeder resultieren in silikatische Unterklassen mit verschiedenen Silicium-zu-Sauerstoff-Verhältnissen. Diese reichen von Inselsilikaten, also einzelnen Tetraedern, über Gruppen-, Ring-, Ketten- und Schichtsilikaten bis hin zu Gerüstsilikaten, in denen die Tetraeder dreidimensional an jeder der Ecken fortlaufend verknüpft sind [52, 103]. Die verschiedenen Verknüpfungen, die daraus resultierenden Strukturen, Minerale und deren Eigenschaften sind im Abschnitt 3 thematisiert. Zudem können Silikatstrukturen eingeteilt werden in:

- amorphe, nicht kristalline isotrope Strukturen, wie Silikagel oder Opal,
- mikrokristalline Strukturen, wie Chalcedon,
- kristalline, anisotrope Strukturen, wie Quarz [104].

Ein Siliciumatom, umgeben von vier Brückensauerstoffen, wird als Q_4 -Silicium bezeichnet [22]. Der Index wird in der Literatur sowohl tief als auch hochgestellt. Im Folgenden ist er tiefgestellt und gibt die Anzahl der Siloxanbindungen um das Siliciumatom an. Diese Einteilung berücksichtigt vier Siloxanbindungen (Q_4) bis zur Absenz jeglicher Siloxanbindung (Q_0) bei Monokieselsäure (H_4SiO_4). Dies ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.

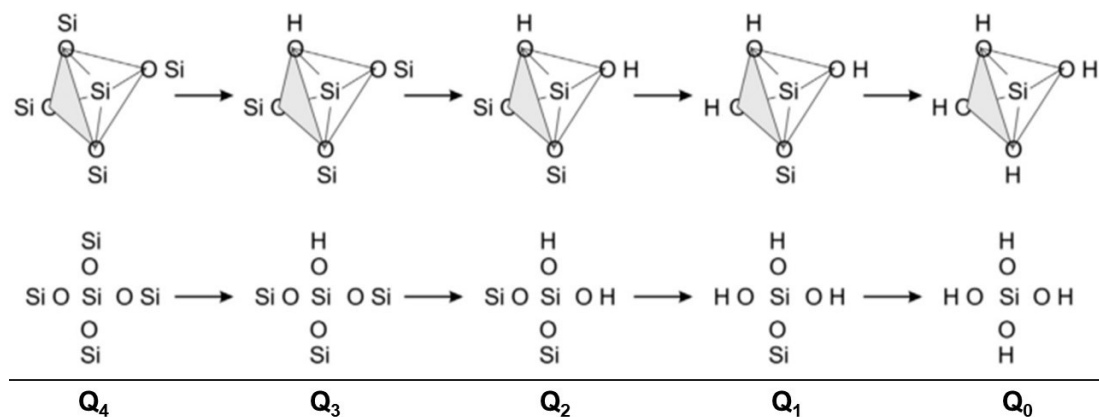


Abbildung 4.2: Lösung eines Q_4 - SiO_4 -Tetraeders zu einem Q_0 - SiO_4 -Tetraeder durch sukzessives Auftrennen der Siloxanbindungen zu Silanolgruppen [103].

Der Kristallinitätsgrad von SiO_2 korreliert hinsichtlich einer AKR mit dem Anteil stark verknüpfter Siliciumatome. Untersuchungen mit ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zeigten, dass in α -Quarz, Cristobalit und

Tridymit ausschließlich Q_4 -verknüpfte Tetraeder vorkommen. In Opal und Flint konnten zusätzlich Q_3 -Verknüpfungen nachgewiesen werden [74, 105], während in amorphen Strukturen auch Q_2 -Tetraeder [22] enthalten sind. Ist das Sauerstoffatom nicht mit einem weiteren Tetraeder verbunden und demzufolge negativ geladen, können zum Ladungsausgleich Wasserstoffatome in Silanolgruppen (Si-OH) an den Sauerstoff binden oder die negative Partialladung bleibt zunächst bestehen und wird durch Adsorption von Kationen aus der Umgebung (H^+ , Na^+ oder K^+) neutralisiert.

Die möglichen Oberflächengruppen einer Silikatstruktur sind schematisch und stark vereinfacht in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zu sehen. Es können Siliciumatome mit einer unterschiedlichen Anzahl an Siloxanbindungen, von Q_1 bis Q_4 , an der Oberfläche vorhanden sein. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen, ermöglicht die lokale Verknüpfung der Siliciumatome unterschiedliche Anordnungen der Silanolgruppen an der Oberfläche.

Eine Silanolgruppe kann entweder einfach und isoliert an einem Q_3 -Tetraeder gebunden oder zwar einfach, aber über Wasserstoffbrückenbindungen mit weiteren Silanolgruppen verbunden sein. Zudem können geminale Silanolgruppen an einem Q_2 -Tetraeder vorliegen. Geminale Verbindungen bezeichnen die Bindung von zwei funktionalen Gruppen an einem Atom, hier dem Siliciumatom [106]. Weiterhin können die Silanolgruppen neutral (Si-OH), einfach negativ (Si-O^-) oder einfach positiv (Si-OH_2^+) geladen sein [100, 107], wie in Abbildung 4.4 dargestellt. Diese Strukturen sind nicht nur an der äußeren Oberfläche des Festkörpers vorhanden, sondern auch im Inneren der Silikatstruktur [102, 106].

Die Oberfläche von Silikatstrukturen und deren Eigenschaften haben einen signifikanten Einfluss auf das Adhäsions- und Adsorptionsverhalten sowie auf die katalytischen und chemischen Eigenschaften der Silikatstruktur [102]. Auch die Lösung von silikatischen Mineralen ist eine Reaktion an der Oberfläche der Gesteinskörnung und wird signifikant von deren Chemie und Geometrie beeinflusst [108].

Die Exaktheit der Vermessung einer Oberfläche ist adäquat zu dem in die Berechnung eingehenden Abstraktionsgrad der Oberflächentopographie. Für die Berechnung der Größe von mineralischen Oberflächen sind drei verschiedene Differenzierungsstufen gängig.

Die geometrische Oberfläche wird berechnet mittels Interpretation der Silikatstruktur als einfacher geometrischer Körper. Die Berechnung der Oberfläche erfolgt als erste Näherung über die Oberflächenformeln einer Kugel, eines Kubus oder einer Pyramide. Mit dieser Interpretation wird allerdings der Einfluss der Oberflächentopographie und Poren vollständig vernachlässigt. Dies führt zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Oberfläche. Zur Präzision dieser Größe kann ein Faktor, der die Rauheit der Oberfläche und den damit einhergehenden Flächenzuwachs beschreibt, einbezogen werden [102].

Eine exaktere Berücksichtigung der Oberflächentopographie ist durch die Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) möglich. Mit dieser Methode wird die Größe der Oberfläche über das Volumen einer an der Oberfläche des Festkörpers adsorbierten einfachen Schicht von Stickstoffmolekülen (N_2) berechnet. Mit der BET-Methode werden in die Berechnung der Oberfläche auch Porenräume bis in den Mikroporenbereich einbezogen [109].

Des Weiteren gibt es den Begriff der reaktiven Oberfläche einer Struktur. Bei dieser Größe werden die verschiedenen energetischen Zustände der Kristalloberfläche berücksichtigt [102].

Die unterschiedlichen Berechnungsmöglichkeiten und Interpretationen der Oberfläche werden in Ab-

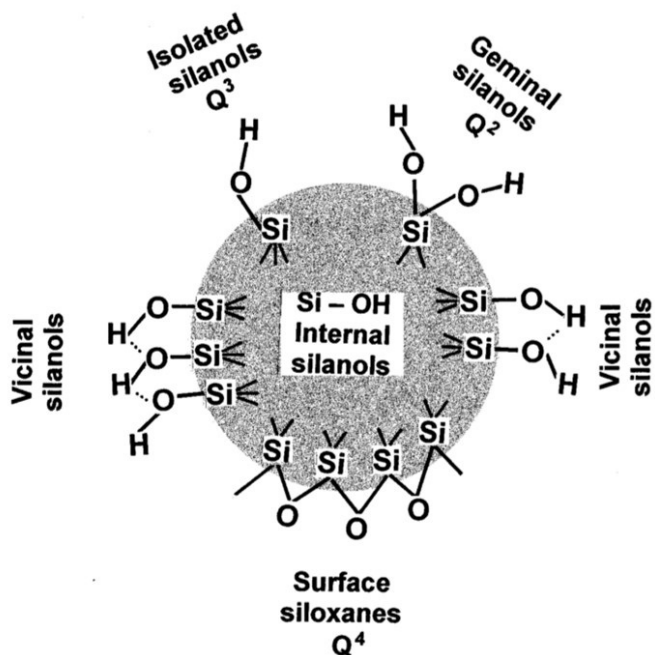


Abbildung 4.3: Siloxanbindungen und Silanolgruppen auf der Oberfläche eines silikatischen Festkörpers. Q^n beschreibt den Status des Siliciumatoms mit der Anzahl der umgebenden Siloxanbindungen n um ein Siliciumatom [106].

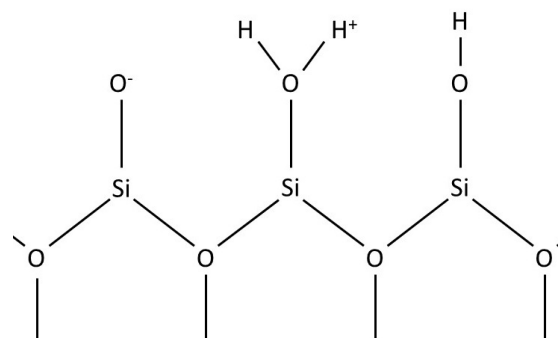
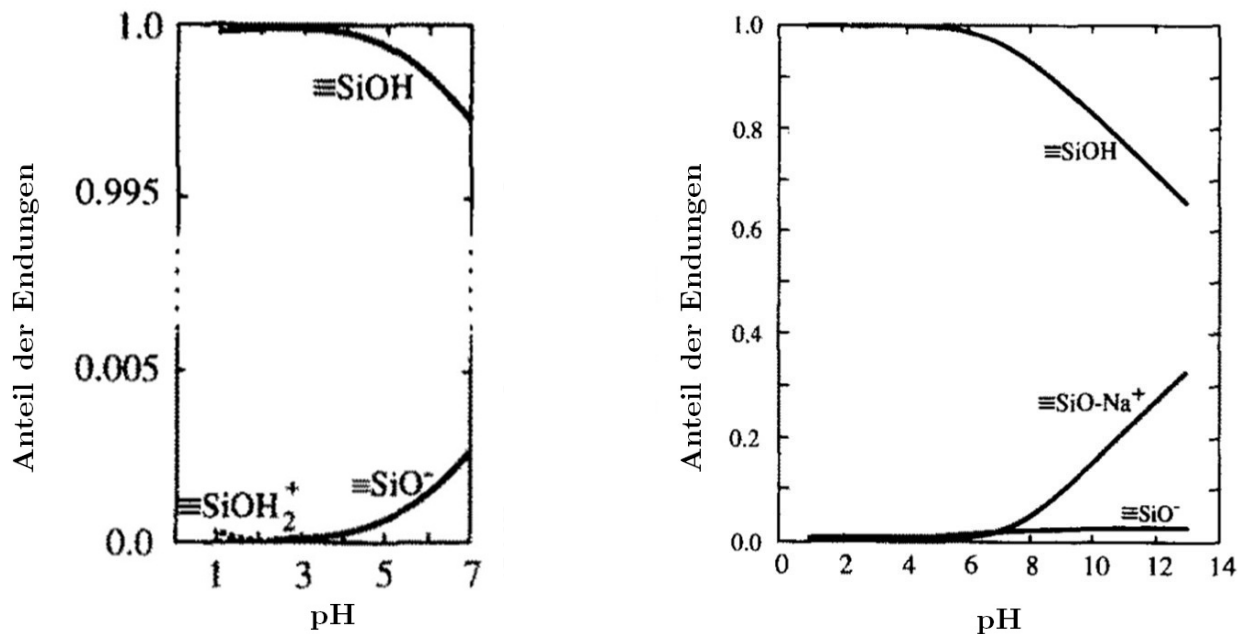


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der möglichen Ladungszustände von Silanolgruppen nach [107].

schnitt 6.3 weiterführend dargelegt. Im Folgenden gilt als Oberfläche zunächst die durch die N_2 -Adsorption bestimmte Fläche nach dem BET-Verfahren.

Die chemischen Eigenschaften der Silikatoberfläche werden von den Oberflächengruppen der Struktur bestimmt. Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit sind umgekehrt proportional zum Verknüpfungsgrad der Silikattetraeder. Ein höherer Index ist demzufolge kohärent mit einer geringeren Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit der Silikatstruktur ($Q_1 > Q_2 > Q_3 > Q_4$) [22]. Allerdings kann daraus nicht allgemein die Reaktivität der Gesteine im Sinne einer AKR abgeleitet werden. So gibt es Inselsilikate, bestehend aus Q_0 -Tetraedern, die nicht reaktiv sind und quarzhaltige Gesteine mit hohem Anteil an Q_4 -Tetraedern, die hingegen reaktiv sind. Beides wird zudem auch von der Ladung und Anzahl der Silanolgruppen beeinflusst. Gleichen sich die Oberflächenladungen aus, ist die Oberfläche insgesamt neutral geladen. Dieser Zustand wird als Ladungsnulldpunkt (engl.: Point of zero charge (pzc)) der Oberfläche bezeichnet. Da die hydrophilen Silanolgruppen der Oberfläche mit der Umgebung in Reaktion stehen, ist der umgebende pH-Wert maßgeblich für eine neutral geladene Oberfläche [106]. Für Quarz beträgt der pH_{pzc} , also der umgebende pH-Wert, der in einer neutralen Oberflächenladung des Festkörpers resultiert, bei 25 °C 2,4 [107]. Ist der umgebende pH-Wert geringer als der pH_{pzc} , ist die Oberfläche vermehrt positiv geladen. Umgekehrt führt ein umgebender pH-Wert, der höher als der pH_{pzc} ist, zu einer negativ geladenen Oberfläche [102, 106]. Der Anteil der negativ und neutral

geladenen Silanolgruppen auf der Quarzoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 4.5 dargestellt [110].



(a) Berechnete Verteilung der unterschiedlich geladenen Silanolgruppen ohne Anwesenheit von Kationen zwischen pH 1 und pH 7 bei 25 °C.

(b) Berechnete Verteilung der unterschiedlichen Silanolgruppen in Wasser mit $0,2 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$ zwischen pH 0 und 14 bei 25 °C.

Abbildung 4.5: Verteilung der Partialladung von Silanolgruppen bei 25 °C berechnet in [110].

In DOVE wurden für Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Quarz und die Beeinflussung davon durch zusätzliches Natrium auch die Oberflächenladung des Quarzes in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnet [110]. Insgesamt wurden für 79 Versuche bei 25 °C, einem pH-Wert zwischen 2 und 13 und Konzentrationen von 0 bis 0,5 M Natriumchlorid die Anteile der Silanolgruppen bestimmt [100]. Der Graph in Abbildung 4.5b entspricht der Verteilung der Oberflächenladung bei 25 °C und 0,2 M NaCl während der Graph in Abbildung 4.5a die Verteilung in Wasser ohne weitere Ionen bei 25 °C darstellt. Das Berechnungsmodell basiert auf der Annahme einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzschicht zwischen Festkörper und Lösung inklusive einer äußeren diffusen Schicht. Diese ermöglicht die Modellierung des Lösungsverhaltens mineralischer Oxide in einer ionenhaltigen Umgebungslösung, da mit dieser Schicht die Interaktion der Ionen mit der Partikeloberfläche möglich ist. In die Berechnung gehen die Kapazität der Doppelschicht, die Gleichgewichtskonstanten der Silanolgruppen, siehe Tabelle 4.2 für Quarz bei 25 °C, und die Anzahl der Silanolgruppen pro Oberfläche ein. Letzteres wird im folgenden Abschnitt weitergehend beleuchtet. In [110] wurde eine Anzahl von 4,5 Silanolgruppen pro nm^2 gewählt. Die Koordination der Siliciumatome wurde für die Berechnung vernachlässigt. Aus Abbildung 4.5a wird deutlich, dass unter einem pH-Wert von 7 die Oberfläche überwiegend neutral geladene Silanolgruppen enthält. Zudem sind protonierte, positiv geladene Silanolendungen mit einem weiteren Wasserstoffatom (Si-OH_2) lediglich in einem umgebenden pH-Wert geringer als zwei vertreten. Oberhalb dieses pH-Wertes steigt der Anteil der deprotonierten, negativ geladenen Silanol-

gruppen an der Oberfläche zwar an, allerdings nur geringfügig. In neutraler Umgebung sind weiterhin weniger als 0,5 % der Silanolgruppen negativ geladen und der restliche Anteil neutral [110]. In Abbildung 4.5b ist die Verteilung der verschiedenen geladenen Silanolgruppen unter Einfluss von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Natriumchlorid dargestellt. Im sauren pH-Bereich ist, wie auch in reinem Wasser, der Anteil geladener Silanolgruppen vernachlässigbar gering. Ab einem pH-Wert von 7 steigt der Anteil der deprotonierten Oberflächengruppen linear mit dem pH-Wert an, mit einem deutlich dominanteren Anteil der negativ geladenen Partialendungen mit Kationen zum Ladungsausgleich gegenüber den weiterhin negativen geladenen Silanolgruppen ohne Ion zum Ladungsausgleich.

Tabelle 4.2: K_O Werte von Oberflächenreaktionen von Quarz bei 25°C gemäß [100].

Oberflächenreaktion		K_O
$\equiv\text{SiOH}$	$\leftrightarrow \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	$10^{-6,8}$
$\equiv\text{SiOH} + \text{Na}^+$	$\leftrightarrow \equiv\text{SiO-Na}^+ + \text{H}^+$	$10^{-7,1}$
$\equiv\text{SiOH}_2^+$	$\leftrightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{H}^+$	$10^{-2,3}$

Ein der Porenlösung entsprechender pH-Wert führt den Untersuchungen von [100] zufolge zu 70 % neutral geladenen Silanolgruppen. Der Anteil der einfach negativ geladenen Sauerstoffatome und solcher mit assoziierten Natriumkationen beträgt zusammen etwa 29 %. Daher ist die Oberfläche insgesamt negativ geladen. Positiv geladene Silanolgruppen sind im Gegensatz zu den neutralen und negativ geladenen Endgruppen vernachlässigbar gering vorhanden [111].

Für die Gesamtladung der Oberfläche ist neben dem Anteil und der Verteilung der verschiedenen Partialladungen auch die Anzahl der Silanolgruppen relevant, welche pro Quadratnanometer als Silanolnummer α_{OH} angegeben wird [102, 106]. In der Literatur wurden zwei theoretische Ansätze zur Berechnung der Silanolnummer beschrieben [106].

Ein Berechnungsansatz für die Silanolnummer berücksichtigt die Geometrie und Dichte der Silikatstruktur. Für eine amorphe SiO_2 -Spezies mit einer Dichte von $\rho = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ wurde unter der Annahme, dass jedes Siliciumatom an der Oberfläche der Struktur eine Hydroxidgruppe bindet, eine Zahl von $\alpha_{\text{OH}} = 7,8 \text{ OH nm}^{-2}$ berechnet [112]. Diese Anzahl wurde auf $\alpha_{\text{OH}} = 3,93 \text{ OH nm}^{-2}$ reduziert mit der Begründung, dass nur an die Hälfte der Siliciumatome Silanolgruppen binden [106].

Das andere Vorgehen beschreibt die Bestimmung der Silanolnummer unter Berücksichtigung des Brechungsindex² und der Dichte der mineralischen Phasen [106]. Die Silanolnummer wird zunächst von der oktaedrischen Kristallform von Cristobalit abgeleitet, siehe Abschnitt 3.2, und dann mit der Dichte als Referenz auf andere Mineralstrukturen umgerechnet. Die derart bestimmte minimale Silanolnummer beträgt unabhängig von der Art der Struktur, ob amorph oder kristallin, $\alpha_{\text{OH}} = 4,6 \pm 0,2 \text{ OH nm}^{-2}$. Dies konnte außerdem experimentell durch thermogravimetrische Untersuchungen an großporigen amorphen Silikatstrukturen bestätigt werden. Allerdings wurde dabei fälschlicherweise die Möglichkeit des Vorhandenseins von Silanolgruppen im Inneren des Festkörpers vernachlässigt. Demnach wurde der Massenverlust durch die thermische Behandlung nur auf den Verlust von Hydroxidgruppen auf

²Mit dem Brechungsindex eines Material wird das Verhältnis der Wellenlänge des Lichts im Vakuum zu der Wellenlänge des Lichts in diesem Material beschrieben [113].

der Oberfläche zurückgeführt und die tatsächliche Silanolnummer somit überschätzt [106].

Eine intensive experimentelle Ermittlung der Silanolnummer erfolgte von ZHURAVLEV an neun verschiedenen amorphen Silikatstrukturen [106]. Die Anzahl der Silanolgruppen wurde durch die Verwendung der sogenannten DE-Methode bestimmt, eine Isotopenaustauschmethode, bei der die Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt werden, dem schwereren Isotop des Wasserstoffs mit einem Neutron der Masse 2. Die Silanolnummer wird aus der mit der BET-Methode ermittelten Oberfläche des Probenkörpers und dem veränderten Gewicht nach vollständigem Austausch der Wasserstoffatome mit Deuterium abgeleitet [106]:

$$\alpha_{\text{OH}} = \delta_{\text{OH}}^{(s)} \cdot \frac{K}{S}. \quad (4.3)$$

In die Berechnungsvorschrift gehen $\delta_{\text{OH}}^{(s)}$ (mmol OH-Gruppen pro g SiO₂-Festkörper), die Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche pro Masseneinheit des silikatischen Festkörpers, ermittelt durch die DE-Methode sowie die spezifische Oberfläche S (m²g⁻¹) und eine empirische Konstante $K = 602,214$ ein. Vor der Bestimmung der Silanolnummer wurde das physikalisch gebundene Wasser aus den Proben entfernt und die Proben wurden vollständig hydroxyliert. Die Ergebnisse von ungefähr 100 durchgeführten Versuchen verschiedener amorpher Strukturen sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

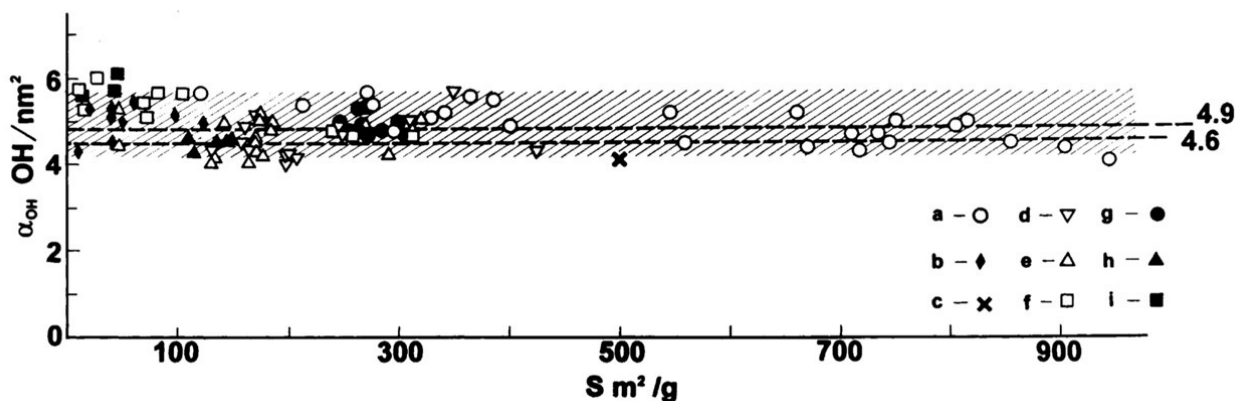


Abbildung 4.6: Anzahl der Silanolgruppen für unterschiedliche amorphe Silikatstrukturen [106].

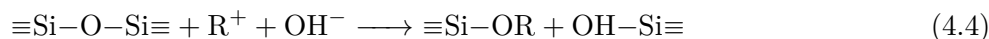
Das Resultat der Untersuchungen zeigt, dass unabhängig von der Entstehung und Struktur des amorphen Siliciums die Silanolnummer, berechnet als arithmetischer Mittelwert $\alpha_{\text{OH}} = 4,6 \text{ OH nm}^{-2}$ beträgt, und durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet $4,9 \text{ OH nm}^{-2}$ [106]. Die Untersuchungen bestätigten außerdem die Zuverlässigkeit der Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode und führten zu der Vermutung, dass überwiegend Q₃ und vereinzelt Q₂-Silikate mit geminalen Silanolgruppen an der Oberfläche vorliegen [106].

Einschränkend ist zu beachten, dass die Anzahl der Silanolgruppen bei Temperaturen über 190 °C im Vakuum abnimmt. Ab 1200 °C besteht die Oberfläche ausschließlich aus Q₄-Tetraedern und es befinden sich keine Silanolgruppen mehr an der Oberfläche [106]. Bei Temperaturen unter 190 °C hingegen ist die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit zumindest von Quarz durch die Temperatur vernachlässigbar [114]. Die Silanolnummer kann somit als die maximale Anzahl der Silanolgruppen an der Oberfläche betrachtet werden.

4.2.2 Auflösung der Silikatstruktur

Theoretisch können während des Lösungsprozesses an der Oberfläche einer Silikatstruktur fünf verschieden (Q_0 bis Q_4) verknüpfte Siliciumtetraeder und vier unterschiedlich geladene Silanolgruppen ($Si-OH$, $Si-O^+H_2$, $Si-O^-$, $Si-O^-R^+$) auf Wasser und dessen Ionen (H_2O , OH^- , H_3O^+) als Reaktionspartner treffen. Dies ergibt in der Theorie trotz des Ausschlusses einiger Reaktionspartner diverse Kombinationsmöglichkeiten. Die verschiedenen Theorien zur exakten Reaktionsdynamik und -kinetik sollen im späteren Verlauf präzise erläutert werden, siehe Abschnitt 5.2. Nachfolgend werden zunächst lediglich das Lösungsprinzip und die Stöchiometrie der Reaktion zwischen der Porenlösung des Betons und dem Silikatgestein vorgestellt. Der stark basische pH-Wert zwischen 12,5 und 13,8 [22] in der Porenlösung des Betons legitimiert die Vernachlässigung der Reaktionen sowohl von positiv geladenen Silanolgruppen ($Si-O^+H_2$) als auch von Oxoniumionen (H_3O^+).

Abstrakt dargestellt, ist das Lösen von Silikatstrukturen aus dem Festkörper die sukzessive Reduzierung der Verknüpfung der Siliciumatome durch die Hydrolyse der Siloxanverbindungen, bei der Wasser oder Hydroxidionen aus der Porenlösung des Betons beteiligt sein können [21, 75, 115]. Durch das Aufbrechen der Siloxanverbindungen entstehen Silanolgruppen und negativ geladene Partialladungen ($Si-O^-$), die durch Adsorption positiv geladener einwertiger Alkaliionen³ aus der Porenflüssigkeit, folgend als R^+ dargestellt, ausgeglichen werden ($Si-O^-R^+$) [19, 22, 73, 112, 116, 117]. Beide Vorgänge sind in Gleichung 4.4 und 4.5 dargestellt. In Anwesenheit von Hydroxidionen entstehen so aus zwei Q_4-SiO_4 -Tetraedern zwei Q_3-SiO_4 -Tetraeder [105, 115] mit zunächst einer Silanolendung und einem angelagerten Kation oder ausschließlich angelagerten Kationen.



In Abbildung 4.7 ist die Annäherung eines Hydroxidions, begleitet von einem einwertigen Kation, an eine kristalline (links) und amorphe (rechts) Struktur dargestellt. Anhand dieser Abbildung werden auch die vermehrten Möglichkeiten zur Anlagerung der Kationen und Wassermoleküle an einer amorphen Struktur im Gegensatz zu der kristallinen Struktur deutlich [6].

Die Lösung der Siloxanbindungen wiederholt sich, bis aus dem Festkörper kleine Polymere der Struktur $Si_nO_a(OH)_b$ mit $2a + b = 4n$ [112] oder Monokieselsäure (H_4SiO_4), also Q_0-SiO_4 -Tetraeder gelöst werden. Diese Polymere liegen die in einem pH-Wert über 12 hauptsächlich als Dianion ($H_2SiO_4^{2-}$) vor [103, 115]. Die Kieselsäure-Spezies reagieren in der Porenlösung mit Calciumionen zu C-S-H-Phasen.



Das Produkt der Reaktion hängt von der vorliegenden Kieselsäure-Spezies und somit vom umgebenden pH-Wert ab [18]. Durch die Reaktion der Hydroxidionen mit den Silanolbindungen dringt die

³Die einwertigen Kalium- oder Natriumionen können im Verlauf durch zweiwertige Calciumionen substituiert werden. Dazu mehr in Abschnitt 4.3.1.

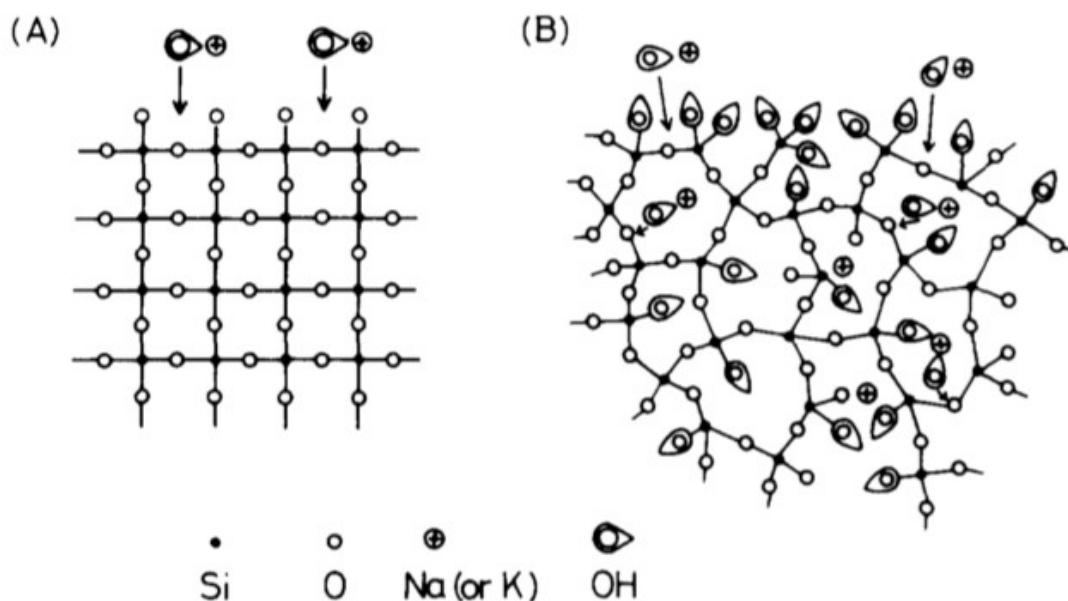


Abbildung 4.7: Die Lösung der Silikatstruktur durch Hydroxidionen, die von Kalium- und Natriumionen begleitet werden und in der Struktur den deprotonierten Sauerstoff neutralisieren [19]. In (A) ist die kristalline, in (B) die amorphe Struktur zu sehen.

Lösungsreaktion sukzessive in das Innere des Silikatgesteins ein [74, 76, 118]. Das Öffnen der Festkörperstruktur ermöglicht den Eintritt von Hydroxidionen sowie von Alkali- und Calciumkationen in den Festkörper. Die Hydroxidionen reagieren weiter mit den Silanolgruppen und Siloxanverbindungen, während die Alkalkationen die Partialladungen ausgleichen [115].

Modellberechnungen zu der Hydrolyse der Siloxanbindung von β -Cristobalit durch ein Wassermolekül zeigen, dass für das Lösen von Bindungen mit mehr Siloxanbindungen um ein Siliciumatom auch größere Energiebarrieren überwunden werden müssen. Die Berechnungen ergaben, dass für die Lösung einer Monokieselsäure, die durch ein Q_2 - SiO_4 -Tetraeder entstanden ist, 96 kJ mol^{-1} beträgt. Die Energiebarriere für ein Q_3 - SiO_4 -Tetraeder beträgt demnach 138 kJ mol^{-1} und für ein Q_4 - SiO_4 -Tetraeder 205 kJ mol^{-1} . Somit beginnt die Lösung des Festkörpers bei den am wenigsten verknüpften Siliciumatomen [119]. Dennoch korreliert der Verknüpfungsgrad der Minerale nicht mit deren potentieller Reaktivität im Sinne einer AKR.

Die Lösung des Festkörpers führt zunächst zu einem Anstieg der Konzentration der Silicium-Spezies bis zum Lösungsgleichgewicht, wie in Abbildung 4.8 für verschiedene Silikatstrukturen visualisiert wurde [19]. Nachdem das Lösungsgleichgewicht erreicht ist, bleibt die Konzentration der gelösten Kieselsäurespezies ohne zusätzliche Einwirkung auf das System unverändert.

Das Lösungsgleichgewicht besteht zwischen dem silikatischen Festkörper und der sich in Lösung befindlichen neutralen Monokieselsäure⁴. Für die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante K_{sFK} wird das Massenwirkungsgesetz gemeinhin von der vereinfachten Reaktionsgleichung 4.7 des silikatischen Festkörpers in Wasser gebildet [100]. Die Vereinfachung besteht in der Berücksichtigung der Festkör-

⁴Deren Konzentration kann in Abhängigkeit des pH-Wertes allerdings simultan verringert werden, da sich in basischen pH-Werten die Anionen der Kieselsäuren bilden können.

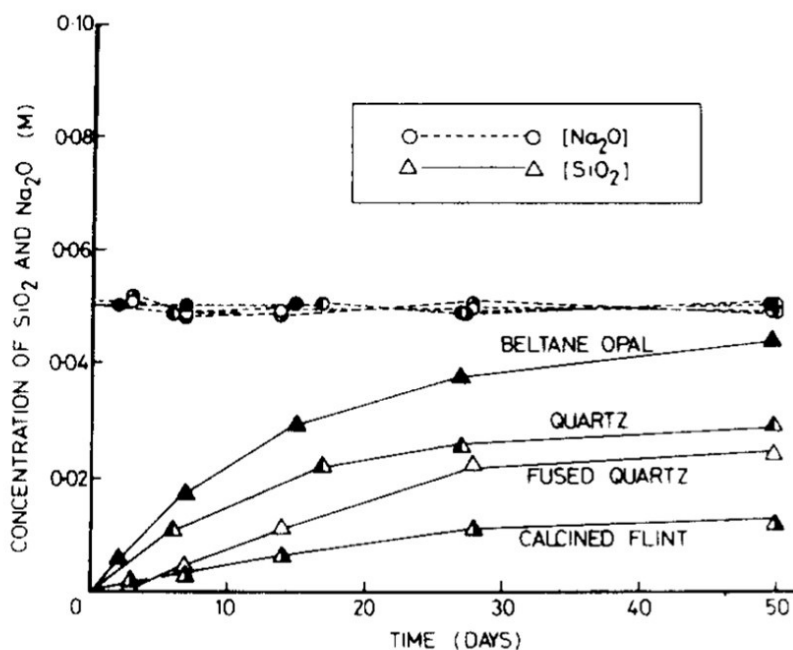
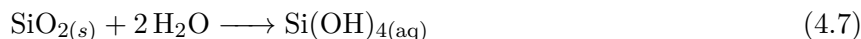


Abbildung 4.8: Löslichkeit von 1,2 g unterschiedlichen Silikatgesteins in 200 ml 0,1 M NaOH-Lösung mit bei 25 °C aus [19].

perstruktur als Siliciumdioxid und Wasser als Lösungsmittel sowie der Annahme, dass das Verhältnis von Wasser zu Festkörper während der Reaktion exakt 1:2 beträgt [120].



$$K_{\text{sFK}} = \frac{\alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\alpha_{\text{SiO}_2} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (4.8)$$

Die Gleichgewichtskonstante wird über die Aktivitäten der Reaktanten bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität α_X und der Konzentration einer Spezies X wird mit dem konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten γ_X beschrieben [121]. Es gilt:

$$\alpha_X = \gamma_X \cdot [X]. \quad (4.9)$$

Der Aktivitätskoeffizient ist individuell für eine Spezies und experimentell zu bestimmen oder auf Grundlage empirisch ermittelter Werte zu berechnen. In stark verdünnten Lösungen, in denen Wechselwirkungen der Ionen ausgeschlossen werden können, entspricht die Aktivität einer Spezies ihrer Konzentration und γ_X beträgt 1. Als stark verdünnt gelten nach [121] Lösungen mit weniger als $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ gelöster Spezies pro Liter. Diese Angabe kann jedoch je nach Autor variieren. Im Massenwirkungsgesetz werden die Aktivitäten des Wassers $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ und des Festkörpers α_{SiO_2} als 1 definiert

[120]. Somit verbleibt aus Gleichung 4.8 als Berechnungsvorschrift für die Gleichgewichtskonstante verschiedener Silikatstrukturen in neutralem Milieu lediglich folgender Zusammenhang [100, 120].

$$K_{\text{sol}} = \alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (4.10)$$

$$pK_{\text{sol}} = -\lg K_{\text{sol}} = -\lg(\alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) \quad (4.11)$$

In unendlich verdünnter Lösung kann für die Aktivität der Monokieselsäure die Konzentration verwendet werden. Damit entspricht auch K_{sol} der Konzentration der Monokieselsäure. In Vorgriff auf das nächste Kapitel sei darauf hingewiesen, dass die Monokieselsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes als unterschiedlich deprotonierte oder auch polymerisierte Kieselsäure-Spezies vorliegen kann.

4.2.3 Einflussfaktoren auf das Lösungsgleichgewicht

Es ist zu unterscheiden zwischen der Menge der gelösten Silikatstruktur, also dem Lösungsgleichgewicht, und der Reaktionsgeschwindigkeit oder -rate der Lösungsreaktion. Die Menge der gelösten Kieselsäure ist zunächst von der Silikatstruktur selbst, also deren Kristallisationsgrad und damit auch Oberflächenstruktur abhängig. Des Weiteren korreliert die Menge der aus dem Feststoff gelösten Kieselsäure und somit auch die Gleichgewichtskonstante K_{sol} unmittelbar nur mit der Konzentration der Monokieselsäure. Demnach resultieren alle Vorgänge und Einflüsse, die die Konzentration der Monokieselsäure verändern, in einer Veränderung der absolut aus dem Festkörper gelösten Silikat-Spezies, jedoch nicht in einer Veränderung der Gleichgewichtskonstante. Diese wird lediglich durch Faktoren bedingt, die auf den Lösungsprozess wirken. Neben der Struktur des Silikatgesteins selbst und seiner Partikelgröße sind die Temperatur, der Druck und der pH-Wert der Umgebung, die ionische Zusammensetzung des lösenden Mediums sowie die bereits gelöste Konzentration des Festkörpers Faktoren, die sich auf die Lösung des Silikatgesteins auswirken [19, 120].

Auf den letzten Aspekt soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden. Prinzipiell erhöht jedoch ein steigender Umgebungsdruck die Löslichkeit von Quarz aufgrund der verstärkten Interaktion der Wassermoleküle mit den Silanolgruppen [100].

In der Literatur werden signifikant voneinander abweichende Werte für die Gleichgewichtskonzentration von Monokieselsäure angegeben. Diese unterschiedlichen Werte resultieren aus verschiedenen Messmethoden, einer Vielzahl von Einflüssen auf die Lösungsreaktion selbst, den teilweise reziproken und sich gegenseitig bedingenden Auswirkungen auf die Gleichgewichtskonzentration, sowie der Tatsache, dass es sich um empirische Experimente handelt, die stets einem Fehler unterliegen. Zudem ist der genaue Lösungsmechanismus noch nicht abschließend erforscht.

Einfluss der Silikatstruktur

Ein Unterschied in den Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Silikatstrukturen wurde bereits in Abbildung 4.8 deutlich. Die maximale Konzentration resultierend aus der amorphen Struktur

ist signifikant größer als die des kristallinen Quarzes. Diese Relation zwischen Lösungsgleichgewicht und Ordnung der Silikatstruktur wird auch darüber hinaus in der Literatur bestätigt [120, 122]. In Tabelle 4.3 sind die Gleichgewichtskonzentrationen und pK_{sol} -Werte verschiedener Silikatstrukturen bei 25 °C in Wasser nach Gleichung 4.7 aus der Literatur zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Lösungsgleichgewicht verschiedener Silikatstrukturen bei 25 °C in reinem Wasser.

Struktur	Konzentration K_{sol} in mol l^{-1}	pK_{sol}	Quelle
α -Quarz	$0,94 \cdot 10^{-4}$	4,03	[112]
	$1,00 \cdot 10^{-4}$	4,00	[123]
	$1,00 \cdot 10^{-4}$	4,00	[120]
	1,00 bis $1,81 \cdot 10^{-4}$	3,73 bis 4,0	[104]
	$1,82 \cdot 10^{-4}$	3,74	[122]
Chalcedon	$1,87 \cdot 10^{-4}$	3,73	[120]
Cristobalit	1,15 bis $4,47 \cdot 10^{-4}$	3,35 bis 3,94	[122]
	$4,47 \cdot 10^{-4}$	3,35	[123]
α -Cristobalit	$3,56 \cdot 10^{-4}$	3,45	[120]
β -Cristobalit	$9,89 \cdot 10^{-4}$	3,01	[120]
amorphes SiO_2	1,20 bis $2,80 \cdot 10^{-3}$	2,55 bis 2,89	[104]
	1,29 bis $2,09 \cdot 10^{-3}$	2,68 bis 2,89	[122]
	$1,82 \cdot 10^{-3}$	2,74	[124]
	$1,93 \cdot 10^{-3}$	2,71	[120]
wenig porös	$1,09 \cdot 10^{-3}$	2,96	[112]
porös	$1,56 \cdot 10^{-3}$	2,81	[112]

Die Gleichgewichtskonstanten in Tabelle 4.3 aus [120] sind berechnete Werte für Quarz, Chalcedon, α - und β -Cristobalit sowie amorphes SiO_2 in Wasser bei 25 °C. Die Berechnungen basieren auf der Gleichgewichtskonstante aus Gleichung 4.8 und der thermodynamischen Beschreibung des Lösungsprozesses, zunächst allgemein und zusammengefasst ohne Berücksichtigung der spezifischen Silikatstrukturen. Die Adaption auf die jeweiligen Silikatstrukturen erfolgt über die spezifischen thermodynamischen Größen, für die in [120] experimentell ermittelte Werte aus der Literatur gewählt werden.

In EIKENBERG wurden sowohl berechnete als auch experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstanten für die Lösung in Wasser aus der Literatur zusammengetragen [104]. Die angegebenen Spannweiten der Konstanten in Tabelle 4.3 umfassen acht Ergebnisse für die Lösung amorphen Siliciumdioxids und zehn Ergebnisse für die Lösung von Quarz bei 25 °C.

Die Gleichgewichtskonstanten in ILER resultieren aus Experimenten mit unterschiedlichen amorphen Silikatstrukturen [112]. Die Ergebnisse führten zu Gleichgewichtskonzentrationen unabhängig von der Art der amorphen Silikatstruktur und der damit einhergehenden unterschiedlich großen Oberfläche. Lediglich eine Differenzierung in poröse und weniger poröse dichte Strukturen war signifikant. Mit dem Resultat einer geringeren Gleichgewichtskonzentration für dichtere, weniger porösen Strukturen [112].

Die Werte aus [122] stellen ebenfalls eine Zusammenfassung aus der Literatur dar. In Tabelle 4.3 sind

die Spannweiten der Werte für 25 °C aufgeführt. Des Weiteren wurden in [122] die Gleichgewichtskonzentrationen der Strukturen von 20 °C bis 26 °C mit dem arithmetischen Mittelwert und einer einfachen Standardabweichung zusammengefasst zu: $pK_{\text{sol}(\text{amorph})} = 2,72 \pm 0,07$, $pK_{\text{sol}(\text{Quarz})} = 3,9 \pm 0,2$ und $pK_{\text{sol}(\text{Cristobalit})} = 3,4 \pm 0,4$. Diese Mittelwerte basieren auf sechs Gleichgewichtskonstanten von amorphem Silicium, zwei von Cristobalit und für Quarz wurden drei Datenpunkte berücksichtigt. Die geringe Anzahl der Datenpunkte und die Kombination von Gleichgewichtskonzentrationen, ermittelt bei unterschiedlichen Temperaturen, lässt allerdings an der Exaktheit der Mittelwerte zweifeln, was auch bereits durch den Autor kommentiert wurde [122]. Zudem ist hinzuzufügen, dass nicht nur die Berücksichtigung der Temperatur für die Bildung der Mittelwerte unscharf erfolgte, sondern überdies auf die Differenzierung in α - und β -Cristobalit verzichtet und der mögliche Einfluss von Ionen im Wasser vernachlässigt wurde.

Auch in [123] erfolgte keine Unterscheidung in α - und β -Cristobalit und es wurde lediglich ein Lösungsgleichgewicht für Cristobalit angegeben.

Die Lösungsgleichgewichte in Tabelle 4.3 sind zwar aus den diskutierten Gründen breit gestreut, eine Sortierung bezüglich des Kristallinitätsgrades der Strukturen ist dennoch offensichtlich. Die Gleichgewichtskonstante des Quarzes ist um eine Zehnerpotenz geringer als das des amorphen Siliciumdioxids; die Konzentrationen für Cristobalit und Chalcedon gliedern sich dazwischen ein.

Das unterschiedliche Lösungsgleichgewicht von Chalcedon und Quarz führt ILER auf unterschiedliche Korngrößen zurück [112]. Dies wird auch durch Berechnungen für Gleichgewichtskonstanten verschiedener Silikatstrukturen in [120] bestätigt. Die Ergebnisse der Gleichgewichtskonstante K_{sol} und deren Logarithmus für α -Quarz, Cristobalit, Chalcedon und amorphes SiO_2 bei 25 °C in Tabelle 4.3 zeigen einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante und dem Grad der Gitterordnung der Silikatstruktur. Die statistische Auswertung ergab zwar relativ weit gestreute Werte für das amorphe Siliciumdioxid, aber auch eine deutlich höhere Löslichkeit im Vergleich zum Quarz.

Einfluss der Temperatur

Auch das Lösungsgleichgewicht der Silikatstrukturen variiert mit der Temperatur. Der Zusammenhang zwischen Lösungsgleichgewicht und Temperatur ergibt sich aus Gleichung 4.12. In dieser wird die freie Standardreaktionsenthalpie (ΔG^0) im Gleichgewichtszustand mit der Gaskonstanten R ($8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion K und der absoluten Temperatur in Kelvin berechnet.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (4.12)$$

Da ΔG^0 eine unter Standardbedingungen (25 °C, pH 7) ermittelte Konstante für eine definierte Reaktion ist, kann der Zusammenhang zwischen der Temperatur und K_{sol} mit

$$\ln K_{\text{sol}} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (4.13)$$

quantifiziert werden. Demnach ist die zum Anstieg der Temperatur reziproke Verringerung von $\ln K_{\text{sol}}$ bezüglich einer Temperatureinheit theoretisch konstant [122, 125] mit dem Proportionalitätsfaktor $\Delta G^0 R^{-1}$.

Der Einfluss der Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht pK_{sol} nach Gleichung 4.8 ist in Tabelle 4.4 und Abbildung 4.9 ersichtlich. Höhere Temperaturen resultieren in geringeren Beträgen der negativen pK_{sol} -Werte und somit in größeren Gleichgewichtskonzentrationen [120, 122, 126]. Darüber hinaus ist die Verbindung zwischen weniger kristallinen Strukturen und höheren Löslichkeitskonzentrationen unabhängig von der Temperatur deutlich zu erkennen.

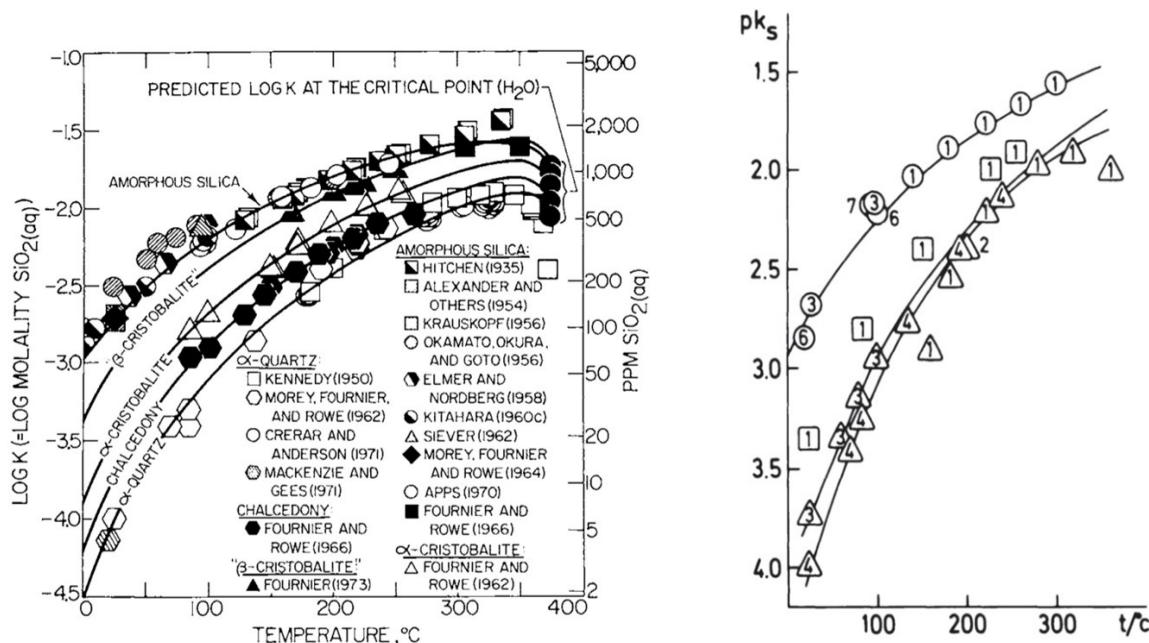
Tabelle 4.4: $\lg K_{\text{sol}}$ Werte verschiedener SiO_2 -Modifikationen in neutralem Wasser aus [120].

T (°C)	α -Quarz	Chalcedon	α -Cristobalit	β -Cristobalit	amorphes SiO_2
0	-4,052	-4,206	-3,891	-3,372	-2,994
25	-3,999	-3,278	-3,449	-3,005	-2,714
50	-3,627	-3,377	-3,128	-2,743	-2,506
75	-3,335	-3,102	-2,879	-2,540	-2,340
100	-3,095	-2,878	-2,676	-2,375	-2,201

Die Werte von [120] aus Tabelle 4.4 sind ermittelte Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion 4.7 von Quarz, Chalcedon, Cristobalit und amorphem Siliciumdioxids in neutralem Wasser in Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C. Die Berechnung erfolgte über die Transformation der freien Standardenthalpie ΔG^0 auf Bedingungen, die vom Standard abweichen. In Abbildung 4.9a werden die nach der von [120] hergeleiteten Berechnungsvorschrift ermittelten Werte mit experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten aus der Literatur verglichen. Die Symbole kennzeichnen Literaturwerte und die eingezeichneten Kurven entsprechen der Quantifizierung aus [120]. Eine Sortierung des Lösungsgleichgewichts nach der Kristallinität der Silikatstrukturen sowie der Einfluss der Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht sind deutlich.

Diese Tendenz wird weiterhin durch die in Abbildung 4.9a dargestellten experimentellen Lösungsgleichgewichte für amorphes SiO_2 und Quarz bestätigt [122]. Die Literaturwerte sind durch verschiedene Symbole gekennzeichnet. Die Graphen entsprechen der Quantifizierung des Temperatureinflusses auf das Lösungsgleichgewicht auf Basis der freien Standardenthalpie ermittelt aus [122] und [127]. Diese Abbildungsvorschriften sind neben weiteren aus der Literatur in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Die Unterschiede in der Quantifizierung des Temperatureinflusses auf die Reaktionskonstante resultieren aus der Streuung der experimentellen Daten sowie aus unterschiedlichen Ermittlungsmethoden und verschiedenen Modellannahmen der Autoren. In [104, 122, 127] wird der Einfluss der Temperatur lediglich durch Gleichung 4.12 beschrieben. Dies wird in [125] spezifiziert. Die Abbildungsvorschriften basieren auf der Annahme, dass in Lösungen nahe der Gleichgewichtskonzentration auch die Wiederanlagerung der gelösten Spezies an den Festkörper zu berücksichtigen ist.



(a) $\lg K_{\text{sol}}$ verschiedener Silikatstrukturen zwischen 0°C und 400°C aus [120]. Die Symbole repräsentieren experimentelle Werte aus der Literatur, während die Kurven den Lösungsgleichgewichten gemäß der Abbildungsvorschriften aus [120] entsprechen.

(b) Negative pK_{sol} -Werte von amorphen Siliciumdioxids (Kreis), Cristobalit (Quadrat) und Quarz (Dreieck) in Wasser zwischen 20°C und 360°C nach Tabelle 4.5 [122].

Abbildung 4.9: Lösungsgleichgewichte unterschiedlicher Silikatstrukturen in Abhängigkeit der Temperatur.

Tabelle 4.5: Berechnungsvorschriften für das Lösungsgleichgewicht silikatischer Spezies in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur in K.

Struktur	$\lg K_{\text{sol}}(T)$	Temperaturbereich	Quelle
Quarz	$= -0,151 - 1162/T$	$25^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$	[127]
	$= 1,881 - 2,028 \cdot T \cdot 10^{-3} - 1560/T$	$0^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$	[125]
	$= -1,468 + 252,9/T - 3,217 \cdot 10^5/T^2$	$0^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$	[104]
α -Cristobalit	$= -0,0321 - 988,2/T$	$0^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$	[125]
β -Cristobalit	$= -0,256 - 793,6/T$	$0^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$	[125]
Amorphes	$= 0,338 - 7,889 \cdot T \cdot 10^{-4} - 840,1/T$	$0^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$	[125]
SiO_2	$= -0,309 - 723/T$	$25^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$	[122]

Einfluss der Ionenkonzentration der Lösung

Handelt es sich bei dem Lösungsmittel nicht um reines Wasser, sondern um ein ionenhaltiges Lösungsmittel, beeinflusst dies das Lösungsgleichgewicht der Silikatstruktur. Die Wirkung der Ionenkonzentration in der Lösung auf das Lösungsgleichgewicht der silikatischen Spezies resultiert aus der Art, Ladung, Wertigkeit und Konzentration der Ionen selbst. Zudem sind Druck und Temperatur obligatorisch relevant [108]. Des Weiteren ist die Anfälligkeit des Silikatgesteins bezüglich dieser Einflussfaktoren individuell. Dies erschwert eine pauschale Aussage über den Effekt von zusätzlichen Ionen im Lösungsmittel.

Zunächst können die Ionen mit der gelösten Monokieselsäure oder deren Modifikationen reagieren. Da die Gleichgewichtskonstante nach Reaktion 4.7 zwischen dem Festkörper und der Monokieselsäure besteht, ermöglicht dies die weitere Lösung der Monokieselsäure aus dem Festkörper [100]. Weiterhin können die Gitter- und Lösungsenergien des Festkörpers und auch der Lösungsmechanismus selbst durch die Hydrathüllen, die sich um die Ionen bilden [128], und die Adsorption der Ionen an der Festkörperoberfläche verändert werden [129].

Eine geringere Gleichgewichtskonzentration amorpher Silikatstrukturen bei der Anwesenheit unterschiedlicher Salze in einer $0,98 \text{ mol l}^{-1}$ Lösung bei 25°C wird in [128] mit den Hydratationszahlen der Salze erklärt. Eine größere Hydratationszahl resultiert in einer geringeren Gleichgewichtskonzentration der Silikatstruktur. Eine $0,98 \text{ mol l}^{-1}$ Kalium- oder Natriumchloridlösung führt infolgedessen zu einer Verringerung der Gleichgewichtskonzentration um 2 bis 7 %.

In [128] werden höhere Hydratationszahlen verschiedener Salze in $0,98 \text{ mol l}^{-1}$ Lösungen für geringere Lösungskonzentration amorpher Silikatstrukturen bei 25°C verantwortlich gemacht. In Dove [110] wird das Lösungsgleichgewicht von Quarz bei 200°C in Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration bestimmt. Die Verringerung der Gleichgewichtskonstante ist reziprok zur Konzentration des Natriumchlorids und wird auf die parallel zur Ionenkonzentration steigende effektive Dichte des Wassers zurückgeführt. Nach [130] ist der Einfluss der Ionenkonzentration im Lösungsmittel erst ab Temperaturen über 100°C relevant, wie in Abbildung 4.10 ersichtlich. In der Abbildung ist die Löslichkeit von Quarz in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration im Lösungsmittel und der Temperatur dargestellt. Der Anstieg aufgrund einer höheren Natriumchlorid-Konzentration ist, unabhängig von der Konzentration selbst, erst ab 100°C erkennbar. Über diese Temperatur hinaus nimmt der Einfluss der Ionenkonzentration mit steigender Konzentration und Temperatur zu. Allerdings mit der Einschränkung, dass ab 350°C der verstärkende Effekt der Ionenkonzentration auf das Lösungsgleichgewicht ein Maximum erreicht. Diese, einen maximalen Effekt hervorrufende Ionenkonzentration, steigt analog zur Temperatur [124].

Da sowohl die Umgebungstemperatur der alltäglichen, herkömmlichen Betonstrukturen als auch die Versuchstemperatur des in Abschnitt 6.1 vorgestellten Versuchsstands unter 100°C liegen, wird den Auswirkungen der Ionenkonzentration in höheren Temperaturen in diesem Kontext nur eine sekundäre Bedeutung zuteil.

Eine Bestätigung dessen zeigen Untersuchungen zum Lösungsgleichgewicht von Kieselsäure in neutralen Elektrolytlösungen bei Raumtemperatur in [124]. Sie ergeben keine signifikante Veränderung

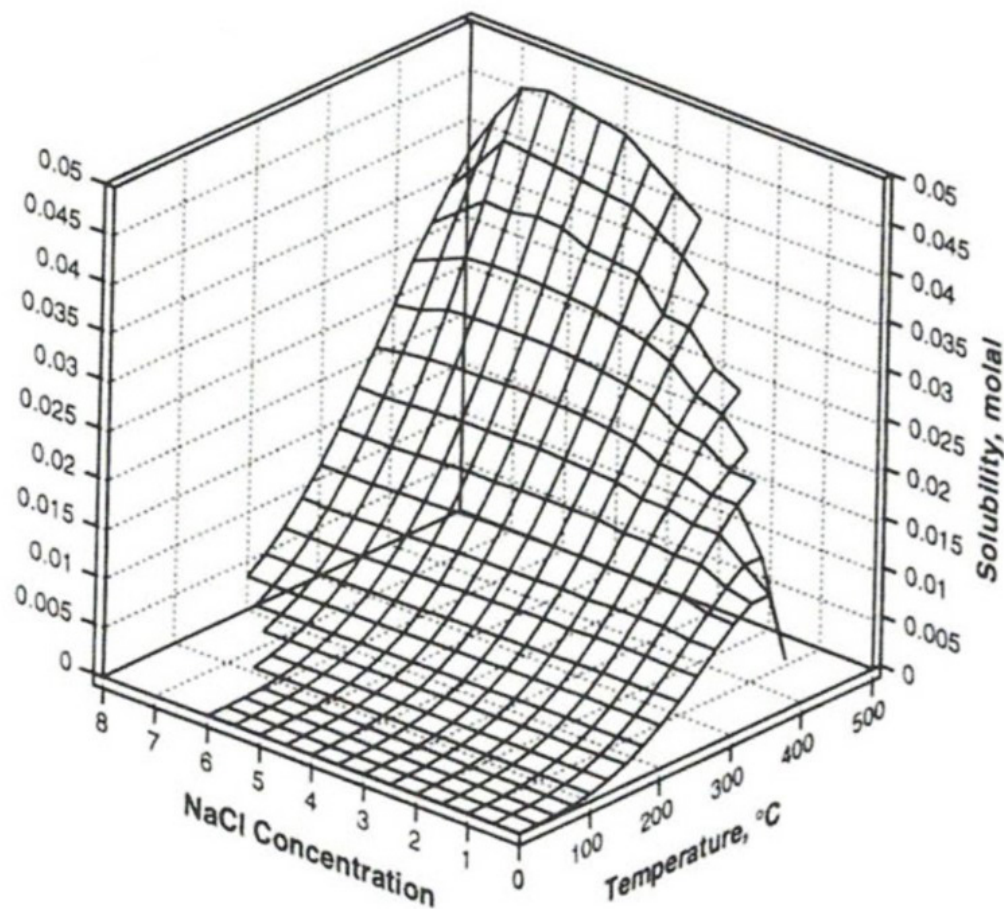


Abbildung 4.10: Löslichkeitskonzentration von Quarz in Abhängigkeit der Konzentration von Natriumchlorid zwischen 0 °C und 500 °C. Dargestellt ist die Löslichkeit entlang der Drei-Phasen-Kurve Quarz-Lösung-Dampf [130].

des Lösungsgleichgewichtes durch eine veränderte Ionenkonzentration des Lösungsmediums. Diese Erkenntnis resultiert aus Versuchen mit $0,1 \cdot 10^{-3}$ bis $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Natriumchlorid und $0,5 \cdot 10^{-2}$ bis $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ Natriumsulfat bei 25 °C.

Die teilweise gegenläufigen Versuchsergebnisse bezüglich des Einflusses von im Lösungsmittel enthaltenen Ionen werden in [128] aus der Literatur zusammengetragen. Das Resultat dessen ist, dass die Lösungskonzentration einer amorphen Silikatstruktur bei 25 °C im Allgemeinen mit steigender Ionenkonzentration abnimmt, jedoch in einem bezüglich der Ionenart differierendem Maße. Die Grundlage für diese Aussage sind Versuche mit fast einem Dutzend verschiedener wesentlich höher konzentrierter Salze zwischen 0 und $2,1 \text{ mol l}^{-1}$. Der Einfluss von Natrium- und Kaliumchlorid ist in diesen Versuchen ähnlich ausgeprägt. Die Gleichgewichtskonzentration der Silikatstruktur sinkt gleichmäßig reziprok zur Ionenkonzentration. In einer einmolaren Natrium- oder Kaliumchloridlösung entspricht demnach die Konzentration der maximal gelösten Monokieselsäure 80 % bis 90 % der Konzentration ohne zusätzliche

Ionen [128]. Die Auswirkungen zusätzlicher Ionen in nicht pH-neutralen Lösungen werden gesondert im folgenden Abschnitt thematisiert.

Einfluss des pH-Wertes der Umgebungslösung

Der das Silikatgestein umgebende pH-Wert beeinflusst zunächst, wie bereits beschrieben, auf der gesamten pH-Skala die Verteilung und Ladung der Silanolgruppen auf der Oberfläche der Silikatstruktur. Diese ist ab einem pH-Wert von 2 zunehmend negativ geladen, wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Die simultan zum pH-Wert steigende negative Ladung der Oberfläche resultiert in einer höheren Potentialdifferenz zwischen der Festkörperoberfläche und dem Lösungsmittel. Die Wassermoleküle werden polarisiert und lagern vermehrt an der Oberfläche an. Allerdings hat eine Änderung des pH-Wertes zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 9$ nur einen geringfügigen bis keinen Einfluss auf das Lösungsgleichgewicht [124]. Erst ein stark alkalischer pH-Wert ab 9 führt zu einer vermehrten Lösung des Festkörpers, wie in der Abbildung 4.11 an einer inerten und einer amorphen Silikatstruktur visualisiert wird.

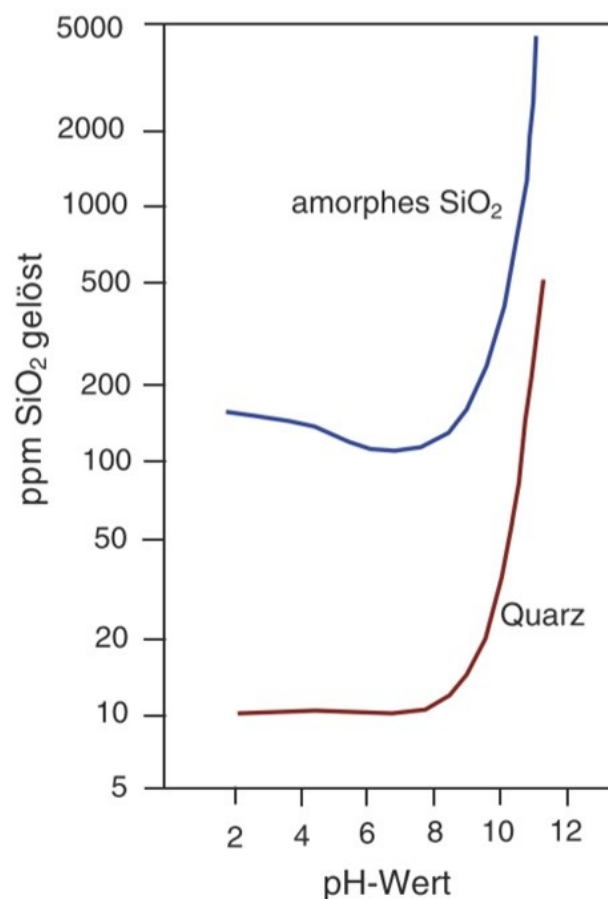
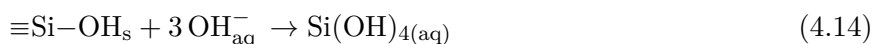


Abbildung 4.11: Einfluss des pH-Wertes auf die Lösungskonzentration verschieden reaktiver Silikatstrukturen [3].

In einer basischen Umgebung impliziert die Lösung ausgehend von einem Q₃-Tetraeder von Monokieselsäure aus dem Festkörper, wie in der folgenden Reaktionsgleichung dargestellt, die dreimalige Spaltung von Siloxanbindungen unter Verbrauch von Hydroxidionen, was in einer Verringerung des pH-Wertes resultiert [127].



Durch die Hydrolyse der Siloxanbindung wird die Oberfläche des Festkörpers, die bereits ursprünglich mit Silanolgruppen bedeckt ist, mit weiteren Silanolgruppen angereichert [75, 122]. Diese deprotonieren unter Verbrauch von Hydroxidionen aus der Porenlösung [72]. Es entstehen Wasser und erneut negative Partialladungen, die von Kationen aus der unmittelbaren Umgebung neutralisiert werden [22, 112, 116, 117, 131]. In stark basischer Umgebung ist, wie bereits in Abbildung 4.5 ersichtlich, die deprotonierte Oberflächengruppe die überwiegend vorhandene Gruppe.

Auch die gelösten Kieselsäure-Spezies werden unter Verbrauch von Hydroxidionen deprotoniert [72, 132]. Monokieselsäure ist eine schwache Säure [122]. Theoretisch wäre nach dem in Tabelle 4.6 aufgeführten Schema die Bildung eines vierfach negativ geladenen Monokieselsäureanions möglich. Allerdings konnte bisher weder die Existenz der dreifach deprotonierten noch die der vierfach deprotonierten Kieselsäure nachgewiesen werden [104].

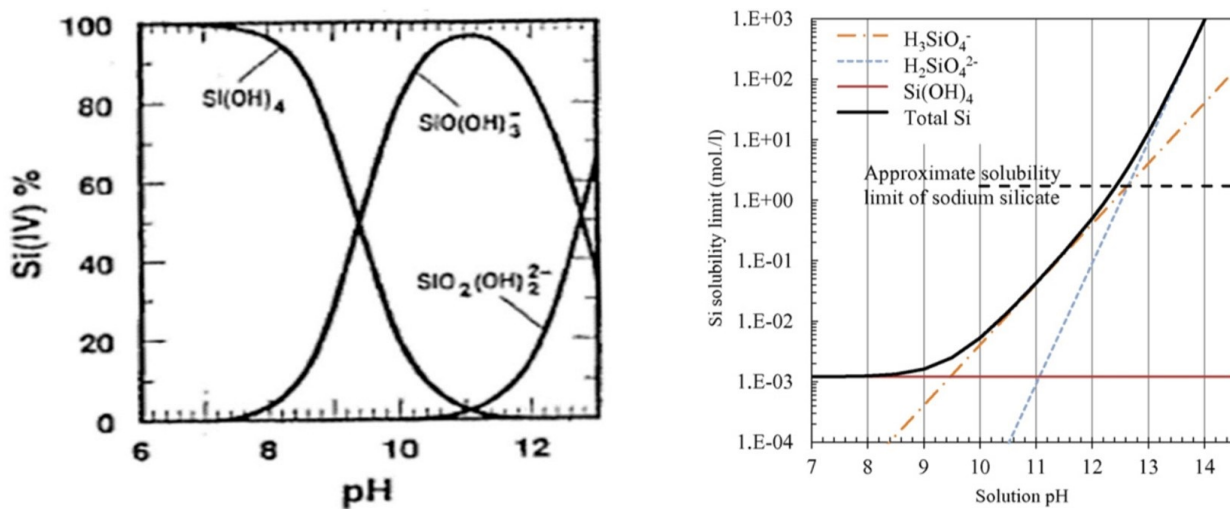
Tabelle 4.6: Monokieselsäureanionen und die pK_s -Werte für 25 °C. Bedeutung der Exponenten der pK_{si} -Werte: ¹ in 0,5 mol l⁻¹ NaClO₄, ² in 1 mol l⁻¹ NaClO₄, ³ in 3 mol l⁻¹ NaClO₄ und ⁴ in 0,6 mol l⁻¹ NaCl.

Reaktion	pK_{si} bei 25 °C	Quelle
$\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_4\text{H}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$pK_{\text{s1}} = 9,80$	[19]
	$pK_{\text{s1}} = 9,46^1$	[122]
	$pK_{\text{s1}} = 9,84^4$	[111]
	$pK_{\text{s1}} = 9,47^2$	[122]
	$pK_{\text{s1}} = 9,43^3$	[122]
	$pK_{\text{s1}} = 9,47$	[111]
	$pK_{\text{s1}} = 9,50$	[112]
$\text{SiO}_4\text{H}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_4\text{H}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$pK_{\text{s2}} = 11,80$	[19]
	$pK_{\text{s2}} = 12,65^4$	[111]
	$pK_{\text{s2}} = 13,10$	[122]
	$pK_{\text{s2}} = 13,43$	[111]
$\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_4\text{H}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	$pK_{\text{s3}} = 15,00$	[104]
$\text{SiO}_4\text{H}^{3-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$pK_{\text{s4}} = 18,00$	[104]

Zudem ist durch die pK_s -Werte aus Tabelle 4.6 ersichtlich, dass zur kompletten Deprotonierung eine extrem hohe Hydroxidionenkonzentration, respektive ein extrem hoher pH-Wert vorherrschen müsste. Die Streuung der pK_s -Werte ergibt sich aus der unterschiedlichen Ionenstärke I der Umgebungslösung während der Untersuchung. In [19] wurden die Experimente mit 0,1 mol l⁻¹ NaOH durchgeführt und in [111] mit 0,6 mol l⁻¹ NaCl. In unendlich verdünnter Lösung, also in reinem Wasser, beträgt $pK_{\text{s1}} = 9,84$ [133] und $pK_{\text{s2}} = 13,1$ [122].

Die prozentuale Verteilung der Kieselsäure-Spezies zwischen pH 6 und pH 13 ist in Abbildung 4.12a

dargestellt. Der Anteil des Anions nimmt beginnend ab pH 7 zu, während der Anteil der neutralen Monokieselsäure simultan sinkt. Bei einem pH-Wert von 11 ist das einfach negativ geladene Anion die vorherrschende Spezies. In höheren pH-Werten ist der Anteil des Anions jedoch zugunsten des Dianions geringer. In einem der Porenlösung des Betons entsprechenden pH-Wert sind die Anteile der einfach und zweifach negativ geladenen Monokieselsäure ungefähr ausgeglichen. Die absoluten Lösungskonzentrationen der neutralen und deprotonierten Monokieselsäure sind in Abbildung 4.12b dargestellt. Die horizontale Gerade zeigt deutlich, dass die Konzentration der gelösten Kieselsäure (H_4SiO_4) unabhängig vom umgebenden pH-Wert konstant bleibt. Die vermehrte Lösung des Festkörpers, die in Abbildung 4.11 dargestellt ist, resultiert hauptsächlich aus der Bildung des Anions und Dianions.



(a) Verteilung der Monokieselsäure-Spezies bei 25 °C und einer Konzentration des Siliciumdioxids von $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ aus [123].

(b) Gleichgewichtskonzentration amorphem Silikat-Spezies (dicke Linie) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei 25 °C [134].

Abbildung 4.12: Anteil und Lösungsgleichgewicht von Monokieselsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Die Quantität der insgesamt aus dem Festkörper gelösten Strukturen M_{sol} kann anhand der Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 4.6 und der Gleichung 4.10 in Abhängigkeit des pH-Wertes ermittelt werden. Unter Vernachlässigung der dreifach und vierfach deprotonierten Monokieselsäure und unter der Annahme einer unendlich verdünnten Lösung kann die Konzentration der insgesamt in der Lösung enthaltenen Kieselsäure-Spezies als die Summe der Aktivitäten der neutralen, einfach und zweifach geladenen Spezies angesehen werden.

$$[M_{\text{sol}}] = \alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \alpha_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + \alpha_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} \quad (4.15)$$

Die Gleichung 4.15 kann verwendet werden, um die Konzentration der aus dem Festkörper gelösten Silikatstrukturen in Abhängigkeit vom pH-Wert darzustellen. Dazu werden zunächst die Zusammenhänge aus Tabelle 4.6 für das Anion und Dianion der Kieselsäure in die Gleichung eingesetzt. Außer-

dem müssen die Gleichungen 4.9 und 4.10 berücksichtigt werden, um die Aktivität und Konzentration miteinander in Verbindung zu setzen. Unter Annahme des Gleichgewichtszustandes sowie eines Aktivitätskoeffizienten von 1 ergibt sich die Konzentration der aus dem Festkörper gelösten Silikatstrukturen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Aktivität $\alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ kann somit mit K_{sol} gleichgesetzt werden. Die Gleichgewichtskonstante K_{sol} ist für die jeweilige Silikatstruktur zu wählen, während die Säurekonstanten K_{si} in Abhängigkeit der Temperatur und Ionenkonzentration im Lösungsmittel konstant sind.

$$[M_{\text{sol}}] = K_{\text{sol}} + K_{\text{sol}}K_{\text{s1}}[\text{OH}^-] + K_{\text{sol}}K_{\text{s1}}K_{\text{s2}}[\text{OH}^-]^2 \quad (4.16)$$

Der quadratische Einfluss des pH-Wertes auf die insgesamt gelösten Kieselsäure-Spezies ist auch aus der dick markierten Linie in Abbildung 4.12b ersichtlich. Der Zusammenhang zwischen der Säurekonstanten $\text{p}K_{\text{s}}$ und der Ionenkonzentration I des Lösungsmittels kann nach [123, 133] generell mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\lg K_{\text{si}} = \lg K_{\text{si}}^0 + \frac{a_i I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - b_i I. \quad (4.17)$$

Der Wert $\lg K_{\text{si}}^0$ stellt die Ionisationskonstante des Feststoffes in reinem Wasser dar. Die Variable a_i ist das Quadrat der Summe der Ladungen aller Spezies, die in der Reaktion entstehen⁵, zusammen mit einer temperaturabhängigen Debye-Hückel-Konstanten. In b_i sind die Aktivität des Wassers und die Interaktionen der Kationen und Anionen im Gleichgewichtszustand berücksichtigt [133]. Berechnungen aus [123] und [133] für die Parameter a_i und b_i ergaben die in Tabelle 4.7 aufgeführte Quantifizierung für die erste Säurekonstante für 25 °C in einer Lösung variabler Ionenkonzentration.

Tabelle 4.7: Säurekonstante K_{s1} in Abhängigkeit der Ionenkonzentration bei 25 °C.

Säurekonstante	Quelle
$\lg K_{\text{s1}} = \lg K_{\text{s1}}^0 + (1,022 I^{1/2})/(1+I^{1/2}) - 0,11 I$	[133]
$\lg K_{\text{s1}}^0 = -9,473$	
$\lg K_{\text{s1}} = \lg K_{\text{s1}}^0 - (1,022 I^{1/2})/(1+I^{1/2}) + 0,06 I$	[123]
$\lg K_{\text{s1}}^0 = -9,86$	

Die Abweichungen der Berechnungsvorschriften resultieren in unterschiedlichen Werten für K_{s1}^0 , der Säurekonstanten in neutralem Wasser, die ebenfalls in Tabelle 4.7 aufgeführt sind. In [133] wurde die Säurekonstante in Lösungen mit maximal $0,003 \text{ mol l}^{-1}$ Kieselsäure ermittelt. In [123] handelt es sich hingegen um das Mittel kombinierter Werte aus der Literatur. Die Berechnungsmethoden beider Beiträge sind identisch, da die Zielsetzung in [133] die Evaluation der Ergebnisse aus [123] war.

Die von der Ionenkonzentration abhängigen Säurekonstanten aus [133] führten zu der Annahme, dass ab einer Ionenkonzentration I von unter $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ die Konzentration keinen signifikanten Einfluss auf K_{s1} hat. In weniger konzentrierten Lösungen korreliert eine höhere Ionenkonzentration I mit einem geringeren $\log K_{\text{s1}}$ [133]. Diese Annahme wird auch in [124] bestätigt. Es wurden Experimente mit

⁵Nach der ersten Deprotonierung ist die Monokieselsäure einfach negativ geladen und es wird ein H^+ -Proton abgegeben, dementsprechend ergibt sich a_i aus zweimal der Konstanten.

konstantem pH-Wert, bei 25 °C und unterschiedlichen Natriumsulfatkonzentrationen durchgeführt. Die Relation zwischen Ionenkonzentration und Säurekonstante wurde ebenso für die zweite Säurekonstante K_{s2} ermittelt. Gemäß [133] ergab die Untersuchung folgenden Zusammenhang :

$$\lg K_{s2} = \lg \beta_{-21}^0 + \frac{3,066I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + 0,31I - \lg K_s^0. \quad (4.18)$$

Die Konstante β_{-21}^0 ist die Summe der einzelnen Säurekonstanten und entspricht $\beta_{-21}^0 = K_{s1} + K_{s2} = -23,1 \pm 0,175$.

In [135] wurde der Einfluss der Temperatur auf die erste Säurekonstante untersucht. Dafür wurden zwölf Werte für die Säurekonstante bei gleichem Druck, aber unterschiedlicher Temperatur, aus der Literatur zusammengetragen und mit dem Van't Hoff'schen Temperaturgesetz in Verbindung gebracht. Wie in Abbildung 4.13 klar ersichtlich ist, wirkt die Temperatur von 0 °C bis rund 170 °C proportional auf den negativen Logarithmus der Säurekonstante und oberhalb dieser Temperatur reziprok.

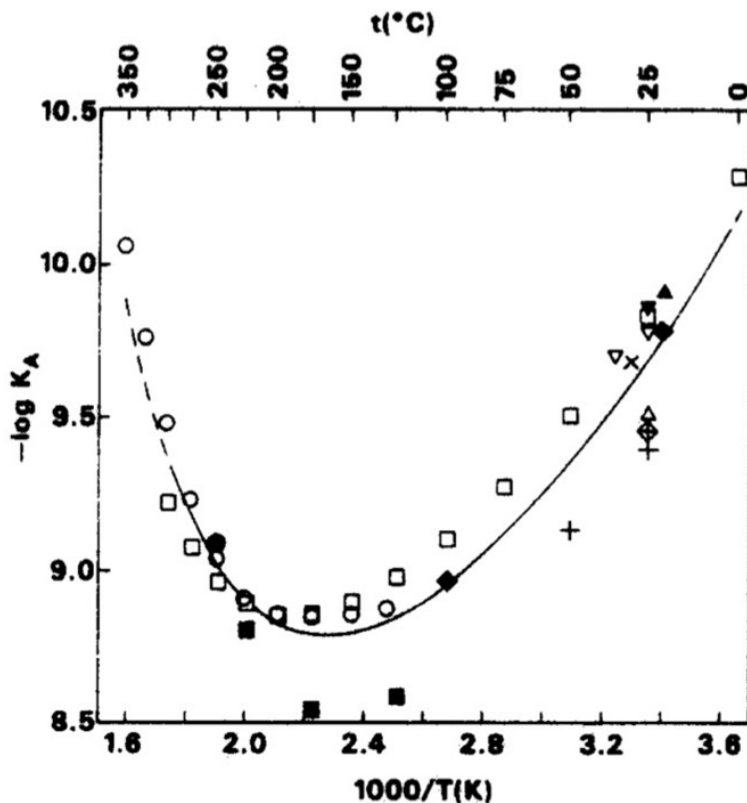


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der ersten Säurekonstante von Kieselsäure nach [135].

4.3 Reaktionsprodukte und Schadenspotential der Alkali-Kieselsäure-Reaktion

4.3.1 Bildung eines Alkali-Silikat-Produktes

Obwohl der Prozess der Gelbildung, der Expansionsmechanismus sowie die Wirkung von Portlandit auf den Expansionsmechanismus und der Einfluss von externen Alkaliquellen weiterhin Teil der aktuellen Forschung sind, besteht Einigkeit darüber, dass durch eine AKR induzierte Schäden durch Expansion innerhalb des Betongefüges entstehen. Die meisten Quellen in der Literatur sind sich auch darüber einig, dass die Expansion aus der Volumenvergrößerung eines Gels resultiert.

Ein Gel ist ein semisolid System, bestehend aus einer fluiden und mindestens einer festen Phase. Eine einheitlich anerkannte Definition für die Bezeichnung „Gel“ gibt es jedoch nicht [56]. Die feste Phase setzt sich aus Kolloiden⁶ zusammen, die im Gel eine kontinuierliche, netzartige Struktur bilden. Die Hohlräume dieser Struktur sind mit der fluiden Phase, dem Lösungsmittel, gefüllt. Beide Phasen durchdringen einander vollständig. Die feste Phase macht indes einen weitaus geringeren Anteil des gesamten Gels aus. Die Vernetzung der festen Phase erfolgt in Nebenvalenzgelen chemisch über Van-der-Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Gele können durch Verdünnung mit dem Lösungsmittel oder durch simples Schütteln wieder in eine viskose Flüssigkeit überführt werden⁷. Je höher die Konzentration der festen Phase des Systems ist, desto wahrscheinlicher ist die Gelbildung [56, 136].

In Hauptvalenzgelen ist die feste Phase hingegen durch kovalente Bindungen von Monomeren vernetzt. Die feste Phase ist demnach ein einziges kettenförmiges Molekül. Eine Polymerisation resultierend aus dem Erreichen der Gleichgewichtskonzentration der Monokieselsäure in der Lösung ist dieser Gelbildung zuzuordnen. Die unterschiedlichen Arten der Vernetzung der festen Phase resultieren in unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften und Festigkeiten der Gele [136]. Besteht die feste Phase aus wasserunlöslichen Polymeren, in deren Hohlräumen Wasser eingelagert ist⁸, lagern sich die Wassermoleküle an den hydrophilen Gruppen der Polymere an. Dies führt zu einer erheblichen Volumenzunahme der Struktur und somit einem Aufquellen des Gels [56]. Diese Eigenschaft ist unabhängig davon, ob ein Haupt- oder Nebenvalenzgel vorliegt. Die Expansion eines Gels ist thermodynamisch mit einer Verringerung der freien Enthalpie des Systems durch das Quellen zu erklären. Die elastischen Rückstellkräfte des vernetzten Polymers wirken dem Quellen entgegen. Sind beide Kräfte gleich groß, stoppt das Quellen des Gels und die maximale Expansion ist erreicht.

Das Fehlen einer einheitlichen Definition des Begriffs „Gels“ und die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten der festen Phase ermöglichen es, die Struktur, die bei der Alkali-Kieselsäure-Reaktion entsteht, sowohl als Gel zu bezeichnen als darüber hinaus dieser Struktur unterschiedliche Bildungs- und Expansionsmechanismen zugrunde zu legen [72, 137]. In Abgrenzung zu der unlängst aufgeführten ungenauen Definition eines Gels wird im Folgenden bewusst die Bezeichnung „expansionsfähiges Produkt“

⁶Die Größe von Kolloiden liegt zwischen 5 nm und 0,2 µm.

⁷Haushaltsübliche Gelatine ist ein Nebenvalenzgel, das bei Temperaturerhöhung wieder flüssig wird.

⁸Ein solches Gel wird als Hydrogel bezeichnet [56].

verwendet. Lediglich nach einer expliziten Erwähnung einer Gelbildung durch die Autoren wird der Begriff Alkali-Silikat-Gel übernommen.

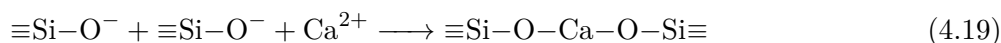
Die Divergenz der verschiedenen Theorien bezüglich der Entstehung eines expansionsfähigen Produkts sowie der Expansion selbst kann überdies auf die extreme Bandbreite der Einflussfaktoren zurückgeführt werden. Neben der Variabilität der Gesteinskörnung, haben selbst gleiche Gesteine unterschiedliche chemische Zusammensetzungen. Außerdem beeinflussen sowohl der Anteil der Alkalien, des Portlandits und der Hydroxidionen in der Porenlösung, aber auch deren Mengenverhältnis zueinander die Prozesse. Da es wenig zielführend wäre, alle Theorien und deren Abgrenzungen untereinander an dieser Stelle im Detail aufzuführen, werden im Folgenden lediglich einige etablierte Theorien vorgestellt. Darüber hinaus wird, um die Grenzen des thematischen Rahmens dieser Arbeit nicht auszureizen, auf die thermodynamische Beschreibung des Expansionsprozesses verzichtet und auf einschlägige Literatur verwiesen [72, 132, 138–140].

Dem eigentlichen Expansions- und damit Schadensmechanismus ist eine Reaktion der Hydroxidionen und Alkalikationen aus der Porenlösung mit der Gesteinskörnung vorangestellt. In der Porenflüssigkeit stehen der Silikatstruktur die Alkali-, Calcium- und Hydroxidionen als Reaktionspartner gegenüber. Die Verfügbarkeit der einzelnen Ionen für eine Reaktion mit der Gesteinskörnung wird von der Konzentration und Ladung der Ionen, den verschiedenen Bewegungsgeschwindigkeiten in der Porenlösung sowie der Oberflächenladung des Festkörpers und der Ionenstärke der Porenlösung beeinflusst. Einige Faktoren und ihre Wirkung auf die Reaktion werden im Folgenden erläutert.

Die Reaktion der Silikatstruktur mit den Hydroxid- und Alkaliionen resultiert, neben der Lösung von Kieselsäure-Spezies aus der Silikatstruktur, nach Gleichung 4.14 auch in der Bildung von verschiedenen Produkten mit der Silikatstruktur. Diese Produkte werden bezüglich der Präsenz von Kalium- und Natrium- oder aber Calciumionen differenziert. Allgemein beginnt der Schadensmechanismus, wie der in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Lösungsprozess, einer Silikatstruktur mit der Trennung einer Siloxanbindung durch ein Hydroxidion. Demnach entstehen aus zwei Q_4 - SiO_4 -Tetraedern durch mehrfache Reaktion mit Hydroxid- und Alkaliionen gemäß Gleichung 4.4 und 4.5 Q_3 -Tetraeder mit deprotonierten, aber durch Kationen neutralisierten Silanolendungen. Dieses Produkt hat eine starke Tendenz zur Wasserabsorption, die in einer Expansion des Produktes resultiert [6, 73, 88]. Das sukzessive Eindringen der Hydroxidionen und Kationen in eine bereits von Q_3 - SiO_4 -Tetraedern bedeckte Oberfläche einer Silikatstruktur ist nach [76] schematisch in Abbildung 4.14 dargestellt.

Die Lösung der Siloxanbindungen und auch die Deprotonierung der Silanolendungen verbrauchen Hydroxidionen aus der Lösung. Eine Verringerung der Konzentration der Hydroxidionen ermöglicht eine weitere Dissoziation des Portlandits und somit einen Anstieg der Calciumionenkonzentration in der Porenlösung [73, 141]. Eine signifikante Calciumkonzentration in ausreichender Nähe zu den durch Kalium- oder Natriumionen neutralisierten Silanolgruppen ermöglicht die Substitution der Alkaliionen durch Calciumionen, wie in Gleichung 4.19 und schematisch auch in Abbildung 4.14 [115] dargestellt.

Ein Calciumion ist stets mit zwei Sauerstoffatomen verbunden, substituiert also prinzipiell zwei Alkaliionen [18, 76, 105].



Durch den Austausch einiger der Kalium- und Natriumionen entsteht ein Calcium-Alkali-Silikat-Produkt, der nicht expansionsfähig ist [24, 101, 117]. Die Alkaliionen sind nach der Substitution durch die Calciumionen wieder verfügbar für eine erneute Anlagerung an deprotonierte Silanolgruppen. Der Austausch der Ionen ist möglich, da die elektrostatische Energie der Bindungen zwischen den Alkaliionen und dem Sauerstoffatom geringer ist als zwischen den Calcium- und Sauerstoffatomen⁹ [76].

Die Reaktion der Hydroxidionen mit den Siloxanbindungen öffnet die Struktur des Festkörpers. Das ermöglicht den Hydroxidionen in die Struktur zu gelangen und verlagert damit auch den Reaktionsort an die Oberfläche im Inneren des Gesteinskorns. Die Hydroxidionen werden dabei zum Ladungsausgleich von Kationen aus der Porenlösung begleitet.

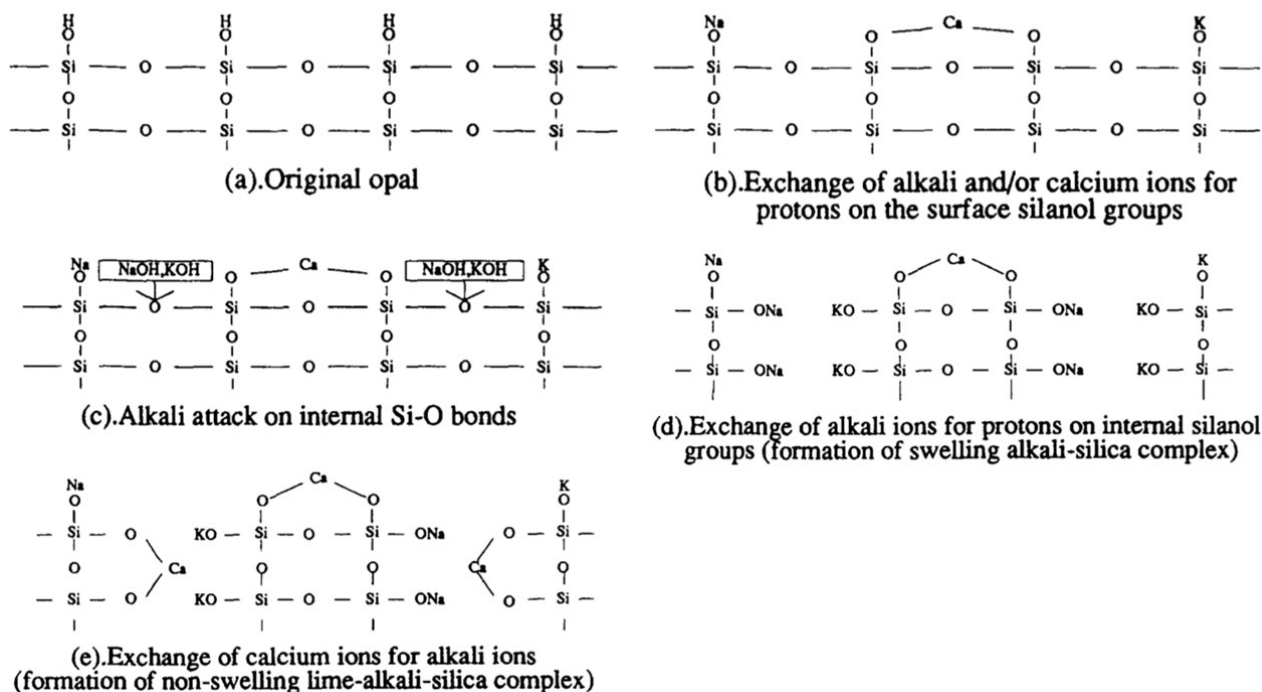


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Reaktion der Kationen mit der Silikatstruktur aus [76].

Dies sind aufgrund des kleineren Hydratationsradius¹⁰ überwiegend Kalium- und Natrium-, lediglich vereinzelt Calciumionen. Der Ionen- und Hydratationsradius der drei Kationen ist in Tabelle 4.8 aufgeführt [76]. Die Größe des Hydratationsradius ist proportional zur Wertigkeit des Ions und umge-

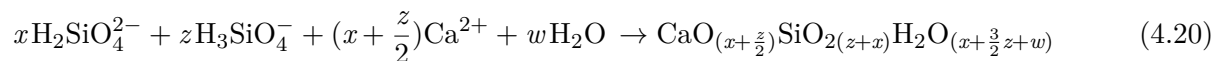
⁹Eine Bindung ist umso stärker, je mehr Energie bei der Bildung frei beziehungsweise bei der Lösung benötigt wird.
¹⁰Jedes Ion in wässriger Lösung ist von einer Schicht Wassermolekülen, einer Hydrathülle umgeben. Der Hydratationsradius beschreibt den Radius des Ions mit angelagerten Wassermolekülen.

kehrt proportional zum Durchmesser des Ions, da kleinere, höher geladene Ionen vergleichsweise mehr Wassermoleküle anziehen. Das sukzessive Vordringen der Kationen in das Innere der Struktur ist nach [76] schematisch ebenso in Abbildung 4.14 dargestellt.

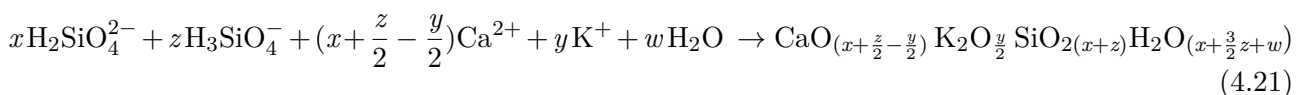
Tabelle 4.8: Ionen- und Hydratationsradius und Anzahl der angelagerten H₂O-Moleküle pro Ion [52, 76, 142].

Kation	Ionenradius in Å	Anzahl der H ₂ O-Moleküle pro Ion	Hydratationsradius in Å
K ⁺	1,68	5,4	3,1
Na ⁺	1,24	8,4	3,3
Ca ²⁺	1,20	24,0	4,2

Das Lösen aller vier Siloxanbindungen eines Q₄-SiO₄-Tetraeders gemäß des Schemas in Abbildung 4.2 setzt schließlich eine Monokieselsäure-Spezies (Q₀-SiO₄-Tetraeder) in die Porenlösung frei. Nicht nur die in der Gesteinskörnung enthaltenden Silikatstrukturen können mit den Alkalikationen und Calciumionen reagieren, sondern auch freie Kieselsäure-Spezies [132]. Die Reaktion mit Calcium ergibt nach Gleichung 4.20 Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (C-S-H-Phasen), deren Tendenz zum Quellen gering ist [143].



Die Reaktion mit den Alkalien ist in Gleichung 4.21 exemplarisch mit Kalium dargestellt und ergibt Calcium-Alkali-Silikat-Hydrat-Phasen (C-N/K-S-H-Phasen) [115]. Beide Reaktionen können auch im Inneren der Gesteinskörnung stattfinden.



Ein Gel, bestehend aus einzelnen Kolloiden, die nach Gleichung 4.21 gebildet werden, ist ein Nebenvalenzgel. Demnach erfolgt die Bindung der einzelnen Kolloide zu einer festen Phase nicht über kovalente Bindungen. In einem Gel nach Gleichung 4.21, durch das die bei einer AKR vorliegenden Quelldrücke erzeugt werden, sollten die Bindungen jedoch durch die Kationen vergleichsweise stark sein [112]. Daher erfolgt nach ILER die Bildung eines Gels im Zusammenhang mit der AKR nicht als ein Nebenvalenzgel nach Gleichung 4.21, sondern als Hauptvalenzgel. Der Gelbildung ist demnach eine Polymerisation der Monokieselsäure-Spezies vorangestellt. Diese ist möglich, wenn die Sättigungskonzentration der Siliciumionen lokal erreicht ist [131]. Die Struktur dieses Gels ist weniger dicht als der ursprüngliche Feststoff und an der Oberfläche lagern Kationen an [112].

4.3.2 Schadensmechanismus

Es existieren verschiedene Theorien zur Gelentstehung und Schadensbildung im Zusammenhang mit der AKR. Allerdings sind zwei Ansätze wiederkehrend in vielen dieser Theorien beschrieben. In einem

Ansatz wird ein vermehrter Materialfluss in das Innere des Gesteinskorns, im Vergleich zum Materialfluss als aus dem Korn heraus, für die Expansion verantwortlich gemacht. Diese Theorien basieren auf Diffusion mit und ohne einer semipermeablen Membran. In dem anderen Ansatz wird die Ausdehnung mit der Bildung und dem Quellen eines expansionsfähigen Produktes im Inneren des Gesteinskorns begründet. Die Ursache für den verstärkten Materialstrom in das Innere des Korns variieren in den verschiedenen Theorien, genauso wie der Bildungsmechanismus des expansionsfähigen Produktes. Alle Theorien teilen jedoch die initiale Lösung der Silikatstruktur durch Hydroxidionen, nach Abschnitt 4.2.2.

Weitere Theorien zum Schadensmechanismus basieren auf einem Sol-Gel-Mechanismus, einer Expansion durch strukturelle Veränderung der Gesteinskörnung aufgrund der Reaktion mit Hydroxidionen oder Kristallisationsdruck.

Die Vielzahl an Theorien resultiert zudem daraus, dass der Einfluss des Portlandits auf die Gelbildung und den Expansionsprozess noch nicht abschließend erforscht ist [18, 137, 143]. Es gibt Theorien, die der Anwesenheit des Portlandits eine die Expansion verstärkende Funktion zuweisen; in anderen wirken die Calciumionen hemmend auf die Expansion oder sie sind in wieder anderen Theorien lediglich notwendig für die Gelbildung ohne eine Verstärkung oder Minderung.

Deutlich ist jedoch die verstärkende Wirkung des Portlandits auf die Lösung der Silikatstruktur [137]. Demnach verringert die Reaktion der Calciumionen mit den gelösten Silikatspezies zu C-S-H-Phasen die Konzentration der Monokieselsäure-Spezies in der Porenlösung, und diese lösen sich folglich weiterhin aus dem Festkörper.

Auf eine differenzierte Auseinandersetzung der Wirkung der Calciumionen in der Porenlösung wird in dieser Arbeit jedoch verzichtet. Im Folgenden werden lediglich einige unterschiedliche Theorien der Prozesse zwischen Porenlösung und Gesteinskörnung vorgestellt.

Eine oft referenzierte und diskutierte Verschriftlichung des Expansionsmechanismus einer AKR erfolgte 1955 von POWERS und STEINOUR, die Versuche an Opal durchführten [21, 144]. Sie differenzierten zwischen einer AKR ohne und mit Potential zur Schädigung und berücksichtigten somit die Tatsache, dass eine fehlende Expansion nicht gleichzusetzen ist mit einer fehlenden Reaktion. In dieser Theorie erfolgt die Einteilung der Reaktion in „unschädlich“, also ohne Expansion, und „schädlich“ bezüglich des Alkali- und Calciumgehaltes der Lösung. Demnach resultiert ein hoher Alkali- und geringer Calciumanteil in einem expansionsfähigen Produkt, während ein hoher Calciumanteil die Dehnung inhibiert.

Anfänglich findet die Lösung der Siloxanbindungen überwiegend an der Oberfläche des Gesteinskorns statt. Da die Porenlösung bezüglich des Calciums gesättigt ist, reicht die Calciumkonzentration zum Austausch der Natrium- und Kaliumionen an der Oberfläche aus. Es bildet sich eine dünne Schicht aus einem nicht expansionsfähigem Calcium-Alkali-Silikat-Produkt um das Gesteinskorn. Diese Schicht trennt zwar das noch nicht reagierte Gesteinskorn von der Porenlösung, kann aber von den Alkali- und Hydroxidionen per Diffusion passiert werden. Innerhalb der Schicht reagieren die Ionen weiter mit dem Gesteinskorn zu einem expansionsfähigen Alkali-Silikat-Produkt, gemäß Gleichung 4.20 und 4.21.

Welches der beiden Produkte dominiert, wird durch das Verhältnis von Alkali- zu Calciumionen in der Porenlösung bestimmt. Wenn die Konzentration der Calciumionen in Relation zur Konzentration der Alkaliionen ausreichend hoch ist, diffundieren die Calciumionen schneller zu der Reaktion am Gesteinskorn und es wird das Calcium-Alkali-Silikat-Produkt gebildet. Eine vergleichsweise geringe Konzentration der Calciumionen führt zum expansionsfähigen Alkali-Silikat-Produkt.

Die Konzentration der Calciumionen bestimmt demnach, ob eine größere Menge des expansionsfähigen Produktes entsteht und damit eine „schädliche“ AKR vorliegt oder eine größere Menge des nicht expansionsfähigen Produktes. Nach der Theorie von POWERS und STEINOUR hat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ also eine hemmende Wirkung auf den Expansionsmechanismus, und eine „schädliche“ Reaktion ist erst ab einem Gehalt von mindestens 0,6 M.-% NaO_2 -Äquivalent im Zement möglich. In [74] wurde die Kategorisierung in „unschädlich“ und „schädlich“ mit dem Verhältnis 0,014 von Alkalikonzentration zur Konzentration der reaktiven Silikatstruktur präzisiert [74]. Der Expansionsmechanismus in dieser Theorie von POWERS und STEINOUR basiert auf Osmose, wie auch die Theorien von [19, 24, 73, 132, 139, 142, 145]

Der Ansatz zur Schadensbildung von POWERS und STEINOUR steht im Widerspruch zu einigen Versuchsergebnissen von CHATTERJI ET AL.. Daraufhin entwickelten diese 1986 eine neue Theorie, die fortwährend weiterentwickelt wurde [85, 116, 146–148]. Besonders die hemmende Wirkung der Calciumionen auf die Expansion in [21, 144] wurde angezweifelt und auch dessen Abwesenheit in expandierendem Gel widerlegt [149]. Darüber hinaus wurden Diskrepanzen in der Theorie von POWERS und STEINOUR bezüglich der Wirkung von sowohl Puzzolanen als auch Alkalisalzen in der Porenlösung thematisiert [146].

In der Theorie von CHATTERJI ET AL. wirken die Calciumionen in der Porenlösung förderlich auf die Expansion. Im ersten Schritt erreichen die Ionen die Oberfläche des Gesteinskorns gleichzeitig. Die darauf folgenden Reaktionen der Hydroxidionen mit dem Gesteinskorn nach Gleichung 4.4 und 4.5 resultieren in einer leichten Öffnung der Struktur und einem weiteren Vordringen der Hydroxidionen in das Gesteinskorn. Sie werden dabei allerdings bedingt durch den Ionenradius lediglich von Kalium- und Natriumionen begleitet. Es kommt sowohl zur Bildung von Alkali-Silikat-Produkten als auch zur Lösung verschiedener Kieselsäure-Spezies, die aus dem Gesteinskorn in die Porenlösung diffundieren. Die Diffusion sowohl der Kationen in das Innere des Kornes als auch der gelösten Kieselsäure-Spezies aus dem Gesteinskorn heraus steht nach CHATTERJI ET AL. in direktem Zusammenhang mit der Konzentration der Calciumionen in der Porenlösung. Eine hohe Calciumkonzentration führt zu einer verstärkten Diffusion des Materials in das Korn und hemmt den Transport der gelösten Gesteinskörnung aus dem Korn¹¹. Es kommt zur Expansion, wenn der Materialtransport in das Innere des Gesteinskorns signifikant größer ist als aus dem Korn heraus.

Die hemmende Wirkung der Puzzolane wird in dieser Theorie auf deren Verringerung der Hydroxid- und Calciumionen zurückgeführt, was den Materialtransport aus dem Korn verstärkt. Die Beobachtung, dass eine erhöhte Alkalisalzkonzentration förderlich auf die Expansion wirkt, wird durch die erhöhte Ionenstärke in der Porenlösung und damit einhergehende verringerte Anlagerung der Hy-

¹¹Eine geringe Calciumkonzentration wirkt reziprok.

droxidionen erklärt [148].

Auch SPRUNG und SYLLA weisen in ihrer Theorie zur Schadensentstehung von 1988 den Calciumionen eine das Schädigungspotential fördernde Bedeutung zu. Sie haben sich dem Schadensmechanismus für langsam und spät reagierende Gesteine gewidmet, deren Oberfläche nicht durchgehend mit reaktiven Mineralen bedeckt ist. Demnach kann sich, im Gegensatz zur Theorie von CHATTERJI ET AL., eine als semipermeable Membran wirkende Schicht nicht vollständig um das Gesteinskorn entwickeln. Zu diesen dichten und spröden Gesteinskörnungen zählen Grauwacke, Quarzit, dichter Flint und Quarzporphyr.

Nach [145] wird der Materialtransport in das Korn als maßgeblich schadensfördernd angesehen. Zunächst finden jedoch lediglich an der Oberfläche der Gesteinskörnung die Reaktionen nach Gleichungen 4.4 und 4.19 statt. Es entsteht das nicht expansionsfähige, aber feste Calcium-Alkali-Silikat-Produkt. Trotzdem ist die Diffusion von Alkaliionen und Wasser in das Innere des Gesteinskorns möglich. Die Alkaliionen reagieren im Inneren der Struktur zu Alkali-Silikat-Produkten, an die Wasser anlagert. Durch diese Prozesse wird der Druck im Inneren des Gesteinskorns erhöht. Nach dem Erreichen der Zugfestigkeit des Materials reißt das Korn nach der Theorie explosionsartig. Für das Überschreiten der Zugfestigkeit ist allerdings bereits eine geringe Menge Gel ausreichend. Dementsprechend ist in den Rissen initial auch nur eine geringe Menge des gebildeten Gels vorhanden [4]. Die Menge des Gels steigt aber mit fortschreitender Reaktion innerhalb der Risse an, da nun Alkaliionen und Wasser ungehindert zur reaktiven Gesteinskörnung vordringen können.

Die Diffusion der Alkaliionen und des Wassers in das Korninnere und die darauf folgenden Reaktionen erfolgen auch ohne Calcium-Alkali-Silikat-Produkte um das Gesteinskorn. Allerdings verhindert das Fehlen dieses Produktes den Druckaufbau und somit auch eine Rissbildung im Gesteinskorn.

Die Calciumionen wirken sich in dieser Theorie also wie in [146] fördernd auf das Schadenspotential der AKR aus und sind initial notwendig für die Gelbildung.

Die Theorien von POWERS und STEINOUR sowie CHATTERJI wurden im Jahr 1991 von WANG und GILLOT weiterentwickelt und miteinander verknüpft [76]. Auch in dieser Theorie wird von einer initialen Reaktion an der Oberfläche des Gesteinskorn zu einem nicht expansionsfähigen Calcium-Alkali-Silikat-Produkte, der daraus resultierenden leichten Öffnung der Struktur und Bildung eines expansionsfähigen Alkali-Silikat-Produktes, ausgegangen. Übereinstimmend mit POWERS und STEINOUR entsteht um das Gesteinskorn ein Reaktionsrand, der das noch nicht reagierte Gesteinskorn von der Porenlösung trennt. Allerdings sind sowohl die Breite dieser Schicht als auch die Konzentration der Ionen innerhalb der Schicht variabel. Durch die fortschreitende Lösung der Siloxanbindungen und anschließender Neutralisation der Endungen expandiert die Schicht beständig in das Innere des Gesteinskorns. Somit kann der Reaktionsrand als Reaktionszone zwischen Gesteinskörnung und Zementpaste gesehen werden, wie auch in [72, 141] postuliert wird. ICHIKAWA konnte in mikroskopischen Untersuchungen von AKR betroffenen Gesteinskörnern den Reaktionsrand als glatten Bereich am äußeren Rand der Gesteinskörnung identifizieren. Auch nach [73] wirkt der Reaktionsrand als semipermeable Membran und ist zudem dichter als der umgebende Zement oder das Innere des Aggregates.

Nach [76] und [141] werden am äußeren Rand der Schicht die Alkalikationen durch Calciumionen ausgetauscht. Demnach ist in diesem Bereich die Konzentration der Calciumionen bezüglich der gesamten

Schicht am größten und das gebildete Produkt nicht expansionsfähig. Die Konzentration der Natrium- und Kaliumionen hingegen ist in der Mitte des Reaktionsrandes am höchsten.

Das Vorliegen einer unschädlichen AKR basiert also, wie bei POWERS und STEINOUR, auf der Menge des nicht expansionsfähigen Produktes, also auf dem Austausch der Alkalikationen durch Calciumionen. Allerdings beruht das Potential des Austauschs nach WANG und GILLIOT nicht nur auf der Konzentration der Calciumionen in der Lösung, sondern in Anlehnung an die Theorie von CHATTERJI *et al.* auch auf den unterschiedlichen Konzentrationen, Diffusionsgeschwindigkeiten und Ionenradien der Substituenten.

Für eine schädliche AKR müssen nach [76] Calciumionen in der Lösung vorliegen, da diese die Diffusionsvorgänge steuern. Allerdings steigt mit steigender Konzentration der Alkalien im Vergleich zu der Konzentration der Calciumionen auch das Potential der AKR.

Die Verringerung der Alkalikonzentration in der Porenlösung durch die Reaktion mit der Gesteinskörnung hingegen kann die Bildung des expansionsfähigen Produktes reduzieren, da die Verringerung der Alkalikationen sich reziprok auf die Konzentration der Calciumionen¹² auswirkt [73]. Wenn allerdings nur eine geringfügige Menge Alkaliionen verbraucht wird, weil die Partikeloberfläche vergleichsweise klein ist oder deren Konzentration initial bereits ausreichend groß war, kann der Anstieg der Calciumkonzentration für einen schadenshemmenden Austausch der Kationen zu gering sein. Anders ausgedrückt: reaktive Gesteinskörnungen mit sehr kleinen Korndurchmessern führen nicht zu einer „schädlichen“ AKR, da sie bereits vollständig zu einem Alkali-Silikat-Produkt reagiert sind, bevor sich ein Reaktionsrand bilden konnte [73].

Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Stoffes in einem unveränderlichen System ist bei gleicher Wegstrecke lediglich von der Konzentration des Stoffes abhängig. Da die Löslichkeit der Natrium- und Kaliumhydroxide signifikant größer ist als von Calcium¹³, ist auch deren durch die Diffusion transportierte Stoffmenge größer. Die Alkali-Ionen erreichen aufgrund ihres geringeren Hydratisierungsradius schneller die Oberfläche des Gesteinskorns, sodass die Reaktion früher beginnt. Des Weiteren können die Alkali-Ionen zudem aufgrund ihres geringeren Hydratationsradius auch tiefer in die Struktur eindringen. Letzteres passt zu den Untersuchungen von KNUDSEN, die ergaben, dass das Alkali-Silikat-Gel innerhalb reaktiver Partikel eine geringere Calciumkonzentration enthält als das Gel in den Rissen an der Oberfläche des Partikels [150].

In [23, 151] wird der Unterschied der Expansion durch Quelldruck und osmotischen Druck diskutiert und als Ergebnis ein Unterschied beider Expansionsgrundlagen ausgeschlossen. Die Differenzierung wird als rein formell angesehen. Demnach ist der Grund für eine Ansammlung des Wassers im Gel ein Unterschied in der freien Energie zwischen dem Gel und der Porenlösung, der auch ohne semipermeable Membran existiert. Das Gel reicht aus um zwei Gebiete mit unterschiedlichem chemischen Potential zu bilden. Allerdings kann der Zementleim trotzdem als semipermeable Membran dienen.

In allen bisherigen Theorien basiert die Gelbildung auf der Diffusion von Calcium- und Alkaliionen zum Gesteinskorn. In [150] wurden quantitative Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung von Alkali-Silikat-Gelen durchgeführt. Die Ergebnisse ergaben, dass die Konzentration der Alkaliionen

¹²Eine geringere Alkalikonzentration resultiert in weiterer Lösung von Portlandit.

¹³In Wasser bei 0 °C: NaOH: 420 g L⁻¹, KOH: 1070 g L⁻¹ und Ca(OH)₂: 1,85 g L⁻¹ [76].

im gebildeten Gel dem 25- bis 50-fachen der Konzentration im Zement entspricht. Auch Untersuchungen zur Konzentration der Calciumionen zeigten, dass diese in reaktiven Körnern um ein Vielfaches mehr enthalten sind als in der Porenlösung selbst [150]. Demnach bewegen sich die Alkalien nach den bisherigen Theorien zur Schadensentwicklung entgegen eines Konzentrationsgefälles zu den Gesteinskörnern. Dies steht im Widerspruch zur Diffusion als Ionen-transport. Um diesen Widerspruch bezüglich des Schädigungsmechanismus zu berücksichtigen, wurde von verschiedenen Autoren die Doppelschicht-Theorie herangezogen [148, 152, 153]. Mit der Doppelschicht-Theorie wird die Ionenbewegung gegen das Konzentrationsgefälle durch die Wechselwirkungen der Oberflächenladung der Gesteinskörnung mit den Kationen in der Lösung begründet.

Demnach wurde in [148] die ursprüngliche Theorie von CHATTERJI ET AL. unter Berücksichtigung der Ergebnisse von [76] und [153] weiterentwickelt. In [153] wurde die elektrostatische Abstoßung der Gesteinskörner in Verbindung mit der Gelbildung gebracht. Allerdings wurden für die Untersuchungen von RODRIGUES ungünstige Annahmen wie ein Abstand von 10 nm zwischen den Gesteinskörnern und das Fehlen von Calciumionen in unmittelbarer Nähe des Kornes getroffen.

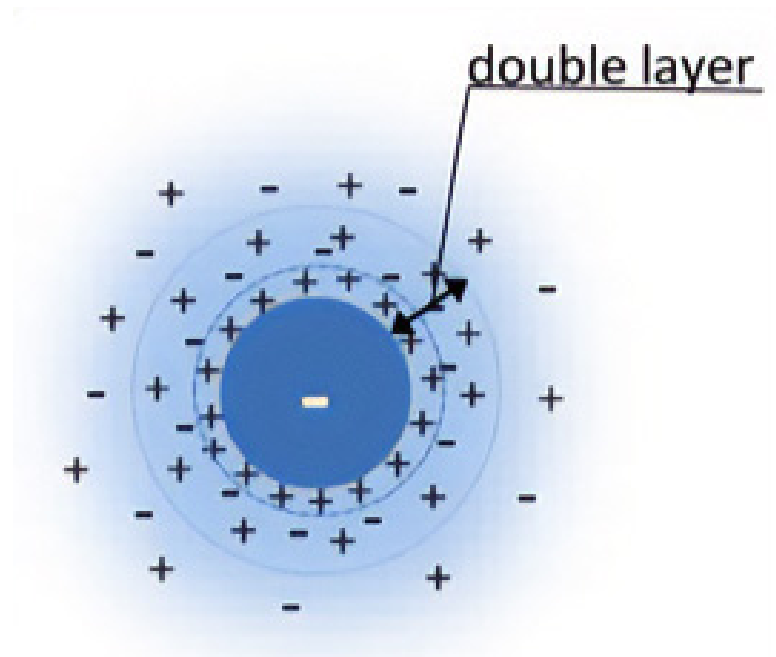


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung einer Doppelschicht um ein Ion nach [22].

Die neue Theorie aus [148] entspricht weitestgehend dem ursprünglich postulierten oben erwähnten Schadensmechanismus aus [147]. Die Bewegung der Ionen entgegen der Konzentration und auch die Verstärkung der Reaktion durch eine höhere Ionenkonzentration in der Porenlösung wird allerdings nun durch die Oberflächenladung der Partikel erklärt. Eine Darstellung der Reaktionen zwischen der Oberfläche und basischen Umgebungslösung sowie der Abhängigkeit der Oberflächenladung eines Gesteinskorns vom pH-Wert erfolgten bereits ausführlich in Abschnitt 4.2.3. Der Kern der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Ergebnisse ist der Umstand, dass der hohe pH-Wert der Porenlösung eine negative Oberflächenladung der Gesteinskörnung erzeugt. Dies trifft auch auf die bereits gebildeten C-S-H-

Phasen in der Porenlösung zu.

Die negative Oberflächenladung zieht Kationen zum Ladungsausgleich an, die sich in einer Doppelschicht um den Partikel ansammeln. Die lokale Konzentration der Kationen am Gesteinskorn kann dadurch die Konzentration in der Porenlösung weit übersteigen. Durch die Anlagerung in der Doppelschicht gelangen die Kationen mit den Hydroxidionen in das Innere des Kornes. Die Stärke der Anziehung der Doppelschicht ist proportional zu dessen Schichtbreite, die wiederum proportional zur Oberflächenladung ist. Messungen der Ladungsdichte auf der Oberfläche der Gesteinskörnung und von C-S-H-Phasen in basischer Umgebungslösung ergaben eine um ein Vielfaches größere Ladungsdichte der Oberfläche der Gesteinskörnung, im Vergleich zu der Umgebungslösung. Demnach werden von der Doppelschicht um die Gesteinskörnung mehr und schneller Kationen angezogen.

Neben der Schichtdicke wirkt zudem die Ionenkonzentration der umgebenden Lösung proportional auf die Stärke der Anziehung. Dies erklärt den verstärkenden Effekt von Alkalisalzen aus der Porenlösung auf die Gelbildung. Mit geringem Alkaligehalt im Zement reagiert das Portlandit nach Gleichung 4.20 an der Oberfläche der Gesteinskörnung zu dichten C-S-H-Phasen [23]. Für weitere Reaktionen mit der Gesteinskörnung müssten die Calciumionen durch die C-S-H-Phasen zum Inneren des Kornes diffundieren, was aufgrund der Ionengröße und der niedrigen Konzentration der Calciumionen um die C-S-H-Phasen, resultierend aus deren geringer Oberflächenladung, kaum möglich ist.

Eine Erhöhung der Alkalikonzentration in der Porenlösung bedingt einen Anstieg der Oberflächenladung des Silikatgesteins. In der Doppelschicht sammeln sich nun vermehrt auch Natrium- und Kaliumionen, wodurch die C-S-H-Phasen um die Körner weniger dicht werden. Dies ermöglicht den Natrium- und Kaliumionen sowie Wassermolekülen die Diffusion ins Korninnere für die Reaktion mit der Silikatstruktur. Der Druck im Gesteinskorn baut sich schließlich auf, weil durch das Wachstum der C-S-H-Phasen an der Kornoberfläche die Diffusion der Reaktionsprodukte aus dem Gesteinskorn in die Porenlösung verhindert wird. Das ist allerdings nur möglich, solange die Calciumkonzentration ausreichend hoch ist [148].

Die Doppelschicht-Theorie kann nicht nur für die Erklärung der Ionenbewegung entgegen einem Konzentrationsgefälle und einem daraus resultierenden Materialflusses in das Innere der Gesteinskörnung verwendet werden. In [75, 152] wird ausdrücklich die Expansion mit der Doppelschicht-Theorie begründet. Demnach unterliegen die gelösten Partikel aus der Gesteinskörnung einem Sol-Gel-Mechanismus. Monomere Kieselsäure liegt nur bei geringer Konzentration in Lösung vor. Steigt die Konzentration, polymerisiert die Monokieselsäure zu Kolloiden, die eine elektrische Doppelschicht aufweisen. In der Doppelschicht lagern zunächst die kleineren Natrium- und Kaliumionen und nach Substitution auch Calciumionen an. Die Doppelschicht wird in eine äußere diffuse Schicht, in dem neben den anlagern den Ionen auch Wassermoleküle enthalten sind, und die innere Schicht, in der keine Wassermoleküle enthalten sind, unterteilt. Steigt die Konzentration in der Lösung, wird die diffuse Schicht komprimiert und die Oberflächenladung der Partikel lediglich durch die innere Schicht, und somit weniger, abgeschirmt [154]. Die Partikel kommen einander näher, sodass Van-der-Waals-Kräfte die Abstoßungen übertreffen und die Partikel ein Gel bilden, das Wassermoleküle absorbiert und so expandiert [75, 154]. Die Verfügbarkeit des Wasser ist zunächst durch die Porenstruktur des Betons eingeschränkt. Allerdings erleichtern die fortschreitenden Reaktionen und Ausdehnung des Gels den Kontakt zu Was-

ser erheblich. In [118] wird diese Theorie bezüglich der Wirkung verschiedener Zusatzmittel auf die Expansion untersucht. Das Ergebnis ist eine stark negative Korrelation zwischen der Ausdehnung des Gels und dem Anteil der zweiwertigen Ionen in der Doppelschicht. Der Ansatz, die Doppelschicht-Theorie zur Beschreibung der Expansion zu wählen, steht allerdings im Widerspruch zur eingangs erwähnten Forderung von ILER, dass die Expansion im Rahmen einer AKR nicht aus einem Nebenvalenzgel resultieren kann.

Trotz der im Laufe der Zeit diversen Anpassungen der Theorien, sowohl bezüglich des Schadensmechanismus durch Materialtransport als auch durch Quellen dank der Adsorption von Wasser, sahen GARCIA-DIAS ET AL. nicht lösbare Widersprüche zu den experimentellen Ergebnissen. Auf der Grundlage von Volumenuntersuchungen an Flintsteinen postulierten sie einen neuen Ansatz zur Schadensentstehung durch eine AKR, der keiner der bisher thematisierten Kategorien zuzuordnen ist [105].

In diesem Ansatz ist der Schadensmechanismus in vier Phasen einzuteilen. In der ersten Phase werden zunächst durch die wiederholte Reaktion der Hydroxidionen mit der Struktur nach Gleichung 4.4 und 4.5 Monokieselsäure-Spezies, Q_0 -Si aus der Gesteinskörnung gelöst. Diese reagieren mit den Kationen in der Lösung zu C-S-H- und C-N/K-S-H-Produkten wie in Gleichung 4.20 und 4.21 dargestellt. Währenddessen ist das Volumen der Struktur konstant.

Die zweite Phase ist gekennzeichnet durch eine deutlich langsamere Lösung der Monokieselsäure aus der Gesteinskörnung. Dieses wird in [105] mit der überwiegenden Bildung von Q_3 -SiO₄-Tetraedern aus Q_4 -SiO₄-Tetraedern gegenüber der Bildung von Q_0 -SiO₄-Tetraedern, also Lösung der Monokieselsäure aus der Struktur begründet. Die Transformation von Q_4 -SiO₄-Tetraedern zu Q_3 -SiO₄-Tetraedern durch das Trennen einer Siloxanbindung nach Gleichung 4.4 ist expansiv, was bereits im Jahr 2000 in [115] postuliert wurde. Dieser Expansion schreiben GARCIA-DIAS ET AL. die initiale Rissbildung der Gesteinskörnung zu. Das Porenvolumen der Gesteinskörnung steigt in dieser Phase auf das bis zu fünffache an. Sowohl die Lösung in der Silikatstruktur als auch die Bildung der C-S-H- und C-N/K-S-H-Produkte finden fortlaufend statt.

In der dritten Phase wird erneut vermehrt Monokieselsäure-Spezies gelöst, die wie in Phase 1 C-S-H- und C-K/N-S-H-Produkte bilden. Beide Produkte füllen die durch die Expansion entstandenen Risse. Die letzte Phase ist schließlich durch eine leichte Verringerung des Porenvolumens gekennzeichnet. Diese resultiert aus einer verstärkten Anlagerung der C-S-H- und C-K/N-S-H-Produkte, die der Expansion des Porenvolumens durch die Reaktion der Q_4 -SiO₄-Tetraeder zu Q_3 -SiO₄-Tetraedern entgegensteht.

Das Schädigungspotential in diesem Ansatz basiert auf einer dominierenden Umwandlung der Q_4 -SiO₄-Tetraeder im Vergleich zu der Lösung von Q_0 -SiO₄-Tetraedern. Auch in GARCIA-DIAS ET AL. bilden die C-S-H- und C-K/N-S-H-Produkte eine Diffusionsbarriere [141], welche das Schädigungspotential beeinflusst. Der limitierende Faktor der ersten Phase wird in der Verfügbarkeit der Alkali- und Hydroxidionen gesehen. Der limitierende Faktor für die Anlagerung der C-S-H- und C-K/N-S-H-Produkte, also Phase 2, ist die Diffusion der Kieselsäure-Spezies. Die Diffusionsbarriere durch gebildete C-S-H- und C-K/N-S-H-Produkte, die die Diffusion in das Innere des Kornes weniger einschränkt als aus dem Korn heraus, ist vergleichbar mit einem Reaktionsrand anderer Theorien.

In Untersuchungen mit unterschiedlichen künstlich hergestellten AKR-Produkten von GIEBSON wurde der Expansionsmechanismus während einer AKR und die Gemeinsamkeiten des Produkts mit einem Kolloid beleuchtet [155]. Es konnten dem Produkt kolloide Eigenschaften zugewiesen werden und ein Schema für einen Expansionsmechanismus erstellt werden.

Zunächst existiert ein Konzentrationsgefälle zwischen der Porenlösung und dem wassergesättigten Gesteinskorn. Dies führt zur Diffusion von überwiegend Kalium-, Natrium- und Hydroxidionen in das Innere des Gesteinskorns. Dort beginnen die Hydroxidionen die Siloxanbindungen zu lösen. Dabei werden Hydroxidionen verbraucht und es entstehen negativ geladene Silanolendungen. Nach anhaltender Reaktion der Hydroxidionen mit den Siloxanbindungen wird Kieselsäure oder dessen Anion frei und es entsteht ein weiterer Konzentrationsgradient zwischen der Porenlösung und dem Inneren des Gesteinskorns. Anfänglich liegen lediglich Monokieselsäure-Spezies vor, die aus dem Korn heraus diffundieren können. Allerdings führt die vermehrte Lösung der Kieselsäure zu deren Polymerisation und schließlich zur Bildung kolloidaler Partikel. Im Laufe der Reaktion nimmt die Anzahl der Kieselsäure-Spezies und die Größe der Partikel zu, bis sie die Größe der Poren, 3 - 100 nm überschreiten und dann das Korn nicht mehr verlassen können.

Da die Alkaliionen aus der Porenlösung weiterhin die Kieselsäure-Spezies im Inneren des Korn neutralisieren, diffundieren sie weiterhin und verstärkt ins Korn. Es entsteht neben einem weiteren Konzentrationsgradienten zwischen Korn und Porenlösung auch eine elektrochemische Potentialdifferenz. Diese resultiert im Strömen des Wassers in das Innere des Korn, da dort das chemische Potential des Wassers geringer ist. Dies führt zu einem hydrostatischen Druck im Inneren des Korn [155]. So basiert diese Theorie auf Osmose und der Bewegung entgegen einer Diffusion, allerdings ohne die klassische semipermeable Membran.

Viele weitere Untersuchungen ergänzen und erweitern die bisher diskutierten Theorien, wie die Theorie des Kristallisationsdrucks [101, 117, 156], die als Ursache der Expansion die Diffusion gelöster Kieselsäure-Spezies in die Zementpaste und das dortigen Wachstum von C-K/N-S-H-Phasen sieht. Oder die Theorie von BAZANT ET AL., die im Widerspruch zu den meisten anderen Theorien die initiale Expansion nicht im Inneren der Gesteinskörnung sieht [72]. In dieser Theorie gilt als Ursprung des expandierenden Produktes eine Zwischenschicht zwischen Gesteinskörnung und Zementpaste. Diese dehnt sich durch Wasseraufnahme zunächst lediglich in die unmittelbar erreichbaren Mikroporen des Zementsteins aus. Wenn diese gefüllt sind, führt weitere Expansion zwischen Zementmatrix und Gesteinskorn zum Reißen der Struktur [72]. In beiden Theorien führt die Expansion des Produktes nicht zum Reißen der Gesteinskörnung, sondern zu der Zerstörung der Zementmatrix, was allerdings vielen experimentellen Ergebnissen widerspricht.

Tatsächlich beinhaltet jedoch die überwiegende Mehrheit der verschiedenen Theorien der hier vorgestellten Ansätze die Expansion innerhalb der Gesteinskörnung aus den thematisierten Gründen. Allerdings geben diese Theorien bisher auch in Summe lediglich eine vereinfachte Darstellung der Prozesse zwischen Porenlösung und Gesteinskörnung, die während einer AKR ablaufen, wieder. Zwar ist der Lösungsprozess überall einheitlich beschrieben, aber die Wirkung des Portlandits, zusätzlichen Alkalisalzen oder Puzzolanen, die Ursache des Quelldrucks und auch das treibende Potential

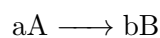
der Ionenbewegung sind, wird nicht ausreichend und damit abschließend geklärt. Des Weiteren fehlen interdisziplinäre Überlegungen, die die Thermodynamik und chemischen Potentiale ausreichend berücksichtigen. Es mangelt an einer Beschreibung der Vorgänge, die eine Vorhersage erlaubt, unter welchen Bedingungen, welche Gesteinskörnung ein expansionsfähiges Produkt bildet und die chemische Zusammensetzung, Struktur und Expansionsbedingungen dieses Produktes enthält.

5 Reaktionskinetik

5.1 Reaktionskinetische Grundlagen

Der Lösungsmechanismus silikatischer Minerale wird in der Literatur nicht nur im Fachbereich der Bauchemie, sondern auch in der Kristallographie, der Mineralogie, der allgemeinen Chemie, der Silikatchemie, der Geochemie und im Bereich der Quantenchemie untersucht. Die Approximation der Konzentrationsveränderungen bedient sich zudem Methoden aus der Statistik und Numerik. Durch die thermodynamische Betrachtung einer Reaktion wird unter Berücksichtigung der Gibbs-Energie ein zeitlich unveränderlicher Gleichgewichtszustand, das energetisch stabilste Produkt der Reaktion, ermittelt [157]. Das Resultat wird durch die Reaktionskonstante K quantifiziert, die die Dominanz einer Richtung der Reaktion darstellt, wie in Abschnitt 4.2.2 erläutert [158].

Die kinetische Untersuchung einer Reaktion hingegen befasst sich mit dem zeitlichen Ablauf und Mechanismus einer Reaktion und ermöglicht es, die zeitliche Veränderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer mathematisch darzustellen. Dabei werden die Prozesse im Nichtgleichgewicht beschrieben. Allerdings ist für die Darstellung die Kenntnis über den Reaktionsweg notwendig. Dieser ist oft mehrschrittig und führt nur selten gemäß der Brutto-Reaktionsgleichung direkt von den Edukten zu den Produkten einer Reaktion. Deshalb wird für die kinetische Betrachtung eines komplexen Reaktionsprozesses dieser in einzelne elementare Reaktionen zerlegt, welche dem Reaktionsmechanismus der geringsten zu überwindenden Energiebarriere, der Aktivierungsenergie E_A folgen. Die vollständige kinetische Betrachtung einer Reaktion setzt sich schließlich aus dem jeweiligem Reaktionsmechanismus der Teilprozesse und der Reaktionsgeschwindigkeit zusammen. Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist definiert als die Veränderung der Konzentration eines Eduktes N innerhalb eines Zeitintervalls Δt . Die Geschwindigkeit der Reaktion:



ist also die Verringerung der Konzentration von A pro Zeiteinheit, jeweils gewichtet um die stöchiometrischen Faktoren a und b. Um eine eindeutige Beschreibung zu erhalten, wird die Stoffmenge des Reaktionsteilnehmers durch den stöchiometrischen Vorfaktor a der Reaktionsgleichung dividiert, wie in Gleichung 5.1 dargestellt. Die Geschwindigkeit der Reaktion kann von der Konzentration der Reaktanten beeinflusst werden. Diese Abhängigkeit kann durchaus komplex sein und bestimmt den Mechanismus der Reaktion. In Gleichung 5.1 wird die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich von der Konzentration des Eduktes A bedingt. In anderen Reaktionsmechanismen ist die Geschwindigkeit das

mathematische Produkt zwischen einer Geschwindigkeitskonstanten k und den individuell mit Exponenten gewichteten Konzentrationen der Edukte.

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = k[A]^a \quad (5.1)$$

Die Konzentration $[A]$ zum Zeitpunkt t aus Gleichung 5.1 wird mit $a = 1$ nach Separation der Variablen und Integration mit Gleichung 5.2 ermittelt.

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-kt} \quad (5.2)$$

Die Reaktionskonstante k steht weiter über die Arrhenius-Gleichung mit der Aktivierungsenergie E_a der Reaktion in Relation.

$$k = F e^{-E_a/RT} \quad (5.3)$$

F ist der Frequenzfaktor in s^{-1} , der angibt, mit welcher Frequenz die Aktivierungsenergie überschritten wird. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. Damit eine Reaktion stattfindet, muss zunächst die Aktivierungsenergie E_a aufgebracht werden. Das bedeutet, dass sich nicht nur der Reaktionsmechanismus und die Konzentration der Edukte in der zeitlichen Veränderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer widerspiegeln, sondern auch die Temperatur und alle Faktoren, die die Aktivierungsenergie oder den Frequenzfaktor beeinflussen [22].

Reaktionen mit einer deutlich dominierenden Reaktionsrichtung werden in Reaktionen nullter, erster, zweiter oder höherer Ordnung unterteilt. Die Reaktionsordnung entspricht der Summe der Exponenten der miteinander multiplizierten Stoffkonzentrationen des in Gleichung 5.1 dargestellten Zusammenhanges¹.

Die Reaktionsordnung ist nicht gleichzusetzen mit der Molekularität einer Reaktion, die angibt, wie viele Teile an einem elementaren Schritt beteiligt sind². Die Reaktionsordnung und die Molekularität einer Reaktion stimmen nur bei einfachen Reaktionen überein. Komplizierte Reaktionen setzen sich aus diversen Teilreaktionen niederer Molekularität zusammen. Für die Gesamtreaktion erfolgt dann oft eine komplizierte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Zwischen der stöchiometrischen Brutto-Gleichung einer Reaktion und der Reaktionsordnung muss also kein Zusammenhang bestehen, und es können auch gebrochene Reaktionsordnungen existieren. So sind heterogene Reaktionen definitionsgemäß bimolekulare Reaktionen zwischen dem Feststoff und dem Lösungsmittel. Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit oft unabhängig von der Konzentration des Lösungsmittels und die Reaktion damit trotzdem monomolekular. Dies trifft auch auf die Reaktion eines silikatischen Festkörpers in ausreichend Lösungsmittel zu. Die überwiegend vorherrschenden elementaren Reaktionsmechanismen und deren kinetische Beschreibung sind in Tabelle 5.1 dargestellt [159, 160]. Der Reaktionsmechanismus stellt also dar, durch welche Konzentrationsänderungen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird.

¹In Gleichung 5.1 wirkt lediglich die Konzentration des Stoffes A mit dem Exponenten a auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Für $a = 1$ stellen die Gleichungen 5.1 und 5.2 demnach eine Reaktion erster Ordnung dar.

²Reagiert Edukt A zu den Produkten B und C , handelt es sich um eine monomolekulare Reaktion; reagieren die Edukte A und B zu den Edukten C und D , handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion.

Tabelle 5.1: Reaktionen und deren Geschwindigkeit mit der Stoffkonzentration N des Eduktes und $[C] = [D] = [X]$ [160].

Ordnung	Reaktionsgleichung	Geschwindigkeitsgesetz	Reaktionsgeschwindigkeit
0	$A \longrightarrow B$	$\frac{dN}{dt} = -k$	$[A] = [A_0] - k_0t$
1	$A \longrightarrow B + C$	$\frac{dN}{dt} = -k[A]$	$[A] = [A_0] \cdot e^{-k_1t}$
2	$A + B \longrightarrow C + D$	$\frac{dN}{dt} = -k[A][B]$	$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - [X])}{[A]_0([B]_0 - [X])} = k_2t$

Diese theoretische Einteilung gelangt an ihre Grenzen, wenn auch eine Rückreaktion im signifikanten Maße stattfindet, wie dargestellt in 5.4.



Die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion wird über die Verringerung der Konzentration der Pro- und Edukte bestimmt:

$$r_H = k_H[A]^a[B]^b \quad (5.5)$$

$$r_R = k_R[C]^c[D]^d. \quad (5.6)$$

Im Gleichgewichtszustand der Reaktion ergibt sich der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen und kinetischen Betrachtung der Reaktionsgleichung [157]. Es gilt folgender Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante K und den Reaktionsgeschwindigkeiten r_H und r_R :

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_H}{k_R}. \quad (5.7)$$

Weitere Reaktionsmechanismen sind Folge-, Parallel- und Substitutions-Reaktionen, die im Folgenden aber nicht weiter vertieft werden³.

5.2 Reaktionskinetik der Depolymerisation von SiO₂

In der Praxis gibt es zwei Herangehensweisen, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln. Zunächst wird bei der Lösung von Mineralen die Lösungsrate einer Gesamtreaktion durch den Anstieg der Konzentration des Produktes bestimmt [161]. Oft werden die Konzentrationen allerdings in offenen Strömungssystemen gemessen. Dadurch wird eine Wiederanlagerung der gelösten Spezies verhindert und somit auch deren Berücksichtigung in der Beschreibung der Kinetik [161]. Damit die Vernachlässigung dieses Einflusses realitätsnah ist, werden Untersuchungen zur Ermittlung der Lösungsgeschwindigkeit überwiegend mit einer Konzentration des Festkörpers weit unterhalb des Lösungsgleichgewichtes

³Eine ausführliche Beschreibung ist in [158–160] nachzulesen.

durchgeführt.

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik werden dann die einzelnen elementaren Reaktionsmechanismen theoretisch aufgestellt, beschrieben und mathematisch modelliert. Die mathematische Modellierung dieser Prozesse wird mit den experimentellen Daten abgeglichen und sollte möglichst deckungsgleich sein. Die andere Variante ist die direkte Modellierung der experimentellen Daten. Die ermittelten empirischen Funktionen werden in der Retrospektive durch Reaktionsmechanismen erklärt. Allerdings ermöglicht die Reaktionsordnung der Brutto-Reaktion keinen eindeutigen Rückschluss auf den tatsächlichen Verlauf der Reaktion, da unterschiedliche Teilreaktionen zu identischen Ordnungen der Gesamtreaktion führen können. Demnach sind auch für die Approximation der Funktionen Annahmen für die Modellfunktion und Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus und die Einflussfaktoren notwendig.

Eine ermittelte Reaktionskinetik ist zudem nur allgemeingültig, wenn sie alle die Reaktion beeinflussenden Randbedingungen berücksichtigt. Oft erfordert eine Veränderung der Randbedingungen eine Anpassung der Reaktionskinetik und erneute Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten. Die Untersuchungen zur Ermittlung der Reaktionskinetik von Silikatgestein fanden zunächst überwiegend am Lösungsprozess von Quarz in neutralem Wasser bei normalen Druckverhältnissen, Raumtemperatur und weit entfernt vom Lösungsgleichgewicht statt. Sukzessive wurden dann die Randbedingungen verändert, um den jeweiligen Einfluss auf die Reaktionskinetik zu ermitteln. Neben der Konzentration und der elementaren Zusammensetzung des Festkörpers und der Konzentration der bereits gelösten Spezies konnten experimentell folgenden Einflussfaktoren Auswirkungen auf die Lösungsrate zugewiesen werden:

1. dem pH-Wert des Lösungsmittels [108, 162–165]
2. der Temperatur des Lösungsmittels [129, 163, 166]
3. dem Ionengehalt des Lösungsmittels [127, 162, 167]
4. der Kristallmorphologie des Festkörpers [125, 129, 164, 166–168]
5. der Mineralogie des Festkörpers [163, 169]
6. der Oberfläche des Festkörpers [107, 129, 170].

An der Oberfläche einer Silikatstruktur können die Siliciumatome, wie im Abschnitt 4.2.1 erläutert, theoretisch Q_1 bis Q_4 verknüpft sein. Die Notwendigkeit eines größeren Energie- und Zeitbedarfs für das Lösen von Siliciumatomen mit einer größeren Anzahl von Siloxanverbindungen ist unmittelbar evident [22]. Dies wird verstärkt durch die Tatsache, dass die Aktivierungsenergie, die überwunden werden muss, um eine Siloxanbindung eines Siliciumtetraeders mit geringem Verknüpfungsgrad zu weiteren Siliciumtetraedern, kleiner ist als die eines Siliciumatoms, das insgesamt mit mehr Siliciumtetraedern verknüpft ist [108, 171].

Der Verknüpfungsgrad der Tetraeder resultiert, neben der Auswirkung auf die Aktivierungsenergie für das Brechen einzelner Brückenbindungen, auch in einer unterschiedlichen Anzahl von Silanolgruppen

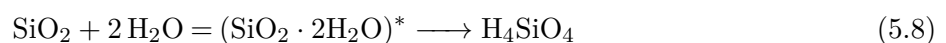
um das Siliciumatom. Diese wirken als hydrophile Gruppen an der Oberfläche wiederum stark auf den Lösungsvorgang. Den Festkörper betreffend beeinflussen also sowohl die Anzahl der Siloxanbindungen um ein Siliciumatom als auch die Anzahl und Ladung der Silanolgruppen den Lösungsmechanismus. Demnach müssten zur präzisen Beschreibung der Kinetik sowohl die Anteile der unterschiedlich verknüpften SiO₄-Tetraeder als auch die Anzahl und Ladung der Silanolgruppen des Festkörpers bekannt sein.

Diesen theoretisch zwölf verschiedenen Strukturen stehen drei verschiedene Reaktionspartner in der Lösung gegenüber, da nicht nur das neutrale Wassermolekül am Lösungsmechanismus teilnehmen kann, sondern auch dessen Anion und Kation. Darüber hinaus wechselwirken auch weitere in der Lösung enthaltene Ionen, wie die üblicherweise in der Porenlösung enthaltenden Alkalikationen oder Calciumionen, mit dem Lösungsprozess.

Allerdings kann die Geschwindigkeit der Reaktion nicht nur vom Lösungsprozess allein bestimmt werden. Auch die Transportprozesse können die Geschwindigkeit der Reaktion maßgeblich beeinflussen. Dazu zählen die Diffusion der lösenden Spezies durch die Porenflüssigkeit des Betons zum Festkörper, die Adsorption an der Oberfläche und der Abtransport des gelösten Festkörpers von der Oberfläche [172].

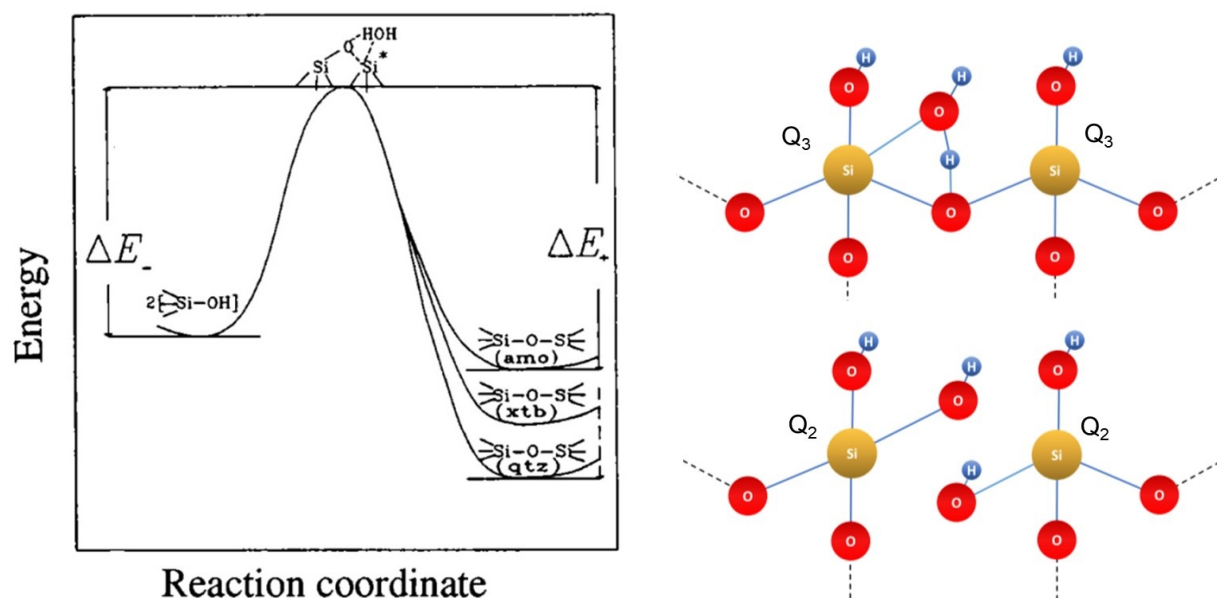
Die Quantifizierung der Kinetik nimmt weiterhin an Komplexität zu, wenn die Konzentration des silikatischen Festkörpers nahe des Lösungsgleichgewichtes vorliegt. In dieser Situation muss für die Veränderung der Konzentration der gelösten Spezies nicht nur der Lösungsmechanismus berücksichtigt werden, sondern auch eine mögliche Reduktion durch Kondensation der gelösten Kieselsäure-Spezies oder Wiederanlagerung an den Festkörper. Diese Situation wird im Abschnitt 5.4 genauer erläutert. Die Vielzahl der Randbedingungen, der gegenseitige Einfluss dieser aufeinander und auch die mit dem Lösungsvorgang einhergehenden möglichen Veränderungen dieser Randbedingungen resultieren darin, dass sowohl der Reaktionsmechanismus der verschiedenen potentiellen Reaktionspartner während der Lösung von Silikatgestein als auch das System beeinflussende Faktoren weiterhin Bestand aktueller Forschung sind.

Der allgemein akzeptierte Lösungsmechanismus von Quarz auf der Ebene der Quantenmechanik erfolgt über einen Übergangszustand der zu lösenden Spezies an der Oberfläche des Festkörpers [173, 174]. Der Übergangszustand ist der durch Änderung der Bindungslängen und -winkel energetisch höchste Zustand während einer Reaktion. Die anschließende Umwandlung aus diesem Zustand in das Produkt erfordert eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie und kann sogar spontan erfolgen. Der Übergangszustand ist somit instabil und oft zu kurzlebig, um ihn mit herkömmlicher Messtechnik zu erfassen. Überwiegend wurden Übergangszustände erst durch Simulationen des Lösungsprozesses, basierend auf den Energien der Bindungen, identifiziert. Bei der Lösung von silikatischen Strukturen ist der Übergangszustand ein fünffach-koordiniertes Siliciumatom [107, 125, 164, 173, 174], dargestellt in Gleichung 5.8.



Dieses ist ein Siliciumatom, das mit fünf Sauerstoffatomen eine Bindung eingeht. In der Abbildung 5.1a sind in einem sogenannten Energie-Reaktionsweg-Diagramm die zu überwindenden Aktivierungsener-

gien des Übergangszustandes und der Produkte im Verhältnis zueinander dargestellt. Die Verknüpfung des fünffach koordinierten Siliciumatoms während der Reaktion zweier Q_3 verknüpfter SiO_4 -Tetraeder mit einem Wassermolekül ist schematisch in Abbildung 5.1b zu sehen.



(a) Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie und der potentiellen Edukte des Transition State-Modells aus [130].

(b) Schematische Darstellung der Lösung eines fünffach koordinierten Siliciumatoms in einem silikatischen Festkörper, gemäß [163].

Abbildung 5.1: Der Übergangszustand nach dem Transition State-Modell.

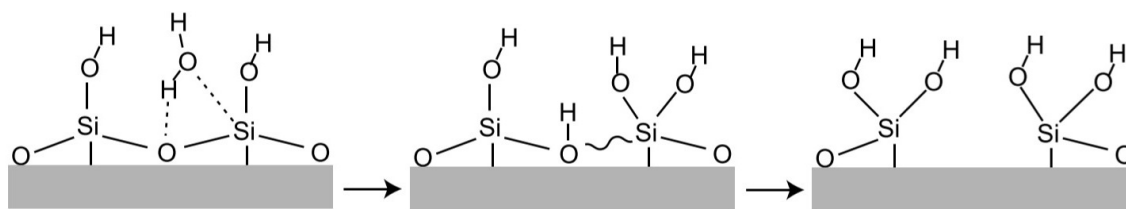
Die überwiegend an der Lösung von silikatischen Strukturen teilnehmenden Moleküle sind die Konsequenz der umgebenden Lösung. Somit werden sowohl das H_3O^+ -Ion als auch die positiv geladene Silanolendung, $Si-OH_2$, im Folgenden nicht weiter thematisiert, da sie im pH-Bereich der Porenlösung nicht in signifikanter Menge vorhanden sind.

Die Lösung einer Siloxanbindung zwischen zwei Q_4 - SiO_4 -Tetraedern erfolgt durch die Anlagerung des Sauerstoffatoms eines Wassermoleküls am Siliciumatom. Dieses ist somit fünffach koordiniert, die umgebenden Siloxanbindungen werden geschwächt, eine wird gelöst, das Wassermolekül wird aufgeteilt und es entstehen zwei neutrale Q_3 - SiO_4 -Tetraeder [171, 174, 175].

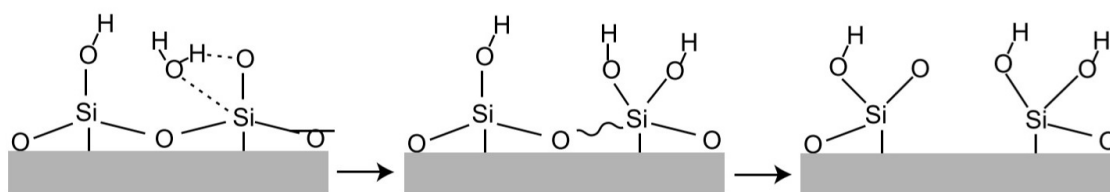
An der Oberfläche der Silikatstruktur können die neutralen Q_3 - SiO_4 -Tetraeder erneut mit Wasser oder Hydroxidionen reagieren [114, 174]. Diese Vorgänge wurden in [174] anhand sowohl eines negativ als auch eines neutral geladenen Kieselsäure-Dimeres quantenmechanisch simuliert. Bei der Interaktion eines Wassermoleküls mit zwei neutralen Q_3 - SiO_4 -Tetraedern bindet sich das Wasserstoffatom des Wassers an den Brückensauerstoff zwischen den beiden Tetraedern und das Sauerstoffatom an eines der Siliciumatome. Dieser Übergangszustand schwächt die Siloxanbindungen, von denen eine als Konsequenz bricht. Es entstehen zwei neutrale Q_2 - SiO_4 -Tetraeder. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 5.2a dargestellt [114].

Trifft ein Wassermolekül auf eine deprotonierte Silanolgruppe, wie in Abbildung 5.2b, wird das Was-

serstoffatom des Wassers nicht von dem Brückensauerstoff zwischen den Tetraedern, sondern vom deprotonierten Sauerstoff angezogen. Das Sauerstoffatom des Wassers interagiert mit dem Siliciumatom. Wieder bildet sich der fünffach koordinierte Übergangszustand, in Folge dessen sich eine Siloxanbindung löst. Es entsteht ein neutraler und ein negativ geladener $\text{Q}_2\text{-SiO}_4$ -Tetraeder.



(a) Lösungsmechanismus einer neutralen Silanolendung mit Wasser, nach [114].



(b) Lösungsmechanismus einer deprotonierten Silanolendung mit Wasser, nach [114].

Abbildung 5.2: Lösungsmechanismus des silikatischen Feststoffes mit Übergangszustand.

Es verbleibt im basischen pH-Wert die Reaktion zwischen einer Hydroxidgruppe und einer neutralen Silanolgruppe. Diese führen lediglich zur Deprotonierung der Silanolgruppe. Das Wasserstoffatom der Silanolgruppe bindet ohne eine Energiebarriere an das Hydroxidion. Dabei entsteht ein Wassermolekül, das weiterhin ausreichend von der deprotonierten Silanolgruppe angezogen wird und schließlich dem Lösungsmechanismus nach Abbildung 5.2b folgt [114, 174]. Diese Vorgänge wiederholen sich, bis alle Siloxanbindungen um ein Siliciumatom aufgebrochen sind und dieses als Monokieselsäure vom Festkörper gelöst ist.

Als geschwindigkeitsbestimmend gelten nach diesem Lösungsprozess unter $300\text{ }^\circ\text{C}$ nicht die Transportprozesse zur Oberfläche des Festkörpers, sondern die Bildung des Übergangszustandes [20, 75, 127, 130, 164, 174, 176, 177]. Welche der Reaktionswege bevorzugt stattfinden, kann anhand der verschiedenen Adsorptionsenergien⁴ abgeschätzt werden. Laut XIAO ist die Adsorption eines Hydroxidions an einer neutralen Silanolendung energetisch am günstigsten. Deutlich weniger günstig ist die Adsorption eines Wassermoleküls an einer deprotonierten Silanolendung, gefolgt von der energetisch am wenigsten günstigsten Anlagerung von Wasser an einer Siloxanbindung.

Verschiedene Lösungsversuche haben gezeigt, dass die Lösungsgeschwindigkeit eines silikatischen Festkörpers stark vom pH-Wert des Lösungsmittels beeinflusst wird [108, 162–165, 174]. Die unterschiedlichen Adsorptionsenergien des Wassermoleküls und des Hydroxidions wären eine Erklärung für den katalytischen Effekt eines hohen pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Im neutralen bis sauren pH-Wert ist die Lösungsgeschwindigkeit unabhängig des pH-Wertes vergleichsweise gering [162,

⁴Die Adsorptionsenergie wird bei der Anlagerung eines Atoms oder Moleküls an einer festen Phase freigesetzt.

164]⁵. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes in den basischen Bereich resultiert in einer größeren Lösungsgeschwindigkeit. Diese steigt, wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, pro pH-Einheit um 0,5 [162, 164, 177]. In der Abbildung 5.3 sind die Lösungsraten in $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ in Abhängigkeit des pH-Wertes von Quarz, Quarz- und Basalt-Glas dargestellt.

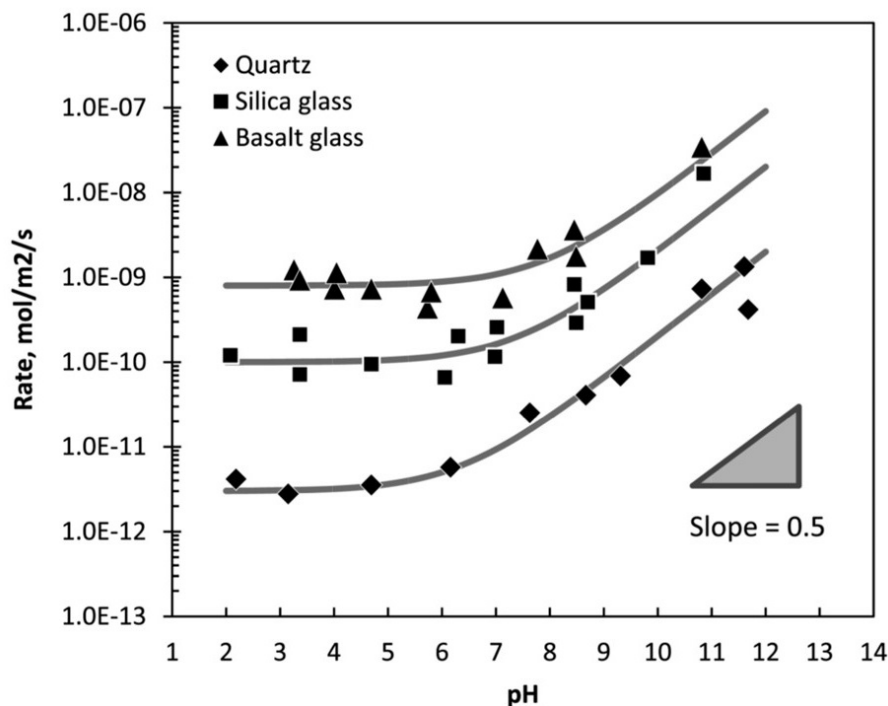


Abbildung 5.3: Lösungsrate von Quarz, Silikaglas (Quarzglas) und Basalt-Glas in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Raten für die Gläser wurden bei 65 °C und für Quarz bei 60 °C ermittelt. Die Daten stammen aus [107] und [178] und wurden in [162] zusammengefasst.

Die Lösungsgeschwindigkeit unterscheidet sich im Absolutwert bezüglich unterschiedlich kristalliner Materialien. Allerdings verlaufen die Veränderungen der Lösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Materialien parallel, was auf einen identischen Lösungsvorgang hindeutet [162, 179]. Anhand der verschiedenen Geschwindigkeiten sollte somit eine Differenzierung in einzelne Materialien möglich sein [169].

Zur Quantifizierung der Lösungsraten auf Grundlage einer heterogenen Reaktion mit einem in den Lösungsvorgang involvierten Übergangszustand gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. Die exakten Zahlenwerte werden in diesem Rahmen nicht diskutiert, da in diese sowohl die Randbedingungen als auch die Messmethoden der Lösungsexperimente signifikant eingehen und nicht verallgemeinert oder auf andere Versuchsbedingungen übertragen werden können. Es sei auf die zitierte Literatur verwiesen. Die gängigsten Modelle zur Beschreibung des Lösungsmechanismus sind das „surface complexation“-Modell (SCx), das „surface charge“-Modell (SCg) und das „terrace ledge kink model“-Modell (TLK). Das einfachste Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik basiert, wie im vorherigen Abschnitt 5.1 beschrieben, auf der Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit zur Konzentration des Feststoffes

⁵In stark saurem Lösungsmittel steigt die Reaktionsgeschwindigkeit geringfügig an.

[19]. Diese Beschreibung wird in [19] als ausreichend für eine erste Annäherung angesehen, allerdings abschließend mit der Feststellung eingeschränkt, dass Material mit einer kleineren Oberfläche deutlich langsamer gelöst wird.

Dies ist in dem SCx-Modell berücksichtigt. Es basiert auf der Theorie, dass die Reaktionsrate einer heterogenen Reaktion nicht proportional zur Konzentration ist, sondern zur Oberfläche des Festkörpers. Die Reaktionsgeschwindigkeit r ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)⁶ wird in Abhängigkeit der molaren Oberfläche p (mol m^{-2}) des Festkörpers, gewichtet mit der Geschwindigkeitskonstante k (s^{-1}), angegeben [20, 119, 165]. Allerdings werden auch in diesem Modell sowohl die Veränderung des pH-Wertes als auch die Veränderung der Oberfläche während der Lösung vernachlässigt.

$$r = \frac{dN}{dt} = k \cdot p \quad (5.9)$$

Diese Beschreibung ist eine grobe Näherung und stimmt überwiegend mit der Lösung von Quarz bei Raumtemperatur in neutralem Wasser überein. Eine präzise Definition der Fläche p hat sich im Laufe verschiedener Forschungsschritte als dringend notwendig gezeigt. Die Annahmen variieren zwischen der spezifischen Oberfläche, ermittelt mit der BET-Methode, der geometrischen Oberfläche, aber auch dem Flächenanteil oder der Konzentration der unterschiedlich geladenen Silanolgruppen. Letzteres resultiert aus der Lösung von Oxiden, deren Lösungsrate oft nicht proportional zur gesamten Oberfläche, sondern lediglich zu gewissen Oberflächengruppen ist [107, 180].

Die Entdeckung und schließlich Etablierung des Übergangszustandes führten zu der Vermutung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Bildung des Übergangszustandes an der Oberfläche des Festkörpers ist. Die Lösungsrate wurde weiterhin mit Gleichung 5.9 beschrieben. Allerdings stellt p dann die Konzentration des Übergangszustandes pro Oberfläche und k die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Übergangszustandes dar [180]. Eine Anpassung der Gleichung 5.9 aus dem neutralen pH-Bereich auf einen basischen pH-Wert erfolgte nach Lösungsexperimenten verschiedener Minerale in einem pH-Wert zwischen 5 und 11 in [107]. Statt der molaren Oberfläche wurde p als molare Konzentration der deprotonierten Silanolendungen pro Oberfläche angegeben. Eine Auftragung der deprotonierten Oberflächengruppen gegen den Logarithmus der Reaktionsrate in Abbildung 5.4 zeigt deutlich die Korrelation zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Konzentration der deprotonierten Silanolgruppen.

Eine ähnliche Beschreibung wurde in [110] für Quarz bei 25 °C zwischen pH 2 und pH 13 formuliert. In dieser wird der Einfluss weiterer Ionen im Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Integration der von Kationen neutralisierten deprotonierten Silanolgruppen berücksichtigt. Das Modell vernachlässigt einen möglichen Effekt der protonierten Silanolgruppen. Zusätzlich werden als deprotonierte Endungen nicht nur die einfachen deprotonierten Endungen gezählt, sondern auch solche, an denen Kationen aus der Umgebungslösung anlagern. Nach DOVE wird die Lösungsrate beeinflusst durch die Interaktion von Ionen mit der Oberfläche des Festkörpers und somit von der Konzentration der Silanolgruppen, an die die Ionen anlagern. Die Theorie besagt, dass durch die Anlagerung von Kationen an die deprotonierten Silanolgruppen zusätzlich negativ geladene Oberflächengruppen gebildet

⁶Die Veränderung der Stoffkonzentration N pro Zeiteinheit t .

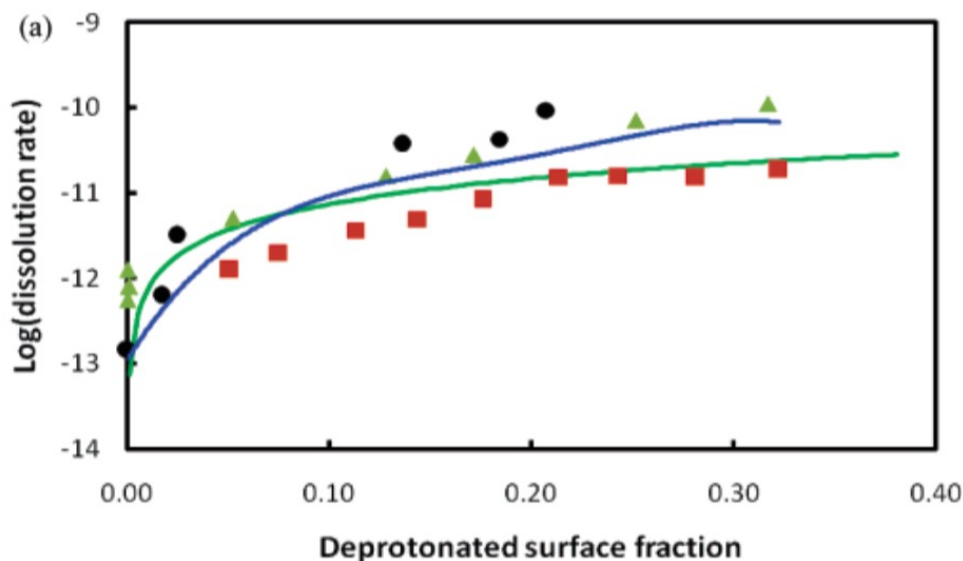


Abbildung 5.4: Lösungsrate von Quarz als Funktion der deprotonierten Oberflächengruppen, die grüne Linie basiert auf Berechnungen aus [119], die blaue Linie basiert auf [110]. Die Kreise stellen experimentelle Ergebnisse aus [164] dar, die Quadrate aus [165] und die Dreiecke aus [181].

werden können, wodurch der Lösungsvorgang beschleunigt wird [110]. Für die Modellierung wird p in Gleichung 5.9 durch die Summe der Konzentrationen beider Gruppen „SiO_{summe}“ ersetzt.

Auch in [127, 129] wurde die Anwesenheit von weiteren Ionen in der Lösung als partiell katalytisch gesehen. Eine Beschleunigung der Lösung durch Alkalkationen im stark basischen Bereich konnte in [114] und [177] festgestellt werden. Allerdings sind die Art und Konzentration der Ionen für eine beschleunigende Wirkung relevant. Die Untersuchung der Auswirkung von Natriumsalzen im Lösungsmittel auf die Lösungsgeschwindigkeit ergab zwar einen katalytischen Effekt, der allerdings mit steigender Konzentration geringer ausfällt [100]. Auf eine detaillierte Auseinandersetzung mit der Thematik wird in diesem Rahmen verzichtet. Festzuhalten ist, dass im basischen pH-Wert die Anwesenheit von Alkaliionen bei der Ermittlung der Reaktionskinetik berücksichtigt werden sollte.

Eine weitere Präzisierung der Gleichung 5.9 ergibt sich durch die Differenzierung von p in die drei unterschiedlich geladenen Silanolgruppen an der Oberfläche des Festkörpers. Diese Einteilung erfolgte, nachdem computergestützte Berechnungen zeigten, dass die verschiedenen Silanolendungen jeweils in unterschiedlichen Aktivierungsenergien zum Brechen der benachbarten Siloxanbindung resultieren [119]. Die Berücksichtigung dessen führt zu einer Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Geschwindigkeitskonstante k_i für jede Endgruppe, gewichtet mit dem prozentualen Anteil θ_i der Endgruppe in Bezug auf die Gesamtoberfläche p . Die Anteilsverteilung ist abhängig vom pH-Wert der Lösung (siehe Abbildung 4.5) und ergibt insgesamt addiert eins.

$$r = pk_{\text{SiOH}_2^+}\theta_{\text{SiOH}_2^+} + pk_{\text{SiOH}}\theta_{\text{SiOH}} + pk_{\text{SiO}^-}\theta_{\text{SiO}^-} \quad (5.10)$$

In [119] wurden zwischen 5 und 7 Silanolgruppen pro nm² auf der Oberfläche von Quarz angenommen. Des Weiteren haben die Berechnungen ergeben, dass das Brechen einer Siloxanbindung in Zusammen-

hang mit einer neutralen Silanolendung nicht nach Bildung eines Übergangszustandes erfolgt, sondern direkt nach Anlagerung eines Wassermoleküls an das Siliciumatom. Das Lösen der Bindung erfolgt demnach ohne Energieaufwand. Die Aktivierungsenergien für das Brechen von Siloxanbindungen mit verschiedenen Silanolgruppen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt, ebenso wie die sich daraus ergebenden Reaktionsgeschwindigkeiten bei einer Temperatur von 200 K. Deutlich ist sowohl eine signifikant höhere Aktivierungsenergie für die Lösung der Siloxanbindung an einer neutralen Silanolgruppe als auch eine entsprechend beträchtlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Abkürzung TST1 stellt den Übergangszustand, das fünffach koordinierte Siliciumatom, dar und die Abkürzung TST2 das Brechen der Siloxanbindung.

Tabelle 5.2: Die Aktivierungsenergien für Quarz in Wasser bei einer Temperatur von 298 K und die Gleichgewichtskonstanten bei 200 K nach [119].

	Aktivierungsenergie (kJ mol ⁻¹)		Gleichgewichtskonstante (s ⁻¹)	
	TST1	TST2	TST1	TST2
Protoniert	65	11	1,0·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁷
Neutral	147		3,9·10 ⁻²³	
Deprotoniert	90	26	2,2·10 ⁻²⁰	2,4·10 ⁵

Diese Berechnungen ermöglichen eine weitere Erklärung des Zusammenhanges von pH-Wert und Reaktionsgeschwindigkeit. Während des pH-Wertes um den P_{pzc} ist die Oberfläche neutral geladen und der langsame, neutrale Lösungsprozess dominiert. Oberhalb des P_{pzc} sinkt zwar bereits die Anzahl der neutralen Endungen, die Anzahl der deprotonierten Endungen ist jedoch zunächst noch zu gering, um die Reaktionsgeschwindigkeit merklich zu verändern. Erst ein weiterer Anstieg des pH-Wertes und damit auch eine vermehrte Konzentration deprotonierter Silanolendungen erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant [119].

5.3 Konzentration der Silikatstrukturen nahe des Lösungsgleichgewichtes

Nähert sich die Konzentration des Festkörpers dem Lösungsgleichgewicht, wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Verringerung der Konzentration der Monokieselsäure durch Wiederanlagerung an den Festkörper oder die Polymerisation beeinflusst. Die vereinfachte Quantifizierung der Lösung eines SiO₂-Festkörpers mit Wasser unter Berücksichtigung der Rückreaktion ergibt folgenden Zusammenhang für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = k_+ (\alpha_{\text{SiO}_2} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2) - k_- (\alpha_{\text{H}_4\text{SiO}_4}). \quad (5.11)$$

Die Geschwindigkeit r wird anhand je einer Geschwindigkeitskonstanten k für die Hin- und Rückreaktion sowie den Aktivitäten der verschiedenen Spezies berechnet [182]. In [177] und auch in [112, 169] wird der Zusammenhang aus Gleichung 5.11 ohne Berücksichtigung der verschiedenen Aktivitäten beschrieben, lediglich mit den Konzentrationen der gelösten Spezies. Die Reaktionskinetik in

[177] bezieht sich auf Versuche mit Silikaglas in einem pH-Wert zwischen 5 und 11 und einer Ionenkonzentration zwischen 0,1 und 3,5 mol l⁻¹ bei 25 °C. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit r (mol cm⁻³ s⁻¹) ergibt sich aus:

$$r = \frac{dC}{dt} = S(k_1 - k_2C). \quad (5.12)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration der gelösten Kieselsäure C (mol cm⁻³) ab, welche mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 (cm s⁻¹) gewichtet wird. In [177] entspricht S (cm⁻¹) dem Verhältnis zwischen der Oberfläche des Festkörpers und dem Volumen der Lösung und k_1 (mol cm⁻² s⁻¹), der Geschwindigkeitskonstante für die Lösung des Festkörpers. Der Zusammenhang aus Gleichung 5.12 kann auf Grund des Massenwirkungsgesetzes auch mit nur einer Reaktionskonstanten und $k_1 = k_2C_{sat}$ dargestellt werden.

$$r = Sk_2(C_{sat} - C) \quad (5.13)$$

In Gleichung 5.13 ist der pH-Wert der Umgebungslösung zwar nicht integriert, aber für die Lösung in höherem pH-Wert zwischen 5 und 11 konnten größere Geschwindigkeitskonstanten k_1 ermittelt werden [177]. Dieses Modell beschreibt allerdings nur das Lösungsverhalten von Silikagel ausreichend gut, andere silikatische Phasen zeigen signifikante Abweichungen [177]. Auch in [138] wird ein Modell nach Gleichung 5.12 zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet, allerdings ohne die Berücksichtigung des involvierten Volumens und der konkreten Konzentration.

$$r = pk_1(1 - Q_i/K) \quad (5.14)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r der Gleichung 5.14 wird in mol s⁻¹ berechnet. Der Quotient gibt den Sättigungsgrad der Lösung an mit der aktuellen Konzentration Q_i und dem Lösungsgleichgewicht K . Zudem werden p , die Oberfläche des Feststoffes, und k_1 (mol cm⁻² s⁻¹), die Geschwindigkeitskonstante, benötigt.

Eine weitere leichte Abwandlung dieses Modells findet in [125, 180] Verwendung. Allerdings wird in diesen Modellen die Fläche p des Festkörpers vernachlässigt, und die Geschwindigkeitskonstante k_1 bezieht sich lediglich auf die Lösung der neutralen Silanolgruppen. Die Lösungsversuche zur Überprüfung der Vorschrift wurden an Quarz zwischen 25 °C und 300 °C und einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 durchgeführt.

Auch in [167, 183] wird das Modell 5.14 nach weiterer Anpassung verwendet. Die Berücksichtigung von Kristallwachstum und -auflösung resultiert in einem Modell auf Basis der Gleichung 5.14, in dem zwar ebenso die Oberfläche vernachlässigt, aber die Sättigung der Lösung exponentiell mit der Potenz n gewichtet wird. Diese Modelle beziehen sich auf die Lösung von Quarz [167] und amorphen Siliciumdioxid [183] bei 150 °C in pH-neutraler Lösung.

Schließlich wurde in [20] die Lösungsgeschwindigkeit unter Einfluss der Temperatur, des pH-Wertes und der Ionenstärke I des Lösungsmittels quantifiziert. Dieses Modell wurde mit dem Lösungsverhalten von α -Cristobalit in einer Lösung aus Hydroxidionen und Calciumhydroxid validiert. Eine Differenzierung in die Wirkungsweise von Hydroxid- und weiteren Ionen aus der Lösung auf die Re-

aktionsgeschwindigkeit wurde auch bereits in [177] gezeigt.

Ein anderer Ansatz zur Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde von RIMSTIDT sowohl für die Lösung von Quarz als auch amorphem Siliciumdioxids angewandt. Die Berechnungen für die Geschwindigkeitskonstante in diesen Modellen basieren ausschließlich auf den Charakteristika der Umgebungslösung. So werden die Temperatur, die Konzentration der Ionen und der pH-Wert berücksichtigt, allerdings nicht die Konzentration oder Oberfläche des Feststoffes. In [176] wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für die Lösung von Quarz in einem pH-Bereich zwischen 1 und 12 sowie einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 300 °C und einer Ionenkonzentration zwischen 0 und 0,5 mol auf der Basis von 285 aus der Literatur gesammelter Versuche modelliert. Die Ergebnisse wurden bezüglich der spezifischen Oberfläche normiert. In Gleichung 5.15 ist die Reaktionsgeschwindigkeit r ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) in Abhängigkeit zur Temperatur T in Kelvin und der allgemeinen Gaskonstante R angegeben.

$$r = 0,64610 \left(-\frac{74800}{2,303RT} \right) + 11200 [\text{Na}^+]^{0,326} [\text{OH}^-]^{0,441} 10 \left(-\frac{71600}{2,303RT} \right) \quad (5.15)$$

Das identische Modell wurde in [179] auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Lösung von amorphen silikatischen Strukturen (Silikaglas) angewandt. Die insgesamt 215 Literaturwerte stammen aus Versuchen zwischen 0 °C und 50 °C, in einem pH-Bereich von 5,3 bis 10,4 und einer Ionenkonzentration zwischen 0 und 1 mol. Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der amorphen Struktur unterscheidet sich von Gleichung 5.15 lediglich durch andere Absolutwerte. Dies stützt die Theorie, dass sich sowohl kristalline als auch amorphe Strukturen zwar in unterschiedlichem Maße, aber auf dem identischen Reaktionsweg aus dem Festkörper lösen [125].

In beiden Modellen wurde zwar ausschließlich die Konzentration von Natriumionen angegeben, es hat sich aber gezeigt, dass die Wirkungsweise der Kationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von deren spezifischem Element ist. Die Wirkung der Natriumionen auf die Lösungsgeschwindigkeit ist also identisch mit dem beschleunigenden Effekt von Kalium- oder Calciumionen [176].

In [176] und [179] konnte also ein Modell basierend auf der Konzentration der Ionen im Lösungsmittel evaluiert werden, das die Daten gleichwertig passgenau abbildet wie Modelle, die auf der Oberflächenspezifikation des Festkörpers basieren. Allerdings wurde vom Autor deutlich hervorgehoben, dass diese Modelle nicht auf konkreten Reaktionsmodellen basieren, sondern auf empirischen Interpolationen und damit lediglich Annäherungen sind.

In [162] wird sowohl eine Herleitung für die Modellierung aus [176] als auch ein Modell zur Beschreibung der 285 Literaturwerte, basierend auf dem SCg-Modell, vorgestellt. Dieses Reaktionsmodell setzt für den Lösungsvorgang des Festkörpers auch den Übergangszustand des Siliciumatoms voraus. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird aber die unterschiedliche Interaktion der Ionen mit der Festkörperoberfläche, basierend auf deren Potentialdifferenz, eingebracht. Die Theorie von CRUNDWELL berücksichtigt im sauren pH-Bereich lediglich eine Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur und im basischen pH-Bereich neben der Temperatur auch von der Konzentration der Hydroxid- und weiteren Ionen aus der Umgebungslösung. Darüber hinaus wird auch eine Erklärung für die gebrochene Reaktionsordnung der Gleichung 5.15 erbracht.

Die Theorie basiert auf der Annahme, dass der Festkörper aus den Teilen O und M besteht. Die

Lösung des Festkörpers kann demnach verstanden werden als die unabhängige Lösung von O und M von der Oberfläche. Das Lösen der jeweiligen Spezies hinterlässt eine entgegengesetzte Ladung auf der Oberfläche, die sich als Potentialdifferenz innerhalb der elektrischen Doppelschicht auswirkt. Die Hydroxidionen in der Lösung reagieren überwiegend mit M und hinterlassen eine negative Ladung auf dem Festkörper. Sowohl die Wasserstoffionen als auch weitere Kationen reagieren mit der Spezies B und erzeugen so eine positive Ladungslücke. Welche Spezies überwiegend gelöst wird, resultiert aus der Potentialdifferenz der Sternschicht. Da die Breite der Sternschicht lediglich ungefähr $3 \cdot 10^{-10}$ m beträgt, haben bereits geringe Unterschiede in der Konzentration starke Veränderungen des Potentials zur Folge [162].

Die Veränderung der Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ kann beschrieben werden durch die zeitliche Änderung der Konzentrationen n und der Ladung v der Kationen und Anionen an der Oberfläche des Festkörpers, der Faraday-Konstante F und der Kapazität der Sternschicht C_d , siehe Gleichung 5.16. Des Weiteren kann die zeitliche Veränderung der Konzentration der Kationen und Anionen mit der Lösungsgeschwindigkeit r beider Gruppen gleichgesetzt werden.

$$\frac{d\Delta\Phi}{dt} = \frac{F}{C_d} \left(v_c \frac{dn_c}{dt} - v_a \frac{dn_a}{dt} \right) = \frac{F}{C_d} (v_c r_c - v_a r_a) \quad (5.16)$$

Ein positiver Ladungsüberschuss erfolgt also in der Geschwindigkeit r_+ und wird lediglich von den Hydroxidionen beeinflusst. Da nach [162] sowohl die Alkalikationen als auch Wasserstoffionen auf die negativen Ladungen der Oberfläche des Festkörpers wirken, werden die Konzentrationen beider Spezies für r_- berücksichtigt. Dies führt schließlich zu einer Lösungsrate des Festkörpers in Abhängigkeit zur Konzentration verschiedener Spezies in der Lösung, dargestellt in Gleichung 5.17. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ergeben sich aus der Ladung der Ionen und den Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Teilreaktionen. Für beide ist in Gleichung 5.17 die Abhängigkeit der Temperatur über die Arrhenius-Gleichung berücksichtigt.

$$r = \left(k_1 \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right) + k_2 [\text{Na}^+][\text{OH}^-] \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right) \right)^{0,5} \quad (5.17)$$

Die bisherigen Modelle berücksichtigen jedoch nicht die mit unterschiedlichen Verknüpfungsgraden einhergehenden Energiebarrieren zum Brechen einer Siloxanbindung. Diese müssten sich theoretisch auch in der Reaktionsgeschwindigkeit widerspiegeln. Durch die Berücksichtigung der spezifischen Topologie der Oberfläche werden die unterschiedlichen Verknüpfungen im „terrace ledge kink model“-Modell berücksichtigt. Dieses wird im Folgenden lediglich der Vollständigkeit halber kurz beschrieben, da die Umsetzung zur Berechnung der Reaktionskinetik ohne präzises Wissen über die Topographie der Oberfläche nicht möglich ist. Damit ist diese Theorie nicht geeignet für ein einfach anzuwendendes Verfahren ohne spezielle Laboreinrichtung. Darüber hinaus haben die Kristalldefekte nur einen geringen Einfluss auf das Lösungsgleichgewicht der Reaktion, können aber die Reaktion durchaus beschleunigen [184].

Das Modell basiert auf unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeiten von Siliciumtetraedern an unterschiedlichen Bereichen der Oberfläche. Dies konnte sowohl durch Experimente als auch Simulationen auf atomarer Ebene identifiziert werden. So lösen sich Ecken und Kanten schneller als plane Flächen [125, 129, 166–168, 183]. Diese Lösungstheorie basiert auf dem Kristallwachstum mit umgekehrter Wirkungsweise. Die energetisch am wenigsten stabilen Positionen werden vermehrt gelöst. Die Topografie der Oberfläche ergibt unterschiedlich verknüpfte SiO_4 -Tetraeder. Die Aktivierungsenergien der Siloxanbindungen unterschiedlich verknüpfter Siliciumtetraeder wurden sowohl experimentell als auch mit Monte-Carlo-Simulationen⁷ bestimmt.

Diese ergaben, dass für das Lösen von einer Siloxanbindung eines Q_1 - oder Q_4 -verknüpften SiO_4 -Tetraeders geringere Energiebarrieren überwunden werden müssen als beim Lösen einer Siloxanbindung an einem Q_2 - oder Q_3 -verknüpften SiO_4 -Tetraeder [175]. Auch in [171] gilt die Reaktion eines Q_3 - SiO_4 -Tetraeders zu einem Q_2 - SiO_4 -Tetraeder als energetisch aufwendigste Reaktion. In weiteren Monte Carlo Simulationen in [163] unter Berücksichtigung der benachbarten Siliciumtetraeder ergibt die Siloxanbindung zwischen einem Q_2 - und einem Q_4 -verknüpften SiO_4 -Tetraeder die höchste Energiebarriere. Durch weitere Simulationen auf molekularer Ebene in [161] konnte eine schrittweise Lösung der SiO_4 -Tetraeder von Q_4 zu Q_0 als energetisch günstigster Lösungsmechanismus identifiziert werden. Es werden demnach also keine höher verknüpften Kieselsäure-Spezies aus dem Festkörper gelöst, sondern lediglich Monokieselsäure. Des Weiteren wurde festgestellt, dass für das Lösen eines Q_1 -verknüpften SiO_4 -Tetraeders die geringste Energiebarriere überwunden werden muss. Zudem ergaben die Simulationen, dass die Reaktion von einem Q_2 -verknüpften auf Q_1 -verknüpften SiO_4 -Tetraeder aufgrund des erhöhten Platzbedarfs selten ist. Auch konnte ein Einfluss des Verknüpfungsgrades der anlagernden Tetraeder auf die Lösung negiert werden. Demnach werden die Q_1 - SiO_4 -Tetraeder bevorzugt gelöst, unabhängig von der Verknüpfung des benachbarten SiO_4 -Tetraeders [161]. Allerdings fehlt weiterhin die Berücksichtigung, dass durch die Lösung einer Siloxanbindung sich der Verknüpfungsgrad der umliegenden SiO_4 -Tetraeder auch ändert. Auch die Verringerung der Oberfläche während der Lösung wird bisher in keinem kinetischen Modell integriert.

5.4 Reaktionskinetik der Polymerisation von SiO_2

Anhand von Lösungsversuchen stellte EIKENBERG fest, dass die Löslichkeit von amorphem Siliciumdioxid über pH 10,5 viel höher ist als allein durch die Bildung des Anions möglich wäre. Die vermehrte Lösung sieht er weniger begründet in der Bildung des Dianions als vielmehr in der Bildung von Polymeren, zumindest zwischen pH 10,5 und 11,3 [104].

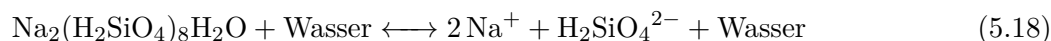
Die Überschreitung des Lösungsgleichgewichts der Monokieselsäure resultiert allerdings nicht ausschließlich in der Bildung von Polymeren. Die gelösten Kieselsäure-Spezies können - wie im vorherigen

⁷Monte-Carlo-Simulationen werden in diesem Fall zu der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten durch Modellierung auf atomarer bis molekularer Ebene verwendet. Die simulierten Größen basieren auf der Lage der Atome, deren Wechselwirkungen und den sich daraus ergebenden Bewegungen. Weiteres ist in [185] nachzulesen.

Abschnitt thematisiert - auch wieder an den Festkörper anlagern. Ist die Übersättigung der Monokieselsäure allerdings signifikant, ohne dass eine feste Phase vorhanden ist, kondensiert Kieselsäure unter Abspaltung von Wasser zu Polymeren [112, 135]. Beide Prozesse werden vom pH-Wert, Temperatur und Ionengehalt der Lösung sowie der Übersättigung der Monokieselsäure selbst beeinflusst.

Bei der Betrachtung der experimentellen Ergebnisse bezüglich der Polymerisation von Monokieselsäure ist allerdings der Ursprung der gelösten Monokieselsäure in der Lösung zu berücksichtigen, da dieser sich auf die Polymerisation auswirkt [186], und dies wiederum in unterschiedlichen Reaktionsraten resultieren kann.

Die Übersättigung wurde in den in der Literatur beschriebenen Experimenten überwiegend durch die Lösung von Natriumwasserglas generiert, in seltenen Fällen auch durch die Lösung silikatischer Gesteine. Natriumwasserglas ($n\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$) ist eine wässrige Natriumsilikatlösung, aus der durch Zugabe von Säuren oder anorganischen Salzen amorphes Siliciumdioxid hergestellt werden kann. In [187] wurde die Reaktion beispielhaft mit Wasser dargestellt.



Zudem spiegeln sich nicht nur die Herstellungsweise der Monokieselsäure in den experimentellen Ergebnissen wider, sondern auch die Ermittlungs- bzw. Messmethoden der gelösten und entstandenen Spezies. Auch für die Detektion der Kieselsäuren werden in der Literatur unterschiedliche Verfahren beschrieben und angewandt.

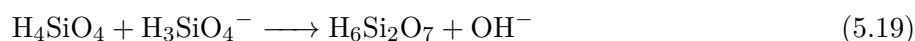
Die älteste Methode zur Detektion von Monokieselsäure ist die Verwendung von Molybdänsäure. Dieses Verfahren ist ein photometrisches Verfahren und daher auch nur anwendbar, wenn eine ausreichend große Konzentration Monokieselsäure vorhanden ist. Monokieselsäure bildet mit Molybdänsäure Silicomolybdänsäure. Diese Silicomolybdänsäure hat eine gelbe Färbung. Aus der Intensität der Gelbfärbung kann somit auf den Anteil der Monokieselsäure geschlossen werden. Alle anderen höher kondensierten Kieselsäuren müssten zunächst zu Monokieselsäure depolymerisieren. Daher kann durch eine zeitverzögerte Intensivierung der Gelbfärbung theoretisch auf den Anteil der Dimere geschlossen werden. Dies ist aber keine direkte Bestimmung, und weitere Reaktionen mit der Molybdänsäure sind nicht auszuschließen [187–192].

Eine weitere Methode zur Analyse der Kieselsäurepolymere ist die Kernspinnresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, abgeleitet aus dem Englischen von Nuclear Magnetic Resonance). Der Begriff Spektroskopie bezieht sich auf analytische Methoden, die auf den Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie basieren. In der NMR-Spektroskopie werden die einzelnen Atomkerne, die sich in einem Magnetfeld befinden, durch Radiowellen angeregt. Zur Detektion muss ein Isotop in einem Molekül einen nichtverschwindenden Kernspin aufweisen. Bezüglich der Silikatstrukturen bezieht sich die Anregung auf den ^{29}Si -Kern [159, 193]. In dem Antwortspektrum der Untersuchung sind deutlich unterschiedliche Signale der Q_0 bis Q_4 - SiO_4 -Tetraeder zu entnehmen. Anhand dieser Methode kann aber nicht nur eine qualitative Bewertung, sondern aus den relativen Intensitäten auch eine quantitative Aussage über die Lösungszusammensetzung getroffen werden [194]. Diese Analysemethode wird jedoch unpräziser mit zunehmender Anzahl von Brückenbindungen, da die Signale der benachbarten

Siliciumatome ebenfalls Einfluss auf das Spektrum haben [194]. Das bedeutet eine Unschärfe der Ergebnisse. Der Vorteil dieser Methode ist, dass keine Eingriffe in die Lösung notwendig sind, die ein Ergebnis verfälschen könnten [194].

Eine weitere spektroskopische Methode zur Detektion von Kieselsäurepolymeren ist die Raman-Spektroskopie, benannt nach dem indischen Physiker C.V. RAMAN. Mit dieser Methode können die Molekülschwingungen und -rotationen mittels Streustrahlung gemessen werden, was Rückschlüsse auf deren Struktur ermöglicht [193, 195]. Darüber hinaus sind noch die Papierchromatographie und die Trimethylsililierungsmethode zu nennen, die in der folgenden Aufarbeitung der Literatur nicht thematisiert werden.

Die Polymerisation kann abstrahiert werden als die Reaktion zweier Monomere miteinander, die Reaktion zwischen einem Monomer und einem Polymer oder die Reaktion zweier Polymere [187, 196–198]. Die Reaktion eines Monomers mit einem Polymer ist gleichzusetzen mit der Anlagerung einer Monokieselsäure an einen Festkörper. Der Reaktionsmechanismus selbst ist eine Kondensation, also eine Reaktion unter Wasserabspaltung. In leicht basischem pH-Wert findet die Reaktion allerdings nicht unter Wasserabspaltung, sondern unter Abspaltung eines Hydroxidions zwischen einem Monokieselsäuremolekül und einem Kieselsäureanion statt [187, 197, 199]. In Gleichung 5.19 ist die Polymerisation zu einem Dimer dargestellt.



Da Hydroxidionen als Produkt dieser Reaktion hervorgehen, steigt durch die Polymerisation zwischen einem Anion und einer neutralen Kieselsäure der pH-Wert an [187].

Auf Basis der drei Reaktionsmöglichkeiten wurde in [196] ein vereinfachtes qualitatives Modell für die Polymerisation erstellt. Die anfängliche Reaktion zwischen lediglich zwei Monomeren müsste demnach zweiter Ordnung sein. Diese Reaktion ist nach [196] vergleichsweise langsam und wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_1 beschrieben. Die anschließende Reaktion zwischen den Endgruppen der entstandenen Polymere und weiteren Monomeren verläuft deutlich schneller. Die aktiven Gruppen n des Moleküls geben die Reaktionsordnung $n + 1$ vor. Die Anzahl der SiO₂-Gruppen des Polymers wird mit N dargestellt und die Geschwindigkeitskonstante mit k_2 . Eine geringe Menge an Dimeren und Trimeren ist mit einer vergleichsweise deutlich größeren Geschwindigkeitskonstante k_2 im Gegensatz zu k_1 zu erklären. Dimere und Trimere kondensieren nach dieser Theorie nahezu unmittelbar zu höheren Polymeren.

Die Veränderung der Übersättigung dx der Monokieselsäure kann beschrieben werden mit dem Grad der Übersättigung zu Beginn des Versuchs $x_0 = C_0 - C_e$, der Übersättigung x zum Zeitpunkt t und der Anzahl der SiO₂ Gruppen N und aktiven Zentren n .

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x^2 + k_2 \frac{x^n (x_0 - x)}{N} \quad (5.20)$$

Der Term $(x_0 - x)/N$ ist die Konzentration der Polymere zum Zeitpunkt t . Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich für Gleichung 5.20 eine Reaktion vierter Ordnung. In dieser Beschreibung wird allerdings auf den Einfluss des pH-Wertes oder der Ionenkonzentration in der Lösung verzichtet.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktion spiegelt sich nicht nur in den Reaktanten, sondern auch in der Reaktionsgeschwindigkeit wider. Laut [187] liegt das Maximum der Polymerisationsrate bei einem pH-Wert von 8,6. Die Untersuchungen wurden mit Monokieselsäure aus Natriumwasserglas durchgeführt. Demnach ist ein Einfluss von Natriumionen nicht auszuschließen. In [200] wurde die Polymerisation von aus Quarz gewonnenem SiO_2 in Wasser bei 400°C untersucht. Die maximale Reaktionsrate wurde bei einem pH-Wert von 7,5 identifiziert.

In [197] und [199, 201] wurde die maximale Rate der Kondensation zweier Monokieselsäuren, hergestellt durch Natriumwasserglas, bei einem pH-Wert von 9 ermittelt. Die maximale Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen Monokieselsäure und Polykieselsäure und zwischen zwei Polykieselsäuren wurde in [197] bei einem pH-Wert von 8,5 und 6,8 ermittelt. Die spezifischen pH-Werte ergeben sich aus den jeweiligen Säurekonstanten der Mono- und Polymere und damit durch das optimale Mengenverhältnis zwischen neutraler und deprotonierter Kieselsäure-Spezies [197], wie für die Reaktion der Monokieselsäuren in Gleichung 5.19 dargestellt. Sowohl im höheren als auch im niedrigeren pH-Bereich ist die Geschwindigkeit der Reaktion geringer [187, 197, 200].

Zwischen pH 6 und pH 9 ist die Rate der Polymerisation proportional zu der Konzentration der Hydroxidionen, und im sauren pH-Bereich ist sie proportional zu der Konzentration der Wasserstoffionen [199, 202]. Dementsprechend nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen pH 0 und pH 2 wieder zu [194]. In [203] wurde die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen sogar bis zu einem pH-Wert von 3 beobachtet und bereits ab diesem Wert den Hydroxidionen ein katalytischer Effekt zugesprochen. Im basischen pH-Wert zwischen pH 7 und pH 10 zeigte sich eine kontinuierliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit [203].

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Polymerisation ist nicht nur in der Reaktionsgeschwindigkeit und den Bildungsprodukten, sondern auch in der Reaktionsordnung und somit auch im Reaktionsmechanismus erkennbar [187, 188]. Bereits 1953 führten Untersuchungen von 0,1 molarer Monokieselsäure bei $1,9^\circ\text{C}$ im Bereich von pH 1 bis pH 6 zu der Vermutung, dass sich der Mechanismus der Polymerisation in Abhängigkeit des pH-Wertes verändert [188]. Die Auftragung des Polymerisationsgrades bezüglich der Zeit ergab unter einem pH-Wert von 3,2 eine Reaktion dritter Ordnung unabhängig der Anzahl der funktionellen Gruppen, wonach sowohl Monomere als auch Polymere als gleich reaktiv angesehen werden. Oberhalb dieses pH-Wertes konnte eine Reaktion zweiter Ordnung, allerdings in Abhängigkeit der Anzahl der Silanolgruppen, identifiziert werden. Zu dieser Einordnung kommt auch ILER. Allerdings erfolgt dessen Einteilung ober- und unterhalb von pH 2 [112]. Eine Reaktion zweiter Ordnung bei einem pH-Wert von 2 wurde auch in [194] ermittelt.

In [204] wurde zwischen pH 7 und pH 10 die Polymerisation der Monokieselsäure, hergestellt durch die Mischung von Natriumwasserglas mit Monokieselsäure, untersucht. Eine grobe Vereinfachung der Reaktionskinetik erfolgte durch die Beschreibung des Reaktionsmechanismus nach Gleichung 5.12. Die Konzentration der gelösten Monokieselsäure wird mit C beschrieben, die Geschwindigkeitskonstante

mit k und die Löslichkeit des amorphen Siliciumdioxids mit S . Aus den experimentellen Daten ergab sich eine Reaktion dritter Ordnung. Die Auftragung von k ergab zudem eine höhere Geschwindigkeit der Polymerisation bei einem höheren pH-Wert, obwohl in diesem Bereich die Monomere überwiegend deprotoniert vorliegen. Allerdings wurde die starke Vereinfachung der Polymerisation durch Gleichung 5.12 bereits vom Autor kritisch in Frage gestellt [204].

Um die Herstellungsmethode der Monokieselsäure als Grund für die Divergenz verschiedener Versuchsergebnisse auszuschließen, wurde in [200] die Polymerisation von SiO_2 gewonnen aus Quarz in Wasser bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Es konnte sowohl eine Reaktion dritter Ordnung im basischen pH-Bereich, wie in [204] ermittelt, als auch eine Reaktion zweiter Ordnung in leicht sauren pH-Werten, wie in [188] ermittelt, in den Untersuchungen bestätigt werden.

In [202] wurde die Polymerisation der Monokieselsäure mit verschiedenen Anfangskonzentrationen bei pH 5,8, pH 7,2 und pH 9,0 bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Reaktionsordnung wurde allerdings nicht bezüglich des pH-Wertes bestimmt, sondern in Abhängigkeit der Konzentration der initial in der Lösung enthaltenen Monokieselsäure. Zunächst und bei lediglich geringer Übersättigung entspricht die Reaktion einer nullten Ordnung. Eine Steigerung der Übersättigung resultierte zunächst in einer Reaktion zwischen vierter und fünfter Ordnung. Eine weitere Steigerung in einer Reaktion dritter Ordnung, bis schließlich eine Reaktion erster Ordnung vorlag. Dies ist bei allen pH-Werten zu beobachten. Allerdings ist die Konzentration, die den Wechsel der Reaktionsordnung hervorruft, im saurem pH-Bereich geringer. BAUMANN postuliert daher eine Reaktionsordnung, die nur in zweiter Linie vom pH-Wert beeinflusst wird, und in erster Linie von der Konzentration der Monokieselsäure.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird neben dem pH-Wert auch von der Anfangskonzentration der Monokieselsäure bestimmt. Eine größere Anfangskonzentration resultiert in einer größeren Geschwindigkeit der Polymerisation der Monokieselsäure [112, 187, 197], wie bereits in der Reaktionsgleichung 5.9 deutlich wird.

Die Anfangskonzentration der Monokieselsäure resultiert zudem in der Ausprägung einer anfänglichen Verweilzeit. Die Verweilzeit ist ein Zeitabschnitt zu Beginn der Polymerisation, in dem keine Konzentrationsveränderung der Monokieselsäure stattfindet oder diese derart geringfügig ist, dass sie durch die Messmethoden nicht erfasst werden kann. Die Verweilzeit wurde erstmals von BAUMANN beschrieben [202]. In Abbildung 5.5 sind verschiedene Verweilzeiten in Abhängigkeit der Anfangskonzentration der Monokieselsäure abgebildet.

Im Bereich der Verweilzeit ist dementsprechend die Rate der Polymerisation minimal, und es liegt eine Reaktion nullter Ordnung vor [203]. Nach der Verweilzeit sinkt die Konzentration der Monokieselsäure. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist maximal und nähert sich im weiteren Verlauf des Experimentes Null. Die Polymerisation ist dann erneut nicht messbar oder findet nur sehr geringfügig statt. Die Konzentrationsveränderung der Monokieselsäure stagniert [203]. Auch aus Experimenten von [196, 202] sind Verweilzeiten deutlich sichtbar. Deren Dauer ist bezüglich eines konstanten pH-Wertes bei höherer Konzentration der Monokieselsäure deutlich geringer als bei nur geringer Übersättigung [196, 198, 202, 203]. In hoch konzentrierten Lösungen mit einer dreifachen Übersättigung ist die Verweilzeit nicht mehr vorhanden [203]. In Lösungen mit lediglich geringer Übersättigung kann es mehrere Stunden dauern, bis die Konzentration der Monokieselsäure sich merklich verringert [202]. Bei identischer

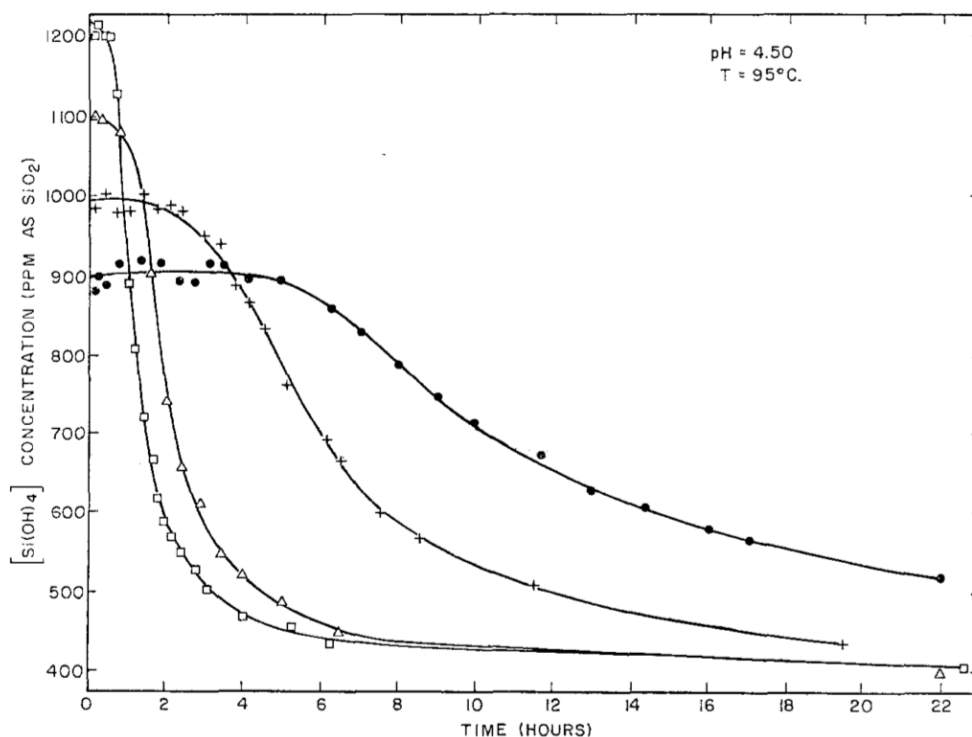


Abbildung 5.5: Kondensation der Monokieselsäure in Abhängigkeit der Zeit und unterschiedlichen Anfangskonzentrationen bei einem pH-Wert von 4,5 aus [203].

Konzentration der Monokieselsäure ist die Verweilzeit in einem hohen pH-Bereich geringer als in Experimenten mit niedrigem pH-Wert [202]. Nach [203] ist die Verweilzeit reziprok zu der Konzentration der Hydroxidionen.

In [203] wurde zudem die Kinetik der initialen Polymerisation gelöster Monokieselsäure in geothermalen Solen zwischen $75^\circ C$ und $105^\circ C$ beschrieben. Die zeitabhängige Konzentration $C(t)$ wird über die Anfangskonzentration C_0 , die Gleichgewichtskonzentration C_e , die Konstante k und die Ordnung der Reaktion n vereinfacht ermittelt.

$$C(t) = C_e + (C_0 - C_e) \exp(t/k)^n \quad (5.21)$$

Die Ordnung der Reaktion n beträgt in Abhängigkeit der Verweilzeit drei oder vier. Eine geringe Verweilzeit, wenn also C_0 in Relation zu C_e groß ist, resultiert in einer Reaktion dritter Ordnung. Ansonsten liegt eine Reaktion vierter Ordnung vor [203].

In [205] wurde Gleichung 5.21 zur Überprüfung auf experimentelle Daten angewandt. Es wurden k und n in unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Eine Reaktion nach Gleichung 5.21 verlief schneller bei vergleichsweise kleinerem k . Der pH-Wert wurde zwischen pH 5 und pH 10 betrachtet. In diesem Bereich sinkt k exponentiell mit steigendem pH-Wert und die Geschwindigkeit der Polymerisation steigt demnach. Ebenso wirken sowohl eine hohe Anfangskonzentration als auch Salzkonzentration beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit verringernd auf k . Eine höhere Temperatur wirkt vergrößernd auf k und somit verlangsamernd bezüglich der Reaktion. Die Experimente wurden

mit Monokieselsäure, gewonnen aus Natriumwasserglas, durchgeführt. Die Gleichung 5.21 gibt die Ergebnisse der Experimente gut wieder.

Die Verweilzeit resultiert aus der Bildung eines Nukleus aus der gelösten Monokieselsäure [203, 206] nach Abschnitt 3.1. Der Nukleus muss zunächst eine kritische Größe erreichen, bis sich an ihm eine signifikante Menge Monokieselsäure anlagern kann. Die Theorie, dass die Polymerisation zusammengesetzt ist aus einer homogenen Nukleation, gefolgt von der Anlagerung der Monokieselsäure, wurde erstmals 1980 von MAKRIDES formuliert.

ILLER definiert einen Nukleus als ein Siliciumatom, um das keine Silanolgruppen mehr vorhanden sind, also einen $\text{Q}_4\text{-SiO}_4$ -Tetraeder [112]. Diese Definition ist allerdings nicht allgemeingültig. Die Definition eines Nukleus nach [203] erfolgt nicht über den Verknüpfungsgrad, sondern über dessen Größe. Allerdings ist diese Größe auch nicht weiter präzisiert. Die Menge der Monokieselsäure, die für die Bildung der Nukleation verbraucht wird, ist vernachlässigbar gering [203]. Es kann somit vereinfacht angenommen werden, dass die Verringerung der Monokieselsäure in der Lösung ausschließlich aus der Anlagerung an den Nukleus und somit dem Wachstum der Partikel resultiert.

Die Untersuchungen in [203] mit einem pH-Wert zwischen 4,5 und 6,5, Temperaturen zwischen 75°C und 105°C und SiO_2 -Konzentrationen zwischen 77 ppm und 1200 ppm ergaben eine Steigerung der Bildungsgeschwindigkeit des Nukleus mit steigendem pH-Wert und Konzentration der Monokieselsäure. Dies stützt die Vermutung, dass die Polymerisation überwiegend zwischen einer neutralen und einer deprotonierten Monokieselsäure, wie in Gleichung 5.19 dargestellt, stattfindet [203].

In [206] wurde die Geschwindigkeit der Anlagerung von Monokieselsäure an einen Nukleus untersucht. Die Polymerisation von aus Natriumwasserglas hergestellten Lösungen wurde mit Molybdänsäure beurteilt. Der pH-Wert der Lösungen betrug zwischen 3 und 8,5. Es hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Anlagerung an den Nukleus proportional zu der Ladung der Oberfläche ist. Zudem beschleunigt die Anwesenheit von Salzen in der Lösung sowohl die Nukleation, verkürzt also die Verweilzeit, als auch die Anlagerung an den Nukleus [203, 206]. Die wachsenden Kerne können sich überdies entweder durch Koagulation miteinander verknüpfen - also durch elektrostatische Kräfte - oder durch zusätzliche Kieselsäurespezies, die sich zwischen einzelnen wachsenden Kernen anlagern. Das Wachstum des Nukleus und die fortführende Anlagerung verläuft immer unter der Prämisse einer Minimierung der Silanolgruppen und einer Maximierung der Anzahl der Siloxanbindungen im Molekül, um einen möglichst energiearmen Zustand zu erhalten [104, 112]. Dies führt überwiegend zu Ringstrukturen.

Da die Untersuchung der Kondensationsprodukte mit Molybdänsäure keine Differenzierung von höher verknüpften Polymeren ermöglicht, konnten diverse Polymerisationsprodukte erst mit anderen Methoden, wie der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, detektiert werden. Die Detektion auf diese Art ist allerdings auch nur möglich, wenn eine ausreichende Menge der Spezies vorhanden ist. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermöglichte bis heute die Identifikation von 25 verschiedenen Polymerisationsprodukten [207, 208]. Nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit und -ordnung, sondern auch das Produkt der Polymerisation sind sowohl abhängig von dem pH-Wert, der Ionenkonzentration und der Temperatur der Lösung als auch von der Konzentration der gelösten Monokieselsäure.

In [189] wurden bei 25 °C in einem pH-Wert von 2 und einer Anfangskonzentration der Monokieselsäure von 0,4 mol l⁻¹ nur Mono- und Dikieselsäure detektiert. Nach 5 Minuten waren etwa 40 % der Monokieselsäure zu Dikieselsäure kondensiert. Im späteren Verlauf bildeten sich auch höhermolekulare Säuren, deren Aufbau sich allerdings nicht mit der Molybdänsäure bestimmen ließ [189].

Im Gegensatz zu [189] wurden in [194] die Polymere mit ²⁹NMR-Spektroskopie detektiert. Der pH-Wert in der Lösung betrug ebenfalls 2 und die Temperatur der Experimente zwischen -2 °C und -20 °C. Die Abnahme der Konzentration der Monokieselsäure folgte zunächst einer Reaktion zweiter Ordnung, was zu der Annahme führte, dass in diesem Bereich die Kondensation lediglich zwischen zwei Monomeren zu einem Dimer stattfindet. Allerdings konnten in den Spektren keine Endgruppen (Q₁-SiO₄-Tetraeder) und somit auch keine Dimere nachgewiesen werden. Das führt zu der Vermutung, dass ein Dimer unmittelbar zu einem zyklischen Trimer reagiert und diese Reaktion zu schnell für die Detektion der Dimere ist. Somit wäre das erste stabile Polymerisationsprodukt kein Dimer, sondern eine Ringstruktur aus drei SiO₄-Tetraedern (Q₂-SiO₄-Tetraedern). Außerdem wurden in den Untersuchungen weitaus mehr Q₂- als Q₃-SiO₄-Tetraeder detektiert. Diese sind überwiegend in Ringstrukturen mit Querverbindungen enthalten.

Die prozentuale Verteilung der unterschiedlich verknüpften Tetraeder in Abhängigkeit der Zeit für einen pH-Wert von 2 ist in Abbildung 5.6 aus [194] dargestellt. Die Untersuchungen ergaben, dass nach wenigen Minuten weiterhin überwiegend Monokieselsäure, ein minimaler Anteil an Ringstrukturen mit mehr als vier SiO₄-Tetraedern und rund 40 % Ringstrukturen aus drei SiO₄-Tetraedern, sowie keine Dimere vorhanden sind. Die Konzentration der Monokieselsäure sinkt kontinuierlich, zunächst deutlich und nach 160 Stunden bis zum Ende des Versuchs nach 1340 Stunden kaum noch merklich auf unter 10 %. Mit abnehmender Konzentration der Monokieselsäure sinkt auch die Wahrscheinlichkeit, dass weiterhin Dikieselsäure gebildet wird, und damit auch die Konzentration der Trimere. Die Konzentration beider Kieselsäure-Spezies steigt daher zunächst während die Konzentration der Monokieselsäure sinkt. Dann stagniert die Konzentration der Di- und Trimere.

Der Anteil der Ringstrukturen aus drei SiO₄-Tetraedern stieg auf über 60 %, sinkt aber bereits nach 150 Minuten wieder auf knapp 40 % und verweilt dort bis zum Ende der Messung. Der Anteil der Ringstrukturen mit exakt vier SiO₄-Tetraedern stieg von unter 10 % auf knapp 40 %, während die Ringstrukturen aus mehr als vier SiO₄-Tetraedern vorübergehend einen Anteil von nur 4 % ausmachten, aber zum Ende des Versuchs rund 20 % erreichten. Eine unterschiedliche Anfangskonzentration zeigt eine nahezu kongruente Verteilung, und eine Temperaturerhöhung resultiert in einem früheren Erreichen der finalen Anteilsverteilung.

Die Bildung von polyzyklischen Kieselsäuren erfolgt durch die Kondensation von Mittelgruppen der Ringe. In [194] wurde der präzise Bildungsprozess jedoch als äußerst komplex beschrieben und nicht weiter erläutert.

Ein anderer Untersuchungsansatz wurde in [209] verfolgt. Die Polymerisation der Monokieselsäure wurde mit statistischen Berechnungen modelliert. Die Modellierung wurde an Experimenten mit Monokieselsäure aus Natriumwasserglas überprüft. Als Voraussetzung für die statistischen Berechnungen wurde die Annahme getroffen, dass alle funktionellen Gruppen identisch reaktiv sind, unabhängig von der Kettenlänge des Polymers. Diese Annahme stimmte mit den Berechnungen und den experimen-

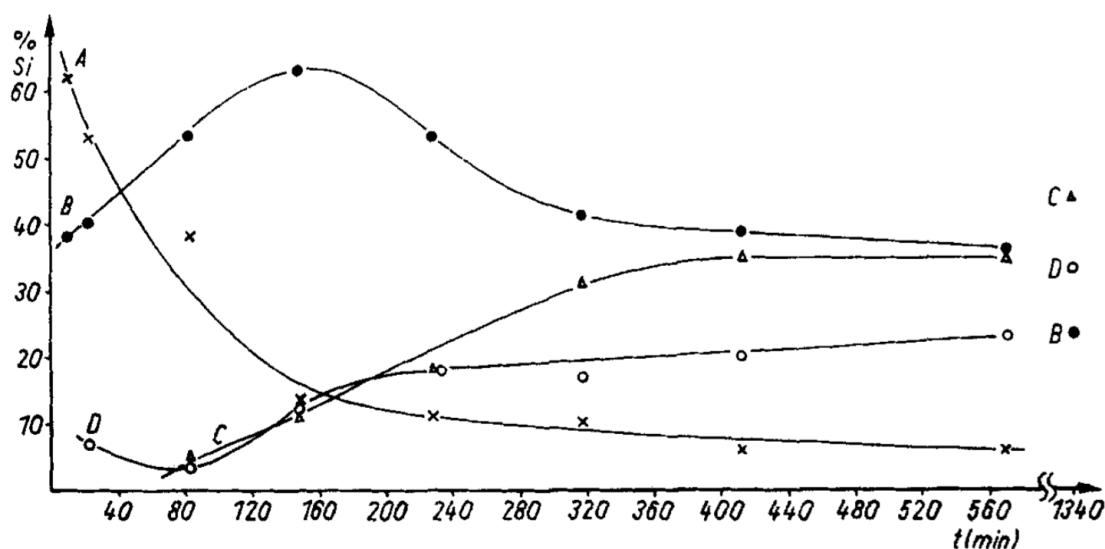


Abbildung 5.6: Relative Konzentrationsänderung der (A) Mono-, (B) Zyklotri-, (C) Zyklotetra- und (D) höherer Zyklo Kieselsäuren in Abhängigkeit der Reaktionszeit mit $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiO}_2$, $\text{pH} = 2$ bei -2°C nach [194].

tellen Ergebnissen überein.

Zudem ergaben die Berechnungen, dass der Ringschluss möglicherweise aus intramolekularen Reaktionen resultieren könnte, also Reaktionen innerhalb des Moleküls selbst. Diese Vermutung wurde ausgiebig untersucht, mit dem Ergebnis, dass die intramolekulare Ringbildung sogar charakteristisch für die Polymerisation von Monokieselsäuren ist. Demnach werden keine linearen Polymere, sondern überwiegend zyklische Verknüpfungen gebildet.

Weiterführende Untersuchungen der Ringstrukturen ergaben Bindungswinkel zwischen 140° und 160° , deren Veränderung innerhalb dieses Bereiches lediglich einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Bindungsenergie hat [209]. Der Polymerisation der Monokieselsäure zu einem Gel wird dennoch der Bildung eines Nukleus vorangestellt.

In [186] wurden die Polymerisationsprodukte der Monokieselsäure unterschiedlicher Silicium-Alkali-Verhältnisse (Si/M) mit der Raman-Spektroskopie ermittelt. Mit Raman-Spektroskopie können die Größe von Ringstrukturen und die Anteile der Q_0 - bis Q_4 - SiO_4 -Tetraeder identifiziert werden. Die Lösungen enthielten jeweils sowohl Kalium als auch Natrium sowie auch beide Ionensorten zugleich. In einem Si/M-Verhältnis von 1,7 konnten Q_1 - bis Q_4 - SiO_4 -Tetraeder gemessen werden und nur geringe Mengen durch von Kationen neutralisierte Silanolendungen (-O-M). Die Anwesenheit von Q_3 - und Q_4 - SiO_4 -Tetraedern deutet darauf hin, dass eine Polymerisation stattgefunden hat. Des Weiteren konnten Ringe mit fünf und mehr Tetraedern identifiziert werden.

Die Zusammensetzung ändert sich signifikant bei einem Si/M-Verhältnis von 1. Es konnten im Gegensatz zum größeren Si/M-Verhältnis keine Q_4 - SiO_4 -Tetraeder detektiert werden, dafür allerdings Q_0 - SiO_4 -Tetraeder. Auch der Anteil der Ringe mit drei und vier Tetraedern und der mit Kationen neutralisierten Endungen hat zugenommen. Das Fehlen der Q_4 - SiO_4 -Tetraeder deutet auf eine geringere Polymerisation hin [186].

Sinkt das Si/M-Verhältnis unter 1, entstehen vergleichsweise mehr Q_2 - und Q_3 - SiO_4 -Tetraeder. Schließlich, bei einem Si/M-Verhältnis von 0,5, ist auch der Anteil der Q_3 - SiO_4 -Tetraeder zugunsten der Q_0 -, Q_1 - und Q_2 - SiO_4 -Tetraeder vernachlässigbar gering. Die Silanolendungen mit angelagerten Kationen werden überwiegend den Monomeren zugeordnet. Bei einer weiteren Senkung des Si/M-Verhältnisses dominiert der Q_0 - SiO_4 -Tetraeder deutlich und die Polymerisation findet nur im geringen Umfang statt. In einem Si/M-Verhältnis unter 0,5 liegen nach [186] alle Kieselsäurespezies als Monomere vor. Die Silanolgruppen sind zum Großteil deprotoniert und durch Kationen neutralisiert. Die Dominanz der Q_0 - SiO_4 -Tetraeder bei sehr niedrigen Si/M-Verhältnissen wurde in [210] bestätigt.

Diese Entwicklung der Q_0 bis Q_4 - SiO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit des Si/M-Verhältnisses konnte in [211] durch ^{29}NMR -Spektroskopie bestätigt werden. Es wurden Lösungen mit einem Si/M-Verhältnis von 0,5 und einem pH-Wert von 14 betrachtet. Die Spektroskopie ergab eine Aufteilung von etwa 63 M.-% Q_0 -, 18 M.-% Q_1 -, 12 M.-% Q_2 -, weniger als 10 M.-% Q_3 - und einem vernachlässigbaren Anteil der Q_4 - SiO_4 -Tetraeder. Des Weiteren wurden 25 % der Endungen deprotoniert und mit Alkalikationen neutralisiert. Es findet bei diesem Si/M-Verhältnis also nur eine geringe Polymerisation der Monokieselsäure statt.

Diese Verteilung war auch das Ergebnis von ^{29}NMR -Untersuchungen und Optimierungsberechnungen der Gibbs-Energie der verschiedenen Verknüpfungen in [207]. Der Anteil der verschiedenen verknüpften Tetraeder in Abhängigkeit des Si/K-Verhältnisses ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Deutlich sichtbar ist die Dominanz der Q_0 - und Q_1 -verknüpften SiO_4 -Tetraeder bei einem Si/M-Verhältnis unter 0,75. Der Vergleich zwischen Natrium und Kalium ergab zwar eine ähnliche Aufteilung der verschiedenen verknüpften SiO_4 -Tetraeder, allerdings ist der Anteil der Q_0 - SiO_4 -Tetraeder in den Versuchen mit Kalium zugunsten der Q_1 - und zyklischen Q_2 - SiO_4 -Tetraeder geringer.

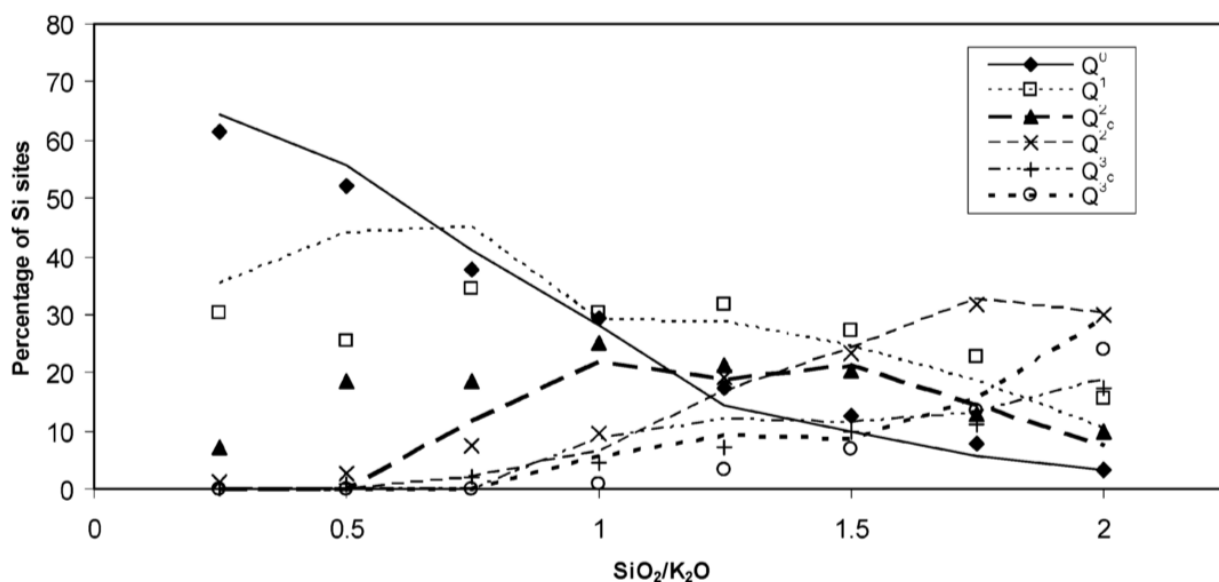


Abbildung 5.7: Relativer Anteil der Q_0 - bis Q_4 - SiO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit vom Si/K-Verhältnis in einer Lösung mit einem Verhältnis von $H_2O/K_2O = 11$, nach [207].

Die Polymerisation erfolgt aber nicht nur durch Anlagerung an einen Nukleus, sondern auch durch Anlagerung an einen bereits vorhandenen silikatischen Festkörper. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist überwiegend von der Oberfläche und Konzentration der gelösten Spezies abhängig und ist in einigen kinetischen Beschreibungen der Reaktion nahe dem Gleichgewicht in den Gleichungen 5.12, 5.13 und 5.14 bereits berücksichtigt. Wenn kolloidale Kieselsäure oder Festkörper in der Lösung vorhanden sind, ist kein Nukleus notwendig zur Anlagerung der Monokieselsäure auf einer Oberfläche. Demnach ist keine Verweilzeit messbar [206].

FLEMMING hat die Polymerisation der Monokieselsäure nach der Bildung eines Nukleus und ohne dessen Bildungsvorgang untersucht. Das Ziel der Untersuchungen war die Reaktionskinetik der Anlagerung der Monokieselsäure nach der Bildung eines Nukleus. Die Experimente wurden zwischen 25°C und 50°C , 0 bis 1 mol l^{-1} NaCl und in einem pH-Bereich zwischen 4 und 8 durchgeführt, mit Monokieselsäure und kolloidalem amorphem Siliciumdioxid mit bekannter Oberfläche als Möglichkeit zur Anlagerung. Der pH-Wert wurde während der Experimente nicht angepasst.

Die Ergebnisse ermöglichten die Differenzierung in einen Prozess der Polymerisation-Depolymerisation bei hoher Monokieselsäurekonzentration und der Kondensation der Monokieselsäure an den kolloidalen Festkörpern bei geringerer Konzentration. Die Geschwindigkeit beider Prozesse ist nach [135] direkt proportional zu der Oberfläche des Siliciumdioxids A_s . Die Polymerisation kann als Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration der Kieselsäure C und der Konzentration der deprotonierten Silanolgruppen $[\text{SiO}^-]$ dargestellt werden.

$$-\frac{dc}{dt} = kA_s[\text{SiO}^-]C \quad (5.22)$$

Der pH-Wert wird in [135] nicht als Einflussfaktor auf die Geschwindigkeitskonstante interpretiert, sondern lediglich als Einflussfaktor auf die Ladung der Silanolgruppen. Fremdionen hingegen wirken sich nach [135] sowohl auf die Oberflächenladung als auch auf die Geschwindigkeitskonstante aus.

In einem pH-Wert über 12 ist der überwiegende Anteil der Oberfläche silikatischer Partikel negativ geladen. Dies führt zu einer gegenseitigen Abstoßung der Partikel voneinander. Somit ist keine Polymerisation möglich [104, 126, 198]. Die gelöste Monokieselsäure liegt überwiegend als Anion oder Dianion vor [104].

Untersuchungen in [187] über Monokieselsäure, gewonnen aus Ammoniumacetat und Natriumwasserglas, zeigten ebenfalls keine Polymerisation ab eines pH-Wertes über 11. In [212] wird als bekannt gesehen, dass in einem pH-Bereich zwischen 10,8 und 12,2 weiterhin Polymerisation stattfindet. Erst oberhalb von 12,2 ist die Polymerisation deutlich reduziert, entgegengesetzt zum Anstieg der Löslichkeit der Monokieselsäure.

Allerdings kann die allgemeine übermäßige Löslichkeit des amorphen Siliciumdioxids über pH 10 nicht allein durch die Bildung des Anions und Dianions erklärt werden. In [104, 111] wurde eine zusätzliche Bildung von Polymeren aus der Monokieselsäure als Erklärung dafür vermutet.

Untersuchungen von [210] mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie in Lösungen mit pH-Werten zwischen 11,36 und 14,09, einem SiO_2/Na_2 -Verhältnis zwischen 1 und 3,3 und einer Konzentration der Natriumionen

zwischen $2,4$ und $9,6 \text{ mol l}^{-1}$ und darauf basierende Simulationen ermöglichten die Darstellung der verschiedenen Polymerbausteine Q_n^p , siehe Abbildung 5.8. Die verschiedenen verknüpften SiO_4 -Tetraeder sind prozentual in Abhängigkeit des pH-Wertes und dem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis für eine Natriumionenkonzentration von 4 mol l^{-1} dargestellt. Der Exponent p von Q_n^p entspricht in dieser Darstellung den Siloxanbindungen. Somit ist steht Q^0 für monomere Kieselsäure, Q^1 für Dimere und Q^2 für zyklische Verbindungen. Der Index n gibt die Anzahl der SiO_4 -Tetraeder an, die an das Siliciumatom anlagern.

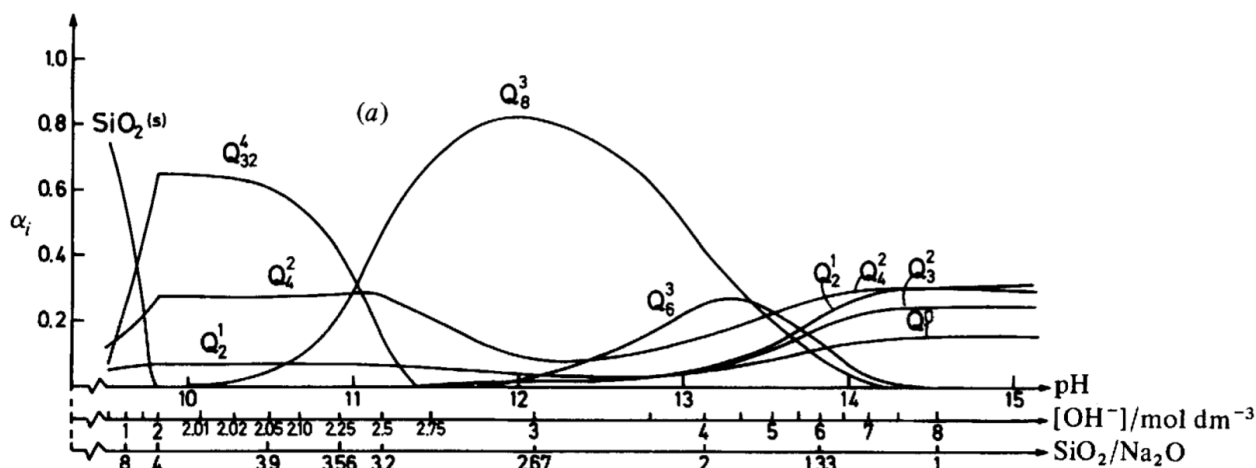


Abbildung 5.8: Relativer Anteil der Q_n^p - SiO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis und dem pH-Wert bei einer Konzentration der Natriumionen von 4 mol l^{-1} , aus [210]. Der Exponent gibt die Anzahl der Siloxanbindungen an und der Index die Anzahl der SiO_4 -Tetraeder, die an das Siliciumatom anlagern.

Die Untersuchungen ergeben, dass bei einem niedrigen $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1, das bei einem pH-Wert zwischen 14 und 15 erreicht wird, sowohl etwa 20 % Q_0 - als auch jeweils rund 30 % Q_1 -Siliciumatome und zwei verschieden verknüpfte Q_2 - SiO_4 -Tetraeder vorhanden sind. Demnach kann die Kondensation zu kleinen Polymeren in diesem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis trotz des hohen pH-Wertes stattfinden.

Ein Zusammenhang zwischen der Größe der Polymere und dem $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis wurde auch in [194] mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie an Monokieselsäure aus Natriumwasserglas ermittelt. Ein Verhältnis kleiner als 2 ergibt überwiegend Monomere und Dimere.

Weitere ^{29}Si -NMR-Untersuchungen und Berechnungen, basierend auf der Thermodynamik der Polymerisation, wurden in [212] durchgeführt. Die untersuchten Lösungen enthielten NaOH , NaNO_3 und Silikastaub. Der pH-Wert wurde mit Natriumhydroxid eingestellt und als weitere Salze wurden 1 mol l^{-1} und 3 mol l^{-1} NaNO_3 hinzugefügt. Es zeigt sich, dass der Anteil der Q_0 -, Q_1 - und Q_2 - SiO_4 -Tetraeder mit steigendem pH-Wert ansteigt. Die Anzahl der Q_2 - SiO_4 -Tetraeder in Ringstrukturen und der Q_3 - SiO_4 -Tetraeder in einem prismatischen Hexamer nimmt ebenfalls mit steigendem pH-Wert zu. Zwischen pH 13 und 14 sinken die Anteile beider Verknüpfungsgruppen jedoch deutlich. Der Anteil der Q_3 - SiO_4 -Tetraeder eines prismatischen Oktamers sinkt von knapp 50 % in Abhängigkeit vom pH-Wert auf deutlich unter 10 %. Diese Ergebnisse resultieren aus der Minimierung der Gibbs Energie für die unterschiedlich verknüpften Tetraeder. Demnach liegen bei einem pH-Wert zwischen 12 und 14 über-

wiegend Q_0^- , Q_1^- und Q_2^- sowie zyklische $\text{Q}_2\text{-SiO}_4$ -Tetraeder vor, wenn zusätzlich eine signifikante Menge an Ionen vorhanden ist.

Die Verteilung der diversen Kieselsäurespezies in Abhängigkeit des pH-Wertes nach [123] ist grafisch in Abbildung 5.9 dargestellt. Demnach sind bei einem pH-Wert, der der Porenlösung des Betons entspricht, überwiegend das Kieselsäureanion und -dianion sowie ein Polymer aus vier SiO_4 -Tetraedern vorhanden.

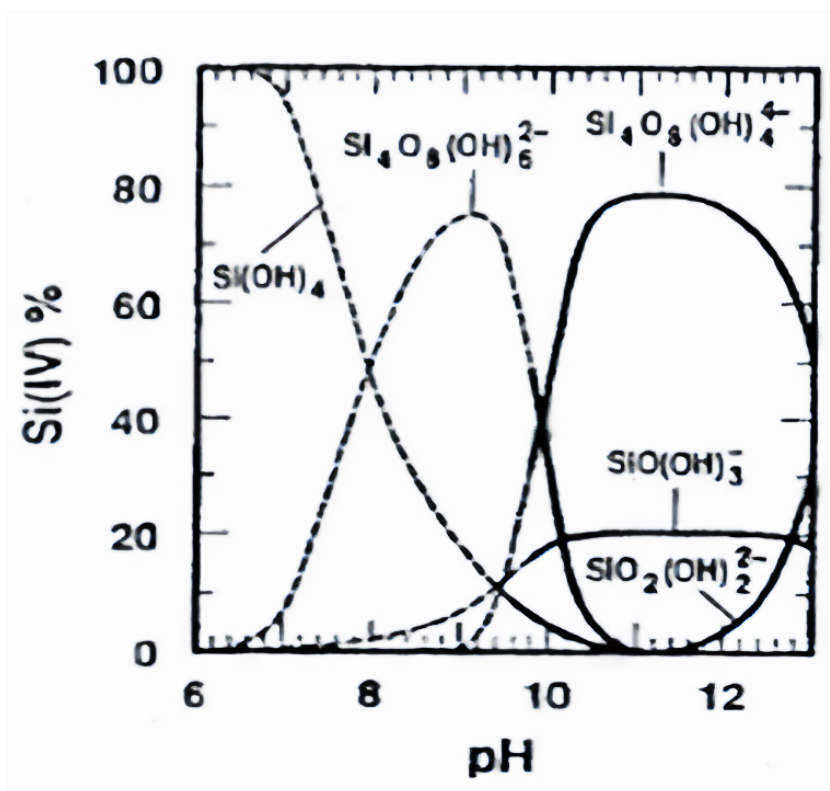


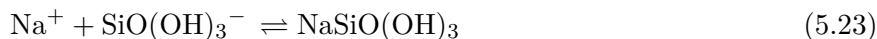
Abbildung 5.9: Verteilung der Kieselsäure-Spezies in Polymere und Monokieselsäuren bei 25 °C und einer Konzentration von $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ SiO}_2$ aus [123].

Bereits von ILER wurde postuliert, dass die Anwesenheit von Salzen ab einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ in einer Neutralisation der Oberfläche resultiert und somit die Abstoßung reduziert und eine Polymerisation ermöglicht [112].

Die durch eine steigende Ionenstärke vermehrte Polymerisation ist nach [213] das Resultat einer Verringerung des Zetapotentials. Die Kationen verringern die Abstoßung der Monokieselsäure gegeneinander. Dies ermöglicht trotz hohen pH-Wertes eine Kondensation der Monokieselsäure. Des Weiteren beschleunigen bivalente Ionen die Polymerisation stärker als monovalente Ionen [213].

Die Anwesenheit von weiteren Ionen ermöglicht nicht nur eine Polymerisation im hohen pH-Bereich, sondern beschleunigt bereits bei moderaten pH-Werten die Polymerisation [203, 206]. Dies ist allerdings nicht allgemeingültig für beliebige Ionensorten. Die Anwesenheit von Aluminium verringert die Polymerisation und das auch bei einem niedrigeren pH-Wert [112, 206, 213]. Allerdings sinkt auch allgemein die Löslichkeit von SiO_2 in der Anwesenheit von Aluminium [212]. Auch die Existenz einer

stabilen Verbindung zwischen den verschiedenen Kieselsäurespezies und einem Alkaliion, nachfolgend zwischen dem Monokieselsäureanion und einem Natriumion dargestellt, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert.



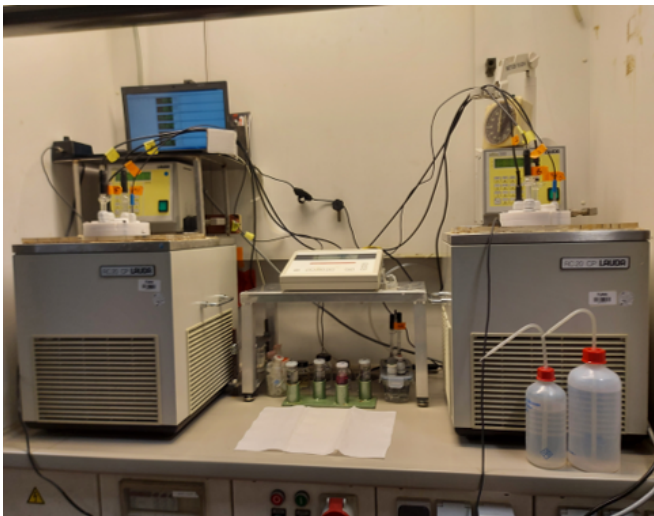
Die Ergebnisse aus [214] zeigen, dass die Verbindung aus Gleichung 5.23 unter 325 °C und einer Alkalikonzentration unter 0,1 mol l⁻¹ nicht relevant ist. Allerdings wird ferner darauf hingewiesen, dass dieses Ergebnis von der Messungenauigkeit beeinflusst wird und eine generelle Existenz des Produktes aus Alkalkation und Kieselsäureanion nicht auszuschließen ist [214]. BUESY und MESSMER schlossen eine Reaktion nach Gleichung 5.23 jedoch sogar bis zu einer vielfachen Konzentration der Kationen (Na⁺) von 5 mol l⁻¹ aus [215]. Sie konnten aber eine vermehrte Lösung der Monokieselsäure identifizieren, die aus Reaktion 5.23 resultieren müsste. Zudem kritisierten sie die Arbeit von SEWARD, in dessen Ausführungen das Produkt aus Gleichung 5.23 in einem pH-Wert über 8 und bereits ab einer Konzentration von 0,1 mol l⁻¹ detektiert wurde. Die Untersuchungen fanden zwischen 130 °C und 350 °C statt [216]. Auch in [104] wird die Existenz der Verbindung aus Kieselsäureanion und Alkalkation nicht ausgeschlossen. In Untersuchungen mit Fast Atom Bombardment (FAB), einem Ionisierungsverfahren im Massenspektrometer, konnten in [217] verschiedene Verbindungen aus Kieselsäuremonomeren, -dimeren, -tetrameren und Natriumionen detektiert werden. Die Natriumionen stammten aus 0,1 mol l⁻¹ NaCl und die Konzentration des SiO₂ betrug 0,65 mmol l⁻¹. Das Produkt aus Gleichung 5.23 konnte zwar nicht nachgewiesen werden, da diese Signale mit denen von NaCl₂⁻¹ überlagern. Aber das Anion mit einem Natriumion statt Hydroxidionen an der Silanolgruppe konnte detektiert werden. Weitere Reaktionen der Silanolgruppen mit Alkaliionen wurden aber nicht detektiert. Auch das Anion des Dimers wurde im Spektrum identifiziert, ebenso das mit einem Alkaliion reagierende Dimer. Bezüglich des Dimers war keine Spezies mit zwei Natriumionen detektierbar. Hinsichtlich des Trimeres wurde neben dem Anion auch ein Trimer mit einem und auch zwei Natriumionen detektiert. Der lineare Tetramer wurde nicht detektiert, der zyklische hingegen schon, auch mit einem und zwei angelagerten Natriumionen [217].

In verschiedenen Disziplinen wurden die Reaktionen sowohl von übersättigter Monokieselsäure als auch von silikatischen Festkörpern mit diversen Untersuchungsmethoden in stark basischem Milieu untersucht. Trotz verschiedener Disziplinen, die sich mit den einzelnen Aspekten befassen, ist die Kombination aus einem niedrigen Silicium-Alkaliionen-Verhältnis, mit mäßiger Übersättigung der Monokieselsäure und einem extrem hohen pH-Wert überraschend gering erforscht. So kann aus der umfangreichen Literaturrecherche abgeleitet werden, dass die Bedingungen im Versuchsbehälter wahrscheinlich zu einer Wiederanlagerung der gelösten Monokieselsäure an den Festkörper, einer Bildung von maximal Trimeren sowie der Anlagerung von Kaliumkationen an die Oberfläche führen, ebenso wie zu einer Reaktion der Kaliumkationen mit Silanolgruppen der Kieselsäure-Spezies.

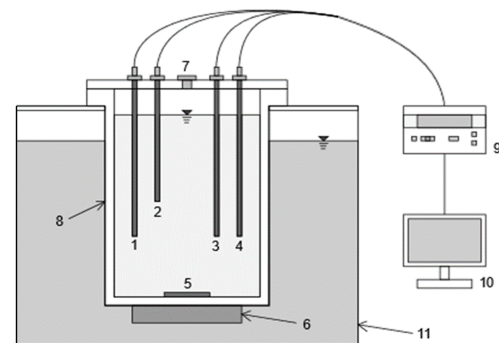
6 Materialien und Methoden

6.1 Neuer TUHH-Lösungsversuch

Der neue TUHH-Lösungsversuch basiert auf dem individuellen und zeitabhängigen Lösungsverhalten verschieden reaktiver Gesteinskörnung. Eine ausreichend geringe Menge Gesteinskörnung wird einem Überschuss an Alkalien und Hydroxidionen ausgesetzt. Der Lösungsprozess der Gesteinskörnung wird dokumentiert durch die Aufzeichnung des pH-Wertes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Redoxpotentials und zudem beschleunigt durch das stark basische Milieu der 1 mol l^{-1} Kaliumhydroxid-Lösung, der vergrößerten Oberfläche der Gesteinsprobe und einer erhöhten Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$. In Abbildung 6.1a ist die Versuchsanordnung im Labor zu sehen. Der Aufbau existiert zweimal und die Versuche werden stets in beiden Aufbauten parallel durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6.1b schematisch dargestellt. Es handelt sich um eine leicht abgewandelte Version des erstmals in Osterhus und Schmidt-Döhl [218] genau beschriebenen Aufbaus.



(a) Der Aufbau des Versuchs im Labor.



(b) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit 1) pH-Elektrode, 2) Temperatursensor, 3) Elektrische Leitfähigkeitselektrode, 4) Redoxelektrode, 5) Rührfisch, 6) Magnetrührer, 7) Öffnung für die Probenzugabe, 8) Versuchsreaktor, 9) Multiparametermessgerät, 10) Messcomputer, 11) Heizbad.

Abbildung 6.1: Aufbau des Lösungsversuchs.

Der Versuchsbehälter (8) hat ein Fassungsvermögen von 1100 ml und ist aus Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellt, da dieses Material stark temperaturbeständig ist, eine geringe Wärmeleitfähigkeit ($0,24 \text{ W/(mK)}$) aufweist und weder mit der Kaliumhydroxid-Lösung noch der Gesteinskörnung reagiert. Der Versuchsbehälter hängt im Deckel eines beheizbaren Wasserbades vom Typ RC20 CP der Fa. LAUDA (11) mit einem Fassungsvermögen von 10l. Der Deckel des Wasserbades wirkt der Verdunstung des Wassers entgegen. Auch der Versuchsbehälter selbst ist mit einem Deckel verschlossen. Dieser besteht ebenfalls aus PTFE, verschließt den Reaktor hermetisch und enthält Öffnungen, in

denen die Elektroden und ein Temperaturmessfühler (1-4) installiert sind. Der pH-Wert wird mit einer H9180 Messelektrode, die elektrische Leitfähigkeit mit der LF71T1X Messzelle, das Redoxpotential mit der PT9080 Messelektrode und die Temperatur mit einem Temperaturmessfühler W5790 aufgezeichnet. Alle Elektroden sind von der Fa. *Si Analytics* und wurden explizit für eine Messtemperatur von 60 °C und einen stark basischen pH-Wert ausgewählt. Somit weist die pH-Elektrode auch keinen Alkalifehler auf, siehe Abschnitt 6.2.1. Zudem gibt es eine Öffnung im Deckel des Versuchsreaktors zur Probenzugabe (7), einen Magnetrührer am Boden des Versuchsreaktors, um die Sedimentation der Gesteinskörnung zu verhindern, und ein Multiparametermessgerät des Types C3060 der Fa. *Consort*, das die Daten der Elektroden an einen Messcomputer überträgt.

Die Versuchsvorbereitung beinhaltet die allgemeine Präparation der Gesteinskörnung. Dies umfasst das Brechen und das anschließende Mahlen, gefolgt von einer Analyse der Probe hinsichtlich Korngröße, Oberfläche und enthaltener Elemente. Vor jedem Versuch wird zunächst die Kaliumhydroxidlösung aus 56,11 g KOH-Plättchen der Reinheit “pro analysi” (Reag. Ph. Eur.) und 1 l destilliertem Wasser hergestellt und im Versuchsbehälter auf 60 °C erhitzt. Es wird das Gesteinsmehl auf 0,001 g genau abgewogen und 24 Stunden bei 60 °C gelagert, um einer Temperaturdifferenz zur Kaliumhydroxidlösung bei der Probenzugabe entgegenzuwirken.

Die pH-Elektroden werden vor jedem Versuch vier-Punkt kalibriert in Standardpuffern mit pH 7, 4, 10 und 13. Die Redoxelektrode wird einer Standardlösung eines Potentials mit 470 mV angepasst und Leitfähigkeitsmesszellen in einer Standardlösung mit 1423 mS cm⁻¹ lediglich überprüft. Für beide Werte gilt die Bindung an eine Temperatur von 25 °C. Nachdem die Kaliumhydroxidlösung im Versuchsreaktor durch das Wärmebad auf die Versuchstemperatur erhitzt wurde und die weiteren Versuchsparameter konstante Werte erreicht haben, beginnt der eigentliche Versuch mit der Probenzugabe über eine verschließbare Öffnung im Deckel. Der pH-Wert, das Redoxpotential, die Temperatur und elektrische Leitfähigkeit werden alle 30 Sekunden gemessen und aufgezeichnet. Zudem wird der Füllstand der Elektroden regelmäßig geprüft. Nach 48 Stunden wird der Versuch beendet. Bei Bedarf, um Untersuchungen am Festkörper durchzuführen, kann das Gemisch aus Gesteinskörnung und Lösung filtriert werden.

6.2 Messparameter

6.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert ist nach der IUPAC-Definition der negative dekadische Logarithmus der Molalitätsaktivität der Wasserstoffionen [219]. Diese setzt sich zusammen aus der Molalität m_{H^+} und dem dimensionslosen Aktivitätskoeffizient γ_{H^+} der Wasserstoffionen und der Standardmolalität m_{sd} (1 mol kg⁻¹) [157].

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{m,H}^+} = -\lg \frac{m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}{m_{\text{sd}}} \quad (6.1)$$

In Lösungen, deren Dichte der von reinem Wasser entspricht, sind die molalen Konzentrationen α_{m,H^+} (mol kg^{-1}) nahezu identisch mit den molaren Konzentrationen α_{c,H^+} (mol l^{-1}) und können durch diese ersetzt werden [157], siehe Gleichung 6.2. Weiterhin kann für niedrige Konzentrationen auch die Aktivität α_{c,H_3O^+} der Hydronium-Ionen mit deren Konzentration c_{c,H_3O^+} gleichgesetzt werden¹, da in verdünnten Lösungen der Aktivitätskoeffizient näherungsweise 1 ist [220]. Dies ist begründet in den minimalen Wechselwirkungen der Ionen untereinander bei geringer Konzentration [121], was die isolierte Betrachtung der Ionen voneinander ermöglicht. Ab einer Konzentration von 10^{-3} bis $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ gelten Lösungen allerdings nicht mehr als stark verdünnt. Es sollten die Wechselwirkungen der Ionen durch die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt und die Aktivität statt der Konzentration verwendet werden [220].

$$\text{pH} = -\lg \alpha_{m,H^+} \approx -\lg \alpha_{c,H^+} = -\lg \alpha_{c,H_3O^+} \approx -\lg c_{H_3O^+} \quad (6.2)$$

Die Bestimmung der Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von Einzelionen ist allerdings in einer Lösung nicht möglich, da stets mehr als eine Ionensorte in einer Lösung existiert. So werden auch die Gegenionen und deren Einfluss mit bestimmt. Die Aktivitätskoeffizienten werden daher experimentell oder theoretisch lediglich ausreichend abgeschätzt [157]. Der Aktivitätskoeffizient ist temperaturabhängig, wird zudem auch von der Ionengröße und -ladung beeinflusst und ist demnach sowohl konzentrationsabhängig als auch materialspezifisch. Daher muss er individuell für eine explizite Situation experimentell ermittelt werden [121, 159].

In Lösungen mit einer Ionenstärke unter $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ und einer Temperatur von 25°C kann der Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten γ_a und der Ionenstärke I über die erweiterte DEBYE-HÜCKEL-Gleichung beschrieben werden [221].

$$\lg \gamma_a = \frac{-0,5 z^2 \sqrt{I}}{I + (d \sqrt{I}/305)} \quad (6.3)$$

Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten werden zudem die Ladung z und die Größe d der Ionen berücksichtigt. Die Ionenstärke I wird mit der Ladung z und der Molalität m der Ionen in der Lösung berechnet [222].

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (6.4)$$

Innerhalb des Gültigkeitsbereiches von Gleichung 6.3 gilt, dass mit steigender Ionenkonzentration der Aktivitätskoeffizient sinkt.

In höher konzentrierten Lösungen können die Aktivitätskoeffizienten jedoch auch über 1 steigen. Wie in Abbildung 6.2 am Aktivitätskoeffizienten von Wasserstoff in Abhängigkeit einer steigenden Menge Natriumperchlorat beispielhaft dargestellt.

Bei zunehmender Konzentration steigen auch die interionischen Wechselwirkungen und die freie Energie der Ionen nimmt ab. Demnach sind auch die Werte für f_a geringer. Zugleich üben die Ionen eine

¹Analoges gilt für den pOH-Wert in Bezug auf die Hydroxidionen. Die Aktivitäten beider Ionen zusammen ergeben schließlich die Autoprotolysekonstante des Wassers $K_w = a_{c,H_3O^+} + a_{c,OH^-} = 10^{-14}$ bei 25°C [157].

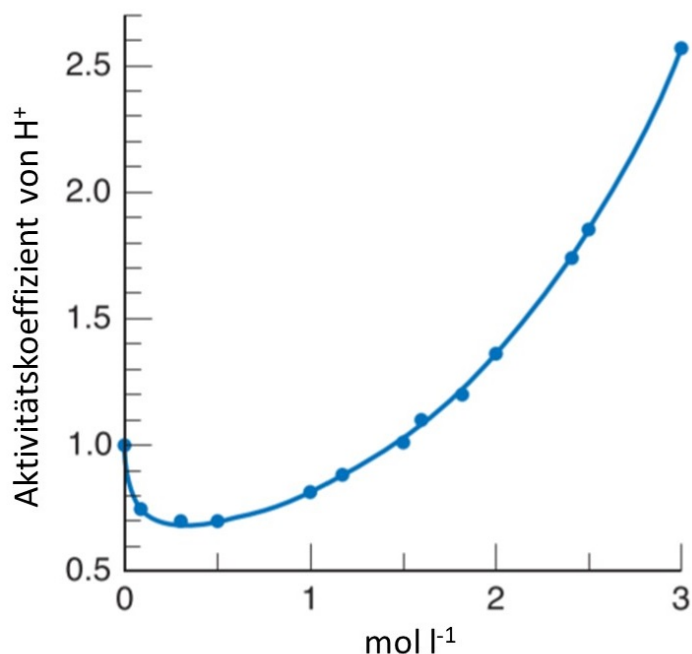


Abbildung 6.2: Aktivitätskoeffizient von H⁺ in Lösung von 0,01 mol l⁻¹ HClO₄ in steigender Menge von NaClO₄ [221].

starke Anziehungskraft auf die Moleküle des Lösungsmittels aus, sodass die freie Energie des Lösungsmittels ebenso verringert wird. Dies führt gemäß den Gesetzen der Thermodynamik zu einer Zunahme des Aktivitätskoeffizienten [221, 222].

Oberhalb des Wirkungsbereichs der Gleichung 6.3 können die Aktivitätskoeffizienten über die Ionenwechselwirkungstheorie (SIT) oder die Pitzer-Gleichungen bestimmt werden [221]. Beide Verfahren basieren auf numerischen Berechnungen und implizieren diverse experimentell zu bestimmende Parameter für die Interaktion der Ionen sowohl untereinander als auch mit dem Lösungsmittel. Beide Modelle können in [223] nachgelesen werden. Im Folgenden wird vereinfacht bei der Berechnung des pH-Wertes die Aktivität der Hydronium-Ionen mit der Konzentration gleichgesetzt, da ohne das Wissen des Aktivitätskoeffizienten kein exakter Rückschluss von dem pH-Wert auf die Konzentration der Hydronium-Ionen möglich ist.

Die pH-Skala reicht von 0 mit einer deutlich dominierenden Aktivität der Hydronium-Ionen ($\alpha_{c, \text{H}_3\text{O}^+} = 10^0 = 1 \text{ mol l}^{-1}$) bis pH 14 mit einer vernachlässigbar geringen Aktivität der Hydronium-Ionen ($\alpha_{c, \text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$). Das Entgegengesetzte gilt für die Konzentration der Hydroxidionen. Nur bei 25 °C liegt der Neutralpunkt der pH-Skala bei pH 7. Das Ionenprodukt des Wassers ist temperaturabhängig und damit ist es auch der pH-Wert. In stark sauren Lösungen resultiert die Konzentration der Hydronium-Ionen überwiegend aus der Dissoziation der Säure und weniger aus der Eigendissoziation des Wassers. In sauren Lösungen ist die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes daher gering. In basischen Lösungen hingegen, sinkt der pH-Wert mit zunehmender Temperatur merklich. Der Einfluss der Temperatur ist jedoch für jede Probe spezifisch, da er von der Aktivität der

Ionen abhängt und außerdem nicht linear verläuft. Eine Umrechnung und ein Vergleich verschiedener Proben bei unterschiedlichen Temperaturen ist demnach nicht möglich.

Der pH-Wert wird nach dem potentiometrischen Messverfahren, also aus der Differenz des elektrischen Potentials zweier Elektroden bestimmt [121]. Die Messungen, die in diese Arbeit eingehen, wurden mit einer pH-Glaselektrode vom Typ H9180 der Fa. *SI Analytics* durchgeführt, siehe Abbildung 6.3. Dieser Elektrodentyp ist für Messungen bei pH-Werten von 2 bis 14 einsetzbar. Die Elektrode ist eine Einstabmesskette.



Abbildung 6.3: pH-Messzelle H9180, eigene Darstellung.

Eine Einstabmesskette besteht aus einer Bezugslektrode, auch Referenzelektrode genannt, einer Messelektrode und oft auch einem Temperaturmessfühler. Der pH-Wert wird über die Potentialdifferenz der beiden Elektroden ermittelt. Eine schematische Darstellung einer Einstabmesszelle ist in Abbildung 6.4 zu sehen.

Die Referenzelektrode setzt sich zusammen aus einer Ableitelektrode, einer Bezugslektrode gefüllt mit einem Bezugs- oder Referenzelektrolyten² und einem Diaphragma [224]. Die Ableitelektrode ist ein Draht aus Silber mit Silberchlorid überzogen (Ag/AgCl-System) innerhalb der Bezugslektrode und taucht in den Bezugslektrolyt. Der Bezugslektrolyt ist eine konstant konzentrierte 3 molare Kaliumchloridlösung mit einem pH-Wert von 7. Die Ableitelektrode leitet das konstante Referenzpotential an das pH-Meter weiter. Das Diaphragma ist eine Öffnung in der Gehäusewand der Elektrode. Es ermöglicht den elektrolytischen Kontakt zwischen der Messlösung und dem Bezugslektrolyten, ohne dass der Elektrolyt in die Messlösung läuft. Der verwendete Bautyp hat ein Schliffdiaphragma. Es handelt sich um ein Loch in der Glaswand, welches durch einen Glasring von außen ausreichend geschlossen ist, siehe Abbildung 6.3.

Die Mess- oder auch Glaselektrode besteht aus einer inneren Ableitelektrode, einem Innenpuffer und einer Glasmembran [224]. Analog zur Referenzelektrode ist die innere Ableitelektrode ein Draht aus Ag/AgCl, der in einen Elektrolyten, einer 3 molaren Kaliumchloridlösung, den Innenpuffer getaucht ist. Der Innenpuffer und die Ableitelektrode befinden sich in einem Glasrohr, das in einer kugelförmigen Spitze endet. Diese Kugel ist auch mit dem Innenpuffer gefüllt und besteht aus pH-sensitivem

²Elektrolyte sind chemische Verbindungen, die in einer flüssigen Phase überwiegend als Ionen vorliegen.

Glas, der Glasmembran. Dieses Glas ist ein Leiter 2. Ordnung. Dementsprechend stehen die zu messende Lösung und der Innenpuffer im elektrischen Kontakt zueinander. Die Potentialdifferenz zwischen dem Äußeren und Inneren der Membran wird über die Ableitelektrode an das pH-Meter weitergeleitet [224].

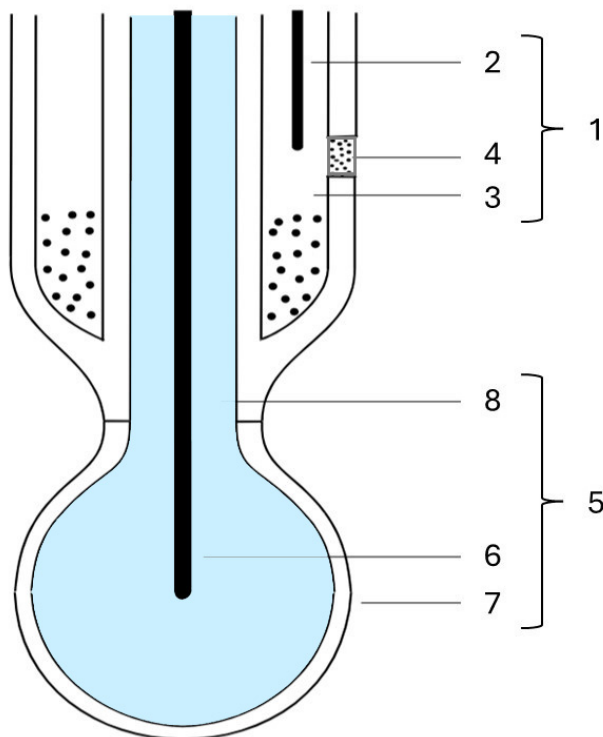


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung einer pH-Einstabmesszelle, eigene Darstellung nach [224]. (1) Referenzelektrode, (2) Ableitelektrode, (3) Referenzelektrolyt, (4) Diaphragma, (5) Messelektrode, (6) Ableitelektrode, (7) Glasmembran, (8) Innenpuffer.

Die Potentialdifferenz resultiert aus der Eigenschaft der äußeren Quellschicht, Alkaliionen gegen Wasserstoffionen austauschen zu können. Eine Veränderung der Anzahl von Wasserstoffionen in der äußeren Schicht resultiert in einer Änderung der elektrischen Spannung und somit in einer Potentialdifferenz zwischen äußerer und innerer Membran der Glaskugel. Da die äußere Schicht ionenselektiv ist, können zwar Wasserstoffionen die in der Schicht enthaltenen Alkaliionen austauschen, größere Ionen können dies hingegen nicht [121]. Eine Glasmembran mit der Bewegung der Wasserstoffionen in Abhängigkeit des pH-Wertes ist schematisch in Abbildung 6.5 dargestellt.

In hochalkalischen Lösungen mit hohem Natriumgehalt und dementsprechend geringer Konzentration der Hydronium-Ionen besteht die Möglichkeit eines Alkali-Fehlers. Dieser resultiert in der zusätzlichen Aufnahme von Natriumionen in der Quellschicht, statt nur Wasserstoffionen. Natriumionen sind ähnlich groß wie die Wasserstoffionen, haben eine ähnliche Ladungsdichte und werden daher fälschlicherweise als Wasserstoffionen erkannt [121, 224]. Nach [224] ist dies ab einer Konzentration von 1 mol l^{-1} Natriumionen in der Messlösung möglich. Dieser Alkali-Fehler führt zu einer Unterschätzung der Potentialdifferenz und somit zu einer Unterschätzung des pH-Wertes der Lösung [225]. Diese Pro-

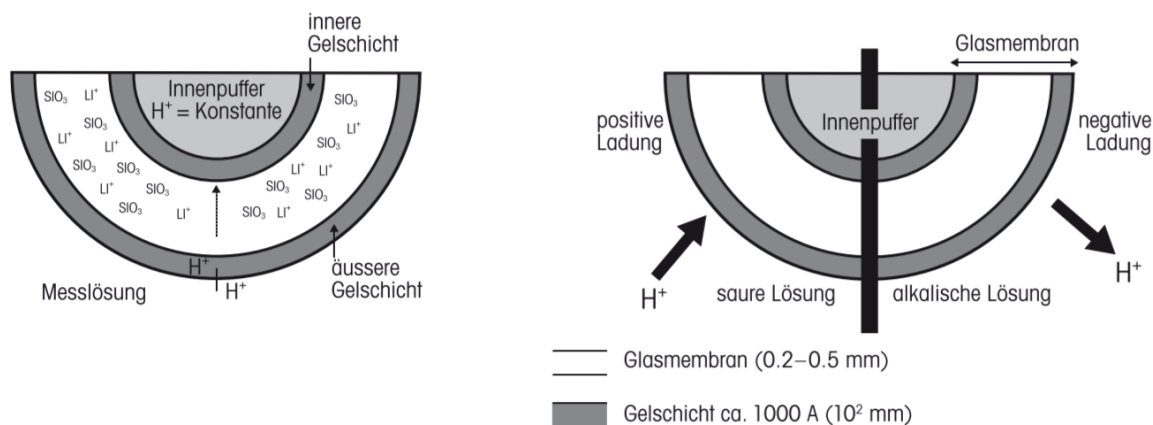


Abbildung 6.5: links: Schematische Darstellung der Glasmembran einer pH-Elektrode, rechts: Verhalten der Wasserstoffionen im sauren und basischen pH-Bereich in Bezug zur Elektrode, Abbildung von *Mettler-Toledo GmbH, Analytical*.

blematik ist allerdings bei anderen Alkalimetallen deutlich weniger ausgeprägt.

Die in den vorliegenden Untersuchungen verwendete Elektrode hat eine Glasmembran, die explizit für extreme Versuchsbedingungen entwickelt wurde. Dieser Glastyp zeichnet sich durch seine hohe chemische Widerstandsfähigkeit und eine Temperaturbeständigkeit bis 140 °C aus. Zudem ist der Alkali-Fehler dieser Gläser vernachlässigbar gering [225].

Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Potentialen der Elektrode und dem pH-Wert ist über die NERNST-Gleichung gegeben. Diese beschreibt das elektrische Potential zwischen zwei Phasen, wie Metall, das in Wasser taucht. Es wird berechnet mit dem Standardpotential E_0 des Metalls, der Aktivität der Metallionen α_{Me^+} , der absoluten Temperatur T , der Gaskonstanten R , der Faraday-Konstanten F und der Wertigkeit der Ionen z [224].

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{\text{Me}^+} \quad (6.5)$$

In Bezug auf eine pH-Glaselektrode wird der pH-Wert durch die Differenz zwischen dem konstanten Standardpotential der Bezugs elektrode E_{Bez} und dem Potential der Messelektrode E_{Mess} berechnet, welches sich mit dem pH-Wert der Umgebung ändert [226]. Statt der Aktivität eines Metalls werden für die Berechnung die Aktivitäten der Wasserstoffionen auf beiden Seiten der Glasmembran α_{1,H^+} und α_{2,H^+} einbezogen.

$$\Delta E = E_{\text{Mess}} - E_{\text{Bez}} = 2,303 \frac{RT}{F} (\lg \alpha_{1,\text{H}^+} - \lg \alpha_{2,\text{H}^+}) = 2,303 \frac{RT}{F} (\text{pH}_{\text{Bez}} - \text{pH}_{\text{Mess}}) \quad (6.6)$$

Die Konstante 2,303 resultiert aus der Änderung des natürlichen Logarithmus, der in der Originalgleichung 6.5 verwendet wird, zum dekadischen Logarithmus. Weiterhin gehen die allgemeine Gas konstante R , die Faraday-Konstante, die absolute Temperatur T in die Potentialdifferenz ein [221]. Die Ladungszahl z der Ionen beträgt bei der Messung des pH-Wertes 1. Der dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität könnte zudem durch den pH-Wert ersetzt werden. Dies verdeutlicht die

lineare Abhängigkeit der gemessenen Spannungsdifferenz vom pH-Wert der Lösung. Eine Veränderung um eine pH-Einheit erfordert demnach bei 25 °C eine Spannungsänderung von 59,16 mV [224]. Die allgemeine Berechnung der theoretischen Steilheit nach NERNST, also der Spannungsänderung pro pH-Einheit, ist temperaturabhängig und erfolgt über [224, 226]:

$$K = \frac{-RT}{F} \ln 10 = -2,303 \frac{RT}{F}. \quad (6.7)$$

6.2.2 Redoxpotential

Bei einer Redoxreaktion findet ein Elektronentransfer von einem Reaktionspartner auf einen anderen Reaktionspartner statt. Der Elektronen-Donator wird während dieser Oxidation oxidiert. Der Elektronen-Akzeptor wird reduziert und es erfolgt eine Reduktion. Das Bestreben, ein Elektron abzugeben oder aufzunehmen, kann durch das Standardpotential quantifiziert werden. Dieses ist das Potential eines Elements unter Standardbedingungen im Wasser bei pH 0 gegenüber einer Standard-Wasserstoffelektrode, deren Potential willkürlich auf 0 gesetzt wurde [121, 221]. Bei einer Änderung des Lösungsmittels oder der Elektrode ändert sich jedoch auch das Potential des Elements [157, 220]. Bei einer Redoxreaktion ist das Element mit dem geringeren Standardpotential der Elektronen-Donator und das Element mit dem höheren Standardpotential nimmt die Elektronen auf (Elektronen-Akzeptor) [157].

Die quantitative Beschreibung des Potentials einer Redoxreaktion erfolgt wie beim pH-Wert, in Gleichung 6.6 über eine angepasste Form der NERNST-Gleichung, in der die Aktivitäten der oxidierenden und reduzierenden Spezies einander gegenübergestellt werden [121, 157, 159].

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (6.8)$$

Wenn zudem Hydronium-Ionen an der Redoxreaktion beteiligt sind, die Vorgänge also eine Mischung aus Säure/Base-Reaktion und Redoxreaktion ergeben, muss im Potential zudem der pH-Wert berücksichtigt werden [157, 227, 228]. Die Hydronium-Ionen werden mit ihrem molaren Anteil m während der Reaktion gewichtet. Des Weiteren gilt, dass die Aktivitäten in Gleichung 6.8 und 6.9 in starker Verdünnung mit den Konzentrationen gleichgesetzt werden können [229].

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \frac{RTm}{zF} \text{pH} \quad (6.9)$$

Die Messung des Redoxpotentials erfolgt wie bei der Ermittlung des pH-Wertes mittels eines potentiometrischen Sensors [228, 230]. Die Redoxpotentialelektrode ist allerdings im Gegensatz zu einer pH-Elektrode nicht ionenselektiv, sondern misst die Summe aller durch den Elektronenaustausch mit der Messelektrode erzeugten Potentiale. Es wird also die Kapazität einer Lösung gemessen, Elektronen durch eine chemische Reaktion aufzunehmen oder abzugeben.

Das Redoxpotential einer Lösung ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen einer Mess- und einer Bezugsselektrode [230]. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde eine Pt 9080 Elektrode von *SI Analytics* verwendet. Diese ist in Abbildung 6.6 zu sehen. Es handelt sich um eine Einstabmesszelle, die Bezugs- und Messelektrode zur Detektion des Redoxpotentials vereint.

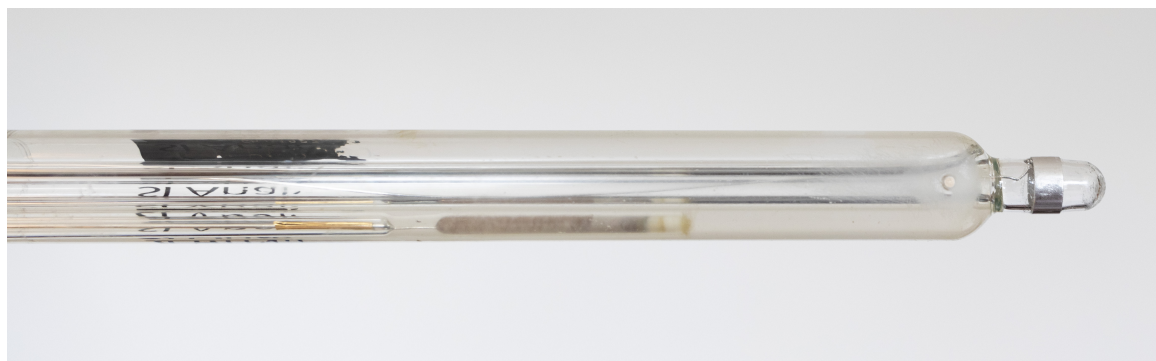


Abbildung 6.6: Fotografie der verwendeten Redoxelektrode Pt 9080, eigene Darstellung. Der Platinring und das Keramikdiaphragma sind am Ende der Elektrode deutlich erkennbar.

Die Bezugsselektrode ist identisch zu der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen pH-Elektrode aufgebaut. Die Elektrode ist zusammengesetzt aus einer Ableitelektrode, ein Ag/AgCl-System in einem Glasschaft, die in eine 3 molare Kaliumchloridlösung taucht. Das Potential der Bezugsselektrode ist wie auch bei der pH-Wert Messung konstant. [230]. Der elektrolytische Kontakt zwischen dem Elektrolyt und der Messlösung wird durch ein Keramikdiaphragma im Glasschaft realisiert [231].

Die Messelektrode besteht aus einem unangreifbaren Platinring am unteren Ende des Glasschaftes, siehe Abbildung 6.6. Dieser wirkt in Abhängigkeit der Probe als Elektronendonator oder -akzeptor [227, 231].

Allerdings ist es weder möglich, das Redoxpotential einer Lösung mit Gleichung 6.8 nachzurechnen, noch vom Messwert auf die Konzentration der Einzelkomponenten zu schließen [230]. Zum Einen bezieht sich Gleichung 6.8 lediglich auf die Aktivitäten der oxidierten und reduzierten Spezies und diese können nur näherungsweise bestimmt werden [157]. Zum Anderen ist der gemessene Wert ein Sammelparameter aller Spezies, die mit der Elektrode interagieren. Diese Tatsache und die Abhängigkeit des Redoxpotentials sowohl von der Temperatur als auch dem pH-Wert resultieren in der geringen Relevanz eines absoluten Wertes für das Redoxpotential [227]. Zudem erreichen Redoxreaktionen in Lösungen selten Gleichgewichte, somit existieren auch keine charakteristischen Werte [230]. Allgemein gilt, dass ein vergleichsweise geringes Redoxpotential mit einer starken Reduktionskraft der Lösung, also dem Bestreben Elektronen abzugeben, und der Löslichkeit der Verbindungen in der Lösung korreliert.

6.2.3 Leitfähigkeit

Im Versuchsaufbau wird die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung, die als Elektrolyt angesehen werden kann, gemessen. Um den Ionentransport in einer elektrolytischen Lösung zu quantifizieren, wird

zwischen zwei Elektroden eine Spannung erzeugt und der Spannungsabfall U resultierend aus der Überwindung des Widerstandes zwischen den Elektroden gemessen [229]. Der klassische Versuchsaufbau für diese Messung ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

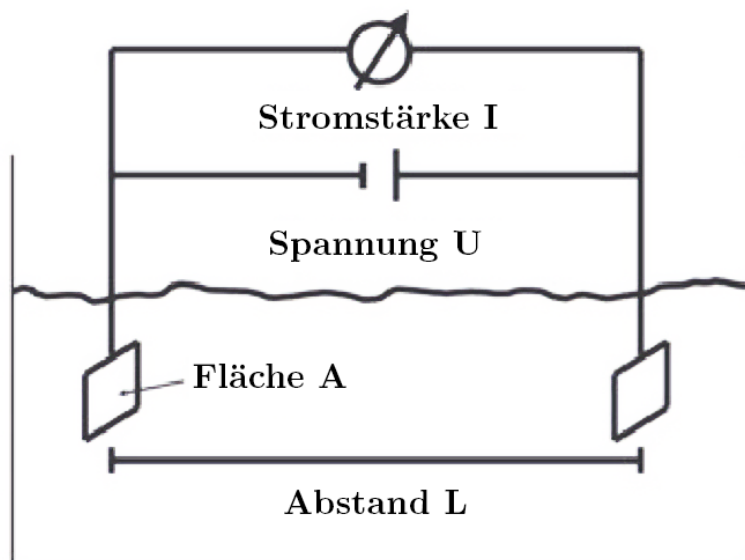


Abbildung 6.7: Versuchsaufbau zur Messung der Leitfähigkeit.

Der Widerstand der Lösung R ist nach dem OHMSchen Gesetz der Quotient aus der Spannung U und der Stromstärke I . Zudem ist R proportional zu dem Abstand L der Elektroden voneinander und umgekehrt proportional zur Fläche A der Elektroden. Der Kehrwert des Widerstandes ist der Leitwert G der Lösung [228].

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{G} \propto \frac{L}{A} \quad (6.10)$$

Der spezifische Widerstand ρ ($\Omega \text{ m} = \text{m S}^{-1}$) gibt wie R auch den Widerstand der Lösung an, allerdings unabhängig von der Fläche A der Elektroden und dem Abstand L dazwischen, siehe Abbildung 6.7 und Gleichung 6.11.

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (6.11)$$

Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ist die spezifische Leitfähigkeit κ . Diese quantifiziert den Ladungstransport durch ein Medium. Da der spezifische Widerstand unabhängig von dem Aufbau der Messsituation ist, ist es folglich auch die spezifische Leitfähigkeit κ [160, 228].

Die spezifische Leitfähigkeit und auch der spezifische Widerstand der Lösung können zudem durch den pro Zeiteinheit t in der Lösung fließenden Strom ausgedrückt werden. Die Berechnung von κ erfolgt nach Gleichung 6.12 über die Konzentration c des Elektrolyten, den Ionengeschwindigkeiten der Anionen v^+ und Kationen v^- , deren Ionenbeweglichkeiten u^+ und u^- , der dimensionslosen Ladungszahl der Ionen z^+ und z^- und der Faraday-Konstante F [160, 229].

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{AR} = F c (v^+ + z^+ u^+ + v^- + z^- u^-) \quad (6.12)$$

Da κ allerdings von der Konzentration des Elektrolyten abhängt, ist es keine materialspezifische Größe. Die Division von κ durch die Konzentration des Elektrolyten eliminiert vermeintlich diesen Einfluss und ergibt die molare spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten Λ_m . Diese ist lediglich die Summe von Eigenschaften der im Elektrolyten enthaltenen Ionen, siehe Gleichung 6.13 [160, 229]. Wenn darüber hinaus die molare spezifische Leitfähigkeit lediglich auf einen Ladungsträger bezogen wird, wird die Äquivalenzleitfähigkeit Λ_{eq} ermittelt [159, 222]. Die spezifische Leitfähigkeit wird dann nicht nur durch die Konzentration, sondern zusätzlich durch die Wertigkeit z der Anionen oder Kationen dividiert, um Mehrfachladungen von Ionen zu berücksichtigen.

$$\Lambda_m = \frac{L}{ARc} = \frac{\kappa}{c} = F \sum v_i u_i |z_i| \quad (6.13)$$

Die Geschwindigkeit v der Ionen wird berechnet über den Ionenradius r_i , die Viskosität des Lösungsmittels η und der Feldkraft, die das Produkt aus der Ladungszahl des Ions z_i , dem elektrischen Feld E und der elektrischen Elementarladung e darstellt.

$$v_i = \frac{z_i e E}{6\pi r_i \eta} \quad (6.14)$$

Die Ionenbeweglichkeit u_i hingegen wird ohne die Feldstärke berechnet. In diese Größe gehen, neben der Viskosität des Lösungsmittels, lediglich die Größe der Ionen und deren Ladungsdichte ein (Gleichung 6.15).

Die Größe der Ionen wirkt sich reziprok auf den ihnen entgegenwirkenden Widerstand aus. Demnach ist die Leitfähigkeit bei kleineren Ionen vergleichsweise größer als bei größeren Ionen. Die Wirkung der Ladungsdichte der Ionen resultiert in der Größe der Hydrathülle um die Ionen. Je größer die Ladungsdichte eines Ions ist, desto mehr Wassermoleküle werden angezogen und gehen Wechselwirkungen mit dem Ion ein. Daher kann ein zunächst kleineres Ion aufgrund seiner größeren Ladungsdichte durch die Hydrathülle letztendlich größer sein als das ursprünglich größere Ion mit geringerer Ladungsdichte und somit kleinerer Hydrathülle. Prinzipiell wirkt sich eine größere Ladungsdichte also positiv auf die Größe der Hydrathülle und dem auf das Ion wirkenden Widerstand aus [121].

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{6\pi r_i \eta} \quad (6.15)$$

Nach Gleichung 6.12 steigt die spezifische Leitfähigkeit κ theoretisch mit steigender Konzentration c , Beweglichkeit u und Ladungszahl z der Ionen in der Lösung und die molare Leitfähigkeit sollte nach Gleichung 6.13 unabhängig von der Konzentration c der Ionen sein. Allerdings hängt die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung von deren Konzentration ab, wie in Abbildung 6.8 deutlich ersichtlich. Es ist die spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolyte bei 291 K und 288 K in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt.

Ist ein starker Elektrolyt gering konzentriert, steigt die spezifische Leitfähigkeit mit steigender Konzentration des Elektrolyten zunächst wie aus Gleichung 6.12 zu erwarten. Bei hohen Konzentrationen ist allerdings ein Maximum zu beobachten und eine weitere Erhöhung der Konzentration resultiert in

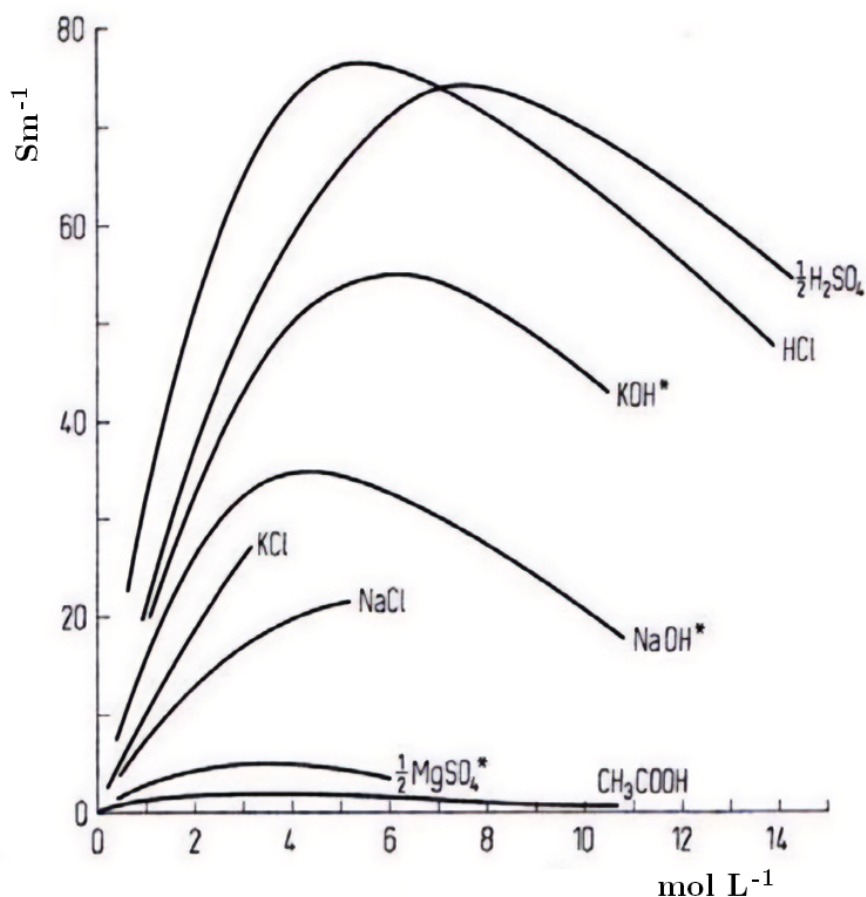


Abbildung 6.8: Spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen ($\Omega^{-1} m^{-1}$ auch $S m^{-1}$) in Abhängigkeit der Konzentration ($mol dm^{-3}$) bei 291 K (* bei 288 K) [160].

einer geringeren spezifischen Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit ist somit in hoher Konzentration nicht mehr proportional zur Konzentration des Elektrolyten und die molare Leitfähigkeit nicht mehr konstant [160].

In weitaus geringerer Konzentration unter $0,1 mol l^{-1}$ wurde jedoch zunächst eine Verringerung der spezifischen Leitfähigkeit mit steigender Konzentration und schließlich eine von der Konzentration unabhängige spezifische Leitfähigkeit beobachtet. Diese Verringerung kann mit dem Gesetz von KOHLRAUSCH³ beschrieben werden. Damit wird der Zusammenhang zwischen der molaren Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_{m,0}$ und sowohl der molaren Leitfähigkeit Λ_m als auch der Konzentration c festgehalten [160, 229].

$$\Lambda_m = \Lambda_{m,0} - k\sqrt{c} \quad (6.16)$$

Die Konzentration wird zudem mit der materialspezifischen Konstante k gewichtet, die generell größer ist, wenn der Elektrolyt aus mehrwertigen Ionen im Gegensatz zu einwertigen Ionen besteht [232]. Demnach ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration geringer, wenn einwertige Io-

³Die Gesetzmäßigkeit wurde empirisch und nicht auf Grundlage chemischer und physikalischer Prinzipien entwickelt [160].

nen vorliegen [160]. Diese Beziehung trifft auf starke Elektrolyte zu, die vollständig dissoziieren. Die Verringerung der molaren Leitfähigkeit mit steigender Konzentration wird mit interionischen Wechselwirkungen und der Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziation begründet [159]. Liegt ein schwaches Elektrolyt vor, das nicht vollständig dissoziiert, wird die molare Leitfähigkeit anhand des Dissoziationsgrads der Elektrolyten mit dem Verdünnungsgesetz von OSTWALD, siehe Gleichung 6.17, berechnet. Dieses besagt, dass die Dissoziation schwacher Elektrolyte bei geringerer Konzentration des Elektrolyten stärker ist. Ab einer gewissen Konzentration führt eine weitere Konzentrationssteigerung zur Abnahme der Dissoziation und somit auch zur Abnahme der Leitfähigkeit.

$$\Lambda = \alpha f_a \Lambda_{m,0} \quad (6.17)$$

Die molare Grenzleitfähigkeit $\Lambda_{m,0}$ wird mit dem Dissoziationsgrad α und dem Aktivitätskoeffizienten f_a gewichtet. Dieser beträgt in verdünnten Lösungen 1. Liegt das Elektrolyt in geringer Konzentration vor ($c \rightarrow 0$), kann von einer vollständigen Dissoziation des Elektrolyten ausgegangen werden. Dann entspricht Λ der molaren Grenzleitfähigkeit $\Lambda_{m,0}$ und α ist 1 [159].

Die molaren Grenzleitfähigkeiten einiger für die Porenlösung des Betons relevanten Ionen sind in Tabelle 6.1 abgebildet.

Tabelle 6.1: Molare Grenzleitfähigkeiten Λ_0 verschiedener Ionen in Wasser bei 25 °C nach [159, 160, 232].

Ion	Λ [S cm ² mol ⁻¹]
H ⁺	349,6
OH ⁻	198,6
Na ⁺	50,1
K ⁺	73,5
1/2 Ca ²⁺	59,5

Die hohen Werte für die Hydroxid- und Wasserstoffionen sind mit dem Ladungstransport über Wasserstoffbrücken zu erklären. Grenzleitfähigkeiten für Lösungen mit mehreren Elektrolyten setzen sich additiv aus den einzelnen Grenzleitfähigkeiten zusammen.

In der praktischen Anwendung der Leitfähigkeitsmessung wird zunächst, wie in Abbildung 6.7 dargestellt, die Spannung des zwischen zwei Elektroden fließenden Stroms gemessen. Daraus und mit der Zellkonstante der Elektrode wird schließlich die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Die Zellkonstante K ist das Verhältnis des Abstandes L und der zwei gegenüberliegenden Flächen A der Elektroden.

$$\kappa = \frac{L}{A} \frac{1}{R} = K \frac{I}{U} \quad (6.18)$$

Die messbare Leitfähigkeit ist allerdings ein Summenparameter aller sich in der Lösung befindlichen Ionen. Eine Identifizierung der Ionenarten ist daher mit dieser Messtechnik nicht möglich [228].

Zudem ist die elektrische Leitfähigkeit stark temperaturabhängig. Das ist auf die Änderung der Viskosität und der Eigendissoziation des Wassers mit der Temperatur zurückzuführen. Der starke Einfluss

der Temperatur schließt einen Vergleich von Werten, aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen, aus. In den Messgeräten ist daher oft eine Umrechnung der Leitfähigkeit von der gemessenen Temperatur auf eine Referenztemperatur von 20 °C oder 25 °C integriert [233]. Für die Umrechnung auf die Referenztemperatur gibt es allgemein lineare und nicht lineare Verfahren und auch weitere nicht lineare Umrechnungen für Wasser. Für mittel bis stark leitfähige Lösungen wie Säuren, Basen oder Salze wird der lineare Temperaturkorrekturmodus verwendet. In diesen gehen die gemessene Leitfähigkeit κ_{Θ} der Temperatur T und der Temperaturkoeffizient γ , der die Abweichung der Leitfähigkeit prozentual quantifiziert, ein.

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa_T}{1 + (\gamma/100)(T - 25)} \quad (6.19)$$

Der Temperaturkoeffizient kann empirisch nach Gleichung 6.20 bestimmt oder aus Tabellenwerten abgelesen werden, die sich auf die Art des Lösungsmittels beziehen [225, 233].

$$\gamma = \frac{(\kappa_{T1} - \kappa_{T2}) \cdot 100\%}{(T_2 - T_1) \cdot \kappa_{T1}} \quad (6.20)$$

Die Messungen der Leitfähigkeit in dieser Arbeit wurden mit der Leitfähigkeitsmesszelle LF 71 T1X von der Fa. *SI Analytics* durchgeführt. Die Leitfähigkeitsmesszelle ist eine Vier-Elektroden-Messzelle und besteht aus jeweils einem Strom- und einem Spannungselektrodenpaar. Diese sind als Platinringe um einen Glasschaft angeordnet, siehe Abbildung 6.9. Die Zellkonstante k der verwendeten Messzelle beträgt $1,00 \text{ cm}^{-1}$.



Abbildung 6.9: Leitfähigkeitsmesszelle LF 71 T1X, eigene Darstellung.

Allgemein sind Elektroden mit vier Messzellen weniger anfällig für Verschmutzung und durch einen geringeren Stromfluss auch weniger anfällig für Polarisierungseffekte. Beides kann zur Verfälschung der Messergebnisse führen. Polarisierungseffekte sind Grenzflächeneffekte an der Elektrodenoberfläche, die die Leitfähigkeit der Lösung kleiner oder größer erscheinen lassen. Die Elektrode zieht die entgegengesetzt geladenen Ionen an. Dies führt zu einem Konzentrationsgefälle der Ionen zwischen der Elektrodenoberfläche und der Lösung. Das Konzentrationsgefälle resultiert in einer dem angelegten Feld entgegengesetzten Spannung und führt dadurch zu einem verfälschten Messergebnis. Nicht nur die Verwendung von vier Elektrodenmesszellen wirkt den Effekten der Polarisierung entgegen, son-

dern besonders die Verwendung von Wechsellspannung. Durch Wechsellspannung wird die ungleiche Ladungsverteilung vermieden, da die Ionen abwechselnd von beiden Elektroden angezogen werden. Je höher die angelegte Frequenz ist, desto geringer sind die Polarisierungseffekte [225].

6.3 Weitere Untersuchungsmethoden

Für die vorliegende Arbeit wurden über 6 verschiedene Gesteine, Minerale und technische Produkte untersucht. Die Natursteine wurden zunächst mit einem Backenbrecher auf maximal 4 mm Korndurchmesser gebrochen. Die Kontrolle dessen wurde durch Siebung durchgeführt. Die weitere Zerkleinerung des Materials erfolgte mit einer Planetenmühle. Aufgrund der unterschiedlichen Härten der Materialien wurde von einer einheitlichen Mahldauer abgesehen. Alle Proben wurden regelmäßig einer Tastprobe unterzogen und fortführend gemahlen bis eine überwiegend mehlig Struktur ohne merklich größere Körner vorlag. Die Untersuchungsmethoden zur möglichst präzisen Charakterisierung der Pulverproben sind im Folgendem erläutert.

Die präzise Bestimmung der Korngrößen wurde mittels Laserbeugung in Ethanol an den gemahlene Proben durchgeführt. Die Korngrößenbestimmung durch Laserbeugung basiert auf der Beugung der Laserstrahlen an festen oder flüssigen Partikeln in einem flüssigem oder gasförmigem Medium. Alle Messungen wurden im Nassverfahren durchgeführt. Als Dispersionsmedium wurde Ethanol verwendet. Bei Bedarf wurde die Dispersion im Ultraschallbad gemischt. Die Untersuchungen wurden mit einem Lasergranulometer Mastersizer 2000 mit Dispergiereinheit Hydro 2000S der Fa. *Malvern Instruments* durchgeführt. Der Refraktionsindex wurde zwischen $n = 1,45$ bis $1,544$ und für die Absorption wurde $a = 0,01$ bis $0,1$ gewählt. Beides waren Empfehlungen der Auswertungssoftware für SiO_2 . Bei allen Messungen wurde die Mie-Theorie zugrunde gelegt. Zusätzlich muss beachtet werden, dass es sich um polymineralische Stoffe handelt, somit mit einem systematischen Fehler der Messung zu rechnen ist. Von jedem Material wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt, bis sich der Messwert nicht mehr signifikant änderte.

Die Bestimmung der Oberfläche erfolgte nach einer Trocknung der Proben bei 60°C mit der BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Methode (BET-Methode). Die BET-Methode ermöglicht durch Adsorption eines Gases auf sowohl der äußeren Oberfläche als auch der zugänglichen inneren Porenoberfläche die Bestimmung beider Oberflächen. Aus der Menge des adsorbierten Gases wird die massenbezogene Oberfläche bestimmt [109]. Das Verfahren ist für disperse unporöse oder makroporöse und mesoporöse Festkörper mit Porendurchmessern zwischen 2 nm und 50 nm anwendbar [234].

Ein beliebiges Gas, überwiegend Stickstoff (N_2), wird über das zu untersuchende Material geleitet. Das Gas wird im Fall von Stickstoff auf -196°C abgekühlt und dadurch unterhalb des Sättigungsdampfdrucks gehalten. Dies ermöglicht es durch volumetrische Messungen den Anstieg des Drucks oder gravimetrisch durch Wiegen, die Menge des adsorbierten Gases zu bestimmen. Es folgt eine Reduzierung des Drucks und ein Teil des adsorbierten Gases löst sich und desorbiert von der Oberfläche. Sowohl

die Adsorption als auch die Desorption werden in der Adsorptions-Desorptions-Isotherme in Abhängigkeit zum Relativdruck dokumentiert. Die Beschreibung der Adsorptions-Isotherme erfolgt über die BET-Gleichung. Diese ermöglicht die Bestimmung der Monoschichtstoffmenge n_m , die notwendig ist, um die Oberfläche und zugänglichen Poren mit einer vollständigen Monoschicht zu bedecken, anhand des Relativdrucks p/p_0^{-1} , der adsorbierten Gasmenge n_a und einer Konstanten C [234].

$$\frac{p/p_0}{n_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (6.21)$$

Der linke Teil der Gleichung wird gegen p/p_0 im BET-Diagramm aufgetragen. In dem Bereich $0,05 < p/p_0 < 0,3$ sollte dies eine Gerade ergeben, durch deren Ordinatenabschnitt und Steigung die Konstante C und die Monoschichtstoffmenge n_m aus Gleichung 6.21 berechnet werden können [234].

Die elementare Zusammensetzung der Gesteinsproben wurde sowohl mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder analytisch nach Aufschluss mit Salpetersäure ermittelt. Der Aufschluss erfolgte nach DIN ISO 14869-2 und die anschließende Bestimmung nach DIN ISO 11885 [235, 236].

Die Nutzung der RFA ermöglicht die quantitative und qualitative Bestimmung der Elemente einer Probe mit Röntgenstrahlung. Durch die Bestrahlung der Probe werden deren Atome zur Ausstrahlung von charakteristischer Röntgenfluoreszenzstrahlung angeregt [36]. Zwischen der chemischen Zusammensetzung der Probe und dem Spektrum der emittierenden Strahlung besteht ein direkter Zusammenhang [237]. Allerdings ist diese Methode nicht für Elemente mit einer geringeren Ordnungszahl als fünf (Bor) anwendbar, da deren emittierende Strahlung zu gering zur Detektion ist [52, 237].

Die charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung tritt auf, wenn durch den Beschuss mit Strahlung hoher Energie aus einer Röntgenröhre ein Elektron aus der innersten Schale (K-Schale) herausgelöst und dieser Platz von einem Elektron aus einer äußeren Schale (L- und M-Schale) wieder gefüllt wird. Das Elektron wechselt dabei von einem Platz höherer Energie zu einem Platz niedrigerer Energie. Die Energiedifferenz wird als Röntgenfluoreszenzstrahlung frei [52]. Diese Strahlung ist nicht nur für die Energiedifferenz der beiden beteiligten Schalen, sondern auch bezüglich des Elements charakteristisch [52]. Eine schematische Darstellung dieses Vorganges ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Die ausgesendete Strahlung ist jedoch nicht kontinuierlich, sondern es treten energetische Maxima (Peaks) auf. Diese sind charakteristisch für einzelne Elemente [36]. Die Fläche und Höhe der Peaks wird für die quantitative Analyse verwendet [36]. Das Spektrometer besteht aus einer Röntgenröhre: der Strahlenquelle, einem Probenhalter und der Detektoreinheit [238].

In der Röntgenröhre werden Elektronen aus einer Metallkathode in eine Vakuumröhre freigesetzt. Dies geschieht durch eine mit Hochspannung induzierte Glühemission. Die Elektronen werden zunächst beschleunigt, fallen auf eine Anode und werden wieder abgebremst. Dabei entsteht unter anderem Röntgenstrahlung [195]. Diese fällt wiederum auf die Probe, wobei die für die Probe charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung entsteht und vom Detektor erfasst wird. Die Detektion und Analyse der emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlung kann mit einer energiedispersen Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) oder einer wellenlängendispersen Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) erfolgen. Bei der

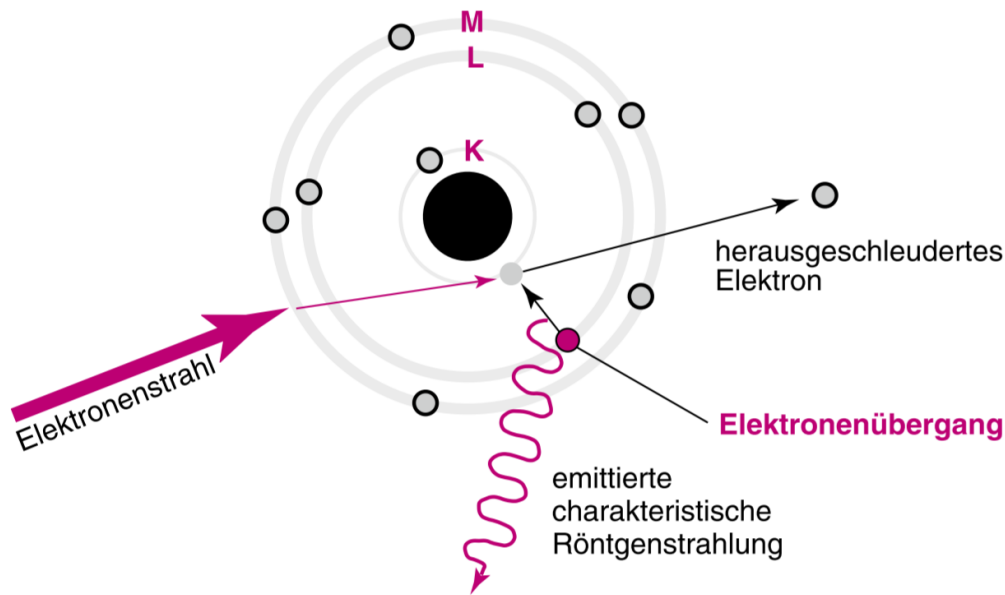


Abbildung 6.10: Elektronenübergang als Grund für Röntgenfluoreszenzstrahlung nach [52].

EDRFA wird die von der Probe emittierte Strahlung mit einem Halbleiter-Detektor bezüglich der Energie zerlegt und demnach geordnet im Spektrum dargestellt [237, 238]. Bei der WDRFA hingegen wird die Strahlung durch BRAGG'sche Beugung in unterschiedliche Wellenlängen aufgeteilt. Dies geschieht durch die Beugung an einem Analysatorkristall [52, 195].

Das für diese Arbeit verwendete Gerät ist eine EDRFA, eine Mikro-RFA XGT 7200 der Fa. *Horiba*. Die Proben wurden als Presslinge in einem Probenbehälter mit 15 kV Anregungsspannung und 1 mA Röntgenröhrenstrom gemessen. Als Standard für die quantitative Bestimmung der Elemente wurde der zertifizierte Portlandzement-Referenzstandard NIST 1885a verwendet.

Die Bestimmung der mineralischen Phasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Kristalle sind charakterisiert durch einen dreidimensionalen, periodischen Aufbau durch Translationsgitter. Dies resultiert in Interferenzen, wenn ein Kristall einer Strahlung ausgesetzt ist, deren Wellenlänge im Bereich der Netzebenenabstände liegt. Dies ist bei Röntgenstrahlung der Fall. Die Interferenzen unterscheiden sich je nach Gitterabstand voneinander und ermöglichen die Bestimmung der mineralischen Phasen. Die Detektion beruht also auf der Beugung und Reflexion von Röntgenstrahlung am Kristallgitter. Die Gitterabstände müssen demnach mindestens die Wellenlänge der Strahlung betragen. Es gilt, dass der Ausfallswinkel der Strahlung gleich dem Einfallswinkel ist. Allerdings kann eine konstruktive Interferenz, also eine Reflexion, nur unter bestimmten Winkeln stattfinden, wie schematisch in Abbildung 6.11 dargestellt [52]. Dieser Reflexionswinkel θ wird in Zusammenhang mit dem Abstand der Netzebenen d und der Wellenlänge der Strahlung λ in der BRAGG'schen Gleichung 6.22 beschrieben [52, 62].

$$n\lambda = \frac{MN}{d} = 2d \sin \theta \quad (6.22)$$

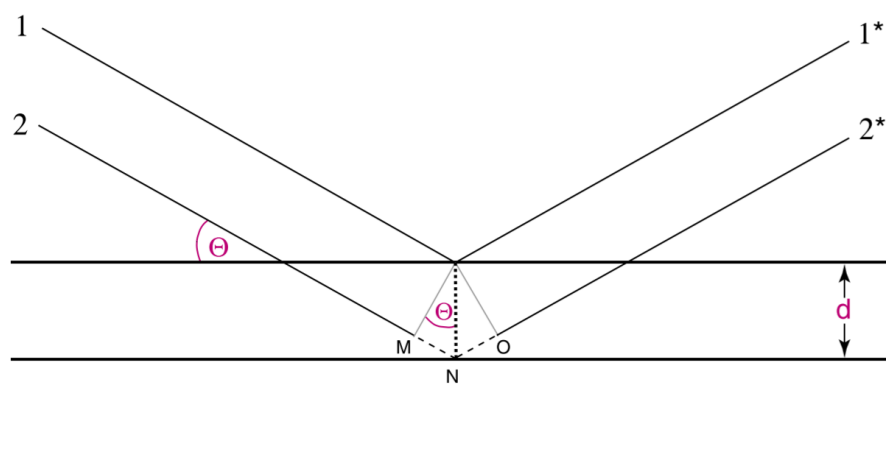


Abbildung 6.11: Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen eines Kristalls nach [52].

Die reflektierte Strahlung wird mit einem Zählrohr detektiert. Wenn der Kristall in den Raumrichtungen gedreht wird, können dessen Netzebenenabstände gemessen werden. Dies ist auch durch eine Probe aus Pulver möglich, da durch die zufällige Anordnung statistisch gesehen alle Netzebenen gemessen werden [52].

Die Untersuchungen mit der XRD wurden mit dem Gerät X'Pert Pro der Fa. *Philips* mit einer Anregungsspannung von 30 mA und einem Röntgenröhrenstrom von 40 kV durchgeführt. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software X'Pert High Score der Fa. *Panalytical*.

Die Dichte der Gesteinsarten wurde vor dem Mahlprozess mittels Unterwasserwägung gemäß DIN 66137-2 [239] bestimmt. Zunächst wird die Probe bis zur Massenkonstanz getrocknet und dann das Trockengewicht der Probe ermittelt. Zur Bestimmung des Volumens wird der Probenkörper bis zur Massenkonstanz bei 20 °C in einem Wasserbad gelagert und die Probe sowohl unter Wasser als auch im oberflächentrockenen Zustand gewogen. Das Probenvolumen inklusive der Poren ergibt sich aus der Differenz beider Zahlenwerte. Die Trockenrohddichte ρ_0 ist der Quotient der Trockenmasse und des Probenvolumens [240]

Des Weiteren wurden ausgewählte Proben sowohl als Pulverproben vor und nach dem Versuch als auch vor dem Brechen und Mahlen mit Licht- oder Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Auf einige dieser Untersuchungen wurde bei den industriell gefertigten Produkten verzichtet. Insgesamt wurden über 500 Lösungsversuche an 6 verschiedenen Materialien durchgeführt. Die Rohdaten dieser Versuche sind in [241] hinterlegt.

- Flint
- Opalsandstein
- Grauwacke
- Quarzporphyr

- Mikrosilika
- Cristobalit

Bezüglich der einzelnen Materialien wurden verschiedene Proben untersucht. Insgesamt wurden Experimente an 18 verschiedenen Materialien durchgeführt: 3 Flinte, 4 Grauwacken, 2 Opalsandsteine, 4 Quarzporphyre, 4 reine Cristobalit-Versuche mit unterschiedlichen Mahlgraden und eine Sorte Mikrosilika. Des Weiteren wurden Versuche mit Quarzmehl als Referenz für inertes Material herangezogen. Die Eigenschaften des Quarzmehls sind im Anhang A.2.1 im Datenblatt des Materials aufgeführt. Die Lösungsversuche wurden überwiegend an 5 verschiedenen Probenmengen durchgeführt: 3 g, 5 g, 8 g, 10 g und 12 g. Lediglich mit einem Quarzporphyr wurde eine Versuchsreihe mit 1 g Probenmenge realisiert. Darüber hinaus unterscheiden sich auch die Versuchsreihen mit Cristobalit von den herkömmlichen Probenmengen, da diese hinsichtlich ihrer Oberfläche verglichen wurden. Die Reaktivität aller Materialien wurde gemäß Alkali-Richtlinie, in Ringversuchen oder früherer Forschungsarbeiten bestimmt. Die Untersuchungen mit Mikrosilika wurden durchgeführt, um die Auswirkungen einer maximalen Menge an reaktivem Material zu untersuchen. Für die Wirkung einer minimalen Menge an reaktivem Material, also einer rein inerten Probe, wurde auf Versuche frühere Forschungsarbeiten mit Quarzmehl zurückgegriffen.

6.4 Materialien

6.4.1 Flint

In dieser Arbeit werden Versuche mit drei verschiedenen Flinten durchgeführt. Sie werden als Flint_AD, Flint_NB und Flint_VB bezeichnet. Die Titulierung hat keine weitere Bedeutung. Die Proben wurden entsprechend des Fundortes und der Dichte der Kiese gebildet. Das Material der Probe Flint_NB stammt aus einem Kieswerk in Tarbek bei Kiel. Die jeweiligen Proben enthalten zunächst gebrochenen und dann gemahlene Kies ohne Reaktionsrand mit einer identischen Rohdichte von $2,59 \text{ g cm}^{-3}$. Der Fundort von Flint_VB und Flint_AD ist Haake, ein Bereich der Harburger Berge. Die Rohdichte des Kieses für die Probe Flint_AD beträgt ausschließlich $2,49 \text{ g cm}^{-3}$. Die Kiese der Flint_VB-Probe haben die geringste Dichte: $2,18 \text{ g cm}^{-3}$. Eine Darstellung der drei verschiedenen Kiese ist in Abbildung 6.12 gegeben. Makroskopisch können die drei Proben deutlich voneinander unterschieden werden. Der Flint aus Tarbek Flint_NB ist grau bis schwarz, während die anderen beiden Proben hell sind.

Die Reaktivität der Proben wurde gemäß der Alkali-Richtlinie, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, bestimmt. Die Anwendung von Gleichung 2.1 setzt einen Korndurchmesser von über 4 mm und einen Mindestanteil von 2 M.-% Flint in der Probe voraus. Da der ursprüngliche Korndurchmesser aller Kiese vor dem Brechen deutlich über 4 mm betrug und es sich um reine Flintproben handelt, sind die Voraussetzungen für Gleichung 2.1 erfüllt. Anhand der Berechnungen werden Flint_AD und Flint_VB



(a) Flint_AD vor der Zerkleinerung. (b) Flint_VB vor der Zerkleinerung. (c) Flint_NB vor der Zerkleinerung.

Abbildung 6.12: Aufnahme der untersuchten Flinte

als alkaliempfindlich und Flint_NB als unempfindlich eingestuft.

Die Oberfläche bestimmt nach der BET-Methode, die Korndurchmesser D_{10} , D_{50} , D_{90} , deren Standardabweichung und die Reindichten der Proben sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Bezüglich der Reindichten unterschieden sich die Proben trotz unterschiedlicher Rohdichten kaum. Die Oberfläche von Flint_VB und Flint_AD ist in etwa gleich, die von Flint_NB ist jedoch deutlich geringer. Hinsichtlich der Korndurchmesser sind die Proben von Flint_AD und Flint_NB ähnlich, wohingegen die Probe Flint_VB die geringsten Korndurchmesser aufweist.

Tabelle 6.2: Reaktivität, Dichte, Oberfläche und Korndurchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} und dessen Standardabweichung der Flint-Proben.

	Reaktivität	Dichte [g cm ⁻³]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
Flint_AD	EIII-OF	2,490	7,88	0,69 ± 0,00	2,38 ± 0,07	13,14 ± 0,58
Flint_NB	EI-OF	2,590	3,64	0,96 ± 0,02	2,91 ± 0,16	11,05 ± 0,78
Flint_VB	EIII-OF	2,180	5,97	2,80 ± 0,09	7,14 ± 0,16	18,56 ± 0,36

Die Verteilungen der Korngrößen sind zudem in Abbildung 6.13 dargestellt. Auch hier sind die ähnlichen Korngrößenverteilungen von Flint_NB und Flint_AD ersichtlich. Die Korngrößen von Flint_VB sind sowohl deutlich größer als auch weniger breit gestreut im Vergleich zu den anderen beiden Proben.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Elementanalyse zeigt, dass alle drei Proben einen ähnlichen und deutlich dominierenden Anteil an Siliciumdioxid von über 900 g kg⁻¹ im Material aufweisen. Außerdem sind nur Magnesium und Titan in nennenswerten Mengen in allen drei Proben vorhanden. Alle anderen Bestandteile sind lediglich in geringsten Mengen enthalten.

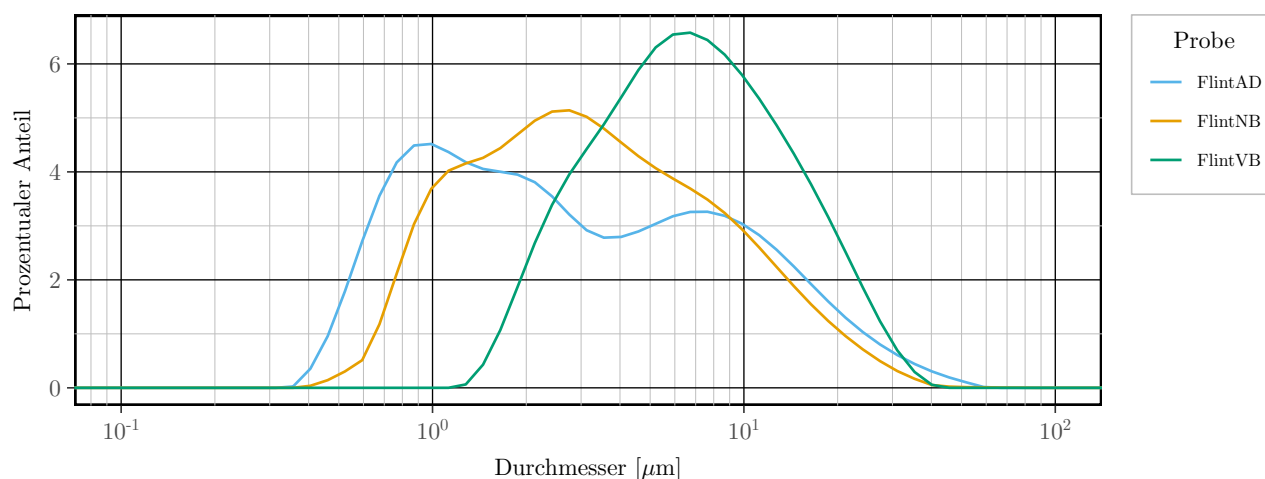


Abbildung 6.13: Die Korngrößenverteilung der Flint-Proben.

Tabelle 6.3: Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide, in den Flint-Proben.

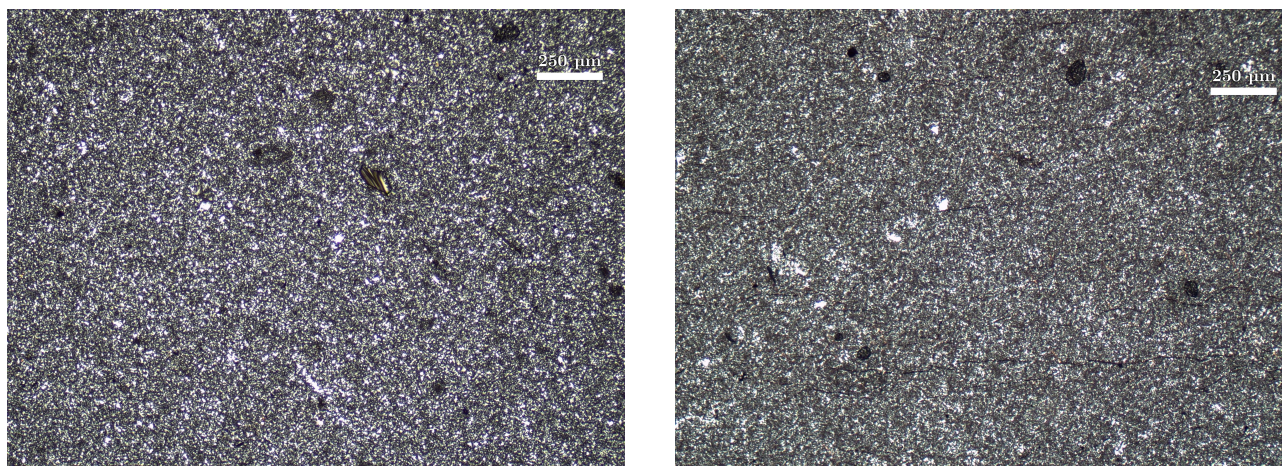
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Summe
	[g kg ⁻¹]								
Flint_AD	937,32	2,44	1,19	68,06	0,53	0,66	0,56	55,11	1065,89
Flint_NB	920,20	1,90	0,89	79,68	0,72	0,59	0,58	45,09	1049,65
Flint_VB	941,60	0,84	0,96	91,30	1,73	0,56	0,48	65,13	1102,59

Die mineralogischen Phasen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Die Spektrogramme für alle drei Materialien sind in Abbildung A.1 im Anhang dargestellt. Neben Quarz wurden auch Muscovit und Calcit als mineralogische Phasen identifiziert. Des Weiteren wurden vor dem Brechen jeweils ein Gesteinsstück der Flint_AD- und der Flint_NB-Probe exemplarisch für eine reaktive und eine nicht reaktive Probe lichtmikroskopisch untersucht. In Abbildung 6.14 sind beide Gesteine unter einfach polarisiertem Licht zu sehen. Beide Proben bestehen zum überwiegenden Teil aus mikrokrystallinem Quarz. In Flint_NB sind im Vergleich einige größere Quarzkörner zu erkennen. Außerdem sind in beiden Proben im geringen Maße und ähnlicher Größe kubische Anteile erkennbar.

6.4.2 Opalsandstein

In den Versuchen wurden zwei verschiedene Proben aus Opalsandsteinen untersucht: OSSN und OSSH. Die Probe OSSN setzt sich aus Steinen mit einer Rohdichte zwischen 1,3 und 1,5 g cm⁻³ zusammen, während die Rohdichte der Steine von OSSH zwischen 1,7 und 1,9 g m⁻³ liegt. Die Proben waren Bestandteil eines Forschungsberichtes, in dem sie sowohl genau analysiert als auch ihre Reaktivität bezüglich der AKR bestimmt wurde [42].

Die Probe OSSH wurde als reaktiv detektiert. Die Probe OSSN hingegen wurde als nicht reaktiv eingestuft, obwohl in den Probenkörpern der Expansionsversuche dennoch ein AKR-Produkt nachgewiesen werden konnte. Die Dehnung war jedoch nicht ausreichend, um die Probe als reaktiv einzustufen. Die



(a) Lichtmikroskopie mit einfach polarisiertem Licht von Flint_AD des Gesteins.

(b) Lichtmikroskopie mit einfach polarisiertem Licht von Flint_NB des Gesteins.

Abbildung 6.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Flinte. Der Referenzbalken entspricht 250 μm .

Reaktivität, die Oberfläche, ermittelt nach der BET-Methode, die Durchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} sowie deren Standardabweichungen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Da bereits im Vorfeld mit beiden Gesteinen Lösungsversuche durchgeführt wurden, waren von den Proben keine Kiese mehr vorhanden, sondern nur noch das Gesteinsmehl. Außerdem liegen weder Abbildungen noch Dünnschliffe der Gesteine selbst vor. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die Oberfläche und die Korngrößenverteilung erneut ermittelt.

Tabelle 6.4: Reaktivität, Dichte, Oberfläche, Korndurchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} und dessen Standardabweichung der Opalsandstein-Proben.

	Reaktivität	Dichte [g cm ⁻³]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
OSSH	EIII-OF	2,417	40,08	2,09 ± 0,01	9,43 ± 0,15	33,69 ± 0,93
OSSN	EI-OF	2,452	53,75	3,77 ± 0,15	35,45 ± 1,57	72,71 ± 3,63

Sowohl die Oberfläche als auch die Korngrößen der Proben weisen deutliche Unterschiede auf. Die Partikel von OSSH und die Oberfläche sind deutlich kleiner. Im Allgemeinen ist die Oberfläche von OSSH und OSSN im Vergleich zu den anderen Proben neben Mikrosilika am größten. Die Korngrößenverteilungen der Gesteine sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Der Anteil der kleineren Korndurchmesser ist größer bei der OSSH-Probe. Der Peak der OSSH-Probe bei etwa 1000 μm ist fragwürdig und könnte als Luftblasen interpretiert werden.

Die elementare Zusammensetzung beider Materialien und deren Glühverlust GV ist in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die chemische Zusammensetzung wurde mit einer Elementanalyse nach vorheriger Semi-Quant Bestimmung mit ICP-OES nach Aufschluss mit Flusssäure ermittelt, der Glühverlust und Glührückstand bei 550 °C. Die Proben unterscheiden sich nur leicht in ihrer Zusammensetzung. Der Anteil des Siliciumdioxids ist ähnlich groß und überwiegt, wie auch bei den Flinten, deutlich. Es ist

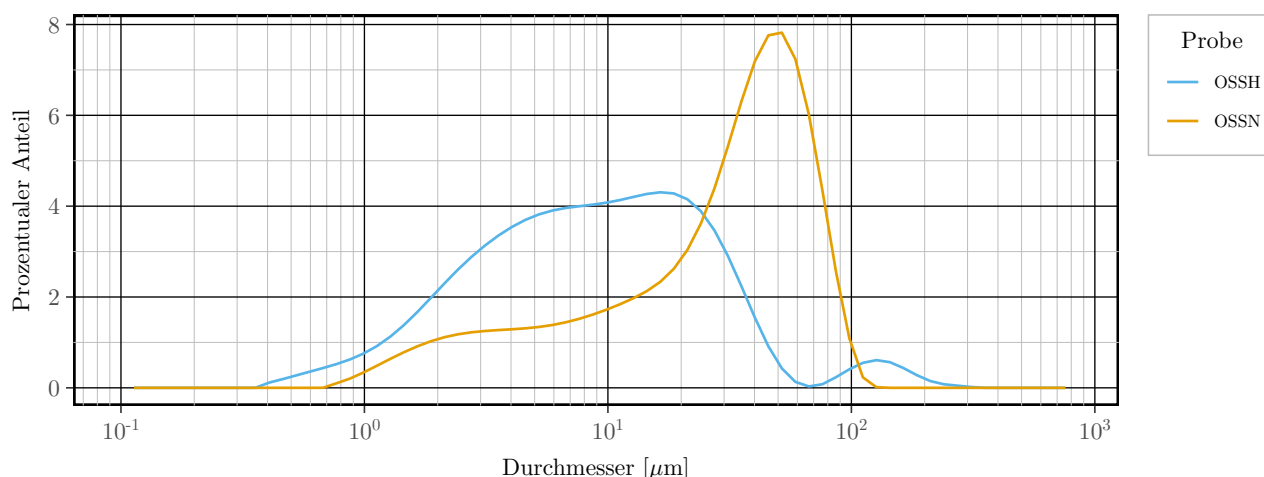


Abbildung 6.15: Die Korngrößenverteilung der Opalsandstein-Proben.

jedoch weniger als in den Flint-Proben enthalten. Weitere, in einem nennenswerten Anteil enthaltene Bestandteile sind CaO, Fe₂O und Al₂O₃. Lediglich der Anteil des Al₂O₃ ist deutlich unterschiedlich und in der OSSH-Probe geringer enthalten.

Tabelle 6.5: Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide und der Glühverlust der Opalsandstein-Proben.

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	GV	Summe
	[g kg ⁻¹]										
OSSH	805,70	17,84	20,40	4,20	35,72	9,36	1,94	3,47	0,06	48,90	947,60
OSSN	795,77	21,39	28,49	6,46	51,70	13,11	2,26	4,53	0,10	58,20	982,02

Die mikroskopische Untersuchung der Gesteine wurde in [42] durchgeführt. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Materialien festgestellt werden. Zwar zeigten sich deutliche Unterschiede bezüglich der Korngröße und der Anteile der einzelnen Komponenten, die mineralische Zusammensetzung ist allerdings unabhängig der Dichteklasse ähnlich. Beide Proben enthalten ungefähr 30 Vol.-% Quarz in kleinen schlecht bis gar nicht gerundeten Körnern sowie 15 bis 20 Vol.-% Opalschwannadeln, die zudem in Anhäufungen in den Proben vorhanden sind. Des Weiteren sind Glaukonit in rundlichen bis ovalen Körnern von bis zu 0,2 mm vorhanden und vereinzelt Erzkörner und Hämatitpigmente als Akzessorien. Die Matrix besteht aus tonig-karbonatischem Material. Die mineralischen Phasen wurden mit der Röntgenbeugung ermittelt. Es wurden Quarz, Cristobalit, Tridymit, Opal, Glimmer (Muscovit und Illit), Calcit, Glaukonit und Zeolith detektiert. Die Spektren sind im Anhang in der Abbildung A.4 dargestellt.

6.4.3 Grauwacke

In der vorliegenden Arbeit wurde das Lösungsverhalten von vier verschiedenen Grauwacken untersucht. Drei der vier Grauwacken, GWHZ, GWOS und GWGT wurden in [42] und [242] ausführlich analysiert und auf die Reaktivität im Sinne einer AKR überprüft. Alle drei wurden gemäß der klassischen AKR-Prüfverfahren als reaktiv eingestuft. Die vierte Grauwacke, GWWA, wurde als nicht reaktiv eingestuft. In Abbildung 6.16 sind alle vier Grauwacken vor der Zerkleinerung für den Versuch dargestellt. Die Proben GWGT und GWOS sind bräunlich, GWWA ist mittelgrau und GWHZ dunkelgrau. Alle haben eine feinkörnige Struktur. Das Material GWHZ ist aus dem Harz, die Proben GWGT und GWOS stammen aus der Lausitz. Die Grauwacke GWWA stammt aus einem Steinbruch in Kamsdorf (Thüringen).

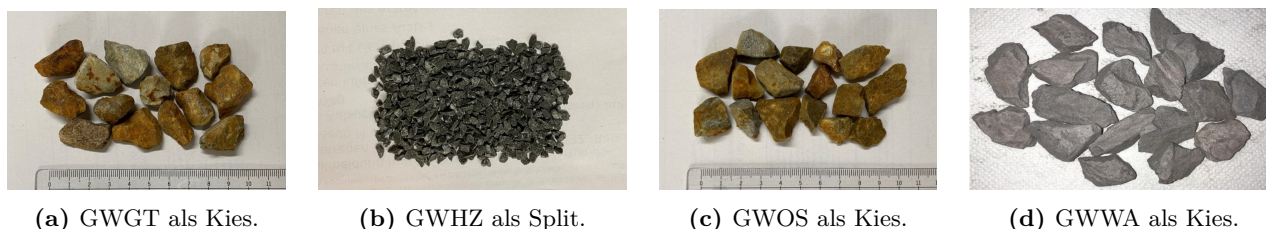


Abbildung 6.16: Aufnahme der Grauwacken vor dem Zerkleinerungs- und Mahlprozess.

Für die Untersuchung mit dem Lösungsversuch wurden die Gesteine zunächst gebrochen und schließlich mit einer Planetenmühle gemahlen. Zur weiterführenden Charakterisierung wurden die Dichten, die Oberfläche und die Korndurchmesser der gemahlenen Proben bestimmt. Die Korngrößenverteilung und die Standardabweichungen der Korndurchmesser sind in Tabelle 6.6 neben der Reaktivität des Materials aufgeführt.

Tabelle 6.6: Reaktivität, Reindichte, Oberfläche nach BET-Methode, Korndurchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} und dessen Standardabweichung der Grauwacken-Proben.

	Reaktivität	Reindichte [g cm ⁻³]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
GWGT	E III-S	2,697	2,62	1,48 ± 0,41	5,01 ± 0,53	14,19 ± 0,48
GWHZ	E III-S	2,678	4,75	0,75 ± 0,00	2,45 ± 0,02	10,41 ± 0,22
GWOS	E III-S	2,684	1,92	2,55 ± 0,02	5,73 ± 0,16	12,80 ± 0,84
GWWA	E I-S	2,736	5,57	2,70 ± 0,02	5,50 ± 0,05	10,77 ± 0,13

In Bezug auf die Dichte zeigen die vier Proben kaum Unterschiede. Die Oberfläche, bestimmt mit der BET-Methode und auch die Quantilen der Korndurchmesser zeigen deutlichen Unterschiede in der Geometrie der Proben. Die Korngrößenverteilungen ermittelt mit Laserdiffraktometrie aller vier Proben, sind zusätzlich in Abbildung 6.22 zu sehen.

In der Abbildung ist deutlich die ähnliche Korngrößenverteilung von GWGT, GWWA und GWOS erkennbar, auch wenn die letztere Probe sowohl eine deutlich breitere Verteilung als auch einen größeren

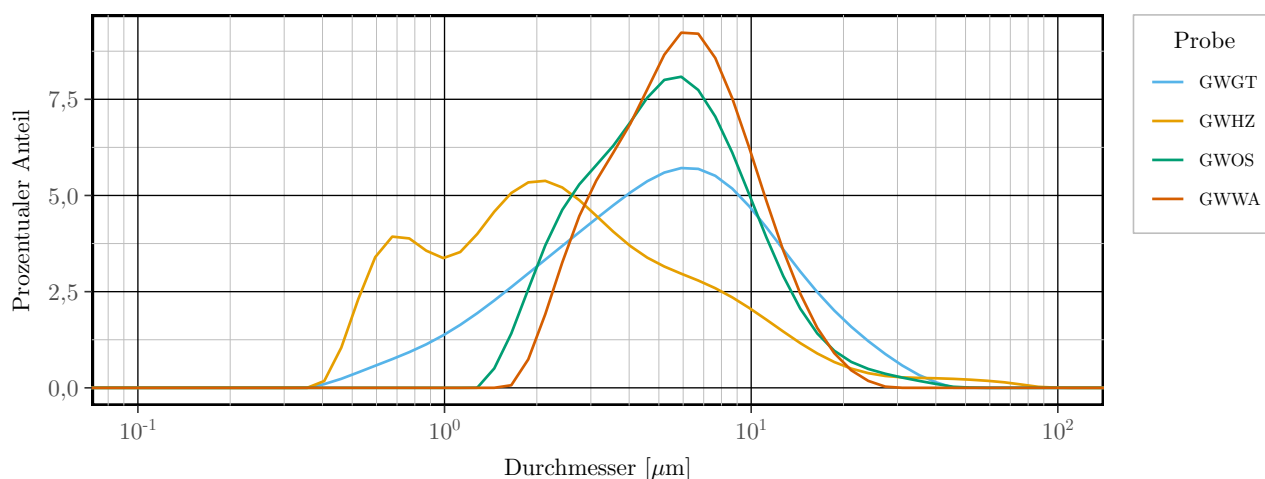


Abbildung 6.17: Die Korngrößenverteilung der Grauwacken-Proben.

Anteil mit geringerem Korndurchmesser aufweist. Die Verteilung der Korngrößen der GWHZ-Probe hingegen ist weit breiter gestreut. Zudem sind die Korndurchmesser auch wesentlich geringer im Vergleich zu den anderen drei Proben.

Für alle vier Materialien wurde die chemische Zusammensetzung bestimmt. Die Massen der enthaltenen Oxide in Gramm pro Kilogramm des Materials sind in Tabelle 6.7 aufgeführt. In drei reaktiven Grauwacken wurden zwischen 716 und 770 g kg^{-1} SiO_2 ermittelt. Die nicht reaktive Grauwacke beinhaltet lediglich circa 650 g kg^{-1} . Darüber hinaus bestehen alle vier Proben aus einem nennenswerten Anteil an Al_2O_3 von mehr als 100 g kg^{-1} . Auch Fe_2O_3 und K_2O sind in allen Proben über 25 g kg^{-1} und in einem ähnlichen Maße vorhanden. Bezüglich CaO , MgO und Na_2O gibt es jedoch signifikante Unterschiede. In der Probe von GWWA ist der Gehalt von Fe_2O und K_2O deutlich höher als in den anderen Proben, während der CaO -Gehalt in der GWHZ-Probe doppelt bis fünfmal so hoch ist wie in den anderen Grauwacken. Der Anteil von K_2O und Na_2O zusammen liegt allerdings von allen vier Proben ungefähr bei 59 g kg^{-1} .

Tabelle 6.7: Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide und Glühverlust der Grauwacken-Proben.

	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	GV	Summe
	[g kg ⁻¹]										
GWGT	735,36	9,01	40,16	15,79	135,07	25,24	33,97	5,84	0,54	11,30	1012,28
GWHZ	716,90	25,06	41,48	29,17	142,88	25,41	32,13	5,96	0,57	18,60	1038,17
GWOS	769,06	8,19	32,67	11,42	118,96	26,43	28,57	4,54	0,35	8,70	1008,88
GWWA	648,42	4,80	61,06	14,69	186,92	49,85	9,18	8,75	0,57	42,90	1027,14

Es wurden nur von den reaktiven Grauwacken Lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht. Eine Auswahl der Bilder ist in Abbildung 6.18 dargestellt. In den Abbildungen 6.18a bis 6.18c ist eine Auswahl der Lichtmikroskopie von GWGT zu sehen. Das Material besteht zu 75 bis 80 Vol.-% aus detritischen Körnern, zu etwa 5 bis 15 Vol.-% aus kiesiger toniger Matrix und enthält ungefähr 10 Vol.-% Ge-

steinsbruchstücke. Die Gesteinsbruchstücke sind überwiegend Quarzkörner, jedoch auch Plagioklas. Akzessorien und Erzminerale sind laut [42] mit ungefähr 1 Vol.-% enthalten. Die Matrix ist tonig-kieselig. Die mikroskopische Untersuchung in den Abbildungen 6.18d bis 6.18f ergibt, dass die GWHZ bis zu 70 Vol.-% aus Körnern besteht.

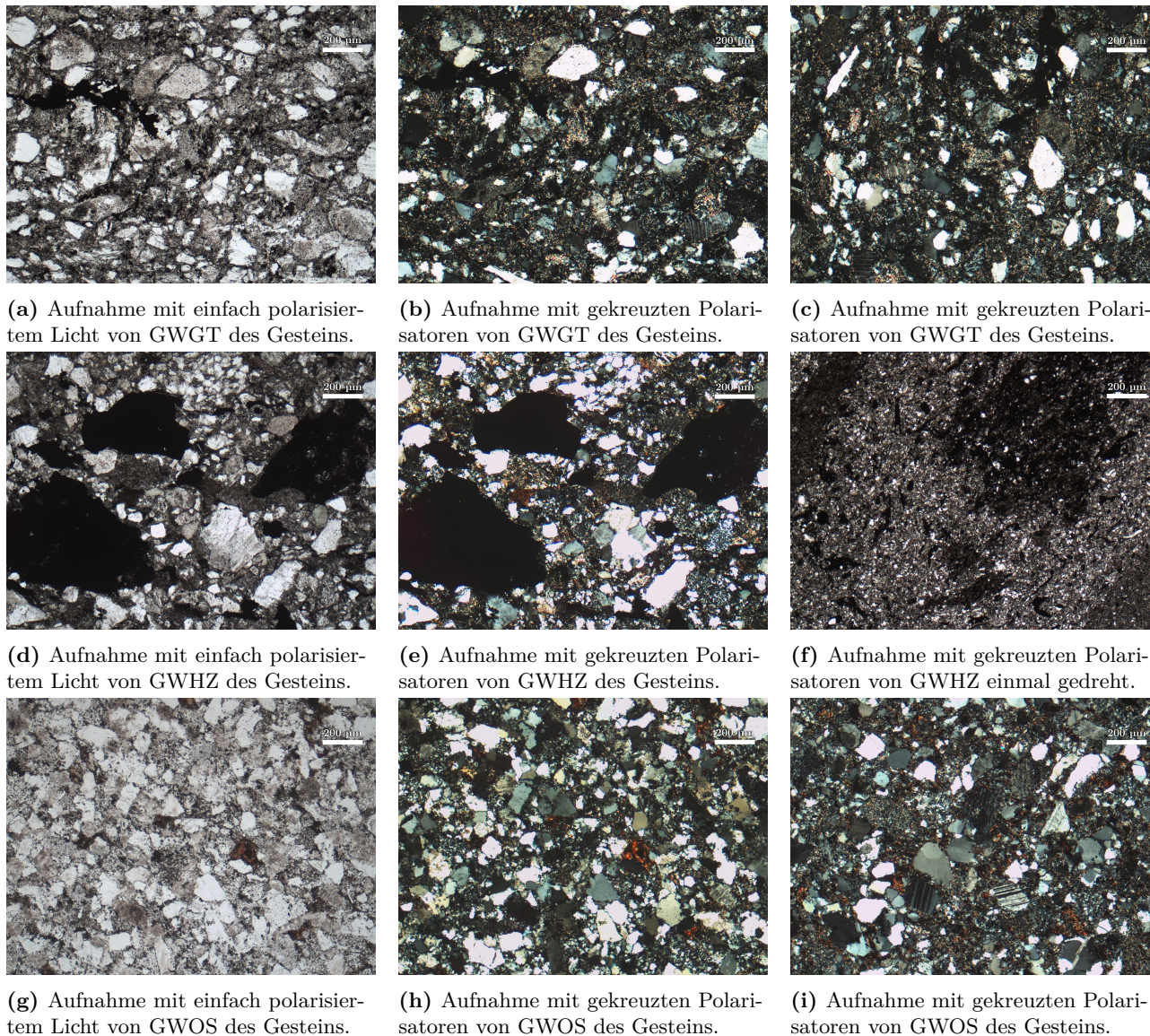


Abbildung 6.18: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Grauwacken. Der Referenzbalken entspricht 200 µm.

Diese sind überwiegend Quarz und Feldspäte, die ein ungeordnetes Gefüge bilden. Der Matrixanteil des Gesteins beträgt etwa 5 Vol.-%. Zudem sind 20 bis 35 Vol.-% Gesteinsbruchstücke enthalten. Diese sind hauptsächlich miteinander verzahnter und gestresster Quarz. Die Matrix ist tonig-kieselig. Deutlich sind zudem kubische Partikel, die auf amorphes Material deuten können, erkennbar.

Die Abbildungen 6.18g bis 6.18i zeigen Aufnahmen von GWOS. Auch diese Probe enthält etwa 75 bis 80 Vol.-% detritische Körner. Zudem sind mindestens 5 Vol.-% mikro- oder kryptokristalline Quarzkörner und eine tonig-kieselige Matrix enthalten. Des Weiteren sind ungefähr 5 Vol.-% Gesteins-

bruchstücke erkennbar. Insgesamt hat GWHZ den geringsten Tonanteil und den höchsten Anteil an Gesteinsbruchstücken, während GWOS den niedrigsten Anteil an Gesteinsbruchstücken und die homogenste Struktur aufweist. Für GWWA wurde keine Lichtmikroskopische Untersuchung am Stein durchgeführt. Die Analyse der mineralischen Phasen erfolgte mittels Röntgenbeugung. Die Röntgenbeugungsdiagramme aller vier Materialien sind im Anhang in der Abbildung A.2 dargestellt. Es sind lediglich die Hauptphasen gekennzeichnet. In GWOS, GWGT und GWHZ wurden zudem opake Materialien als Akzessorien identifiziert. Des Weiteren ist in den Grauwacken aus der Lausitz, GWOS und GWGT, Hämatit als Akzessorien enthalten. Die Ergebnisse aus [42] und auch der eigenen Untersuchung ergeben als mineralische Phasen:

- GWHZ: Quarz, Feldspat (Albit, Anorthit), Glimmer (Biotit), Calcit, Tonminerale (Chlorit)
- GWOS: Quarz, Feldspat (Albit, Anorthit), Glimmer (Muskovit), Tonminerale (Kaolinit, Chlorit, Illit)
- GWGT: Quarz, Feldspat (Albit, Anorthit), Glimmer (Muskovit), Tonminerale (Kaolinit, Illit)
- GWWA: Quarz, Feldspat (Albit, Anorthit), Glimmer (Muskovit), Tonminerale (Kaolinit, Illit).

6.4.4 Quarzporphyr

In der Arbeit wurden vier verschiedene Quarzporphyr-Proben mit den willkürlichen Namen: QP1A, QP3JH, QPVL und QPJH untersucht. Das Material aller Proben wurde in Ringversuchen bezüglich der Alkali-Reaktivität geprüft. Aus diesem Grund liegen auch keine Fotografien der Kiese vor. Die Reaktivität, Reindichte, Oberfläche und Korndurchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} sowie deren Standardabweichung sind in Tabelle 6.8 aufgeführt.

Tabelle 6.8: Reaktivität, Dichte, Oberfläche, Korndurchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} und dessen Standardabweichung der Quarzporphyr-Proben.

	Reaktivität	Reindichte [g cm ⁻³]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
QP1A	E III-S	2,623	2,42	1,46 ± 0,02	5,43 ± 0,18	29,27 ± 2,39
QP3LB	E I-S	2,615	2,68	1,63 ± 0,01	6,94 ± 0,12	26,86 ± 0,66
QPJH	E III-S	2,650	5,54	1,39 ± 0,02	6,34 ± 0,31	32,52 ± 1,80
QPVL	E I-S	2,677	8,37	1,25 ± 0,00	5,73 ± 0,05	26,91 ± 0,29

Sowohl die Dichte als auch die Korngrößen der vier Materialien unterschieden sich kaum. Lediglich die Werte der Oberfläche differieren deutlich. Die Korngrößenverteilungen der Quarzporphyre sind zudem in Abbildung 6.22 dargestellt. Auch in dieser Abbildung ist die stark ähnliche Verteilung der Korndurchmesser deutlich. Für drei der vier Proben konnte ein weiterer Peak bei einem Durchmesser zwischen 100 μm und 1000 μm ermittelt werden.

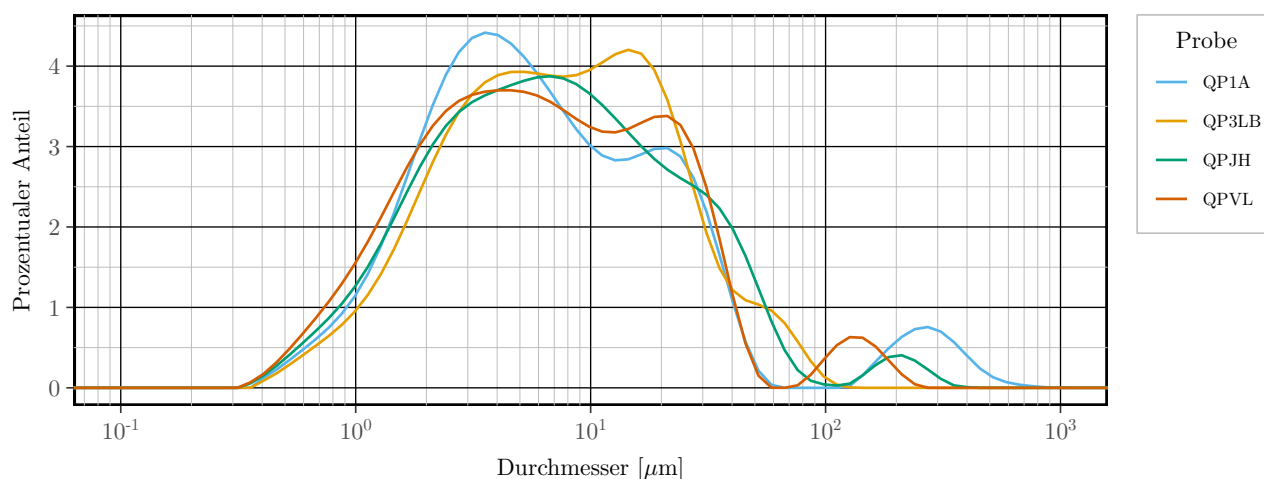


Abbildung 6.19: Die Korngrößenverteilung der Quarzporphyr-Proben.

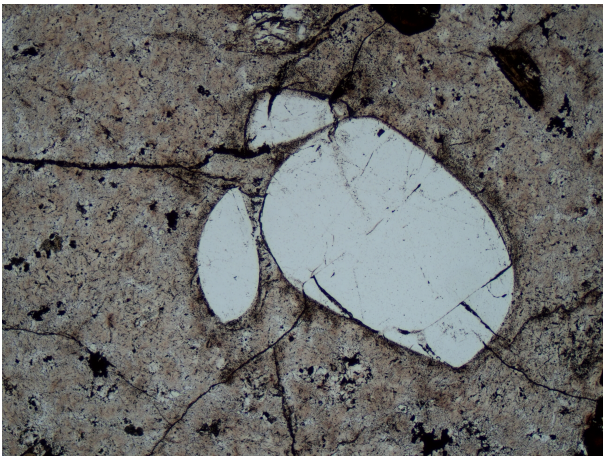
Die elementare Zusammensetzung und der Glühverlust GV sind in Tabelle 6.9 aufgeführt. Wie auch bisher, überwiegt der Anteil von SiO_2 in allen vier Proben deutlich. Die Werte liegen jedoch insgesamt in einer Spannweite von 738 bis 826 g kg^{-1} . Signifikant differierende Mengen liegen auch für weitere Elemente vor. So ist Al_2O_3 zwar in allen vier Proben in einem nennenswerten Maße zu finden, aber in der QPJH-Probe ist deutlich mehr enthalten. Dies trifft auch für die QPVL-Probe in Bezug auf Fe_2O_3 und MgO zu. Der Anteil von K_2O ist hingegen in dieser Probe nur halb so groß wie in den anderen Proben. Auch die Glühverluste unterschieden sich deutlich.

Tabelle 6.9: Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide und der Glühverlust der Quarzporphyr-Proben.

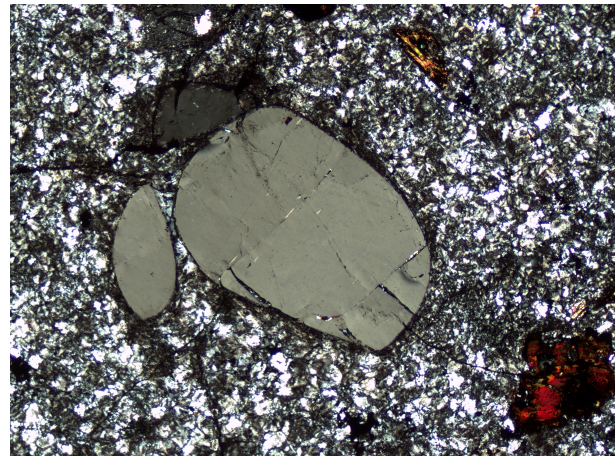
	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	GV	Summe
	[g kg^{-1}]										
QP1A	738,97	8,54	23,77	4,28	137,97	58,69	29,94	2,28	0,26	7,50	1012,20
QP3LB	769,35	2,89	20,69	4,20	127,72	58,68	28,26	1,96	0,20	11,00	1024,96
QPJH	806,78	15,54	27,61	5,96	180,87	57,72	27,81	5,03	0,35	16,10	1143,77
QPVL	826,04	9,66	54,13	18,89	133,81	21,90	21,60	7,06	0,83	28,00	1121,93

Es wurden von allen vier Materialien lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht. Eine Auswahl der reaktiven Materialien QP1A und QPJH ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Deutlich sind Unterschiede im Gefüge beider Materialien erkennbar. QP1A enthält weit mehr kryptokristallinen Quarz als QPJH. Im Material QPJH hingegen sind viele Einsprenglinge enthalten, die als Feldspäte identifiziert wurden. Zudem ist die Matrix wesentlich feiner.

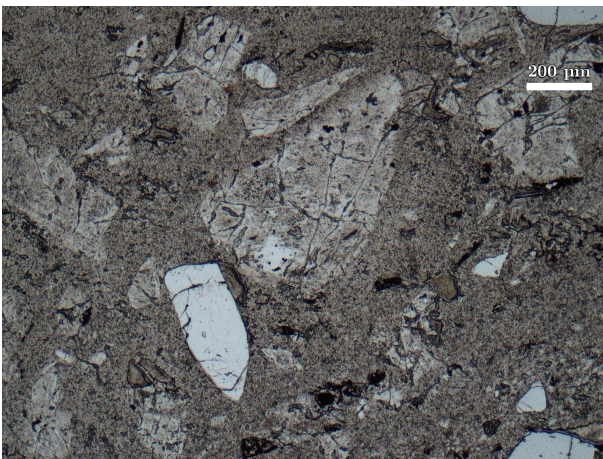
Die nicht reaktiven Materialien QP3LB und QPVL sind in Abbildung 6.21 dargestellt. Das Gefüge von QP3LB ist deutlich homogener als das von QPVL. Es liegen gleichmäßig verteilte Quarzkörner in der Matrix vor. Die Matrix ist aber dennoch deutlich gröber als von QP1A. In der Probe von QPVL ist das Gefüge im Vergleich zu dem Gefüge von QP3LB in Teilen sowohl deutlich feiner als auch in



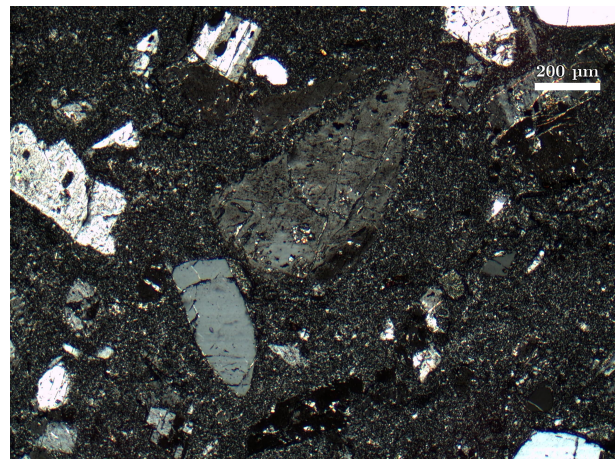
(a) Aufnahme mit einfach polarisiertem Licht von QP1A des Gesteins.



(b) Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren von QP1A des Gesteins.



(c) Aufnahme einfach polarisiertem Licht von QPJH des Gesteins.



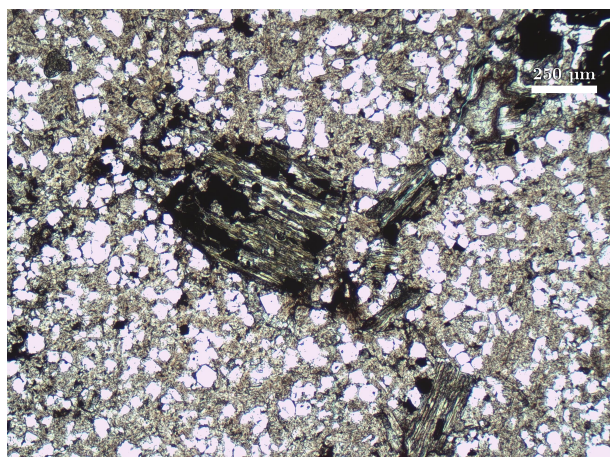
(d) Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren von QPJH des Gesteins.

Abbildung 6.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der reaktiven Quarzporphyre. Der Referenzbalken entspricht 200 μm .

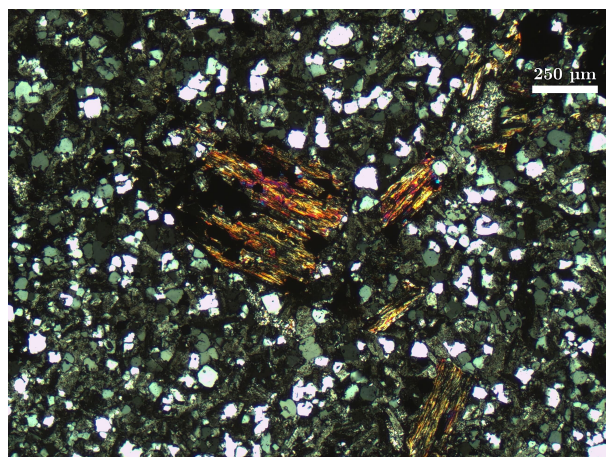
anderen Teilen gröber. Beide Proben enthalten Feldspat und Quarz, wobei QP3LB vergleichsweise mehr Quarz und zudem kubische Anteile enthält.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse sind grafisch in Abbildung A.3 im Anhang dargestellt. Die Hauptphasen der vier Materialien sind folgend zusammengefasst. Die vier Materialien unterscheiden sich kaum in Bezug auf ihre mineralogische Zusammensetzung. In allen Proben sind Quarz, Feldspat und Tonminerale zu identifizieren.

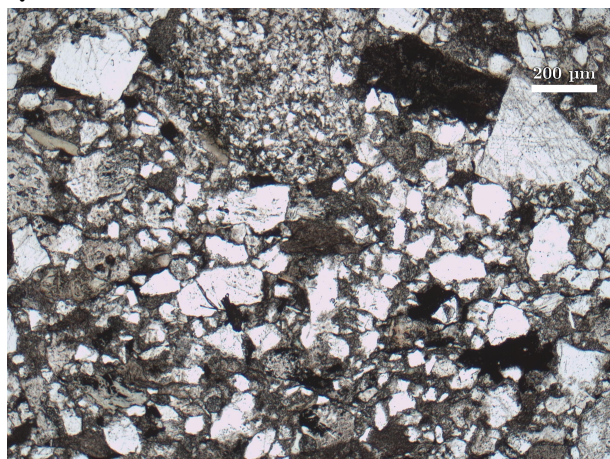
- QP1A: Quarz, Cristobalit, Feldspat (Albit, Anorthit), Calcit, Tonminerale (Illit, Kaolinit)
- QP3LB: Quarz, Feldspat (Albit, Anorthit), Glimmer (Muskovit), Tonminerale (Illit, Kaolinit)
- QPJH: Quarz, Feldspat (Albit, Anorthit), Glimmer (Muskovit), Tonminerale (Illit, Kaolinit)
- QPVL: Quarz, Feldspat (Albit), Calcit, Tonminerale (Illit, Kaolinit)



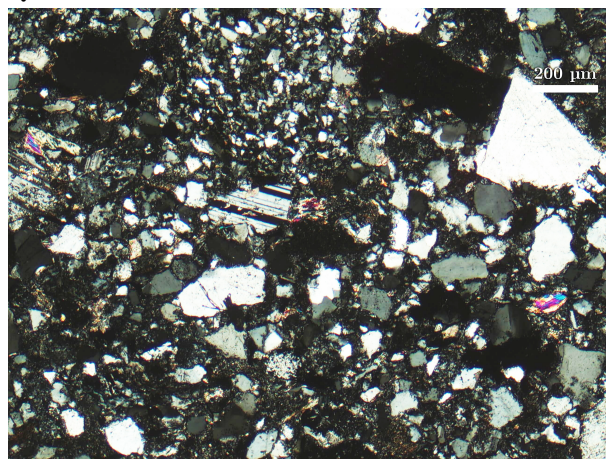
(a) Aufnahme mit einfach polarisiertem Licht von QP3LB des Gesteins.



(b) Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren von QP3LB des Gesteins.



(c) Aufnahme mit einfach polarisiertem Licht von QPVL des Gesteins.



(d) Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren von QPVL des Gesteins.

Abbildung 6.21: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nicht reaktiven Quarzporphyre. Der Referenzbalken entspricht in den oberen Bildern 250 µm und in den unteren 200 µm.

6.4.5 Cristobalit und Mikrosilika

Sowohl der hier verwendete Cristobalit als auch Mikrosilika sind keine Naturstoffe. Ein Anteil von Cristobalit in einer Gesteinskörnung kann zu der Reaktivität dieser Gesteinskörnung im Sinne einer AKR führen. Wie in Kapitel 3 aufgeführt, kann Cristobalit als tetragonaler Tiefcristobalit oder als kubisch Hochcristobalit existieren. Das in dieser Arbeit untersuchte Material ist Tiefcristobalit (α Cristobalit), welches allerdings gegebenenfalls nicht dem natürlichen Cristobalit entspricht. Mikrosilika ist aufgrund der amorphen Struktur als reaktiv einzustufen. Größere Agglomerate von Mikrosilika können in einer schädlichen AKR resultieren. Daher werden beide Materialien in dem Lösungsversuch als Modellschubstanzen für reaktives Material verwendet, obwohl deren Reaktivität nicht gemäß der Alkali-Richtlinie bestimmt wurden. Die Materialkennwerte sind den Datenblättern A.2.2 und A.2.3 im Anhang entnommen. Die Korngrößenverteilung von Mikrosilika ist in dem Datenblatt nicht angegeben und wurde

daher eigenständig ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.10 aufgeführt. Allerdings ist die Korngrößenverteilung trotz vermehrter Durchführung der Messung und Mischung mit Ultraschall kritisch zu sehen, da die Korndurchmesser weitaus größer sind, als von den Primärpartikeln des Mikrosilika zu erwarten wäre. Diese haben Durchmesser zwischen 0,1 und 0,2 μm [3]. Das deutet darauf hin, dass bei der Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung agglomerierte Partikel von Mikrosilika gemessen wurden und nicht die Primärpartikel selbst.

Tabelle 6.10: Dichte, Oberfläche Korndurchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} und dessen Standardabweichung der Mikrosilika- und Cristobalit-Proben.

	Reindichte [g cm ⁻³]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	D_{10} [μm]	D_{50} [μm]	D_{90} [μm]
CB3000	2,35	3,00	1,50	6,00	19,00
CB4000	2,35	4,00	1,50	5,00	15,00
CB6000	2,35	5,00	1,00	3,30	9,00
CB8000	2,35	8,00	1,00	2,50	6,00
MS	2,62	2,40	$1,46 \pm 0,02$	$5,43 \pm 0,18$	$29,27 \pm 2,39$

Für einen visuellen Vergleich ist auch die Korngrößenverteilung beider Materialien in Abbildung 6.22 dargestellt. Diese zeigt einen geringeren Korndurchmesser von Cristobalit im Gegensatz zu Mikrosilika. Zudem ist die hinsichtlich des Cristobalits auch der Zusammenhang zwischen Oberfläche und Größe des Korndurchmessers ersichtlich. Eine größere Oberfläche des Materials korreliert mit einem größeren Korndurchmesser.

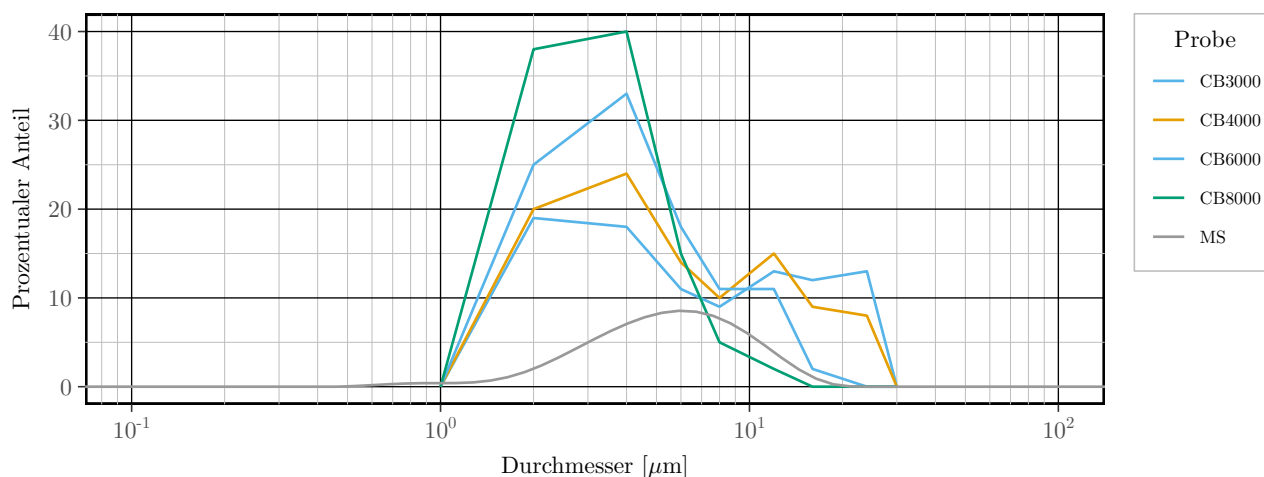


Abbildung 6.22: Die Korngrößenverteilung der Mikrosilika- und Cristobalit-Proben.

Da die Angaben zu den Bestandteilen von Mikrosilika in den Datenblättern zu unpräzise sind, wurde die Probe hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung untersucht. Die Daten für Cristobalit wurden aus den Datenblättern übernommen. Die Werte sind in Tabelle 6.11 zusammengetragen. Für Cristobalit wurde lediglich ein kombinierter Wert für K_2O und Na_2O angegeben. Die Cristobalit-Proben bestehen zu mehr als 99 % aus SiO_2 . Der Anteil für Mikrosilika ist ähnlich, allerdings ist

jeweils noch 1 M.-% K_2O und dem Glühverlust zuzuordnen. Alle weiteren Bestandteile sind lediglich in einem geringen Maße vorhanden.

Tabelle 6.11: Anteil der Elemente, dargestellt in Form der Oxide in der Mikrosilika- und den Cristobalit-Proben.

	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O [g kg ⁻¹]	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	GV	Summe
CB	999,99	1,00	0,30	2,00		2,00		0,00	0,00	2	1007,92
MS	1005,80	1,50	3,87	2,45	4,23	11,12	3,29	0,33	0,26	18,70	1051,55

6.5 Mathematische Instrumente

Der Korrelationskoeffizient zwischen zwei quantitativen Merkmalen ist das Maß des linearen Zusammenhanges dieser beiden Merkmale [243, 244]. Der Koeffizient wird für die beiden Zufallsvariablen X und Y nach BRAVIAS-PEARSON wie folgt berechnet [243, 245]:

$$Cr_{(X, Y)} = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{Var}(X) \cdot \text{Var}(Y)}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (6.23)$$

mit dem arithmetischen Mittelwerten \bar{x} und \bar{y} und den beobachteten Werten x_i und y_i . Demnach wird der Korrelationskoeffizient aus den Abweichungen der beobachteten Werte vom Mittelwert berechnet. Es gilt $-1 < Cr_{(X, Y)} < 1$. Ein perfekter Zusammenhang liegt vor, wenn $|Cr_{(X, Y)}| = 1$. Für die Werte zwischen -1 und 1 gelten in der Praxis angewendete Faustregeln, die in Tabelle 6.12 aufgeführt sind [245].

Für eine multiple lineare Regressionsanalyse sollten Prädiktoren ausgeschlossen werden, zwischen denen Multikollinearität vorherrscht, also ein Korrelationskoeffizient über 0,8 berechnet wurde [245].

Tabelle 6.12: Faustformel zur Interpretation des Korrelationskoeffizienten [245].

$ Cr_{(X, Y)} $	Zusammenhang der Variablen
$1 = Cr_{(X, Y)} $	perfekte positiver/negativer Korrelation
$0,6 < Cr_{(X, Y)} < 1$	Starke positiver/negativer Korrelation
$0,3 < Cr_{(X, Y)} < 0,6$	Schwache positiver/negativer Korrelation
$0 < Cr_{(X, Y)} < 0,3$	Keine Korrelation

Die lineare Regressionsanalyse ermöglicht es einen linearen Zusammenhang zwischen einer unabhängigen Variable X , einem Prädiktor und der abhängigen Variable Y zu quantifizieren⁴. Für die Quantifizierung wird ein Modell, das die Parameter oder Regressionskoeffizienten β_j mit $j = 0 \dots n$ der Anzahl der unabhängigen Variablen enthält, so bestimmt, dass die Werte von Y bestmöglich mit der Vorhersage \hat{Y} aus dem Modell übereinstimmen [244]. Der Unterschied zwischen der Vorhersage \hat{Y} und dem realen Wert Y wird mit dem Fehler ϵ quantifiziert. Die Berechnung des Fehlers in Abhängigkeit der Regressionskonstanten β_i ist in Gleichung 6.24 gezeigt. Liegt lediglich ein einziger Prädiktor vor, handelt es sich um eine einfache lineare Regression. Das Resultat ist eine Geradengleichung mit dem Achsenabschnitt β_0 und der durch die Steigung β_1 gewichteten unabhängigen Variablen x .

$$\epsilon_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - (\beta_0 + \beta_1 \cdot x_i) \quad (6.24)$$

Mehrere Prädiktoren als Erklärung der abhängigen Variable werden in einer multiplen linearen Regression berücksichtigt. Verallgemeinert kann das Modell für die einfache Regression vektoriell durch

$$\hat{\mathbf{Y}} = \mathbf{X}\beta + \epsilon \quad (6.25)$$

dargestellt werden mit

$$\hat{\mathbf{Y}} = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \hat{y}_n \end{bmatrix}, \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ 1 & \cdot \\ 1 & \cdot \\ 1 & x_n \end{bmatrix}, \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix} \text{ und } \epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \epsilon_n \end{bmatrix}.$$

Zur Ermittlung der β_j kann die Kleinste-Quadrate-Methode angewendet werden. Dafür wird die Summe der quadrierten Fehler ϵ_i (RSS residual sum of squares) aus Gleichung 6.24 bezüglich der Regressionskoeffizienten minimiert [246]. Die Minimierung ergibt eine Schätzung für die unbekanntenen Regressionskoeffizienten β_j [247].

$$RSS = KQ(\beta) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \mathbf{x}'_i \beta)^2 = \epsilon' \epsilon \quad (6.26)$$

Die Ermittlung des Minimums erfolgt über die partiellen Ableitung von Gleichung 6.26 nach β_j [245].

$$\frac{\partial KQ(\beta)}{\partial \beta} = -2\mathbf{X}'\mathbf{y} + 2\mathbf{X}'\mathbf{X}\beta \quad (6.27)$$

Nach dem Umstellen der Ableitung aus Gleichung 6.27 können schließlich die Regressionskoeffizienten ermittelt werden [247].

$$\hat{\beta} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (6.28)$$

⁴Die abhängige Variable muss quantitativ sein, die unabhängige Variable kann auch ordinal- oder nominal skaliert sein [244].

Es gibt noch weitere Möglichkeiten β_j zu ermitteln. Besonders wenn die Daten stark von Ausreißern geprägt sind, bietet sich der Maximum-Likelihood-Schätzer an. Dieser ist weniger anfällig für Ausreißer als der KQ-Schätzer, stimmt allerdings mit diesem überein, wenn die Datenmenge von Ausreißern bereinigt ist und wird deswegen an dieser Stelle nicht weiter thematisiert.

Ein auf einer linearen Regression basierendes Modell muss einige Annahmen erfüllen, damit die Fehler und Teststatistiken korrekt ermittelt werden können. Diese Annahmen sind neben der Linearität zwischen abhängigen und unabhängigen Variablen [245]:

- begrenzte Ausreißer,
- Normalverteilung der Residuen,
- Homoskedastizität,
- Multikollinearität und
- Autokorrelation.

Die Anwendung der linearen Regressionsanalyse setzt einen linearen Zusammenhang zwischen der abhängigen und unabhängigen Variablen voraus. Liegt keine erkennbare Beziehung vor, ist dies für die Anwendung einer Regressionsanalyse kein Hinderungsgrund. Lediglich eine Beziehung, die sich deutlich von Linearität unterscheidet, wie ein quadratischer Zusammenhang, erfordert eine Transformation der Größen für die Anwendung der linearen Regressionsanalyse [245]. Diese Anforderung gilt nicht für kategoriale Variablen.

Für die Beurteilung der anderen Voraussetzungen für eine Regressionsanalyse wird überwiegend das Nullhypothesen-Signifikanztesten durchgeführt. Hypothesentests basieren auf der Annahme oder Ablehnung einer Nullhypothese aufgrund der Betrachtung einer berechneten Teststatistik. Zur einfachen Beurteilung der Teststatistik kann der von SIR ROLAND FISCHER entwickelte p -Wert verwendet werden. Dieser ist eine Zahl zwischen 0 und 1, die aussagt, wie gut die Daten zu einer getesteten Nullhypothese im Rahmen von Nullhypothesen-Signifikanztesten passen. Der p -Wert gibt das minimale Signifikanzniveau an, zu dem eine Nullhypothese verworfen werden kann [248]. Der Wert $P(T|H)$ ist die Wahrscheinlichkeit P eines Ereignisses oder extremeren Ereignisses der Teststatistik T unter der Annahme, dass die getestete Nullhypothese wahr ist [249]. Sei $X = x$ der Ausgang des Experiments, so gilt

$$p = \sup P(T \geq t(x)). \quad (6.29)$$

Da als Signifikanzniveau häufig $\alpha = 5\%$ verwendet wird, ergibt ein p -Wert kleiner als 0,05, dass die Daten unter der getesteten Nullhypothese unplausibel sind und die Hypothese somit verworfen wird. Allerdings gibt der p -Wert weder die Wahrscheinlichkeit der getesteten Hypothese noch die Stärke des statistischen Effektes an [250]. Für das Signifikanz-Niveau wird im folgenden $\alpha = 0,05$ angenommen.

Die Normalverteilung der Residuen wird mit den SHAPIRO-WILK-Test überprüft⁵ [251]. Dieser eignet sich besonders auch für kleine Stichproben $n < 50$. Mit dem SHAPIRO-WILK-Test werden folgende Hypothesen überprüft [244]:

H_0 : es liegt eine Normalverteilung der Grundgesamtheit vor

H_1 : es liegt **keine** Normalverteilung der Grundgesamtheit vor.

Die Teststatistik W stellt das Verhältnis zweier Varianzen dar. Der Zähler enthält die Varianz für die Stichprobe, falls diese aus einer normalverteilten Grundgesamtheit stammen würde, und im Nenner wird die tatsächliche Varianz der Stichprobe berechnet. Wenn eine perfekte Normalverteilung vorliegt, beträgt die Teststatistik W demnach 1.

$$W = \frac{\left(\sum_{i=1}^n a_i \cdot (x_{n-i+1} - x_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6.30)$$

Die Berechnung von W erfolgt über den Mittelwert \bar{x} , den beobachteten Werten x_t in aufsteigender Reihenfolge und den entsprechenden Koeffizienten a_i . Ein p -Wert, der größer ist als das Signifikanzniveau, führt also zu einer Annahme der Nullhypothese und somit zur Annahme von normalverteilten Residuen.

Homoskedastizität liegt vor, wenn die Residuen der unabhängigen Variablen gleichverteilt sind, andernfalls sind die Residuen nicht gleichverteilt und damit heteroskedastisch. Allerdings gilt die Kleinst-Quadrate Methode als robust gegenüber der Homoskedastizität, demnach muss diese für einen merklichen Einfluss auf die Ergebnisse signifikant verletzt werden. Als Test für Homoskedastizität kann der BREUSCH-PAGAN-Test angewendet werden [244, 248]. Liegt ein multiples lineares Modell nach Gleichung 6.25 vor, wird für dieses Testverfahren davon ausgegangen, dass die Varianz der Fehler folgend modelliert werden kann:

$$\sigma_i^2 = \sigma^2 \cdot h \cdot \left(\alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i z_{ji} \right). \quad (6.31)$$

In die Berechnung geht eine beliebige differenzierbare Funktion h mit erklärenden Variablen für die Heteroskedastizität z_i , denen durch unterschiedlichen Gewichte α_i ein Einfluss auf die Varianz unterstellt wird, ein. Folgende Hypothesen werden mit dem BREUSCH-PAGAN-Test überprüft [248]:

H_0 : Die Varianzen sind homoskedastisch, somit gilt für Gleichung 6.31 $\alpha_i = 0$

H_1 : Die Varianzen sind **nicht** homoskedastisch, also $\alpha_i \neq 0$

Zur Durchführung des Testes wird eine Hilfsregression durchgeführt. In dieser werden die quadrierten Residuen der ursprünglichen Regression nach Gleichung 6.26 allerdings mit den z_i als erklärende Variablen durchgeführt. Die Teststatistik ergibt sich aus der Anzahl der Beobachtungen und dem

⁵Andere Testmethoden wären der Kolmogorow-Smirnow-Test oder der Chi-Quadrat-Test.

Bestimmtheitsmaß R^2 dieser Hilfsregression und ist asymptotisch χ^2 -verteilt. Es kann Heteroskedastizität abgelehnt werden, wenn der p -Wert der Teststatistik (BP) über dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ liegt. Somit können die Daten als homoskedastisch interpretiert werden [248].

Der Begriff Multikollinearität beschreibt eine starke Korrelation zwischen verschiedenen Prädiktoren und kann somit lediglich bei multipler linearer Regression vorliegen [252]. Multikollinearität wird anhand der Korrelationskoeffizienten der einzelnen Prädiktoren untereinander eingeschätzt. Ab einem Korrelationskoeffizienten von 0,8 gelten zwei Variablen als stark korreliert und eine sollte aus dem Modell ausgeschlossen werden [245].

Allerdings ist ein betragsmäßig unbedenklicher Korrelationskoeffizient nicht unbedingt gleichzusetzen mit dem Ausschluss von Multikollinearität, da auch die Linearkombination verschiedener Prädiktoren in einer Multikollinearität resultieren kann. Neben der Betrachtung des Korrelationskoeffizienten kann Multikollinearität auch anhand des Varianzinflationsfaktors (VIF) eingeschätzt werden. Dieser wird für jede unabhängige Variable berechnet. Der VIF zeigt an, wie stark die Varianz des Regressionskoeffizienten ist, wenn eine Korrelation zwischen den unabhängigen Variablen besteht. Gilt $VIF = 1$, kann davon ausgegangen werden, dass keine Multikollinearität vorliegt. Ein VIF größer als 1 impliziert eine Multikollinearität des Prädiktoren mit einer anderen unabhängigen Variablen. In der Literatur wird empfohlen den entsprechenden Prädiktoren ab einem VIF größer als 10 zwingend aus dem Modell zu entfernen, da dies eine starke Korrelation zu anderen Variablen impliziert [252]; Werte bis 4 gelten als unbedenklich [244]. Der VIF wird berechnet mit dem Bestimmtheitsmaß R_j^2 der linearen Hilfsregression des Prädiktors x_j durch alle anderen Prädiktoren $x_i \forall i \neq j$ [244, 253].

$$VIF_j = \frac{1}{1 - R_j^2} \quad (6.32)$$

Eine Autokorrelation liegt vor, wenn die Residuen abhängig voneinander sind, sie also signifikant miteinander korrelieren.

$$\epsilon_n = a \cdot \epsilon_{n-1} + v_n. \quad (6.33)$$

Die Residuen des Modells ϵ_n korrelieren also mit dem durch a gewichteten Residuum ϵ_{n-1} . Der Fehlerterm dieses Zusammenhanges wird durch v_n berücksichtigt. Diese Autokorrelation erster Ordnung kann mit dem DURBIN-WATSON-Test überprüft werden⁶. In diesem werden die Hypothesen

H_0 : es besteht **keine** Autokorrelation der Residuen erster Ordnung, demnach gilt $a = 0$

H_1 : es besteht Autokorrelation der Residuen, also $a > 0$

überprüft [253]. Für die Durbin-Watson-Teststatistik DW gilt $0 < DW < 4$ [244, 252]:

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^n (\epsilon_i - \epsilon_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2}. \quad (6.34)$$

⁶Es gibt noch weitere mögliche Tests wie den BREUSCH-GODFREY-Test oder das COCHRANE-ORCUTT-Verfahren [243].

Beträgt die berechnete Teststatistik DW weniger als 2, deutet dies auf eine positive Korrelation der Residuen hin, Werte größer als 2 auf eine negative Korrelation. Um eine Autokorrelation der Residuen auszuschließen, sollte die Teststatistik sich nicht signifikant von 2 unterscheiden, also zwischen 1 und 3 liegen [248].

Ein p -Wert unter dem Signifikanzniveau spricht also gegen die Nullhypothese. Eine vorliegende Autokorrelation fordert die Veränderung des Modells [252]. Autokorrelationen treten oft auf, wenn der Einfluss der erklärenden Variable nicht korrekt modelliert wurde, wie ein quadratischer Zusammenhang, der mit einer linearen Modellierung dargestellt wird [248].

Nominale oder ordinale Ausprägungen können durch die sogenannten Dummy-Variablen umkodiert und mit in das Modell aufgenommen werden. In der verwendeten Software RStudio geschieht dies automatisch, wenn der Ausprägung eine nominelle oder ordinale Eigenschaft zugeschrieben wird. Die erste Ausprägung wird dann stets als Referenzkategorie gesetzt. Der Einfluss der anderen Ausprägungen wird dann im Verhältnis zur Referenzkategorie angegeben.

Zur Beurteilung der Passgenauigkeit einer Regression kann auf verschiedene Instrumente zurückgegriffen werden. Einfach zu interpretieren sind das Bestimmtheitsmaß R^2 und das adjustierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 .

Das Bestimmtheitsmaß, auch Determinationskoeffizient, gibt die Güte der Anpassung des Modells an die Daten an. Je näher R^2 an 1 liegt, desto kleiner ist die Residuenquadratsumme und die Anpassung an die realen Daten umso besser. R^2 kann interpretiert werden als der Prozentanteil der abhängigen Variablen, die mit dem Modell durch die unabhängige Variable erklärt werden kann. Im einfach linearen Modell stimmt R^2 mit dem Korrelationskoeffizienten nach BRAVIAS-PEARSON überein. Allgemein wird das Bestimmtheitsmaß anhand der geschätzten und der tatsächliche abhängigen Variable y und deren Mittelwert \bar{y} berechnet.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=2}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=2}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (6.35)$$

Es wird die erklärte Varianz mit der Gesamtvarianz verglichen. Allerdings steigt R^2 mit zunehmender Anzahl der Prädiktoren im Modell, auch wenn diese nicht signifikant zur Aufklärung der abhängigen Variablen beitragen. Um einer Vergrößerung von R^2 durch einfaches Hinzufügen von Prädiktoren entgegenzuwirken, kann das adjustierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 verwendet werden. Es ist bezüglich der Anzahl der Prädiktoren bereinigt.

$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - P - 1} \quad (6.36)$$

In die Berechnung gehen das Bestimmtheitsmaß R^2 nach Gleichung 6.35, die Anzahl der unabhängigen Variablen P und die Anzahl der Beobachtungen n ein [246].

Ein weiteres Maß zur Bewertung, insbesondere zum Vergleich verschiedener Modelle, ist das Akaike-Informationskriterium (AIC). Mit diesem wird die Komplexität des Modells, also die Anzahl der

Prädiktoren bestraft. Bei der Linearen Regression ergibt sich der Wert des *AIC* aus der Quadratsumme der Residuen und der Anzahl der Beobachtungen n abzüglich eines Strafterms, der die Anzahl der Prädiktoren P berücksichtigt [244, 252].

$$AIC = n \ln \left(\frac{\sum_{i=2}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right) + 2P \quad (6.37)$$

Das *AIC* schätzt die Menge der Informationen, die durch das Modell nicht abgebildet werden. Es dient als Vergleichsmaß zwischen einem Grundmodell mit einer unterschiedlichen Anzahl von Prädiktoren. Das Modell, das zu dem geringeren *AIC* führt, ist den anderen Modellen vorzuziehen. Für allgemein unterschiedliche Modelle kann das *AIC* allerdings nicht als Bewertungskriterium herangezogen werden. Es handelt sich daher nicht um ein absolutes Gütemaß. Ein Modell kann zwar aufgrund des *AIC* besser geeignet sein als ein anderes Modell, dies sagt jedoch nichts über die allgemeine Qualität des Modells aus [252, 254].

Ein Nachteil des *AIC* ist, dass dieses nicht durch die Größe der Stichprobe beeinflusst wird. Besonders bei großen Stichproben können viele der Prädiktoren die Residuen verringern. Dadurch kann bei großen Stichproben, das Modell mit mehr Prädiktoren überbewertet werden [252, 254].

Dem Nachteil des *AIC* wird bei der Verwendung des Bayes'sches Informationskriteriums (*BIC*) entgegengewirkt. Auch dieses dient als Vergleichsmaß zwischen einem Modell mit einer unterschiedlichen Anzahl von Prädiktoren. Ebenso wie beim *AIC* wird das Modell mit dem geringeren *BIC* bevorzugt. Allerdings werden für die Berechnung im Strafterm nicht nur die Anzahl der Prädiktoren P , sondern auch die Beobachtungen n berücksichtigt.

$$BIC = n \ln \left(\frac{\sum_{i=2}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right) + 2P \cdot \ln(n) \quad (6.38)$$

Somit wird das *BIC* durch die Größe der Stichprobe angepasst. Ab einer Stichprobengröße von 8 werden durch das *BIC* komplexere Modelle stärker bestraft als durch das *AIC* [246, 248].

Die Signifikanz eines einzelnen Prädiktors wird mit dem *t*-Test überprüft. Mit diesem werden folgende Null- und Alternativhypothesen geprüft:

H_0 = die unabhängige Variable J trägt **nicht** zur Erklärung der abhängigen Variablen bei, $\beta_j = 0$

H_1 = die unabhängige Variable J trägt zur Erklärung der abhängigen Variablen bei, $\beta_j \neq 0$.

Die Teststatistik berechnet sich aus $\hat{\beta}_j$, dem geschätzten Koeffizienten des Prädiktors j und der Standardabweichung des geschätzten Koeffizienten SD_{β_j} .

$$t = \frac{\hat{\beta}_j}{SD_{\beta_j}} \quad (6.39)$$

Die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn der p -Wert das Signifikanzniveau unterschreitet. Dann wird davon ausgegangen, dass der Prädiktor signifikant zur Erklärung der abhängigen Variable beiträgt [247, 254]. Wenn der p -Wert eines Prädiktors größer ist als das Signifikanzniveau, muss dieser jedoch nicht unbedingt aus dem Modell ausgeschlossen werden, sondern kann in Kombination mit den anderen Prädiktoren trotzdem zu einer besseren Modellgüte führen.

Die Güte des gesamten Modells kann mit dem F -Test überprüft. Mit diesem werden folgende Hypothesen geprüft:

H_0 : Die Regressionsfunktion führt **nicht** zur Erklärung der abhängigen Variablen, $\beta = 0$

H_1 : Die Regressionsfunktion erklärt die abhängige Variable; $\beta \neq 0$.

Die verwendete Teststatistik für den F -Test wird berechnet durch

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \cdot \frac{P}{n - P - 1} \quad (6.40)$$

mit der Anzahl an Datenpunkte n und P , der Anzahl der Prädiktoren des Modells addiert mit eins um auch die Konstante β_0 zu berücksichtigen [245]. Die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn der p -Wert geringer ist als das festgelegte Signifikanzniveau. Durch die Ablehnung der Nullhypothese kann angenommen werden, dass das ermittelte Modell die abhängige Variable in ihrer Grundgesamtheit signifikant besser erklärt als lediglich die Verwendung des Mittelwerts [244, 247]. Mit der F -Statistik wird zudem die Anzahl der Prädiktoren und die Anzahl der Freiheitsgrade (DF) angegeben. Die Anzahl der Freiheitsgrade ergibt sich aus der Anzahl der Beobachtungen n abzüglich der Prädiktoren P des Modells, inklusive der Konstanten. Somit wird für jedes Modell auch die Größe der Stichprobe ausgegeben.

Zur Identifikation von Ausreißern aus der Datenmenge kann als grafische Methode die Darstellung der Daten in einem Boxplot erfolgen. In dieser Darstellung sind die Daten bezüglich ihrer Größe sortiert und der Median $x_{0,50}$, sowie die Quartile $x_{0,25}$ und $x_{0,75}$ und die sogenannten Whisker explizit gekennzeichnet⁷. Eine beispielhafte Darstellung eines Boxplots ist in Abbildung 6.23 zu sehen. Ausreißer werden dann mit dem Interquartilsabstand IQA identifiziert.

$$IQA = x_{0,75} - x_{0,25}. \quad (6.41)$$

Dieser wird aus der Differenz zwischen dem unteren Quartil $x_{0,25}$ und dem oberen Quartil $x_{0,75}$ einer Stichprobe berechnet. Alle Daten außerhalb von $I = [x_{0,25} - 1,5 \cdot IQA; x_{0,75} + 1,5 \cdot IQA]$ werden als Ausreißer ausgeschlossen [254].

Eine weitere gängige Methode, um nach einer Regressionsanalyse einflussreiche Punkte zu identifizieren, ist der Cook's Abstand. Daten, deren Residuen und Einfluss durch ein Modell besonders groß

⁷Das untere Quartil beinhaltet die unteren 25% der Werte einer in aufsteigender Reihenfolge sortierten Stichprobe und das obere die Werte oberhalb von 75%.

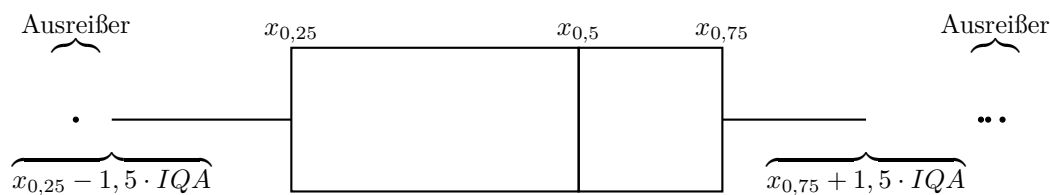


Abbildung 6.23: Beispiel von einem Boxplot.

sind, haben einen signifikanten Einfluss auf die Regression. Der Cook's Abstand D_i vereint beide Eigenschaften und gibt den Einfluss jeder Beobachtung auf das Regressionsmodell an.

$$D_i = \frac{\sum_{j=1}^n (\hat{y}_{j(i)} - \hat{y}_j)^2}{P \cdot SD^2} \quad (6.42)$$

Der Abstand wird berechnet aus dem standardisierten Abstand zwischen dem Schätzer \hat{y} mit und ohne die i -te Beobachtung dividiert durch die Anzahl der Prädiktoren P und die Standardabweichung SD [246]. Es wird überwiegend empfohlen, Ausprägungen aus der Datenmenge zu entfernen, für die $D_i > 1$ gilt [248, 254]. Des Weiteren wird auch das auf die Probengröße angepasste Limit $D_i > n/4$ empfohlen, welches im Rahmen dieser Arbeit auch verwendet wird [255]. Beobachtungen, die zwar optisch als Ausreißer erscheinen, aber keinen ausreichend großen Cook's Abstand haben, müssen nicht aus der Datenmenge entfernt werden, da ihr Einfluss zu gering ist, um das Modell signifikant zu beeinflussen [252].

Stehen einer abhängigen Variablen eine Vielzahl an Prädiktoren zur Erklärung zur Verfügung, gilt es die optimale Kombination aus diesen Prädiktoren für das Modell zu ermitteln. Wenn zu wenige Prädiktoren im Modell vorhanden sind, wird die abhängige Variable nicht ausreichend erklärt. Sind dagegen zu viele Prädiktoren vorhanden, ist das Modell überbestimmt. Dies führt zwar zu einer präzisen Beschreibung der Stichprobe, aber das Modell ist oft nicht für neue Daten geeignet.

Um nicht alle möglichen Kombinationen der verschiedenen Prädiktoren manuell bewerten zu müssen, gibt es verschiedene Selektionsalgorithmen. In dieser Arbeit werden für die Bestimmung eines optimalen Modells drei verschiedene Algorithmen verwendet: die Vorwärts-, die Rückwärts- und die Schrittweise-Selektion. Mit diesen Algorithmen wird anhand des AIC des jeweiligen Modells entschieden, ob dieses beizubehalten oder weiterhin zu verändern ist. Das Modell mit dem geringsten AIC wird als vermeintlich optimales Modell ausgegeben. Allerdings werden durch die Algorithmen nicht die Voraussetzungen für die Anwendung der linearen Regression überprüft. Die so ermittelten Modelle sind selten die optimalen, jedoch eine gute Annäherung, und ermöglichen es, die Anzahl der relevanten Prädiktoren zu reduzieren.

Bei der Vorwärts-Selektion wird mit einem minimalen Modell, also einem Modell mit lediglich einen Prädiktor, begonnen. Der erste Prädiktor ist derjenige, der am meisten mit der abhängigen Variablen korreliert [256]. Sukzessive werden weitere Prädiktoren hinzugefügt und danach stets die Gütemaße des Modells bestimmt und verglichen. Wenn das Hinzufügen eines Prädiktors zu keiner weiteren

Verbesserung der Gütemaße führt, bricht der Algorithmus ab und das optimale Modell ist gefunden. Bei der Rückwärts-Selektion wird mit dem maximalen Modell begonnen, es sind also alle Prädiktoren enthalten. In jedem Iterationsschritt wird ein Prädiktor entfernt bis sich die Gütemaße des Modells durch das Entfernen eines Prädiktors nicht weiter verbessern. Es wird jeweils derjenige Prädiktor entfernt oder hinzugefügt, der in der betragsmäßig größten Verbesserung der Modellgüte, in dem jeweiligen Iterationsschritt resultiert. Die Schrittweise-Selektion ist eine Kombination aus der Vorwärts- und Rückwärts-Selektion. In jedem Iterationsschritt kann sowohl eine Variable hinzugefügt als auch eine entfernt werden, die in einem früheren Schritt hinzugefügt wurde [248]. Dadurch kann ein Prädiktor, der in einem früheren Iterationsschritt optimal war, aber dem Modell später aufgrund seiner Beziehung zu anderen Prädiktoren nicht mehr nützlich ist, wieder entfernt werden. Dies ist bei der Vorwärts- und Rückwärts-Selektion nicht möglich [256].

Wenn die abhängige Variable y nun nicht, wie oben angenommen, metrisch ist, sondern dichotom vorliegt, nimmt diese ausschließlich Werte im Bereich $[0, 1]$ an und kann mit Logistischer Regression modelliert werden. Die unabhängigen Variablen können beliebig skaliert sein. Bei einer Logistischen Regression wird allerdings nicht der Wert der Variable selbst geschätzt, sondern die Eintrittswahrscheinlichkeit unter der Bedingung der Ausprägung der abhängigen Variablen x_i berechnet. Der modellierte Wert ist somit eine latente Variable und nicht direkt messbar. Dadurch kann auch der Modellierungsfehler nicht bestimmt und die Methode der kleinsten Quadrate zur Schätzung der Regressionskonstanten nicht angewendet werden.

Stattdessen können die Parameter mit dem Maximum-Likelihood-Algorithmus bestimmt werden. Dazu wird zunächst eine Stichprobe aus der Grundgesamtheit gewählt. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Ausprägungen dieser Stichprobe auftreten, wird mit der Likelihood-Funktion und den unbekanntem Regressionskonstanten für die Prädiktoren modelliert. Die Likelihood-Funktion wird durch partielles Ableiten und Nullsetzen der Ableitungen bezüglich der verschiedenen Prädiktoren maximiert. Es wird also die Kombination von Prädiktoren und Regressionskonstanten ermittelt, die zu der größten Wahrscheinlichkeit für die Zusammensetzung der Stichprobe führt. Die logistische Verteilung für eine dichotome abhängige Variable im Definitionsbereich $[0; 1]$ folgt der Verteilungsfunktion:

$$P(Y = 1|X = x_i) = h(z) = \frac{e^z}{1 + e^z}. \quad (6.43)$$

In der logistischen Regression wird nun z , der sogenannte Logit der beliebigen Funktion $h(z)$, durch ein lineares Regressionsmodell der unabhängigen Variablen gemäß Gleichung 6.25 ersetzt. Auf diese Funktion wird der Maximum-Likelihood-Algorithmus angewendet, indem sie bezüglich der verschiedenen Regressionskonstanten β_i abgeleitet wird.

$$P(Y = 1|X = x_i) = p(x) = h(z(x)) = h\left(\beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ki}\right) = \frac{\exp\left(\beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ki}\right)}{1 + \exp\left(\beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ki}\right)} \quad (6.44)$$

Für die Interpretation der Regressionskonstanten wird die Gleichung nach deren Ermittlung linearisiert und nach z , dem Logit umgestellt. Dieser ist zudem das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit vom Eintreffen von $P(x)$ zu dessen Gegenwahrscheinlichkeit. Dieses Verhältnis wird als Chance von x , oder Odds von x bezeichnet [257].

$$z = \text{Logit}(p) = \ln \left(\frac{P(Y = 1|X = x_i)}{P(Y = 0|X = x_i)} \right) = \ln \left(\frac{p(x)}{1 - p(x)} \right) = \exp(\beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_{ki}) \quad (6.45)$$

Eine Vergrößerung des Prädiktors x_i um eine Einheit führt demnach zu einer identischen Veränderung des Logit, gewichtet mit β_i . Der Logit ist der natürliche Logarithmus der Chancen (Log-Odds), dass $Y = 1$ zutrifft, und führt somit auch zu einer positiven, aber quantitativ unterschiedlichen Veränderung der Chance. Diese Veränderung beträgt \exp^{β_i} bei der Erhöhung des Prädiktors x_i um eine Einheit [249].

Des Weiteren wird für die Modellierung einer latenten Variablen ein Schwellwert z definiert. Eine Überschreitung dieses Wertes führt zum Zutreffen der abhängigen Variablen $y_i = 1$ und die Unterschreitung resultiert in $y_i = 0$. Die Voraussetzungen für eine logistische Regression sind neben der binär codierten abhängigen Variablen auch nicht korrelierte unabhängige Variablen. Dies kann mit den bereits vorgestellten Prüfmethode getestet werden.

Die Modellgüte einer Logistischen Regression kann anhand des R_{McFadden}^2 bestimmt werden. Dieser vergleicht die Wahrscheinlichkeit des Modells mit Prädiktoren mit der Wahrscheinlichkeit des Modells ohne Prädiktoren, dem Nullmodell. Das R_{McFadden}^2 gibt also die Verbesserung gegenüber dem minimalen Modell wieder. Ein größerer Wert impliziert daher eine bessere Anpassung. In der Praxis gelten Modelle mit Werten zwischen $0,2 < R_{\text{McFadden}}^2 < 0,4$ bereits als gute Anpassung an die realen Daten [258].

$$R_{\text{McFadden}}^2 = 1 - \frac{\ln p_1(x)}{\ln p_0(x)} \quad (6.46)$$

Darüber hinaus kann die Güte anhand der Spezifität und Sensitivität des Modells eingeschätzt werden. Die Spezifität ist der Anteil der negativen Ausprägungen der abhängigen Variablen, die korrekt als negativ eingeschätzt wurden (TN). Mit der Sensitivität wird der Anteil der als korrekt positiv zugeordneten Ausprägungen der abhängigen Variablen bezeichnet (TP). Beide Größen sind antiproportional zueinander, sodass eine höhere Sensitivität mit einer geringeren Spezifität einhergeht. Ein Modell mit einer Sensitivität von 100% erkennt alle positiven Ausprägungen korrekt. Liegt nur ein Modell mit einer Sensitivität von 80% vor, werden 80% der positiven Ausprägungen als solche erkannt (TP), allerdings auch 20% der positiven Ausprägungen als negative Ausprägung und somit falsch erkannt (FN). Eine Spezifität unter 100% ergibt zudem negative Ausprägungen, die falsch als positiv erkannt werden (FP).

Welche Ausprägung der abhängigen Variablen durch einen Datensatz aus unabhängigen Variablen zugeordnet wird, ergibt sich aus dem berechneten Ergebnis des Modells. Dieses wird dann anhand eines Testtrennwertes g_{log} der Kategorie $y = 1$ oder $y = 0$ zugeordnet. Der Grenzwert beträgt oft $g_{\text{log}} = 0,5$, kann aber je nach Anforderung beliebig gesetzt werden.

Die Berechnung des Grenzwerts kann mit dem Jouden-Index erfolgen. Dieser ergibt sich aus der

Summe von Spezifität und Sensitivität abzüglich 1. Ein höherer Testtrennwert führt zu einer geringeren Anzahl von korrekt positiv erkannten Ausprägungen und somit zu einer geringeren Sensitivität, allerdings zu einer größeren Anzahl korrekt negativ erkannter Ausprägungen, also zu einer höheren Spezifität. Für eine Testmethode, die reaktive Gesteinskörnung erkennen soll, ist es weniger problematisch, wenn nicht reaktive Gesteinskörnung ($y = 0$) als reaktiv eingestuft wird (FN), als wenn reaktive Gesteinskörnung ($y = 1$) fälschlicherweise als nicht reaktiv eingestuft wird (FP). Eine hohe Sensitivität ist also einer hohen Spezifität vorzuziehen. Die richtig und falsch erkannten positiven und negativen Ausprägungen werden in einer Klassifikationsmatrix, wie in Abbildung 6.24 abgebildet, angegeben und ermöglichen die Berechnung der Sensitivität $\text{TPR} = \text{TP}/(\text{TP} + \text{FN})$ und der Spezifität $\text{FPR} = \text{FP}/(\text{FP} + \text{TN})$.

$\hat{y} \backslash y$	1	0
1	TP	FP
0	FN	TN

Abbildung 6.24: Klassifikationsmatrix einer Logistischen Regression.

Der Zusammenhang zwischen Sensitivität und Spezifität für unterschiedliche Grenzwerte g_{\log} kann grafisch mittels der Receiver Operating Characteristics-Kurve (ROC-Kurve) dargestellt werden. Zu jedem veränderten Grenzwert g_{\log} ergibt sich eine neue Kombination aus Sensitivität und Spezifität. Auf der X-Achse der ROC-Kurve ist die Spezifität und auf der Y-Achse die Sensitivität jeweils von 0 bis 1 dargestellt. Die Diagonale von links unten nach rechts oben entspricht der Ratewahrscheinlichkeit. Die Parameter im Modell tragen in dieser Situation nicht zur Erklärung der abhängigen Variablen bei. Ein Maß für die Güte der Logistische Regression ist des Weiteren der Flächeninhalt unterhalb der ROC-Kurve (AUROC). Diese ist maximal 1 und steigt mit der Güte des Modells [257]. Der Testtrennwert g_{\log} kann alternativ auch grafisch an der ROC-Kurve bestimmt werden. Es ist der Punkt, dessen Abstand zur oberen linken Ecke am geringsten ist. Die Entscheidung für eine Berechnungsmethode sollte individuell getroffen werden.

Des Weiteren gibt der Güteparameter Cohen's κ an, ob ein Modell besser ist als zufälliges Raten der abhängigen Variablen. Es wird berechnet aus der tatsächlichen Übereinstimmung des Modells mit den Daten, also TP und TN P_e , und der erwarteten Übereinstimmung P_e .

$$\kappa = \frac{P_0 - P_e}{1 - P_e} \quad (6.47)$$

Der Wertebereich liegt zwischen -1 und 1. Werte unter 0 deuten auf ein Modell hin, das unzuverlässigere Ergebnisse liefert als zufälliges Ziehen. Ein κ -Wert von 0 entspricht einem zufälligen Ziehen, während Werte über 0 darauf hindeuten, dass das Modell besser als der Zufall ist. Werte ab 0,4 gelten als annehmbar für ein Modell, auch als mittelmäßige Übereinstimmung [259].

7 Auswertung

7.1 Die elektrische Leitfähigkeit

7.1.1 Regressionsanalyse der Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Versuche unterscheidet sich zwar in den absoluten Zahlen, prinzipiell ist die Veränderung der Daten durch die Probenzugabe jedoch nahezu identisch. In Abbildung 7.1 ist beispielhaft der Verlauf der Leitfähigkeit bei einem Versuch mit 10 g Flint_NB bei 60 °C dargestellt. Der Wert der Leitfähigkeit sinkt trotz der Zugabe von Ladungsträgern, was die Leitfähigkeit der Lösung eigentlich erhöhen sollte. Demnach ist die Verminderung des Wertes entweder auf eine verringerte Beweglichkeit der Lösung durch eine größere Anzahl von Partikeln oder auf eine Verminderung der freien Ladungsträger durch Reaktionen der Ladungsträger zurückzuführen. Keine der beiden Thesen kann jedoch bewiesen werden. Die Untersuchungen mit einem inerten Material erfolgten mit Quarzmehl. Da die Zugabe von Quarzmehl allerdings zu keiner signifikanten Veränderung der Leitfähigkeit führt, werden diese Verläufe weder für die Approximation der Zeitverläufe noch für die weitere Betrachtung berücksichtigt.

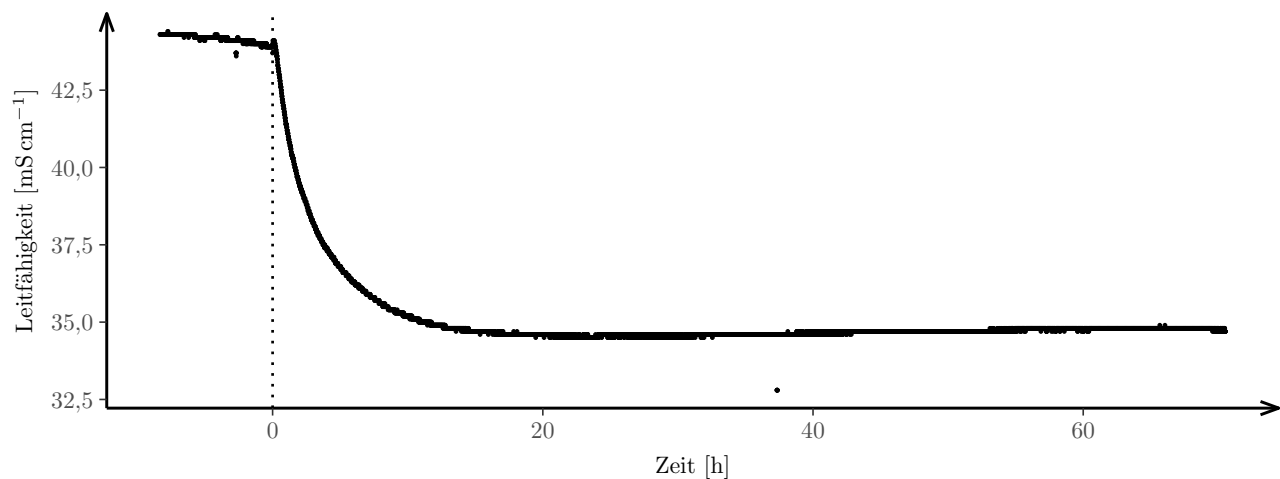


Abbildung 7.1: Charakteristischer Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit: 10 g Flint_NB bei 60 °C.

Die Probenzugabe ist gleichgesetzt mit dem Nullpunkt der X-Achse. Die Leitfähigkeit vor der Probenzugabe wird mit LF_0 bezeichnet. Nach der Probenzugabe sinkt die Leitfähigkeit auf LF_1 . Danach verändern sich die Werte nicht mehr signifikant bis zum Ende des Versuchs.

Vor Beginn der Probenzugabe ist die Leitfähigkeit nahezu konstant. Um die geringen Schwankun-

gen der Messergebnisse auszugleichen, wird zur Quantifizierung dieses Abschnitts der Mittelwert der letzten 100 Datenpunkte vor der Probenzugabe berechnet.

$$LF_0 = \frac{1}{100} \cdot \sum_{i=-100}^0 LF(i) \quad (7.1)$$

Dieser Wert ist unabhängig von der zugeführten Probe und sollte demnach theoretisch für jeden Versuch lediglich in Abhängigkeit der Temperatur identisch sein. Die Abbildung 7.2 zeigt jedoch, dass dies nur bedingt erfüllt ist. Es sind die Werte der Leitfähigkeit vor der Probenzugabe für die einzelnen Versuche dargestellt.

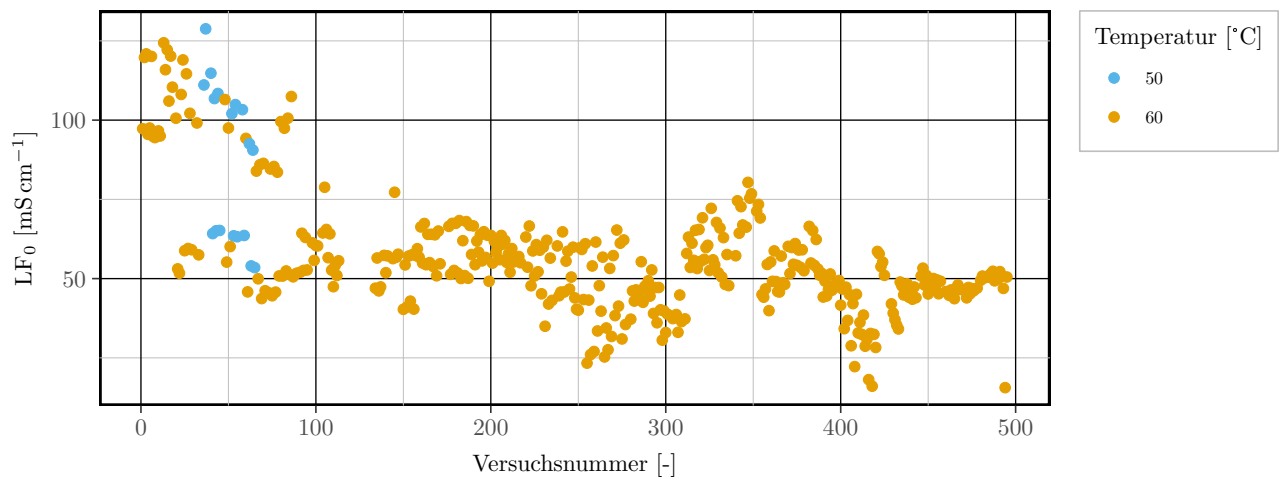


Abbildung 7.2: Verteilung von LF_0 der unterschiedlichen Versuche.

In einigen Versuchen konnte die Leitfähigkeit durch fehlerhafte Versuchsdurchführung oder Messtechnik nicht gemessen werden. Dies betrifft insgesamt 55 Versuche, die daher nicht in der Abbildung dargestellt sind. Die Daten in Abbildung 7.2 wurden jedoch weiterhin nicht um vermeintliche Messfehler bereinigt. Alle statistischen Auswertungen der elektrischen Leitfähigkeit können in [260] nachvollzogen werden.

Aus der Abbildung 7.2 gehen drei Problemstellungen hervor. Zunächst existieren Versuche mit zwei unterschiedlichen Temperaturen. Da die Leitfähigkeit unmittelbar von der Temperatur beeinflusst wird, muss dies bei der Analyse der Versuchsergebnisse berücksichtigt werden.

Darüber hinaus sind in der Abbildung 7.2 zwei Häufungspunkte für LF_0 ersichtlich. Während der ersten 100 Versuche liegt LF_0 in einem Bereich über 85 mS cm^{-1} und um 55 mS cm^{-1} . Trotz dieser unterschiedlichen Werte für LF_0 entspricht die Veränderung der Werte all dieser Versuche qualitativ dem Verlauf aus Abbildung 7.1. Die Versuchstemperatur hat keinen signifikanten Einfluss auf die Häufungspunkte: in beiden Häufungspunkten sind sowohl Daten der 50 °C -Versuche als auch der 60 °C -Versuche enthalten. Der zweite Häufungspunkt von LF_0 während der ersten 100 Versuche ist erklärbar durch die Verwendung einer Elektrode eines anderen Typs. In allen weiteren Versuchen wurde die in Abschnitt 6.2 beschriebene Elektrode verwendet und LF_0 streut um $51 \pm 10 \text{ mS cm}^{-1}$.

Der dritte Problempunkt, der ebenso in der Abbildung deutlich ist, ist eine Streuung von knapp 50 %

(25 mS cm⁻¹) um den kleineren Häufungspunkt $LF_0 = 55 \text{ mS cm}^{-1}$, die das Vorhandensein von weiteren Ausreißern vermuten lässt.

Alle drei Sachverhalte sollten für die Auswertung berücksichtigt werden. Daher wird zunächst die Grundgesamtheit um die 13 Ergebnisse der 50 °C-Versuche verringert. Die verbleibenden Daten für LF_0 werden mit beiden Häufungspunkten als Grundgesamtheit G_{gesamt} bezüglich der Normalverteilung und Ausreißern untersucht. Für die Ermittlung von Ausreißern wird der Interquartilsabstand (IQA) verwendet. Alle Datenpunkte außerhalb des Intervalls $I = [x_{0,25} - 1,5 \cdot IQA; x_{0,75} + 1,5 \cdot IQA]$ werden zunächst unter den Verdacht gestellt, Ausreißer zu sein. Die Normalverteilung wird mit dem SHAPIRO-WILK-Test nach Gleichung 6.30 überprüft. Dieser spricht gegen eine Normalverteilung der Grundgesamtheit.

Als Ausreißer werden alle Versuche identifiziert, deren Wert für LF_0 außerhalb des Intervalls $I = [23,6; 83,12]$ liegt. Die Teststatistik W und der p -Wert des SHAPIRO-WILK-Tests, die Anzahl der Datenpunkte n , der kleinste und größte Wert der Stichprobe sowie der IQA und die Intervallgrenzen für Ausreißer sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der Normalverteilungsüberprüfung von LF_0 mit der Stichprobengröße n , dem entsprechenden p -Wert, sowie dem minimalen und maximalen Wert für LF_0 .

Stichprobe	n	W	p -Wert	x_{\min}	x_{\max}	IQA	I
G_{gesamt}	399	0,8634	2,2e-16	15,60	124,40	14,88	[23,6 ; 83,12]
G_{hoch}	34	0,9290	0,0293	84,58	124,40	17,94	[68,69 ; 140,46]
G_{tief}	365	0,9898	0,0125	15,60	83,91	12,96	[26,17 ; 78,01]
$G_{\text{gesamt; bereinigt}}$	358	0,9952	0,3294	25,29	80,36	12,75	[26,64 ; 77,64]

Als Reaktion auf die Ergebnisse wird die Grundgesamtheit in zwei Gruppen aufgeteilt. In Gruppe G_{tief} sind alle 60 °C Versuche enthalten die um den unteren Häufungspunkt streuen, also deren Leitfähigkeit zum Zeitpunkt der Probenzugabe geringer ist als 83 mS cm⁻¹. Alle Versuche, die um den betragslich größeren Häufungspunkt streuen, sind in der Gruppe G_{hoch} enthalten. Für diese Gruppe gilt $LF_0 \geq 83 \text{ mS cm}^{-1}$. Beide Gruppen werden auf Ausreißer und die Normalverteilungsannahme überprüft. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 7.1 enthalten.

Weder G_{gesamt} noch die beiden Teilgruppen erfüllen die Normalverteilungsannahme. Keiner der p -Werte ist größer als 0,05. In Abbildung 7.3 sind die verschiedenen Stichproben als Boxplots dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Ausreißer der Grundgesamtheit G_{gesamt} vollständig in der Stichprobe G_{hoch} enthalten sind, diese allerdings keine Ausreißer aufweist. Für die Stichprobe G_{tief} hingegen, die die Messergebnisse von LF_0 des niedrigen Häufungspunktes enthält, können weiterhin Ausreißer ober- und unterhalb der Intervallgrenzen von I identifiziert werden. Diese wurden jedoch bereits für die Grundgesamtheit identifiziert. Dies spricht gegen eine Aufteilung der Grundgesamtheit in zwei Gruppen, sondern für das Entfernen der Ausreißer aus der Grundgesamtheit G_{gesamt} und damit der Eliminierung des oberen Häufungspunktes. Dafür spricht zudem, dass die Teilmenge G_{hoch} nicht normalverteilt ist, die bereinigte Grundgesamtheit $G_{\text{gesamt; bereinigt}}$ hingegen schon, wie an den p -Werten aus Tabelle 7.1 ersichtlich ist. Dieser ist lediglich für $G_{\text{gesamt; bereinigt}}$ größer als 0,05.

Das Ziel dieser Untersuchung ist jedoch die Quantifizierung des Zusammenhangs zwischen verschiede-

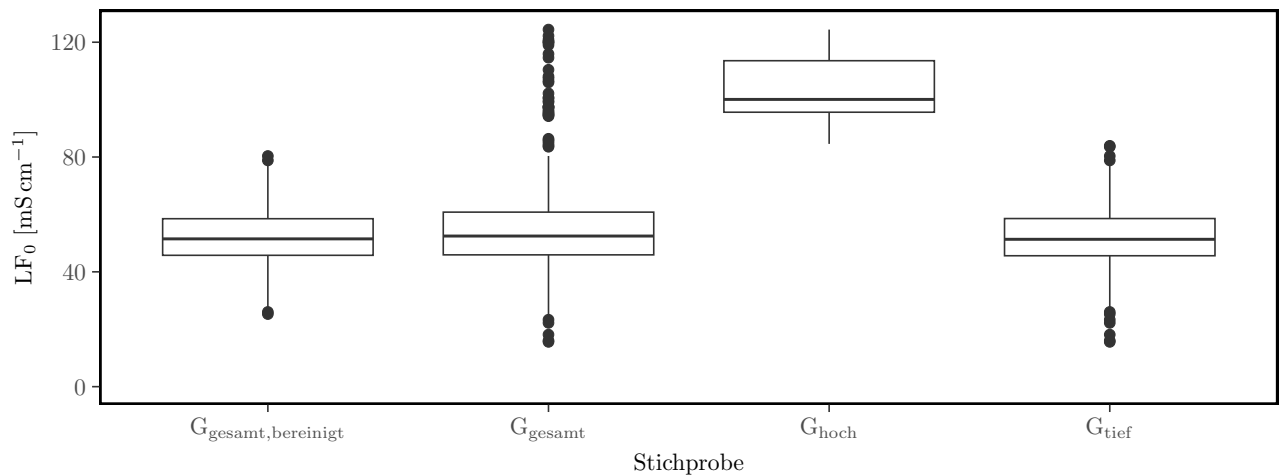


Abbildung 7.3: Verteilung von LF_0 aller Versuche.

nen Prädiktoren und der Veränderung der Leitfähigkeit durch den Versuch, also LF_1 . Es soll untersucht werden, ob die Reaktivität der Gesteinskörnung in der Veränderung der Leitfähigkeit durch den Lösungsversuch widerspiegelt wird.

Der Zusammenhang zwischen LF_0 und LF_1 der Grundgesamtheit G_{gesamt} ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Es wird deutlich, dass trotz des zweiten Häufungspunktes und fehlender Normalverteilung ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Messgrößen über alle Daten unabhängig der Gesteinskörnung und Reaktivität besteht. Dieser lineare Zusammenhang ist klar erkennbar, trotz veränderter Temperatur und verschiedener Werten für LF_0 . Demnach sollten die Versuche mit den vermeintlich als Ausreißer identifizierten Messdaten LF_0 nicht eliminiert werden. Denn diese gliedern sich vollständig in den linearen Zusammenhang zwischen LF_0 und LF_1 ein. Um den Einfluss verschiedener Größen auf LF_1 zu untersuchen und zu bewerten, werden Korrelationsberechnungen und lineare Regressionsanalysen durchgeführt.

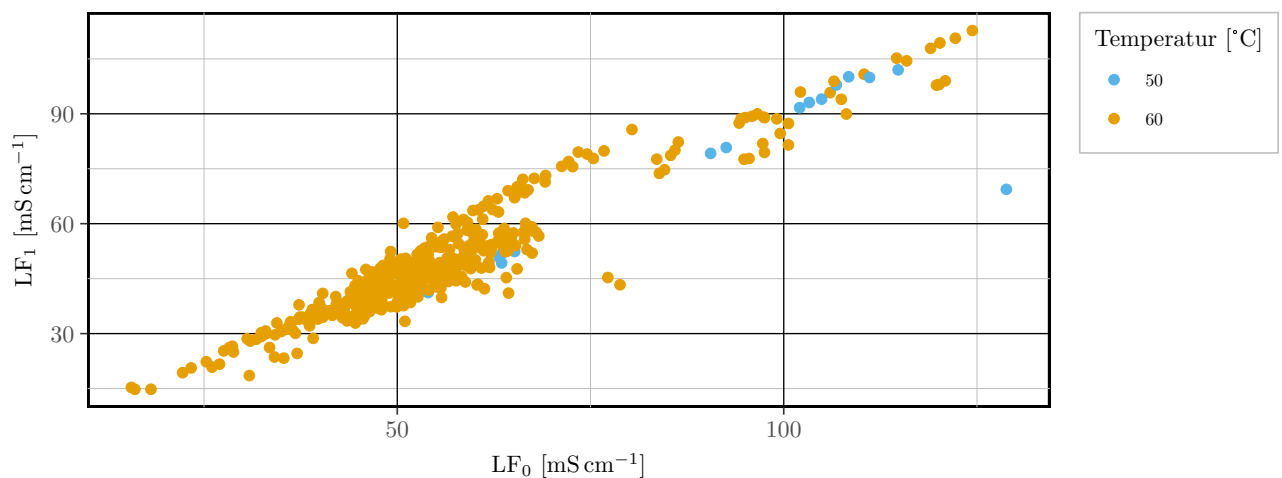


Abbildung 7.4: Linearer Zusammenhang zwischen LF_1 und LF_0 aller Versuche.

Die lineare Regressionsanalyse von LF_1 mit lediglich LF_0 als Prädiktoren ergibt nach Entfernung einiger deutlicher Ausreißer bereits ein R_{adj}^2 von 91,86 %. Auch der F -Test mit einem p -Wert deutlich unter $\alpha = 0,05$ deutet darauf hin, dass das Modell besser ist als ein Modell ohne unabhängige Variablen. Allerdings erfüllt die Modellierung keine der in Abschnitt 6.5 vorgestellten Anforderungen einer linearen Regression. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 7.2 zu finden.

Der SHAPIRO-WILK-Test auf Normalverteilung der Residuen ergibt einen p -Wert geringer als das Signifikanz-Niveau $\alpha = 0,05$. Demnach ist anzunehmen, dass die Residuen nicht normalverteilt sind. Die Überprüfung der Homoskedastizität mit dem BREUSCH-PAGAN-Test ergibt ebenso einen p -Wert geringer als 0,05. Es kann also nicht von homoskedastischen Daten ausgegangen werden. Die Multikollinearität ist aufgrund nur eines Prädiktoren nicht zu überprüfen und eine Autokorrelation der Residuen muss mit einem p -Wert $< 0,05$ angenommen werden.

Darüber hinaus beinhaltet dieses Modell weder die Theorie, dass verschiedene Gesteinskörnung sich im unterschiedlichen Maße auf die Leitfähigkeit auswirkt, noch dass sich die Reaktivität in der Leitfähigkeit widerspiegelt. Insgesamt sollen als mögliche Einflüsse auf die Veränderung der Leitfähigkeit und damit LF_1 folgende Parameter untersucht werden.

- LF_0 ,
- Gesteinsart (G_x),
- Reaktivität (R),
- Probenmenge (M),
- Oberfläche nach BET (A_O),
- chemische absolute Zusammensetzung (C_x),
- spezifischer Stein (S_x).

Das maximale Modell, das alle diese möglichen Einflussparameter enthält, ergibt nach der Entfernung von klaren Ausreißern ein deutlich größeres angepasstes Bestimmtheitsmaß $R_{adj}^2 = 0,985$ als das minimale Modell. Die Ergebnisse der Analyse sind ebenso in Tabelle 7.2 enthalten. Basierend auf den Testergebnissen lässt sich annehmen, dass die Residuen normalverteilt und nicht autokorreliert sind. Allerdings liegen nach der Interpretation des BREUSCH-PAGAN-Test heteroskedastische Daten vor, in der Tabelle 7.2 ersichtlich an dem p -Wert der BP -Teststatistik. Des Weiteren ergibt der t -Test der einzelnen Prädiktoren und auch die Überprüfung der Multikollinearität eine starke Korrelation zwischen den Prädiktoren, was in dem Ausschluss einiger Einflüsse als Prädiktoren resultieren sollte. Demnach sind weder das minimale noch das maximale Modell geeignet, um die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Probenzugabe abzubilden.

Um ein geeignetes Modell zu finden, wird zunächst jede einzelne Gesteinskörnung, also der spezifische Stein, betrachtet. Innerhalb dieser Betrachtung sind die Reaktivität und die Gesteinsart konstant und werden daher als Prädiktoren vernachlässigt. Sowohl die Oberfläche, ermittelt mit der BET-Methode, als auch die Mengen der chemische Bestandteile der Probe hängen von der Probenmenge ab. Die

Tabelle 7.2: Gütemaße und Überprüfung der Voraussetzung zur Anwendung der linearen Regression des minimalen und maximalen Modells für LF_1 .

Minimales Modell: $LF_1 \sim LF_0$			
$R^2 = 0,919$; $R_{adj.}^2 = 0,919$			
$F(1, 380) = 4300$;	p -Wert $< 2,2e-16$	B-P: $BP = 8,6013$;	p -Wert = 0,0034
S-W: $W = 0,9875$;	p -Wert = 0,0023	D-W: $DW = 0,5988$;	p -Wert = 0
Maximales Modell: $LF_1 \sim LF_0 + R + M + A_O + \sum G_x + \sum C_x + \sum S_x$			
$R^2 = 0,986$; $R_{adj.}^2 = 0,985$			
$F(29, 348) = 852,3$	p -Wert $< 2,2e-16$	B-P: $BP = 46,751$	p -Wert = 0,0197
S-W: $W = 0,9949$;	p -Wert = 0,259	D-W: $DW = 2,1265$;	p -Wert = 0,85

Oberfläche, weil sie durch eine mit der BET-Methode ermittelte Flächengröße pro Gramm berechnet wird und die Beträge der chemischen Bestandteile, da die chemische Zusammensetzung in Gramm pro Kilogramm Probe ermittelt wurde und somit ebenfalls von der Probenmenge abhängt. Somit sind diese Größen voneinander abhängig, korrelieren entsprechend, und werden in der Berechnung der Regressionsanalyse der einzelnen Gesteinskörnungen exemplarisch durch die Oberfläche repräsentiert. Durch die mathematische Abhängigkeit dieser Größen voneinander ist es bei der Betrachtung von nur einer Gesteinsart nicht möglich zu differenzieren, von welcher dieser Größen der Einfluss ausgeht.

Als relevante Einflussfaktoren auf LF_1 bezüglich einer Gesteinskörnung werden somit lediglich LF_0 und die Oberfläche untersucht, da alle anderen Einflussparameter entweder innerhalb einer Gesteinskörnung identisch sind, unabhängig von der Probenmenge oder von der Probenmenge abhängen, wie auch die Menge des jeweiligen chemischen Bestandteils der Probe. Das Regressionsmodell besteht somit aus zwei Prädiktoren.

$$\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O \quad (7.2)$$

Die Korrelationskoeffizienten von LF_1 und LF_0 $Cr_{(LF_1, LF_0)}$ sowie von LF_1 und der durch die Oberfläche repräsentierten Einflussgruppe der jeweiligen Probe $Cr_{(LF_1, O_A)}$ sind in Tabelle 7.3 unter der Überschrift Korrelation aufgeführt. Die detaillierten Ergebnisse der linearen Regression sind im Anhang A.6 in den Tabellen A.1 bis A.4 enthalten. Die Stichprobengrößen der Versuche mit Cristobalit sind zu gering, um sie für diese Untersuchung zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sind aber für die Vollständigkeit dennoch im Anhang enthalten.

In Tabelle 7.3 ist die Reaktivität der Materialien R (reaktiv ist markiert mit einem Haken), das angepasste Bestimmtheitsmaß $R_{adj.}^2$, die Stichprobengröße n und die Interpretation der Voraussetzungsprüfung für die Anwendung einer linearen Regression erfasst. Sollte eine Voraussetzung nicht erfüllt sein, ist zur Abschätzung der passende p -Wert der Teststatistik W , BP oder DW angegeben. Eine erfüllte Voraussetzung ist mit einem Haken gekennzeichnet. Der Werte des VIF ist ausnahmslos unter 1,6, somit liegt keine Autokorrelation vor. Der Wert ist daher nicht in der Tabelle enthalten. Zudem ist auch der p -Wert der jeweiligen Regressionskonstanten β_0 bis β_2 angegeben, falls dieser über dem Signifikanzniveau von 5 % liegt. Sollte der p -Wert unterhalb von 5 % liegen, sind die Regressionskonstanten signifikant, was ebenfalls mit einem Haken gekennzeichnet ist.

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Korrelation und linearen einfach Regression von LF_1 der einzelnen Proben mit dem Modell $LF_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O$ nach Tabelle A.1 bis A.4.

	R	n	$R_{adj.}^2$	p -Wert			p -Wert			Korrelation	
				W	BP	DW	β_0	β_1	β_2	$Cr_{(LF_1, LF_0)}$	$Cr_{(LF_1, A_O)}$
OSSH	✓	13	0,971	✓	0,044	✓	0,18	✓	✓	0,980	-0,146
OSSN 60 °C	X	20	0,997	✓	✓	✓	✓	✓	✓	0,946	0,068
OSSN 50 °C	X	17	0,998	✓	✓	✓	✓	✓	0,435	0,886	0,061
Flint_AD	✓	22	0,945	✓	✓	✓	0,34	✓	✓	0,767	-0,097
Flint_VB	✓	11	0,828	✓	✓	✓	0,21	✓	0,8	0,839	-0,209
Flint_NB	X	34	0,958	✓	✓	✓	0,83	✓	✓	0,965	0,150
GWOS	✓	28	0,976	✓	0,046	✓	0,84	✓	0,2	0,976	-0,054
GWGT	✓	41	0,968	✓	✓	✓	0,38	✓	0,10	0,974	-0,389
GWHZ	✓	30	0,991	✓	✓	✓	0,40	✓	0,68	0,981	-0,421
GWWA	X	22	0,979	✓	✓	✓	0,38	✓	0,16	0,941	-0,021
QP1A	✓	17	0,954	✓	✓	✓	✓	✓	0,90	0,981	-0,278
QPJH	✓	17	0,988	0,049	✓	✓	0,08	✓	0,90	0,995	-0,611
QP3LB	X	15	0,985	✓	✓	✓	✓	✓	0,09	0,990	0,219
QPVL	X	17	0,966	✓	✓	✓	0,06	✓	0,26	0,987	-0,287
MS	✓	26	0,995	✓	✓	✓	✓	✓	✓	0,980	-0,146

Das Bestimmtheitsmaß $R_{adj.}^2$ der Modelle für die einzelnen Gesteine ist mit Ausnahme von Flint_VB deutlich größer als 0,9 und liegt im Mittel sogar bei 0,96. Die Anforderungen für die Anwendung einer linearen Regression sind nahezu vollständig erfüllt, lediglich der p -Wert des BREUSCH-PAGEN-Tests lässt heteroskedastische Residuen der Modellierung von GWOS und OSSH vermuten. Allerdings sind die p -Werte für beide Proben weiterhin nahe am Signifikanzniveau. Ebenso ist die Normalverteilung für QPJH nach dem SHAPIRO-WILK-Test geringfügig nicht erfüllt.

Alle Korrelationsberechnungen ergeben eine starke positive Korrelation zwischen LF_0 und LF_1 . Ein betragsmäßig größeres LF_0 impliziert also signifikant einen größeren Wert für LF_1 . Die Korrelationskoeffizienten werden nach Tabelle 6.12 bewertet. Die Korrelation beider Variablen von Flint_AD und Flint_VB ist zwar geringer als 0,9, dennoch ist von einer starken Korrelation auszugehen. Die übrigen Korrelationskoeffizienten betragen zwischen 0,94 und 0,99. Es ist keine Aufteilung in reaktive Gesteinskörnung (markiert mit einem Haken) und nicht reaktive Gesteinskörnung erkennbar. Obwohl der Korrelationskoeffizient bei den reaktiven Proben von Opalsandstein und Grauwacke geringfügig größer ist als bei den nicht reaktiven Proben, wird diese Tendenz bei Quarzporphyr und Flint nicht bestätigt.

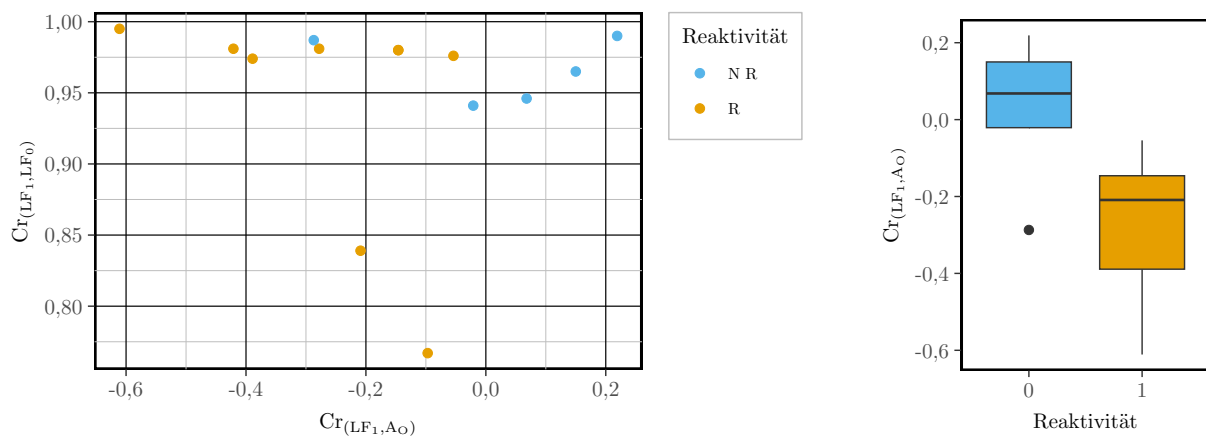
Die von der Probenmenge abhängigen Größen, repräsentiert durch die Oberfläche A_O , korrelieren überwiegend sowohl negativ als auch positiv und weitaus weniger signifikant mit LF_1 . Eine Veränderung der durch die Oberfläche repräsentierten Größen resultiert also lediglich in einer geringfügigen Veränderung von LF_1 . Der Effekt kann zudem sowohl negativ als auch positiv auf LF_1 wirken, da der Korrelationskoeffizient $Cr_{(LF_1, A_O)}$ sowohl positiv, als auch negativ ist.

Die Korrelationskoeffizienten zwischen LF_0 und der Oberfläche sind an dieser Stelle nicht explizit

aufgeführt, sondern lediglich im Anhang in Tabelle A.1 bis A.5 zu finden. Die Werte sind betraglich weit gespannt zwischen 0,021 und 0,611 und sowohl negativ wie positiv. Als aussagekräftiges Ergebnis ist dennoch festzuhalten, dass bei keiner Gesteinskörnung zwischen LF_0 und A_O Multikollinearität vorliegt, da der Korrelationskoeffizient für alle Gesteinskörnungen geringer ist als 0,8.

In Abbildung 7.5a sind $Cr_{(LF_1, LF_0)}$ und $Cr_{(LF_1, A_O)}$ dargestellt. Eine Verteilung der Korrelationskoeffizienten zwischen LF_0 und LF_1 zwischen 0,95 und 1 unabhängig der Reaktivität, ist deutlich erkennbar. Auffällig ist allerdings die Sortierung des von $Cr_{(LF_1, A_O)}$ bezüglich der Reaktivität. Der Wert beträgt im Mittel -0,03 ($x_{50} = 0,07$) für nicht reaktive Gesteine und -0,26 ($x_{50} = -0,21$) für reaktive Gesteine. Die Verteilung von $Cr_{(LF_1, A_O)}$ aller Gesteine ist in Abhängigkeit der Reaktivität mit einem Boxplot in Abbildung 7.5b verbildlicht.

Die Hypothese, dass eine Sortierung bezüglich der Reaktivität vorliegt, sich der Einfluss der Oberfläche



(a) Korrelationskoeffizienten $Cr_{(LF_1, LF_0)}$ und $Cr_{(LF_1, A_O)}$ der verschiedenen Steine in Abhängigkeit ihrer Reaktivität.

(b) Verteilung des Korrelationskoeffizienten $Cr_{(LF_1, A_O)}$ für reaktives (1) und nicht reaktives (0) Material.

Abbildung 7.5: Ergebnisse der Korrelationsberechnungen für LF_1 aller Gesteine.

auf LF_0 in Abhängigkeit der Reaktivität der Gesteinskörnung also ändert, wird analytisch mit dem MANN-WHITNEY-U-Test überprüft. Mit diesem wird überprüft, ob sich zwei Stichproben bezüglich ihres Mittelwertes unterscheiden. Die Auswahl für diesen Test ist in der geringen Stichprobengröße begründet, da dieses Testverfahren im Gegensatz zum t -Test auch für kleine Stichproben zu Ergebnissen führt. Allerdings ist die Aussagekraft bei Stichproben der vorliegenden Größe weiterhin kritisch zu betrachten. Vor der Durchführung des Tests wurden keine weiteren Datenpunkte aus den Stichproben entfernt. Die Berechnung des MANN-WHITNEY-U-Tests ergibt die Teststatistik $U = 2,2024$. Der p -Wert beträgt 0,0276. Unter der Berücksichtigung der geringen Stichprobengrößen, $n_{\text{reaktiv}} = 8$ und $n_{\text{nicht reaktiv}} = 6$ kann daher von zwei Stichproben mit signifikant verschiedenen Mittelwerten, die sich um 0,296 unterscheiden, ausgegangen werden.

Die insgesamt geringe Korrelation zwischen der durch die Oberfläche repräsentierten Gruppe A_O ist auch in der Regressionsanalyse deutlich. Zwar deuten sowohl das Bestimmtheitsmaß als auch der F -Test auf eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Daten hin, die Regressionskonstante β_2 für A_O ist jedoch überwiegend deutlich nicht signifikant. Ungeachtet der Reaktivität ist diese Regressi-

onskonstante für alle Proben der Grauwacken und der Quarzporphyre nicht signifikant. Die fehlende Signifikanz von β_2 bei Flint_VB könnte auch aus der allgemein geringeren Modellgüte dieser Probe resultieren. Zudem ist kein Zusammenhang zwischen dem Betrag oder dem Vorzeichen des Korrelationskoeffizienten und der Signifikanz von β_2 ersichtlich und auch kein Zusammenhang zu der Reaktivität, der Oberfläche oder der chemischen Zusammensetzung erkennbar.

Die Signifikanz der Konstanten β_0 ist ebenso in den meisten Fällen nicht gegeben, was allerdings die vorliegende Situation gut widerspiegelt. Es ist so zu interpretieren, dass bei einem Wert von $LF_0 = 0$ und keiner vorhandenen Oberfläche im Versuch die abhängige Variable \hat{LF}_1 nicht unbedingt der Konstanten β_0 entspricht. Dem sollte so sein, da β_0 für keine Probe identisch ist mit LF_1 . Die Regressionskonstante β_1 für LF_0 ist hingegen ausschließlich signifikant.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass für einige Gesteinskörnungen der Startwert der Leitfähigkeit LF_0 den größten Einfluss auf den Endwert LF_1 hat. Dies trifft auf alle Proben von Grauwacke, auf Flint_VB und die Quarzporphyrproben QPJH und QP3LB zu. Es zeigt sich keine Regelmäßigkeit bezüglich der Reaktivität und diesem Ergebnis. Eine tatsächliche Abhängigkeit lediglich von LF_0 würde bedeuten, dass die Probenart und auch deren Menge, beziehungsweise die zugesetzte Oberfläche, keinen nennenswerten Einfluss auf die Leitfähigkeit haben würden. Was weder realistisch zu sein scheint noch in den Versuchsergebnissen zu erkennen ist.

Aus der vorliegenden Analyse der linearen Regression von LF_1 mit LF_0 und der Oberfläche als Prädiktoren können zusammenfassend fünf relevante Resultate gezogen werden.

Zunächst muss bei der Modellierung für nur ein Gestein die Probenmenge, Oberfläche und chemische Zusammensetzung als ein möglicher Prädiktor zusammengefasst werden. Es kann nicht differenziert werden, welche der Größen letztendlich den Einfluss ausübt.

Insgesamt ergibt allerdings die Berechnung der Korrelationskoeffizienten, dass LF_1 überwiegend von LF_0 beeinflusst wird. Es besteht zwar auch eine Korrelation zwischen LF_1 und den Größen, die durch die Oberfläche repräsentiert werden. Diese muss aber als sehr schwacher Einfluss kategorisiert werden. Der Korrelationskoeffizient zwischen LF_1 und der Oberfläche A_O ergibt zwar lediglich einen schwachen Einfluss, allerdings kann er unter Berücksichtigung der Reaktivität der Gesteine differenziert werden. Die reaktiven Gesteinskörnungen haben einen negativen und betraglich größeren Korrelationskoeffizienten als nicht reaktive Gesteinskörnung. Demnach sollte der Aspekt der Reaktivität in einer weiteren Regressionsanalyse berücksichtigt werden.

Auch der Zusammenhang zwischen LF_1 und den durch die Oberfläche repräsentierten Größen ist unterschiedlich in Vorzeichen und Signifikanz. Allerdings zeigen die Werte, dass eine Multikollinearität zwischen beiden Variablen ausgeschlossen werden kann. Somit können beide Größen als Prädiktoren in das Modell für die lineare Regression aufgenommen werden.

Für eine Modellierung von LF_1 eines Gesteins wären rein theoretisch der Startwert LF_0 und die Oberfläche der Probe als Prädiktoren ausreichend. Die Modelle ermöglichen eine Erklärung von mehr als 90 % der Daten. Allerdings entsprechen diese Modelle weder den experimentellen Beobachtungen noch sind in diesen Modellen die chemische Zusammensetzung oder die Reaktivität der Proben enthalten. Zudem kann die Integration der Reaktivität durch die bisherigen Ergebnisse durchaus als sinnvoll erachtet werden.

Der Einfluss durch unterschiedliche Temperaturen ist mit den Versuchen von OSSN untersucht worden. Es wurden neben den Versuchen bei 60 °C auch einige Versuche bei 50 °C durchgeführt. Prinzipiell wird der Messwert der Leitfähigkeit vom Messgerät in Bezug auf die Temperatur kompensiert. Die Untersuchung bezieht sich demnach auf reaktionsbedingte Änderungen durch eine verminderte Temperatur. Für den direkten Vergleich der Regressionskonstanten miteinander wurden die lineare Regression der Ergebnisse beider Versuchsbedingungen normiert durchgeführt. So sind die Regressionskonstanten in einem Bereich zwischen 0 und 1 und können trotz unterschiedlicher Ausgangswerte miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse der Regressionen sind in Tabelle 7.20 dargestellt. Es sind für beide Modelle die Prädiktoren mit der jeweiligen Regressionskonstanten, deren Standardabweichung SD und Teststatistik des t -Testes sowie dem dazugehörigen p -Wert aufgeführt. Die Konstante β_0 ist für beide Versuchstemperaturen derart gering, dass sie Null gesetzt werden kann. Des Weiteren ergibt die Berechnung für den Prädiktor LF_0 die Regressionskonstante $\beta_1 \approx 1$. Daraus ergibt sich aus beiden Modellen für LF_1 jeweils eine Geradengleichung in Abhängigkeit der Oberfläche A_O mit dem Y-Achsenabschnitt LF_0 und der Steigung β_1 . Diese ist für beide Temperaturen negativ, aber für die höhere Versuchstemperatur betragsmäßig größer. Somit resultiert eine höhere Versuchstemperatur lediglich in einer stärkeren Veränderung der Leitfähigkeit, aber nicht in einer grundsätzlichen Änderung des Modells.

Tabelle 7.4: Ergebnisse der normierten Regressionsanalysen für OSSN bei 50 °C und 60 °C nach dem Modell $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O$. Angegeben sind die Schätzer β_i der jeweiligen Prädiktoren, deren Standardabweichung SD und deren Signifikanzprüfung durch den t -Test, sowie dessen p -Wert zur Interpretation.

	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSN 50 °C	Konstante	-1,63e-16	0,0149	0	1
	LF_0	0,9999	0,0146	68,58	< 2e-16
	A_O	-0,0117	0,0146	-0,80	0,436
	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSN 60 °C	Konstante	5,13e-17	0,0125	0	1
	LF_0	1,0030	0,0129	77,78	< 2e-16
	A_O	-0,0467	0,0129	3,62	0,002

Um die Reaktivität in ein Modell einfließen zu lassen, werden die einzelnen Proben zu den jeweiligen Steinarten Flint, Grauwacke GW, Opalsandstein OSS und Cristobalit CB zusammengefasst. Zudem kann auch eine Stichprobe für Cristobalit gebildet werden, da die einzelnen Proben sich in ihrem Mahlgrad unterscheiden. Erneut wird überprüft, welche Parameter als Prädiktoren im Modell aufgenommen werden können. Die Korrelationskoeffizienten aller möglichen Parameter für jede Steinart sind im Anhang A.4 in Tabelle A.6 bis Tabelle A.10 abgebildet. Trotz unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung der einzelnen Probenarten, fallen die Korrelationskoeffizienten der verschiedenen chemischen Anteile aller Steinarten deutlich in den Bereich der Multikollinearität. Daher müssen die einzelnen chemischen Anteile als mögliche Prädiktoren für ein lineares Regressionsmodell ausgeschlossen werden. Es bleiben weiterhin die Oberfläche A_O und der Startwert der Leitfähigkeit LF_0 für die

Modellierung erhalten. Hinzu kommt allerdings die Reaktivität der einzelnen Probenarten als potentieller Prädiktor. Das betrachtete Modell hat somit die Form:

$$\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R. \quad (7.3)$$

Dieses Modell ist nicht passend für Cristobalit, da es ausschließlich reaktiv vorliegt. Der Prädiktor für die Reaktivität wäre demnach immer $R = 1$. Um dennoch das Modell um einen Prädiktor zu erweitern, sind in dem Modell für Cristobalit neben LF_0 und der Oberfläche die Menge der Probe M enthalten. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse für die fünf Steinarten sind in der Tabelle 7.21 aufgeführt. Erneut sind die Prädiktoren des Modells und deren Schätzer mit Standardabweichung SD sowie Ergebnissen des t -Tests in Form der Teststatik und dem p -Wert aufgeführt. Des Weiteren sind zur Beurteilung der Modellgüte die Bestimmtheitsmaße und der F -Test angegeben. Die Reaktivität ist als kategoriale dichotome Variable R im Modell integriert und wurde mit 0 und 1 kodiert. Eine nicht reaktive Gesteinskörnung erhält die Kodierung 0 und eine reaktive die Kodierung 1. Die Regressionsgleichung für eine nicht reaktive Steinprobe in Gleichung 7.4 enthält dementsprechend keinen durch β_3 gewichteten Summanden. Für die Modellierung reaktiver Steinsorten gilt $R = 1$, somit setzt sich die Konstante dieses Modells aus β_0 und β_3 wie in Gleichung 7.5 dargestellt, zusammen.

$$\hat{LF}_{1; \text{ nicht reaktiv}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O \quad (7.4)$$

$$\hat{LF}_{1; \text{ reaktiv}} = \beta_0 + \beta_3 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O \quad (7.5)$$

In der Tabelle 7.21 ist für den Schätzer β_3 der Wert für reaktive Steinsorten, also $R = 1$ angegeben. Um einen Vergleich der Regressionskonstanten unterschiedlicher Regressionsmodelle zu ermöglichen, wurden die metrischen Parameter LF_0 , LF_1 , A_O mit der z -Standardisierung vereinheitlicht. Eine z -Standardisierung transformiert den Mittelwert \bar{x}_i der Variablen i auf 0 und die einfache Standardabweichung auf 1 [250]. Eine Standardisierung für kategoriale Variablen ist nicht unbedingt notwendig und wurde auf Grund der identischen Kodierung der Reaktivität aller Gesteinssorten nicht durchgeführt.

In Tabelle 7.21 sind lediglich die Ergebnisse für die Regressionskonstanten nach der z -Standardisierung der Variablen, die Bestimmtheitsmaße und der F -Test aufgeführt. Die Ergebnisse der nicht transformierten Daten und auch die Testergebnisse für die Voraussetzung zur Anwendung der linearen Regression sind im Anhang A.4 in Tabelle A.11 zu finden. Auf die Darstellung an dieser Stelle wurde verzichtet, da die Voraussetzungen für die Anwendung der linearen Regression mit zwei Ausnahmen eingehalten werden. Für die Stichprobe des Opalsandsteins kann die Annahme der Normalverteilung mit dem SHAPIRO-WILK-Test nicht mit ausreichender Signifikanz bestätigt werden, und die Stichprobe der Grauwacken ergibt heteroskedastische Residuen nach dem BREUSCH-PAGEN-Test.

Für alle Modelle ist der p -Werte des F -Test geringer als 0,05 und damit der F -Test signifikant, sowie das angepasste Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 knapp 0,95 oder mehr. Für Opalsandstein kann die Güte des Modells sogar mit 0,99 bewertet werden. Somit liegt eine gute Anpassung der Daten durch das

Tabelle 7.5: Ergebnisse der standardisierten multiplen Regression für LF_1 der Steinarten mit dem Modell:
 $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R$.

Flint	Prädiktor	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	-0,007	0,044	-0,170	0,865
	LF_0	1,034	0,030	34,040	< 2e-16
	A_O	-0,290	0,036	-7,972	4,92e-11
	R	0,016	0,071	0,222	0,8,25
$R^2 = 0,9507$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9483$		$F(3,61) = 392$; p -Wert < 2,2e-16			
OSS	Prädiktor	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	0,046	0,019	2,404	0,023
	LF_0	0,982	0,016	62,760	< 2e-16
	A_O	-0,047	0,016	-3,046	0,005
	R	-0,126	0,033	-3,819	0,001
$R^2 = 0,9935$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9928$		$F(3,29) = 1472$; p -Wert < 2,2e-16			
GW		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	0,251	0,035	7,186	7,15e-11
	LF_0	0,982	0,015	65,695	< 2e-16
	A_O	0,036	0,015	2,315	0,022
	R	-0,302	0,039	-7,798	3,12e-12
$R^2 = 0,9787$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9781$		$F(3,115) = 1759$; p -Wert < 2,2e-16			
QP		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	-0,048	0,026	-1,802	0,077
	LF_0	0,970	0,021	45,192	< 2e-16
	A_O	-0,006	0,021	-0,274	0,785
	R	0,097	0,039	2,469	0,017
$R^2 = 0,9810$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9800$		$F(3,57) = 982,9$; p -Wert < 2,2e-16			
CB		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	-5,49e-16	4,36e-02	0,000	1,000
	LF_0	8,79e-01	4,67e-02	18,753	3,07e-16
	A_O	3,43e-01	6,14e-02	5,585	8,26e-06
	M	-4,93e-01	5,92e-02	-8,339	1,09e-08
$R^2 = 0,9507$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9448$		$F(3,25) = 160,8$; p -Wert < 2,2e-16			

Modell vor. Dies bestätigend ist in jedem Modell die Regressionskonstante β_1 des Prädiktors LF_0 signifikant. Zudem ist der Einfluss dieser Regressionskonstante auf LF_0 in jedem der Modelle deutlich größer als der Einfluss der anderen Regressionskonstanten des Modells. Demnach hat LF_0 in jeder der Betrachtungen einen positiven, signifikanten und im Vergleich zu den anderen Prädiktoren den größten Einfluss auf LF_1 .

Des Weiteren ist bestätigend zu den Ergebnissen aus der vorherigen Regression für die einzelnen Proben ohne der Reaktivität als Prädiktor festzustellen, dass bezüglich der unterschiedlichen Steinsorten unterschiedliche Prädiktoren relevant sind. Demnach kann über die anderen Regressionskonstanten neben β_1 keine einheitliche Aussage getroffen werden. Folglich unterschieden sich die Modelle der einzelnen Steinsorten nicht nur bezüglich der im Modell signifikanten Prädiktoren, sondern auch bezüglich deren Wirkung auf die abhängige Variable LF_1 . In Tabelle 7.6 sind die signifikanten standardisierten Prädiktoren und die dazugehörigen Regressionskonstanten der fünf Modelle nach Gleichung 7.3 aufgeführt. Die Regressionskonstanten wurden betraglich sortiert und das Vorzeichen der Regressionskonstante ist für einen besseren Vergleich unterhalb der Konstante selbst angeordnet. Des Weiteren sind für einen direkten und einfacheren Vergleich zwar die Werte der Regressionskonstanten in der Tabelle angegeben, diese stehen aber unterhalb des jeweiligen Prädiktors.

Tabelle 7.6: Die signifikanten Prädiktoren und deren Regressionskonstanten der multiplen Regressionen für die Steinsorten, betraglich sortiert.

Steinsorte	Prädiktoren mit β_i des Modells			
OSS	LF_0	R	β_0	A_O
	0,982	0,126	0,047	0,046
	+	-	+	-
GW	LF_0	R	β_0	A_O
	0,982	0,302	0,251	0,036
	+	-	+	+
QP	LF_0	R		
	0,970	0,097		
	+	+		
Flint	LF_0	A_O		
	1,034	0,290		
	+	-		
CB	LF_0	M	A_O	
	0,879	0,493	0,341	
	+	-	+	

Trotz der unterschiedlichen Anzahl von signifikanten Prädiktoren ist in den Regressionsmodellen, in denen die Reaktivität integriert ist, die betragliche Anordnung der Regressionskonstanten identisch und somit auch die Wirkungsreihenfolge der Prädiktoren auf LF_1 identisch. Nach LF_0 hat die Reaktivität der Gesteinskörnung den größten Einfluss auf die abhängige Variable. Dies trifft auf die Modelle für Opalsandstein, Grauwacke und Quarzporphyr zu. In dem Modell für Flint konnte keine Signifikanz für die Reaktivität mit dem t -Test ermittelt werden, und bezüglich Cristobalit gibt es

lediglich die reaktive Kategorie. Die einzigen Modelle, in denen allen vier Prädiktoren ein signifikanter Einfluss zugeschrieben wird, sind die Modelle für Opalsandstein und Grauwacke. Hier folgt für beide Gesteinsarten nach der Reaktivität die Konstante β_0 . Wieder allen Modellen gemeinsam ist die geringste Wirksamkeit der von der Oberfläche repräsentierten Gruppe A_O . Die Regressionskonstante für die Oberfläche hat generell die geringste Wirkung auf LF_1 und ist im Modell von Quarzporphyr gar nicht signifikant.

Die Wirkung der Regressionskonstanten, also deren Betrag mit Ausnahme von β_1 für den Prädiktor LF_0 ist ebenso unterschiedlich wie deren Vorzeichen. In den Modellen ohne wirksame Reaktivität ist der Effekt der Oberfläche zwar ähnlich groß, im Modell für Flint wirkt der Prädiktor jedoch negativ auf LF_1 und im Modell für Cristobalit positiv. Ebenso sind die Regressionskonstanten für die Oberfläche in den Modellen von Opalsandstein und Grauwacke in einer ähnlichen Größenordnung, das Vorzeichen jedoch unterschiedlich. Somit könnte die Größe des Effektes von A_O mit der Anzahl der Prädiktoren im Modell, das Vorzeichen hingegen weder mit der Anzahl der Prädiktoren noch mit der Größenordnung der Regressionskonstante zusammenhängen.

Die Modelle für Flint und Quarzporphyr enthalten jeweils eine als nicht signifikant eingestufte Regressionskonstante. Die Überprüfung, ob das Modell trotzdem optimal ist, kann mit den Gütemaßen AIC , BIC und R_{adj}^2 durchgeführt werden. Die exakten Zahlenwerte für die vollen und um die fragwürdigen Prädiktoren reduzierten Modelle sind in Tabelle 7.7 enthalten. Der Vergleich ergibt, dass das volle Modell von Quarzporphyr trotz fehlender Signifikanz des Prädiktors A_O eine bessere Modellierung der abhängigen Variable ergibt. Der Einfluss der Oberfläche sollte also im Modell enthalten bleiben, da die Gütemaße AIC und BIC des vollen Modells geringer sind, als des reduzierten Modells. Die Gütemaße der Modelle für Flint hingegen sind nicht eindeutig bezüglich eines Modells. Diese Annahme abschwächend muss allerdings erwähnt werden, dass die Reaktivität des Flints nicht durch Dehnungsversuche an Beton- oder Mörtelproben detektiert wurde, sondern über die Berechnung anhand der Dichte nach der Alkali-Richtlinie. Diese Berechnung ist allerdings vorgesehen für die Ermittlung der Reaktivität eines Zuschlages, die Flint ab einem Massenanteil von mindestens 2% enthält. Ein maximaler Anteil ist nicht erwähnt und eine Probe ausschließlich aus Flint ist nicht thematisiert. Daher kann angenommen werden, dass die Berechnung auch für reine Flintproben gilt, aber dies ist nicht explizit formuliert. Es ist somit nicht deutlich, ob tatsächlich nur ein Zuschlag mit einem Anteil Flint oder auch ein Zuschlag ausschließlich aus Flint kategorisiert werden kann.

Tabelle 7.7: Vergleich der Modellgüte des minimalen und vollen Modells für Flint und QP.

Steinsorte	Prädiktoren	AIC	BIC	R_{adj}^2
Flint	volles Modell	-2,18	8,70	0,948
	LF_0, A_O	-4,12	4,57	0,941
QP	volles Modell	-59,78	-49,22	0,980
	LF_0, R	-61,70	-53,25	0,980

Sowohl die unterschiedliche Anzahl an signifikanten Prädiktoren als auch die unterschiedlichen Größen und Vorzeichen der Regressionskonstanten stützen die These, dass die Einflüsse auf LF_1 nicht

für alle Proben identisch sind. Es wirken sich bezüglich der verschiedenen Steinsorten unterschiedliche Einflüsse unterschiedlich stark auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Deutlich ist, dass LF_0 , gefolgt von der Reaktivität, im Vergleich innerhalb einer Gesteinskörnung den größten Einfluss auf LF_1 hat. Da sich die chemischen Zusammensetzungen der unterschiedlichen Steine weiterhin zu sehr ähneln, konnte keine Aussage darüber gemacht werden, ob nun die Oberfläche oder eine von dieser Größe repräsentierte Variable den Einfluss auf LF_1 ausübt. Des Weiteren sollte geprüft werden, ob der Unterschied in der Wirkungen der Prädiktoren für die jeweiligen Steinarten gegebenenfalls aus deren elementarer Zusammensetzung resultiert. Um die chemische Zusammensetzung in ein Modell mit aufzunehmen, werden alle Steinarten in einem multiplen linearen Regressionsmodell zusammengefasst.

Im maximalen Modell sind 14 Variablen für LF_1 als Prädiktoren enthalten: die Gesteinsart (G_x), die Reaktivität (R), die Probenmenge (M), LF_0 , die Oberfläche (A_O) und die Mengenangaben von Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , SiO_2 und MnO angegeben in Gramm (C_x). Das Gütemaß des maximalen Modells ist zwar bereits $R_{adj.}^2 = 0,985$, allerdings herrscht Multikollinearität unter den Prädiktoren und die Residuen sind heteroskedastisch.

Für die Ermittlung von geeigneten Prädiktoren wird zunächst die Vorwärts-, die Rückwärts und die Schrittweise-Selektion auf das volle Modell, wie in Abschnitt 6.5 beschrieben, angewendet. Als Gütemaß zur Beurteilung der Modelle ist für die Algorithmen das AIC gewählt. Insgesamt wurde bei diesen Untersuchungen von zwei Algorithmen nur zwei Prädiktoren und einmal drei als nicht optimal identifiziert und alle anderen Prädiktoren als geeignet für das Modell klassifiziert. Bis auf den Prädiktor der Reaktivität R gab es keine doppelte Wahl durch die Algorithmen. Da mit dem Modell Aussagen über die Reaktivität des Materials getroffen werden sollen, bleibt der Prädiktor trotzdem zunächst erhalten. Das volle Modell wird daher im ersten Iterationsschritt zunächst lediglich um C_{MnO} und C_{TiO_2} verringert. Im neuen Modell lag allerdings eine starke Multikollinearität der Prädiktoren vor. Daher wurden im nächsten Iterationsschritt Prädiktoren, die eine große Multikollinearität bewirken, anhand des VIF ausgeschlossen. Dies betrifft die Prädiktoren für die Menge M , C_{CaO} und $C_{Al_2O_3}$, obwohl gerade in Bezug auf die Grauwacken der Anteil des Aluminiums im Gestein einen relevanten Einfluss auf die Reaktivität im Sinne der AKR hat [68]. Im dritten Iterationsschritt wurden die Gütemaße und Voraussetzungen für die Anwendung der Regression der Modelle geprüft. Dies führte zum Entfernen der Prädiktoren Material S_x , $C_{Fe_2O_3}$ und C_{Na_2O} und C_{MgO} . Die Veränderung des Modells pro Iterationsschritt ist schematisch in Abbildung 7.6 dargestellt.

Das so entstandene Modell enthält fünf Prädiktoren, darunter die Reaktivität, LF_0 , verschiedenen chemische Mengenteile des Probenmaterials und die Oberfläche A_O .

$$\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot R + \beta_2 \cdot LF_0 + \beta_3 \cdot C_{K_2O} + \beta_4 \cdot C_{SiO_2} \quad (7.6)$$

Das Modell erfüllt zwar die Forderungen nach normalverteilten, homoskedastischen Residuen, allerdings kann die Autokorrelation der Residuen nicht ausgeschlossen werden. Da die Reaktivität als Prädiktor von zwei der Auswahlalgorithmen als nicht optimal für das Modell gewählt worden ist, wurde das Modell auch ohne den Prädiktor der Reaktivität berechnet. Die normierten Ergebnisse beider

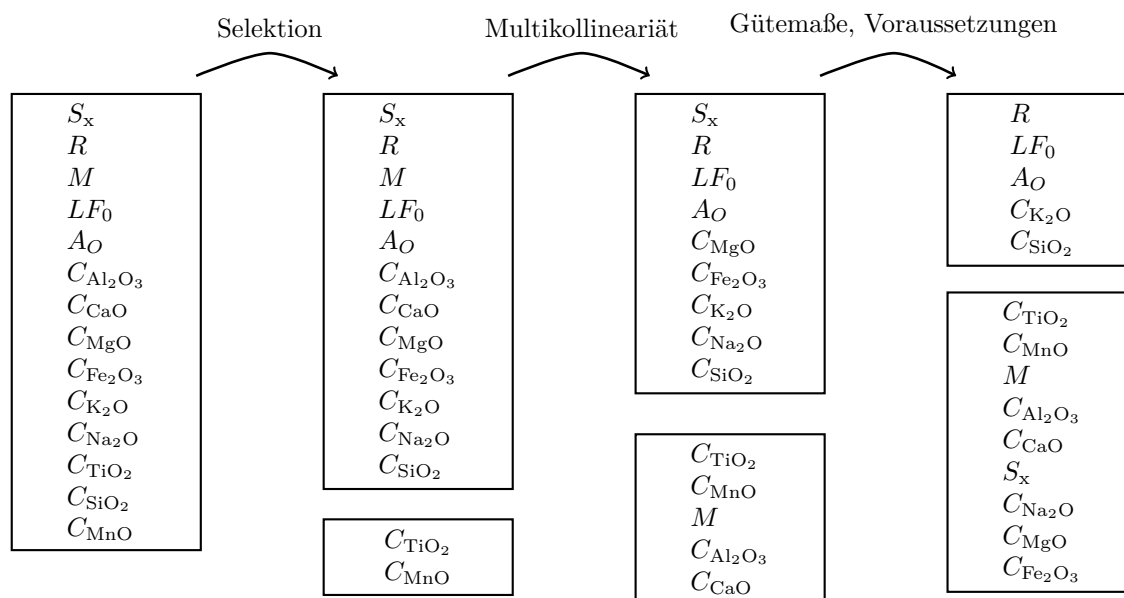


Abbildung 7.6: Veränderung der Modelle nach verschiedenen Iterationsschritten.

Analysen sind in Tabelle 7.8 enthalten. Neben den Regressionskonstanten, deren Standardabweichungen und sowohl Teststatistik, als auch p -Wert des t -Tests sind in der Tabelle die Bestimmtheitsmaße R^2 , R_{adj}^2 , AIC und BIC sowie der F -Test und die Ergebnisse der Prüfung für die Voraussetzung einer linearen Regression enthalten.

Beide Modelle erfüllen die Anforderung zur Anwendung der linearen Regression mit Ausnahme der Autokorrelation. Die Teststatistiken DW des DURBIN-WATSON-Test ergeben jeweils die Autokorrelation der Residuen. Um einer Verzerrung der Standardabweichung der Regressionskoeffizienten durch die Autokorrelation entgegenzuwirken, werden die Standardabweichungen aus Tabelle 7.8 mit dem robusten Verfahren nach WHITE berechnet. Dies verhindert verzerrte Teststatistiken des t -Testes und damit auch eine Verzerrung der zugehörigen p -Werte, was die Relevanz der einzelnen Prädiktoren gegebenenfalls falsch wiedergeben würde. Eine weitere Betrachtung der Autokorrelation ergab nach dem Prüfverfahren von BOX und PIERCE keine Autokorrelation erster Ordnung, jedoch eine signifikante Autokorrelation zweiter und vierter Ordnung, für beide Modelle. Das bedeutet, dass nicht die direkt aufeinander folgenden Datenpunkte miteinander korrelieren, sondern jeder zweite, beziehungsweise jeder vierte. Diese Beobachtung spricht für den Einfluss des Versuchsaufbaus auf die Messung der Leitfähigkeit. Es wurden grundsätzlich zwei Versuche parallel in baugleichen Versuchsaufbauten durchgeführt. Geringe Unterschiede in der Kabelführung könnten zu einem Unterschied in den Messergebnissen resultiert haben, die eine Autokorrelation zweiter Ordnung hervorrufen, da nur jeder zweite Versuch in der identischen Apparatur durchgeführt worden ist.

Die Gütemaße der Modelle AIC und BIC sprechen für das Modell 2 ohne die Reaktivität als Prädiktor. Die Reaktivität sollte aber für die Optimierung der Gütemaße erhalten bleiben. In beiden Modellen wirken lediglich die Oberfläche und der Anteil des SiO_2 negativ auf LF_1 und in Modell 1 zudem die Reaktivität. Eine reaktive Gesteinskörnung hat demnach einen verringerten Einfluss auf

Tabelle 7.8: Normierte Ergebnisse der Regressionsanalysen des gesamten Modells nach Gleichung 7.6. Angegeben sind die Schätzer β_i der jeweiligen Prädiktoren deren Signifikanzprüfung durch den t -Test, die Gütemaße sowie die Teststatistiken zur Überprüfung der Anwendung einer linearen Regression, gemäß Abschnitt 6.5.

	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	VIF
Modell 1	Konstante	0,0915	0,0298	3,0763	0,00238	
	R	-0,1260	0,0347	-3,6279	0,0003	1,0484
	LF_0	0,9912	0,0144	69,0201	< 2,2e-16	1,0721
	A_O	-0,0776	0,0114	-6,7931	6,22e-11	1,1551
	C_{K_2O}	0,2775	0,0159	17,442	< 2e-16	1,1786
	C_{SiO_2}	-0,1186	0,0147	-8,480	< 2,18e-14	1,2643
$R^2 = 0,9631$		F(5,290) = 1514;			p -Wert < 2,2e-16	
$R_{adj.}^2 = 0,9625$		D-W: $DW = 1,375$;			p -Wert = 0,000	
$AIC = -123,60$		B-P: $BP = 5,3856$;			p -Wert = 0,3707	
$BIC = -97,77$		S-W: $W = 0,9918$;			p -Wert = 0,0980	
	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	VIF
Modell 2	Konstante	-5,68e-16	1,72e-2	0	1	
	LF_0	0,9967	0,0131	76,2030	< 2e-16	1,0623
	A_O	-0,0721	0,0010	-6,8597	4,15e-11	1,1453
	C_{K_2O}	0,2818	0,0429	19,7174	< 2e-16	1,1723
	C_{SiO_2}	-0,1300	0,0147	-8,8428	< 2e-16	1,2209
$R^2 = 0,9601$		F(4,291) = 1749;			p -Wert < 2,2e-16	
$R_{adj.}^2 = 0,9595$		D-W: $DW = 1,3573$;			p -Wert = 0,0000	
$AIC = -102,31$		B-P: $BP = 3,4949$;			p -Wert = 0,4787	
$BIC = -80,16$		S-W: $W = 0,9923$;			p -Wert = 0,1269	

LF_1 im Gegensatz zu einer nicht reaktiven Gesteinskörnung. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für die Regression der einzelnen Gesteine, in denen sich die Reaktivität auch negativ auf den Wert der Leitfähigkeit auswirkt.

Zudem hat in beiden Modellen der Wert von LF_0 die größten Auswirkung auf LF_1 , auch dies ist kongruent zu den bisherigen Untersuchungen. Eine Sortierung der Regressionskonstanten bezüglich der Größe beider Modelle ergibt die gleiche Reihenfolge der Prädiktoren. Die größte Auswirkung hat LF_0 , gefolgt von C_{K_2O} , C_{SiO_2} , diese sind auch bezüglich ihres Wertes in einem ähnlichen Größenbereich. In Modell 1 liegt der Einfluss der Reaktivität betraglich dazwischen. Dann folgt der Einfluss der Oberfläche. Zusammenfassend haben den größten Einfluss auf den Wert der Leitfähigkeit nach der Probenzugabe neben dem Startwert LF_0 somit die Anteile an Kalium und Silicium, hier dargestellt als Oxide und die Oberfläche der Probe. Diese wirken unterschiedlich auf LF_1 . Die Untersuchungen haben gezeigt, dass ein höherer Anteil von SiO_2 in der Probe zu einer stärkeren Verringerung der Leitfähigkeit führt. Ein größerer Anteil der positiv geladenen Kalium-Ionen, wirkt hingegen der Verringerung der Leitfähigkeit entgegen.

Bezüglich der Reaktivität lässt sich zwar ein Einfluss detektieren, dieser wirkt negativ und ist allerdings sowohl gering, als auch wenig signifikant. Ein Modell ohne den Prädiktor Reaktivität führt

allerdings nur zu geringfügig besseren Gütemaßen. Daher sollte die Wirkung der Reaktivität auf die Veränderung der Leitfähigkeit nicht ausgeschlossen werden.

Dieses Resultat führt zur Untersuchung, ob anhand der Eigenschaften der Gesteinskörnung und der unterschiedlichen Leitfähigkeiten auf die Reaktivität der Gesteinskörnung geschlossen werden kann. Dafür wird der Zustand der Reaktivität R als dichotome abhängige Variable mit einer Logistischen Regression modelliert. Eine reaktive Probe wird mit $R = 1$ codiert und eine nicht reaktive Gesteinskörnung mit $R = 0$, wie bereits bei der linearen Regression mit der Reaktivität als Prädiktor.

Für die Modellierung wurde der Datensatz zunächst zufällig aufgeteilt. Das Modell wurde an 80 % der Daten erstellt und die Güte des Modells mit den übrigen 20 % der Daten überprüft. Die Verteilung der reaktiven und nicht reaktiven Proben in den drei Stichproben ist in Tabelle 7.9 aufgeführt.

Tabelle 7.9: Anzahl der reaktiven und nicht reaktiven Gesteinsproben der Test-, Trainings- und Gesamtstichprobe

Stichprobe	reaktiv	nicht reaktiv
Test	44	36
Training	222	98
Gesamt	266	134

Die Korrelation und geringe Signifikanz einiger Prädiktoren konnten bereits in den Voruntersuchungen bezüglich des Zusammenhangs zwischen LF_1 und LF_0 identifiziert werden. Diesen Ergebnissen folgend wurde das maximale Modell für die logistische Regression bereits um sieben Prädiktoren reduziert. Des Weiteren wurden sowohl der Einfluss von LF_0 als auch der von LF_1 aufgrund der starken Korrelation untereinander nicht als einzelne Prädiktoren in das Modell integriert. Allerdings wurde LF_1 auch nicht durch das vollständige lineare Regressionsmodell aus Gleichung 7.6 ersetzt. Da die Voruntersuchungen ergaben, dass LF_0 den signifikant größten Einfluss auf LF_1 hat, wurden die anderen möglichen Einflussfaktoren auf LF_1 , aus Gleichung 7.6 an dieser Stelle vernachlässigt. In das Modell der Logistischen Regression geht allerdings der Proportionalitätsfaktor k der beiden Größen LF_0 und LF_1 ein.

$$k = \frac{LF_1}{LF_0} \quad (7.7)$$

Das maximale Modell für die logistische Regression enthält somit lediglich sieben Prädiktoren. Die Ermittlung des Modells erfolgt mit einer schrittweisen Selektion der Prädiktoren anhand des AIC . Eine Voraussetzung für die logistische Regression ist, wie bei der linearen Regression, ein Ausschluss der Korrelation der Prädiktoren untereinander. Daher wurde das bezüglich des AIC optimierte Modell auf Multikollinearität geprüft und weitere Prädiktoren anhand des VIF s eliminiert. Diese Bewertungskriterien führten zu einem Modell mit den fünf Prädiktoren: k , C_{K_2O} , C_{SiO_2} , C_{CaO} und C_{Na_2O} . Die Ergebnisse der normierten logistischen Regression für die Regressionskonstanten und deren Signifikanzprüfung mit dem t -Test sind in Tabelle 7.10 aufgeführt. Alle fünf Prädiktoren wurden anhand des t -Testes als signifikant eingestuft. Der VIF des Prädiktoren C_{K_2O} ermöglicht es zwar nicht Multikol-

linearität gänzlich auszuschließen, allerdings ist der Werte in einem Bereich, in dem Multikollinearität vernachlässigbar ist.

Tabelle 7.10: Regressionskonstanten der Logistischen Regression des Modells:

$$\text{Logit}(P(Y = 1)) = R = \beta_0 + \beta_1 \cdot k + \beta_2 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \beta_3 \cdot \text{SiO}_2 + \beta_4 \cdot C_{\text{CaO}} + \beta_5 \cdot C_{\text{Na}_2\text{O}} .$$

Prädiktor	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert	<i>VIF</i>
Konstante	1,4062	0,2042	6,888	5,66e-12	
<i>k</i>	-1,0316	0,2186	-4,719	2,37e-6	2,3554
$C_{\text{K}_2\text{O}}$	-0,8570	0,2668	-3,213	0,0013	3,7587
C_{SiO_2}	-0,2826	0,1600	-1,767	0,0773	1,4244
C_{CaO}	-0,2633	0,1830	-1,433	0,1519	1,2581
$C_{\text{Na}_2\text{O}}$	2,5882	0,4213	6,144	8,06e-10	3,6048
$AUCROC = 0,809$		$AIC = 307,3$		$R_{\text{McFadden}}^2 = 0,2511$	
$g_{\log} = 0,5968$		Spezifität = 0,8157		Sensitivität = 0,5631	

Die Güte des Modells wird anhand von R_{McFadden}^2 , nach Gleichung 6.46, und der $AUCROC$, also der Fläche unterhalb der ROC-Kurve, bewertet. Das R_{McFadden}^2 ist nur geringfügig über 0,2 und $AUROC$ nahe 1. Somit ist eine ausreichend gute Anpassung des Modells an die Daten gegeben. Der optimale Testtrennwert um eine Probe als reaktiv oder nicht reaktiv einzuordnen beträgt $g_{\log} = 0,5968$. Die Interpretation der Prädiktoren zeigt, dass eine Zunahme des Kalium-, Calcium- und auch des Siliciumanteils in der Gesteinskörnung sich negativ auf die Wahrscheinlichkeit auswirkt, dass eine Gesteinskörnung der Kategorie reaktiv angehört. Eine Zunahme des Natriumanteils hingegen wirkt sich positiv darauf aus. Ein vergleichsweise höherer Natriumanteil in der Gesteinskörnung deutet somit eher auf eine reaktive Gesteinskörnung hin. Der Anteil des Natriums ist neben der Konstante β_0 der einzige Prädiktor, der sich positiv auf die Zuordnung der Gesteinskörnung zu der Kategorie reaktiv auswirkt. Allerdings ermöglicht dies keine generelle Schlussfolgerung über einen Zusammenhang zwischen reaktiver Gesteinskörnung und dem Natriumgehalt, da dieser während einer AKR auch bereits vom Zement und den Zusatzstoffen bereitgestellt wird, wie im Abschnitt 4.1 beschrieben. Daher kann Natrium in der Gesteinskörnung eine AKR zwar fördern, als Bewertungskriterium für die Reaktivität eines Materials ist es dennoch nicht geeignet.

Des Weiteren ist erkennbar, dass die verschiedenen chemischen Bestandteile anders auf die Vorhersage der Reaktivität wirken als auf die Modellierung von LF_1 aus den vorherigen Regressionen. Der Prädiktor $C_{\text{K}_2\text{O}}$ wirkt sich nun negativ auf die abhängige Variable R aus. Ein größerer Kaliumanteil führt also eher zu der Zuordnung $R = 0$, was der Kategorie *nicht negativ* entspricht. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen der multiplen Regression. Denn diese ergaben, dass die Veränderung von LF_1 bei nicht reaktiven Proben geringer ist als reaktiven Proben und auch dass $C_{\text{K}_2\text{O}}$ der Verringerung von LF_1 entgegen wirkt. Somit kann die reduzierte Verringerung von LF_1 der nicht reaktiven Materialien auch aus dem vermehrten Kaliumanteil resultieren.

Diese Argumentation ist jedoch nicht auf C_{SiO_2} und $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ anwendbar. Dies bestätigt, dass allein die Veränderung von LF_1 keine Rückschlüsse auf die Reaktivität der Gesteinskörnung zulässt.

Die Veränderung der Leitfähigkeit wird durch den Prädiktor k in das Modell eingebracht. Ist $k = 1$ ver-

ändert sich die Leitfähigkeit durch die Probenzugabe nicht. Dies legt nahe, dass die Gesteinskörnung der Kategorie nicht reaktiv zugeordnet werden sollte, da Wert des $\text{Logit}(P(Y = 1))$ um β_1 verringert wird. Eine starke Veränderung der Leitfähigkeit hingegen entspricht einem k weit kleiner 1. Daher führt eine starke Veränderung der Leitfähigkeit zu einer geringeren Veränderung des $\text{Logit}(P(Y = 1))$, da β_1 nur knapp über 1 ist. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, der Gruppe der reaktiven Gesteinskörnung zugeordnet zu werden, weniger stark verringert wird, wenn sich die Leitfähigkeit durch die Probenzugabe extrem stark verändert. Im Umkehrschluss könnte dies bedeuten, dass eine reaktive Gesteinskörnung die Leitfähigkeit mehr verändert, was mit den Ergebnissen der linearen Regression aus Tabelle 7.8 übereinstimmt.

Die berechneten Ergebnisse des logistischen Modells sind grafisch in Abbildung 7.7 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass das Modell nicht für alle Gesteinssorten geeignet ist. Die Berechnungen ermöglichen es, zwar die Grauwacken (GW) optimal bezüglich ihrer Reaktivität zuzuordnen, und auch die Werte für Cristobalit (CB), als reaktives Material, sind ausschließlich über 0,5. Allerdings ist bereits bei Mikrosilika (MS) eine Streuung der Werte weit unter 0,5 ersichtlich, trotz der Reaktivität des Materials. Für Flint, Opalsandstein und auch Quarzporphyr lassen sich keine klaren Unterscheidungen treffen. Die Ergebnisse der Berechnung ergeben lediglich einen Häufungspunkt für Flint, was erneut die Frage aufwirft, ob das Kriterium zur Bewertung der Reaktivität für reine Flint-Proben geeignet ist. Auch die Werte für Opalsandstein sind nicht eindeutig in Gruppen zu unterteilen. Es ist jedoch eine Tendenz zu zwei Häufungspunkten, einen über und einen unter 0,5 ersichtlich. Es ist relevant an dieser Stelle zu bemerken, dass OSSN zwar anhand der Prüfungen der Alkali-Richtlinie als nicht reaktives Material eingestuft worden ist, das Material jedoch dennoch reagiert hat, da die Bildung von Gel in den Proben nachzuweisen war. Dies könnte eine Erklärung für die sich überlagernden Häufungspunkte von Opalsandstein in Abbildung ?? sein. Für Quarzporphyr scheint das Modell schlicht nicht geeignet zu sein. Die berechneten Werte liegen weit gestreut zwischen 0,25 und 0,85 ohne eine klare Unterscheidung in reaktiv und nicht reaktiv.

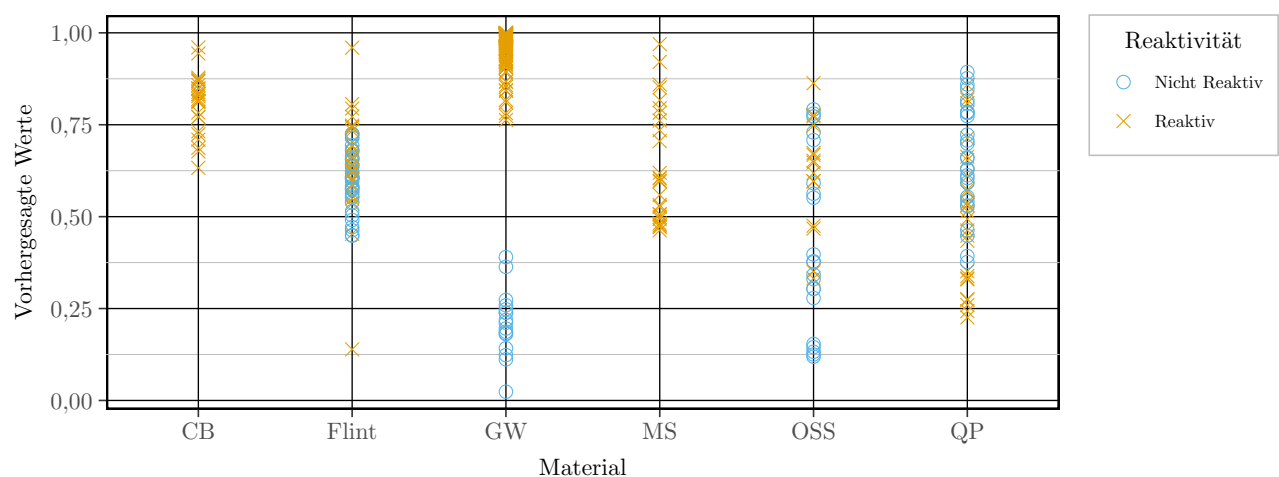


Abbildung 7.7: Berechnete Modellwerte nach der Logistischen Regression im Vergleich mit der tatsächlichen Reaktivität.

Dennoch ergibt das Modell insgesamt eine Genauigkeit von knapp 74%. Diese ist ein Bewertungskriterium für die Anpassung eines Logistischen Modells und wird aus dem Verhältnis der richtigen Vorhersagen (TP und TN) zu allen Vorhersagen insgesamt berechnet. Die Gütemaße, das Konfidenzintervall der Genauigkeit, die Anzahl der korrekt und falsch vorhergesagten Daten und die daraus ermittelten Quoten sind in der Tabelle 7.11 aufgeführt.

Das Cohen's κ , nach Gleichung 6.47, spricht für ein akzeptables Modell, allerdings lediglich mit einer annehmbaren Güte. Die No Information-Rate ist der Anteil der Daten, die korrekt klassifiziert werden, wenn lediglich die häufiger auftretende Ausprägung gewählt wird. In diesem Fall also $R = 1$. Der p -Wert unter 0,05 zeigt an, dass das Modell besser ist als das ausschließliche Auswählen der reaktiven Gruppe für die abhängige Variable. Demnach sprechen die Güteparameter dem Modell trotz der unzureichenden Gruppierung der Ergebnisse besonders für Flint und Quarzporphyr eine Verbesserung der Vorhersage im Vergleich zum Raten zu.

Das Testmodell wurde mit einem Testtrennwert $g_{\log} = 0,5968$ überprüft. Die Güteparameter des Modells, geprüft an den Testdaten, sind ebenfalls in Tabelle 7.11 aufgeführt. Die berechneten Werte sind in Abbildung 7.8 im Vergleich zu der tatsächlichen Reaktivität der Proben dargestellt. Die Werte bestätigen die aus Abbildung 7.7 abgeleitete Vermutung, dass das Modell für einige Gesteinskörnungen optimal, für andere jedoch nicht geeignet ist.

Insgesamt sind jedoch auch die Gütemaße für die Teststichproben akzeptabel. Die Fläche unter der

Tabelle 7.11: Gütemaße der Logistischen Regression.

Trainingsdaten				
Realdaten	Vorhergesagte Daten		Treffer [%]	
	$R = 0$	$R = 1$		
$R = 0$	58	40	Sens. = 0,5631	Genauigkeit = 0,7344
$R = 1$	45	177	Spez. = 0,8157	95 %-KI = [0,682; 0,782]
	PPV = 0,5918	FPV = 0,7973		No I.-Rate = 0,6781
				p -Wert = 1,259e-10
				κ = 0,3837
Testdaten				
Realdaten	Vorhergesagte Daten		Treffer [%]	
	$R = 0$	$R = 1$		
$R = 0$	20	16	Sens. = 0,833	Genauigkeit = 0,76
$R = 1$	4	40	Spez. = 0,727	95 %-KI = [0,650; 0,849]
	PPV = 0,5714	FPV = 0,9091		No I.-Rate = 0,6601
				p -Wert = 0,0600
				κ = 0,4965

ROC-Kurve beträgt $AUC_{ROC} = 0,8652$. Die Genauigkeit für diese Stichprobe ist sogar besser als im Falle der Trainingswerte, allerdings ist die No Information-Rate, also die Vorhersage des Modells weitaus weniger deutlich davon zu unterscheiden, ob lediglich stets reaktiv gewählt wurde. Der p -Wert liegt knapp oberhalb des Signifikanzniveaus.

Der Testtrennwert $g_{\log} = 0,5968$ ermöglicht sogar die korrekte Einordnung von Opalsandstein aus der Testgruppe in die entsprechenden Kategorien, wie in Abbildung 7.8 deutlich wird. Die Ergebnisse von Flint und Quarzporphyr zeigen hingegen überhaupt keine Häufungspunkte mehr. Für ein Testverfahren, das die Reaktivität der Gesteinskörnung im Sinne der AKR detektiert, wäre eine falsche Einteilung

reaktiver Proben weit dramatischer als die Kategorisierung nicht reaktiven Steine als reaktiv. Daher könnte ein niedrigerer Testtrennwert eine Möglichkeit sein mehr Steine als reaktiv einzuteilen. Bei der Betrachtung der Abbildungen 7.7 und 7.8 zeigt sich jedoch, dass ein geringerer Wert nicht unbedingt erforderlich ist, da das Modell offenbar nicht für alle Gesteinsarten geeignet zu sein scheint.

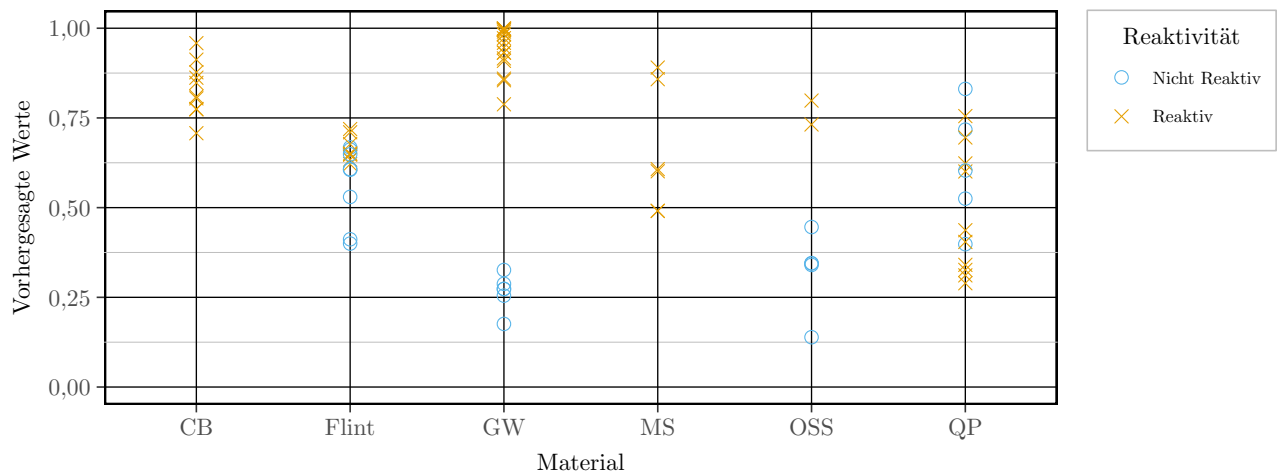


Abbildung 7.8: Ergebnis der Überprüfung des Modells im Vergleich mit der tatsächlichen Reaktivität.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das Modell nicht für beliebig gewählte Gesteinskörnungen zur Detektion der Reaktivität geeignet ist. Allerdings bestätigt das Modell zuverlässig die Reaktivität von Cristobalit und Mikrosilika. Auch die Reaktivität von Grauwacke kann optimal berechnet werden. Somit lässt sich bei diesen Proben die Reaktivität anhand der Anteile von Kalium, Natrium und Silicium und der Veränderung der Leitfähigkeit zuverlässig detektieren.

7.1.2 Approximation der Leitfähigkeit

Um die Geschwindigkeit der Veränderung der Leitfähigkeit durch die Probenzugabe zu quantifizieren, wurden die Verläufe approximiert. Anschließend wurde die Geschwindigkeitskonstante der ermittelten Funktionstherme in Bezug auf eine Korrelationen mit den Versuchsbedingungen und den Charakteristika der Gesteinskörnung untersucht. Ergebnisse, die offensichtliche Abweichungen vom erwarteten Verlauf oder Fehlfunktionen der Messtechnik darstellen, wurden bei der Approximation ausgeschlossen. Die Versuche, die in die folgende Betrachtung eingehen, sind in Tabelle 7.12 aufgezählt. Zudem wurden auch die Versuche mit Cristobalit verschiedener Mahlgrade approximiert, um direkt den Einfluss der Oberfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln. Die identische Oberfläche bei verschiedenen Mahlgraden führte zu unterschiedlichen Probenmengen, im Vergleich zu der Mehrzahl der Versuche. Die Anzahl der Versuche mit Cristobalit ist ebenfalls in Tabelle 7.12 aufgeführt.

Die Modellierung der Leitfähigkeit der vorliegenden Versuche berücksichtigt die Tatsache, dass die Leitfähigkeit ein Sammelparameter ist. Daher stellt die elektrische Leitfähigkeit nur das Resultat einer Summe von gleichzeitig ablaufenden Prozessen dar. Diese Prozesse können jedoch durchaus gegensätzlich sein. Bei den Reaktionen zwischen der Gesteinskörnung und der Lauge wird zunächst von

einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen, die nur von der Konzentration des Feststoffes abhängt¹. Diese Reaktionen können mit einfachen Exponentialfunktionen dargestellt werden, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben. Die Verringerungen der Leitfähigkeit durch verschiedene Prozesse wurden mit einer nach unten beschränkten Exponentialfunktion, wie einer beschränkten Zerfallsfunktion nach Gleichung 7.9 und in Abbildung 7.9 dargestellt, modelliert. Die Prozesse, die zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führen, wurden mit einer nach oben beschränkten Exponentialfunktion, wie in Abbildung 7.10 nach dem Vorbild einer beschränkten Wachstumsfunktion zu sehen, modelliert.

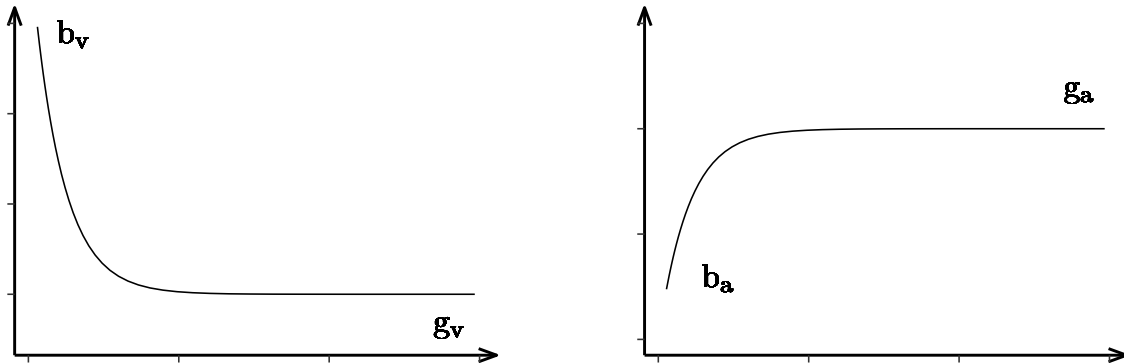


Abbildung 7.9: Beschränkter Zerfall einer Exponentialfunktion.

Abbildung 7.10: Beschränkter Anstieg einer Exponentialfunktion.

Der Funktionswert zum Zeitpunkt $t = 0$ der Funktionen beträgt b_v respektive b_a . Die Grenzwerte der Funktionen für $t \rightarrow \infty$ werden als g_v und g_a bezeichnet. Für die Funktion nach Gleichung 7.9, die die Verringerung der Werte beschreibt, gilt $b_v > g_v$ und für die Funktion nach Gleichung 7.8 gilt $b_a < g_a$. Darüber hinaus beinhalten beide Funktionen eine spezifische Geschwindigkeitskonstante j .

$$LF_{\text{Anstieg}}(t) = g_a - (g_a - b_a) \cdot \exp(-j_a \cdot t) \quad (7.8)$$

$$LF_{\text{Verringerung}}(t) = g_v + (b_v - g_v) \cdot \exp(-j_v \cdot t) \quad (7.9)$$

In Anlehnung an die Interpretation der Leitfähigkeit als Summenparameter werden in der Modellierung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit $LF(t)$ beide Funktionen miteinander addiert.

$$LF(t) = LF_{\text{Anstieg}} + LF_{\text{Verringerung}} = g_a - (g_a - b_a) \cdot \exp(-j_a \cdot t) + g_v + (b_v - g_v) \cdot \exp(-j_v \cdot t) \quad (7.10)$$

Zur Vereinfachung der Funktion sind einige Annahmen zu treffen. Der Funktionswert der Summenfunktion $LF(0)$ sei die Summe der einzelnen Startwerte und gleichzusetzen mit LF_0 .

$$LF(0) = LF_0 = b_a + b_b \quad (7.11)$$

¹Das Verhältnis Lösung zu Feststoff ist so gewählt, dass die Lösung im Überschuss vorhanden ist.

Ebenso sei der Grenzwert der Summenfunktion $LF(t)$ für t gegen unendlich die Summe der Grenzwerte der einzelnen Funktionen $LF_{\text{Anstieg}}(t)$ und $LF_{\text{Verringerung}}(t)$ und gleichzusetzen mit LF_1 .

$$\lim_{t \rightarrow \infty} LF(t) = LF_1 = g_a + g_v \quad (7.12)$$

Die modellierte Funktion $LF(t)$ ist lediglich die Summe der die Leitfähigkeit beeinflussenden Prozesse. Es gibt jedoch weder Informationen über die Reaktionsgeschwindigkeit dieser einzelnen Prozesse noch über die Verhältnisse der Geschwindigkeiten dieser Prozesse zueinander. Daher werden die einzelnen Reaktionskonstanten j_v und j_a stark vereinfacht als die Reaktionskonstante der Summenfunktion zu j_{sum} gleichgesetzt.

$$j_{\text{sum}} := j_a = j_v \quad (7.13)$$

Das Einsetzen dieser drei Annahmen aus 7.11, 7.12 und 7.13 in Gleichung 7.10 und anschließendes Umformen ergibt:

$$LF(t) = \underbrace{g_a + g_v}_{LF_1} + \underbrace{(b_a + b_v)}_{LF_0} \cdot \exp(-j_{\text{sum}} \cdot t) - \underbrace{(g_a + g_v)}_{LF_1} \cdot \exp(-j_{\text{sum}} \cdot t) \quad (7.14)$$

was vereinfacht dargestellt werden kann als:

$$LF(t) = (LF_0 - LF_1) \exp(-j_{\text{sum}} \cdot t) + LF_1. \quad (7.15)$$

Nach der Probenzugabe sinkt die Leitfähigkeit zunächst, bis sie den annähernd konstanten Wert LF_1 erreicht. Jedoch wird während des Versuchs kein mathematisch konstanter Wert erreicht, sondern lediglich eine Veränderung der Leitfähigkeit, die ausreichend gering ist, um konstante Werte anzunehmen. Für die Analysen wurde LF_1 als der Mittelwert der letzten 100 Datenpunkte festgelegt. Um jedoch die zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit mit einer Funktion präzise zu modellieren, ist ein Term erforderlich, der die geringfügige, aber stetige Verringerung der Leitfähigkeit abbildet. Daher wurde der Funktion 7.16 ein Summand $m \cdot t$ hinzugefügt. Die Modellfunktion zur Approximation der Daten lautet somit insgesamt:

$$LF(t) = (LF_0 - LF_1) \exp\left(-\frac{t}{j_{\text{sum}}}\right) + LF_1 + m \cdot t. \quad (7.16)$$

Die unbekannt Variablen m und j_{sum} wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die Berechnungen und ausführlichen Ergebnisse sind in [261] nachzulesen. Die Güte der Approximation wurde mittels des F -Tests und des adjustierten Bestimmtheitsmaßes R_{adj}^2 bestimmt. Der p -Wert des T -Tests für die um Ausreißer bereinigte Stichprobe von insgesamt 344 Versuchen ist ausschließlich signifikant. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 liegt im Intervall $[0,3903; 0,9997]$ und ergibt einen durchschnittlichen Wert von $\bar{R}_{\text{adj}}^2 = 0,956$. In der Abbildung 7.11 ist die Verteilung des adjustierten Bestimmtheitsmaßes in Abhängigkeit des Materials und der Reaktivität dargestellt.

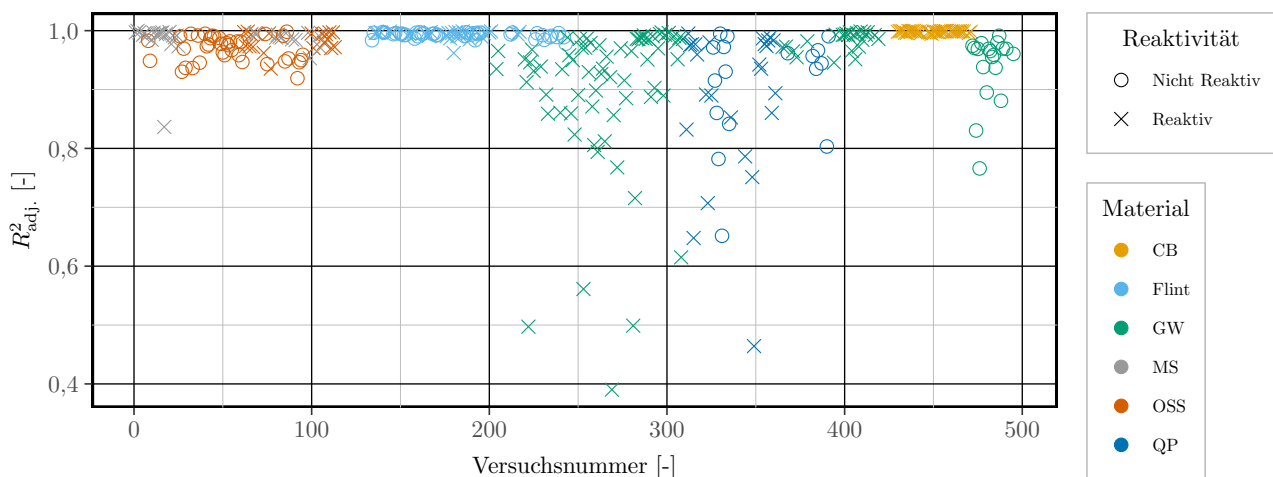


Abbildung 7.11: Berechnetes Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 für die Approximation der Leitfähigkeit nach Gleichung 7.16 in Abhängigkeit des Materials und der Reaktivität.

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass die Modellfunktion $LF(t)$ die Veränderung der Leitfähigkeit unterschiedlich präzise bezüglich der einzelnen Materialien wiedergibt. Die Modellierungen von Flint, Cristobalit und Mikrosilika ergeben alle ein Bestimmtheitsmaß über 0,95. Die Daten werden also sehr gut durch die Modellierung wiedergegeben. Etwas weniger gut ist die Anpassung des Modells an Opalsandstein. Das Bestimmtheitsmaß ist deutlich geringer, allerdings immer noch im annehmbaren Bereich über $R_{\text{adj}}^2 = 0,9$. Für Grauwacke und Quarzporphyr hingegen scheint das Modell anhand des R_{adj}^2 nicht geeignet zu sein. Die Werte des R_{adj}^2 für Quarzporphyr sind ungeachtet der Reaktivität breit gestreut und erreichen ein Minimum von $R_{\text{adj}}^2 = 0,45$. Ähnliches ist bei den Grauwacken zu beobachten. Allerdings scheint das R_{adj}^2 für die reaktive Grauwacke tendenziell etwas größer zu sein und somit der Verlauf der Leitfähigkeit besser durch die Funktion abgebildet zu werden. Jedoch liegt auch für diese Werte das Minimum erst bei 0,75.

Auffällig ist, dass die Sortierung der Bestimmtheitsmaße der Modellierungen für die einzelnen Materialien mit deren Siliciumanteil übereinstimmt. So ergibt die Modellierung für Cristobalit und Mikrosilika die beste Anpassung. Deren Konzentration von Siliciumdioxid beträgt über 95 %. Die Flinte enthalten zwischen 85 % und 87 %, die Opalsandsteine 81 % und 85 %, die Grauwacken zwischen 63 % und 76 % und in den Quarzporphyren ist zwischen 70 % und 75 % Siliciumdioxid enthalten. Diese Sortierung entspricht der Reihenfolge der Anpassungsgüte des Modells an die Versuchsdaten. Ein hoher Anteil an Siliciumdioxid in der Probe impliziert, dass weitere Bestandteile lediglich vereinzelt und in geringer Menge vorhanden sind. Dadurch treten während des Versuchs weniger verschiedene Prozesse auf und der Verlauf der Leitfähigkeit kann mit nur einer Reaktionskonstante abgebildet werden. Hingegen führen weitere Bestandteile zu einem verstärkten Auftreten von Prozessen, für die eine einzige Reaktionskonstante möglicherweise nicht ausreicht, um sie angemessen zu approximieren.

Dafür spricht auch Abbildung 7.12. In dieser sind die Reaktionskonstanten j_{sum} aller Versuche in Abhängigkeit des Materials und der Reaktivität dargestellt.

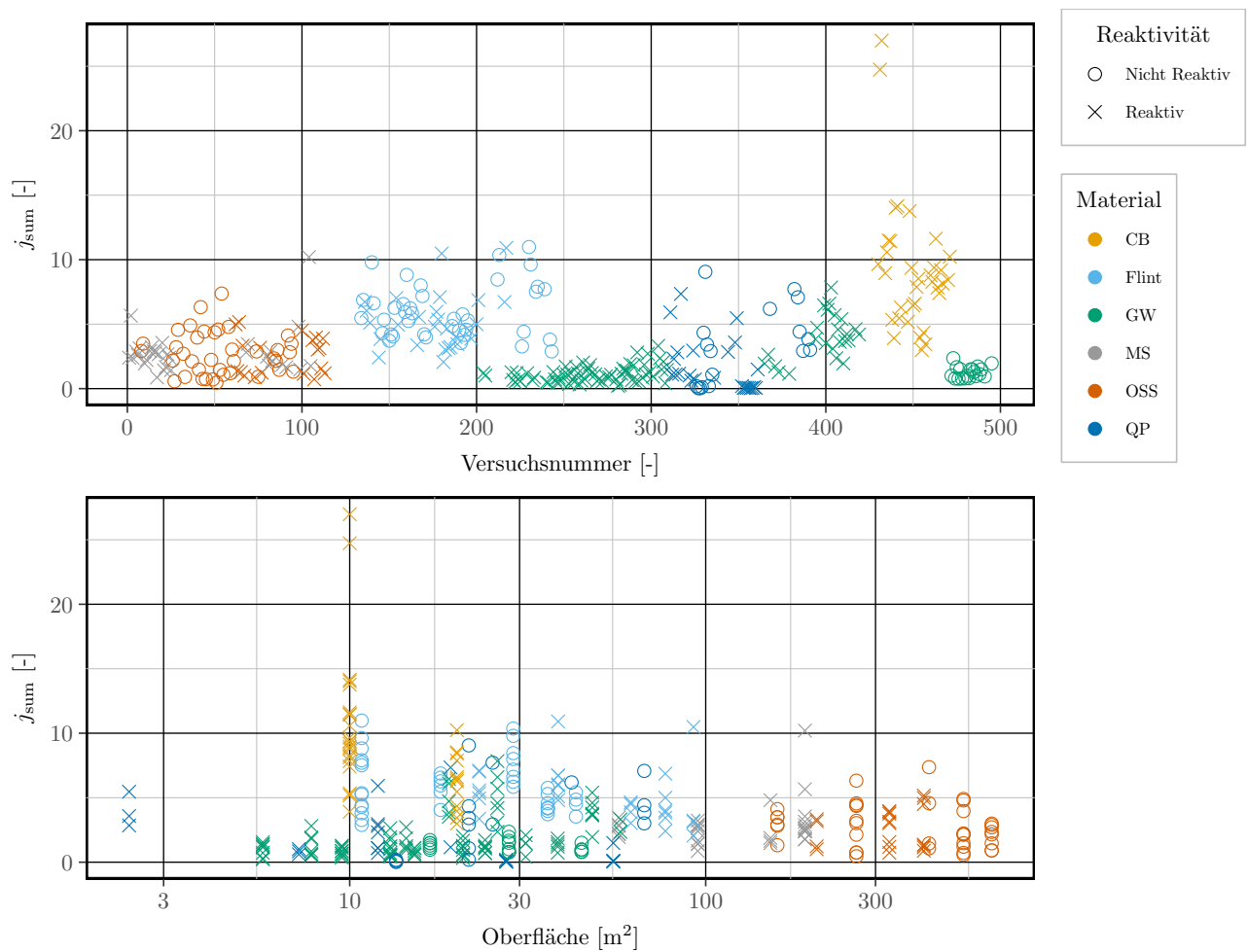


Abbildung 7.12: Berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten j_{sum} aller Versuche für die Veränderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Materials und der Reaktivität. Oben sortiert anhand der Versuchsnummer und unten bezüglich der Oberfläche der Probe.

Es sind keine eindeutigen Häufungspunkte für j_{sum} in Bezug auf die einzelnen Gesteine erkennbar. Ebenso liegen für reaktives und nicht reaktives Material keine Häufungspunkte vor. In der Abbildung ist außerdem eine breite Streuung von j_{sum} deutlich sichtbar. Die Reaktionskonstanten für keines der Gesteine liegen in einem Intervall, dessen Größe geringer ist als 5. Im Falle von Mikrosilika und Grauwacke liegt zwar der überwiegende Teil in einer Spannweite weniger als 5, dennoch gibt es weitere Ergebnisse für j_{sum} , die die Streuung des Wertes deutlich vergrößern.

Auch der Vergleich der Probenoberfläche mit der Reaktionskonstante, in Abbildung 7.12 (B) zeigt keine klaren Zusammenhänge. Die Werte für j_{sum} sind für die meisten der Materialien weiterhin breit gestreut mit der Ausnahme von Grauwacke. Trotz dessen sind einige Tendenzen ersichtlich. So impliziert eine größere Probenmenge bei Cristobalit und auch Mikrosilika eine leichte Verringerung von j_{sum} . Diese Tendenz ist auch für Flint zu beobachten. In Bezug auf Grauwacke bleibt j_{sum} ungeachtet der Probenmenge weitestgehend konstant, während für Opalsandstein und Quarzporphyr keine Aussagen getroffen werden können. Es ist zudem fraglich, ob eine Tendenz in Abhängigkeit von der

Oberfläche aufgrund der hohen Varianzen von j_{sum} überhaupt aussagekräftig ist. Die exakten Werte für die Mittelwerte \bar{j}_{sum} der jeweiligen Probenmengen aller Proben, deren Standardabweichung SD und der Variationskoeffizient VC sind in Tabelle 7.12 aufgeführt. Keiner der Variationskoeffizienten ist unter 13% und lediglich bei 13 Werte unter 25%, für 16 Werte beträgt der Variationskoeffizient über 50%. So könnten lediglich die Werte von Flint und Cristobalit mit Vorsicht zur Interpretation herangezogen werden. Für Flint zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Masse und damit auch der Oberfläche der Probe und der Reaktionskonstante \bar{j}_{sum} . Die Werte liegen alle in einem Bereich zwischen $\bar{j}_{\text{sum}} = 4,0$ und $\bar{j}_{\text{sum}} = 7,8$ nicht einteilbar bezüglich der im Versuch involvierten Oberfläche. Dies trifft auch auf Cristobalit zu. Zwar ergeben zwei Proben eine Verringerung von \bar{j}_{sum} im Zusammenhang mit einer größeren Probenmenge, dies lässt sich durch die dritte Probe jedoch nicht bestätigen.

Somit scheint neben der Reaktivität der Proben auch die Oberfläche und Probenmenge keinen eindeutigen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit auszuüben. Um einen Einfluss der anderen Charakteristika der Proben und auch der Leitfähigkeit auf \bar{j}_{sum} zu untersuchen, wurden diese als unabhängige Variablen mit dem natürlichen Logarithmus von \bar{j}_{sum} als abhängige Variable in Relation gesetzt. Neben dem Einfluss von LF_0 und LF_1 wurde auch deren Proportionalitätskonstante k in die Modelle aufgenommen. Die Prädiktoren für die optimalen Modelle wurden durch die Minimierung des AIC und die Vermeidung von Multikollinearität ausgewählt. Die präzisen Ergebnisse der Regressionskonstanten sowie der Überprüfung der Voraussetzung für die Anwendung der linearen Regression sind im Anhang in den Tabelle A.12 und A.13 nachzulesen. Folgend in Tabelle 7.13 sind lediglich die ausgewählten Prädiktoren und deren Signifikanz der AIC - und VIF -optimierten Modelle und das Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 aufgeführt. Die Darstellung der Signifikanz der einzelnen Regressionskonstanten erfolgt über die Bewertung des p -Wertes mit unterschiedlicher Anzahl von „*“. Diese steigt mit steigender Signifikanz. Diese Darstellung wurde gewählt um die Unterschiede der einzelnen Modelle in Bezug auf die relevanten Prädiktoren vereinfacht zu verdeutlichen.

Zunächst ist festzuhalten, dass die Gütemaße R_{adj}^2 insgesamt keine gute Anpassung ergeben und unter 0,9 liegen. Die Ergebnisse in Tabelle 7.13 sind bezüglich R_{adj}^2 sortiert und es zeigt sich erneut ein Zusammenhang zwischen der Größe von R_{adj}^2 und dem Siliciumanteil sowie der Anzahl der verschiedenen chemischen Elemente der Probe. Das größte Bestimmtheitsmaß wird beim Modell von Cristobalit erreicht, welches ausschließlich aus SiO_2 besteht, gefolgt von Mikrosilika mit dem nächst kleinerem SiO_2 -Anteil. Die Prädiktoren der verschiedenen Modelle sind allerdings weder die gleichen, noch durchweg signifikant. Die Oberfläche hat zwar in der Mehrheit der Modelle einen prägenden Einfluss auf \bar{j}_{sum} , aber in Bezug auf Grauwacke und Quarzporphyr wird diesem Prädiktor keine Wirkung auf die Reaktionskonstante zugeschrieben. Die Leitfähigkeit wirkt in Form von LF_0 , LF_1 oder k für jedes Gestein auf \bar{j}_{sum} , jedoch in unterschiedlicher Signifikanz. Das Modell von Flint bildet eine Ausnahme, dort ist neben β_0 nur die Oberfläche relevant. Es lässt sich also weder eine allgemein gute Anpassung noch eine einheitliche Wirkung der Einflussfaktoren auf \bar{j}_{sum} feststellen.

Insgesamt kann also kein zuverlässiger Einfluss aus der chemischen Zusammensetzung der Materialien und der Leitfähigkeit auf \bar{j}_{sum} ermittelt werden. Somit ist die Anpassung der Funktionen nach Glei-

Tabelle 7.12: Mittelwerte \bar{j}_{sum} , Standardabweichung SD und Variationskoeffizient VC von j_{sum} für alle Versuche.

Probe	Masse	n	\bar{j}_{sum}	SD	VC	Probe	Masse	n	\bar{j}_{sum}	SD	VC
CD3000	3,3 g	5	9,077	3,081	0,339	CD4000	2,5 g	5	17,910	7,522	0,420
							5 g	4	7,362	1,010	0,137
CB6000	2 g	6	8,931	1,527	0,171	CD8000	1,25 g	6	8,615	3,255	0,378
	4 g	2	9,331	1,282	0,137		2,5 g	6	4,412	1,249	0,283
FlintAD	3 g	6	5,550	1,395	0,251	FlintNB	3 g	13	6,294	2,614	0,415
	5 g	7	6,612	2,031	0,307		5 g	6	5,862	1,018	0,173
	8 g	4	4,013	0,736	0,183		8 g	8	7,811	1,651	0,211
	10 g	6	4,262	1,525	0,358		10 g	8	4,486	0,695	0,155
	12 g	4	4,724	3,873	0,820		12 g	4	4,581	0,788	0,170
GWGT	3 g	7	1,305	0,880	0,674	GWHZ	3 g	5	1,567	0,726	0,463
	5 g	12	1,083	0,701	0,648		5 g	7	1,116	0,350	0,314
	8 g	8	1,073	0,586	0,546		8 g	5	1,341	0,410	0,306
	10 g	7	4,909	1,935	0,394		10 g	7	3,895	1,063	0,273
	12 g	4	1,358	0,697	0,513		12 g	2	2,833	0,683	0,241
GWOS	3 g	8	0,987	0,510	0,517	GWWA	3 g	6	1,343	0,271	0,201
	5 g	9	0,831	0,317	0,382		5 g	8	1,353	0,609	0,450
	8 g	6	0,817	0,243	0,298		8 g	5	1,010	0,289	0,286
	10 g	6	8,087	7,822	0,967						
OSSN	3 g	6	3,024	0,958	0,317	OSSH	5 g	4	2,184	1,239	0,567
	5 g	10	2,999	1,966	0,656		8 g	8	2,657	1,302	0,490
	8 g	4	3,618	2,954	0,816		10 g	7	2,761	2,001	0,725
	10 g	10	2,414	1,599	0,663						
	12 g	8	2,045	0,850	0,415						
QP1A	1 g	3	3,963	1,350	0,341	QPVL	3 g	2	5,122	3,387	0,636
	3 g	3	0,823	0,204	0,248		5 g	1	6,186		
	5 g	7	2,412	1,785	0,740		8 g	4	4,585	1,760	0,384
	8 g	2	4,251	4,373	1,029						
QPJH	5 g	6	0,080	0,058	0,725	QP3LB	5 g	4	0,091	0,074	0,814
	10 g	4	0,428	0,705	1,646		8 g	6	3,501	3,121	0,892
MS	3 g	6	2,582	0,570	0,221						
	5 g	10	2,229	0,811	0,364						
	8 g	4	2,456	1,577	0,642						
	10 g	12	3,458	2,355	0,681						

Tabelle 7.13: Einflussfaktoren auf \bar{j}_{sum} , deren Signifikanz und die Güte des Modells. Die Darstellung der Signifikanz erfolgt über die Bewertung des p -Wertes: p : (***) $< 0,001$; (**) $\geq 0,001$; (*) $\geq 0,01$; (·) $\geq 0,05$; () $\geq 0,1$.

	β_0	Prädiktoren	$R_{\text{adj.}}^2$
CB	(***)	A_O (***) , k (***)	0,8948
MS	(*)	A_O (*), k (*), LF_0 ()	0,6642
OSS	()	A_O (*), LF_1 (***)	0,3804
Flint	(***)	A_O (***)	0,3685
GW	()	LF_0 (·), $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ (***) , R (**)	0,3318
QP	(*)	k (*), LF_0 (), C_{CaO} ()	0,1619

chung 7.16 zwar durchaus optimal, die durch die Funktion ermittelten Reaktionskonstanten können jedoch nicht eindeutig den Eigenschaften der Proben oder Gegebenheiten der Versuche zugeordnet werden. Zudem unterliegen sie ausnahmslos großen Schwankungen. Darüber hinaus scheint die Vereinfachung der Leitfähigkeit als Summenparameter mit nur einer einzigen Reaktionskonstante \bar{j}_{sum} nur für Materialien geeignet zu sein, die überwiegend Siliciumdioxid enthalten. Sinkt dieser Anteil und kommen weitere chemische Bestandteile im nennenswerten Maße hinzu, ist die Vereinfachung der Modellierung nicht mehr passend. Die empirische Bestimmung der Funktionen für die Änderung der Leitfähigkeit ist daher für einige Gesteine durchaus geeignet, ermöglicht jedoch keine signifikanten Rückschlüsse auf die chemischen Prozesse während der Veränderung.

7.2 Das Redoxpotential

Der charakteristische Verlauf des Redoxpotentials während des Lösungsversuchs ist in Abbildung 7.13 exemplarisch an dem nicht reaktiven Quarzmehl und am nur aus amorphem und daher reaktivem SiO_2 bestehenden Mikrosilika dargestellt. Obwohl sich die Materialien in Bezug auf ihre Reaktivität stark unterscheiden, sind die Verläufe in Abbildung 7.13 ähnlich. Dies lässt vermuten, dass das Redoxpotential keine Differenzierungsmöglichkeit bezüglich der Reaktivität eines Materials bietet. Der Zeitpunkt der Probenzugabe entspricht $x = 0$ mit dem Wert des Redoxpotentials RD_0 . Die Zugabe der Probe resultiert in einer unmittelbaren, starken und nahezu senkrechten Verringerung der Werte auf ein Minimum RD_{min} zum Zeitpunkt t_{RDmin} . Die Verringerung nach der Probenzugabe dient als Nullpunktbestimmung für den gesamten Versuch, da die Änderung des Redoxpotentials von den drei Parametern am stärksten und auch unmittelbar nach der Probenzugabe auftritt. Das Redoxpotential-Minimum ist weitestgehend genau ein Wert und nicht ein Bereich mit mehreren Werten, die eine Senke bilden. Daher ist auch der Anstieg des Redoxpotentials bereits direkt nach RD_{min} durchaus signifikant, allerdings wesentlich weniger steil als die Verringerung vor dem Minimum. Nach dem Minimum steigt das Redoxpotential und erreicht einen konstanten Wert. Vor der Probenzugabe ist nur gelöstes Kaliumhydroxid in der Lösung enthalten. Durch die Zugabe der Probe wird hauptsächlich bis nahezu ausschließlich SiO_2 hinzugefügt. Ein mögliches Element, durch das das Potential weiter verringert

werden würde, wäre Sauerstoff, mit dem Redoxpaar O_2/O^{-2} . Dieser ist jedoch bereits vor der Probenzugabe in großen Mengen in der Lösung enthalten. Auch ein kolligativer Effekt, also die Verringerung des Potentials allein durch die Anzahl der Partikel, ist bei dem Redoxpotential nicht bekannt. Da in dieser Kombination von Ionen, Molekülen und Materialien keine Redoxreaktionen identifizierbar sind, kann weder die Verringerung nach der Zugabe der Probe noch der Anstieg nach Erreichen des Minimums einer konkreten Reaktion zugeordnet werden.

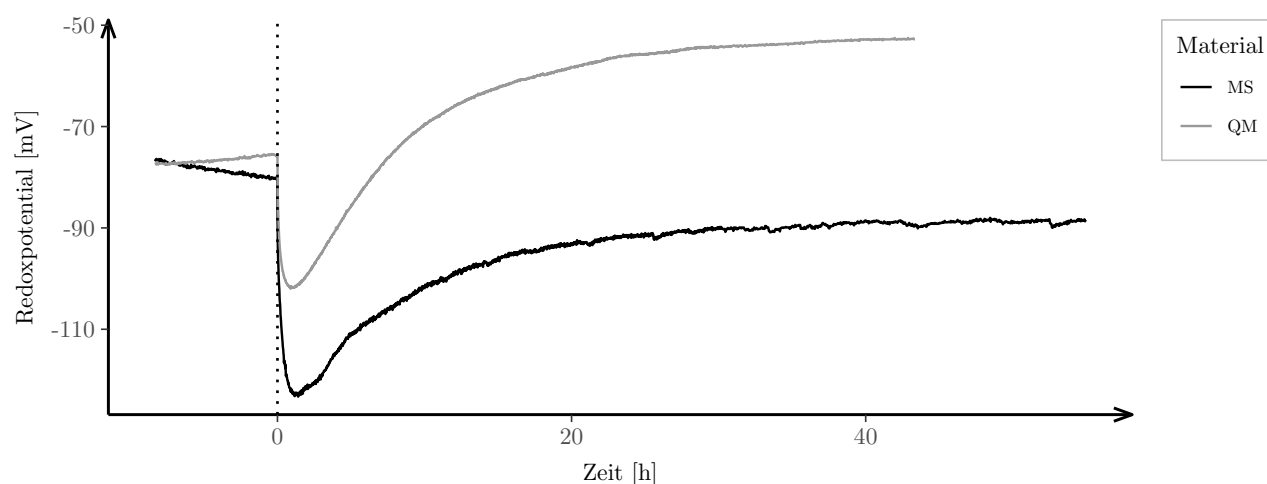
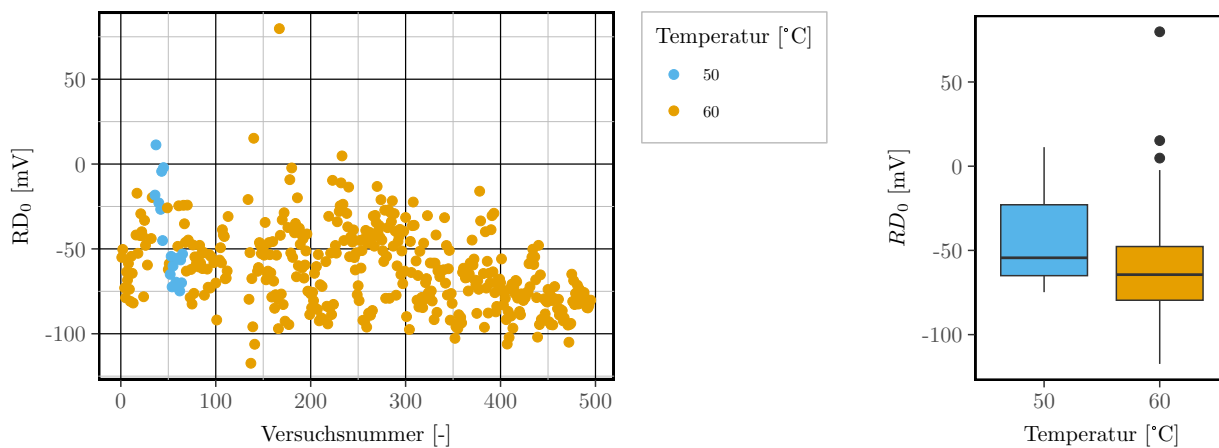


Abbildung 7.13: Charakteristischer Verlauf des Redoxpotentials: 10 g Mikrosilika und Quarzmehl bei 60 °C.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass der Wert, der nach dem Minimum erreicht wird, sowohl unterhalb des Wertes von RD_0 als auch auf gleicher Höhe oder darüber liegen kann. Des Weiteren kann anstelle eines Plateaus ein weiterer Extrempunkt auftreten und das Redoxpotential nach diesem lokalen Maximum wieder geringer werden. Die Ausprägung des Redoxpotentials nach dem Minimum als Plateau oder Maximum, dessen Betrag, die Steigung des Anstiegs und auch die Dauer bis zum Erreichen konstanter Werte haben sich in Voruntersuchungen als willkürlich und nicht reproduzierbar erwiesen. Dieser Teil des Verlaufs wird daher in den folgenden Auswertungen nicht berücksichtigt. Trotz des arbiträren Abschnitts danach ist das Minimum selbst jedoch sowohl im Auftreten als auch im Wert eindeutig und reproduzierbar. Die gesamten Auswertungen können in [262] nachvollzogen werden.

Es sollen die Einflussfaktoren auf RD_{\min} und deren Wirkung untersucht werden. Daher wird zunächst die Verteilung von RD_0 betrachtet und anhand dessen auf fehlerhafte Aufzeichnungen und Ausreißer geschlossen. In Abbildung 7.14 ist die Verteilung von RD_0 für alle Versuche dargestellt. Die Daten sind bezüglich der Versuchstemperatur farblich markiert. Die Mehrheit der Datenpunkte liegt in einem Bereich zwischen 0 und -100. Darüber hinaus sind weitere Punkte außerhalb dieses Bereichs ersichtlich. Durch den Boxplot in Abbildung 7.14b werden lediglich die Werte $RD_0 > 0$ als Ausreißer identifiziert.

Die Berechnung der Ausreißer beider Stichproben erfolgt anhand des Interquartilsabstands, nach Gleichung 6.41. Die Ergebnisse und Größen der Stichproben sind in Tabelle 7.14 aufgeführt. Das Intervall der 60 °C-Versuche ergibt für die annehmbaren Werte von RD_0 $I = [-127,45; 0,15]$. Dies schließt

(a) RD_0 aller Versuche in chronologischer Reihenfolge.(b) Verteilung von RD_0 der 50 °C und 60 °C Versuche als Boxplot.**Abbildung 7.14:** Verteilung von RD_0 der Versuche in Abhängigkeit der Temperatur.

lediglich drei Datenpunkte größer als 0,15 aus, die auch in Abbildung 7.14b erkennbar sind. Der Interquartilsabstand der anderen Stichprobe ergibt das Intervall $I = [-128,15; 40,24]$. Da die maximalen und minimalen Werte für RD_0 in den Grenzen des Intervalls liegen, sind keine Werte aus der Stichprobe zu entfernen.

Tabelle 7.14: Ergebnisse der Normalverteilungsüberprüfung von RD_0 .

Stichprobe	Datenpunkte	W	p -Wert	x_{\min}	x_{\max}	IQA	I
$G_{60^\circ\text{C}}$	401	0,9573	2,19e-9	-117,4	79,8	31,9	$[-127,45; 0,15]$
$G_{50^\circ\text{C}}$	17	0,8919	0,0498	-74,8	11,3	42,1	$[-128,15; 40,24]$

Da trotz des Entfernens von Punkten außerhalb des Interquartilsabstands die Werte von RD_0 eine große Streuung aufweisen, wird deren Einfluss auf RD_{\min} untersucht. In Abbildung 7.15a wird zunächst RD_{\min} der Versuche bei 60 °C in Abhängigkeit von RD_0 dargestellt. Die Farbkodierung ordnet die Versuche den verschiedenen Gesteinstypen zu, ohne einzelne Proben zu differenzieren. Aus der Darstellung sind vier Auffälligkeiten ersichtlich.

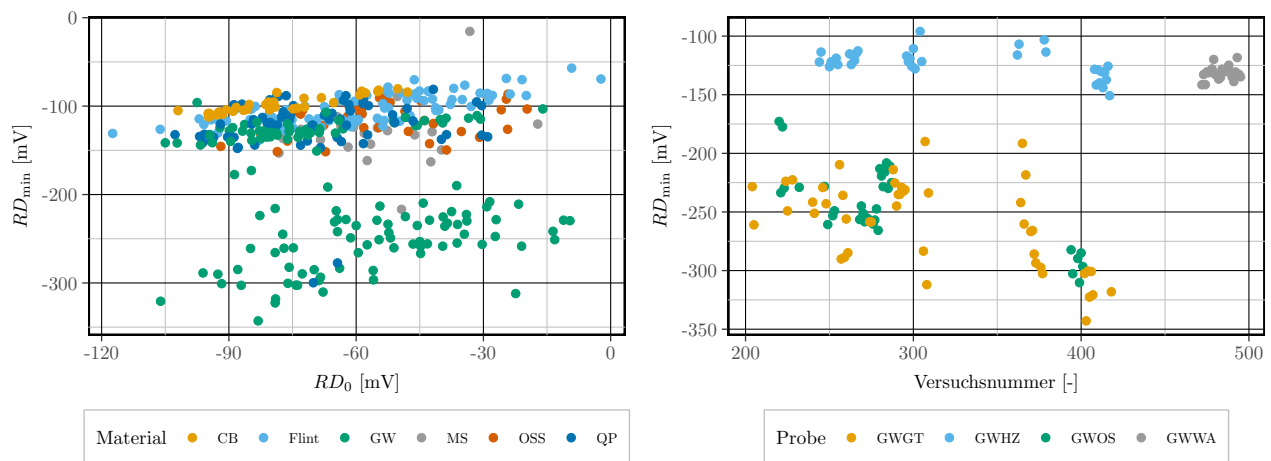
Zunächst ist in Abbildung 7.15a ein Zusammenhang zwischen RD_0 und RD_{\min} ersichtlich. Dieser Zusammenhang ist unabhängig vom Material und auch unabhängig von dessen Reaktivität, da er innerhalb der einzelnen Materialien einheitlich zu beobachten ist. Ein größeres RD_0 resultiert in einem größeren RD_{\min} . Diese Beziehung ist allerdings weit weniger stark als die Korrelation zwischen LF_0 und LF_1 und wird im Folgenden weiter untersucht.

Zudem sind zwei deutliche Häufungspunkte bezüglich RD_{\min} ersichtlich. Der überwiegende Teil der Daten liegt in einem Bereich zwischen -50 mV und -150 mV. Der zweite Häufungspunkt ist breiter gestreut zwischen -200 mV und -350 mV. Bei diesen Daten handelt es sich ausschließlich um Versuche mit Grauwacken. Allerdings sind auch im ersten Häufungspunkt weitere Daten von Versuchen mit Grauwacken vertreten. Daher sind in Abbildung 7.15b ausschließlich alle Versuche mit Grauwacken dargestellt. Die vier Stichproben sind deutlich auf die zwei Häufungspunkte aufgeteilt. Der untere

Häufungspunkt enthält lediglich Ergebnisse der Versuche mit GWGT und GWOS. Die Messwerte der anderen beiden Grauwacken liegen in dem anderen Häufungspunkt mit den Werten der anderen Materialien. Es kann also keine Unterscheidung bezüglich der Reaktivität getroffen werden, da die Daten der nicht reaktiven Probe GWWA ebenso wie die von GWHZ im oberen Häufungspunkt liegen. Das Auftreten des zweiten Häufungspunktes aufgrund einer fehlerhaften Messtechnik wäre anhand einer zeitlichen Sortierung dieser Ergebnisse in Abbildung 7.15b ersichtlich. Die Anordnung der Daten in der Abbildung impliziert allerdings eher, dass es sich um eine Unregelmäßigkeit handelt, die aus dem Material selbst resultiert. Bei der Betrachtung von RD_{\min} als Gesamtstichprobe über alle Einzelstichproben ist demnach der zweite Häufungspunkt durch GWOS und GWGT zu berücksichtigen und aus der Gesamtstichprobe dementsprechend auszuschließen.

Zudem ist eine Sortierung bezüglich der einzelnen Materialien erkennbar. Obwohl sowohl die Werte von RD_0 als auch von RD_{\min} über alle Versuche hinweg nah beieinander liegen, ist die Anhäufung von Daten eines Materials ersichtlich. Zur Bestätigung des Vorhandenseins mehrerer Stichproben wurde die Gesamtstichprobe ohne die Daten für GWOS und GWGT hinsichtlich der Normalverteilung mit dem SHAPIRO-WILK-Test überprüft. Dieser ergab, dass keine Normalverteilung der Gesamtstichprobe vorliegt, was die Annahme unterstützt, dass Häufungspunkte für die einzelnen Proben beziehungsweise einzelne Stichproben vorliegen.

Schließlich wird anhand der Abbildung 7.15a auch deutlich, dass keine klare Einteilung der Daten hinsichtlich der Reaktivität des Materials existiert. Die Datenpunkte einer Probe liegen innerhalb ihres Clusters, ohne klar abgegrenzt zu sein.



(a) RD_{\min} aller Versuche in Abhängigkeit von RD_0 eingeteilt bezüglich der verschiedenen Materialien.

(b) Verteilung von RD_{\min} der Versuche mit Grauwacke in chronologischer Reihenfolge.

Abbildung 7.15: Verteilung von RD_{\min} der einzelnen Versuche und der Versuche mit Grauwacken.

Zur Quantifizierung des Einflusses von RD_0 auf RD_{\min} wird die Korrelation zwischen beiden Größen berechnet. Zudem wird auch die Korrelation zwischen RD_{\min} und den Charakteristika der verschiedenen Proben untersucht. Da die Oberfläche, sowie der Mengenanteil der chemischen Bestandteile der Probe linear voneinander abhängen, wird diese Gruppe, wie bereits in Abschnitt 7.1.1, durch die Ober-

fläche A_O repräsentiert. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 7.15 aufgeführt. Die Bewertung der Korrelationskoeffizienten erfolgt nach den Grenzwerten in Tabelle 6.12. Der Zusammenhang zwischen RD_0 auf RD_{\min} ist zwar durchweg positiv, unterliegt jedoch keiner regelmäßigen Beziehung in Bezug auf den Betrag. Die Werte streuen insgesamt zwischen 0,179 und 0,952 und ergeben keine nach Material sortierten Wertebereiche. Lediglich bezüglich der verschiedenen Cristobalit-Proben ist eine gewisse Tendenz erkennbar. Die Korrelationskoeffizienten dieser Proben liegen zwischen 0,84 und 0,95. Es besteht also ein starker Zusammenhang zwischen RD_0 und RD_{\min} . Jedoch ist die Verbindung eines hohen Korrelationskoeffizienten mit reaktivem Material in Bezug auf die anderen Materialien nicht durchgängig zu beobachten. Der Unterschied im Zusammenhang zwischen RD_0 und RD_{\min} kann daher weder auf die Zusammensetzung des Materials noch auf dessen Reaktivität zurückgeführt werden.

Der Korrelationskoeffizient von RD_{\min} und A_O ist jedoch für alle Proben negativ. Auch diese Werte unterscheiden sich betragslich stark. Das Maximum der Korrelationskoeffizienten beträgt -0,026, das Minimum -0,777. Erneut ähneln sich die Werte der Proben mit Cristobalit. Auch für Opalsandstein sind die Werte trotz unterschiedlicher Reaktivität innerhalb des Materials ähnlich. Für alle anderen Daten zeigt sich keine Regelmäßigkeit in Bezug auf die Probe selbst oder die Reaktivität.

Beide Parameter sind mit Kennzeichnung des Materials und der Reaktivität der Probe in Abbildung 7.16 dargestellt. Diese verdeutlicht einerseits, die unterschiedlichen Werte der Korrelationskoeffizienten

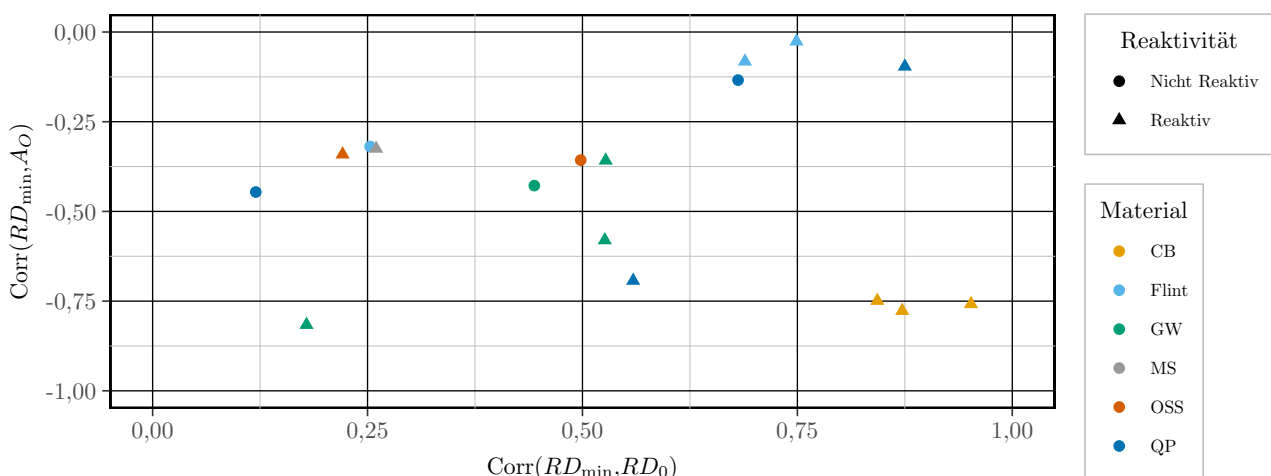
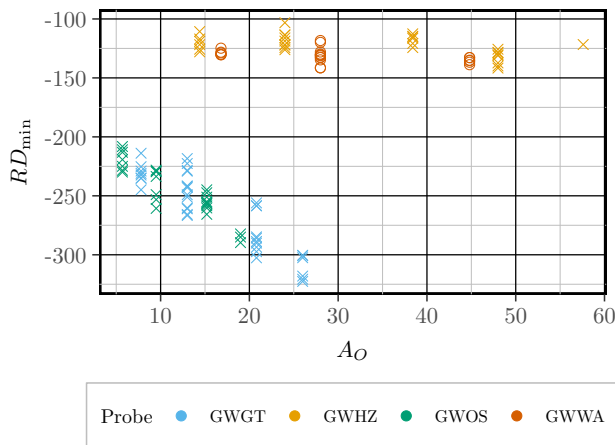


Abbildung 7.16: Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Proben in Abhängigkeit ihrer Reaktivität.

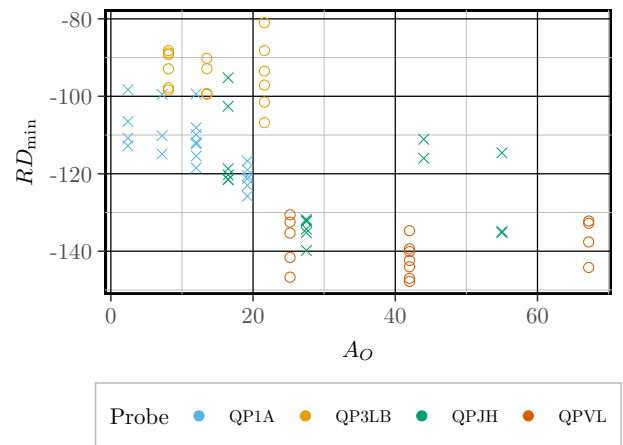
trotz identischer Materialien und die fehlende Sortierung bezüglich der Reaktivität und andererseits, dass kein weiterer Zusammenhang zwischen den beiden Korrelationskoeffizienten untereinander besteht. Somit ist ein Einfluss von RD_0 auf RD_{\min} in Abbildung 7.15a zwar durchaus erkennbar, die Quantifizierung dessen ergibt allerdings starke Unregelmäßigkeiten bezüglich der einzelnen Proben.

In Abbildung 7.15a ist ein Einfluss der Charakteristika der Gesteinskörnung auf RD_{\min} anhand dessen Sortierung bezüglich der verschiedenen Materialien ersichtlich. Allerdings sind die Korrelationskoeffizienten von RD_{\min} und A_O , welches die Charakteristika der Gesteinskörnung repräsentiert, breit gestreut. Daher wird der Zusammenhang zunächst grafisch untersucht. Dafür wird der Einfluss von

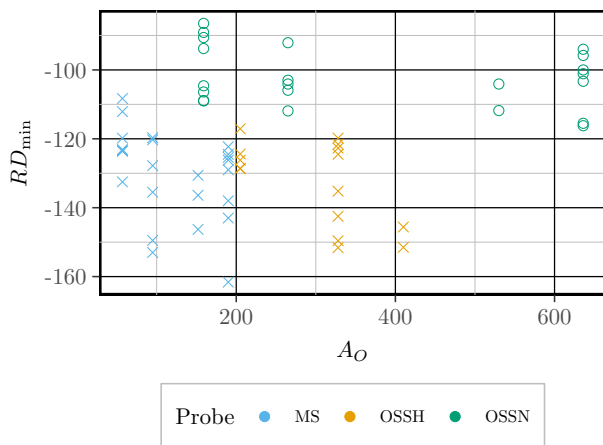
A_O auf RD_{\min} für die Einzelstichproben in Abbildung 7.17 dargestellt. Zur besseren Anschauung sind die verschiedenen Materialien in vier Abbildungen unterteilt. Die reaktiven Materialien sind mit einem „×“ gekennzeichnet und die nicht reaktiven mit einem Kreis. Die Achsen der Abbildungen sind nicht identisch. Im Allgemeinen fällt auf, dass die Werte für RD_{\min} bei identischer Oberfläche A_O innerhalb einer Probe durchaus starke Abweichungen aufweisen und der Zusammenhang zwischen beiden Variablen innerhalb eines Materials sowie auch zwischen den Einzelproben differieren können.



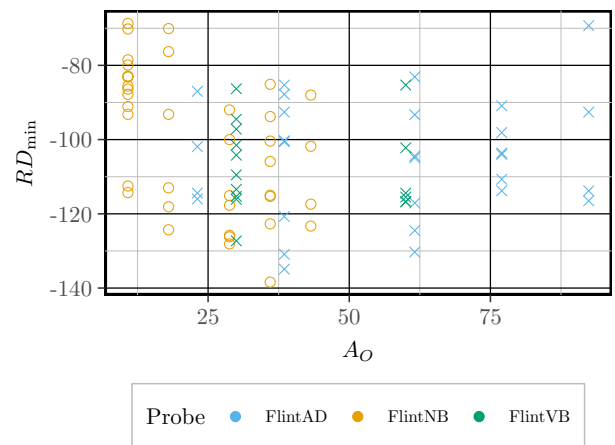
(a) Zusammenhang zwischen RD_{\min} und A_O der Versuche mit Grauwacke.



(b) Zusammenhang zwischen RD_{\min} und A_O der Versuche mit Quarzporphyr.



(c) Zusammenhang zwischen RD_{\min} und A_O der Versuche mit Mikrosilika und Opalsandstein.



(d) Zusammenhang zwischen RD_{\min} und A_O der Versuche mit Flint.

Abbildung 7.17: Zusammenhang zwischen RD_{\min} und A_O der einzelnen Stichproben. Das nicht reaktive Material ist mit „○“ gekennzeichnet, das reaktive Material mit „×“.

Die Ergebnisse der Grauwacken zeigen erneut eine Unterteilung in zwei Bereiche. Allerdings unterscheiden sich beide Untergruppen hinsichtlich des Einflusses von A_O auf RD_{\min} . Im oberen Häufungspunkt mit GWHZ und GWWA resultiert eine größere Oberfläche nur geringfügig in einer Verringerung von RD_{\min} . Ein Einfluss ist, wenn überhaupt, nur sehr geringfügig negativ ersichtlich. Im unteren Häufungsbereich für GWGT und GWOS hingegen ist der Einfluss deutlich negativ. Eine größere dem Ver-

such zugeführte Probenfläche beider Materialien korreliert mit einem betragslich größerem RD_{\min} . Die Korrelationskoeffizienten zwischen A_O auf RD_{\min} aus Tabelle 7.15 der vier Proben ergeben allerdings einen größeren Zusammenhang für die Grauwacken des oberen Häufungsbereichs. Der unterschiedliche Einfluss der Oberfläche ist weder auf die Reaktivität, noch auf bestimmte Werte der Oberfläche zurückzuführen. Mit allen vier Grauwacken wurden Versuche mit einer Probenfläche zwischen 15 m^2 und 25 m^2 durchgeführt. Trotz der gleichen Fläche unterscheidet sich nicht nur der Wert von RD_{\min} selbst, sondern auch der Einfluss des Prädiktors A_O auf RD_{\min} .

Auch die Proben von Quarzporphyr überlagern sich bezüglich der dem Versuch zugeführten Oberfläche und auch für diese Proben ist der Einfluss der Oberfläche auf RD_{\min} weder eindeutig noch einheitlich. Die Versuche mit QP1A und QP3LB überschneiden sich bezüglich der Oberfläche unter 20 m^2 . Der Zusammenhang zwischen A_O und RD_{\min} ist zwar für beide Versuche negativ und linear, unterscheidet sich jedoch in der Stärke deutlich. Die Korrelationskoeffizienten beider Proben aus Tabelle 7.15 bestätigen dies. So ist der Zusammenhang mathematisch bezüglich QP3LB lediglich $-0,134$, bei QP1A ergibt sich hingegen $-0,693$. Somit ist die Stärke des Einflusses nicht auf die Größe der Oberfläche zurückzuführen.

Auch die Versuche mit QPVL und QPJH überlagern sich bezüglich der Probenoberfläche zwischen 20 m^2 und 70 m^2 . Der Einfluss von A_O auf RD_{\min} dieser Versuche ist hingegen nicht einheitlich. So scheint die Oberfläche bezüglich QPVL höchstens eine leicht positive Veränderung von RD_{\min} zu ergeben. Eine größere Oberfläche bewirkt nur eine geringfügige Verringerung des Minimums. In Bezug auf QPJH scheint eine größere Oberfläche zunächst eine betragsmäßige Vergrößerung von RD_{\min} hervorzurufen, wobei ab einer Oberfläche von 40 m^2 aufgrund der begrenzten Daten keine eindeutige Aussage möglich ist. Es ist sowohl kein Einfluss der Oberfläche auf das Minimum als auch ein leicht positiver Einfluss aus den Daten interpretierbar. Allerdings ist zu betonen, dass es sich bei diesen Interpretationen um nicht nachweisbare Hypothesen handelt.

Eine Differenzierung in reaktives und nicht reaktives Material basierend auf den Werten von RD_{\min} bei identischer Oberfläche ist nicht möglich. Die Versuche mit der reaktiven Probe QPJH ergeben bei gleicher Oberfläche identische oder betragslich geringere Werte für RD_{\min} im Vergleich zu den Versuchen mit der nicht reaktiven Probe QPVL. Dieser Zusammenhang kehrt sich jedoch bei QP1A und QP3LB um. Die Versuche mit dem reaktiven QP1A führen bei gleicher Oberfläche zu geringeren Werten für RD_{\min} . Insgesamt ergeben jedoch die Versuche mit größerer Oberfläche, also die mit QPVL und QPJH, betragslich größere Minima des Redoxpotentials. Dass dies nicht materialspezifisch ist, sondern aus der Probenoberfläche resultiert, ist anhand QPJH ersichtlich. Allgemein ist deutlich, dass kein einheitlicher Einfluss der Oberfläche auf das Minimum existiert, dass eine Differenzierung bezüglich der Reaktivität nicht möglich ist und dass der Einfluss der Oberfläche abhängig ist von der Größe der Oberfläche selbst oder vom Material.

Die größte Probenoberfläche ergibt sich durch die Versuche mit Mikrosilika und Opalsandstein. Ein betragslich größeres Minimum ab einer bestimmten Oberfläche, wie es die Abbildung der Quarzporphyre vermuten lässt, sollte demnach in Abbildung 7.17c ersichtlich sein. Diese Tendenz könnte auch für den Opalsandstein gelten, basierend auf der Größe der Oberfläche. Die Versuche von OSSH überlagern sich hinsichtlich der Oberfläche mit OSSN. Für beide Materialien korreliert eine größere Oberfläche

zunächst mit einem betragslich größeren Minimum. Eine weitaus größere Oberfläche scheint sich jedoch nur noch minimal oder gar nicht auf das Minimum auszuwirken. Zusätzlich unterscheidet sich die Größe des Minimums, obwohl die Oberflächen sich überlagern. Die Versuche mit dem nicht reaktiven Material resultieren in einem betragslich kleineren RD_{\min} . Die Versuche von Mikrosilika zeigen jedoch keinen einheitlichen Einfluss von A_O auf RD_{\min} in Abhängigkeit der Oberfläche. Zunächst wirkt eine größere Oberfläche vergrößernd auf das Minimum des Redoxpotentials, darüber hinaus wirkt mehr Oberfläche betragslich verringernd auf RD_{\min} . Anhand dieser Abbildung 7.17c zeigt sich jedoch, dass die Veränderung des Effekts von A_O auf das Minimum nicht ab einem für alle Proben geltenden Grenzwert vorliegen kann. Vielmehr unterstützt die Abbildung die These, dass der Einfluss von A_O auf RD_{\min} nicht nur von der Größe der Oberfläche, sondern zusätzlich von der Probe selbst bestimmt wird.

In Abbildung 7.17d wird das Verhältnis von A_O zu RD_{\min} für die Versuche mit Flint dargestellt. Die verschiedenen Versuche überlagern sich hinsichtlich der Oberfläche ungefähr zwischen 25 m^2 und 60 m^2 . Der Wert von RD_{\min} ist generell trotz identischer Oberfläche für die einzelnen Proben stark gestreut. Es ist keine Differenzierung anhand der Reaktivität des Materials erkennbar. Für Flint_AD und Flint_VB scheint eine Vergrößerung der Oberfläche zudem ohne Wirkung auf RD_{\min} zu sein. Lediglich bei einer Oberfläche unter 25 m^2 zeigt sich eine Korrelation zwischen einer größeren Oberfläche und einem betragslich größeren Minimum. Diese Beziehung betrifft jedoch ausschließlich Flint_NB und tritt nur bis zu einer Oberfläche von 35 m^2 auf. Darüber hinaus ist eine weitere Vergrößerung ohne Einfluss auf RD_{\min} .

Die Ergebnisse für Cristobalit sind nicht in Abbildung 7.17 dargestellt. Mit diesem Material wurden nur Versuche mit 10 m^2 und 20 m^2 durchgeführt. Während die Oberfläche des Materials verdoppelt wird, ist ein betragslich größeres Minimum erkennbar. Der Zusammenhang zwischen A_O und RD_{\min} ist allerdings zwangsläufig linear und daher nicht explizit in der Abbildung dargestellt. Der klare lineare Zusammenhang wird auch anhand der Korrelationskoeffizienten in Tabelle 7.15 bestätigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass keine allgemeine Aussage über den Einfluss der Oberfläche A_O auf RD_{\min} getroffen werden kann. Dies könnte aber auch aus der breiten Streuung der Daten resultieren. Grundsätzlich scheint ab einem bestimmten Betrag der Oberfläche diese keinen Einfluss mehr auf das Minimum zu haben. Dies trifft auf alle Flinte, GWHZ, GWWA, QPVL und QPJH zu. Unterhalb dieses Grenzwertes korreliert eine Vergrößerung der Oberfläche in einer Verringerung von RD_{\min} . Dies ist deutlich zu sehen für Flint_NB, QP1A und QP3LB. Liegt eine weitaus größere Oberfläche vor, wie in Abbildung 7.17c, ergibt sich dann eher ein vergrößernder Effekt der Oberfläche auf den Betrag des Minimums. Diese Beobachtungen werden weder von der Reaktivität noch vom Material selbst beeinflusst.

Wegen der stark unterschiedlichen Wirkung von A_O auf RD_{\min} innerhalb der einzelnen Stichproben ist eine Zusammenfassung dieser einzelnen Stichproben zu materialspezifischen Stichproben nicht sinnvoll. Da die stark unterschiedlichen Effekte der Oberfläche auf das Minimum lassen vermuten, dass diese Modelle keine gute Anpassung an die Daten geben. Dies wurde in Voruntersuchungen bestätigt. Deshalb werden zunächst nur für die Einzelstichproben die Einflüsse auf RD_{\min} mit den Prädiktoren RD_0 und der durch die Oberfläche repräsentierten Gruppe mit einer linearen Regression modelliert.

Eine Quantifizierung der Einflüsse auf RD_{\min} bezüglich der Materialien würde zudem lediglich die Reaktivität als Prädiktor hinzufügen, da die anderen Einflüsse, wie bereits in Abschnitt 7.1.1 dargelegt, linear voneinander abhängen. In Voruntersuchungen wurde allerdings gezeigt, dass der zusätzliche Prädiktor der Reaktivität zu keiner besseren Anpassung des Modells an die Daten führt. Im Gegenteil, es hat sich gezeigt, dass die Modelle, die einen Prädiktor enthalten, der den Einfluss der einzelnen Proben prüft, zu einem deutlich größeren Bestimmtheitsmaß führen, als Modelle, bei denen der Einfluss der Reaktivität integriert ist. Das Zusammenfassen der einzelnen Proben zur Integration der Reaktivität führt also nicht zu einer besseren Anpassung der Modelle, da sich die Reaktivität weniger auf RD_{\min} auswirkt als die Probe selbst. Insofern sind Modelle für die jeweiligen Materialien weder aussagekräftig noch würden sie der Regression der einzelnen Proben einen Mehrwert bieten, daher wurde auf die Darstellung dieser Regressionen verzichtet.

Die exakten und vollständigen Ergebnisse der Regressionsanalysen für die einzelnen Proben hingegen sind im Anhang in Tabelle A.14 bis A.18 aufgelistet. In Tabelle 7.15 sind die Resultate der Untersuchungen zusammengefasst. Es ist die Reaktivität und die Größe der einzelnen Stichproben angegeben, sowie das Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 und die berechneten Regressionskonstanten der Modelle. Die Signifikanz der Regressionskonstanten ist mit keinem bis drei Sternen gekennzeichnet. Kein Stern ist das Kennzeichen fehlender Signifikanz.

Da der Zusammenhang zwischen A_O und RD_{\min} bei der Betrachtung der einzelnen Proben überwiegend linear ist, geht dieser Prädiktor unverändert linear in das Modell ein. Für die Proben QPJH, Mikrosilika, Flint_NB und OSSN ist der Zusammenhang zwischen A_O und RD_{\min} anhand Abbildung 7.17 allerdings eindeutig nicht linear. Für die Modellierung dieser Versuche wird der Prädiktor A_O für einen linearen Zusammenhang transformiert. Es wurden Modelle geprüft, die die Quadratwurzel, das Quadrat und sowohl den natürlichen als auch den Zehner-Logarithmus von A_O enthalten. In Tabelle 7.15 sind neben dem Modell ohne die Transformation von A_O auch die Daten des Modells mit der das größte Bestimmtheitsmaß ergebenden Transformation enthalten. Für die Modellierung von Flint_NB ergibt die Quadratwurzel von A_O die beste Anpassung und für OSSN der Zehner-Logarithmus. Das Modell für QPJH führt, ohne die Transformation von A_O bereits zu einem Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 von 0,84. Die Transformation von A_O durch die Quadratwurzel verbessert diesen Wert lediglich um 0,01. Auch die Signifikanz der einzelnen Prädiktoren ändert sich nicht. Für Mikrosilika zeigt sich zudem, dass das Modell ohne Transformation des Prädiktors die beste Anpassung an das Modell bietet. Die Alternativen für QPJH und Mikrosilika sind daher nicht in Tabelle 7.15 aufgeführt.

Weil die Voraussetzungen für die Anwendung der linearen Regression überwiegend erfüllt sind, werden diese in Tabelle 7.15 nicht explizit aufgeführt, können aber im Anhang in Tabelle A.14 bis A.18 nachgelesen werden. Die Normalverteilung der Stichproben GWWA und CB8000 ist nicht erfüllt. Allerdings enthält die Stichprobe des Materials CB8000 nur 12 Beobachtungen. Damit ist eine Annäherung an eine Normalverteilung zwangsläufig schlechter. Für die Modellierung der Daten von GWWA ist neben der verletzten Normalverteilungsannahme auch der F -Test des Modells nur knapp signifikant. Der p -Wert beträgt 0,05. Somit sollte das gesamte Modell kritisch betrachtet werden. Des Weiteren kann für drei Stichproben eine Autokorrelation erster Ordnung der Residuen detektiert werden. Der DURBIN-

Tabelle 7.15: Zusammenfassung der Korrelation und linearen einfach Regression von RD_{\min} der einzelnen Proben nach Tabellen A.14 bis A.18 mit dem Modell $\hat{RD}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot A_O$. Die Darstellung der Signifikanz erfolgt über die Bewertung des p -Wertes: p : (***) $< 0,001$; (**) $\geq 0,001$; (*) $\geq 0,01$; (·) $\geq 0,05$; () $\geq 0,1$.

	R	n	$R_{adj.}^2$	Schätzer						Korrelation zu	
				β_0	β_1	β_2	RD_0	A_O			
OSSH	✓	15	0,2308	-104,451	(***)	-0,059	(**)	-0,105	()	0,221	-0,341
OSSN 60 °C	X	22	0,1775	-84,428	(***)	0,241	(*)	-0,015	(·)	0,498	-0,357
	X	22	0,2110	-56,635	(**)	0,252	(*)	-13,080	(·)		
Flint_AD	✓	29	0,4854	-66,642	(***)	0,499	(***)	-0,130	()	0,749	-0,026
Flint_VB	✓	16	0,3960	-75,236	(***)	0,434	(**)	-0,033	()	0,689	-0,082
Flint_NB	X	39	0,6907	-54,439	(***)	0,619	(***)	-0,542	(***)	0,253	-0,319
	X	38	0,7250	-40,595	(***)	0,606	(***)	-5,690	(***)		
GWOS	✓	27	0,8682	-187,330	(***)	0,323	(***)	-3,734	(*)	0,179	-0,816
GWGT	✓	37	0,8399	-176,959	(***)	0,414	(**)	-3,723	(***)	0,526	-0,580
GWHZ	✓	31	0,7152	-99,106	(***)	0,284	(***)	-0,172	(*)	0,527	-0,358
GWWA	X	24	0,3387	-99,447	(***)	0,307	(***)	-0,244	(***)	0,444	-0,428
CB4000	✓	8	0,9937	-47,506	(***)	0,448	(***)	-1,086	(***)	0,952	-0,758
CB6000	✓	7	0,7182	-75,766	(**)	0,314	()	-0,144	()	0,872	-0,777
CB8000	✓	11	0,9091	-47,440	(***)	0,441	()	-1,050	(***)	0,843	-0,749
QP1A	✓	19	0,7523	-88,200	(***)	0,227	(**)	-0,809	(***)	0,559	-0,693
QPJH	✓	16	0,8489	-76,244	(***)	0,647	(***)	0,114	()	0,875	-0,096
QP3LB	X	14	0,6651	-63,212	(***)	0,304	(***)	-0,678	(**)	0,681	-0,134
QPVL	X	13	0,6042	-112,593	(***)	0,306	(**)	-0,174	(**)	0,120	-0,446
MS	✓	21	0,2035	-111,053	(***)	0,116	()	-0,075	(*)	0,260	-0,325

WATSON-Test ergibt für Flint_NB eine Teststatistik von $DW = 3,02$, die allerdings nur geringfügig außerhalb des akzeptablen Bereichs liegt. Nach der Transformation von A_O fällt die Teststatistik DW nicht mehr in den kritischen Bereich. Für die Modelle von OSSH und QPJH liegen die Teststatistiken DW jedoch weit außerhalb des akzeptablen Bereichs. Für diese drei Stichproben werden daher robuste Schätzer berechnet. Des Weiteren ist der F -Tests der Modelle für QP3LB und Flint_VB nicht signifikant, was wiederholt das Modell in Frage stellt.

Die Abweichungen von der Normalverteilung der Residuen und die fehlende Signifikanz des F -Tests implizieren entweder, dass die integrierten Prädiktoren untereinander interagieren, dem Modell Prädiktoren fehlen oder das Modell insgesamt ungeeignet ist. Eine Korrelation zwischen RD_0 und A_O kann anhand des VIF ausgeschlossen werden, da dieser für keines der Modelle kritisch ist.

Das potenzielle Fehlen eines Prädiktors und der Zweifel am gesamten Modell werden anhand der Ergebnisse der Regression in Tabelle 7.15 eingeschätzt. Diese ergeben bezüglich des Bestimmtheitsmaßes stark unterschiedliche und überwiegend wenig zufriedenstellende Ergebnisse. Lediglich für CB4000 und CB8000 sind die Werte über 0,9. Die Stichproben, deren F -Test am Modell selbst zweifeln lässt (QP3LB; GWWA und Flint_VB), haben allerdings nicht die kleinsten Bestimmtheitsmaße, genauso

wenig wie die Proben, bei denen eine Transformation von A_O durchgeführt wurde. Sondern diese liegen bei Opalsandstein und Mikrosilika vor. Für diese Proben werden lediglich 17 bis 23 % von RD_{\min} durch das Modell erklärt. Die restlichen Bestimmtheitsmaße ordnen sich ungeachtet der Reaktivität und des Materials zwischen diesen Werten und dem Bestimmtheitsmaß von Cristobalit ein. Es kann also kein Schluss daraus gezogen werden, ob das Modell für ein reaktives Material besser geeignet ist, noch kann der Schluss gezogen werden, dass dieses Modell nur für einige Materialien geeignet ist. R_{adj}^2 ist vollkommen willkürlich. Des Weiteren spricht das Fehlen einer für alle Materialien einheitlichen Transformation von A_O und die durchweg stark signifikanten Konstanten β_0 , die bereits auffällig nahe an RD_{\min} liegen, gegen das Modell, in dem neben einer Konstante weitere Prädiktoren signifikant sind. Auch die Regressionskonstante für den Prädiktor RD_0 ist größtenteils signifikant, allerdings positiv. Die Oberfläche A_O hat hingegen insgesamt einen negativ Einfluss auf RD_{\min} . Die Proben, für die der Einfluss der Oberfläche auf RD_{\min} in der Abbildung 7.17 kaum erkennbar ist, sind Flint_VB, Flint_AD und möglicherweise QPVL. Dies wird durch die Regressionskonstanten β_1 für die Flinte mathematisch bestätigt, da sie nicht signifikant sind. Dies trifft jedoch nicht auf QPVL zu.

Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass RD_{\min} für die Einzelproben nicht gut durch die Prädiktoren A_O und RD_0 abgebildet werden kann. Dies ist sowohl an den Bestimmtheitsmaßen, die auf eine überwiegend geringe Anpassung hindeuten, ersichtlich, als auch an den deutlich signifikanten Konstanten β_0 , die bereits nahe am Wert von RD_{\min} liegen. Dies deutet eher auf einen festen Wert für RD_{\min} pro Gesteinsprobe hin, der bereits gut von den Konstanten β_0 abgebildet wird als auf einen nennenswerten Einfluss der mit der Probenmenge veränderlichen Eigenschaften der Gesteine. Auf die Darstellung der 50 °C-Probe von OSSN wird aus diesem Grund an dieser Stelle verzichtet. Auch die unterschiedliche Signifikanz von β_2 spricht gegen ein Modell, was RD_{\min} ausreichend zuverlässig abbildet. Die Regressionskonstante ist sowohl weniger oft signifikant als auch in ihrem Betrag stark unterschiedlich bezüglich der einzelnen Proben. All dies spricht für eine Regression, die andere und auch mehr Prädiktoren berücksichtigt und den variierenden Einfluss der Oberfläche auf RD_{\min} aus Abbildung 7.17 abbildet.

Um dies zu berücksichtigen, werden alle Einzelstichproben zusammengefasst und ein optimales Modell gesucht. Es wird mit dem maximalen Modell für die Gesamtstichprobe begonnen, welches alle Prädiktoren enthält. Die iterative Entfernung der einzelnen Prädiktoren ist schematisch in Abbildung 7.18 dargestellt.

Als zusätzlicher Prädiktor wurde $Sqrt_A_O$, die Quadratwurzel von A_O , hinzugefügt, um den Einfluss von A_O auf RD_{\min} in einen linearen Zusammenhang zu transformieren. Der Prädiktor A_O ist im maximalen Modell weiterhin enthalten, was zwar zu einer starken Korrelation beider Prädiktoren führt, für den ersten Iterationsschritt jedoch nicht relevant ist. Die Optimierung des AIC mit Vorwärts-, Rückwärts- und Schrittweiser-Selektion ergab zunächst insgesamt drei unterschiedliche Modelle. Jedoch wurden die fünf Prädiktoren C_{TiO} , C_{MnO} , $Sqrt_A_O$, M und auch R von allen Algorithmen als ungeeignet aussortiert. Da der Prädiktor R für das übergeordnete Ziel, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Reaktivität der Proben abschätzt, idealerweise in den Modellen erhalten bleiben sollte, wird R vorerst nicht aus dem Modell entfernt. Das Modell wurde ohne die anderen vier Prädiktoren geprüft, mit sowohl der Reaktivität R als auch den einzelnen Proben S_x als Prädiktor. Die Über-

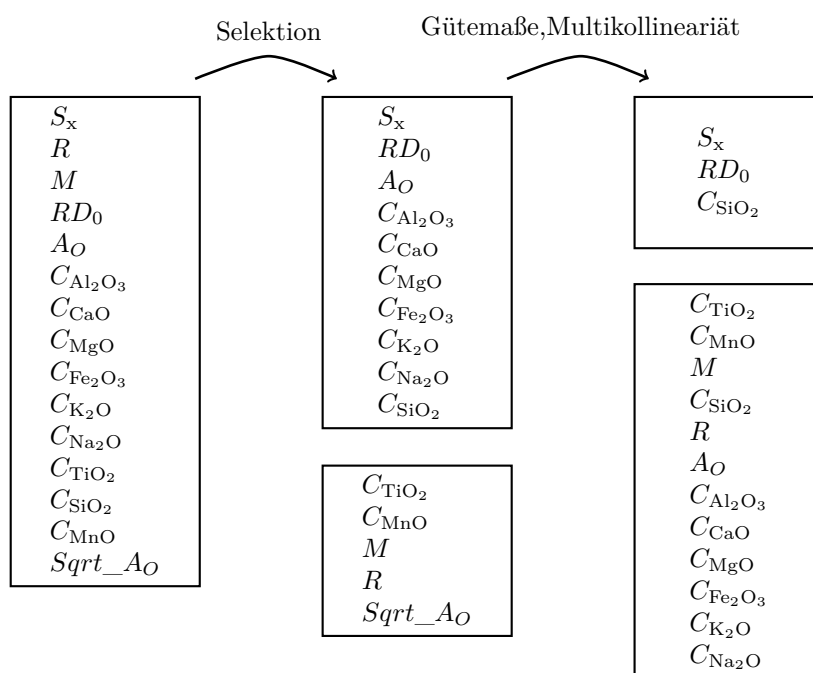


Abbildung 7.18: Veränderung der Regressionsmodelle für RD_{\min} nach verschiedenen Iterationsschritten.

prüfung bestätigt jedoch die Resultate der Selektions-Algorithmen. Das Modell mit der Reaktivität als Prädiktor ergibt deutlich schlechtere Gütemaße als das Modell mit der spezifischen Probe S_x als Prädiktor. Daher wird auch die Reaktivität als Prädiktor entfernt.

Im zweiten Schritt wurden iterativ die Prädiktoren ausgeschlossen, die sowohl von zwei der Selektions-Algorithmen als ungeeignet eingeschätzt wurden, als auch anhand des VIF maßgeblich an Multikollinearität beteiligt sind. Dieses Vorgehen wurde wiederholt, bis die Multikollinearität der Prädiktoren im Modell ausgeschlossen werden konnte. Im endgültigen Modell sind schließlich nur noch drei Prädiktoren enthalten, und sowohl die Oberfläche als auch die Reaktivität scheinen sich nicht auf das Minimum des Redoxpotentials auszuwirken. Das finale Modell ist somit:

$$\hat{RD}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot C_{SiO_2} + \sum_{x=1}^{16} \beta_{3;x} \cdot S_x. \quad (7.17)$$

Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tabelle 7.16 aufgeführt. Die Tabelle enthält zudem die Werte der Regressionskonstanten, deren Standardabweichung und die Ergebnisse des t -Tests, sowie die Gütemaße und Überprüfung der Voraussetzung für die Anwendung der linearen Regression. Die Regressionskonstante für die Ausprägung CB3000 des Prädiktors S_x ist in der Tabelle nicht enthalten, da diese als Referenzkategorie für den Prädiktor fungiert. Durch die Kodierung des Prädiktors S_x kann dieses Modell nicht unbedingt als ein Modell für die Gesamtstichprobe angesehen werden, da für die Betrachtung einer einzelnen Stichprobe alle anderen Ausprägungen von S_x auf null gesetzt werden müssen. Somit ergibt sich für jede Stichprobe ein eigenes Modell, das sich anhand der Konstanten von den anderen Modellen unterscheidet. Dies lässt erneut den Schluss zu, dass es sich bei dem Minimum

des Redoxpotentials um eine Materialkonstante handelt, die jedoch zusätzlich von der Ausgangssituation RD_0 und dem Anteil des Siliciumdioxids in der Probe beeinflusst wird.

Diese Annahme wird weiterhin durch die Gütemaße und den F -Test bestätigt. Der F -Test ist signifikant und das Bestimmtheitsmaß R_{adj}^2 zeigt eine Anpassung von über 90% an. Die Voraussetzungen für die Anwendung einer Regression sind erfüllt, lediglich der BREUSCH-PAGAN-Test ergibt, dass die Residuen nicht normalverteilt sind. Somit werden die Schätzer robust ermittelt. Die Regressionskonstanten sind mit zwei Ausnahmen für alle Prädiktoren signifikant. Nur für S_{CB4000} und S_{QP3LB} zeigt der t -Test keine Signifikanz. Dies kann jedoch nicht auf Eigenheiten des Materials oder der Größe der Einzelstichprobe zurückgeführt werden.

Insgesamt wirkt, über alle Stichproben hinweg betrachtet, ausschließlich der Anteil des Siliciumdioxids in der Probe auf das Minimum RD_{min} . Ein höherer Anteil an Siliciumdioxid entspricht einem betragsmäßig etwas größeren Minimum. Dies stimmt mit dem Verhältnis von A_O zu RD_{min} in Abbildung 7.17 überein, in der A_O lediglich als Repräsentant der von der Probenmenge abhängigen Prädiktoren fungiert und somit in dieser Abbildung auch die Menge des Siliciumdioxids im Material darstellen kann².

Anhand der Regressionsanalyse von RD_{min} kann insgesamt festgehalten werden, dass die abhängige Variable RD_{min} im überwiegenden Maße ein Charakteristikum des Materials selbst ist, das jedoch auch durch den Anteil des Siliciumdioxids C_{SiO_2} der Probe beeinflusst wird. Was in Bezug auf die einzelnen Proben den Wert des Minimums ausmacht, kann anhand der vorliegenden Analyse und Daten jedoch weiterhin nicht bestimmt werden. Die Vermutung, dass insgesamt nur ein Wert für RD_{min} existiert, unabhängig vom hinzugefügten Material, kann durch die Analyse widerlegt werden. Wenn es nur einen einzigen Wert für RD_{min} gäbe, würde der Prädiktor für das Material M mehr zur Anpassung der Daten beitragen als der Prädiktor S_x und wäre daher von den Selektions-Algorithmen bevorzugt worden. Jedoch wurde der Prädiktor M von allen drei Selektions-Algorithmen als ungeeignet entfernt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass RD_{min} spezifisch für jede einzelne Stichprobe ist. Abschließend ist festzuhalten, dass das Minimum des Redoxpotentials nicht geeignet ist, um die Reaktivität des Materials einzuschätzen.

Da weiterhin nicht ersichtlich ist, was den Einfluss auf RD_{min} bei den einzelnen Stichproben ausübt und da der Reaktivität keine Wirkung auf die Größe zugesprochen wird, wird im Folgenden der Zeitpunkt des Minimums t_{RDmin} auf Zusammenhänge untersucht. Dies ist eindeutig bestimmbar, da RD_{min} sowohl globales Minimum als auch nur ein einzelner Punkt ist. In Abbildung 7.19a sind die Werte von t_{RDmin} der Minima aller Versuche in Minuten mit ihrer relativen Häufigkeit dargestellt. Die Versuchstemperaturen sind farblich gekennzeichnet. Die Werte streuen ungeachtet der Temperatur deutlich. Für einen Großteil der Versuche beträgt t_{RDmin} weniger als 25 Minuten. Es gibt eine weitere

²Die absolute Menge des SiO_2 in der Stichprobe ergibt sich durch Multiplikation des Anteils von SiO_2 , welches in Gramm pro Kilogramm Probenmenge ermittelt wurde, mit der Probenmenge. Ebenso wird die Probenoberfläche A_O durch die Multiplikation der Probenmenge mit dem durch die BET-Methoden ermittelten probensepezifischen Wert in Quadratmeter pro Gramm ermittelt. Somit sind die absolute Menge des SiO_2 und die Oberfläche A_O linear voneinander abhängig und die Korrelation zwischen RD_{min} und diesen Größen identisch.

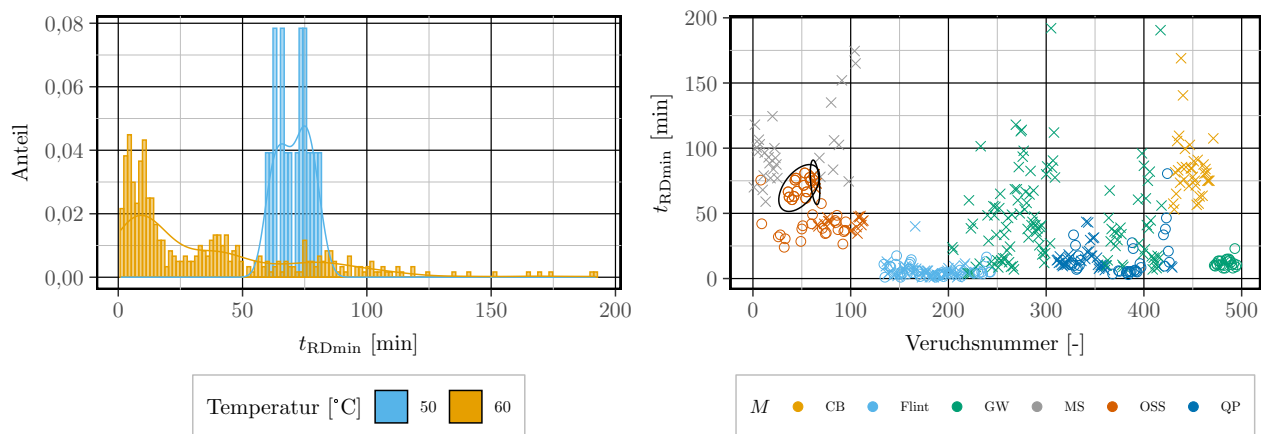
Tabelle 7.16: Ergebnisse der Regressionsanalyse für RD_{\min} nach Gleichung 7.17.

Die Darstellung der Signifikanz erfolgt über die Bewertung des p -Wertes: p : (***) $< 0,001$; (**) $\geq 0,001$; (*) $\geq 0,01$; (·) $\geq 0,05$; () $\geq 0,1$.

Modell RD	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	
Konstante	-56,278	1,751	-32,150	$< 2,2e-16$	(***)
RD_0	0,402	0,020	20,167	$< 2,2e-16$	(***)
C_{SiO_2}	-2,439	0,157	-15,499	$< 2,2e-16$	(***)
S_{CB4000}	-2,507	1,331	-1,884	0,061	(·)
S_{CB6000}	-7,747	0,768	-10,085	$< 2,2e-16$	(***)
S_{CB8000}	-6,628	1,489	-4,452	1,306e-05	(***)
S_{Flint_AD}	-10,003	1,736	-5,763	2,520e-08	(***)
S_{Flint_NB}	-6,523	1,428	-4,569	7,846e-06	(***)
S_{Flint_VB}	-3,408	1,230	-2,771	0,006	(***)
S_{GWHZ}	-29,344	1,330	-22,056	$< 2,2e-16$	(***)
S_{GWWA}	-34,637	1,008	-34,364	$< 2,2e-16$	(***)
S_{MS}	-31,976	1,409	-22,696	$< 2,2e-16$	(***)
S_{OSSH}	-43,973	1,340	-32,815	$< 2,2e-16$	(***)
S_{OSSN}	-15,271	1,192	-12,813	$< 2,2e-16$	(***)
S_{QP1A}	-19,927	0,973	-20,480	$< 2,2e-16$	(***)
S_{QP3LB}	1,317	1,068	1,233	0,219	()
S_{QPJH}	-27,978	1,544	-18,123	$< 2,2e-16$	(***)
$S_{QPV L}$	-47,991	1,005	-47,736	$< 2,2e-16$	(***)
$R^2 = 0,909$; $R^2_{adj.} = 0,9024$		$F(240;17) = 140,8$; p -Wert = 2,2e-06			
B-P: $BP = 45,589$; p -Wert = 0,00		D-W: $DW = 2,171$; p -Wert = 0,672			
S-W: $W = 0,991$; p -Wert = 0,104		VIF: RD_0 : 1,321; C_{SiO_2} : 1,355; S_x : 1,751			

Anhäufung von Daten zwischen 25 und 100 Minuten. Insgesamt kann $t_{RD_{\min}}$ aber auch Werte von bis zu 200 Minuten annehmen. Deren Häufigkeit nimmt allerdings deutlich ab, je größer sie werden.

Eine eindeutige Differenzierung bezüglich der Versuchstemperatur für die Werte von $t_{RD_{\min}}$ ist nicht ersichtlich. Die Verringerung der Versuchstemperatur um 10 °C sollte die Reaktion klar verlangsamen, was in einem deutlich späteren Zeitpunkt des Redoxminimums erkennbar sein müsste. Die Daten der 50 °C-Versuche liegen zwischen 55 und 80 Minuten. Somit sind die Werte von $t_{RD_{\min}}$ der 50 °C-Versuche größer als die überwiegende Mehrheit von $t_{RD_{\min}}$ der Versuche mit 60 °C. Weiterhin liegen sie dennoch innerhalb des zweiten Häufungspunktes von $t_{RD_{\min}}$ der 60 °C-Versuche. Daher scheint die Temperaturveränderung keinen deutlichen Einfluss auf $t_{RD_{\min}}$ und somit auch keine deutliche Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Veränderung des Redoxpotentials zu haben. In Abbildung 7.19b sind jedoch die Werte von $t_{RD_{\min}}$ aller Versuche bezüglich des Materials und der Reaktivität dargestellt. Die Werte der Versuche mit 50 °C sind schwarz umrandet. Es handelt sich ausschließlich um rote Markierungen, also um Opalsandstein, und es ist deutlich zu sehen, dass unterhalb der eingekreisten Daten weitere rote Daten abgebildet sind. Diese entsprechen $t_{RD_{\min}}$ der 60 °C-Versuche des Opalsandsteins. Somit ist $t_{RD_{\min}}$ der 50 °C-Versuche zwar nicht allgemein größer als $t_{RD_{\min}}$ der 60 °C-Versuche, allerdings ist



(a) Relative Häufigkeit von t_{RDmin} aller Versuche in Abhängigkeit der Temperatur.

(b) Verteilung von t_{RDmin} aller Versuche mit Kennzeichnung der 50°C-Versuche.

Abbildung 7.19: Verteilung von t_{RDmin} . Links als Häufigkeitsverteilung und rechts in chronologischer Reihenfolge der Versuche. Das nicht reaktive Material ist mit „○“ gekennzeichnet, das reaktive Material mit „×“.

ein deutlicher Unterschied innerhalb einer Probe ersichtlich.

Des Weiteren ist an den Daten von Opalsandstein zu sehen, dass die Reaktivität keinen Einfluss auf t_{RDmin} ausübt. Die Werte von t_{RDmin} sind trotz unterschiedlicher Reaktivität identisch. Dies ist auch für die anderen Proben in Abbildung 7.19b deutlich zu erkennen. Es ist keine Differenzierung bezüglich der Reaktivität ersichtlich.

In Abbildung 7.19b sind die Versuche chronologisch sortiert und bezüglich der einzelnen Materialien gekennzeichnet. Dies zeigt eine breite Streuung der Daten, auch innerhalb einer Gesteinskörnung. Lediglich für Flint und die nicht reaktive Grauwacke bilden sich durch t_{RDmin} deutliche Häufungspunkte. Anhand der Abbildungen können Unterschiede bezüglich der Materialien für t_{RDmin} vermutet werden. Um weitere Einflüsse t_{RDmin} zu identifizieren, wurde die Korrelation von t_{RDmin} mit allen verfügbaren Charakteristika der Proben berechnet. Da sowohl die Menge als auch die Oberfläche und die Anteile der chemischen Zusammensetzung in der identischen Korrelation resultieren, ist in Tabelle 7.17 lediglich die Oberfläche A_O aufgeführt. Die Berechnung der Korrelation von kategorialen Variablen ist nicht möglich, daher sind in der Tabelle die Reaktivität und der Einfluss der Probe selbst nicht enthalten. Zusätzlich wurde ein weiterer Prädiktor hinzugefügt. Um die Veränderung des Redoxpotentials vom Zeitpunkt $x = 0$ bis zum Zeitpunkt t_{RDmin} einschätzen zu können, wird die Differenz ΔRD eingeführt.

$$\Delta RD = RD_0 - RD_{min} \quad (7.18)$$

Auch ΔRD wird in Beziehung zu t_{RDmin} gesetzt, der Korrelationskoeffizient berechnet und in Tabelle 7.17 aufgeführt.

In Bezug auf die Stärke des Zusammenhanges wurden die individuellen Korrelationskoeffizienten gemäß den in Tabelle 6.12 definierten Zusammenhängen farblich gekennzeichnet. Ein schwacher Zusammenhang wird durch Grün, ein starker Zusammenhang durch Gelb und ein Korrelationskoeffizient über

0,8, der durch Multikollinearität und einen kritischen VIF gekennzeichnet ist, wird in Orange markiert.

Ob ein Zusammenhang zwischen der Dauer, bis das Minimum erreicht wird t_{RDmin} , und dem Wert des Minimums besteht, sollte anhand des Korrelationskoeffizienten dieser beiden Variablen erkennbar sein. Ebenso sollte ein möglicher Zusammenhang zwischen der Reduzierung des Redoxpotentials nach der Probenzugabe ΔRD und t_{RDmin} anhand des Korrelationskoeffizienten ersichtlich sein. Der Korrelationskoeffizient zwischen t_{RDmin} und RD_{min} ergibt nur für QPJH und QPVL einen starken Zusammenhang, während der Korrelationskoeffizient zwischen ΔRD und t_{RDmin} lediglich für QPVL signifikant ist. Folglich sollte kein linearer Zusammenhang zwischen der Dauer bis zum Erreichen des Minimums und dem Minimum selbst, oder der Differenz des Redoxpotentials bestehen. Dies wird durch grafische Voruntersuchungen bestätigt. Trotz ähnlich großer Werte sowohl für RD_{min} als auch ΔRD sind eine breite Streuung für t_{RDmin} und keinerlei Häufungspunkte ersichtlich.

Auch der Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt des Minimums und der Oberfläche oder der chemischen Zusammensetzung ist überwiegend schwach. Nur für CB6000 und QP1A ergibt der Korrelationskoeffizient einen starken linearen Zusammenhang. Folglich gibt es weder einen signifikanten Effekt der Materialeigenschaften noch der Werte des Redoxpotentials auf t_{RDmin} . Somit kann die Dauer bis zum Erreichen des Minimums nicht mit dem Minimum selbst, der Veränderung des Redoxpotentials und auch nicht der elementaren Zusammensetzung in Relation gesetzt werden.

Tabelle 7.17: Ausgewählte Korrelationskoeffizienten mit t_{RDmin} und v_{RD} .

	t_{RDmin}				v_{RD}			
	RD_0	RD_{min}	ΔRD	A_O	RD_0	RD_{min}	ΔRD	A_O
CB3000	-0,332	-0,484	-0,015	NA	0,669	0,640	0,513	NA
CB4000	0,268	0,081	0,528	-0,006	0,650	0,647	0,500	-0,211
CB6000	-0,531	-0,660	-0,338	0,951	0,898	0,749	0,856	-0,849
CB8000	0,142	0,526	-0,378	-0,493	0,447	-0,031	0,830	0,466
Flint_AD	-0,362	-0,054	-0,488	-0,497	0,260	-0,192	0,588	0,637
Flint_NB	0,084	0,215	-0,171	-0,510	-0,039	-0,413	0,516	0,578
Flint_VB	0,491	0,430	0,302	-0,681	-0,017	-0,247	0,192	0,670
GWGT	0,230	-0,160	0,345	0,513	-0,069	0,167	-0,243	-0,191
GWHZ	0,032	-0,237	0,179	0,205	0,532	0,167	0,526	-0,118
GWOS	0,124	-0,248	0,301	0,245	-0,212	0,314	-0,416	-0,046
GWWA	0,067	0,718	-0,445	-0,549	0,344	-0,536	0,760	0,695
MS	0,086	-0,449	0,494	0,535	0,166	-0,676	0,763	-0,042
OSSH	0,177	0,301	-0,018	-0,309	0,682	-0,476	0,931	-0,108
OSSN	0,044	0,301	-0,162	-0,329	0,535	-0,323	0,839	0,473
QP1A	-0,063	0,502	-0,406	-0,851	0,450	-0,417	0,817	0,745
QP3LB	-0,447	0,016	-0,592	-0,538	0,863	0,290	0,953	0,590
QPJH	0,680	0,644	0,499	-0,571	-0,190	-0,306	0,010	0,656
QPVL	-0,162	-0,904	0,811	0,349	0,679	0,266	0,009	0,295

Des Weiteren wird aus der Veränderung des Redoxpotentials ΔRD nach der Probenzugabe und t_{RDmin} die Veränderungsgeschwindigkeit des Redoxpotentials v_{RD} berechnet.

$$v_{RD} = \frac{\Delta RD}{t_{RDmin}} \quad (7.19)$$

Auch diese Größe wurde hinsichtlich des Materials und des Redoxpotentials untersucht. Die relevanten Korrelationskoeffizienten sind ebenfalls in Tabelle 7.17 aufgeführt. Es ist allerdings keine deutliche Korrelation zwischen v_{RD} und den Werten des Redoxpotentials oder den Materialeigenschaften ersichtlich. Keine Variable zeigt eine durchgehend hohe Korrelation von über 0,6 und somit einen starken Zusammenhang, der als Grundlage für eine Modellierung dienen könnte. In Voruntersuchungen wurde auch eine nichtlineare Beziehung zwischen A_O und v_{RD} untersucht, jedoch mussten sowohl ein exponentieller als auch ein logarithmischer Zusammenhang ausgeschlossen werden.

Als Einflussfaktor auf v_{RD} sollte allerdings nicht nur die Oberfläche der Probe berücksichtigt werden, sondern auch die Verfügbarkeit der Partikel. Unter der Verfügbarkeit der Partikel wird verstanden, ob die Oberfläche des Festkörpers von den Reaktanden in der umgebenden Lösung erreicht werden kann. Die Umgebungslösung sind 1 Liter destilliertes Wasser mit 1 mol Kaliumhydroxid. Die maximale Probenmasse beträgt 12 g. Unter der stark vereinfachten Annahme, dass die Probe ausschließlich aus Siliciumdioxid besteht, würde dies 0,2 mol entsprechen. Also selbst unter der Annahme, dass das Material ausschließlich aus Siliciumdioxid besteht und dem Versuch in molekularer Form hinzugefügt würde, kämen auf jedes Molekül Siliciumdioxid fünf Kaliumionen, was eine ausreichende Verfügbarkeit gewährleisten sollte. Zudem sind dies stark vereinfachte Annahmen, durch die das Verhältnis zwischen den Reaktionspartnern maximal schlecht dargestellt wird.

Darüber hinaus ergibt die BET zwar die gesamte Oberfläche der Probe in Abhängigkeit von der Masse. Allerdings kann die Größe der einzelnen Partikel die Reaktionsgeschwindigkeit durchaus beeinflussen. Setzt sich diese Oberfläche aus Partikeln mit einem vergleichsweise kleinen Radius zusammen, kann dies zu einer schnelleren Gesamtreaktion führen, als wenn größere und somit auch weniger Partikel vorhanden sind. Kleinere Partikel implizieren insgesamt mehr gleichzeitig ablaufende Reaktionen und somit das schneller Erreichen eines Gleichgewichtszustandes. Dies wurde berücksichtigt durch die Quantile der Korngrößenverteilung D_{10} , D_{50} und D_{90} , die für jede Probe im Abschnitt 6.4 aufgeführt sind. Allerdings zeigte sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen v_{RD} mit den drei Kennwerten der Korngrößenverteilung bei der Gegenüberstellung.

Die Werte für v_{RD} in mV min^{-1} der einzelnen Versuche der unterschiedlichen Materialien und Reaktivität sind in Abbildung 7.20 dargestellt.

In der Abbildung ist zu sehen, dass die Materialien, die überwiegend ausschließlich aus Siliciumdioxid bestehen, zu einer geringen Veränderungsgeschwindigkeit des Redoxpotentials führen. Dies gilt für Opalsandstein, Cristobalit und Mikrosilika. Die Werte für v_{RD} der Grauwacken und der Quarzporphyre liegen zwischen 0 und 10 mV min^{-1} und für Flint ist eine starke Streuung bis zu 60 mV min^{-1} ersichtlich. Es ist keine deutliche Differenzierung bezüglich des Materials oder der Reaktivität erkennbar.

Somit ergibt die zeitliche Untersuchung von RD_{min} , dass weder anhand des Zeitpunktes des Minimums

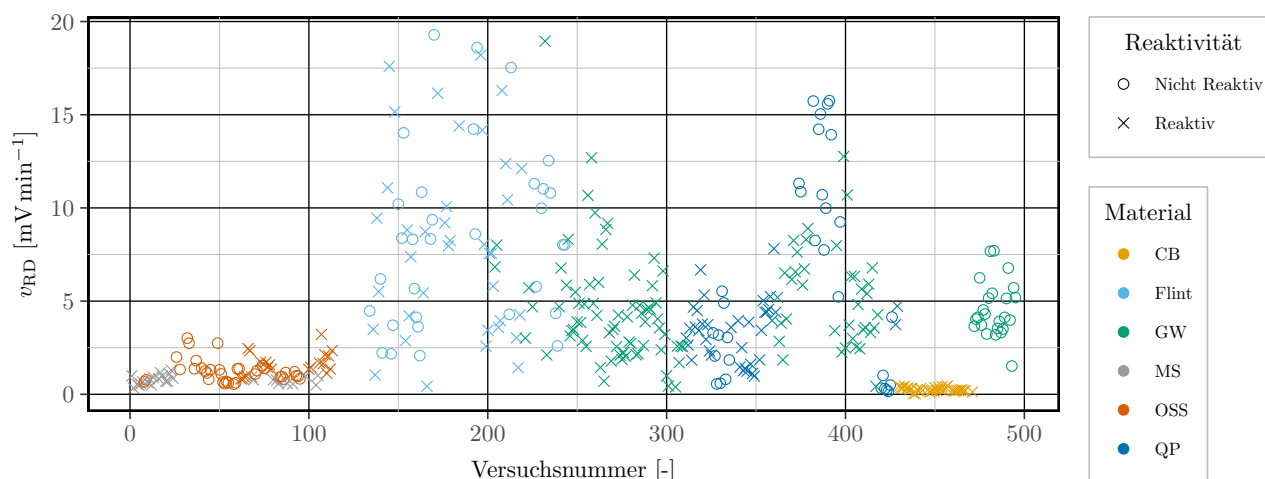


Abbildung 7.20: Die Geschwindigkeit der Veränderung des Redoxpotentials v_{RD} der einzelnen Versuche.

noch an der Geschwindigkeit der Veränderung des Redoxpotentials v_{RD} Rückschlüsse auf das Material, die spezifischen Materialeigenschaften, die dem Versuch zugeführte Oberfläche oder die Reaktivität gezogen werden können. Des Weiteren scheint RD_{min} spezifisch für eine bestimmte Probe zu sein und zudem geringfügig von der Konzentration des Siliciumdioxids beeinflusst zu werden. Auch für diesen Wert ist kein Zusammenhang mit der Reaktivität ersichtlich. Somit ist das Redoxpotential nicht geeignet für die Identifikation der Reaktivität von Materialien. Es sollte dennoch im Versuchsaufbau enthalten bleiben, da anhand der Verringerung der Werte der Probenzugabezeitpunkt rückwirkend für den gesamten Versuch exakt ermittelt werden kann.

7.3 Der pH-Wert

7.3.1 pH-Wert verändernde Prozesse

Die Veränderung des pH-Wertes der Lösung resultiert aus der Veränderung der Aktivität α der Wasserstoffionen, wie in Abschnitt 6.2.1 ausführlich erläutert. In ausreichend verdünnten Lösungen, deren Konzentration geringer als 10^{-3} bis $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ist [220] oder zur vereinfachten Darstellung der Prozesse kann die Aktivität, wie in Gleichung 6.2, mit der Konzentration der Ionen gleichgesetzt werden. Eine ausreichend verdünnte Lösung ist jedoch durch den Versuchsaufbau allein durch die 1 molare Kaliumhydroxidlösung nicht gegeben. Zur Vereinfachung wird der pH-Wert allerdings mit dem negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration der Hydronium-Ionen gleichgesetzt. So können aus den Veränderungen des pH-Wertes direkt Rückschlüsse auf die Veränderung der Konzentration der Hydroxidionen gezogen werden und daraus wiederum Rückschlüsse auf Veränderungen der Kieselsäure-Spezies.

Auch für die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion des Festkörpers mit der umgebenden Flüssigkeit nach Gleichung 4.8 ist theoretisch der Aktivitätskoeffizient zu berücksichtigen. Dessen

Ermittlung müsste jedoch für jede einzelne Stichprobe erfolgen. Doch da allein aus der Annahme, dass aus der Veränderung des pH-Wertes die einzelnen Reaktionen des Festkörpers und der gelösten Kieselsäure-Spezies benannt und quantifiziert werden können, eine starke Vereinfachung resultiert, wird auf die Berücksichtigung dieses Aktivitätskoeffizienten ebenso verzichtet.

Die weiteren Einflussfaktoren auf das Lösungsgleichgewicht eines silikatischen Festkörpers wurden in Abschnitt 4.2.3 erläutert. Zusammenfassend ist zu wiederholen, dass die Löslichkeit der silikatischen Festkörper von den im Feststoff enthaltenen Mineralen bestimmt wird, wie in Tabelle 4.3 deutlich dargestellt wird. Zudem wirkt eine höhere Umgebungstemperatur positiv auf das Lösungsgleichgewicht, wie aus Tabelle 4.5 ersichtlich ist.

In den vorliegenden Versuchen werden maximal 12 g und mindestens 3 g Material einer Probe in einen Liter Kaliumhydroxidlösung gegeben. Dies entspricht unter der vereinfachten Annahme, dass die Probe ausschließlich aus SiO_2 besteht und dessen molare Masse $60,08 \text{ g mol}^{-1}$ beträgt, bei 12 g Material einer Konzentration von $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ beziehungsweise $0,05 \text{ mol l}^{-1}$. In Abbildung 4.11 sind die Lösungskonzentrationen von amorphem SiO_2 und Quarz, einem nicht reaktiven Material, in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Die Lösungskonzentration von amorphem SiO_2 beträgt demnach ungefähr 5000 ppm SiO_2 bei einem pH-Wert von über 10 [3]. Dies entspricht $0,083 \text{ mol l}^{-1}$. Die Lösungskonzentration von Quarz hingegen beträgt beim identischen pH-Wert 500 ppm, also $0,0083 \text{ mol l}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonzentration von Quarz ist demnach um eine Zehnerpotenz geringer als die von amorphem Siliciumdioxid. In der Abbildung 4.12b ist die Gleichgewichtskonzentration einer gläsernen, also amorphen SiO_2 -Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes bei 25°C dargestellt. Es wird in der Abbildung differenziert in die Konzentrationen der neutralen Monokieselsäure, deren Anion und deren Dianion [134]. Die gesamte Löslichkeit, ermittelt durch die Addition der neutralen, einfach und zweifach negativ geladenen Monokieselsäure bei einem pH-Wert von 12, beträgt $0,8 \text{ mol l}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonzentration der neutralen Monokieselsäure ist dennoch ungeachtet des pH-Wertes $0,001 \text{ mol l}^{-1}$. Für das Anion und Dianion steigen die Gleichgewichtskonzentrationen mit zunehmendem pH-Wert und liegen bei einem pH-Wert von 12 bei ungefähr $0,5$ und $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Analog zu dem Verhältnis zwischen Quarz und amorphem Siliciumdioxid in Abbildung 4.11 sollte die Gleichgewichtskonzentration von Quarz um eine Zehnerpotenz geringer sein.

Für die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration der Proben während des Lösungsversuchs wird vereinfacht angenommen, dass diese ausschließlich aus SiO_2 bestehen. Somit beträgt die Konzentration des maximal dem Versuch zugeführten Siliciumdioxids $0,2 \text{ mol l}^{-1}$. Die tatsächliche Menge ist jedoch geringer. Des Weiteren sind die Werte aus den Abbildungen 4.11 und 4.12b für eine Temperatur von 25°C angegeben. In Bezug auf den durchgeführten Versuch wären sie demnach größer, da die Versuchstemperatur 60°C beträgt und die Löslichkeit mit der Temperatur steigt. Somit wird selbst unter der Annahme, dass die gesamte Probe aus amorphem Siliciumdioxid besteht, aufgrund der Menge des zugegebenen Materials die summierte Gleichgewichtskonzentration von $0,8 \text{ mol l}^{-1}$ aller Kieselsäure-Spezies nicht erreicht. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass obwohl die Konzentration im gesamten Versuchsbehälter unterhalb der Gleichgewichtskonzentration liegt, diese lokal durch Anhäufung von Material deutlich überschritten wird. Demnach muss im Folgenden auch die Polymerisation von SiO_2 für die Veränderung des pH-Wertes berücksichtigt werden. Die Reaktionen, die während der

Auflösung eines silikatischen Festkörpers ablaufen, wurden in Abschnitt 4.2.2 erläutert, und die Reaktionen, die nahe des Lösungsgleichgewichtes von SiO_2 stattfinden, in Abschnitt 4.3.1.

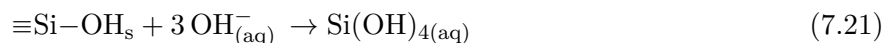
Zu einer Verringerung des pH-Wertes, also zu einer Abnahme der Konzentration von Hydroxidionen in der Lösung führt die Deprotonierung der Silanolgruppen auf der Oberfläche des Festkörpers nach Gleichung 7.20.



Nach Berechnungen in [110] liegen in Wasser bei 25 °C mit $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ NaCl über 30 % der Silanolgruppen deprotoniert mit einem angelagerten Natrium-Ion vor, weniger als 10 % als einfache deprotonierte Gruppen und der restliche Anteil sind neutrale Silanolgruppen, siehe Abbildung 4.5 in Abschnitt 4.2.1. Der pK_O -Wert der Oberfläche beträgt nach DOVE für die neutrale Silanolendung $\text{pK}_\text{O} = 10^{-6,8}$ und für die deprotonierte Endung mit einem Natriumion als Ladungsausgleich $\text{pK}_\text{O} = 10^{-7,1}$ [100]. Relevant ist, dass der Versuchsaufbau dieser Arbeit kein Natriumchlorid enthält, allerdings wird 1 mol l^{-1} Kaliumhydroxid in Lösung gebracht und somit 1 mol l^{-1} ebenso einwertige Kaliumionen.

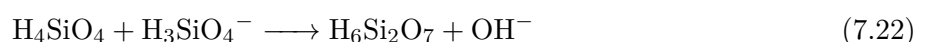
Die Reaktion in Gleichung 7.20 entspricht auch der Deprotonierung der bereits gelösten Kieselsäure-Spezies. Durch diese Reaktion werden ebenfalls Hydroxidionen aus der Lösung verbraucht. Die pK_S -Werte der verschiedenen Monokieselsäure-Spezies sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Anhand dieser Werte und der Abbildung 4.12a wird deutlich, dass überwiegend das Anion und das Dianion bei einem pH-Wert über 12 vorliegen.

Des Weiteren wird die Festkörperstruktur durch das Aufbrechen der Siloxanbindung unter Verbrauch von Hydroxidionen gelöst. Dieser Vorgang kann den pH-Wert reduzieren. Die Freisetzung eines $\text{Q}_3\text{-SiO}_4$ -Tetraeders als Monokieselsäure in die Umgebungslösung erfordert daher drei Hydroxidionen, wie aus Gleichung 7.21 zu sehen ist.



Diese Reaktion verläuft theoretisch bis das Lösungsgleichgewicht des Siliciumdioxids in der Lösung erreicht ist. Des Weiteren kann die Lösung von Monokieselsäure-Spezies aus dem Festkörper auch durch H_2O -Moleküle erfolgen. Diese Reaktion verläuft ohne Veränderung der Hydroxidionenkonzentration in der Lösung und unabhängig davon, ob eine deprotonierte oder neutrale Silanolgruppe am Festkörper vorliegt [100, 114].

Reaktionen, die hingegen in der Freisetzung von Hydroxidionen resultieren und so deren Konzentration in der Lösung erhöhen, sind die Polymerisationen diverser Kieselsäure-Spezies. In Gleichung 7.22 wird die Polymerisation exemplarisch anhand von zwei Monokieselsäuren dargestellt. Die Reaktion kann aber ebenso zwischen einer Monokieselsäure und dem Festkörper, sowie zwischen höherwertigen Kieselsäure-Spezies stattfinden.



Die Polymerisation von Kieselsäure-Spezies und deren Komplexität wurden in Abschnitt 4.3.1 und 5.4 ausführlich diskutiert. In Abbildung 5.9 ist die Verteilung der Kieselsäure-Spezies in Abhängigkeit des

pH-Wertes bei 25 °C dargestellt. Demnach liegen bei einem pH-Wert über 12 und bereits einer Konzentration von $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ des SiO_2 , neben dem Anion und Dianion der Kieselsäure auch Polymere aus vier SiO_4 -Tetraedern vor [123]. Des Weiteren ergeben die Ergebnisse aus Kapitel 5.4, dass auch eine Wiederanlagerung der gelösten Monokieselsäure an den Festkörper, also eine heterogene Keimbildung nach dem Reaktionsschema aus Gleichung 7.22 möglich ist. Zudem lagern die Kaliumkationen aus der Lösung an die negativen Silanolendungen zum Ladungsausgleich an.

Somit ergeben die Auflösung des Festkörpers und die Deprotonierung eine Verringerung der Hydroxidionenkonzentration und somit auch eine Verringerung des pH-Wertes, während die Polymerisation und Wiederanlagerung an den Festkörper der gelösten Kieselsäure-Spezies zu einem Anstieg sowohl der Konzentration der Hydroxidionen als auch des pH-Wertes führen.

Die Sichtung der Daten ergab, dass der pH-Wert von den drei gemessenen Parameter die stärkste Störanfälligkeit aufweist. Ein Drittel der Versuche (140 von 424) musste aufgrund starken Rauschens und nicht plausibler signifikanter Schwankungen nachträglich aussortiert werden. Dies betraf sowohl alle Materialien als auch alle Probenmengen. Somit sind die aussortierten Verläufe kein Merkmal einer spezifischen Stichprobe. Ebenso existiert im Gegensatz zu den anderen beiden Parametern kein einheitlicher charakteristischer Verlauf des pH-Wertes nach der Probenzugabe in Bezug auf die verschiedenen Stichproben. Für die elektrische Leitfähigkeit und auch das Redoxpotential sind diese deutlich erkenn- und beschreibbar, für den pH-Wert hingegen nicht. Vielmehr ist die Veränderung des pH-Wertes durch die Probenzugabe in Hinblick auf das zugefügte Material zu unterscheiden. Eine Zugabe des nicht reaktiven Materials Quarzmehl führt nicht zu einer Veränderung des pH-Wertes, die Zugabe von reinem Cristobalit, also ausschließlich reaktivem Material, allerdings ebenso wenig. In Abbildung 7.21 ist der Verlauf des pH-Wertes von Cristobalit dargestellt. Der konstante Verlauf des pH-Wertes der Versuche mit Quarzmehl wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die ausbleibende Veränderung des pH-Wertes während des Versuchs mit Cristobalit ist jedoch deutlich erkennbar. Diese Beobachtung tritt jedoch nicht nur bei diesen, sondern auch bei einigen anderen Materialien auf. Es sind allerdings stets nicht alle Versuche mit der gleichen Probenmenge betroffen, sondern nur vereinzelte. Insgesamt ist bei 35 Versuchen keine Veränderung des pH-Wertes zu beobachten. Davon sind 19 Versuche Cristobalit zuzuordnen und die restlichen allen Flinten, GWOS, GWWA, GWGT und QP3LB. Die Veränderung des pH-Wertes von 3 g Flint_NB wurde für drei Versuche diesem Verlauf zugeordnet, weitere drei Versuche einem anderen Verlauf und die verbliebenen drei Versuche wurden wegen nicht plausibler Werte aussortiert. Somit ist nicht eindeutig festzustellen, welcher Verlauf des pH-Wertes tatsächlich für diese Versuchsbedingungen anzunehmen ist. Für alle anderen Versuche, bei denen keine Veränderung des pH-Wertes zu beobachten ist, tritt diese Beobachtung höchstens zwei Mal für die gleiche Probenmenge auf. Jedoch können diese Probenmengen auch zu anderen Verlaufsformen des pH-Wertes führen. Daher kann ein während des Versuchs konstanter pH-Wert dieser Proben auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein.

Ein konstanter pH-Wertes impliziert jedoch nicht, dass keine Reaktion stattfindet, sondern dass sich lediglich die Konzentration der Hydronium-Ionen beziehungsweise der Hydroxidionen nicht verändert. Dies ist gegeben, wenn Reaktionen, die Hydroxidionen verbrauchen, im gleichen Maße wie Reaktionen,

die Hydroxidionen freisetzen, stattfinden, und dies zusätzlich unmittelbar nacheinander oder sogar simultan. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass bei den Versuchen mit Quarzmehl keine Reaktionen auftreten, die den pH-Wert signifikant verändern. Im Gegensatz dazu ist es wahrscheinlicher, dass die Reaktionen bei den Versuchen mit Cristobalit zu einem Ausgleich der freigesetzten und verbrauchten Hydroxidionen führen. Die Lösung des silikatischen Festkörpers erfolgt also im gleichen Maße wie die Anlagerung und Polymerisation.

Der am häufigsten auftretende Verlauf des pH-Wertes nach der Zugabe des Materials ist ebenfalls in Abbildung 7.21 anhand je eines Versuchs mit Flint_AD und GWHZ dargestellt. Diese Art des Verlaufs kann ungeachtet der Materialien, Probenmenge und Reaktivität beobachtet werden und wird im Folgenden mit Variante 1 bezeichnet. Der Verlauf der Variante 1 ist bei 190, der noch verbliebenen 282 Versuche, also bei 67% zu beobachten. Der pH-Wert sinkt nach der Probenzugabe auf ein Minimum und steigt dann wieder, bis ein nahezu konstanter Wert erreicht wird. Der Anstieg kann sowohl auf das Ausgangsniveau zurückführen, aber auch weniger hoch oder höher sein. Der Wert zum Zeitpunkt $t = 0$ wird mit pH_0 bezeichnet, das Minimum mit pH_{\min} und der nahezu konstante Wert nach dem Minimum mit pH_1 . Das Minimum ist jedoch, anders als beim Redoxpotential kein eindeutiger Wert, sondern vielmehr ein Bereich. In diesem steigt der pH-Wert mehrmals erneut um ein bis zwei Nachkommastellen an und sinkt wieder auf das Niveau von pH_{\min} zurück, bis er schließlich deutlich steigt und pH_1 erreicht. Der Betrag von pH_{\min} entspricht somit durchaus einem auch in den meisten Verläufen globalem Minimum, der Zeitpunkt $t_{pH_{\min}}$ hingegen ist weniger eindeutig.

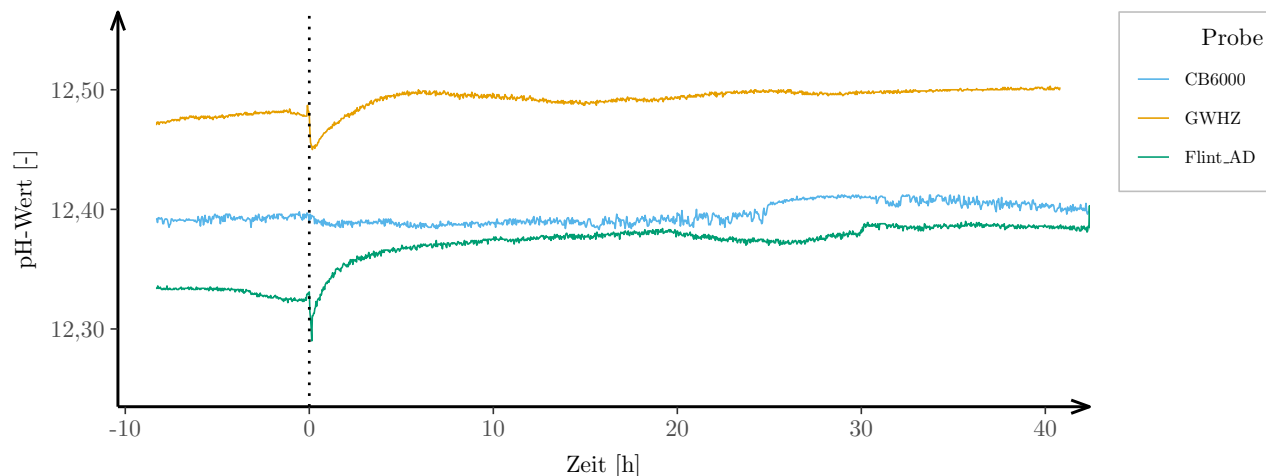


Abbildung 7.21: Verschiedene Verläufe des pH-Wertes von 2 g CB6000, 12 g Flint_AD und 5 g GWHZ alle bei 60 °C.

Eine Verringerung des pH-Wertes impliziert, dass durch die Reaktionen zunächst mehr Hydroxidionen freigesetzt, als verbraucht werden. Dies geschieht durch die Deprotonierung der Silanolgruppen, die Lösung der Siloxanbindungen und auch durch die Deprotonierung verschiedener Kieselsäure-Spezies. Da die Verringerung des pH-Wertes jedoch unmittelbar nach der Probenzugabe erfolgt, ist von einer Deprotonierung von gelösten Kieselsäure-Spezies zunächst abzusehen. Diese müssen schließlich erst aus dem Festkörper gelöst werden. Die Verringerung des pH-Wertes wird also hauptsächlich aus der

Deprotonierung der Oberfläche und der Lösung der Siloxanbindungen resultieren.

Die Reaktionen, die erneut Hydroxidionen freisetzen, also die Anlagerung der Monokieselsäure an den Festkörper und auch deren Polymerisation, finden zunächst in geringerem Maße statt. Somit ist der Verbrauch der Hydroxidionen bis zum Minimum des pH-Wertes dominierend. Danach werden mehr Hydroxidionen freigesetzt als verbraucht werden und der pH-Wert steigt. Bis zum Ende des Versuchs bleibt der pH-Wert schließlich konstant. Demnach gleichen sich die in Lösung gehenden Hydroxidionen mit denen, die in Reaktionen eingebunden werden, aus.

Der Wert von pH_{\min} hängt also vom Verhältnis der Reaktionen ab, die Hydroxidionen verbrauchen und freisetzen. Allerdings ist aus dem Verlauf des pH-Wertes weder ersichtlich, welche der möglichen Reaktionen maßgeblich sind, noch wie viele Hydroxidionen tatsächlich verbraucht und freigesetzt werden, und auch nicht, wie das Verhältnis der verschiedenen Reaktionen zueinander ist. Ein Anstieg des pH-Wertes kann also aus den folgenden Relationen der Reaktionen zueinander resultieren. Bei gleichbleibendem Verbrauch der Hydroxidionen kann deren Freisetzung ansteigen, bei gleichbleibender Freisetzung kann deren Verbrauch geringer werden oder aber sowohl der Verbrauch der Hydroxidionen nimmt ab als auch die Freisetzung zu. Bezogen auf den Festkörper und die Kieselsäure-Spezies bedeutet das zum einen, dass bei konstanter Lösung des Festkörpers und Deprotonierung der Silanolgruppen erst ab einer gewissen Konzentration gelöster Monokieselsäure die Polymerisation einsetzt und dadurch mehr Hydroxidionen verbraucht als freigesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Wiederanlagerung der gelösten Monokieselsäure an dem Festkörper verhindert, dass weitere Siloxanbindungen gelöst werden. Dadurch könnten die Reaktionen, die den pH-Wert reduzieren, verringert oder vollständig blockiert werden. Die Lösung und Wiederanlagerung einer Monokieselsäure-Spezies würden jedoch simultan stattfinden. Eine signifikante Verringerung des pH-Wertes wäre daher nicht zu beobachten. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die Feinstkornanteile der Gesteinskörnung beim Kontakt mit der Lauge mit den Hydroxidionen reagieren und zunächst zu einer Verringerung des pH-Wertes führen. Die gelöste Monokieselsäure lagert dann als amorphe Schicht an die größeren Partikel an, was in einem Anstieg des pH-Wertes resultiert. Im weiteren Verlauf ist der pH-Wert konstant, da sich die Ablösung von einzelnen Monokieselsäure-Spezies aus der amorphen Schicht mit der Wiederanlagerung aus der Lösung ausgleichen. Von einer vollständigen Stagnation aller Reaktionen, die in einem konstanten pH-Wert resultiert, ist nicht auszugehen. Alle diese Möglichkeiten sind jedoch Arbeitshypothesen und können anhand des pH-Wertes nicht bestätigt werden. Sowohl die Bildung der amorphen Schicht durch die Feinstkornanteile, als auch die später einsetzende Polymerisation können durch die Literatur gestützt werden. Eine Modellierung dieser gegenläufigen Prozesse wird in Abschnitt 7.3.3 vorgestellt.

Dem Verlauf der Variante 1 können auch Stichproben mit Mikrosilika und den beiden Opalsandsteinen zugeordnet werden. Insgesamt nimmt der pH-Wert dieser Materialien jedoch eine Sonderstellung ein. Die fünf verschiedenen beobachteten Verläufe dieser drei Materialien sind in Abbildung 7.22 zu sehen. Neben dem Verlauf der Variante 1 zeigt sich für diese Materialien während des Anstiegs des pH-Wertes nach dem Minimum ein Wendepunkt, wie in Variante 2 zu erkennen ist.

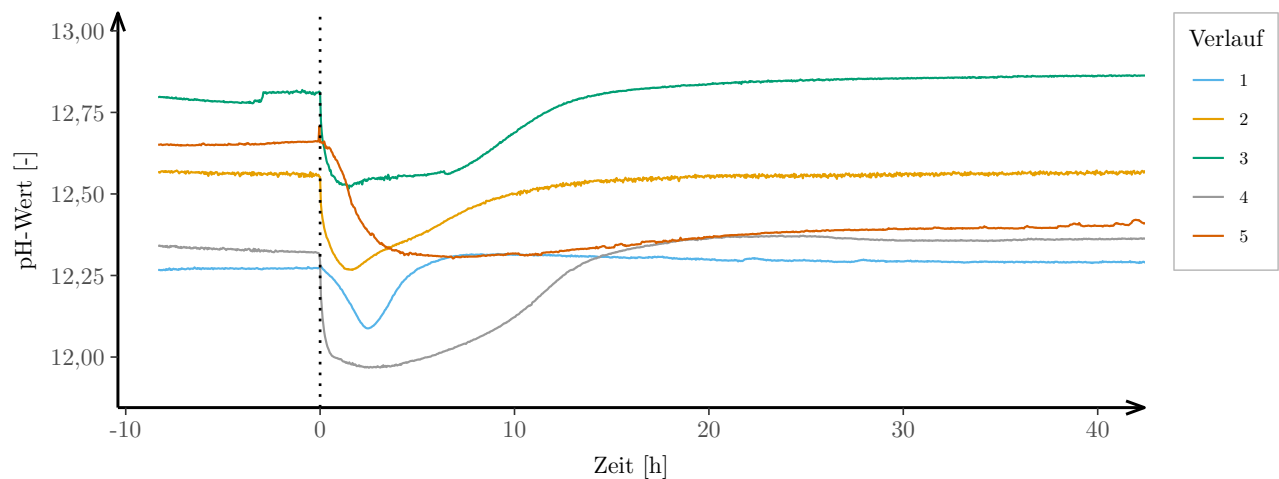


Abbildung 7.22: Verschiedene Varianten der Verläufe des pH-Wertes von Mikrosilika und Opalsandstein. (1): 3 g MS 60 °C; (2): 10 g OSSN 50 °C; (3): 10 g OSSH 50 °C; (4): 10 g OSSN 60 °C; (5): 10 g MS 60 °C .

Aus diesem bildet sich für den Verlauf des pH-Wertes nach Variante 3 ein deutlich sichtbares Plateau mit konstantem Wert, bis der pH-Wert weiter ansteigt. Der Wendepunkt und das Plateau entstehen, weil vorübergehend die gleiche Anzahl an Hydroxidionen verbraucht, wie durch die Reaktionen freigesetzt wird. Danach überwiegt zunächst die Anzahl der frei werdenden Hydroxidionen und der pH-Wert steigt. Allerdings wird auch in dieser Variante bis zum Ende der Versuchsaufzeichnung ein konstanter pH-Wert erreicht. Somit gleicht sich die Menge der verbrauchten und der freigesetzten Hydroxidionen wieder aus. In Variante 4 sind weder ein Wendepunkt noch ein Plateau erkennbar. Der pH-Wert steigt allerdings weitaus weniger steil an im Vergleich zu Variante 1. Im Verlauf von Variante 5 ist der Anstieg nach dem Minimum noch deutlich weniger steil. Der Wert pH_1 auf Höhe des Ausgangswertes wird bis zum Ende der Aufzeichnungen nach knapp 40 Stunden nicht mehr erreicht. In dieser Abbildung ist auch deutlich zu erkennen, dass zwar der Wert von pH_{\min} eindeutig ist, jedoch nicht dessen Zeitpunkt, da vielmehr minimale Bereiche anstatt eines einzelnen minimalen Punktes vorliegen.

Die Verteilung der einzelnen Stichproben von Mikrosilika und den beiden Opalsandsteinen in Bezug auf die fünf Varianten des Verlaufs ist in absoluten Häufigkeiten in Abbildung 7.23 als Balkendiagramm dargestellt. Die Varianten der Verläufe können nicht eindeutig einer Stichprobe zugeordnet werden. Somit entspricht die Veränderung des pH-Wertes in den verschiedenen Versuchen mit 10 g Mikrosilika den Varianten 3, 4 und auch 5, wobei jedoch die Variante 5 dominiert. Auch für andere Stichproben kann trotz identischer Probenmenge, die Veränderung des pH-Wertes verschiedenen Verlaufsvarianten zugeordnet werden.

Des Weiteren ist keine klare Regelmäßigkeit zwischen der Größe der Probenmenge und der Ausprägung des Plateaus feststellbar. Die Veränderung des pH-Wertes nach Variante 2, mit nur einem Wendepunkt im Anstieg nach dem Minimum, tritt sowohl bei den Probenmengen von 5, 10 und auch 12 g als auch bei den Versuchen mit 50 °C und 60 °C für beide Opalsandsteine auf. Insgesamt zeigen 14 von 284 Versuchen diesen Verlauf. Die Variante 3 des Verlaufs mit ausgeprägtem Plateau resultiert weder aus einer geringeren noch aus einer größeren Probenmenge. Die Veränderung des pH-Wertes der Versu-

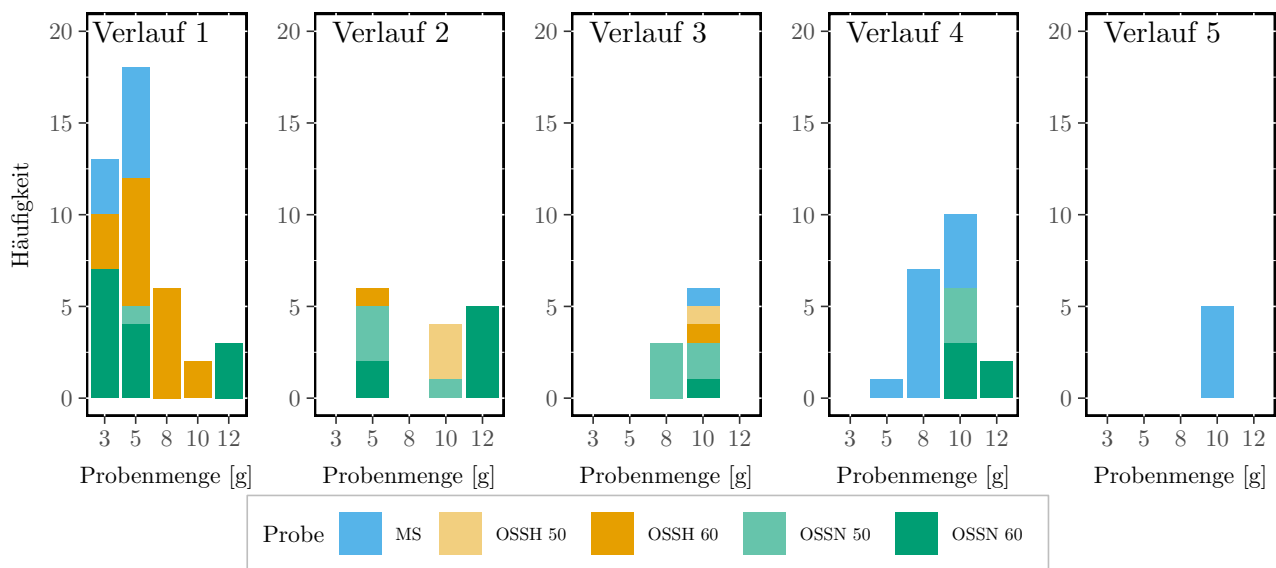


Abbildung 7.23: Verteilung der Stichproben in Bezug auf die verschiedenen Verläufe 1 bis 5 aus Abbildung 7.22.

che mit 8 und 10 g Probenmenge ist dieser Verlaufsvariante zuzuordnen. Wieder sind Versuche beider Temperaturen vertreten. Zusätzlich ergibt auch ein Versuch mit 10 g Mikrosilika diese Veränderung des pH-Wertes. Allerdings liegt diese Verlaufsform allgemein nur in 9 der 284 Versuche vor. Die Verlaufsvariante 4 ist ausschließlich bei Versuchen mit Mikrosilika und OSSN, also dem weniger reaktiven Opalsandstein, für die Probenmengen 5, 8, 10 und 12 g in insgesamt 20 Versuchen zu beobachten. Der Verlauf der Variante 5 liegt lediglich bei 5 der 10 g Versuchen mit Mikrosilika vor. Es besteht also kein Zusammenhang zwischen den Verlaufsformen 1 bis 5 und der Probenmenge, der Versuchstemperatur, der Reaktivität, dem Material und auch nicht der dem Versuch zugeführten Oberfläche der verschiedenen Versuche.

Bemerkenswert ist jedoch, dass gerade die Probenoberfläche für diese drei Materialien im Vergleich zu allen anderen Materialien deutlich größer ist. Somit kann postuliert werden, dass erst ab einer bestimmten Probenoberfläche Reaktionen des Probenmaterials relevant werden, die den Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum signifikant beeinflussen. In Bezug auf Opalsandstein ist eine Veränderung des Verlaufs mit steigender Probenoberfläche auch in Bezug auf die Häufigkeiten der einzelnen Verlaufsvarianten zu beobachten. Die Veränderung des pH-Wertes der Versuche mit OSSH, dem Material mit der geringeren Oberfläche pro Gramm, kann für die Probenmengen 3 g bis 8 g und in zwei Fällen auch für die Probe mit 10 g der Variante 1 zugeordnet werden. Eine Veränderung des pH-Wertes nach Verlauf 2 ist allerdings nur für die 10 g Probe bei 50 °C ersichtlich. Die Verläufe des pH-Wertes von OSSN, welcher eine vergleichsweise größere Oberfläche pro Masse hat, sind zusätzlich auch in den Varianten 3 und 4 vertreten. Die Vermutung, dass die Signifikanz einer Reaktion, die das erneute Ansteigen des pH-Wertes nach dem Minimum beeinflusst, mit steigender Probenoberfläche im Versuchsbehälter steigt, ist zwar für Opalsandstein zu beobachten, die Einbeziehung von Mikrosilika widerlegt jedoch diese Theorie. Die Probenoberfläche ist gemäß Herstellerangaben, ermittelt mit der

BET-Methode, geringer als die Oberfläche der beiden Opalsandsteine. Der Theorie folgend sollte für den Verlauf des pH-Wertes der Versuche mit Mikrosilika lediglich Variante 1 vorliegen, es wurde jedoch überwiegend Verlauf 4 und zudem in fünf Versuchen auch Verlauf 5 identifiziert. Somit ist eine Regelmäßigkeit, die nur die dem Versuch zugeführte Oberfläche berücksichtigt, für alle drei Materialien nicht vorhanden.

Da die Änderung des pH-Wertes unter anderem aus der Deprotonierung der Oberflächengruppen und sowohl aus der Lösung als auch der Wiederanlagerung an die Oberfläche resultiert, sollte zudem die Größe der einzelnen Partikel zur Erläuterung der Verlaufsvarianten berücksichtigt werden.

Die Größen aller drei maßgeblichen Durchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} der Korngrößenverteilungen der Mikrosilika-Probe sind vergleichsweise allerdings etwas geringer als die Durchmesser der anderen Proben, ausgenommen Opalsandstein. Allerdings ist erneut darauf hinzuweisen, dass bei Mikrosilika nicht die Primärpartikel gemessen wurden. Diese sind deutlich geringer, als die Korndurchmesser der anderen Proben. Die Partikelgrößen der agglomerierten Mikrosilika-Probe sind daher im Vergleich zu den anderen Größen nicht auffällig. Die Kombination aus leicht unterdurchschnittlich großen Partikeldurchmessern und einer vergleichsweise deutlich größeren Oberfläche ist jedoch auffallend. Die Betrachtung der Primärpartikel verstärkt diesen Effekt zudem. Die Proben der Opalsandsteine nehmen nicht nur in Bezug auf die Probenoberfläche eine Sonderstellung ein, sondern auch in Bezug auf deren Korndurchmesser. Der D_{10} ist zwar in der gleichen Größenordnung wie der D_{10} aller anderen Proben. Allerdings sind die D_{50} bereits knapp doppelt so groß (OSSH) und knapp 7 Mal so groß (OSSN), wie der durchschnittliche D_{50} der anderen Proben. Auch der D_{90} beider Proben ist deutlich größer als der D_{90} der anderen Proben. Die Ermittlung der Korngrößen ergab für den D_{90} der OSSH-Probe einen Wert, der 1,8-mal größer ist und für die OSSN-Probe einen Wert, der knapp viermal größer ist als der D_{90} der anderen Materialien. Somit hat die Gesteinskörnung der Opalsandstein-Proben sowohl die vergleichsweise größte Probenoberfläche als auch die vergleichsweise größten Partikel. Dies ermöglicht die Formulierung einer Arbeits-Hypothese in Bezug auf die fünf Verlaufsvarianten der Proben mit Opalsandstein und Mikrosilika, die an eine heterogene Keimbildung angelehnt ist.

Die Verlaufsvariante 1 des pH-Wertes resultiert zunächst aus der Lösung der Feinstkornanteile der Probe bei gleichzeitiger Deprotonierung der Silanolgruppen, was als Resultat zu einer Verringerung des pH-Wertes führt. Der Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum ergibt sich aus der Anlagerung der gelösten Spezies an die größeren Partikel, bis diese von einer Schicht bedeckt sind und der Feinstkornanteil gelöst ist. Der nach dem Anstieg folgende konstante pH-Wert ergibt sich aus der fortlaufenden Lösung sowie der Wiederanlagerung der Monokieselsäure-Spezies an diese Schicht.

Der Wendepunkt in Verlaufsvariante 2 ist hauptsächlich für OSSN und größere Probenmengen erkennbar. Die Korndurchmesser in dieser Probe sind teilweise doppelt so groß wie die der OSSH-Proben. Die initiale Verringerung des pH-Wertes ergibt sich erneut aus der Lösung der Feinstpartikel bei gleichzeitiger Deprotonierung der Silanolgruppen. Auch der Anstieg des pH-Wertes erfolgt zunächst durch die Anlagerung der gelösten Kieselsäure-Spezies. Allerdings erfordert die Bildung einer vollständigen Schicht um die Partikel aufgrund ihrer Größe mehr Material und Zeit. Es besteht daher auch die Möglichkeit, dass sich eine signifikante Menge der Kieselsäure-Spezies aus den größeren Partikeln löst, bevor diese von der Schicht der angelagerten Monokieselsäure-Spezies umgeben sind. Dies führt da-

zu, dass zunächst wieder Hydroxidionen verbraucht werden, wie am Wendepunkt ersichtlich wird. Ist die Oberfläche der Partikel zum größten Teil bedeckt, ist die Lösung der Kieselsäurespezies aus dem Festkörper nicht mehr möglich und der pH-Wert steigt weiter. Außerdem könnte der weitere Anstieg nach dem Wendepunkt nicht nur aus der Anlagerung der Partikel resultieren, sondern auch aus der Polymerisation der Kieselsäure-Spezies in der Lösung. Die ist erst ab einer bestimmten Probenmenge und der sich daraus ergebenden Konzentration der gelösten Kieselsäure-Spezies in der Umgebungslösung signifikant.

Demnach würde durch eine größere Probenmenge auch der absolute Anteil der Feinstpartikel erhöht werden. Dies würde einerseits zu mehr Partikeln führen, die sich an die größeren Partikel anlagern, allerdings auch die lokale Konzentration der gelösten Monokieselsäure-Spezies erhöhen und somit die Polymerisation fördern. Eine Verringerung der Temperatur scheint, analog zur Verringerung der Gleichgewichtskonzentration, die benötigte Probenmenge für diesen Vorgang zu reduzieren. So ist zum Erreichen der Verlaufsvariante 2 12 g der OSSN Probe bei 60 °C notwendig. Verlauf 3 ergibt sich allerdings bereits durch 8 g und 10 g des Materials bei lediglich 50 °C. Ähnliches ist für die Verlaufsvarianten 1 und 2 in Bezug auf OSSH zu beobachten.

Das ausgeprägte Plateau der Verlaufsvariante 3 ist hauptsächlich bei den 50 °C-Versuchen von OSSN der Probenmenge 8 und 10 g zu beobachten. Vereinzelt ist die Variante auch bei je einem Versuch mit 10 g OSSH beider Temperaturen und Mikrosilika zu identifizieren. Überwiegend ist jedoch das Material mit den größten Partikeln relevant. Das Plateau kann also entstehen, wenn vermehrt Kieselsäure-Spezies aus den nicht vollständig durch die Anlagerung bedeckten Partikeln gelöst wird. Bei diesem Lösungsprozess werden Hydroxidionen verbraucht, wodurch der Freisetzung der Hydroxidionen als Ergebnis der Anlagerung der gelösten Kieselsäure-Spezies an die Partikel und somit auch dem Anstieg des pH-Wertes entgegengewirkt wird. Allerdings werden mehr Hydroxidionen verbraucht, um ein Mol Kieselsäure-Spezies aus dem Festkörper zu lösen, als um ein Mol Kieselsäure-Spezies an die größeren Partikel oder Festkörper anzulagern. Diese Feststellung, sowie die Tatsache, dass die Verlaufsvariante vorwiegend bei vergleichsweise hohen Probenmengen zu beobachten ist, sprechen für die simultane Polymerisation der Kieselsäure-Spezies in der Lösung. Ein Plateau bildet sich, wenn im Gegensatz zu der Verlaufsvariante 2 bei geringerer Versuchstemperatur eine größere Probenmenge vorliegt. Somit scheint durch eine geringere Temperatur die Anlagerung an die Partikel und die Polymerisation stärker vermindert zu sein, als die Lösung aus den Partikeln. So gleichen sich die Veränderungen der Hydroxidionenkonzentration durch diese Reaktionen aus und der pH-Wert bleibt konstant. Ein weiterer Anstieg des pH-Wertes würde dann erreicht werden, wenn die größeren Partikel so weit von der angelagerten Schicht umgeben sind, dass eine Lösung der Monokieselsäure-Spezies nicht mehr möglich oder zumindest nicht mehr relevant ist. Die Polymerisation der gelösten Kieselsäure-Spezies würde zunächst weiterhin stattfinden und der pH-Wert dadurch steigen. Die Verringerung der Polymerisation ergibt schließlich den konstanten pH-Wert am Ende des Versuchs. Währenddessen sind der Verbrauch der Hydroxidionen durch die Lösung von Kieselsäurespezies aus den Partikeln und die Wiederanlagerung der gelösten Spezies erneut im Gleichgewicht.

Die Veränderung des pH-Wertes nach Variante 4 ähnelt der Variante 1. Allerdings erfolgt in Variante 1 der Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum fast unmittelbar, während in Variante 4 der Wert

einige Zeit konstant ist, bevor ein erneuter Anstieg erfolgt. Die Verlaufsvariante 4 ist bei Mikrosilika und einigen 10 und 12 g Proben zu beobachten. Somit liegt im Vergleich zu den anderen Verlaufsvarianten, die bei Mikrosilika zu beobachten sind, viel Probenmaterial vor. Die vergleichsweise große Probenmenge ergibt, dass trotz Anlagerung der gelösten Kieselsäure-Spezies an die Partikel weiterhin Monokieselsäure-Spezies aus den größeren Partikeln gelöst werden. Dies wirkt dem Anstieg des pH-Wertes entgegen. Der Anstieg des pH-Wertes resultiert schließlich aus der fortlaufenden Anlagerung und der zeitlich verzögert einsetzenden Polymerisation der Monokieselsäure-Spezies.

Der sehr geringe Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum in Verlaufsvariante 5 steht allerdings im Widerspruch dazu. Eine ähnliche Probenmenge des identischen Materials sollte zu annähernd ähnlichen Ergebnissen führen. Die Veränderung des pH-Wertes impliziert, dass die Polymerisation bei ähnlicher Probenmenge wie für Variante 4 den Verbrauch der Hydroxidionen durch die Lösung von Monokieselsäure-Spezies oder Auflösung von Feinstkornanteilen nur in sehr geringem Maße übersteigt. Dies ist möglich durch vermehrte Lösung aufgrund der Probenmenge und Partikelgröße, oder durch verringerte Polymerisation und Anlagerung. Ersteres erscheint allerdings wahrscheinlicher.

All dies sind lediglich Arbeits-Hypothesen, die allein anhand des pH-Wertes nicht bestätigt werden können. Zudem liegen für eine Beurteilung der Hypothesen zu viele Unbekannte vor. Die lokale Konzentration der gelösten Monokieselsäure ist nicht bekannt, daher ist eine Aussage über den Beginn, die Verweilzeit und den Verlauf der Polymerisation nicht möglich. Ob eine Änderung der Reaktionsordnung der Polymerisation aufgrund verschiedener Konzentration der gelösten Kieselsäure-Spezies vorliegt, kann nicht beantwortet werden. Ebenso fehlt das Wissen über das Verhältnis zwischen der Deprotonierung der Oberfläche und der Anlagerung von Kaliumkationen sowie verschiedenen Kieselsäure-Spezies aus der Lösung an die Oberfläche des Festkörpers. Der Anteil der reaktiven SiO_4 -Tetraeder in den Partikeln kann nur abgeschätzt werden, ebenso die Anzahl der Verknüpfungen pro SiO_4 -Tetraeder, die gelöst werden müssen. Ebenso der Anteil der durch Wassermoleküle oder aber Hydroxidionen gelöste Kieselsäure-Spezies aus den Festkörpern. Das Gleichgewicht zwischen den silikatischen Festkörpern, diversen Monokieselsäure-Spezies und Polymerisationsprodukten bei einem pH-Wert über 12 und Temperaturen von 50°C und 60°C kann lediglich teilweise angenähert werden. Die Dauer, bis die Partikel vollständig mit einer Schicht Monokieselsäure-Spezies bedeckt sind, sowie der Materialbedarf dafür, sind unbekannt. Und schließlich ist die Reproduzierbarkeit dieser Versuchsergebnisse nicht gegeben, da ein Versuch mit einem bestimmten Material und Probenmenge nicht ausschließlich einer Verlaufsvariante zugeordnet werden kann und teilweise die verschiedenen Verlaufsvarianten nur für einen einzigen Versuch ersichtlich sind. Vielmehr könnte aufgrund fehlender Reproduzierbarkeit dieser Verlaufsvarianten sogar die Annahme getroffen werden, dass es sich um Messfehler handelt. Somit wird auf die reaktionskinetische Modellierung dieser Verlaufsvarianten verzichtet. Die Untersuchung der verschiedenen Verläufe lässt allerdings den Schluss zu, dass der Kontakt der unterschiedlichen Materialien mit der Kaliumhydroxidlösung auch zu unterschiedlichen Reaktionen, die in individuellem Maße ablaufen, führt.

Ein Unterschied in der Lösung der Festkörper ist auch anhand mikroskopischer Aufnahmen der Materialien vor und nach dem Versuch erkennbar. Nachfolgend wird lediglich eine marginale Auswahl

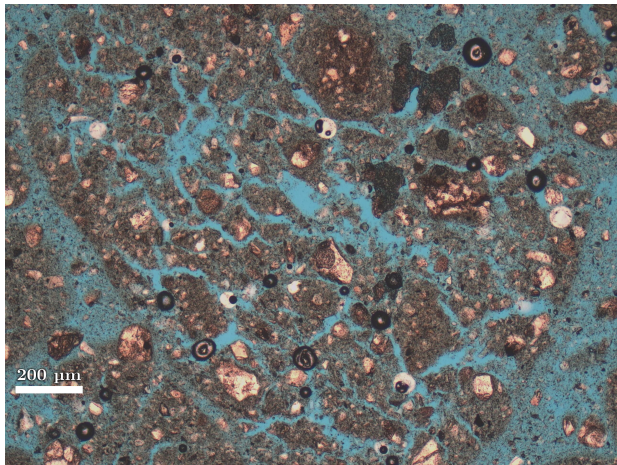
vorgestellt. Eine ausführliche Darstellung und Analyse der mikroskopischen Aufnahmen aller Materialien mit dem Rasterelektronenmikroskop sowie dem Lichtmikroskop übersteigt leider den Umfang dieser Arbeit. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Aufnahmen, die das Material nach dem Versuch zeigen, Abbildungen von Filtrerrückständen sind. Demnach werden in diesen Aufnahmen nicht alle tatsächlich vorhandenen Partikelgrößen zu sehen sein, da die Gesamtmenge der Probe durch die Filtration reduziert sein wird.

In Abbildung 7.24 sind beispielhaft Aufnahmen der reaktiven Grauwacke GWHZ zu sehen. In den oberen Bildern ist das Material links vor (Abbildung 7.24a) und rechts (Abbildung 7.24b) nach dem Lösungsversuch im linear polarisiertem Licht abgebildet. Vor dem Lösungsversuch ist eine deutliche Menge feiner Strukturen als Matrix erkennbar, die auch größere, wahrscheinlich Quarzkörner umgeben. Diese Struktur ist nach dem Versuch weit weniger zu beobachten. Viel mehr sind überwiegend lediglich die hellen Quarzkörner zu erkennen und Partikel mit deutlicher und dichter Matrix. Durch den Lösungsversuch wurde demnach überwiegend die Matrix gelöst. Durch die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop kann diese Theorie anhand der unteren Bildern bestätigt werden. Das linke Bild zeigt einen Partikel vor dem Versuch. Einzelne blattartige Strukturen, teilweise eingebettet in glattem Material sind deutlich zu erkennen. Dieses ist im rechten Bild nicht mehr zu sehen, sondern lediglich die oft kleinen Plättchen, die in alle Richtungen orientiert sind. Ein, die Räume zwischen den Plättchen füllendes Material ist nicht mehr erkenntlich.

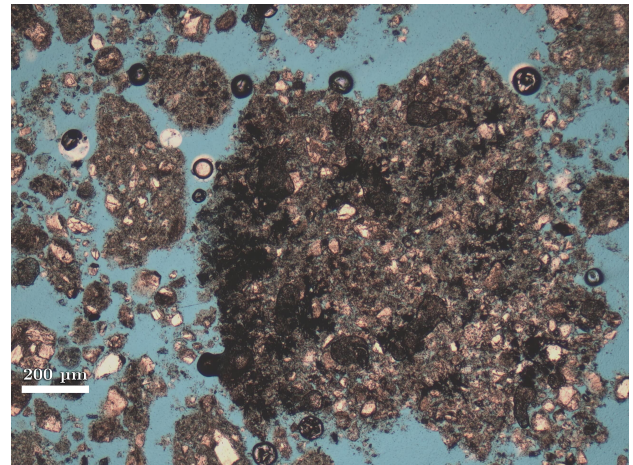
Um einen weiteren Eindruck zu erhalten, sind zudem in Abbildung 7.25 Aufnahmen des nicht reaktiven QP3LB dargestellt.

Erneut ist auf den oberen Bildern, die mit mit Lichtmikroskopie aufgenommen wurden, ein deutlicher Unterschied zu sehen. Die linke Aufnahme zeigt das Material vor dem Lösungsversuch, die rechte das Material danach. Die Veränderung des Materials unterscheidet sich von den Abbildungen der Grauwacke, in denen überwiegend die Auflösung der Matrix erkennbar ist. Hinsichtlich des Quarzporphyrs scheinen sich überwiegend die hellen Quarzpartikel zu lösen. Diese sind in Abbildung 7.25a in großer Anzahl und ähnlicher Größe gleichmäßig über das gesamte Material verteilt und in Abbildung 7.25b nicht mehr erkennbar. Auch die die Quarzpartikel umgebende Matrix in der linken Abbildung ist nach dem Versuch nur in weitaus geringerem Maße zu sehen. Die Betrachtung der Oberfläche der Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop ergibt nur wenige Unterschiede. Im rechten Bild ist das Material nach dem Versuch zu sehen. Die einzelnen Plättchen scheinen weniger von einer Matrix umgeben zu sein, die in Abbildung 7.25c besonders auf der rechten Seite der Aufnahme durchaus erkennbar zu sein scheint.

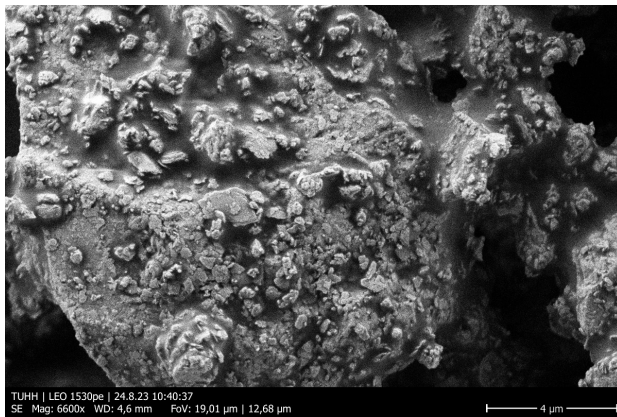
In Abbildung 7.26 sind je zwei Aufnahmen vor und auch zwei Aufnahmen nach dem Lösungsversuch von OSSH zu sehen. Dieser Opalsandstein wurde als reaktiv im Sinne einer AKR eingestuft. In den oberen Aufnahmen ist das Material vor dem Versuch zu sehen. Der Vergleich der Abbildungen 7.26c und 7.26d, welche im gleichen Maßstab aufgenommen wurden, zeigen offensichtliche Unterschiede der Partikeloberfläche vor und nach dem Versuch. In Abbildung 7.26b können einzelne Formen identifiziert werden. Diese sind zwar sowohl rund als auch flach, aber deren Geometrie, deren Kanten und auch



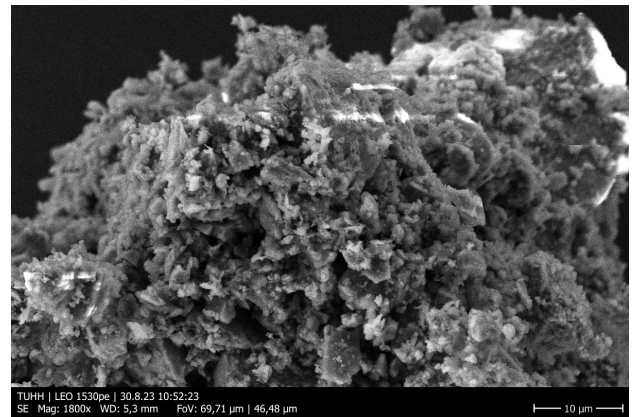
(a) Lichtmikroskopie des Pulvers mit einfach polarisiertem Licht von GWHZ vor dem Versuch. Der Maßstabsbalken entspricht 200 µm.



(b) Lichtmikroskopie des Pulvers mit einfach polarisiertem Licht von GWHZ nach dem Versuch. Der Maßstabsbalken entspricht 200 µm.



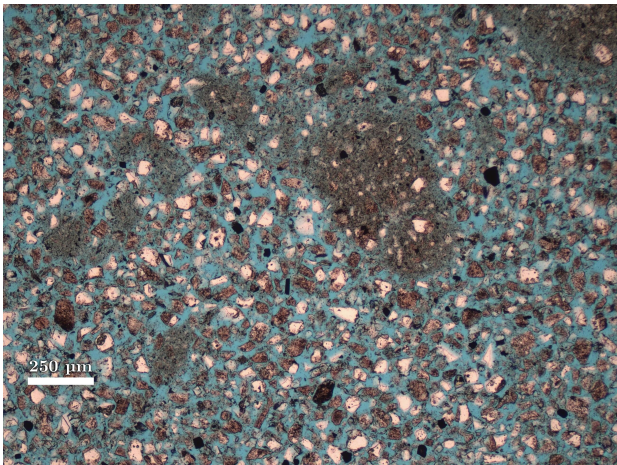
(c) REM Aufnahme des Pulvers von GWHZ vor dem Versuch.



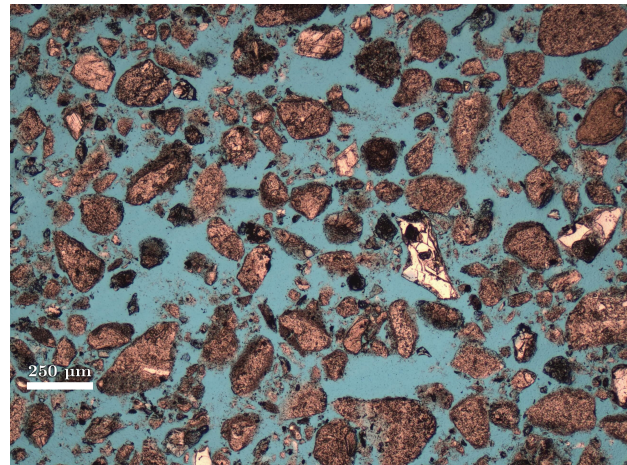
(d) REM Aufnahme des Pulvers von GWHZ nach dem Versuch.

Abbildung 7.24: Mikroskopie Aufnahmen der Grauwacke GWHZ vor und nach dem Lösungsversuch.

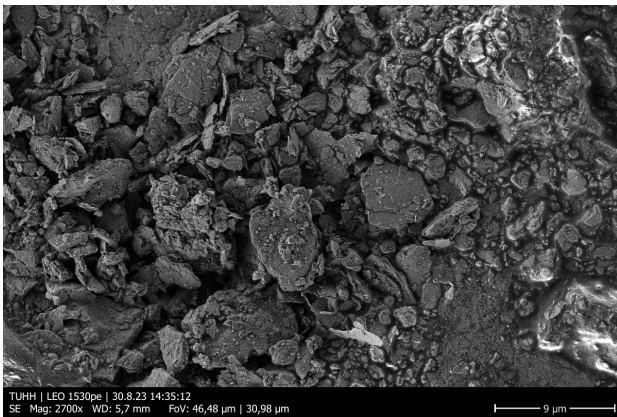
weitere kleinere Partikel auf diesen Geometrien sind eindeutig erkennbar. Der Aufbau des Materials aus einzelnen kleineren Bausteinen ist klar ersichtlich. Dies ist signifikant anders in Abbildung 7.26d. Zwar ist die Topographie des Partikels in Form von Erhebungen und Tälern weiterhin deutlich zu sehen, aber die Geometrie und einzelnen Partikelformen nicht. Es wirkt vielmehr, als wenn die gesamte Oberfläche von einer weiteren Schicht bedeckt ist. Diese Schicht verhindert sowohl die Identifizierung einzelner Geometrien als auch die Differenzierung der Struktur in einzelne kleinere Bausteine. Des Weiteren sind vermehrt kleine kugelförmige Partikel auf der Oberfläche erkennbar. Der Eindruck, dass sich während des Lösungsversuchs eine zusätzliche Schicht auf den Partikeln ablagert, wird verstärkt durch Abbildung 7.26d. In dieser Aufnahme sind keinerlei Geometrien einzelner Bausteine des Partikels zu differenzieren. Es wirkt eher so, als ob Teile der Oberfläche miteinander verklebt sind. Die Analyse der verschiedenen mikroskopischen Aufnahmen spricht für sich signifikant voneinander unterscheidenden Vorgängen der Materialien während des Lösungsversuchs. Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen ist eine offensichtliche Veränderung des Materials merklich, unabhängig davon,



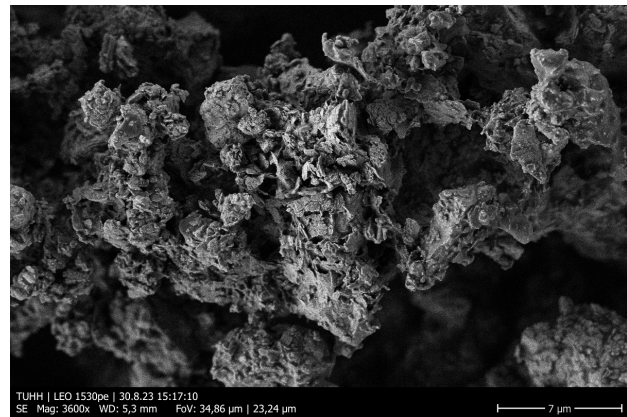
(a) Lichtmikroskopie des Pulvers mit einfach polarisiertem Licht von QP3LB vor dem Versuch. Der Maßstabsbalken entspricht 250 µm.



(b) Lichtmikroskopie des Pulvers mit einfach polarisiertem Licht von QP3LB nach dem Versuch. Der Maßstabsbalken entspricht 250 µm.



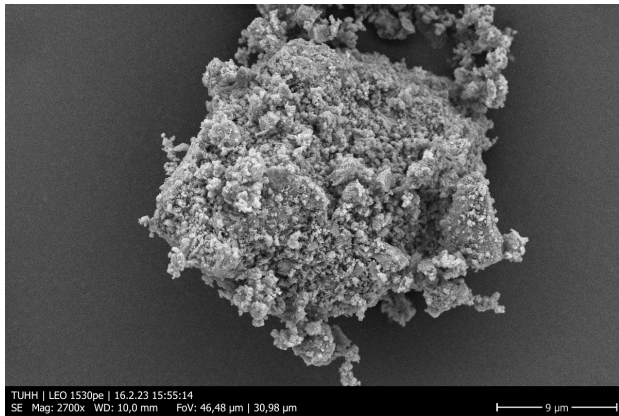
(c) REM Aufnahme des QP3LB-Pulvers vor dem Versuch.



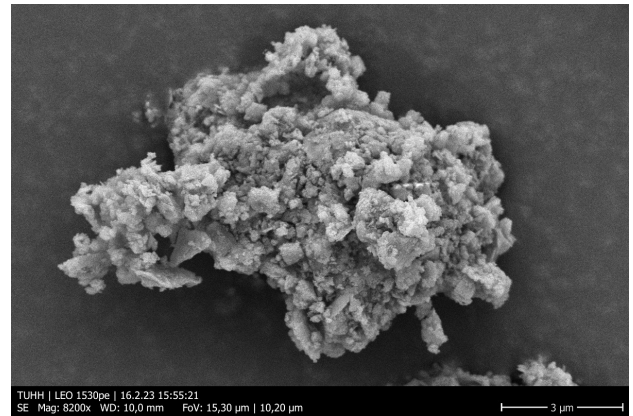
(d) REM Aufnahme des QP3LB-Pulvers nach dem Versuch.

Abbildung 7.25: Mikroskopie Aufnahmen des Quarzporphyr QP3LB vor und nach dem Lösungsversuch.

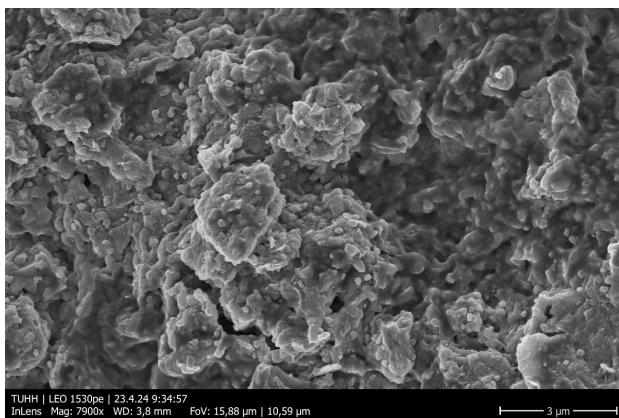
ob dies als reaktiv im Sinne einer AKR eingestuft wurde oder nicht. Des Weiteren ist die Veränderung des Materials nicht einheitlich. Anhand der Aufnahmen der Grauwacke ist eher eine Verringerung der Matrix zu sehen. Das ist in der Aufnahme des Quarzporphyr mittels Rasterelektronenmikroskop zwar auch erkennbar, allerdings weit weniger signifikant. Die überwiegende Veränderung dieses Materials scheint die Verringerung der Quarzpartikel zu sein. Die Veränderungen am Opalsandstein durch den Lösungsversuch unterscheiden sich erheblich davon. Die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel verändert sich durch den Lösungsversuch signifikant. Im Gegensatz zu den anderen beiden Materialien, bei denen durch Auflösung der Matrix die einzelnen Strukturen sichtbar geworden sind, wirken die Partikel beim Opalsandstein wie von einer weiteren Schicht überzogen. Es sind keine einzelnen Geometrien mehr zu differenzieren. Ob diese unterschiedlichen Auswirkungen des Lösungsversuchs auf das Material, dessen Reaktivität, Partikeloberfläche oder Korngröße zurückzuführen sind, kann allerdings an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Die Aufnahmen stützen nicht nur die Theorie, dass die Vorgänge, die während des Lösungsversuchs von Opalsandstein ablaufen, unterschiedlich zu denen der



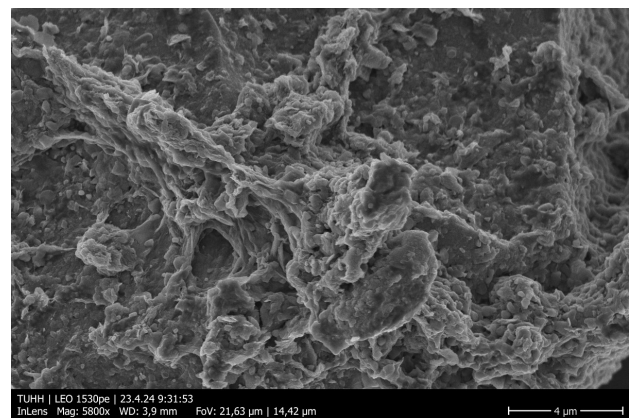
(a) REM Aufnahme des OSSH-Pulvers vor dem Versuch.



(b) REM Aufnahme des OSSH-Pulvers vor dem Versuch.



(c) REM Aufnahme des OSSH-Pulvers nach dem Versuch.



(d) REM Aufnahme des OSSH-Pulvers nach dem Versuch.

Abbildung 7.26: Mikroskopie Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von OSSN vor und nach dem Lösungsversuch.

anderen Materialien sind, sondern werfen sogar die Frage auf, ob sich die Reaktionen während des Lösungsversuchs nicht grundsätzlich bezüglich des Materials unterscheiden. Um dies zu beantworten, müsste aufgrund der Heterogenität des Materials eine große Anzahl von Aufnahmen vor und nach dem Versuch ausgewertet werden.

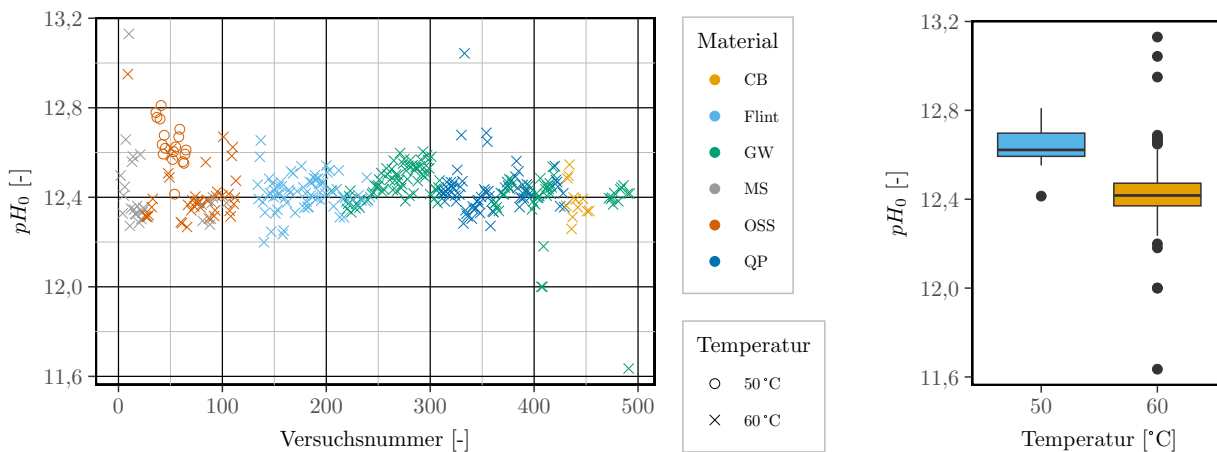
7.3.2 Regressionsanalyse des pH-Wertes

Die Verringerung des pH-Wertes nach der Probenzugabe resultiert aus dem Verbrauch von Hydroxidionen durch die Auflösung der Festkörperstruktur zu verschiedenen Kieselsäure-Spezies. Demnach werden das Maß und die Geschwindigkeit der Veränderung des pH-Wertes durch die Probenzugabe hauptsächlich durch die Konzentration des Festkörpers und dessen Materialeigenschaften beeinflusst. Um zu identifizieren, welche der Materialeigenschaften auf die Verringerung des pH-Wertes wirken, wird pH_{\min} im Rahmen einer Regressionsanalyse auf verschiedene Einflussfaktoren untersucht. Die exakte Analyse kann in [263] nachvollzogen werden. Die Versuche mit Cristobalit werden in diesem

Abschnitt nicht berücksichtigt, da diese zu keiner signifikanten Veränderung des pH-Wertes nach Probenzugabe führen, wie in Abbildung 7.21 beispielhaft zu sehen.

In Abbildung 7.27a ist zunächst der pH-Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe aller Versuche in chronologischer Reihenfolge und sortiert nach Material dargestellt. Die Versuche bei 50 °C sind mit einem „○“ gekennzeichnet. Für die meisten Versuche beträgt der pH-Wert zwischen 12,2 und 12,6. Es ist deutlich erkennbar, dass bei geringerer Versuchstemperatur der Wert vergleichsweise größer ist. Dies ist durch die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes zu erklären und entspricht den Erwartungen.

Allerdings liegen zu Beginn und auch im weiteren Verlauf der Versuche einige Werte weit unterhalb und auch oberhalb der Spanne von 12,2 bis 12,6. Um diese Versuche gegebenenfalls als Ausreißer ausschließen zu können, sind die Werte von pH_0 beider Versuchstemperaturen in Abbildung 7.27b als Boxplot dargestellt. Die unterschiedlichen Mittelwerte, die aus den verschiedenen Versuchstemperaturen resultieren, sind deutlich erkennbar. Dass die Mittelwerte der beiden Stichproben sich signifikant voneinander unterscheiden, konnte zudem mit dem MANN-WITHNEY-U-Test bestätigt werden, mit dem Mittelwerte zweier Stichproben auf Unterschiede geprüft werden. Durch den Test wurde mit einem p -Wert von $2,78 \cdot 10^{-10} < 0,05$ deutlich der Unterschied zwischen pH_0 der Versuche bei 50 °C und der 60 °C bestätigt.



(a) pH_{\min} aller Versuche in chronologischer Reihenfolge. Sortiert nach Material und Temperatur.

(b) Boxplot von pH_0 aller Versuche in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 7.27: Verteilung von pH_0 der einzelnen Versuche in Abhängigkeit der Temperatur und des Materials.

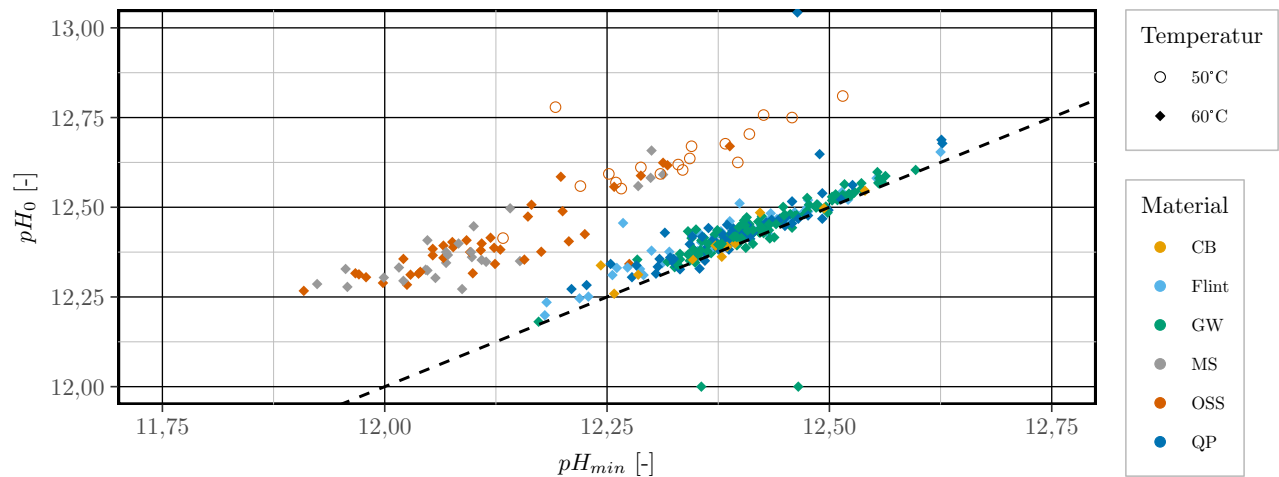
In der Abbildung sind auch die Ausreißer für pH_0 erkennbar. Die Berechnung der Ausreißer erfolgt über den Interquartilsabstand nach Gleichung 6.41. In Tabelle 7.18 sind die Stichprobengröße n , das größte und kleinste Element der jeweiligen Stichprobe, der IQA und auch das Intervall, außerhalb dessen Ausreißer vorliegen, angegeben. Die Prüfung auf normalverteilte Daten mit dem SHAPIRO-WILK-Test erfolgte nach dem Entfernen aller Datenpunkte außerhalb des Intervalls I . Die Teststatistik W und der entsprechende p -Wert sind auch in der Tabelle 7.18 enthalten. Für beide Stichproben ist dieser größer als das Signifikanzniveau von 0,05. Somit können beide Stichproben als normalverteilt angesehen werden.

Tabelle 7.18: Überprüfung auf Ausreißer von pH_0 .

Stichprobe	n	W	p -Wert	x_{\min}	x_{\max}	IQA	I
G _{60°C}	333	0,99115	0,05315	11,63	13,13	0,102	[12,217 ; 12,623]
G _{50°C}	18	0,91907	0,1424	12,41	12,81	0,104	[12,434 ; 12,856]

In Voruntersuchungen zeigte sich ein Einfluss von pH_0 auf das Minimum des pH-Wertes. Daher sind beide Größen in Abbildung 7.1 in Abhängigkeit des Materials und der Temperatur dargestellt. Ein linearer Zusammenhang ist deutlich erkennbar. Ein höherer pH-Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe resultiert auch in einem betragsmäßig größeren pH_{\min} . Dies gilt unabhängig von der Versuchstemperatur. Darüber hinaus sind zwei Häufungsbereiche sichtbar. Die Werte für Mikrosilika und Opalsandstein unterscheiden sich deutlich von den Werten der anderen Materialien. Das Minimum dieser beiden Materialien ist bei ähnlichem pH_0 geringer im Vergleich zu Grauwacke, Quarzporphyr, Cristobalit und Flint. Der pH-Wert sinkt also stärker nach der Zugabe der Probe. Dies deutet erneut auf sich unterscheidende Lösungsvorgänge der Materialien.

Die gestrichelte Linie in der Abbildung stellt keine Veränderung des pH-Wertes trotz Probenzugabe dar. Die Datenpunkte liegen unterschiedlich dicht an dieser Linie, jedoch größtenteils parallel dazu. Somit ist die Veränderung des pH-Wertes durch die Probenzugabe nicht identisch für alle Stichproben. Eine Sortierung hinsichtlich der Reaktivität des Materials und auch bezüglich der einzelnen Stichproben ist aus der Abbildung 7.28 nicht ersichtlich.

**Abbildung 7.28:** Linearer Zusammenhang zwischen pH_0 und pH_{\min} aller Versuche.

Zur Quantifizierung des Zusammenhanges zwischen pH_0 und pH_{\min} wurde der Korrelationskoeffizient zwischen diesen Größen für alle einzelnen Stichproben bestimmt. Um weitere Einflussfaktoren auf pH_{\min} zu identifizieren, wurde auch der Korrelationskoeffizient zwischen pH_{\min} und der Oberfläche A_O ermittelt. Wie bereits zuvor repräsentiert die Größe A_O bei der Betrachtung der Einzelstichproben alle Materialeigenschaften, die sich durch die Multiplikation mit der Probenmenge ergeben. Diese sind untereinander in Bezug auf die Einzelstichproben linear abhängig und resultieren somit in identischen

Korrelationskoeffizienten und ergeben zudem keine weitere Anpassung einer linearen Regression an die Daten.

Die Korrelationskoeffizienten $\text{Cr}_{(pH_{\min}, A_O)}$ und $\text{Cr}_{(pH_{\min}, pH_0)}$ für die einzelnen Stichproben sind in Tabelle 7.19 aufgeführt. Der Korrelationskoeffizient zwischen pH_{\min} und pH_0 ist ausnahmslos positiv. Die Stärke des Zusammenhanges wird gemäß Tabelle 6.12 bewertet. Mit einer Ausnahme haben alle Proben einen Korrelationskoeffizient $\text{Cr}_{(pH_{\min}, pH_0)} > 0,8$, was auf einen überwiegend starken linearen Zusammenhang hinweist. Lediglich bei der Probe OSSH kann der Zusammenhang nur als sehr schwach angesehen werden, da $\text{Cr}_{(pH_{\min}, pH_0)} = 0,265$. Für die Probe OSSN bei 50 °C wird der Zusammenhang als schwach bewertet. Die Stärke des Zusammenhanges kann jedoch nicht auf die Reaktivität einer Probe oder deren Gesteinsart zurückgeführt werden. Der Betrag des Korrelationskoeffizienten ist weder größer noch kleiner für reaktive Materialien. Auch in Bezug auf die verschiedenen Materialien selbst ist kein Einfluss auf den Korrelationskoeffizienten ersichtlich. Es ist lediglich insgesamt eine starke Korrelation zwischen pH_{\min} und pH_0 nachzuweisen. Ein geringerer Wert für pH_0 resultiert demnach in einem betragslich geringeren Minimum.

Die Korrelation zwischen pH_{\min} und A_O ist überwiegend negativ. Nur für die Proben QP1A und OSSN bei 50 °C liegen positive Werte vor. Der Wert des Korrelationskoeffizienten $\text{Cr}_{(pH_{\min}, A_O)}$ variiert zwischen 0,006 und 0,525. Somit kann der Zusammenhang zwischen den beiden Größen sowohl schwach als auch überhaupt nicht vorhanden sein. Insgesamt besteht aber für die Proben kein starker Zusammenhang. Auch für diesen Korrelationskoeffizienten $\text{Cr}_{(pH_{\min}, A_O)}$ ist keine Regelmäßigkeit bezüglich der Reaktivität oder des Materials der Probe ersichtlich.

Um den Einfluss von A_O und pH_0 auf pH_{\min} zu quantifizieren, wurden beide Größen als Prädiktoren in das Modell

$$\hat{pH}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O \quad (7.23)$$

aufgenommen und dieses hinsichtlich der Gütemaße und Signifikanz geprüft. Die Ergebnisse der linearen Regression von \hat{pH}_{\min} mit pH_0 und A_O jeder Einzelstichprobe sind im Anhang aufgeführt. In Tabelle 7.19 sind die Zusammenfassungen der Regressionen enthalten. Neben der Stichprobengröße n , und dem Bestimmtheitsmaß $R_{\text{adj.}}^2$, sind auch die Ergebnisse der Voraussetzungsprüfung zur Anwendung der linearen Regression angegeben. Wenn die jeweilige Voraussetzung erfüllt ist und damit der passende Test bestanden wurde, enthält die Tabelle einen Haken. Anderenfalls ist der p -Wert des jeweiligen Tests in der Tabelle aufgeführt. Für keines der Modelle liegt eine Autokorrelation vor. Demnach ist der VIF lediglich in den Tabellen im Anhang enthalten. Die anderen drei Bedingungen sind überwiegend erfüllt. Allerdings können für die Modelle der Stichproben Flint_AD und GWGT die Residuen nach dem SHAPIRO-WILK-Test nicht als normalverteilt angesehen werden. Die Signifikanz der Regressionskonstanten dieser Proben ist daher robust berechnet.

Der F -Test der Modelle, der in den Tabellen im Anhang aufgeführt ist, ist mit Ausnahme des Modells der OSSH-Probe signifikant. Somit gilt für die überwiegende Mehrheit der Modelle, dass diese pH_{\min} besser darstellen als lediglich der Mittelwert von pH_{\min} selbst. Zur Einschätzung der einzelnen Prädiktoren enthält Tabelle 7.19 die Signifikanz der Regressionskonstanten β_i . Erneut ist ein p -Wert unter 0,05 mit einem Haken gekennzeichnet und ansonsten der p -Wert selbst aufgeführt, falls eine

Signifikanz nicht gegeben ist. Die Regressionskonstante β_1 ist ausnahmslos signifikant und somit kann dem Prädiktor pH_0 ein deutlicher und relevanter Einfluss auf pH_{\min} zugewiesen werden. Sowohl die Konstante β_0 als auch β_2 sind jedoch überwiegend nicht signifikant. Es ist allerdings keine Regelmäßigkeit erkennbar in Bezug auf die Reaktivität und die Art des Gesteins, welche und wie viele Regressionskonstanten relevant für das Modell sind. In den Modellen von Mikrosilika, OSSN bei 60 °C und GWWA wurden alle Prädiktoren als signifikant bewertet. Dies sind sowohl reaktive als auch nicht reaktive Materialien. Im Modell für Flint_NB, GWHZ, QPJH und QP1A ist neben β_1 auch eine weitere Regressionskonstante signifikant. Dies ist aber sowohl β_0 als auch β_2 . Diese Proben sind zwar alle reaktiv, zwei signifikante Regressionskonstanten sind aber bei anderen reaktiven Materialien nicht zu beobachten. In allen weiteren Modellen ist lediglich β_1 signifikant.

Die Bestimmtheitsmaße der Modelle R_{adj}^2 liegen dennoch überwiegend über 0,9. Somit ergeben diese eine gute Anpassung an pH_{\min} . Die Modelle für Flint_VB und QP1A ergeben für R_{adj}^2 zwar weniger als 0,9, sie liegen dennoch in einem akzeptablen Bereich. Lediglich für OSSH ist das Modell, beurteilt nach dem Bestimmtheitsmaß, ungeeignet. Dies wird durch die fehlende Signifikanz des F -Testes des Modells bestätigt. Für diese Probe ist allerdings kein starker Zusammenhang zwischen pH_{\min} und pH_0 erkennbar, da der Korrelationskoeffizient lediglich 0,26 beträgt.

Es ist festzuhalten, dass in jedem Modell dem Prädiktor pH_0 ein relevanter Einfluss auf pH_{\min} zugesprochen wird und dass die Modelle trotz unterschiedlich starker Relevanz der anderen Prädiktoren pH_{\min} überwiegend gut abbilden.

Tabelle 7.19: Zusammenfassung der Korrelation und linearen Einfachregression von pH_{\min} der einzelnen Proben mit dem Modell $p\hat{H}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O$ nach Tabelle A.19 bis A.22.

	R	n	R_{adj}^2	p-Wert			p-Wert			Korrelation	
				W	BP	DW	β_0	β_1	β_2	$Cr_{(pH_{\min}, A_O)}$	$Cr_{(pH_{\min}, pH_0)}$
OSSH	✓	11	0,356	✓	✓	✓	0,36	✓	0,12	-0,185	0,265
OSSN 60 °C	X	19	0,950	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-0,337	0,803
OSSN 50 °C	X	17	0,902	✓	✓	✓	0,87	✓	0,52	0,263	0,442
Flint_AD	✓	24	0,943	0,00	✓	✓	0,78	✓	0,12	-0,006	0,948
Flint_VB	✓	9	0,794	✓	✓	✓	0,56	✓	0,53	-0,414	0,902
Flint_NB	X	29	0,963	✓	✓	✓	✓	✓	0,31	0,244	0,909
GWOS	✓	27	0,987	✓	✓	✓	0,17	✓	0,20	-0,172	0,980
GWGT	✓	34	0,965	0,00	✓	✓	0,24	✓	0,88	-0,100	0,974
GWHZ	✓	25	0,990	✓	✓	✓	0,65	✓	✓	-0,460	0,950
GWWA	X	9	0,990	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-0,409	0,984
QP1A	✓	16	0,854	✓	✓	✓	✓	✓	0,94	0,525	0,920
QPJH	✓	13	0,916	✓	✓	✓	0,27	✓	✓	-0,472	0,946
QP3LB	X	10	0,942	✓	✓	✓	0,24	✓	0,62	-0,616	0,954
QPVL	X	13	0,916	✓	✓	✓	0,70	✓	0,07	-0,229	0,878
MS	✓	19	0,983	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-0,479	0,871

Um die Auswirkung der Temperatur auf das Minimum des pH-Wertes zu identifizieren, werden die Schätzer β_i der Regressionsanalysen für die Stichproben von OSSN beider Versuchstemperaturen miteinander verglichen. Damit dies möglich ist, wurden Schätzer normiert berechnet. Die Ergebnisse mit den jeweiligen Standardabweichungen der Regressionskonstanten, dem t -Wert und dem entsprechenden p -Wert sind in Tabelle 7.20 aufgeführt. Für beide Stichproben kann die Konstante β_0 als Null angesehen werden. Dem Prädiktor pH_0 wird in beiden Modellen ein relevanter Einfluss auf pH_{\min} zugesprochen, da die Regressionskonstante β_1 in beiden Modellen signifikant ist. Betraglich sind die β_1 zwar ähnlich, für die Stichprobe bei 50 °C ist der Wert jedoch geringer. Die Regressionskonstante β_2 ist in beiden Modellen negativ und unterscheidet sich deutlich um eine Zehnerpotenz. Im Falle der niedrigeren Versuchstemperatur ist der Einfluss von A_O nicht nur wesentlich geringer als im Vergleich zu 60 °C-Versuchstemperatur, sondern auch nicht signifikant. Somit kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die Wirkung der Materialkonstanten repräsentiert durch den Prädiktor A_O auf pH_{\min} mit steigender Temperatur auch steigt. Allerdings ist aufgrund der fehlenden Signifikanz im Modell der 50 °C-Probe dies nicht eindeutig. Eine weitere Wirkung anderer Eigenschaften der Proben auf das

Tabelle 7.20: Ergebnisse der normierten Regressionsanalysen für OSSN bei 50 °C und 60 °C nach dem Modell $p\hat{H}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O$. Angegeben sind die Schätzer β_i der jeweiligen Prädiktoren, deren Standardabweichung SD und deren Signifikanzprüfung durch den t -Test, sowie dessen p -Wert zur Interpretation.

	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSN 50 °C	Konstante	-1,08e-14	0,076	0	1
	pH_0	0,978	0,086	11,418	< 1,77e-8
	A_O	-0,057	0,086	-0,667	0,516
	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSN 60 °C	Konstante	1,56e-14	0,051	0	1
	pH_0	0,992	0,053	17,940	5,06e-12
	A_O	-0,535	0,053	-9,670	4,37e-8

Minimum des pH-Wertes und somit auch auf das Lösungsverhalten der Gesteinskörnung sollte trotz der guten Anpassung der Modelle aus Tabelle 7.19 in Betracht gezogen werden. Daher werden die Einzelstichproben bezüglich der Steinsorten zusammengefasst und die Reaktivität als Prädiktor den einzelnen Modellen hinzugefügt. Die Probe für Cristobalit wurde erneut nicht berücksichtigt. Auch Mikrosilika ist nicht enthalten, da dieses nur reaktiv vorliegt und demnach nicht bezüglich der Reaktivität differenziert werden kann. Die Ergebnisse des Modells mit der Reaktivität R als Prädiktor:

$$p\hat{H}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R \quad (7.24)$$

sind in Tabelle 7.21 aufgeführt. Die Tabelle enthält die normierten Werte der Regressionskonstanten für einen direkten Vergleich untereinander sowie zur Einschätzung des Modells die Bestimmtheitsmaße und die Ergebnisse des F -Tests. Die Überprüfung zur Anwendung der linearen Regression und die nicht normierten Werte der Regressionskonstanten sind in der Tabelle A.23 im Anhang aufgeführt. Für die Proben Opalsandstein (OSS) und Quarzporphyr (QP) sind alle Voraussetzungen zur Anwen-

derung der linearen Regression erfüllt. Für die Flint-Probe ist die Normalverteilung der Residuen nach dem SHAPIRO-WILK-Test nicht gegeben. Die grafische Analyse der Residuen des Modells von Flint ergibt allerdings auch keine quadratische oder logarithmische Verteilung. Somit liegt lediglich keine Normalverteilung vor und die lineare Regression kann dennoch angewendet werden. Gleiches gilt für die Verteilung der Residuen der Probe GW. Diese sind ebenfalls nicht normalverteilt, folgen aber auch keiner anderen definierten Verteilung. Des Weiteren ist für diese Probe der DURBIN-WATSON-Test nicht erfüllt. Es liegt demnach vermeintlich eine Autokorrelation der Residuen vor. Um den Einfluss dieser nicht erfüllten Bedingungen entgegen zu wirken, also eine Verzerrung der Signifikanztests der Schätzer zu vermeiden, wurden diese von beiden Proben robust durchgeführt.

Tabelle 7.21: Ergebnisse der standardisierten multiplen Regression für pH_{\min} der Steinarten mit dem Modell: $\hat{pH}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_0 + \beta_3 \cdot R$.

Flint	Prädiktor	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	-0,024	0,056	-0,424	0,673
	pH_0	0,993	0,028	36,111	< 2e-16
	A_0	-0,094	0,035	-2,642	0,020
	R	0,044	0,091	0,482	0,631
$R^2 = 0,9512$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9488$		$F(3, 61) = 396,1$; p -Wert < 2,2e-16			
OSS	Prädiktor	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	0,039	0,074	0,525	0,603
	pH_0	0,902	0,061	14,818	4,6e-15
	A_0	-0,396	0,064	-6,169	1,0e-06
	R	-0,117	0,134	-0,878	0,387
$R^2 = 0,8938$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,8828$		$F(3, 29) = 81,33$; p -Wert < 3,18e-14			
GW		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	0,037	0,023	1,638	0,104
	pH_0	0,939	0,019	48,323	< 2e-16
	A_0	-0,159	0,026	-6,179	1,60e-11
	R	-0,042	0,049	-0,859	0,393
$R^2 = 0,9596$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9583$		$F(3, 95) = 751,4$; p -Wert < 2,2e-16			
QP		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
	Konstante	0,142	0,052	2,718	0,009
	pH_0	0,895	0,032	28,293	< 2e-16
	A_0	-0,332	0,029	-11,424	1,3e-14
	R	-0,222	0,071	-3,128	0,003
$R^2 = 0,9708$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9688$		$F(3, 43) = 476,7$; p -Wert < 2,2e-16			

Der F -Test ist ausschließlich signifikant und auch die Bestimmtheitsmaße R^2 und $R^2_{\text{adj.}}$ ergeben für die Proben Flint, GW und QP eine Anpassung von circa 0,95 an pH_{\min} durch das Modell. Das Bestimmtheitsmaß des Modells für die Opalsandsteine ist etwas geringer, ergibt dennoch eine ausreichend gute Anpassung des Modells an pH_{\min} von 0,88. Diese Werte sind in einer ähnlichen Größenordnung wie

die Bestimmtheitsmaße der Modelle für die Einzelstichproben aus Tabelle 7.19. Somit zeigt sich, dass durch das Zusammenfassen der Einzelstichproben keine Verschlechterung der Modelle entsteht.

Die signifikanten Regressionskonstanten der Proben sind betraglich sortiert in Tabelle 7.22 dargestellt. Der Prädiktor pH_0 ist in allen vier Modellen signifikant und die Regressionskonstante β_1 beträgt zwischen 0,90 und 1,00. Somit ist die Wirkung von pH_0 unabhängig von der Steinart in allen Modellen ähnlich. Des Weiteren können den Materialeigenschaften der Probe, die stellvertretend durch A_O repräsentiert werden in allen Modellen ein deutlicher und negativer Einfluss auf pH_{\min} zugeschrieben werden. Ein höherer Wert für A_O impliziert demnach ein betraglich geringeres Minimum des pH-Wertes. Die Stärke des Einflusses von A_O ist allerdings nicht einheitlich. In den Modellen der Opalsandsteine, Flinte und Grauwacken sind die Regressionskonstanten weiterer Prädiktoren nicht signifikant. Das Entfernen des Prädiktors der Reaktivität führt in den Modellen jedoch zu einem geringeren Bestimmtheitsmaß und sollte deswegen verworfen werden. In dem Modell für Quarzporphyr hat die Reaktivität dagegen einen nennenswerter Einfluss und wirkt, wie auch A_O negativ. Die Konstante β_0 ist nur im Modell für Quarzporphyr signifikant.

Tabelle 7.22: Die signifikanten Prädiktoren und deren Regressionskonstanten β_i der multiplen Regressionen von \hat{pH}_{\min} , nach dem Modell aus Gleichung 7.24 für die Steinsorten, betraglich sortiert.

Steinsorte	Prädiktoren mit β_i des Modells			
	pH_0	A_O	R	β_0
OSS	0,902	-0,396		
GW	0,939	-0,159		
QP	0,895	-0,332	-0,222	0,142
Flint	0,993	-0,094		

Insgesamt kann das Minimum des pH-Wertes über die Einzelstichproben hinaus für eine Gesteinskörnung mit ausreichender Präzision modelliert werden, wie die Bestimmtheitsmaße aus Tabelle 7.21 ergeben. Die Einflussfaktoren auf das Minimum differieren allerdings bezüglich der Gesteinsorten. Zwar wird dem Prädiktor pH_0 in allen Modellen ein signifikanter Einfluss zugeschrieben, jedoch gibt es keine Regelmäßigkeit bezüglich der Reaktivität, der Materialeigenschaften und auch der Konstanten des Modells. Dies könnte daraus resultieren, dass sich die Auswirkungen auf pH_{\min} bezüglich der Probenart ändern oder dass den Modellen insgesamt noch zu wenig Prädiktoren zur Verfügung stehen. Die Überprüfung und die Präzisierung dessen, welche Materialeigenschaften den Einfluss auf pH_{\min} ausüben, werden anhand der Untersuchung des gesamten Modells mit allen Einzelstichproben und allen vorhandenen Prädiktoren vorgenommen.

Die Bestimmtheitsmaße und die Voraussetzungsprüfung für die Anwendung der linearen Regression des maximalen Modells, welches alle Prädiktoren einschließt, und des minimalen Modells mit lediglich pH_0 als Prädiktor, sind in Tabelle 7.23 aufgeführt. Keines der Modelle bietet sich an, \hat{pH}_{\min} zuverlässig abzubilden. Die Bestimmtheitsmaße beider Modelle zeigen eine gute Anpassung an \hat{pH}_{\min} . Allerdings erfüllt das minimale Modell keine Voraussetzung zur Anwendung der linearen Regression. Das ma-

ximale Modell hingegen ergibt eine starke Autokorrelation der Prädiktoren untereinander und sollte daher um Prädiktoren reduziert werden.

Tabelle 7.23: Gütemaße und Überprüfung der Voraussetzung zur Anwendung der linearen Regression des minimalen und maximalen Modells für $p\hat{H}_{\min}$.

Minimales Modell: $pH_{\min} \sim pH_0$			
$R^2 = 0,9188; R_{adj.}^2 = 0,9186$			
$F(1, 229) = 938,9;$	$p\text{-Wert} < 2,2\text{e-}16$	B-P: $BP = 4,036;$	$p\text{-Wert} = 0,045$
S-W: $W = 0,608;$	$p\text{-Wert} < 2,2\text{e-}16$	D-W: $DW = 0,685;$	$p\text{-Wert} = 0$
Maximales Modell: $pH_{\min} \sim pH_0 + R + M + A_O + \sum G_x + \sum C_x + \sum S_x$			
$R^2 = 0,976; R_{adj.}^2 = 0,973$			
$F(27, 206) = 306,2;$	$p\text{-Wert} < 2,2\text{e-}16$	B-P: $BP = 18,562$	$p\text{-Wert} = 0,885$
S-W: $W = 0,9502;$	$p\text{-Wert} = 3,35\text{e-}7$	D-W: $DW = 1,965;$	$p\text{-Wert} = 0,214$

Um die geeigneten Prädiktoren zu identifizieren, werden, wie bereits für die elektrische Leitfähigkeit und das Redoxpotential, die Prädiktoren des maximalen Modells für pH_{\min} mit einer Vorwärts-, Rückwärts- und Schrittweisen-Selektion untersucht. Von allen drei Algorithmen wurden die Prädiktoren Reaktivität (R), Gesteinsart (G_x), Menge (M) sowie die Mengenangaben von MgO als nicht relevant für das Modell eingeschätzt. Die Reaktivität wird allerdings nicht entfernt. Es werden im ersten Iterationsschritt lediglich G_x , M und $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ als Prädiktoren ausgeschlossen. Weitere Prädiktoren werden anhand gegenseitiger Korrelation durch den VIF entfernt. Das vollständige Modell für $p\hat{H}_{\min}$ ist damit gegeben durch:

$$p\hat{H}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot G_X + \beta_2 \cdot R + \beta_3 \cdot pH_0 + \beta_4 \cdot C_{\text{CaO}} + \beta_5 \cdot C_{\text{MnO}} + \beta_6 \cdot C_{\text{SiO}_2}. \quad (7.25)$$

Die Werte der Regressionskonstanten β_i , deren Prüfung auf Signifikanz mittels des t -Tests und die dazugehörigen p -Werte zur Interpretation sind für das Modell nach der Entfernung von Ausreißern in Tabelle 7.24 aufgeführt. Des Weiteren sind die Ergebnisse der Voraussetzungsprüfung zur Anwendung der linearen Regression in der Tabelle enthalten. Da der DURBIN-WATSON-Test nicht erfüllt ist, wurden die Standardabweichungen der Schätzer β_i zudem robust ermittelt. Alle anderen Voraussetzungen sind erfüllt und auch der VIF ist für die Prädiktoren im Toleranzbereich. Das Bestimmtheitsmaß $R_{adj.}^2$ und auch der signifikante F -Test zeigen die gute Anpassung des Modells an die Daten.

Die Regressionskonstanten der Prädiktoren Reaktivität C_{MnO} und C_{SiO_2} sind neben der Konstante β_0 nicht signifikant. Die Entfernung eines oder beider Prädiktoren führt jedoch zu nicht geeigneten Modellen, für welche die Voraussetzungen zur linearen Regression nicht erfüllt sind. Die größte Wirkung auf $p\hat{H}_{\min}$ hat der Prädiktor pH_0 . Dies stimmt mit den Korrelationsergebnissen aus Tabelle 7.19 und den Regressionsanalysen nach Gleichung 7.24 und 7.23 überein. Wie bisher wirkt pH_0 positiv auf $p\hat{H}_{\min}$. Der nächstkleinere Einfluss geht von C_{CaO} aus. Dieser ist jedoch weniger als ein viertel so stark und hat eine negative Auswirkung auf $p\hat{H}_{\min}$. Eine höhere Konzentration resultiert also in einem betragslich geringerem Minimum. Ansonsten zeigen lediglich die Steinsorte selbst und die Konstante eine nennenswerte Wirksamkeit auf $p\hat{H}_{\min}$. Der Einfluss aller anderen Prädiktoren ist geringer als 0,1

Tabelle 7.24: Ergebnisse der Regressionsanalysen des gesamten Modells für $p\hat{H}_{\min}$ nach Gleichung 7.25. Angegeben sind die Schätzer β_i der jeweiligen Prädiktoren, deren Signifikanzprüfung durch den t -Test, sowie die Gütemaße und die Teststatistiken zur Überprüfung der Anwendung einer linearen Regression gemäß Abschnitt 6.5.

Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	VIF
Konstante	0,2072	0,124	1,665	0,097	
G_{Flint}	-0,0160	0,004	-3,832	0,000	1,159
G_{GW}	0,0037	0,003	1,311	0,191	1,159
G_{MS}	-0,2749	0,004	-75,866	< 2,2e-16	1,159
G_{OSS}	-0,2518	0,005	-49,370	< 2,2e-16	1,159
G_{QP}	-0,0066	0,003	-2,125	0,035	1,159
R	0,0084	0,003	2,772	0,006	1,206
pH_0	0,9821	0,010	97,519	< 2e-16	1,055
C_{CaO}	-0,2452	0,021	-11,593	< 2e-16	1,611
C_{MnO}	-0,0000	0,000	0,606	0,545	1,127
C_{SiO_2}	0,0006	0,000	1,035	0,302	1,267
$R^2 = 0,9865$	F(10,235) = 1723;		p -Wert < 2,2e-16		
$R^2_{adj.} = 0,9859$	D-W: $DW = 1,48$;		p -Wert = 0		
	B-P: $BP = 17,199$;		p -Wert = 0,070		
	S-W: $W = 0,990$;		p -Wert = 0,082		

und ergeben somit nur eine geringfügige Veränderung von $p\hat{H}_{\min}$. Insgesamt ergibt das Modell eine gute Anpassung an $p\hat{H}_{\min}$.

Bei der Entwicklung des Modells und der Entfernung der Ausreißer zeigte sich, dass überwiegend Datenpunkte aus dem Häufungspunkt von Mikrosilika und Opalsandstein aus Abbildung 7.28 zu entfernen sind. Der Zusammenhang zwischen pH_0 und pH_{\min} ist erneut in Abbildung 7.29 dargestellt. Des Weiteren sind die Datenpunkte eingekreist, die nicht als Ausreißer für das Modell nach Tabelle 7.24 kategorisiert wurden. Alle Datenpunkte von Mikrosilika und beiden Opalsandsteinen wurden als Ausreißer klassifiziert. Somit hat das Modell nur Aussagekraft für die anderen Gesteinssorten.

Eine Regressionsanalyse der drei ausgeschlossenen Proben für pH_{\min} ergibt jedoch kein repräsentatives und geeignetes Modell. Mit den Selektionsalgorithmen konnten zwei verschiedene AIC -optimierte Modelle ermittelt werden. Zwei der Algorithmen ergaben pH_0 und C_{MnO} als relevante Prädiktoren und der dritte Algorithmus die Menge M , pH_0 , A_O und $C_{Al_2O_3}$. Allerdings ist das Bestimmtheitsmaß beider Modelle geringer als $R^2_{adj.} = 0,2$. Daher wird auf eine weitere Analyse für diese drei Einzelstichproben verzichtet. Diese Beobachtung stützt die Vermutung aus Abschnitt 7.3.1, dass bezüglich Mikrosilika und Opalsandstein andere Reaktionen während des Lösungsversuchs dominieren, als bei den anderen Materialien und dass diese nur anhand des pH-Wertes nicht ausreichend differenziert und quantifiziert werden können.

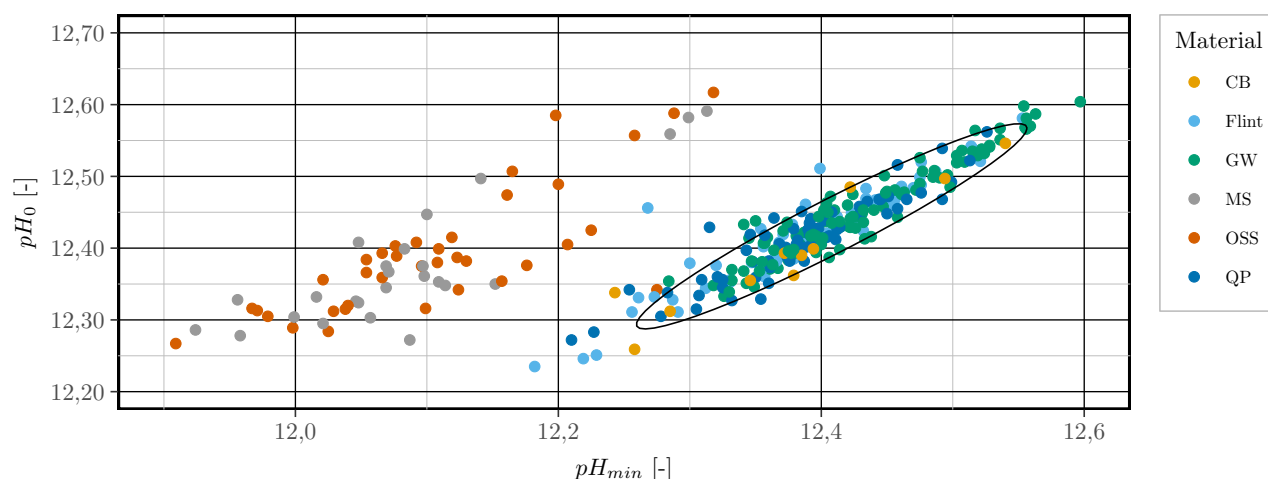


Abbildung 7.29: Linearer Zusammenhang zwischen pH_0 und pH_{\min} aller Versuche mit Kennzeichnung der Ausreißer.

Wie bereits erwähnt, ist zwar das Minimum des pH-Wertes selbst ein eindeutiger Wert, der Zeitpunkt jedoch nicht. Der Grund ist, dass nach dem Erreichen von pH_{\min} der pH-Wert um geringe Nachkommastellen ansteigt und wieder auf pH_{\min} absinkt, bevor die Werte merklich ansteigen. Somit wird der Wert von pH_{\min} , anders als beim Redoxpotential nicht nur einmal erreicht. Dennoch wird $t_{pH_{\min}}$, als der erste Zeitpunkt des Erreichens von pH_{\min} in Abbildung 7.30, in Abhängigkeit der Temperatur und des Materials dargestellt. Da der Wertebereich von $t_{pH_{\min}}$ über zwei Zehnerpotenzen hinweg reicht, sind für eine bessere Anschauung beide Y-Achsen in Abbildung 7.30 logarithmisch dargestellt. Im oberen Bereich der Abbildung sind die Zeitpunkte der Minima in chronologischer Reihenfolge aller Versuche abgebildet. Im unteren Bereich ist $t_{pH_{\min}}$ lediglich für die 60 °C-Versuche und in Abhängigkeit von pH_{\min} dargestellt. Zudem ist die Reaktivität der Materialien gekennzeichnet.

Aus diesen Abbildungen ergeben sich die folgenden Aspekte. Die Sonderstellung der Opalsandsteine und Mikrosilika, die in Bezug auf den Verlauf und das Minimum des pH-Wertes dargelegt wurden, ist ebenfalls hinsichtlich $t_{pH_{\min}}$ festzustellen. Dieser Wert ist für die drei Einzelstichproben um ein vielfaches größer als für die anderen Materialien. Der Unterschied ist nicht auf verschiedene Werte für pH_{\min} der einzelnen Proben zurück zuführen, sondern bestätigt die Beobachtungen aus Abschnitt 7.3.1, dass für diese Stichproben allgemein andere Veränderungen des pH-Wertes vorliegen. In diesem Abschnitt wurde zudem festgestellt, dass die Verlaufsvariante 1 des pH-Wertes dieser drei Stichproben identisch ist mit dem Verlauf des pH-Wertes der anderen Proben. Die verschiedenen Werte von $t_{pH_{\min}}$ deuten allerdings darauf hin, dass sich zwar die Verläufe ähneln, die Reaktionen, die zu diesen Verläufen führen, allerdings nicht identisch sind. Würden identische Reaktionen vorliegen, müssten die Zeitpunkte der Minima in eine Größenordnung fallen. Das ist in Abbildung 7.30 allerdings nicht zu sehen. Die Werte für $t_{pH_{\min}}$ von Mikrosilika und den Opalsandsteinen sind ausnahmslos deutlich größer als $t_{pH_{\min}}$ der anderen Einzelstichproben. Somit kann erneut bestätigt werden, dass in Bezug auf Mikrosilika und Opalsandsteine andere Reaktionen dominieren als in Bezug auf die anderen Stichproben.

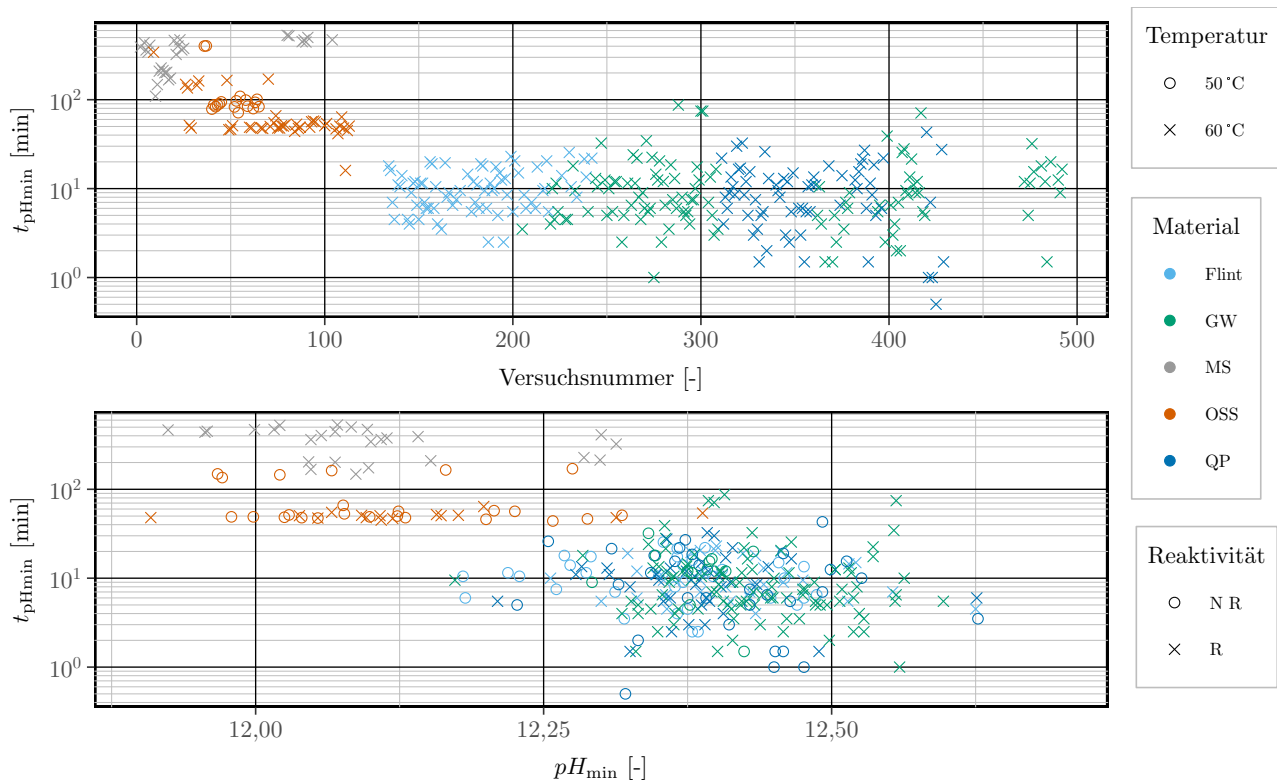


Abbildung 7.30: Darstellung des Zeitpunktes $t_{pH_{min}}$ in chronologischer Reihenfolge (oben), unter Berücksichtigung der Temperatur. Im unteren Bild sind die Werte $t_{pH_{min}}$ der 60 °C-Versuche in Relation zum Minimum des pH-Wertes pH_{min} und unter Berücksichtigung der Reaktivität dargestellt.

Bei der Betrachtung der Werte für Opalsandstein ist zudem festzustellen, dass die Versuchstemperatur keinen Einfluss auf $t_{pH_{min}}$ ausübt. Die Werte der 50 °C-Versuche liegen zwischen denen der 60 °C-Versuche, wie in der oberen Abbildung deutlich zu erkennen ist.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass keine Sortierung bezüglich der anderen drei Materialien vorliegt. Die Werte für $t_{pH_{min}}$ liegen überwiegend zwischen 3 und 20 Minuten unabhängig des Materials. Auch bezüglich der Reaktivität der Materialien sind keine Häufungspunkte auszumachen und ein Einfluss von pH_{min} auf $t_{pH_{min}}$ ist in der unteren Abbildung ebenso wenig zu erkennen.

Um diese Aspekte auch mathematisch zu überprüfen, wurden die Korrelationskoeffizienten zwischen $t_{pH_{min}}$ und der Probenoberfläche sowie dem Minimum pH_{min} berechnet und in Tabelle 7.25 aufgeführt. Die Korrelationskoeffizienten bestätigen, dass weder ein deutlicher noch regelmäßiger Zusammenhang zwischen $t_{pH_{min}}$ und dem Minimum selbst vorliegt. Identisches ist für den Zusammenhang zwischen $t_{pH_{min}}$ und der Probenoberfläche festzuhalten. Somit kann aus dem Zeitpunkt des Minimums kein Mehrwert zur Identifikation der Reaktionen und deren Verhältnis zueinander während des Lösungsversuches gewonnen werden.

Tabelle 7.25: Korrelationskoeffizienten verschiedener Zusammenhänge zu t_{pHmin} und ΔpH .

	$\text{Cr}(t_{\text{pHmin}}, \text{pH}_{\text{min}})$	$\text{Cr}(t_{\text{pHmin}}, A_{\text{O}})$	$\text{Cr}(t_{\text{pHmin}}, \Delta\text{pH})$	$\text{Cr}(\Delta\text{pH}, A_{\text{O}})$
Flint_AD	-0,197	0,208	0,311	0,223
Flint_NB	-0,079	-0,422	0,015	-0,030
Flint_VB	0,296	-0,265	-0,066	0,367
GWGT	-0,029	-0,163	-0,129	-0,173
GWHZ	0,125	-0,133	-0,112	-0,110
GWOS	-0,071	0,070	0,366	-0,248
GWWA	-0,184	0,007	0,200	-0,386
MS	-0,497	0,808	0,604	0,668
OSSH	0,498	0,480	-0,267	0,024
OSSN	0,371	0,110	-0,119	0,420
QP1A	0,174	0,213	0,498	0,491
QP3LB	0,009	-0,122	0,121	0,466
QPJH	-0,215	0,251	0,002	0,484
QPVL	-0,352	-0,381	0,268	0,328

Um die Veränderung des pH-Wertes zwischen der Probenzugabe und dem Minimum präziser zu quantifizieren wurde ΔpH gebildet. Dieser Wert ist die Differenz der Aktivität der Hydronium-Ionen zum Zeitpunkt des Minimums und dem Zeitpunkt der Probenzugabe, nach Gleichung 7.26.

$$\Delta\text{pH} = 10^{-\text{pH}_{\text{min}}} - 10^{-\text{pH}_0} \quad (7.26)$$

Die Ergebnisse für die einzelnen Versuche bei 60 °C sind in Abbildung 7.31 in Relation zum Zeitpunkt des Minimums dargestellt. Anhand der Abbildung wird ein Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsunterschied und der für die Überbrückung dieses Unterschiedes benötigten Zeit t_{pHmin} untersucht. Beide Skalen sind aufgrund der großen Spannweite der Werte in einer logarithmischen Skala dargestellt.

Auch in Bezug auf die Veränderung der Aktivität der Hydronium-Ionen liegt für die Zeit bis zum Erreichen des Minimums kein klarer Zusammenhang vor. In Bezug auf Mikrosilika und Opalsandstein ist t_{pHmin} sogar nahezu konstant, trotz unterschiedlicher Konzentrationsdifferenzen. Auch für diese Größe wurden die Zusammenhänge zusätzlich in Form von Korrelationskoeffizienten zwischen ΔpH und t_{pHmin} , aber auch ΔpH und der A_{O} untersucht und in Tabelle 7.25 aufgeführt. Es zeigt sich jedoch weder ein starker noch ein konsistenter Zusammenhang zwischen den verschiedenen Einzelstichproben. Die Ergebnisse der Untersuchungen deuten darauf hin, dass die gegenläufigen Reaktionen, die durch die Zugabe des Gesteinsmehls zum Kaliumhydroxid beginnen, lediglich qualitativ zu einem ähnlichen Resultat bezüglich des pH-Wertes führen. Es ist überwiegend eine Verringerung mit darauffolgendem Anstieg der Werte zu beobachten. Diese Veränderungen des pH-Wertes resultieren allerdings sowohl aus unterschiedlichen Reaktionen aber auch aus einem unterschiedlichen Umsatz der einzelnen Reaktionen. Da letztlich nur die Summe der bei diesen Reaktionen verbrauchten und freigesetzten Hy-

dioxidionen durch den pH-Wert bekannt ist, besteht keine Möglichkeit aus diesem Wert die Bilanzen der einzelnen Reaktionen zu ermitteln.

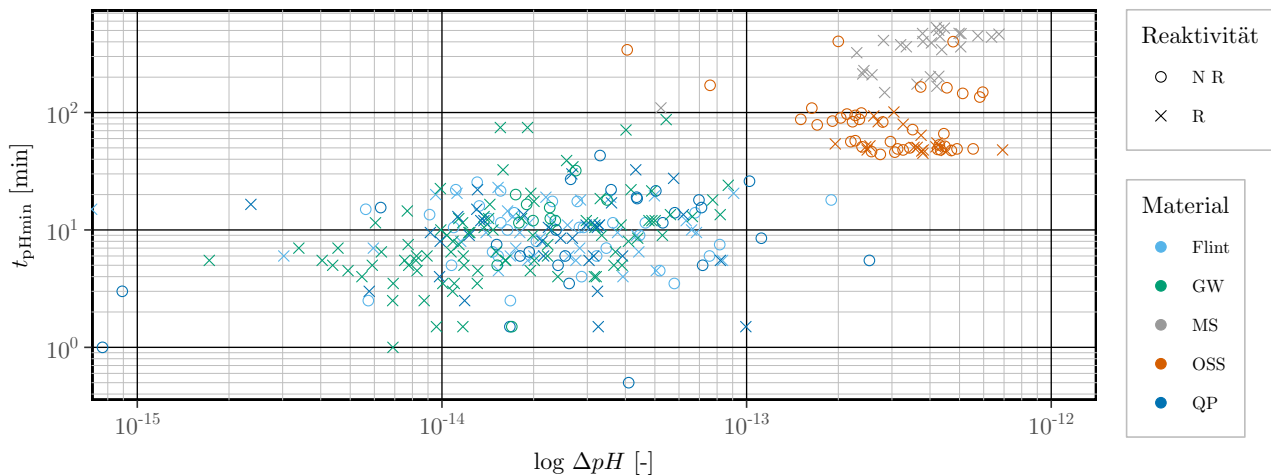


Abbildung 7.31: Darstellung vom Zeitpunkt des Minimums t_{pHmin} in chronologischer Reihenfolge (oben) und in Relation zum Minimum des pH-Wertes pH_{min} .

Somit kann zwar allgemein ein deutlicher Einfluss auf das Minimum von pH_0 , dem Anteil des SiO_2 in der Gesteinskörnung und der Probenoberfläche identifiziert werden. Eine Identifikation der Wirkung einzelner Charakteristika der Gesteinskörnung, wie beispielsweise die Reaktivität auf die Veränderung des pH-Wertes ist jedoch nicht möglich. Da nicht nur die Oberfläche und der Gehalt des SiO_2 in der Probe bestimmen, ob diese reaktiv im Sinne einer AKR ist, scheinen das Minimum des pH-Wertes und die Einflussfaktoren darauf in dieser Form nicht geeignet zu sein, eine im Sinne einer AKR reaktive Gesteinskörnung zu identifizieren. Des Weiteren scheinen dafür weder die Veränderung der Konzentration der Hydronium-Ionen nach der Probenzugabe, noch durch den Zeitpunkt des Minimums in der bisher betrachteten Form geeignet zu sein.

7.3.3 Modellierung des pH-Wertes

Eine exakte Beschreibung der verschiedenen unterschiedlichen Verläufe für den pH-Wert während des Lösungsversuchs erfolgte in Abschnitt 7.3.1. Die Veränderung des pH-Wertes durch die Probenzugabe in 190 der 284 Versuche resultiert in einer Reduktion des pH-Wertes auf ein Minimum, gefolgt von einem anschließenden Anstieg, wie in Abbildung 7.21 für Flint_AD und GWHZ dargestellt. Des Weiteren wurden sowohl die Reaktionen, die Hydroxidionen verbrauchen und somit zu einer Verringerung des pH-Wertes führen als auch die Reaktionen, die Hydroxidionen freisetzen und somit in einem Anstieg des pH-Wertes resultieren, vorgestellt. Die Verringerung des pH-Wertes wurde überwiegend der Lösung von Kieselsäure-Spezies aus dem Festkörper und der Deprotonierung sowohl der Silanolgruppen der Festkörper als auch der verschiedenen gelösten Kieselsäure-Spezies zugeschrieben. Der Anstieg des pH-Wertes ergibt sich hingegen aus der Polymerisation der gelösten Monokieselsäuren und der Wiederanlagerung der gelösten Spezies an die Festkörper.

Basierend auf reaktionskinetischen Modellen aus der Literatur für die Lösung, Wiederanlagerung und Polymerisation soll der Einfluss der Reaktivität der Materialien auf diese Reaktionen untersucht werden. Diese Modelle beschreiben allerdings lediglich die Konzentration der gelösten neutralen Monokieselsäure. Daher werden Abschätzungen diesbezüglich getroffen, welchen Einfluss die einzelnen Reaktionen auf die Konzentration der Hydroxidionen in der Lösung haben. Dadurch wird eine Verbindung zwischen den bekannten reaktionskinetischen Gleichungen für die Reaktionen der silikatischen Spezies und der gemessenen Veränderung des pH-Wertes hergestellt. Als Orientierung dient der Verlauf des pH-Wertes von einem als nicht reaktiv und einem als reaktiv eingestuften Quarzporphyr, dargestellt in Abbildung 7.32 an Versuchen mit jeweils 5 g.

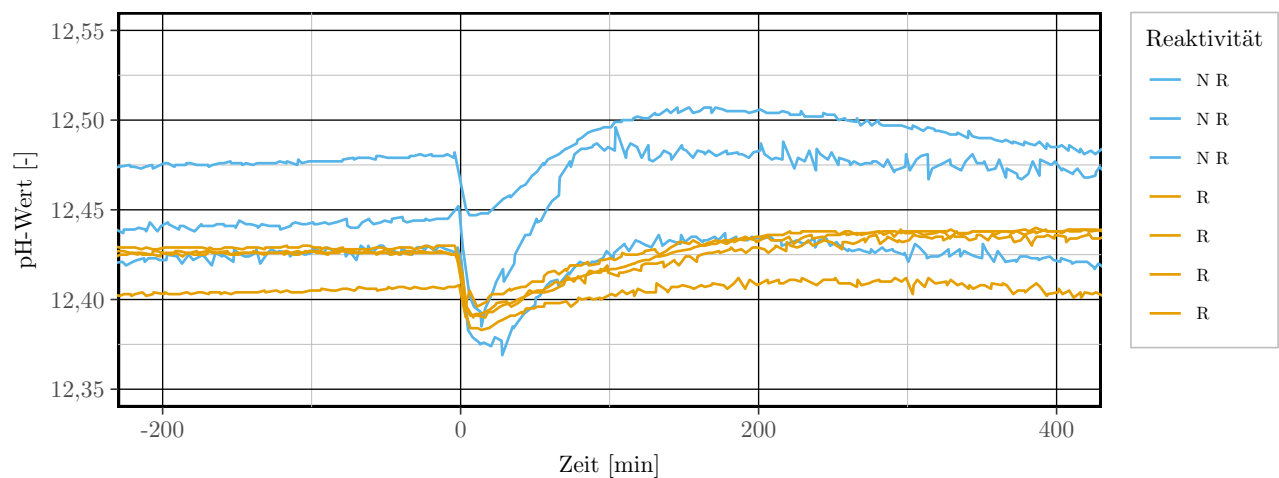


Abbildung 7.32: Darstellung des pH-Wertes eines reaktiven und nicht reaktiven Quarzporphyr. Das reaktive Material ist QPJH, dargestellt in orange. Das nicht reaktive Material ist QPVL.

Die Verringerung des pH-Wertes nach der Probenzugabe auf ein Minimum und der erneute Anstieg danach sind deutlich zu erkennen. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Verringerung lediglich geringer ist als 0,1. Der Anstieg des nicht reaktiven Materials überschreitet nach dem Minimum den Ausgangswert p_0 . Dies ist bezüglich des reaktiven Quarzporphyr nicht zu beobachten. Zudem ist die Steigung des pH-Wertes des nicht reaktiven Quarzporphyr nach dem Minimum größer im Vergleich zur reaktiven Probe.

Da sowohl die Modellierung eine erste Annäherung ist als auch bereits durch den Rückschluss von der Veränderung des pH-Wertes auf die vorliegenden Reaktionen starke Vereinfachungen getroffen werden, wird auf ein Modell mit möglichst wenig unbekanntem Größen zurückgegriffen. Eine größere Anzahl von Parametern, die an die Daten angepasst werden, können durchaus zu einer mathematisch besseren Annäherung des Modells an die Daten führen. Diese würden allerdings ebenso für die Modellierung geschätzt werden müssen. Die zusätzliche Erklärung durch weitere Parameter im Modell würde dann durch deren Abschätzung und den daraus resultierenden Fehler wieder verloren gehen. Daher wird für die Quantifizierung der Vorgänge auf ein Modell zurückgegriffen, was nicht in die einzelnen unterschiedlich geladenen Oberflächengruppen des Festkörpers oder auch die Zusammensetzung der Lösung differenziert, welche die weitere Abschätzung von Größen erfordern würden.

Ein Modell für die Lösung des Festkörpers wurde in [177] über die Reaktionsgeschwindigkeit formuliert, siehe Abschnitt 5.3. Das Modell in Gleichung 7.27 berücksichtigt die simultane Wiedieranlagerung eines Anteils der gelösten Kieselsäure-Spezies an den Festkörper und einen hohen pH-Wert der Umgebungslösung. In die Berechnung gehen daher sowohl k_1 als Geschwindigkeitskonstante für die Lösung als auch k_2 für die Wiedieranlagerung ein. Des Weiteren wird das Verhältnis S zwischen der Oberfläche des Festkörpers und dem Volumen der Lösung berücksichtigt. Dieses ist theoretisch zeitabhängig und sollte mit fortschreitender Lösung des Festkörpers geringer werden. Da das Maß der Verringerung pro Zeiteinheit unbekannt ist und die Verringerung der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen der Lösung nur geringfügig, wird S als konstant angenommen. Zudem fließt in Gleichung 7.27 zu der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit auch die aktuelle Konzentration der gelösten neutralen Monokieselsäure $C(t)$ mit ein.

$$r = \frac{dC}{dt} = S \cdot (k_1 + k_2 \cdot C_1(t)) \quad (7.27)$$

Um aus der Berechnungsvorschrift für die Reaktionsgeschwindigkeit aus Gleichung 7.27 auf die aktuelle Konzentration der Monokieselsäure zu schließen, wird die Differentialgleichung gelöst. Dies ergibt zunächst:

$$C_1(t) = z \cdot e^{-k_2 \cdot S \cdot t} + \frac{k_1}{k_2} \quad (7.28)$$

mit der Integrationskonstante z . Diese wird ermittelt durch das Einsetzen der Randbedingung für $t = 0$. Zu Beginn des Versuchs beträgt die Konzentration der Monokieselsäure in der Lösung $C_{0,1}$. Da der Versuch mit der Zugabe der Probe beginnt, kann weiter davon ausgegangen werden, dass

$$C_1(t = 0) = C_{0,1} = 0 \quad (7.29)$$

gilt. Das Einsetzen der Randbedingungen aus Gleichung 7.29 in Gleichung 7.28 ergibt zunächst für die Konstante z

$$C_1(0) = C_{0,1} = z \cdot e^{-k_2 \cdot S \cdot 0} + \frac{k_1}{k_2} \Leftrightarrow z = C_{0,1} - \frac{k_1}{k_2} = -\frac{k_1}{k_2} \quad (7.30)$$

Des Weiteren ist aus dem Massenwirkungsgesetz ein Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zu entnehmen. Dieser Zusammenhang ist in Abschnitt 5.1 weiter erläutert. Anhand der Sättigungskonzentration C_{sat} ist es möglich, k_1 in Abhängigkeit von k_2 darzustellen.

$$k_1 = k_2 \cdot C_{\text{sat}} \quad (7.31)$$

Somit ergibt Gleichung 7.28 in Kombination mit Gleichung 7.30 und 7.31

$$C_1(t) = \frac{k_1}{k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot S \cdot t}) = C_{\text{sat}} \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot S \cdot t}). \quad (7.32)$$

Für diese Gleichung ist zudem auch die Randbedingung für $t \rightarrow \infty$ erfüllt:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_1(t) = C_{\text{sat}}. \quad (7.33)$$

Somit kann unter Angabe der bekannten Größen C_{sat} und S in Abhängigkeit der Zeit die aktuelle Konzentration der gelösten Monokieselsäure berechnet werden. Trotz der Berücksichtigung der Wiederanlagerung ist lediglich eine Geschwindigkeitskonstante im Modell erhalten geblieben. Diese muss an die spezifischen Randbedingungen, die durch das untersuchte Material gegeben sind, individuell für die einzelnen Versuche angepasst werden.

Für den Lösungsprozess der Gesteinskörnung existieren weitere, wesentlich komplexere Modelle, wie in Abschnitt 5.2 vorgestellt. Diese beinhalten die Differenzierung der Oberfläche in unterschiedlich geladene Silanolgruppen und auch die Konzentration der Kationen und Hydroxidionen in der Lösung. Diese Modelle berücksichtigen allerdings nicht die mögliche Wiederanlagerung der gelösten Spezies an den Festkörpern. Des Weiteren handelt es sich bei der folgenden Betrachtung lediglich um eine Abschätzung. Diese kann, obwohl basierend auf der Konzentrationsänderung des Siliciumdioxids, nicht mit dieser abgeglichen werden, sondern lediglich mit dem pH-Wert, der allerdings das Ergebnis vieler verschiedener und gegenläufiger Reaktionen darstellt. Daher wird auf ein möglichst weniger komplexes Modell zurückgegriffen, wie das in Gleichung 7.32, welches jedoch die Wiederanlagerung berücksichtigt.

Ein Modell für die Polymerisation wird in [203] vorgestellt. Dieses beschreibt die zeitabhängige Konzentration der gelösten SiO_2 -Spezies in einer Lösung. Aus der verringerten Konzentration der SiO_2 -Spezies wird auf die Bildung von Polymeren geschlossen. Die Konzentrationsänderung folgt einer beschränkten Zerfallsfunktion, wie in Abbildung 5.5 deutlich zu erkennen ist. Jedoch basiert das Modell auf einer Anfangskonzentration des gelösten Siliciumdioxids, die die Sättigungskonzentration der Monokieselsäure um ein Vielfaches übersteigt; $C_{0,p} \gg C_{\text{sat}}$. Diese Situation ist im vorliegenden Versuch nicht gegeben. Die gelöste Monokieselsäure-Spezies kann aber lokal ausreichend konzentriert sein, sodass es dennoch zur Polymerisation kommt, bevor die globale Konzentration der gelösten Monokieselsäure die Sättigungskonzentration deutlich überschreitet. Insgesamt wird die Sättigungskonzentration nur geringfügig und lokal überschritten. Das Modell nach Gleichung 7.34 wird durch die vorliegenden Randbedingungen demnach keine nach unten beschränkten Zerfallsfunktion ergeben, wie in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die Abbildungsvorschrift aus [203] ist gegeben mit:

$$C_p(t) = C_{0,p} - (C_{0,p} - C_{\text{sat}}) \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{k_p}\right)^n}\right). \quad (7.34)$$

In die Berechnung der Konzentration fließen die Anfangs- und Sättigungskonzentrationen $C_{0,p}$ und C_{sat} ein. Des Weiteren werden eine Geschwindigkeitskonstante k_p und ein Exponent n berücksichtigt. Der Exponent wurde für geringfügige Überschreitung der Sättigungskonzentration als $n = 3$ ermittelt [203]. Die Geschwindigkeitskonstante k_p ist erneut den spezifischen Versuchsbedingungen anzupassen und experimentell zu bestimmen. Für die Kopplung der beiden Modelle wird zunächst stark vereinfacht angenommen, dass die Polymerisation erst stattfindet, wenn die Sättigungskonzentration der Monokieselsäure-Spezies durch die Lösung erreicht ist. Die Verteilung der lokalen Konzentration der gelösten Monokieselsäure-Spezies ist jedoch unbekannt, lokal kann sie aber bereits die Sättigungskon-

zentration überschreiten. Die Koppelung der Lösung und der Polymerisation nach Gleichung 7.32 und 7.34 erfolgt über die Anfangskonzentration $C_{0,p}$ in Gleichung 7.34. Für diese gilt:

$$C_1(t) = C_{0,p}. \quad (7.35)$$

In jedem Zeitschritt wird demnach eine Konzentration der Monokieselsäure in der Versuchslösung aufgrund der Lösung aus dem Festkörper berechnet und diese als mögliche Anfangskonzentration für die Polymerisation in Betracht gezogen.

Die Übertragung der Konzentrationsänderung der Monokieselsäure auf die Veränderung des pH-Wertes erfolgt durch den Verbrauch oder die Freisetzung von Hydroxidionen in den verschiedenen Reaktionen aller möglichen Kieselsäure-Spezies. Dafür dient stets ein Mol Monokieselsäure als Referenzgröße. Die Menge der Hydroxidionen, die durch die jeweiligen Reaktionen freigesetzt oder verbraucht werden, bezogen auf 1 mol Monokieselsäure-Spezies, ist resümierend in Tabelle 7.26 aufgeführt.

Der Anstieg des pH-Wertes wird durch die Freisetzung von Hydroxidionen verursacht. Diese resultiert aus der Wiederanlagerung der gelösten Monokieselsäure-Spezies an den Festkörper sowie aus der Polymerisation.

Die Wiederanlagerung der Kieselsäure-Spezies erfolgt überwiegend durch das Anion an die neutrale Endung oder durch eine neutrale Kieselsäure an die deprotonierte Oberfläche. Die möglichen Reaktionsgleichungen sind in Tabelle 7.26 enthalten. Demnach werden durch die Wiederanlagerung von 1 mol Kieselsäure an den Festkörpern auch 1 mol Hydroxidionen frei. Jedoch muss abgeschätzt werden, wie groß der Anteil der gelösten Kieselsäure-Spezies ist, der nach der Lösungsreaktion erneut an den Festkörper anlagert. Dies hat schließlich Auswirkungen auf die Polymerisation, da die erneut angelagerte Monokieselsäure dieser nicht mehr zur Verfügung steht. Der Anteil der Wiederanlagerung wird mit θ_W an die Veränderung des pH-Wertes angepasst und liegt zwischen 0 und 1.

Die Polymerisation verläuft gemäß der Gleichung 5.19 zwischen den Silanolgruppen der Kieselsäure-Spezies. Bei der Reaktion zweier Monokieselsäuren wird 1 mol Hydroxidionen freigesetzt. Das entspricht 0,5 mol OH^- -Ionen pro 1 mol Monokieselsäure-Spezies. Die Aufteilung der verschiedenen Kieselsäure-Spezies als Resultat von Polymerisation wurde in [210] untersucht. In Abbildung 5.8 sind die Anteile in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Mengenverhältnisses zwischen den in der Lösung vorhandenen Kationen und dem Siliciumdioxid bei 25 °C dargestellt. Daher wird die Verteilung der verschiedenen Kieselsäure-Spezies für einen pH-Wert von 14 ausgewählt, denn dieser läge im Lösungsversuch bei identischer Versuchstemperatur vor. Es ergibt sich eine Verteilung von etwa 17 % Q_0 -Tetraedern, etwa 22 % Ringstrukturen aus drei $\text{Q}_2\text{-SiO}_4$ -Tetraedern, sowie ungefähr 30 % Ringstrukturen aus 4 $\text{Q}_2\text{-SiO}_4$ -Tetraedern und 26 % sind einfache Dimere. Des Weiteren konnten 2 % und 3 % Strukturen aus Siliciumatomen mit 3 umgebenden Siloxanbindungen und insgesamt 8 beziehungsweise 6 Siliciumatomen nachgewiesen werden. Die Bilanz für die Freisetzung der Hydroxidionen durch die Polymerisation ergibt also, dass bei 20 % der Monokieselsäuren keine Freisetzung von Hydroxidionen stattfindet, da diese weiterhin unverändert als Monokieselsäure vorliegen. Die Bildung von Dimeren ergibt, wie bereits diskutiert 0,5 mol Hydroxidionen pro 1 mol Monokieselsäurespezies.

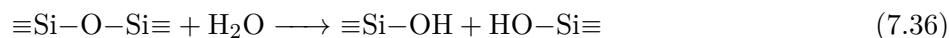
Dies trifft auf 26 % der vorhandenen Monokieselsäurespezies zu. Die Bildung eines cyclischen Trimers erfordert die dreifache Reaktion von Silanolgruppen miteinander. Daher werden für 3 mol reagierende Monokieselsäure 3 mol Hydroxidionen in die Lösung gegeben. Dies betrifft ungefähr 22 % der Monokieselsäurespezies. Durch die Reaktion zu Ringen aus 4 Q₂-SiO₄-Tetraedern werden analog zur Bildung der Trimere 4 mol Hydroxidionen freigesetzt. Für die Strukturen mit drei Siloxanbindung wird für jede Siloxanbindung ein Hydroxidion freigesetzt. Dies ergibt für 3 % aller Spezies Strukturen aus 9 Siloxanbindungen und 6 Siliciumatomen und 2 % der Spezies enthalten 12 Siloxanbindungen und 8 Siliciumatome. Somit beträgt die Anzahl der freigesetzten Monokieselsäure insgesamt

$$0 \cdot 0,17 + 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,25 + 3 \cdot \frac{1}{3} \cdot 0,22 + 4 \cdot \frac{1}{4} \cdot 0,3 + 9 \cdot \frac{1}{6} \cdot 0,03 + 12 \cdot \frac{1}{8} \cdot 0,02 = 0,72 \text{ mol OH}^- \text{ pro Mol H}_4\text{SiO}_4.$$

Allerdings steht für die Polymerisation die wieder angelagerte Monokieselsäure-Spezies nicht zur Verfügung, also lediglich $1 - \theta_W$ pro gelöstem Mol. In dieser Betrachtung wird nicht berücksichtigt, dass auf Grund der Reaktion zu Polymeren sich weitere Monomere aus dem Festkörper lösen können und dies erneut eine Veränderung der Hydroxidionenkonzentration und somit auch des pH-Wertes nach sich zieht. Auch handelt es sich bei den Anteilen der diversen Kieselsäure-Spezies um einen Grenzwert bei bestimmten Versuchsbedingungen, die diesem Versuchsaufbau zwar ähnlich sind, aber nicht deckungsgleich. Demnach ist es zudem möglich, dass auch andere Kieselsäure-Spezies vorliegen. Insgesamt werden durch die Polymerisation aber pro Mol reagierende Monokieselsäure-Spezies weniger als ein Mol Hydroxidionen frei.

Der Verbrauch von Hydroxidionen ergibt sich durch die Auflösung des Festkörpers und die Deprotonierung sowohl der Oberfläche als auch der verschiedenen gelösten Kieselsäure-Spezies in der Lösung. Die Lösung des Festkörpers wird von verschiedenen Faktoren sowie Reaktionspartnern beeinflusst. Wenn der Festkörper durch die Reaktion mit Hydroxidionen gelöst wird, entspricht die Anzahl der Hydroxidionen, die für das Lösen einer neutralen Monokieselsäure aus dem Festkörper benötigt wird, der Anzahl der Siloxanbindungen um das Siliciumatom. In Cristobalit, Tridymit und α -Quarz liegen überwiegend Q₄-verknüpfte Tetraeder vor, während in Flint und Opal auch Q₃-verknüpfte Tetraeder vorhanden sind [74, 107]. In amorphen SiO₂-Strukturen können auch Q₂-SiO₄-Tetraeder vorkommen [22]. Da keine quantitative Auswertung der Minerale in den Festkörpern durchgeführt wurde, wird die Anzahl der Hydroxidionen zur Lösung eines Monokieselsäure-Moleküls abgeschätzt. Es wird angenommen, dass die Oberfläche der Festkörper mit Silanolgruppen bedeckt ist. Somit liegen an der Oberfläche maximal Q₃-verknüpfte SiO₄-Tetraeder vor und für das Lösen von einem Mol Monokieselsäure werden maximal 3 mol Hydroxidionen benötigt. Verlässt ein Monokieselsäure-Molekül den Festkörper, hinterlässt es ebenfalls maximal Q₃-verknüpfte Tetraeder. Daher kann das Verhältnis von maximal 3 mol Hydroxidionen für 1 mol H₄SiO₄ als konstant für diese Reaktion angesehen werden. Allerdings erfolgt die Lösungsreaktion auch mit Wassermolekülen, statt mit Hydroxidionen, wie schematisch in Abbildung 5.2 nach [114] und in Gleichung 7.36 dargestellt ist. Dieser Vorgang ändert die Konzentration der Hydroxidionen in der Lösung nicht. Die Lösung durch Wassermoleküle ist zudem

unabhängig davon, ob an der Oberfläche des Festkörpers neutrale oder deprotonierte Silanolendungen vorliegen.



Die Reaktion des Festkörpers mit Wassermolekülen ist zwar deutlich langsamer als die Reaktion mit Hydroxidionen, wie in Abbildung 5.3 dargestellt, allerdings ist dies zunächst nicht relevant für die Einschätzung der Konzentrationsänderung der Hydroxidionen. Die Lösung der Struktur mit Wassermolekülen wurde in [100] als der deutlich dominierende Vorgang identifiziert. Diesbezüglich gibt es jedoch auch Forschungsergebnisse, die der Lösung durch Hydroxidionen eine relevante Rolle zuweisen, wie in [114]. Somit wird zunächst angenommen, dass durch die Lösung des Festkörpers zwischen 0 und maximal 3 mol OH^- pro Mol H_4SiO_4 verbraucht werden. Ebenso ist zu erwähnen, dass auch Polymere, die aus gelösten Monokieselsäure-Spezies gebildet sind, mit der Umgebungslösung interagieren und erneut gelöst werden können. Dieser Aspekt wird in der folgenden Betrachtung allerdings vernachlässigt. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Silanolgruppen auf der Oberfläche des Festkörpers mit der Umgebungslösung reagieren. Nach [110] ergibt sich als Gleichgewicht, dass etwas weniger als 70 % der Silanolgruppen unverändert vorliegen, etwas weniger als 30 % hingegen deprotoniert werden. Zum Ladungsausgleich lagern an den negativen Endungen überwiegend einwertige Natriumionen an. Für die vorliegende Betrachtung wird die Annahme getroffen, dass dies direkt zu übertragen ist auf die einwertigen Kaliumionen in der Lösung. Die restlichen Endungen auf der Oberfläche bleiben negativ geladen. Somit werden zunächst durch rund 30 % der Silanolgruppen auf der Oberfläche Hydroxidionen durch die Deprotonierung nach den Gleichungen in Tabelle 4.2 aus der Lösung gebunden.

Allerdings ist die Monokieselsäure auf Grund des hohen pH-Wertes der Kaliumhydroxidlösung nach der Lösung ebenfalls nicht neutral, sondern wird deprotoniert. Nach [123] liegen etwas über 80 % als Anion und etwas unter 20 % als Dianion vor. Dem Reaktionsmechanismus aus Tabelle 4.6 zufolge werden bei der Deprotonierung der Silanolgruppen Hydroxidionen verbraucht. Aus einem Mol gelöster und neutraler Monokieselsäure werden demnach 80 % Anionen für deren Entstehung 1 mol OH^- benötigt wird und 20 % Dianionen, wodurch analog die Konzentrationsänderung der Hydroxidionen 2 mol OH^- beträgt, gebildet. Somit ergibt sich insgesamt einen Verbrauch von

$$0,8 \cdot 1 + 0,2 \cdot 2 = 1,2 \text{ mol } \text{OH}^- \text{ pro Mol } \text{H}_4\text{SiO}_4.$$

Es wird vereinfacht angenommen, dass die Deprotonierung der Silanolgruppen der Festkörper und der gelösten Kieselsäure-Spezies simultan ablaufen. Es wurde auf eine Differenzierung zwischen der Deprotonierung von Kieselsäure-Spezies, die aus dem Festkörper mit bereits negativ geladenen Silanolgruppen gelöst wurden, und solchen mit neutralen Silanolgruppen verzichtet. Die Berücksichtigung dessen ergibt jedoch ebenso

$$0,3 \cdot 0,8 \cdot 1 + 0,3 \cdot 0,2 \cdot 2 + 0,7 \cdot 0,8 \cdot 1 + 0,7 \cdot 0,2 \cdot 2 = 1,2 \text{ mol } \text{OH}^- \text{ pro Mol } \text{H}_4\text{SiO}_4.$$

Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Deprotonierung der Monokieselsäure keinen Einfluss auf die Polymerisation hat, da diese zwischen einer neutralen und einer deprotonierten Silanolgruppe erfolgt und nicht unbedingt zwischen einem Anion und einer neutralen Monokieselsäure.

Für die Situation, dass Monokieselsäure gelöst wird und diese als Anion oder Dianion in der Lösung vorliegt, werden folglich pro Mol SiO_2 -Spezies, die aus dem Festkörper gelöst werden zwischen 1,2 und 4,2 mol Hydroxidionen aus der Lösung verbraucht.

Diese Bilanzierung berücksichtigt jedoch nicht die Reaktivität des Materials, was jedoch durch den Verknüpfungsgrad der Festkörper angepasst werden könnte. Da dieser in Bezug auf die verwendeten Materialien quantitativ nicht vorliegt und weiterhin kein direkter Zusammenhang zwischen dem Verknüpfungsgrad innerhalb des Festkörpers und der Reaktivität im Sinne einer AKR besteht, wird davon in Bezug auf den Verbrauch und die Freisetzung der Hydroxidionen abgesehen. Somit sollten die Reaktivität der Materialien ebenso wie der pH-Wert der Lösung in der Reaktionskonstanten der einzelnen Reaktionen berücksichtigt werden.

Tabelle 7.26: Veränderung der Hydroxidionenkonzentration durch die verschiedenen vorliegenden Reaktionen der Kieselsäure-Spezies.

Mechanismus	Lösungsmechanismus		$\Delta \text{OH}^- / \text{Mol H}_4\text{SiO}_4$
Wiederanlagerung	$\equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_4\text{SiO}_4$	$\longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{OH}^-$	$\theta_{\text{W}} \cdot 1$
Polymerisation	$\equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{OH}-\text{SiO}\equiv$	$\longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{OH}^-$	$(1 - \theta_{\text{W}}) \cdot 0,72$
Lösung	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{OH}^-$	$\longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{OH}-\text{Si}\equiv$	max. -3
	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{OH}-\text{Si}\equiv$	0
Deprotonierung	$\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{OH}^-$	$\longrightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	-1,2

Die Veränderung des pH-Wertes während des Lösungsversuchs, zu sehen in Abbildung 7.32 zeigt, dass dieser nach dem Minimum mindestens den Ausgangswert, der zum Zeitpunkt der Probenzugabe vorliegt, erneut erreicht. Dies impliziert, dass die Konzentrationsänderung der Hydroxidionen in der Lösung mindestens Null, eher positiv sein müsste. Durch die Wiederanlagerung und Polymerisation werden nach der Bilanzierung in der vorliegenden Situation lediglich 0,72 mol Hydroxidionen frei, wohingegen durch die Lösung und Deprotonierung mindestens 1,2 mol OH^- verbraucht werden. Dies spricht gegen eine Lösung des Festkörpers durch überwiegend Hydroxidionen, da ΔOH^- sonst negativ wäre und somit der pH-Wert zum Ende des Versuchs deutlich geringer als pH_0 . Dennoch bleibt eine Differenz von circa 0,5 mol Hydroxidionen, die im Widerspruch zu den vorliegenden Verläufen des pH-Wertes steht und zu diesem Zeitpunkt nicht zu erklären ist. Ein geringerer Verbrauch der Hydroxidionen würde vorliegen, wenn die Lösung der Monokieselsäure-Spezies lediglich im geringen Maße statt findet, insgesamt die Monokieselsäure-Spezies weniger deprotoniert wird und der Verbrauch der Hydroxidionen fast ausschließlich durch die Deprotonierung der Silanolgruppen auf der Oberfläche erfolgt. Dies würde allerdings auch zu einer geringeren Menge gelöster Monokieselsäure-Spezies und zu weniger Polymerisation und Wiederanlagerung führen, wodurch der pH-Wert weniger steigen würde. Durch diese Theorie ist demnach auch keine Erklärung für den Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum gegeben. Das lässt den Schluss zu, dass entweder die Bilanzierung der Hydroxidionen durch die jeweiligen Reaktionen fragwürdig ist, oder dass die Veränderung des pH-Wertes während des Lösungsversuchs weitere Reaktionen enthält, die bisher weder bekannt sind noch berücksichtigt wurden.

Um das Modell an die Daten anzupassen wurde zunächst der pH-Wert in die korrespondierende Kon-

zentration der Hydroxidionen umgerechnet. Des Weiteren wurde für jeden Zeitschritt die Konzentration der gelösten Kieselsäure-Spezies mit dem Modell aus Gleichung 7.32 berechnet und diese mit dem Verbrauch der Hydroxidionen pro Mol aus Tabelle 7.26 multipliziert. Für einen minimalen Verbrauch der Hydroxidionen während der Lösung des Festkörpers wurde angenommen, dass die Lösung ausschließlich durch die Reaktion mit Wassermolekülen erfolgt. Somit ergibt sich der Verbrauch der Hydroxidionen lediglich aus der Deprotonierung. Schließlich wurde die Verringerung der Hydroxidionenkonzentration pro Zeitschritt von der Konzentration der Hydroxidionen, die pH_0 entspricht, subtrahiert um das Modell mit dem tatsächlichen Verlauf zu vergleichen. Die Polymerisation wird zunächst bis zum Erreichen des Lösungsgleichgewichtes der Monokieselsäure nicht berücksichtigt.

In Gleichung 7.32 wurde für C_{sat} die Sättigungskonzentration von amorphem SiO_2 bei einem pH-Wert von 12 nach [134] mit $0,8 \text{ mol l}^{-1}$ angenommen. Das Verhältnis S aus Oberfläche und Volumen der Lösung wurde durch die Multiplikation der Oberfläche, ermittelt nach der BET-Methode mit der Probenmenge berechnet und für die Reaktionskonstante k_2 wurde zunächst, orientiert an [177] $k_2 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ gewählt. Die sich so ergebenden Daten stellen die Verringerung des pH-Wertes bis zum Minimum gut dar, wie in Abbildung 7.33 anhand von 5 g QPJH zu sehen ist. In dieser ist die Konzentration der Hydroxidionen, abgeleitet aus dem pH-Wert der Lösungsversuche und die berechnete Konzentration der Hydroxidionen auf Basis des vorgestellten Modells enthalten. Des Weiteren ist zu sehen, dass basierend auf dem vorliegenden Modell, die Konzentration der Hydroxidionen im ausgewählten Zeitbereich fast linear sinkt. Dies liegt am ausgewählten Zeitfenster, da in diesem die Verringerung der Steigung, die aus der Exponentialfunktion resultiert noch nicht signifikant ist.

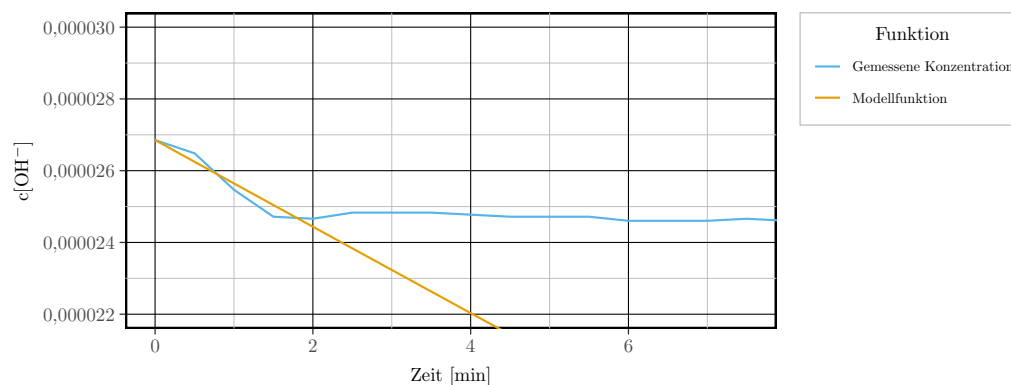


Abbildung 7.33: Veränderung der Hydroxidionenkonzentration aufgrund des Lösungsversuches und berechnet durch das Lösungsmodell nach Gleichung 7.32 bei 5 g QPVL.

Allerdings kann weder das Minimum des pH-Wertes, noch der Anstieg der Hydroxidionenkonzentration, und auch nicht der Einfluss der Reaktivität auf den pH-Wert mit den vorliegenden Annahmen für die Wiederanlagerung und Polymerisation dargestellt werden. Auch die Annahme, dass die Reaktionen, die Hydroxidionen freisetzen, ebenfalls zum Zeitpunkt $t = 0$ beginnen und ohne Berücksichtigung der globalen Konzentration der gelösten Monokieselsäure, ermöglicht es nicht, basierend auf dem Modell für die Polymerisation, dass die Konzentration der Hydroxidionen ausreichend steigt. Dies wird auch nicht durch die Annahme erreicht, dass die Siloxanbindungen der Festkörper bei der Lösung lediglich

mit Wassermolekülen reagieren. Somit wird lediglich die Verringerung der Hydroxidionenkonzentration, die sich aus der Deprotonierung ergibt, abgeschwächt. Ein exponentieller Anstieg der Hydroxidionenkonzentration nach dem Minimum des pH-Wertes ist mit den vorliegenden Modellen allein durch die Polymerisation und Wiederanlagerung nicht abzubilden, da bereits durch die Deprotonierung weit mehr Hydroxidionen verbraucht werden, als bei der Polymerisation und auch Wiederanlagerung frei werden. Ein exponentielle Anstieg ist jedoch im gemessenen pH-Wert ersichtlich. Somit kann das Modell für die Polymerisation nach Gleichung 7.34 nicht an die Veränderung des pH-Wertes dieser Lösungsversuche angepasst werden und ist für die Modellierung nicht geeignet. Dies wird überwiegend daran liegen, dass durch den vorliegenden Lösungsversuch eine deutliche Übersättigung der Lösung mit Monokieselsäure nicht möglich ist und das Modell auf dieser basiert. Vielmehr wird im vorliegenden Versuch die Polymerisation bei lokaler Überschreitung simultan zur Lösung des Festkörpers vorliegen. Dadurch ist ein Wiederanstieg des pH-Wertes bis zu einem konstanten Wert aufgrund der hier getroffenen Annahmen nicht realisierbar. Wird reaktives Material dem Versuch zugeführt, fällt der erneute Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum weniger stark aus. Dies kann das Resultat einer geringeren Anlagerung und Polymerisation oder eine stärker fortschreitenden Lösung und Depolymerisation sein. Allerdings sind diese Reaktionen anhand der vorliegenden Daten nicht zu differenzieren.

Somit bleibt die Frage offen, welche Reaktionen einen Anstieg des pH-Wertes über den Ausgangswert hinaus ermöglichen und wie die Reaktivität der Probe auf diese Vorgänge wirkt. Allerdings ist nicht primär von Interesse, um welche spezifischen Reaktionen es sich handelt, die während des Lösungsversuches ablaufen, sondern vielmehr, wie das Zusammenspiel dieser vielen sich gegenseitig bedingenden Reaktionen während der Lösung von silikatischen Festkörpern nahe des Lösungsgleichgewichtes bei extrem hohem pH-Wert und hoher Temperatur genau aussieht. Zur Identifikation dieser Reaktionen scheinen die Messung und Auswertung des pH-Wertes allein nach den Erkenntnissen dieser Untersuchung jedoch nicht geeignet zu sein.

8 Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Eignung eines Versuchsstandes für die Detektion der Reaktivität von Gesteinskörnung in Bezug auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion zu prüfen. Der Versuchsaufbau wurde unverändert aus vorhergehenden Forschungsarbeiten übernommen und im Rahmen dieser Untersuchung anhand von insgesamt 19 verschiedener Materialien und unterschiedlicher Probemengen geprüft.

Da während des Versuchs das Material mit einer einmolaren Kaliumhydroxidlösung reagiert, wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst der neueste Stand der Wissenschaft in Bezug auf die Reaktionen verschiedener Kieselsäure-Spezies in stark basischer Lösung dargestellt. Es wurde sowohl der Reaktionsmechanismus für die Auflösung eines Festkörpers allgemein beleuchtet, als auch dessen Kinetik sowie die Wechselwirkung eines hohen pH-Wertes auf diese Reaktion. Neben den Reaktionen der Kieselsäure-Spezies weit entfernt vom Lösungsgleichgewicht wurden auch die Reaktionen nahe der Sättigungskonzentration sowie die Polymerisation der Monokieselsäure-Spezies bei starker Übersättigung von SiO_2 vorgestellt. Die Recherche zeigt, dass trotz diverser Disziplinen, die sich mit diesen Themen und Reaktionen auseinander gesetzt haben, keine eindeutige Aussage darüber zu treffen ist, weder welche Reaktionen noch in welchem Ausmaß die Reaktionen während des Lösungsversuches vorliegen. Ebenso wenig kann eine sichere Aussage darüber gemacht werden welche Kieselsäure-Spezies überwiegend vorliegt. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vorliegenden Versuchsbedingungen, nämlich die Lösung in einem stark basischen pH-Wert von 12,5 bei 60 °C einer Menge Gesteinsmehl, die zu lokaler Überschreitung der Sättigungskonzentration führt, bisher in der Literatur nicht behandelt wurden. Zudem sind die betrachteten Forschungsergebnisse stark von den lokalen Versuchsbedingungen abhängig und die reaktionskinetischen Zusammenhänge der stattfindenden Reaktionen sind oft weder konstant noch linear. Außerdem ist es bisher weder möglich, die einzelnen Reaktionen, noch alle Kieselsäure-Spezies mit Messmethoden zu differenzieren. Somit ist trotz der umfangreichen Literaturrecherche und der Untersuchung der Daten nicht eindeutig, welche Reaktionen unter den vorliegenden Versuchsbedingungen dominieren.

Die Materialeigenschaften wurden für die quantitative Beschreibung des Materials ausführlich untersucht. Es wurden die Dichte, die Oberfläche mit der BET-Methode, die Korngrößenverteilung, qualitativ die mineralischen Phasen und auch die elementare Zusammensetzung bestimmt. Die Reaktivität des Materials wurde gemäß der Alkali-Richtlinie bestimmt. Zusätzlich wurden mikroskopische Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop von einigen Steinen sowie von dem gemahlten Probenmaterial vor und nach dem Lösungsversuch gemacht. Die quantitative Bestimmung der mineralischen Phasen, die Ermittlung des Zeta-Potentials sowie eine ausführliche Analyse der mikroskopischen Bilder und auch weitere Methoden zur Charakterisierung des Materials wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, sollten für weitere Untersuchungen jedoch in Betracht gezogen werden.

Während des Lösungsversuchs werden der pH-Wert, die Leitfähigkeit und das Redoxpotential aufgezeichnet. Die Grundidee des Versuchs besteht darin, dass die Reaktivität der Gesteinskörnungen sich sowohl in der Veränderung dieser Parameter widerspiegelt als auch, dass dieser Effekt identifizierbar ist und als Indikator für die Reaktivität fungieren kann.

Mit der Probenzugabe verringert sich die elektrische Leitfähigkeit der Lösung exponentiell, bis der Wert LF_0 erreicht ist. Dieser bleibt bis zum Ende des Versuchs konstant. Die Verringerung ist zu erklären durch den vermehrten Widerstand der Lösung aufgrund der Zugabe von Partikeln. Der Einfluss des nicht reaktiven Materials führt allerdings lediglich zu einer geringfügigen Reduzierung der Werte. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wert vor der Probenzugabe LF_0 und dem Wert am Ende des Versuchs LF_1 identifiziert werden. Des Weiteren wurde im Rahmen von Regressionsanalysen gezeigt, dass die Wirkung der Materialeigenschaften auf den Wert LF_0 abhängig von der Reaktivität des Materials differiert. Zudem ergaben die Ermittlungen von linearen Modellen für das jeweilige Material zur Modellierung von LF_1 , dass die Reaktivität als Prädiktor in den diesen Modellen enthalten sein sollte und somit relevant für die Vorhersage von LF_1 ist. Die Regressionsanalyse von LF_1 ohne die Differenzierung in die einzelnen Stichproben ergab als Prädiktoren neben der Reaktivität erneut LF_0 und die Konzentrationen in der Probe von Calcium, Magnesium, Kalium und Silicium. In diesem Modell ist die Reaktivität zwar nicht signifikant, die Prüfung des Modells ohne diesen Prädiktor ergibt aber, dass dieser weiterhin enthalten bleiben sollte. Den größten Einfluss auf LF_1 hat LF_0 . Der Einfluss der weiteren Prädiktoren sortiert sich analog zu deren molaren Leitfähigkeiten. Somit kann zwar allein anhand von LF_1 eine Gesteinskörnung nicht in Bezug auf ihre Reaktivität kategorisiert werden, allerdings ergibt sich ein merklicher Einfluss auf LF_0 durch die Reaktivität.

Daher wurden die Daten mittels logistischer Regression weiter untersucht. Mit dieser werden für die einzelnen Proben abhängige Variablen berechnet und basierend auf deren Größe den Kategorien *reaktiv* und *nicht reaktiv* zugeordnet. Das Modell für die logistische Regression impliziert den Anteil von Kalium, Natrium und Silicium im Material sowie den Quotienten k aus LF_1 und LF_0 als Prädiktoren. Die Reaktivität von Cristobalit und den Grauwacken konnte aufgrund dessen zuverlässig richtig eingeschätzt werden. Auch Mikrosilika konnte korrekt zugeordnet werden, jedoch mit einem deutlich geringeren und damit konservativeren Grenzwert für die Einstufung zu einer Kategorie. In Bezug auf Opalsandstein konnte zumindest eine Tendenz festgestellt werden. Für Flint und Quarzporphyr scheint das Modell jedoch nicht geeignet zu sein.

Schließlich wurde die Leitfähigkeit mathematisch modelliert. Unter der Annahme, dass während des Lösungsversuchs Reaktionen stattfinden, die sich gegenläufig auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken, wurde das Modell auf Basis einer beschränkten Wachstums- und einer beschränkten Zerfallsfunktion erstellt. Die Modellierung implizierte zudem die Vereinfachung, dass eine einzige gemeinsame Reaktionskonstante ausreicht, trotz gegenläufiger Reaktionen, da deren Verhältnis zueinander nicht bekannt ist. Die Gütemaße R_{adj}^2 der Modellfunktionen liegen für die Stichproben, die hauptsächlich aus SiO_2 und lediglich wenigen anderen Bestandteilen bestehen, über 0,95. Mit steigender Heterogenität des Materials sinkt das Gütemaß allerdings deutlich, teilweise auf bis zu 0,4. Somit kann mit den Modellen die Leitfähigkeit der Versuche mit Flint, Cristobalit, Mikrosilika und Opalsandstein präzise

dargestellt werden. Für Quarzporphyr und Grauwacke ist dies nicht möglich. Des Weiteren ergibt sich kein Zusammenhang aus den Eigenschaften des Materials und der Reaktionskonstante der Modelle. Somit kann die Veränderung für die überwiegend aus SiO_2 -bestehenden Materialien zwar mathematisch zuverlässig modelliert werden, ein materialspezifischer Zusammenhang zu den Modellen konnte jedoch nicht gezeigt werden. Ebenso konnte die Annahme nicht bestätigt werden, dass nur eine Reaktionskonstante ausreichend ist, um die gegenläufigen Reaktionen darzustellen. Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit kann also durchaus als Hinweisgeber dienen, ob eine Gesteinskörnung im Sinne einer AKR als reaktiv einzuordnen ist.

Die Veränderung des Redoxpotentials durch die Probenzugabe ist bei allen Materialien ähnlich. Der Wert sinkt unmittelbar nach der Probenzugabe stark auf ein Minimum RD_{\min} und steigt anschließend wesentlich weniger stark an, bis ein konstanter Wert erreicht wird. Dieser kann geringer, größer oder auch identisch zum Redoxpotential während der Probenzugabe sein. Dieser Verlauf ist unabhängig vom Material und seiner Reaktivität. Daher tritt der Verlauf auch bei Quarzmehl auf. Für die Veränderung des Redoxpotentials aufgrund möglicher Redoxpaare konnte keine Erklärung gefunden werden. Durch die Probenzugabe ergeben sich keine Materialkombinationen, die in Redoxreaktionen resultieren, aufgrund welcher das Redoxpotential steigen oder sinken würde. Des Weiteren ist für das Redoxpotential kein kolligativer Effekt in der Literatur bekannt. Daher bleibt der Grund für die Veränderung des Redoxpotentials unklar.

Aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit des Wertes am Ende des Versuchs wurde lediglich das Minimum des Redoxpotentials RD_{\min} untersucht. Voruntersuchungen ergaben die Hypothese, dass dieses überwiegend spezifisch für die jeweilige Probe ist. Für diese These sprechen die sehr geringen Korrelationen von RD_{\min} sowohl mit RD_0 als auch mit den jeweiligen Materialeigenschaften. Das Minimum ist zwar bezüglich der einzelnen Stichprobe unterschiedlich, die Werte liegen aber in einer vergleichbaren Größenordnung. In diesem Zusammenhang nehmen die Werte von zwei der reaktiven Grauwacken eine Sonderstellung ein. Das Minimum dieser Versuche ist ausnahmslos betragsmäßig deutlich geringer, als das der anderen Proben. Eine Erklärung für diese Auffälligkeit konnte nicht gefunden werden.

Um einen nichtlinearen Einfluss der Probenoberfläche und der davon linear abhängigen Größen auf RD_{\min} auszuschließen, wurde dieser Zusammenhang umfassend analysiert. Die Auswertung zeigt, dass ab einer bestimmten Probenoberfläche von dieser kein Einfluss mehr auf RD_{\min} ausgeht. Unterhalb dieses Wertes ist RD_{\min} jedoch mit steigender Probenoberfläche geringer. Dies konnte sowohl materialübergreifend als auch unabhängig von der Reaktivität des Materials festgestellt werden.

Um den Effekt der Reaktivität auf das Redoxpotential zu überprüfen, wurde ein Gesamtmodell, das alle Einzelstichproben berücksichtigt, erstellt. Die ausgewählten Prädiktoren unterstützen ebenfalls die Theorie, dass das Minimum des Redoxpotentials spezifisch für die jeweilige Stichprobe ist, da die Variable S_x , die die Differenzierung in Einzelstichproben ermöglicht, in dem Modell mit der besten Anpassung an die Daten als Prädiktoren signifikant ist. Des Weiteren wurden der Anteil des SiO_2 im Material und RD_0 als relevant identifiziert.

Weitere Untersuchungen der Zeit bis zum Erreichen des Minimums $t_{RD_{\min}}$, der Differenz zwischen RD_0

und RD_{\min} und auch der Geschwindigkeit, mit der sich das Redoxpotenzial bis zum Minimum verändert, ergaben keinen Zusammenhang zwischen den jeweiligen Größen und den Materialeigenschaften sowie der Reaktivität des Materials. Demnach kann die Veränderung des Redoxpotentials durch die Zugabe der Probe nicht mit den Eigenschaften der Gesteinskörnung erklärt werden. Das Minimum scheint jedoch für jede Stichprobe spezifisch zu sein und wird nur geringfügig von dem Anteil des SiO_2 im Material beeinflusst. Warum das Minimum pro Stichprobe differiert, konnte anhand der gegebenen Materialeigenschaften nicht identifiziert werden. Eine Differenzierung in Bezug auf die Reaktivität konnte ebenfalls nicht gezeigt werden. Allerdings ist das Redoxpotential unabdingbar für die Analyse der anderen Parameter, da dadurch der Versuchsbeginn durch die deutliche Verringerung der Werte präzise identifiziert werden kann.

Der pH-Wert, der während des Lösungsversuchs aufgenommen wurde, stellte sich bei der Bewertung der Versuche als der am wenigsten reproduzierbare Parameter heraus. Fast ein Drittel der Versuche wurde aufgrund offensichtlicher Messfehler aussortiert. Die Veränderungen des pH-Wertes resultieren aus unterschiedlichen, nacheinander, aber auch simultan stattfindenden Reaktionen. Diese sind die Lösung von Kieselsäure-Spezies aus dem Festkörper, die Wiederanlagerung der gelösten Spezies zurück an den Festkörper, aber auch die Polymerisation der gelösten Spezies zu höher verknüpften Kieselsäuren und die Deprotonierung der Silanolgruppen sowohl des Festkörpers als auch der gelösten Spezies. Bei der Polymerisation und der Wiederanlagerung der gelösten Spezies an den Festkörper werden Hydroxidionen freigesetzt, was in einem Anstieg des pH-Wertes resultiert. Während der Deprotonierung werden Hydroxidionen aus der umgebenden Lösung verbraucht, wodurch der pH-Wert sinkt. Anhand des pH-Wertes ist allerdings lediglich die summierte Veränderung der Hydroxidionenkonzentration ersichtlich. Die Quantität und Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen kann daraus nicht erschlossen werden.

Die Veränderung des pH-Wertes variiert bezüglich der einzelnen Materialien. Insgesamt wurden sechs verschiedene Verlaufsvarianten identifiziert. Für das nicht reaktive Material Quarzmehl ist keine Veränderung des pH-Wertes durch die Probenzugabe festzustellen. Dies trifft auch auf Cristobalit zu, der allerdings stark reaktiv ist. Der pH-Wert der anderen Materialien sinkt zunächst nach der Probenzugabe. Bezüglich Flint, Grauwacke und Quarzporphyr steigt der pH-Wert nach einem Minimum wieder an, bis zu einem Wert, der annähernd dem Wert zum Zeitpunkt der Probenzugabe entspricht. Dieser wird bis zum Ende der Aufzeichnung beibehalten. Die Verringerung nach der Probenzugabe beträgt jedoch weniger als 0,1 und zeigt sich nicht nur in einem einzelnen Datenpunkt, sondern eher als minimaler Bereich über einen Zeitraum mit mehreren Datenpunkten. Diese Verlaufsform des pH-Wertes ist bei den meisten Versuchen zu beobachten, ungeachtet des Materials, der Probenmenge und der Reaktivität. Anhand dieser pH-Wert-Veränderung und der Abschätzung des Verbrauchs und der Freisetzung der Hydroxidionen durch die einzelnen Reaktionen lässt sich folgern, dass die Lösung der Monokieselsäure aus dem Festkörper hauptsächlich durch die Reaktion mit Wasser und nicht mit Hydroxidionen erfolgen müsste. Die Modellierung dieser Verläufe ergab, dass die Verringerung des pH-Wertes bis zum Minimum durchaus auf Basis der Kinetik der Lösung silikatischer Festkörper dargestellt werden kann. Der Wiederanstieg konnte anhand eines kinetischen Modells für die Polymerisation von Kieselsäure-

Spezies nicht wiedergegeben werden.

Während der Versuche mit Mikrosilika und auch von Opalsandstein sinkt der pH-Wert ebenfalls zunächst nach der Probenzugabe. Der folgende Anstieg ist jedoch deutlich von den anderen Materialien zu unterscheiden. Für einige Proben ist ebenfalls ein direkter Anstieg nach dem Minimum und für andere Probenmengen hingegen ein stufenweiser Anstieg mit einem unterschiedlich stark ausgeprägten Plateau zu beobachten. Des Weiteren steigt der pH-Wert bei einigen Experimenten mit einer größeren Menge Mikrosilika und Opalsandstein erst deutlich zeitverzögert und mit einer weitaus geringeren Steigung wieder an. Diese Verlaufsformen sind allerdings lediglich in wenigen Versuchen zu beobachten und bezüglich der spezifischen Stichproben auch nicht reproduzierbar. Es konnte keine Regelmäßigkeit der verschiedenen Verlaufsformen in Bezug auf das Material, die Probenmenge oder die Reaktivität des Materials identifiziert werden. Allerdings konnte festgestellt werden, dass durch diese Proben die vergleichsweise größte Probenoberfläche dem Versuch zugeführt wird. Darüber hinaus liegen bei den Opalsandsteinen, trotz eines ähnlichen Korndurchmessers D_{10} , um ein vielfaches größere Korndurchmesser D_{50} und D_{90} , ermittelt aus der Korngrößenverteilung, vor. Die Kombination aus vergleichsweise großen Partikeln und einer insgesamt großen Oberfläche führt zu der Hypothese, dass eine heterogene Keimbildung während der Reaktionen der Gesteinskörnung mit der Umgebungslösung zu einem von den anderen Materialien abweichenden Verlauf führt und eine heterogene Keimbildung bei den anderen Materialien vermeintlich nicht auftritt. Die unterschiedlichen Reaktionen der Materialien während des Lösungsversuchs konnten auch anhand von Aufnahmen mit dem Licht- und Elektronenmikroskop festgestellt werden.

Insgesamt ist bezüglich der Veränderung des pH-Wertes aller Materialien jedoch festzuhalten, dass weder aus der Literatur noch aus den Analysen eindeutig identifiziert werden konnte, aus welchen Reaktionen die Veränderungen hervorgehen. Dies ist unter anderem darin begründet, dass der pH-Wert lediglich die Konzentrationsänderung der Hydroxidionen darstellt und diese durch eine Vielzahl verschiedener Reaktionen entstehen kann. Eine Differenzierung in einzelne Reaktionen des Systems aus Kaliumhydroxidlösung, silikatischen Festkörpern und Kieselsäure-Spezies ist zwar partiell möglich, vernachlässigt jedoch die relevanten Interaktionen der einzelnen Akteure miteinander. Des Weiteren beschreiben die Theorien aus der Literatur lediglich die Veränderung der SiO_2 -Konzentration in der Lösung. Die Konzentrationsänderung der Hydroxidionen dadurch oder aber die Anteile der verschiedenen möglichen Reaktionen der SiO_2 -Spezies, die in einer Änderung sowohl der Silicium-Konzentration als auch des pH-Wertes resultieren, wurden bisher nicht thematisiert. Es gibt durchaus Berechnungen, die die Anteile der wahrscheinlich vorliegenden Kieselsäure-Spezies und auch den vorliegenden pH-Wert prognostizieren. In diesen liegt der Fokus allerdings lediglich auf dem Grenzzustand eines Teils des gesamten Systems und nicht auf der zeitlichen Veränderung des Gesamtsystems.

Dennoch wurde auch der Einfluss der Materialeigenschaften und der Reaktivität auf das Minimum des pH-Wertes untersucht. Es zeigte sich deutlich ein linearer Zusammenhang zwischen pH_{\min} und pH_0 für alle Materialien. Ebenso wurde die Sonderrolle von Mikrosilika und Opalsandstein erneut ersichtlich. Für diese Versuche ist das Minimum des pH-Wertes betragsmäßig signifikant geringer im Vergleich zu den anderen Versuchen. Insgesamt hat die Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf das Minimum des pH-Wertes bei allen Gesteinsarten. Die Reaktivität der Probe ist hingegen nicht signifikant. Dies

wird durch die Betrachtung des Modells, das alle Einzelstichproben beinhaltet, bestätigt. Der Prädiktoren für die Reaktivität ist zwar nicht signifikant, sollte aber aufgrund der Bestimmtheitsmaße im Modell beibehalten werden. Anhand des Modells für alle Stichproben bestätigt sich erneut die Sonderstellung für Mikrosilika und Opalsandstein. Die Werte für diese Proben werden im Rahmen der Ausreißerdetektion für das Regressionsmodell vollständig aussortiert. Die Untersuchung des Einflusses der Materialeigenschaften auf das Minimum dieser Proben ergab jedoch keinen ausreichend großen Zusammenhang. Dies betrifft auch den Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt des Minimums und auch nicht der Konzentrationsdifferenz der Hydronium-Ionen zwischen pH_0 und pH_{\min} .

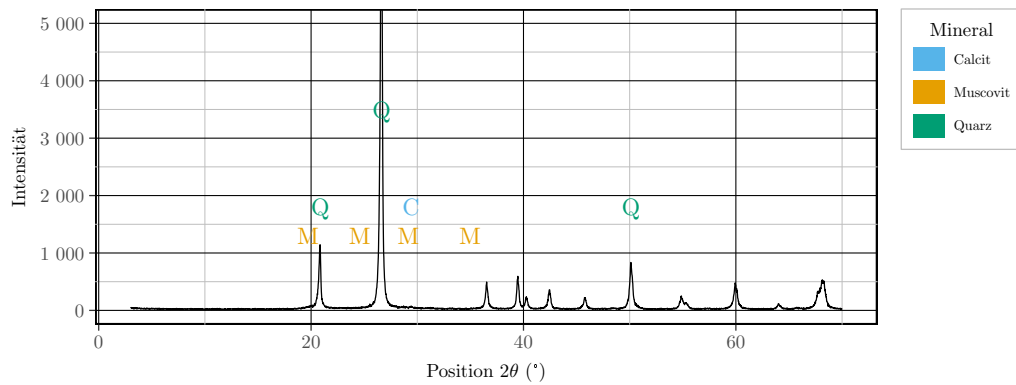
Somit ist das Minimum des pH-Wertes selbst nicht zur Einschätzung der Reaktivität der Gesteinskörnung geeignet, da die Reaktivität nur einen geringen Einfluss darauf zu haben scheint. Im Wiederanstieg nach dem Minimum ist zwar ein Unterschied bezüglich der Reaktivität ersichtlich, der Grund für den Unterschied konnte aber nicht identifiziert werden. Dies liegt überwiegend daran, dass anhand des pH-Wertes keine Rückschlüsse auf die einzelnen simultan ablaufenden, sich gegenseitig bedingenden und auch teilweise in Bezug auf die Hydroxidionenkonzentration gegenläufigen Reaktionen gezogen werden können.

Infolgedessen muss die Frage, ob dieser Versuchsaufbau als Prüfmethode für Gesteinskörnung im Sinne einer AKR verwendet werden kann, nach derzeitigem Stand mit **Nein** beantwortet werden. Dafür ist einerseits die Datengrundlage trotz vieler Versuche deutlich zu gering und es bleiben weiterhin zu viele Fragen unbeantwortet. Allgemein und grundlegend kann diese Frage jedoch auch nicht verneint werden. Die Ergebnisse für die Leitfähigkeit sind durchaus vielversprechend in Bezug auf die Differenzierung in reaktive und nicht reaktive Materialien. Weitere Untersuchungen mit Grauwacken sollten zur Validierung dessen durchgeführt werden. Des Weiteren ist auch in der Veränderung des pH-Wertes nach dem Minimum eine Wirkung der Reaktivität ersichtlich. Zur Identifikation der Einflüsse der Materialeigenschaften auf die gemessenen Parameter sollte die Gesteinskörnung weiterführend untersucht werden. Dies betrifft besonders die quantitative Bestimmung der mineralischen Phasen, die Porengrößenverteilung und auch die Anzahl der Silanolgruppen um ein Siliciumatom in dem Probenmaterial sowohl vor als auch nach dem Lösungsversuch. Des Weiteren sollten mindestens exemplarisch engmaschige Elementaranalysen von der Versuchslösung durchgeführt werden, um die Veränderung des pH-Wertes mit der Konzentrationsänderung des SiO_2 zu vergleichen. Der Einfluss der Oberfläche in Kombination mit der Korngröße könnte durch Versuche mit definierter Korngröße und Monokörnung analysiert werden. Auch der Einfluss einer mehrfachen Probenzugabe sollte untersucht werden, ebenso wie die Interaktion der Probe mit den Kaliumionen in der Lösung durch ionenselektive Elektroden. Schließlich ist noch zu erwähnen, dass bisher die Geschwindigkeit des Magnetrührers vollkommen vernachlässigt worden ist. Dieser Aspekt sollte ebenfalls in Bezug auf die Auswirkungen geprüft werden.

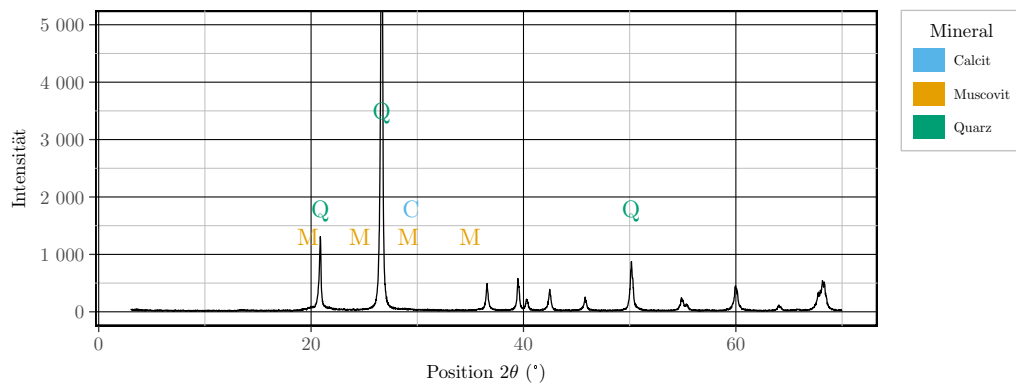
Somit ergibt diese Untersuchung weder, dass dieser Versuchsaufbau mit dem derzeitigen Wissen als Testmethode verwendet werden kann, noch dass dies für die Zukunft ausgeschlossen werden kann.

A Anhang

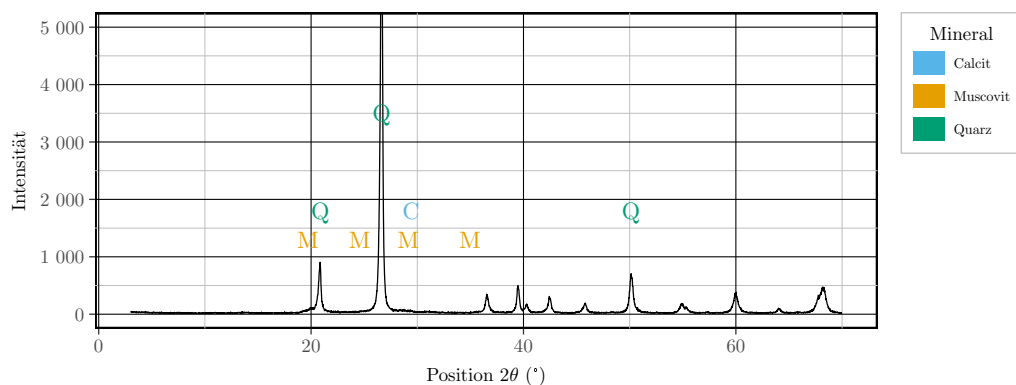
A.1 Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Materialien



(a) Flint_AD.

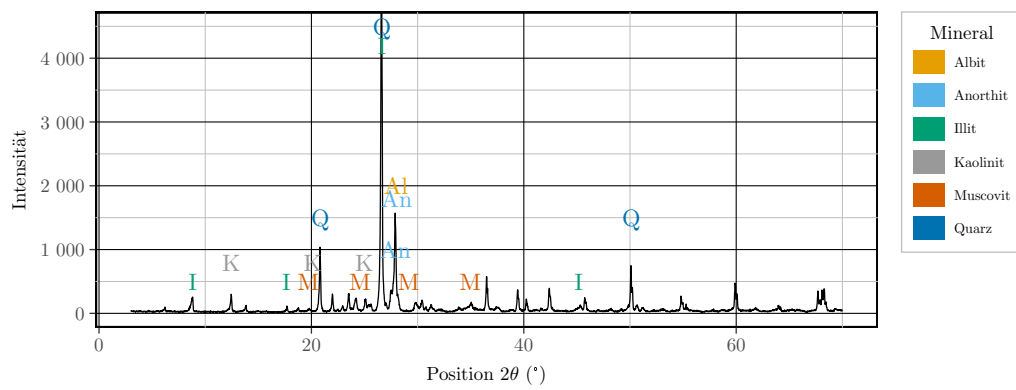


(b) Flint_VB.

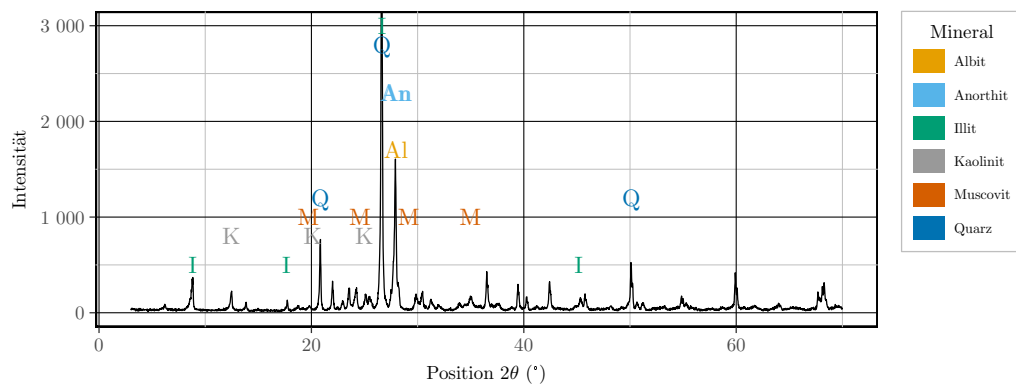


(c) Flint_NB.

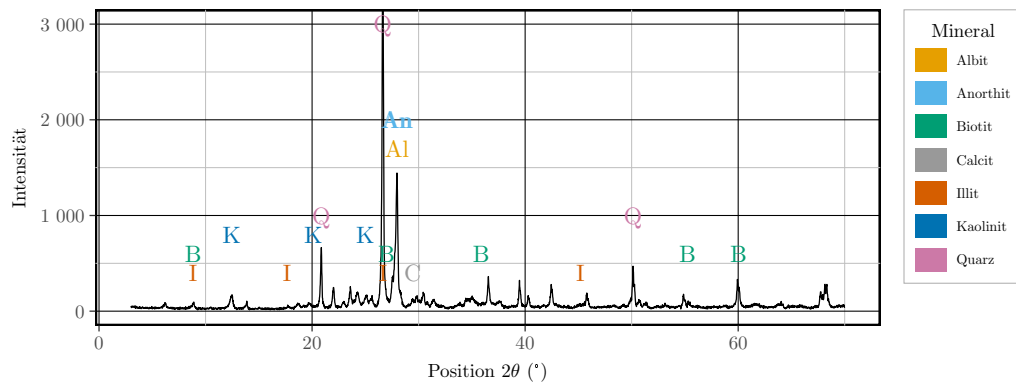
Abbildung A.1: Röntgenbeugungsdiagramme der Flint-Proben.



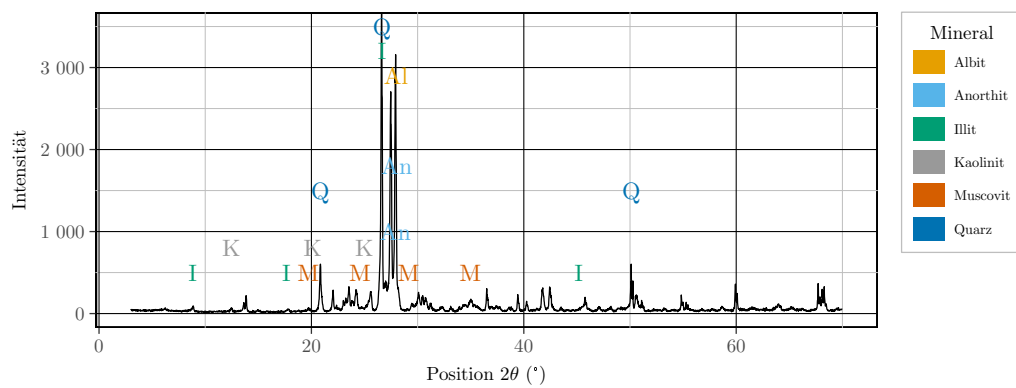
(a) GWOS.



(b) GWGT.

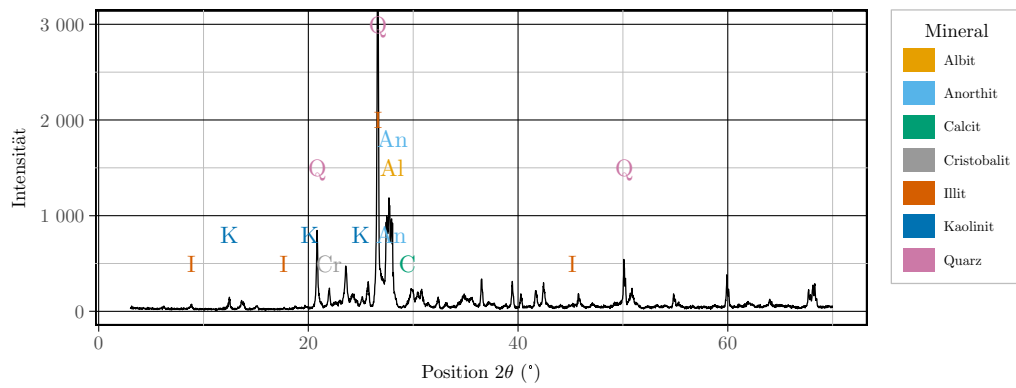


(c) GWHZ.

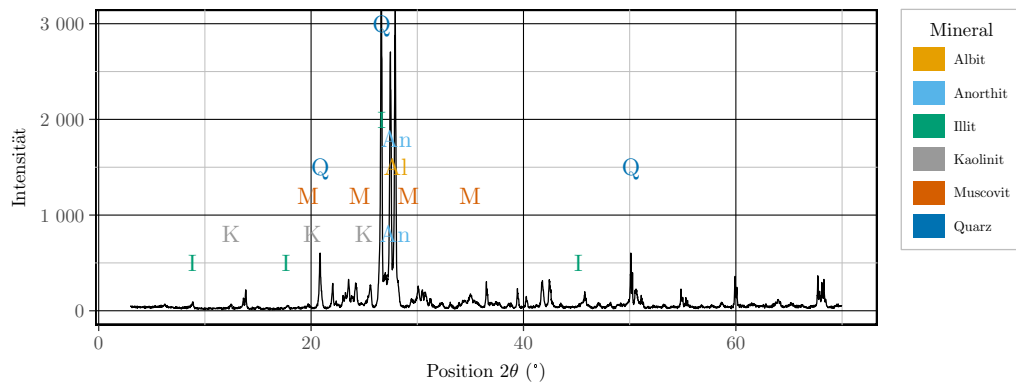


(d) GWWA.

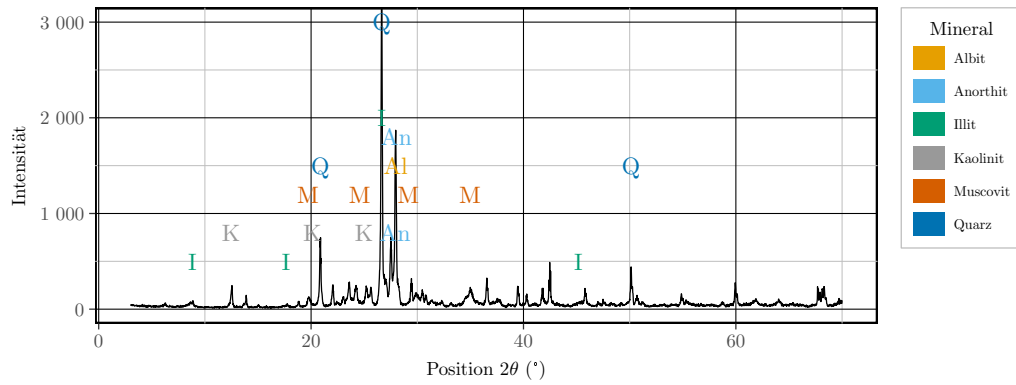
Abbildung A.2: Röntgenbeugungsdiagramme der Grauwacken-Proben.



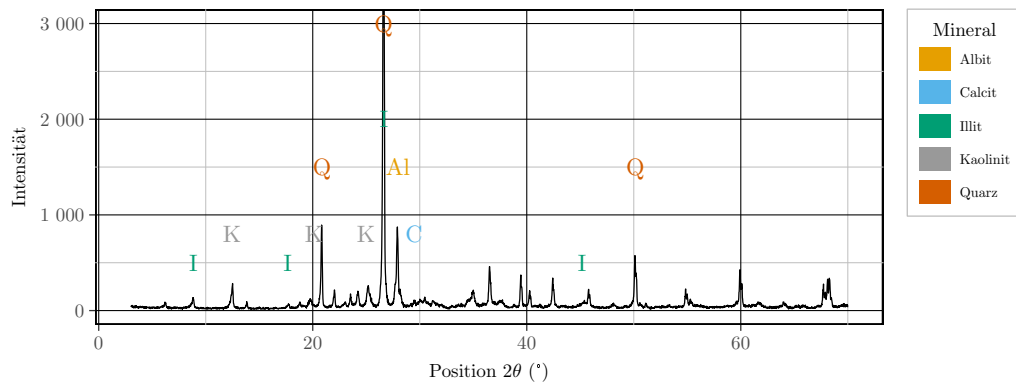
(a) QP1A.



(b) QP3LB.

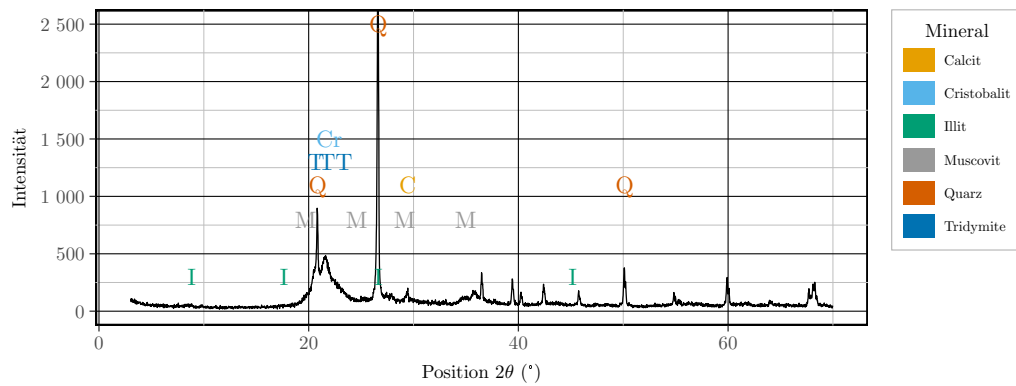


(c) QPJH.

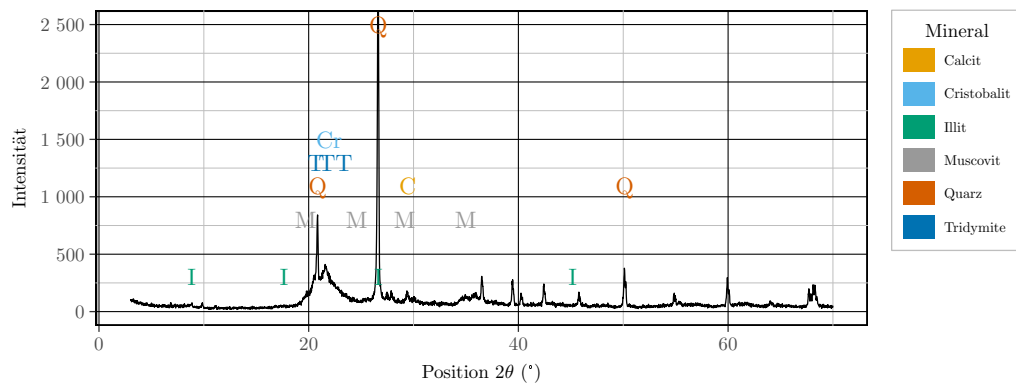


(d) QPVL.

Abbildung A.3: Röntgenbeugungsdiagramme der Quarzporphyr-Proben.



(a) OSSH.



(b) OSSN.

Abbildung A.4: Röntgenbeugungsdiagramme der Opalsandstein-Proben.

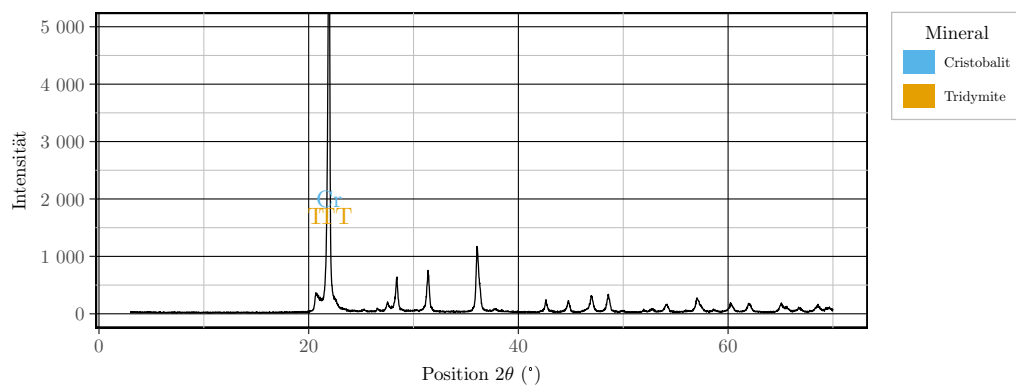
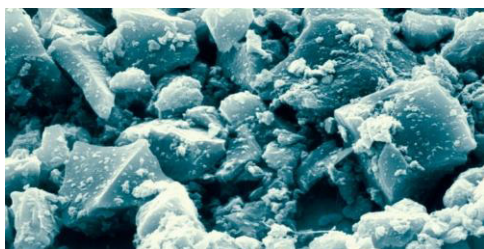


Abbildung A.5: Röntgenbeugungsdiagramm einer Cristobalit-Probe.

A.2 Datenblätter

A.2.1 Datenblatt Quarzmehl



Quarzwerke

Quarzwerke GmbH
Hauptverwaltung | Head office

Kaskadenweg 40
50226 Frechen
fon + 49 (0) 22 34 101-0
fax + 49 (0) 22 34 101-400

sales@quarzwerke.com

Stoffdaten | Product data

MILLISIL-Mehle Werk Weferlingen | MILLISIL Flours Weferlingen plant

MILLISIL-Mehle werden durch eisenfreie Mahlung mit nachfolgender Windsichtung aus aufbereitetem Quarzsand hergestellt

MILLISIL flours are produced from processed silica sand by iron-free grinding with subsequent air separation.

Typische Korngrößenverteilung und Körnungswerte | Typical grain size and grain characteristics

		MILLISIL Weferlingen MILLISIL Weferlingen						
		W 3	W 4	W 5	W 6	W 8	W 10	W 12
Obere Korngröße	Upper grain size	$d_{95\%}$		in μm				
		220	190	160	120	90	70	50
Mittlere Korngröße	Average grain size	$d_{50\%}$		in μm				
		90	65	50	40	30	20	16
Lichte Maschenweite	Mesh size	in μm						
Alpine Luftstrahlsieb	Alpine air jet sieve	Rückstand in Gew.-% Residue in weight-%						
	400	0,1	0,1					
	315	0,3	0,2	0,1	0,1			
	200	7	4	1	0,5	0,1		
	160	18	10	5	1	0,5	0,1	
	125	32	22	14	4	1	0,5	0,1
	100	42	30	23	7	3	1	0,5
	63	62	51	42	28	15	6	2
	40	75	66	57	49	34	21	12
Korndurchmesser	Grain diameter	in μm						
Cilas Granulometer	Cilas Granulometer	Rückstand in Vol.-% Residue in volume-%						
	32	71	70	59	52	48	38	22
	16	82	80	72	71	68	63	50
	8	90	88	85	81	80	78	69
	6	92	91	87	85	83	82	75
	4	94	93	90	88	87	86	81
	2	97	96	95	94	93	92	90

Typische körnungsabhängige Eigenschaften | *Typical grain size related properties*

			MILLISIL Weferlingen <i>MILLISIL Weferlingen</i>						
			W 3	W 4	W 5	W 6	W 8	W 10	W 12
Schüttdichte (DIN EN ISO 60)	<i>Bulk density</i>	g/cm ³	1,35	1,3	1,25	1,2	1,1	1,0	0,9
Stampfvolumen (DIN ISO 787-11)	<i>Tapped bulk volume</i>	ml/100 g	52	56	58	60	65	72	75
Spez. Oberfläche (DIN 66126-2) (DIN ISO 9277)	<i>Spec. surface</i>	Blaine	1000	1300	1600	1800	2200	2800	3800
		BET	0,3	0,4	0,45	0,5	0,6	0,8	0,9
Ölzahl (DIN ISO 787-5)	<i>Oil absorption</i>	g/100 g	14	15	15	16	18	19	21
Normfarbwert (DIN 5033)	<i>Tristimulus values</i>	X	78	74	82	83	85	86	87
		Y	77	78	80	81	83	84	85
		Z	69	79	71	74	76	78	80

Typische physikalische Eigenschaften | *Typical physical properties*

Dichte (DIN EN ISO 787-10)	<i>Density</i>	g/cm ³	2,65
pH-Wert (DIN ISO 10390)	<i>pH-value</i>		7
Mohs Härte (Literaturwert <i>Literature value</i>)	<i>Hardness</i>		7
Linearer Ausdehnungskoeffizient (DIN 51045)	<i>Linear coefficient of thermal expansion</i>	α 20-300°C	$14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Typische chemische Analyse | *Typical chemical analysis*

			Gew.-% <i>weight-%</i>
SiO ₂			99
Al ₂ O ₃			0,3
Fe ₂ O ₃			0,05
CaO + MgO			0,1
Na ₂ O + K ₂ O			0,2
Glühverlust (DIN EN ISO 3262-1)	<i>Loss on ignition</i>	1.000°C	0,25
Feuchtigkeit werksfrische Ware (DIN EN ISO 787-2)	<i>Moisture</i> <i>Material fresh from production</i>		0,1

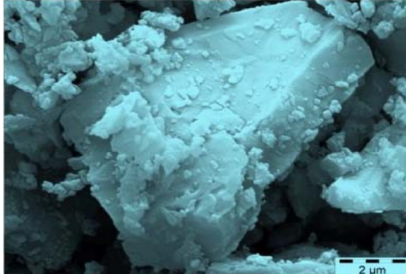
Allgemeine Informationen | *General information*

HS-Nummer	<i>HS number</i>	2506 1000
Fremdüberwacht nach DIN 4226		
Alle MILLISIL-Sorten entsprechen DIN EN ISO 3262-13 Qualitätsgruppe A		

MILLISIL wird aus aufbereiteten natürlichen Rohstoffen hergestellt. Alle Daten sind Richtwerte mit vorkommens- und produktionsbedingter Toleranz. Sie dienen nur zur Beschreibung und stellen keine zugesicherten Eigenschaften dar. Größere Anteile sind in Spuren möglich.
Dem Benutzer obliegt es, die Tauglichkeit für seinen Verwendungszweck zu prüfen. Wir geben auf Wunsch gerne Auskunft über Toleranzbreiten und anwendungstechnische Erfahrungen. Verkäufe erfolgen gemäß unseren Verkaufs- und Lieferbedingungen.

*MILLISIL is produced from prepared natural raw minerals. All data are approximate values with tolerances depending on occurrences and production. They only serve as description and do not represent any warranty concerning the existence of specific characteristics. Traces of coarser particles may be possible.
It applies to the user to test the suitability for his purposes. If wanted, we are prepared to give further information on tolerances and on our experience in technical applications. Sales are subject to our sales and delivery conditions.*

A.2.2 Datenblatt Cristobalit



HPF The Mineral Engineers

A DIVISION OF QUARZWERKE GROUP

Quarzwerke GmbH
Hauptverwaltung | Head office

Kaskadenweg 40
50226 Frechen
Fon + 49 (0) 22 34 101-411
fax + 49 (0) 22 34 101-400
sales@hpfminerals.com

Stoffdaten | Product data

SIKRON® Cristobalit

SIKRON®-Feinstmehle werden durch eisenfreie Mahlung mit nachfolgender Windsichtung aus aufbereitetem Cristobalit hergestellt.

| SIKRON® Cristobalite

SIKRON®-micronized flours are produced from processed cristobalite by iron-free grinding with subsequent air separation.

Typische Korngrößenverteilung und Körnungswerte | Typical grain size and grain characteristics

		SIKRON®			
		SF3000	SF4000	SF6000	SF8000
D ₉₈	in µm	26	20	12	8
D ₉₀	in µm	19	15	9	6
D ₅₀	in µm	6	5	3,5	2,5
D ₁₀	in µm	1,5	1,5	1	1
Korndurchmesser Cilas Granulometer	Grain diameter Cilas Granulometer	Rückstand in Vol.-%		Residue in volume-%	
24	in µm	5			
16		18	8		
12		30	17	2	
8		43	32	13	2
6		52	42	24	7
4		63	56	42	22
2		81	80	75	62

<1304> 1/2 (10/15)

Typische körnungsabhängige Eigenschaften | Typical grain size related properties

			SF3000	SF4000	SF6000	SF8000
Schüttdichte (DIN EN ISO 60)	<i>Bulk density</i>	g/cm ³	0,53	0,46	0,39	0,37
Stampfvolumen (DIN ISO 787-11)	<i>Tamped bulk volume</i>	ml/100g	117	131	148	176
Spez. Oberfläche BET (DIN ISO 9277)	<i>Spec. surface</i>	m ² /g	3	4	5	8
Ölzahl (DIN ISO 787-5)	<i>Oil absorption</i>	g/100g	26	27	29	34
Normfarbwert (DIN 5033)	<i>Tristimulus values</i>	X	91	92	93	93
		Y	96	97	98	98
		Z	104	104	105	105
CIELab Koordinaten (DIN 5033)	<i>CIELab Coordinates</i>	L*	98,5	99	99	99
		a*	0	0	0	0
		b*	0	0	0	0

Typische physikalische Eigenschaften | Typical physical properties

Dichte (DIN EN ISO 787-10)	<i>density</i>	g/ml	2,35
pH-Wert (DIN ISO 10390)	<i>pH-value</i>		8,5
Mohs Härte	<i>Hardness</i>		6,5
Linearer Ausdehnungskoeffizient (DIN 51045)	<i>Linear coefficient of thermal expansion</i>	α 20-300°C	$54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Typische chemische Analyse (Gew.-%) | Typical chemical analysis (weight-%)

SiO ₂		99	
Al ₂ O ₃		0,2	
Fe ₂ O ₃		0,03	
CaO + MgO		0,1	
Na ₂ O + K ₂ O		0,2	
Glühverlust 1.000°C (DIN EN ISO 3262-1)	<i>Loss on ignition</i>	1.000°C	0,2
Feuchtigkeit (werksfrische Ware) (DIN ISO 787-2)	<i>Moisture</i> (Material fresh from production)		0,1

Allgemeine Informationen | General information

HS-Nummer	<i>HS number</i>	2530 9000
-----------	------------------	-----------

SIKRON®-Feinstmehl wird aus aufbereiteten natürlichen Rohstoffen hergestellt. Alle Daten sind Richtwerte mit vorkommens- und produktionsbedingter Toleranz. Sie dienen nur zur Beschreibung und stellen keine zugesicherten Eigenschaften dar. Größere Anteile sind in Spuren möglich. Dem Benutzer obliegt es, die Tauglichkeit für seinen Verwendungszweck zu prüfen. Wir geben auf Wunsch gerne Auskunft über Toleranzbreiten und anwendungstechnische Erfahrungen. Verkäufe erfolgen gemäß unseren Verkaufs- und Lieferbedingungen.

SIKRON®-crystalite flour is produced from prepared natural raw minerals. All data are approximate values with tolerances depending on occurrences and production. They only serve as description and do not represent any warranty concerning the existence of specific characteristics. Traces of coarser particles may be possible. It applies to the user to test the suitability for his purposes. If wanted, we are prepared to give further information on tolerances and on our experience in technical applications. Sales are subject to our sales and delivery conditions.

A.2.3 Datenblatt Mikrosilika

Elkem Microsilica® CONCRETE

Grade 940 U (SF) - 'Zulassung'

C2-04
Product

General

Elkem Microsilica® Grade 940 U (SF) is dry silica fume specifically tested and qualified according to the German 'Zulassung' regime.

The relevant certificates are:

- Zulassungszertifikate
Z-3.32-1216
- Übereinstimmungszertifikate
ÜZ-OGI-I 11.11.9

Product Form

The product is available in two main forms:

- **Undensified**
with a typical bulk density of 200 - 350 kg/m³
- **Densified** -
with a typical bulk density of 500 - 700 kg/m³

Packaging

The product is supplied in a range of packaging:

- 25 kg paper bags
- Big bags in a variety of designs and sizes depending on product (from October 2004).
- Bulk in road tanker

Special packaging can be supplied on request.

Quality Control

Elkem Materials is certified according to ISO 9001.

The chemical composition and physical properties are regularly tested by third party laboratories in accordance with German regulations.

Elkem Microsilica® Grade 940 U (SF) - 'Zulassung'		
Chemical and physical requirements	Specification (characteristic values)	Frequency
SiO ₂ (%)	> 85	Monthly
SO ₃ (%)	< 2,0	Weekly
Cl (%)	< 0,20	Weekly
Free Si (%)	< 0,2	Monthly
Loss on Ignition, LOI (%)	< 3,0	Weekly
Specific surface (BET - m ² /gram)	18 - 25	Monthly
Pozz. Activity Index (%) - 7 days normal curing	> 90	Monthly
Pozz. Activity Index (%) - 28 days normal curing	> 100	Monthly
Retained on 200 micron sieve (%)	<3,0	Monthly
Retained on 45 micron sieve (%)	< 10	Monthly

In addition requirements to soundness and setting time

The information given on this datasheet is accurate to the best knowledge of Elkem Materials. The information is offered without guarantee, and Elkem Materials accepts no liability for any direct or indirect damage from its use. The information is subject to change without notice. For latest update or further information or assistance, please contact your local representative, the Internet address or the e-mail address given on this datasheet.

CONCRETE

PRODUCT

MAY 2004

C2-04

Elkem Microsilica® is a registered trademark and belongs to Elkem ASA Materials.

Contact/representative:



Internet: www.concrete.elkem.com
e-mail: microsilica.materials@elkem.no

A.3 Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0

Tabelle A.1: Ergebnisse der linearen Einfachregression für LF_0 der Flinte nach dem Modell:

$$\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O.$$

		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
Flint_VB	LF_0	0,839	-0,048	Konstante	-15,986	11,646	-1,373	0,207
	LF_1	1	-0,209	LF_0	1,110	0,179	6,187	0,000
				A_O	-0,013	0,048	-0,261	0,800
$R^2 = 0,8627$; $R_{adj.}^2 = 0,8284$				F(2, 8) = 25,14;		p -Wert = 0,000		
B-P: $BP = 2,8621$; p -Wert = 0,2391				D-W: $DW = 1,9589$;		p -Wert = 0,8040		
VIF: $LF_0: 1,2629$; $A_O: 1,2629$				S-W: $W = 0,9585$;		p -Wert = 0,7532		
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
Flint_AD	LF_0	0,767	0,267	Konstante	3,588	2,4840	1,445	0,164
	LF_1	1	-0,097	LF_0	0,838	0,044	19,040	2,76e-14
				A_O	-0,073	0,012	-6,038	6,66e-06
$R^2 = 0,9478$ $R_{adj.}^2 = 0,9426$				F(2, 20) = 181,5;		p -Wert = 1,51e-13		
B-P: $BP = 0,3792$; p -Wert = 0,8273				D-W: $DW = 2,1193$;		p -Wert = 0,8680		
VIF: $LF_0: 1,0854$; $A_O: 1,0854$				S-W: $W = 0,9767$;		p -Wert = 0,8438		
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
Flint_NB	LF_0	0,965	0,276	Konstante	-0,3804	1,759	-0,216	0,830
	LF_1	1	0,150	LF_0	0,9021	0,033	27,398	< 2e-16
				A_O	-0,072	0,020	-3,584	0,001
$R^2 = 0,9609$; $R_{adj.}^2 = 0,9584$				F(2, 31) = 381,2;		p -Wert = < 2,2e-16		
B-P: $BP = 1,0266$; p -Wert = 0,5985				D-W: $DW = 2,1925$;		p -Wert = 0,6220		
VIF: $LF_0: 1,0266$; $A_O: 1,0266$				S-W: $W = 0,9776$;		p -Wert = 0,6941		

Tabelle A.2: Ergebnisse der linearen Einfachregression für LF_0 der Grauwacken nach dem Modell:
 $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWOS	LF_0	0,976	-0,007	Konstante	-0,314	1,516	-0,207	0,838
	LF_1	1	-0,054	LF_0	0,900	0,027	32,935	< 2e-16
				A_O	-0,067	0,051	-1,320	0,199
$R^2 = 0,9777$; $R^2_{adj.} = 0,9759$				F(2, 25) = 547,6;			p -Wert = < 2,2e-16	
B-P: $BP = 6,1724$; p -Wert = 0,0457				D-W: $DW = 1,8714$;			p -Wert = 0,6300	
VIF: $LF_0: 1,0033$; $A_O: 1,0033$				S-W: $W = 0,9389$;			p -Wert = 0,1035	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWGT	LF_0	0,974	-0,406	Konstante	-1,501	1,683	-0,892	0,378
	LF_1	1	-0,389	LF_0	0,910	0,029	31,839	< 2e-16
				A_O	0,000	0,037	0,021	0,983
$R^2 = 0,9692$; $R^2_{adj.} = 0,9676$				F(2, 38) = 598,6;			p -Wert = < 2,2e-16	
B-P: $BP = 0,2017$; p -Wert = 0,9041				D-W: $DW = 2,1935$;			p -Wert = 0,382	
VIF: $LF_0: 1,1816$; $A_O: 1,1816$				S-W: $W = 0,9806$;			p -Wert = 0,6982	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWHZ	LF_0	0,981	-0,400	Konstante	-0,865	1,002	-0,664	0,395
	LF_1	1	-0,421	LF_0	0,938	0,018	51,690	< 2e-16
				A_O	-0,005	0,014	-0,414	0,682
$R^2 = 0,9912$; $R^2_{adj.} = 0,9905$				F(2, 27) = 1513;			p -Wert = < 2,2e-16	
B-P: $BP = 1,2714$; p -Wert = 0,5296				D-W: $DW = 2,4133$;			p -Wert = 0,324	
VIF: $LF_0: 1,1266$; $A_O: 1,1266$				S-W: $W = 0,9374$;			p -Wert = 0,0775	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWWA	LF_0	0,941	0,034	Konstante	1,380	1,548	0,891	0,384
	LF_1	1	-0,021	LF_0	0,949	0,029	31,664	< 2e-16
				A_O	-0,031	0,021	-1,475	0,157
$R^2 = 0,9814$; $R^2_{adj.} = 0,9794$				F(2, 19) = 501,4;			p -Wert < 2,2e-16	
B-P: $BP = 2,8547$; p -Wert = 0,2399				D-W: $DW = 2,567$;			p -Wert = 0,6240	
VIF: $LF_0: 1,0014$; $A_O: 1,0014$				S-W: $W = 0,9379$;			p -Wert = 0,1790	

Tabelle A.3: Ergebnisse der linearen Einfachregression für LF_0 des Quarzporphyr nach dem Modell:
 $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QP1A	LF_0	0,981	-0,260	Konstante	-10,863	4,574	-2,375	0,032
	LF_1	1	-0,278	LF_0	1,195	0,068	17,573	6,16e-11
				A_O	0,011	0,087	0,124	0,903
$R^2 = 0,9595$; $R^2_{adj.} = 0,9537$				F(2, 14) = 165,6;			p -Wert = 1,80e-10	
B-P: $BP = 0,6687$; p -Wert = 0,7158				D-W: $DW = 1,8129$;			p -Wert = 0,4240	
VIF: $LF_0: 1,0767$; $A_O: 1,0767$				S-W: $W = 0,9693$;			p -Wert = 0,8055	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QP3LB	LF_0	0,990	0,201	Konstante	-23,585	2,801	-8,420	2,22e-06
	LF_1	1	0,219	LF_0	1,393	0,046	30,135	1,12e-12
				A_O	0,098	0,053	1,847	0,090
$R^2 = 0,9870$; $R^2_{adj.} = 0,9848$				F(2, 12) = 455,;			p -Wert = 4,85e-12	
B-P: $BP = 0,1396$; p -Wert = 0,9326				D-W: $DW = 1,6056$;			p -Wert = 0,2940	
VIF: $LF_0: 1,0001$; $A_O: 1,0001$				S-W: $W = 0,9690$;			p -Wert = 0,8430	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QPJH	LF_0	0,995	-0,611	Konstante	-5,792	3,124	-1,854	0,085
	LF_1	1	-0,611	LF_0	1,147	0,040	28,989	6,69e-14
				A_O	-0,004	0,034	-0,114	0,911
$R^2 = 0,9897$; $R^2_{adj.} = 0,9883$				F(2, 14) = 674;			p -Wert = 1,22e-14	
B-P: $BP = 1,3441$; p -Wert = 0,5107				D-W: $DW = 2,5922$;			p -Wert = 0,3580	
VIF: $LF_0: 1,5963$; $A_O: 1,5963$				S-W: $W = 0,8916$;			p -Wert = 0,0492	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QPVL	LF_0	0,987	-0,259	Konstante	-8,703	4,123	-2,111	0,055
	LF_1	1	-0,287	LF_0	1,164	0,066	17,762	1,69e-10
				A_O	-0,030	0,026	-1,171	0,2627
$R^2 = 0,9707$; $R^2_{adj.} = 0,9662$				F(2, 13) = 215,3;			p -Wert = 1,09e-10	
B-P: $BP = 0,2976$; p -Wert = 0,8617				D-W: $DW = 1,7475$;			p -Wert = 0,5160	
VIF: $LF_0: 1,2802$; $A_O: 1,2802$				S-W: $W = 0,9595$;			p -Wert = 0,6528	

Tabelle A.4: Ergebnisse der linearen Einfachregression für LF_0 der Opalssandsteine nach dem Modell: $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSH	LF_0	0,980	-0,058	Konstante	-7,702	5,380	-1,431	0,180
	LF_1	1	-0,146	LF_0	1,079	0,057	18,770	1,05e-09
				A_O	-0,035	0,011	-3,275	0,007
$R^2 = 0,9785$; $R_{adj.}^2 = 0,9714$				F(2, 11) = 22;			p -Wert = 1,29e-09	
B-P: $BP = 2,6393$; p -Wert = 0,2672				D-W: $DW = 2,8710$;			p -Wert = 0,0440	
VIF: $LF_0: 1,1066$; $A_O: 1,1066$				S-W: $W = 0,9144$;			p -Wert = 0,1828	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSN 60 °C	LF_0	0,946	0,146	Konstante	-12,822	0,957	-13,396	8,41e-11
	LF_1	1	0,068	LF_0	1,066	0,011	93,319	< 2e-16
				A_O	-0,005	0,001	-3,516	0,002
$R^2 = 0,997$; $R_{adj.}^2 = 0,9977$				F(2, 18) = 4356;			p -Wert < 2,2e-16	
B-P: $BP = 1,7573$; p -Wert = 0,4153				D-W: $DW = 1,8595$;			p -Wert = 0,6060	
VIF: $LF_0: 1,0035$; $A_O: 1,0035$				S-W: $W = 0,9420$;			p -Wert = 0,2391	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
OSSN 50 °C	LF_0	0,886	0,191	Konstante	-13,264	1,865	-7,112	5,24e-6
	LF_1	1	0,061	LF_0	1,036	0,0151	68,576	< 2e-16
				A_O	-0,003	0,003	-0,804	0,435
$R^2 = 0,997$; $R_{adj.}^2 = 0,9967$				F(2, 14) = 2364;			p -Wert < 2,2e-16	
B-P: $BP = 0,7122$; p -Wert = 0,7004				D-W: $DW = 2,4663$;			p -Wert = 0,2860	
VIF: $LF_0: 1,0072$; $A_O: 1,0072$				S-W: $W = 0,9719$;			p -Wert = 0,8502	

Tabelle A.5: Ergebnisse der linearen Einfachregression von LF_0 für Mikrosilika und Cristobalit nach dem Modell: $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
CB4000	LF_0	0,9924	0,6805	Konstante	-13,065	3,4178	0,006	
	LF_1	1	0,6900	LF_0	-0,067	0,484	-0,138	0,894
				A_O	1,058	0,109	9,749	2,53e-05
$R^2 = 0,7943$; $R_{adj.}^2 = 0,967$				F(2, 7) = 132,8;			p -Wert = 2,71e-06	
B-P: $BP = 3,0654$; p -Wert = 0,216				D-W: $DW = 1,4886$;			p -Wert = 0,22	
VIF: $LF_0: 2,8600$; $A_O: 2,8600$				S-W: $W = 0,8600$;			p -Wert = 0,0761	
		LF_1	A_O		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
MS	LF_0	0,980	-0,058	Konstante	-3,980	1,462	-2,723	0,012
	LF_1	1	-0,146	LF_0	1,011	0,015	67,581	< 2e-16
				A_O	-0,087	0,007	-12,087	1,91e-11
$R^2 = 0,9951$; $R_{adj.}^2 = 0,9946$				F(2, 23) = 2316;			p -Wert = < 2,2e-16	
B-P: $BP = 5,6493$; p -Wert = 0,0593				D-W: $DW = 2,3970$;			p -Wert = 0,4020	
VIF: $LF_0: 1,0942$; $A_O: 1,0942$				S-W: $W = 0,9645$;			p -Wert = 0,4872	

A.4 Ergebnisse für die multiple Regression für LF_0 aller Steinsorten

Tabelle A.6: Korrelationskoeffizienten für Opalsandstein bezüglich der Leitfähigkeit.

	M	LF_0	LF_1	A_O	$C_{Al_2O_3}$	C_{CaO}	$C_{Fe_2O_3}$	C_{MgO}	C_{K_2O}	C_{Na_2O}	C_{Ti_2O}	C_{SiO_2}	C_{MnO}
M	1	0,013	- 0,040	0,969	0,951	0,988	0,960	0,937	0,959	0,993	0,974	0,999	0,074
LF_0	0,013	1	0,993	0,081	0,096	0,054	0,089	0,107	0,090	0,046	0,075	- 0,002	- 0,271
LF_1	- 0,040	0,993	1	0,044	0,065	0,011	0,055	0,079	0,056	0,001	0,037	- 0,058	- 0,336
A_O	0,969	0,081	0,044	1	0,998	0,995	0,999	0,994	0,999	0,992	1,000	0,954	- 0,177
$C_{Al_2O_3}$	0,951	0,096	0,065	0,998	1	0,987	1,000	0,999	1,000	0,982	0,997	0,933	- 0,237
C_{CaO}	0,988	0,054	0,011	0,995	0,987	1	0,991	0,979	0,991	1,000	0,997	0,979	- 0,078
$C_{Fe_2O_3}$	0,960	0,089	0,055	0,999	1,000	0,991	1	0,997	1,000	0,987	0,998	0,943	- 0,210
C_{MgO}	0,937	0,107	0,079	0,994	0,999	0,979	0,997	1	0,998	0,973	0,992	0,917	- 0,279
C_{K_2O}	0,959	0,090	0,056	0,999	1,000	0,991	1,000	0,998	1	0,986	0,998	0,942	- 0,212
C_{Na_2O}	0,993	0,046	0,001	0,992	0,982	1,000	0,987	0,973	0,986	1	0,994	0,984	- 0,048
C_{Ti_2O}	0,974	0,075	0,037	1,000	0,997	0,997	0,998	0,992	0,998	0,994	1	0,960	- 0,155
C_{SiO_2}	0,999	- 0,002	- 0,058	0,954	0,933	0,979	0,943	0,917	0,942	0,984	0,960	1	0,128
C_{MnO}	0,074	- 0,271	- 0,336	- 0,177	- 0,237	- 0,078	- 0,210	- 0,279	- 0,212	- 0,048	- 0,155	0,128	1

Tabelle A.7: Korrelationskoeffizienten für Quarzporphyr bezüglich der Leitfähigkeit.

	M	LF_0	LF_1	A_O	$C_{Al_2O_3}$	C_{CaO}	$C_{Fe_2O_3}$	C_{MgO}	C_{K_2O}	C_{Na_2O}	C_{Ti_2O}	C_{SiO_2}	C_{MnO}
M	1	- 0,393	- 0,378	0,602	0,965	0,647	0,707	0,480	0,759	0,932	0,627	0,999	0,553
LF_0	- 0,393	1	0,989	- 0,490	- 0,338	- 0,282	- 0,498	- 0,470	- 0,086	- 0,247	- 0,482	- 0,394	- 0,477
LF_1	- 0,378	0,989	1	- 0,497	- 0,308	- 0,250	- 0,516	- 0,499	- 0,050	- 0,224	- 0,487	- 0,381	- 0,500
A_O	0,602	- 0,490	- 0,497	1	0,543	0,657	0,939	0,930	- 0,038	0,274	0,995	0,591	0,953
$C_{Al_2O_3}$	0,965	- 0,338	- 0,308	0,543	1	0,773	0,591	0,341	0,810	0,924	0,583	0,951	0,438
C_{CaO}	0,647	- 0,282	- 0,250	0,657	0,773	1	0,564	0,406	0,385	0,512	0,720	0,606	0,522
$C_{Fe_2O_3}$	0,707	- 0,498	- 0,516	0,939	0,591	0,564	1	0,957	0,081	0,428	0,940	0,708	0,979
C_{MgO}	0,480	- 0,470	- 0,499	0,930	0,341	0,406	0,957	1	- 0,204	0,154	0,913	0,484	0,990
C_{K_2O}	0,759	- 0,086	- 0,050	- 0,038	0,810	0,385	0,081	- 0,204	1	0,932	0,002	0,757	- 0,119
C_{Na_2O}	0,932	- 0,247	- 0,224	0,274	0,924	0,512	0,428	0,154	0,932	1	0,311	0,933	0,237
C_{Ti_2O}	0,627	- 0,482	- 0,487	0,995	0,583	0,720	0,940	0,913	0,002	0,311	1	0,612	0,949
C_{SiO_2}	0,999	- 0,394	- 0,381	0,591	0,951	0,606	0,708	0,484	0,757	0,933	0,612	1	0,552
C_{MnO}	0,553	- 0,477	- 0,500	0,953	0,438	0,522	0,979	0,990	- 0,119	0,237	0,949	0,552	1

Tabelle A.8: Korrelationskoeffizienten für Grauwacke bezüglich der Leitfähigkeit.

	M	LF_0	LF_1	A_O	$C_{Al_2O_3}$	C_{CaO}	$C_{Fe_2O_3}$	C_{MgO}	C_{K_2O}	C_{Na_2O}	C_{Ti_2O}	C_{SiO_2}	C_{MnO}
M	1	- 0,297	- 0,319	0,687	0,946	0,635	0,895	0,774	0,784	0,873	0,891	0,991	0,929
LF_0	- 0,297	1	0,981	- 0,355	- 0,294	- 0,422	- 0,278	- 0,436	- 0,163	- 0,314	- 0,282	- 0,274	- 0,367
LF_1	- 0,319	0,981	1	- 0,282	- 0,275	- 0,417	- 0,244	- 0,422	- 0,114	- 0,385	- 0,248	- 0,313	- 0,360
A_O	0,687	- 0,355	- 0,282	1	0,833	0,743	0,850	0,854	0,769	0,410	0,850	0,588	0,821
$C_{Al_2O_3}$	0,946	- 0,294	- 0,275	0,833	1	0,577	0,991	0,761	0,918	0,699	0,989	0,896	0,953
C_{CaO}	0,635	- 0,422	- 0,417	0,743	0,577	1	0,513	0,963	0,298	0,672	0,514	0,601	0,699
$C_{Fe_2O_3}$	0,895	- 0,278	- 0,244	0,850	0,991	0,513	1	0,714	0,945	0,610	0,999	0,832	0,934
C_{MgO}	0,774	- 0,436	- 0,422	0,854	0,761	0,963	0,714	1	0,506	0,738	0,717	0,726	0,861
C_{K_2O}	0,784	- 0,163	- 0,114	0,769	0,918	0,298	0,945	0,506	1	0,390	0,937	0,718	0,767
C_{Na_2O}	0,873	- 0,314	- 0,385	0,410	0,699	0,672	0,610	0,738	0,390	1	0,612	0,909	0,804
C_{Ti_2O}	0,891	- 0,282	- 0,248	0,850	0,989	0,514	0,999	0,717	0,937	0,612	1	0,826	0,939
C_{SiO_2}	0,991	- 0,274	- 0,313	0,588	0,896	0,601	0,832	0,726	0,718	0,909	0,826	1	0,883
C_{MnO}	0,929	- 0,367	- 0,360	0,821	0,953	0,699	0,934	0,861	0,767	0,804	0,939	0,883	1

Tabelle A.9: Korrelationskoeffizienten für Flint bezüglich der Leitfähigkeit.

	M	LF_0	LF_1	A_O	$C_{Al_2O_3}$	C_{CaO}	$C_{Fe_2O_3}$	C_{MgO}	C_{K_2O}	C_{Na_2O}	C_{Ti_2O}	C_{SiO_2}
M	1	0,255	0,032	0,794	0,672	0,839	0,959	0,977	0,991	0,980	0,961	1,000
LF_0	0,255	1	0,939	0,341	0,169	0,240	0,302	0,219	0,265	0,244	0,294	0,254
LF_1	0,032	0,939	1	0,069	0,013	0,041	0,050	0,020	0,037	0,032	0,044	0,032
A_O	0,794	0,341	0,069	1	0,503	0,754	0,919	0,690	0,824	0,771	0,888	0,794
$C_{Al_2O_3}$	0,672	0,169	0,013	0,503	1	0,170	0,545	0,782	0,574	0,513	0,771	0,654
C_{CaO}	0,839	0,240	0,041	0,754	0,170	1	0,903	0,716	0,904	0,925	0,740	0,852
$C_{Fe_2O_3}$	0,959	0,302	0,050	0,919	0,545	0,903	1	0,881	0,980	0,959	0,953	0,961
C_{MgO}	0,977	0,219	0,020	0,690	0,782	0,716	0,881	1	0,940	0,928	0,939	0,973
C_{K_2O}	0,991	0,265	0,037	0,824	0,574	0,904	0,980	0,940	1	0,994	0,943	0,993
C_{Na_2O}	0,980	0,244	0,032	0,771	0,513	0,925	0,959	0,928	0,994	1	0,903	0,985
C_{Ti_2O}	0,961	0,294	0,044	0,888	0,771	0,740	0,953	0,939	0,943	0,903	1	0,956
C_{SiO_2}	1,000	0,254	0,032	0,794	0,654	0,852	0,961	0,973	0,993	0,985	0,956	1

Tabelle A.10: Korrelationskoeffizienten für Cristobalit bezüglich der Leitfähigkeit.

	M	LF_0	LF_1	A_O	$C_{Al_2O_3}$	$C_{Fe_2O_3}$	C_{MgO}	C_{Na_2O}	C_{SiO_2}
M	1	0,174	- 0,114	0,660	1	1	1	1	1
LF_0	0,174	1	0,902	0,317	0,174	0,174	0,174	0,174	0,174
LF_1	-0,114	0,902	1	0,296	- 0,114	- 0,114	- 0,114	- 0,114	- 0,114
A_O	0,660	0,317	0,296	1	0,660	0,660	0,660	0,660	0,660
$C_{Al_2O_3}$	1	0,174	- 0,114	0,660	1	1	1	1	1
$C_{Fe_2O_3}$	1	0,174	- 0,114	0,660	1	1	1	1	1
C_{MgO}	1	0,174	- 0,114	0,660	1	1	1	1	1
C_{Na_2O}	1	0,174	- 0,114	0,660	1	1	1	1	1
C_{SiO_2}	1	0,174	- 0,114	0,660	1	1	1	1	1

Tabelle A.11: Ergebnisse der Regressionsanalyse des Modells $\hat{LF}_1 = \beta_0 + \beta_1 \cdot LF_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R$.

Flint	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	0,347	1,421	0,244	0,808
LF_0	0,892	0,026	34,040	<2e-16
A_O	-0,081	0,010	-7,9726	4,92e-11
R	0,094	0,424	0,222	0,825
$R^2 = 0,9507$; $R^2_{adj.} = 0,9483$		F-Stat: 392 von 3 DF 61; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: $BP = 1,5649$; <i>p</i> -Wert = 0,6674		D-W: $DW = 1,9938$; <i>p</i> -Wert = 0,814		
S-W: $W = 0,9700$; <i>p</i> -Wert = 0,1121		VIF: $LF_0: 1,141$; $A_O: 1,639$; $R: 1,567$		
OSS	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	-12,936	1,288	-10,044	1,93e-10
LF_0	1,073	0,016	69,108	< 2e-16
A_O	-0,005	0,002	-3,157	0,004
R	-2,728	0,648	-4,211	0,000
$R^2 = 0,9953$; $R^2_{adj.} = 0,9948$		F-Stat: 1848 von 3 DF 26; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: $BP = 4,3011$; <i>p</i> -Wert = 0,2307		D-W: $DW = 2,1654$; <i>p</i> -Wert = 0,866		
S-W: $W = 0,8805$; <i>p</i> -Wert = 0,0029		VIF: $LF_0: 1,116$; $A_O: 1,047$; $R: 1,164$		
GW	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	1,216	0,912	1,333	0,185
LF_0	0,912	0,014	65,695	<2e-16
A_O	0,026	0,011	2,315	0,022
R	-2,907	0,373	-7,798	3,12e-12
$R^2 = 0,9787$; $R^2_{adj.} = 0,9781$		F-Stat: 1759 von 3 DF 115; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: $BP = 8,4973$; <i>p</i> -Wert = 0,0368		D-W: $DW = 1,9705$; <i>p</i> -Wert = 0,6980		
S-W: $W = 0,9906$; <i>p</i> -Wert = 0,5988		VIF: $LF_0: 1,204$; $A_O: 1,288$; $R: 1,138$		
QP	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	-12,168	1,737	-7,006	3,11e-09
LF_0	1,214	0,027	45,192	<2e-16
A_O	-0,004	0,014	-0,274	0,785
R	1,165	0,472	2,469	0,017
$R^2 = 0,9810$; $R^2_{adj.} = 0,9800$		F-Stat: 982,9 von 3 DF 57; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: $BP = 2,2837$; <i>p</i> -Wert = 0,5157		D-W: $DW = 2,2600$; <i>p</i> -Wert = 0,4420		
S-W: $W = 0,9855$; <i>p</i> -Wert = 0,6863		VIF: $LF_0: 1,384$; $A_O: 1,368$; $R: 1,179$		
CB	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	-10,317	2,462	-4,190	0,000
LF_0	1,042	0,056	18,753	3,07e-16
A_O	0,279	0,050	5,585	8,26e-06
R	-1,595	0,191	-8,339	1,09e-08
$R^2 = 0,9507$; $R^2_{adj.} = 0,9448$		F-Stat: 160,8 von 3 DF 25; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: $BP = 1,4142$; <i>p</i> -Wert = 0,7022		D-W: $DW = 1,5806$; <i>p</i> -Wert = 0,1080		
S-W: $W = 0,9298$; <i>p</i> -Wert = 0,0545		VIF: $LF_0: 1,115$; $A_O: 1,914$; $R: 1,776$		

Tabelle A.12: Ergebnisse der Regressionsanalyse von $\log \hat{j}_{\text{sum}}$ von Flint, Grauwacke und Opalsandstein.

Flint	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	1,988	0,064	31,131	< 2e-16
A_O	-0,009	0,002	-5,853	2,63e-07
$R^2 = 0,3796$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,3685$		F(1, 56) = 34,26; <i>p</i> -Wert = 2,629e-07		
B-P: <i>BP</i> = 2,6228; <i>p</i> -Wert = 0,1053		D-W: <i>DW</i> = 1,6493; <i>p</i> -Wert = 0,1560		
S-W: <i>W</i> = 0,9892; <i>p</i> -Wert = 0,8857		VIF:		
GW	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	0,515	0,340	1,515	0,133
LF_0	-0,011	0,006	-1,797	0,075
$C_{\text{Na}_2\text{O}}$	4,319	0,712	6,067	2,29e-08
R	-0,604	0,181	-3,339	0,001
$R^2 = 0,3511$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,3318$		F(3, 101) = 18,21; <i>p</i> -Wert = 1,597e-09		
B-P: <i>BP</i> = 8,2954; <i>p</i> -Wert = 0,0403		D-W: <i>DW</i> = 1,2718; <i>p</i> -Wert = 0		
S-W: <i>W</i> = 0,9870; <i>p</i> -Wert = 0,4037		VIF: LF_0 : 1,154; $C_{\text{Na}_2\text{O}}$: 1,786; R : 1,594		
OSS	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	0,154	0,250	0,617	0,540
LF_1	0,017	0,003	5,754	4,45e-07
A_O	-0,001	0,000	-2,314	0,025
$R^2 = 0,4030$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,3804$		F(2, 53) = 17,89; <i>p</i> -Wert = 1,159e-06		
B-P: <i>BP</i> = 6,0121; <i>p</i> -Wert = 0,0495		D-W: <i>DW</i> = 2,1199; <i>p</i> -Wert = 0,6420		
S-W: <i>W</i> = 0,9820; <i>p</i> -Wert = 0,5657		VIF: LF_1 : 1,015; A_O : 1,015		

Tabelle A.13: Ergebnisse der Regressionsanalyse von $\log \hat{j}_{\text{sum}}$ von Cristobalit, Mikrosilika und Quarzporphyr.

CB	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
Konstante	8,381	0,491	17,082	1,19e-15
A_O	-0,054	0,006	-8,417	6,73e-09
k	-6,901	0,627	-10,998	2,82e-11
$R^2 = 0,9023$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,8948$		F(2, 26) = 120; p -Wert = 7,417e-14		
B-P: $BP = 1,0328$; p -Wert = 0,5967		D-W: $DW = 1,3278$; p -Wert = 0,0240		
S-W: $W = 0,9788$; p -Wert = 0,8056		VIF: A_O : 1,044; k : 1,044		
MS	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
Konstante	-1,890	0,840	-2,250	0,035
LF_0	0,003	0,002	1,372	0,184
A_O	0,002	0,001	2,262	0,034
k	2,574	1,072	2,401	0,025
$R^2 = 0,7045$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,6642$		F(3, 22) = 17,48; p -Wert = 4,953e-06		
B-P: $BP = 0,7897$; p -Wert = 0,8519		D-W: $DW = 2,2884$; p -Wert = 0,6060		
S-W: $W = 0,9697$; p -Wert = 0,6166		VIF: LF_0 : 3,885; A_O : 3,002; k : 5,585		
QP	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
Konstante	15,786	7,261	2,174	0,036
LF_0	0,066	0,042	1,578	0,123
C_{CaO}	-14,244	9,036	-1,576	0,124
k	-18,997	8,614	-2,205	0,034
$R^2 = 0,2264$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,1619$		F(3, 36) = 3,511; p -Wert = 0,0248		
B-P: $BP = 1,3357$; p -Wert = 0,7207		D-W: $DW = 0,8069$; p -Wert = 0		
S-W: $W = 0,9636$; p -Wert = 0,2214		VIF: LF_0 : 1,861; C_{CaO} : 3,377; k : 1,660		

A.5 Ergebnisse der linearen Einfachregression des Redoxpotentials

Tabelle A.14: Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{\min} der Flinte nach dem Modell:
 $\hat{RD}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		Schätzer	SD	t-Wert	Pr(> t)
Flint_VB	Konstante	-75,236	11,073	-6,794	1,27e-05
	RD_0	0,434	0,127	3,416	0,005
	A_O	-0,033	0,160	-0,208	0,838
$R^2 = 0,4765$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,3960$		F(2, 13) = 5,9160;		p -Wert = 0,0149	
B-P: $BP = 3,9456$; p -Wert = 0,1391		D-W: $DW = 2,1753$;		p -Wert = 0,9300	
VIF: RD_0 : 1,003; A_O : 1,003		S-W: $W =$;		p -Wert =	
		Schätzer	SD	t-Wert	p-Wert
Flint_AD	Konstante	-66,642	10,033	-6,642	4,80e-07
	RD_0	0,499	0,095	5,250	1,74e-05
	A_O	-0,130	0,102	-1,279	0,212
$R^2 = 0,5222$ $R_{\text{adj.}}^2 = 0,4854$		F(2, 26) = 14,21;		p -Wert = 6,765e-05	
B-P: $BP = 0,0993$; p -Wert = 0,9516		D-W: $DW = 2,1469$;		p -Wert = 0,7080	
VIF: RD_0 : 1,195; A_O : 1,195		S-W: $W = 0,9371$;		p -Wert = 0,0840	
		Schätzer	SD	t-Wert	p-Wert
Flint_NB	Konstante	-54,439	5,253	-10,363	2,37e-12
	RD_0	0,619	0,084	7,351	1,14e-08
	A_O	-0,542	0,148	-3,661	0,001
$R^2 = 0,7070$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,6907$		F(2, 36) = 43,43;		p -Wert = 2,536e-10	
B-P: $BP = 1,1897$; p -Wert = 0,5517		D-W: $DW = 3,0191$;		p -Wert = 0,0020	
VIF: RD_0 : 1,070; A_O : 1,070		S-W: $W = 0,9812$;		p -Wert = 0,7457	

Tabelle A.15: Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{\min} des Quarzporphyr nach dem Modell:
 $\hat{RD}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QP1A	Konstante	-88,199	4,414	-19,984	9,69e-13
	RD_0	0,227	0,060	3,759	0,002
	A_O	-0,809	0,134	-6,014	1,80e-05
$R^2 = 0,7798$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,7523$		F(2, 16) = 28,34;		p -Wert = 5,52e-06	
B-P: $BP = 0,4979$; p -Wert = 0,7796		D-W: $DW = 1,9423$;		p -Wert = 0,7940	
VIF: RD_0 : 1,015; A_O : 1,015		S-W: $W = 0,9730$;		p -Wert = 0,8347	
		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QP3LB	Konstante	-63,212	6,714	-9,415	1,35e-06
	RD_0	0,304	0,077	3,954	0,002
	A_O	-0,678	0,157	-4,324	0,001
$R^2 = 0,7166$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,6651$		F(2, 11) = 13,91;		p -Wert = 0,0010	
B-P: $BP = 0,6829$; p -Wert = 0,7108		D-W: $DW = 1,2107$;		p -Wert = 0,0920	
VIF: RD_0 : 1,059; A_O : 1,059		S-W: $W = 0,8764$;		p -Wert = 0,0517	
		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QPJH	Konstante	-76,244	5,844	-13,050	7,62e-09
	RD_0	0,647	0,070	9,260	4,35e-07
	A_O	0,114	0,094	1,220	0,244
$R^2 = 0,8690$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,8489$		F(2, 13) = 43,14;		p -Wert = 1,825e-06	
B-P: $BP = 1,5494$; p -Wert = 0,4608		D-W: $DW = 0,6623$;		p -Wert = 0	
VIF: RD_0 : 1,045; A_O : 1,045		S-W: $W = 0,9444$;		p -Wert = 0,4064	
		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QPVL	Konstante	-112,593	8,507	-13,236	1,16e-07
	RD_0	0,306	0,075	4,077	0,002
	A_O	-0,174	0,097	-1,792	0,103
$R^2 = 0,6701$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,6042$		F(2, 10) = 10,16;		p -Wert = 0,0039	
B-P: $BP = 0,3493$; p -Wert = 0,8397		D-W: $DW = 2,1777$;		p -Wert = 0,6440	
VIF: RD_0 : 2,293; A_O : 2,293		S-W: $W = 0,9634$;		p -Wert = 0,8045	

Tabelle A.16: Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{\min} der Opalssandsteine nach dem Modell:
 $\hat{RD}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
OSSH	Konstante	-104,451	12,164	-8,587	1,81e-06
	RD_0	-0,059	0,188	-0,316	0,758
	A_O	-0,105	0,048	-2,215	0,047
$R^2 = 0,3407$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,2308$		F(2, 12) = 3,101;		<i>p</i> -Wert = 0,0821	
B-P: $BP = 2,2506$; <i>p</i> -Wert = 0,3246		D-W: $DW = 3,3016$;		<i>p</i> -Wert = 0,0060	
VIF: $RD_0: 1,472$; $A_O: 1,472$		S-W: $W = 0,9551$;		<i>p</i> -Wert = 0,6076	
		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
OSSN 60 °C	Konstante	-84,427	7,179	-11,760	3,64e-10
	RD_0	0,241	0,110	2,186	0,042
	A_O	-0,015	0,008	-1,785	0,090
$R^2 = 0,2559$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,1775$		F(2, 19) = 3,266;		<i>p</i> -Wert = 0,0604	
B-P: $BP = 4,5379$; <i>p</i> -Wert = 0,1034		D-W: $DW = 1,3190$;		<i>p</i> -Wert = 0,0740	
VIF: $RD_0: 1,054$; $A_O: 1,054$		S-W: $W = 0,9381$;		<i>p</i> -Wert = 0,1809	

Tabelle A.17: Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{\min} der Grauwacken nach dem Modell:
 $\hat{RD}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
GWHZ	Konstante	-99,106	2,887	-34,324	< 2e-16
	RD_0	0,284	0,040	7,098	1,24e-07
	A_O	-0,172	0,066	-2,601	0,015
$R^2 = 0,7348$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,7152$		F(2, 27) = 37,41;		<i>p</i> -Wert = 1,653e-08	
B-P: $BP = 3,8497$; <i>p</i> -Wert = 0,1459		D-W: $DW = 1,5774$;		<i>p</i> -Wert = 0,1880	
VIF: $RD_0: 1,098$; $A_O: 1,098$		S-W: $W = 0,9751$;		<i>p</i> -Wert = 0,6867	
		Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
GWWA	Konstante	-99,447	9,682	-10,272	1,21e-09
	RD_0	0,307	0,113	2,720	0,013
	A_O	-0,244	0,093	-2,633	0,016
$R^2 = 0,3962$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,3387$		F(2, 21) = 6,891;		<i>p</i> -Wert = 0,0050	
B-P: $BP = 0,1600$; <i>p</i> -Wert = 0,9231		D-W: $DW = 1,7011$;		<i>p</i> -Wert = 0,3420	
VIF: $RD_0: 1,002$; $A_O: 1,002$		S-W: $W = 0,8361$;		<i>p</i> -Wert = 0,0012	

Tabelle A.18: Ergebnisse der linearen Einfachregression von RD_{\min} für Mikrosilika und Cristobalit nach dem Modell: $RD_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot RD_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
CB4000	Konstante	-47,506	1,866	-25,457	1,75e-06
	RD_0	0,448	0,041	11,058	0,000
	A_O	-1,086	0,116	-9,393	0,000
$R^2 = 0,9955$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9937$		F(2, 5) = 554,4;		p -Wert = 1,35e-06	
B-P: $BP = 1,1131$; p -Wert = 0,5732		D-W: $DW = 1,3767$;		p -Wert = 0,14	
VIF: RD_0 : 2,925; A_O : 2,925		S-W: $W = 0,8695$;		p -Wert = 0,1491	
		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
CB6000	Konstante	-75,766	12,241	-6,189	0,003
	RD_0	0,314	0,149	2,109	0,103
	A_O	-0,144	0,136	-1,055	0,351
$R^2 = 0,8122$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,7182$		F(2, 4) = 8,647;		p -Wert = 0,0353	
B-P: $BP = 2,4102$; p -Wert = 0,2997		D-W: $DW = 2,4949$;		p -Wert = 0,886	
VIF: RD_0 : 1,988; A_O : 1,988		S-W: $W = 0,8759$;		p -Wert = 0,2089	
		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
CB8000	Konstante	-47,440	4,839	-9,803	4,22e-06
	RD_0	0,441	0,066	6,650	9,37e-05
	A_O	-1,050	0,206	-5,107	0,001
$R^2 = 0,9256$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9091$		F(2, 9) = 56,02;		p -Wert = 8,335e-06	
B-P: $BP = 2,2400$; p -Wert = 0,3263		D-W: $DW = 2,9231$;		p -Wert = 0,1460	
VIF: RD_0 : 1,167; A_O : 1,167		S-W: $W = 0,8206$;		p -Wert = 0,0162	
		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
MS	Konstante	-111,052	7,868	-14,114	3,55e-11
	RD_0	0,116	0,122	0,944	0,358
	A_O	-0,075	0,033	-2,292	0,034
$R^2 = 0,2832$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,2035$		F(2, 18) = 3,555;		p -Wert = 0,0500	
B-P: $BP = 0,3433$; p -Wert = 0,8423		D-W: $DW = 1,6936$;		p -Wert = 0,3760	
VIF: RD_0 : 1,031; A_O : 1,031		S-W: $W = 0,9705$;		p -Wert = 0,7429	

A.6 Ergebnisse der linearen Einfachregression von pH_{\min}

Tabelle A.19: Ergebnisse der linearen Einfachregression für pH_{\min} der Flinte nach dem Modell:
 $\hat{p}h_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

	A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	
Flint_VB	pH_{\min}	-0,414	0,902	Konstante	-1,825	2,586	-0,706	0,507
				pH_0	1,144	0,207	5,522	0,001
				A_O	0,000	0,001	0,669	0,528
$R^2 = 0,8452$; $R_{\text{adj.}}^2 = 0,7936$			F(2, 6) = 16,38;			p -Wert = 0,004		
B-P: $BP = 1,6069$; p -Wert = 0,4478			D-W: $DW = 1,7534$;			p -Wert = 0,528		
VIF: $pH_0: 1,1626$; $A_O: 1,1626$			S-W: $W = 0,8759$;			p -Wert = 0,1422		
	A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	
Flint_AD	pH_{\min}	-0,006	0,948	Konstante	-0,186	0,644	-0,289	0,775
				pH_0	1,013	0,052	19,563	5,83e-15
				A_O	-0,000	0,000	-1,604	0,124
$R^2 = 0,9481$ $R_{\text{adj.}}^2 = 0,9431$			F(2, 21) = 191,7;			p -Wert = 3,258e-14		
B-P: $BP = 0,1313$; p -Wert = 0,9365			D-W: $DW = 1,3367$;			p -Wert = 0,068		
VIF: $pH_0: 1,0018$; $A_O: 1,0018$			S-W: $W = 0,7831$;			p -Wert = 0,0001		
	A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert	
Flint_NB	pH_{\min}	0,244	0,909	Konstante	-1,1865	0,5239	-2,265	0,032
				pH_0	1,094	0,042	25,786	<2e-16
				A_O	-0,000	0,000	-1,026	0,3143
$R^2 = 0,9653$ $R_{\text{adj.}}^2 = 0,9626$			F(2, 26) = 361,5;			p -Wert = <2,2e-16		
B-P: $BP = 1,372$; p -Wert = 0,5036			D-W: $DW = 1,5378$;			p -Wert = 0,134		
VIF: $pH_0: 1,1138$; $A_O: 1,1138$			S-W: $W = 0,8897$;			p -Wert = 0,0056		

Tabelle A.20: Ergebnisse der linearen Einfachregression für pH_{\min} der Grauwacken nach dem Modell:
 $\hat{p}h_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWOS	pH_{\min}	-0,173	0,980	Konstante	-0,429	0,302	-1,420	0,168
				pH_0	1,033	0,024	42,817	<2e-16
				A_O	0,000	0,000	1,327	0,197
$R^2 = 0,9883$ $R^2_{\text{adj.}} = 0,9873$				F(2, 24) = 1015;			p -Wert = <2,2e-16	
B-P: $BP = 5,3187$; p -Wert = 0,07				D-W: $DW = 2,1666$;			p -Wert = 0,88	
VIF: pH_0 : 1,1304; A_O : 1,1304				S-W: $W = 0,9752$;			p -Wert = 0,7414	
		A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWGT	pH_{\min}	-0,097	0,974	Konstante	0,4811	0,4007	1,201	0,239
				pH_0	0,9609	0,0321	29,925	<2e-16
				A_O	-4,412e-05	2,979e-04	-0,148	0,883
$R^2 = 0,9671$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,965$				F(2, 31) = 455,3;			p -Wert = < 2,2e-16	
B-P: $BP = 3,7703$; p -Wert = 0,1518				D-W: $DW = 2,2682$;			p -Wert = 0,61	
VIF: pH_0 : 1,0156; A_O : 1,0156				S-W: $W = 0,8942$;			p -Wert = 0,0032	
		A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWHZ	pH_{\min}	-0,460	0,950	Konstante	-0,139	0,302	-0,461	0,649
				pH_0	1,010	0,024	41,918	< 2e-16
				A_O	-0,001	0,000	-7,326	2,46e-07
$R^2 = 0,9907$ $R^2_{\text{adj.}} = 0,9898$				F(2, 22) = 1170;			p -Wert = < 2,2e-16	
B-P: $BP = 1,9435$; p -Wert = 0,3784				D-W: $DW = 2,5416$;			p -Wert = 0,2	
VIF: pH_0 : 1,1505; A_O : 1,1505				S-W: $W = 0,9571$;			p -Wert = 0,3603	
		A_O	pH_0	Prädiktor	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
GWWA	pH_{\min}	-0,409	0,984	Konstante	1,154	0,4445	2,597	0,041
				pH_0	0,9059	0,0358	25,344	2,49e-07
				A_O	-2,644e-04	7,671e-05	-3,447	0,014
$R^2 = 0,992$ $R^2_{\text{adj.}} = 0,9893$				F(2, 6) = 371,7;			p -Wert = 5,134e-07	
B-P: $BP = 1,2916$; p -Wert = 0,5242				D-W: $DW = 2,2915$;			p -Wert = 0,832	
VIF: pH_0 : 1,0656; A_O : 1,0656				S-W: $W = 0,8683$;			p -Wert = 0,1178	

Tabelle A.21: Ergebnisse der linearen Einfachregression für pH_{\min} des Quarzporphyr nach dem Modell:
 $\hat{p}h_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

		A_O	pH_0		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QP1A	pH_{\min}	0,525	0,920	Konstante	2,918	1,099	2,655	0,02
				pH_0	0,764	0,089	8,610	9,92e-07
				A_O	-0,001	0,000	-1,807	0,094
$R^2 = 0,8733$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,8538$				F(2, 13) = 44,8;		p -Wert = 1,473e-06		
B-P: $BP = 1,7512$; p -Wert = 0,4166				D-W: $DW = 1,6336$;		p -Wert = 0,286		
VIF: pH_0 : 1,5109; A_O : 1,5109				S-W: $W = 0,9449$;		p -Wert = 0,4132		
		A_O	pH_0		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QP3LB	pH_{\min}	-0,616	0,954	Konstante	-1,719	1,353	-1,271	0,244
				pH_0	1,138	0,108	10,520	1,53e-05
				A_O	-0,001	0,001	-0,513	0,623
$R^2 = 0,9545$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9415$				F(2, 7) = 73,48;		p -Wert = 2,004e-05		
B-P: $BP = 3,5449$; p -Wert = 0,1699				D-W: $DW = 2,2112$;		p -Wert = 0,96		
VIF: pH_0 : 1,268; A_O : 1,268				S-W: $W = 0,9304$;		p -Wert = 0,4519		
		A_O	pH_0		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QPJH	pH_{\min}	-0,472	0,946	Konstante	1,163	0,999	1,165	0,271
				pH_0	0,905	0,081	11,216	5,5e-07
				A_O	-0,001	0,000	-3,473	0,006
$R^2 = 0,9301$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9161$				F(2, 10) = 66,55;		p -Wert = 1,667e-06		
B-P: $BP = 3,5135$; p -Wert = 0,1726				D-W: $DW = 2,1031$;		p -Wert = 0,754		
VIF: pH_0 : 1,0049; A_O : 1,0049				S-W: $W = 0,9393$;		p -Wert = 0,4483		
		A_O	pH_0		Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert
QPVL	pH_{\min}	-0,229	0,878	Konstante	-0,452	1,119	-0,404	0,695
				pH_0	1,035	0,090	11,495	4,37e-07
				A_O	-0,001	0,000	-2,044	0,068
$R^2 = 0,9301$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9161$				F(2, 10) = 66,55;		p -Wert = 1,667e-06		
B-P: $BP = 0,1217$; p -Wert = 0,941				D-W: $DW = 2,0064$;		p -Wert = 0,968		
VIF: pH_0 : 1,0087; A_O : 1,0087				S-W: $W = 0,9535$;		p -Wert = 0,6519		

Tabelle A.22: Ergebnisse der linearen Einfachregression für pH_{\min} der Opalssandsteine und Mikrosilika nach dem Modell: $pH_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O$.

	A_O	pH_0	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert		
OSSH	pH_{\min}	-0,185	0,265	Konstante	3,451	3,535	0,976	0,358
				pH_0	0,705	0,286	2,462	0,039
				A_O	-0,000	0,000	-1,770	0,115
$R^2 = 0,4847$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,3559$			F(2, 8) = 3,763;			p -Wert = 0,0705		
B-P: $BP = 5,5159$; p -Wert = 0,0634			D-W: $DW = 2,3768$;			p -Wert = 0,538		
VIF: pH_0 : 1,0620; A_O : 1,0620			S-W: $W = 0,9090$;			p -Wert = 0,2375		
	A_O	pH_0	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert		
OSSN 60 °C	pH_{\min}	-0,337	0,803	Konstante	-3,167	0,8522	-3,717	0,002
				pH_0	1,240	0,0691	17,944	5,06e-12
				A_O	-2,241e-04	2,318e-05	-9,670	4,37e-08
$R^2 = 0,9554$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9498$			F(2, 16) = 171,4;			p -Wert 1,564e-11		
B-P: $BP = 4,2681$; p -Wert = 0,1184			D-W: $DW = 1,2819$;			p -Wert = 0,092		
VIF: pH_0 : 1,0961; A_O : 1,0961			S-W: $W = 0,9472$;			p -Wert = 0,3538		
	A_O	pH_0	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert		
OSSN 50 °C	pH_{\min}	0,886	0,191	Konstante	-0,188	1,085	-0,173	0,865
				pH_0	0,0993	0,087	11,418	1,77e-8
				A_O	-5,439e-5	8,154e-5	-0,667	0,516
$R^2 = 0,9143$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9021$			F(2, 14) = 74,68;			p -Wert < 3,40e-8		
B-P: $BP = 0,6316$; p -Wert = 0,7292			D-W: $DW = 2,053$;			p -Wert = 0,7720		
VIF: LF_0 : 1,199; A_O : 1,199			S-W: $W = 0,9380$;			p -Wert = 0,2953		
	A_O	pH_0	Schätzer	SD	t -Wert	p -Wert		
MS	pH_{\min}	-0,479	0,871	Konstante	0,440	0,4200	1,048	0,31
				pH_0	0,9508	0,0337	28,180	4,59e-15
				A_O	-0,0009	0,0000	-12,347	1,36e-9
$R^2 = 0,9851$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9833$			F(2, 16) = 530,3;			p -Wert < 2,38e-15		
B-P: $BP = 4,461$; p -Wert = 0,1075			D-W: $DW = 1,1517$;			p -Wert = 0,042		
VIF: LF_0 : 1,0188; A_O : 1,0188			S-W: $W = 0,9647$;			p -Wert = 0,6674		

Tabelle A.23: Ergebnisse der Regressionsanalyse des Modells $\hat{H}_{\min} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH_0 + \beta_2 \cdot A_O + \beta_3 \cdot R$.

Flint	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	-0,710	0,400	-1,795	0,078
<i>pH</i> ₀	1,056	0,032	33,073	< 2,2e-16
<i>A</i> _O	-0,000	0,000	-2,602	0,012
<i>R</i>	0,003	0,005	0,614	0,5413
$R^2 = 0,9512$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9488$		F(3, 61) = 396,1; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: <i>BP</i> = 0,5713; <i>p</i> -Wert = 0,903		D-W: <i>DW</i> = 1,4453; <i>p</i> -Wert = 0,016		
S-W: <i>W</i> = 0,9265; <i>p</i> -Wert = 0,0000		VIF: <i>pH</i> ₀ : 1,127; <i>A</i> _O : 1,615; <i>R</i> : 1,621		
OSS	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	0,195	0,808	0,241	0,812
<i>pH</i> ₀	0,967	0,065	14,818	4,6e-6
<i>A</i> _O	-1,96e-4	3,18e-5	-6,169	1,0e-6
<i>R</i>	-0,010	0,012	-0,878	0,387
$R^2 = 0,8938$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,8828$		F(3, 29) = 81,33; <i>p</i> -Wert = 3,176e-14		
B-P: <i>BP</i> = 4,6325; <i>p</i> -Wert = 0,2008		D-W: <i>DW</i> = 1,5131; <i>p</i> -Wert = 0,066		
S-W: <i>W</i> = 0,9578; <i>p</i> -Wert = 0,2236		VIF: <i>pH</i> ₀ : 1,0116; <i>A</i> _O : 1,1222; <i>R</i> : 1,1157		
GW	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	0,708	0,243	2,908	0,004
<i>pH</i> ₀	0,943	0,020	48,348	<2e-16
<i>A</i> _O	-0,001	0,000	-6,158	1,75e-8
<i>R</i>	-0,003	0,003	-0,857	0,394
$R^2 = 0,9596$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9583$		F(3, 95) = 751,4; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: <i>BP</i> = 6,3705; <i>p</i> -Wert = 0,0949		D-W: <i>DW</i> = 1,3016; <i>p</i> -Wert = 0		
S-W: <i>W</i> = 0,9682; <i>p</i> -Wert = 0,0171		VIF: <i>LF</i> ₀ : 1,0854; <i>A</i> _O : 1,0977; <i>R</i> : 1,1214		
QP	Schätzer	<i>SD</i>	<i>t</i> -Wert	<i>p</i> -Wert
Konstante	0,928	0,408	2,274	0,028
<i>pH</i> ₀	0,926	0,033	28,293	<2e-16
<i>A</i> _O	-0,001	9,308e-05	-11,424	1,3e-14
<i>R</i>	-0,013	0,004	-3,128	0,003
$R^2 = 0,9708$; $R^2_{\text{adj.}} = 0,9688$		F(3, 43) = 476,7; <i>p</i> -Wert = <2,2e-16		
B-P: <i>BP</i> = 3,1904; <i>p</i> -Wert = 0,3632		D-W: <i>DW</i> = 2,3732; <i>p</i> -Wert = 0,246		
S-W: <i>W</i> = 0,9793; <i>p</i> -Wert = 0,5633		VIF: <i>pH</i> ₀ : 1,473; <i>A</i> _O : 1,247; <i>R</i> : 1,745		

Literatur

- [1] T. E. Stanton, O. J. Porter, L. C. Meder und A. Nicol: »California Experience With the Expansion of Concrete Through Reaction Between Cement and Aggregate«. In: *ACI Journal Proceedings*, Jg. 38 (1942), S. 209–236. DOI: 10.14359/8598.
- [2] M. D. Thomas, B. Fournier und K. J. Folliard: *Alkali-aggregate reactivity (AAR) facts book*. Hrsg. von United States. Federal Highway Administration. Office of Pavement Technology. März 2013.
- [3] J. Stark und B. Wicht: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-35278-2.
- [4] S. Hill: »Zur direkten Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz anhand deren Kieselsäure- und Aluminiumlöseverhalten«. Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Stadtplanung. Dissertation. Cottbus: Technischen Universität Cottbus, 2004-03-01.
- [5] W. Knaute und J. Stritzke, Hrsg.: *Ausgewählte Probleme beim Brückenbau und der Instandsetzung*. Dresdner Brückenbausymposium (Dresden). Unter Mitarb. von Fakultät Bauingenieurwesen Tu Dresden. Bd. 10. TU Dresden. Dresden, 2000. 32 S.
- [6] A. Leemann, T. Katayama, I. Fernandes und M. A. T. M. Broekmans: »Types of alkali-aggregate reactions and the products formed«. In: *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, Jg. 169, Nr. 3 (2016), S. 128–135. DOI: 10.1680/jcoma.15.00059.
- [7] J. E. Gillott: »Alkali-aggregate reactions in concrete«. In: *Engineering Geology*, Jg. 9, Nr. 4 (1975), S. 303–326. DOI: 10.1016/0013-7952(75)90013-7.
- [8] B. Q. Blackwell und K. Pettifer: »Alkali-reactivity of greywacke aggregates in Maentwrog Dam (North Wales)«. In: *Magazine of Concrete Research*, Jg. 44, Nr. 161 (1992), S. 255–264. DOI: 10.1680/macr.1992.44.161.255.
- [9] A. Shayan, G. W. Quick, C. J. Lancucki und S. J. Way: »Investigation of some greywacke aggregates for alkali-aggregate reactivity«. In: *Proceedings of the 9th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (London, England). Hrsg. von A. B. Poole. London, England, 1992, S. 958–978.
- [10] K.-J. Hüniger: *Zum Reaktionsmechanismus präkambrischer Grauwacken aus der Lausitz bei ihrer Verwendung als Gesteinskörnung im Beton*. Zugl.: Cottbus, Techn. Univ., Habil.-Schr., 2005. ger. Berichte aus dem Bauwesen. Aachen: Shaker, 2005. IX, 235, A –I S.

- [11] K.-J. Hüniger, H. Wollgam und R. Frey: »Concrete Damage caused by Greywacke Reactions – an AAR?« In: *Proceedings of the 10th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Melbourne, Australia). Hrsg. von A. Shayan. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Melbourne, Australia, 1996, S. 219–226.
- [12] M.A.G. Duncan, J. E. Gillott und E.G. Swenson: »Alkali-aggregate reaction in Nova Scotia II. Field and petrographic studies«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 3, Nr. 2 (1973), S. 119–128. DOI: 10.1016/0008-8846(73)90042-2.
- [13] E. Siebel, T. Reschke und H.-M. Sylla: »Alkalireaktion mit Zuschlägen aus dem südlichen Bereich der neuen Bundesländer. Untersuchungen an geschädigten Bauwerken«. In: *Beton*, Jg. 46, Nr. 1 (1997), S. 133–144.
- [14] K.-J. Hüniger, H. Wollgarn, G. Pillep und R. Frey: »Zur Bestimmung der löslichen Bestandteile aus präkambrischen Grauwacken bei ihrer Verwendung als Zuschlag im Beton / Determination of soluble constituents from precambrian greywacke used as concrete aggregate«. In: *Restoration of Buildings and Monuments*, Jg. 4, Nr. 3 (1998). DOI: 10.1515/rbm-1998-5272.
- [15] J. E. Gillott: »Mechanism and kinetics of expansion in the alkali-carbonate rock reaction«. In: *Canadian Journal of Earth Sciences*, Jg. 1, Nr. 2 (1964), S. 121–145. DOI: 10.1139/e64-007.
- [16] V. Jensen: »Reclassification of alkali aggregate reaction«. In: *Proceedings of the 14th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Austin, Texas). Hrsg. von T. Drimalas, J. H. Ideker und B. Fournier. Austin, Texas, 2012, S. 10–20.
- [17] P. E. Grattan-Bellew, L. D. Mitchell, J. Margeson und D. Min: »Is alkali-carbonate reaction just a variant of alkali-silica reaction ACR = ASR?« In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 40, Nr. 4 (2010), S. 556–562. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.002.
- [18] L. S. Dent Glasser und N. Kataoka: »On the role of calcium in the alkali-aggregate reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 12, Nr. 3 (1982), S. 321–331. DOI: 10.1016/0008-8846(82)90080-1.
- [19] L. S. Dent Glasser und N. Kataoka: »The chemistry of ‘alkali-aggregate’ reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 11, Nr. 1 (1981), S. 1–9. DOI: 10.1016/0008-8846(81)90003-X.
- [20] T. Kim und J. Olek: »Chemical Sequence and Kinetics of Alkali-Silica Reaction Part I. Experiments«. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 97, Nr. 7 (2014), S. 2195–2203. DOI: 10.1111/jace.12992.
- [21] T. C. Powers und H. H. Steinour: »An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction Part 2 - A Hypothesis Concerning Safe and Unsafe Reactions with Reactive Silica in Concrete«. In: *ACI Journal Proceedings*, Jg. 51, Nr. 4 (1955). DOI: 10.14359/11718.

- [22] J. Visser: »Fundamentals of alkali-silica gel formation and swelling: Condensation under influence of dissolved salts«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 105 (2018), S. 18–30. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.11.006.
- [23] S. Diamond: »ASR- Another look at mechanisms«. In: *Proceedings of the 8th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Kyoto, Japan). Hrsg. von K. Okada, S. Nishibayashi, and M. Kawamura. Kyoto, Japan, 1989, S. 83–94.
- [24] S. Diamond: »Chemistry and other characteristics of asr gel«. In: *Proceedings of 11th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Quebec, Canada). Hrsg. von M.-A. Bérubé. Sainte-Foy, Québec: CRIB, 2000, S. 31–40.
- [25] A. B. Poole, Hrsg.: *Proceedings of the 9th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (London, England). London, England, 1992.
- [26] A. B. Poole: »Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete«. In: *The Alkali-silica reaction in concrete*. Hrsg. von R. N. Swamy. 1st edition. NBSIR 85-3116. Glasgow, UK, London und New York: Blackie und Van Nostrand Reinhold, 1998, S. 1–30.
- [27] Oliver Mielich: »Alkali-silica reaction (ASR) on german motorways: an overview«. In: *Otto-Graf-Journal*, Nr. 18 (2019), S. 197–208.
- [28] W. Bödeker: *Alkalireaktion im Bauwerksbeton. Ein Erfahrungsbericht*. ger. 1. Aufl. Bd. 539. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2003.
- [29] J. Kronemann: »Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit von Löseprozessen in hochalkalischen Untersuchungen der zeitlichen Abhängigkeit von Löseprozessen in hochalkalischen Lösungen zur Charakterisierung der Alkaliempfindlichkeit von Gesteinskörnungen«. Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Stadtplanung. Dissertation. Cottbus: Technischen Universität Cottbus, 2015-04-01.
- [30] I. Fernandes und M. A. T. M. Broekmans: »Alkali-Silica Reactions: An Overview. Part I«. In: *Metallography, Microstructure, and Analysis*, Jg. 2, Nr. 4 (2013), S. 257–267. DOI: 10.1007/s13632-013-0085-5.
- [31] K. Peterson, D. Gress, T. van Dam und L. Sutter: »Crystallized alkali-silica gel in concrete from the late 1890s«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 36, Nr. 8 (2006), S. 1523–1532. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.05.017.
- [32] C. Giebson: »Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen unter Einwirkung alkalihaltiger Enteisungsmittel«. F.A. Finger-Institut für Baustoffe. Dissertation. Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2013-10-01.

- [33] M. J. Munir, S. Abbas, A. U. Qazi, M. L. Nehdi und S. M. S. Kazmi: »Role of test method in detection of alkali–silica reactivity of concrete aggregates«. In: *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, Jg. 171, Nr. 5 (2018), S. 203–221. DOI: 10.1680/jcoma.16.00058.
- [34] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Hrsg.: *Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie)*. Version 2013. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1. Okt. 2013.
- [35] DIN EN 932-3: *Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 3: Durchführung und Terminologie einer vereinfachten petrographischen Beschreibung*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, August 2022. DOI: 10.31030/3318879.
- [36] F. Schmidt-Döhl: *Materialprüfung im Bauwesen*. 1. Auflage. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2013. DOI: 10.51202/9783816787471.
- [37] ASTM C 294: *Descriptive Nomenclature for Constituents of Concrete Aggregates*. West Conshohocken: ASTM International, September 2019. DOI: 10.1520/C0294-19.
- [38] ASTM C 295: *Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete*. West Conshohocken: ASTM International, August 2019. DOI: 10.1520/C0295_C0295M-19.
- [39] I. Sims und P. J. Nixon: »RILEM AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates- Petrographic method«. In: *Materials and Structures*, Nr. 36 (August 2003), S. 480–496. DOI: 10.1007/BF02481528.
- [40] ASTM C 289: *Standard Test Method for Potential Alkali-Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method)*. West Conshohocken: ASTM International, Dezember 2010. DOI: 10.1520/C0289-03.
- [41] R. E. Oberholster und G. Davies: »An accelerated method for testing the potential alkali reactivity of siliceous aggregates«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 16, Nr. 2 (1986), S. 181–189. DOI: 10.1016/0008-8846(86)90134-1.
- [42] L. Franke: »Schnelltest auf Alkalireaktion für deutsche Beton-Zuschläge«. Fraunhofer IRB Verlag. Forschungsbericht im Auftrag des Bundesamtes für Bauwesen und Raumordnung. Hamburg: Technische Universität Hamburg-Harburg, 2002.
- [43] DIN EN 197-1: *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, November 2011. DOI: 10.31030/1758792.
- [44] ASTM C 1260: *Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)*. West Conshohocken, PA: ASTM International, Dezember 2022. DOI: 10.1520/C1260-22.
- [45] RILEM AAR-2: *Detection of potential alkali-reactivity of aggregates- Accelerated mortar-bar test method for aggregates*. Dordrecht: Springer, Oktober 2015. DOI: 10.1007/978-94-017-7252-5_4.

-
- [46] DIN EN 12390-1: *Prüfung von Festbeton - Teil 1: Form, Maße und andere Anforderungen für Probekörper und Formen*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, September 2021. DOI: 10.31030/3240228.
- [47] ASTM C 1293: *Test Method for Determination of Length Change of Concrete Due to Alkali-Silica Reaction*. West Conshohocken, PA: ASTM International, Juli 2020. DOI: 10.1520/C1293-20A.
- [48] RILEM AAR-3: *Detection of Potential Alkali-Reactivity - 38 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms*. Dordrecht: Springer, Januar 2016. DOI: 10.1007/978-94-017-7252-5_5.
- [49] RILEM AAR-4.1: *Detection of Potential Alkali-Reactivity - 60 °C Test Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms*. Dordrecht: Springer, Oktober 2015. DOI: 10.1007/978-94-017-7252-5_6.
- [50] P. J. Nixon und I. Sims, Hrsg.: *RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures*. RILEM State of the Art Reports. Dordrecht: Springer, 2016. DOI: 10.1007/978-94-017-7252-5.
- [51] M. Okrusch und S. Matthes: *Mineralogie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-34660-6.
- [52] M. Marks und G. Markl: *Minerale und Gesteine. Mineralogie – Petrologie – Geochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-662-44628-7.
- [53] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*. Berlin: Verlag Bau + Technik, 1990. DOI: 10.1515/9783486598858.
- [54] H. Kirsch: *Technische Mineralogie. Angewandte Mineralogie für Ingenieure und Techniker*. Würzburg: Vogel Verlag, 1965.
- [55] I. Lischewski: »Die Variantenselektion während der [Alpha-gamma-alpha]-Phasenumwandlung in Stahl«. Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik. Dissertation. Aachen: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2010-05-01.
- [56] G. J. Lauth und J. Kowalczyk: *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-47018-3.
- [57] R. Vinx: *Gesteinsbestimmung im Gelände*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-55418-6.
- [58] O. W. Flörke: »Silica«. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von M. Bohnet. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2003. DOI: 10.1002/14356007.a23_583.pub3.
- [59] U. Müller: *Anorganische Strukturchemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008. DOI: 10.1007/978-3-8348-9545-5.
- [60] F. Scheffer und P. Schachtschabel, Hrsg.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. 17. Auflage. Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018. DOI: 10.1007/978-3-662-55871-3.

- [61] J. Götze und M. Göbbels: *Einführung in die Angewandte Mineralogie*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-50265-5.
- [62] W. Borchardt-Ott: *Kristallographie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. DOI: 10.1007/978-3-540-78271-1.
- [63] E. Stolper: »Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study«. In: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Jg. 81, Nr. 1 (1982), S. 1–17. DOI: 10.1007/BF00371154.
- [64] H.-J. Blankenburg, J. Götze und H. Schulz: *Quarzrohstoffe*. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 1994. 296 S.
- [65] M. Meschede: *Geologie Deutschlands*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-45298-1.
- [66] D. Henningsen: *Geologie für Bauingenieure*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992. DOI: 10.1007/978-3-642-97377-2.
- [67] H. Schröcke und K.-L. Weiner: *Mineralogie*. Berlin: De Gruyter, 1981. DOI: 10.1515/9783110836868.
- [68] K.-J. Hüniger: »The contribution of quartz and the role of aluminum for understanding the AAR with greywacke«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 37, Nr. 8 (2007), S. 1193–1205. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.05.009.
- [69] VDZ e.V., Hrsg.: *Zement-Taschenbuch*. ger. 51. Aufl. Bd. 51. Zement-Taschenbuch. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2008. 912 S.
- [70] E. Schäfer: »Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins«. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen. Dissertation. Clausthal: Technische Universität Clausthal, 2004-02-01.
- [71] R. Benedix: *Bauchemie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015. DOI: 10.1007/978-3-658-04144-1.
- [72] Z. P. Bazant und A. Steffens: »Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 30, Nr. 3 (2000), S. 419–428. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00270-7.
- [73] T. Ichikawa und M. Miura: »Modified model of alkali-silica reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 37, Nr. 9 (2007), S. 1291–1297. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.06.008.
- [74] R. Helmuth und D. Stark: *Alkali-silica reactivity. An overview of research*. Bd. 342. Strategic Highway Research Program, SHRP-C. Washington, DC, 1993. 105 S.
- [75] M. Prezzi, K. E. Kurtis, P. J. M. Monteiro und P. K. Mehta: »The surface chemistry of the alkali-silica reaction«. In: *Proceedings of Mario Collepardi Symposium on Advances in Concrete Science and Technology*. Mario Collepardi Symposium on Advances in Concrete Science and Technology (Rom). Hrsg. von P. K. Mehta. Rom, 1997, S. 239–269.

- [76] H. Wang und J. E. Gillott: »Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 21, Nr. 4 (1991), S. 647–654. DOI: 10.1016/0008-8846(91)90115-X.
- [77] L. J. Struble: »The influence of cement pore solution on alkali-silica reaction«. Dissertation. West Lafayette, Indiana: Purdue University, 1987-05-01.
- [78] J. Skalny und W.A. Klemm: »Alkalis in clinker: origin, chemistry, effects«. In: *Proceedings of the 5th international conference on alkali-aggregate-reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Kapstadt, Southafrika). Hrsg. von R. E. Oberholster. Kapstadt, Southafrika, 1981.
- [79] F. W. Locher: *Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. ger. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2000.
- [80] Werner Richartz: »Einfluss des K₂O-Gehalts und des Sulfatisierungsgrads auf Erstarren und Erhärten des Zements«. In: *Zement-Kalk-Gips*, Jg. 39, Nr. 12 (1986), S. 678–687.
- [81] H. F. W. Taylor: »A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions«. In: *Advances in Cement Research*, Jg. 1, Nr. 1 (1987), S. 5–17. DOI: 10.1680/adcr.1987.1.1.5.
- [82] F. W. Locher und S. Sprung: »Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion«. In: *Beton*, Nr. 23 (1973), S. 303–306.
- [83] VDZ e.V., Hrsg.: *Tätigkeitsbericht. 2007-2009* (2009).
- [84] C. Davis: »Studies in cement-aggregate reaction : XXVI. Comparison of the effect of soda and potash on expansion«. In: *Australian Journal of Applied Science*, Jg. 9, Nr. 1 (1958), S. 52–62.
- [85] S. Chatterji, N. Thaulow und A. D. Jensen: »Studies of alkali-silica reaction. Part 4. Effect of different alkali salt solutions on expansion«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 17, Nr. 5 (1987), S. 777–783. DOI: 10.1016/0008-8846(87)90040-8.
- [86] W. Wieker, C. Hübert und D. Heidemann: »Zur Reaktion von Alkaliverbindungen mit Kieselsäure und Silicaten im Hinblick auf betonschädigende Dehnungsreaktionen«. In: *14. Internationale Baustofftagung. ibausil*. Internationale Baustofftagung (Weimar). Hrsg. von Bauhaus-Universität Weimar. Weimar, 2000, S. 911–929.
- [87] M. Lawrence und H. Vivian: »The reactions of various alkalis with silica«. In: *Australian Journal of Applied Science*, Jg. 12, Nr. 1 (1961), S. 96–103.
- [88] M. Bhatti und N. R. Greening: »Interaction of Alkalis with Hydrating and Hydrated Calcium Silicates«. In: *Proceedings of the 4th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (West Lafayette, Indiana). Hrsg. von S. Diamond. West Lafayette, Indiana, 1978, S. 87–111.
- [89] E. Schäfer: »Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion«. In: *Beton*, Jg. 51, Nr. 10 (2001), S. 145–156.

- [90] P. L. Rayment: »The effect of pulverised-fuel ash on the c/s molar ratio and alkali content of calcium silicate hydrates in cement«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 12, Nr. 2 (1982), S. 133–140. DOI: 10.1016/0008-8846(82)90001-1.
- [91] D. Beyer, M. Haist und L. Lohaus: *Auswirkungen unterschiedlicher Bindemittelkombinationen auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion*. ger. Unter Mitarb. von Technische Informationsbibliothek. Hannover: Institutionelles Repositorium der Leibniz Universität Hannover, 2019. DOI: 10.15488/5531.
- [92] G. Rau und Aitcin. P.-C.: »Production and types of condensed silica fume«. In: *Condensed Silica Fume in Concrete*. Hrsg. von V. M. Malhotra, V. S. Ramachandran, R. F. Feldman und P.-C. Aitcin. Quebec, Kanada: CRC Press, 2017, S. 9–14. DOI: 10.1201/9781351070843.
- [93] I. Canham, C. L. Page und P. J. Nixon: »Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 17, Nr. 5 (1987), S. 839–844. DOI: 10.1016/0008-8846(87)90046-9.
- [94] F. G. Buttler, S. R. Morgan und E. J. Walker: »Studies on the rate and extent of reaction between calcium hydroxide and pulverised fuel ash at 38°C«. In: *Proceedings of the 5th international conference on alkali-aggregate-reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Kapstadt, Southafrika). Hrsg. von R. E. Oberholster. Kapstadt, Southafrika, 1981.
- [95] M. Kawamura und K. Takemoto: »Correlation between pore solution composition and alkali silica expansion in mortars containing various fly ashes and blastfurnace slags«. In: *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Jg. 10, Nr. 4 (1988), S. 215–223. DOI: 10.1016/0262-5075(88)90051-6.
- [96] D. F. Barlow und P. J. Jackson: »The release of alkalis from pulverised-fuel ashes and ground granulated blastfurnace slags in the presence of Portland cements«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 18, Nr. 2 (1988), S. 235–248. DOI: 10.1016/0008-8846(88)90008-7.
- [97] A. Fraay, J. M. Bijen und Y. M. de Haan: »The reaction of fly ash in concrete a critical examination«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 19, Nr. 2 (1989), S. 235–246. DOI: 10.1016/0008-8846(89)90088-4.
- [98] J. J. Kollek, S. P. Varma und C. Zaris: »Measurement of OH⁻-concentration of pore fluids and expansion due to alkali-silica reaction in composite cement mortars«. In: *8th Int. Congr. Chem. Cem.* 8th International congress on the chemitry of cement (Rio de Janeiro). Hrsg. von José Ermírio de Moraes Filho. Secretaria de CIQC, 1986, S. 183–189.
- [99] K. Luke und F. P. Glasser: »Internal chemical evolution of the constitution of blended cements«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 18, Nr. 4 (1988), S. 495–502. DOI: 10.1016/0008-8846(88)90042-7.

- [100] P. M. Dove: »The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 degrees to 300 degrees C«. In: *American Journal of Science*, Jg. 294, Nr. 6 (1994), S. 665–712. DOI: 10.2475/ajs.294.6.665.
- [101] R. Dron und F. Brivot: »Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 1: Concepts«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 22, Nr. 5 (1992), S. 941–948. DOI: 10.1016/0008-8846(92)90118-F.
- [102] H. E. Bergna, Hrsg.: *The Colloid Chemistry of Silica*. Advances in Chemistry. Washington DC: American Chemical Society, 1994. DOI: 10.1021/advances.
- [103] F. K. Crundwell: »The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz«. In: *Hydrometallurgy*, Jg. 149 (2014), S. 265–275. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.07.003.
- [104] J. Eikenberg: *On the problem of silica solubility at high pH*. Hrsg. von Labor für Reaktorphysik und Systemtechnik. Villingen, 1990.
- [105] E. Garcia-Diaz, J. Riche, D. Bulteel und C. Vernet: »Mechanism of damage for the alkali-silica reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 36, Nr. 2 (2006), S. 395–400. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.06.003.
- [106] L. T. Zhuravlev: »The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model«. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 173, Nr. 1-3 (2000), S. 1–38. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [107] P. V. Brady und J. V. Walther: »Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 53, Nr. 11 (1989), S. 2823–2830. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90160-9.
- [108] S. Brantley: *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Unter Mitarb. von J. Kubicki und A. F. White. New York, NY: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-0-387-73563-4.
- [109] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller: »Adsorption of Gases in Multimolecular Layers«. In: *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 60, Nr. 2 (1938), S. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [110] P. M. Dove und S. F. Elston: »Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 56, Nr. 12 (1992), S. 4147–4156. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90257-J.
- [111] S. Sjöberg: »Silica in aqueous environments«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, Jg. 196 (1996), S. 51–57. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00562-5.
- [112] R. K. Iler: *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 1979.
- [113] B. Bahr, J. Resag und K. Riebe: *Faszinierende Physik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. DOI: 10.1007/978-3-662-58413-2.

- [114] B. R. Bickmore, J. C. Wheeler, B. Bates, K. L. Nagy und D. L. Eggett: »Reaction pathways for quartz dissolution determined by statistical and graphical analysis of macroscopic experimental data«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 72, Nr. 18 (2008), S. 4521–4536. DOI: 10.1016/j.gca.2008.07.002.
- [115] D. Bulteel, E. Garcia-Diaz und J. M. Siwak: »Alkali-aggregate reaction: a method to quantify the reaction degree«. In: *Proceedings of 11th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Quebec, Canada). Hrsg. von M.-A. Bérubé. Sainte-Foy, Québec: CRIB, 2000, S. 11–21.
- [116] S. Chatterji, N. Thaulow und A. D. Jensen: »Studies of alkali-silica reaction. part 5. Verification of a newly proposed reaction mechanism«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 19, Nr. 2 (1989), S. 177–183. DOI: 10.1016/0008-8846(89)90081-1.
- [117] R. Dron und F. Brivot: »Thermodynamic and kinetic approach to the alkali-silica reaction. Part 2: Experiment«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 23, Nr. 1 (1993), S. 93–103. DOI: 10.1016/0008-8846(93)90139-z.
- [118] P. Monteiro, K. Wang, G. Sposito, M. Santos und W. P. de Andrade: »Influence of mineral admixtures on the alkali-aggregate reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 27, Nr. 12 (1997), S. 1899–1909. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00206-8.
- [119] S. Nangia und B. J. Garrison: »Reaction rates and dissolution mechanisms of quartz as a function of pH«. eng. In: *The Journal of Physical Chemistry A*, Jg. 112, Nr. 10 (2008), S. 2027–2033. DOI: 10.1021/jp076243w.
- [120] J. V. Walther und H. C. Helgeson: »Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures«. In: *American Journal of Science*, Jg. 277, Nr. 10 (1977), S. 1315–1351. DOI: 10.2475/ajs.277.10.1315.
- [121] U. Ritgen: *Analytische Chemie II*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2020. DOI: 10.1007/978-3-662-60508-0.
- [122] N. Ingri: »Aqueous Silicic Acid, Silicates and Silicate Complexes«. In: *Biochemistry of Silicon and Related Problems*. Hrsg. von G. Bendz. Nobel Foundation Symposia 40. Boston, MA: Springer, 1978, S. 3–51.
- [123] C. F. Baes und R. S. Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*. Bd. 81. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 1977. DOI: 10.1002/bbpc.19770810252.
- [124] S. A. Greenberg und E. W. Price: »The Solubility of Silica in Solutions of Electrolytes«. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 61, Nr. 11 (1957), S. 1539–1541. DOI: 10.1021/j150557a019.
- [125] J. D. Rimstidt und H. L. Barnes: »The kinetics of silica-water reactions«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 44, Nr. 11 (1980), S. 1683–1699. DOI: 10.1016/0016-7037(80)90220-3.

- [126] F. Rajabipour, E. Giannini, C. Dunant, J. H. Ideker und M. D. Thomas: »Alkali–silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 76 (2015), S. 130–146. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.024.
- [127] J. A. van Lier, P. L. de Bruyn und J. T. G. Overbeek: »The solubility of quartz«. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 64, Nr. 11 (1960), S. 1675–1682. DOI: 10.1021/j100840a017.
- [128] S. H. Chan: »A review on solubility and polymerization of silica«. In: *Geothermics*, Jg. 18, Nr. 1-2 (1989), S. 49–56. DOI: 10.1016/0375-6505(89)90009-6.
- [129] M. Bagheri, B. Lothenbach, M. Shakoorioskooie und K. Scrivener: »Effect of different ions on dissolution rates of silica and feldspars at high pH«. In: *Cement and Concrete Research*, Nr. 152 (2022), S. 106644. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106644.
- [130] P. M. Dove und J. D. Rimstidt: »Chapter 8. Silica-Water Interactions«. In: *Silica*. Hrsg. von P. J. Heaney, C. T. Prewitt und G. V. Gibbs. Berlin: De Gruyter, 1994, S. 259–308. DOI: 10.1515/9781501509698-013.
- [131] K. Kurtis, P. Monteiro, J. Brown und W. Meyer-Ilse: »Imaging of ASR Gel by Soft X-Ray Microscopy«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 28, Nr. 3 (1998), S. 411–421. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00274-3.
- [132] J. W. Pan, Y. T. Feng, J. T. Wang, Q. C. Sun, C. H. Zhang und D. R. J. Owen: »Modeling of alkali-silica reaction in concrete: a review«. In: *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, Jg. 6, Nr. 1 (2012), S. 1–18. DOI: 10.1007/s11709-012-0141-2.
- [133] S. Sjöberg, Y. Häggglund, A. Nordin und N. Ingri: »Equilibrium and structural studies of silicic acid and aluminium(III) in aqueous solution. V. Acidity constants of silicic acid and the ionic product of water in the medium range 0.05–2.0 M NaCl at 25°C«. In: *Marine Chemistry*, Jg. 13, Nr. 1 (1983), S. 35–44. DOI: 10.1016/0304-4203(83)90047-6.
- [134] H. Maraghechi, F. Rajabipour, C. G. Pantano und W. D. Burgos: »Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 87 (2016), S. 1–13. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.05.004.
- [135] B. A. Fleming und D. A. Crerar: »Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH application to geothermal fluid processing and reinjection«. In: *Geothermics*, Jg. 11, Nr. 1 (1982), S. 15–29. DOI: 10.1016/0375-6505(82)90004-9.
- [136] C. J. Brinker und G. W. Scherer: *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. eng. Boston: Academic Press, 1990. DOI: 10.1016/C2009-0-22386-5.
- [137] A. Leemann, G. Le Saout, F. Winnefeld, D. Rentsch und B. Lothenbach: »Alkali-Silica Reaction: the Influence of Calcium on Silica Dissolution and the Formation of Reaction Products«. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 94, Nr. 4 (2011), S. 1243–1249. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04202.x.

- [138] G. D. Guthrie und J. W. Carey: »A thermodynamic and kinetic model for paste–aggregate interactions and the alkali–silica reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 76 (2015), S. 107–120. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.004.
- [139] M. Moranville-Regourd: »Modelling of expansion induced by ASR — New approaches«. In: *Cement and Concrete Composites*, Jg. 19, Nr. 5-6 (1997), S. 415–425. DOI: 10.1016/S0958-9465(97)00048-6.
- [140] S. Poyet, A. Sellier, B. Capra, G. Foray, J.-M. Torrenti, H. Cognon und E. Bourdarot: »Chemical modelling of Alkali Silica reaction: Influence of the reactive aggregate size distribution«. In: *Materials and Structures*, Jg. 40, Nr. 2 (2007), S. 229–239. DOI: 10.1617/s11527-006-9139-3.
- [141] P. Rivard, J.-P. Ollivier und G. Ballivy: »Characterization of the ASR rim«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 32, Nr. 8 (2002), S. 1259–1267. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00765-2.
- [142] A. B. Poole: »Alkali silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion«. In: *Proceedings of the 9th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (London, England). Hrsg. von A. B. Poole. London, England, 1992, S. 782–790.
- [143] X. Hou, L. J. Struble und R. Kirkpatrick: »Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 34, Nr. 9 (2004), S. 1683–1696. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.03.026.
- [144] T. C. Powers und H. H. Steinour: »An Interpretation of Some Published Researches on the Alkali-Aggregate Reaction Part 1-The Chemical Reactions and Mechanism of Expansion«. In: *ACI Journal Proceedings*, Jg. 51, Nr. 2 (1955), S. 497–516. DOI: 10.14359/11691.
- [145] S. Sprung und H.-M. Sylla: »Ablauf der Alkali/Kieselsäure -Reaktion im Beton bei unterschiedlichen Zuschlaggesteinen«. In: *Zkg International*, Nr. 51 (1998), S. 334–345.
- [146] S. Chatterji, A. D. Jensen, N. Thaulow und P. Christensen: »Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 16, Nr. 2 (1986), S. 246–254. DOI: 10.1016/0008-8846(86)90141-9.
- [147] S. Chatterji: »Mechanisms of alkali-silica reaction and expansion«. In: *Proceedings of the 8th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Kyoto, Japan). Hrsg. von K. Okada, S. Nishibayashi, and M. Kawamura. Kyoto, Japan, 1989, S. 101–105.
- [148] S. Chatterji: »Some fundamental aspects of alkali-silica reaktion«. In: *Proceedings of 11th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Quebec, Canada). Hrsg. von M.-A. Bérubé. Sainte-Foy, Québec: CRIB, 2000, S. 21–29.
- [149] L. J. Struble und S. Diamond: »Swelling Properties of Synthetic Alkali Silica Gels«. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 64, Nr. 11 (1981), S. 652–655. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb15864.x.

- [150] T. Knudsen und N. Thaulow: »Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 5, Nr. 5 (1975), S. 443–454. DOI: 10.1016/0008-8846(75)90019-8.
- [151] L. Glasser: »Osmotic pressure and the swelling of gels«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 9, Nr. 4 (1979), S. 515–517. DOI: 10.1016/0008-8846(79)90050-4.
- [152] M. Prezzi, P. J. M. Monteiro und G. Sposito: »Alkali-Silica Reaction, Part I: Use of the Double-Layer Theory to Explain the Behavior of Reaction-Product Gels«. In: *ACI Materials Journal*, Jg. 94, Nr. 1 (1997), S. 10–17. DOI: 10.14359/280.
- [153] F. A. Rodrigues, P. J. Monteiro und G. Sposito: »The alkali-silica reaction: The surface charge density of silica and its effect on expansive pressure«. In: *Cement and Concrete Research*, Jg. 29, Nr. 4 (1999), S. 527–530. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00220-8.
- [154] U. Schubert: »Sol-Gel-Chemie«. In: *Chemie in unserer Zeit*, Jg. 52, Nr. 1 (2018), S. 18–25. DOI: 10.1002/ciuz.201700792.
- [155] C. Giebson und H.-M. Ludwig: »Zur kolloidalen Natur von AKR-Produkten«. In: *ce/papers*, Jg. 6, Nr. 6 (2023), S. 1110–1120. DOI: 10.1002/cepa.2937.
- [156] R. Dron und F. Brivot: »Solid-Liquid equilibria in K-C-S-H/H₂O systems«. In: *Proceedings of the 10th international conference on alkali-aggregate reaction*. International Conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete (Melbourne, Australia). Hrsg. von A. Shayan. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Melbourne, Australia, 1996, S. 927–933.
- [157] F. Scholz und H. Kahlert: *Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018. DOI: 10.1007/978-3-662-57453-9.
- [158] M. Elstner: *Physikalische Chemie*. Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-61462-4.
- [159] C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter: *Basiswissen Physikalische Chemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. DOI: 10.1007/978-3-8348-9359-8.
- [160] G. Wedler und H.-J. Freund: *Lehr- und Arbeitsbuch physikalische Chemie*. 7. Aufl. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2018. DOI: 10.1007/978-3-658-25110-9.
- [161] S. Nangia und B. J. Garrison: »Advanced Monte Carlo approach to study evolution of quartz surface during the dissolution process«. In: *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 131, Nr. 27 (2009), S. 9538–9546. DOI: 10.1021/ja901305y.
- [162] F. K. Crundwell: »On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions«. In: *ACS omega*, Jg. 2, Nr. 3 (2017), S. 1116–1127. DOI: 10.1021/acsomega.7b00019.
- [163] P. Martin, J. J. Gaitero, J. S. Dolado und H. Manzano: »New Kinetic Monte Carlo Model to Study the Dissolution of Quartz«. In: *ACS Earth and Space Chemistry*, Jg. 5, Nr. 3 (2021), S. 516–524. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.0c00303.

- [164] K. G. Knauss und T. J. Wolery: »The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 52, Nr. 1 (1988), S. 43–53. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90055-5.
- [165] J. Schwartzenruber, W. Fürst und H. Renon: »Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90°C: A kinetic study«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 51, Nr. 7 (1987), S. 1867–1874. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90177-3.
- [166] A. J. Gratz, P. Bird und G. B. Quiro: »Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106–236°C: Surface kinetics of “perfect” crystallographic faces«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 54, Nr. 11 (1990), S. 2911–2922. DOI: 10.1016/0016-7037(90)90109-X.
- [167] P. M. Dove, N. Han und J. J. de Yoreo: »Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior«. eng. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Jg. 102, Nr. 43 (2005). Journal Article, S. 15357–15362. DOI: 10.1073/pnas.0507777102.
- [168] T. A. de Assis und F. D. Aarão Reis: »Dissolution of minerals with rough surfaces«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 228 (2018), S. 27–41. DOI: 10.1016/j.gca.2018.02.026.
- [169] T. L. O’Connor und S. A. Greenberg: »The Kinetics for the Solution of Silica in Aqueous Solutions«. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 62, Nr. 10 (1958), S. 1195–1198. DOI: 10.1021/j150568a008.
- [170] G. H. Bolt: »Determination of the Charge Density of Silica Sols«. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 61, Nr. 9 (1957), S. 1166–1169. DOI: 10.1021/j150555a007.
- [171] M. Kagan, G. K. Lockwood und S. H. Garofalini: »Reactive simulations of the activation barrier to dissolution of amorphous silica in water«. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 16, Nr. 20 (2014). Journal Article, S. 9294–9301. DOI: 10.1039/c4cp00030g.
- [172] E. Wieland, B. Wehrli und W. Stumm: »The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 52, Nr. 8 (1988), S. 1969–1981. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90178-0.
- [173] J. Kubicki, Y. Xiao und A. Lasaga: »Theoretical reaction pathways for the formation of $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$ and the deprotonation of orthosilicic acid in basic solution«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 57, Nr. 16 (1993), S. 3847–3853. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90338-W.
- [174] Y. Xiao und A. C. Lasaga: »Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ catalysis«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 58, Nr. 24 (1994), S. 5379–5400. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90237-2.
- [175] J. M. Rimsza und J. Du: »Ab initio Molecular Dynamics Simulations of the Hydroxylation of Nanoporous Silica«. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 98, Nr. 12 (2015), S. 3748–3757. DOI: 10.1111/jace.13731.

- [176] J. D. Rimstidt: »Rate equations for sodium catalyzed quartz dissolution«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 167 (2015), S. 195–204. DOI: 10.1016/j.gca.2015.07.030.
- [177] G. Wirth und J. Gieskes: »The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media«. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 68, Nr. 3 (1979), S. 492–500. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90307-2.
- [178] P. V. Brady: *Physics and Chemistry of Mineral Surfaces*. Boca Raton, USA: CRC Press, 2020. DOI: 10.1201/9781003068945.
- [179] J. D. Rimstidt, Y. Zhang und C. Zhu: »Rate equations for sodium catalyzed amorphous silica dissolution«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 195 (2016), S. 120–125. DOI: 10.1016/j.gca.2016.09.020.
- [180] G. Berger, E. Cadore, J. Schott und P. M. Dove: »Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 58, Nr. 2 (1994), S. 541–551. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90487-1.
- [181] R. Wollast und L. Chou: »Rate Control of Weathering of Silicate Minerals at Room Temperature and Pressure«. In: *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Hrsg. von A. Lerman und M. Meybeck. Dordrecht: Springer, 1988, S. 11–32. DOI: 10.1007/978-94-009-3071-1_2.
- [182] P. C. Bennett: »Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 55, Nr. 7 (1991), S. 1781–1797. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90023-X.
- [183] P. M. Dove, N. Han, A. F. Wallace und J. J. de Yoreo: »Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs«. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Jg. 105, Nr. 29 (2008), S. 9903–9908. DOI: 10.1073/pnas.0803798105.
- [184] B. Wehrli, E. Wieland und G. Furrer: »Chemical mechanisms in the dissolution kinetics of minerals; the aspect of active sites«. In: *Aquatic Sciences*, Jg. 52, Nr. 1 (1990), S. 3–31. DOI: 10.1007/BF00878239.
- [185] M. Saliccioli, M. Stamatakis, S. Caratzoulas und D. G. Vlachos: »A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior«. In: *Chemical Engineering Science*, Jg. 66, Nr. 19 (2011), S. 4319–4355. DOI: 10.1016/j.ces.2011.05.050.
- [186] L. Vidal, A. Gharzouni, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Absi und S. Rossignol: »Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman investigation«. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Jg. 83, Nr. 1 (2017), S. 1–11. DOI: 10.1007/s10971-017-4394-z.
- [187] S. A. Greenberg und D. Sinclair: »The Polymerization of Silicic Acid«. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 59, Nr. 5 (1955), S. 435–440. DOI: 10.1021/j150527a014.

- [188] G. B. Alexander: »The Polymerization of Monosilicic Acid«. In: *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 76, Nr. 8 (1954), S. 2094–2096. DOI: 10.1021/ja01637a017.
- [189] D. Hoebbel und W. Wieker: »Über Kondensationsreaktionen der Monokieselsäure«. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Jg. 400, Nr. 2 (1973), S. 148–160. DOI: 10.1002/zaac.19734000207.
- [190] H. Kautsky, H. Pfleger, R. Reise und W. Vogell: »Lösungsgleichgewicht, Lösungsvorgang und Kolloidstruktur der Kieselsäure«. In: *Zeitschrift für Naturforschung B*, Jg. 17, Nr. 8 (1962), S. 491–499. DOI: 10.1515/znb-1962-0801.
- [191] H. Stade: »Zur Bildungskinetik der b–Dodekamolybdatokieselsäure. II. Die Umsetzung von kondensierten Kieselsäuren mit Molybdänsäure«. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Jg. 446, Nr. 1 (1978), S. 5–16. DOI: 10.1002/zaac.19784460101.
- [192] H. Stade: »Zur Bildungskinetik der b–Dodekamolybdatokieselsäure. I. Die Umsetzung von kondensierten Kieselsäuren mit Molybdänsäure«. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Jg. 441, Nr. 1 (1978), S. 29–38.
- [193] M. Gey: *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik. Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*. 3. Auflage. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. 533 S. DOI: 10.1007/978-3-622-46255-3.
- [194] G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel und W. Wieker: »²⁹Si–NMR–Spektroskopie an Silicatlösungen. IV. Untersuchungen zur Kondensation der Monokieselsäure«. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Jg. 428, Nr. 1 (1977), S. 43–52. DOI: 10.1002/zaac.19774280105.
- [195] G. Schwedt, T. C. Schmidt und O. J. Schmitz: *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*. Dritte, überarbeitete und aktualisierte Auflage. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2017.
- [196] H. Rothbaum und A. Rohde: »Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°C«. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 71, Nr. 3 (1979), S. 533–559. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90328-X.
- [197] K. Shimada und T. Tarutani: »The kinetics of the polymerization of silicic acid«. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Jg. 53 (1980), S. 3488–3491.
- [198] T. Tarutani: »Polymerization of Silicic Acid A Review«. In: *Analytical Sciences*, Jg. 5, Nr. 3 (1989). PII: 503001, S. 245–252. DOI: 10.2116/analsci.5.245.
- [199] C. J. Brinker: »Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, Jg. 100, Nr. 1-3 (1988). PII: 0022309388900051, S. 31–50. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90005-1.
- [200] Shigeto Kitahara: »The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica«. In: *The Review of Physical Chemistry of Japan*, Jg. 30 (1960).

- [201] V. V. Potapov, A. A. Cerdan und D. S. Gorev: »Silicic Acid Polymerization and SiO₂ Nanoparticle Growth in Hydrothermal Solution«. In: *Polymers*, Jg. 14, Nr. 19 (2022), S. 1–24. DOI: 10.3390/polym14194044.
- [202] H. Baumann: »Polymerisation und Depolymerisation der Kieselsäure unter verschiedenen Bedingungen«. In: *Kolloid-Zeitschrift*, Jg. 162, Nr. 1 (1959), S. 28–35. DOI: 10.1007/BF01513071.
- [203] A. C. Makrides, M. Turner und J. Slaughter: »Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions«. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 73, Nr. 2 (1980), S. 345–367. DOI: 10.1016/0021-9797(80)90081-8.
- [204] K. Goto: »Effect of pH on Polymerization of Silicic Acid«. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Jg. 60, Nr. 7 (1956), S. 1007–1008. DOI: 10.1021/j150541a046.
- [205] C. Ozmetin, J. Schломach und M. Kind: »Polymerisierungskinetik von Kieselsäure«. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 76, Nr. 12 (2004), S. 1832–1836. DOI: 10.1002/cite.200407037.
- [206] O. Weres, A. Yee und L. Tsao: »Kinetics of silica polymerization«. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 84, Nr. 2 (1981), S. 379–402. DOI: 10.1016/0021-9797(81)90230-7.
- [207] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, W. M. Kriven und J. S. J. van Deventer: »Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 44, Nr. 23 (2005), S. 8899–8908. DOI: 10.1021/ie050700i.
- [208] E. Vallazza, A. D. Bain und T. W. Swaddle: »Dynamics of silicate exchange in highly alkaline potassium silicate solutions«. In: *Canadian Journal of Chemistry*, Jg. 76, Nr. 2 (1998), S. 183–193. DOI: 10.1139/v97-229.
- [209] A. Tang, R. Xu, S. Li und Y. An: »Characterisation of polymeric reaction in silicic acid solution: intramolecular cyclization«. In: *J. Mater. Chem.*, Jg. 3, Nr. 8 (1993), S. 893–896. DOI: 10.1039/JM9930300893.
- [210] I. L. Svensson, S. Sjöberg und L.-O. Öhman: »Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions«. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, Jg. 82, Nr. 12 (1986), S. 3635–3646. DOI: 10.1039/F19868203635.
- [211] A. S. Brykov, V. V. Danilov und E. Y. Aleshunina: »State of silicon in silicate and silica-containing solutions and their binding properties«. In: *Russian Journal of Applied Chemistry*, Jg. 81, Nr. 10 (2008), S. 1717–1721. DOI: 10.1134/S1070427208100029.
- [212] C. F. Weber und R. D. Hunt: »Modeling Alkaline Silicate Solutions at 25 °C«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Jg. 42, Nr. 26 (2003), S. 6970–6976. DOI: 10.1021/ie0303449.
- [213] G. R. Choppin, P. Pathak und P. Thakur: »Polymerization and Complexation Behavior of Silicic Acid: A Review«. In: *Main Group Metal Chemistry*, Jg. 31, Nr. 1-2 (2008). DOI: 10.1515/MGMC.2008.31.1-2.53.
- [214] D. A. Crerar und G. M. Anderson: »Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions«. In: *Chemical Geology*, Jg. 8, Nr. 2 (1971). PII: 0009254171900520, S. 107–122. DOI: 10.1016/0009-2541(71)90052-0.

- [215] R. H. Busey und R. E. Mesmer: »Ionization equilibriums of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C«. In: *Inorganic Chemistry*, Jg. 16, Nr. 10 (1977), S. 2444–2450. DOI: 10.1021/ic50176a004.
- [216] T. M. Seward: »Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C«. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Jg. 38, Nr. 11 (1974), S. 1651–1664. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90183-5.
- [217] M. Tanaka und K. Takahashi: »Characterization of silica dissolved in sodium chloride solution using fast atom bombardment mass spectrometry«. In: *Journal of Mass Spectrometry*, Jg. 35, Nr. 7 (2000), S. 853–859. DOI: 10.1002/1096-9888(200007)35:7<853::AID-JMS9>3.0.CO;2-R.
- [218] L. Osterhus und F. Schmidt-Döhl: »Verbessertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Alkali-reaktivität von Gesteinskörnungen basierend auf Lösungsversuchen«. In: *GDCh-Monographie Band 48*. Tagung Bauchemie (Kassel). Hrsg. von Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. Bd. 48. Frankfurt am Main: Gesellschaft Dt. Chemiker, 2014, S. 41–44.
- [219] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Hrsg.: *pH*. Version 3.0.1. DOI: 10.1351/goldbook.P04524.
- [220] H. Kahlert und F. Scholz: *Säure-Base-Diagramme*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-37704-4.
- [221] D. C. Harris: *Lehrbuch der quantitativen Analyse*. Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-37788-4.
- [222] W. J. Moore: *Physikalische Chemie*. Berlin: De Gruyter, 1986. DOI: 10.1515/9783110849684.
- [223] M. P. Elizalde und J. L. Aparicio: »Current theories in the calculation of activity coefficients-II. Specific interaction theories applied to some equilibria studies in solution chemistry«. eng. In: *Talanta*, Jg. 42, Nr. 3 (1995). Journal Article, S. 395–400. DOI: 10.1016/0039-9140(95)01422-8.
- [224] DIN 19261: *pH-Messung- Messverfahren mit Verwendung potentiometrischer Zellen- Begriffe*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, März 2016. DOI: 10.31030/2407975.
- [225] Xylem Analytics Germany: *pH-Fibel. Ein Ratgeber für die Praxis*. Hrsg. von Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. Kg, WTW.
- [226] DIN EN 60746-1: *Angabe zum Betriebsverhalten von elektrochemischen Analysatoren - Teil 1: Allgemeines (IEC_60746-1:2003). Deutsche Fassung EN 60746-1:2003*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, September 2003. DOI: 10.31030/9502683.
- [227] IEC 746-5, Hrsg.: *Angabe des Betriebsverhaltens von elektrochemischen Analysatoren Teil 5: Oxidations-Reduktions-Spannung oder Redoxspannung*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1. Juli 1996.

- [228] E. Hering und G. Schönfelder, Hrsg.: *Sensoren in Wissenschaft und Technik. Funktionsweise und Einsatzgebiete*. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2018. DOI: 10.1007/978-3-8348-8635-4.
- [229] M. Springborg: *Einführung in die Physikalische Chemie*. Berlin: De Gruyter, 2016. DOI: 10.1515/9783110405514.
- [230] DIN 38404-6: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Redox-Spannung (C 6)*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Mai 1984. DOI: 10.31030/1209203.
- [231] Ulrich Braun: *Messung der Redoxspannung*. Hrsg. von JUMO GmbH & Co.KG. 2012. URL: <https://www.jumo.de/web/products/apps/productdetailpage?pdpId=201082#pdp-downloads> (besucht am 13.12.2023).
- [232] R. Martens-Menzel: *Physikalische Chemie in der Analytik. Eine Einführung in die Grundlagen mit Anwendungsbeispielen*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011. DOI: 10.1007/978-3-8348-9781-7.
- [233] DIN EN 27888: *Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO_7888:1985). Deutsche Fassung EN 27888:1993*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, November 1993. DOI: 10.31030/2569904.
- [234] DIN ISO 9277: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption-BET-Verfahren*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Januar 2014. DOI: 10.31030/2066286.
- [235] DIN ISO 14869-2: *Bodenbeschaffenheit - Aufschlussverfahren zur nachfolgenden Bestimmung von Element-Gesamtgehalten - Teil 2: Alkalischer Schmelzaufschluss*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Januar 2003. DOI: 10.31030/9395276.
- [236] DIN EN ISO 11885: *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, September 2009. DOI: 10.31030/1530145.
- [237] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner und K. Weber-Diefenbach: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden. Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften*. Springer eBook Collection. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. DOI: 10.1007/978-3-642-57848-9.
- [238] DIN EN 15309: *Charakterisierung von Abfällen und Böden- Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz-Analyse*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, August 2007. DOI: 10.31030/9783216.
- [239] DIN 66137-2: *Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 2: Gaspyknometrie*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, März 2019. DOI: 10.31030/3031682.
- [240] DIN 52170-1: *Bestimmung der Zusammensetzung von erhärtetem Beton - Teil 1: Allgemeines, Begriffe, Probenahme und Trockenrohddichte*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, Februar 2023. DOI: 10.31030/3401882.

- [241] G. Hartmut: *Rohdaten von Lösungsversuchen mit Gesteinsmehl in Kaliumhydroxidlösung*. Hamburg: Technische Universität Hamburg, 2024. DOI: 10.5281/zenodo.11120907.
- [242] A. Gobbert: »Schnelltest auf Alkalireaktion für deutsche Gesteinskörnungen«. Fachbereich Geowissenschaften. Diplomarbeit. Hamburg: Universität Hamburg, 2006-05-01.
- [243] J. Hartung, B. Elpelt und K.-H. Klösener: *Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. München: Oldenbourg, 2009. DOI: 10.1524/9783486710540.
- [244] D. Wollschläger: *Grundlagen der Datenanalyse mit R. Eine anwendungsorientierte Einführung*. 5. Auflage. Statistik und ihre Anwendungen. Berlin und Heidelberg: Springer, 2020. DOI: 10.1007/978-3-662-53670-4.
- [245] F. Kronthaler: *Statistik angewandt. Datenanalyse ist (k)eine Kunst mit dem R Commander*. 1. Aufl. 2016. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-47118-0.
- [246] G. Casella, S. Fienberg, I. Olkin und S. Sheather: *A Modern Approach to Regression with R*. New York, NY: Springer, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-09608-7.
- [247] P. Winker: *Empirische Wirtschaftsforschung und Ökonometrie*. Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2017. DOI: 10.1007/978-3-662-49299-4.
- [248] L. Fahrmeir, T. Kneib und S. Lang: *Regression. Modelle, Methoden und Anwendungen*. 2. Aufl. Statistik und ihre Anwendungen. Heidelberg, Berlin: Springer, 2009. DOI: 10.1007/978-3-642-01837-4.
- [249] A. Rooch: *Statistik für Ingenieure*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-54857-4.
- [250] S. Sauer: *Moderne Datenanalyse mit R. Daten einlesen, aufbereiten, visualisieren, modellieren und kommunizieren*. SpringerLink Bücher. Wiesbaden: Springer, 2019. DOI: 10.1007/978-3-658-21587-3.
- [251] S. S. Shapiro und M. B. Wilk: »An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)«. In: *Biometrika*, Jg. 52, Nr. 3/4 (1965), S. 591. DOI: 10.2307/2333709.
- [252] A. Field, J. Miles und Z. Field: *Discovering statistics using R*. Los Angeles u. a.: Sage, 2012.
- [253] R. H. Myers: *Classical and modern regression with applications*. The Duxbury advanced series in statistics and decision statistics. Boston, Mass.: PWS-Kent Publ, 1990.
- [254] D. P. McGibney: *Applied Linear Regression for Business Analytics with R. A Practical Guide to Data Science with Case Studies*. Bd. 337. International Series in Operations Research & Management Science. Cham: Springer International Publishing, 2023. DOI: 10.1007/978-3-031-21480-6.
- [255] N. Altman und M. Krzywinski: »Analyzing outliers: influential or nuisance?« eng. In: *Nature methods*, Jg. 13, Nr. 4 (2016). Journal Article, S. 281–282. DOI: 10.1038/nmeth.3812.

-
- [256] B. Walczak und D. L. Massart: »Calibration in Wavelet Domain«. In: *Data handling in science*. Hrsg. von Elsevier Science. Bd. 22. 22. Amsterdam, New York: Elsevier Science B.V., 2000, S. 323–349.
- [257] M. Kalisch und L. Meier: *Logistische Regression*. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2021. DOI: 10.1007/978-3-658-34225-8.
- [258] J. J. Louviere, D. A. Hensher und J. D. Swait: *Stated choice methods. Analysis and applications*. eng. 7. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2010.
- [259] W. Greve und D. Wentura: *Wissenschaftliche Beobachtung. Eine Einführung*. Weinheim: Beltz, 1997.
- [260] G. Hartmut: *Statistische Auswertungen der elektrischen Leitfähigkeit*. Hamburg: Technische Universität Hamburg, 2024. DOI: 10.5281/zenodo.11120869.
- [261] G. Hartmut und I. Schulthess: *Leitfähigkeitsanalysen für Gesteine*. Zenodo, 2024. DOI: 10.5281/zenodo.10513454.
- [262] G. Hartmut: *Statistische Auswertung des Redoxpotentials*. Hamburg: Technische Universität Hamburg, 2024. DOI: 10.5281/zenodo.11120672.
- [263] G. Hartmut: *Statistische Auswertungen des pH-Wertes*. Hamburg: Technische Universität Hamburg, 2024. DOI: 10.5281/zenodo.11120721.