

2005

NESEIC



00005301

**Die sekundären Mineralbildungen der Pb-Zn-Cu-
Lagerstätte Tsumeb, Namibia
(Physikalisch-chemische Modelle)**

Von der Fakultät Geo- und Biowissenschaften der Universität

Stuttgart zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl. Geol. Gerhard Ingwersen

aus Karlsruhe

Hauptberichter:

Prof. Dr. P. Keller

Mitberichter:

Prof. Dr. K. Walenta

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Oktober 1990

Institut für Mineralogie und Kristallchemie

der Universität Stuttgart

1990

**MINISTRY OF MINES
AND ENERGY
GEOLOGICAL SURVEY LIBRARY**

P. O. Box 2168
9000 WINDHOEK

6 LITERATURVERZEICHNIS

- ABRAHAM, K. & KAUTZ, K. & TILLMANN, E. & WALENTA, K. (1978): Arsenbrackebuschit, $Pb_2(Fe,Zn)(OH,H_2O)(AsO_4)_2$, a new mineral.- N. Jb. Miner. Mh., 193-196; Stuttgart.
- ALBERT, A. & SERJEANT, E.P. (1984): The Determination of Ionization Constants - A Laboratory Manual.- 1. Aufl.: 1-218, zahlr. Abb. u. Tab.; London/New York (Chapman and Hall).
- BAAS BECKING, L.G.M. & KAPLAN, I.R. & MOORE, D. (1960): Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction-potentials.- J. Geol., 68 (3): 243-284, 34 Abb., 2 Tab.; Chicago.
- BABUSKIN, V.I. & MATVEEV, G.M. & MCEDLOV-PETROSIAN (1965): Thermodynamik der Silikate.- 1. dt. Aufl.: 1-336, 107 Abb., 108 Tab.; Berlin (VEB Verl. f. Bauwesen).
- BAKER, W.E. (1964): Mineral equilibrium studies of the pseudomorphism of pyromorphite by hinsdalite.- American Min., 49: 607-613, 2 Abb., 1 Tab.; Washington.
- BARTELKE, W. (1976): Die Erzlagerstätte von Tsumeb/Südwestafrika und ihre Mineralien.- Der Aufschluß, 27: 393-439, 29 Abb., 4 Tab.; Heidelberg.
- BETECHTIN, A.G. (1977): Lehrbuch der speziellen Mineralogie.- 7. Aufl.: 1-683, 433 Abb., 14 Tab., 2 Taf.; Leipzig (VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie).
- BIEHL, K. (1919): Beiträge zur Kenntnis der Mineralien der Erzlagerstätten von Tsumeb.- Diss. Univ. Münster i. W., 58 S..
- BÖGLI, A. (1978): Karsthydrographie und physische Speläologie.- 1. Aufl.: VI+292, 160 Abb., 12 Taf.; Berlin/Heidelberg/New York (Springer).
- BROOKINS, D.G. (1988): Eh-pH Diagrams for Geochemistry.- 1. Aufl.: I-VIII, 1-176, 98 Abb., 61 Tab.; Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo (Springer).
- DOVE, P.M. & RIMSTIDT, J.D. (1985): The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$.- American Min., 70: 838-844, 6 Abb., 3 Tab.; Washington.

- DÜBIGK, H. (1913): Über das Weißbleierz von Otavi bei Tsumeb in Deutsch-Südwestafrika.- N. Jb. Min. Geol. Paläont. Beil., 36: 214-246, 5 Abb., zahlreiche Tab.; Stuttgart.
- EMBREY, P.G. & DUNN, P.J. & CLARK, A.M. (1977): Blue wulfenite from Tsumeb.- Miner. Record, 8/No. 3: 86; Tucson.
- FALLS, R. & CANNON, B. & MANDARINO, J.A. (1985): Schultenite from King County, Washington, USA; a second occurrence, and review.- Mineral. Mag., 49: 65-69; London.
- FLEIN, G.J. (1987): Reise zur Dioptas-Mine "Omaue" im Kaoko-Veld.- Lapis (4): 11-14, 6 Abb.; München.
- FOORD, E.E. & CONKLIN, N.M. (1982): Stolzite from Tsumeb.- Mineral. Record, 13: 149-150; Tucson.
- FÜCHTBAUER, H. [Hrsg.] (1988): Sedimente und Sedimentgesteine, Sedimentpetrologie Teil II.- XVI + 1141 S., 660 Abb., 113 Tab.; Stuttgart (Schweizerbart).
- GARRELS, R.M. (1953): Some thermodynamic relations among the vanadium oxides, and their relation to the oxidation state of the uranium ores of the Colorado Plateaus.- American Min., 38: 1251-1261, 5 Abb.; Washington.
- GARRELS, R.M. (1954): Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits.- Geochimica et cosmochimica acta, 5: 153-168; Oxford.
- GARRELS, R.M. (1957): SOME FREE ENERGY VALUES FROM GEOLOGIC RELATIONS.- American Min., 42: 780-791, 1 Tab.; Washington.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, CH. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria.- 450 S., zahlreiche Abb.; San Francisco (Freeman & Cooper).
- GEIER, B.H. (1973/74): Mineralogische Studie der Blei-, Zink- und Kupferlagerstätte Tsumeb.- Journ. S.W.A. Wiss. Gesellsch., XXVIII: 35-52, 3 Abb., 2 Tab.; Windhoek, S.W.A..
- GEIER, B.H. & KAUTZ, K. & MÜLLER, G. (1971): Tsumcorit(e) $[PbZnFe(AsO_4)_2] \cdot H_2O$, ein neues Mineral aus den Oxidationszonen der Tsumeb-Mine, Südwestafrika.- N. Jahrb. f. Mineral. (Monatsh.), 305-309, 2 Tab.; Stuttgart.

- GRICE, J.D. & GASPARRINI, E. (1981): Spertinitite, Colorado. - Canadian Min., 19: 327-330, 2 Tab.; Ottawa.
- HALASZ, A. & PUNGOR, E. & POLYAK, K. (1971): Frequent applications of the heteropolymolybdates of phosphorus, silicon and germanium - III. - Talanta, 18: 577-586, 14 Tab.; London.
- HELGESON, H.C. & DELANY, J.M. & NESBITT, W.H. & BROWN, D.E. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of some secondary minerals. - Amer. J. Sci., 278-A: 229 S..
- HEM, J.D. (1978): Redox processes at surfaces of minerals and their effects on aqueous metal ions. - Chemical Geology, 24: 101-110, 2 Abb., 2 Tab.; Amsterdam (Elsevier).
- HÖLTING, B. (1984): Hydrogeologie. - 2. Aufl., 370 S., 108 Abb., 10 Tab.; Stuttgart (Enke).
- HOLLEMAN, A.F. & WIBERG, E. (1976): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. - 81.-90. Aufl.: I-XXIV, 1-1323, 216 Abb.; Reinhold (Walter de Gruyter).
- HUMPHREYS, D.A. & THOMAS, J.H. & WILLIAMS, P.A. (1981): Chemical stability of mendipite, diabolite, chloroxiphite, and their relationships to other secondary lead(II) minerals. - Mineral. Mag., 43: 901-904, 2 Abb., 1 Tab.; London.
- INEGBENEBOR, A.I. & THOMAS, J.H. & WILLIAMS, P.A. (1981): Chemical stability of mimetite and distribution of mimetite-pyromorphite-mimetite solid-solution. - Mineral. Mag., 53: 365-370, 1 Tab., 6 Tab.; London.
- JAMBOR, J.L. & OWENS, D.R. & DUTRIZAC, J.E. (1980): Some minerals of the adelite group of arsenates. - Canadian Min., 18: 191-196, 2 Tab.; Ottawa.
- KELLER, P. (1977): Hydrocerussit von Tsumeb/Südwestafrika. - Mineral. Mag., 28: 413-415; 3 Abb.; Heidelberg.
- KELLER, P. (1981): Lammerit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, und seine Paragenese in Tsumeb. - Aufschluß, 32: 437-441, 4 Abb.; Heidelberg.

- KELLER, P. (1984): Tsumeb/Namibia - eine der spektakulärsten ersten Mineral-Entdeckungen der Erde. - Lapis (7-8/86): 13-63, zahlreiche Abb., Abb., 4 Tab.; München.
- KELLER, P. (1987): Tsumeb - die oxidische Sekundärmineralisation der Erde. - [unveröff. Manuskript].
- KELLER, P. (1990): Abschlußbericht an die DFG. - [unveröff. Manuskript].
- KELLER, P. & BARTELKE, W. (1982): Tsumeb! - new minerals and their associations. - Mineralogical Record, 13: 137-147; Tucson.
- KELLER, P. & INNES, J. (1986): Neue Minerale von Tsumeb. - Lapis (9/86): 11-12, 11 Abb.; München.
- KELLER, P. & PAAR, W.H. & DUNN, P.J. (1981): Lammerit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, ein neues Mineral von Laurani, Bolivien. - Tscherm. Miner. Petr. Mittr. Mitt., 28, S. 107-108.
- KELLER, P. & SUCHA, L. (1985): Handbook of chemical equilibrium in mineral chemistry. - 1. Aufl., 414 S., zahlreiche Abb. und Tab.; CTab.; Chichester (John Wiley & Sons).
- KELLER, P. & ETTTEL, V.A. (1988): Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. - American Mineralogist, 73: 304-304, 2 Abb., 3 Tab.; Washington.
- KELLER, P. & GÜNZEL, A. & INNES, J. & KRÜGER, T.L. (1986): The Tsumeb lead-copper-zinc-silver deposit in South West Africa / Namibia. - In: KELLER, P. & MASKE (Hrsg.): Mineral Deposits of Southern Africa. - Vol. 1. (Min. Soc. of South Africa); Marshalltown.
- KELLER, P. & PEDROSA DE JESUS, J.D. & WILLIAMS, P.A. (1986): Solubility constants and formation of Cu(II) and Zn(II) phosphate minerals in the oxidized zone of base metal orebodies. - Mineral. Mag., 50: 33-39, 4 Tab.; London.
- KELLER, P. & PEDROSA DE JESUS, J.D. & WILLIAMS, P.A. (1988): The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). - Mineral. Mag., 52: 679-690, 7 Abb., 2 Tab.; London.

MANN, A.W. & DEUTSCHER, R.L. (1977): Solution geochemistry of copper in water containing carbonate, sulphate and chloride ions.- Chemical Geology, 19: 253-265, 5 Abb., 3 Tab.; Amsterdam.

MANN, A.W. & DEUTSCHER, R.L. (1980): Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions.- Chemical Geology, 29: 293-311, 7 Abb., 8 Tab.; Amsterdam.

MARCHANT, J.W. (1980): Hydrogeochemical exploration at Tsumeb.- Diss. Cape Town University.

MARCINEK, J. & ROSENKRANZ, E. (1989): Das Wasser der Erde.- 1.Aufl., 318 S., 51 Abb., 82 Tab.; Frankfurt/M. (Harry Deutsch).

MARSAL, D. (1979): Statistische Methoden für Erdwissenschaftler.- 2.Aufl., 192 S., 54 Abb., 86 Beisp.; Stuttgart (Schweizerbart).

MAUCHER, W. (1908): Die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas.- Z. prakt. Geol., 16: 24-32.

MEDENBACH, O. & GEBERT, W. & ABRAHAM, K. (1983): Gebhardt, $Pb_8OCl_6(As_2O_5)_2$, ein neues Arsenit von Tsumeb, Südwest-Afrika/Namibia.- N. Jb. Miner. Mh., 445-450; Stuttgart.

MEDENBACH, O. & SCHMETZER, K. (1976): Kegelit - ein neues Bleisilikat von Tsumeb.- N. Jb. Miner. Mh., 110-114; Stuttgart.

MENSCHER, G. & USDOWSKI, E. (1975): Experimentelle Untersuchungen über die Stabilität von Cu-Karbonat zur Klärung der Genese von Azurit im Cornberger Sandstein.- Contrib. Mineral. Petrol., 49: 141-147, 1 Abb., 3 Tab.; Heidelberg.

MORSE, J.W. (1983): The Kinetics of Calcium Carbonate Dissolution and Precipitation.- In: REEDER, R.J. - Carbonates: Mineralogy and Chemistry, 11(Reviews in Mineralogy): 227-264; Blacksburg/Virginia (Mineralogical Society of America).

NAUMOV, G.B. & RYZHENKO, B.N. & KHODAKOVSKY, I.L. (1974): Handbook of thermodynamic data.- NTIS-Report, 373 S.; Menlo Park (U.S. Geological Survey).

NEWBERG, D. W. (1967): Geochemical implications of chrysokolla-bearing alluvial gravels.- Economic Geology, 62: 932-956, 6 Abb., 4 Tab.; Lancaster.

NRIAGU, J.O. (1974): Lead orthophosphates-IV-Formation and stability in the environment.- Geochim. et Cosmochim. Acta, 38: 887-898; Oxford.

NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B. [Hrsg.](1984): Phosphate Minerals.- 83 Abb. Berlin / Heidelberg / New York / Tokyo (Springer).

PAAR, W. (1973): Langit von Tsumeb/SW-Afrika, Langit und Posnjakit von Brixlegg, Tirol.- Karinthin, 68: 14-18.

PINCH, W.W. & WILSON, W.E. (1977): Minerals: A descriptive list.- Mineralogical Record, 8: 17-37; Tucson.

POLLARD, A.M. & THOMAS, R.G. & WILLIAMS, P.A. (1989): Synthesis and stabilities of basic copper(II) chlorides atacamit, paraatacamit and botallackite.- Min. Mag., 53: 557-563, 2 Tab.; London.

POURBAIX, M. (1966): Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.- Oxford / London / New York / Toronto / Frankfurt (Pergamon Press).

POURBAIX, M. & YANG, X. (1981): Chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase.- 5. oxygen-hydrogen-iron CEBELCOR Rapt. Tech. 1401.

PUFAHL, O. (1920): Mitteilungen über Mineralien und Erze von Südwestafrika, besonders solche von Tsumeb.- Centralbl. Min., Geol. u. Paläont.: 289-296; Stuttgart.

RICKARD, D.T. (1970): The chemistry of copper in natural aqueous solutions.- Stockholm Contrib. Geol., 23 (1): 1-64, 10 Abb., 19 Tab.; Stockholm.

ROBIE, R.A. & HEMINGWAY, B.S. & FISHER, J.R. (1984): Thermodynamic Properties of Minerals and related Substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures.- 3.Aufl.: 456 S., 2 Tab.; Washington (United States Government Printing Office).- [U.S. Geological Survey Bulletin 1452].

ROEDDER, E. (1968): The Noncolloidal Origin of "Colloform" Textures in Sphalerite Ores.- Economic Geology, 63: 451-471, 23 Abb.; Lancaster.

RÖSLER, H.J. & LANGE, H. (1965): Geochemische Tabellen.- 1.Aufl., 328 S. 112 Abb., 166 Tab., 3 Beil.; Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie).

- ROSE, A.W. (1976): The Effect of Cuprous Chloride Complexes in the Origin of Red-Bed Copper and Related Deposits.- *Economic Geology*, 71: 1036-1048, 9 Abb., 3 Tab.; Lancaster.
- SANGAMESHWAR, S.R. & BARNES, H.L. (1983): Supergene Processes in Zinc-Lead-Silver Sulphide Ores in Carbonates.- *Economic Geology*, 78: 1379-1397, 9 Abb., 8 Tab.; Lancaster.
- SATO, M. (1960): Oxidation of sulfide ore bodies, 1. geochemical environments in terms of Eh and pH.- *Econ. Geol.*, 55, 928-961, 9 Abb., 1 Tab.; Lancaster.
- SCHADE, M. (1982): Zur thermodynamischen Analyse des geochemischen Verhaltens des Urans in der Hypergenesezone.- *Z. angew. Geol.*, 28 (11), 524-530, 5 Abb., 1 Tab.; Berlin.
- SCHMETZER, K. & TREMMEL, G. & BARTELKE, W. (1983): Über Köttigit und Hörnesit von Tsumeb, Namibia (Südwestafrika).- *Aufschluss*, 34, 65-67, 2 Abb.; Heidelberg.
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1958): Zur Erforschungsgeschichte der Erze der Tsumeb-Mine und der geologischen Verhältnisse des Otaviberglands, Südwestafrika.- *N. Jb. Miner. Mh.*, 125-136; Stuttgart.
- SCHMITT, H.H. [Hrsg.] (1962): Equilibrium diagrams for minerals at low temperature and pressure.- 1.Aufl.: I-IX, 1-199, zahlreiche Abb.; Cambridge, Massachusetts (Geological Club of Harvard).
- SCHNORRER-KÖHLER, G. (1982): Zinkit ZnO - Neufund für Tsumeb, SW-Afrika.- *Aufschluss*, 33, 343-344, 1 Abb.; Heidelberg.
- SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. (1964): Stability Constants of Metal-Ion Complexes.- *Spec. Publ. 17: The Chem. Society*, 754 S.; London.
- SMIRNOV, S.S. (1954): Die Oxidationszone sulfidischer Lagerstätten.- 312 S., zahlreiche Abb. und Tab.; Berlin (Akademie-Verlag).
- SÖHNGE, G. (1967): Tsumeb - a historical sketch.- *Scientific Research in South West Africa*, 92 S.; Windhoek.
- SPENCER, L.J. (1926): Schultenite, a new mineral, from South-West Africa.- *Mineral. Mag.*, 21: 149-155, 3 Abb.; London.

- STAHL, A. (1926): Geologische Grundzüge des nördlichen SWA und des Otaviberglandes.- *Z. prakt. Geol.*, 34: 145-169; Berlin.
- STRUNZ, H. (1959): Tsumeb, seine Erze und Sekundärminerale, insbesondere der neu aufgeschlossenen zweiten Oxidations-Zone.- *Fortschr. Miner.*, 37: 87-90.
- STRUNZ, H. (1965): Söhngeit, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, ein neues Mineral.- *Naturwiss.*, 52: 493.
- STRUNZ, H. & RAMDOHR, P. (1978): Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.- 16. Aufl., 371 S., 631 Abb.; Stuttgart (Enke).
- STRUNZ, H. & SÖHNGE, G. & GEIER, B.H. (1958): Stottit, ein neues Germanium-Mineral, und seine Paragenese in Tsumeb.- *N. Jb. f. Miner. Mh.*, 85-96, 7 Abb., 3 Tab.; Stuttgart.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): Aquatic Chemistry.- 2.Aufl. 780 S., zahlreiche Abb.; New York/Chichester/Brisbane/Toronto (Wiley & Sons).
- SYMES, J.L. & KESTER, D.R. (1984): Thermodynamic stability studies of the basic copper carbonate mineral, malachite.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2219-2229, 3 Abb., 10 Tab.; Oxford.
- TAKAHASHI, T. (1960): Spargene alteration of zinc and lead deposits limestone.- *Econ. Geol.*, 55: 1083-1115, 9 Abb., 8 Tab.; Lancaster.
- THORNBUR, M.R. (1985): supergene alteration of sulphides (VII. distribution of elements during the gossan-forming process).- *Chem. Geol.*, 53: 279-301, 9 Abb., 2 Tab.; Amsterdam.
- TJUTJUNOWA, F.I. (1980): Physiko-chemische Prozesse in Grundwässern.- 1.Aufl.: 1-146, 21 Abb., 19 Tab.; Leipzig (VEB Verl.f. Grundstoffindustr.).
- TISCHENDORF, G. & UNGETHÜM, H. (1964): Über die Bedeutung des Reduktions-Oxydationspotentials (Eh) und der Wasserstoffionenkonzentration (pH) für Geochemie und Lagerstättenkunde.- *Geol.*, 13: 125-158, 5 Abb., 2 Tab.; Berlin.
- VINK, B.W. (1986): Stability relations of malachite and azurite.- *Mineral. Mag.*, 50, 41-47, 4 Abb.; London.

WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., SCHUMM, R.H. & HALOW, I. & BAILEY, S.M. & CURNEY, K.L. & NUTALL, R.L. (1982): The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units.- Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11, Supplement No. 2., 392 S.

WALENTA, K. (1980): Neue Uranvorkommen im Gebiet von Schramberg und Triberg und ihr Mineralbestand.- Aufschluss, 31: 141-150, 9 Abb.; Heidelberg.

WALENTA, K. (1981): Neue Mineralfunde aus der Grube Michael im Weiler bei Lahr (Schwarzwald).- Aufschluss, 32: 333-340, 2 Abb.; Heidelberg.

WALENTA, K. (1989): Neufunde aus dem Schwarzwald.- Lapis, 31(9): 20-30, 15 Abb.; München.

WILLIAMS, S.A. (1963): Stability relations of some arsenates of zinc and calcium.- Econ. Geol., 58: 599-608, 1 Abb., 1 Tab.; Lancaster.

WILLIAMS, S.A. (1963): Oxidation of sulfide ores in the mildren and steppe mining districts, Pima County, Arizona.- Econ. Geol., 58: 1119-1125, 4 Abb., 2 Tab.; Lancaster.

WINCHELL, A.N. & WINCHELL, H. (1951): Elements of Optical Mineralogy.- 4. Aufl., Teil II, 551 S.; New York (Wiley & Sons).

WOODS, T.L. & GARRELS, R.M. (1986): Phase Relations of Some Cupric Hydroxy Minerals.- Econ. Geol., 81: 1989-2007, 12 Abb., 5 Tab.; Lancaster.

WOODS, T.L. & GARRELS, R.M. (1987): Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials.- 1. Aufl., 242 S.; New York (Oxford University Press).

ZEDLITZ, O. (1929): Trachtstudien an Kupferlasurkristallen verschiedener Paragenesen der Tsumeb-Mine, Südwestafrika.- Z. Krist., 71(1/2): 1-44, 22 Abb., 9 Tab.; Leipzig.

7 ANHANG

I. Beschreibung der Wasserproben-Entnahmestellen

Nr.	Sohle	Abbau	Beschreibung der Entnahmestelle
1	30	W 120	Tropfwasser aus anstehendem Chalkosinerz mit Azurit, Malachit und Wulfenit.
2	30	W 70-S	Tropfwasser aus einer Dolomimbrekzie. Calcit-Kristalle in großen Hohlräumen.
3	30	E 35-S	Wasser aus einem Sammelbecken im Dolomit, nahe bei anstehendem Borniterz.
4	31	W 20	Tropfwasser aus dunkler Dolomimbrekzie mit Wulfenit, Mimetesit u.a..
5	32	E 9	Tropfwasser aus anstehendem Chalkosinerz mit reichlich Cuprit.
6	32	E 9	Tropfwasser aus dolomitischem Gestein mit reichlich Dioptas.
7	33	W 150	Rohrauslauf aus anstehendem Erz. Das Wasser stammt evtl. aus dem Versatz.
8	32	E 9	Tropfwasser aus Chalkosinerz mit reichlich Malachit und Cuprit.
9	-	-	Trinkwasser aus dem dolomitischen Nebengestein außerhalb der Lagerstätte.
10	34	W 50-80	Tropfwasser aus anstehendem Bleiglanzerz.
11	34	W 50-80	Tropfwasser aus anstehender Dolomimbrekzie.
12	34	W 80-S	Tropfwasser aus feldspatführendem Sandstein.
13	36	N-stope	Tropfwasser aus anstehender Dolomimbrekzie.
14	7/8	W-stope	Tropfwasser aus anstehendem Dolomit(T7) mit Duftit(β).
15	7/8	E-stope	Tropfwasser aus anstehendem Dolomit mit reichlich Azurit.
16	36	S-stope	Wasser aus einem großen Sammelbecken mit Versatz.
17	37	W 30	Tropfwasser aus anstehendem Dolomit mit reichlicher Sekundärmineralisation.
18	37	W 30	Tropfwasser aus einer Dolomimbrekzie mit reichlich Malachit.
19	37	W 20	Tropfwasser aus stark verwittertem Bleiglanz.
20	38	E 10	Tropfwasser aus großen Hohlräumen in Dolomit ohne Sekundärmineralisation.

Nr.	Sohle	Abbau	Beschreibung der Entnahmestelle
21	38	E 20	Wasser aus einem kleinen Sammelbecken.
22	30	W 120	Tropfwasser aus rotgefärbtem Chalkosinerz mit Wulfenit, Hämatit und Malachit.
23	39	W 60	Kleines Wasserbecken im Erz.
24	30	W 120	Tropfwasser aus stark verwittertem Chalkosinerz und Dolomit.
25	30	W 120	Tropfwasser aus Chalkosinerz.
26	30	E 9-S	Tropfwasser aus Dolomit mit großen Lösungshohlräumen, Calcit und Duftit(β).
27	30	E 35-S	Tropfwasser aus Dolomitm brekzie mit Duftit(β), Malachit und Cerussit.
28	30	W 70-S	Tropfwasser aus Dolomitm brekzie mit kleinen Lösungshohlräumen, Calcit und Malachit.
29	31	W 20	Tropfwasser aus dunkler Dolomitm brekzie, Wulfenit, Mimetesit u.a..
30	32	W 40	Tropfwasser aus Tennantiterz mit seltenen Sekundärmineralen.
31	39	W 50	Tropfwasser aus Bleiglanzerz mit Pyrit
32	39	W 50	Starker Wasserausfluß aus einer Kluft im Dolomit.
33	40	W 90	Tropfwasser aus Bleiglanz-Pyrit- Erz.
34	40	W 90	Wasseraustritt aus einer Kluft in vererzter Dolomitm brekzie, nahe feldspatführendem Sandstein.
35	31	W 20	Stehendes Wasser aus einem Sumpf
36	32	W 40	?
37	32	E 9	Tropfwasser aus einem Bohrloch im Erz.
38	30	E 35-S	Tropfwasser aus Dolomitm brekzie mit Calcit, Diopas, Planchet und Mimetesit.
39	32	E 9	Starker Wasseraustritt aus einer Kluft.
40	-	-	Mischwasser- direkt aus dem zentralen Entwässerungssystem entnommen.
41	-	-	Mischwasser aus einem großen Sammelbecken über Tage.
42	36	W-stope	Tropfwasser aus Dolomit mit Bleiglanzerz.
43	33	W 70	Tropfwasser aus stark verwitterter Dolomitm brekzie mit reichlich Wulfenit.
44	7/8	E-stope	Tropfwasser aus Dolomit mit Azurit und Malachit.
45	7/8	Schacht	Tropfwasser mit Sinterbildung.

II. Analyse der Grubenwässer von Tsumeb

Proben-Nr.	1	2	3	4	5	6
Ion	Konzentration in mg/l (n.n.*nicht nachweisbar)					
Li	0,03	0,05	0,02	0,14	0,04	0,12
Na	144,0	75,2	104,5	127,4	133,3	155,0
K	162,3	92,2	28,3	52,6	92,2	85,1
Mg	67,6	66,9	60,9	0,75	18,3	4,47
Ca	140,0	260,8	123,5	243,5	141,2	111,8
Sr	0,42	0,77	0,47	1,18	1,02	1,28
Cr	n.n.	0,03	n.n.	0,01	n.n.	n.n.
Mn	0,04	0,02	0,03	n.n.	0,03	0,02
Fe	0,43	0,08	0,10	0,10	0,10	0,06
Co	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	3,61	0,04	0,16	0,13	0,31	0,10
Ag	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,35	0,05	0,13	0,26	0,07	0,05
Cd	0,02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Al	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	0,50	0,40	n.n.	11,05	0,27	n.n.
Sb	0,98	0,98	0,70	1,27	0,85	1,05
Mo	0,14	0,16	0,14	3,61	0,16	0,94
HCO ₃ ⁻	29	35	182	100	96	23
H ₄ SiO ₄ ⁰	n.n.	10,2	21,0	n.n.	20,1	19,3
AsO ₄ ³⁻	18,5	7,4	3,7	1,9	37,1	7,4
SO ₄ ²⁻	778	1028	414	300	603	540
Cl ⁻	242	83	74	100	77	100

Temperatur (°C)	26	27	27	26	26	26
Redoxpotential (mV)	268	248	247	26	257	260
pH-Wert	7,9	7,9	8,4	12,2	8,1	7,7
Ionenstärke	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,02
log P _{CO₂} (bar),ber.	-3,5	-3,4	-3,2	-9,3	-7,2	-3,3

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)						
Proben-Nr.	7	8	9	10	11	12
Ion	Konzentration in mg/l (n.n.*nicht nachweisbar)					
Li	0,51	0,03	n.n.	0,10	0,03	0,01
Na	265,0	123,2	42,5	239,0	225,0	235,0
K	170,6	84,8	2,74	112,7	17,1	242,9
Mg	1,05	18,5	57,3	15,9	71,2	65,5
Ca	15,5	144,6	42,2	100,0	144,2	114,0
Sr	0,54	1,09	0,29	0,67	0,57	0,44
Cr	n.n.	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	0,01
Mn	0,02	0,03	n.n.	0,05	0,02	0,09
Fe	0,08	0,09	0,05	0,09	0,10	0,08
Co	0,06	n.n.	n.n.	n.n.	0,03	0,04
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	0,07	0,49	0,03	0,04	0,18	0,20
Ag	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,03	0,16	0,02	0,33	0,13	0,14
Cd	n.n.	0,01	n.n.	0,02	0,01	n.n.
Al	0,27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	1,59	n.n.	n.n.	0,48	0,19	n.n.
Sb	0,78	1,15	0,49	0,67	0,76	0,54
Mo	7,01	0,17	n.n.	0,09	0,06	n.n.
HCO ₃ ⁻	183	104	216	69	262	228
H ₄ SiO ₄ ⁰	48,9	14,3	37,2	12,9	29,8	38,5
AsO ₄ ³⁻	5,6	3,7	3,7	n.n.	7,4	25,9
SO ₄ ²⁻	346	597	434	652	588	585
Cl ⁻	75	75	48	149	226	192

Temperatur (°C)	26	27	28	27	26	27
Redoxpotential (mV)	103	270	280	280	314	270
pH-Wert	11,7	8,1	7,2	8,2	7,8	8,3
Ionenstärke	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04
log P _{CO₂} (bar), ber.	-8,0	-3,1	-1,9	-3,4	-2,4	-3,0

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)						
Proben-Nr.	13	14	15	16	17	18
Ion	Konzentration in mg/l (n.n.*nicht nachweisbar)					
Li	0,20	0,13	0,12	0,25	0,11	0,04
Na	245,0	250,0	157,1	255,0	310,0	55,5
K	121,6	42,7	38,7	131,9	102,7	20,3
Mg	2,95	125,3	24,3	1,26	0,96	48,4
Ca	69,0	272,7	105,5	40,2	570,4	56,1
Sr	0,85	0,66	0,48	0,54	3,47	0,37
Cr	n.n.	0,03	n.n.	0,01	0,05	0,01
Mn	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
Fe	0,08	0,09	0,06	0,09	0,13	0,08
Co	n.n.	0,07	n.n.	n.n.	0,07	n.n.
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	0,08	0,22	0,12	0,07	0,15	0,04
Ag	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,06	0,78	0,09	0,02	0,11	0,02
Cd	n.n.	0,03	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
Al	n.n.	n.n.	n.n.	0,27	n.n.	n.n.
Pb	0,19	0,40	0,21	0,21	23,0	n.n.
Sb	0,82	1,18	0,91	0,52	1,68	1,07
Mo	1,47	n.n.	n.n.	1,07	2,11	0,25
HCO ₃ ⁻	73	144	73	162	n.n.	328
H ₄ SiO ₄ ⁰	35,8	16,4	n.n.	5,1	n.n.	10,5
AsO ₄ ³⁻	1,8	1,8	5,6	1,3	1,5	4,8
SO ₄ ²⁻	507	1460	239	502	1250	125
Cl ⁻	168	164	79	110	149	36

Temperatur (°C)	26	22	24	27	25	25
Redoxpotential (mV)	158	310	312	116	35	249
pH-Wert	10,3	8,1	8,0	11,1	12,3	7,7
Ionenstärke	0,04	0,06	0,02	0,02	0,07	0,01
log P _{CO₂} (bar), ber.	-5,5	-2,6	-2,7	-6,9	n.n.	-2,2

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)						
Proben-Nr.	19	20	21	22	23	24
Ion	Konzentration in mg/l (n.n.=nicht nachweisbar)					
Li	0,03	0,01	0,09	0,03	0,24	0,04
Na	97,9	89,8	112,6	151,4	170,4	204,9
K	40,0	9,06	35,7	25,3	101,2	17,5
Mg	64,3	67,1	47,9	82,6	51,0	70,0
Ca	76,9	43,2	71,0	270,8	123,1	126,1
Sr	0,19	0,08	0,20	0,49	0,35	0,42
Cr	n.n.	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	0,03
Mn	0,01	0,02	0,03	2,07	0,11	0,04
Fe	0,09	0,08	0,08	0,14	0,11	0,11
Co	n.n.	0,03	0,03	1,26	0,04	0,04
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	1,08	n.n.	n.n.
Cu	0,20	0,19	0,25	131,2	0,60	1,47
Ag	n.n.	n.n.	n.n.	0,05	n.n.	n.n.
Zn	0,18	0,10	0,13	196,13	0,06	2,21
Cd	n.n.	n.n.	n.n.	1,84	0,06	0,01
Al	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	n.n.	n.n.	0,28	2,09	0,60	0,21
Sb	0,17	0,65	1,14	1,14	0,65	0,52
Mo	n.n.	n.n.	0,80	n.n.	0,08	0,06
HCO ₃ ⁻	262	210	296	n.n.	65	154
H ₄ SiO ₄ ⁰	40,7	34,6	32,2	13,4	4,1	14,9
AsO ₄ ³⁻	2,0	3,7	11,1	7,4	1,3	120,5
SO ₄ ²⁻	234	254	247	1875	794	674
Cl ⁻	112	93	71	115	68	117

Temperatur (°C)	26	27	29	25	29	25
Redoxpotential (mV)	331	330	290	432	304	308
pH-Wert	7,9	7,9	8,5	5,6	8,3	8,4
Ionenstärke	0,02	0,02	0,02	0,08	0,03	0,04
log P _{CO₂} (bar), ber.	-2,5	-2,6	-3,0	n.n.	-3,5	-3,2

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)						
Proben-Nr.	25	26	27	28	29	30
Ion	Konzentration in mg/l (n.n.=nicht nachweisbar)					
Li	0,02	0,04	0,02	0,10	0,20	0,18
Na	137,9	38,4	163,5	96,3	178,8	184,2
K	41,2	36,6	24,1	48,8	71,1	113,1
Mg	57,0	1,16	57,0	5,64	1,14	2,81
Ca	141,5	272,7	104,6	409,1	282,6	178,3
Sr	0,41	0,55	0,51	1,37	1,50	1,60
Cr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Mn	0,09	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03
Fe	0,11	0,07	0,08	0,10	0,14	0,11
Co	0,06	n.n.	0,03	n.n.	0,03	n.n.
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	0,69	0,04	0,10	0,05	0,18	0,12
Ag	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,69	0,02	0,06	0,05	0,10	0,07
Cd	0,08	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	n.n.
Al	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,18	n.n.
Pb	0,36	0,28	0,36	0,20	9,28	n.n.
Sb	0,85	0,65	1,00	1,61	1,31	0,94
Mo	n.n.	0,80	0,08	0,54	4,82	3,49
HCO ₃ ⁻	n.n.	n.n.	98	11	142	50
H ₄ SiO ₄ ⁰	n.n.	11,2	16,6	n.n.	n.n.	3,8
AsO ₄ ³⁻	5,2	37,1	5,6	5,6	5,6	5,6
SO ₄ ²⁻	712	302	498	1367	366	835
Cl ⁻	137	37	129	61	134	118

Temperatur (°C)	25	26	26	26	26	24
Redoxpotential (mV)	331	36	223	126	29	8
pH-Wert	7,8	11,9	8,5	10,3	12,2	10,6
Ionenstärke	0,02	0,02	0,03	0,05	0,03	0,04
log P _{CO₂} (bar), ber.	n.n.	n.n.	-3,5	-6,3	-9,1	-6,4

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)						
Proben-Nr.	31	32	33	34	35	36
Ion	Konzentration in mg/l (n.n. nicht nachweisbar)					
Li	0,18	0,23	0,32	0,25	0,08	0,12
Na	133,9	139,5	195,0	173,3	160,0	234,2
K	149,2	128,8	146,4	105,3	73,7	65,2
Mg	23,1	20,6	5,21	18,0	0,14	29,0
Ca	60,0	56,8	20,9	50,9	200,0	116,4
Sr	0,55	0,48	0,17	0,30	0,82	0,86
Cr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
Mn	0,04	0,05	0,01	0,03	0,03	n.n.
Fe	0,07	0,06	0,05	0,10	0,07	0,08
Co	n.n.	n.n.	n.n.	0,02	0,03	n.n.
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	0,40	0,18	0,51	0,50	0,06	0,09
Ag	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,27	0,14	0,03	0,05	0,18	0,07
Cd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Al	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,18	n.n.
Pb	0,21	n.n.	n.n.	n.n.	15,69	n.n.
Sb	0,78	0,64	0,74	0,94	0,78	1,18
Mo	0,48	0,35	6,51	2,01	0,33	n.n.
HCO ₃ ⁻	136	134	135	106	58	19
H ₄ SiO ₄ ⁰	25,1	17,9	n.n.	n.n.	n.n.	9,9
AsO ₄ ³⁻	4,8	5,7	8,2	1,1	37,3	1,8
SO ₄ ²⁻	339	358	520	464	648	665
Cl ⁻	138	61	57	76	172	158

Temperatur (°C)	25	25	25	24	25	26
Redoxpotential (mV)	88	109	92	97	-55	55
pH-Wert	7,9	8,3	8,8	8,7	11,5	9,5
Ionenstärke	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
log P _{CO₂} (bar), ber.	-2,8	-3,2	-3,7	-3,7	-8,1	-5,2

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)						
Proben-Nr.	37	38	39	40	41	42
Ion	Konzentration in mg/l (n.n. nicht nachweisbar)					
Li	0,10	0,02	0,08	0,03	0,02	0,16
Na	157,2	190,9	134,3	134,7	140,3	245,0
K	79,1	10,3	43,2	43,3	6,93	110,5
Mg	1,65	67,0	2,23	67,9	68,9	10,2
Ca	154,6	62,8	145,5	121,2	121,2	74,4
Sr	1,32	0,72	1,08	0,44	0,42	0,71
Cr	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Mn	0,01	n.n.	n.n.	0,02	0,01	0,06
Fe	0,06	0,08	0,09	0,13	0,06	0,06
Co	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ni	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	0,04	0,17	0,04	0,22	0,21	0,05
Ag	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,02	0,21	0,04	0,09	0,07	0,04
Cd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
Al	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	n.n.	0,31	n.n.	0,52	n.n.	n.n.
Sb	0,94	0,76	0,67	0,65	0,76	0,85
Mo	1,35	n.n.	0,61	0,11	0,12	0,39
HCO ₃ ⁻	27	272	54	276	349	n.n.
H ₄ SiO ₄ ⁰	9,9	n.n.	n.n.	35,8	37,0	8,4
AsO ₄ ³⁻	3,5	1,3	2	7,4	n.n.	7,6
SO ₄ ²⁻	558	502	510	384	354	628
Cl ⁻	86	158	83	171	116	181

Temperatur (°C)	26	26	27	31	30	22
Redoxpotential (mV)	41	125	7	100	98	135
pH-Wert	9,7	8,3	10,6	7,8	7,8	7,5
Ionenstärke	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
log P _{CO₂} (bar), ber.	-5,3	-2,9	-6,3	-2,4	-2,3	n.n.

Analyse der Grubenwässer von Tsumeb (Forts.)			
Proben-Nr.	43	44	45
Ion	Konzentration in mg/l (n.n.=nicht nachweisbar)		
Li	0,38	0,11	0,02
Na	260,0	151,7	89,8
K	124,2	36,6	15,6
Mg	0,18	35,4	68,0
Ca	17,4	93,7	21,2
Sr	0,59	0,35	0,08
Cr	n.n.	n.n.	n.n.
Mn	0,04	0,02	0,02
Fe	0,08	0,06	0,10
Co	n.n.	n.n.	n.n.
Ni	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	0,08	0,07	0,04
Ag	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	0,03	0,06	0,06
Cd	n.n.	n.n.	n.n.
Al	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	0,31	n.n.	n.n.
Sb	0,54	0,82	0,27
Mo	2,48	n.n.	n.n.
HCO ₃ ⁻	104	81	290
H ₄ SiO ₄ ⁰	6,4	17,9	38,0
AsO ₄ ³⁻	6,9	2,0	7,8
SO ₄ ²⁻	498	384	141
Cl ⁻	121	121	98

Temperatur (°C)	23	21	24
Redoxpotential (mV)	27	120	123
pH-Wert	10,6	7,8	8,0
Ionenstärke	0,02	0,02	0,02
log P _{CO₂} (bar), ber.	-6,1	-2,9	-2,5

III. Berechnung der Gibbs-Bildungsenergie (ΔG_f^0) aus den Löslichkeitsversuchen:

1. Anglesit PbSO₄

Für die Löslichkeitsversuche wurde ein Fragment eines großen farblos-transparenten Kristalls verwendet. Der Kristall entstammt der 28. Sohle (W 70) der Lagerstätte Tsumeb. Um auf eine evtl. vorhandene höhere Bildungstemperatur des Anglesit-Kristalls zu prüfen, wurde nach primären Flüssigkeitseinschlüssen gesucht. Da diese nicht gefunden wurden, kann mit einiger Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die Bildung des untersuchten Kristalls bei relativ geringen Temperaturen erfolgte. Anglesit wurde wegen der Konstanz seiner thermodynamischen Daten als Testsubstanz für die Löslichkeitsversuche ausgewählt, um die Richtigkeit des angewandten analytischen und theoretischen Ansatzes zu überprüfen.

Probencharakteristik

Zur Probencharakterisierung wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Röntgenographische Überprüfung mittels Debye-Scherrer-Verfahren
- Qualitative Überprüfung des Chemismus durch Röntgenfluoreszenzanalyse (Analysatorkristalle: LiF und KAP).
- Bestimmung der Dichte mittels hydrostatischer Wägung

zu a): Die Debye-Scherrer Aufnahme zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den d-Werten der JCPDS-Kartei 5-577.

zu b): Sicher nachgewiesen wurden die Elemente Pb und S. In Spuren könnten auch noch die Elemente Ir und Bi vorhanden sein, was aber infolge von Linienüberlagerungen nicht sicher zu bestätigen ist. Es handelt sich demnach um einen reinen Anglesit.

zu c): Die Dichte wurde zu 6,3 g/cm³ bestimmt (Mittel aus 3 Einzelmessungen).

Berechnung der Gibbs-Standardbildungsenergie (ΔG_f^0)

Zur Berechnung des Wertes für ΔG_f^0 von Anglesit wurden zwei Proben mit einem Anfangs-pH von 1,96 verwendet. Beide Proben zeigten kongruentes Lösen.

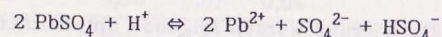
Nach Beendigung des Versuchs wurden die folgenden Werte gemessen:

Ansatz (1):	Ansatz (2):	Mittelwerte:
pH = 1,91	pH = 1,89	pH = 1,90
Eh = 522 mV	Eh = 540 mV	Eh = 531 mV
C _{Pb²⁺} = 68,66 mg/l	C _{Pb²⁺} = 67,64 mg/l	C _{Pb²⁺} = 68,15 mg/l

Vorüberlegungen

Für die Formulierung der Lösungsreaktion ist die Kenntnis der Stabilitäts-Bereiche der bei den gegebenen Bedingungen (pH-Wert, Redoxpotential) dominanten Ionen von entscheidender Bedeutung. Derartige Eh-pH-Diagramme finden sich u.a. in GARRELS & CHRIST (1965: 217) und BROOKINS (1988: 17, 43). Nach den genannten Autoren müssen lediglich die Ionen HSO₄⁻, SO₄²⁻ und Pb²⁺ bei der Formulierung der Lösungsreaktion berücksichtigt werden.

Lösungsreaktion:



Formulierung der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}$$

eckige Klammern stehen für "Aktivität".

$$\log K = 2 \log[\text{Pb}^{2+}] + \log[\text{SO}_4^{2-}] + \log[\text{HSO}_4^-] - \log[\text{H}^+]$$

$$\log K = 2 \log[\text{Pb}^{2+}] + \log[\text{SO}_4^{2-}] + \log[\text{HSO}_4^-] + \text{pH}$$

Formulierung der Gibbs-Standardreaktionsenergie (ΔG_r^0) für die Lösungsreaktion von Anglesit:

allgemein gilt: $\Delta G_r^0 = -5,708 \log K$ (Angabe in kJ/mol)

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktionsprodukte} - \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktanten}$$

für Anglesit gilt:

$$\Delta G_r^0 = (2\Delta G_f^0 \text{ Pb}^{2+} + \Delta G_f^0 \text{ SO}_4^{2-} + \Delta G_f^0 \text{ HSO}_4^-) - (2\Delta G_f^0 \text{ Anglesit})$$

$$\Delta G_r^0 = 2(-24,40 \text{ kJ/mol}) - 744,63 \text{ kJ/mol} - 755,1 \text{ kJ/mol} - (2\Delta G_f^0 \text{ Anglesit})$$

$$\Delta G_f^0 \text{ Anglesit} = 1/2 (-1548,53 \text{ kJ/mol} - \Delta G_r^0)$$

Berechnung der Sulfatkonzentration aus dem analytisch ermittelten Bleigehalt:

Für die Bleikonzentration ergibt sich der analytisch gefundene Mittelwert von 68,15 mg/l $\equiv 10^{-3,48}$ mol/l. Aus diesem Gehalt läßt sich der zugehörige Sulfatanteil wie folgt berechnen:

$$\frac{1 \text{ mol Pb}^{2+} \equiv 207,2 \text{ g}}{1 \text{ mol SO}_4^{2-} \equiv 96,062 \text{ g}} = 2,157$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{68,15 \text{ mg/l}}{2,157} = 31,59 \text{ mg/l}$$

Berechnung der Konzentrationen im Gleichgewicht:

a) Blei: Der Bleigehalt beträgt laut Analyse 68,15 mg/l $\equiv 10^{-3,48}$ mol/l. Da das gesamte Blei in Form von Pb²⁺ vorliegt, repräsentiert der Gehalt von $10^{-3,48}$ mol/l die Gleichgewichtskonzentration von Pb²⁺.

b) Schwefel: Der Schwefelgehalt verteilt sich -wie bereits weiter oben aufgeführt- auf die komplexen Ionen SO₄²⁻ und HSO₄⁻. Aus dem berechneten Sulfatgehalt von 31,59 mg/l läßt sich der Gehalt an Gesamtschwefel wie folgt berechnen:

$$C_s = \frac{\text{Molmasse von Schwefel}}{\text{Molmasse von SO}_4^{2-}} \times C_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$C_s = \frac{32,066}{96,062} \times 31,59 \text{ g} = 0,334 \times 31,59 \text{ g} = 10,545 \text{ g}$$

Berechnung der Konzentration der jeweiligen Schwefelspezies:

Es gilt: $C_s = C_s(\text{SO}_4^{2-}) + C_s(\text{HSO}_4^-) = 10,545 \text{ g} \quad (1)$

$$C_S(\text{SO}_4^{2-}) = C_S - C_S(\text{HSO}_4^-) = 10,545 \text{ g} - C_S(\text{HSO}_4^-) \quad (2)$$

Es gilt ferner: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$ (3)

$$\Delta G_r^0 = -5,708 \log K = \sum \Delta G_f^0 \text{ Produkte} - \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktanten} \quad (4)$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0 \text{ SO}_4^{2-} - \Delta G_f^0 \text{ HSO}_4^- \quad (5)$$

$$\Delta G_r^0 = -744,63 \text{ kJ/mol} + 755,1 \text{ kJ/mol} = 10,47 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

$$\log K = \frac{\Delta G_r^0}{-5,708} = \frac{10,47}{-5,708} = -1,83 \quad (7)$$

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} \Rightarrow \frac{K}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (8)$$

Setzt man die Aktivitätskoeffizienten = 1, so gilt:

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{10^{-1,83}}{10^{-1,90}} = 1,175 \quad ([\text{H}^+]: \text{ aus pH im Gleichgewicht}) \quad (9)$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,175 C_{\text{HSO}_4^-} \quad (10)$$

$$C_S(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{\text{Molmasse von Schwefel}}{\text{Molmasse von SO}_4^{2-}} \times C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,334 C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (11)$$

$$C_S(\text{HSO}_4^-) = \frac{\text{Molmasse von Schwefel}}{\text{Molmasse von HSO}_4^-} \times C_{\text{HSO}_4^-} = 0,330 C_{\text{HSO}_4^-} \quad (12)$$

aus Gleichung (10) folgt:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,175 C_{\text{HSO}_4^-} = 1,175 \frac{C_S(\text{HSO}_4^-)}{0,330} \quad (13)$$

aus Gleichung (2) folgt: $C_S(\text{HSO}_4^-) = 10,545 - C_S(\text{SO}_4^{2-})$ (14)

einsetzen von (14) in (13):

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,175 \times \frac{10,545 - C_S(\text{SO}_4^{2-})}{0,330} \quad (15)$$

ersetzen von $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ durch $C_S(\text{SO}_4^{2-})$ nach Gleichung (11):

$$\frac{C_S(\text{SO}_4^{2-})}{0,334} = 1,175 \times \frac{10,545 - C_S(\text{SO}_4^{2-})}{0,330} \quad (16)$$

$$0,330 C_S(\text{SO}_4^{2-}) = 0,334 (12,390 - 1,175 C_S(\text{SO}_4^{2-})) \quad (17)$$

$$C_S(\text{SO}_4^{2-}) = 5,728 \text{ mg/l}$$

aus Gleichung (2) folgt:

$$C_S(\text{HSO}_4^-) = 10,545 \text{ mg/l} - 5,728 \text{ mg/l} = 4,817 \text{ mg/l} \quad (18)$$

aus Gleichung (11) folgt:

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{C_S(\text{SO}_4^{2-})}{0,334} = \frac{5,728}{0,334} = 17,149 \text{ mg/l} \equiv 10^{-3,75} \text{ mol/l}$$

$$C_{\text{HSO}_4^-} = \frac{C_S(\text{HSO}_4^-)}{0,330} = \frac{4,817}{0,330} = 14,597 \text{ mg/l} \equiv 10^{-3,82} \text{ mol/l}$$

Berechnung der Ionenstärke (I)

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2$$

$C_i \equiv$ Konzentration des Ions i
 $z_i^2 \equiv$ Ladung des Ions i

$$I = 1/2 (4C_{Pb^{2+}} + 4C_{SO_4^{2-}} + C_{HSO_4^-} + C_{H^+} + C_{NO_3^-})$$

$$I = 1/2 (4 \times 10^{-3,48} + 4 \times 10^{-3,75} + 10^{-3,82} + 10^{-1,90} + 10^{-1,77})$$

$$I = 0,016$$

Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten (f_a):

Verwendet wurde die Güntelberg-Abschätzung (aus STUMM & MORGAN 1981:135):

$$\log f_a = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$A \equiv 1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} (\epsilon: \text{Dielektrizitätskonstante})$$

$z \equiv$ Ladung des Ions

$I \equiv$ Ionenstärke

$$\text{für } Pb^{2+} \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \times 4 \frac{\sqrt{0,016}}{1 + \sqrt{0,016}} = -0,225 \Rightarrow f_a = 0,596$$

$$\text{für } SO_4^{2-} \text{ gilt: } \log f_a = -0,225 \Rightarrow f_a = 0,596$$

$$\text{für } HSO_4^- \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \frac{0,12649}{1,12649} = -0,056 \Rightarrow f_a = 0,879$$

Berechnung der Aktivitäten (a_i)

$$a) a_{Pb^{2+}} = C_{Pb^{2+}} \times f_a = 10^{-3,48} \times 0,596 = 10^{-3,70}$$

$$b) a_{SO_4^{2-}} = C_{SO_4^{2-}} \times f_a = 10^{-3,75} \times 0,596 = 10^{-3,97}$$

$$c) a_{HSO_4^-} = C_{HSO_4^-} \times f_a = 10^{-3,82} \times 0,879 = 10^{-3,88}$$

Ausrechnung des Wertes für ΔG_f^0 (Anglesit)

$$\log K = 2 \log [Pb^{2+}] + \log [SO_4^{2-}] + \log [HSO_4^-] + pH$$

$$\log K = -7,40 - 3,97 - 3,88 + 1,90 = -13,35$$

$$\Delta G_r^0 = -5,708 \times \log K = -5,708 \times -13,35 = 76,20 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0(\text{Anglesit}) = 1/2 (-1548,53 \text{ kJ/mol} - 76,20 \text{ kJ/mol}) = -812,4 \text{ kJ/mol}$$

Literaturdaten zu ΔG_f^0 (Anglesit)

ΔG_f^0 (kJ/mol)	Autor
- 811,2	GARRELS & CHRIST (1965: 414)
- 812,5	NAUMOV et. al. (1974)
- 813,2	STUMM & MORGAN (1981: 755)
- 813,0	ROBIE et. al. (1984: 26)
- 812,4	vorliegende Untersuchung

2. Adamin $Zn_2(AsO_4)(OH)$

Für die Löslichkeitsversuche wurde synthetisches Material verwendet (Adamin F 80).

Probencharakteristik

Da es sich um synthetisches Material handelt, wurde lediglich eine Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt: Es besteht eine gute Übereinstimmung mit der JCPDS-Datei 6-536.

Berechnung der Gibbs-Standardbildungsenergie (ΔG_f^0)

Zur Berechnung des Wertes für ΔG_f^0 von Adamin wurden drei Proben mit

einem Anfangs-pH von 1,96 verwendet. Alle drei Proben zeigten kongruentes Lösen.

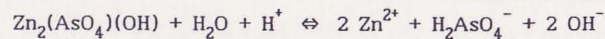
Nach Beendigung des Versuchs wurden die folgenden Werte gemessen:

Ansatz (1)	Ansatz (2)	Ansatz (3)
pH = 3,88	pH = 3,88	pH = 3,89
Eh = 406 mV	Eh = 395 mV	Eh = 394 mV
C _{Zn} = 644,1 mg/l	C _{Zn} = 652,8 mg/l	C _{Zn} = 644,1 mg/l
C _{As} = 365,2 mg/l	C _{As} = 368,6 mg/l	C _{As} = 368,5 mg/l
Mittelwerte		
	pH = 3,88	
	Eh = 398 mV	
	C _{Zn} = 647,0 mg/l	
	C _{As} = 367,4 mg/l	

Vorüberlegungen

Aus den Eh-pH-Diagrammen der Literatur ist zu entnehmen, daß für die vorliegenden pH- und Eh-Werte die folgenden Arsen-, bzw. Zinkionen dominieren: Zn²⁺, H₂AsO₄⁻.

Lösungsreaktion



Formulierung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{OH}^-]^2}{[\text{H}^+]} \quad (\text{eckige Klammern stehen für Aktivität})$$

$$\log K = 2 \log[\text{Zn}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2 \log[\text{OH}^-] - \log[\text{H}^+]$$

$$\log K = 2 \log[\text{Zn}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 2 \text{pOH} + \text{pH}$$

$$\log K = 2 \log[\text{Zn}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 2 (14 - \text{pH}) + \text{pH}$$

$$\log K = 2 \log[\text{Zn}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 28 + 3 \text{pH}$$

für pH den Gleichgewicht-pH-Wert (pH = 3,9) einsetzen:

$$\log K = 2 \log[\text{Zn}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 16,30$$

Formulierung der Gibbs-Standardreaktionsenergie (ΔG_f^0)

allgemein gilt: $\Delta G_r^0 = -5,708 \log K$ (Angabe in kJ/mol)

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktionsprodukte} - \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktanten}$$

für Adamin gilt:

$$\Delta G_r^0 = (2\Delta G_f^0 \text{ Zn}^{2+} + \Delta G_f^0 \text{ H}_2\text{AsO}_4^- + 2\Delta G_f^0 \text{ OH}^-) - (\Delta G_f^0 \text{ Adamin} + \Delta G_f^0 \text{ H}_2\text{O})$$

$$\Delta G_r^0 = -147,2 \times 2 - 757,5 - 157,3 \times 2 - \Delta G_f^0 \text{ Adamin} + 237,2$$

$$\Delta G_r^0 = -1129,30 \text{ kJ/mol} - \Delta G_f^0 \text{ Adamin}$$

Hinweis: verwendet man für den Wert von $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)$ - 748,5 kJ/mol statt - 757,5 kJ/mol, so ergibt sich für $\Delta G_r^0(\text{Adamin})$:

$$\Delta G_r^0 = -1120,3 \text{ kJ/mol} - \Delta G_f^0 \text{ Adamin}$$

Berechnung der Konzentrationen im Gleichgewicht

a) Zink: Der Zinkgehalt beträgt laut Analyse 647,0 mg/l $\equiv 10^{-2,00}$ mol/l.

Da das gesamte Zink in Form von Zn²⁺ vorliegt, repräsentiert der Gehalt von $10^{-2,00}$ mol/l die Gleichgewichtskonzentration von Zn²⁺.

b) Arsen: Unter den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen dominiert das H₂AsO₄⁻-Ion. Somit kann praktisch der gesamte As-Gehalt diesem Ion zugerechnet werden:

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{AsO}_4^-}{1 \text{ mol As}} = \frac{140,934 \text{ g}}{74,922 \text{ g}} = 1,881$$

$$C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = 1,881 \times 367,4 \text{ mg/l} = 691,079 \text{ mg/l} \equiv 10^{-2,31} \text{ mol/l}$$

Berechnung der Ionenstärke (I)

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad C_i \equiv \text{Konzentration des Ions } i \quad z_i^2 \equiv \text{Ladung des Ions } i$$

$$I = 1/2 (4C_{\text{Zn}^{2+}} + C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} + C_{\text{H}^+} + C_{\text{NO}_3^-})$$

$$I = 1/2 (4 \times 10^{-2,0} + 10^{-2,31} + 10^{-3,9} + 10^{-1,77})$$

$$I = 0,031$$

Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten (f_a)

Verwendet wurde die Güntelberg-Abschätzung (aus STUMM & MORGAN 1981: 135):

$$\log f_a = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$A \equiv 1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} (\epsilon: \text{Dielektrizitätskonstante}) A \approx 0,5 \text{ für } H_2O(25^\circ C)$$

$z \equiv$ Ladung des Ions

$I \equiv$ Ionenstärke

$$\text{für } Zn^{2+} \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \times 4 \frac{\sqrt{0,031}}{1 + \sqrt{0,031}} = -0,299 \Rightarrow f_a = 0,502$$

$$\text{für } H_2AsO_4^- \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \frac{0,176}{1,176} = -0,075 \Rightarrow f_a = 0,842$$

Berechnung der Aktivitäten (a_i)

$$a) a_{Zn^{2+}} = C_{Zn^{2+}} \times f_a = 10^{-2,0} \times 0,502 = 10^{-2,30}$$

$$b) a_{H_2AsO_4^-} = C_{H_2AsO_4^-} \times f_a = 10^{-2,31} \times 0,842 = 10^{-2,38}$$

Ausrechnung des Wertes für $\Delta G_f^0(\text{Adamin})$

$$\log K = 2 \log[Zn^{2+}] + \log[H_2AsO_4^-] - 16,3$$

$$\log K = -4,60 - 2,38 - 16,3 = -23,28$$

$$\Delta G_r^0 = -5,708 \times \log K = -5,708 \times -23,28 = 132,88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0(\text{Adamin}) = -1129,30 \text{ kJ/mol} - 132,88 \text{ kJ/mol} = -1262,2 \text{ kJ/mol}$$

Hinweis: wird mit $\Delta G_f^0(H_2AsO_4^-) = -748,5 \text{ kJ/mol}$ gerechnet, so ergibt sich für $\Delta G_f^0(\text{Adamin})$:

$$\Delta G_f^0(\text{Adamin}) = -1253,2 \text{ kJ/mol}$$

Literaturdaten zu $\Delta G_f^0(\text{Adamin})$

ΔG_f^0 (kJ/mol)	Autor
- 1312,1	S.A. WILLIAMS (1963)
- 1252,9	MAGALHÄES et.al. (1988)
- 1262,2	vorliegende Untersuchung (wenn $\Delta G_f^0 H_2AsO_4^- = -757,5 \text{ kJ/mol}$)
- 1253,2	vorliegende Untersuchung (wenn $\Delta G_f^0 H_2AsO_4^- = -748,5 \text{ kJ/mol}$)

3. Olivenit $Cu_2(AsO_4)(OH)$

Für die Löslichkeitsversuche wurde synthetisches Material verwendet (Olivenit F 77).

Probencharakteristik

Da es sich um synthetisches Material handelt, wurde lediglich eine Debye-Scherrer Aufnahme angefertigt: Die d-Werte zeigen gute Übereinstimmung mit der JCPDS-Karte 4-657.

Berechnung der Gibbs-Standardbildungsenergie (ΔG_f^0)

Zur Berechnung des Wertes für ΔG_f^0 von Olivenit wurden zwei Proben mit einem Anfangs-pH von 1,96 verwendet. Alle zwei Proben zeigten kongruentes Lösen.

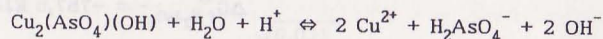
Nach Beendigung des Versuchs wurden die folgenden Werte gemessen:

Ansatz (1)	Ansatz (2)	Mittelwerte
pH = 2,96	pH = 2,97	pH = 2,97
Eh = 480 mV	Eh = 460 mV	Eh = 470 mV
C _{Cu} = 549,0 mg/l	C _{Cu} = 546,0 mg/l	C _{Cu} = 547,5 mg/l
C _{As} = 307,7 mg/l	C _{As} = 303,0 mg/l	C _{As} = 305,4 mg/l

Vorabüberlegungen

Bei den gegebenen pH- und Eh-Werten sind nach den betreffenden Diagrammen der Literatur die folgenden Kupfer-, bzw. Arsenionen dominant: Cu²⁺, H₂AsO₄⁻.

Lösungsreaktion



Formulierung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{OH}^-]^2}{[\text{H}^+]} \quad (\text{eckige Klammern} \equiv \text{Aktivität})$$

$$\log K = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + 2 \log[\text{OH}^-] - \log[\text{H}^+]$$

$$\log K = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 2 \text{pOH} + \text{pH}$$

$$\log K = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 2(14 - \text{pH}) + \text{pH}$$

$$\log K = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 28 + 3 \text{pH}$$

$$\log K = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 28 + 3(2,97)$$

$$\log K = 2 \log[\text{Cu}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 19,1$$

Formulierung der Gibbs-Standardreaktionsenergie (ΔG_f^0)

allgemein gilt: $\Delta G_r^0 = -5,708 \log K$ (Angabe in kJ/mol)

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktionsprodukte} - \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktanten}$$

für Olivenit gilt:

$$\Delta G_r^0 = (2\Delta G_f^0 \text{ Cu}^{2+} + \Delta G_f^0 \text{ H}_2\text{AsO}_4^- + 2\Delta G_f^0 \text{ OH}^-) - (\Delta G_f^0 \text{ Olivenit} + \Delta G_f^0 \text{ H}_2\text{O})$$

$$\Delta G_r^0 = 65,52 \times 2 - 757,5 - 157,3 \times 2 - \Delta G_f^0 \text{ Olivenit} + 237,14$$

$$\Delta G_r^0 = -\Delta G_f^0 \text{ Olivenit} - 703,92 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0 \text{ Olivenit} = -\Delta G_r^0 - 703,92 \text{ kJ/mol (wenn } \Delta G_f^0 \text{ H}_2\text{AsO}_4^- = -757,5 \text{ kJ/mol)}$$

$$\Delta G_f^0 \text{ Olivenit} = -\Delta G_r^0 - 694,92 \text{ kJ/mol (wenn } \Delta G_f^0 \text{ H}_2\text{AsO}_4^- = -748,5 \text{ kJ/mol)}$$

Berechnung der Konzentrationen im Gleichgewicht

a) Kupfer: Der Kupfergehalt beträgt laut Analyse 547,5 mg/l. Da das gesamte Kupfer bei den gegebenen pH-Werten als Cu²⁺ vorliegt, repräsentiert der Gehalt von 10^{-2,07} mol/l die Gleichgewichtskonzentration von Cu²⁺.

b) Arsen: Unter den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen dominiert das H₂AsO₄⁻-Ion. Somit kann praktisch der gesamte As-Gehalt diesem Ion zugerechnet werden:

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{AsO}_4^-}{1 \text{ mol As}} = \frac{140,934 \text{ g}}{74,922 \text{ g}} = 1,881$$

$$C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = 1,881 \times 305,4 \text{ mg/l} = 574,46 \text{ mg/l} \approx 10^{-2,39} \text{ mol/l}$$

Berechnung der Ionenstärke (I)

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad C_i \equiv \text{Konzentration des Ions } i \quad z_i^2 \equiv \text{Ladung des Ions } i$$

$$I = 1/2 (4C_{\text{Cu}^{2+}} + C_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} + C_{\text{H}^+} + C_{\text{NO}_3^-})$$

$$I = 1/2 (4 \times 10^{-2,07} + 10^{-2,39} + 10^{-2,97} + 10^{-1,77})$$

$$I = 0,028$$

Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten (f_a)

Verwendet wurde die Güntelberg-Abschätzung (aus STUMM & MORGAN 1981: 135):

$$\log f_a = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$A \equiv 1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ (ϵ : Dielektrizitätskonstante) $A \approx 0,5$ für $H_2O(25^\circ C)$

$z \equiv$ Ladung des Ions

$I \equiv$ Ionenstärke

$$\text{für } Cu^{2+} \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \times 4 \frac{\sqrt{0,028}}{1 + \sqrt{0,028}} = -0,287 \Rightarrow f_a = 0,517$$

$$\text{für } H_2AsO_4^- \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \times 0,1433 = -0,0717 \Rightarrow f_a = 0,848$$

Berechnung der Aktivitäten (a_i)

$$a) a_{Cu^{2+}} = C_{Cu^{2+}} \times f_a = 0,517 \times 10^{-2,07} = 10^{-2,36} \text{ mol/l}$$

$$b) a_{H_2AsO_4^-} = C_{H_2AsO_4^-} \times f_a = 0,848 \times 10^{-2,39} = 10^{-2,46} \text{ mol/l}$$

Ausrechnung des Wertes für ΔG_f^0 (Olivenit)

$$\log K = 2 \log[Cu^{2+}] + \log[H_2AsO_4^-] - 19,1$$

$$\log K = -2,36 \times 2 - 2,46 - 19,1 = -26,30$$

$$\Delta G_r^0 = -5,708 \times \log K = -5,708 \times -26,30 = 150,12 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0(\text{Olivenit}) = -703,92 \text{ kJ/mol} - 150,12 \text{ kJ/mol} = -854,04 \text{ kJ/mol}$$

Wird mit $\Delta G_f^0(H_2AsO_4^-) = -748,5 \text{ kJ/mol}$ gerechnet, so ergibt sich für ΔG_f^0 (Olivenit):

$$\Delta G_f^0(\text{Olivenit}) = -845,04 \text{ kJ/mol}$$

Literaturdaten zu ΔG_f^0 (Olivenit)

ΔG_f^0 (kJ/mol)	Autor
- 846,4	MAGALHÃES et.al. (1988)
- 854,04	vorliegende Untersuchung (wenn ΔG_f^0 von $H_2AsO_4^- = -757,5 \text{ kJ/mol}$)
- 845,04	vorliegende Untersuchung (wenn ΔG_f^0 von $H_2AsO_4^- = -748,5 \text{ kJ/mol}$)

4. Mimetesit $Pb_5(AsO_4)_3Cl$

Für die Löslichkeitsversuche wurde gelb gefärbter derb ausgebildeter Mimetesit von Tsumeb verwandt.

Probencharakteristik

a) Röntgenographische Überprüfung mittels Debye-Scherrer Verfahren: Die d-Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten der JCPDS-Kartei 19-683 (synth. Mimetesit).

b) Qualitative Überprüfung des Chemismus mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Analysatorkristalle: LiF und PET): Es wurde die Anwesenheit von Calcium festgestellt. Daraufhin wurde mittels Flammen-AAAS ein Ca-Gehalt von 0,25 Gew.% bestimmt. Dieser geringe Ca-Gehalt wurde bei den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt.

c) Die Dichte wurde zu $7,1 \text{ g/cm}^3$ bestimmt (Mittel aus 3 Wägungen).

Berechnung der Gibbs-Standardbildungsenergie (ΔG_f^0)

Zur Berechnung des Wertes für ΔG_f^0 von Mimetesit wurden zwei Proben mit einem Anfangs-pH von 1,96 verwendet. Alle zwei Proben zeigten kongruentes Lösen.

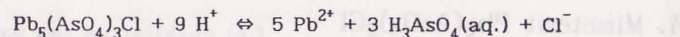
Nach Beendigung des Versuchs wurden die folgenden Werte gemessen:

Ansatz (1)	Ansatz (2)	Mittelwerte
pH = 1,81	pH = 1,80	pH = 1,81
Eh = 590 mV	Eh = 595 mV	Eh = 593 mV
C _{Pb} = 122,7 mg/l	C _{Pb} = 121,2 mg/l	C _{Pb} = 122,0 mg/l
C _{As} = 26,6 mg/l	C _{As} = 26,3 mg/l	C _{As} = 26,5 mg/l

Vorüberlegungen

Bei den gegebenen pH- und Eh-Werten sind nach den betreffenden Diagrammen der Literatur die folgenden Ionen dominant: Cl^- , Pb^{2+} , $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$

Lösungsreaktion



Formulierung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]^5 [\text{H}_3\text{AsO}_4]^3 [\text{Cl}^-]}{[\text{H}^+]^9} \quad (\text{eckige Klammern} \equiv \text{Aktivitäten})$$

$$\log K = 5 \log[\text{Pb}^{2+}] + 3 \log[\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq.})] + \log[\text{Cl}^-] - 9 \log[\text{H}^+]$$

$$\log K = 5 \log[\text{Pb}^{2+}] + 3 \log[\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq.})] + \log[\text{Cl}^-] + 9 \text{pH}$$

$$\log K = 5 \log[\text{Pb}^{2+}] + 3 \log[\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq.})] + \log[\text{Cl}^-] + 16,29$$

Formulierung der Gibbs-Standardreaktionsenergie (ΔG_r^0)

allgemein gilt: $\Delta G_f^0 = -5,708 \log K$ (Angabe in kJ/mol)

$$\Delta G_f^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktionsprodukte} - \sum \Delta G_f^0 \text{ Reaktanten}$$

für Mimetesit gilt:

$$\Delta G_r^0 = (5 \Delta G_f^0 \text{ Pb}^{2+} + 3 \Delta G_f^0 \text{ H}_3\text{AsO}_4 + \Delta G_f^0 \text{ Cl}^-) - (\Delta G_f^0 \text{ Mimetesit})$$

$$\Delta G_r^0 = -24,4 \times 5 - 770,0 \times 3 - 131,3 - \Delta G_f^0 \text{ Mimetesit}$$

$$\Delta G_r^0 = -2563,3 \text{ kJ/mol} - \Delta G_f^0 \text{ Mimetesit} \quad (\text{wenn } \Delta G_f^0 \text{ H}_3\text{AsO}_4(\text{aq.}) = -770,0 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G_f^0 = -2551,3 \text{ kJ/mol} - \Delta G_f^0 \text{ Mimetesit} \quad (\text{wenn } \Delta G_f^0 \text{ H}_3\text{AsO}_4(\text{aq.}) = -766,0 \text{ kJ/mol})$$

Berechnung der Konzentrationen im Gleichgewicht

a) Blei: Der Bleigehalt beträgt laut Analyse 122,0 mg/l. Da das gesamte Blei bei den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen als Pb^{2+} vorliegt, repräsentiert der Gehalt von $10^{-3,23}$ mol/l die Konzentration von Pb^{2+} im Gleichgewicht.

b) Arsen: Unter den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen dominiert das $\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{aq.})$. Somit kann praktisch der gesamte As-Gehalt diesem Ion zugerechnet werden:

$$\frac{1 \text{ mol H}_3\text{AsO}_4(\text{aq.})}{1 \text{ mol As}} = \frac{141,941 \text{ g}}{74,922 \text{ g}} = 1,895$$

$$C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 1,895 \times 26,5 \text{ mg/l} = 50,205 \text{ mg/l} \equiv 10^{-3,45} \text{ mol/l}$$

c) Chlorid: Unter den gegebenen Gleichgewichtsbedingungen dominiert das Cl^- -Ion. Somit kann der Chloridgehalt wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\text{Pb}}{\text{Cl}} = 29,22 \text{ (im Mimetesit)} \Rightarrow \text{Gehalt an } \text{Cl}^- = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}}{29,22}$$

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{122,0 \text{ mg/l}}{29,22} = 4,18 \text{ mg/l} \equiv 10^{-3,93} \text{ mol/l}$$

Berechnung der Ionenstärke (I)

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2 \quad C_i \equiv \text{Konzentration des Ions } i \quad z^2 \equiv \text{Ladung des Ions } i$$

$$I = 1/2 (4C_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{H}^+} + C_{\text{NO}^-})$$

$$I = 1/2 (4 \times 10^{-3,93} + 10^{-3,23} + 10^{-1,81} + 10^{-1,77})$$

$$I = 0,017$$

Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten (f_a)

Verwendet wurde die Güntelberg-Abschätzung (aus STUMM & MORGAN 1981: 135):

$$\log f_a = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$A \equiv 1,82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \quad (\epsilon: \text{Dielektrizitätskonstante}) \quad A \approx 0,5 \text{ für } \text{H}_2\text{O}(25^\circ\text{C})$$

$$z \equiv \text{Ladung des Ions}$$

$$I \equiv \text{Ionenstärke}$$

$$\text{für } \text{Pb}^{2+} \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \times 4 \frac{\sqrt{0,017}}{1 + \sqrt{0,017}} = -2 \times 0,115 = -0,231$$

$$f_a(\text{Pb}^{2+}) = 0,588$$

$$\text{für } \text{H}_3\text{AsO}_4\text{aq. gilt: } C \equiv a \Rightarrow f_a(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 1$$

$$\text{für } \text{Cl}^- \text{ gilt: } \log f_a = -0,5 \times 0,115 = -0,058 \Rightarrow f_a(\text{Cl}^-) = 0,876$$

Berechnung der Aktivitäten (a_i)

$$a) a_{\text{Pb}^{2+}} = C_{\text{Pb}^{2+}} \times f_a = 10^{-3,23} \times 0,588 = 10^{-3,46}$$

$$b) a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 10^{-3,45}$$

$$c) a_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} \times f_a = 10^{-3,93} \times 0,876 = 10^{-3,99}$$

Ausrechnung des Wertes für $\Delta G_f^0(\text{Mimetesit})$

$$\log K = 5 \log[\text{Pb}^{2+}] + 3 \log[\text{H}_3\text{AsO}_4\text{aq.}] + \log[\text{Cl}^-] + 16,29$$

$$\log K = -3,46 \times 5 - 3,45 \times 3 - 3,99 + 16,29$$

$$\log K = -15,35$$

$$\Delta G_r^0 = -5,708 \times \log K = -5,708 \times -15,35 = 87,62 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^0 = -2563,3 \text{ kJ/mol} - \Delta G_f^0(\text{Mimetesit})$$

$$\Delta G_f^0(\text{Mimetesit}) = -2563,3 \text{ kJ/mol} - 87,62 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0(\text{Mimetesit}) = -2650,9 \text{ kJ/mol (wenn } \Delta G_f^0(\text{H}_3\text{AsO}_4\text{aq.}) = -770,0 \text{ kJ/mol)}$$

$$\Delta G_f^0(\text{Mimetesit}) = -2638,9 \text{ kJ/mol (wenn } \Delta G_f^0(\text{H}_3\text{AsO}_4\text{aq.}) = -766,0 \text{ kJ/mol)}$$

Literaturdaten zu $\Delta G_f^0(\text{Mimetesit})$

ΔG_f^0 (kJ/mol)	Autor
- 2674,3	INEGBENEBO et.al. (1989)
- 2650,9	vorliegende Untersuchung (wenn $\Delta G_f^0 \text{H}_3\text{AsO}_4^0 = -770,0 \text{ kJ/mol}$)
- 2638,9	vorliegende Untersuchung (wenn $\Delta G_f^0 \text{H}_3\text{AsO}_4^0 = -766,0 \text{ kJ/mol}$)