



Doctoral Thesis

Heterogene Nukleierung und Kristallwachstum von CaCO₃(Calcit) in natürlichen Gewässern

Author(s):

Kunz, Bruno

Publication Date:

1983

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000302081> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7355

HETEROGENE NUKLEIERUNG UND KRISTALLWACHSTUM
VON CaCO_3 (CALCIT) IN NATUERLICHEN GEWAESSERN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENDESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Bruno Kunz

Dipl. biochem. UNI

geboren am 27. Mai 1952

von Wald (ZH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Werner Stumm, Referent

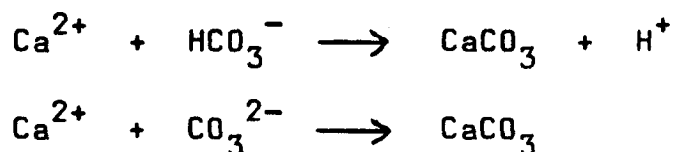
Prof. Dr. Walter Schneider, Korreferent

1983

Kapitel 6: Zusammenfassung

Die heterogene Nukleierung und das Kristallwachstum von CaCO_3 (Calcit) wurde im pH-Bereich 7.5 bis 8.5 und im Uebersättigungsbereich (IAP/K_{s0}) 20 bis 50 untersucht. Als heterogene Oberflächen dienten $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Algen und Cellulose. Die Nukleierungsrate hängt von der Art und Menge der heterogenen Oberfläche, der Uebersättigung und vom pH ab. Die heterogenen Oberflächen sind fähig, die Calcitnukleierung zu katalysieren.

Die Kinetik des Calcitwachstums ist oberflächenkontrolliert. Sie kann durch die zwei parallel ablaufenden, pH-abhängigen Reaktionsmechanismen



beschrieben werden. Je nach Bedingung kann morphologisch zwischen mononuklearem und polynuklearem Wachstum unterschieden werden.

Im natürlichen System findet die Calcitentstehung im Vergleich zu den zeitlichen Aenderungen von Uebersättigung, pH und Temperatur und zu der Entwicklungszeit einer Algenblüte relativ rasch statt; für einen Kristall von $15 \mu\text{m}$ Grösse braucht es ca. 1 bis 1.5 Tage. Dies hat zur Folge, dass das Kristallwachstum von Calcit auf Veränderungen der chemischen Parameter in einem natürlichen Gewässer ohne Verzögerung reagieren kann, sofern keine inhibierende Wirkung durch gewisse Wasserinhaltsstoffe eintritt.

Im Epilimnion ist das Wachstum von Algen und die Calcit-entstehung in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis miteinander verknüpft. Da das CaCO_3 nicht interner Bestandteil von Algen ist, kann diese Verknüpfung dahin interpretiert werden, dass Algen als heterogene Nukleierungskatalysatoren für das Calcitwachstum dienen. Das wird noch durch Kieselalgen, welche mit Calcit umwachsen sind, und durch die Grössenabhängigkeit der Calcitkristalle von der Uebersättigung bestätigt.

Es scheint daher, dass die Calcitbildung in einem See primär nicht auf eine Temperaturerhöhung im Epilimnion zurückzuführen ist, sondern dass die Algen mittels Photosynthese sehr grosse Uebersättigungen in Bezug auf CaCO_3 in ihrer Mikroumgebung produzieren und zugleich die Calcitbildung katalysieren.

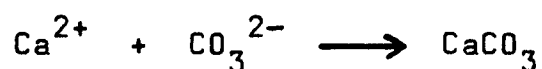
Neben den Parametern Temperatur, Anwesenheit von heterogenen Oberflächen und Uebersättigung ist auch die Phosphatkonzentration im Epilimnion ein entscheidender Faktor für die CaCO_3 -Bildung; sie muss $< 1 \mu\text{M}$ sein, damit die Calcitnukleierung ohne grosse Verzögerung stattfinden kann.

ABSTRACT

The heterogeneous nucleation and crystal growth of CaCO_3 (calcite) was investigated in the pH-range 7.5 - 8.5 and with 20 - 50-fold oversaturation (IAP/K_{so}). $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, algae and cellulose were chosen as heterogeneous surfaces.

The rate of nucleation depends on the kind and quantity of the heterogeneous surface, the oversaturation and the pH. The heterogeneous surfaces are able to catalyse the nucleation of calcite.

The kinetics of growth is a surface-controlled process and may be described with the two pH-depended reactions



The morphology (mononuclear or polynuclear growth) is a function of the conditions at the beginning of an experiment.

In a natural system the formation of calcite is relatively fast in comparison to the temporal changes of the oversaturation, pH and temperature and the time, that is needed for an algae-bloom; for a crystal of 15 μm it takes about 1 to 1.5 days. Thus, the crystal growth of calcite is able to respond quickly to changes of the chemical parameters in a natural water, if no inhibitors are present.

In the epilimnion the growth of algae and the formation of calcite are linked together in a well-defined stoichiometry. Because CaCO_3 is not an internal component

of the biomass, algae are heterogeneous catalysts for the nucleation of calcite. This is confirmed by the dependence of the crystal size on the oversaturation and by diatoms that are grown together with calcite.

It seems, that primarily the formation of calcite is not referred to an increase in temperature, but the algae produce a very high oversaturation in their micro-environment with respect to CaCO_3 and catalyse the nucleation of calcite.

The phosphate concentration in the epilimnion is an important factor. At concentrations of phosphate $> 1 \mu\text{M}$ the onset of inhibition is observed.