

**Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Institut für Planetenforschung**

Flüssiges unterkühltes Grenzflächenwasser in der Marsoberfläche

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Andreas Lorek

Berlin, den 21.05.2008

Danksagung

Für gewöhnlich beruht eine Dissertation nicht nur auf den Leistungen des Autors. Aus diesem Grund möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen und diese Arbeit ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. rer. nat. habil. Diedrich Möhlmann vom *Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.* für die immer gewährte Unterstützung, die vielen Anregungen und die konstruktive Kritik. Weiter möchte ich mich bedanken bei meinem Kollegen Alexander Koncz für aufmunternde Worte und die Unterstützung bei den Messungen, bei Dr. Roland Wernecke und Volker Schwanke von der Firma *Dr. Wernecke & Partner* für die Beratung und die Zusammenarbeit beim Aufbau des Feuchtemesslabors und bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen *Chemische Sensorik*, *Sol-Gel-Technik* und *Poröse Referenzmaterialien* der *Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung* für die Beratung und die dort durchgeführten bodenanalytischen Messungen.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie bedanken, meiner Lebensgefährtin Christina Seidel, die mir mit viel Aufwand und Liebe die Zeit und den Rückhalt gab, diese Arbeit zu schreiben und meinen beiden Söhnen Moritz und Jakob, die in den letzten Monaten vieles ohne ihren Vater unternehmen mussten.

Inhaltsverzeichnis

I	Abbildungsverzeichnis.....	V
II	Tabellenverzeichnis	VII
III	Diagrammverzeichnis	VIII
IV	Abkürzungen.....	XI
V	Symbole und Abkürzungen	XII
1.	Motivation und erreichter Progress.....	1
2.	Einleitung.....	3
2.1	Die Marsatmosphäre	3
2.2	Der Marsboden	5
2.3	Physikalische Prozesse	6
2.4	Chemische Prozesse.....	7
2.5	Mögliche biologische Prozesse.....	8
2.6	Begriffe und Definitionen der atmosphärische Feuchte und der Bodenfeuchte.....	9
2.6.1	Atmosphärische Feuchte.....	9
2.6.1.1	<i>Der Sättigungsdampfdruck</i>	10
2.6.1.2	<i>Wasseraktivität und relative Feuchte</i>	12
2.6.1.3	<i>Die Frostpunktemperatur</i>	13
2.6.2	Bodenfeuchte	14
2.6.3	Zusammenhang zwischen atmosphärischer Feuchte und Bodenfeuchte.....	14
3.	Grenzflächenwasser	15
3.1	Adsorbatwasser im Boden	16
3.2	Das Schichten-Modell für Grenzflächenwasser	19
3.2.1	Gefrierpunktniedrigung im Schichten-Modell	24
3.2.2	Gleichgewichtswassergehalt des oberen Marsbodens	27
3.2.2.1	<i>EMC / ERH- Beziehungen</i>	27
3.2.2.2	<i>EMC des oberen Marsbodens</i>	27
4.	Dielektrische Eigenschaften von Wasser, Eis und Wasser-Feststoff-Gemischen	28
4.1	Dielektrikum im elektrischen Wechselfeld.....	29
4.2	Dielektrische Eigenschaften von freiem Wasser	30
4.3	Dielektrische Eigenschaften von Eis	33
4.4	Dielektrische Eigenschaften des Wassers unter Einfluss des Salzgehaltes	35
4.5	Dielektrische Eigenschaften des Bodens	37
4.5.1	Birchak-Mischungsregel für Böden.....	39
4.5.2	Einfluss der Bodendichte auf die DK des Bodens.....	40
4.5.3	Einfluss der Temperatur auf die DK des Bodens	41
5.	Messung der Bodenfeuchte an marsrelevanten Böden	42
5.1	Verwendete Böden.....	43
5.1.1	Bentonit.....	43
5.1.2	JSC MARS 1.....	46
5.2	Bodenfeuchtemessungen mit dem Plattenkondensator-Messsystem.....	48
5.2.1	Gleichungen für Messungen mit dem Plattenkondensator	49
5.2.2	Aufbau und Messdaten des Plattenkondensators.....	51
5.2.3	Das Kondensator-Messsystem für Bodenfeuchtemessungen	54
5.2.4	Probennahme und Probenbehandlung	54
5.2.4.1	<i>Bentonit</i>	55
5.2.4.2	<i>JSC Mars 1</i>	55

5.2.5	Messung der Bodenfeuchte unter Normalbedingungen.....	56
5.2.5.1	<i>Zielstellung</i>	56
5.2.5.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	56
5.2.5.3	<i>Dielektrische Eigenschaften des Bentonits in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte</i>	56
5.2.5.4	<i>Dielektrische Eigenschaften des JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte</i>	59
5.2.5.5	<i>Kennlinienvergleich von Bentonit mit JSC Mars 1</i>	61
5.2.6	Messung der Bodenfeuchte im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C	62
5.2.6.1	<i>Zielstellung</i>	62
5.2.6.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	62
5.2.6.3	<i>Dielektrisches Verhalten von Bentonit und JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C unter Normaldruck</i>	62
5.2.7	EMC / ERH-Beziehungen von Bentonit und JSC Mars 1	65
5.2.7.1	<i>Zielstellung</i>	65
5.2.7.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	65
5.2.7.3	<i>EMC / ERH-Verhalten von Bentonit und JSC Mars 1</i>	65
5.2.8	Wassergehalt des JSC Mars 1 im Temperaturtagesgang von 5 °C bis -70 °C.....	67
5.2.8.1	<i>Zielstellung</i>	67
5.2.8.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	67
5.2.8.3	<i>Ergebnis der Wassergehaltsbestimmung für JSC Mars 1</i>	68
5.3	Bodenfeuchtemessungen mit dem TDR-Messsystem	69
5.3.1	Die Time Domain Reflectometry (TDR).....	69
5.3.2	TDR-Messaufbau.....	70
5.3.3	Messung der Bodenfeuchte unter Normalbedingungen.....	71
5.3.3.1	<i>Zielstellung</i>	71
5.3.3.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	71
5.3.3.3	<i>Messergebnisse von Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte</i>	72
5.3.4	Messung der Bodenfeuchte im Temperaturbereich 25 °C bis -75 °C	74
5.3.4.1	<i>Zielstellung</i>	74
5.3.4.2	<i>Versuchsdurchführung</i>	74
5.3.4.3	<i>Messergebnisse für Bentonit und JSC Mars 1</i>	74
6.	Diskussion der Messergebnisse	76
6.1	DK des trockenen Bodens von Bentonit und JSC Mars 1 bei 25 °C.....	77
6.1.1	DK des trockenen Bentonits	78
6.1.2	DK des trockenen JSC Mars 1	79
6.1.3	Vergleich der DK-Werte für trockenen Bentonit und JSC Mars 1.....	80
6.2	DK des gebundenen Wassers an Bentonit und JSC Mars 1 bei 25 °C	80
6.3	DK des gebundenen Wassers von Bentonit und JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C	82
6.3.1	DK des gebundenen Wassers für Bentonit	82
6.3.2	DK des gebundenen Wassers für JSC Mars 1	83
6.4	Eisbildung in Bentonit und JSC Mars 1.....	84
6.4.1	Eisbildung in Bentonit	84
6.4.2	Eisbildung in JSC Mars 1	88

6.5	Vergleich der Ergebnisse mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser ...	88
6.5.1	Hamaker-Konstante von Bentonit und JSC Mars 1 bei 25 °C.....	88
6.5.2	Flüssigwassergehalt von Bentonit und JSC Mars 1 unter 0 °C im Schichten-Modell.....	90
6.5.3	EMC / ERH-Beziehungen im Schichten-Modell für Bentonit und JSC Mars 1.....	92
7.	Zusammenfassung	93
7.1	Kondensator-Messsystem	94
7.2	TDR-Messsystem.....	95
7.3	Marsbezogene Schlussfolgerungen.....	95
7.4	Ergebniszusammenstellung	96
8.	Ausblick.....	97
8.1	Messsysteme	97
8.2	Experimente	97
8.3	Anforderungen an die Weiterentwicklung des Schichten-Modells für Grenzflächenwasser	98
9.	Quellenverzeichnis.....	99
Anhang	105
A.1	Feuchtemesslabor, verwendete Software, Sensoren und Geräte	105
A.2	Physisorption und Chemisorption.....	108
A.3	Intermolekulare Wechselwirkungen des Wassers bei Adsorptionsvorgängen im Boden.....	109
A.4	Kapillarwasser	111
A.5	Gibbs-Thomson-Effekt	112
A.6	Temperaturpotenzgesetz (Thermodynamik des Vorschmelzens).....	114
A.7	Formen des Haftwassers	116
A.8	Van der Waals-Kräfte im Schichten-Modell	117
A.9	Polarisationsarten.....	118
A.10	Birchak-Mischungsregel.....	121
A.11	Datenblatt Edasil-Pulver (Firma Agrimont)	123
A.12	Diagramme.....	124
A.13	Elektrische Leitfähigkeit poröser Materialien	134

I **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 2.1-1: Verteilung des Wasserdampfes in der Marsatmosphäre in herausregbaren Mikrometern (μm) [Smith, 2004].....	4
Abbildung 2.1-2: Morgennebel im Valles Marineris ESA / DLR / FU Berlin, G. Neukum (Breite $-14,17^\circ$, Länge $57,2^\circ\text{W}$; am 25.05.2004 um 9:29 Ortszeit).....	4
Abbildung 2.1-3: Raureif auf der Marsoberfläche Viking 2 bei 47.97°N und 225.74°W (Foto NASA 18 Mai 1979).....	4
Abbildung 2.2-1: Wasserverteilung auf dem Mars in den oberen Dezimetern; Daten vom Neutronen- Spektrometer auf Mars Odyssey [Feldman et. al, 2003].....	5
Abbildung 2.3-1: Neue Sedimentablagerungen in Hangrinnen innerhalb von 4 Jahren— aufgenommen durch Mars Orbital Camera (MOC) auf Mars Global Surveyor (MGS) [Kerr, 2006].....	6
Abbildung 2.3-2: Bewegung an einem dunklen Hangabschnitt 68S 1E in hohen Breiten (innerhalb von 3 Wochen), auf drei HiRISE Bildern (oben) mit darübergelegter Fließfront (oben rechts) und durchschnittlicher jährlicher Temperaturkurve (unten) des Kraters [Kereszturi et al., 2008].....	7
Abbildung 2.4-1: Freisetzung von Kohlendioxid infolge der Oxidation von Isopropanol durch mit der Foto-Fenton-Reaktion erzeugte OH-Radikale [Möhlmann, 2004].....	8
Abbildung. 2.5-1: Wachstumskurven des ^{14}C -Anteiles in sibirischen Permafrostbakterienkulturen [Rivkina et al., 2000].....	8
Abbildung 2.5-2: Zuordnung der „Endaktivität“ und des Wassergehaltes in % sowie der daraus resultierenden Dicke des Filmwassers in nm in Abhängigkeit von der Temperatur des jeweiligen „stationären Endzustandes“ in Abb. 2.3-1 [Rivkina et al., 2000].	9
Abbildung 2.6.1.1-1: Phasendiagramm für Wasser - Sättigungsdampfdruckkurve (rote Linie) – Sublimationskurve (blaue Linie) [Wernecke, 2003].....	11
Abbildung 3-1: Freies Wasser kann auf der Marsoberfläche aufgrund der dortigen Umweltbedingungen nur in einem engen Druck- und Temperaturbereich für kurze Zeit stabil sein (blau schattierter Bereich) [Möhlmann et al., 2003].	15
Abbildung 3.1-1: Wassermoleküle an einer Oberfläche (vereinfachte Darstellung der ersten und zweiten Monolage Wasser) angelehnt an [Möhlmann, 2006].....	17
Abbildung 3.1-2: Haftwasser an Bodenpartikeln.....	18
Abbildung 3.1-3: Wasserspannung des Adsorptions- bzw. Grenzflächenwassers an den Boden in Abhängigkeit von der Dicke des Wasserfilms (angelehnt an [Kemper; Rollins, 1966]).....	18
Abbildung 3.2-1: Schichtmodell [Möhlmann_1, 2008].....	20
Abbildung 4.1-1: Relaxationsbereiche von feuchten Stoffen [Kupfer, 1997] nach [Hasted, 1973].....	29
Abbildung 4.1-2: Spektrale Verteilung von Polarisierungseffekten [Kupfer, 1997].....	29
Abbildung 4.4-1.: a) Realteil und b) Imaginärteil der komplexen DK von reinem Wasser und Seewasser in Abhängigkeit von der Frequenz bei Temperaturen von 0°C und 20°C . Die Salinität von Seewasser ist $S=32,54\%$ [Ulaby et. al., 1986].....	36

Abbildung 4.5-1: $\epsilon_B - \theta_v$ -Beziehung [Topp et al.; 1980].....	39
Abbildung 4.5.1-1: Vereinfachtes Bodenmodell [Hübner, 1999].....	40
Abbildung 4.5.2-1: Abweichung der TDR- Wassergehalte von gravimetrischen Vergleichsmessungen bei 13% und 16% volumetrischen Wassergehaltes eines Podsols [Stacheder, 1996].....	41
Abbildung 4.5.3-1: Temperaturprofil der verschiedenen Sand-Bentonit-Mischungen bei einem konstanten volumetrischen Wassergehalt (θ_v) von 30 %.	41
Abbildung 4.5.3-2: Temperaturprofil der reinen Bentonitproben mit unterschiedlichen Wassergehalten (θ_v).....	41
Abbildung 5.1.1-1: Montmorillonit-Kristall [Agrimont].....	44
Abbildung 5.2.1-1: Prinzipskizze Kondensator mit Dielektrikum.....	49
Abbildung 5.2.1-2: Prinzipskizze Kondensator mit definiertem Luftspalt über dem Material.....	49
Abbildung 5.2.1-3: Prinzipskizze Kondensator mit definiertem Luftspalt über dem Material und Wassersorption.....	51
Abbildung 5.2.2-1: Prinzipskizze Kondensator mit Schutzring.....	51
Abbildung 5.2.2-2: verwendeter Stoffmesskondensator mit Schutzringelektrode in 3D...	52
Abbildung 5.2.2-3: Querschnitt durch den Kondensator.....	52
Abbildung 5.2.2-4: Kabelverbindungsdiagramm.....	52
Abbildung 5.2.3-1: Kondensator-Messsystem.....	54
Abbildung 5.3.1-1: (a) Skizze eines TDR–Aufbaus für Wassergehaltsmessung im Boden b) ideale TDR -Kurve [Stacheder, 1996], c) dimensionslose elektrische Feldverteilung einer 2 –Stabsonde (Schnitt senkrecht zu den Stäben [Zegelin et al., 1989]).....	70
Abbildung 5.3.2-1: Skizze des TDR- Messaufbaus.....	71
Abbildung A.1-1: Aufbau Feuchtemesslabor.....	105
Abbildung A.2-1: Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Energie E des Systems beim Nähern eines Teilchens des Adsorbens [Hauffe; Morrison, 1974].....	108
Abbildung. A.2-2: Schematische Darstellung der Chemiosorption [Hauffe; Morrison, 1974].....	108
Abbildung A.3-1: Die Struktur a) eines einzelnen Wassermoleküls und b) eines über eine Wasserstoffbrücke verbundenen Dimers. c) Ringförmiger Wassercluster und d) tetraedrische Struktur eines von vier Nachbarn umgebenen Zentralmoleküls [Ludwig; Paschek, 2005].....	110
Abbildung A.3-2: Hydrathülle um Na^+ -Ion [Schmitz, 2006].....	110
Abbildung A.4-1: Steighöhe des Wassers in einem engen Rohr.....	111
Abbildung A.4-2: Sorptionsisothermen poröser Stoffe [Klopfer, 1974].....	112
Abbildung A.8-1: Skizze für die Kalkulation der Interaktion eines Moleküls mit einer Wand ($D=d$) [Lang, 2006].....	117
Abbildung A.9-1: Polarisierungseffekte [Kupfer, 1997].....	118
Abbildung A.9-2: Dipol.....	119

Abbildung A.10-1: Grenzfälle des Parameters $k=\varepsilon_B$ für Serien- und Parallelschaltung der Bodenbestandteile [Hübner, 1999].....	122
Abbildung A.10-2: Laufzeitmodell [Hübner, 1999].....	122

II Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1-1: Daten der Marsatmosphäre [NSSDC].....	3
Tabelle 3-1: Die wichtigsten Kenngrößen für das physikalische Verhalten des Wassers in den 3 Aggregat-zuständen [Hauffe; Morrison, 1974], [Isbu], [Römp-Online].....	16
Tabelle 3.2-1: Minimal- und Maximalwerte der Hamaker- Konstante H_{131} für unterschiedliche Materialien in wässriger Umgebung [Visser, 1972].....	23
Tabelle 5.1.1-1: Auszug aus dem Datenblatt der Firma Agrimont [Abs. A.11].....	44
Tabelle 5.1.1-2: Bodenparameter für Bentonit (BAM).....	45
Tabelle 5.1.2-1.: Chemische Zusammensetzung JSC Mars 1 sowie Vergleichsdaten von Viking 1 und Pathfinder.....	46
Tabelle 5.1.2-2: Eigenschaften von JSC Mars 1 und Vergleichsdaten zum Mars [Allen et al., 1998].....	47
Tabelle 5.1.2-3: Dichte, Oberfläche und Porengröße der JSC Mars 1- Fraktionen (BAM).....	47
Tabelle 5.3.3.2-1: Probenwerte von Bentonit und JSC Mars 1 (GW- gravimetrischer Wassergehalt).....	72
Tabelle 6.1.1-1: komplexe DK-Werte (ε_{TB}) für trockenen Bentonit.....	78
Tabelle 6.1.2-1: komplexe DK-Werte (ε_{TB}) für trockenen Bentonit.....	79
Tabelle 6.1.3-1: ε_{TB} -Werte für Bentonit und JSC Mars 1.....	80
Tabelle 6.4.1-1: Eisgehalt Bentonit für 7,2 Monolagen Wasser.....	86
Tabelle A.1-1: im Feuchtemesslabor einstellbare Größen zur Simulation der Marsatmosphäre	105

III Diagrammverzeichnis

Diagramm 2.6.1.2-1: Oberflächen-Temperaturverlauf (im Tagesgang) - Mars (etwa Viking 2 Landeplatz) 135 E und 47,5 N Utopia Planitia (Daten: The European Martian Climate Database "Season Ls 90_120 (Sommer)") und die erwartete relative Feuchte für einen Sättigungsdampfdruck von 0,102 Pa bei 197K [Ryan; Sharman, 1981].....	12
Diagramm 3.1-1: Desorptionsisothermen von Montmorillonit bei -16 °C, 2 °C, 20 °C und 30 °C [Jänchen et al., 2008].....	19
Diagramm 3.2-1: Dicke der Wasserschicht nach dem Schichten -Modell für verschiedene Hamaker -Konstanten nach Gleichung [Gl. 3.2-6] bei einer konstanten, auf dem Mars angenommenen, atmosphärischen Feuchte von 197 K T_f [Ryan; Sharman, 1981].....	22
Diagramm 3.2.1-1: Dicke der flüssigen Wasserschicht nach dem Schichten -Modell für verschiedene Hamaker -Konstanten nach Gleichung 3.2.1-2.....	25
Diagramm 3.2.1-2: grüne Linie --- auf dem Mars erwarteter r.F.-Verlauf ($T_f=197$ K) (Mittags 0 °C und Nachts -76 °C) ; rote Linie --- [Gl. 3.2.1-4] zeigt den r.F.-Verlauf bei dem das Gefrieren des adsorbierten Wassers in Abhängigkeit von der Gefrierpunktserniedrigung T_s einsetzen würde.....	26
Diagramm 3.2.2.2-1: flüssiger Gleichgewichtswassergehalt (EMC) für verschiedenen Hamaker- Konstanten (H) für marsbezogene relative Feuchten von 0,0167% bei 0°C und 432% bei -70,3°C (Frostpunkt $T_f = 197$ K [Ryan; Sharman, 1981]) und einer spezifischen Oberfläche von $1 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ nach Gleichung 3.2.2.1-2	28
Diagramm 4.2-1: Frequenzabhängigkeit der komplexen DK von Wasser bei 25°C basierend auf Gl. 4.2-2 und 4.2-3	31
Diagramm 4.2-2: Temperaturabhängigkeit der statischen DK und der Relaxationsfrequenz nach Gleichung 4.2-5 und 4.2-7.....	33
Diagramm 4.3-1: DK und Relaxationsspektren von Wasser und Eis bei 0°C basierend auf Gl. 4.2-2 und 4.2-3 für Wasser und Gl. 4.3-2 und 4.3-3 für Eis.....	34
Diagramm 4.3-2: Temperaturabhängigkeit der statischen DK und der Relaxationsfrequenz von Eis nach Gleichung 4.3-4 und 4.3-5	35
Diagramm 5.1.1-1: Sorptionsisotherme von Bentonit bei 25°C (BAM).....	45
Diagramm 5.1.2-1: Sorptionsisotherme von JSC Mars 1 bei 25°C --- Fraktion 32 μm – 63 μm (BAM)	48
Diagramm 5.2.5.3-1: Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (I) nach Gleichung 5.2.1-9	57
Diagramm 5.2.5.3-2: Imaginärteil ϵ''_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (I) nach Gleichung 5.2.1-10	57
Diagramm 5.2.5.3-3: Kennlinie für den Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits für die Frequenz 350 kHz.....	58

Diagramm 5.2.5.4-1: Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-9	59
Diagramm 5.2.5.4-2: Imaginärteil ϵ''_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-10	60
Diagramm 5.2.5.4-3: Kennlinie für den Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 für die Frequenz 350 kHz	61
Diagramm 5.2.6.3-1: Abhängigkeit des Realteils der relativen DK ϵ'_B (angepasst) des Bentonits bei 350 kHz für 3,3; 5,5; und 7,2 Monolagen Wasser (l) im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C	63
Diagramm 5.2.6.3-2: Abhängigkeit des Realteils der relativen DK ϵ'_B des JSC Mars 1 bei 350 kHz für 1,6; 2; und 2,3 Monolagen Wasser (l) im Temperaturbereich 25°C bis -70°C	64
Diagramm 5.2.7.3-1: Sorptionsisotherme von Bentonit bei 25 °C (BAM) und mit dem Kondensator aufgenommen Messwerte bei marsrelevanter atmosphärischer Feuchte	66
Diagramm 5.2.7.3-2: Sorptionsisotherme von JSC Mars 1 bei 25°C (BAM) und mit dem Kondensator aufgenommen Messwerte bei marsrelevanter atmosphärischer Feuchte	67
Diagramm 5.2.8.3-1: DK-Verlauf des JSC Mars 1 im Temperaturtagesgang zwischen +25 °C und -70 °C für die Frequenz 1MHz bei einem konstanten Gasstrom von 15 l/h und einem Frostpunkt von -75 °C t_f	68
Diagramm 5.3.3.3-1: Bodenfeuchtkennlinie für Bentonit bei 25°C und einer Trockendichte von 1 g/cm ³	73
Diagramm 5.3.3.3-2: Bodenfeuchtkennlinie für JSC Mars 1 bei 25°C und einer Trockendichte von 1,03 g/cm ³	73
Diagramm 5.3.4.3-1: relative DK (ϵ_B) des Bentonits im Temperaturbereich 25°C bis -70°C für 4,3 und 7,1 Monolagen Wasser (l) bei einer Trockendichte von 1,03 g/cm ³	75
Diagramm 5.3.4.3-2: relative DK (ϵ_B) des JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C für 0,12; 1,8 und 2,5 Monolagen Wasser(l) bei einer Trockendichte von 1,03 g/cm ³	76
Diagramm 6.2-1: relative DK des gebundenen Wassers in Abhängigkeit von der Anzahl der Monolagen für Bentonit, Bentonit (2,5) und JSC Mars 1 bei 25°C	81
Diagramm 6.3.1-1: relative DK des gebundenen Wassers ϵ_{bW} für 3,3; 5,5 und 7,2 Monolagen für Bentonit im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C	83
Diagramm 6.3.2-1: relative DK des gebundenen Wassers (ϵ_{bW}) für 1,6; 2 und 2,3 Monolagen für JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C	83
Diagramm 6.4.1-1: relative DK des gebundenen Wassers (ϵ_{bW}) für 7,2; 5,5 und 3,3 Monolagen (l) für Bentonit im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C sowie der vermutete lineare ϵ_{bW} -Verlauf unter 0 °C	86
Diagramm 6.4.1-2: Flüssigwassergehalt in Bentonit bei einem Gesamtwassergehalt von 7,2 Monolagen	87
Diagramm 6.5.1-1: Hamaker-Konstante (H) für Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei 25 °C nach Gleichung 3.2.2.1-2	89

Diagramm 6.5.1-2: Hamaker-Konstante (H) für Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von Monolagenzahl (l) bei 25 °C	89
Diagramm 6.5.2-1: maximal möglicher Flüssigwassergehalt (Monolagen) der sich für die ermittelten Hamaker-Konstanten für Bentonit und JSC Mars 1 nach dem Schichten-Modell ergibt.....	90
Diagramm 6.5.3-1: Sorptionsisotherme JSC Mars 1 (BAM) und Flüssigwassergehalt nach dem Schichten -Modell für die Hamaker -Konstante $3,25 \cdot 10^{-19}$ J bei 25 °C und im Temperaturtagesgang (0 °C bis -76 °C) für einen Frostpunkt von -76 °C [Ryan; Sharman, 1981]	92
Diagramm 6.5.3-2: Sorptionsisotherme Bentonit (BAM) und Flüssigwassergehalt nach dem Schichten -Modell für die Hamaker -Konstante $9,42 \cdot 10^{-19}$ J bei 25 °C (Bentonit (2,5)) und im Temperaturtagesgang (0 °C bis -76° C) für einen Frostpunkt von -76 °C [Ryan; Sharman, 1981].....	93
Diagramm A.5-1: Gefrierpunktserniedrigung für Wasser aufgrund des Gibbs-Thomson-Effektes nach Gleichung A.5-3 und A.5-4	113
Diagramm A.12-1: Kapazität des leeren Kondensators für die Temperaturen 24 °C und -70 °C.....	124
Diagramm A.12-2: Kennlinien des leeren Kondensators für den Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C.....	124
Diagramm A.12-3: Änderung der Dicke des Luftspaltes d_1 für den Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C unter den Annahme das die Bodenhöhe d_2 (0,81mm) konstant bleibt.....	125
Diagramm A.12-4: Kapazität des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l).....	125
Diagramm A.12-5: Verlustfaktor des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz.....	126
Diagramm A.12-6: relative DK ϵ_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-5	126
Diagramm A.12-7: Kennlinien für den Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits für die Frequenzen 10Hz, 90 Hz, 1kHz, 5kHz, 10kHz, 100kHz, 350 kHz und 1 MHz	127
Diagramm A.12-8: Kapazität des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz	127
Diagramm A.12-9: Verlustfaktor des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz	128
Diagramm A.12-10: relative DK ϵ_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-5.....	128
Diagramm A.12-11: Kennlinien für den Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 für die Frequenzen 10 Hz, 90 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10kHz, 100kHz, 350 kHz und 1 MHz.....	129
Diagramm A.12-13: relative DK ϵ_B des Bentonits für einen konstanten Wassergehalt von 7,2 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C	130

Diagramm A.12-14: Realteil ε'_B des Bentonits für einen konstanten Wassergehalt von 7,2 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-9	130
Diagramm A.12-15: Imaginärteil ε''_B des Bentonits für einen konstanten Wassergehalt von 7,2 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-10	131
Diagramm A.12-16: Abhängigkeit des Realteils der relativen DK ε'_B des Bentonits bei 350 kHz für 3,3; 5,5; und 7,2 Monolagen Wasser (I) im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C	132
Diagramm A.12-17: relative DK ε_B des JSC Mars 1 für einen konstanten Wassergehalt von 2,3 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-5	132
Diagramm A.12-18: Realteil ε'_B des JSC Mars 1 für einen konstanten Wassergehalt von 2,3 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-9	133
Diagramm A.12-19: Imaginärteil ε''_B des JSC Mars 1 für einen konstanten Wassergehalt von 2,3 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-10	133

IV Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Abs.	Abschnitt
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
Diag.	Diagramm
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
DK	Dielektrizitätskonstante
EMC	Equilibrium Moisture Content (Gleichgewichtswassergehalt des Bodens)
ERH	Equilibrium Relative Humidity (Gleichgewichtsfeuchte der Atmosphäre)
Gl.	Gleichung
TDR	Time Domain Reflectometry (Zeitbereichsreflektometrie)

V Symbole und Abkürzungen

A_I	Parameter	$[5,3 \cdot 10^{-16} \text{ s}]$
a_i	Parameter für Eis	$[\text{Pa}]$
A_K	Fläche einer Kondensatorplatte	$[\text{m}^2]$
a_W	Wasseraktivität	
a_{wa}	Parameter für Wasser	$[\text{Pa}]$
B_I	Parameter	$[55308 \text{ J/mol}]$
C	Kapazität eines Leiters (hier Plattenkondensator)	$[\text{F}]$
c	Ausbreitungsgeschwindigkeit der EM-Welle in der stoffgefüllten Leitung	$[\text{m}]$
C_B	Kapazität des Kondensators Boden	$[\text{F}]$
C_G	Kapazität des Kondensators Gas	$[\text{F}]$
d	Abstand zwischen den Schichten	$[\text{m}]$
d_1	Luftspalt im Kondensator	$[\text{m}]$
d_2	Höhe des Bodens im Kondensator	$[\text{m}]$
d_B	Dicke des Bodens im Kondensator	$[\text{m}]$
d_l	Dicke der flüssigen Wasserschicht	$[\text{m}]$
d_K	Abstand der Kondensatorplatten	$[\text{m}]$
d_{KP}	Durchmesser der oberen Kondensatorplatte	$[\text{m}]$
$E(d)$	Wechselwirkungsenergie	$[\text{J}]$
EMC	Gleichgewichtswassergehalt	$[\%w/w]$
ERH	Gleichgewichtsfeuchte	$[\%r.F.]$
E_{vdW}	van der Waals- Bindungsenergie	$[\text{J/mol}]$
e_{si}	Sättigungsdampfdruck über Eis	$[\text{Pa}]$
e_{sw}	Sättigungsdampfdruck über Wasser	$[\text{Pa}]$
e_w	vorhandener Wasserdampfpartialdruck in der Atmosphäre	$[\text{Pa}]$
F_{vdW}	van der Waals-Kräfte	$[\text{N}]$
f	Frequenz	$[\text{Hz}]$
f_{fi}	Relaxationsfrequenz für Eis	$[\text{Hz}]$
f_{fw}	Relaxationsfrequenz für Wasser	$[\text{Hz}]$
H	Hamaker- Konstante	$[\text{J}]$
\bar{H}	Parameter	
h_{SO}	Parameter	
k	Boltzmannkonstante	$[1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}]$
l	Anzahl der Monolagen an Wasser	
l_l	Anzahl der flüssigen Monolagen an Wasser	
l_s	Stahlstablänge	$[\text{m}]$
M	molare Masse	$[\text{kg/mol}]$
M_W	molare Masse des Wassers	$[0,01801528 \text{ kg/mol}]$
m	Masse des Gases	$[\text{kg}]$
m_{H_2O}	Masse des Wassermoleküls	$[3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}]$
m_{tr}	Masse des trockenen Materials	$[\text{kg}]$
m_W	Masse des Wassers	$[\text{kg}]$
N	Teilchenzahldichte	$[\text{1/m}^3]$
n	Stoffmenge des Gases	$[\text{mol}]$
N_A	Avogadro-Konstante	$[6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}]$

N_w	Teilchenzahldichte der Wassermoleküle im Wasserdampf	$[1/m^3]$
N_W	Anzahl an Wassermolekülen in $1 m^3$ Wasser	$[m^3]$
n_W	Stoffmenge des Wassers	$[mol]$
p	Gasdruck	$[Pa]$
p_n	Partialdruck des einzelnen Gases	$[Pa]$
p_S	Schmelzdruck	$[N/m^2]$
q_m	Schmelzenthalpie des Eises	$[J/kg]$
R	universelle Gaskonstante	$[8,31441 J/(mol \cdot K)]$
r_{H_2O}	Radius des Wassermoleküls	$[m]$
S	Fläche	$[m^2]$
S_{tr}	spezifische Oberfläche des trockenen Materials	$[m^2/kg]$
S_a	Salinität	
T	Temperatur	$[K]$
T_d	Taupunkttemperatur	$[K]$
T_f	Frostpunkttemperatur	$[K]$
T_m	Schmelzpunkttemperatur des Bulk-Eises ($273,15K$)	$[K]$
T_S	tatsächliche Schmelzpunkttemperatur	$[K]$
t	Impulslaufzeit	$[s]$
t_f	Frostpunkttemperatur	$[^\circ C]$
U	relative Feuchte	$[\%r.F.]$
V	Volumen des Gases	$[m^3]$
V_G	Gesamtvolumen des Bodens	$[m^3]$
V_j	volumetrische Anteile der Einzelkomponenten des Bodens	
V_{jBW}	volumetrischer Anteil des gebundenen Wassers am Gesamtvolumen des Bodens	
V_{jflW}	volumetrischer Anteil des flüssigen Wassers am Gesamtvolumen des Bodens	
V_{jI}	volumetrischer Anteil des Eises am Gesamtvolumen des Bodens	
V_{jL}	volumetrischer Anteil der Luft am Gesamtvolumen des Bodens	
V_{jTB}	volumetrischer Anteil des trockenen Bodens am Gesamtvolumen des Bodens	
V_{mI}	molares Volumen des Eises	$[m^3/mol]$
V_w	Volumen des Wasserdampfes	$[m^3]$
V_W	Volumen des Wassers im Boden	$[m^3]$
X	Parameter	
α_B	bodenabhängiger Parameter	
Δp_{vdW}	van der Waals- Druck	$[N/m^2]$
ΔH_i	Sublimationsenthalpie für Eis	$[J/mol]$
ΔH_w	Verdampfungsenthalpie für Wasser	$[J/mol]$
δ	Verlustwinkel	
$\tan \delta$	Verlustfaktor	
$\tan \delta_B$	Verlustfaktor des Bodens	
$\tan \delta_{KB}$	Verlustfaktor des mit Boden gefüllten Plattenkondensators	
$\tan \delta_{LK}$	Verlustfaktor des leeren Plattenkondensators	
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$[8,85419 \cdot 10^{-12} As/(Vm)]$
ϵ_B	relative Dielektrizitätskonstante des feuchten Bodens	
ϵ'_B	Realteil der relativen DK des Bodens	
ϵ''_B	Imaginärteil der relativen DK des Bodens	
ϵ_{bW}	komplexe Dielektrizitätskonstante für gebundenes Wasser	
ϵ_{bW}	reelle Dielektrizitätskonstante für gebundenes Wasser	

ε_{lW}	komplexe Dielektrizitätskonstante des flüssigen Wassers im Boden	
ε_G	relative DK des Gases	
ε_j	relative Dielektrizitätskonstante der einzelnen Bodenkomponenten wie trockener Boden, Wasser, Eis Luft etc.	
ε_I	komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_I = \varepsilon'_I - j\varepsilon''_I$	
ε_L	komplexe Dielektrizitätskonstante der Luft (1,0016)	
ε_{SI}	statische Dielektrizitätskonstante für Eis	
$\varepsilon_{I\infty}$	hochfrequenter Grenzwert der Dielektrizitätskonstante für Eis	
ε'_I	Realteil der komplexen DK für Eis	
ε''_I	Imaginärteil der komplexen DK für Eis	
ε_r	stoffspezifische komplexe relative DK	
ε'_r	Realteil der komplexe relativen DK	
ε''_r	Imaginärteil komplexe relativen DK	
ε_{SaW}	komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{SaW} = \varepsilon'_{SaW} - j\varepsilon''_{SaW}$	
ε_{SaW0}	statische Dielektrizitätskonstante für salines Wasser	
ε'_{SaW}	Realteil der komplexen DK für salines Wasser	
ε''_{SaW}	Imaginärteil der komplexen DK für salines Wasser	
ε_{SW}	statische Dielektrizitätskonstante des Wassers	
ε_{TB}	komplexe Dielektrizitätskonstante des trockenen Bodens	
ε_W	komplexe Dielektrizitätskonstante des Wassers $\varepsilon_W = \varepsilon'_W - j\varepsilon''_W$	
ε'_W	Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Wassers	
ε''_W	Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Wassers	
$\varepsilon_{W\infty}$	hochfrequenter Grenzwert der Dielektrizitätskonstante des Wassers	
η	Viskosität des Wassers	[Pa·s]
θ_{lW}	gravimetrischer Flüssigwassergehalt	[%w/w]
θ_m	gravimetrischer Wassergehalt	[%w/w]
θ_v	volumetrischer Wassergehalt des Bodens	[%m ³ /m ³]
ρ_B	Dichte des Bodens	[g/cm ³]
ρ_i	Dichte des Eises	[kg/m ³]
ρ_{SD}	spezifische Dichte des Bodens	[g/cm ³]
ρ_W	Dichte des Wassers	[kg/m ³]
σ	Parameter – Durchmesser einer Monolagenschicht= 0,35 nm	[m]
σ_{bW}	Leitwert des gebundenen Wassers	[S/m]
σ_{SaW}	ionische Leitfähigkeit des salinen Wassers	[S/m]
τ_I	Relaxationszeit	[s]
τ_{SaW}	Relaxationszeit für salines Wasser	[s]
τ_W	Relaxationszeit	[s]
Ψ_{vdW}	Energiedichte der van der Waals- Kräfte	[J/m ³]

1. Motivation und erreichter Progress

Wasser spielt, besonders in seiner flüssigen Form, eine herausragende Rolle in den physikalischen, chemischen und biologischen Vorgängen auf der Erde. Ohne Wasser könnte die Erde so wie wir sie heute kennen nicht existieren. Auf den ersten Blick erscheint der Mars bis auf die Polkappen dagegen als trockener Wüstenplanet bei dem jedweder durch Wasser verursachte Prozess schon vor Millionen von Jahren zum Erliegen kam. Doch zeigen erst in den letzten Jahren gemachte Bilder gegenwärtige rheologische Vorgänge wie Sedimentablagerungen und Sickererscheinungen an Dünenhängen die auf flüssiges Wasser hindeuten. Auch aktuellere chemische Experimente, die sich auf den hohen Oxidationsgrad der Marsoberfläche bezogen, liefern Hinweise auf das Vorhandensein flüssigen Wassers. Ebenfalls zeigen biologische Experimente an irdischen Permafrostbakterien, dass in Anwesenheit flüssigen Wassers selbst unter extremen Bedingungen Stoffwechsel möglich ist.

Demnach ist für den Mars die noch ungeklärte Frage wieviel Wasser sich in den oberen Schichten mittlerer und niederer Breiten befinden kann und wieviel davon bei Temperaturen unter 0 °C in flüssiger Form vorliegt, von enormer Bedeutung für mögliche rezente Prozesse in diesen Breiten.

Besonderes Interesse gilt der obersten, an die Atmosphäre grenzenden Schicht. Sie folgt direkt dem Temperaturtagesgang und adsorbiert bzw. desorbiert Wasser in Abhängigkeit von der relativen Feuchte der über dem Boden befindlichen Atmosphäre und ist damit einem permanenten Wechsel des Wassergehaltes und seines festen oder flüssigen Zustandes ausgesetzt, was Ursache für die beobachteten Vorgänge sein könnte.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Gleichgewichtswassergehalt (EMC)¹ marsrelevanter Böden in Abhängigkeit von der Gleichgewichtsfeuchte (ERH)² der Atmosphäre und der Temperatur unter marsähnlichen Temperatur- und Gasfeuchtebedingungen zu untersuchen und den Flüssigwasser- bzw. Eisgehalt in diesen Böden zu bestimmen oder mit Modellen abschätzen zu können. Die Ergebnisse werden mit einem erst kürzlich entwickelten Schichten-Modell für Grenzflächenwasser verglichen, das wiederum Grundlage für weitere Modelle sein könnte. Für in-situ Messungen auf dem Mars wird am DLR das Feuchtemesssystem „MiniHUM“ entwickelt, das die erforderlichen ERH-Werte liefert, die für die Relation zum EMC benötigt werden.

Zur Messung des Wassergehaltes und des Aggregatzustandes in den Böden im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei dielektrische Messsysteme entwickelt: Ein Plattenkondensator zur Wassergehaltsbestimmung in Böden im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz und ein Time Domain Reflectometry (TDR)-System mit einer Frequenz von 600 MHz. Die damit durchgeführten Experimente erfolgten an zwei marsrelevanten Böden: Bentonit³ (stark montmorillonithaltiger Ton) und JSC Mars 1⁴ (vulkanisches Material).

Die durchgeführten Messungen orientierten sich an den Temperaturen und dem erwarteten atmosphärischen Wassergehalt an bzw. kurz über der Marsoberfläche, wie sie in den mittleren und niederen Breiten des Mars vorherrschen. In diesen Bereichen erreichen die Oberflächentemperaturen am Tag Werte um 0 °C und darüber.

¹ Equilibrium Moisture Content

² Equilibrium Relative Humidity

³ Gebiete mit Tonmineralen wurden auf dem Mars nachgewiesen und werden als mögliche Habitate bei der Suche nach ehemaligem oder bestehendem Leben auf dem Mars favorisiert [Abs. 5.1.1].

⁴ JSC Mars 1 ist als marsanaloges Material definiert und entspricht in seinem VIS/NIR –Reflexionsspektrum annähernd der hellen Olympos- Amazonis –Regionen auf dem Mars [Abs. 5.1.2].

In den Nacht- und frühen Morgenstunden sinken die Temperaturen auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und darunter ab. In dieser Zeit kann eine relative Feuchte von 100 \%r.F. erreicht werden, was zu hohen Adsorptionsraten von Wasser im Boden führen kann.

Das für diese Arbeit entwickelte Kondensator-Messsystem ermöglichte eine Erfassung des Flüssigwassergehaltes und des Eisgehaltes. Die Messergebnisse ergaben, dass Bentonit und JSC Mars 1 einem Temperatureffekt unterliegen durch den die DK des gebundenen Wassers mit sinkender Temperatur abfällt. Mit der Birchak-Mischungsregel, die sich als geeignetes Instrument zur Beschreibung der einzelnen Dielektrizitätskonstanten der Bodenbestandteile erwies, wurde durch Berücksichtigung dieses Temperatureffektes eine erfolgreiche experimentelle Methode zur Bestimmung des Flüssigwasseranteils und Eisanteils in Böden geschaffen. Die Auswertung ergab einen Flüssigwassergehalt von ca. 2 Monolagen bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Ergebnisse zum Flüssigwasseranteil unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser.

Mit dem Schichten-Modell wurden die Hamaker-Konstanten von Bentonit und JSC Mars 1 bestimmt. Es zeigte sich, dass der gesamte EMC / ERH-Bereich der Böden nicht mit einer einzigen Hamaker-Konstante anhand des Schichten-Modells beschrieben werden kann.

Weiter konnte experimentell gezeigt werden, dass ca. 1 Monolage Wasser in JSC Mars 1 auch bei einer relativen Feuchte $<0,05\text{ \%r.F.}$, die während der Mittagszeit in mittleren und niederen Breiten am Mars erreicht wird, zu erwarten ist.

Damit sind erste Voraussetzungen geschaffen worden, um aus den zu erwartenden Feuchtemessungen von MiniHUM auf den Flüssigwassergehalt der oberen Schichten des Marsbodens schließen zu können.

2. Einleitung

2.1 Die Marsatmosphäre

Die Marsatmosphäre besteht hauptsächlich aus Kohlendioxid bei einem Oberflächendruck von durchschnittlich 610 Pa . Die täglichen Windgeschwindigkeiten, die auch von der Saison abhängig sind, variieren zwischen 2 m/s und 10 m/s und können bei Staubstürmen bis zu 30 m/s erreichen. Einen Überblick über die Marsatmosphäre liefert nachfolgende *Tabelle 2.1-1*.

Marsatmosphäre			
Oberflächendruck	~610 Pa (höhenabhängig)		
Skalenhöhe	11,1 km		
Durchschnittstemperatur	~210 K		
Temperaturbereich an einem durchschnittlichen Tag	184 K bis 242 K (Viking 1 Lander)		
Windgeschwindigkeiten	2-7 m/s (Sommer), 5-10 m/s (Herbst), 17-30 m/s (Staubsturm) (Viking Lander)		
Durchschnittliches Molekulargewicht	43,34 g/mol		
Atmosphäre (Volumenanteil)			
Hauptgase		Spurengase (ppm _v)	
Kohlendioxid (CO ₂)	95,32 %	Water (H ₂ O)	210
Stickstoff (N ₂)	2,7 %	Stickstoffmonoxid (NO)	100
Argon (Ar)	1,6 %	Neon (Ne)	2,5
Sauerstoff (O ₂)	0,13 %	Hydrogen-Deuterium-Oxygen (HDO)	0,85
Kohlenmonoxid (CO)	0,08 %	Krypton (Kr)	0,3
		Xenon (Xe)	0,08

Tabelle 2.1-1: Daten der Marsatmosphäre [NSSDC]

Die Atmosphäre des Mars enthält durchschnittlich 16 niederschlagsfähige Mikrometer (pr μm) Wasser. Der Wassergehalt ist saisonal abhängig und kann an der nördlichen Polkappe bis zu 90 pr μm erreichen [Jakosky; Farmer, 1982]. In mittleren und äquatorialen Breiten enthält die Atmosphäre ca. 10 pr μm [Abb. 2.1-1].

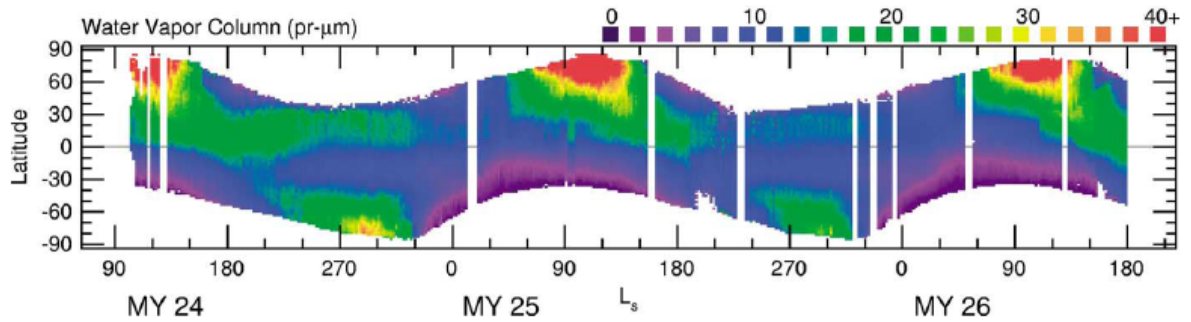


Abbildung 2.1-1: Verteilung des Wasserdampfes in der Marsatmosphäre in herausragenden Mikrometern (pr µm) [Smith, 2004]

Die erwartete atmosphärische Feuchte direkt über dem Boden liegt in mittleren und niederen Breiten zwischen 160 K und 200 K Frostpunkttemperatur⁵ [Ryan; Sharman, 1981]. Die Oberflächentemperaturen können in diesen Breiten zwischen 160 K und 280 K schwanken (tages- und saisonabhängig). Die Temperatur der Marsoberfläche kann in den Nacht- und frühen Morgenstunden die Frostpunkttemperatur erreichen bzw. unterschreiten. Das führt zu einer Sättigung und gegebenenfalls Übersättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf. Nebelbildung [Abb. 2.1-2] und Frostniederschlag [Abb. 2.1-3] auf der Oberfläche können die Folgen sein.

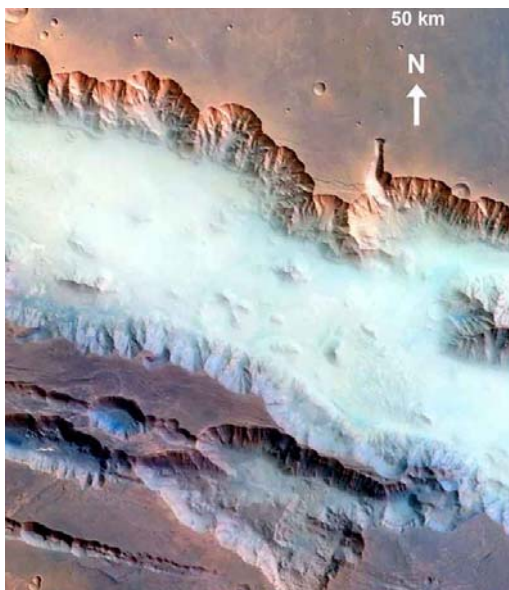


Abbildung 2.1-2: Morgennebel im Valles Marineris
ESA / DLR / FU Berlin, G. Neukum (Breite -
14,17°, Länge 57,2°W; am 25.05.2004 um 9:29
Ortszeit)

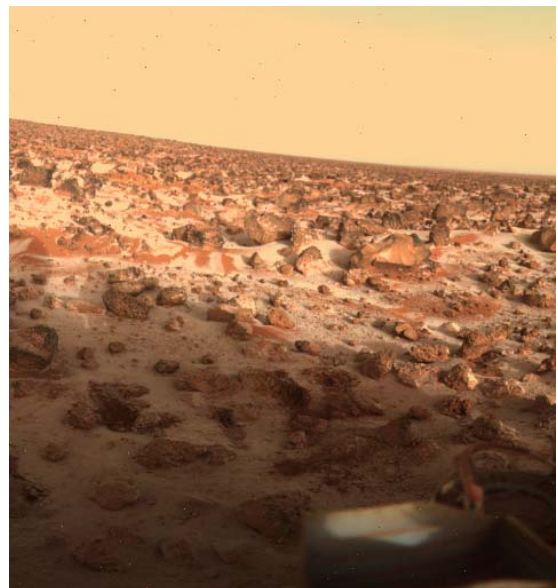


Abbildung 2.1-3: Raureif auf der Marsoberfläche
Viking 2 bei 47.97° N und 225.74° W
(Foto NASA 18 Mai 1979)

⁵ Frostpunkttemperatur (Phasenübergangstemperatur) ist die Temperatur, bei der die Atmosphäre über einer Eisoberfläche vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist und es zur Kondensation von überschüssigem Wasserdampf zu Eis kommt [Wernecke, 2003], [Abs. 2.6.1.3]. Aus der Frostpunkttemperatur kann auf den Wasserdampfpartialdruck und damit auf die Teilchendichte geschlossen werden; die Angabe einer Frostpunkttemperatur ist einer Dichteangabe für den Wasserdampf äquivalent.

2.2 Der Marsboden

Das feine, granulare Oberflächenmaterial hat Korngrößen zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$ [Shorthill et al., 1976]. Daher werden ein Großteil der Messungen und weiteren Betrachtungen an granularem Material innerhalb dieser Korngrößen erfolgen. Von besonderem Interesse für chemische und eventuell biologische Prozesse ist der oberste Millimeter des Marsbodens, da er in direktem Kontakt mit der Atmosphäre steht und Wasser aus der Atmosphäre aufnimmt bzw. an sie abgibt. Er ist der Sonneneinstrahlung ausgesetzt, welche die erforderliche Energie für die Erwärmung der Oberfläche liefert. Der erwartete Wassergehalt in den oberen Dezimetern in äquatorialen Breiten liegt im Bereich zwischen 2 und ca. 10 Gewichtsprozent [Abb. 2.2-1], wobei hier nicht zwischen chemisch gebundenem Wasser, Adsorbatwasser oder Eis unterschieden wird.

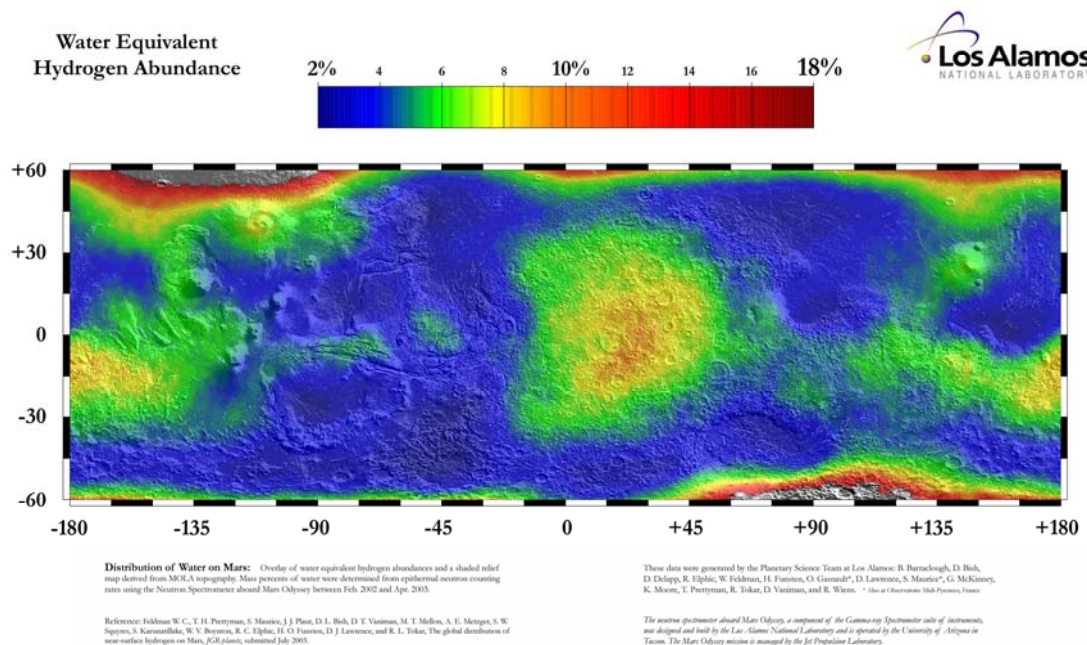


Abbildung 2.2-1: Wasserverteilung auf dem Mars in den oberen Dezimetern; Daten vom Neutronen-Spektrometer auf Mars Odyssey [Feldman et al., 2003]

Da in diesen Breiten ($+30^\circ$ bis -30°) Eis in Bodentiefen von mehreren 100 Metern bereits wegsублиmiert wäre [Fanale et al., 1986] handelt es sich sehr wahrscheinlich um chemisch gebundenes Wasser, Adsorbat- bzw. Grenzflächenwasser [Möhlmann, 2004], [Möhlmann, 2008].

Die Menge an adsorbiertem Wasser im oberen Millimeter des Marsbodens ist abhängig von der relativen Feuchte der Atmosphäre, der Struktur des Bodens, und der Stärke der van der Waals-Kräfte, welche die Wassermoleküle an die Partikeloberfläche binden. In den Nacht- und frühen Morgenstunden können sehr viele Monolagen Wasser (Dicke einer Monolage⁶ = $0,35\ \text{nm}$ [Tab. 3-1]) gebunden werden.

Davon liegt ein Großteil als Eis vor und nur die ersten, an den Oberflächen der Partikel gebundenen, Monolagen können flüssigkeitsartige Eigenschaften haben [Abs. 3.2]. Mit zunehmender Temperatur wird das gebundene Wasser in die Atmosphäre desorbieren. Auf die besondere Bedeutung des „obersten Millimeters“ Marsboden wurde von Möhlmann [Möhlmann, 2004] hingewiesen.

⁶ Die Dicke einer Monolage ist nicht eindeutig definiert. Sie schwankt zwischen $0,35\ \text{nm}$ und $0,49\ \text{nm}$ [Isbu].

Dass flüssigkeitsartiges Wasser auch unter dem Schmelzpunkt von Eis existieren bzw. sich an Eis bilden kann, zeigen experimentelle und theoretische Studien [Dash et al., 2006], z. B. über das Vorschmelzen von Festkörpern unter ihrem eigentlichen Schmelzpunkt. Verursacht wird das Vorschmelzen (engl. „premelting“) durch die Tendenz des Festkörpers, die freie Oberflächenenergie zu reduzieren.

Die Schmelzpunktreduzierung wird z. B. durch den durch eine starke Krümmung der Eisoberfläche auftretenden Gibbs-Thomson-Effekt hervorgerufen [Abs. A.5], oder wird durch hohe Oberflächenenergien des Festkörpers verursacht [Abs. A.6]. Störstellen im Festkörper und Verunreinigungen verstärken diesen Effekt noch.

Eine weitere Ursache für flüssiges Grenzflächenwasser ist die Gefrierpunktniedrigung infolge des von van der Waals-Kräften erzeugten Druckes zwischen Mineraloberfläche und Eisschicht.

Das in *Abschnitt 3.2* vorgestellte Schichten-Modell für Grenzflächenwasser [Möhlmann_1, 2008] zeigt, dass große Hamaker-Konstanten von Mineralen dazu führen, dass flüssiges Grenzflächenwasser noch bis < -100 °C unter Marsbedingungen vorhanden sein kann. Eine kalorimetrische Studie ergab das Vorhandensein eines flüssigen Wasserfilms sogar bei -170 °C in Quarzglasporen (\varnothing 6 nm) [Miltenburg; Eerden, 1993].

Die Präsenz flüssigkeitsartigen Grenzflächenwassers kann Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften und auf gegebenenfalls dadurch ermöglichte physikalische, chemische und biologische Prozesse im oberen Marsboden haben. Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen gelten insbesondere den physikalischen Eigenschaften von flüssigem, unterkühltem Grenzflächenwasser.

2.3 Physikalische Prozesse

Wasser beeinflusst viele physikalische Eigenschaften von Böden wie Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, spektrale- und dielektrische Eigenschaften. Letzterer Umstand wird durch die in dieser Arbeit verwendeten Messgeräte ausgenutzt, um Informationen über die Menge und den Aggregatzustand des adsorbierten Wassers in Böden zu erhalten.

Hinweise auf rezente rheologische Prozesse am Mars sind z. B. junge Erosionsrinnen [Abb. 2.3-1] die teilweise unterhalb des oberen Hangrandes beginnen und eine starke morphologische Ähnlichkeit mit auf der Erde vorkommenden Rinnen aufweisen, die durch Schutt- und Schlammströme entstehen [Möhlmann et al., 2003]. Sie deuten auf rezente und temporäre Wasservorkommen auf dem Mars hin.



Abbildung 2.3-1: Neue Sedimentablagerungen in Hangrinnen innerhalb von 4 Jahren—aufgenommen durch Mars Orbital Camera (MOC) auf Mars Global Surveyor (MGS) [Kerr, 2006]

Weitere Hinweise auf Grenzflächenwasser geben Sickerbilder an einem Hang einer dunklen Düne [Abb. 2.3-2] in polaren Breiten.

Somit könnte Grenzflächenwasser auch bei diesen Prozessen eine Rolle spielen, da es das Fließverhalten der Böden beeinflusst.

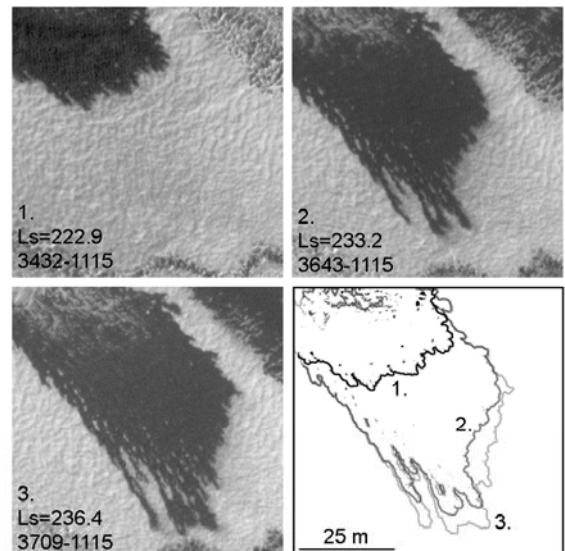
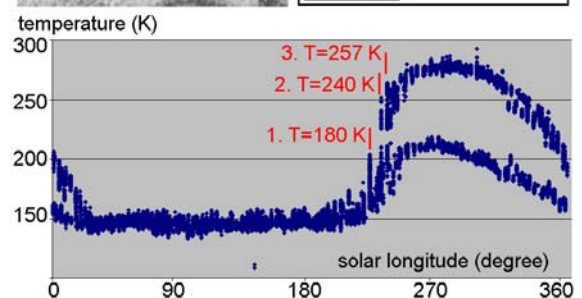
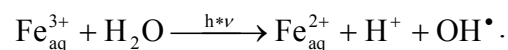


Abbildung 2.3-2: Bewegung an einem dunklen Hangabschnitt 68S 1E in hohen Breiten (innerhalb von 3 Wochen), auf drei HiRISE Bildern (oben) mit darübergelegter Fließfront (oben rechts) und durchschnittlicher jährlicher Temperaturkurve (unten) des Kraters [Kereszturi et al., 2008]



2.4 Chemische Prozesse

Eine Ursache für den hohen Oxidationsgrad der Marsoberfläche kann möglicherweise Grenzflächenwasser sein [Möhlmann, 2004], dass z. B. mit dem in der Marsoberfläche vorhandenen Hämatit unter Einwirkung von UV-Strahlung, wie sie an der Marsoberfläche gegeben ist, stark oxidierende Hydroxyl-Radikale frei setzt. Dieser Prozess wird als Photo-Fenton-Reaktion bezeichnet [Spacek et al., 1995]:



Diese Hydroxyl-Radikale oxidieren organische Substanzen unter Freisetzung von Kohlendioxid. So können auch organische Substanzen an der Marsoberfläche zersetzt werden, z. B. gemäß $\text{C}_x\text{H}_y + (4x + y) \text{OH}^\bullet \longrightarrow x \text{CO}_2 + (2x + y) \text{H}_2\text{O}$ (Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch OH-Radikale) [Jung et al., 2007].

In einem am DLR durchgeführten Experiment wurde überprüft, ob auch die relativ geringen Wasseranteile in Form von Adsorbatwasser in der Lage sind, diese chemischen Reaktionen zu befördern. Dazu wurden Hämatit-Proben, die mit der atmosphärischen Feuchte im Gleichgewicht waren und damit einige Monolagen Adsorbatwasser enthielten, mit einer Quecksilber-Bogenlampe mit UV bestrahlt.

Gleichzeitig wurde die organische Substanz Isopropanol über die Probe geführt [Abb. 2.4-1], die durch die OH-Radikale oxidiert wurde. Das so entstandene CO_2 wurde als Nachweis dieser Reaktion und somit die Präsenz der OH-Radikale gemessen.

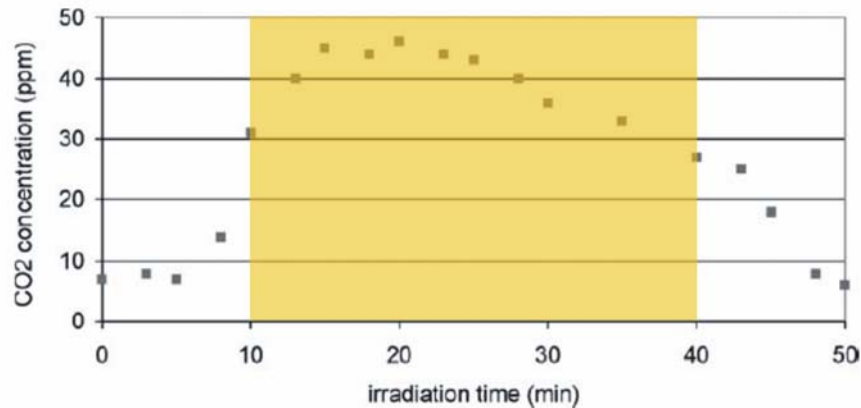


Abbildung 2.4-1: Freisetzung von Kohlendioxid infolge der Oxidation von Isopropanol durch mit der Foto-Fenton-Reaktion erzeugte OH-Radikale [Möhlmann, 2004]

Die UV-Lampe (im Diagramm gelb markierter Bereich) erreichte nach ca. 10 Minuten ihre optimale Leistung. Nach anfänglicher Zunahme sank der CO_2 -Gehalt (ppm), aufgrund der langsam beginnenden Austrocknung der Probe wieder ab. Eine noch deutlichere Reduzierung der CO_2 -Produktion trat nach Abschalten der UV-Lampe nach ca. 40 min ein. Dieses Ergebnis zeigt, dass Adsorbat- und Grenzflächenwasser im %-Bereich ausreichen um chemische Prozesse zu ermöglichen.

2.5 Mögliche biologische Prozesse

Bisher existieren keine Beweise für Leben auf dem Mars und es ist nur möglich anhand der Simulation der physikalischen Bedingungen, die auf dem Mars bestehen, Vergleiche zu irdischem Leben zu ziehen.

Experimente an Permafrostbakterien [Rivkina et al., 2000] zeigen, dass aktive Lebensprozesse auch bei Temperaturen unter 0°C stattfinden können, und die Stoffwechselaktivität dieser Bakterienkulturen auch bei relativ niedrigen Temperaturen einen temperaturabhängigen stationären Endzustand erreichen kann [Abb. 2.5-1].

Dieser asymptotische Endwert der Stoffwechselaktivität nimmt mit fallender Temperatur ab. Verursacht wird das vermutlich dadurch, dass mit der Temperaturabnahme der hohe

Wasseranteil (25%) allmählich gefriert und der damit geringer werdende Flüssigwasseranteil [Abb. 2.5-1] keine ausreichende Zufuhr von Nährstoffen bzw. einen Abtransport der Stoffwechselprodukte mehr ermöglicht [Rivkina et al., 2000].

Die bei diesem Experiment genannte Untergrenze von -20°C stellt hierbei die Messgrenze der verwendeten Methodik dar. Sie ist nicht notwendigerweise eine biologische Grenze, da sie sich nur auf eine ausgewählte Probe von Permafrost-Zellkulturen bezieht und nur auf das Bodenmaterial Kaolinit.

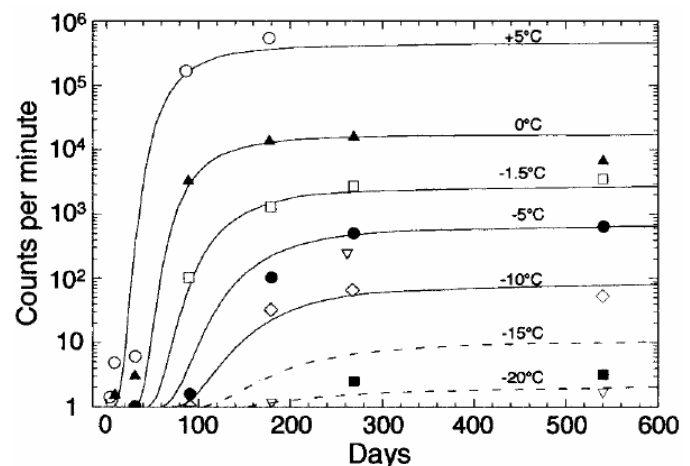


Abbildung. 2.5-1: Wachstumskurven des ^{14}C -Anteiles in sibirischen Permafrostbakterienkulturen [Rivkina et al., 2000]

Die in *Abbildung 2.5-2* angegebene Dicke der flüssigen Wasserschicht kann für andere Minerale oder gar Zelloberflächen bei gleicher Temperatur deutlich andere Werte annehmen.

In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen [Möhlmann et al., 2003], dass die realen Temperaturen an und nahe unterhalb der Oberfläche des Mars eine deutliche Abhängigkeit im Tages- und Jahresgang zeigen und sich z.B. Bakterien mit ihrem Stoffwechsel möglicherweise diesem Temperaturverlauf anpassen könnten z. B. durch eine auf nur wenige Stunden begrenzte „Wasser-aufnahmephase“.

Die *Abbildung 2.5-2* zeigt, dass der Stoffwechsel von Bakterien bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Flüssigwasseranteilen unter 5% möglich ist. Die sich verringere Stoffwechselaktivität wird von Rivkina mit der Verringerung flüssiger Monolagen Wasser bei sinkender Temperatur in Zusammenhang gebracht. Jedoch ist nicht belegt, welcher der beiden Faktoren vorherrschend bei der Verringerung der Stoffwechselaktivität ist.

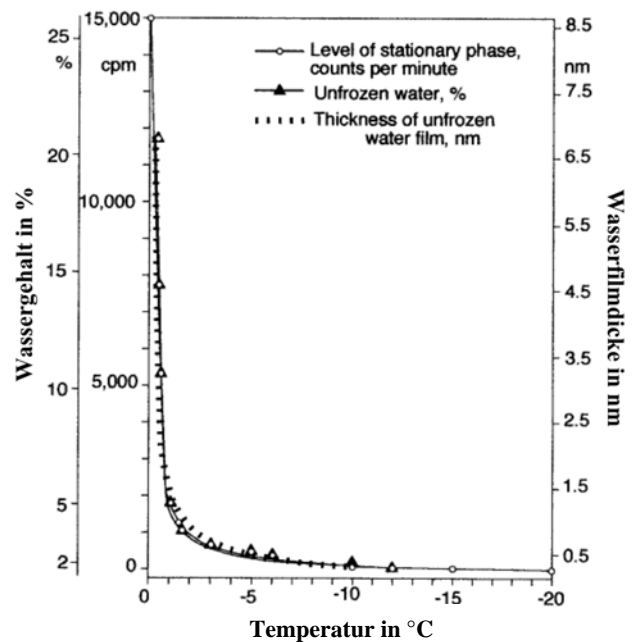


Abbildung 2.5-2: Zuordnung der „Endaktivität“ und des Wassergehaltes in % sowie der daraus resultierenden Dicke des Filmwassers in nm in Abhängigkeit von der Temperatur des jeweiligen „stationären Endzustandes“ in Abb. 2.3-1 [Rivkina et al., 2000].

2.6 Begriffe und Definitionen der atmosphärische Feuchte und der Bodenfeuchte

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Größen der atmosphärischen Feuchte und der Bodenfeuchte definiert und näher erklärt. Sie sind für das Verständnis des in dieser Arbeit behandelten Grenzflächenwassers von Böden und der Interaktion des Bodens mit der Atmosphäre von grundlegender Bedeutung.

2.6.1 Atmosphärische Feuchte

Die Atmosphäre auf dem Mars ist mit einem Druck von ca. 600 Pa sehr dünn. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die hier aufgeführten Formeln und die Zustandsgleichung des idealen Gases [Gl.: 2.6.1-1] eine hinreichende Genauigkeit zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Temperatur, Druck und Stoffmenge bzw. Teilchenzahl bietet.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T = N \cdot k \cdot T \cdot V \quad \text{Gl. 2.6.1-1}$$

p	Gasdruck [Pa]
V	Volumen des Gases [m^3]
n	Stoffmenge des Gases [mol]
R	universelle Gaskonstante [8,31441 J/(mol·K)]
T	Temperatur [K]
m	Masse des Gases [kg]
M	molare Masse [kg/mol]
N	Teilchenzahldichte [$1/m^3$]
k	Boltzmannkonstante [$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$]

Für ein als ideal angenommenes Gasgemisch gilt das Daltonsche Gesetz:

$$p = \sum_1^n p_n \quad \text{Gl. 2.6.1-2}$$

p_n	Partialdruck des einzelnen Gases [Pa]
-------	---------------------------------------

Gleichung 2.6.1-1 bezogen auf den Wasserdampf

$$e_w \cdot V_w = n_w \cdot R \cdot T = \frac{m_w}{M_w} \cdot R \cdot T = N_w \cdot k \cdot T \cdot V_w \quad \text{Gl. 2.6.1-3}$$

e_w	vorhandener Wasserdampfpartialdruck in der Atmosphäre [Pa]
V_w	Volumen des Wasserdampfes [m^3]
n_w	Stoffmenge des Wassers [mol]
m_w	Masse des Wassers [kg]
M_w	molare Masse des Wassers [0,01801528 kg/mol]
N_w	Teilchenzahldichte der Wassermoleküle im Wasserdampf [$1/m^3$]

2.6.1.1 Der Sättigungsdampfdruck

In einem evakuierten abgeschlossenen Behälter, der teilweise mit Wasser gefüllt ist, stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur im Gleichgewichtsfall ein definierter Wasserdampfdruck (Sättigungsdampfdruck) über der Wasseroberfläche ein. Die so definierbare Sättigungsdampfdruckkurve ist auf die Boltzmann-Verteilung zurückzuführen und kann in einfachster Form durch folgende Gleichung beschrieben werden [Gerthsen, 2002].

$$e_{sw,si}(T) = N_w \cdot k \cdot T = a_{wa,ia} \cdot e^{\frac{-\Delta H_{w,i}}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 2.6.1.1-1}$$

e_{sw}	Sättigungsdampfdruck über Wasser [Pa]
e_{si}	Sättigungsdampfdruck über Eis [Pa]
a_{wa}	Parameter für Wasser [Pa]
a_i	Parameter für Eis [Pa]
ΔH_w	Verdampfungsenthalpie für Wasser [J/mol]
ΔH_i	Sublimationsenthalpie für Eis [J/mol]

Befindet sich Eis statt Wasser im Behälter, gilt dieselbe Gleichung für die Sublimationskurve nur mit den Werten für a_i und ΔH_i statt a_{wa} und ΔH_w ($\Delta H_i = 51,059 \text{ kJ/mol}$ (bei 0°C) und $\Delta H_w = 45,051 \text{ kJ/mol}$ (0°C)). Der Verlauf der Sättigungsdampfdruckkurve und der Sublimationskurve ist in *Abbildung 2.6.1.1-1* dargestellt.

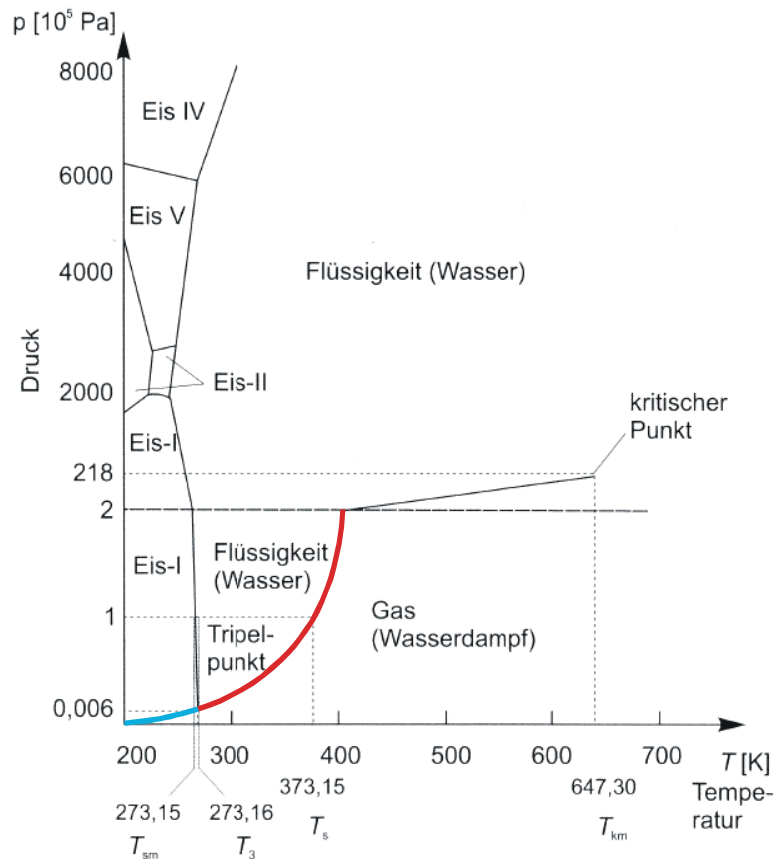


Abbildung 2.6.1.1-1: Phasendiagramm für Wasser - Sättigungsdampfdruckkurve (rote Linie) – Sublimationskurve (blaue Linie) [Wernecke, 2003]

Die Größen ΔH_i , ΔH_w sowie a_{wa} , a_i in Gleichung 2.6.1.1-1 sind ebenfalls noch temperaturabhängig. Unter der Annahme das a_{wa} , a_i , ΔH_w und ΔH_i temperaturunabhängig sind, kann für den Temperaturbereich $-65^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$ in guter Näherung über Eis für $a_i = 3,47 \cdot 10^{12} \text{ Pa}$ und $\Delta H_i = 49,154 \text{ kJ/mol}$ verwendet werden [Möhlmann et al., 2004]. Für unterkühltes Wasser ergibt sich für $a_{wa} = 6 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ und $\Delta H_w = 46,974 \text{ kJ/mol}$ (Abschätzung nach Werten aus Gleichung 2.6.1.1-2).

Für eine genauere Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes über Wasser bzw. Eis finden im allgemeinen empirisch ermittelte Kurven ihre Anwendung [Sonntag, 1994], die für einen bestimmten Temperaturbereich über Wasser [Gl. 2.6.1.1-2] oder Eis [Gl. 2.6.1.1-3] gelten.

Sättigungsdampfdruck über Wasser im Temperaturbereich $173,15\text{K} \leq T \leq 373,15\text{K}$

$$e_{sw}(T) = \exp(-6096,9385 \cdot T^{-1} + 21,2409642 - 2,711193 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,673952 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2,433502 \cdot \ln(T)) \quad \text{Gl. 2.6.1.1-2}$$

Fehler: -100°C bis -50°C	$< \pm 0,5\%$
-50°C bis 0°C	$< \pm 0,3\%$
0°C bis $+100^\circ\text{C}$	$< \pm 0,005\%$

Sättigungsdampfdruck über Eis im Temperaturbereich $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq +0,01^{\circ}\text{C}$

$$e_{si}(T) = \exp(-6024,5282 \cdot T^{-1} + 29,32707 + 1,0613868 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,49382577 \cdot \ln(T)) \quad \text{Gl. 2.6.1.1-3}$$

Fehler: -100°C bis $+0,01^{\circ}\text{C}$ $< \pm 0,5\%$

Bei Überschreiten des Sättigungsdampfdruckes, was durch eine Temperaturverringeringung bei konstantem Druck (Raureif, beschlagene Fensterscheiben) oder durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur hervorgerufen werden kann, kommt es zur Änderung des Aggregatzustandes aus der gasförmigen in die flüssige Phase Wasser oder unterhalb des Tripelpunkts in die feste Phase Eis.

2.6.1.2 Wasseraktivität und relative Feuchte

Während die Gleichgewichtseinstellung nach einer Temperaturänderung über einer freien Wasseroberfläche nur wenige Minuten dauert, kann die Gleichgewichtseinstellung über Böden diffusionsbedingt mehrere Stunden oder, bei großen Temperaturgradienten und geringen atmosphärischen Feuchten, sogar Tage betragen. Die Folge ist, dass ein Gleichgewicht zwischen Boden und Atmosphäre gegebenenfalls nicht erreicht wird.

Das Verhältnis von vorhandenem Wasserdampfpartialdruck zu bei dieser Temperatur möglichem Sättigungsdampfdruck (über Wasser bzw. Eis) [Wernecke, 2003] wird als Wasseraktivität [Gl.:2.6.1.2-1] bezeichnet und ergibt, auf 100% bezogen, die relative Feuchte [Gl.:2.6.1.2-2].

$$a_w(T) = \frac{e_w}{e_{sw,si}} \quad \text{Gl. 2.6.1.2-1}$$

$$U(T) = a_w \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.6.1.2-2}$$

a_w Wasseraktivität
 U relative Feuchte [%r.F.]

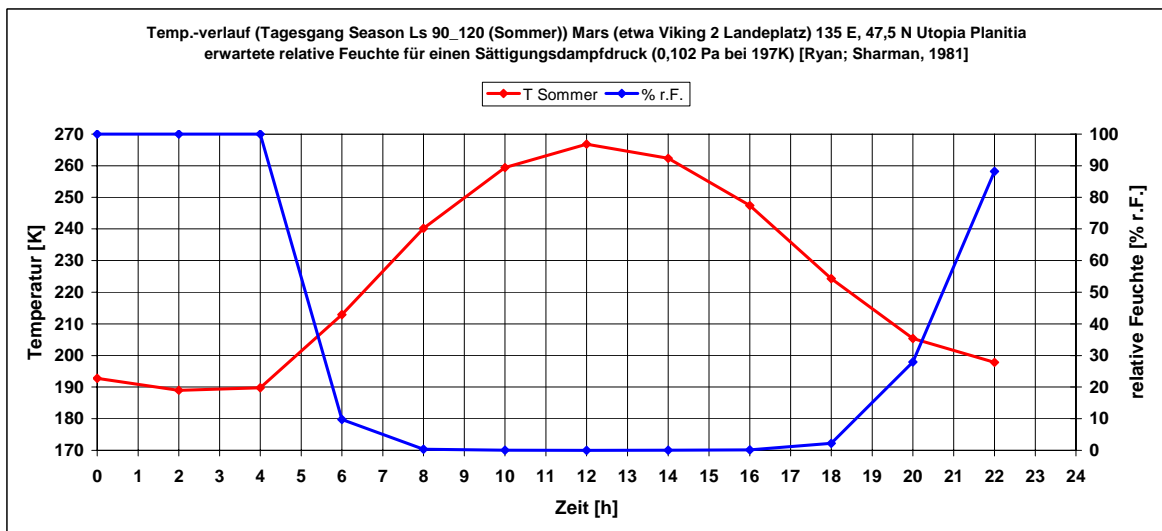


Diagramm 2.6.1.2-1: Oberflächen-Temperaturverlauf (im Tagesgang) - Mars (etwa Viking 2 Landeplatz) 135 E und 47,5 N Utopia Planitia (Daten: The European Martian Climate Database "Season Ls 90_120 (Sommer)") und die erwartete relative Feuchte für einen Sättigungsdampfdruck von 0,102 Pa bei 197K [Ryan; Sharman, 1981]

In *Diagramm 2.6.1.2-1* ist ein für den Mars erwarteter relativer Feuchteverlauf (Viking 2 Landeplatz im Sommer) für einen Sättigungsdampfdruck von $0,102\text{Pa}$ bei 197K [Ryan; Sharman, 1981] aufgetragen. In den frühen Morgenstunden ist die Marsatmosphäre über dem Boden gesättigt (100% r.F.). Mit steigender Temperatur nimmt die relative Feuchte ab. Ursache ist hier die zunehmende Wasseraufnahmekapazität der Marsatmosphäre bei gleichzeitigem Nachschubmangel an Wasserdampf aus möglichen Wasserreservoirs wie beispielsweise dem Boden. Um die Mittagszeit hat die relative Feuchte ihr Minimum erreicht und nimmt in den Abendstunden mit fallender Temperatur wieder zu.

2.6.1.3 Die Frostpunkttemperatur

Die Temperatur, die den Verlauf der Phasengrenze im Phasendiagramm von der Gasphase zur flüssigen Phase Wasser beschreibt, wird als Taupunkttemperatur bezeichnet. Analog dazu wird die Temperatur für den Phasenübergang von der Gasphase in die feste Phase Eis als Frostpunkttemperatur definiert. Das bedeutet für *Gleichung 2.6.1.1-1*, die den Verlauf der Sättigungsdampfdruckkurve bzw. der Sublimationskurve im Phasendiagramm für Wasser [Abb. 2.6.1.1-1] beschreibt, dass die dort verwendete Temperatur die Tau- bzw. Frostpunkttemperatur ist.

$$e_{sw,si}(T_{d,f}) = N_w \cdot k \cdot T_{d,f} = a_{wa,i} \cdot e^{\frac{-\Delta H_{w,i}}{R \cdot T_{d,f}}} \quad \text{Gl. 2.6.1.3-1}$$

T_d Taupunkttemperatur [K]
 T_f Frostpunkttemperatur [K]

Taupunktspiegel-Feuchtemessgeräte nutzen diesen physikalischen Zusammenhang, indem sie eine Oberfläche (den Spiegel) soweit runterkühlen bis das Gas über dem Spiegel die Tau- bzw. Frostpunkttemperatur erreicht hat und Wasser aus der Gasphase auf dem Spiegel kondensiert. Dadurch lässt sich sehr präzise der Wassergehalt des Gases ermitteln.

Wie beim Sättigungsdampfdruck [Abs. 2.6.1.1] lässt sich die Tau- und Frostpunkttemperatur über empirisch ermittelte Kurven [Sonntag, 1994] berechnen, die für einen bestimmten Temperaturbereich über Wasser oder Eis [Gl. 2.6.1.1-2] gelten. Nachfolgend werden nur die Gleichungen für die Frostpunkttemperatur aufgelistet, weil nur sie für diese Arbeit relevant sind.

Frostpunkttemperatur [Sonntag, 1994]:

Unter der Bedingung das $y \leq 0$ ist, folgt $-80\text{ °C} \leq t_f \leq 0\text{ °C}$ $\Delta t_f \leq 0,01\text{ K}$

$$t_f = 12,1197 \cdot y + 5,25112 \cdot 10^{-1} \cdot y^2 + 1,92206 \cdot 10^{-2} \cdot y^3 + 3,8403 \cdot 10^{-4} \cdot y^4$$

$$\text{mit } y = \ln\left(\frac{e_{si}}{611,153}\right) \quad \text{Gl. 2.6.1.3-2}$$

t_f Frostpunkttemperatur [°C]

2.6.2 Bodenfeuchte

Trockenmasse (m_{tr}) [kg]

Als Trockenmasse des Materials wird in dieser Arbeit die Masse bezeichnet, die sich durch Ausheizen des feuchten Bodens bei 105 °C nach 24 Stunden einstellt [Scheffer; Schachtschabel, 1989], [Stacheder, 1996].

Gravimetrischer Wassergehalt (θ_m)

Als gravimetrischer Wassergehalt⁷ (moisture content) wird in dieser Arbeit der prozentuale Anteil des Wassers bezogen auf die Trockenmasse des Materials bezeichnet [Stacheder, 1996], [Wernecke, 2003].

$$\theta_m = \frac{m_w}{m_r} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.6.2-1}$$

θ_m gravimetrischer Wassergehalt [%w/w]
 m_r Masse des trockenen Materials [kg]

Volumetrischer Wassergehalt (θ_v)

Der volumetrische Wassergehalt wird in dieser Arbeit als der prozentuale Volumenanteil des Wassers am Gesamtvolumen bezeichnet [Stacheder, 1996], [Hydro].

$$\theta_v = \frac{V_w}{V_G} \cdot 100\% = \frac{m_w}{V_G \cdot \rho_w} \cdot 100\% = \frac{\theta_m \cdot m_r}{V_G \cdot \rho_w} \quad \text{Gl. 2.6.2-2}$$

θ_v volumetrischer Wassergehalt des Bodens [%m³/m³]
 V_w Volumen des Wassers im Boden [m³]
 V_G Gesamtvolumen des Bodens [m³]
 ρ_w Dichte des Wassers [kg/m³]

2.6.3 Zusammenhang zwischen atmosphärischer Feuchte und Bodenfeuchte

Gleichgewichtsfeuchte (ERH) [%r.F.]

Als Gleichgewichtsfeuchte (Equilibrium Relative Humidity) wird die atmosphärische Feuchte verstanden, in der der Wasserdampfdruck im Boden gleich dem der darüberliegenden Atmosphäre ist. Der Austausch von Wasser zwischen Boden und der Atmosphäre ist im Gleichgewicht [Wernecke, 2003], [Abs. 2.6.1.2, 3.1 und 3.2.2]].

Die Gleichung 2.6.3-1 für die Gleichgewichtsfeuchte ist identisch mit Gleichung 2.6.1.2-2, nur dass hier ausdrücklich vom Gleichgewicht der relativen Feuchte ausgegangen wird.

$$ERH = a_w \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.6.3-1}$$

ERH Gleichgewichtsfeuchte [%r.F.]

⁷ In [Wernecke, 2003] wird darauf hingewiesen, dass es verschiedenen Bezeichnungen für den gravimetrischen Wassergehalt gibt, z. B. Materialfeuchte, Feuchtegehalt. Zudem wird die Wassermasse häufig auch zur Gesamtmasse in Bezug gesetzt. Daher ist eine genaue Definition notwendig.

Gleichgewichtswassergehalt (EMC) [%w/w]

Als Gleichgewichtswassergehalt (Equilibrium Moisture Content) wird der Wassergehalt im Boden verstanden, der sich bei der Gleichgewichtsfeuchte eingestellt hat [Abs. 3.1 und 3.2.2]. Die Gleichung 2.6.3-2 für den Gleichgewichtswassergehalt ist identisch mit Gleichung 2.6.2-1, nur dass hier ausdrücklich vom Gleichgewicht des Wassergehaltes bei Probenentnahme ausgegangen wird.

$$EMC = \frac{m_w}{m_r} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.6.3-2}$$

EMC Gleichgewichtswassergehalt [%w/w]

3. Grenzflächenwasser

Aus dem Phasendiagramm folgt, dass auf der Marsoberfläche durch den niedrigen Atmosphärendruck freies Wasser theoretisch nur in einem sehr engen Temperaturbereich existieren kann [Abb. 3-1].

Das auf oder in der Nähe der Marsoberfläche vorhandene Wasser liegt demnach in den beiden verbleibenden Aggregatzuständen als Wasserdampf in der Atmosphäre oder als Eis, vornehmlich an den Polkappen, vor. Lediglich in größeren Tiefen könnte flüssiges Volumenwasser existieren. Das flüssige Grenzflächenwasser kann jedoch überall in der Marsoberfläche vorhanden sein [Abs. 3.2].

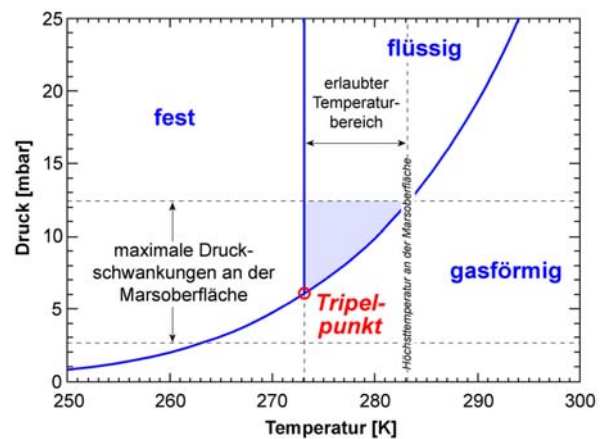


Abbildung 3-1: Freies Wasser kann auf der Marsoberfläche aufgrund der dortigen Umweltbedingungen nur in einem engen Druck- und Temperaturbereich für kurze Zeit stabil sein (blau schattierter Bereich) [Möhlmann et al., 2003].

In diesem Kapitel wird auf die Eigenschaften des Grenzflächenwassers eingegangen (zu dem auch das hier gesondert behandelte Adsorbatwasser gehört), weil sich die vorliegende Arbeit mit dem EMC / ERH-Verhalten von Grenzflächenwasser und seinem Flüssigwasseranteil unter 0 °C befasst. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, könnte Grenzflächenwasser eine herausragende Bedeutung für rezente physikalische, chemische oder mögliche biologische Prozesse haben.

In Tabelle [Tab. 3-1] sind die in dieser Arbeit benötigten Wasserparameter zusammengefasst.

Eigenschaft	Symbol	Aggregatzustand und Temperatur	Zahlenwert	Dimension
Dichte (101325 Pa)	ρ_w	flüssig (25 °C)	997,05	kg/m ³
	ρ_i	fest (0 °C)	916,7	
Schmelzpunkt (101325 Pa)	T_m		273,152519	K
molare Masse	M_w		18,015268	g/mol
Schmelzenthalpie (101325 Pa)	q_m	bei 0 °C	333,578	KJ/kg
Verdampfungsenthalpie	ΔH_w	flüssig (100°C)	40,657	KJ/mol
		flüssig (0 °C)	45,051	
Sublimationsenthalpie	ΔH_i	bei 0 °C	51,059	KJ/mol
Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie	γ_{ww}	flüssig (0 °C)	0,07564	N/m bzw.
		flüssig (25 °C)	0,07198	J/m ²
Durchmesser des Wassermoleküls			0,28	nm
Dicke einer Monolage	σ		0,35	nm
Masse des Wassermoleküls	m_{H_2O}		$2,9907 \cdot 10^{-26}$	kg
Masse einer monomolekularen Wasserschicht			0,26	mg/m ²
Dielektrizitätskonstante	ϵ_w	gasförmig (100 °C)	1,0059	
		flüssig (0 °C)	87,9	
		flüssig (25 °C)	78,4	
	ϵ_i	flüssig (100 °C)	55,6	
		fest (-20 °C)	99	
		fest (-33 °C)	104	
fest (-120 °C)	171			

Tabelle 3-1: Die wichtigsten Kenngrößen für das physikalische Verhalten des Wassers in den 3 Aggregatzuständen [Hauffe; Morrison, 1974], [lsbu], [Römpp-Online]

3.1 Adsorbatwasser im Boden

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von Atomen oder Molekülen an die Oberfläche von Feststoffen. Ursache sind freie Bindungselektronen bzw. leichte Ladungsverschiebungen, die aufgrund von nicht gesättigten molekularen Verbindungen an der Oberfläche eines jeden Festkörpers entstehen. Die Oberfläche kann dabei mit mehreren Monolagen der adsorbierten Atome (Moleküle) belegt sein [Abb. 3.1-1]. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche verringert sich die Stärke der Bindung an die Oberfläche bis beispielsweise eine freie Wasserschicht vorliegt. In Abhängigkeit von der Art der Bindung wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden [Abs. A.2].

In dieser Arbeit wird das durch Physisorption gebundene Wasser betrachtet, weil bei der Physisorption die Bindung durch intermolekulare Wechselwirkungen [Abs. A.3], wie van der Waals-Kräfte (Keesom-, Debye-, London- Wechselwirkungen) und Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, die vollständig reversibel sind.

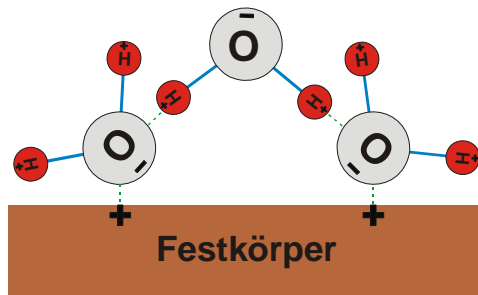


Abbildung 3.1-1: Wassermoleküle an einer Oberfläche (vereinfachte Darstellung der ersten und zweiten Monolage Wasser) angelehnt an [Möhlmann, 2006]

Ein absolut trockener Boden besteht aus Bodenpartikeln (Minerale, Salze) und Luft, die sich zwischen den Bodenpartikeln befindet. Der Wasserdampfdruck über diesem trockenen Boden ist per Definition 0. Setzt man den trockenen Boden feuchter Umgebungsluft aus, so entzieht der Boden der ihn umgebenden Atmosphäre das Wasser (Adsorption) bis sich ein Gleichgewicht zwischen adsorbierter Wassermenge (EMC) und atmosphärischer Feuchte (ERH) einstellt (Haftwasser) [Abb. 3.1-2 und Diag. 3.1-1]. Zuerst wird die Oberfläche mit einer monomolekularen Wasserschicht überzogen (Adhäsionswasser), wobei sich das um eine idealisierte Vorstellung handelt, da die ersten Wassermoleküle vermutlich Cluster und punktuelle Multilagen ausbilden werden. Diese „erste“ Monolage ist aufgrund der an der Mineraloberfläche wirkenden Kräfte (van der Waals- oder Ion - Dipol- Wechselwirkungen [Abs. A.3]) sehr stark gebunden und die Wassermoleküle sind zumeist nur tangential an der Oberfläche beweglich.

An den (dissoziierten) Ionen der gelösten Salze sowie an den austauschbaren Ionen der Bodenoberfläche bilden sich Hydrathüllen (Hydratationswasser) [Abs. A.7]. Die Bindungsenergien der ersten Monolage können teilweise die der reinen Physisorption ($>41,9 \text{ KJ/mol}$) überschreiten [Abs. A.2]. Mit der ersten Monolage Wasser ergibt sich aufgrund der wirkenden Kräfte nur ein sehr niedriger Wasserdampfdruck über der Oberfläche. Solange dieser Wasserdampfdruck kleiner ist als der Wasserdampfdruck der umgebenden Atmosphäre, adsorbiert der Boden weiter Wasser. Durch die höhere Bindungsenergie an die Oberfläche des Festkörpers hat Adsorptionswasser (Grenzflächenwasser) noch unter 0°C flüssigkeitsartige Eigenschaften [Abs. 3.2].

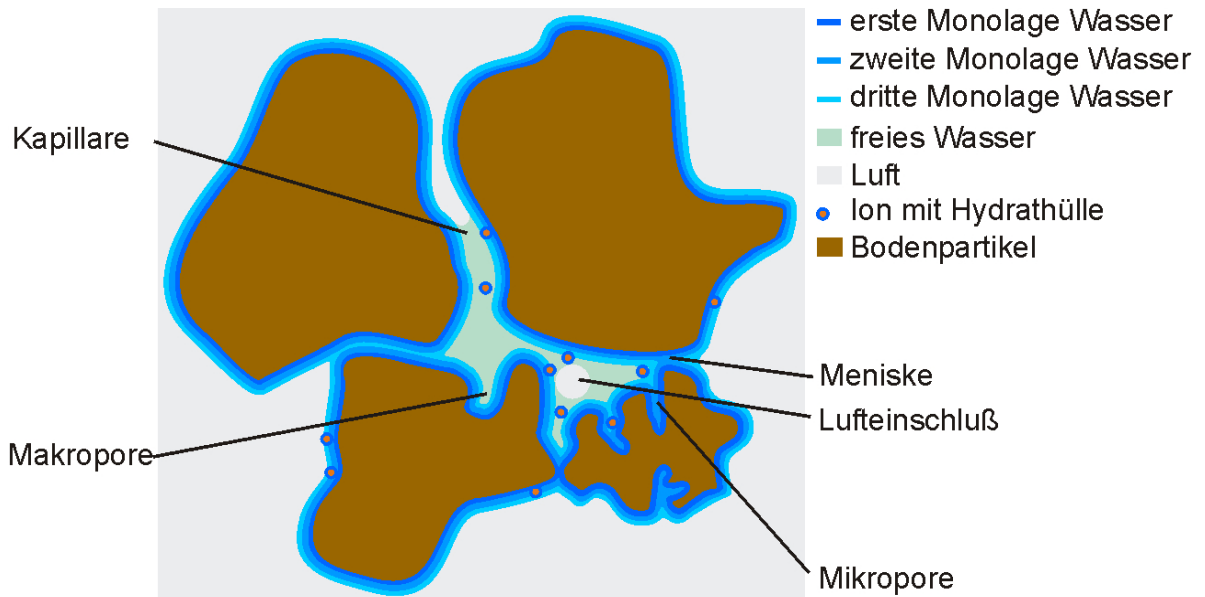


Abbildung 3.1-2: Haftwasser an Bodenpartikeln

Der Einfluss der von der Oberfläche des Festkörpers wirkenden van der Waals-Kräfte verringern sich bereits für die zweite adsorbierte Monolage [Abb. 3.1-3] und die Stärke der Bindung wird deutlicher durch die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen bestimmt [Abb. 3.1-1]. An den Berührungspunkten zwischen Bodenpartikeln bilden sich Menisken aus (Kapillarwasser) [Abs. A.4 und Abs. A.7]. Durch die geringere Bindungsenergie können Wassermoleküle den Verbund leichter verlassen und der Dampfdruck über dem Boden erhöht sich. Mit jeder weiteren adsorbierten Monolage Wasser reduziert sich der Einfluss der Festkörperoberfläche auf die Wassermoleküle, bis eine freie Wasserschicht vorliegt.

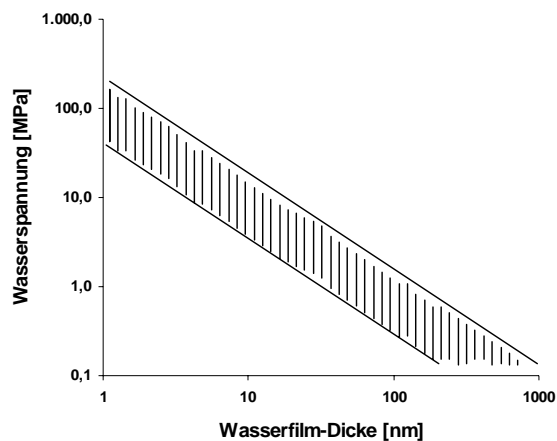


Abbildung 3.1-3: Wasserspannung⁸ des Adsorptions- bzw. Grenzflächenwassers an den Boden in Abhängigkeit von der Dicke des Wasserfilms
 (angelehnt an [Kemper; Rollins, 1966])

Sinkt die relative Feuchte der Atmosphäre gibt der Boden wieder Wasser an die Umgebung in Form von Wasserdampf ab (Desorption). Eine genaue Definition der verschiedenen Formen des Haftwassers befindet sich im Anhang A.7.

⁸ Der in Abbildung 3.1-3 verwendete Begriff der Wasserspannung stammt aus der Bodenkunde [Hydro] und ist eine Bezeichnung für das Matrixpotenzial des Bodens. Die Wasserspannung ist ein Maß für den Einfluss des Bodens auf das in ihm enthaltene Wasser und wird in J/m^3 oder in Pa angegeben und bezeichnet die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um eine bestimmte Menge Wasser der Bodenmatrix zu entziehen. Für die erste Monolage Wasser wird eine Wasserspannung von $600 MPa$ angegeben [Scheffer; Schachtschabel, 1989].

In *Diagramm 3.1-1* sind Sorptionsisothermen von Montmorillonit dargestellt, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden. Das Diagramm zeigt deutlich die enge Kopplung des Wassergehaltes im Boden mit der relativen Feuchte der Atmosphäre. Ebenso ist ein leichter Anstieg der adsorbierten Wassermenge mit sinkender Temperatur bei gleicher relativer Feuchte zu verzeichnen.

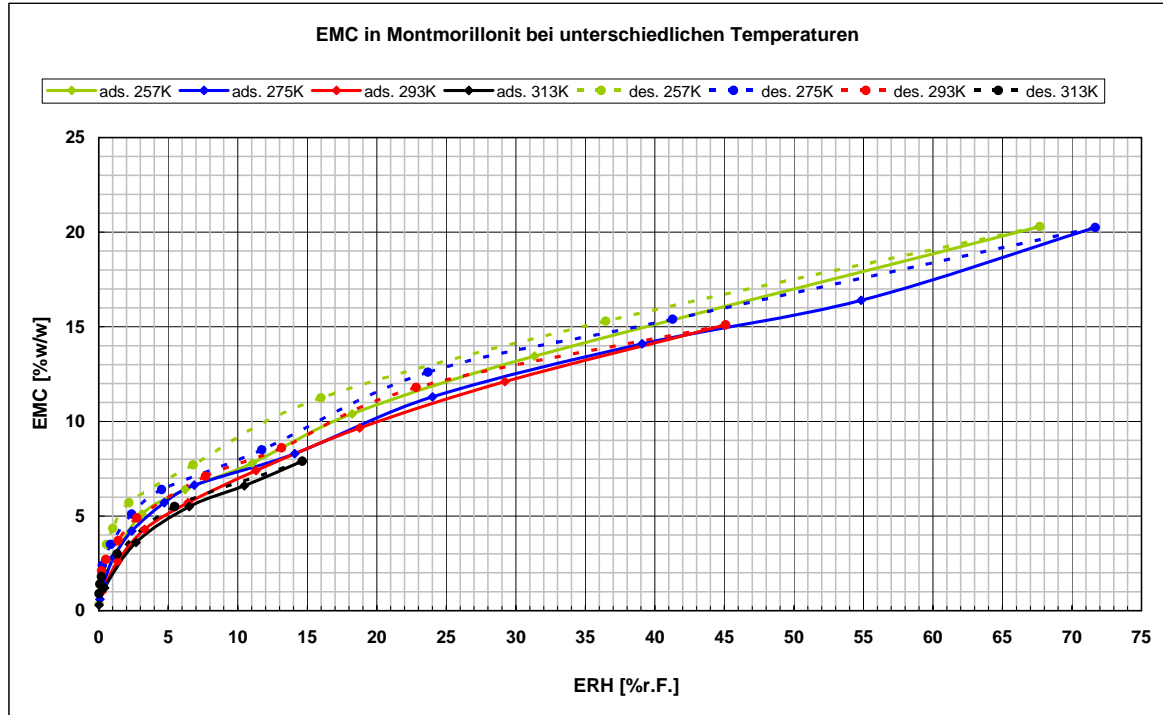


Diagramm 3.1-1: Desorptionsisothermen von Montmorillonit bei $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Jänchen et al., 2008]

3.2 Das Schichten-Modell für Grenzflächenwasser

Diese Arbeit befasst sich mit Grenzflächenwasser (auch adsorbierten Wassers) an Mineraloberflächen, welches durch van der Waals-Kräfte beeinflusst wird. Dieses Grenzflächenwasser ist eine Variante des Oberflächenschmelzens (premelting). Weitere Erscheinungsformen von flüssigen Wasserfilmen unter dem Gefrierpunkt sind das Oberflächenschmelzen zwischen dem Festkörper und seinem Dampf, sowie das Korngrenzschmelzen (flüssigkeitsartige Schichten an Verbindungspunkten zwischen Kristallen desselben Materials) [Dash et al., 2006]. Verursacht werden diese Wasserfilme bei der Temperatur T_S unterhalb des eigentlichen Schmelzpunktes T_m durch die schwächere Bindung von Atomen bzw. Molekülen in der Nähe der freien Oberfläche, die sie empfindlicher gegen die Thermalunordnung macht [Dash et al., 2006].

In porösen Medien wie z. B. Böden erfolgt eine Schmelzpunktreduzierung durch zwei Formen des Eisschmelzens [Dash et al., 2006]. Das sind vorschmelzende Filme kontrolliert durch van der Waals Kräfte (Grenzflächenschmelzen) und das Schmelzen des verbliebenden Eises diktiert durch örtliche Krümmungen und die Porengeometrie (Gibbs-Thomson-Effekt [Abs. A.5]).

Auf das durch van der Waals-Kräfte verursachte Grenzflächenschmelzen, von dem das nachfolgende Schichten-Modell für Grenzflächenwasser ausgeht ([Möhlmann, 2008], [Möhlmann_1, 2008]) wird sich die vorliegende Arbeit beziehen.

Das Schichten-Modell für Grenzflächenwasser stellt einen Zusammenhang her zwischen der Dicke der flüssigen Wasserschicht und der relativen Feuchte der umgebenden Atmosphäre bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des Bulk-Wassers ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die attraktiven van der Waals-Kräfte erzeugen einen Druck auf die darüberliegende Eisschicht, der zu einer Gefrierpunktniedrigung führt und damit zu einer flüssigen Wasserschicht, deren Dicke abhängig ist von der Temperatur und der Höhe des „van der Waals-Drucks“ [Abb. 3.2-1].

Die Wasser- und Eisschicht kann sich z. B. aus Adsorbatwasser entwickeln. Die Wassermoleküle werden an die Mineraloberfläche gebunden und Eisbildung wird solange verhindert bis die Wasserschicht bei der vorherrschenden Temperatur eine bestimmte Dicke überschreitet. Alles weitere adsorbierte Wasser gefriert.

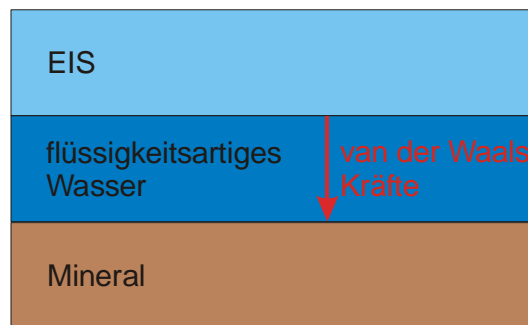


Abbildung 3.2-1: Schichtmodell [Möhlmann_1, 2008]

Hamaker lieferte eine Theorie [Hamaker, 1937] zur Berechnung der Wechselwirkungen unter der Annahme der Additivität der Kräfte zwischen den verschiedenen Molekülen, Partikeln und Oberflächen. Dabei wird nur von van der Waals-Kräften ausgegangen. Betrachtet man zwei planparallele Flächen unterschiedlicher Materialien (1, 2), dann ergibt sich deren Wechselwirkung durch:

$$\frac{E(d)}{S} = -\frac{H_{12}}{12 \cdot \pi \cdot d^2} \quad \text{Gl. 3.2-1}$$

H Hamaker-Konstante [J]
 d Abstand zwischen den Schichten [m]
 S Fläche [m²]
 $E(d)$ Wechselwirkungsenergie [J]

Die Herleitung der Gleichung befindet sich in *Abschnitt A.8*.

Für andere Körper wie Kugel-Fläche oder Kugel-Kugel existieren weitere Gleichungen [Weigl, 2004]. Nachfolgend wird aber nur von der Gleichung für zwei glatte planparallele Flächen ausgegangen.

Die Indizes der Hamaker-Konstante bezeichnen die Anzahl der Komponenten, zwischen denen die Wechselwirkungen stattfinden. Beispielsweise würde die Hamaker-Konstante, die die Wechselwirkungen zwischen einem Festkörper (1) und einer Eisfläche (2) in der Anwesenheit von dazwischen befindlichen Monolagen Wasser (3) als $H_{1,3,2}$ bezeichnet. Sind die einzelnen Hamaker-Konstanten bekannt, lässt sich die Konstante für das gesamte System berechnen [Israelachvili, 1998].

Nachfolgend wird die Hamaker-Konstante nur noch mit H dargestellt.

Der Abstand d zwischen den jeweiligen Schichten besitzt einen minimalen Wert, der mit einer Atomgröße (ca. $0,4\text{ nm}$) abgeschätzt wurde [Israelachvili, 1998], [Krupp, 1967].

Diese Festlegung ist notwendig, weil bei gegen Null tendierendem Abstand die van der Waals-Kräfte gegen unendlich laufen würden und die Partikel daher theoretisch nicht mehr zu trennen wären, was den Beobachtungen widerspricht.

Die Gleichung 3.2-1 kann dazu verwendet werden eine Beziehung zwischen der relativen Feuchte der Atmosphäre und der adsorbierten Wassermenge in Böden herzustellen [Möhlmann_1, 2008].

$$\frac{F_{vdW}}{S} = \Delta p_{vdW} = \Psi_{vdW} = \frac{d}{dz} \frac{E(d)}{S} = \frac{d}{dz} \left(-\frac{H}{12 \cdot \pi \cdot z^2} \right) = \frac{H}{6 \cdot \pi \cdot d^3} \quad \text{Gl. 3.2-2}$$

F_{vdW} van der Waals-Kräfte [N]
 Δp_{vdW} van der Waals- Druck [N/m²]
 Ψ_{vdW} Energiedichte der van der Waals- Kräfte [J/m³]

Der Druck, der von van der Waals-Kräften ausgeübt wird, ist äquivalent zur Energiedichte Ψ_{vdW} der van der Waals-Kräfte innerhalb der adsorbierten Wasserschicht der Dicke d .

Die Bindungsenergie E_{vdW} ist daher gegeben durch folgende Gleichung:

$$E_{vdW} = \Psi_{vdW} \cdot \frac{N_A}{N_W} \quad \text{Gl. 3.2-3}$$

N_W Anzahl an Wassermolekülen in 1 m³ Wasser [m³]
 N_A Avogadro-Konstante [6,0221415 · 10²³ 1/mol]
 E_{vdW} van der Waals- Bindungsenergie [J/mol]

Wie in Abschnitt 2.6.1.1 aufgeführt, wird der Sättigungsdampfdruck über einer Wasser- oder Eisfläche durch folgende Gleichung 2.6.1.1-1 beschrieben:

$$e_{sw,si}(T) = N_w \cdot k \cdot T = a_{wa,i} \cdot e^{\frac{-\Delta H_{w,i}}{R \cdot T}}$$

Durch die höhere Bindungsenergie, die von den van der Waals-Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit der Oberfläche der Bodenpartikel verursacht wird, erfolgt eine Dampfdruckerniedrigung [Gl. 3.2-4], d. h. es muss mehr Wasser adsorbiert werden um eine höhere Dicke der Wasserschicht zu erreichen. Dadurch wird der Einfluss der van der Waals-Kräfte auf die oberste Wasserschicht entsprechend reduziert, damit der Wasserdampfpartialdruck über der Oberfläche wieder im Gleichgewicht mit der ihm umgebenden Atmosphäre ist.

$$e_{sw,si}(T) = N_w \cdot k \cdot T = a \cdot e^{\frac{-(\Delta H_{w,i} + E_{vdW})}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.2-4}$$

Es wird hier davon ausgegangen, dass der Parameter a noch identisch mit dem Parameter $a_{wa,i}$ für eine Eis- oder Wasseroberfläche aus Gleichung 2.6.1.1-1 ist.

Unter dieser Annahme ergibt sich für die Wasseraktivität [Abs. 2.6.1.2 und Gl. 2.6.1.2-1] folgender Zusammenhang:

$$a_w(T) = \frac{e_w}{e_{sw,si}} = e^{\frac{E_{vdW}}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 3.2-5}$$

Aus Verbindung mit Gleichung 3.2-3 folgt [Möhlmann_1, 2008] für die Dicke d der Wasserschicht und für die Anzahl l der Monolagen Wasser:

$$-R \cdot T \cdot \ln \frac{e_w}{e_{sw,si}} = \frac{H \cdot N_A}{6 \cdot \pi \cdot d^3 \cdot N_w} \quad N_w = \frac{\rho_w}{m_{H_2O}}$$

$$d = \left(- \frac{H \cdot N_A}{6 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot \frac{\rho_w}{m_{H_2O}} \cdot \ln \frac{e_w}{e_{sw,si}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 3.2-6}$$

m_{H_2O} Masse des Wassermoleküls [$3 \cdot 10^{-26}$ kg]

$$l = \left(- \frac{H \cdot N_A \cdot \sigma^{-3}}{6 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot \frac{\rho_w}{m_{H_2O}} \cdot \ln \frac{e_w}{e_{sw,si}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 3.2-7}$$

l Anzahl der Monolagen an Wasser

σ Parameter – Durchmesser einer Monolagenschicht= 0,35 nm [m]

In Diagramm 3.2-1 ist die Dicke d der Wasserschicht in Abhängigkeit von der relativen Feuchte für einen auf dem Mars erwarteten Frostpunkt T_f von 197 K [Ryan; Sharman, 1981] für die Hamaker-Konstanten $1 \cdot 10^{-19}$ J, $1 \cdot 10^{-18}$ J und $1 \cdot 10^{-17}$ J dargestellt. Die Wasserparameter ρ_w und m_{H_2O} wurden Tabelle 3-1 entnommen.

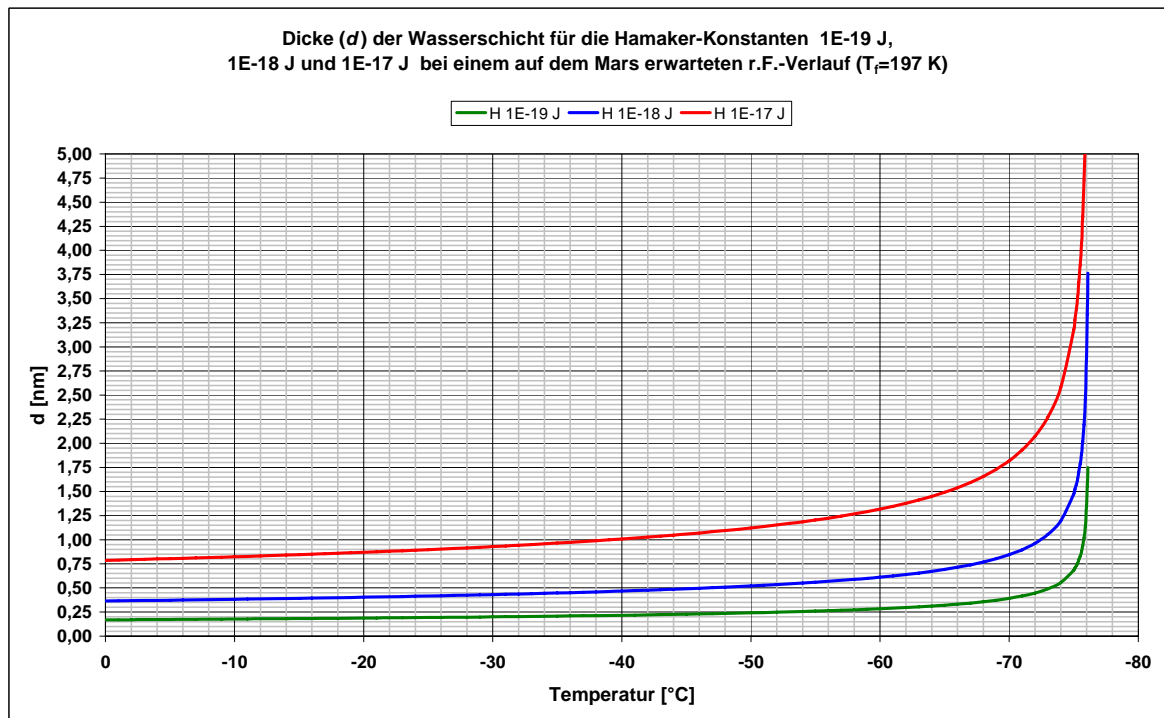


Diagramm 3.2-1: Dicke der Wasserschicht nach dem Schichten-Modell für verschiedene Hamaker-Konstanten nach Gleichung [Gl. 3.2-6] bei einer konstanten, auf dem Mars angenommenen, atmosphärischen Feuchte von 197 K T_f [Ryan; Sharman, 1981]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Herleitung für planparallele Flächen gilt. Für Oberflächen die Rauigkeiten aufweisen, was für Böden zu erwarten ist, gibt es theoretische Ansätze diese Rauigkeiten bei der Berechnung der van der Waals-Kräfte zu berücksichtigen, wobei Rauigkeiten dazu führen, dass die van der Waals-Kräfte reduziert werden [Weigl, 2004].

Die Gleichung 3.2-7 erklärt die nachfolgend aufgeführte phänomenologische Formel [Wheeler, 1955]:

$$l = \left(\frac{-\bar{H}}{\ln(e_w/e_{sw,sl})} \right)^X \tag{Gl. 3.2-8}$$

\bar{H} Parameter
 X Parameter

Die Parameter \bar{H} , X wurden hier allerdings nicht theoretisch begründet, sondern empirisch bestimmt.

Für die Parameter \bar{H} , X finden sich in der Literatur Werte von 1,63 für \bar{H} und $\frac{1}{3}$ für X [Fagerlund, 1973], [Sneck; Oinonen, 1970]. Setzt man den Wert $\bar{H}=1,63$ in Gleichung 3.2-8 ein, ergibt sich eine Hamaker-Konstante von $1,78 \cdot 10^{-19} J$ [Möhlmann_1, 2008] als theoretischer Wert für ein Boden-Wasser-System bei einer Temperatur von 293 K. Ein Wert von $H=7,24 \cdot 10^{-19} J$ ergibt sich, wenn der Wert der Bindungsfestigkeit von 600 MPa für die erste Monolage an Tonböden [Abb. 3.1.-3] in Gleichung 3.2-2 eingesetzt wird bei einem Abstand $d = 0,4 nm$.

Typische Werte für die Hamaker-Konstante H liegen zwischen $10^{-19} J$ und $10^{-21} J$. In Tabelle 3.2-1 sind einige Werte für unterschiedliche Materialien aufgelistet.

Material	$H_{131min} [10^{-20} J]$	$H_{131max} [10^{-20} J]$
Polysterol	0,1	11,0
Metalle	0,5	31,0
Kohlenstoff	1,0	60,0
Siliziumoxid	0,2	1,7

Tabelle 3.2-1: Minimal- und Maximalwerte der Hamaker- Konstante H_{131} für unterschiedliche Materialien in wässriger Umgebung [Visser, 1972]

Untersuchungen ergaben [Wilen et al., 1995], dass die Hamaker-Konstante für unterschiedliche Systeme (Festkörper-Wasser-Festkörper [Tab. 3.2-1]) und (Eis-Wasser-Festkörper) eine Größenordnung höher ist als das System (Eis-Festkörper). Typische Werte für (Wasser-Festkörper)-Systeme liegen zwischen einigen $10^{-21} J$ und wenigen $10^{-20} J$. Dieser Bereich charakterisiert die unterschiedlichen Feuchteigenschaften verschiedener Materialien. Für den Mars werden aufgrund seiner unterschiedlichen Mineralogie auch unterschiedliche Grenzflächenwassermengen erwartet [Möhlmann_1, 2008].

3.2.1 Gefrierpunkterniedrigung im Schichten-Modell

Unter der Annahme, dass sich eine flüssige Wasserschicht der Höhe d_l im thermodynamischen Gleichgewicht über einem planaren Substrat mit van der Waals-Kräften befindet, folgt für die Gefrierpunkterniedrigung im Schichten-Modell aus der Gibbs-Duhem-Beziehung [Gl.: 3.2-2] [Möhlmann_1, 2008]:

$$\Psi_{\text{vdW}} = \frac{H}{6 \cdot \pi \cdot d_l^3} = \frac{(T_m - T_s) \cdot \rho_i \cdot q_m}{T_m} \quad (T_m - T_s) = \frac{H \cdot T_m}{6 \cdot \pi \cdot d_l^3 \cdot \rho_i \cdot q_m} \quad \text{Gl. 3.2.1-1}$$

T_m Schmelzpunkttemperatur des Bulk-Eises (273,15K) [K]

T_s tatsächliche Schmelzpunkttemperatur [K]

ρ_i Dichte des Eises [kg/m³]

q_m Schmelzenthalpie des Eises [J/kg]

d_l Dicke der flüssigen Wasserschicht [m]

Für die Dicke d_l der flüssigen Wasserschicht ergibt sich folgende Gleichung:

$$d_l = \left(\frac{H \cdot T_m}{6 \cdot \pi \cdot (T_m - T_s) \cdot \rho_i \cdot q_m} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 3.2.1-2}$$

bzw. für die Monolagen an flüssigem Wasser:

$$l_l = \left(\frac{H \cdot T_m \cdot \sigma^{-3}}{6 \cdot \pi \cdot (T_m - T_s) \cdot \rho_i \cdot q_m} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 3.2.1-3}$$

l_l Anzahl der flüssigen Monolagen an Wasser

In *Diagramm 3.2.1-1* ist die Abhängigkeit der flüssigen Wasserschicht von der Temperatur für die Hamaker-Konstanten $1 \cdot 10^{-19} \text{J}$, $1 \cdot 10^{-18} \text{J}$ und $1 \cdot 10^{-17} \text{J}$ aufgetragen. Die Werte für σ , ρ_i , q_m und T_m wurden *Tabelle 3-1* entnommen.

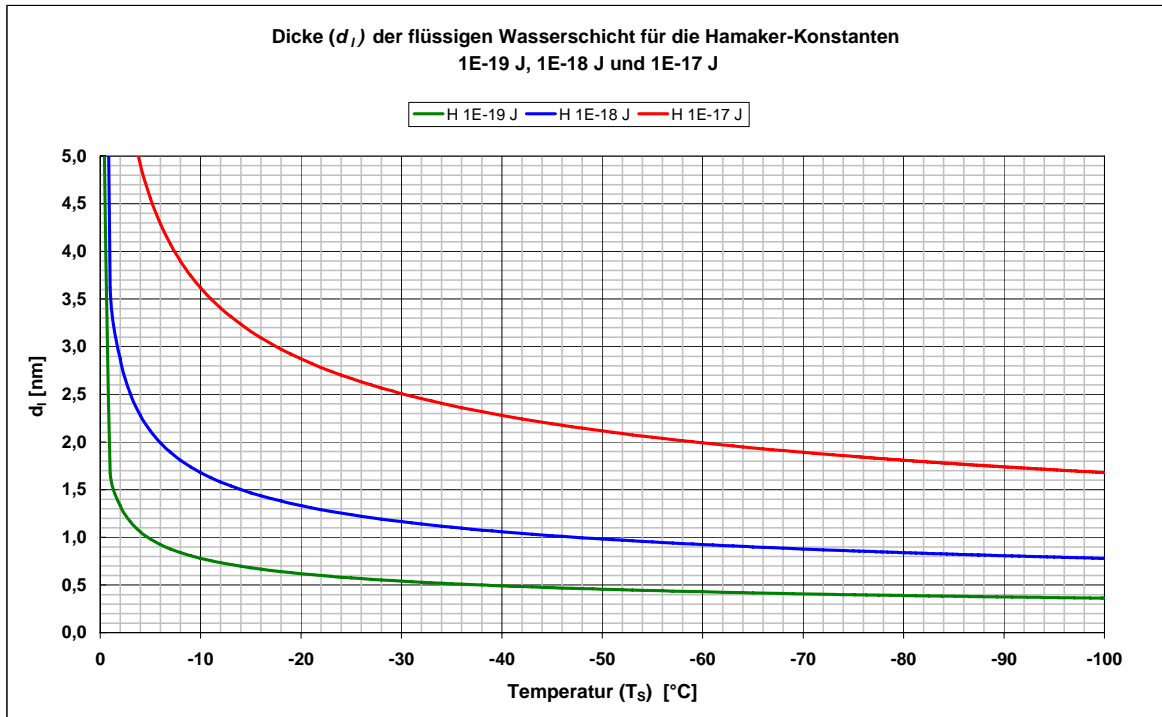


Diagramm 3.2.1-1: Dicke der flüssigen Wasserschicht nach dem Schichte -Modell für verschiedene Hamaker-Konstanten nach Gleichung 3.2.1-2

Ein Vergleich von Diagramm 3.2-1 mit Diagramm 3.2.1-1 zeigt, dass ersteres ein Adsorptionsverhalten des Substrats darstellt, ohne zwischen flüssigem bzw. gefrorenen Wasser zu unterscheiden. Das ist an der Zunahme der Monowasserlagen bei hoher relativer Feuchte zu erkennen.

Das Diagramm 3.2.1-1 zeigt wiederum, wieviel flüssiges Wasser bei Temperaturen unter 0 °C vorliegen kann, unabhängig von der vorhandenen Gesamtwassermenge und, dass die Dicke der flüssigen Wasserschicht von der Hamaker-Konstante abhängig ist.

Der Punkt, ab dem ein Gefrieren der adsorbierten Wasserschicht einsetzt, ergibt sich aus Gleichsetzung der Gleichungen 3.2-6 ($T = T_s$) und 3.2.1-2 ($d = d_i$) [Möhlmann_1, 2008]:

$$d = d_i = \left(- \frac{H \cdot N_A}{6 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot \frac{\rho_w}{m_{H_2O}} \cdot \ln \frac{e_w}{e_{sw,si}}} \right)^{1/3} = \left(\frac{H \cdot T_m}{6 \cdot \pi \cdot (T_m - T_s) \cdot \rho_i \cdot q_m} \right)^{1/3}$$

$$a_w = \frac{e_w}{e_{sw,si}} = \exp \left(- \frac{N_A \cdot (T_m - T_s) \cdot \rho_i \cdot q_m}{T_m \cdot R \cdot T_s \cdot \frac{\rho_w}{m_{H_2O}}} \right) \quad \text{Gl. 3.2.1-4}$$

Wie Gleichung 3.2.1-4 zeigt, wird der Punkt, ab dem ein Gefrieren der flüssigen Wasserschicht einsetzt, durch den a_w -Wert der Atmosphäre und die Gefrierpunktniedrigung T_S bestimmt. Die Hamaker-Konstante hat darauf keinen Einfluss. In Diagramm 3.2.1-2 ist der erwartete relative Feuchte-Verlauf (grüne Linie --- Mars 12 h – erwarteter Verlauf Mittag bis Nacht) bei einer als konstant angenommenen atmosphärischen Feuchte von $T_f = 197\text{ K}$ [Ryan; Sharman, 1981] und der relative Feuchte-Verlauf dargestellt, der sich aus Gleichung 3.2.1-4 (rote Linie) ergibt.

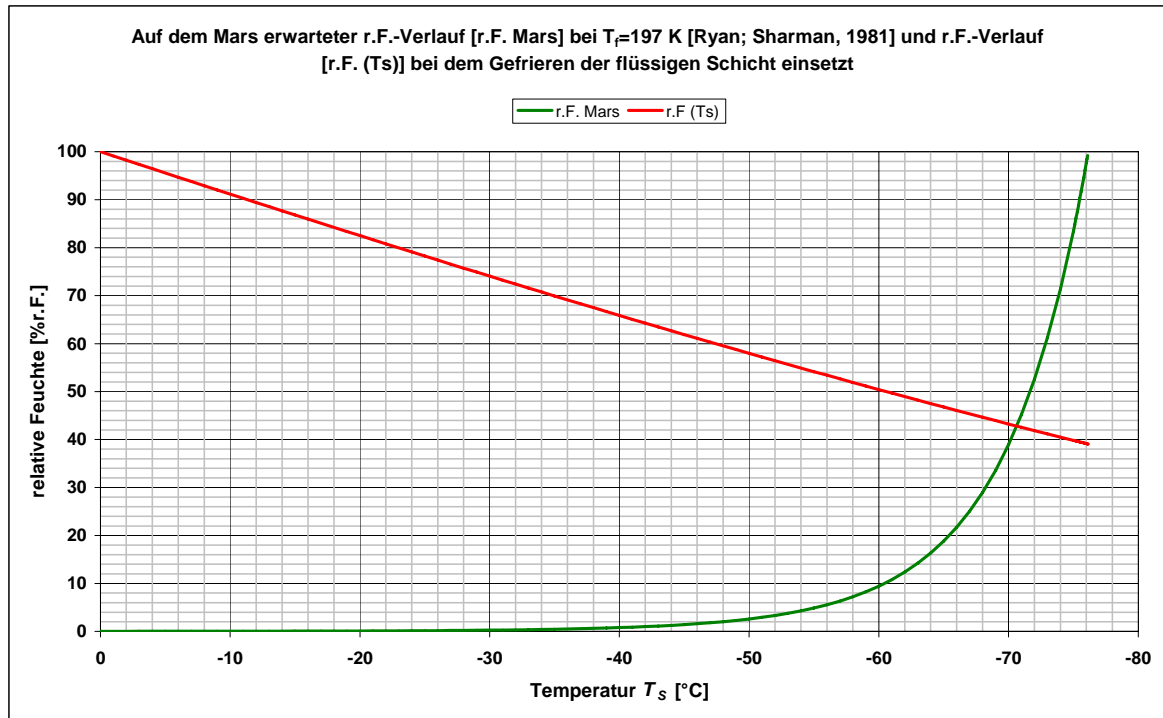


Diagramm 3.2.1-2: grüne Linie --- auf dem Mars erwarteter r.F.-Verlauf ($T_f=197\text{ K}$) (Mittags 0 °C und Nachts -76 °C); rote Linie --- [Gl. 3.2.1-4] zeigt den r.F.-Verlauf bei dem das Gefrieren des adsorbierten Wassers in Abhängigkeit von der Gefrierpunktniedrigung T_S einsetzen würde

Bei der am Schnittpunkt der grünen r.F.-Linie mit der roten r.F.-Linie [Gl. 3.2.1-4] herrschenden relativen Feuchte von ca. 43 %r.F. ist der maximal mögliche Flüssigwassergehalt im Boden erreicht worden. Ab diesem Schnittpunkt verliert Gleichung 3.2-6 ihre Gültigkeit für den Flüssigwasseranteil und nur Gleichung 3.2.1-4 bestimmt den weiteren Verlauf der Flüssigwasserdicke auf dem Substrat. Der darüberliegende adsorbierte Wasseranteil liegt als Eis vor.

Daraus resultiert, dass das auf der Marsoberfläche adsorbierte Wasser im Bereich kleiner bis mittlerer Breitengrade bis ca. 200 K flüssig bleibt und erst bei Unterschreiten dieses Wertes gefriert.

3.2.2 Gleichgewichtswassergehalt des oberen Marsbodens

3.2.2.1 EMC / ERH- Beziehungen

Befindet sich der Boden mit der atmosphärischen Feuchte im Gleichgewicht, kann ihm ein definierter Feuchtegehalt (EMC - equilibrium moisture content) in Abhängigkeit von der relativen Gleichgewichtsfeuchte der Atmosphäre (ERH - equilibrium relative humidity) zugeordnet werden. Der EMC a_m ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$EMC = \frac{m_w}{m_r} \cdot 100\% = \frac{S_r \cdot m_r \cdot \rho_w \cdot d}{m_r} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 3.2.2.1-1}$$

EMC Gleichgewichtswassergehalt [%w/w]
 S_r spezifische Oberfläche des trockenen Materials [m^2/kg]
 m_r Masse des trockenen Materials [kg]

Gleichung 3.2.2.1-1 in Verbindung mit Gleichung 3.2-6 ergibt für den EMC im Schichten-Modell Gleichung 3.2.2.1-2 [Möhlmann_1, 2008]:

$$EMC = S_r \cdot \rho_w \cdot \left(- \frac{H \cdot N_A}{6 \cdot \pi \cdot R \cdot T \cdot \frac{\rho_w}{m_{H_2O}} \cdot \ln \frac{e_w}{e_{sw,si}}} \right)^{1/3} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 3.2.2.1-2}$$

Diese Gleichung kann dazu verwendet werden, Hamaker-Konstanten abzuschätzen, die sich aus Sorptionsisothermen von Böden ergeben.

3.2.2.2 EMC des oberen Marsbodens

Die unbekannt Parameter in Gleichung 3.2.2.1-2 sind die Hamaker-Konstante und die spezifische Oberfläche des Marsbodens. Die Abschätzung auf Basis von Gleichung 3.2.2.1-2 ergaben für marsrelevante Mineralien wie Chabazit, Montmorillonit, Clinoptilolit und Nontronit überraschend hohe Werte von $1 \cdot 10^{-16} J$ bis $1 \cdot 10^{-18} J$ [Jänchen, 2007]. Die Ursache für die hohen Hamaker-Konstanten ist eventuell auf die poröse Struktur der Mineralien zurückzuführen [Möhlmann_1, 2008]. Die spezifische Oberfläche auf dem Mars wird mit $1,7 \cdot 10^4 m^2/kg$ angegeben [Ballou et al., 1978].

Für den Flüssigwassergehalt des oberen Marsbodens ergibt sich nach Gleichung 3.2.2.1-2 für Hamaker-Konstanten im Bereich⁹ $1 \cdot 10^{-19} J$ bis $1 \cdot 10^{-17} J$, die in Diagramm 3.2.2.2-1 dargestellten Flüssigwassergehalte für $0 \text{ } ^\circ C$ (geringste relative Feuchte) und für $-71 \text{ } ^\circ C$ (Punkt an dem nach Diagramm 3.2.1-2 der maximale Flüssigwassergehalt erreicht ist).

⁹ In diesem Bereich liegen die in Abschnitt 6.5 ermittelten Hamaker-Konstanten für die untersuchten Böden Bentonit und JSC Mars 1.

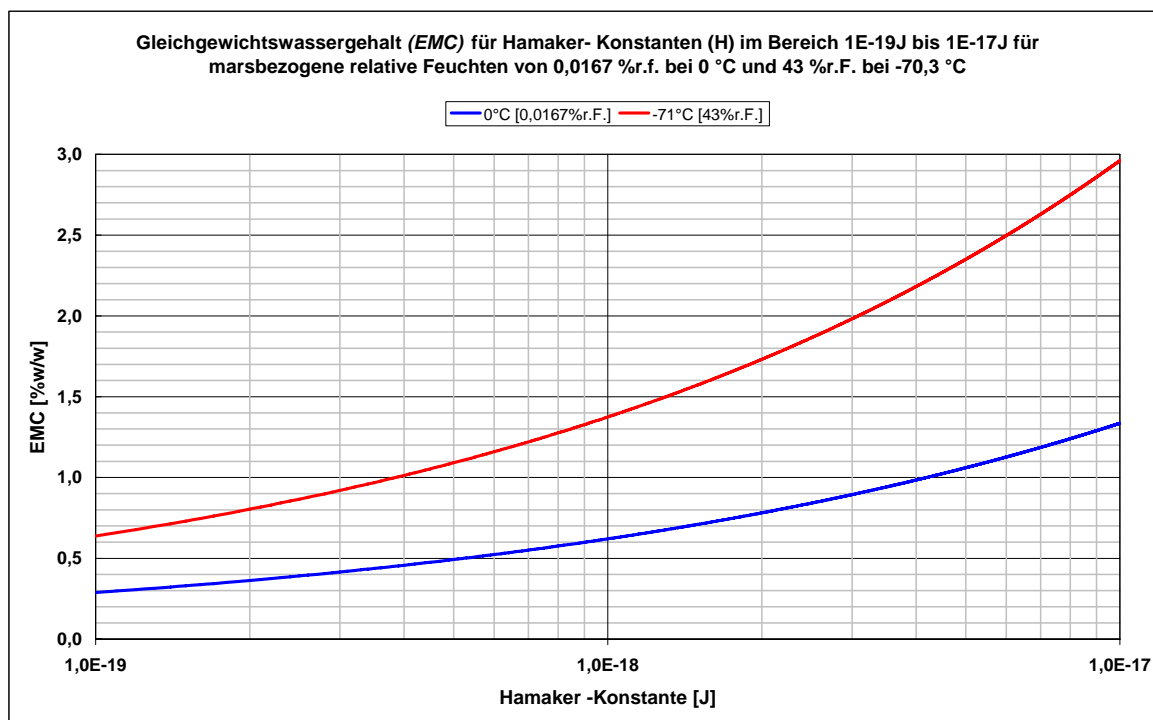


Diagramm 3.2.2.2-1: flüssiger Gleichgewichtswassergehalt (EMC) für verschiedenen Hamaker-Konstanten (H) und marsbezogene relative Feuchten von 0,0167 % bei 0 °C und 43 % bei -70,3 °C (Frostpunkt $T_f = 197$ K [Ryan; Sharman, 1981]) und einer spezifischen Oberfläche von $1 \cdot 10^5$ m²/kg nach Gleichung 3.2.2.1-2

Die sich aus *Diagramm 3.2.2.2-1* ergebenden marsrelevanten EMC-Werte für äquatoriale und mittlere Breiten liegen bei 0 °C (Tag) zwischen 0,3 % und 0,65 % und bei -71°C (Abend- und Morgenstunden) im Bereich von 1,3 % und 3 %. Bei Unterschreiten der -71 °C würde, wie in *Abschnitt 3.2.1* beschrieben, alles weitere adsorbierte bzw. aus der Atmosphäre kondensierte Wasser gefrieren.

4. Dielektrische Eigenschaften von Wasser, Eis und Wasser-Feststoff-Gemischen

Ein Ziel dieser Arbeit ist, den Flüssigwassergehalt von marsrelevanten Böden in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen.

Um die Menge und den Zustand des adsorbierten Wassers zu ermitteln, werden in dieser Arbeit zwei Messverfahren verwendet, die die Dielektrizitätskonstante (DK) von Materialien erfassen und in der Messtechnik sehr häufig zum Einsatz kommen.

Die DK des Bodens wird von den in ihm enthaltenen Komponenten wie Minerale, Wasser, Eis, Salze, Luft, den Bindungskräften (z.B. van der Waals) der Wassermoleküle an die Bodenmatrix bzw. an die Salzionen (Hydratation) sowie der Temperatur und der Frequenz des elektrischen Feldes beeinflusst.

In diesem Kapitel wird auf die DK und die sie beeinflussenden Faktoren eingegangen.

4.1 Dielektrikum im elektrischen Wechselfeld

Die dielektrischen Eigenschaften von Stoffen beruhen auf molekularer Ebene auf den beiden Hauptmechanismen Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation. Als weitere Polarisationsformen, die jedoch nur bei niederfrequenten elektrischen Wechselfeldern in Feststoffen auftreten, sind noch die Ladungsdoppelschicht und die Raumladungspolarisation (Maxwell-Wagner-Effekt) zu nennen [Abs. A.9].

Jeder Polarisierungseffekt hat charakteristische Resonanz- oder Relaxationsfrequenzen und beeinflusst die komplexe relative Dielektrizitätskonstante (DK) [Gl. 4.1-1], die ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Stoffes ist. Aus diesem Grund müssen die bereits genannten Polarisationsmechanismen getrennt betrachtet werden, wenn statt eines statischen elektrischen Feldes ein elektrisches Wechselfeld angelegt wird [Abb. 4.1-1]. Als Folge dieses Wechselfeldes werden die polarisierten Teilchen in Abhängigkeit von der Frequenz des Feldes permanent umorientiert. Derjenige Anteil der Polarisierung, der auf der

Bewegung der leichtesten Teilchen beruht, kann einer zeitlichen Änderung der elektrischen Feldstärke am schnellsten folgen. Die Relaxationszeiten permanenter elektrischer Dipole (freies Wassermolekül) liegen bei 10^{-9} s bis 10^{-11} s. Ist die Frequenz des elektrischen Feldes höher als die Relaxationszeit der jeweiligen Dipole, so können sie dem Feld nicht mehr folgen und tragen damit nicht mehr zur Polarisierung bei. Die Folge ist, dass die DK des Stoffes sinkt [Abb. 4.1-2]. Daher hängt die Polarisierbarkeit eines Stoffes in charakteristischer Weise von der Frequenz ab.

Von besonderer Bedeutung ist bei hochfrequenten Wechselfeldern, dass die Dipoleinstellung dem Feld nachhinkt (dielektrische Relaxation).

Das führt zu den technisch wichtigen dielektrischen Verlusten, weil bei der Umorientierung der Dipole vom elektrischen Feld Arbeit verrichtet wird, wobei nur ein Teil als Energie gespeichert, ein anderer Teil aber als Wärme abgegeben wird und dadurch verloren geht.

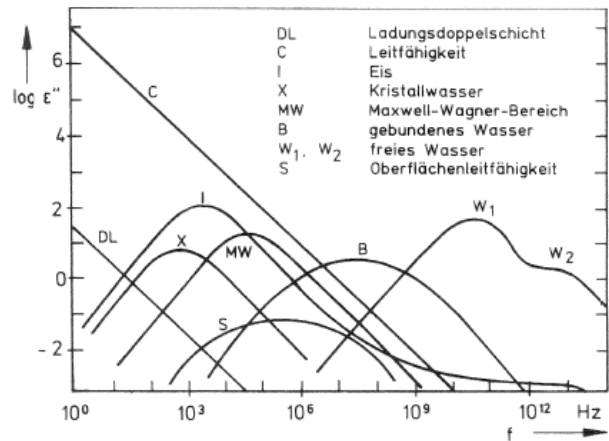


Abbildung 4.1-1: Relaxationsbereiche von feuchten Stoffen [Kupfer, 1997] nach [Hasted, 1973]

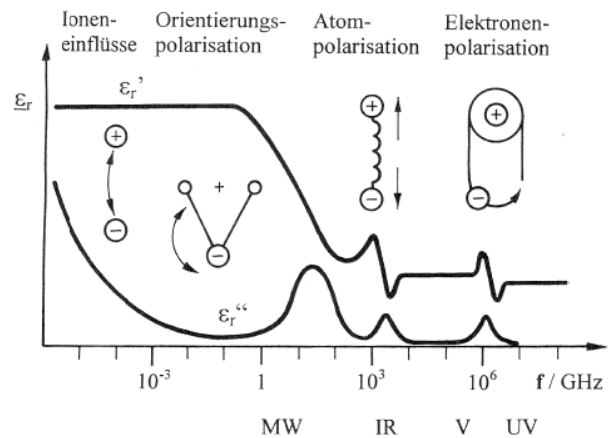


Abbildung 4.1-2: Spektrale Verteilung von Polarisierungseffekten [Kupfer, 1997]

Dieser Zusammenhang wird durch die komplexe relative Dielektrizitätskonstante dargestellt [Debye, 1929]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r'' \quad \text{Gl. 4.1-1}$$

ε_r stoffspezifische komplexe relative DK
 ε_r' Realteil der komplexe relativen DK
 ε_r'' Imaginärteil komplexe relativen DK

Der Realteil ε_r' bezeichnet den Anteil der Dipole, die sich in Phase mit dem elektrischen Feld befinden und damit zur Gesamtpolarisation beitragen. Der Imaginärteil ε_r'' bezeichnet dagegen den Anteil („aus der“ Phase), der durch dielektrische Verluste¹⁰, die z. B. durch Wärmeentwicklung bei der Umpolarisation im Medium entsteht.

Ein vorhandener Imaginäranteil verursacht, dass sich das Dielektrikum nicht mehr ideal verhält und der Strom der Spannung nicht mehr um 90° vorausseilt, sondern um den Verlustwinkel δ verringert wird ($90^\circ - \delta$). Als Maß für die Größe der dielektrischen Verluste wird aber nicht der tatsächliche Phasenwinkel φ verwendet sondern der Tangens des Verlustwinkels:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Gl. 4.1-2}$$

δ Verlustwinkel
 $\tan \delta$ Verlustfaktor

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ charakterisiert die Energieaufnahme des Dielektrikums und durchläuft ein Maximum, wenn die Messfrequenz mit der Relaxationszeit der Dipole vergleichbar ist [Rost, 1978]. Die Energieaufnahme des Systems ist aufgrund von Resonanzvorgängen dann am größten. Danach verringern sich die Verluste wieder, weil die Dipole dem Feld nicht mehr folgen können und dadurch weniger Energie absorbieren [Abb. 4.1-1].

Die dielektrischen Eigenschaften von Wasser, Eis sowie Böden unterscheiden sich signifikant voneinander. Der Real- und der Imaginärteil der komplexen DK von Wasser und Eis ist temperatur- und frequenzabhängig.

4.2 Dielektrische Eigenschaften von freiem Wasser

Das Wassermolekül bildet mit seinen beiden Wasserstoffatomen und seinem Sauerstoffatom einen permanenten Dipol. Sein Dipolmoment im flüssigen Zustand beträgt 2,95 Debye [Tab. 3.1-1]. Die Orientierungspolarisation liefert daher bis ca. 2 GHz einen signifikanten Beitrag zur hohen Dielektrizitätskonstante von ca. 78 [Diag. 4.2-1]. Der Real- und der Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante von Wasser ε_W ist temperatur- und frequenzabhängig. Daraus resultieren die besonderen dielektrischen Eigenschaften des Wassers gegenüber anderen Flüssigkeiten [Hippel, 1988].

¹⁰ Poröse Materialien wie der Boden besitzen eine elektrische Leitfähigkeit die durch Oberflächenladungen sowie gelöste Ionen im Bodenwasser verursacht werden kann [Abs. A.13].

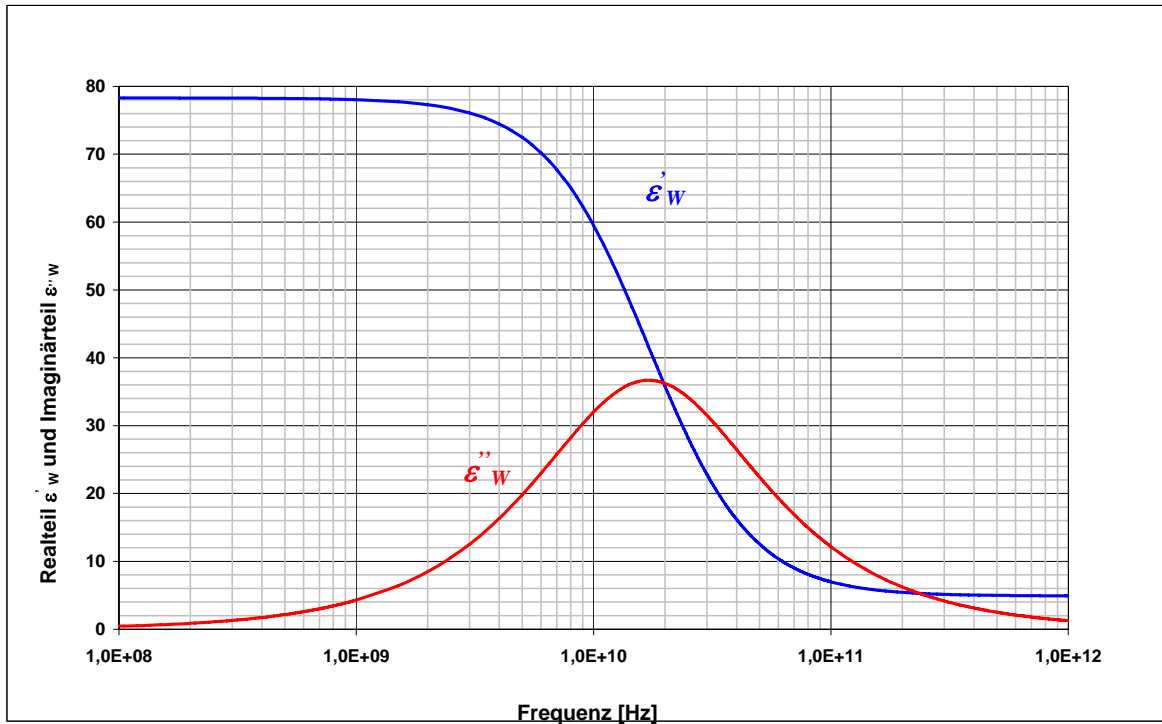


Diagramm 4.2-1: Frequenzabhängigkeit der komplexen DK von Wasser bei 25 °C basierend auf Gl. 4.2-2 und 4.2-3

Der Realteil ϵ'_w beschreibt den Anteil der Polarisation, der mit dem Feld in Phase ist. Er nimmt für niedrige Frequenzen den Wert der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{SW} an. Der Imaginärteil ϵ''_w , der die Phasenverschiebung zwischen Polarisation und Feld kennzeichnet, bezieht die Gleichstromleitfähigkeit mit ein, die selbst bei reinem Wasser vorhanden ist. Wie schon erwähnt verliert die Leitfähigkeit mit zunehmender Frequenz an Bedeutung, wohingegen die Verluste zunehmen, die durch die Relaxation der Wassermoleküle verursacht werden und ihr Maximum im Mikrowellenbereich erreichen [Diag. 4.2-1].

Verantwortlich für die hohe DK ist nicht nur das Dipolmoment des Wassers, sondern das Zusammenwirken mehrerer Wassermoleküle auf Clusterebene. Die Verbindung von Wassermolekülen zu Dimeren und weiter zu Clustern erhöht die Relaxationszeiten. Elektronen- und Atompolarisation liefern dagegen nur einen kleinen frequenz- und temperaturabhängigen Beitrag.

Die Frequenzabhängigkeit der komplexen DK von freiem Wasser, welches keine zusätzlichen Wechselwirkungen mit gelösten Ionen oder durch Grenzflächen erfährt, wurde zuerst von Debye mit temperaturabhängigen Parametern mathematisch formuliert [Hasted, 1973], [Kaatze, 1989], [Berliner, 1980].

$$\epsilon_w(f, T) = \epsilon'_w - j \cdot \epsilon''_w = \epsilon_{w\infty} + \frac{\epsilon_{sw}(T) - \epsilon_{w\infty}}{1 + j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_w(T)} \quad \text{Gl. 4.2-1}$$

- ϵ_w komplexe Dielektrizitätskonstante des Wassers $\epsilon_w = \epsilon'_w - j \epsilon''_w$
- ϵ_{SW} statische Dielektrizitätskonstante des Wassers
- $\epsilon_{W\infty}$ hochfrequenter Grenzwert der Dielektrizitätskonstante des Wassers
- τ_w Relaxationszeit [s]
- f Frequenz [Hz]
- ϵ'_w Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Wassers
- ϵ''_w Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante des Wassers

Real- und Imaginärteil können getrennt dargestellt werden [Berliner, 1980]:

$$\varepsilon'_w(f, T) = \varepsilon_{w\infty} + \frac{\varepsilon_{sw}(T) - \varepsilon_{w\infty}}{1 + 2 \cdot \pi \cdot f \cdot (\tau_w(T))^2} \quad \text{Gl. 4.2-2}$$

$$\varepsilon''_w(f, T) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{w\infty}) \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_w(T)}{1 + (2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_w(T))^2} \quad \text{Gl. 4.2-3}$$

Für die Relaxationszeit besteht folgender Zusammenhang [Kupfer, 1997]:

$$\tau_w(T) = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{H_2O}^3}{T \cdot k} \quad \text{Gl. 4.2-4}$$

η Viskosität des Wassers [Pa·s]
 r_{H_2O} Radius des Wassermoleküls [m]

Der hochfrequente Grenzwert $\varepsilon_{w\infty}$ wird mit Werten zwischen 4,25 und 5,5 angegeben [Kupfer, 1997] und ist temperaturunabhängig. Den besten Fit liefert der Wert von 4,9 [Ulaby et. al., 1986].

Für die statische DK ε_{sw} [Klein; Swift, 1977] und die Relaxationszeit τ_w [Stogryn, 1971] können für den Temperaturbereich 0 °C bis 40 °C die folgenden empirisch ermittelten Ausdrücke verwendet werden:

$$\varepsilon_{sw}(T) = 88,045 - 0,4147 \cdot T + 6,295 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,075 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad \text{Gl. 4.2-5}$$

$$2 \cdot \pi \cdot \tau_w(T) = 1,1109 \cdot 10^{-10} - 3,824 \cdot 10^{-12} \cdot T + 6,938 \cdot 10^{-14} \cdot (T)^2 - 5,096 \cdot 10^{-16} \cdot (T)^3 \quad \text{Gl. 4.2-6}$$

T Temperatur [°C] Temperaturbereich: 0°C bis 40°C

Die Relaxationsfrequenz f_{fw} ist die Frequenz, bei der der Imaginäranteil sein Maximum erreicht [Diag. 4.2-1] und berechnet sich wie folgt:

$$f_{fw} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_w} \quad \text{Gl. 4.2-7}$$

f_{fw} Relaxationsfrequenz für Wasser [Hz]

Bei freiem, ungebundenem Wasser ($T > 0$ °C) liegt die Relaxationsfrequenz über 9 GHz [Diag. 4.2-2].

Für den gesamten Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C gilt für die statische DK nachfolgende Gleichung [Malmberg; Maryott, 1956]:

$$\varepsilon_{sw}(T) = 87,74 - 0,4008 \cdot T + 9,398 \cdot 10^{-4} \cdot (T)^2 - 1,41 \cdot 10^{-6} \cdot (T)^3 \quad \text{Gl. 4.2-8}$$

T Temperatur [°C] Temperaturbereich 0 °C bis 100 °C

Die statische DK von Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab [Diag. 4.2-2], [lsbu_m]. Die Abnahme der statischen DK wird durch die zunehmende thermische Bewegung der Moleküle verursacht, die eine Gleichverteilung der Dipolorientierungen anstrebt und damit dem angelegten elektrischen Feld entgegenwirkt. Die Ursache für die Zunahme der Relaxationsfrequenz mit steigender Temperatur ist die Abnahme der Viskosität (mit steigender Temperatur).

Dadurch können sich die Moleküle schneller bewegen. Ebenfalls werden die Cluster und Dimere, die sich aus Molekülen gebildet haben getrennt, wodurch sich keine Ketten mehr im Feld ausrichten müssen, sondern nur noch einzelne Moleküle.

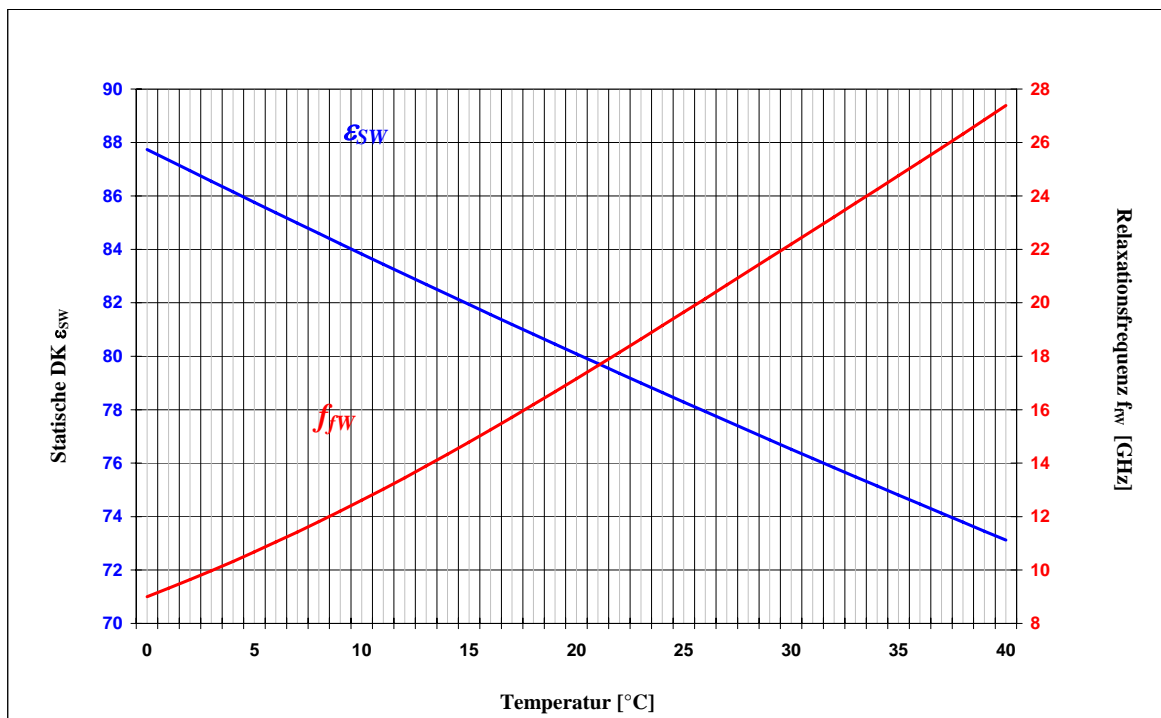


Diagramm 4.2-2: Temperaturabhängigkeit der statischen DK und der Relaxationsfrequenz nach Gleichung 4.2-5 und 4.2-7

4.3 Dielektrische Eigenschaften von Eis

Das unter natürlichen Bedingungen hauptsächlich vorkommende Eis-I [Abb. 2.6.1.1-1] kristallisiert in einem hexagonalen Kristallsystem, wobei sich sechs Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken zu jeweils einem Ring zusammen schließen. Jedes dieser Moleküle ist ebenfalls Teil von zwei benachbarten Ringen. Dadurch entsteht ein weitmaschiges Gitter mit hexagonaler Symmetrie in der Kristallstruktur.

Aufgrund der festen Bindung der Wassermoleküle innerhalb des Gitters können sie einem angelegten elektrischen Wechselfeld nur bei Frequenzen $< 10 \text{ kHz}$ folgen. Die etwas höhere DK von Eis gegenüber der von Wasser im niedrigen Frequenzbereich bis ca. 1000 Hz ist auf Bjerrum-Defekte [Bjerrum, 1951], [Onsager; Runnels, 1969] im Kristallgitter des Eises zurückzuführen. Diese Fehler, bei denen sich entweder 2 Wasserstoff-Atome oder 2 Sauerstoff-Atome gegenüberstehen, können bei einem angelegten elektrischen Feld wandern. Sie verursachen dadurch eine Rotation der Wassermoleküle und damit eine Polarisierung. Dieser Vorgang ist auf den unteren Frequenzbereich beschränkt [Diag. 4.3-1] und ist verantwortlich für die geringe Relaxationsfrequenz von Eis mit etwa 10 kHz gegenüber Wasser mit etwa 20 GHz . Für Messfrequenzen ab 10 MHz und Temperaturen unter 0 °C kann eine frequenz- und temperaturunabhängige reelle DK für Eis von $3,15$ angenommen werden [Ulaby et. al., 1986].

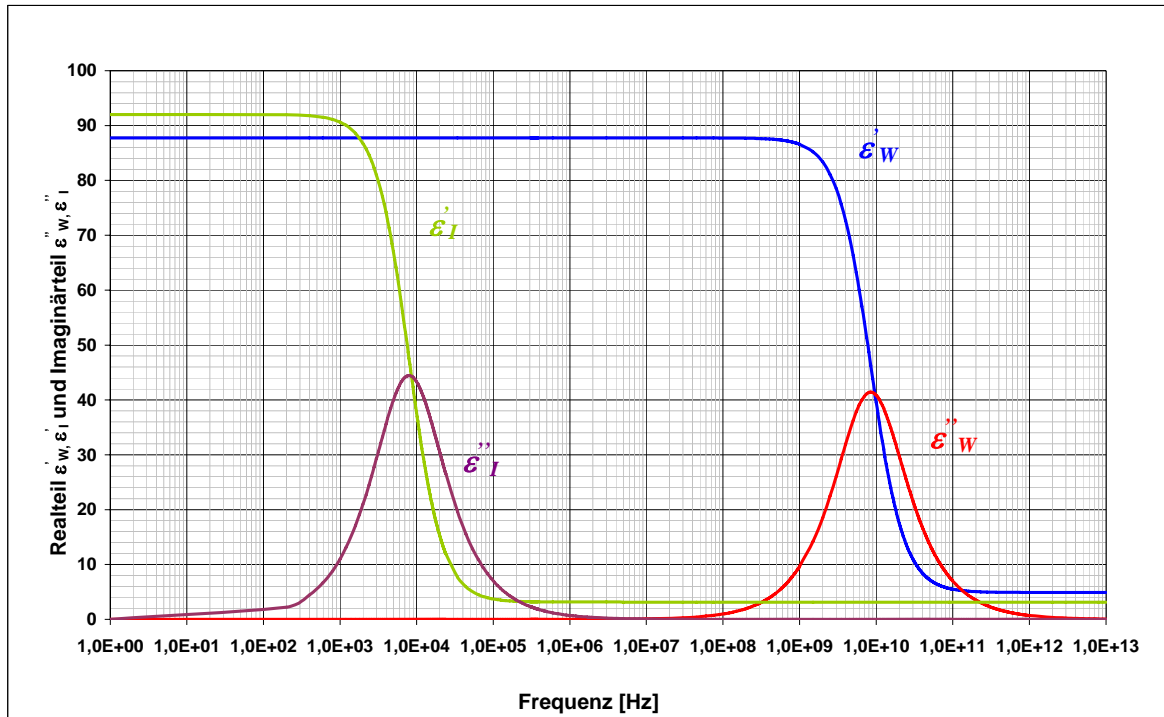


Diagramm 4.3-1: DK und Relaxationsspektren von Wasser und Eis bei 0 °C basierend auf Gl. 4.2-2 und 4.2-3 für Wasser und Gl. 4.3-2 und 4.3-3 für Eis

Die Gleichung 4.3-1 für die komplexe Dielektrizitätskonstante für Eis hat die gleiche Form wie Gleichung 4.2-1 [Ulaby et. al., 1986]:

$$\epsilon_I(f, T) = \epsilon_{I\infty} + \frac{\epsilon_{SI} - \epsilon_{I\infty}}{1 + j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_I(T)} \quad \text{Gl. 4.3-1}$$

- ϵ_I komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon_I = \epsilon'_I + j \epsilon''_I$
- ϵ_{SI} statische Dielektrizitätskonstante für Eis
- $\epsilon_{I\infty}$ hochfrequenter Grenzwert der Dielektrizitätskonstante für Eis
- τ_I Relaxationszeit [s]
- ϵ'_I Realteil der komplexen DK für Eis
- ϵ''_I Imaginärteil der komplexen DK für Eis

Real- und Imaginärteil können daher wieder getrennt dargestellt werden:

$$\epsilon'_I(f, T) = \epsilon_{I\infty} + \frac{\epsilon_{SI}(T) - \epsilon_{I\infty}}{1 + 2 \cdot \pi \cdot f \cdot (\tau_I(T))^2} \quad \text{Gl. 4.3-2}$$

$$\epsilon''_I(f, T) = \frac{(\epsilon_{SI} - \epsilon_{I\infty}) \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_I(T)}{1 + (2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_I(T))^2} \quad \text{Gl. 4.3-3}$$

Die Relaxationszeit für Eis liefert folgende Gleichung [Auty; Cole, 1952]:

$$\tau_I(T) = A_I \cdot e^{\left(\frac{B_I}{R \cdot T}\right)} \quad f_{\beta} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_I} \quad \text{Gl. 4.3-4}$$

- A_I Parameter [$5,3 \cdot 10^{-16}$ s]
- B_I Parameter [55308 J/mol]
- f_{β} Relaxationsfrequenz für Eis [Hz]

Die statische DK ϵ_{SI} ist entgegen der DK von Eis bei höheren Frequenzen (ab 10 MHz) stark temperaturabhängig [Diag. 4.3-2] und wird im Temperaturbereich 0 °C bis -40 °C durch folgende Gleichung beschrieben [Hasted, 1973]:

$$\epsilon_{SI} = \frac{37500}{T + 146} + 3,1 \quad \text{Gl. 4.3-5}$$

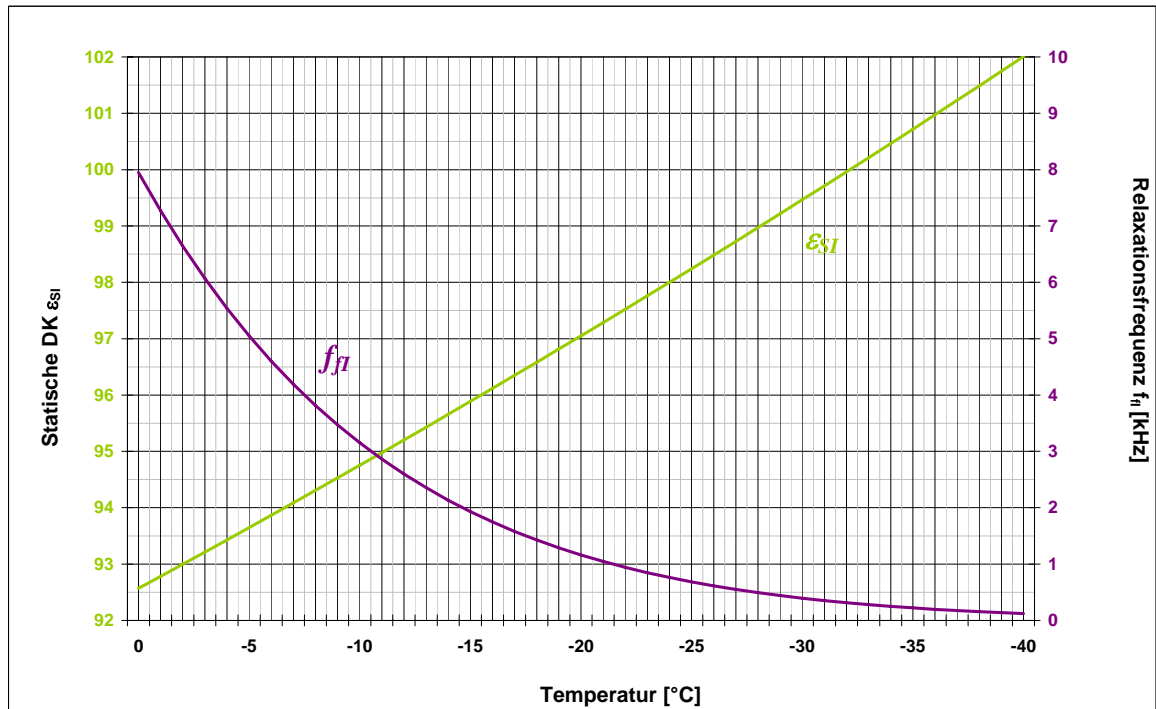


Diagramm 4.3-2: Temperaturabhängigkeit der statischen DK und der Relaxationsfrequenz von Eis nach Gleichung 4.3-4 und 4.3-5

4.4 Dielektrische Eigenschaften des Wassers unter Einfluss des Salzgehaltes

Die dielektrischen Eigenschaften von Wasser werden durch die darin gelösten Ionen stark beeinflusst. Deren Konzentration wird durch die Salinität S_a beschrieben, die als Gewichtsanteil der festen Salze bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung definiert ist. Für eine Salinität von $0,004 \leq S_a \leq 0,035$ lassen sich die dielektrischen Eigenschaften von Wasser mit gelöstem NaCl durch die allgemeine Debye-Gleichung mit den nachfolgend angegebenen Parametern beschreiben [Ulaby et. al., 1986]:

$$\epsilon_{SaW}(f, T, S_a) = \epsilon_{W\infty} + \frac{\epsilon_{SaW0}(T, S_a) - \epsilon_{W\infty}}{1 + j \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{SaW}(T, S_a)} + \frac{\sigma_{SaW}(T, S_a)}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot f} \quad \text{Gl. 4.4-1}$$

- ϵ_{SaW} komplexe Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{SaW} = \epsilon'_{SaW} - j \epsilon''_{SaW}$
- ϵ_{SaW0} statische Dielektrizitätskonstante für salines Wasser
- τ_{SaW} Relaxationszeit für salines Wasser [s]
- ϵ'_{SaW} Realteil der komplexen DK für salines Wasser
- ϵ''_{SaW} Imaginärteil der komplexen DK für salines Wasser
- σ_{SaW} ionische Leitfähigkeit des salinen Wassers [S/m]
- S_a Salinität

Real- und Imaginärteil können wieder getrennt dargestellt werden:

$$\epsilon_{rSaW}(f, T, S_a) = \epsilon_{W\infty} + \frac{\epsilon_{SaW0}(T, S_a) - \epsilon_{W\infty}}{1 + (2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{SaW}(T, S_a))^2} \quad \text{Gl. 4.4-2}$$

$$\epsilon_{imSaW}(f, T, S_a) = \epsilon_{W\infty} + \frac{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{SaW}(T, S_a) \cdot (\epsilon_{SaW0}(T, S_a) - \epsilon_{W\infty})}{1 + (2 \cdot \pi \cdot f \cdot \tau_{SaW}(T, S_a))^2} + \frac{\sigma_{SaW}(T, S_a)}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot f} \quad \text{Gl. 4.4-3}$$

Weiterführende Angaben zur Bestimmung von ϵ_{SaW0} , τ_{SaW} und σ_{SaW} sind in [Ulaby et. al., 1986] enthalten.

In *Abbildung 4.4-1* ist das Verhalten des Real- und Imaginärteil der DK in Abhängigkeit von der Salinität, Temperatur und Frequenz dargestellt. Der Abfall des Realteils der DK wird durch die in den Hydrathüllen der Ionen gebundenen Wassermoleküle verursacht, die nicht mehr zur Orientierungspolarisation beitragen können. Selbst bei geringer Salinität sind die Verluste von reinem Wasser bis ca. 10 GHz deutlich niedriger, als die durch die Leitfähigkeit (versalztes Wasser) verursachten Verluste.

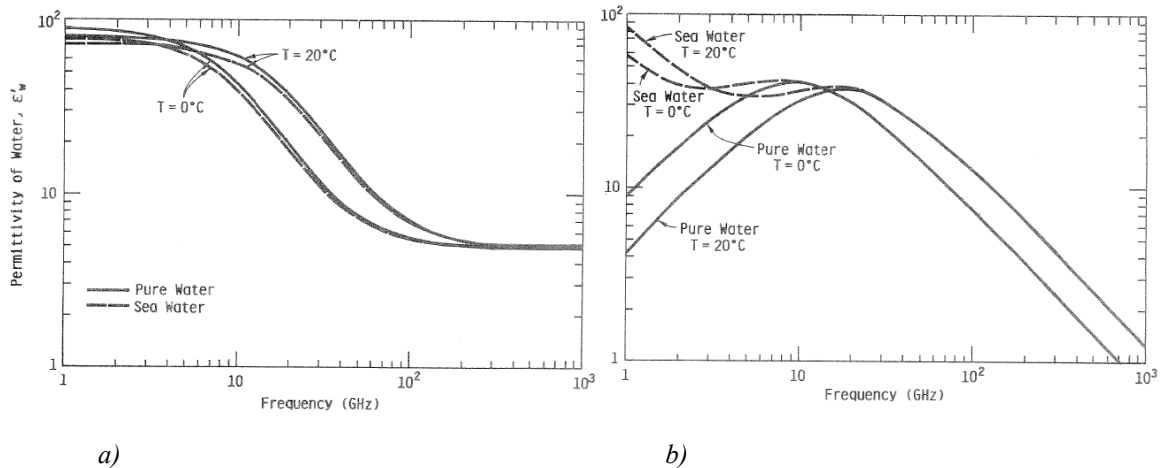


Abbildung 4.4-1.: a) Realteil und b) Imaginärteil der komplexen DK von reinem Wasser und Seewasser in Abhängigkeit von der Frequenz bei Temperaturen von 0 °C und 20 °C. Die Salinität von Seewasser ist S=32,54 ‰ [Ulaby et. al., 1986]

Die Salinität, die in den meisten natürlichen Böden vorkommt, übt keinen bzw. einen vernachlässigbaren Einfluss auf DK-Messungen mit hochfrequenten elektrischen Wechselfeldern aus [Stacheder, 1996].

4.5 Dielektrische Eigenschaften des Bodens

Der Boden besteht aus mineralischen Körnern, die das Grundgerüst des Bodens - die Bodenmatrix - bilden. An diesen Körnern haftet das Wasser in seinen verschiedenen Bindungsformen. Weitere Komponenten sind Luft und eventuell organische Bestandteile. Im allgemeinen haben trockene Böden eine relativ kleine, über einen weiten Frequenzbereich konstante DK von ca. 3 - 12 [Miltzer; Weber, 1985]. Die Berechnung der relativen DK für trockene Böden bei bekannter Dichte bzw. bekannter spezifischer Dichte ermöglichen folgende Gleichungen:

$$[\text{Dobson et al., 1985}] (1,4-18 \text{ GHz}): \varepsilon_{TB} = (1,01 + 0,44 \cdot \rho_{SD})^2 - 0,062 \quad \text{Gl. 4.5-1}$$

ε_{TB} komplexe Dielektrizitätskonstante des trockenen Bodens
 ρ_{SD} spezifische Dichte des Bodens [g/cm³]

$$[\text{Olhoeft et al., 1975}] (>100\text{kHz}): \varepsilon_{TB} = (1,93 \pm 0,17)^{\rho_B} \quad \text{Gl. 4.5-2}$$

ρ_B Dichte des Bodens [g/cm³]
 Diese Formel ergab sich aus Mondgesteinsproben.

$$[\text{Campbell, 2002}]: \varepsilon_{TB} = (1,96)^{\rho_B} \quad \text{Gl. 4.5-3}$$

Diese Formel ergab sich aus diversen Literaturdaten über natürlich Böden. Ein genauer Frequenzbereich ist nicht angegeben worden.

Eine Veränderung der DK ε_{TB} erfolgt durch eindringen von Wasser in die Bodenmatrix [Abb. 3.3-1]. Dabei werden die Wassermoleküle durch zwischenmolekulare Kräfte [Abs. 3.2.3], die zwischen der Bodenmatrix und den Wassermolekülen sowie zwischen den Wassermolekülen untereinander wirken, beeinflusst.

Die Wassermoleküle, die in der ersten Monolage am Festkörperpartikel gebunden sind, unterliegen höheren Bindungsenergien als die, die sich in den darüberliegenden Monolagen befinden [Berliner, 1980]. Während in freiem Wasser die Bindungsenergien von zwischenmolekularen Kräften bis max. 12 kJ/mol bei Wasserstoffbrückenbindungen betragen, können Wasserstoffbrückenbindungen oder Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Festkörperoberfläche sogar 160 kJ/mol wie bei Zeolith betragen [Stach; Jänchen, 2003]. Hohe Bindungsenergien treten beispielsweise bei Tonen wie Montmorillonit auf, an deren Oberfläche Kationen gebunden sind, woran wiederum Wassermoleküle angelagert werden können. Hierbei handelt es sich um starke Ion-Dipol-Wechselwirkungen. Weiter können im Boden befindliche Salze gelöst werden. Um diese gelösten Salzionen bildet sich eine Hydrathülle aus Wassermolekülen [Abs. A.3].

Die gebundenen Wassermoleküle sind in ihrer Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt und können einem angelegten elektrischen Wechselfeld nicht oder nur partiell und sehr langsam folgen. Daraus resultiert eine erniedrigte DK [Dobson et al., 1985], [Olhoeft, 1981] des gebundenen Wassers sowie eine geringere Relaxationsfrequenz [Olhoeft, 1981], [Hilhorst et al., 2001]. Die Wechselwirkungen zwischen gebundenem Wasser und mineralischen Bodenkörnern lässt sich durch die Stern-Gouy-Doppelschicht-Theorie beschreiben [Dobson et al., 1985].

Die dielektrischen Eigenschaften des direkt an der Oberfläche gebundenen Wassers (*eine Monolage*) lassen sich messtechnisch nur schwer erfassen, weil der volumetrische Wassergehalt für gewöhnlich weniger als 2 % beträgt und die DK des gebundenen Wassers sich der DK von trockenem Boden angleicht. In der Literatur werden daher unterschiedliche Werte für die DK des gebundenen Wassers angegeben:

$\epsilon_{bW} \approx 35 - j15$	[Dobson et al., 1985] Berechnung – Angabe für mehrere Monolagen
$\epsilon_{bW} \approx 35, \sigma_{bW} \approx 15 \text{ S/m}$	[Heimovaara et al., 1994] Wassergehalt nach 24 Stunden trocknen bei 60° C
$\epsilon_{bW} = \epsilon_i = 3,15$	[Dirksen; Dasberg, 1993] erste Monolage Wasser an den Festkörperpartikeln
$\epsilon_{bW} = 4,5 \text{ bis } 5,8$	[Berliner, 1980]
$\epsilon_{bW} = 6$	[Olhoeft, 1981] erste Monolage Wasser an den Festkörperpartikeln
ϵ_{bW}	komplexe Dielektrizitätskonstante für gebundenes Wasser
ϵ_{bW}	reelle Dielektrizitätskonstante für gebundenes Wasser
σ_{bW}	Leitwert des gebundenen Wassers [S/m] -- Gebundenem Wasser kann aufgrund der hohen Ionenkonzentration ein gegenüber freiem Wasser zusätzlicher Verlustanteil zugewiesen werden.

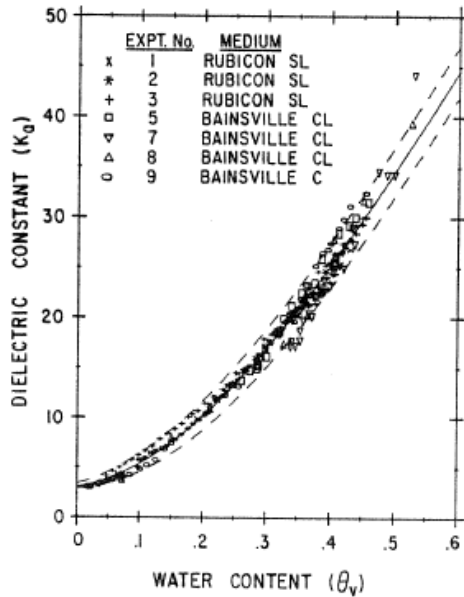
In der Literatur [Berliner, 1980] wird auf die von Palmer [Palmer, 1952] für Ton entwickelte Formel verwiesen, die die DK von gebundenem Wasser in Abhängigkeit vom volumetrischen Wassergehalt und einem spezifischen Bodenparameter angibt. Diese Formel wird auch in abgewandelter Form für gebundenes Wasser dargestellt [Hübner, 1999]. Dadurch ist die Angabe der DK nicht auf die erste Monolage beschränkt, sondern für den gesamten Bodenwassergehalt angegeben. Ausgegangen wird dabei von der DK für Eis bei der ersten Monolage Wasser. Mit steigendem volumetrischen Wassergehalt vergrößert sich der Abstand zur Festkörperoberfläche. Dadurch verringern sich die Bindungskräfte zwischen Wassermolekül und Festkörperoberfläche und die DK des gebundenen Wassers geht in die DK für freies Wasser über.

$$\epsilon_{bW} = \epsilon_W - (\epsilon_W - \epsilon_i) \cdot e^{-\frac{\theta_v}{h_{SO}}} \quad \text{Gl. 4.5-4}$$

ϵ_W	Dielektrizitätskonstante für freies Wasser = 81
ϵ_i	Dielektrizitätskonstante für Eis = 3,15
h_{SO}	Parameter -- charakteristische Größe für die spezifische Oberfläche der Bodenkörner und die an ihr wirkenden Bindungskräfte (Für einen Wurzelboden mit einem geringen Anteil gebundenen Wassers wird z.B. ein h_{SO} -Wert um 0.005 angegeben [Brandelik; Hübner 1995a])

Eine Gleichung die für die Bestimmung der relativen DK des Bodens (ϵ_B) in Abhängigkeit vom volumetrischen Wassergehalt (θ_v) empirisch erstellt wurde, ist die von Topp [Topp et al.; 1980] für sandig-lehmige bis tonige Böden:

$$\epsilon_B = 3,03 + 9,3 \cdot \theta_v + 146 \cdot \theta_v^2 - 76,7 \cdot \theta_v^3 \quad \text{Gl. 4.5-5}$$

Abbildung 4.5-1: $\epsilon_B - \theta_v$ -Beziehung [Topp et al.; 1980]

Bis heute ist nicht geklärt, welche der obigen Relationen die dielektrischen Eigenschaften von gebundenem Wasser am besten beschreibt [Hübner, 1999]. Ein Hauptproblem ist, dass das gebundene Wasser eine DK hat, die in der Nähe der DK des trockenen Bodens liegt und das gebundene Wasser nur wenige Volumenprozent einnimmt. Daher liegen diese Wassergehalte, besonders jene im Bereich der ersten Monolage, in der Nähe der Nachweisgrenze dielektrischer Messverfahren. Für die Modellierung sind wiederum Kenntnisse der DK für trockenen Boden, dessen Trockendichte und des vorhandenen volumetrischen Gehaltes an gebundenem Wasser und freiem Wasser notwendig. Ein weiteres Problem ist die Definition dessen, was als gebundenes Wasser betrachtet wird. Ebenfalls führen unterschiedliche Mischungsregeln zu voneinander abweichenden Anteilen gebundenen Wassers, wie z. B. Bohl und Roth [Bohl; Roth, 1994] bei Vergleich der Birchak-Mischungsregel mit der Maxwell-DeLoor-Beziehung zeigten.

4.5.1 Birchak-Mischungsregel für Böden

Böden sind heterogene Gemische, die vereinfacht betrachtet, aus den verschiedenen Komponenten Wasser, gebundenes Wasser, Eis, Luft und der Bodenmatrix bestehen [Abb. 4.5.1-1].

Mischungsregeln dienen dazu, anhand der volumetrischen Bestandteile der einzelnen Komponenten des Bodens und der jeweiligen dielektrischen Eigenschaften auf die resultierende DK zu schließen, und damit auch eine Aussage über die Einzelkomponenten wie z.B. Wasser zu erhalten.

Die DK von Luft $\epsilon_a = 1$ kann als temperatur- und frequenzunabhängige Größe angenommen werden, weil ihre geringfügige Änderung nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die DK des Bodens hat. Genauso weisen auch die mineralischen Bodenpartikel nahezu temperatur- und frequenzunabhängige dielektrische Eigenschaften auf [Ulaby et al., 1986].

Das Aufstellen oder die Auswahl einer geeigneten Mischungsregel hängt wesentlich von der Art, Form und den Anteilen der beteiligten Materialien sowie ihrer Anordnung innerhalb des Gemisches ab.

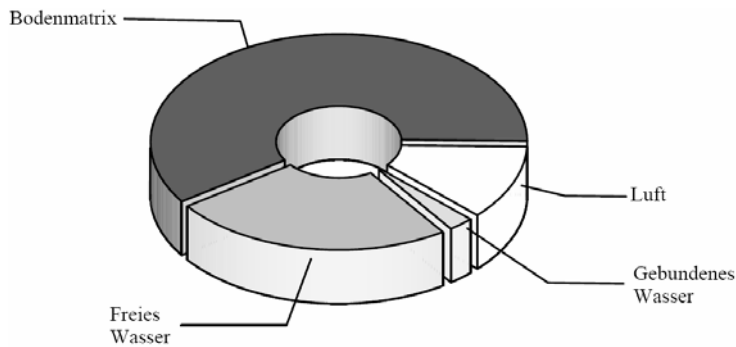


Abbildung 4.5.1-1: Vereinfachtes Bodenmodell [Hübner, 1999]

Dabei unterscheidet man zwischen strukturabhängigen Mischungsregeln, die die Struktur des Materials direkt berücksichtigen und solchen, bei denen die Struktur nur indirekt betrachtet wird. Einen sehr guten Überblick über bestehende Mischungsregeln bietet Hübner [Hübner, 1999].

Eine häufig verwendete Mischungsregel für natürliche Böden ist die strukturunabhängige Birchak-Mischungsregel [Birchak et al., 1974].

$$\epsilon_B^{\alpha_B} = \sum_j V_j \cdot \epsilon_j^{\alpha_B} \quad \sum_j V_j = 1 \quad \text{Gl. 4.5.1-1}$$

ϵ_B relative Dielektrizitätskonstante des feuchten Bodens

ϵ_j relative Dielektrizitätskonstante der einzelnen Bodenkomponenten wie trockener Boden, Wasser, Eis, Luft etc.

V_j volumetrische Anteile der Einzelkomponenten des Bodens

α_B bodenabhängiger Parameter; Werte liegen zwischen -1 und 1 für Böden

0,5 in [Birchak et al., 1974], [Hübner, 1999], [Seyfried; Murdock, 1996]

0,65 in [Dobson et al., 1985] variiert für verschiedene Böden

0,39 und 1,0 [Dirksen; Dasberg, 1993] variiert für verschiedene Böden

Der Vorteil ist, dass keine geometriespezifischen Informationen über die Bodenmatrix notwendig sind, was für natürliche Böden auch schwierig ist. Zudem kann die Abhängigkeit der effektiven DK eines Bodens von den Parametern der Bodenbestandteile untersucht werden. Die Birchak-Mischungsregel liefert eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten [Hübner, 1999], [Dirksen; Dasberg, 1993], [Roth et al., 1990]. Eine theoretische Begründung der Birchak-Mischungsregel mit dem Parameter $\alpha_B = 0,5$ befindet sich in Abschnitt A.10 [Hübner, 1999].

In den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen mit der Birchak-Mischungsregel wird der Wert $\alpha_B = 0,5$ verwendet.

Bei der Bestimmung der DK muss beachtet werden, dass die DK des Bodens nicht nur von seinen Bestandteilen, sondern auch von seiner Dichte, der Temperatur und der Salinität beeinflusst wird.

4.5.2 Einfluss der Bodendichte auf die DK des Bodens

Zum Einfluss der Bodendichte gibt es unterschiedliche Auffassungen. Während in einigen Literaturquellen kein signifikanter Einfluss der Dichte auf die Boden-DK festgestellt worden ist ([Topp et al.; 1980] – Trockendichtebereich 1,04 g/cm³ bis 1,61 g/cm³, [Ledieu et al., 1986] – Dichtebereich 1,38 g/cm³ bis 1,78 g/cm³), belegen andere Quellen eine deutliche Abhängigkeit der DK von der Bodendichte [Malicki et al., 1994], [Dirksen; Dasberg, 1993].

Stacheder [Stacheder, 1996] führte TDR-Messungen [Abs. 4.2] an Podsol (sandige Bodenart mit hohem Quarzanteil) durch mit Trocken-dichten von $1,0 \text{ g/cm}^3$ bis $1,81 \text{ g/cm}^3$ mit volumetrischen Wassergehalten von 13 % und 16 % im Frequenzbereich 600 MHz bis 1,2 GHz. Bei diesen Messungen ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der DK von der Dichte, wobei die DK mit zunehmender Dichte anstieg, trotz konstantem volumetrischen Wassergehalts. Als Ursache wurde die Zunahme der Bodenminerale im Volumenelement festgestellt. Das führt bei Bodenfeuchtemessgeräten wie TDR, die auf eine Bodenfeuchte-Kennlinie kalibriert sind dazu, dass bei zu geringen Bodendichten ein zu geringer volumetrischer Wassergehalt und bei zu hohen Dichten ein zu hoher volumetrischer Wassergehalt gemessen wird [Abb. 4.5.2-1].

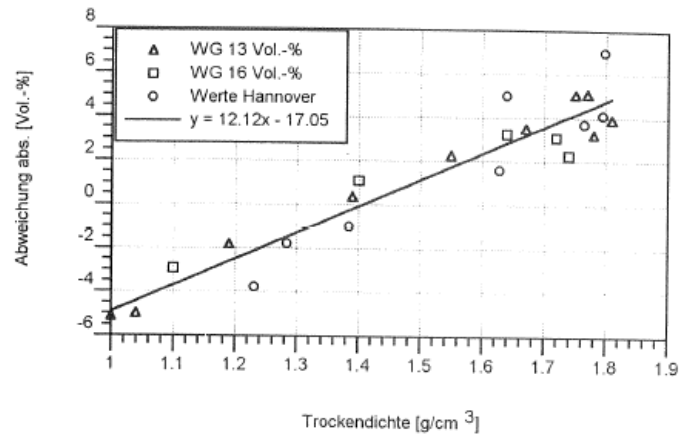


Abbildung 4.5.2-1: Abweichung der TDR- Wassergehalte von gravimetrischen Vergleichsmessungen bei 13% und 16% volumetrischen Wassergehaltes eines Podsols [Stacheder, 1996]

In dieser Arbeit werden alle Messungen an einem Material mit dem jeweiligen Messsystem bei gleicher Dichte erfolgen, um diese mögliche Fehlerquelle auszuschließen.

4.5.3 Einfluss der Temperatur auf die DK des Bodens

Die DK eines trockenen Bodens wird nur unwesentlich von der Temperatur beeinflusst [Roth et al.,1990]. Das ändert sich jedoch für einen feuchten Boden, weil die DK von Wasser bzw. Eis temperaturabhängig ist [Abs. 4.2 und 4.3]. Stacheder [Stacheder, 1996] führte Messungen mit dem TDR-Verfahren [Abs. 5.3] an Sand-Bentonit-Mischungen [Abb. 4.5.3-1] und reinen Bentonitproben [Abb. 4.5.3-2] durch, die eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Bodenart zeigen.

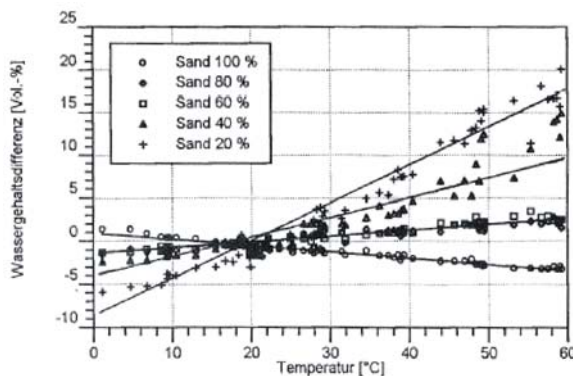


Abbildung 4.5.3-1: Temperaturprofil der verschiedenen Sand-Bentonit-Mischungen bei einem konstanten volumetrischen Wassergehalt (θ_v) von 30 %.

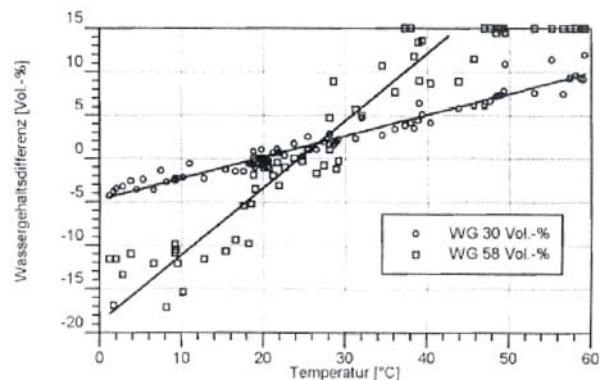


Abbildung 4.5.3-2: Temperaturprofil der reinen Bentonitproben mit unterschiedlichen Wassergehalten (θ_v)

In den Abbildungen sind die Differenzen der Wassergehalte θ_v zum Ausgangswert aufgetragen. Hier zeigt sich, dass in reinem Sand (100 %) die DK mit steigender Temperatur abfällt, was zu erwarten ist, da die DK von freiem Wasser ebenfalls mit steigender Temperatur sinkt [Diag. 4.2-2].

Mit zunehmendem Bentonitgehalt kehrt sich dieser Effekt jedoch um [Abb. 4.5.3-1] und führt bei hohen Bentonitgehalten zu drastischen Fehleinschätzungen des volumetrischen Wassergehaltes bei Temperaturen, die von der Kalibriertemperatur abweichen.

Dieser Effekt ist vermutlich auf das Verhalten des gebundenen Wassers bei Temperaturänderung zurückzuführen [Stacheder, 1996]. Während bei Sand die Wassermoleküle nur zu einem geringen Anteil fest gebunden sind und dem elektrischen Wechselfeld leicht folgen können (wodurch sein Verhalten dem des freien Wassers ähnelt) verursacht die starke Bindung vieler Wassermoleküle an die Kationen des Bentonits ein Abfallen der DK mit sinkender Temperatur. Die fest gebundenen Wassermoleküle können sich im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld, wie es in der TDR-Technik verwendet wird, nicht schnell genug ausrichten. Dadurch erfolgt eine Verschiebung der Relaxationsfrequenz zu kleineren Frequenzen [Hilhorst et al., 2001]. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich hingegen die Brownsche Molekularbewegung, wodurch diese festen Bindungen in den Tonpartikeln aufgelockert werden. Die Wassermoleküle können somit leichter dem elektrischen Feld folgen, was zu einer Erhöhung der DK mit steigender Temperatur führt.

Hier ist zu beachten, dass die Messungen in einem Frequenzbereich von 600 MHz bis 1,2 GHz stattfanden. Werden Messungen bei geringeren Frequenzen durchgeführt, muss sich der Temperatureffekt, der durch die festen Bindungen der Wassermoleküle verursacht wird, nicht unbedingt einstellen, da die Frequenz des elektrischen Wechselfeldes klein genug sein kann, um eine Rotation und damit Ausrichtung im elektrischen Wechselfeld der gebundenen Wassermoleküle noch zu ermöglichen.

In dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die Beachtung des Temperatureffektes von grundlegender Bedeutung für die Bestimmung des Flüssigwasseranteil unter 0 °C ist [Abs. 6.4].

5. Messung der Bodenfeuchte an marsrelevanten Böden

Die oberste Schicht des Marsbodens steht in direktem Kontakt mit der Atmosphäre. In den Abend- und Nachtstunden erfolgt durch die Abkühlung der Atmosphäre eine Sättigung mit Wasserdampf. Über dem Boden befindet sich dann eine „Luftschicht“ mit 100 % relativer Feuchte und Übersättigung. Es kommt zur Nebelbildung [Abb. 2.1-2] und Raureifbildung auf der Oberfläche [Abb. 2.1-3]. In dieser Phase können mehrere Monolagen Wasser im ersten Millimeter des Marsbodens adsorbieren. Allein die Menge an adsorbiertem Wasser zu kennen, reicht noch nicht aus, um eine Aussage über die Eigenschaften des Bodens zu treffen. Sehr wichtig ist es zu wissen, wieviel des adsorbierten Wassers bei welcher Temperatur flüssig bzw. gefroren ist und somit signifikant physikalische und chemische Eigenschaften beeinflusst wie Lösungsvermögen, Transporteigenschaften, elektrische und Wärmeleitfähigkeit.

Um die Menge und den Zustand des adsorbierten Wassers bzw. analog des Grenzflächenwassers in Mineralböden zu ermitteln, wurden für diese Arbeit zwei Messverfahren verwendet, welche die Dielektrizitätskonstante von Materialien erfassen und in der Messtechnik sehr häufig eingesetzt werden.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des „ersten Millimeters“ Marsboden wurde vom Autor dieser Arbeit ein Stoffmesskondensator entwickelt [Abs. 5.2]. Hierbei handelt es sich um einen Plattenkondensator, bei dem das Bodenmaterial als Dielektrikum verwendet wird und anhand der Änderung der Kapazität auf die Menge an adsorbiertem und desorbiertem Wasser gefolgert werden kann.

Um eine Referenz zu den mit dem Kondensator-Messsystem gewonnenen Ergebnissen zu haben, wurde zusätzlich das Time-Domain-Reflectometry-Verfahren (TDR-Verfahren) ausgewählt [Abs. 5.3]. Die Messfrequenz des TDR-Verfahrens beträgt ca 600 MHz und arbeitet somit in einem Bereich, in dem nur noch die Dipolpolarisation des Wassers auftreten sollte [Abb. 4.1-2] und so störende Einflüsse anderer Polarisationsmechanismen ausgeschlossen werden können.

Beide Verfahren nutzen die hohe DK des Wassers und damit die signifikante Änderung der Kapazität bzw. der elektrischen Leitfähigkeit bei Änderung der Wassermenge. Zudem lässt sich bei bekannter Wassermenge unterscheiden, ob flüssiges Wasser vorliegt ($\epsilon_W = 80$) oder Eis ($\epsilon_I = 3,15$).

Als Alternative wurde auch der Einsatz einer Präzisionswaage erwogen, aber Messungen ergaben, dass der Kalibrationsaufwand für die Waage mindestens so groß wäre wie für den Kondensator, weil die Waage ebenfalls abhängig von der Umgebungstemperatur ist (Änderung der Länge des Wägebalkens). Ein weiterer Nachteil für die „Marssimulation“ ist, dass die Waage nur präzise Messungen bei „ruhiger“ Klimakammer liefert. Aufgrund der Kühlmittelpumpe und des Lüfters unterliegt die Klimakammer leichten Vibrationen und müsste zur Messung ausgeschaltet werden. Weiter war nicht abzuschätzen, wie die permanenten Erschütterungen die Präzision der Waage beeinflussen. Letztendlich ausschlaggebend war die Möglichkeit mit dem Kondensator den Aggregatzustand des Wassers (fest oder flüssig) zu ermitteln.

Untersucht wurden zwei marsrelevante Böden [Abs. 5.1]:

1. Bentonit [Poulet et al., 2005] (ein stark montmorillonithaltiger Ton)
2. JSC MARS-1 [Allen et al., 1998] (vulkanisches Material vom Mauna Kea Vulkan (Hawai) das in seinen Spektrum der Olympus-Amazonis-Region auf dem Mars entspricht)

Es wurden Messungen im Temperaturbereich zwischen 25 °C und -70 °C unter Luft mit verschiedenen Gasfeuchten und unter Normaldruck (ca. 101325 Pa) durchgeführt.

5.1 Verwendete Böden

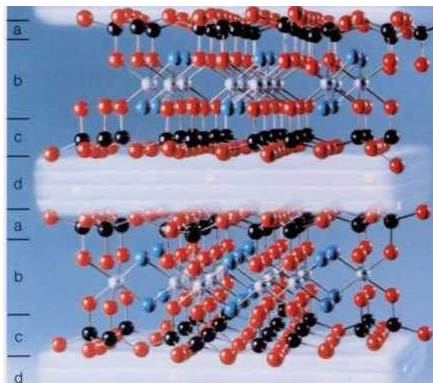
5.1.1 Bentonit

Gebiete mit Tonmineralen werden aufgrund ihrer Entstehungsgeschichte als mögliche Habitate bei der Suche nach ehemaligem oder bestehendem Leben auf dem Mars favorisiert [Chevrier; Mathe, 2006].

Bentonit ist ein tonhaltiges Gestein, dass durch Verwitterung vulkanischer Asche unter Einfluss von Wasser entstanden ist. Seine besonderen Eigenschaften, wie hohe Quellfähigkeit und großes Ionenaustauschvermögen, werden durch dessen Hauptbestandteil Montmorillonit verursacht. Dieses Tonmineral wurde mit dem OMEGA-Spektrometer (Mars Express) auf dem Mars nachgewiesen [Poulet et al., 2005].

Montmorillonit ist ein Aluminiumhydroxysilikat und Hauptvertreter, der als Smektite bezeichneten Dreischichtsilikate. Die kleinsten Bausteine im Gitteraufbau von Tonen sind Silizium-Tetraeder, in deren Zentrum sich ein Siliziumatom befindet, das von vier Sauerstoff-Atomen umgeben ist und Aluminium-Oktaeder, in deren Zentrum sich ein Aluminium-Atom befindet das von sechs oktaedrisch angeordneten Sauerstoff-Atomen umgeben ist. Durch Verbindung der Bausteine bilden sich Elementarschichten so genannte Lamellen aus.

In Abhängigkeit von der Anzahl der Schichtlagen einer Elementarschicht erfolgt die Unterteilung in Zwei-, Drei- und Vier-Schicht-Mineralien. Beim Drei-Schicht-Mineral Montmorillonit besteht die Elementarschicht aus zwei äußeren Tetraederschichten und einer inneren Oktaederschicht. Die zwei Tetraeder-Schichten sind über die Kationen der Oktaeder-Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt. Ein einzelner Montmorillonit-Kristall besteht aus 15 - 20 Elementarschichten, zwischen denen sich neben Kristallwasser auch austauschfähige Kationen (meist Calcium-, Magnesium- oder Natrium-Ionen) befinden, die die negativen Überschussladungen des Gitters kompensieren. Da diese Kationen nicht sehr stark gebunden sind, können sie durch andere Kationen oder durch positiv geladene organische Moleküle ersetzt werden.



Das abgebildete Modell eines Montmorillonit-Kristalls zeigt maßstabgerecht Aluminiumhydroxysilicat-Lamellen. Jede Lamelle besteht aus einer oktaedrischen Aluminiumoxid-Schicht (b), zwischen zwei tetraedrischen Siliciumoxid-Schichten (a+c). Dazwischen sind hydratisierte austauschfähige Kationen (d) eingelagert. [Agrimont]

rot Sauerstoff
blau OH-Brücken (Hydroxy-Gruppen)
schwarz Silicium
silber Aluminium
gelb Calcium

Abbildung 5.1.1-1: Montmorillonit-Kristall [Agrimont]

Als weitere Bestandteile kann Bentonit Quarz, Feldspat und Glimmer enthalten. Ursache für das hohe Quellvermögen von Bentoniten ist, dass Wasser zwischen die Elementarschichten eindringt und sich die darin befindlichen Kationen hydratisieren. Der Abstand zwischen den Silicatschichten wird erweitert und die Bindungskraft zwischen den einzelnen Schichten herabgesetzt. Dadurch erhalten die Schichten eine gewisse Beweglichkeit und der Kristall ist kein starres Gebilde mehr. Es wird in zwei Arten von Quellung unterschieden. Das ist die oben beschriebene „innerkristalline“ Quellung und die „osmotische“ Quellung, die durch Konzentrationsunterschiede zwischen „Innenlösung“ und „Außenlösung“ hervorgerufen wird.

Der hier untersuchte süddeutsche Bentonit der Firma Agrimont (Produktname: Edasil Pulver) [Abs. A.11] ist ein natürlicher Calciumbentonit, in dessen Zwischenschichten sich hauptsächlich Ca^{2+} oder Mg^{2+} -Ionen befinden. Weil es sich bei Bentonit um ein natürliches Produkt handelt, variieren sie etwas in ihrer chemischen Zusammensetzung [Tab. 5.1.1-1].

Montmorillonit - Gehalt	65-70%	Chemische Zusammensetzung (Edasil Pulver)	Masse %
Spezifische Oberfläche	500 -600 g/m ² (im gequollenen Zustand)	SiO ₂	56,0
Na	0,65 mmol/l	Al ₂ O ₃	16,0
Cl	1,09 mmol/l	Fe ₂ O ₃	4,0
Schüttgewicht	900-1000 g/l	CaO	4,0
Wassergehalt	6-8%	MgO	4,0
Korngröße < 63 µm	90-93%	K ₂ O	2,0
Korngröße > 63 µm	7-10%	Na ₂ O	0,4

Tabelle 5.1.1-1: Auszug aus dem Datenblatt der Firma Agrimont [Abs. A.11]

Der hier verwendete Bentonit wurde für diese Arbeit an der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) hinsichtlich seiner Dichte, spezifischen Oberfläche, durchschnittlichen Porengröße [Tab. 5.1.1-2] sowie seiner Sorptionsfähigkeit [Diag. 5.1.1-1] bei Umgebungstemperatur untersucht.

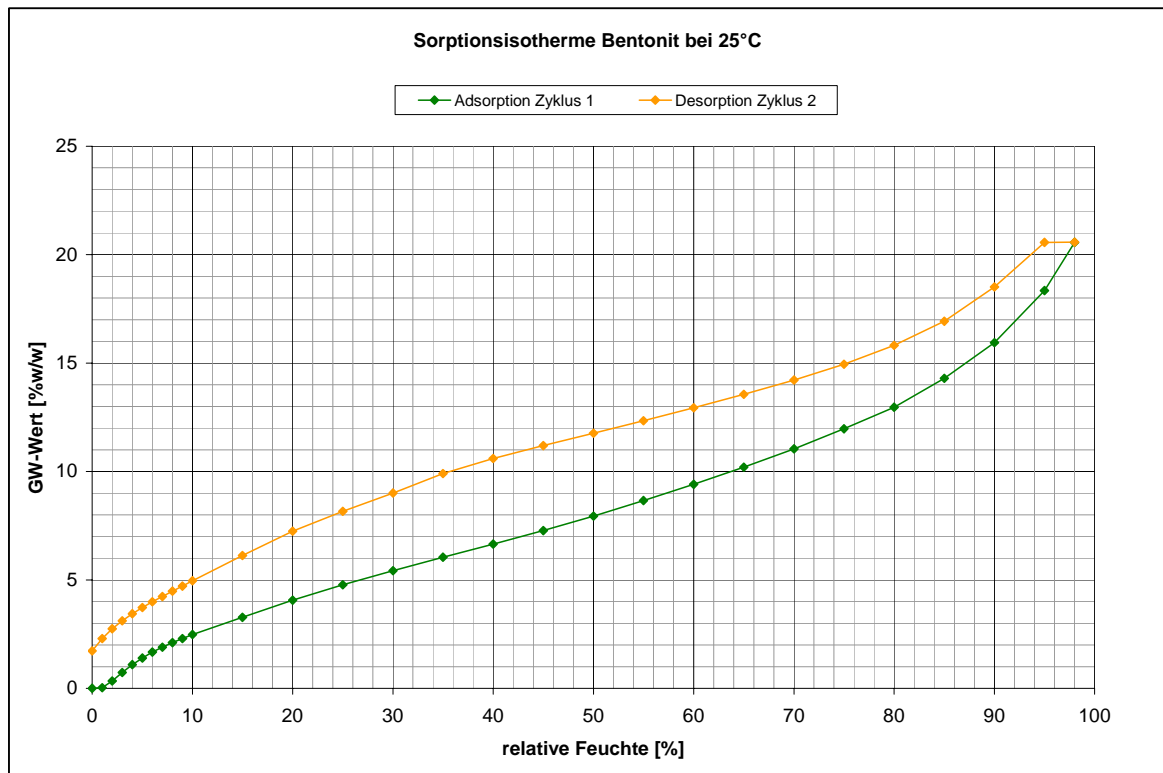


Diagramm 5.1.1-1: Sorptionsisotherme von Bentonit bei 25 °C (BAM)

Die Sorptionsisotherme für Bentonit zeigt ein für poröse Böden durchaus typisches Hystereseverhalten, dass durch das unterschiedliche Energieniveau bei Wasseraufnahme und Wasserabgabe [Wernecke, 2003] und die Porengeometrie [Dörfler, 2002] hervorgerufen wird. Bei Bentonit ist dies dadurch begründet, dass sich der Abstand zwischen den Elementarschichten unterschiedlich stark bei Adsorption und Desorption verändert [Chiperu et al., 1997].

Bentonit	
Spezifische Oberfläche	50,3 m ² /g
Porengröße Ø BET (N ₂)	5,641 nm
absolute Dichte	2,38 g/cm ³

Tabelle 5.1.1-2: Bodenparameter für Bentonit (BAM)

Die relativ große Oberfläche ist auf den hohen Anteil an Montmorillonit zurückzuführen, der eine spezifische Oberfläche von 77 m²/g (BET-Methode mit N₂) besitzt [Jänchen et al., 2007]. Untersuchungen mit der BET-Methode an Montmorillonit wurden auch mit Wasser an Stelle von Stickstoff durchgeführt. Hier ergab sich eine um den Faktor 2,8 größere Oberfläche von 217,5 m²/g [Jänchen, 2008]. Verursacht wird das dadurch, dass die Wassermoleküle in der Lage sind zwischen die Elementarschichten einzudringen. Stickstoff ist dazu nicht in der Lage, weshalb mit Stickstoff eine geringere Oberfläche gemessen wird.

Für Bentonit bedeutet das ebenfalls eine Vergrößerung der Oberfläche. Jedoch liegen bei Wasserbelegung keine Daten vor, mit welchen Faktor hier zu rechnen ist.

An Stellen in dieser Arbeit an denen die Oberflächenvergrößerung relevant ist, wird ausdrücklich darauf hingewiesen. Der Vergrößerungsfaktor wird dabei mit 2,5 angesetzt, weil Bentonit nicht vollständig aus Montmorillonit besteht.

5.1.2 JSC MARS 1

Als JSC Mars 1 wird vulkanische Asche bezeichnet, die vom Mauna Kea (Hawaii) stammt und in ihrem VIS/NIR-Reflexionsspektrum annähernd der hellen Olympus-Amazonis-Region auf dem Mars entspricht [Allen et al., 1998]. Die Asche wurde in größeren Mengen präpariert und hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Mineralogie, spezifischen Dichte, magnetischen Eigenschaften und Korngrößenverteilung untersucht [Allen et al. 1, 1998], um sie als marsanaloges Material für Forschungszwecke zu nutzen [Tab. 5.1.2-1 und 5.1.2-2].

Oxide	JSC Mars 1		Viking 1	Pathfinder
	Gewichts%*	Gewichts%**	Gewichts%***	Gewichts%****
SiO ₂	34,5	43,7	43,0	44,0
Al ₂ O ₃	18,5	23,4	7,3	7,5
TiO ₂	3,0	3,8	0,66	1,1
FeO	2,8	3,5		
Fe ₂ O ₃	9,3	11,8	18,5	16,5
MnO	0,2	0,3	n.a.	n.a.
CaO	4,9	6,2	5,9	5,6
MgO	2,7	3,4	6,0	7,0
K ₂ O	0,5	0,6	<0,15	0,3
Na ₂ O	1,9	2,4	n.a.	2,1
P ₂ O ₅	0,7	0,9	n.a.	n.a.
SO ₃	n.a.	n.a.	6,6	4,9
Cl	n.a.	n.a.	0,7	0,5
LOI	21,8			

Tabbelle 5.1.2-1.: Chemische Zusammensetzung JSC Mars 1 sowie Vergleichsdaten von Viking 1 und Pathfinder [Allen et al. 1, 1998] --- n.a. nicht analysiert, * XRF [Hooper et al, 1993], ** XRF normalisiert ohne LOI [Hooper et al, 1993], *** Viking Lander 1 [Banin et al., 1992], **** [Rieder et al., 1997], LOI Gewichtsverlust nach 2 Stunden Ausheizen bei 900 °C unter Luft (beinhaltet H₂O, SO₂)

	JSC Mars 1	Mars
Wassergehalt	7,8 % unter Umgebungsbed. nach 1 h Ausheizen bei 100°C	Viking- Experimente ergaben 0,1-1 % Gewichts% im Marsboden (ausgeheizt bis 500 °C) <i>[Biemann et al., 1977]</i>
Korngröße	1000-450µm 21 Gewichts% 449-250 µm 30 Gewichts% 249-150 µm 24 Gewichts% 149-53 µm 19 Gewichts% 52-5 µm 5 Gewichts% < 5 µm 1 Gewichts%	Das feine Oberflächenmaterial das am Probenmagneten bei Viking hängen blieb hatte Korngrößen von 10-100 µm <i>[Shorthill et al., 1976]</i> ; der durch Wind transportierte Marsstaub wurde mit < 2 µm bestimmt <i>[Pollack et al., 1995]</i>
Dichte	Teilchendichte $1,91 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Schüttdichte $0,87 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Schüttdichte $1,07 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ (nach Vibration)	Driftmaterial in der Nähe von Viking 1 hatte eine Schüttdichte von $1,2 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ blockhaftes Material $1,6 \pm 0,4 \text{ g/cm}^3$ <i>[Moore et al., 1987]</i> ; Schüttdichte <2mm $1,1 \pm 0,15 \text{ g/cm}^3$ <i>[Clark et al., 1977]</i> ; Pathfinder- Experimente ergaben eine Schüttdichte von $1,52 \text{ g/cm}^3$ <i>[Hviid et al., 1997]</i>
Porosität	54 % 44 % nach Vibration	$60 \pm 15 \%$ <i>[Clark et al., 1977]</i>
Magnetische Eigenschaften	25 Gewichts% konnten mit Magneten angehoben werden	1-7 Gewichts% <i>[Hviid et al., 1997]</i> , <i>[Hargraves et al., 1977]</i>

Tabbelle 5.1.2-2: Eigenschaften von JSC Mars 1 und Vergleichsdaten zum Mars *[Allen et al. 1, 1998]*

Auch JSC Mars 1 wurde für diese Arbeit an der BAM hinsichtlich seiner Sorptionsfähigkeit *[Diag. 5.1.2-1]* bei Umgebungstemperatur, seiner Dichte, spezifischen Oberfläche, Porosität und Porengrößenverteilung untersucht.

Die natürlich vorhandenen Korngrößen $800 - 1000 \mu\text{m}$ sind zu groß, um im Kondensator gemessen zu werden, weshalb sie zermahlen und in bestimmten Größen fraktioniert wurden. Jede Fraktion wurde einzeln untersucht, um eventuelle Unterschiede zum natürlichen unzermahlten Material festzustellen *[Tab. 5.1.2-3]*.

Fraktion	Einheit	Original	<25 µm	25-32 µm	32 – 63 µm
Spezifische Oberfläche (BET-Methode N₂)	m ² /g	$123,7 \pm 0,3$	$148,9 \pm 0,3$	$156,1 \pm 0,4$	$145,8 \pm 0,4$
Porosität	%	67,0	62,9	63,2	61,2
Porengröße Ø BET (N₂)	nm	4,4	4,14	3,98	4,05
Porengröße Ø (Hg)	nm	94,1	80,6	80,2	81,1
Schüttdichte	g/cm ³	0,77	0,78	0,8	0,85
absolute Dichte	g/cm ³	2,65	2,62	2,59	2,64

Tabbelle 5.1.2-3: Dichte, Oberfläche und Porengröße der JSC Mars 1- Fraktionen (BAM)

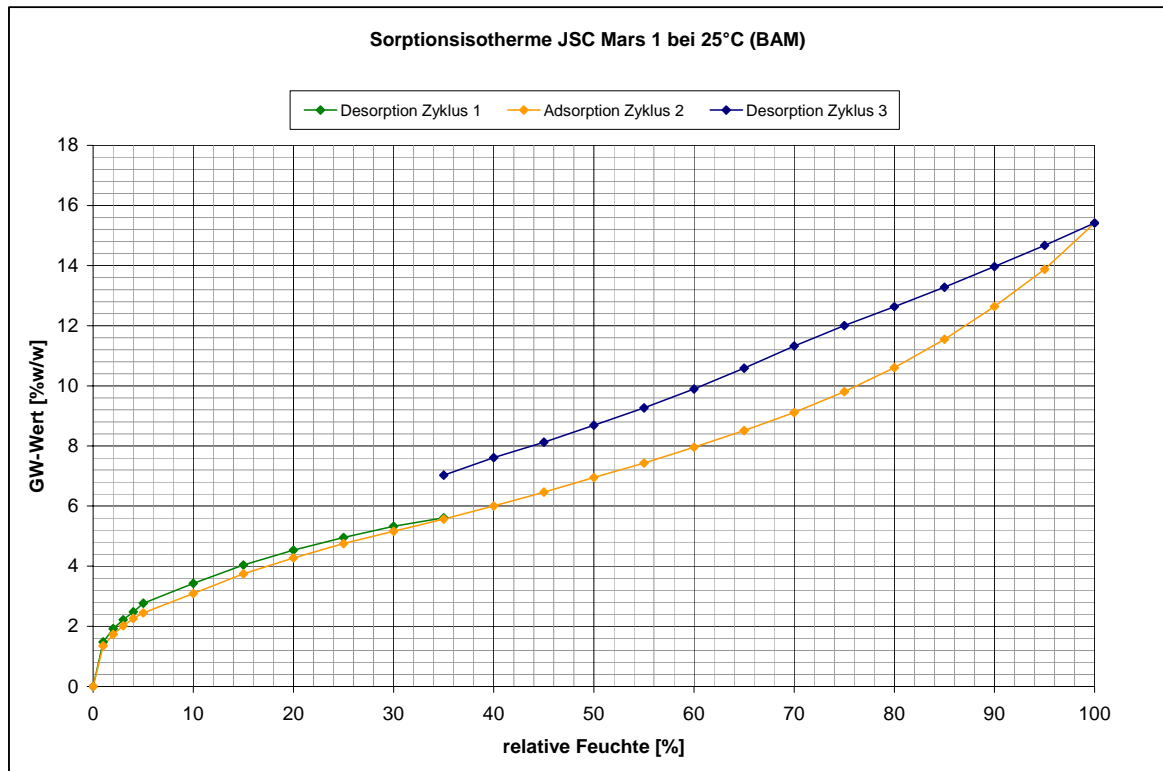


Diagramm 5.1.2-1: Sorptionsisotherme von JSC Mars 1 bei 25 °C --- Fraktion 32 µm – 63 µm (BAM)

Die Sorptionsisotherme für JSC Mars 1 zeigt, wie Bentonit [Diag. 5.1.1-1], ebenfalls ein Hystereseverhalten.

5.2 Bodenfeuchtemessungen mit dem Plattenkondensator-Messsystem

In diesem Abschnitt wird das Kondensator-Messsystem beschrieben und die mit ihm durchgeführten Messungen an Bentonit und JSC Mars 1 dargelegt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C bei unterschiedlichen Boden- und Gasfeuchten unter Normaldruck. Mit den erhaltenen Messwerten soll eine Bestimmung der DK der Bodenkomponenten (trockener Boden und gebundenes Wasser) mit der Birchak-Mischungsregel [Abs. 6.1, 6.2 und 6.3] erfolgen, sowie der Flüssigwasseranteil unter 0 °C bestimmt werden [Abs. 6.4]. Ebenfalls sollen Aussagen zum EMC / ERH-Verhalten der Böden ermöglicht werden. Anhand der Ergebnisse soll ein Vergleich mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser [Abs. 3.4.1] erfolgen und dessen Eignung für die Modellierung von Grenzflächenwasser in Böden überprüft werden [Abs. 6.5].

Um diese Messungen durchführen zu können, musste ein Kondensator konstruiert werden:

- der im genannten marsrelevanten Temperaturbereich einsetzbar ist,
- der von einem Gas durchströmt werden kann, dass mit dem im Kondensator befindlichen Boden möglichst homogen interagiert,
- der gasdicht ist.

Es wurde dafür ein Plattenkondensator entwickelt, bei dem der Boden bis zu einer definierten Höhe auf der untersten Kondensatorplatte liegt und über dem sich bis zur oberen Kondensatorplatte ein definierter Luftspalt befindet.

Die Darstellung der Messwerte in den Diagrammen erfolgte mit Microsoft Office EXCEL 2003. Die Kennlinien in den Diagrammen wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die dazugehörigen Kennliniengleichungen der Form $y = a \cdot x^m + b \cdot x^n + \dots$ sind im allgemeinen im Diagramm dargestellt, wobei sich y auf die Ordinate bezieht und x auf die Abszisse.

5.2.1 Gleichungen für Messungen mit dem Plattenkondensator

Der Plattenkondensator wird häufig als Stoffmesskondensator verwendet, da die dielektrischen Eigenschaften von Materialien so bis zu einer Messfrequenz von 100 MHz bestimmbar sind [Rost, 1978].

Das übliche Vorgehen [Agilent, 2000] bei festen Materialien ist, dass die obere und untere Kondensatorplatte plan auf dem Material aufliegen, welches zwischen den Platten als Dielektrikum fungiert [Abb. 5.2.1-1]. Die Kapazität des Plattenkondensators wird aus folgender Gleichung ermittelt:

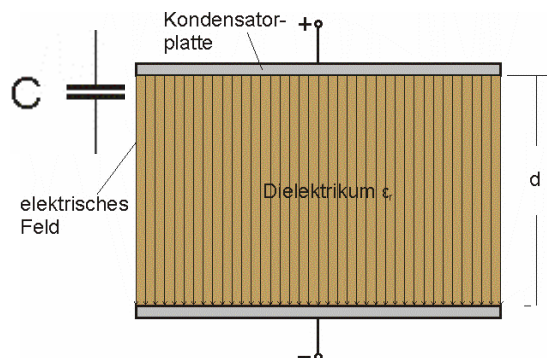


Abbildung 5.2.1-1: Prinzipskizze Kondensator mit Dielektrikum

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A_K}{d_K} \quad \text{Gl. 5.2.1-1}$$

C Kapazität eines Leiters (hier Plattenkondensator) [F]
 A_K Fläche einer Kondensatorplatte [m²]
 d_K Abstand der Kondensatorplatten [m]
 ϵ_0 elektrische Feldkonstante [8,85419 · 10⁻¹² As/(Vm)]

Bei Stoffen, bei denen es nicht möglich ist die Platten aufliegen zu lassen, wie bei den hier verwendeten pulvrigen Böden, kann mit einem definierten Luftspalt [Abb. 5.2.1-2] über dem Material die DK des Materials bestimmt werden [Agilent, 2000].

Die Gesamtkapazität C folgt dann aus der Reihenschaltung der Kapazitäten C_{Gas} und C_{Boden} .

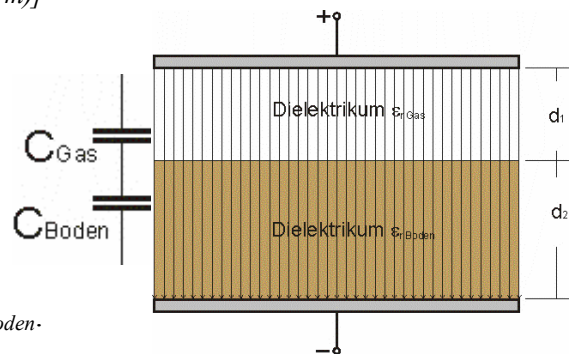


Abbildung 5.2.1-2: Prinzipskizze Kondensator mit definiertem Luftspalt über dem Material

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_B} \quad \text{Gl. 5.2.1-2}$$

C_G Kapazität des Kondensators Gas [F]
 C_B Kapazität des Kondensators Boden [F]

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_G \cdot \frac{A}{d_1}} + \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_B \cdot \frac{A}{d_2}} \quad \text{Gl. 5.2.1-3}$$

d_1 Luftspalt im Kondensator [m]
 d_2 Höhe des Bodens im Kondensator [m]
 ϵ_G relative DK des Gases

$$\varepsilon_B = \frac{d_2 \cdot C \cdot \varepsilon_G}{\varepsilon_G \cdot \varepsilon_0 \cdot A_K - d_1 \cdot C} \quad \text{Gl. 5.2.1-4}$$

$$\varepsilon_B = \frac{d_2 \cdot C \cdot \varepsilon_G}{\varepsilon_G \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{KP}^2 - d_1 \cdot C} \quad \text{für eine kreisförmige Kondensatorplatte} \quad \text{Gl. 5.2.1-5}$$

d_{KP} Durchmesser der oberen Kondensatorplatte [Abb. 5.2.2-1] [m]

Die relative DK des Bodens ε_B [Abs. 4.1 und Gl. 4.1-1] ist im Allgemeinen komplex und besteht somit aus Realteil ε'_B und Imaginärteil ε''_B .

Die Größen ε_B , ε'_B , ε''_B , und der Verlustfaktor des Bodens $\tan \delta_B$ [Gl. 5.2.1-7] sind nicht direkt messbar. Sie müssen aus den Messwerten berechnet werden, die sich für die Kapazität C und für den Verlustfaktor $\tan \delta_{KB}$ des mit Boden gefüllten bzw. für den Verlustfaktor $\tan \delta_{LK}$ des leeren Plattenkondensators ergeben. Die relative DK ε_B lässt sich aus Gleichung 5.2.1-5 ermitteln. Der Real- und Imaginärteil (ε'_B , ε''_B) und der Verlustfaktor des Bodens $\tan \delta_B$ ergeben sich aus den Gleichungen 5.2.1-5 bis 5.2.1-10 [Agilent, 2000].

Der absolute Betrag der relativen DK ε_B ist wie folgt definiert:

$$|\varepsilon_B| = \sqrt{\varepsilon'^2_B + \varepsilon''^2_B} \quad \text{Gl. 5.2.1-6}$$

ε'_B Realteil der relativen DK des Bodens

ε''_B Imaginärteil der relativen DK des Bodens

Der Verlustfaktor des Bodens $\tan \delta_B$ [Gl. 4.1-2] ergibt sich aus folgenden Gleichungen:

$$\tan \delta_B = \frac{\varepsilon''_B}{\varepsilon'_B} \quad \text{Gl. 5.2.1-7}$$

$\tan \delta_B$ Verlustfaktor des Bodens

$$\tan \delta_B = \tan \delta_{KB} + \varepsilon_B \cdot (\tan \delta_{KB} - \tan \delta_{LK}) \cdot \left(\frac{d_K}{d_B} - 1 \right) \quad \text{Gl. 5.2.1-8}$$

$\tan \delta_{KB}$ Verlustfaktor des mit Boden gefüllten Plattenkondensators

$\tan \delta_{LK}$ Verlustfaktor des leeren Plattenkondensators

d_B Dicke des Bodens im Kondensator [m]

Aus den Gleichungen 5.2.1-6 und 5.2.1-7 folgt für den Realteil ε'_B und Imaginärteil ε''_B

$$\varepsilon'_B = \sqrt{\varepsilon_B^2 / (\tan^2 \delta_B + 1)} \quad \text{Gl. 5.2.1-9} \quad \varepsilon''_B = \sqrt{\varepsilon_B^2 / (\tan^2 \delta_B + 1)} \cdot \tan \delta_B \quad \text{Gl. 5.2.1-10}$$

Der Luftspalt über dem Boden wurde bei diesem Kondensator dazu genutzt, einen Gasstrom definierter Feuchte über den Boden zu leiten [Abb. 5.2.1-3]. Aufgrund der sich ändernden DK des Bodens in Abhängigkeit der adsorbierten bzw. desorbierten Menge an Wasser ist es möglich, das Sorptionsverhalten und somit die EMC / ERH-Beziehung des Bodens zu erfassen.

Zudem ist es mit dem Stoffmesskondensator möglich (in Abhängigkeit von der experimentellen Durchführung), zu unterscheiden ob flüssiges Grenzflächenwasser oder Eis vorhanden ist und in welchen Mengenanteilen es bei der jeweiligen Umgebungstemperatur vorliegt.

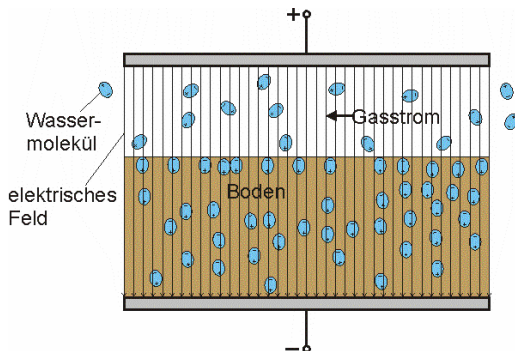


Abbildung 5.2.1-3: Prinzipskizze Kondensator mit definiertem Luftspalt über dem Material und Wassersorption

5.2.2 Aufbau und Messdaten des Plattenkondensators

Der für diese Arbeit konstruierte Plattenkondensator [Abb. 5.2.2-2] wurde mit einer Schutzringelektrode versehen, um störende Randeinflüsse des elektrischen Feldes oder Randfehler durch Bodenanhäufung oder -abtragung auszuschließen¹¹ [Abb. 5.2.2-1]. Dadurch wird nur der Bereich zwischen oberer und unterer kreisförmiger Kondensatorplatte zur Messung verwendet, da er ein weitgehend paralleles elektrisches Feld aufweist [Rost, 1978], [Agilent, 2000].

Die Kondensatorplatten bestehen aus poliertem vergoldetem Messing. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt bei 25 °C 1,26 mm. Auf den Luftspalt entfallen $d_1=0,45$ mm und auf die Bodenhöhe $d_2=0,81$ mm. Die untere kreisförmige Kondensatorplatte hat einen Durchmesser von 90 mm die sich in einer Vertiefung mit einem Durchmesser von 91 mm befindet. Das Volumen, das der Boden im Kondensator einnimmt, beträgt 5,268 cm³. Die kreisförmige obere Kondensatorplatte hat einen Durchmesser von 77,56 mm. Das Gehäusematerial besteht aus dem Kunststoff Makrolon. Dieses Material ist noch bei Temperaturen unter -70 °C mechanisch belastbar [Reiff]. Zudem ist es hydrophob und wirkt daher nicht als Wasserspeicher. Im Gehäuse befinden sich jeweils ein Gaseingang und ein Gasausgang. Der Kondensator ist mit Nullringen aus Silikon-Kautschuk gasdicht abgeschlossen [Abb. 5.2.2-3], die bis -60 °C kältebeständig sind [Ralicks].

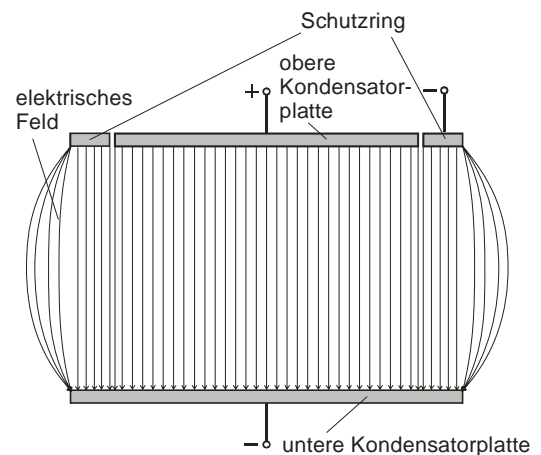


Abbildung 5.2.2-1: Prinzipskizze Kondensator mit Schutzring

¹¹ Eine Schutzringelektrode wäre wegen den Randerscheinungen des elektrischen Feldes allein nicht unbedingt notwendig gewesen, weil der Abstand zwischen den Kondensatorplatten sehr klein gegenüber ihrem Durchmesser ist [Rost, 1978] und damit der Fehler für das Messsignal vernachlässigbar.

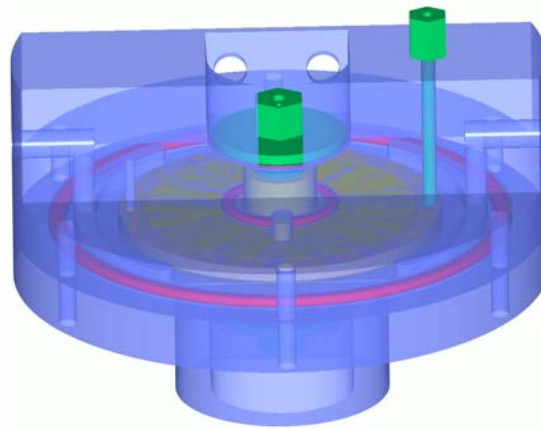


Abbildung 5.2.2-2: verwendeter Stoffmesskondensator mit Schutzringelektrode in 3D

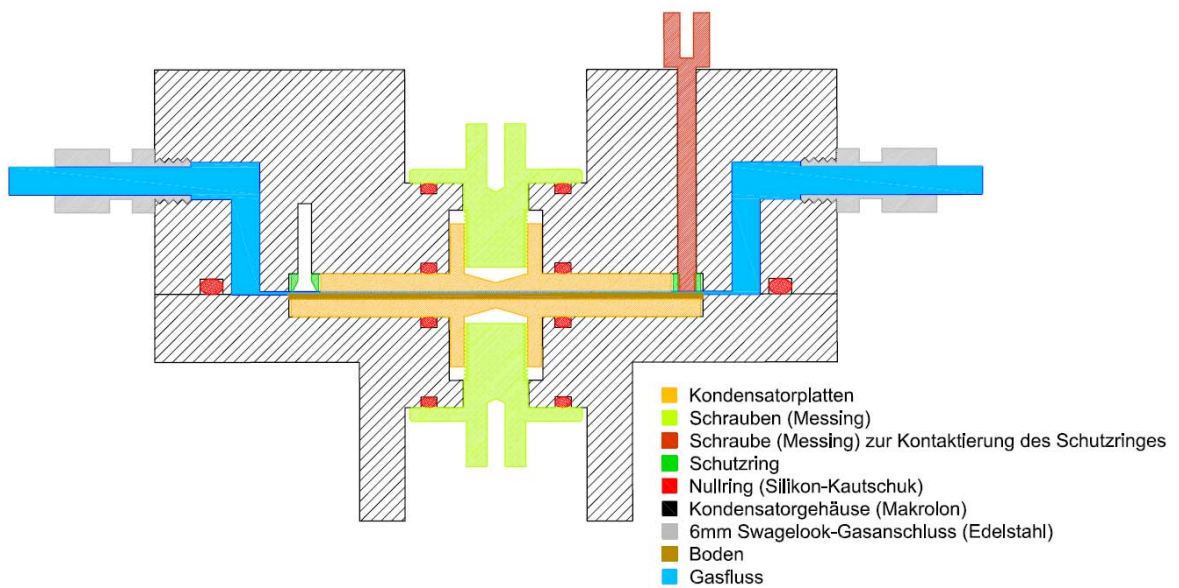


Abbildung 5.2.2-3: Querschnitt durch den Kondensator

Der Kondensator ist über vier jeweils 1 m lange Koaxialleitungen RG 174 mit einer LCR-Messbrücke (PSM 1700 PsimetriQ) [Abs. A.1] verbunden [Abb. 5.2.2-4]. Durch Verwendung der Vierleitermesstechnik lassen sich trotz Kabelkapazitäten von 50Ω und mehr noch Kapazitäten $\leq 1 \text{ pF}$ messen [Rost, 1978], [Agilent, 2000].

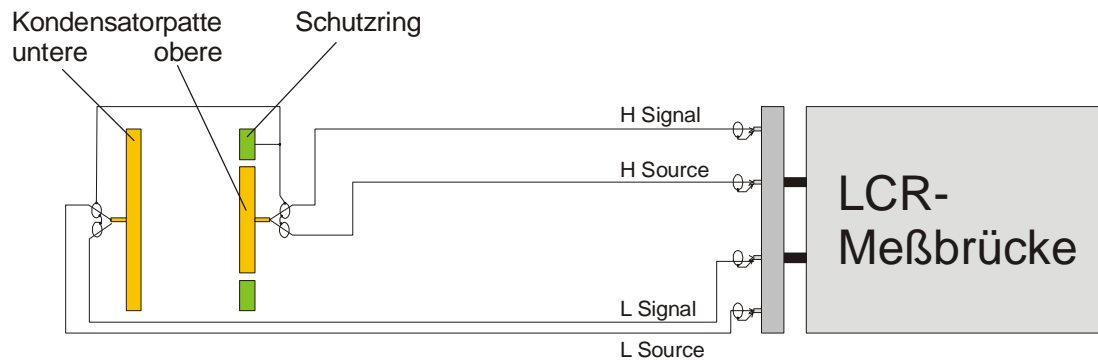


Abbildung 5.2.2-4: Kabelverbindungsdiagramm

Der Frequenzbereich, in dem der Kondensator eingesetzt wurde, lag zwischen 10 Hz und $1,1 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ (max. Messfrequenz der LCR-Messbrücke). Die LCR-Messbrücke (PSM 1700 PsimetriQ) hat 3 Messbereiche, die für unterschiedliche Frequenzen geeignet sind.

Tests zeigten, dass der erste Messbereich bis 100 Hz, der zweite von 100 Hz bis 10 kHz und der dritte von 10 kHz bis 1,1 MHz verwendbar ist. Nach Gleichung 5.2.1-1 ergab sich für den Kondensator bei einem Abstand der Kondensatorplatten von 1,26 mm und einem Kondensatorplatten-Durchmesser von 77,56 mm eine Kapazität von 33,25 pF. Dieser Wert wurde über den gesamten Frequenzbereich erreicht mit einem Fehler von $\pm 0,1$ pF [Diag. A.12-1]. Der Kondensator verhielt sich annähernd ideal. Jedoch trat im kleinsten Messbereich bis 100 Hz ein Verlustfaktor von bis zu 0,05 auf. Eine Kalibration für den leeren Kondensator konnte den Verlustfaktor reduzieren, aber bei anderen Kapazitäten trat dieser Effekt wieder verstärkt auf. Darauf wird jeweils in dieser Arbeit hingewiesen.

Der Verlustfaktor des kalibrierten Kondensators hat den Wert 0 fast über den gesamten Frequenzbereich, nur an den Umschaltstellen der Messbereiche bei 90 Hz und bei 10 kHz zeigt er geringe Werte an.

Mit dem Kondensator sind Messungen im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C durchgeführt worden. Der Abstand der Kondensatorplatten verringert sich aber mit abnehmender Temperatur, wodurch sich die Kapazität des Kondensators erhöht. Um die Messungen, die mit gefülltem Kondensator bei Temperaturen < 25 °C gemacht wurden, mit denen bei 25 °C zu vergleichen, musste eine Kennlinie des leeren Kondensators in Abhängigkeit von der Temperatur erstellt werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Messwerte beim Herunterfahren der Temperatur im Bereich -60 °C bis + 10 °C von den Messwerten abwichen, die beim Hochfahren der Temperatur erreicht wurden. Daher war es notwendig, zwei Kennlinien aufzunehmen [Diag. A.12-2].

Bei der Auswertung von Messwerten des mit Boden gefüllten Kondensators stellte sich heraus, dass nur sinnvolle Messergebnisse erhalten wurden, wenn davon ausgegangen wird, dass die Bodenhöhe im Kondensator von 0,81 mm über den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Um aber die relative DK ϵ_B des Bodens nach Gleichung 5.2.1-5 berechnen zu können, ist es notwendig, die Höhenänderung des Luftspaltes d_1 in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Anhand der Kennliniengleichungen aus Diagramm A.12-2 und Umstellen von Gleichung 5.2.1-1 nach d_K ($d_K = d_1 + d_2$) ergaben sich folgende Kennliniengleichungen für abnehmende Temperatur und steigende Temperatur [Diag. A.12-3].

Abnehmende Temperatur:

$$d_1 = 2,3084239 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 + 2,0330685 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 7,1924004 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 9,1762063 \cdot 10^{-7} \cdot T + 4,2308523 \cdot 10^{-4}$$

Gl. 5.2.2-1

Steigende Temperatur:

$$d_1 = 7,3760243 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 2,5695825 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 2,4547730 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,0982771 \cdot 10^{-6} \cdot T + 4,2122445 \cdot 10^{-4}$$

Gl. 5.2.2-2

Die Messungen erfolgten mit der LCR-Messbrücke im Messmodus „Parallelmessung“, weil dieser Modus für die Messung kleiner Kapazitäten empfohlen wird [Agilent, 2000].

5.2.3 Das Kondensator-Messsystem für Bodenfeuchtemessungen

Das für die durchgeführten Versuche verwendete Messsystem ist in *Abbildung 5.2.3-1* dargestellt. In Abhängigkeit von der Messaufgabe wurde mit bzw. ohne Gasdurchfluss gemessen. Darauf wird in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen hingewiesen.

Der Plattenkondensator befand sich in der Klimakammer bei definierter Temperatur. Die Messfrequenz lag zwischen 10 Hz und $1,1\text{ MHz}$, wobei in diesem Bereich bei 62 definierten Frequenzen gemessen wurde. Für jede einzelne Frequenz erfolgte eine Kalibrierung der LCR-Messbrücke. Als Referenz diente ein Kondensator, der an der BAM an einer zertifizierten LCR-Messbrücke durchgemessen wurde. Der Plattenkondensator ist mit einem Gasstrom bekannter Feuchte aus der Gasmischanlage versorgt worden. Vor Eintritt des Gases in die Klimakammer erfolgte die Messung der Gasfeuchte mit einem Easidew-Taupunkt-Transmitter [Abs. A.1]. Nach dem Durchgang des Gasstromes durch den Kondensator wurde die Temperatur des Gases mit einem Temperatursensor (PT 100) [Abs. A.1] und einem Messgerät der Firma „Dr. Wernecke Feuchtemesstechnik“ [Abs. A.1], welches eigens für die Anforderungen im Feuchtemesslabor [Abs. A.1] konzipiert wurde, erfasst. Am Gaseingang und am Gasausgang des Kondensators befand sich jeweils ein Ventil, um den Kondensator bei Bedarf gasdicht abzuschließen.

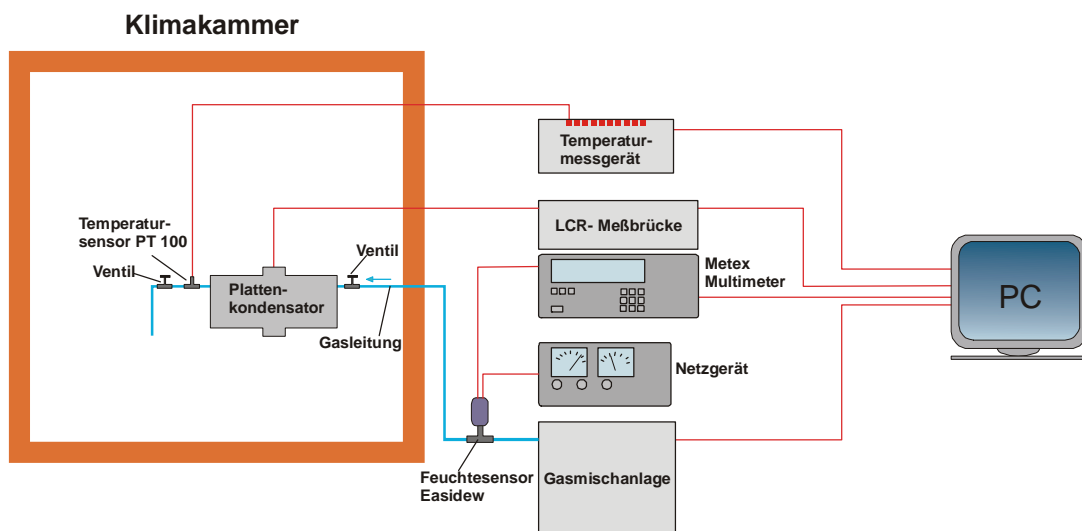


Abbildung 5.2.3-1: Kondensator-Messsystem

5.2.4 Probennahme und Probenbehandlung

Vor der Probennahme wurden Tests durchgeführt, um zu ermitteln, bei welcher Menge das Material homogen über die untere Kondensatorplatte verteilt ist und das Volumen bis zu der Höhe von $0,81\text{ mm}$ ausgefüllt wird [Abs. 5.2.2].

Von Bentonit und JSC Mars 1 wurden jeweils 20 bzw. 22 Proben genommen. Die gesamte Probennahme für das jeweilige Material erfolgte bei gleicher Temperatur und Luftfeuchte. Dadurch wurde gewährleistet, dass in jeder Probe die gleiche Trockenmasse an Material und damit auch eine etwa gleiche Quadratmeteranzahl der Bodenoberfläche vorhanden ist. Anhand dieser Proben erfolgten sämtliche hier beschriebenen Messungen.

5.2.4.1 *Bentonit*

Es wurden 20 Proben Bentonit zu jeweils $4,2 \pm 0,001$ g bei einer relativen Luftfeuchte von 28,7 % und 22,0 °C Raumtemperatur in Probenbehälter abgewogen. Vor- und nach Einbringen der Probe in den Kondensator wurde der Probenbehälter gewogen, um Rückschlüsse auf die tatsächlich im Kondensator enthaltene Menge an Bentonit ziehen zu können. Nach Einbringen der Proben in den Kondensator ergab sich ein durchschnittliches Gewicht der Proben von $4,185 \pm 0,01$ g.

Das auf die untere Kondensatorplatte aufgebrauchte Material wurde gleichmäßig verteilt und ohne Druck glatt gestrichen, um unterschiedliche Materialdichten und -dicken zu vermeiden.

Nach der Messwertaufnahme wurde der Kondensator geöffnet, das Material schnell in ein Probenschälchen gebracht, abgedeckt und gewogen. Obwohl die Probe kurze Zeit (*ca.* 10 sec) der Umgebungsfeuchte ausgesetzt ist, erfolgte eine Wasseradsorption aus der Umgebung. Je trockener die Probe war, umso stärker erfolgte die Adsorption und damit der Fehler. Tests ergaben jedoch, dass der durch die Adsorption verursachte Fehler max. -3 % vom ermittelten gravimetrischen Wassergehalt θ_m betrug (z. B. 1,5 %w/w - 0,05 %w/w) und damit vernachlässigbar ist.

Das Ausheizen einer Bentonit-Probe von 4,2 g bei 105 °C¹² über 24 h, ergab einen gravimetrischen Wassergehalt von 9,287 %w/w. Daraus resultiert ein Trockenanteil Bentonit im Kondensator von $3,83 \pm 0,01$ g und eine spezifische Oberfläche von $192,65 \pm 0,05$ m². Die Schüttdichte im Kondensator, auf den trockenen Anteil bezogen, beträgt 0,727 g/cm³. Eine Monolage Wasser (*l*) entspricht einem gravimetrischen Wassergehalt von 1,3078 %w/w.

5.2.4.2 *JSC Mars 1*

Wie bereits in *Abschnitt 5.1.2* erwähnt, wurden von JSC Mars 1 mehrere Fraktionen unterschiedlicher Korngröße hergestellt und bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche und Dichte untersucht. Mit diesen Fraktionen erfolgten auch Tests hinsichtlich der Eignung für den Einsatz im Kondensator. Hier zeigte sich, dass die Fraktion (32 µm – 63 µm) am besten geeignet war, eine möglichst homogene Mengenverteilung im Kondensator mit glatter Oberfläche herzustellen. Diese Fraktion hat zwar eine größere spezifische Oberfläche (145,8 m²/g) gegenüber dem Originalboden (123,7 m²/g), allerdings ist im ersten Millimeter Marsboden eher feiner Staub zu vermuten, wodurch die Verwendung der Fraktion (32 µm – 63 µm) gerechtfertigt erscheint. Zudem steigt die spezifische Oberfläche unwesentlich bei feiner werdenden Bodenpartikeln [*Tab. 5.1.2-3*].

Es wurden 22 Proben JSC Mars 1 (32 µm – 63 µm) zu jeweils $4,302 \pm 0,001$ g bei einer relativen Luftfeuchte von 31,6 % und 26,9 °C Raumtemperatur in Probenbehälter abgewogen. Vor- und nach Einbringen der Probe in den Kondensator wurde der Probenbehälter gewogen, um Rückschlüsse auf die tatsächlich im Kondensator enthaltene Menge an JSC Mars 1 ziehen zu können. Nach Einbringen der Proben in den Kondensator ergab sich ein durchschnittliches Gewicht der Proben von $4,252 \pm 0,05$ g.

Das Aufbringen des Materials auf die untere Kondensatorplatte sowie die Materialentnahme aus dem Kondensator und deren Behandlung wurde bereits in *Abschnitt 5.2.4.1* beschrieben.

¹² Bei 105 °C ± 5 °C wird davon ausgegangen, dass alles physisorptiv gebundene Wasser desorbiert ist, ohne dass es zu chemischen Veränderungen der Probe kommt. [*Wernecke, 2003*], [*Scheffer; Schachtschabel, 1989*].

Bei JSC Mars 1 ergaben die Tests, nachdem die Probe kurze Zeit (*ca. 10 sec*) der Umgebungsfeuchte ausgesetzt war, dass der durch die Adsorption verursachte Fehler max. -3,3 % von dem ermittelten gravimetrischen Wassergehalt betrug (z.B. 1,5 %w/w - 0,05 %w/w) und damit vernachlässigbar ist. Das Ausheizen einer JSC Mars 1-Probe von 4,3 g bei 105 °C über 24h, ergab einen gravimetrischen Wassergehalt von 9,827 %w/w. Daraus resultiert ein Trockenanteil JSC Mars 1 im Kondensator von $3,872 \pm 0,05$ g und eine spezifische Oberfläche von $564,5 \pm 7,3$ m². Die Schüttdichte im Kondensator, auf den trockenen Anteil bezogen, beträgt 0,735 g/cm³. Eine Monolage Wasser (*l*) entspricht einem gravimetrischen Wassergehalt von 3,79 %w/w.

5.2.5 Messung der Bodenfeuchte unter Normalbedingungen

5.2.5.1 Zielstellung

Mit diesen Versuchen sollen die dielektrischen Eigenschaften (ϵ_B , ϵ'_B , ϵ''_B) der marsrelevanten Böden Bentonit und JSC Mars 1 unter normalen Bedingungen (25 °C und *ca. 101325 Pa*) untersucht werden, um Rückschlüsse zum dielektrischen Verhalten der Böden unter 0 °C zu ermöglichen. Eine Kennlinie der Bodenfeuchte in Abhängigkeit von der DK des Bodens wurde erstellt, um bei Versuchen unter 0 °C auf den Flüssigwasseranteil in den Böden schließen zu können.

5.2.5.2 Versuchsdurchführung

Über den Kondensator wurde ein trockener Gasstrom (15 l/h¹³ mit *ca. -70 °C* *t_f*) geleitet, um den Boden auszutrocknen. Hatte der Kondensator die gewünschte Kapazität erreicht, wurde er an den Ventilen gasdicht abgeschlossen. Nach Einstellen des Gleichgewichts erfolgte die Messung, die Probenentnahme und die Bestimmung des gravimetrischen Wasserhaltes [*Abs. 5.2.4*].

5.2.5.3 Dielektrische Eigenschaften des Bentonits in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte

Das *Diagramm 5.2.5.3-1* zeigt die Änderung des Realteils ϵ'_B im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz (nach *Gleichung 5.2.1-9*) in Abhängigkeit von den vorhandenen Monolagen an Wasser (*l*) im Bentonit.

Deutlich ist zu erkennen, dass ϵ'_B mit abnehmender Feuchte ebenfalls abnimmt und zwar im gesamten Frequenzbereich. Bei *Probe 20* (höchste Feuchte) ist bis *ca. 250 Hz* eine Plateauphase der relativen DK zu beobachten, die zu höheren Frequenzen signifikant abfällt. Das deutet auf einen Polarisierungseffekt hin, dessen Wirkung ab 250 Hz nachlässt. Ähnliche DK-Verläufe für Montmorillonit in Abhängigkeit von der Frequenz wurden bereits in der Literatur beschrieben [*Ishida et al., 2000*]. Der Verlauf der Gesamtkapazität *C*, des Verlustfaktors $\tan\delta_{KB}$ und der Verlauf der relativen DK ϵ_B sind in den *Diagrammen A.12-4, A.12-5* und *A.12-6* dargestellt.

¹³ Liter/Stunde

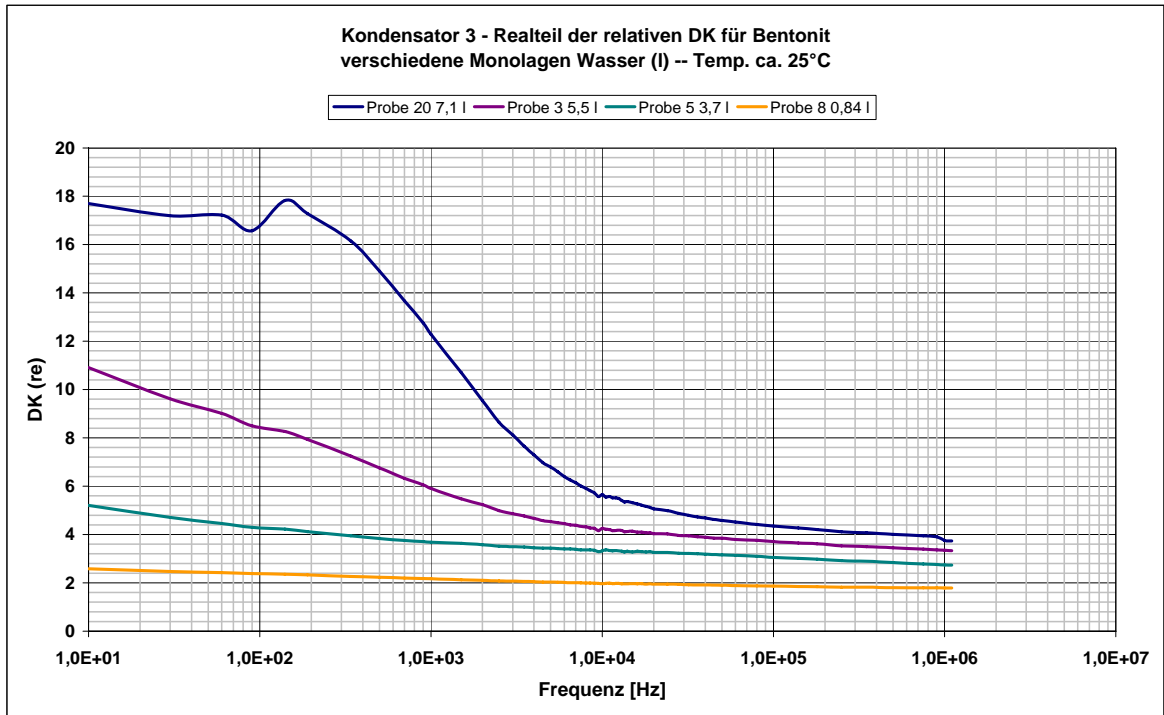


Diagramm 5.2.5.3-1: Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-9

Im nachfolgenden Diagramm 5.2.5.3-2 ist der Imaginärteil ϵ''_B von Bentonit bei unterschiedlichen Feuchten in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt.

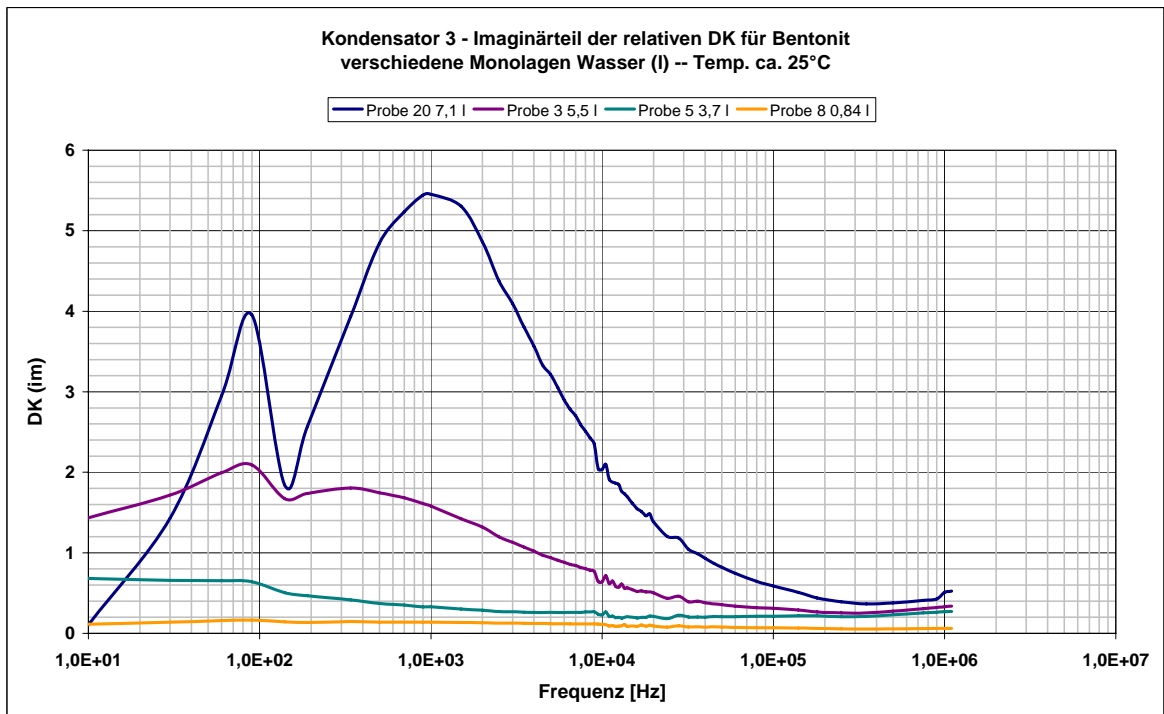


Diagramm 5.2.5.3-2: Imaginärteil ϵ''_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-10

Deutlich erkennbar ist der Relaxationspeak von Probe 20 mit 7,1 Monolagen Wasser mit dem Maximum bei ca. 1 kHz.

Der Relaxationspeak von *Probe 3* mit 5,5 *Monolagen* Wasser ist schon wesentlich kleiner und zu geringeren Frequenzen verschoben mit einem Maximum bei ca. 350 Hz. Bereits bei *Probe 5* mit 3,7 *Monolagen* ist der Peak kaum noch zu erkennen. Bei noch geringeren Feuchten ist eine Relaxation in diesem Frequenzbereich nicht mehr feststellbar. In dem hier verwendeten Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz können unterschiedliche Polarisierungseffekte auftreten [Abb. 4.1-1, Abs. A.9 und 4.1], die in bestimmtem Umfang durch die Präsenz von Wasser beeinflusst werden. Für Tonböden wie Bentonit wird für die hohen DK bei kleinen Frequenzen und die Relaxation im kHz-Bereich der Maxwell-Wagner-Effekt verantwortlich gemacht [Helmy et al., 1988]. Ursache könnte jedoch auch die starke Bindung der Wassermoleküle an die Festkörperoberfläche sein [Hilhorst et al., 2001], wodurch die Relaxationsfrequenz der gebundenen Wassermoleküle zu kleineren Frequenzen hin verschoben ist. Der vermeintliche Relaxationspeak bei 90 Hz ist auf ein Umschalten des Messbereiches der LCR-Brücke zurückzuführen und stellt keine dielektrische Eigenschaft des Bodens dar. Die geringsten Verluste treten bei 350 kHz auf. Weil die Änderung der DK beim Phasenübergang von flüssigem Wasser zu Eis eventuell Rückschlüsse auf den Eisgehalt bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht, wurden für die Frequenzen 10 Hz, 90 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 350 kHz und 1 MHz Kennlinien für den Realteil ε_B aufgenommen [Diag. A.12-7].

Während die Kennlinien von 10 Hz bis 10 kHz noch ein Einfluss des bereits genannten Polarisierungseffektes bei höheren Feuchten erkennen lassen, zeigen die Kennlinien 100 kHz, 350 kHz und 1 MHz keine extremen Änderungen der DK vom Feuchtegehalt mehr auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Frequenzbereich kein anderer Polarisierungseffekt signifikant abgeschwächt wird [Diag 5.2.5.3-2], so dass hier tatsächlich nur Änderungen im Wassergehalt des Bentonits erfasst werden.

Aufgrund der geringsten dielektrischen Verluste wird die Kennlinie bei 350 kHz in Kapitel 6 zur Bestimmung der DK des trockenen Bentonits [Abs. 6.1], der DK des in Bentonit gebundenen Wassers [Abs. 6.2] und zur Ermittlung des Flüssigwassergehaltes unter 0 °C [Abs. 6.4] verwendet. Sie ist im nachfolgenden Diagramm 5.2.5.3-3 dargestellt.

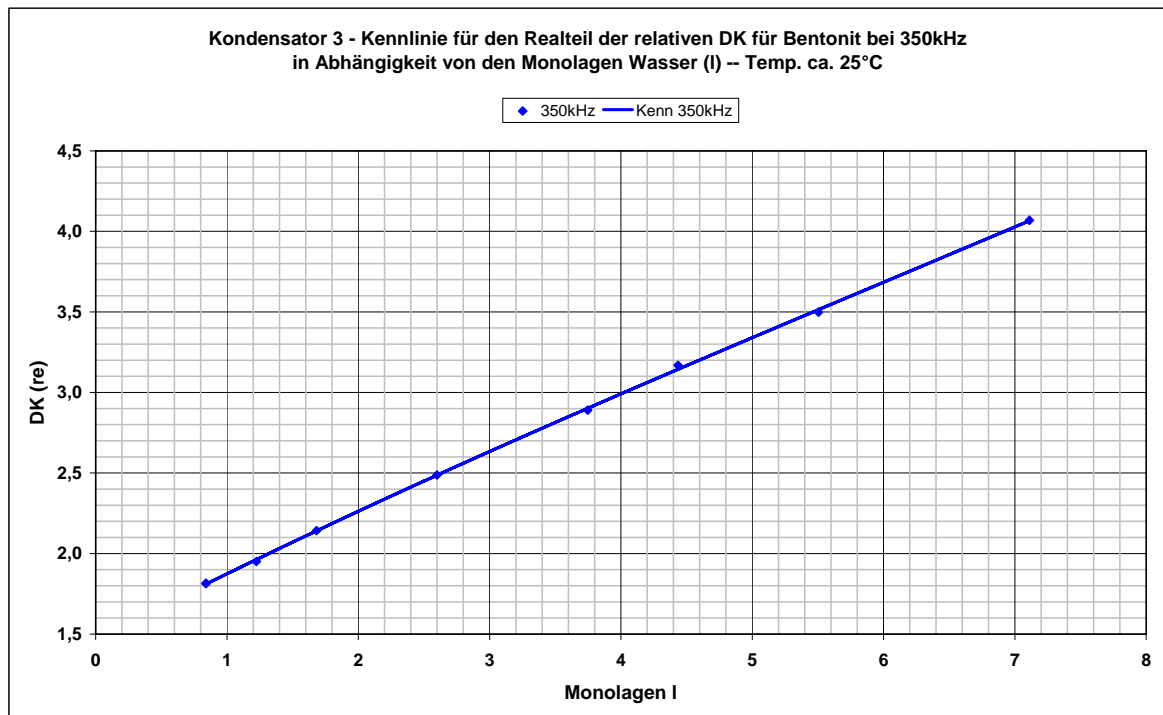


Diagramm 5.2.5.3-3: Kennlinie für den Realteil ε_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits für die Frequenz 350 kHz

Die dazugehörige Kennliniengleichung ist:

$$\varepsilon'_B = 0,0006955 \cdot l^3 - 0,0128557 \cdot l^2 + 0,4221542 \cdot l + 1,4637452 \quad \text{Gl. 5.2.5.3-1}$$

Der nahezu lineare Anstieg der Kennlinie zeigt nicht den von Topp [Topp et al.; 1980] ermittelten potenziellen Verlauf in *Abbildung 5.4-1*. Messungen von Stacheder [Stacheder, 1996] an verschiedenen Böden deuten jedoch darauf hin, dass in einem θ_v -Bereich bis ca. $10 \%m^3/m^{314}$ durchaus ein derartige nahezu lineare Abhängigkeit der DK vom Wassergehalt auftreten kann.

5.2.5.4 Dielektrische Eigenschaften des JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte

Das *Diagramm 5.2.5.4-1* zeigt die Änderung des Realteils ε'_B im Frequenzbereich 10 Hz bis 1 MHz [Gl. 5.2.1-9] in Abhängigkeit von den vorhandenen Monolagen an Wasser (l) im JSC Mars 1.

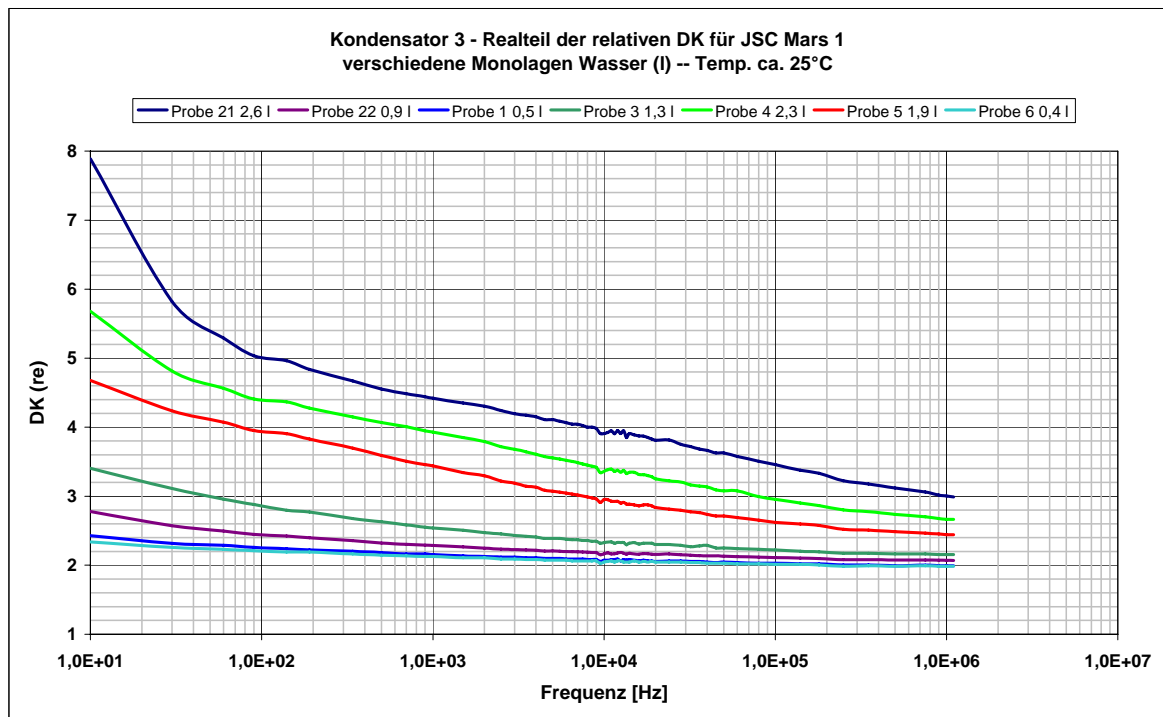


Diagramm 5.2.5.4-1: Realteil ε'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-9

Wie auch bei Bentonit ist bei JSC Mars 1 zu erkennen, dass ε'_B mit abnehmender Feuchte ebenfalls abnimmt und zwar im gesamten Frequenzbereich. Der Verlauf der Gesamtkapazität C , des Verlustfaktors $\tan \delta_{KB}$ und der Verlauf der relativen DK ε_B sind in den *Diagrammen A.12-8, A.12-9 und A.12-10* dargestellt.

Eine Relaxation für die Probe mit dem höchsten Wassergehalt (*Probe 21*) deutet sich im einstelligen Hz-Bereich an.

¹⁴ Der in *Diagramm 5.2.5.3-5* dargestellte maximale Wassergehalt von 7,2 Monolagen entspricht einem volumetrischen Wassergehalt von ca. $7 \%m^3/m^3$.

Welcher Polarisierungseffekt dafür verantwortlich ist [Abs. A.9 und Abb. 4.1-1], kann nicht bestimmt werden, weil alle Polarisierungseffekte zur Geltung kommen.

Im nachfolgenden Diagramm 5.2.5.4-2 ist der Imaginärteil ε''_B von JSC Mars 1 bei unterschiedlichen Feuchten in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen.

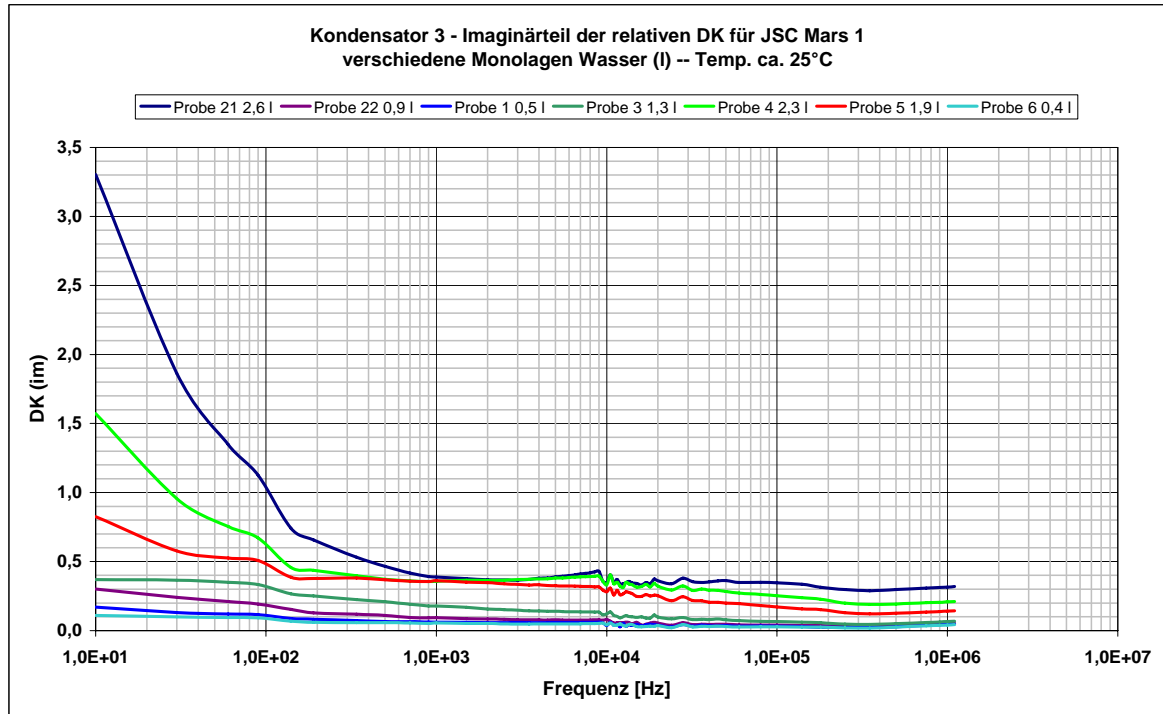


Diagramm 5.2.5.4-2: Imaginärteil ε''_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-10

Für die Proben mit höheren Feuchten (Probe 21, 4 und 5) zeigen sich noch größere Verluste in Abhängigkeit von der Feuchte des Bodens bis 400 Hz. Ab ca. 400 Hz sind die Verluste gering und beeinflussen die relative DK nur noch unwesentlich. Die geringsten Verluste treten wieder bei 350 kHz auf.

Wie für Bentonit wurden auch für JSC Mars 1 Kennlinien für die Frequenzen 10 Hz, 90 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 350 kHz und 1 MHz aufgenommen, die mit einer erklärenden Beschreibung in Diagramm A.12-11 dargestellt sind.

Auch für JSC Mars 1 stellte sich heraus, dass die Kennlinie bei 350 kHz aufgrund der geringsten dielektrischen Verluste am besten zur Bestimmung der DK des trockenen JSC Mars 1 [Abs. 6.1], der DK des in JSC Mars 1 gebundenen Wassers [Abs.6.2] und zur Ermittlung des Flüssigwassergehaltes unter 0 °C [Abs. 6.4] geeignet ist.

Die Kennlinie ist im nachfolgenden Diagramm 5.2.5.4-3 gesondert dargestellt.

Die dazugehörige Kennliniengleichung ist:

$$\varepsilon'_B = 0,0726576 \cdot l^3 - 0,0645541 \cdot l^2 + 0,1569379 \cdot l + 1,9358489 \quad \text{Gl. 5.2.5.4-1}$$

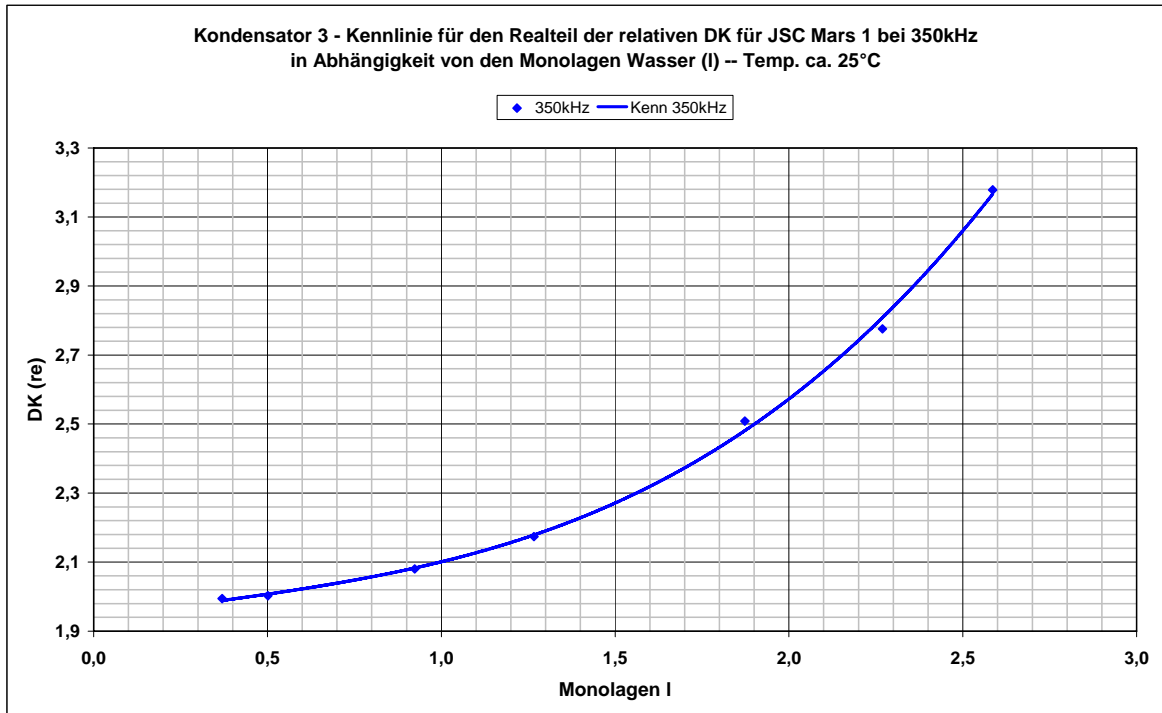


Diagramm 5.2.5.4-3: Kennlinie für den Realteil ε'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 für die Frequenz 350 kHz

5.2.5.5 Kennlinienvergleich von Bentonit mit JSC Mars 1

Obwohl der maximale gravimetrische Wassergehalt für beide Böden bei ca. 9,5 %w/w liegt, zeigt ein Vergleich des ε'_B -Verlaufs zwischen Diagramm 5.2.5.3-3 für Bentonit mit Diagramm 5.2.5.4-3 für JSC Mars 1, dass bei Bentonit höhere ε'_B -Werte auftreten als bei JSC Mars 1. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass Bentonit mit einer spezifischen Oberfläche von 50,3 m²/g bei ca. 9,5 %w/w mit mindestens 7 Monolagen Wasser bedeckt ist. Dadurch sind die oberen Monolagen Wasser nicht mehr so stark an die Festkörperoberfläche gebunden, was dazu führt, dass sich Ladungen schneller bewegen können und Moleküle freier dem elektrischen Feld folgen. Polarisationsvorgänge können dadurch ungehinderter und in größerer Anzahl stattfinden, was zu einer Erhöhung der DK führt. Hier ist noch zu berücksichtigen, dass Bentonit durch Wasseraufnahme seine Oberfläche um den geschätzten Faktor 2,5 vergrößert [Abs. 5.1.1].

Für den Flüssigwassergehalt unter 0 °C würde das bedeuten, dass bei gleichem gravimetrischen Wassergehalt (nicht Monolagenanzahl!) bei Bentonit mehr und eher Wasser gefriert als bei JSC Mars 1. Dies geschieht aufgrund der schwächeren Bindung des gesamten vorhandenen Wassers im Bentonit.

Für die höhere DK ε'_B des Bentonits könnten aber auch zusätzliche Polarisierungseffekte, die bei JSC Mars 1 nicht oder nur in abgeschwächter Form auftreten, in Betracht kommen. Das wird auch durch den DK-Verlauf des gebundenen Wassers in Abschnitt 6.2 gestützt.

5.2.6 Messung der Bodenfeuchte im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

5.2.6.1 Zielstellung

Mit diesen Experimenten sollen die dielektrischen Eigenschaften (ϵ_B , ϵ'_B , ϵ''_B) der marsrelevanten Böden Bentonit und JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C bei verschiedenen Wassergehalten untersucht werden. Mit den erhaltenen Messwerten soll der Eis- bzw. Flüssigwasseranteil im Boden bestimmt werden.

5.2.6.2 Versuchsdurchführung

Über den Kondensator wurde ein trockener Gasstrom (15 l/h mit ca. -70 °C t_f) geführt, um den Boden auszutrocknen. Sobald der Kondensator die gewünschte Kapazität und damit die dazugehörige Bodenfeuchte erreicht hatte, wurde der Kondensator mit den Ventilen gasdicht abgeschlossen. Anschließend erfolgte die schrittweise Absenkung der Klimakammertemperatur in 5 K bis 10 K-Schritten bis der minimale Temperaturwert erreicht war. Danach folgte eine schrittweise Temperaturerhöhung. Jede Temperaturstufe wurde 5 Stunden lang gehalten. Innerhalb dieser Zeit konnte sich der Kondensator der Klimakammertemperatur anpassen, was durch ein stabiles Messsignal bestätigt wurde. Nach Ende der Temperaturfahrt wurde die Probe entnommen und der gravimetrische Wassergehalt bestimmt [Abs. 5.2.4]. Die Messungen erfolgten für Bentonit mit drei Bodenfeuchtwerten 7,2 Monolagen (9,4 %w/w), 5,5 Monolagen (7,2 %w/w) und 3,3 Monolagen (4,3 %w/w). Die Messungen an JSC Mars 1 erfolgten mit den Bodenfeuchtwerten 2,3 Monolagen (8,7 %w/w), 2 Monolagen (7,6 %w/w) und 1,6 Monolagen (6,1 %w/w).

5.2.6.3 Dielektrisches Verhalten von Bentonit und JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C unter Normaldruck

Wie schon erwähnt, besteht die Möglichkeit anhand der unterschiedlichen DK von Wasser und Eis auf den Eisgehalt bei Temperaturen unter 0 °C zu schließen, sofern dieser Effekt nicht durch andere Polarisierungseffekte überlagert wird. Eine Eisbildung müsste sich auch durch eine Relaxation und einen einhergehenden höheren Imaginäranteil im Messbereich 10 Hz bis 10 kHz bemerkbar machen [Abs. 4.3]. Wegen der deutlich geringeren DK des Eises gegenüber der des Wassers, ist im Frequenzbereich > 10 kHz eine Verringerung der DK des Bodens ϵ_B bei Eisbildung zu erwarten [Abs. 4.2 und 4.3].

Für Bentonit ist aus den im Anhang mit einer weiterführenden Erklärung versehenen, Diagrammen A.12-13 für ϵ_B , A.12-14 für ϵ'_B und A.12-15 für ϵ''_B für den größten, untersuchten Wassergehalt von 7,2 Monolagen kein direkter Hinweis auf Eisbildung zu erkennen.

Im nachfolgenden Diagramm 5.2.6.3-1 ist die Temperaturabhängigkeit des Realteils der DK ϵ'_B für 3,3; 3,5 und 7,2 Monolagen Wasser (l) bei der Messfrequenz 350 kHz dargestellt. Die Werte der 350 kHz-Frequenz weisen die geringsten dielektrischen Verluste auf [Diag. A.12-15]. Dadurch reicht die Betrachtung des Realteils der DK ϵ'_B bei 350 kHz aus, um die dielektrischen Eigenschaften des Bentonits wiederzugeben.

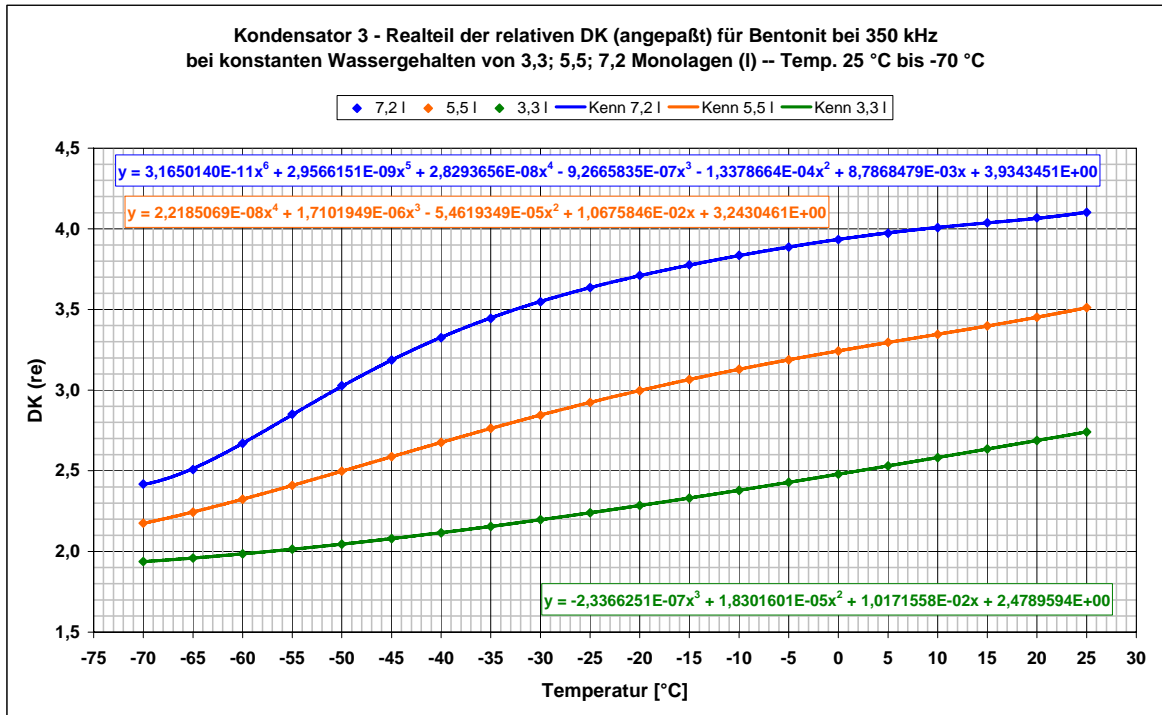


Diagramm 5.2.6.3-1: Abhängigkeit des Realteils der relativen DK ϵ'_B (angepasst) des Bentonits bei 350 kHz für 3,3; 5,5; und 7,2 Monolagen Wasser (l) im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

Die 3,3 l-Linie zeigt einen beinahe linearen Abfall der DK über den gesamten Temperaturbereich. Nur im unteren Bereich wird der Verlauf flacher. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der DK-Wert des Wassers sich dem des Bodens nähert und damit der Einfluss auf die Gesamt-DK des Bodens abnimmt. Ein Hinweis auf Eisbildung ist nicht zu erkennen. Für die 5,5 l-Linie gilt das Gleiche nur, dass hier der höhere Wassergehalt den linearen Verlauf der DK bis -70 °C fortsetzt. Lediglich der stärker abfallende Verlauf der 7,2 l-Linie könnte ein Hinweis auf Eisbildung sein.

Die ursprünglichen Kennlinien in Diagramm A.12-16 zeigten bei 25 °C höhere ϵ'_B -Werte als sie anhand der aufgenommenen Kennlinie bei 25 °C aus Diagramm 5.2.5.3-3 zu erwarten gewesen wären. Die Abweichungen betragen maximal eine Monolage. Eine Ursache könnte eine Veränderung des Kondensators durch die starken Temperaturunterschiede sein oder die Ergebnisse liegen im Fehlerbereich des Kondensators. Eine sinnvolle Fehlerbetrachtung ist wegen der wenigen Messwerte jedoch nicht möglich. Daher wurden die Kennlinien aus dem obigen Diagramm 5.2.6.3-1 an die Kennlinie bei 25 °C aus Diagramm 5.2.5.3-3 mit Hilfe der Birchak-Mischungsregel angepasst, weil es für die Eisgehaltsberechnung in Abschnitt 6.4 von Bedeutung ist. Die Anpassung hat keinen Einfluss auf die Interpretation der Daten.

Für JSC Mars 1 ist aus den im Anhang befindlichen Diagrammen A.12-17 für ϵ_B , A.12-18 für ϵ''_B und A.12-19 für ϵ'_B für den größten untersuchten Wassergehalt von 2,3 Monolagen kein Hinweis auf Eisbildung zu entnehmen.

Es macht sich bei ca. 1 MHz ein temperaturabhängiger Polarisierungseffekt bemerkbar, der aber schon bei Temperaturen über 0 °C [Diag. A.12-19] vorhanden ist und mit fallender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen wandert. Das Gleiche gilt für die abfallende Flanke eines Relaxationpeaks bei 10 Hz, die schon aus Diagramm 5.2.5.4-2 bei 25 °C bekannt ist. Im nachfolgenden Diagramm 5.2.6.3-2 ist die Temperaturabhängigkeit des Realteils der DK ϵ'_B für 1,6; 2,0 und 2,3 Monolagen Wasser (l) bei der Messfrequenz 350 kHz aufgetragen.

Die Werte der 350 kHz-Frequenz werden vom Relaxationspeak, der sich bei 1 MHz andeutet, im gesamten Temperaturbereich nicht signifikant beeinflusst [Diag. A.12-18] und weisen mit die geringsten dielektrischen Verluste auf [Diag. A.12-19]. Daher reicht auch bei JSC Mars 1 die Betrachtung des Realteils der DK ϵ'_B bei 350 kHz aus, um die dielektrischen Eigenschaften des Bodens wiederzugeben.

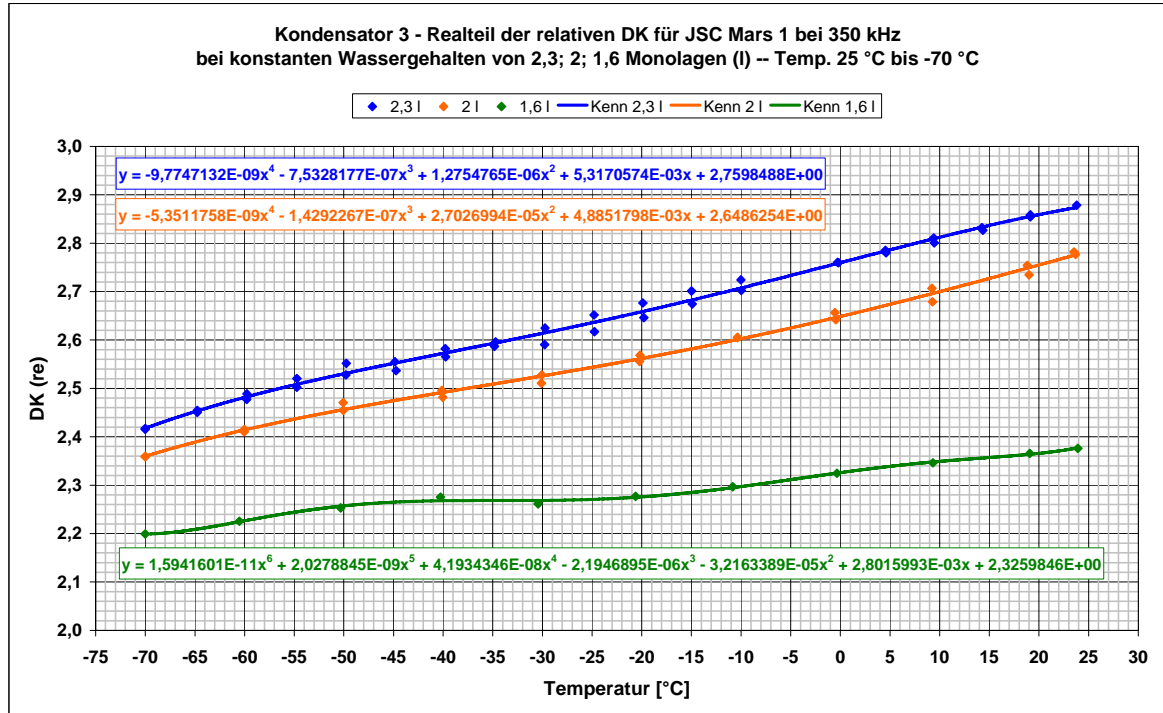


Diagramm 5.2.6.3-2: Abhängigkeit des Realteils der relativen DK ϵ'_B des JSC Mars 1 bei 350 kHz für 1,6; 2; und 2,3 Monolagen Wasser (l) im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

Die 2,3 l-Linie zeigt wie die 2 l-Linie einen nahezu linearen Abfall der DK über den gesamten Temperaturbereich. Die 1,6-Linie fällt bis ca. -20 °C linear ab, geht in eine Plateauphase über, um dann bei -50 °C weiter abzufallen. Hier wird das dielektrische Verhalten des trockenen Bodens schon eine übergeordnete Rolle spielen. Eisbildung ist bei keiner der drei Kennlinien zu erkennen.

Bis auf die stärker abfallende 7,2 l-Linie des Bentonits, gibt es bei beiden Böden keine Indizien für Eisbildung. Entweder bleibt das Wasser flüssig oder der Effekt der Eisbildung wird durch andere Polarisierungseffekte überlagert. Bei beiden Böden ist ein Abfallen der DK schon bei Plusgraden festzustellen. Das könnte beispielsweise durch eine fehlerhafte Interpretation der Bodenhöhe im Kondensator verursacht werden, weil davon ausgegangen wird, dass die Bodenhöhe im Kondensator konstant bleibt [Abs. 5.2.2]. Eine andere wahrscheinlichere Ursache ist der in Abschnitt 4.5.3 beschriebene Temperatureffekt. Das wird auch durch die TDR-Messungen in Diagramm 5.3.4.3-1 und 5.3.4.3-2 bestätigt. Bei der Ermittlung des Flüssigwassergehaltes unter 0 °C wird die 7,2 l-Linie des Bentonits analysiert und Eisbildung nachgewiesen [Abs. 6.4]. Alle weiteren hier untersuchten Wassergehalte verbleiben bis -70 °C in einem flüssigen Zustand.

5.2.7 EMC / ERH-Beziehungen von Bentonit und JSC Mars 1

5.2.7.1 Zielstellung

Mit diesen Versuchen soll die EMC / ERH-Beziehung der Böden Bentonit und JSC Mars bei marsrelevanter atmosphärischer Feuchte und Temperatur untersucht werden, sowie ein Vergleich der Werte mit der Sorptionsisotherme für Bentonit [Diag. 5.1.1-1] und JSC Mars 1 [Diag. 5.1.2-1] erfolgen.

5.2.7.2 Versuchsdurchführung

Der Kondensator war mit einer Bodenprobe mit einer Startfeuchte von ca. 9 %w/w gefüllt. Über den Boden im Kondensator wurde ein trockener Gasstrom (15 l/h mit 64 °C t_f bis -70 °C t_f) geführt, um den darin befindlichen Boden bei 25 °C auf einen gewünschten Wassergehalt auszutrocknen. Die Temperatur der Klimakammer wurde danach in größeren Schritten abgesenkt bis keine Kapazitätsänderung mehr feststellbar war. Danach ist die Temperatur erhöht worden bis die Kapazität wieder abfiel. In immer kleiner werdenden Temperaturschritten wurde die Temperatur des Bodens ermittelt, bei der keine Änderung der Kapazität mehr feststellbar war und somit ein Gleichgewicht zwischen dem Wassergehalt in der Probe (EMC) und der relativen Feuchte (ERH) über der Probe bestand. Jeder dieser Temperaturschritte wurde mindestens 24 Stunden gehalten, um sicherzustellen ob die Kapazität des Kondensators sinkt, steigt oder unverändert bleibt. Wenn ein konstantes Kapazitätssignal vorlag, wurde die Gaszufuhr des Kondensators geschlossen und die Klimakammer über mehrere Stunden auf 25 °C hochgefahren und gehalten. Die Probe wurde anschließend entnommen und der gravimetrische Wassergehalt bestimmt [Abs. 5.2.4].

5.2.7.3 EMC / ERH-Verhalten von Bentonit und JSC Mars 1

In Diagramm 5.2.7.3-1 ist die Sorptionsisotherme aus Diagramm 5.1.1-1 aufgetragen. Die rot markierten Messpunkte wurden mit dem Kondensator gewonnen. Die den Messpunkten beigefügten Daten geben den Frostpunkt t_f der Luft an, die durch den Kondensator geführt wurde, sowie die Klimakammertemperatur bei der das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption im Boden erreicht war. Anhand dieser Daten sowie den Gleichungen 2.6.1.1-3 und 2.6.1.2-2 kann auf die relative Feuchte geschlossen werden.

In Diagramm 3.1-1 zeigen die Sorptionsisothermen einen Anstieg der sorbierten Wassermenge mit geringer werdender Temperatur. Im Diagramm 5.2.7.3-1 ist im Bereich bis 10 %w/w ein leichter Anstieg der adsorbierten Wassermenge mit abnehmender Temperatur zu verzeichnen. Danach driften die Messpunkte mit steigender relativer Feuchte aus dem Hysteresebereich zu geringeren EMC-Werten. Dieses Verhalten ist konträr zu dem in Diagramm 3.1-1 das einen leichten Anstieg der adsorbierten Wassermenge mit sinkender Temperatur anzeigt.

Hier muss darauf hingewiesen werden, dass der verwendete Feuchtesensor (Easidew-Taupunkt-Transmitter [Abs. A.1]) bereits einen Fehler von ± 2 °C t_f aufweist. Hinzu kommt noch der Fehler der gemessenen Klimakammertemperatur mit ± 1 °C.

Diese ± 3 °C-Fehler verursachen in der relativen Feuchte bereits einen Fehler von ca. ± 20 %. Eine genaue Überprüfung des EMC / ERH-Verhaltens ist unter diesen Bedingungen nur mit einem Taupunktspiegel möglich. Ein solches Gerät stand zum Zeitpunkt der Messungen nicht zur Verfügung.

Eine weitere Ursache für das konträre Verhalten könnte Eisbildung sein. Durch die geringe DK des Eis von 3,15 ist der Kondensator nicht mehr empfindlich genug Änderungen im Messsignal zu detektieren.

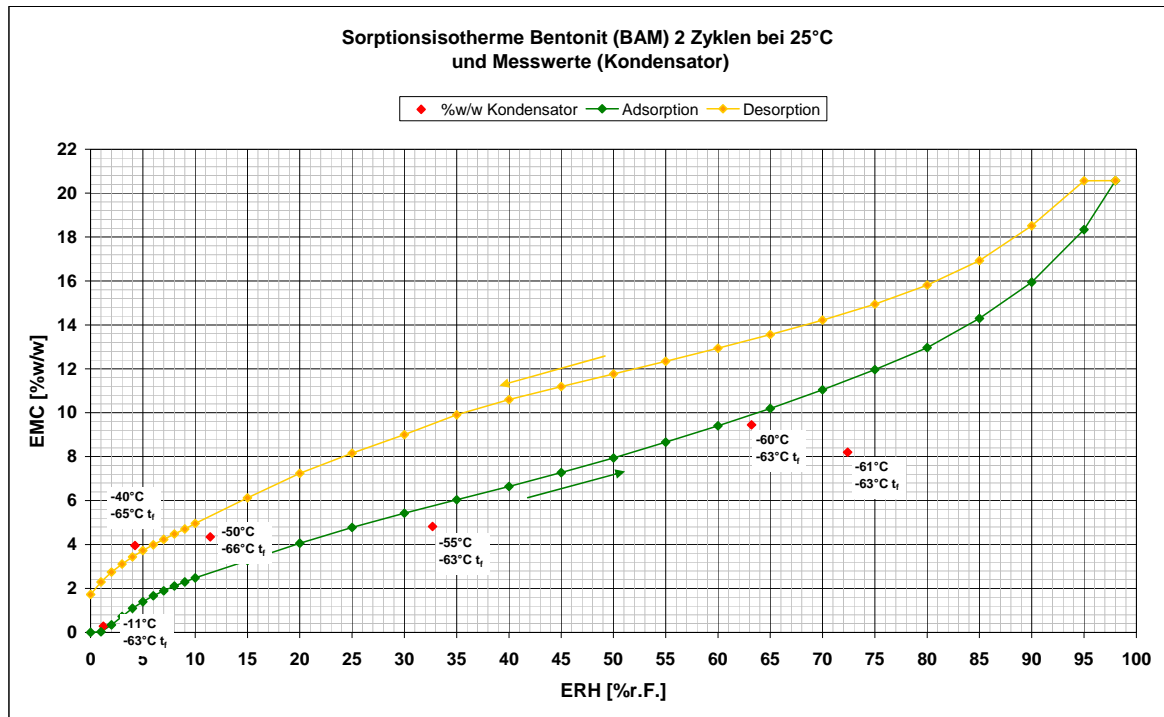


Diagramm 5.2.7.3-1: Sorptionsisotherme von Bentonit bei 25 °C (BAM) und mit dem Kondensator aufgenommene Messwerte bei marsrelevanter atmosphärischer Feuchte

Anhand der ungenauen Messwerte ist keine Aussage zum Sorptionsverhalten von Bentonit unter Marsbedingungen möglich. Die Sorptionsisothermen aus *Diagramm 3.1-1*, die bis -20 °C für Montmorillonit aufgenommen wurden, was ein Hauptbestandteil von Bentonit ist [Abs. 5.1.1], zeigen bei gleicher relativer Feuchte einen leichten Anstieg des Wassergehaltes mit sinkender Temperatur. Dieser Trend setzt sich vermutlich noch zu tieferen Temperaturen hin fort, so dass auch bei -70 °C davon ausgegangen werden kann, dass mindestens der adsorbierte Wassergehalt vorliegt, der auch bei 25 °C adsorbiert wird und sich somit das Sorptionsverhalten bzw. die EMC / ERH-Beziehung nicht signifikant für Bentonit in Abhängigkeit von der Temperatur ändert.

Für JSC Mars 1 sind in *Diagramm 5.2.7.3-2* die Sorptionsisotherme aus *Diagramm [Diag. 5.1.2-1]* und die erhaltenen Messwerte aufgetragen. Die Messwerte liegen im erwarteten Bereich und lassen auch für JSC Mars 1 darauf schließen, dass keine Änderung der EMC / ERH-Beziehung in Abhängigkeit von der Temperatur stattfindet. Aufgrund des großen Messfehlers von $\pm 20\%$ ist auch bei JSC Mars 1 keine präzise Aussage möglich.

Ein Vergleich der EMC / ERH-Beziehungen von Bentonit und JSC Mars 1 mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser erfolgt in *Abschnitt 6.5.3*.

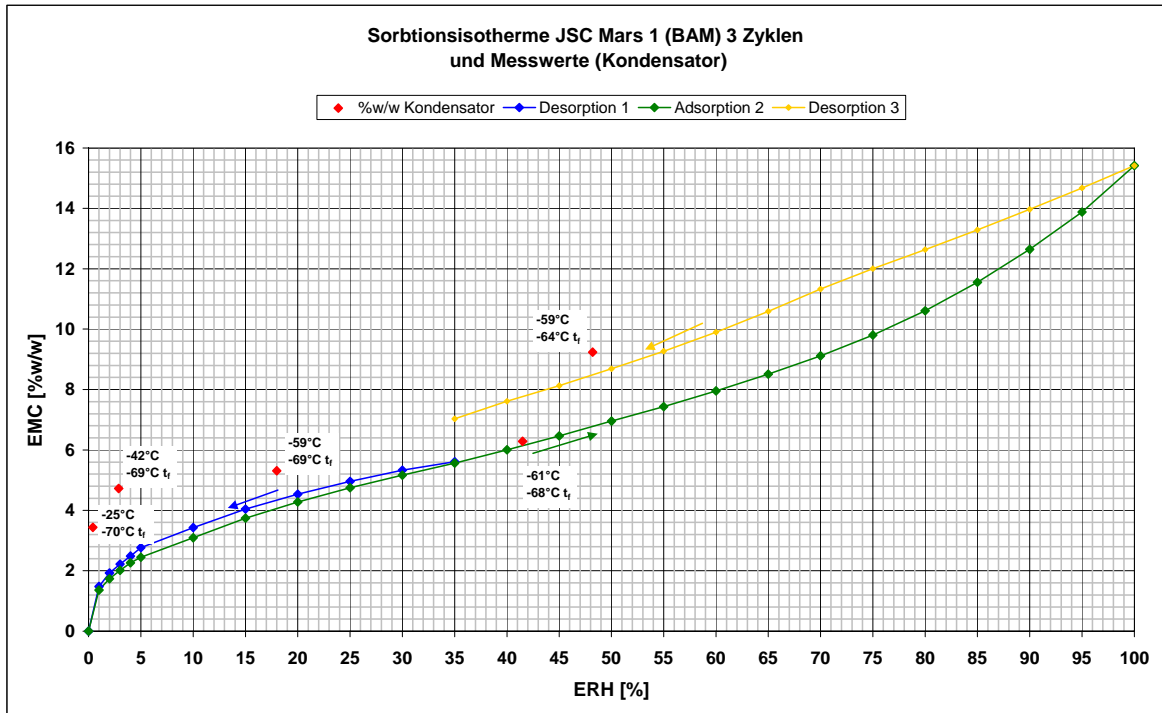


Diagramm 5.2.7.3-2: Sorptionsisotherme von JSC Mars 1 bei 25 °C (BAM) und mit dem Kondensator aufgenommen Messwerte bei marsrelevanter atmosphärischer Feuchte

5.2.8 Wassergehalt des JSC Mars 1 im Temperaturtagesgang von 5 °C bis -70 °C

5.2.8.1 Zielstellung

Mit diesem Experiment soll untersucht werden, welcher minimale Wassergehalt auf dem Mars für niedere und mittlere Breiten unter einem marsähnlichen Temperaturtagesgang und marsrelevanter atmosphärischer Feuchte zu erwarten ist.

5.2.8.2 Versuchsdurchführung

In den Kondensator ist eine JSC Mars 1-Bodenprobe mit einem gravimetrischen Wassergehalt von ca. 9 %w/w eingebracht worden. Über diese Probe wurde ein konstanter Luftstrom von 15 l/h geleitet, dessen Feuchte annähernd dem auf dem Mars erwarteten Frostpunkt von -76 °C t_f (ca. 197 K T_f) [Ryan; Sharman, 1981] entspricht. Die Klimakammertemperatur ist innerhalb von 24 h in Schritten zwischen -70 °C und +5 °C hoch und runter gefahren worden. Dieser Temperaturbereich entspricht annähernd dem Bereich der in äquatorialen Breiten des Mars zu erwarten wäre. Nach Beendigung der Messung wurde die Probe entnommen und der gravimetrische Wassergehalt bestimmt [Abs. 4.2.5]. Die Dauer des Experimentes betrug 28 Tage.

5.2.8.3 Ergebnis der Wassergehaltsbestimmung für JSC Mars 1

In Diagramm 5.2.8.3-1 ist der ε_B -Verlauf innerhalb des 28tägigen Experimentes sowie die Temperaturzyklen dargestellt.

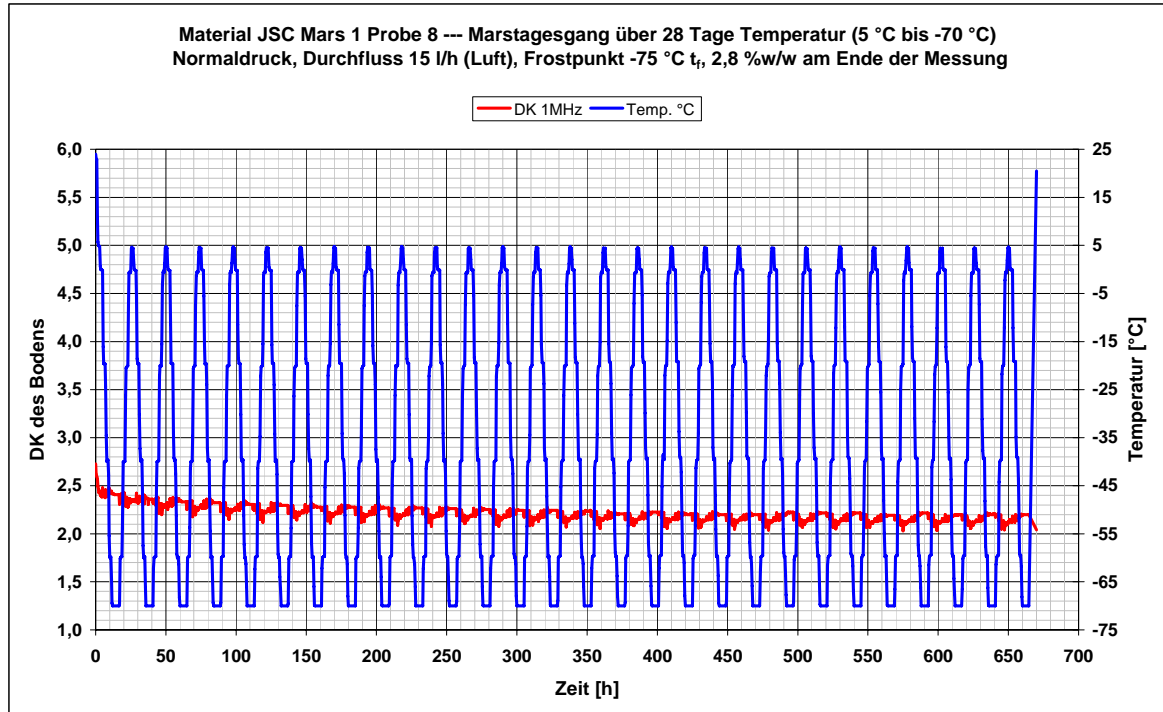


Diagramm 5.2.8.3-1: DK-Verlauf des JSC Mars 1 im Temperaturtagesgang zwischen 5 °C und -70 °C für die Frequenz 1MHz bei einem konstanten Gasstrom von 15 l/h und einem Frostpunkt von -75 °C

In den ersten Tagen ist ein deutliches Abfallen der DK zu verzeichnen, was auf die Wasserdesorption zurückzuführen ist. Nach ca. 21 Tagen stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Desorptionsrate bei hohen Temperaturen ist jetzt annähernd im Gleichgewicht mit der Adsorptionsrate bei tiefen Temperaturen. Eine Messung des gravimetrischen Wassergehalts ergab einen Wert von 2,8 %w/w. Das entspricht ca. 0,74 Monolagen Wasser.

Bei diesem Experiment ist zu berücksichtigen, dass die relative Feuchte zwischen 0,014 %r.F. bei +5 °C und 45,5 %r.F. bei -70 °C variierte. Der 100 %r.F.-Wert konnte nicht erreicht werden, da die Klimakammer nicht vollständig bis -75 °C kühlte. Bei tiefen Temperaturen erfolgte eine Adsorption aus der Gasphase, aber die Menge an gelieferter Feuchtigkeit in dem 15 l/h-Gasstrom reichte nicht aus, um die bei dieser Temperatur mögliche Adsorptionsrate zu erreichen. Um beispielsweise die Wassermenge für eine Monolage Wasser liefern zu können (564 m² JSC Mars 1 Fläche im Kondensator), müsste ein Gasvolumen von ca. 116 m³ über den Kondensator geleitet werden. Bei 15 l/h entspräche das 321 Tagen. Daher konnte hier nur die Desorption betrachtet werden.

Unter den günstigeren Sorptionsbedingungen die auf dem Mars herrschen (erreichen von 100 %r.F., ausreichend Wasserzuführung in den Abend- und Morgenstunden z.B. Nebel, Raureif) ist davon auszugehen, dass der Wassergehalt des ersten Millimeters Marsboden selbst bei +5 °C eine Monolage Wasser überschreitet.

5.3 Bodenfeuchtemessungen mit dem TDR-Messsystem

In diesem Abschnitt wird das TDR-Messsystem beschrieben und die mit ihm durchgeführten Messungen an Bentonit und JSC Mars 1 dargelegt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C bei unterschiedlichen Bodenfeuchten unter Normaldruck. Mit den erhaltenen Messwerten sollen Aussagen zum Flüssigwasseranteil unter 0 °C gewonnen werden, und sie sollen als Referenz zu den mit dem Kondensator-Messsystem erfassten Werten dienen [Abs. 5.2.5]. Weiter sollten diese Daten mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser [Abs. 3.2] verglichen werden. Bei der Auswertung der Daten stellte sich jedoch heraus, dass das TDR-System bei einer Boden-DK ε_B unter 3,7 nicht mehr empfindlich genug war und die DK-Werte stark streuten¹⁵. Das machte aber eine Analyse mit der Birchak-Mischungsregel und einen Vergleich mit den Kondensator-Messwerten nahezu unmöglich, so dass die mit dem TDR-Messsystem gewonnen Messwerte nur für tendenzielle Aussagen verwendet werden können.

Um diese Messungen durchführen zu können, musste ein TDR-Messsystem konstruiert werden:

- das im genannten Temperaturbereich einsetzbar ist,
- das eine Temperaturkontrolle im Boden ermöglicht und
- das gasdicht ist.

Als TDR-Messgerät wurde ein Gerät der Firma *EasyTest* [Abs. A.1-1] verwendet, weil die TDR-Sonden gasdicht in einen für diese Aufgabe konstruierten Probenbehälter eingebaut werden konnten [Abs. 5.3.2].

Die Darstellung der Messwerte in den Diagrammen erfolgte mit Microsoft Office EXCEL 2003. Die Kennlinien in den Diagrammen wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die dazugehörigen Kennliniengleichungen der Form $y = a \cdot x^m + b \cdot x^n + \dots$ sind im allgemeinen im Diagramm dargestellt, wobei sich y auf die Ordinate und x auf die Abszisse bezieht.

5.3.1 Die Time Domain Reflectometry (TDR)

In der Time Domain Reflectometry (Zeitbereichsreflektometrie) wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle (EM-Welle) in einer stoffgefüllten Leitung gemessen und damit auf die DK des Mediums gefolgert [Gl. 5.3.1-1], [Stacheder, 1996].

$$\sqrt{\varepsilon_r} = \frac{c_0}{c} \quad \text{Gl. 5.3.1-1}$$

c Ausbreitungsgeschwindigkeit der EM-Welle in der stoffgefüllten Leitung [m]

Für die TDR-Messung im Boden muss die Leitung so konstruiert sein, dass sich das Signal auch im umgebenden Boden ausbreiten kann. Dazu wird mit zwei parallelen Stahlstäben gearbeitet, die eine Verlängerung des Innen- und Außenleiters des Koaxialkabels sind.

¹⁵ Der Hersteller *EasyTest* empfahl für eine präzise Messung der Boden-DK bei sehr trockenen Böden längere Edelstahlstäbe in den TDR-2-Stabsonden von 10 cm statt der bisherigen 5,3 cm zu benutzen.

Durch das Koaxialkabel wird vorzugsweise ein Frequenzimpuls geschickt (600 MHz bis 1,2 GHz), der an den Enden der Stahlstäbe reflektiert wird und zum Impulsgeber zurückkehrt [Abb. 5.3.1-1].

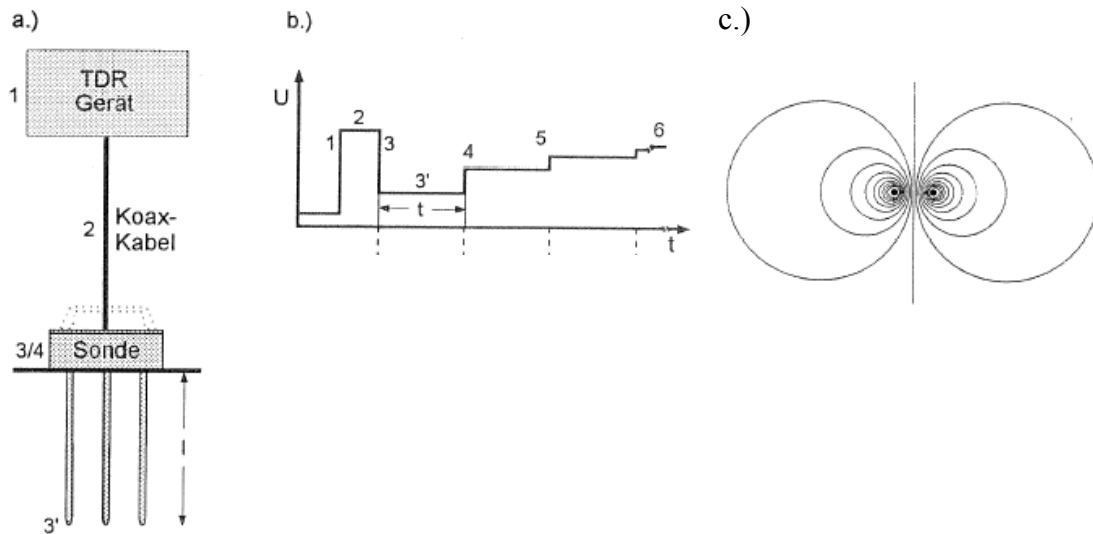


Abbildung 5.3.1-1:

(a) Skizze eines TDR –Aufbaus für Wassergehaltsmessung im Boden

(b) ideale TDR -Kurve [Stacheder, 1996],

(c) dimensionslose elektrische Feldverteilung einer 2 –Stabsonde (Schnitt senkrecht zu den Stäben [Zegelin et al., 1989])

Für die Impulslaufzeit entlang der Stäbe und zurück gilt [Topp et al.; 1980]:

$$t = \frac{2 \cdot l_s}{c} \quad \text{Gl. 5.3.1-2}$$

t Impulslaufzeit [s]
 l_s Stahlstablänge [m]

Aus Gleichung 5.3.1-1 und 5.3.1-2 folgt für die DK im Boden:

$$\sqrt{\epsilon_r} = \frac{t \cdot c_0}{2 \cdot l_s} \quad \text{Gl. 5.3.1-3}$$

Aus der DK kann dann über mathematisch-physikalische bzw. mathematisch-empirische Zusammenhänge der volumetrische Wassergehalt im Boden bestimmt werden.

Der Frequenzbereich von 600 MHz bis 1,2 GHz wird bevorzugt, weil in diesem Bereich die dielektrischen Verluste (ϵ''_r) am geringsten sind und der Realteil (ϵ'_r) dominiert [Abb. 4.1-2].

5.3.2 TDR-Messaufbau

Das bei den Versuchen verwendete TDR-Messsystem besteht aus einer TDR-2-Stabsonde, die über ein 2 m langes Koaxialkabel mit einem Messgerät verbunden ist. Die Edelstahlstäbe der TDR-2-Stabsonde haben eine Länge von 53 mm. Der Wirkungskreis um die Stäbe herum beträgt ca. 5 mm. Die Daten werden über einen USB-Anschluss an den PC übertragen und durch eine firmeneigene Software ausgewertet.

Von den ausgegebenen Werten (DK, Temperatur, Leitfähigkeit) wurde jedoch nur der DK-Wert verwendet, da die Temperaturmessung mit diesem Gerät nur bis -20 °C möglich ist und damit nicht dem geforderten Temperaturbereich (25 °C bis -70 °C) entsprach. Ein Wert für die Leitfähigkeit des Bodens konnte nicht ermittelt werden, weil sie so gering war, dass das Gerät sie nicht erfassen konnte.

Zur Temperaturmessung wurde ein Messgerät der Firma „Dr. Wernecke Feuchtemesstechnik“ verwendet, das eigens für die Anforderungen im Feuchtemesslabor [Abs. A.1-1] konzipiert wurde. Als Temperatursensor kam ein PT 100 [Abs. A.1-1] zum Einsatz.

Für die Bodenfeuchtemessung wurde ein zylindrischer Probenbehälter aus Plexiglas gebaut, der gasdicht verschlossen werden kann und noch über zwei Gaseingänge verfügt, die aber für die hier durchgeführten Versuche verschlossen waren.

Der Durchmesser des Probenbehälters beträgt 10 cm und hat eine Höhe von 14 cm. Der erste Temperatursensor befand sich gegenüber der TDR-2-Stabsonde in einem Abstand von 4 cm über dem Boden des Probenbehälters. Der zweite Temperatursensor war 5 cm darüber eingebaut.

Der mit den 2 Temperatursensoren, der TDR-2-Stabsonde und mit Material bestückte Probenbehälter befand sich in der Klimakammer [Abb. 5.3.2-1].

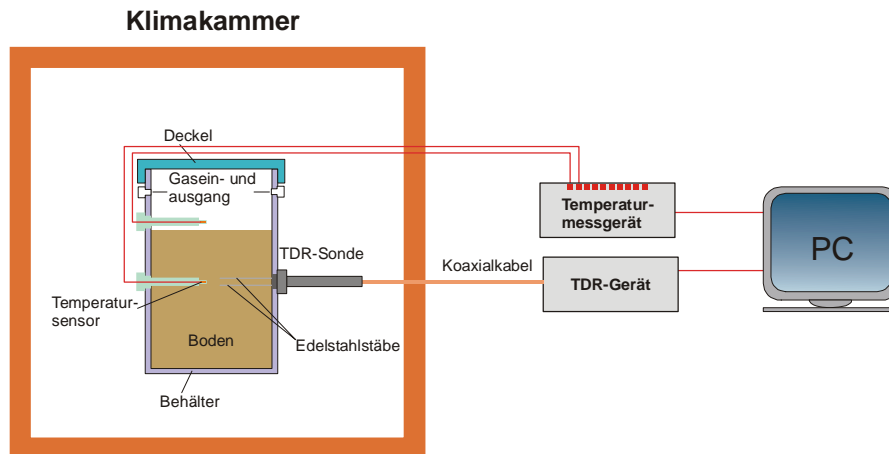


Abbildung 5.3.2-1: Skizze des TDR-Messaufbaus

5.3.3 Messung der Bodenfeuchte unter Normalbedingungen

5.3.3.1 Zielstellung

Mit diesen Versuchen soll eine Kennlinie der Bodenfeuchte in Abhängigkeit von der DK des Bodens bei 25 °C und Umgebungsdruck für die Böden Bentonit und JSC Mars 1 erstellt werden. Anhand dieser Kennlinie soll bei Versuchen unter 0 °C auf den Flüssigwasseranteil in den Böden gefolgert werden.

5.3.3.2 Versuchsdurchführung

Vor den Messungen erfolgte eine Kalibrierung des TDR-Messsystems anhand der Kalibrierungsanleitung der Lieferfirma und den in der Firmensoftware integrierten Kalibrierungstools.

Von jedem Boden wurden 2 Proben mit gleicher Masse abgewogen [Tab. 5.3.3.2-1] und jeweils eine in den Probenbehälter geschüttet. Nach gasdichtem Abschließen des Behälters erfolgte die Verdichtung des Bodens durch Rütteln bis zu einer Höhe von 5,5 cm (430 cm³) im Probenbehälter. Danach wurde die TDR-2-Stabsonde eingestochen und 4 Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse schwankten im allgemeinen um 0,2 um den DK-Wert, daher wurde ein Mittelwert gebildet. Nach den Messungen sind ca. 8 Gramm der Probe entnommen und zur Bestimmung des gravimetrischen Wassergehaltes im Muffelofen bei 105 °C über 24 h ausgeheizt worden. Das entnommene Material wurde nach der Wassergehaltsbestimmung der Probe wieder zugegeben.

Die Probe wurde danach einige Stunden ausgeheizt, um einen geringeren Wassergehalt zu erreichen. Nach Einbringen der Probe in den Behälter ist sie bis zu einer Höhe von 5,5 cm verdichtet worden. Mit diesem Vorgehen sollte erreicht werden, dass bei jeder Messung immer dieselbe Trockendichte vorlag, um so Dichteeinflüsse auf den Messwert zu vermeiden [Abs. 5.4.2]. Zum Befeuchten der Probe, um höhere Wassergehalte zu erreichen, ist sie als dünne gleichmäßigen Schicht über eine bestimmte Zeit der Luftfeuchte ausgesetzt worden.

	Einwaage	Trockengewicht	Trockendichte	GW-Wert / Monlage
Bentonit	490 g	432 g	1,005 g/cm ³	1,3078%w/w ¹⁶
JSC Mars 1	480 g	443,9 g	1,03 g/cm ³	3,216%w/w ¹⁷

Tabelle 5.3.3.2-1: Probenwerte von Bentonit und JSC Mars 1 (GW- gravimetrischer Wassergehalt)

5.3.3.3 Messergebnisse von Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte

In Diagramm 5.3.3.3-1 ist die Abhängigkeit der relativen Boden-DK ε_B von der Bodenfeuchte dargestellt. Die Fehlerbalken haben einen festen Wert für die Monolagen Wasser l von $\pm 0,5$ [Tab. 5.3.3.2-1] und für ε_B von $\pm 0,5$. Die DK-Werte unter einer Monolage scheinen stärker zu streuen, so dass die Kennlinie dort nicht mehr repräsentativ ist. Als Ursache für die starke Streuung stellte sich eine nicht ausreichende Empfindlichkeit des TDR-Systems bei geringen Bodenfeuchten heraus.

¹⁶ Wert ermittelt für $S_{tr} = 50,3 \text{ g/m}^2$ [Abs. 5.1.1] und $0,26 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ (Gewicht einer Monolage Wasser / m²) [Tab. 3-1]

¹⁷ Wert ermittelt für $S_{tr} = 123,7 \text{ g/m}^2$ (Original) [Abs. 5.1.1.2] und $0,26 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ (Gewicht einer Monolage Wasser / m²) [Tab. 3-1]

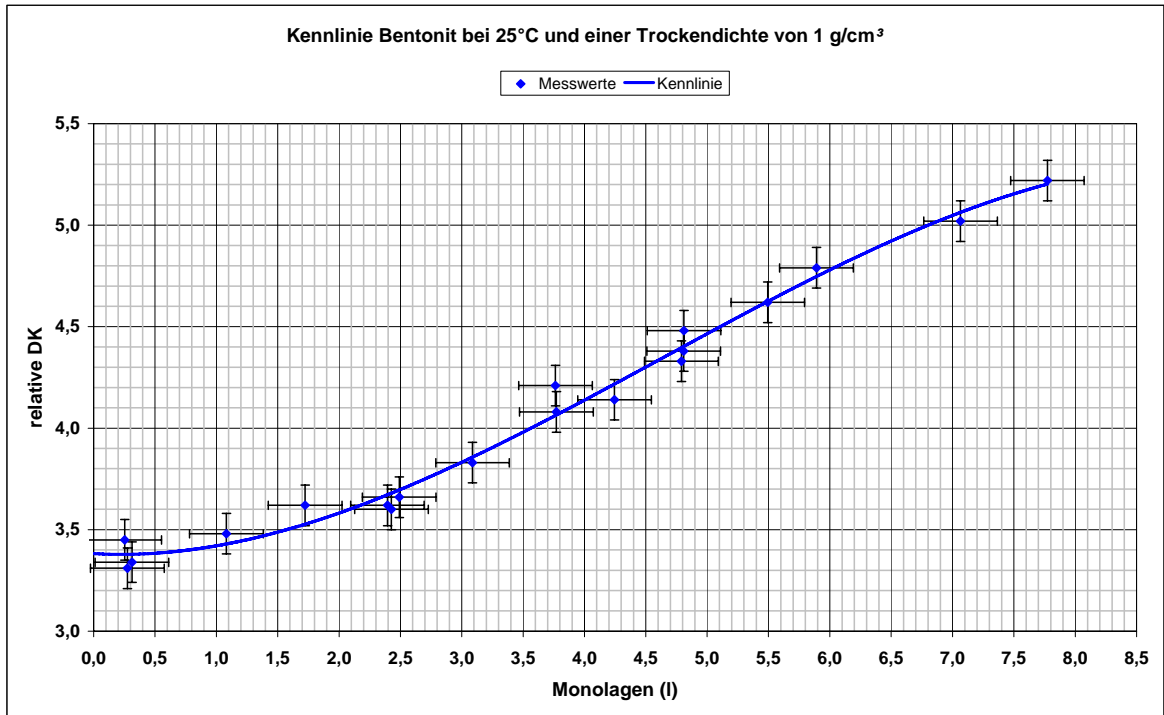


Diagramm 5.3.3.3-1: Bodenfeuchte-Kennlinie für Bentonit bei 25 °C und einer Trockendichte von 1 g/cm³

Für JSC Mars 1 ist in *Diagramm 5.3.3.3-2* die Abhängigkeit der relativen Boden-DK ε_B von der Bodenfeuchte dargestellt. Die Fehlerbalken haben einen festen Wert für die Monolagen Wasser l von $\pm 0,1$ [Tab. 4.3.4.2-1] und für die relative DK ε_B von $\pm 0,05$. Die DK-Werte unter $0,7$ Monolagen streuen so stark, dass die Kennlinie dort nicht mehr repräsentativ ist.

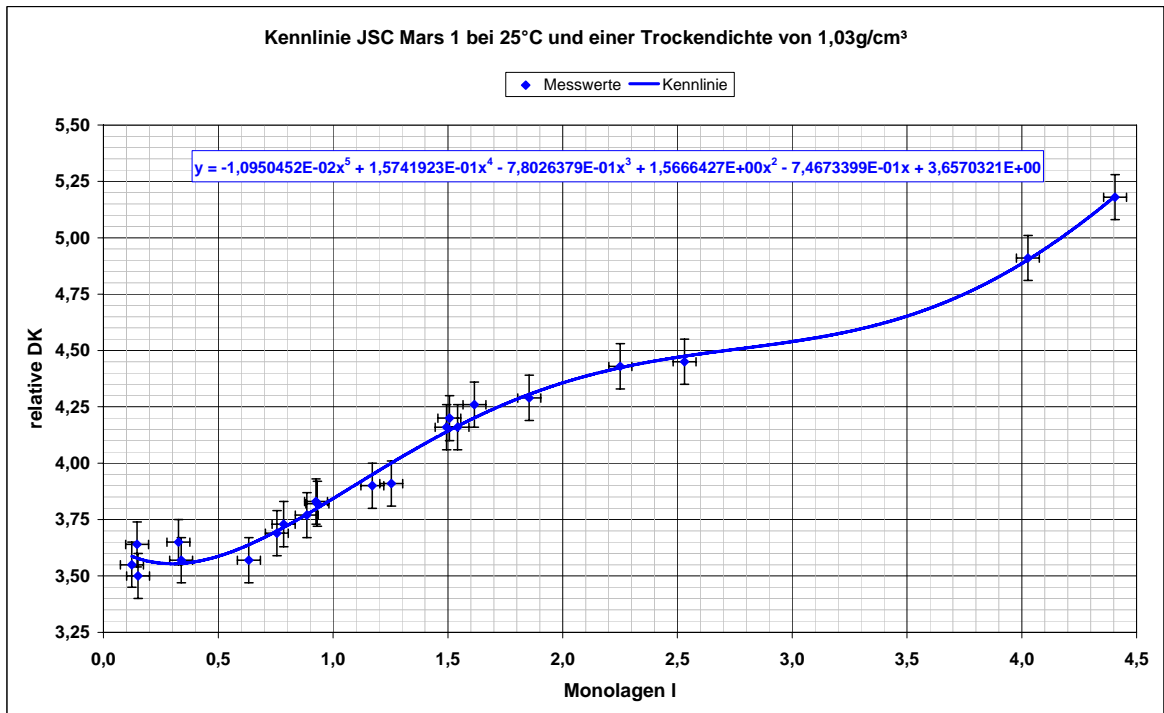


Diagramm 5.3.3.3-2: Bodenfeuchte-Kennlinie für JSC Mars 1 bei 25 °C und einer Trockendichte von 1,03 g/cm³

Der nahezu lineare Anstieg der Bentonit-Kennlinie in *Diagramm 5.3.3.3-1* ab ca. 2 *Monolagen* bestätigt den Kennlinienverlauf aus *Diagramm 5.2.5.3-3*, die mit dem Kondensator-Messsystem gewonnen wurde.

Der Verlauf der JSC Mars 1-Kennlinie in *Diagramm 5.3.3.3-2* ab ca. 1 *Monolage* stimmt mit dem potenziellen Kennlinienverlauf aus *Diagramm 5.2.5.4-3*, die mit dem Kondensator-Messsystem gewonnen wurde, nicht überein und damit auch nicht mit dem von Topp [Topp et al.; 1980] ermittelten potenziellen Verlauf in *Abbildung 5.4-1*. Ob das eine spezifische Materialeigenschaft des JSC Mars 1 ist oder ein Fehler in den Messungen vorlag, kann nur durch weitere Messungen mit einem verbesserten TDR-Messsystem geklärt werden.

5.3.4 Messung der Bodenfeuchte im Temperaturbereich 25 °C bis -75 °C

5.3.4.1 Zielstellung

Die Messwerte aus den folgenden Versuchen sollen zur Berechnung des flüssigen und festen Anteils des Grenzflächenwassers in Abhängigkeit von der Temperatur für die Böden Bentonit und JSC Mars 1 dienen.

5.3.4.2 Versuchsdurchführung

Die Probenbehälterfüllung erfolgte mit der gleichen Menge Bodenmaterial und dem gleichen Verfahren wie in *Abschnitt 5.3.3.2* beschrieben. Der mit den Sensoren bestückte Behälter wurde in die Klimakammer gestellt, die in Schritten von maximal 10 K abgekühlt bzw. geheizt worden war. Jeder Temperaturschritt dauerte 5 Stunden. Nach dieser Zeit entsprach die Bodentemperatur der Lufttemperatur über dem Boden. Der Temperaturbereich ist von 25 °C bis -70 °C und wieder bis 25 °C abgefahren worden, so dass zwei Messwerte pro Temperaturstufe vorlagen. Der Wassergehalt in der Probe war über den gesamten Zeitraum konstant. Nach den Messungen erfolgte die Ermittlung des gravimetrischen Wassergehaltes, indem ca. 8 g der Probe entnommen und im Muffelofen bei 105 °C über 24 h ausgeheizt wurden. Das entnommene Material wurde nach der Wassergehaltsbestimmung der Probe wieder zugegeben. Für weitere Messungen mit anderen Bodenfeuchten ist die Probe entweder ausgeheizt oder der Luftfeuchte ausgesetzt worden [*Abs. 5.3.3.2*].

5.3.4.3 Messergebnisse für Bentonit und JSC Mars 1

Wie bereits bei den Kondensator-Messungen in *Abschnitt 5.2.6.3* erwähnt besteht die Möglichkeit anhand der unterschiedlichen DK für Wasser und Eis auf den Eisgehalt bei tiefen Temperaturen zu schließen. Ebenfalls müsste sich im TDR-Frequenzbereich die DK des Bodens bei Eisbildung merklich verringern, wegen der deutlich geringeren DK des Eises gegenüber der des Wassers [*Abs. 4.2 und 4.3*].

In *Diagramm 5.3.4.3-1* ist der relative DK-Verlauf (ε_B) für zwei Bodenfeuchten (4,2 und 7,1 *Monolagen*) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

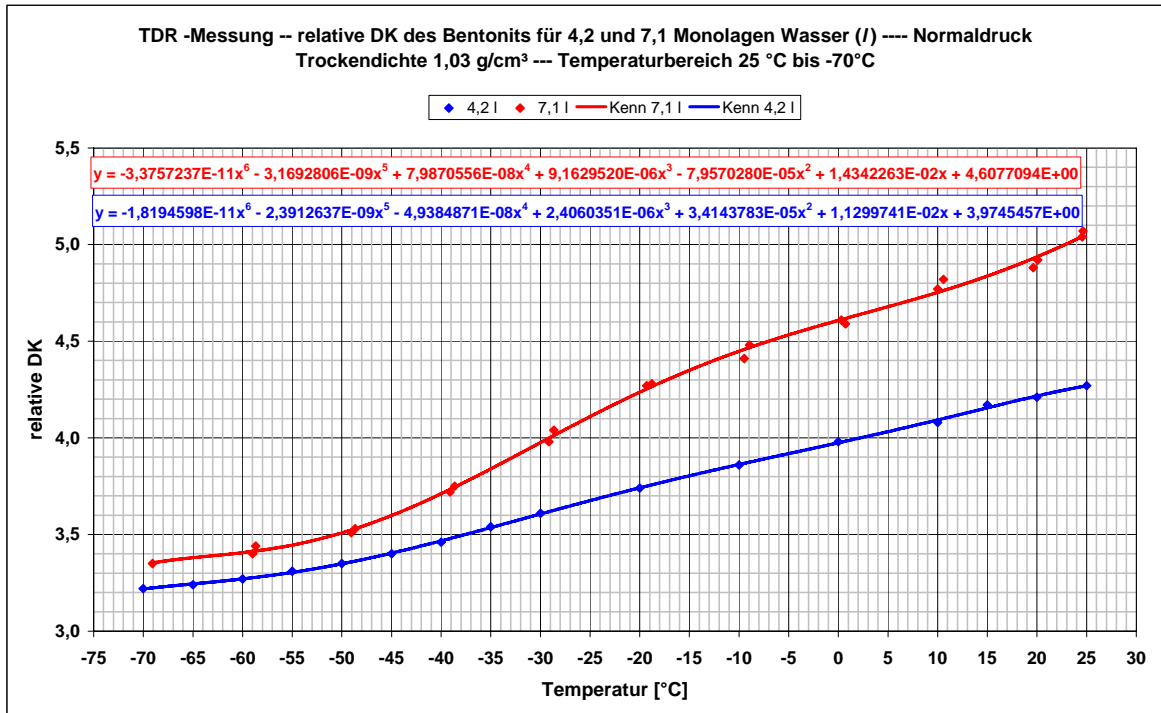


Diagramm 5.3.4.3-1: relative DK (ϵ_B) des Bentonits im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C für 4,3 und 7,1 Monolagen Wasser (l) bei einer Trockendichte von 1,03 g/cm³

Die 7,1 l-Linie zeigt einen linearen Abfall von 25 °C bis ca. -20 °C. Danach erfolgt ein etwas steilerer Abfall, der ab -50 °C wieder flacher verläuft. Der lineare Abfall ist auf den in Abschnitt 5.4.3 beschriebenen Temperatureffekt zurückzuführen und bestätigt die Kennlinien in Diagramm 5.2.6.3-1, die mit dem Kondensator-Messsystem gewonnen wurden. Der etwas steilere Abfall könnte durch Eisbildung verursacht werden, was auch in Abschnitt 6.4 bestätigt wird. Das flachere Auslaufen der 7,1 l-Linie ist auf die bereits genannte mangelnde Empfindlichkeit des TDR-Systems zurückzuführen. Die 4,2 l-Linie zeigt einen linearen Abfall bis -50 °C, um dann bis -70 °C ebenfalls flacher abzufallen. Eine Eisbildung ist nicht zu erkennen.

In Diagramm 5.3.4.3-2 ist der relative DK-Verlauf (ϵ_B) für drei Bodenfeuchten (0,12; 1,8 und 2,5 Monolagen) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Die 2,5 l-Linie zeigt einen linearen Abfall von 25 °C bis ca. -5 °C. Danach erfolgt ein etwas steilerer Abfall und ab -40 °C ein flaches Auslaufen der Linie. Der lineare Abfall ist ebenfalls, wie bei Bentonit, auf den in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Temperatureffekt zurückzuführen. Der etwas steilere Abfall könnte durch Eisbildung verursacht werden. Für das flachere Auslaufen der Linie kommen die selben Ursachen wie bei der 7,1 l-Linie bei Bentonit in Betracht. Die 1,8 l-Linie zeigt einen linearen Abfall bis -40 °C, um dann bis -70 °C etwas flacher abzufallen. Eine Eisbildung ist nicht zu erkennen. Die 0,12 l-Linie zeigt einen nahezu linearen Abfall bis -70 °C. Dieser DK-Verlauf ist in einem Bereich in dem das TDR-Messsystem nicht mehr empfindlich genug ist. Daher ist es fragwürdig, ob der DK-Verlauf der 0,12 l-Linie wirklich das dielektrische Verhalten von JSC Mars 1 widerspiegelt.

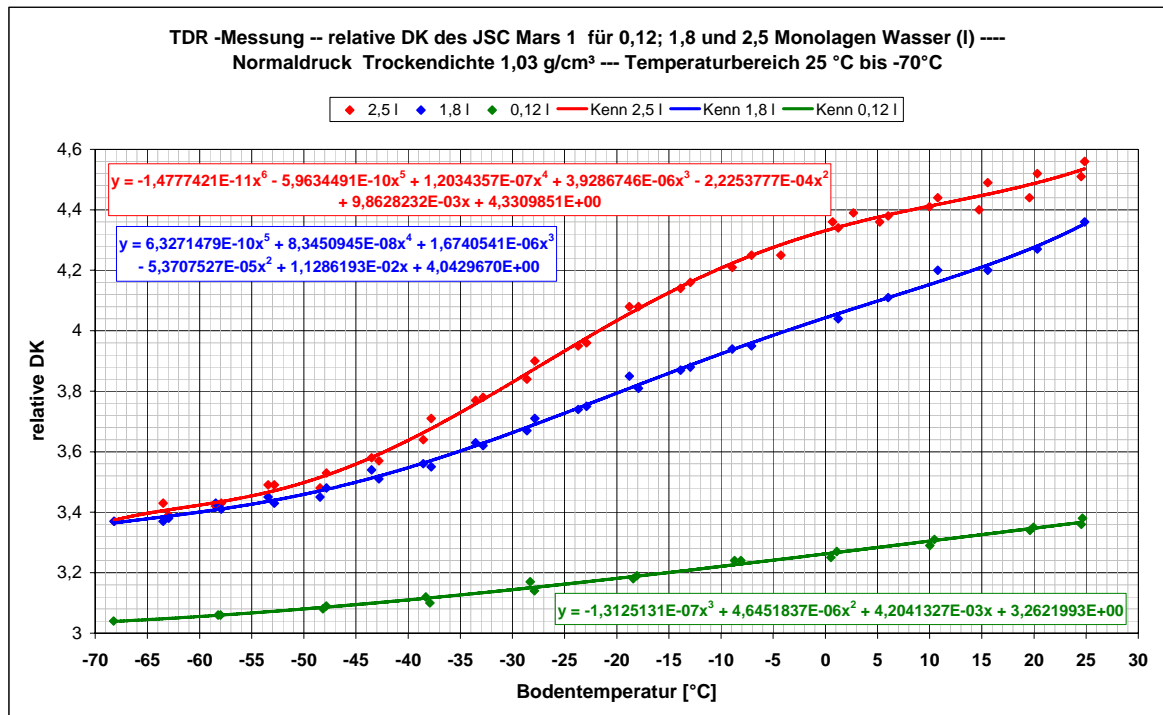


Diagramm 5.3.4.3-2: relative DK (ϵ_B) des JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C für 0,12; 1,8 und 2,5 Monolagen Wasser(l) bei einer Trockendichte von 1,03 g/cm³

6. Diskussion der Messergebnisse

Im diesem Kapitel werden die Messergebnisse für Bentonit und JSC Mars 1, die mit dem Kondensator-Messsystem [Abs. 5.2.5 und 5.2.6] und TDR-Messsystem [Abs. 5.3.3] erfasst wurden, mit der Birchak-Mischungsregel ausgewertet. Es wird die DK des trockenen Bodens ϵ_{TB} ermittelt [Abs. 6.1], die DK des gebundenen Wassers ϵ_{bW} bei 25 °C [Abs. 6.2] und im Bereich 25 °C bis -70 °C [Abs. 6.3] dargestellt, die zur Eisgehaltsberechnung benötigt werden. Weiter wird ein neues Verfahren zur Eisgehaltsberechnung in Böden vorgestellt [Abs. 6.4]. Die erhaltenen Werte werden mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser verglichen [Abs. 6.5]. In den Vergleich zusätzlich mit einbezogen wird Bentonit mit einer um das 2,5 fache vergrößerten Oberfläche, weil Wasser die Oberfläche des in Bentonit enthaltenen Hauptbestandteils Montmorillonit signifikant vergrößert [Abs. 5.1.1]. Nachfolgend wird dieser Bentonit als **Bentonit (2,5)** bezeichnet. Bei der Auswertung der absoluten DK mit der Birchak-Mischungsregel in Abschnitt 6.1 stellte sich heraus, dass das TDR-Messsystem bei trockenen Böden nicht mehr empfindlich genug war und zu hohe DK-Werte lieferte. Eine Nachfrage beim Hersteller *EasyTest* [Abs. A.1] ergab, dass dieser, um eine DK unter 3,7 noch sicher erfassen zu können, längere Metallstäbe von ca. 10 cm vorschlug, um die Laufzeit des EM-Impulses durch das Material zu erhöhen [Abs. 5.3.1]. Aus diesem Grund wurde in den nachfolgenden Abschnitten auf die Auswertung der Messwerte, die mit dem TDR-Messsystem erzielt wurden, verzichtet und nur noch tendenzielle Aussagen in die Auswertung miteinbezogen.

6.1 DK des trockenen Bodens von Bentonit und JSC Mars 1 bei 25 °C

Die DK des Bodens ist von der Temperatur [Abs. 4.5.3], der Salinität [Abs. 4.4] und von seiner Dichte [Abs. 4.5 und 4.5.2] abhängig. Sie kann deutlich variieren, auch wenn Parameter wie der gravimetrische (θ_m) oder volumetrische (θ_v) Wassergehalt gleich sind. Aus diesem Grund lassen sich Messergebnisse, die bei unterschiedlichen Dichten aufgenommen wurden, nicht direkt vergleichen.

Um die eigenen Messergebnisse zu überprüfen, bietet sich die Orientierung an der komplexen DK des trockenen Bodens (ε_{TB}) an, die sich aus den in Abschnitt 4.5 genannten Gleichungen 4.5-1, 4.5-2 und 4.5-3 berechnen lässt, bzw. aus dem Vergleich von zur Verfügung stehenden Literaturwerten.

Im Gegensatz zu den TDR-Messungen wurde keine Messung mit dem Kondensator bei absolut trockenem Boden durchgeführt. Das Austrocknen des Bodens im Kondensator hätte mehrere Wochen in Anspruch genommen, um nur annähernd in den Bereich eines bei 105 °C ausgeheizten Bodens zu gelangen. Eine Befüllung des Kondensators mit bereits getrocknetem Boden war nicht möglich, weil er in der Zeit der Befüllung zu lange der Luftfeuchte ausgesetzt wäre. Daher wurde zur Bestimmung von ε_{TB} aus den vorhandenen Messergebnissen die Birchak-Mischungsregel [Gl. 4.5.1-1] verwendet, da sie auch die DK der anderen Bodenbestandteile berücksichtigt und die Verbindung zur gemessenen DK herstellt.

Die Birchak-Formel $\varepsilon_B^{\alpha} = \sum_j V_j \cdot \varepsilon_j^{\alpha}$ nimmt unter der Berücksichtigung der drei Bodenbestandteile Bodenmatrix, Wasser und Luft [Abb. 4.5.1-1] die folgende Form an:

$$\varepsilon_B^{\alpha} = V_{jTB} \cdot \varepsilon_{TB}^{\alpha} + V_{jL} \cdot \varepsilon_L^{\alpha} + V_{jbW} \cdot \varepsilon_{bW}^{\alpha} \quad \text{Gl. 6.1-1}$$

ε_L komplexe Dielektrizitätskonstante der Luft (1,0016)

V_{jTB} volumetrischer Anteil des trockenen Bodens am Gesamtvolumen des Bodens

V_{jL} volumetrischer Anteil der Luft am Gesamtvolumen des Bodens

V_{jbW} volumetrischer Anteil des gebundenen Wassers am Gesamtvolumen des Bodens

Und ergibt nach ε_{TB} umgestellt

$$\varepsilon_{TB} = \left[\frac{\varepsilon_B^{\alpha} - V_{jL} \cdot \varepsilon_L^{\alpha} - V_{jbW} \cdot \varepsilon_{bW}^{\alpha}}{V_{jTB}} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{Gl. 6.1-2}$$

Als Grundlage für die Bestimmung von ε_{TB} diente der Messwert der Boden-DK ε_B , der bei dem jeweils trockensten Boden gemessen wurde.

Für ε_{bW} der ersten Monolage schwanken die Literaturwerte zwischen 3,15 und 6 [Abs. 4.5]. Hier wurde der ε_{bW} -Wert 4,5 für die weiteren Berechnungen ausgewählt, weil er in etwa den Mittelwert bildet. Für die Bestimmung des volumetrischen Anteils V_{jbW} wird für die Höhe einer Monolage Wasser der Wert 0,35 nm verwendet [Tab. 3-1].

6.1.1 DK des trockenen Bentonits

Für Bentonit mit der spezifischen Dichte von $2,38 \text{ g/cm}^3$ [Abs. 5.1.1] ergeben sich die in Tabelle 6.1.1-1 genannten Werte, die entweder auf Formeln beruhen bzw. Literaturwerte sind.

	Material	Absolute Dichte	Frequenz	ϵ_{TB}
Dobson -Formel [Gl. 4.5-1]	Bentonit	$2,38 \text{ g/cm}^3$	1,4 – 18 GHz	4,18
Olhoeft -Formel [Gl. 4.5-2]	Bentonit	$2,38 \text{ g/cm}^3$	>100 kHz	4,78
Camppbell – Formel [Gl. 4.5-3]	Bentonit	$2,38 \text{ g/cm}^3$	keine Angabe	4,96
[Robinson, 2004]	Montmorillonit (Bentonit)	$2,67 \text{ g/cm}^3$	0.001–1.75 GHz	5,5

Tabelle 6.1.1-1: komplexe DK-Werte (ϵ_{TB}) für trockenen Bentonit

DK des trockenen Bentonits aus Messungen mit dem Kondensator-Messsystem

Der ϵ'_B -Wert für den geringsten Wassergehalt bei Bentonit ist 1,803 bei 0,84 Monolagen [Diag. 5.2.5.3-3].

Das Gesamtvolumen, welches der Boden im Kondensator einnahm, betrug $5,268 \text{ cm}^3$ [Abs. 5.2.2]. Darin befand sich der Trockenanteil Bentonit von 3,83 g mit einer spezifischen Oberfläche von $192,65 \text{ m}^2$ [Abs. 5.2.4.1] und der absoluten Dichte von $2,38 \text{ g/cm}^3$ [Tab. 5.1.1-2]. Aus den vorhandenen Daten lassen sich die volumetrischen Anteile ermitteln ($V_{jL} = 0,6838$; $V_{jbW} = 0,0107$; $V_{jTB} = 0,3055$).

Nach Gleichung 6.1-2 ergibt sich ein ϵ_{TB} -Wert von 4,33 für trockenen Bentonit, der innerhalb der angegebenen Literaturwerte liegt [Tab. 5.1.1-1] und damit die Richtigkeit der Messergebnisse, die mit dem Kondensator-Messsystem gewonnen wurden, bestätigt.

DK des trockenen Bentonits aus Messungen mit dem TDR-Messsystem

Der ϵ_B -Wert für den geringsten Wassergehalt bei Bentonit ist 3,3 bei 0,276 Monolagen [Diag. 5.3.3.3-1].

Das Gesamtvolumen, das der Boden im Probenbehälter einnahm betrug 430 cm^3 [Abs. 5.3.3.2]. In ihm befand sich der Trockenanteil Bentonit von 432 g [Tab. 5.3.3.2-1] mit einer spezifischen Oberfläche von 21730 m^2 und der absoluten Dichte von $2,38 \text{ g/cm}^3$. Aus den vorhandenen Daten lassen sich die volumetrischen Anteile ermitteln ($V_{jL} = 0,5749$; $V_{jbW} = 0,0049$; $V_{jTB} = 0,4202$).

Nach Gleichung 6.1-2 ergibt sich ein ϵ_{TB} -Wert von 8,62 für trockenen Bentonit, der nicht innerhalb des von Literaturwerten angegebenen Bereiches liegt [Tab. 5.1.1-1] und damit die Richtigkeit der Messwerte in Frage stellt.

6.1.2 DK des trockenen JSC Mars 1

Für JSC Mars 1 mit der spezifischen Dichte von $2,64 \text{ g/cm}^3$ [Abs. 5.1.2] ergeben sich folgende Werte, die auf genannten Formeln beruhen [Tab. 6.1.2-1]. Literaturwerte wurden für die ε_{TB} des JSC Mars 1 nicht gefunden.

	Material	Absolute Dichte	Frequenz	ε_{TB}
Dobson -Formel [Gl. 4.5-1]	JSC Mars 1	$2,64 \text{ g/cm}^3$	1,4 – 18 GHz	4,65
Olhoeft -Formel [Gl. 4.5-2]	JSC Mars 1	$2,64 \text{ g/cm}^3$	>100 kHz	5,67
Camppbell -Formel [Gl. 4.5-3]	JSC Mars 1	$2,64 \text{ g/cm}^3$	keine Angabe	5,91

Tabelle 6.1.2-1: komplexe DK-Werte (ε_{TB}) für trockenen Bentonit

DK des trockenen JSC Mars 1 aus Messungen mit dem Kondensator-Messsystem

Der ε'_B -Wert für den geringsten Wassergehalt bei JSC Mars 1 ist 1,994 bei 0,37 Monolagen [Diag. 5.2.5.4-3].

Der Trockenanteil an JSC Mars 1 im Kondensator betrug 3,872 g mit einer spezifischen Oberfläche von $564,5 \text{ m}^2$ [Abs. 5.2.4.2] und der absoluten Dichte von $2,64 \text{ g/cm}^3$ [Tab. 5.1.2-3]. Die volumetrischen Anteile sind $V_{jL} = 0,7077$; $V_{jbW} = 0,0139$ und $V_{jTB} = 0,2784$.

Nach Gleichung 6.1-2 ergibt sich ein ε_{TB} -Wert von 5,87 für trockenen JSC Mars 1, der innerhalb des Bereiches der angegebenen Werte in Tabelle 6.1.2-1 liegt und damit die Richtigkeit der Messergebnisse, die mit dem Kondensator-Messsystem gewonnen wurden, bestätigt.

DK des trockenen JSC Mars 1 aus Messungen mit dem TDR-Messsystem

Der ε_B -Wert für den geringsten Wassergehalt bei JSC Mars 1 betrug 3,5 bei 0,15 Monolagen [Diag. 5.3.3.3-2].

In ihm befand sich der Trockenanteil JSC Mars 1 von 443,9 g [Tab. 5.3.3.2-1] mit einer spezifischen Oberfläche von 54910 m^2 und der absoluten Dichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$ [Tab. 5.1.2-3]. Die volumetrischen Anteile sind $V_{jL} = 0,6056$; $V_{jbW} = 0,0067$ und $V_{jTB} = 0,3878$.

Nach Gleichung 6.1-2 ergibt sich für trockenen JSC Mars 1 bei der absoluten Dichte ein ε_{TB} -Wert von 10,4, der nicht innerhalb des Bereiches der angegebenen Werte in Tabelle 6.1.2-1 übereinstimmt.

6.1.3 Vergleich der DK-Werte für trockenen Bentonit und JSC Mars 1

Die mit dem Kondensator gewonnenen ε_{TB} -Werte [Tab. 6.1.3-1], liegen innerhalb der erwarteten Werte aus den Tabellen 6.1.1-1 und 6.1.2-1. Dagegen übersteigen die mit dem TDR-System ermittelten ε_{TB} -Werte diese um fast das Doppelte.

	Bentonit [Abs. 6.1.1]	JSC Mars 1 [Abs. 6.1.2]
Kondensator	4,33	5,87
TDR	8,62	10,4

Tabelle 6.1.3-1: ε_{TB} -Werte für Bentonit und JSC Mars 1

Bei der Überprüfung des TDR-Messsystems konnte jedoch kein Fehler erkannt werden. Die Messergebnisse mit dem von der Firma mitgelieferten TDR-Probenkörper (Material *Ertacetal*) entsprachen der erwarteten DK von 3,8 des Körpers. Um den erwarteten Werten aus den Tabellen 6.1.1-1 und 6.1.2-1 zu entsprechen, hätte das TDR-Messsystem Werte von ca. 2 liefern müssen statt der 3,31 für Bentonit und 3,5 für JSC Mars 1. Auch bei der Überprüfung der Berechnung mit der Birchak-Formel konnte kein Fehler ermittelt werden. Eine Nachfrage beim Hersteller *EasyTest* [Abs. A.1] ergab jedoch, dass dieser, um eine DK unter 3,7 noch sicher erfassen zu können längere Metallstäbe von ca. 10 cm vorschlug, um die Laufzeit des EM-Impulses durch das Material zu erhöhen [Abs. 5.3.1]. Durch die fehlerhaften DK-Werte des Bodens ist eine Auswertung mit der Birchak-Mischungsregel nicht möglich, so dass die erhaltenen TDR-Messwerte nur zu tendenziellen Aussagen herangezogen werden können.

6.2 DK des gebundenen Wassers an Bentonit und JSC Mars 1 bei 25 °C

In diesem Abschnitt wird die DK des gebundenen Wassers ε_{bW} bei 25 °C für Bentonit und JSC Mars 1 ermittelt. Die erhaltenen Werte dienen als Ausgangspunkt für die Ermittlung von ε_{bW} im Temperaturbereich -70 °C bis 25 °C in Abschnitt 6.3 und zur Eisgehaltsbestimmung in Abschnitt 6.4. Zur Berechnung des ε_{bW} -Anteils an der Gesamtdk des Bodens ε_B wurde die Birchak-Mischungsregel [Gl. 6.1-2] nach ε_{bW} umgestellt:

$$\varepsilon_{bW} = \left[\frac{\varepsilon_B^\alpha - V_{jL} \cdot \varepsilon_L^\alpha - V_{jTB} \cdot \varepsilon_{TB}^\alpha}{V_{jbW}} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{Gl. 6.2-1}$$

Eine Unterscheidung zwischen gebundenem und freiem Wasser wird hier nicht gemacht, so dass ε_{bW} für den Gesamtwassergehalt der jeweiligen Probe steht.

Zur Bestimmung von ε_{bW} wurden für das Kondensator-Messsystem die 350 kHz-Kennlinien aus den Diagrammen 5.2.5.3-3 und 5.2.5.4-3 herangezogen, weil hier die geringsten dielektrischen Verluste auftraten [Abs. 5.2.5.3 und 5.2.5.4].

Obwohl es sich bei den genannten Diagrammen um Angaben zum Realteil ε'_B der Boden-DK ε_B handelt, können sie verwendet werden, da sie sich von der relativen DK des Bodens erst ab der zweiten Nachkommastelle marginal unterscheiden. Der ε_{bW} -Startwert ist 4,5 wie in Abschnitt 6.1. Für die Bestimmung des volumetrischen Anteils V_{jbW} wird für die Höhe einer Monolage Wasser, wie in Abschnitt 5.1, der Wert 0,35 nm verwendet [Tab. 3-1]. Für ε_{TB} werden die Werte aus Tabelle 6.1.3-1 angesetzt.

In Diagramm 6.2-1 ist der Verlauf von ε_{bW} für Bentonit, Bentonit (2,5) und JSC Mars 1 aufgezeichnet, der sich für die Messergebnisse des Kondensator-Messsystems nach der Birchak-Mischungsregel [Gl. 6.2-1] ergibt.

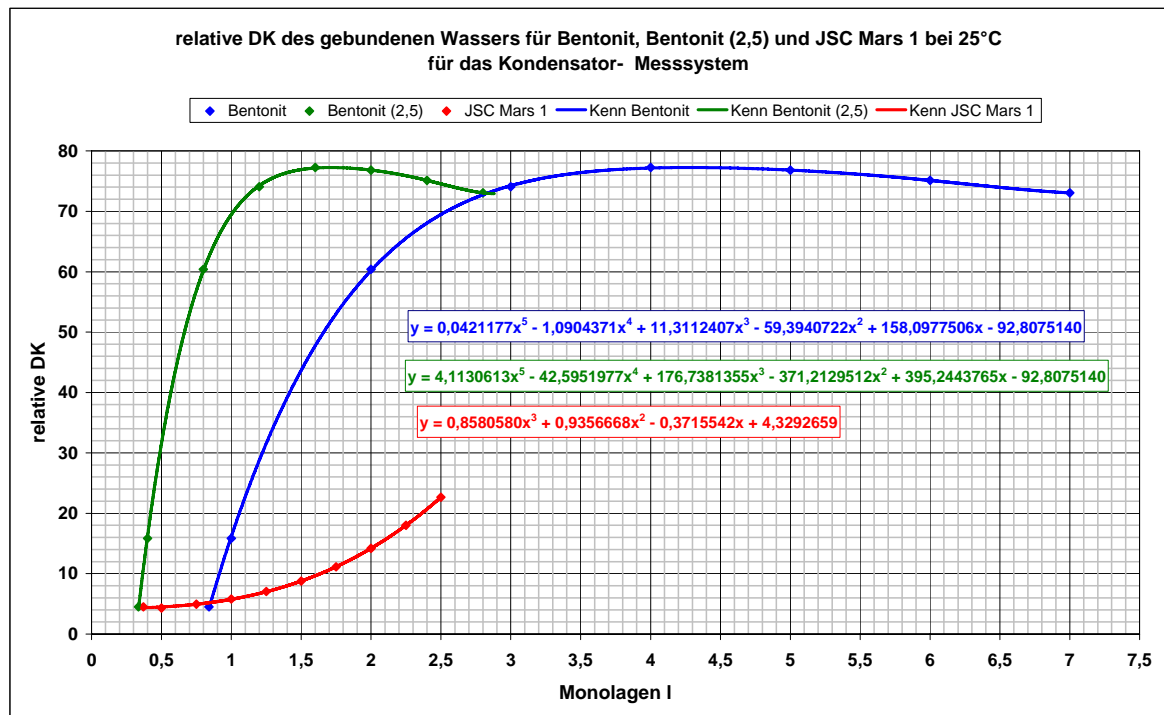


Diagramm 6.2-1: relative DK des gebundenen Wassers in Abhängigkeit von der Anzahl der Monolagen für Bentonit, Bentonit (2,5) und JSC Mars 1 bei 25 °C

Der erwartete Verlauf der DK für gebundenes Wasser ist der, dass aufgrund der niedrigen DK der ersten Monolage Wasser nur ein schwacher Anstieg bis ca. 1 Monolage zu verzeichnen ist. Mit zunehmender Anzahl der Monolagen sollte die DK stärker ansteigen, da die Wassermoleküle nicht mehr so stark an die Festkörperoberfläche gebunden sind und mit weiter zunehmendem Wassergehalt die DK für freies Wasser erreicht wird, ab der sich ein Plateaubereich ausbildet.

Die Bentonit-Kennlinie zeigt einen steilen Anstieg im Bereich bis zu einer Monolage. Das deutet darauf hin, dass die erste Monolage nicht so stark gebunden ist wie erwartet oder, was wahrscheinlicher ist, dass hier bereits Polarisierungseffekte wirken, die nicht nur auf die Dipolpolarisation des Wassers zurückzuführen sind, weil die Frequenz von 350 kHz noch in einem Bereich liegt in dem mehrere Polarisierungseffekte auftreten können [Abb. 4.1-1]. Mit zunehmender Monolagenzahl steigt ε_{bW} weiter an, um bei 4 Monolagen den Maximalwert von ca. 77 zu erreichen.

Danach fällt die DK wieder leicht ab, was darauf zurückzuführen ist, dass die Kennlinie aus *Diagramm 5.2.5.3-3* nahezu linear ansteigt anstatt einem potenziellen Verlauf wie in *Abbildung 4.5-1* zu folgen. Worauf die Abnahme der DK zurückzuführen ist bzw. ob sie überhaupt auftritt, kann nur durch weitere Messungen vor allem bei höheren Feuchten geklärt werden, um die Kennlinie in diesen Bereich hinein fortzusetzen.

Für Bentonit (2,5) gilt die gleiche Betrachtung nur bei entsprechend geringerer Monolagenanzahl.

Die JSC Mars 1-Kennlinie zeigt einen exponentiellen Anstieg im gesamten Messbereich. Ein ε_{bW} -Wert, der in der Nähe von ca. 78,4 für freies Wasser liegt [*Abs. 4.2*], wird jedoch nicht erreicht. Der Maximalwert von ca. 22,8 bei 2,5 Monolagen lässt darauf schließen, dass diese Monolagen noch relativ fest an die Oberfläche gebunden sind.

6.3 DK des gebundenen Wassers von Bentonit und JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

In diesem Abschnitt wird für das Kondensator-Messsystem die DK des gebundenen Wassers für Bentonit aus dem *Diagramm 5.2.6.3-1* und für JSC Mars 1 aus *Diagramm 5.2.6.3-2* errechnet. Die Berechnung erfolgt mit der Birchak-Mischungsregel [*Gl. 6.2-1*]. Für ε_{TB} werden die jeweiligen Werte aus *Tabelle 6.1.3-1* verwendet. Hier wird davon ausgegangen, dass sich der ε_{TB} -Wert des trockenen Bodens nicht verändert [*Militzer; Weber, 1985*], [*Roth et al., 1990*]. Für ε_B werden die Werte aus den Kennliniengleichungen in den jeweiligen Diagrammen verwendet. Die Ergebnisse werden für die Eisgehaltsberechnung in *Abschnitt 6.4* verwendet.

6.3.1 DK des gebundenen Wassers für Bentonit

In *Diagramm 6.3.1-1* ist der ε_{bW} -Verlauf des gebundenen Wassers für 3,3; 5,5 und 7,2 Monolagen dargestellt.

Bei allen drei Wassergehalten ist ein deutlicher, annähernd linearer Abfall der DK schon bei Temperaturen über 0 °C zu verzeichnen. Das ist auf den bereits in *Abschnitt 4.5.3* beschriebenen Temperatureffekt zurückzuführen, wobei mit sinkendem Wassergehalt der Abfall der Kennlinie verstärkt wird. Die ε_{bW} der 3,3 *l-Linie* sinkt mit fallender Temperatur am stärksten und der Verlauf wird zunehmend flacher. Das deutet darauf hin, dass der Einfluss der Brownschen Molekularbewegung mit fallender Monolagenzahl abnimmt und sich die Gesamt-DK des gebundenen Wassers mit fallender Temperatur schneller der DK der ersten Monolage annähert. Die 5,5 *l-Linie* ist annähernd linear bis -55 °C und verläuft erst dann etwas flacher. Die 7,2 *l-Linie* zeigt einen abweichenden Verlauf. Sie fällt bei Temperaturen unter 0 °C deutlich stärker ab. Das ist ein Indiz für Eisbildung, was in *Abschnitt 6.4* auch bestätigt wird.

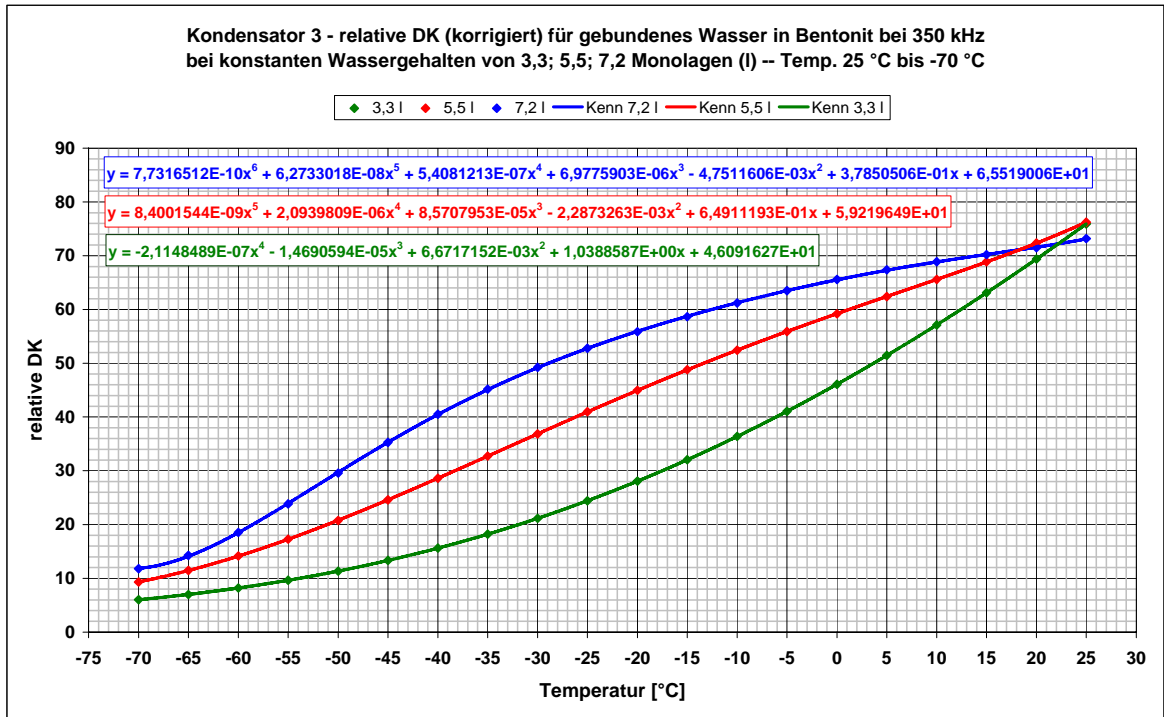


Diagramm 6.3.1-1: relative DK des gebundenen Wassers ϵ_{bW} für 3,3; 5,5 und 7,2 Monolagen für Bentonit im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

6.3.2 DK des gebundenen Wassers für JSC Mars 1

In Diagramm 6.3.2-1 ist der ϵ_{bW} -Verlauf des gebundenen Wassers für 2,3; 2,0 und 1,6 Monolagen dargestellt.

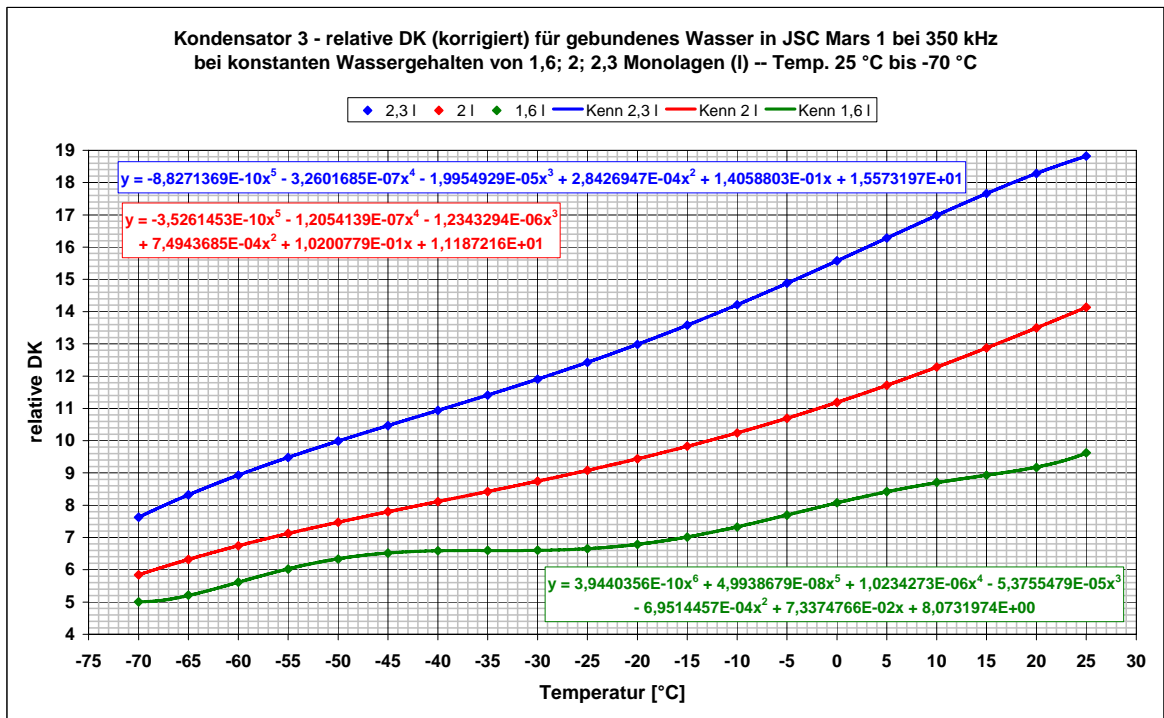


Diagramm 6.3.2-1: relative DK des gebundenen Wassers (ϵ_{bW}) für 1,6; 2 und 2,3 Monolagen für JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

Bei JSC Mars 1 ist, wie bei Bentonit [Abs. 6.3.1], ein annähernd linearer Abfall der DK bei Temperaturen über 0 °C zu verzeichnen. Das zeigt, dass der bereits genannte Temperatureffekt aus Abschnitt 4.5.3 nicht nur bei Bentonit auftritt, sondern auch bei JSC Mars 1. Auf Eisbildung kann bei keiner der drei Kennlinien geschlossen werden. Worauf die Plateauphase zwischen -25 °C und -45 °C der 1,6 l-Linie zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden.

6.4 Eisbildung in Bentonit und JSC Mars 1

Es sind nur wenige Literaturangaben zu Eis- und Flüssigwasseranteilen in Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der Temperatur zu finden. So wird für Bentonit ein Flüssigwasseranteil in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzlösung zwischen -10 °C und -40 °C nachgewiesen [Watanabe; Mizoguchi, 2002]. Für JSC Mars 1 wird ein Flüssigwassergehalt von ca. 1,5 Monolagen bei -30 °C angegeben [Grimm; Stillman, 2007]. Bei beiden Literaturangaben sind die Werte mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) ermittelt worden. Dieses Messverfahren wird bei der Bestimmung des Flüssigwassergehaltes sehr häufig verwendet [Tice et al, 1982], [Ishizaki et al., 1996], obwohl es zu Problemen bei der Auflösung zwischen Eis und gebundenem Wasser kommen kann, da sich ihre Relaxationszeiten ähneln [Kupfer, 1997].

Als Orientierung kann die Gleichung 5.4.1 für Flüssigwassergehalte unter 0 °C von Anderson und Tice [Anderson; Tice; 1973] verwendet werden.

$$\theta_{iw} = e^{0,2618+0,5519 \cdot \ln(S_r) - 1,449 \cdot S_r^{-0,264} \cdot \ln(T_m - T_S)} \quad \text{Gl. 6.4-1}$$

θ_{iw} gravimetrischer Flüssigwassergehalt [%w/w]
 S_r spezifische Oberfläche des Bodens hier in m²/g

In Diagramm 6.5.2-1 ist der Verlauf des Flüssigwassergehaltes für Bentonit (2,5) nach Gleichung 6.4-1 dargestellt.

6.4.1 Eisbildung in Bentonit

Messgeräte (z.B. TDR-Messgeräte) für Feldmessungen des Wassergehaltes im Boden haben häufig eine eingespeicherte Kennlinie, die bei einer bestimmten Temperatur aufgenommen wurde. Hier wird davon ausgegangen, dass sich die DK des Bodens im Temperaturbereich über 0 °C nicht signifikant ändert, was für bestimmte Böden durchaus zutreffend ist [Stacheder, 1996]. Der Abfall der DK unter 0 °C wird der Eisbildung zugeschrieben, weil Eis mit einer DK von 3,15 dann keinen großen Anteil zum Messwert mehr liefert. Die gemessene DK wird dem Boden und dem verbliebenen flüssigen Wasser zugeordnet. Das diese Vorgehensweise zu fehlerhaften Ergebnissen führt, zeigte eine Untersuchung mit unterschiedlichen Messgeräten und Messverfahren [Yoshikawa; Overduin, 2005].

Bei der oben genannten Vorgehensweise würde sich anhand der Kennlinien aus Diagramm 5.2.6.3-1 (25 °C bis -70 °C) im Vergleich mit der Kennlinie bei 25 °C aus Diagramm 5.2.5.3-3 bei -70 °C ein Flüssigwassergehalt von 2,4 Monolagen für die 7,2 l-Linie, von 1,8 Monolagen für die 5,5 l-Linie und 1,1 Monolagen für die 3,3 l-Linie ergeben. Das würde bedeuten, dass der Flüssigwassergehalt unter 0 °C vom Gesamtwassergehalt des Bodens abhängig ist [Oliphant, 1985], [Seyfried, 1991]. Dagegen besagen Modelle [Grant, 1991], [Konrad; Duquennoi, 1993], die im allgemeinen auf der Clapeyron-Gleichung [Gl. 6.4.1-1] beruhen, dass keine Abhängigkeit des Flüssigwasseranteils vom Gesamtwassergehalt besteht [Seyfried; Murdock, 1996].

$$p_s = \frac{q_m}{V_{mW} - V_{mI}} \cdot \ln\left(\frac{T_s}{T_m}\right) \quad \text{Gl. 6.4.1-1}$$

p_s Schmelzdruck [N/m²]
 V_{mI} molares Volumen des Eises [m³/mol]

Diese Diskrepanz zwischen Messwerten, die auf der DK-Messung des Bodens beruhen und den Modellen, wurde bereits untersucht [Seyfried; Murdock, 1996]. Anhand von TDR-Messungen sind verschiedene Mischungsregeln, auch die in dieser Arbeit verwendete Birchak-Mischungsregel, sowie empirische Gleichungen wie die von Topp [Gl. 4.5-5] verglichen worden. Zudem wurde die DK von Eis ε_I und der Anstieg der DK des Wassers ε_W bei geringer werdender Temperatur [Gl. 3.4-8] berücksichtigt. Im Ergebnis wurde trotzdem eine Abhängigkeit des Flüssigwassergehaltes vom Gesamtwassergehalt festgestellt. Eine gesicherte Aussage worauf die Diskrepanz zwischen Messwerten und Modellen zurückzuführen, ist konnte daher nicht getroffen werden [Seyfried; Murdock, 1996].

Für Bentonit muss die eingangs geschilderte Herangehensweise zu falschen Ergebnissen führen, weil der bereits genannte Temperatureffekt [Abs. 6.3 und 4.5.3] keine Berücksichtigung fand, obwohl er von Seyfried und Murdock [Seyfried; Murdock, 1996] diskutiert aber als nebensächlich bewertet wurde. Auch führten neuere Versuche, den Eisgehalt in tonigen Böden über die DK zu bestimmen, zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen [Bittelli et al., 2004].

Nachfolgend wird ein neu entwickeltes Berechnungsverfahren für den Eis- bzw. Flüssigwassergehalt in Böden anhand der an Bentonit gewonnen Messergebnisse vorgestellt, dass den Temperatureffekt berücksichtigt. Die Ermittlung des Eisgehaltes im Bentonit erfolgt an der 5,5 l-Linie und der 7,2 l-Linie aus Diagramm 6.3.1-1.

Um von den vorhandenen ε_{bW} -Werten auf den Eisgehalt im Boden schließen zu können ist es notwendig den ε_{bW} -Wert des Wassers zu kennen, der ohne Eisbildung vorhanden wäre. Hier bietet es sich an, den nahezu linearen Abfall der ε_{bW} -Werte, der durch den Temperatureffekt bei Temperaturen über 0 °C verursacht wird auch bei Temperaturen unter 0 °C anzunehmen. Weiter ist zu beachten, dass mit zunehmender Eisbildung die Dicke der flüssigen Wasserschicht sinkt. Das führt wiederum dazu, dass sich der durch den Temperatureffekt verursachte ε_{bW} -Abfall aufgrund des geringeren Flüssigwasseranteils verstärkt. Weil nur die 3,3 l; 5,5 l und 7,2 l-Linie zur Orientierung vorliegen, wurde aus deren Werten über 0 °C auf die dazwischen liegenden Werte gefolgert und deren linearer Verlauf auf den Temperaturbereich unter 0 °C erweitert.

In Diagramm 6.4.1-1 sind die 5,5 l-Linie und die 7,2 l-Linie aus Diagramm 6.3.1-1 sowie deren erwarteter Verlauf ohne Eisbildung dargestellt. Der Verlauf ohne Eisbildung der dazwischen liegenden Wassergehaltswerte ist ebenfalls aufgetragen.

Zur Berechnung des Eisgehaltes wird in Gleichung 6.1-1 der Term $V_{jbW} \cdot \varepsilon_{bW}^\alpha$ aufgeteilt in einen Teil für flüssiges Wasser und einen Teil für Eis:

$$\varepsilon_B^\alpha = V_{jTB} \cdot \varepsilon_{TB}^\alpha + V_{jL} \cdot \varepsilon_L^\alpha + V_{jflW} \cdot \varepsilon_{flW}^\alpha + V_{jI} \cdot \varepsilon_I^\alpha \quad \text{Gl. 6.4.1-2}$$

ε_{flW} komplexe Dielektrizitätskonstante des flüssigen Wassers im Boden
 V_{jflW} volumetrischer Anteil des flüssigen Wassers am Gesamtvolumen des Bodens
 V_{jI} volumetrischer Anteil des Eises am Gesamtvolumen des Bodens

Mit Gleichung 6.4.1-2 sollen die Kennlinien aus Diagramm 5.2.6.3-1 nachvollzogen werden. Folgende Werte wurden verwendet $\varepsilon_{TB} = 4,33$ [Tab. 6.1.3-1], $\varepsilon_I = 3,15$ [Abs. 4.3]. Die Werte für ε_{flW} , V_{jflW} , und V_{jI} ergeben sich aus Diagramm 6.4.1-1.

Die Ermittlung dieser Werte wird an der 7,2 l-Kennlinie (durchgezogene blaue Linie) an einem Beispiel erklärt.

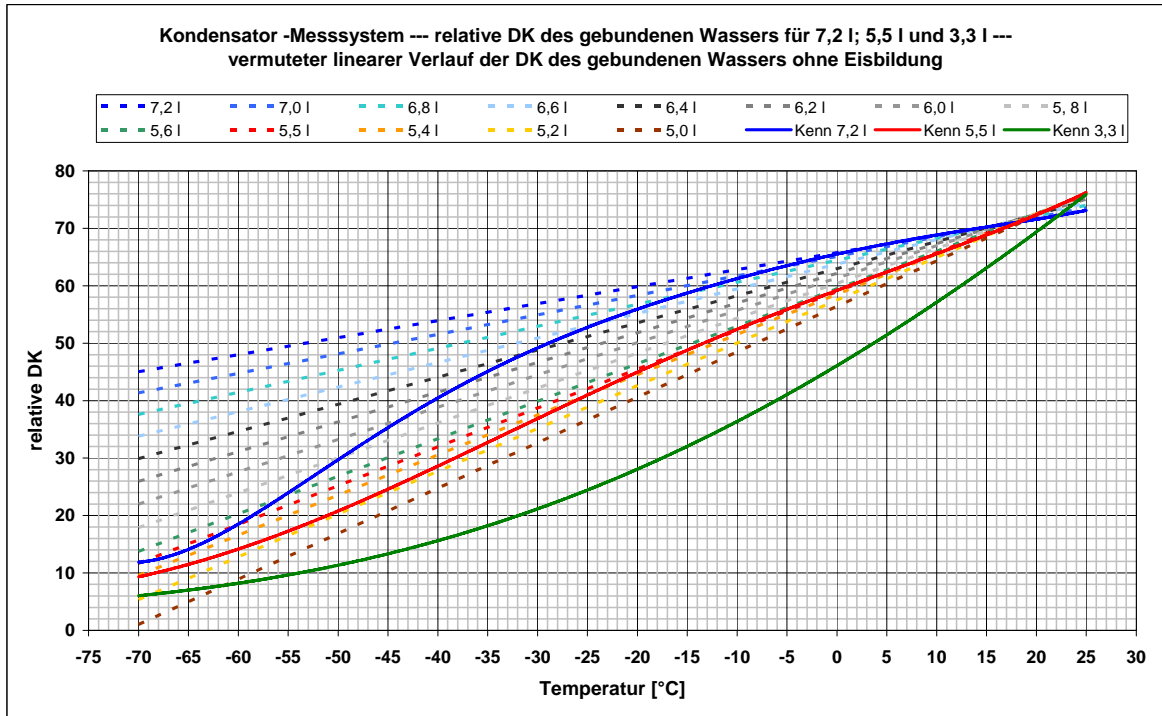


Diagramm 6.4.1-1: relative DK des gebundenen Wassers (ϵ_{BW}) für 7,2; 5,5 und 3,3 Monolagen (l) für Bentonit im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C (durchgezogene Linien) sowie der vermutete lineare ϵ_{BW} -Verlauf unter 0 °C (gestrichelte Linien)

Um zu überprüfen, ob eine Monolage Eis vorhanden ist, folgt man der 6,2 l-Linie (gestrichelte Linie) nach dem Schneiden der 7,2 l-Kennlinie soweit nach links, bis sich bei einer bestimmten Temperatur ein ϵ_{BW} -Wert auf der 6,2 l-Linie ergibt, der zum erwarteten ϵ_B -Wert [Diag. 5.2.6.3-1] bei dieser Temperatur führt. In diesem Fall ergibt sich bei -50 °C ein ϵ_{BW} -Wert von 36,23, der nach Gleichung 6.4.1-2 zu einem, bei dieser Temperatur erwarteten ϵ_B -Wert von 3,02 führt [Diag. 5.2.6.3-1] (mit $V_{jTB} = 0,3051$; $V_{jL} = 0,6015$; $V_{jI} = 0,0142$; $V_{jBW} = 0,0792$). Die Volumenvergrößerung von 11 %, die durch Eisbildung verursacht wird, wurde berücksichtigt, wobei der Einfluss auf die Ergebnisse aufgrund der geringen Eisbildung vernachlässigbar war.

Nach dieser Vorgehensweise ergaben sich für die 7,2 l-Linie die Werte in Tabelle 6.4.1-1.

Temperatur (°C)	Monolagen Wasser	Monolagen Eis	ϵ_{BW}
0	7,2	0	65,5
-20	7,0	0,2	58,29
-31	6,8	0,4	52,76
-39	6,6	0,6	47,1
-45	6,4	0,8	41,6
-50	6,2	1	36,23
-54,5	6,0	1,2	30,87
-60	5,8	1,4	23,92
-70	5,6	1,6	15,09

Tabelle 6.4.1-1: Eisgehalt Bentonit für 7,2 Monolagen Wasser

In *Diagramm 6.4.1-2* sind diese Ergebnisse für flüssiges Wasser dargestellt. Hier ist zu beachten, dass der Wert für -70 °C nur geschätzt ist, weil die Linien in diesem Bereich flacher auslaufen, was zu höheren Eisgehalten führen würde. Demzufolge empfiehlt es sich, nur die Werte bis -60 °C zu betrachten. Weiter wurde angenommen, dass die Eisbildung bei 0 °C anfängt, da sich der angenommene lineare ε_{bW} -Verlauf von dem realen ε_{bW} -Verlauf trennt. Das kann durchaus noch zu tieferen Temperaturen hin verschoben sein.

Bei der Betrachtung der *5,5 l-Linie* zeichnet sich ab ca. -20 °C eine geringe Eisbildung ab. Jedoch ist die Eisbildung auf ca. *0,1 Monolagen* begrenzt.

Aus den erhaltenen Daten geht hervor, dass ca. *5,6 Monolagen* flüssiges Wasser im Bentonit bei -70 °C vorliegen.

Bei -70 °C werden jedoch nach der Formel für Flüssigwassergehalte von Anderson und Tice [Gl. 6.4-1] nur noch ca. *1 Monolage* flüssigen Wassers erwartet [Diag. 6.5.2-1]. Eine Erklärung für die hohe Anzahl an flüssigen Monolagen ist die in *Abschnitt 5.1.1* erwähnte Vergrößerung der Bentonitoberfläche um den geschätzten *Faktor 2,5*. In diesem Fall würden nur noch ca. *2,2 Monolagen* flüssigen Wassers verbleiben.

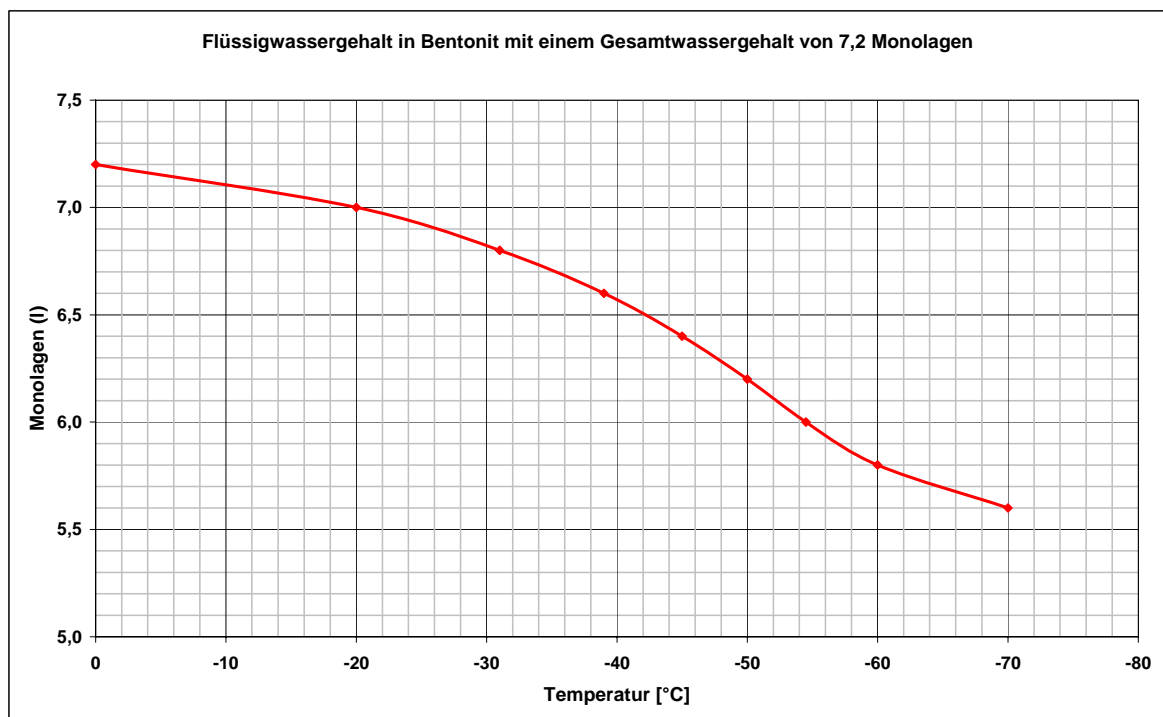


Diagramm 6.4.1-2: Flüssigwassergehalt in Bentonit bei einem Gesamtwassergehalt von 7,2 Monolagen

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass eine Nichtbeachtung des Temperatureffekts zu einem deutlich niedrigeren Flüssigwassergehalt führt, wie die am Anfang dieses Abschnitts geschilderte Herangehensweise zeigt. Weiter zeigen die Ergebnisse, dass der Flüssigwassergehalt unabhängig vom Gesamtwassergehalt des Bentonits ist. Somit stützen die hier abgeleiteten Ergebnisse die Vorhersagen von Modellen, die sich auf die *Clayperon-Gleichung 6.4.1-1* beziehen. Das Gleiche gilt für das Schichten-Modell für Grenzflächenwasser [Abs. 3.2 und 6.5.2].

6.4.2 Eisbildung in JSC Mars 1

Das *Diagramm 5.2.6.3-2*, das auf Messwerten die mit dem Kondensator-Messsystem gewonnen wurden beruht, zeigt bei dem maximalen Wassergehalt von 2,3 *Monolagen* keinen Hinweis auf Eisbildung bis $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lediglich die mit dem TDR-Messsystem gewonnene 2,5 *l-Linie* aus *Diagramm 5.3.4.3-2*, deutet auf Eisbildung hin. Aus den vorhandenen Daten kann daher angenommen werden, dass ca. 2,3 *Monolagen* bis $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht gefrieren. Auch bei JSC Mars 1 wird, wie bei Bentonit, nach *Gleichung 6.4-1* von Anderson und Tice nur ca. 1 *Monolage* flüssigen Wassers erwartet.

6.5 Vergleich der Ergebnisse mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser

Die erhaltenen Ergebnisse für Bentonit und JSC Mars 1 werden in diesem Abschnitt mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser [*Abs. 3.2*] verglichen. Berücksichtigt wird bei der jeweiligen Interpretation auch die vermutlich größere Oberfläche (Faktor 2,5) des Bentonits bei Wasserbelegung [*Abs. 5.1.1*]. Zu beachten ist, dass dieses Schichten-Modell für planare Flächen gilt. Bei Böden kommen Rauigkeiten und innere Oberflächen mit kleinen Krümmungsradien hinzu, so dass das Modell nur eingeschränkt gültig ist.

6.5.1 Hamaker-Konstante von Bentonit und JSC Mars 1 bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Hamaker-Konstante für Bentonit und JSC Mars 1 wurde aus den jeweiligen Sorptionsisothermen [*Diag. 5.1.1-1* und *5.1.2-1*] mit *Gleichung 3.2.2.1-2* berechnet. Die Sorptionsisothermen zeigen beide ein Hysterese. Um allgemeine Aussagen zur Hamaker-Konstante des jeweiligen Bodens treffen zu können, wurde eine Kennlinie aus den Hysteresewerten gemittelt. Das *Diagramm 6.5.1-1* zeigt die Hamaker-Konstante für Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

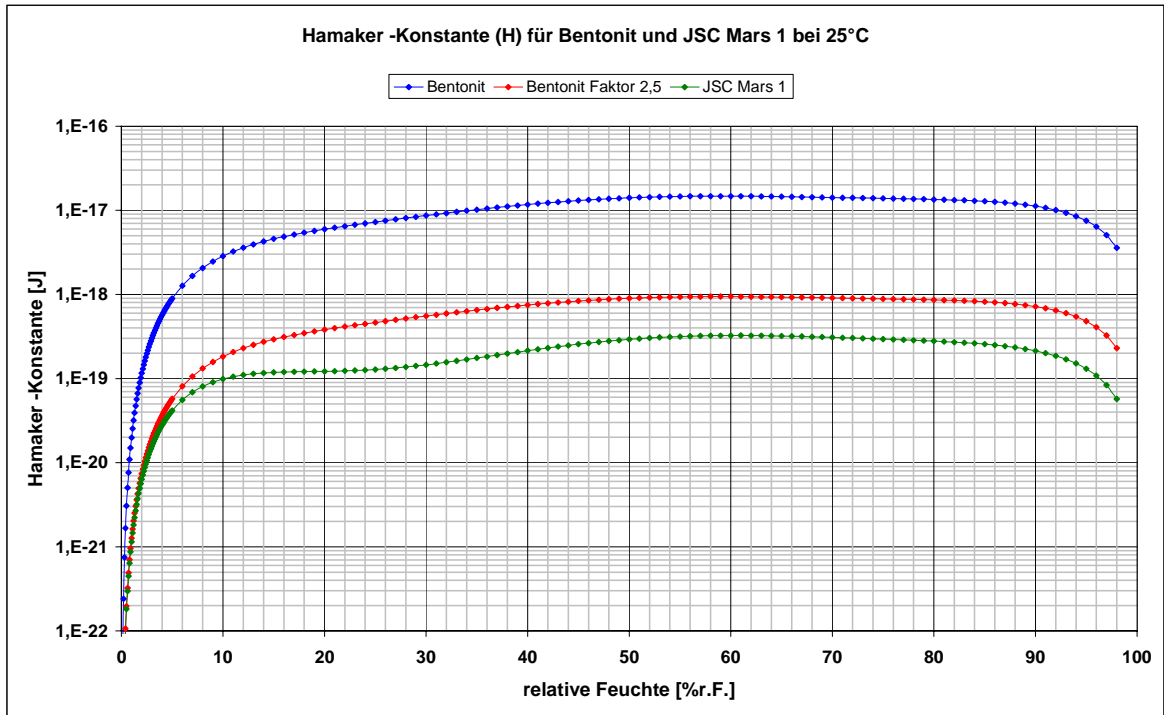


Diagramm 6.5.1-1: Hamaker-Konstante (H) für Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei 25 °C nach Gleichung 3.2.2.1-2

Bei ca. 7 %r.F. hat sich bei Bentonit (2,5) und JSC Mars 1 ca. eine Monolage Wasser ausgebildet und die Hamaker-Konstanten der Böden sind in der Größenordnung, in der sie annähernd bis zur maximalen relativen Feuchte verbleiben. Der maximale Wert für die Hamaker-Konstante wird bei ca. 60 %r.F. erreicht ($JSC\ Mars\ 1 = 3,25 \cdot 10^{-19}\ J$; $Bentonit\ (2,5) = 9,42 \cdot 10^{-19}\ J$; $Bentonit = 1,47 \cdot 10^{-17}\ J$). Die Werte für JSC Mars 1 und Bentonit (2,5) liegen in der erwarteten Größenordnung [Abs. 3.2].

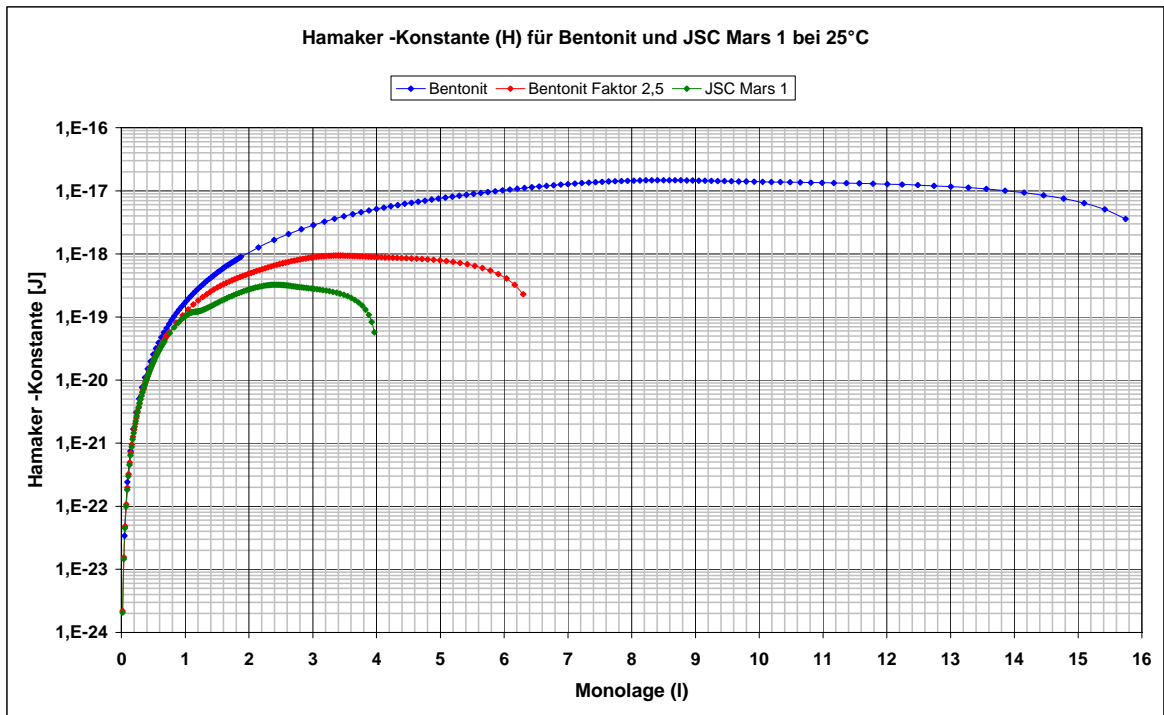


Diagramm 6.5.1-2: Hamaker-Konstante (H) für Bentonit und JSC Mars 1 in Abhängigkeit von Monolagenzahl (l) bei 25 °C

Der Wert für Bentonit, bei dem nur von der Oberfläche von $50,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ausgegangen wird, zeigt dagegen eine sehr hohe Hamaker-Konstante von $1,47 \cdot 10^{-17} \text{ J}$, was auf die dickere Wasserschicht, die sich durch die kleinere Oberfläche ergibt, zurückzuführen ist.

In *Diagramm 6.5.1-2* sind die Hamaker-Konstanten der Böden in Abhängigkeit von der Monolagenanzahl bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Hier zeigt sich nochmals deutlich, dass sich erst ab ca. einer Monolage Wasser eine annähernd stabile Hamaker-Konstante einstellt. Unter einer Monolage wird der empfohlene Wert von $0,4 \text{ nm}$ für den Abstand zwischen zwei Schichten deutlich unterschritten [Abs. 3.2], womit auch das Schichten-Modell seine untere Gültigkeitsgrenze von einer Monolage Wasser erreicht hat.

6.5.2 Flüssigwassergehalt von Bentonit und JSC Mars 1 unter $0 \text{ }^\circ\text{C}$ im Schichten-Modell

Für Bentonit liegen aus *Abschnitt 6.4.1* Angaben über den Eisgehalt bzw. den daraus resultierenden Flüssigwassergehalt unter $0 \text{ }^\circ\text{C}$ vor. Um die Hamaker-Konstante für diesen maximal möglichen Flüssigwassergehalt zu ermitteln, wird *Gleichung 3.2.1-3* unter Einbeziehung folgender Werte [Tab. 3-1] ($T_m = 273,15 \text{ K}$; $\sigma = 0,35 \text{ nm}$; $\rho_i = 916,7 \text{ kg/m}^3$; $q_m = 333,578 \text{ KJ/kg}$) verwendet. Die sich ergebenden Hamaker-Konstanten bei $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 Monolage Eis) sind für Bentonit = $1,078 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ und für Bentonit (2,5) = $6,9 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Der aus diesen Hamaker-Konstanten resultierende maximal zulässige Wassergehalt in Abhängigkeit von der Temperatur nach *Gleichung 3.2.1-3* ist in *Diagramm 6.5.2-1* dargestellt.

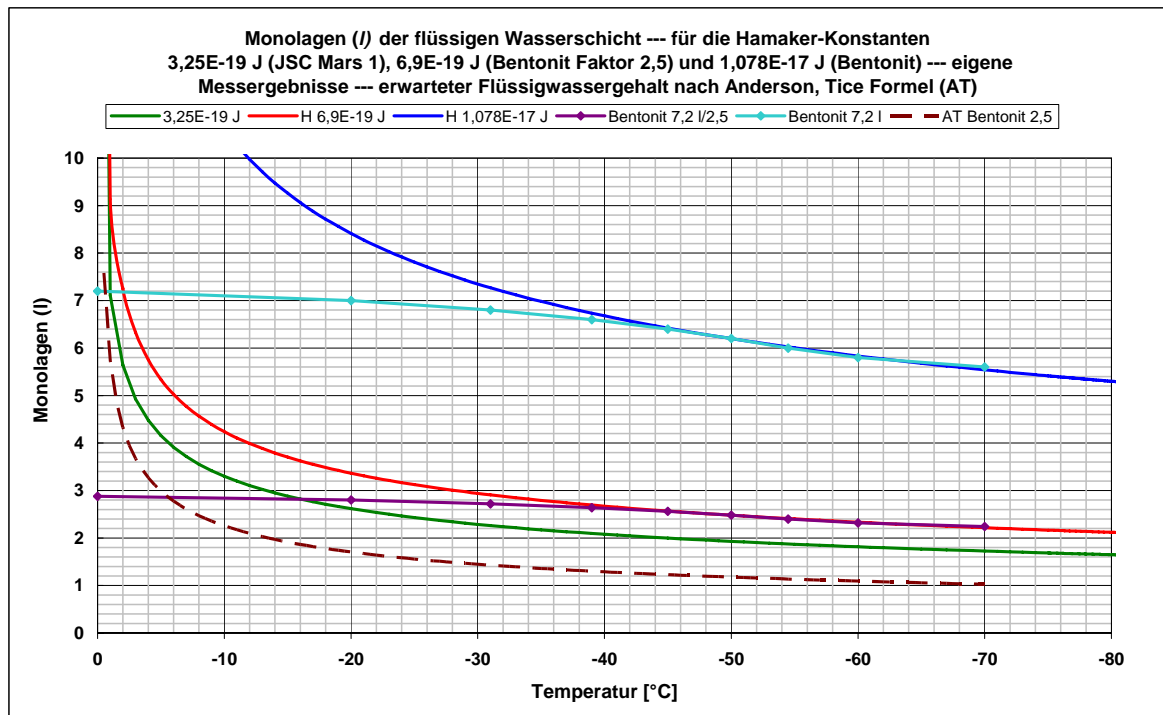


Diagramm 6.5.2-1: maximal möglicher Flüssigwassergehalt (Monolagen), der sich für die ermittelten Hamaker-Konstanten für Bentonit und JSC Mars 1 nach dem Schichten-Modell ergibt

Als Vergleich sind die ermittelten Monolagen Flüssigwasser aufgetragen, die sich aus der Eisgehaltsbestimmung in *Abschnitt 6.4.1* ergaben. Die ermittelten Hamaker-Konstanten sind etwas kleiner als die bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelten Hamaker-Konstanten aus *Abschnitt 6.5.1* von $9,42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (Bentonit (2,5)) und $1,47 \cdot 10^{-17} \text{ J}$ (Bentonit).

Ursache könnte sein, dass für das System Festkörper-Wasser-Eis eine kleinere Hamaker-Konstante entsteht. Der Unterschied ist jedoch sehr gering, so dass auch andere Ursachen¹⁸ in Betracht kommen.

Die Kurve, die sich aus den ermittelten Flüssigwasseranteilen für Bentonit und Bentonit (2,5) ergibt, folgt ab ca. -40 °C nahezu deckungsgleich der $H\ 1,078 \cdot 10^{-17}\text{ J-Linie}$ und der $H\ 6,9 \cdot 10^{-19}\text{ J-Linie}$. Das unterstreicht, dass die Vorgehensweise zur Eisgehaltsbestimmung in *Abschnitt 6.4.1* prinzipiell richtig ist, was durch die ähnliche Kurve des Flüssigwassergehaltes nach Anderson und Tice [*Gl. 6.4-1*] nochmals bestätigt wird. Worauf der deutlich höhere Wassergehalt von ca. *2,2 Monolagen* bei -70 °C gegenüber der *einen Monolage* nach *Gleichung 6.4-1* zurückzuführen ist, konnte noch nicht geklärt werden.

Eine weitere Übereinstimmung mit dem Schichten-Modell findet sich auch bei Temperaturen von -30 °C bis -40 °C , bei denen das Gefrieren eindeutig einsetzt. Nach *Gleichung 3.2.1-4* beträgt die relative Feuchte, bei der ein Gefrieren des flüssigen Wassers unabhängig von der Hamaker-Konstante einsetzt, bei -30 °C ca. *74 %r.F.* und bei -40 °C ca. *66 %r.F.* [*Diag. 3.2.1-2*]. Das *Diagramm 5.2.7.3-1* zeigt, dass diese relativen Feuchten bei einem Wassergehalt von ca. *7,2 Monolagen (9,4 %w/w)* annähernd erreicht sind.

Für JSC Mars 1 wurde die Hamaker-Konstante aus *Abschnitt 6.5.1* ($H = 3,25 \cdot 10^{-19}\text{ J}$) verwendet, da für JSC Mars 1 keine Eisbildung für die mit dem Kondensator-Messsystem erhaltenen Werte zu verzeichnen war.

Bei dieser Hamaker-Konstante und den *2,3 Monolagen* [*Abs. 6.4.2*] für JSC Mars 1 hätte jedoch, folgt man der $H\ 3,25 \cdot 10^{-19}\text{ J-Linie}$, ein Gefrieren bei -30 °C einsetzen müssen. Um aber ein Gefrieren bis -70 °C zu verhindern, bedarf es einer Hamaker-Konstante von mindestens $7,0 \cdot 10^{-19}\text{ J}$.

Zu berücksichtigen ist, dass bei der Bestimmung der Hamaker-Konstanten mit einer idealisierten Wasserdichte (ρ_w) von 1000 kg/m^3 gerechnet wird. Bei einer angenommenen Monolagendicke von $0,35\text{ nm}$ ergibt sich jedoch eine deutliche geringere Dichte von ca. 700 kg/m^3 . Dieser Wert führt zu deutlich höheren Hamaker-Konstanten.

Zieht man auch hier die relative Feuchte, bei der ein Gefrieren des flüssigen Wassers unabhängig von der Hamaker-Konstante einsetzt, zur Auswertung heran, zeigt sich allerdings eine Bestätigung des Schichten-Modells. Bei -70 °C beträgt die maximal mögliche relative Feuchte ca. *43 %r.F.* [*Gl. 3.2.1-4*].

Aus *Diagramm 5.2.7.3-2* geht hervor, dass *2,3 Monolagen (8,7 %w/w)* bei ca. *45 %r.F.* zu erwarten sind. Das hieße, dass innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches die *2,3 Monolagen* nicht gefrieren konnten und erst unter -70 °C Eisbildung möglich wäre. Die TDR-Messung für *2,5 Monolagen* in *Diagramm 5.3.4.3-2* deutet darauf hin, dass Eisbildung kurz bevorstand.

Hier sind dringend weitere Messungen notwendig, um ausreichend Messdaten für eine fundiertere Auswertung zur Verfügung zu haben.

¹⁸ Zum einen ist nicht sicher ob die Menge an Eis präzise genug bestimmt wurde. Andererseits handelt es sich bei der Hamaker-Konstante aus *Abschnitt 6.5.1* um einen Mittelwert aus einer Hysterese [*Diag. 5.1.1*].

6.5.3 EMC / ERH-Beziehungen im Schichten-Modell für Bentonit und JSC Mars 1

Aus *Diagramm 6.5.1-1* geht hervor, dass mit einer einzigen Hamaker-Konstante das Sorptionsverhalten von JSC Mars 1 und Bentonit nur in einem beschränkten Bereich der relativen Feuchte ausreichend genau beschrieben wird. In *Diagramm 6.5.3-1* und *Diagramm 6.5.3-2* ist die Sorptionsisotherme für Bentonit aus *Diagramm 5.1.1-1* und für JSC Mars 1 aus *Diagramm 5.1.2-1* dargestellt, sowie der Sorptionsverlauf für Bentonit und JSC Mars 1 mit den Hamaker-Konstanten $H = 9,42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und $H = 3,25 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ aus *Abschnitt 6.5.1*. Hier zeigt sich nochmals deutlich, dass die Hamaker-Konstanten nur im relative Feuchte-Bereich zwischen ca. 30 %r.F. und 85 %r.F. übereinstimmende Ergebnisse liefern, wohingegen in den darunter bzw. darüber liegenden relative Feuchte-Bereichen zu hohe EMC-Werte angezeigt werden. Jedoch muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass für den ganz hohen relative Feuchte-Bereich durchaus höhere EMC-Werte zu erwarten wären [*Abb. A.4-2*].

Zusätzlich sind in den Diagrammen (ebenfalls für die selben Hamaker-Konstanten) noch der Sorptionsverlauf im Temperaturtagesgang $0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-76 \text{ }^\circ\text{C}$ (Mars) bei einer atmosphärischen Feuchte von $-76 \text{ }^\circ\text{C}$ t_f [*Ryan; Sharmann, 1981*] aufgetragen. Hier zeigt sich, dass bei geringeren Temperaturen ein etwas höherer EMC-Wert bei gleicher relativer Feuchte zu erwarten ist. Dieses Verhalten zeichnet sich auch in *Diagramm 3.1-1* ab.

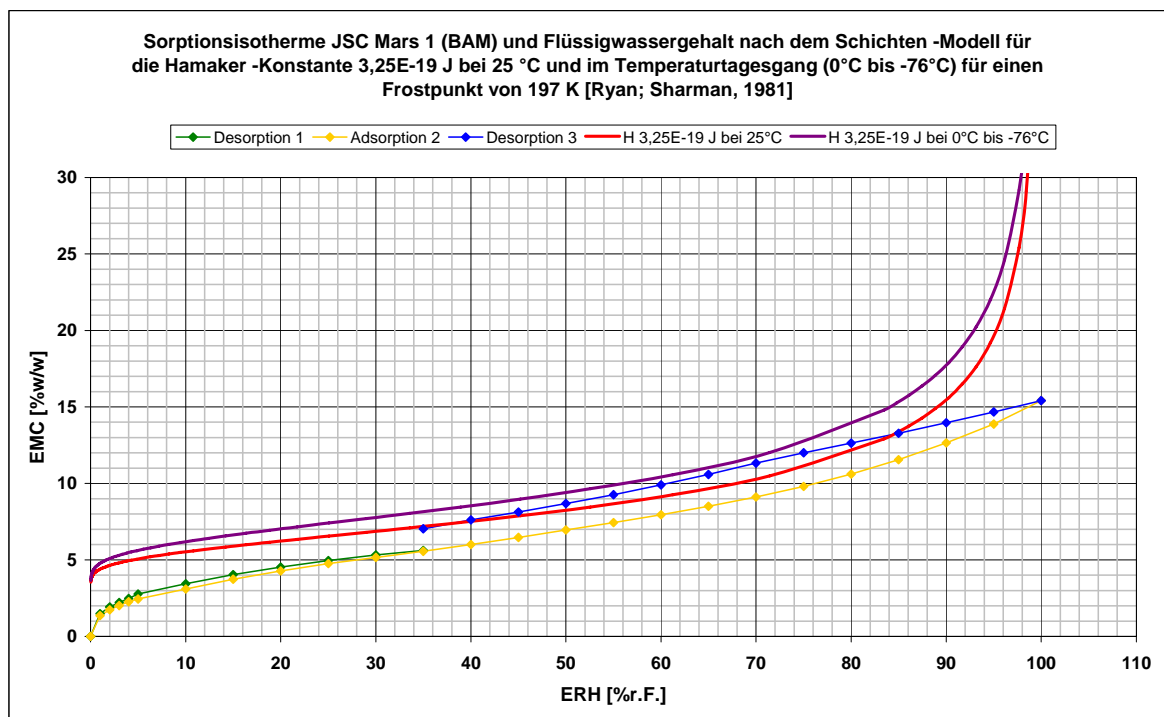


Diagramm 6.5.3-1: Sorptionsisotherme JSC Mars 1 (BAM) und Flüssigwassergehalt nach dem Schichten-Modell für die Hamaker-Konstante $3,25 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und im Temperaturtagesgang ($0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-76 \text{ }^\circ\text{C}$) für einen Frostpunkt von $-76 \text{ }^\circ\text{C}$ [*Ryan; Sharman, 1981*]

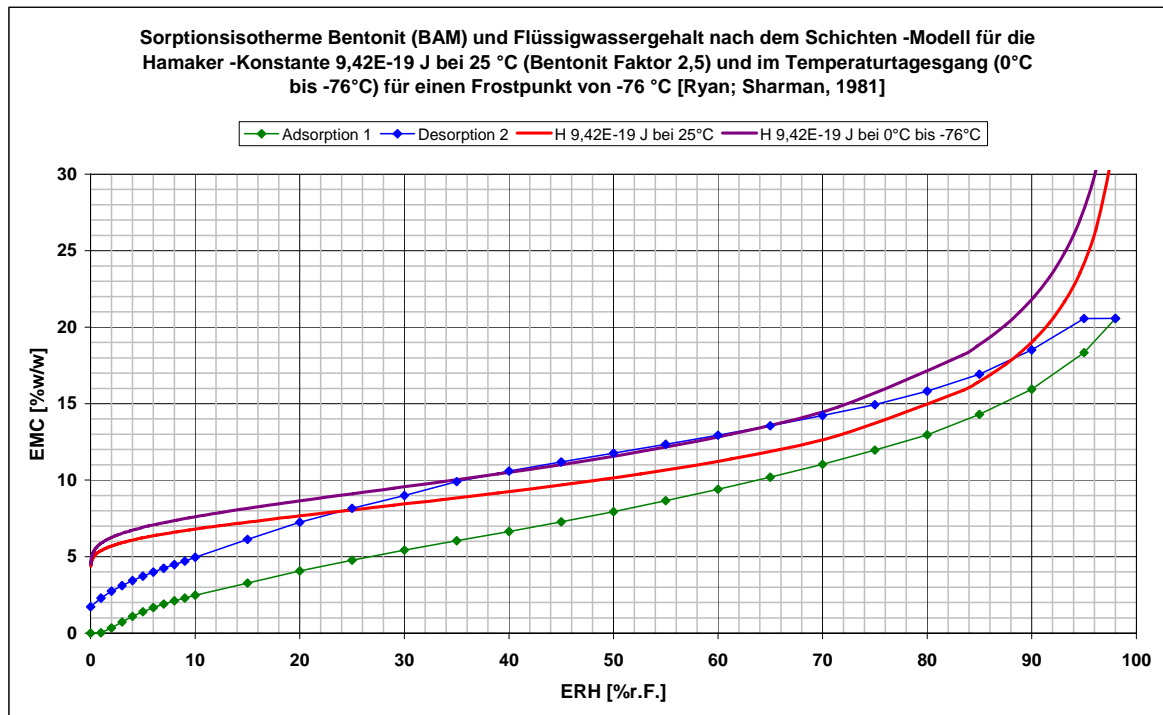


Diagramm 6.5.3-2: Sorptionsisotherme Bentonit (BAM) und Flüssigwassergehalt nach dem Schichten-Modell für die Hamaker-Konstante $9,42 \cdot 10^{-19}$ J bei 25 °C (Bentonit (2,5)) und im Temperaturtagesgang (0 °C bis -76 °C) für einen Frostpunkt von -76 °C [Ryan; Sharman, 1981]

7. Zusammenfassung

Es wurden zwei Messsysteme aufgebaut, welche die DK für Bentonit und JSC Mars 1 im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C in Abhängigkeit von der im Boden enthaltenen Feuchte (0 %w/w bis 10 %w/w) erfassen können. Anhand dieser Messwerte wurde das EMC / ERH-Verhalten der Böden untersucht und mit Hilfe der Birchak-Mischungsregel die DK des gebundenen Wassers am Festkörper bestimmt sowie der Eisgehalt in Bentonit ermittelt.

Die vorliegenden Ergebnisse beruhen nur auf relativ wenigen Messwerten, bestätigen aber im allgemeinen das Schichten-Modell für Grenzflächenwasser. Die Birchak-Mischungsregel erwies sich als geeignet, die DK's der einzelnen Bodenkörper zu beschreiben.

Ein sinnvolle Fehlerbetrachtung ist nicht möglich, da zu wenige Messwerte vorliegen. Abweichungen von den Kennlinien, die bei 25 °C mit dem Kondensator aufgenommen wurden [Diag. 5.2.5.3-3 und 5.2.5.4-3], ergaben sich nach den Temperaturfahrten [Abs. 5.2.6.3]. Worauf diese Abweichungen zurückzuführen sind, konnte noch nicht geklärt werden. Daher können die vorliegenden Ergebnisse nur für erste orientierende Aussagen herangezogen werden.

7.1 Kondensator-Messsystem

Das Kondensator-Messsystem misst im Frequenzbereich 10 Hz bis $1,1 \text{ MHz}$. Mit ihm wurde das dielektrische Verhalten der Böden in diesem Frequenzbereich untersucht. Es konnte eine deutliche Abhängigkeit der DK des Bodens vom Flüssigwassergehalt nachgewiesen werden [Abs. 5.2.6]. Die Messfrequenz mit den geringsten dielektrischen Verlusten lag bei 350 kHz .

Mit den Messwerten, die sich bei dieser Frequenz und 25 °C ergaben, wurde unter Verwendung der Birchak-Mischungsregel die DK des trockenen Bodens (ε_{TB}) ermittelt (Bentonit = 4,33 und JSC Mars 1 = 5,87) [Abs. 6.1.3]. Diese Werte stimmten mit den Literaturangaben überein. Anhand der 350 kHz -Kennlinie (bei 25 °C) [Diag. 5.2.5.3-3 und 5.2.5.4-3], die sich aus den DK-Werten des Bodens ε_B in Abhängigkeit vom Wassergehalt ergab, wurde ebenfalls mit der Birchak-Mischungsregel die DK des gebundenen Wassers ε_{bW} für verschiedene Wassergehalte bestimmt. Hier zeigten sich für Bentonit (2,5) und JSC Mars 1 unterschiedliche ε_{bW} -Werte bei gleicher Monolagenzahl [Abs. 6.2]. Als Ursache kommen unterschiedlich starke Bindungen oder zusätzliche Polarisierungseffekte in Betracht.

Für den Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C wurden ebenfalls die dielektrischen Eigenschaften der Böden untersucht [Abs. 5.2.6]. Beide Böden zeigten einen nahezu linearen Abfall der DK im Temperaturbereich über 0 °C . In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass die Beachtung dieses Temperatureffekts [Abs. 4.5.3] Voraussetzung für die richtige Bestimmung des Flüssigwasser- bzw. Eisgehaltes in Böden ist. Eine Relaxationsfrequenz unter 10 kHz , die auf Eisbildung hinweist, konnte weder für Bentonit [Diag. 5.2.5.3-2] noch für JSC Mars 1 [Diag. 5.2.5.4-2] nachgewiesen werden. Für Bentonit mit einem Wassergehalt von $7,2 \text{ Monolagen}$ setzte die Eisbildung in größeren Mengen erst unter -30 °C ein [Diag. 6.4.1-2]. Bei dieser Temperatur beträgt die Relaxationsfrequenz des Eises ca. 400 Hz [Diag. 4.3-2]. Sie war aufgrund der Auswirkungen des bereits vorhandenen Relaxationspeaks nicht feststellbar [Diag. A.12-13].

Für Bentonit mit einem Wassergehalt von $7,2 \text{ Monolagen}$ ($9,4 \text{ \%w/w}$) konnte Eisbildung nachgewiesen werden. Dazu wurden aus den 350 kHz -Messwerten mit der Birchak-Mischungsregel die ε_{bW} -Werte des gebundenen Wassers bestimmt [Diag. 6.2-1]. Unter Berücksichtigung des Temperatureffektes wurde ein darauf basierendes neues Verfahren zur Eisgehaltsbestimmung in Böden entwickelt. Mit ihm konnte ein ansteigender Eisgehalt mit einem Maximalwert von $1,6 \text{ Monolagen}$ bei -70 °C und verbleibenden $5,6 \text{ Monolagen}$ flüssigen Wassers ermittelt werden [Abs. 6.4.1]. Anhand des neuen Verfahrens konnte auch nachgewiesen werden, dass eine Nichtbeachtung des Temperatureffektes zu deutlich niedrigeren Flüssigwassergehalten führt [Abs. 6.4.1]. Für JSC Mars 1 konnte für den maximalen Wassergehalt von $2,3 \text{ Monolagen}$ keine Eisbildung festgestellt werden [Abs. 6.4.2].

Die vorhandenen Daten wurden mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser verglichen [Abs. 6.5]. Für Bentonit und JSC Mars 1 erfolgte die Bestimmung der Hamaker-Konstante anhand ihrer Sorptionsisothermen bei 25 °C [Abs. 6.5.1]. Bei Bentonit wurde zusätzlich berücksichtigt, dass sich die Oberfläche unter Wassereinfluss um den geschätzten Faktor 2,5 vergrößert [Abs. 5.1.1]. Die ermittelten Hamaker-Konstanten für JSC Mars 1 = $3,25 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und Bentonit (2,5) = $9,42 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ stimmten mit den Literaturwerten überein [Abs. 3.2].

Bentonit = $1,47 \cdot 10^{-17} J$ zeigte dagegen eine sehr hohe Hamaker-Konstante. Das ist auf die wesentlich kleinere Oberfläche und die daraus resultierende dickere Wasserschicht bei der Berechnung zurückzuführen.

Eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser [Abs. 3.2] ergab sich bei dem bei Bentonit erhaltenen Eisgehalt [Abs. 6.5.2], was zudem die prinzipielle Richtigkeit des Verfahrens zur Bestimmung des Eisgehaltes bestätigt [Abs. 6.4.1]. Für JSC Mars 1 hätte anhand der Hamaker-Konstante von $3,25 \cdot 10^{-19} J$ Eisbildung erfolgen bzw. eine höhere Hamaker-Konstante von ca. $7 \cdot 10^{-19} J$ gelten müssen. Diese bestehende Abweichung lässt sich bereits über die Verwendung einer zu hohen Wasserdichte in der Berechnung erklären [Kap. 6.5.2].

Für die EMC / ERH-Beziehungen in den untersuchten Böden zeigte sich, dass mit nur einer Hamaker-Konstante nicht der gesamte EMC / ERH-Bereich erfasst werden kann [Abs. 6.5.1 und 6.5.3]. Weiter ergab sich, dass das Schichten-Modell die Zunahme der Adsorptionsrate mit sinkender Temperatur tendenziell richtig beschreibt [Abs. 6.5.3]. Eigene Messungen mit dem Kondensator-Messsystem führten aufgrund zu ungenauer Feuchtesensoren zu nicht zufriedenstellenden Resultaten [Abs. 5.2.7.3].

7.2 TDR-Messsystem

Das TDR-Messsystem [Abs. 5.3] sollte als Referenz zu den mit dem Kondensator-Messsystem erhaltenen Werten dienen. Eine vergleichbare Analyse der Messdaten konnte aber nicht durchgeführt werden, weil das TDR-Messsystem zu hohe ε_{TB} -Werte bei trockenem Boden bzw. bei Boden mit geringem Feuchtegehalt lieferte [Abs. 6.1]. Für eine Analyse mit der Birchak-Mischungsregel sind richtige ε_{TB} -Werte über den gesamten gemessenen Bodenfeuchtebereich unumgänglich [Abs. 6.1, 6.2 und 6.3]. Zwar zeigten die TDR-Messwerte ein ähnliches Verhalten wie die Kondensator-Messwerte (Temperatureffekt, Eisbildung), jedoch konnten sie nur zu tendenziellen Aussagen herangezogen werden.

Für genaue ε_{TB} -Werte bei trockenen Böden empfahl der Hersteller auf Nachfrage längere Edelstahlstäbe von 10 cm statt der bisherigen 5,3 cm bei den TDR-Sonden.

7.3 Marsbezogene Schlussfolgerungen

Mit dem in *Abschnitt 5.2.8* dargestellten Experiment konnte gezeigt werden, dass ca. 1 Monolage Wasser auch bei einer relativen Feuchte $< 0,05$ %r.F., die während der Mittagszeit in mittleren und niederen Breiten am Mars erreicht wird, zu erwarten ist.

Betrachtet man das Sorptionsverhalten von Bentonit [Diag. 6.5.3-2] und JSC Mars 1 [Diag. 6.5.3-1], so ergeben sich ca. 2 bis 3 Monolagen adsorbiertes Wasser für JSC Mars 1 und Bentonit (2,5) bei 43 %r.F. und -71 °C. Diese 2 bis 3 Monolagen sind der maximal zu erwartende Flüssigwassergehalt, weil bei Unterschreiten dieser Temperatur und Feuchte alles weitere Wasser gefriert [Gl.: 3.2.1-4 und Diag. 3.2.1-2] (bei einer als konstant angenommenen atmosphärischen Feuchte von -76 °C t_f (197 K T_f)). Das wird auch durch die Eisgehalts- bzw. Flüssigwasserbestimmung in *Abschnitt 6.4* und die daraus resultierende Betrachtung im Rahmen des Schichten-Modells für Grenzflächenwasser in *Abschnitt 6.5.2* bestätigt.

Die Dicke der flüssigen Wasserschicht eines Bodens unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, die durch van der Waals-Kräfte bestimmt wird, lässt sich bei bekannter Hamaker-Konstante mit *Gleichung 3.2.1-2* bzw. *3.2.1-3* aus dem Schichten-Modell für Grenzflächenwasser beschreiben [*Abs. 6.5.2*].

7.4 Ergebniszusammenstellung

- Mit dem, für diese Arbeit, entwickelten Kondensator-Messsystem ist eine Erfassung des Flüssigwassergehaltes und des Eisgehaltes möglich [*Abs. 5.2 und Kap. 6*].
- Bentonit wie JSC Mars 1 unterliegen einem Temperatureffekt, durch den die DK des gebundenen Wassers mit sinkender Temperatur ebenfalls abfällt [*Abs. 5.2.6 und 6.3*].
- Die mit der Birchak-Mischungsregel ermittelten DK-Werte ε_{TB} für trockenen Bentonit bzw. JSC Mars 1 aus den Kondensator-Messwerten stimmen mit den Literaturwerten überein. Die Birchak-Mischungsregel erwies sich als geeignetes Instrument, die einzelnen DK's der Bodenbestandteile zu beschreiben [*Abs. 6.1*], [*Abs. 6.4*].
- Es wurde durch Berücksichtigung dieses Temperatureffektes und unter Anwendung der Birchak-Mischungsregel eine erfolgreiche experimentelle Methode zur Bestimmung des Flüssigwasseranteils und Eisanteils in Böden entwickelt [*Abs. 6.4*].
- Die Ergebnisse zum Flüssigwasseranteil unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen eine sehr gute Übereinstimmung [*Abs. 6.5.2*] mit dem in *Abschnitt 3.2* beschriebenen Schichten-Modell für Grenzflächenwasser.
- Es wurden die Hamaker-Konstanten für Bentonit und JSC Mars bestimmt [*Abs. 6.5.1*].
- Der gesamte EMC / ERH-Bereich kann nicht mit einer einzigen Hamaker-Konstante beschrieben werden [*Abs. 6.5.3*], d.h. das Schichten-Modell für Grenzflächenwasser muss dahingehend erweitert werden, so dass die Beschreibung mit nur einer Hamaker-Konstante möglich ist (z. B. Rauigkeiten berücksichtigen).
- Es konnte gezeigt werden, dass ca. *1 Monolage* Wasser auch bei einer relativen Feuchte $< 0,05\text{ } \%r.F.$, die während der Mittagszeit in mittleren und niederen Breiten am Mars erreicht wird, zu erwarten ist [*Abs. 5.2.8*].
- Für Bentonit (2,5) und JSC Mars 1 wurde bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Flüssigwassergehalt von ca. *2 Monolagen* nachgewiesen [*Abs. 6.4.1*].

8. Ausblick

8.1 Messsysteme

Kondensator-Messsystem

Der Platten-Kondensator eignet sich zur Bestimmung der DK von Bodenmaterialien. Jedoch zeigten sich nicht vernachlässigbare Abweichungen in den Messwerten nach Durchfahren des Temperaturbereiches 25 °C bis -70 °C [Abs. 5.2.6.3]. Diese Abweichungen sind möglicherweise auf nicht reversible Dickenveränderungen des Gehäusematerials Makrolon zurückzuführen oder/ und auf die Gesamtkonstruktion des Kondensators. Vermutlich würde eine Konstruktion mit seitlich angeordneten Dichtringen Verbesserungen gegenüber der jetzigen mit aufliegenden Dichtringen erbringen. Diese neue Anordnung wäre auch bei der Probeneinbringung vorteilhaft, weil bei der jetzigen Konstruktion Probenmaterial auf eine Dichtfläche gelangt, die dann aufwendig gesäubert werden muss.

Ebenfalls wäre eine Erweiterung des Frequenzbereichs zu höheren Frequenzen hin sinnvoll, um störende Effekte, die durch Polarisationserscheinungen wie Maxwell Wagner-Effekte oder Leitfähigkeit erzeugt werden, zu reduzieren [Abb. 4.1-1].

TDR-Messsystem

Die Sonden des TDR-Systems müssen für weitere Untersuchungen mit längeren Edelstahlstäben (10 cm) versehen werden [Kap. 6], damit das System in der Lage ist, auch bei sehr trockenen Böden zuverlässige DK-Werte zu messen, die als Referenz zu den Messdaten des Kondensator-Messsystems dienen können. Die Referenzwerte sind wichtig, weil die Messfrequenz von 600 MHz in einem Bereich liegt, in dem primär die Orientierungspolarisation des Wassers zur Boden-DK ϵ_B beiträgt und keine weiteren Polarisierungseffekte aus den niederen Frequenzbereichen störend wirken [Abb. 4.1-2].

8.2 Experimente

Die Experimente an Bentonit und JSC Mars 1 müssen fortgesetzt werden, damit diese Böden genauer charakterisiert werden. Dazu sollten Messungen bei höheren Wassergehalten im Temperaturbereich 0 °C bis -70 °C durchgeführt werden, um die Eisbildung über einen größeren Temperaturbereich betrachten zu können. Zusätzlich würden sich Vergleichsmessungen zu Flüssigwassergehalten mit einem NMR-Spektrometer anbieten. In diese Untersuchungen sollten noch weitere marsrelevante Böden mit einbezogen werden.

Auch das EMC / ERH-Verhalten der Böden unter Marsbedingungen sollte weiter untersucht werden und das unter möglichst realistischen Bedingungen (25 °C bis -70 °C , 600 Pa , CO_2 -Atmosphäre, relative Feuchte 0 \%r.F. bis 100 \%r.F.). Dazu muss die atmosphärische Feuchte des über den Boden strömenden Gases sehr präzise gemessen werden.

Diese präzise Messung ist mit dem seit März 2008 zur Verfügung stehenden Taupunktspiegel *S 8000 Integrale* der Firma *Michell Instruments Ltd* mit einem Messfehler von $\pm 0,1 \text{ K } T_f$ möglich.

Die Ergebnisse können als Referenz für ein optimiertes Schichten-Modell dienen, indem beispielsweise auch die „Rauheit“ des Bodens berücksichtigt wird [Abs. 3.2], [Weigl, 2004].

Das bisherige Schichten-Modell beschreibt das Sorptionsverhalten von Böden nicht über den gesamten relative Feuchte-Bereich zufriedenstellend [Abs. 6.5.3].

Aus den genannten Experimenten ergeben sich auch die Hamaker-Konstanten der jeweiligen untersuchten Böden. Deren Kenntnis ist nach dem Schichten-Modell grundlegend, um Aussagen zum EMC / ERH-Verhalten der Böden und deren Flüssigwassergehalt auf dem Mars zu machen. Die systematische Bestimmung der Hamaker-Konstanten an marsrelevanten Böden sollte daher als eine Weiterführung dieser Arbeit vorgesehen werden.

Die Ergebnisse aus diesen Experimenten können als Grundlage für bereits angedachte Experimente zum Fließverhalten von Böden unter Marsbedingungen sowie für marsrelevante chemische und biologische Experimente dienen.

Im Rahmen eines Kooperationsvertrages sind mit der Technischen Fachhochschule Wildau Untersuchungen zur Oberflächengröße von marsrelevanten Böden in Abhängigkeit vom adsorbierten Medium (H_2O , He, CO_2) und deren Wassersorptionsvermögen vorgesehen.

8.3 Anforderungen an die Weiterentwicklung des Schichten-Modells für Grenzflächenwasser

Wie in *Kapitel 6.5.3* erwähnt, ist mit nur einer Hamaker-Konstante das EMC / ERH-Verhalten der Böden nach dem jetzigen Modell nicht zu beschreiben. Eine Ursache könnte die Rauigkeit der Böden sein, die die Hamaker-Konstante reduziert, wohingegen das Schichten-Modell von idealen, planaren Flächen ausgeht. Es existieren bereits mathematische Modelle, die den Oberflächeneinfluss zu beschreiben [Weigl, 2004].

Ebenfalls müssten die verwendeten Wasserparameter, wie die Dichte des Wassers ρ_w , die sich bei gebundenem Wasser verringert [Abs. 6.5.2], und die Schmelzwärme q_m die temperaturabhängig ist [Spaans; Baker, 1996], angepasst werden.

9. Quellenverzeichnis

- [Agilent, 2000] *Agilent 16451B Dielectric Test Fixture, Operation and Service Manual, Manual Identification: Model Number 16451B; Data Printed Oct. 2000; Part Number 16451-90020*
- [Agrimont] <http://www.agrimont.de/bentonit.php>
- [Allen et al., 1998] C. C. Allen, K. M. Jager, R. V. Morris, D. J. Lindstrom, M. M. Lindstrom, J. P. Lockwood, 1998, *Martian Soil Simulant Available for Scientific, Educational Study*, EOS Trans. Am. Geophys. Union 79 405
- [Allen et al._1, 1998] C. C. Allen, R. V. Morris, K. M. Jager, D. C. Golden, D. J. Lindstrom, M. M. Lindstrom, J. P. Lockwood, 1998, *MARTIAN REGOLITH SIMULANT JSC MARS-1*, 29th Annual Lunar and Planetary Science Conference, March 16-20, 1998, Houston, TX, abstract no. 1690
- [Anderson; Tice; 1973] D. M. Anderson, A. R. Tice, 1973, *The unfrozen water and the apparent specific heat capacity of frozen soils*, North American Contribution, Permafrost: Second International Conference, National Academy of Sciences ISBN 0-309-02115-4
- [Auty; Cole, 1952] R. P. Auty, R. H. Cole, 1952, *Dielectric properties of ice and solid D₂O*, Journal Chem. Phys. , 20, S. 1309-1314
- [Ballou et al., 1978] E.V. Ballou, P. C. Wood, Th. Wydeven, M. E. Lehwalt, R. E. Mack, 1978, *Chemical interpretation of Viking 1 life detection experiment*, Nature, 271, 644-645, kommentiert in [Möhlmann, 2008]
- [Banin et al., 1992] A. Banin, B. C. Clark, H. Wanke, 1992, *Surface chemistry and mineralogy in Mars*, Univ. Az. Press, 594, kommentiert in [Allen et al._1, 1998]
- [Berliner, 1980] M. A. Berliner, 1980, *Feuchtemessung*, VEB Verlag Technik Berlin
- [Biemann et al., 1977] K. J. Biemann, J. Oro, P. Toulmin , L. E. Orgel, A. O. Nier, D. M. Anderson, D. Flory, A. V. Diaz, D. R. Rushneck, P. G. Simmonds.,1977, *Journal of Geophysical Research*, vol. 82, p. 4641-4658, kommentiert in [Allen et al._1, 1998]
- [Birchak et al., 1974] J. R. Birchak, C. G. Gardner, C. G. Hipp, J. E. und J. M. Victor, 1974, *High Dielectric Constant Microwave Probe for Sensing Soil Moisture*, Proceedings of the IEEE, 62, S. 93-98
- [Bittelli et al., 2004] M. Bittelli, M. Flury, K. Roth, 2004, *Use of dielectric spectroscopy to estimate ice content in frozen porous media*, WATER RESOURCES RESEARCH, VOL. 40, W04212, doi:10.1029/2003WR002343
- [Bjerrum, 1951] N. Bjerrum, 1951, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-Fys. Medd.* 27, 1
- [Bohl;Roth,1994] H. Bohl, K. Roth, 1994, *Evaluation of Dielectric Mixing Models to describe the $\Theta(\epsilon)$ -Relation*, Symposium on TDR in enviromental, infrastructure and minig applications, U.S. Bureau of Mines Special Publication, 19, S. 309-319
- [Brandelik;Hübner,1995a] A. Brandelik, C. Hübner, 1995a, *Ground Truth for Remotely Sensed Soil Moisture*, Proceedings of the 21th Annual Conference of the Remote Sensing Society, Southampton, September 11-14, S. 109-116
- [Campbell, 2002] B.A. Campbell , 2002, *Radar Remote Sensing of Planetary Surfaces*, Cambridge University Press
- [Chan et al. 1992] J. W. Cahn, J. G. Dash, H.-Y. Fu, 1992, *J. Cryst. Growth* 123, 101-108
- [Clark et al., 1977] B. C. Clark, , A. J. Castro, C. D. Rowe, A. K. Baird, H. J. Rose, P. Toulmin, R. P. Christian; W. C. Kelliher, K. Keil, G. R. Huss, 1977, *The Viking X ray fluorescence experiment - Analytical methods and early results*, Journal of Geophysical Research, vol. 82, p. 4577-4594, kommentiert in [Allen et al._1, 1998]
- [Chevrier; Mathe, 2006] V. Chvrier, P. E. Mathe, 2006, *Mineralogy and evolution of the surface of Mars: A review*, ScienceDirect, Planetary and Space Science, www.sciencedirect.com
- [Chipera et al., 1997] S. J. Chipera, J. W. Carey, D. L. Bish, 1997, *Controlled-humidity XRD analysis: Application to the study of smectite expansion/contraction*, In: Gilfrich, J., Noyan, I. C., Jenkind R., Huang, T. C., Snyder, R. L., Smith, D. K., Zaitz, M. A., Predecki, P. K. (Eds.), *Advances in X-Ray Analysis*, vol. 39. Plenum, New York, pp. 713 - 722
- [Dash et al., 2006] J. G. Dash, A.W. Rempel, J. S. Wettlaufer, 2006, *The physics of premelted ice and its geophysical consequences* REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 78, JULY–SEPTEMBER 2006, S. 695 - 741
- [Debye, 1929] P. Debye, 1929, *Polare Molekeln*, Leipzig (Hirzel)

- [Dirksen; Dasberg, 1993] C. Dirksen, S. Dasberg, 1993, *Improved Calibration of Time Domain Reflectometry Soil Water Content Measurements*, *Soil Science Society American Journal*, 57, S. 660-667
- [Dobson et al., 1985] M. C. Dobson, F. T. Ulaby, M. T. Hallikainen, M. El-Rayes, 1985, *Microwave Dielectric Behavior of Wet Soil-Part II: Dielectric Mixing Models*, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, Vol. GE-23, Nr. 1, S. 35-46
- [Dörfler, 2002] H. D. Dörfler, 2002, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag Berlin ISBN 3-540-42547-0
- [Fagerlund, 1973] Fagerlund, 1973, *Determination of pore-size distribution from freezing-point depression*, *Materiaux et constructions*, No. 31, S. 215-225, kommentiert in [Möhlmann, 2008]
- [Fanale et al. 1986] F.P. Fanale, J.R. Salvail, A.P. Zent, S.E. Postawko, 1986, *Global distribution and migration of subsurface ice on Mars*, *Icarus*, 67, S. 1-18, kommentiert in [Möhlmann et al., 2003]
- [Feldman et al., 2003] W.C. Feldman, T.H. Prettyman, S. Maurice, J.J. Plaut, D.L. Bish, D.T. Vaniman, M.T. Mellon, A.E. Metzger, S.W. Squyres, S. Karunatillake, W. V. Boynton, R.C. Elphic, H.O. Funsten, D.J. Lawrence, R.T. Toker, 2003, *The global distribution of near-surface hydrogen on Mars*, *JGR-planets*
- [Gerthsen, 2002] D. Meschede, 2002, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, 21 Auflage, SPIN 10995686
- [Grant, 1991] R. F. Grant, 1991, *Dynamic simulation of phase changes in snowpack and soils*, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, S. 1051 – 1062, kommentiert in [Seyfried; Murdock, 1996]
- [Grefte; Grosse, 1992] J. L. Grefte, C. Grosse, 1992, *Static Permittivity of Emulsions*, in Priou, A. (Hrsg.) *Dielectric Properties of Heterogeneous Materials*, Kapitel 2, *Progress in Electromagnetic Research* 6, MIT, Cambridge, Massachusetts, S. 41-100, kommentiert in [Hübner, 1999]
- [Grimm; Stillman, 2007] R. E. Grimm, D.E. Stillman, 2007, *ABUNDANCE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF INTERFACIAL WATER IN THE MARTIAN REGOLITH*, *Lunar and Planetary Science XXXVIII*
- [Hargraves et al., 1977] R. B. Hargraves, D. W. Collinson, R. E. Arvidson, C. R. Spitzer, 1977, *The Viking magnetic properties experiment - Primary mission results*, *Journal of Geophysical Research*, vol. 82, S. 4547-4558, kommentiert in [Allen et al. 1, 1998]
- [Hamaker, 1937] H. C. Hamaker, 1937, *The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles*, *Physica IV* (1937), Nr. 10, S. 1058-1072
- [Hardy, 1977] S. C. Hardy, 1977, *A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water*, *Philosophical Magazine*, Volume 35, Issue 2 February 1977, pages 471 - 484
- [Hartge; Horn, 1999] K. H. Hartge, R. Horn, 1999, *Einführung in die Bodenphysik*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 3. Auflage
- [Hasted, 1973] J.B. Hasted, 1973, *Aqueous Dielectrics*, Chapman and Hall London
- [Hauffe; Morrison, 1974] K. Hauffe, S. R. Morrison, 1974, *ADSORPTION Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, Walter de Gruyter & Co. 1974
- [Heimovaara et al., 1994] T. J. Heimovaara, W. Bouten, J. M. Verstraten, 1994, *Frequency Domain Analysis of Time Domain Reflectometry Waveforms 2. A Four-Component Complex Dielectric Mixing Model for Soils*, *Water Resources Research*, 30, 201-209
- [Hilhorst et al., 2001] M.A. Hilhorst, C. Dirksen, F.W.H. Kampers and R.A. Feddes, 2001, *Dielectric Relaxation of Bound Water versus Soil Matric Pressure*, *Soil Science Society of America Journal*, 65, S. 311-314
- [Hippel, 1988] A. von Hippel, 1988, *The Dielectric Relaxation Spectra of Water, Ice, and Aqueous Solutions, and their Interpretation*, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 23 No. 5
- [Helmy et al., 1988] A. K. Helmy, R. M. Santamaria, N. J. Garcia, 1988, *Dielectric behavior of montmorillonite discs*, *Colloids and Surfaces*, 34, S. 13-21
- [Hooper et al, 1993] P.R. Hooper et al., 1993, *Wash. State Univ. Geol. Dept. Rpt.*, kommentiert in [Allen et al. 1, 1998]
- [Hübner, 1999] C. Hübner, 1999, *Dissertation, Entwicklung hochfrequenter Messverfahren zur Boden und Schneefeuchtebestimmung*, Forschungszentrum Karlsruhe, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6329*

- [Hviid et al., 1997] S. F. Hviid, M. B. Madsen, H. P. Gunnlaugsson, W. Goetz, J. M. Knudsen, R. B. Hargraves, P. Smith, D. Britt, A. R. Dinesen, C. T. Mogensen, M. Olsen, C. T. Pedersen, L. Vistisen, 1997, *Magnetic Properties Experiments on the Mars Pathfinder Lander: Preliminary Results*, *Science*, Vol. 278. no. 5344, S. 1768 – 1770, DOI: 10.1126/science.278.5344.1768, kommentiert in [Allen et al. 1, 1998]
- [Hydro] www.hydroskript.de
- [Ishizaki et al., 1996] T. Ishizaki, M. Maruyama, Y. Furukawa, J.G. Dash, 1996, *Premelting of ice in porous silica glass*, *Journal of Crystal Growth* 163, S. 455-460
- [Ishida et al., 2000] T. Ishida, T. Makino, C. Wang, 2000, *DIELECTRIC-RELAXATION SPECTROSCOPY OF KAOLINITE, MONTMORILLONITE, ALLOPHANE, AND IMOGOLITE UNDER MOIST CONDITIONS*, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 48, No. 1, 75–84, 2000
- [Israelachvili, 1998] J. Israelachvili, 1998, *Intermolecular & Surface Forces*, 2. Aufl. London: Academic Press, kommentiert in [Weigl, 2004]
- [Jakosky; Farmer, 1982] B. M. Jakosky, C. B. Farmer, 1982, *The seasonal and global behavior of water vapor in the Mars atmosphere: complete global results of the Viking atmospheric water vapor detector experiment*, *J. Geophys. Res.* 87 (B4) 2999-3019
- [Jänchen, 2007] J. Jänchen, 2007, private Mitteilung, kommentiert in [Möhlmann, 2008]
- [Jänchen et al., 2007] J. Jänchen, R. V. Morris, D.L. Bish, U. Hellwig, 2007, *COMPARISON OF THE H₂O AND CO₂ ADSORPTION PROPERTIES OF PHYLLOSILICATE-FREE PALAGONITIC DUST AND SMECTITES UNDER MARTIAN ENVIRONMENTAL CONDITIONS*, *ESA, European Mars Science and Exploration Conference: Mars Express & ExoMars*, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 12 - 16 November, 2007
- [Jänchen, 2008] J. Jänchen, 2008, private Mitteilung, Adresse: TFH Wildau, Bahnhofstraße, 15745 Wildau, Deutschland, j.e.jaenchen@t-online.de
- [Jänchen et al., 2008] J. Jänchen, R. V. Morris, D.L. Bish, M. Janssen, U. Hellwig, 2008, *The H₂O and CO₂ adsorption properties of phyllosilicate-free palagonitic dust and smectites under martian environmental conditions*, eingereicht bei Icarus
- [Jung et al., 2007] C. Jung, D. Möhlmann, C. Sattler, R. Staudt, M. Weeks, 2007, *Photo-Catalytic Redox-Processes and Adsorption Water on Mars*, *ROME: Response of Organisms to the Martian Environment*, *ESA Communications*, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, pp 161 - 169, ISBN: 92-9092-393-8
- [Kaatze, 1989] U. Kaatze, 1989, *Complex Permittivity of Water as a Function of Frequency and Temperature*, *Journal of Chemical Engineering Data*, 34, S. 371-374
- [Kanoun et al., 2004] O. Kanoun, A. Tetyuev, H. R. Tränkler, 2004, *Bodenfeuchtemessung mittels Impedanzspektroskopie*, *Technisches Messen*, 71, Oldenbourg Verlag
- [Kemper; Rollins, 1966] W. D. Kemper, J. B. Rollins, 1966, *Proc. Soil Sci. Soc. America* 39, 529-534
- [Kereszturi et al., 2008] Kereszturi, A., D. Möhlmann, Sz. Berczi, T. Ganti, A. Horvath, A. Kuti, T. Pocs, A. Sik, E. Szathmary, 2008, *Analysis of possible interfacial water driven seepages on Mars*, *XXXIX Lunar and Planetary Science Conference*, 1555
- [Kerr, 2006] R. A. Kerr, 2006, *Mars Orbiter's Swan Song: The Red Planet Is A-Changin'*, *Science*, 8.12.2006 Vol 314
- [Klein, 1978] A. Klein, 1978, *Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften feuchter Steinkohle im Hinblick auf die Anwendbarkeit des Mikrowellenfeuchtermessverfahrens zur Wassergehaltsbestimmung*, *RWTI-I Aachen. Fakultät für Bergbau u. Hüttenkunde, Diss.*, kommentiert in [Kupfer, 1997] S. 28
- [Klein; Swift, 1977] L. A. Klein, C. T. Swift, 1977, *An Improved Model for the Dielectric Constant of Sea Water at Microwave Frequencies*, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, AP 25, S. 104-111, kommentiert in [Ulaby et al., 1986]
- [Klopfer, 1974] H. Klopfer, 1974, *Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen*, *Bauverlag GmbH*
- [Konrad; Duquennoi, 1993] M. Konrad, C. Duquennoi, 1993, *A model for water transport and ice lensing in frozen soils*, *Soil Water Resour. Res.* 29, Seite 3109-3124, kommentiert in [Seyfried; Murdock, 1996]
- [Kraus, 1984] J. D. Kraus, 1984, *Electromagnetics.- 3rd ed.*, 775 S., New York (McGraw-Hill), kommentiert in [Stacheder, 1996] S. 27
- [Krupp, 1967] H. Krupp, 1967, *Particle Adhesion: Theory and Experiment*, *Advances in Colloid and Interface Science* 1, Nr. 2, S. 111-239, kommentiert in [Weigl, 2004]
- [Kupfer, 1997] K. Kupfer, 1997, *Materialfeuchtemessung*, *Expert Verlag*

- [Ledieu et al., 1986] J. Ledieu, P. de Ridder, P. de Clerck, S. Dautrebande, 1986, *A method of measuring soil moisture by TDR*, *J. Hydrol.*, 88, S. 319-328, kommentiert in [Stacheder, 1996]
- [lsbu] <http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html>
- [lsbu_m] <http://www.lsbu.ac.uk/water/microwave.html>
- [Ludwig; Paschek, 2005] R. Ludwig, D. Paschek, 2005, *Anomalien und Rätsel Wasser*, *Chem. Unserer Zeit* 39, 164 – 175, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [Malicki et al., 1994] M. A. Malicki, R. Plagge, C. H. Roth, 1994, *Influence of matrix on TDR soil moisture readings and its elimination*, *Symp. On TDR in environmental, infrastructure, and mining applications, 07-09.09.1994*, Evanston, Ill., U. S. Bureau of Mines Spec. Publ. SP 19-94, 105 – 114, kommentiert in [Stacheder, 1996]
- [Malmberg; Maryott, 1956] C. G. Malmberg, A. A. Maryott, 1956, *Dielectric Constant of Water from 0°C to 100°C*, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 56, S.18
- [Militzer; Weber, 1985] H. Militzer; F. Weber, 1985, *Angewandte Geophysik*, Springer Verlag Wien / Akademie-Verlag Berlin
- [Miltenburg; Eerden,1993] J.C. van Miltenburg, J.P. van der Eerden, 1993, *Very large melting point depression of water in silica*, *J. Cryst. Growth*, 128, S. 1143-1149, kommentiert in [Ishizaki et al., 1996]
- [Möhlmann, 2004] D. Möhlmann, 2004, *Water in the upper martian surface at mid- and low-latitudes: presence, state, and consequences*, *Icarus*, Elsevier, Band 168 Nr. 2, S. 318 - 323
- [Möhlmann et al., 2003] D. Möhlmann, G. Horneck, J. van Gasselt, D. Reiss, E. Hauber, R. Jaumann, L. Richter, R. Wäsch, T. Tokano, 2000-2003, *interner Abschlussbericht zum DLR-Projekt „Leben im Permafrost“*
- [Möhlmann et al., 2004] D. Möhlmann, 2004, *Water in the upper martian surface at mid- and low-latitudes: presence, state, and consequences*, *Icarus*, 168, S. 318-323
- [Möhlmann, 2006] D. Möhlmann, *Wasser – die Geheimnisse einer ganz besonderen Flüssigkeit*, Projekte-Verlag, 188
- [Möhlmann, 2008] D. Möhlmann, 2008, *Liquid interfacial water in the shallow subsurface of Mars*, eingereicht bei Planet Space Sci.
- [Möhlmann_1, 2008] D. Möhlmann, 2008, *The influence of van der Waals forces on the state of water in the shallow subsurface of Mars*, *Icarus*, 195, S. 131–139
- [Moore et al., 1987] H. J. Moore et al., 1987, *USGS Prof. Paper 1389*, kommentiert in [Allen et al._1, 1998]
- [NSSDC] NSSDC (The National Space Science Data Center) http://www-mars.lmd.jussieu.fr/live_access/doc_htmls/map/marsfact/marsfact.html
- [Olhoeft et al.,1975] G.R. Olhoeft, D. W. Strangway, G.W. Pearce, 1975, *Effects of water on electrical properties of lunar fines*, *Proc. Lunar Sci. Conf. 6th*, S. 3333-3342
- [Olhoeft, 1981] G. R. Olhoeft, In: Y.S. Touloukian and C.Y. Ho, Editors, 1981, *Physical Properties of Rocks and Minerals*, McGraw-Hill/CINDAS Data Series on Material Properties vol. II-2, McGraw-Hill, New York, S. 257-297
- [Oliphant, 1985] J. L. Oliphant, 1985, *A model for dielectric constants of frozen soils, I freezing and thawing of soil-water systems*. D. Anderson and P. J. Williams, *Technical Council on Cold Regions Engineering Monograph*. Hanover, NH, S. 46-57
- [Onsager;Runnels, 1969] L. Onsager, L. Runnels, 1969, *Diffusion and Relaxation Phenomena in Ice*, *Journal of Chem. Phys.*, Vol. 30, Nr. 3, S. 1089-1103
- [Palmer, 1952] L. S. Palmer, 1952, *On the dielectric constant of the water in wet clay*, *Proc. Phys. Soc.* S. 65
- [Piguet et al., 2005] C. Piguet, N. Ouali, S. Koeller, 2005, *Modul: Nicht kovalente Bindungen*, Universität in Genf--Institut für anorganische, analytische und angewendete Chemie, <http://chimge.unil.ch/De/inter/III01.htm>
- [Pollack et al., 1995] J. B. Pollack, M. E. Ockert-Bell, M. K. Shepard, 1995, *Viking Lander image analysis of Martian atmospheric dust*, *Journal of Geophysical Research (ISSN 0148-0227)*, Vol. 100, no. E3, p. 5235-5250, kommentiert in [Allen et al._1, 1998]
- [Poulet et al., 2005] F. Poulet, J.-P. Bibring, J. F. Mustard, A. Gendrin, N. Mangold, Y. Langevin, R. E. Arvidson, B. Gondet, C. Gomez & the Omega Team, 2005, *Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate*, *nature*, Vol 438|1| doi:10.1038/nature 04274
- [Ralicks] <http://www.ralicks.de/deutsch/werkstoff.htm>
- [Reiff] http://www.reiff-tp.de/pdf/K10_52.pdf

- [Rieder et al., 1997] R. Rieder, T. Economou, H. Wänke, A. Turkevich, J. Crisp, J. Brückner, G. Dreibus, H. Y. McSween Jr., 1997, *The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results from the X-ray Mode*, Science, Vol. 278. no. 5344, S. 1771 – 1774 DOI: 10.1126/science.278.5344.1771, kommentiert in [Allen et al. _1, 1998]
- [Rivkina et al., 2000] E. M. Rivkina, E. I. Friedmann, C. P. McKay, D. A. Gilichinsky, 2000, *Metabolic Activity of Permafrost Bacteria below the Freezing Point*, APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, Vol. 66, No. 8, S. 3230–3233
- [Robinson, 2004] D. A. Robinson, 2004, *Measurement of the Solid Dielectric Permittivity of Clay Minerals and Granular Samples Using a Time Domain Reflectometry Immersion Method*, Vadose Zone Journal, 3, S. 705–713
- [Römpf-Online] <http://www.roempp.com/prod/index1.html>
- [Rost, 1978] A. Rost, 1978, *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*, Akademie-Verlag Berlin
- [Roth et al., 1990] K. Roth, R. Schulin, H. Flüßler, W. Attinger, 1990, *Calibration of Time Domain Reflectometry for Water Content Measurement Using a Composite Dielectric Approach*, Water Resources Research, 29, S. 2267-2273
- [Ryan; Sharman, 1981] J. A. Ryan, R. D. Sharman, 1981, *H₂O Frost Point detection on Mars?*, J. Geophys. Res., 86, No. C1, S. 503-511
- [Scheffer; Schachtschabel, 1989] F. Scheffer, P. Schachtschabel, 1989, *Lehrbuch der Bodenkunde*, 12. Auflage Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1989
- [Schmitz, 2006] Vorlesung „Physik der Weichen Materie und Polymere“, SS2006 Guido Schmitz <http://de.search.yahoo.com/search?p=Vorlesung+%E2%80%9EPhysik+der+Weichen+Materie+und+Polymere%E2%80%9C&fr=yfp-t-501&ei=UTF-8&rd=r1>
- [Shorthill et al., 1976] R. W. Shorthill, H. J. Moore, R. F. Scott, R. E. Hutton, S. Liebes, C. R. Spitzer, 1976, *The "Soil" of Mars (Viking 1)*, Science, Vol. 194. no. 4260, pp. 91 – 97, DOI: 10.1126/science.194.4260.91, kommentiert in [Allen et al. _1, 1998]
- [Smith, 2004] M. D. Smith, 2004, *Interannual variability in TES atmospheric observations of Mars during 1999–2003*, Icarus 167 (2004), S. 148–165
- [Sneck; Oinonen, 1970] T. Sneck, H. Oinonen, 1970, *Measurements of pore size distribution of porous materials*, Julkaisu State Inst. Techn. Res., Helsinki, Finland
- [Sonntag, 1994] D. Sonntag, 1994, *Advancements in the field of hygrometry*, Meteorol. Zeitschrift N.F.3 (1994), April, S. 51–66
- [Spaans; Baker, 1996] E. J. A. Spaans, J. M. Baker, 1996, *The soil freezing characteristic: Its measurement and similarity to the soil moisture characteristic*, Soil Sci. Soc. Am. J. 60, S. 13-19
- [Spacek et al., 1995] W. Spacek, R. Bauer, G. Heisler, 1995, *Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment–comparison between photodegradation with TO2 and the photo-Fenton reaction*, Chemosphere, Vol. 30, S. 477-484
- [Stach; Jänchen, 2003] H. G. Stach, J.E. Jänchen, 2003, *Studie für das DLR, „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Wasseradsorption an marsähnlichen Materialien“*, Berlin, September
- [Stacheder, 1996] M. Stacheder, 1996, *Die Time Domain Reflectometry in der Geotechnik*, Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Universität Karlsruhe
- [Stogryn, 1971] A. Stogryn, 1971, *Equations for Calculating the Dielectric Constant of Saline Water*, IEEE Trans. Microwave Theory Techn., MIT-19, S. 733-736, Kommentiert in [Ulaby et al., 1986]
- [Seyfried, 1991] M. S. Seyfried, 1991, *Estimation of the effect of soil-water content on frozen soil permeability*, Agron. Abstr. Seite 231
- [Seyfried; Murdock, 1996] M. S. Seyfried., M. D. Murdock, 1996, *CALIBRATION OF TIME DOMAIN REFLECTOMETRY FOR MEASUREMENT OF LIQUID WATER IN FROZEN SOILS*, Soil Science Vol. 161 No.2, S.87-98
- [Tice et al, 1982] A. R. Tice, J. L. Oliphant, Y. Nakano, T. F. Jenkins, 1982, *The relationship between the ice and unfrozen water phases in frozen soils as determined by pulsed nuclear magnetic resonance and physical desorption data*, CRREL Report 82-15
- [Thomson, 1871] W. Thomson, 1871, *Philos. Mag.* 42, 448., kommentiert in [Dash et al., 2006]
- [Topp et al.; 1980] G. C. Topp, J. L. Davis, A. P. Annan, 1980, *Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines*, Water Resour. Res. 16, S. 574-582
- [Ulaby et al., 1986] F. T. Ulaby, R. K. Moore, A. K. Fung, 1986, *Microwave Remote Sensing - Active and Passive, Band III*, Norwood: Artech House

- [Visser, 1972] J. Visser, 1972, *On Hamaker Constants: A Comparison between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants*, In: J. Overbeek, W. Prins, A. C. Zettelmayer, (Hrsg.): *Advances in Colloid and Interface Science*. Amsterdam: Elsevier, 1972, kommentiert in [Weigl, 2004]
- [Watanabe; Mizoguchi, 2002] K. Watanabe, M. Mizoguchi, 2002, *Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution*, *Cold Regions Science and Technology*, 34, S. 103–110
- [Weigl, 2004] B. Weigl, 2004, *Dissertation, Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen*, TU München
- [Wernecke, 2003] R. Wernecke, 2003, *Industrielle Feuchtemessung - Grundlagen, Messmethoden, technische Anwendungen*, Weinheim : Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, ISBN 3-527-30285-9
- [Wettlaufer; Worster, 1995] J. S. Wettlaufer, M. G. Worster, 1995, *Dynamics of premelted films: Frost heave in a capillary*, *Physical Review E Volume 51, Number 5*
- [Wheeler, 1955] A. Wheeler, 1955, *Catalysis 2: Fundamental Principles*, Reinhold Publ. Corp., New York, kommentiert in [Möhlmann, 2008]
- [Wilen et al., 1995] L.A. Wilen, J.S. Wettlaufer, M. Elbaum, M. Schick, 1995, *Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice*, *Phys. Rev. B*, 52 No. 16, 12 426 – 12 433
- [webgeo] www.webgeo.de
- [Wood; Batino, 1990] S.E Wood, R. Battino, 1990, *Thermodynamics of Chemical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, kommentiert in [Möhlmann, 2008]
- [Wissenschaft-online] <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/geo>
- [Wu, 1982] S. Wu, 1982, *Polymer Interface and Adhesion*, New York: Dekker, kommentiert in [Weigl, 2004]
- [Zegelin et al., 1989] S. J. Zegelin, I. White, D. R. Jenkins, 1989, *Improved field probes for soil water content and electrical conductivity measurements using TDR*, *Water resour. Res.*, 25 (11), S. 2367-2376, kommentiert in [Stacheder, 1996]
- [Yoshikawa; Overduin, 2005] K. Yoshikawa, P. P. Overduin, 2005, *Comparing unfrozen water content measurements of frozen soil using recently developed commercial sensors*, *Cold Regions Science and Technology* 42, S. 250–256

Anhang

A.1 Feuchtemesslabor, verwendete Software, Sensoren und Geräte

Feuchtemesslabor:

In dem am DLR bestehenden Feuchtemesslabor, [Abb. A.1-1] in dem alle Messungen durchgeführt wurden, kann die Marsatmosphäre hinsichtlich Druck, Temperatur, Feuchte und Gaszusammensetzung simuliert werden [Tab. A.1-1].

einstellbare Feuchte	20 °C t_d bis -70 °C t_f bei 101325 Pa -42 °C t_f bis -100 °C t_f bei 600 Pa (Marsatmosphärendruck)
Druck	200 Pa bis 101325 Pa
Temperatur	-75 °C bis 40 °C
Windgeschwindigkeit	1 m/s bis 20 m/s
Gaszusammensetzung	3 Gase mischbar (CO ₂ , N ₂ , Ar)

Tabelle A.1-1: im Feuchtemesslabor einstellbare Größen zur Simulation der Marsatmosphäre

Dadurch lassen sich die atmosphärischen Bedingungen herstellen, die in mittleren bis niederen Breiten des Mars vorherrschen. Als Referenzsensoren für die Feuchte dienen 3 Easidew-Taupunkt-Transmitter [Abs. A.1] sowie ein Taupunktspiegel.

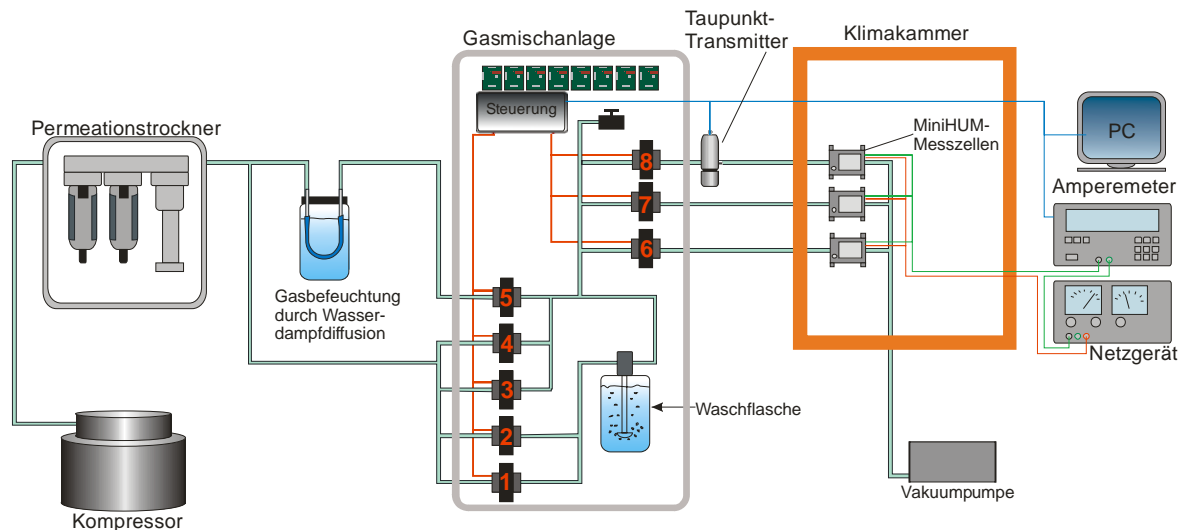


Abbildung A.1-1: Aufbau Feuchtemesslabor

Für viele Experimente, welche die Feuchtesensorik (MiniHUM) oder Experimente zum Adsorptionsverhalten von Böden betreffen, ist es gegebenenfalls nicht notwendig, mit Marsatmosphäre zu arbeiten. Verwendet wird häufig trockene Luft, die über einen Kompressor bereitgestellt wird. Die Druckluft wird im Permeationstrockner auf -70 °C t_f getrocknet. Der resultierende Gasstrom wird nach dem Trockner aufgeteilt in einen Gasstrom mit trockener Luft und in einen, der durch Wasserdampfdiffusion befeuchtet wird. Dazu wird der trockene Teilstrom durch einen Kunststoffschlauch geleitet, der sich in einem Wasserbad befindet. Der durch die Wand des Kunststoffschlauches diffundierende Wasserdampf befeuchtet den Gasstrom.

Dadurch wird erreicht, dass sich auch sehr geringe Feuchten im Bereich $-45\text{ °C } t_f$ bis $-70\text{ °C } t_f$ einstellen lassen. An den Eingängen 1-5 und den Ausgängen 6-8 befinden sich Massenflussregler.

Der trockene Gasstrom wird an den Eingängen 1, 2, 3, 4 aufgeteilt. Wobei 1 und 2 durch eine Waschflasche geleitet werden können, die das durchströmende Gas mit Wasserdampf sättigt. Dadurch lassen sich auch höhere Feuchten einstellen im Bereich $15\text{ °C } t_d^{19}$ bis $-45\text{ °C } t_f$. An den Eingängen befinden sich Massenflussregler, um definierte Mengen befeuchteten und trockenen Gases zu mischen. Der resultierende befeuchtete Gasstrom kann an den Ausgängen 6, 7, 8 abgegriffen und zur Experimentanordnung z. B. zu den MiniHUM-Zellen in *Abbildung A.1-1* geführt werden oder zum Kondensator-Messsystem [*Abb. 5.2.3-1*]. Weiter ist es möglich den Gasstrom durch eine Membran-Vakuumpumpe abzusaugen, womit in der Experimentanordnung der gewünschte Unterdruck erzeugt werden kann. Zur Erfassung der interessierenden Messwerte stehen entsprechende Messgeräte zur Verfügung wie Keithley-Amperemeter, METEX-Multimeter, Differenzdruck-Messgerät, LCR-Messbrücken, Easidew-Taupunkt-Transmitter, Taupunktspiegel und PC die, sofern für diese Arbeit notwendig, nachfolgend aufgelistet sind.

Der in *Abbildung A.1-1* dargestellte Aufbau des Messlabors ist von den Gaswegen und der Experimentanordnung (MiniHUM-Messzellen) her gesehen nur eine Momentaufnahme, da sich die Anforderungen, die das jeweilige Experiment stellt, natürlich auf den Experimentaufbau an sich und durchaus auf die Gaswege auswirken können. Bei Bedarf können z. B. Gasflaschen mit den entsprechenden Gasen an die Eingänge 1, 2, 3, 4, 5 statt trockener Luft angeschlossen werden.

Software:

LabView 8.1	Datenerfassung und Auswertung
Excel 2003	Datenauswertung und Diagrammdarstellung
Corel Draw 11	Skizzen
AutoCAD 2004	3D-Zeichnung

Sensoren:

Easidew Taupunkt Transmitter

<i>Firma:</i>	Michell Instruments (UK)
<i>Messprinzip:</i>	Kapazitiv
<i>Messbereich:</i>	-100 °C bis $+20\text{ °C}$ Taupunkt
<i>Genauigkeit:</i>	$\pm 2\text{ °C}$ Taupunkt
<i>Rückführbarkeit:</i>	-75 °C bis $+20\text{ °C}$ Taupunkt, direkt rückführbar auf NPL
<i>Durchflussrate:</i>	1 NI/min bis 5 NI/min

Bronkhorst El-Flow F-111C

<i>Firma:</i>	Bronkhorst AG (Schweiz)
<i>Messprinzip:</i>	Thermische Massenflussmessung
<i>Messbereich:</i>	0 NI/h bis 60 NI/h
<i>Genauigkeit:</i>	$\pm 0,8\%$ vom Messwert zzgl. $\pm 0,2\%$ vom Endwert
<i>Reproduzierbarkeit:</i>	$< 0,1\%$ vom Endwert
<i>Wiederholgenauigkeit:</i>	$< 0,2\%$ vom Messwert

¹⁹ Mit t_d ist der Taupunkt bezeichnet, auf den in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, der aber für Temperaturen über 0 °C den Frostpunkt ersetzt [*Abs. 2.6.1.3*].

PT-100 Temperatursensor

Firma: Correge
Messbereich: -200 °C bis +600 °C
Genauigkeit: Klasse 1/10 , RO=100,00±0,01 Ω, R100=138,50±0,03 Ω
 4-Leiter Sonde

Messgeräte:**LCR – Messbrücke PSM 1700 PsimetriQ**

Firma: Newtons4th Ltd (UK)
Funktion: L, C, R (ac), Q, tan delta, Impedanz, Phase – Serie oder Parallel
Messbereich: Frequenz 10 µHz – 1,1 MHz
 Induktivität 100 nH – 10 kH
 Widerstand 10 mΩ - 100 MΩ
 Kapazität 10 pF – 1000 µF
Basisgenauigkeit: 0,2 % < 1kHz
 0.5 % + 0.005 % / kHz < 1 MHz
Messwiderstand: Auswahl des Messwiderstandes durch Zusatzbauteil Active Head
 Interne Widerstände: Low N/A 5 Ω, Normal 100Ω 50 Ω, High 10 kΩ
 5 kΩ Very High 1 MΩ

TDR-Gerät LOM LP/ms System (Messgerät und 8 TDR-2-Stabsonden)

Firma: EasyTest (Polen)
Funktion: Temperatur, DK, Leitfähigkeit
Messbereich: Temperatur -20 °C + 60 °C
 DK 2 bis 90
 Leitfähigkeit 0 bis 1 mS
Genauigkeit: Temperatur ± 0,5 °C
 DK ± 1 für DK 2 - 6, ± 2 für DK > 6
 Leitfähigkeit ± 0,5 % des angezeigten Wertes

Temperaturmessgerät (10 Kanäle)

Firma: Dr. Wernecke & Partner (BRD)
Funktion: Temperaturmessung
Messbereich: + 30 °C bis -70 °C
Auflösung: ± 0,02 °C

Metex Digital-Multimeter MXD-4660A:

Firma: METEX CORPORATION (Korea)
Funktion: U, I, R
Messbereich: I (dc) 2 mA, 20 mA, 200 mA, 20 A
Genauigkeit: 100 nA bei 2 mA, 10 µA bei 200 mA, 1 mA bei 20 A

Klimakammer KWP 240

Firma: Weiss GmbH
Funktion: Temperaturregelung
Technische Daten: Temperaturbereich -70 °C bis +130 °C +/- 0,5 °C
 Abkühlung: ca 1,5 °C/min
 Aufheizen: ca 1,8 °C
 Innenmaße: HBT 80 x 50 x 60 cm

A.2 Physisorption und Chemisorption

Physisorption (Adsorbatwasser)

Bei der Physisorption [Hauffe; Morrison, 1974] erfolgt die Bindung durch intermolekulare Wechselwirkungen, wie van der Waals-Kräfte, die vollständig reversibel sind. Eine Bedeckung von Festkörperoberflächen unter Normalbedingungen erfolgt in kurzer Zeit, da nur eine geringe Aktivierungsenergie [Abb. 3.2.1-1] notwendig ist. Dabei können sich mehrere molekulare Schichten ausbilden. Die Bindungsenergie der Physisorption liegt unter $41,9 \text{ KJ/mol}$ [Römpp-Online].

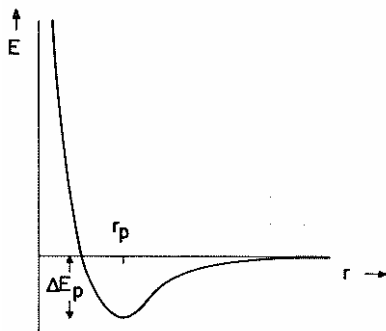


Abbildung A.2-1: Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Energie E des Systems beim Nähern eines Teilchens des Adsorbens. ΔE_p = Energie der Physisorption und r_p = Abstand des Teilchens [Hauffe; Morrison, 1974]

Chemisorption

Erfolgt eine kovalente Bindung des adsorbierten Moleküls, handelt es sich um Chemisorption. Sie ist im Gegensatz zur Physisorption nicht immer reversibel und erfordert eine hohe Aktivierungsenergie [Abb. A.2-2]. Die Chemisorption ist auf die erste monomolekulare Schicht begrenzt. Die Bindungsenergie der Chemisorption liegt über $41,9 \text{ KJ/mol}$ [Römpp-Online].

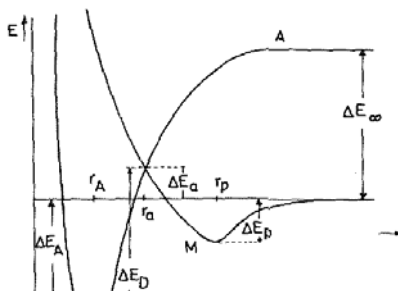


Abbildung A.2-2: Schematische Darstellung der Physisorption (Kurve M mit ΔE_p) und der Chemisorption (Kurve A mit $\Delta E_A = \Delta E_C$) des Moleküls nach der Dissoziation. ΔE_a = Aktivierungsenergie, ΔE_D = Desorptionsenergie, ΔE_∞ = Dissoziationsenergie und r_p , r_a und r_A die zugehörigen Abstände [Hauffe; Morrison, 1974]

A.3 Intermolekulare Wechselwirkungen des Wassers bei Adsorptionsvorgängen im Boden

Die Wasseradsorption an Festkörpern im Boden erfolgt durch drei relevante elektrostatische Wechselwirkungen:

- van der Waals-Kräfte,
- Wasserstoffbrückenbindungen und
- Ion-Dipol-Wechselwirkung.

Bei den van der Waals-Kräften handelt es sich um zwischenmolekulare Kräfte deren Energie mit der 6. Potenz des Abstandes abnimmt. Das trifft für die Keesom, Debye- und London-Wechselwirkungen zu, die zusammenfassend als van der Waals-Kräfte bezeichnet werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen stellen eine spezielle Bindungssituation dar und wirken zum Teil sehr kurzzeitig zwischen den Wassermolekülen. Bei der Ion-Dipol-Wechselwirkung bilden sich Hüllen aus Wassermolekülen um Ionen (Hydratation), die sich im Boden befinden z. B. Salzionen.

Van der Waals- Kräfte

Keesom *Dipol-Dipol (Dipolwechselwirkung)*

In einer Flüssigkeit, die aus polaren Molekülen besteht (z. B. Wasser) stellt die Wechselwirkungsenergie eine Funktion der relativen Orientierung der Moleküle dar, wobei die durchschnittliche Wechselwirkung zwischen polaren Molekülen einer realen Flüssigkeit nicht Null ist. Die Wechselwirkungsenergie beträgt typischerweise 2 kJ/mol bis 40 kJ/mol [Piguet et al., 2005].

Debye *Dipol-unpolares Molekül (Induktionswechselwirkung)*

Der induzierte Dipol wechselwirkt mit dem permanenten Dipol und sie ziehen sich an. Die Wechselwirkungsenergie ist in der Form identisch mit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, jedoch schwächer und wirkt nur auf kurze Distanz. Die Wechselwirkungsenergie beträgt typischerweise 1 kJ/mol bis 10 kJ/mol [Piguet et al., 2005].

London *unpolares Molekül-unpolares Molekül (Dispersionswechselwirkung)*

Durch spontane Fluktuation der Elektronendichte wird in einem Molekül ein Dipolmoment erzeugt, welches in einem benachbarten Molekül ebenfalls ein Dipolmoment induziert. Zwischen beiden Dipolmomenten herrscht eine anziehende Kraft, wobei ihre gegenseitige Ausrichtung erhalten bleibt, auch wenn sich das momentane Dipolmoment des ersten Moleküls ständig ändert. London-Kräfte wirken immer anziehend und zwischen allen Molekülen [Römpp-Online]. Die Wechselwirkungsenergie beträgt typischerweise 2 kJ/mol bis 50 kJ/mol [Piguet et al., 2005].

Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung [Abb. A.3-1] ist ein Typ Dipol-Dipol-Bindung und eine wichtige Form von intermolekularer Wechselwirkung, die im Wasser zwischen einem Wasserstoffmolekül und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms eines zweiten Wassermoleküls ausbildet. Wasserstoffbrücken entstehen, wenn sich z. B. zwei Wassermoleküle ein Wasserstoffatom teilen. Da das Wasserstoffatom kovalent an das elektronegative Sauerstoffatom gebunden ist, besitzt es eine positive Partialladung. Die Brücke wird zum Sauerstoffatom mit negativer Partialladung gebildet.

Die Verkettung der Moleküle in der gasförmigen und flüssigen Phase erfolgt nur für Picosekunden und verändert sich ständig. Dadurch wird das mobile flüssige Verhalten ermöglicht. Dauer und Anzahl der verketteten Moleküle werden primär von der Temperatur bestimmt. Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung liegt im Bereich 12 kJ/mol [Ludwig; Paschek, 2005].

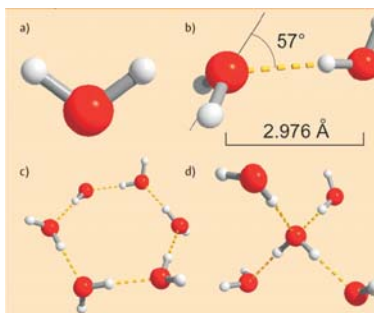


Abbildung A.3-1: Die Struktur a) eines einzelnen Wassermoleküls und b) eines über eine Wasserstoffbrücke verbundenen Dimers. c) Ringförmiger Wassercluster und d) tetraedrische Struktur eines von vier Nachbarn umgebenen Zentralmoleküls [Ludwig; Paschek, 2005]

Ion-Dipol Wechselwirkung (Hydratation)

Unter chemischer Hydratation wird die direkte Anlagerung von Wassermolekülen an ein Ion verstanden, wobei sich eine aus unbeweglichen Wassermolekülen bestehende erste Hydratationssphäre bildet. Dazu ordnen sich die Dipole im Coulombfeld des Ions gemäß der Wechselwirkung zwischen Punktladung und Dipol an [Abb. A.3-2]. Durch physikalische Hydratation (Wasserstoff-Brückenbindungen) werden weitere Sphären aus Wassermolekülen fixiert, die mit dem Ion nicht starr verbunden sind, jedoch ebenfalls mit diesem wandern. Die bei der Hydratation auftretenden Bindungsenergien können 15 kJ/mol bis 200 kJ/mol betragen [Piguet et al., 2005].

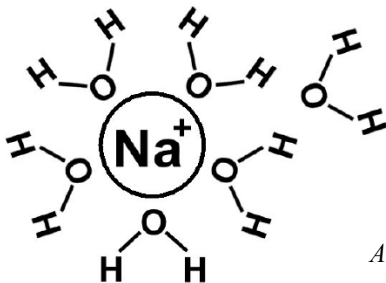


Abbildung A.3-2: Hydrathülle um Na^+ -Ion [Schmitz, 2006]

A.4 Kapillarwasser

Poröse Körper wie Böden bestehen aus Poren und Kapillaren unterschiedlichen Durchmessers. Nach der Theorie der Kapillarkondensation füllen sich Poren kleineren Durchmessers (Mikroporen²⁰ $r_p < 1nm$ und Mesoporen $1nm < r_p < 25nm$) eher und bei geringeren relativen Feuchten als größere Poren (Makroporen $r_p > 25nm$) [Klopfer, 1974], [Dörfler, 2002]. In Mesoporen ist die Kapillarkondensation die dominante Erscheinung. Sie basiert auf dem Umstand, dass in einer gut benetzbaren engen Kapillare oder Pore Wasser gegen die Erdanziehung an den Seitenwänden gebunden wird [Abb. A.4-1].

Die Steighöhe des Wassers in einer gut benetzten Kapillare mit einem Randwinkel von 90° ermittelt sich wie folgt [Gerthsen, 2002]:

$$h = \frac{2 \cdot \gamma_{ww}}{r_p \cdot \rho_w \cdot g} \quad \text{Gl. A.4-1}$$

h	Steighöhe in einer Kapillare [m]
r_p	Radius der Kapillare [m]
g	Erdbeschleunigung [9,81 m/s ²]
γ_{ww}	freie Grenzflächenenergie des flüssigen Wassers zum Wasserdampf [J/m ²]
ρ_w	Dichte des Wassers [kg/m ³]

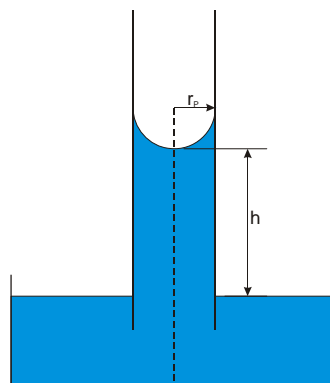


Abbildung A.4-1: Steighöhe des Wassers in einem engen Rohr

Beim Füllen der Pore bildet sich dadurch eine konkave Oberfläche des Kapillarwassers aus. Die Wassermoleküle sind stärker gebunden als es bei einer freien Wasserfläche der Fall wäre. Daraus resultiert ein geringerer Wasserdampfpartialdruck über dem Porenwasser. Dieser muss aber mit dem Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Atmosphäre im Gleichgewicht stehen. Das wird dadurch erreicht, dass in der Kapillare der Wasserpegel durch Wasseradsorption bis zu einer Höhe ansteigt, in der Gleichgewicht mit dem Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Atmosphäre in dieser Höhe besteht. Der höhenabhängige Wasserdampfpartialdruck ergibt sich aus der barometrischen Höhenformel [Gerthsen, 2002]:

$$e_w(h) = e_{sw} \cdot e^{-\frac{g \cdot M_w \cdot h}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. A.4-2}$$

Der Zusammenhang zwischen Porendurchmesser und relativer Luftfeuchte wird durch Verbindung der Gleichungen A.4-1 und A.4-2 hergestellt:

$$U = 100 \cdot \frac{e_w(h)}{e_{sw}} = e^{-\frac{V_{mW} \cdot 2 \cdot \gamma_{ww}}{r_p \cdot R \cdot T}} \quad \text{Gl. A.4-3}$$

V_{mW}	molares Volumen des Wassers [m ³ /mol]
----------	---

²⁰ Porendefinition nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) in [Dörfler, 2002]

Eine Wasserfüllung tritt um so eher, ein je feuchter die Luft und je kleiner die Kapillare ist. Die Anzahl und Größe der Poren beeinflussen den Verlauf der Adsorptionsisotherme [Abb. A.4-2]. Das nachfolgende Diagramm zeigt für unterschiedliche Stoffe die relativen Feuchtebereiche, bei denen die Poren in Abhängigkeit von ihrer Größe vollständig gefüllt sind.

Poren unter $0,2 \text{ nm}$ sind für die Adsorptionsisotherme nicht mehr relevant. Die Abmessungen der Poren liegen im Bereich von Atomen und sind daher für das Wassermolekül mit seinen $0,35 \text{ nm}$, obwohl es im Größenbereich von Atomen ($0,1 \text{ nm bis } 0,6 \text{ nm}$) liegt sowie für die meisten Atome nicht mehr zugänglich.

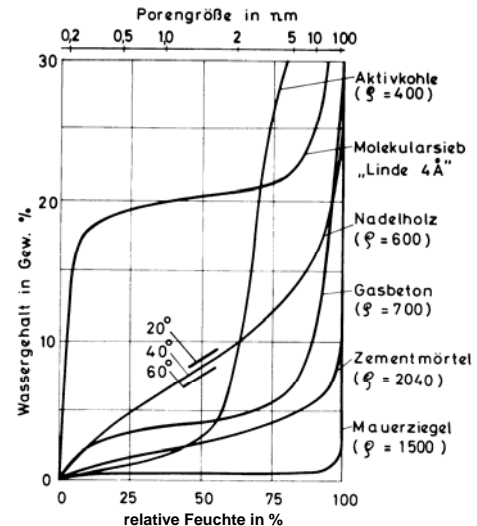


Abbildung A.4-2: Sorptionsisothermen poröser Stoffe. ρ bedeutet die Rohdichte in der Dimension kg/m^3 [Klopfer, 1974]

A.5 Gibbs-Thomson-Effekt

Dieser Effekt tritt in porösen Medien auf verstärkt in sehr kleinen Poren und führt dazu, dass aufgrund der Kombination von Oberflächenkrümmung und Oberflächenenergie kleine Proben eines Materials bei einer niedrigeren Temperatur schmelzen als größere kompakte Proben des selben Materials. Diese Schmelzpunktverschiebung, auch bekannt als der Gibbs-Thomson-Effekt [Gl. A.5-1], wurde in einer Vielzahl von Experimenten an dispergierten Substanzen auf inerten Substraten oder beschränkt in porösen Medien nachgewiesen [Dash et al., 2006].

Die Verschiebung der Schmelztemperatur für einen "isotropischen" Festkörper (hier Eis) ist durch folgende Gleichung [Dash et al., 2006] gegeben:

$$T_m - T_s = \frac{\kappa_v \cdot T_m}{\rho_i \cdot q_m} \cdot (p_i - p_w) \quad \kappa_v = 1 - \frac{(dp/dT)_{sv}}{(dp/dT)_{sl}} \quad \text{Gl. A.5-1}$$

κ_v Parameter

p_i Druck im Eis [N/m^2]

p_w Druck der darüberliegenden flüssigen Wasserschicht [N/m^2]

Young-Laplace-Gleichung²¹

$$p_i - p_w = \Delta p_{iw} = \Psi_{iw} = \gamma_{iw} \cdot K \quad K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad \text{Gl. A.5-2}$$

Δp_{iw} Druckdifferenz zwischen flüssigem Wasser und Eis [N/m^2]

Ψ_{iw} Energiedichte der Grenzflächenschicht Eis / Wasser [J/m^3]

γ_{iw} freie Grenzflächenenergie zwischen flüssigem Wasser und Eis [J/m^2]

K Grenzflächenkrümmung [m^{-1}]

r_1, r_2 Hauptkrümmungsradien einer Fläche [m]

²¹ Die Young-Laplace-Gleichung gibt die Druckdifferenz über stark gekrümmten festen, flüssigen oder gasförmigen Grenzflächen an.

Der Ausdruck κ_v resultiert aus der Druckabhängigkeit von T_m , wobei die oben genannte Formel für ein System gilt, welches sich im Gleichgewicht mit dem Dampf befindet. Das Verhältnis für Wasser ist gering und weicht für κ_v ungefähr 3 ppm von der 1 ab. Daher ergibt sich, wie in Gleichung A.5-1 zu sehen, für eine konvexe fest-flüssige Grenzfläche ($K > 0$) eine Gefrierpunktserniedrigung und eine Erhöhung für konkave Grenzflächen. Der kugelförmige Fall (kugelförmige Pore) ergibt das Argument für die bekannte Gleichung A.5-3 von Gibbs-Thomson [Thomson, 1871] basierend auf der Gibbs-Duhem-Beziehung [Wood; Batino, 1990]:

$$T_m - T_s = \frac{T_m}{\rho_i \cdot q_m} \cdot \gamma_{iw} \cdot \frac{2}{r} \quad \text{Gl. A.5-3}$$

r Porenradius [m]

für eine zylindrische Pore ändert sich die Gleichung A.5-3 in:

$$T_m - T_s = \frac{T_m}{\rho_i \cdot q_m} \cdot \gamma_{iw} \cdot \frac{1}{r} \quad \text{Gl. A.5-4}$$

In Diagramm A.5-1 wurde die Gefrierpunktserniedrigung für eine mit Eis gefüllte kugelförmige und eine zylindrische Pore dargestellt unter Verwendung der Werte für T_m , ρ_i und q_m aus Tabelle 3-1. Für γ_{iw} wurde ein Wert von $0,036 \text{ J/m}^2$ verwendet. Dieser Wert ist materialunabhängig und für hochenergetischen Oberflächen, die mit einer Wasserschicht belegt sind anwendbar, da sie aufgrund von Verunreinigungen und unter Normalbedingungen ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) nahezu die selben Oberflächenenergien aufweisen. Der Wert von $0,036 \text{ J/m}^2$ wird bei 95 % relativer Luftfeuchte und $0,045 \text{ J/m}^2$ bei 0,6 % relativer Luftfeuchte [Wu, 1982] erreicht.

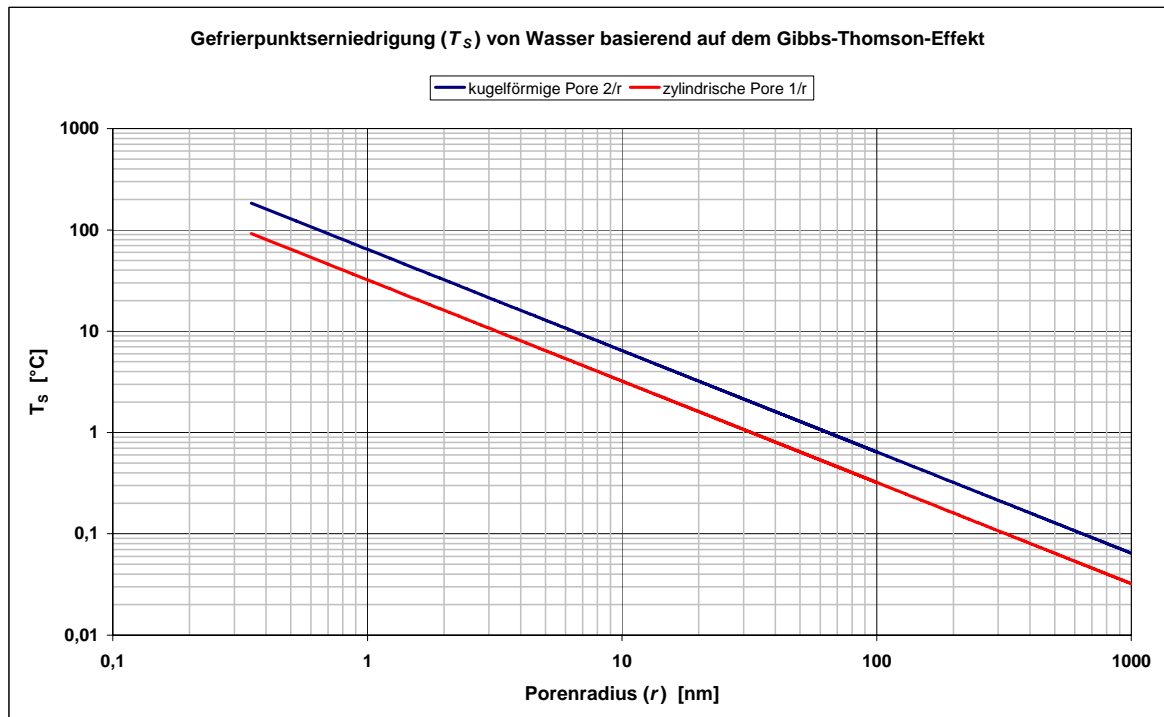


Diagramm A.5-1: Gefrierpunktserniedrigung für Wasser aufgrund des Gibbs-Thomson-Effekts nach Gleichung A.5-3 und A.5-4

A.6 Temperaturpotenzgesetz (Thermodynamik des Vorschmelzens)

Durch Benetzung wird die freie Energie der Grenzschicht geringer als sie es ohne Flüssigkeit sein würde. Daraus leitet sich ab, dass eine benetzte Schicht über einen begrenzten Temperaturbereich unter dem normalen Schmelzpunkt besteht. Das ergibt sich aus der Betrachtung eines Systems, das zu Beginn knapp unter dem Schmelzpunkt trocken ist. Das System könnte seine freie Energie reduzieren, indem eine Schicht des Festkörpers in den flüssigen Zustand umgewandelt wird. Der Energieaufwand für diesen Phasenübergang beinhaltet auch die freie Energie des Schmelzens. Daher reicht die zur Verfügung stehende freie Grenzflächenenergie nur für dünne Schichten nahe des Schmelzpunktes. Diese Konkurrenz zwischen Oberflächen- und Umwandlungsbedingungen bedingt die Dicke der flüssigen Schicht. Die flüssige Schichtdicke erreicht ihr Gleichgewicht bei dem Wert, bei dem sich die freie Energie des Systems an einem globalen Minimum befindet.

Die schmelzende Schicht ist teilweise festkörperähnlich, wenn sie sehr dünn ist, wobei sich diese Anordnung mit zunehmender Dicke der flüssigen Schicht auflöst. Bis die Spuren der festkörperähnlichen Ordnung in der Flüssigkeit verloren gehen, bleibt die Schmelze eine Quasiflüssigkeit.

In [Wettlaufer; Worster, 1995], [Dash et al., 2006] erfolgt die Herleitung der Gleichung 2.5.2-1 basierend auf thermodynamischen Betrachtungen. Bei der Herleitung wurde kein Unterschied zwischen der Quasiflüssigkeit und einer wahren Flüssigkeit vorgenommen. Zudem wurde angenommen, dass die Schicht ausreichend dick ist und ihr chemisches Potenzial in etwa dem der freien Flüssigkeit entspricht. Jedoch wird bei der Diskussion von Laborstudien die Erweiterung dieser Theorie auf dünne Schmelzen sehr erfolgreich angewendet.

Mit der Gleichung A.6-1 lässt sich die Dicke der flüssigen Schicht in Abhängigkeit von der überschüssigen freien Grenzflächenenergie und der Gefrierpunktserniedrigung ermitteln. Diese Gleichung gilt für typische molekulare Substanzen mit unbehinderter Dispersion oder van der Waals-Kräften und $d \gg \sigma$.

$$d_l = \left(-\frac{2 \cdot \sigma^2 \cdot \Delta\gamma}{\rho_w \cdot q_m} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{T_m - T_s}{T_m} \right)^{-1/3} \quad \text{Gl. A.6-1}$$

d_l Dicke der flüssigen Wasserschicht [m]

ρ_w Dichte des Wassers [kg/m³]

σ Parameter -- hat hier die Größenordnung eines Molekulardurchmessers [m]

Für $\Delta\gamma$ gilt [Dash et al., 2006] für das System Eis, Wasser, Wasserdampf:

$$\Delta\gamma_{iw} \equiv \gamma_{ww} + \gamma_{iw} - \gamma_{iw} \quad \text{Gl. A.6-2}$$

γ_{iw} freie Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasserdampf [J/m²]

$\Delta\gamma_{iw}$ Differenz zwischen trockener und befeuchteter Eisoberfläche [J/m²]

Die Oberflächenenergie γ_{iw} ist die Energie, die sich bei unbenetzter Oberfläche ($d=0$) ergibt. Die Oberflächenenergien γ_{iw} und γ_{ww} sind die Energien bei $d=\infty$.

Für $\Delta\gamma$ gilt [Wettlaufer; Worster, 1995] für das System Substrat, Eis, Wasser:

$$\Delta\gamma_{iWM} \equiv \gamma_{iW} + \gamma_{WM} - \gamma_{iM} \quad \text{Gl. A.6-3}$$

γ_{WM} freie Grenzflächenenergie zwischen flüssigem Wasser und Substratoberfläche [J/m²]

γ_{iM} freie Grenzflächenenergie zwischen Substratoberfläche und Eis [J/m²]

$\Delta\gamma_{iWM}$ Differenz zwischen trockener und befeuchteter Substratoberfläche [J/m²]

Das Vorschmelzen verlangt, dass $\Delta\gamma_{iWw,iWM} < 0$ ist.

In Diagramm A.6-1 wurde die Dicke der flüssigen Wasserschicht in Abhängigkeit von der freien Oberflächenenergie γ_{iM} für den Temperaturbereich 0 °C bis -100 °C nach Gleichung A.6-1 und A.6-2, unter Verwendung der Werte für T_m , ρ_W , q_m und $\sigma = 0,35 \text{ nm}$ aus Tabelle 3-1, dargestellt. Aus der Bedingung, dass das Vorschmelzen $\Delta\gamma_{iWM} < 0$ verlangt, folgt bei Verwendung der Werte für $\gamma_{WM} = 0,036 \text{ J/m}^2$ [Abs. A.5] und $\gamma_{iW} = 0,029 \text{ J/m}^2$ [Hardy, 1977] für γ_{iM} ein Wert größer $0,065 \text{ J/m}^2$.

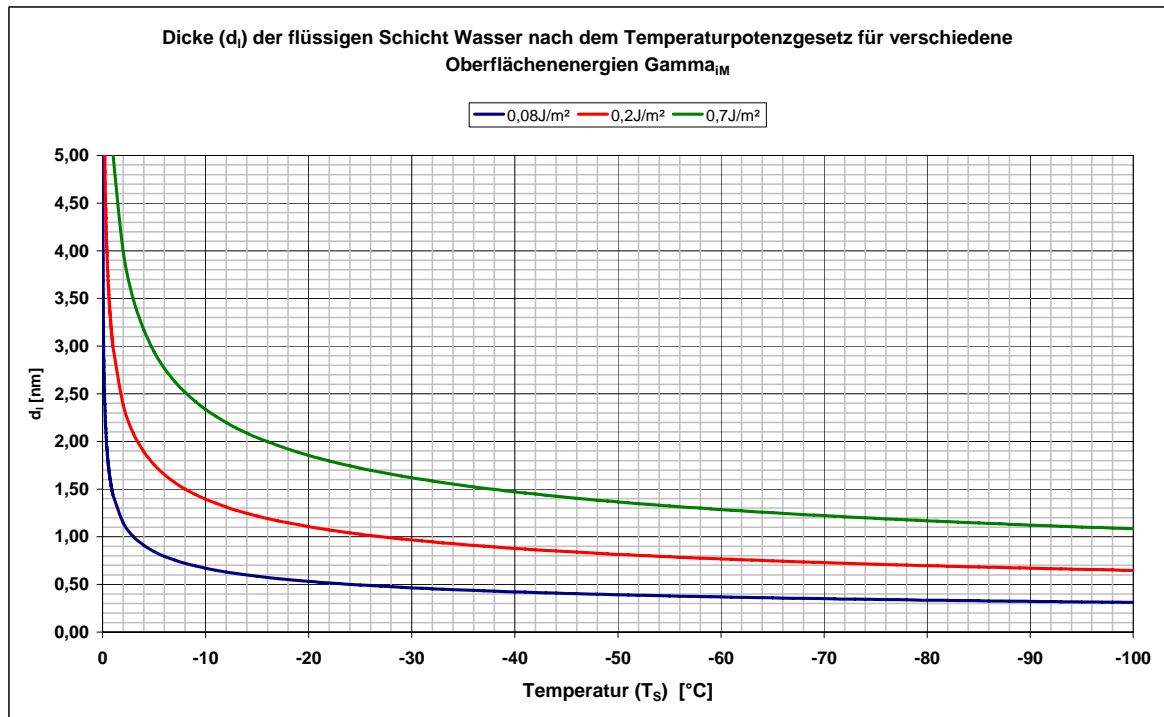


Diagramm A.6-1: Dicke der flüssigen Wasserschicht nach dem Temperaturpotenzgesetz für verschiedene Oberflächenenergien γ_{iM} nach Gleichung [Gl. A.6-1 und Gl. A.6-3]

Nach Dash [Dash et al., 2006] unterliegen vorschmelzende Filme, die von van der Waals-Kräften kontrolliert werden dem oben beschriebenen Temperaturpotenzgesetz.

$$d(T_s) = d_0 \cdot \left(\frac{T_m - T_s}{T_m} \right)^{-1/3} \quad \text{Gl. A.6-4}$$

d_0 Dickenparameter [m]

Nach Gleichung A.6-4 wurde ein Flüssigwassergehalt in Grafitpulver bis -30 °C ermittelt [Chan et al. 1992]. Flüssiges Grenzflächenwasser wurde noch bei -80 °C in Glasporen ($\varnothing = 4 \text{ nm}$) nachgewiesen [Ishizaki et al., 1996] und sogar bis -170 °C in einer calorimetrischen Studie [Miltenburg; Eerden, 1993].

A.7 Formen des Haftwassers

Haftwasser: Als Haftwasser wird das Wasser im Boden bezeichnet, welches entgegen der Schwerkraft in Poren kleiner $10 \mu\text{m}$ durch die Oberflächenspannung des Wassers haften bleibt. Es setzt sich aus dem Adsorptionswasser, das den Adsorptionskräften der Bodenmatrix unterliegt und als wenige nm dünne Lage die Bodenpartikel oberflächlich umschließt, sowie dem Kapillarwasser, das in den feineren Poren und Kapillaren stagniert und Menisken ausbildet, zusammen. Zwischen Adsorptions- und Kapillarwasser gibt es fließende Übergänge [webgeo].

Kapillarwasser [Wissenschaft-online]: Kapillarwasser bildet sich schon nach der Adsorption von wenigen Monolagen Wasser an den Berührungsstellen von Bodenteilchen oder in kapillarporösen Materialien wie z.B. Zeolithe in den Hohlräumen der inneren Oberfläche. Die Berührungsstellen werden kreisförmig von Wasser umschlossen (Menisken) [Abb. 2.3-1]. Die Oberfläche der Menisken ist stark gekrümmt. Die Krümmung wird durch Verkleinern der Oberflächen (Tropfenbildung Wasser) aufgrund des Bestrebens von Grenzflächen einen energieärmeren Zustand zu erreichen, verursacht.

Adsorptionswasser [Wissenschaft-online]: An der Oberfläche von Bodenteilchen gebundenes Wasser; Bestandteil des Haftwassers; Summe des Adhäsionswassers und des Hydratationswassers. Die nur wenige Moleküllagen umfassende Wasserschicht ist durch starke Bindungskräfte von bis zu 600 MPa an die Partikel gebunden. Mit abnehmender Korngröße und zunehmendem Gehalt an organischer Bodensubstanz steigt auch die Menge des Adsorptionswassers.

Hydratationswasser [Wissenschaft-online]: Als Hydratationswasser werden die Hydrathüllen von Kationen [Abb. 2.2.3-2] bezeichnet, die z. B. an Tonmineralen oder Huminstoffen adsorbiert wurden. Die Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kationen und den Wassermolekülen erfolgt durch die negative Partiaalladung der Sauerstoffatome von Wasser. Art und Verteilung der positiven Ionen sind entscheidend für die Menge an Hydratationswasser. Beispielsweise binden Alkali-Ionen (Na^+ , K^+) mehr Wassermoleküle als Erdalkali-Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+}) [Hartge; Horn, 1999].

Adhäsionswasser [Wissenschaft-online]: Aufgrund der negativen Ladungen an der Oberfläche von Sorptionsträgern des Bodens (Ton, Humus, Metalloxide) werden die polaren H_2O -Moleküle angezogen und ausgerichtet (Adhäsionswasser). Entscheidend für die Menge an adsorbiertem Wasser ist die spezifische Oberfläche des jeweiligen Bodens. Je feinkörniger ein Boden ist, umso größer ist die Oberfläche der in ihm enthaltenen Partikel. Sind die Partikel zudem porös, vergrößert sich die spezifische Oberfläche erheblich (Tone, Zeolithe).

A.8 Van der Waals-Kräfte im Schichten-Modell

Moleküle können in Abhängigkeit von den auf sie wirkenden Kräften Oberflächen bedecken oder größere Partikel bilden. Hamaker lieferte eine Theorie [Hamaker, 1937], zur Berechnung der Wechselwirkungen unter der Annahme der Additivität der Kräfte zwischen den verschiedenen Partikeln und Oberflächen. Dabei wird nur von van der Waals-Kräften ausgegangen. Die drei Wechselwirkungen (Keesom, Debye, London), deren Energie mit der 6. Potenz des Abstands zwischen den Partikeln abnimmt, werden als Van der Waals-Kräfte bezeichnet. Unter Berücksichtigung abstoßender Wechselwirkungen kurzer Reichweite, wird oft das Lennard-Jones-Potential dieser van der Waals-Kräfte angenommen:

$$E(r) = \frac{A}{r_M^{12}} - \frac{B}{r_M^6} \quad \text{Gl.: A.8-1}$$

$E(r_M)$ potentielle Energie zwischen zwei Atomen / Molekülen [J]
 A Konstante
 B Konstante
 r_M Abstand zwischen den Atomen/Molekülen [m]

Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül und einer Oberfläche lässt sich berechnen, indem nur der anziehende van der Waals-Term (mit Parameter B) betrachtet wird. Die Oberfläche befindet sich im Abstand $z = d$ vom Molekül (im Koordinatenursprung). Berechnet wird die Wechselwirkung des einen Moleküls mit den Molekülen innerhalb eines Ringes in der Oberfläche. Der Ring hat den Radius x . Die Entfernung des Moleküls zur Oberfläche ist $r = (x^2 + z^2)^{1/2}$. Die Anzahl der Moleküle im Ring sei $2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot x \cdot dx \cdot dz$, wobei N_S die Teilchenanzahldichte im Festkörper ist. Dem zu folge ist:

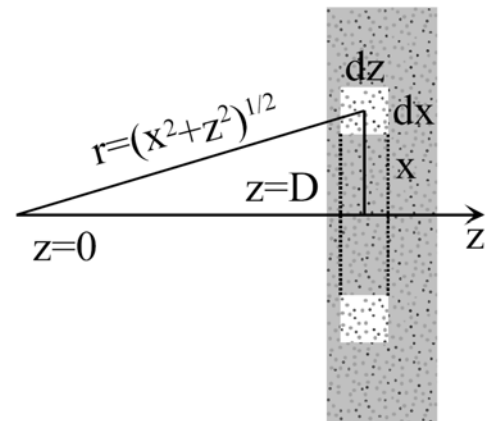


Abbildung A.8-1: Skizze für die Kalkulation der Interaktion eines Moleküls mit einer Wand ($D=d$) [Lang, 2006]

$$E(d) = - \int_{z=D}^{z=\infty} dz \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{B}{r_M^6} \cdot 2 \cdot \pi \cdot N_S \cdot x \, dx = -2 \cdot \pi \cdot N_S \cdot B \int_{z=D}^{z=\infty} dz \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{x}{(x^2 + z^2)^3} dx$$

$$E(d) = - \frac{\pi \cdot B \cdot N_S}{6 \cdot d^3} \quad \text{Gl. A.8-2}$$

$E(d)$ Wechselwirkungsenergie [J]
 N_S Teilchenanzahldichte im Festkörper [$1/m^3$]

Betrachtet man zwei planparallele Flächen unterschiedlicher Materialien (1, 2) dann ergibt sich deren Wechselwirkung durch:

$$E(d) = -S \cdot N_{s_2} \cdot \int_{z=d}^{z=\infty} \frac{\pi \cdot B \cdot N_{s_1}}{6 \cdot z^3} \cdot dz$$

$$\frac{E(d)}{S} = \frac{N_{s_1} \cdot N_{s_2} \cdot \pi \cdot B}{12 \cdot d^2} = -\frac{H_{12}}{12 \cdot \pi \cdot d^2} \quad \text{Gl. A.8-3}$$

H Hamaker-Konstante [J]
 d Abstand zwischen den Schichten [m]
 S Fläche [m²]

Die Hamaker-Konstante ist definiert [Weigl, 2004] als:

$$H_{12} = N_{s_1} \cdot N_{s_2} \cdot \pi^2 \cdot B \quad \text{Gl. A.8-4}$$

Für andere Körper wie Kugel-Fläche oder Kugel-Kugel existieren weitere Gleichungen [Weigl, 2004]. Im Weiteren wird aber von der Gleichung für zwei planparallele Flächen ausgegangen.

A.9 Polarisationsarten

Die dielektrischen Eigenschaften von Stoffen beruhen auf molekularer Ebene auf zwei Hauptmechanismen: Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation. Als weitere Polarisationsformen, die jedoch nur bei niederfrequenten elektrischen Wechselfeldern in Feststoffen auftreten, sind noch die Ladungsdoppelschicht und die Raumladungspolarisation (Maxwell-Wagner Effekt) zu nennen [Abb. A.9-1].

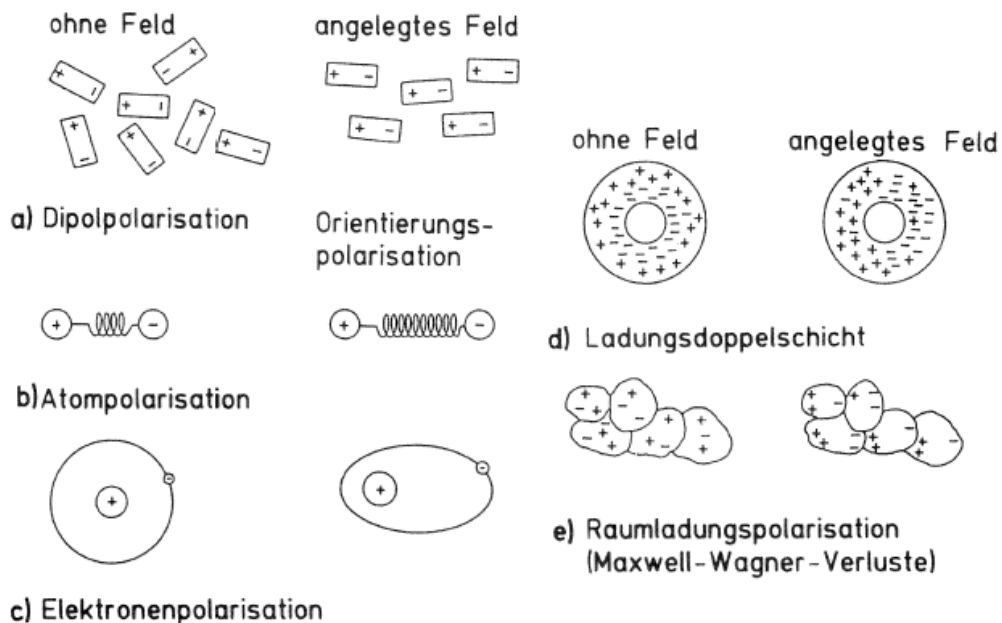


Abbildung A.9-1: Polarisierungseffekte [Kupfer, 1997]

Verschiebungspolarisation

Wird ein elektrisches Feld E an zuvor elektrisch neutrale Atome oder Moleküle angelegt, so wird in ihnen ein Dipol induziert, d.h. es erfolgt eine Verschiebung der Ladungsverteilung von ihrem vorherigen Ladungsschwerpunkt. Dabei wirkt auf die Ladungen eine Kraft $F=Q \cdot E$. Die Ladungen haben jetzt keinen gemeinsamen Ladungsschwerpunkt mehr, sondern die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladung (Q und $-Q$) sind um den Abstand s voneinander entfernt [Abb. A.9-2]. Im Atom wurde ein Dipolmoment p_D [Gl. A.9-2] induziert, das proportional dem im inneren des polarisierten Teilchens entstandenen elektrischen Feldes E_i ist.

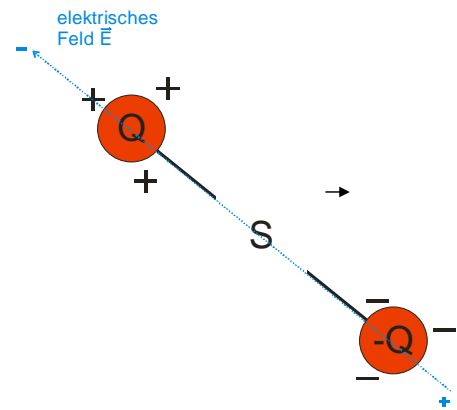


Abbildung A.9-2: Dipol

Nach dem Hookeschen Gesetz wirkt auf die Ladungen eine rücktreibende Kraft $F=k_F \cdot s$. Weiter gilt $E = E_i$ und $Q \cdot E_i = k_F \cdot s$:

$$\vec{p}_D = Q \cdot \vec{s} = \alpha \cdot \vec{E}_i \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{Q^2}{k_F} \quad \text{Gl. A.9-1}$$

\vec{p}_D	Dipolmoment [Cm]
\vec{s}	Abstand zwischen den Ladungen (von negativer zu positiver Ladung gerichtet) [m]
α	Polarisierbarkeit [A^2/kg]
\vec{E}_i	inneres elektrisches Feld des Teilchens [V/m]
k_F	Federkonstante [kg/s^2]

Der Vektor s und die Vektordarstellung des Dipolmomentes²² p_D zeigen von der negativen Ladung zur positiven Ladung. Die Polarisierbarkeit α ist ein Maß dafür, wie leicht sich ein Dipolmoment erzeugen lässt.

Bei der Verschiebungspolarisation wird zwischen Elektronen- und Atompolarisation unterschieden. Bei der Elektronenpolarisation wird der Kern des neutralen Atoms gegen die Elektronenbahn verschoben, wodurch der Ladungsschwerpunkt nicht mehr im Zentrum liegt und ein Dipol induziert wurde. Bei der Atompolarisation (auch Ionenpolarisation) erfolgt die Schwerpunktverschiebung von entgegengesetzt geladenen Ionen.

Wenn jedes Teilchen in einem homogenen elektrischen Feld wie dem eines Plattenkondensators polarisiert wird, heben sich die Ladungen im Inneren des Volumenelementes auf und es verbleiben nur die ungesättigten Oberflächenladungen. Die Gesamtpolarisation des Volumenelementes ergibt sich bei Anlegen eines niederfrequenten elektrischen Feldes E dann aus:

$$\vec{P} = n \cdot \vec{p}_D = N \cdot \alpha \cdot \vec{E}_i = (\epsilon_r - 1) \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad \text{mit} \quad N = \frac{N_A \cdot \rho}{M} \quad \text{Gl. A.9-2}$$

P	dielektrische Polarisation [C/m ²]
ρ	Dichte [kg/m ³]

²² Das elektrische Dipolmoment wird häufig nicht in $C \cdot m$ sondern in *Debye* (D) angegeben. Es gilt $1 \text{ Debye} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot m$.

Die innere elektrische Feldstärke in einem kugelförmigen Molekül kann unter Anwendung der „Lorenzbeziehung“ [Klein, 1978] durch folgende Gleichung angegeben werden.

$$\vec{E}_i = \frac{\vec{E}}{3} \cdot (\varepsilon_s + 2) \quad \text{Gl. A.9-3}$$

ε_s Statische Dielektrizitätskonstante

Die Polarisation ohne permanentes Dipolmoment ergibt sich dann nach der Clausius-Mosotti-Gleichung (Gl. A.9-3 in Gl. A.9-2):

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{N}{3 \cdot \varepsilon_0} \cdot \alpha \quad \text{Gl. A.9-4}$$

Orientierungspolarisation (Dipolpolarisation)

Manche atomaren Teilchen besitzen aufgrund ihres atomaren Aufbaus auch im feldfreien Raum ein permanentes Dipolmoment (z.B. Wasser). Da die Wärmebewegung die Richtungen einer großen Anzahl solcher Dipolteilchen regellos verteilt, besteht ohne angelegtes elektrisches Feld keine dielektrische Polarisation. Bei angelegtem elektrischem Feld werden die Teilchen in Vorzugsrichtung gezwungen. Die Ausrichtung erfolgt umso mehr, je stärker das elektrische Feld und je geringer die Temperatur ist, da die Wärmebewegung die Ausrichtung der Dipole stört.

Aufgrund der hohen Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation wird Gleichung A.9-4 durch einen Term erweitert [Kupfer, 1997]. Es ergibt sich die Debye-Gleichung:

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{N}{3 \cdot \varepsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{\vec{p}^2}{3 \cdot k \cdot T} \right) \quad \text{Gl. A.9-5}$$

Die Debye- Gleichung vereinigt die temperaturunabhängige Verschiebungspolarisation und die temperaturabhängige Orientierungspolarisation. Für unpolare Stoffe ohne permanentes Dipolmoment geht die Gleichung in die Clausius-Mosotti-Gleichung [Gl. A.9-4] über.

Ionenleitfähigkeit

Den größten Einfluss hat die Ionenleitfähigkeit [Kupfer, 1997] in einem feuchten Stoff bei niedrigen Frequenzen. Aufgrund der hohen DK des Wassers wird die elektrostatische Anziehungskraft zwischen den Ionen herabgesetzt. Schon bei geringer thermischer Anregung dissoziiert z.B. NaCl in Na⁺ und Cl⁻ Ionen. Dabei ziehen die nun freien Ionen Wassermoleküle an und es erfolgt die Bildung einer elektrostatisch geladenen Hydrathülle um die Ionen (Hydratation). Die Anzahl der gebundenen Wassermoleküle hängt unter anderem von der Kationengröße ab. Die Folge ist eine Verringerung der statischen DK. Das lässt sich zum einen auf die Reduzierung der Dipolkräfte durch die Verbindung mit dem unpolaren Stoff zurückführen, zum anderen lagern sich die Wassermoleküle um Ionen an und werden so in ihrer Ausrichtung im elektrischen Feld behindert.

Ladungsdoppelschicht

An den Grenzflächen zu den Elektroden (Kondensatorplatten) wird der Ladungstransport behindert. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes bildet sich vor den Elektroden eine elektrische Doppelschicht, da sich die Ionen des Testmaterials (z. B. mineralischer Boden) im Kondensator entsprechend ihrer Ladung zu einer Elektrode bewegen. Mit zunehmender Frequenz nimmt der Einfluss jedoch ab [Kupfer, 1997].

Raumladungspolarisation (Maxwell-Wagner-Effekt)

Ein weiterer Beitrag zur Polarisierung kann auftreten, wenn unter dem Einfluss des elektrischen Feldes Ladungsträger durch das Gefüge des Dielektrikums wandern, aber durch Inhomogenitäten oder Zwischenschichten in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden und sich dadurch an den Elektroden nicht frei entladen können. Es kommt zu Flächenladungen an diesen Grenzschichten (z.B. Korngrenzen). Dieser Effekt weist ähnliche Erscheinungsformen auf wie der Ioneneinfluss und kann gemeinsam mit ihm auftreten. Aufgrund der Makropolarisation an den Grenzschichten ergeben sich relativ hohe Werte der Dielektrizitätskonstante bei niedrigen Frequenzen [Kanoun et al., 2004], [Kupfer, 1997].

Die Gesamtpolarisation P setzt sich aus den Polarisierungen der beteiligten Komponenten zusammen [Kupfer, 1997].

$$P = P_E + P_A + P_O + P_R + P_L$$

Gl. A.9-6

P_E	Elektronenpolarisation [C/m ²]
P_A	Atomspolarisation [C/m ²]
P_O	Orientierungspolarisation [C/m ²]
P_R	Raumladungspolarisation [C/m ²]
P_L	Polarisation der Ladungsdoppelschicht [C/m ²]

A.10 Birchak-Mischungsregel

Aus Betrachtungen über grundsätzliche mathematische Eigenschaften von Mischungsregeln, wie z.B. den Grenzfällen für sehr hohe oder sehr niedrige Konzentrationen, gelangt man zur *Exponentialgleichung 4.5.1-1* [Grefte; Grosse, 1992].

Der Wertebereich für den Exponenten α_B resultiert aus nachfolgenden Überlegungen. Aus den beiden Extremfällen, dass die Bodenbestandteile zwischen den Platten eines Kondensators parallel bzw. senkrecht angeordnet sind, ergibt sich der minimale und der maximale Wert für den Parameter α_B [Abb. A.10-1].

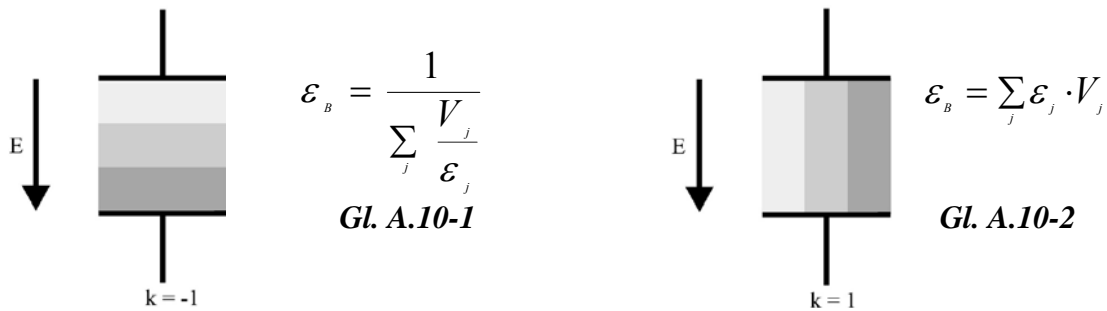


Abbildung A.10-1: Grenzfälle des Parameters $k = \alpha_B$ für Serien- und Parallelschaltung der Bodenbestandteile [Hübner, 1999]

Für ein Bodengemisch, in dem die Grenzflächen der Bodenbestandteile zufällig vermischt sind, ist ein Wert für α_B zwischen -1 und 1 zu erwarten.

Der mögliche Wert von $\alpha_B = 0,5$ ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Laufzeit t_B einer ebenen elektromagnetischen Welle, die sich durch ein in z -Richtung geschichtetes aber ansonsten unendlich ausgedehntes Medium bewegt [Abb. A.10-2], setzt sich aus den Laufzeiten durch die einzelnen Schichten t_j zusammen. Diese Einzellaufzeiten hängen wiederum von der Schichtdicke d_j , der Schicht DK ϵ_j und der Lichtgeschwindigkeit c_0 ab:

$$t_B = \sum_j t_j \quad \text{mit} \quad t_j = \frac{d_j}{c_0} \sqrt{\epsilon_j} \quad \text{Gl. A.10-3}$$

- t_B Laufzeit der ebenen EM-Welle durch den Boden [s]
- t_j Laufzeit der ebenen EM-Welle durch die jeweilige Bodenkomponente [s]
- c_0 Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [299792458 m/s]
- d_j Dicke der jeweiligen Bodenkomponente [m]

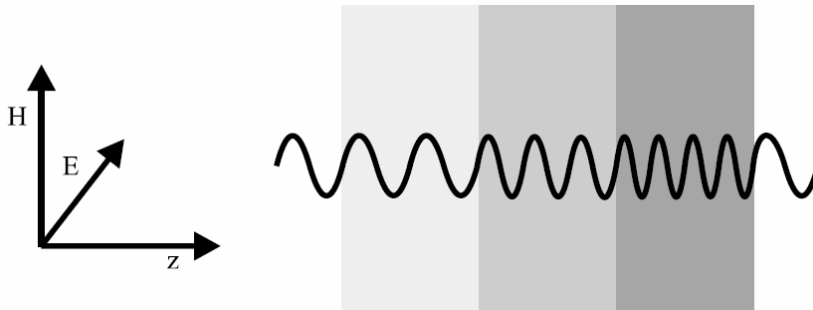


Abbildung A.10-2: Laufzeitmodell [Hübner, 1999]

Die Gesamtlaufzeit t_B kann ebenfalls durch die relative DK ϵ_B beschrieben werden.

$$t_B = \frac{\sum_j d_j}{c_0} \sqrt{\epsilon_B} \quad \text{Gl. A.10-4}$$

Der volumetrische Anteil V_j einer Mischungskomponente ist proportional zur entsprechenden Schichtdicke d_j . Daraus und aus den Gleichungen A.10-3 und A.10-4 resultiert eine Rechengvorschrift für die relative DK, die die Birchak-Mischungsregel mit dem Parameter $\alpha_B = 0,5$ ergibt.

A.11 Datenblatt Edasil-Pulver (Firma Agrimont)



EDASIL® Pulver Natürlicher Calcium-Bentonit

Repräsentativ Werte

Montmorillonitgehalt	%	65 - 70
Spezifische Oberfläche	m ² /g	500 - 600
Wasseraufnahmefähigkeit (Enslin-Neff)	%	220 - 250
Leitfähigkeit (EC)	mS.cm ⁻¹	1,04
Na	mmol.l ⁻¹	0,65
Cl	mmol.l ⁻¹	1,09
pH-Wert (KCL)		7,9
Mn-aktiv	mg/kg	25
P-AL	mg/kg	15
Ionennumtauschfähigkeit (CEC)	mval/100 g	70 - 85
Basisch wirksamer Anteil	%	4 - 6
Schüttgewicht	g/l	900 - 1000
Wassergehalt	%	6 - 8

Chemische Analyse

SiO ₂	ca. 56,0 %	MgO	ca. 4,0 %
Fe ₂ O ₃	ca. 4,0 %	K ₂ O	ca. 2,0 %
Al ₂ O ₃	ca. 16,0 %	Na ₂ O	ca. 0,4 %
CaO	ca. 4,0 %	Glühverlust	ca. 10,0 %

Schwermetall-Analyse

Chrom	ca. 56 ppm	Molybdän	ca. 20 ppm
Blei	ca. 18 ppm	Nickel	ca. 25 ppm
Kupfer	ca. 22 ppm	Zink	ca. 85 ppm
Mangan	ca. 300 ppm	Arsen	ca. 6 ppm
Cadmium	< 1 ppm	Quecksilber	< 1 ppm

Korngröße

< 63 µm	90 - 93 %
> 63 µm	7 - 10 %

Alle Informationen in dieser Druckschrift entsprechen unseren derzeitigen Erfahrungen und Kenntnissen. Alle Angaben stellen Durchschnittswerte dar und gelten nur dann als zugesichert, wenn dies ausdrücklich schriftlich bestätigt wurde. Da wir auf Verarbeitung und Verwendung unserer Produkte keinen Einfluß haben, müssen wir jegliche Haftung unsererseits hierfür ausschließen. Der Verwender muß die Eignung zu der von ihm beabsichtigten Verarbeitung und Anwendung eigenverantwortlich selbst prüfen. Für Produktberatung wird nur im Rahmen der nebenvertraglichen Aufklärungspflicht gehaftet, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vereinbart wurde. Bestehende Schutzrechte, Gesetze und Bestimmungen sind zu beachten.

September 2002

agrimont GmbH, Aumühlstr. 6a, D-93326 Abensberg
Tel. +49 (0)9443-72 84, Fax +49(0)9443- 72 85, Email: info@agrimont.de

A.12 Diagramme

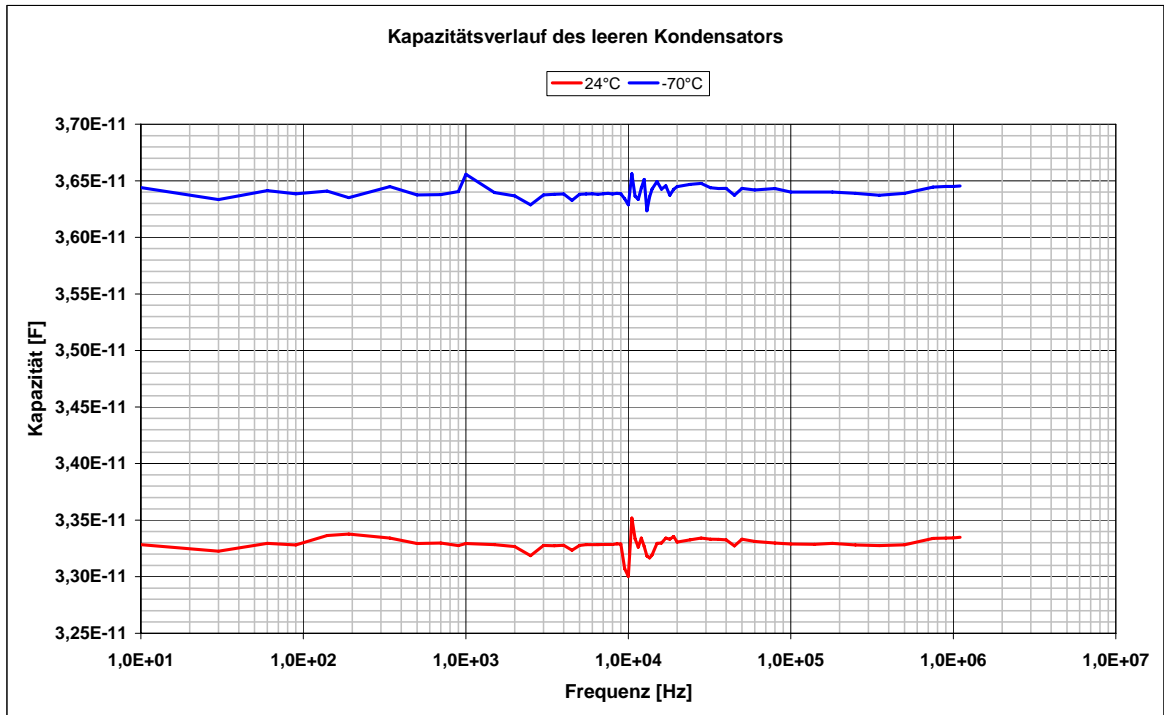


Diagramm A.12-1: Kapazität des leeren Kondensators für die Temperaturen 24 °C und -70 °C

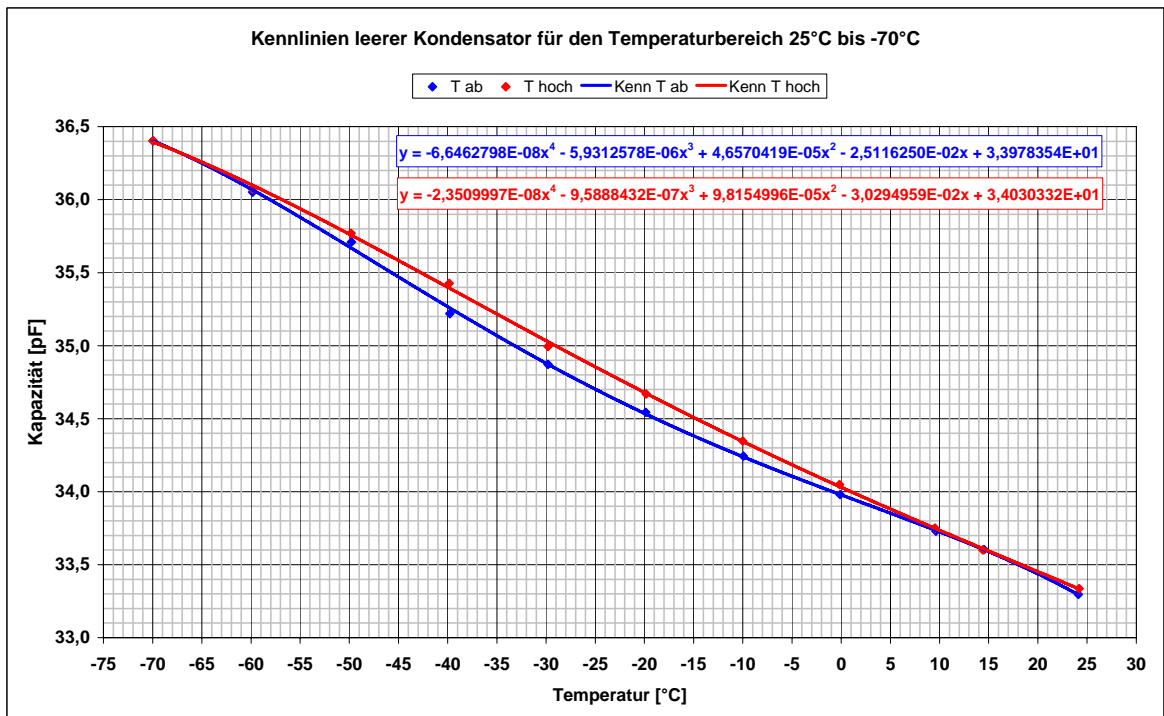


Diagramm A.12-2: Kennlinien des leeren Kondensators für den Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

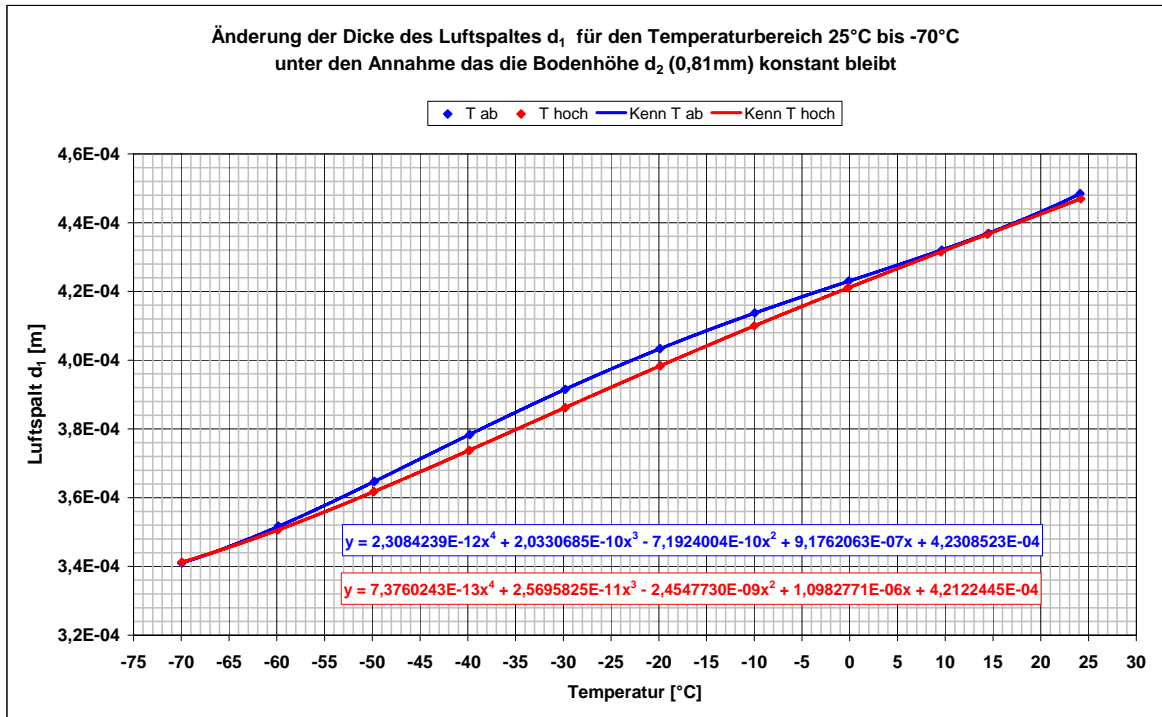


Diagramm A.12-3: Änderung der Dicke des Luftspaltes d_1 für den Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C unter der Annahme, dass die Bodenhöhe d_2 (0,81 mm) konstant bleibt

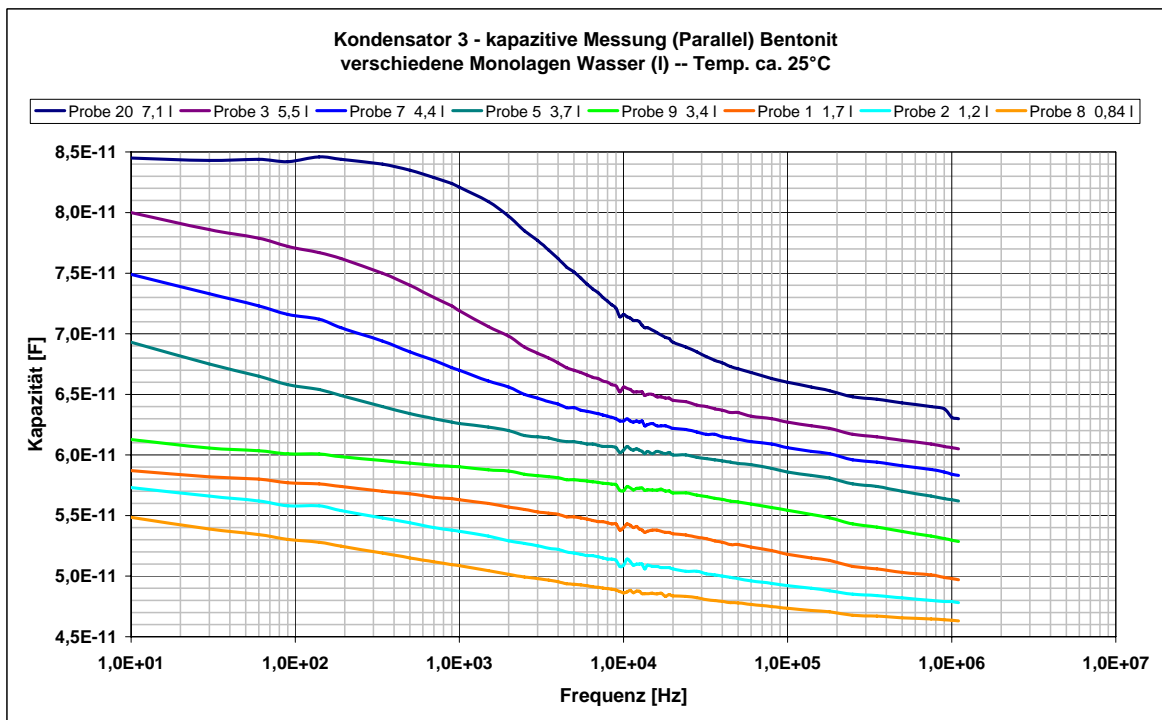


Diagramm A.12-4: Kapazität des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l)

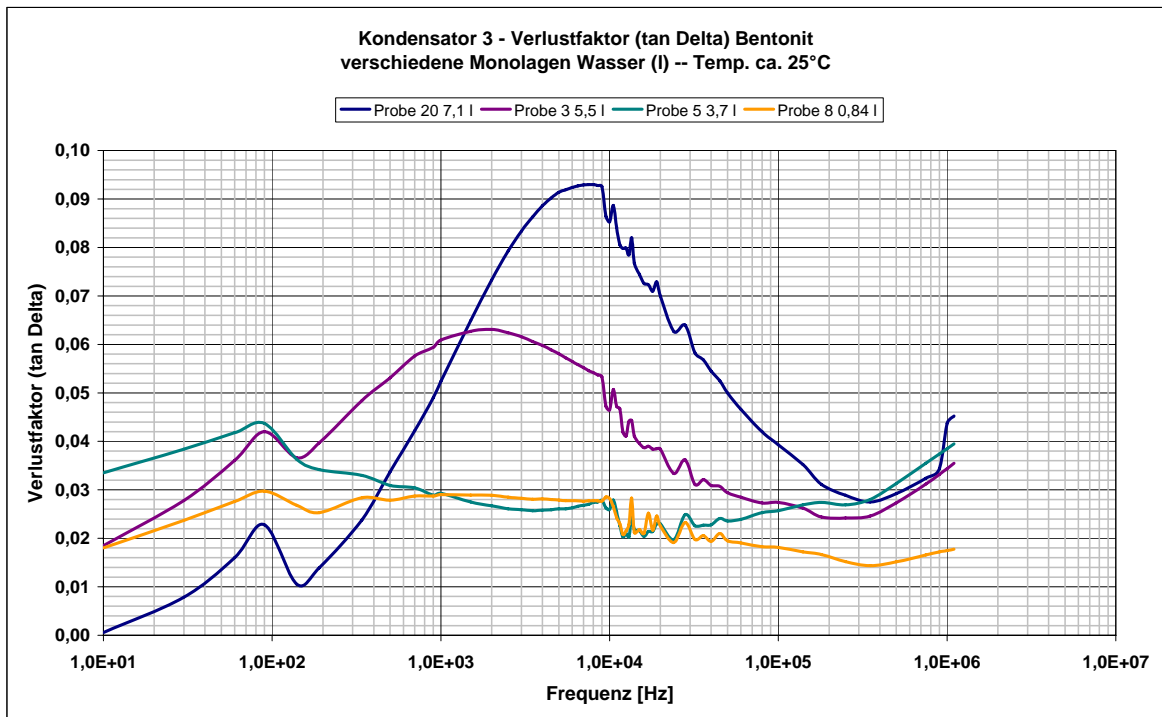


Diagramm A.12-5: Verlustfaktor des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz

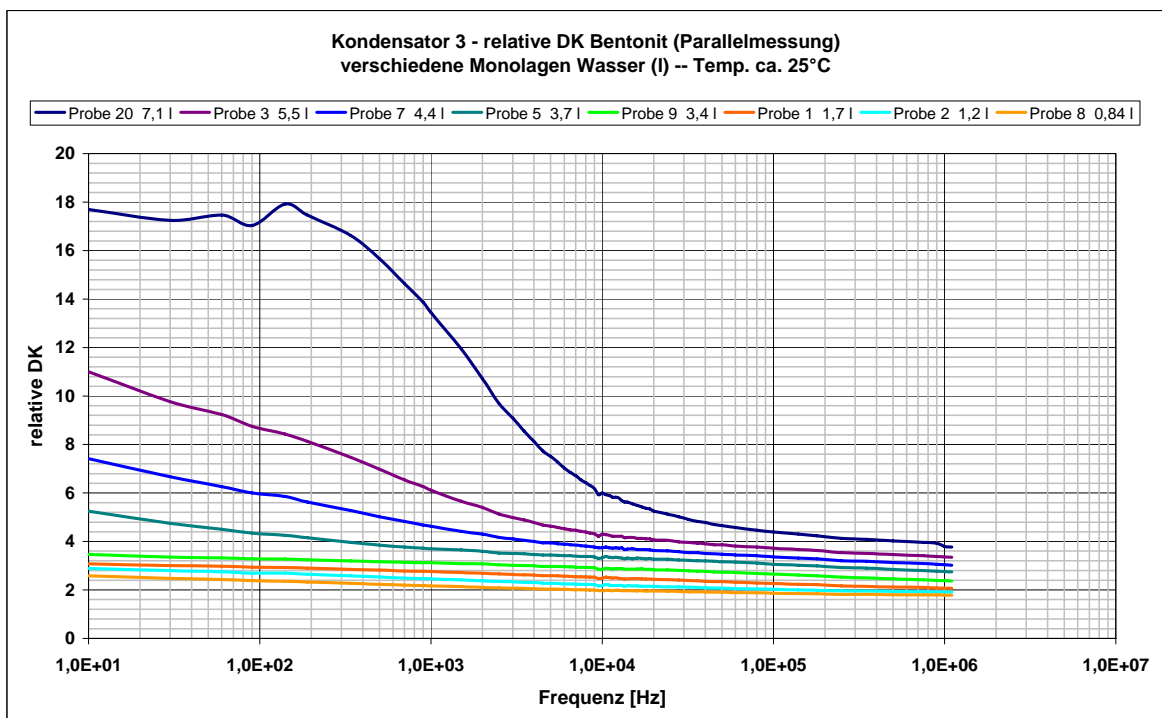


Diagramm A.12-6: relative DK ϵ_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-5

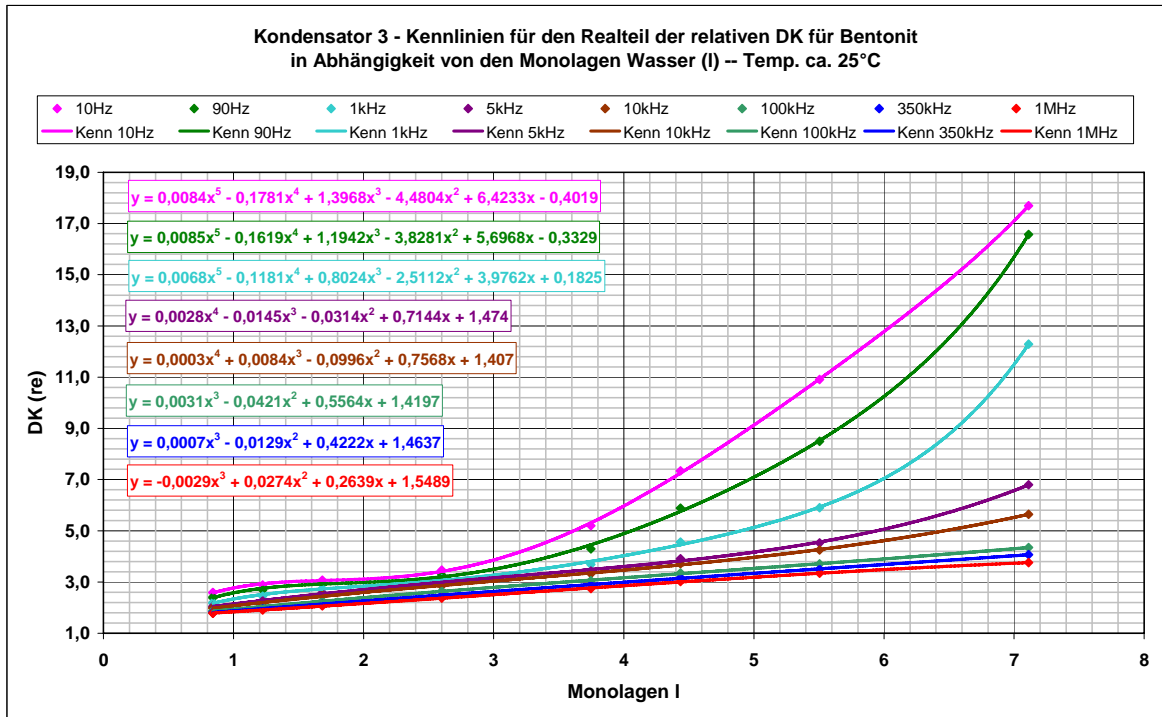


Diagramm A.12-7: Kennlinien für den Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des Bentonits für die Frequenzen 10Hz, 90 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 350 kHz und 1 MHz

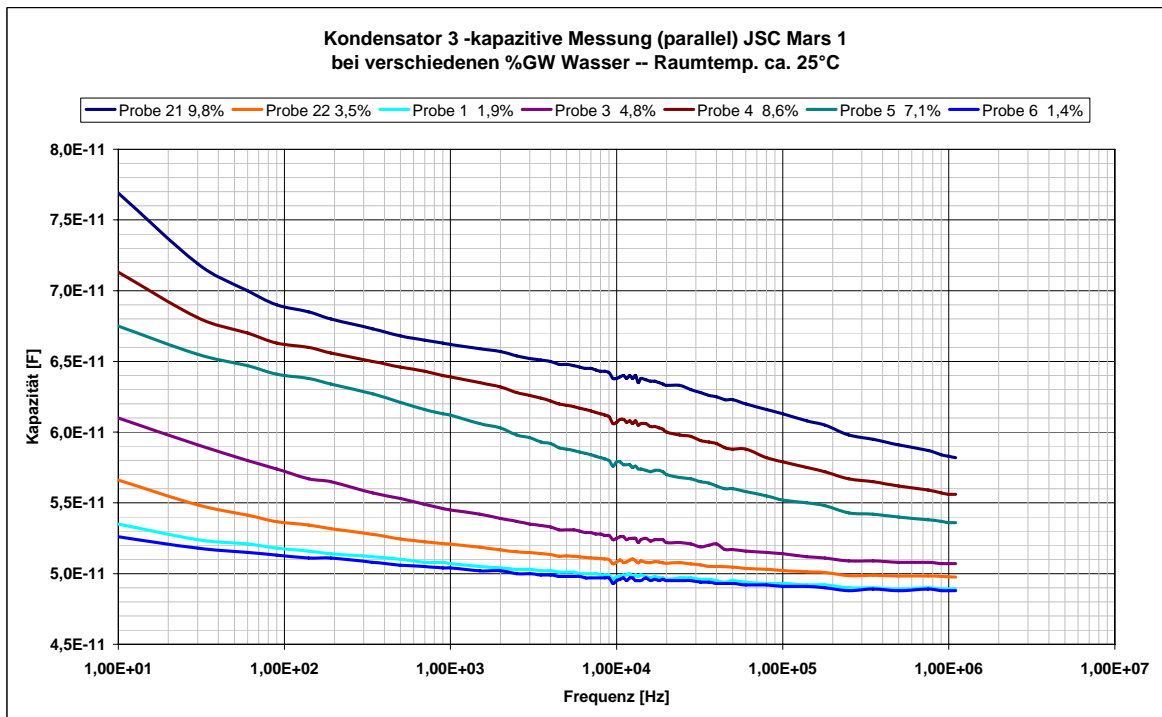


Diagramm A.12-8: Kapazität des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz

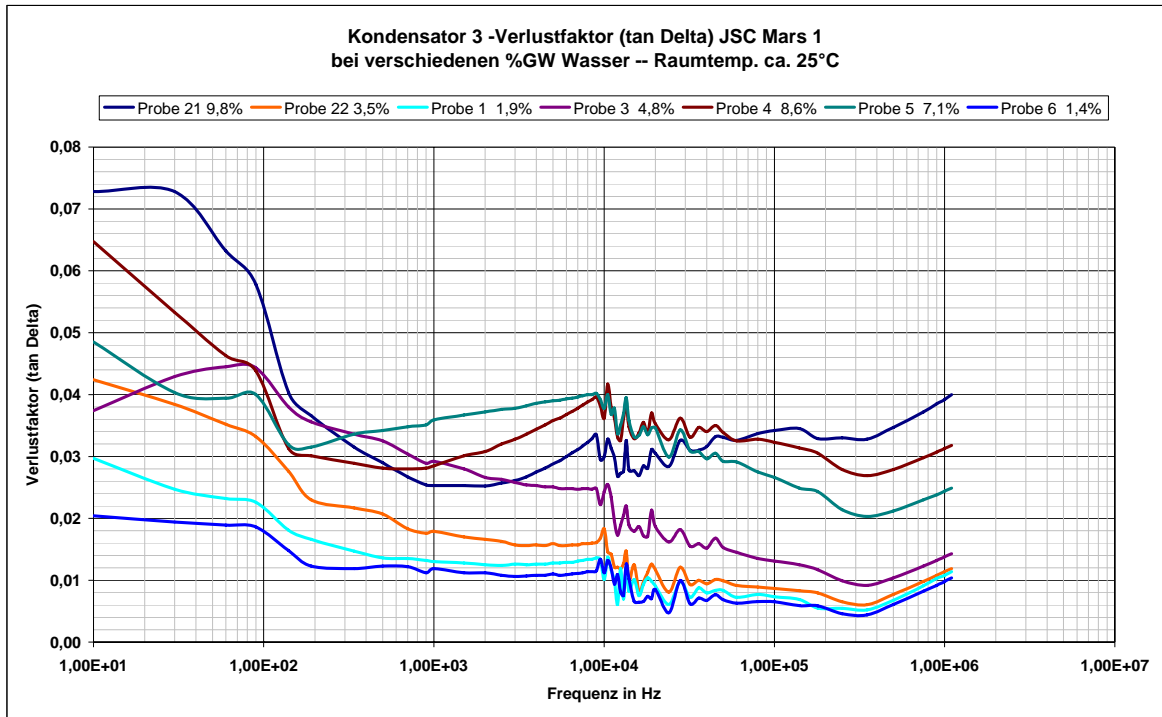


Diagramm A.12-9: Verlustfaktor des Plattenkondensators in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz

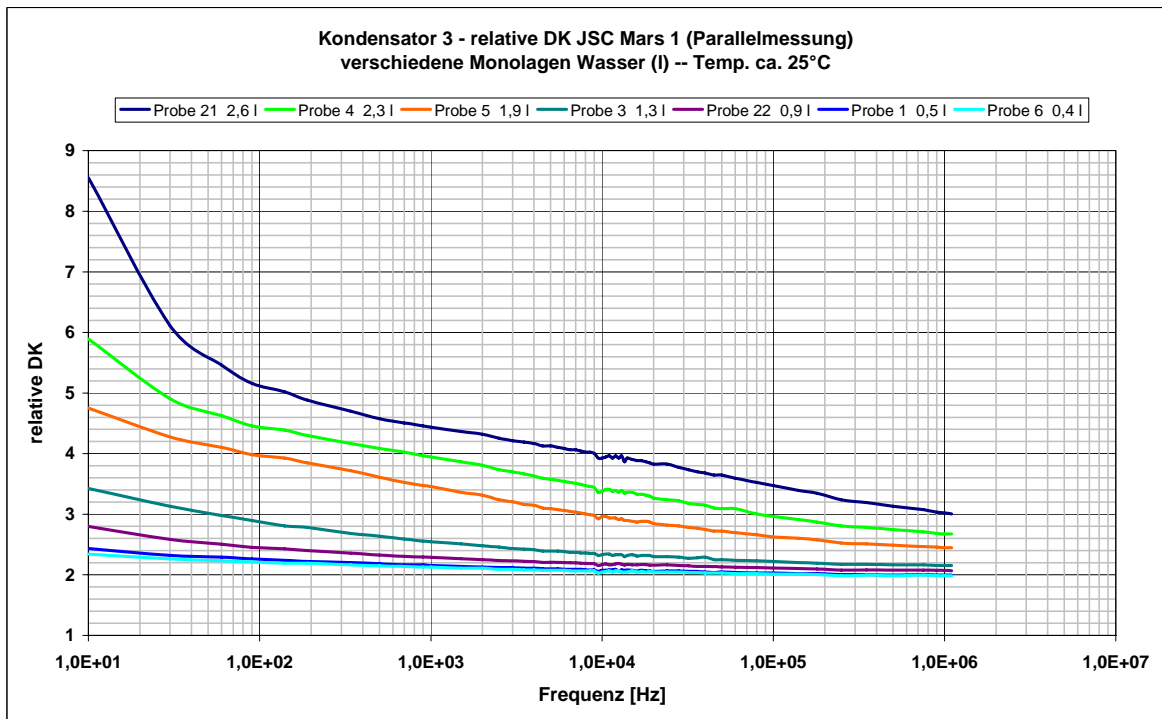


Diagramm A.12-10: relative DK ϵ_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 im Frequenzbereich 10 Hz bis 1,1 MHz für verschiedene Monolagen an Wasser (l) nach Gleichung 5.2.1-5

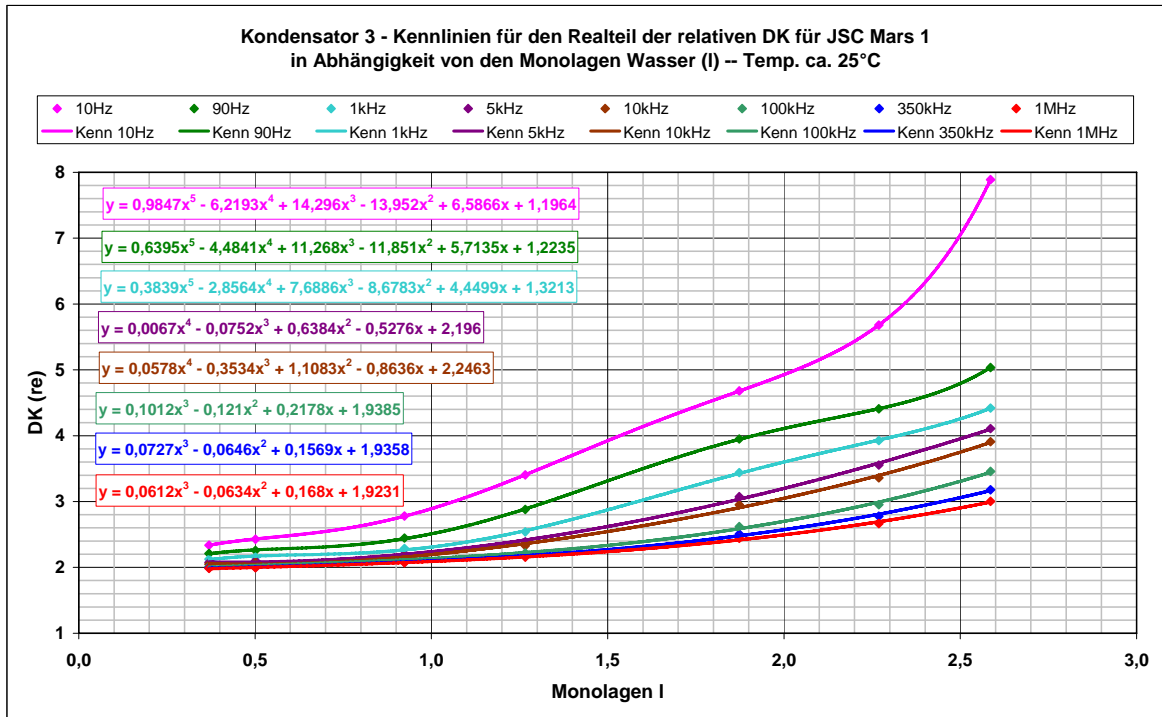


Diagramm A.12-11: Kennlinien für den Realteil ϵ'_B in Abhängigkeit von der Feuchte des JSC Mars 1 für die Frequenzen 10 Hz, 90 Hz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 350 kHz und 1 MHz

Die Kennlinien in *Diagramm A.12-11* steigen mit höher werdender Frequenz weniger stark mit steigendem Wassergehalt an. Das deutet darauf hin, dass sich hier noch andere Polarisierungseffekte wie beim Bentonit mit steigender Frequenz abschwächen. Jedoch treten bei den Kennlinien ab ca. 5 kHz keine extremen Änderungen der DK vom Feuchtegehalt auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich in diesem Bereich kein anderer Polarisierungseffekt signifikant abschwächt [Diag 5.2.5.4-2], so dass auch hier nur Änderungen im Wassergehalt des JSC Mars 1 erfasst werden. Weiter zeigt sich, dass die Kennlinien über 1 kHz sich bei Feuchten unter 1 Monolage nur noch unwesentlich ändern. Das ist auf die starke Bindung der Wassermoleküle an die Festkörperoberfläche zurückzuführen, die sich dadurch nicht mehr frei bewegen können. Das Ausrichten der Dipole am elektrischen Feld ist somit stark eingeschränkt. Die DK der ersten gebundenen Monolage Wasser hat dann noch einen Wert von ca. 3 - 6 [Abs. 4.5] gegenüber 80 bei freiem Wasser [Abs. 4.2]. Die Böden haben im allgemeinen ebenfalls eine DK von 3 - 12 [Miltzer; Weber, 1985], wodurch dieser Wasseranteil nur sehr schwierig zu erfassen ist.

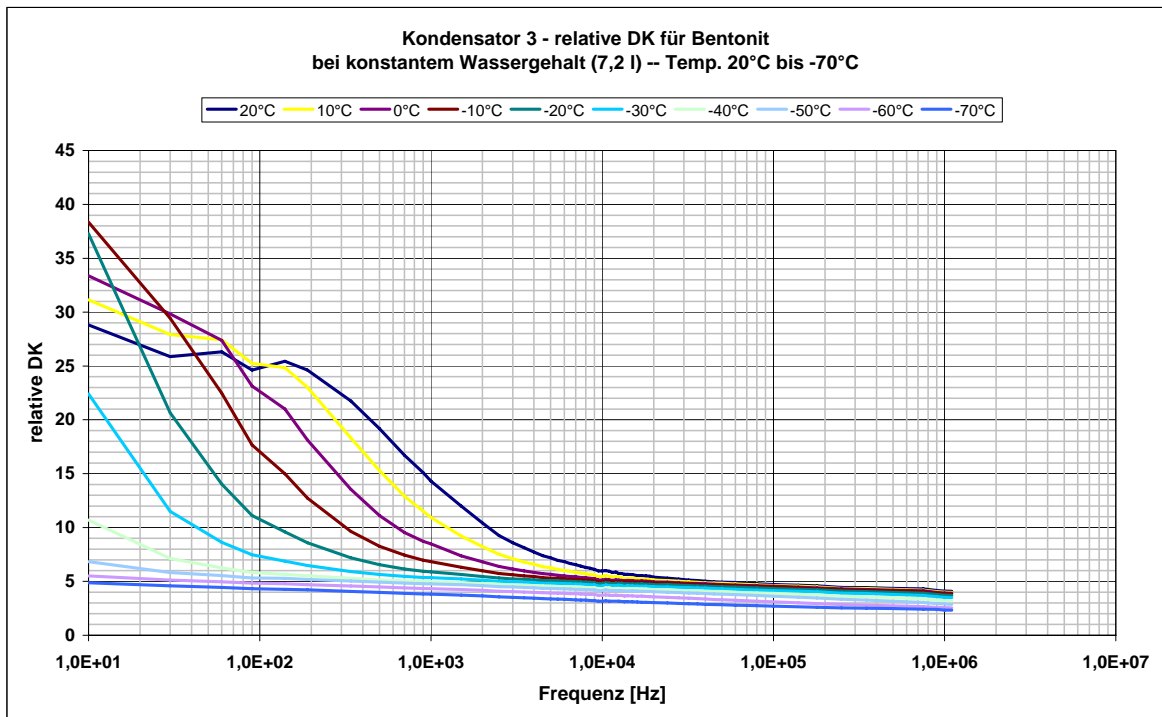


Diagramm A.12-13: relative DK ε_B des Bentonits für einen konstanten Wassergehalt von 7,2 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C

In Diagramm A.12-13 ist die relative DK ε_B des Bentonits nach Gleichung 5.2.1-5 unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Kondensators nach Gleichung 5.2.2-1 und 5.2.2-2 aufgetragen.

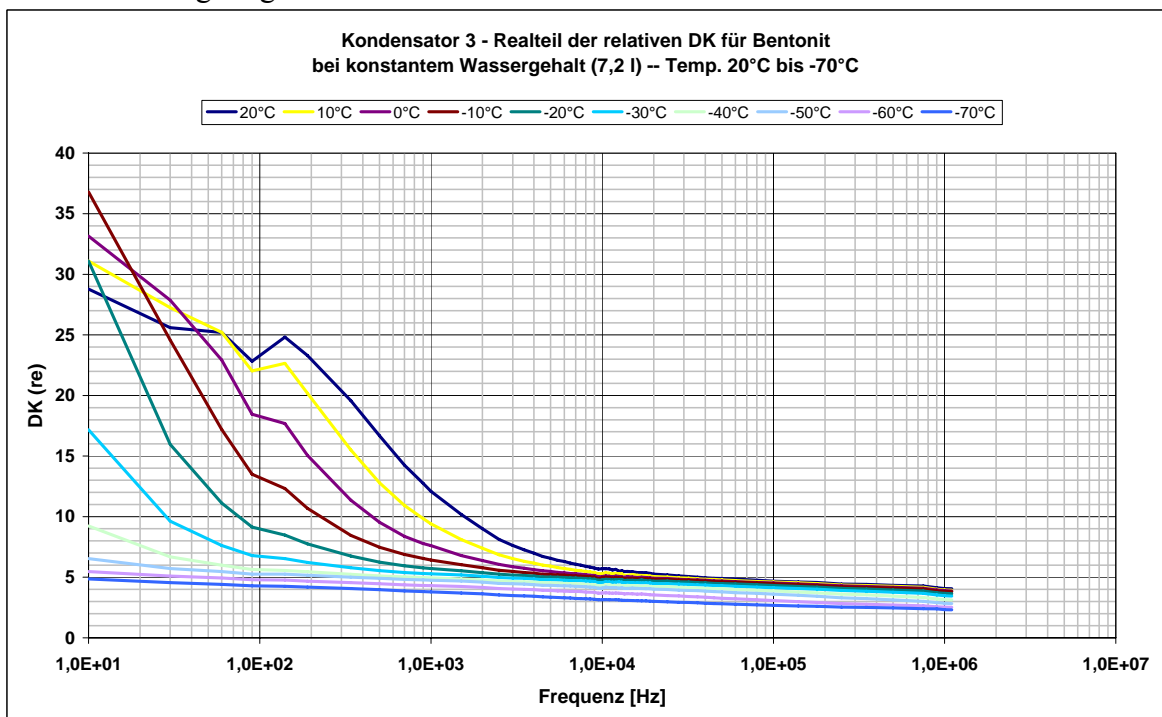


Diagramm A.12-14: Realteil ε'_B des Bentonits für einen konstanten Wassergehalt von 7,2 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-9

In *Diagramm A.12-14* ist der Realteil der relativen DK ϵ'_B des Bentonits nach *Gleichung 5.2.1-9* aufgetragen.

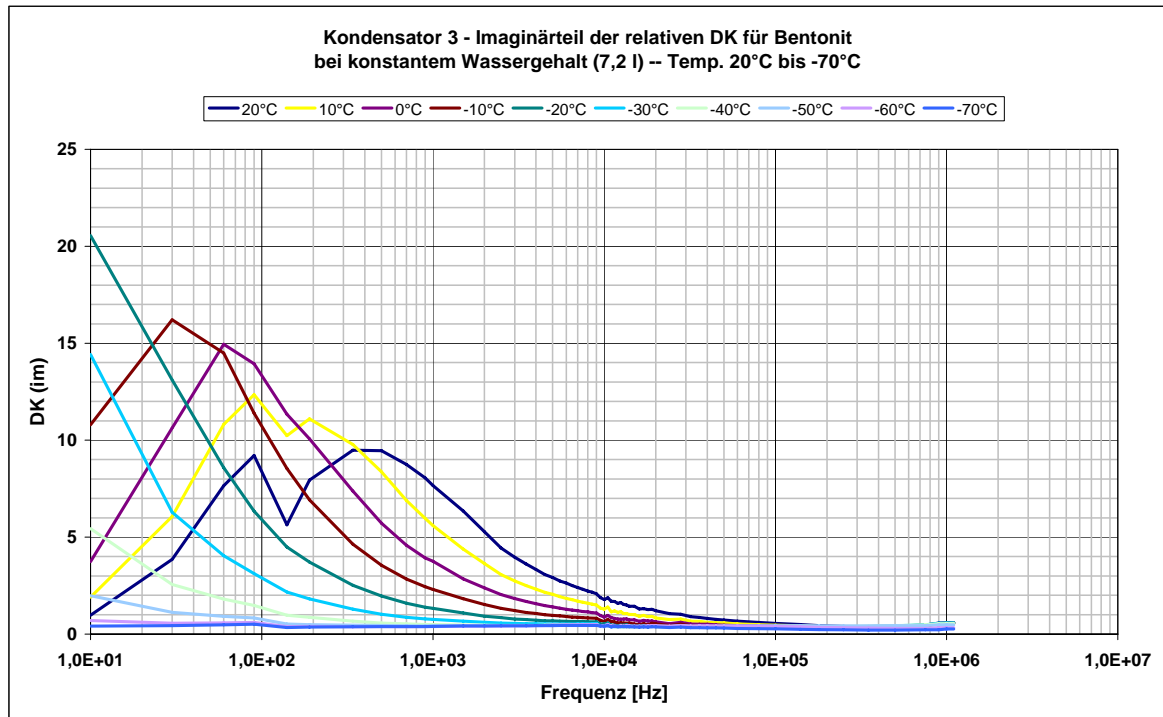


Diagramm A.12-15: Imaginärteil ϵ''_B des Bentonits für einen konstanten Wassergehalt von 7,2 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-10

In *Diagramm A.12-15* ist der Imaginärteil der relativen DK ϵ''_B des Bentonits nach *Gleichung 5.2.1-10* aufgetragen.

Aus den *Diagrammen A.12-13* für ϵ_B , *A.12-14* für ϵ'_B und *A.12-15* für ϵ''_B ist für den größten, untersuchten Wassergehalt von 7,2 *Monolagen* kein direkter Hinweis auf Eisbildung zu erkennen. In *Diagramm A.12-15* für den Imaginärteil ϵ''_B wäre im Frequenzbereich < 10 kHz bei Eisbildung ein zusätzlicher Relaxationspeak zu erwarten [Abs. 4.3]. Der vorhandene Relaxationspeak ist jedoch schon aus *Diagramm 5.2.5.3-2* bei 25 °C bekannt und wandert mit niedriger werdender Temperatur zu geringeren Frequenzen. Bei Eisbildung müsste für ϵ_B und ϵ'_B in den *Diagrammen A.12-13* und *A.12-14* im Frequenzbereich > 10 kHz eine Verringerung bei Temperaturen unter 0 °C auftreten. In den *Diagrammen* ist eine Erniedrigung zu erkennen, die aber bereits bei Temperaturen über 0 °C auftritt.

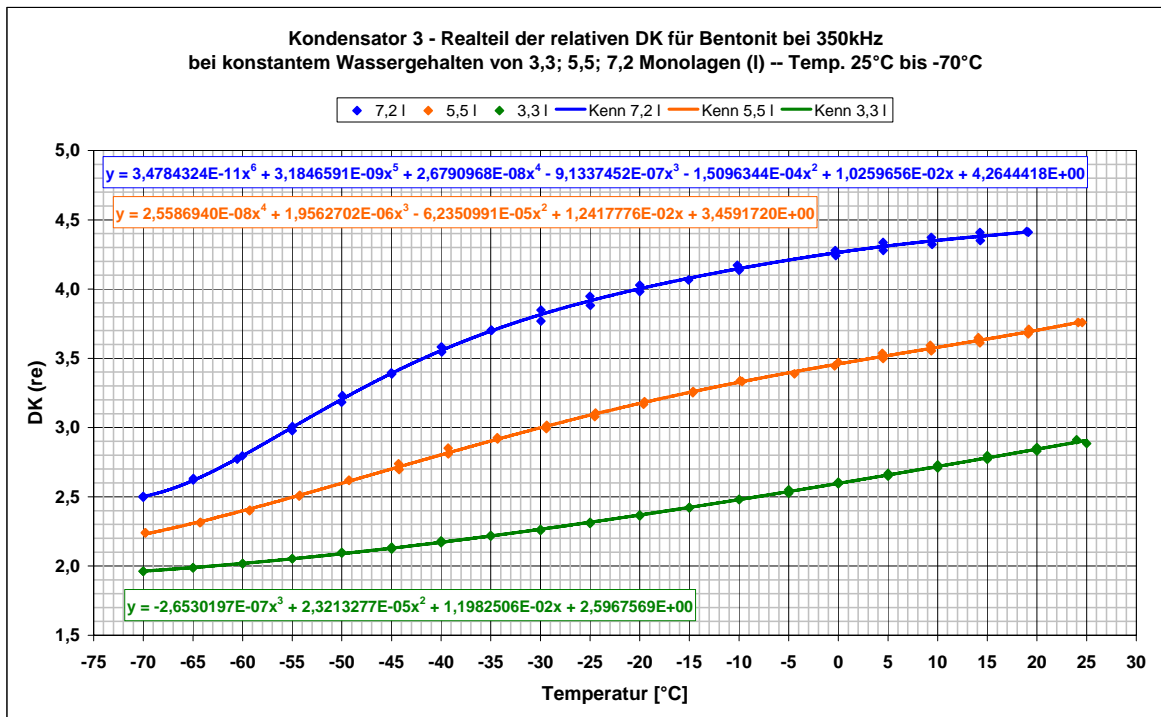


Diagramm A.12-16: Abhängigkeit des Realteils der relativen DK ε'_B des Bentonits bei 350 kHz für 3,3; 5,5; und 7,2 Monolagen Wasser (l) im Temperaturbereich 25 °C bis -70 °C

In Diagramm A.12-17 ist die relative DK des JSC Mars 1 nach Gleichung 5.2.1-5 unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Kondensators nach Gleichung 5.2.2-1 aufgetragen.

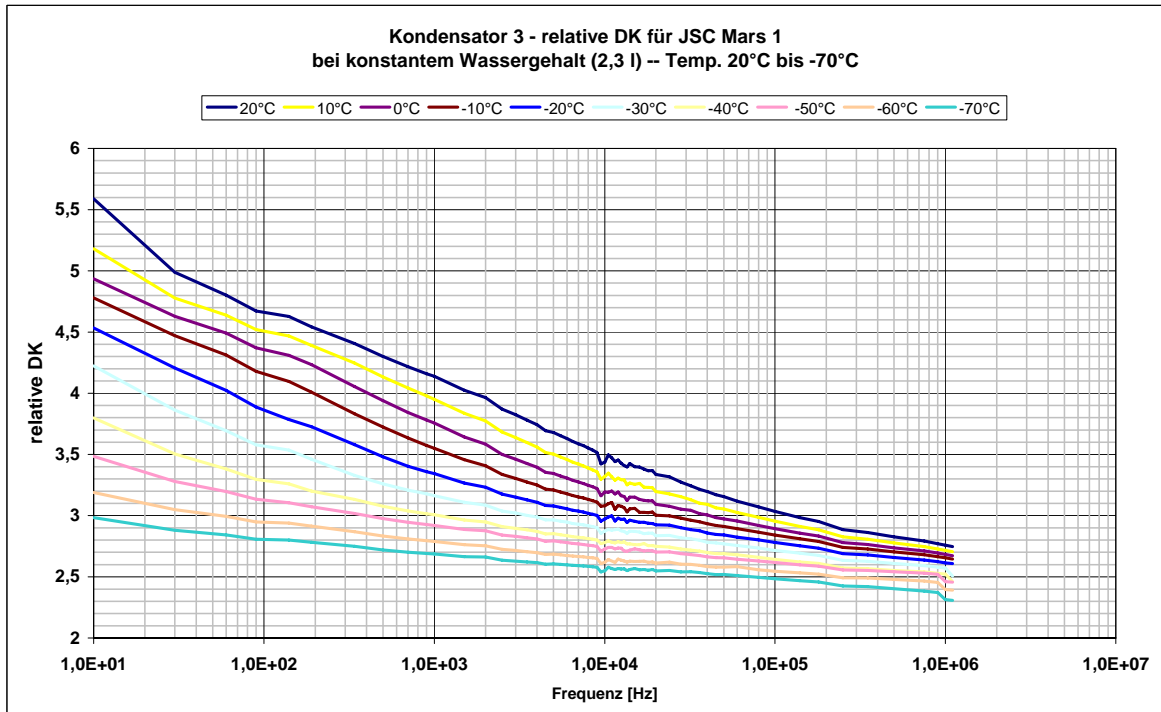


Diagramm A.12-17: relative DK ε_B des JSC Mars 1 für einen konstanten Wassergehalt von 2,3 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20°C bis -70°C nach Gleichung 5.2.1-5

In Diagramm A.12-18 ist der Realteil der relativen DK des JSC Mars 1 nach Gleichung 5.2.1-9 aufgetragen.

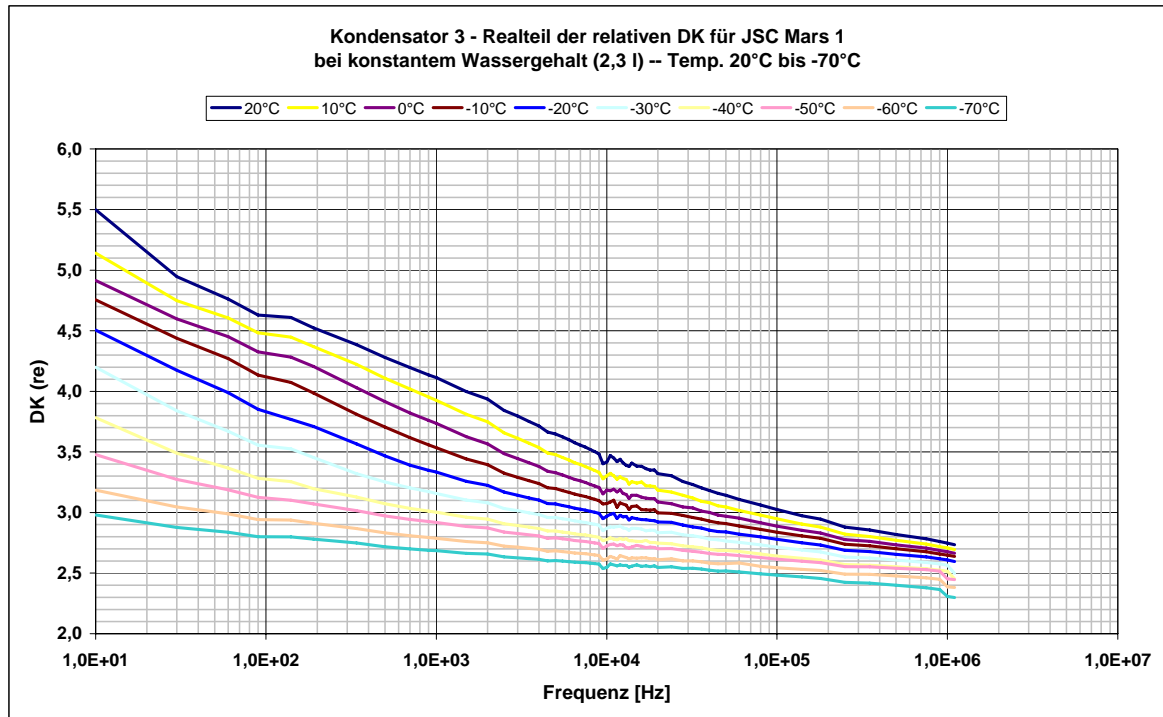


Diagramm A.12-18: Realteil ϵ'_B des JSC Mars 1 für einen konstanten Wassergehalt von 2,3 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-9

In Diagramm A.12-19 ist der Imaginärteil der relativen DK des Bentonits nach Gleichung 5.2.1-10 aufgetragen.

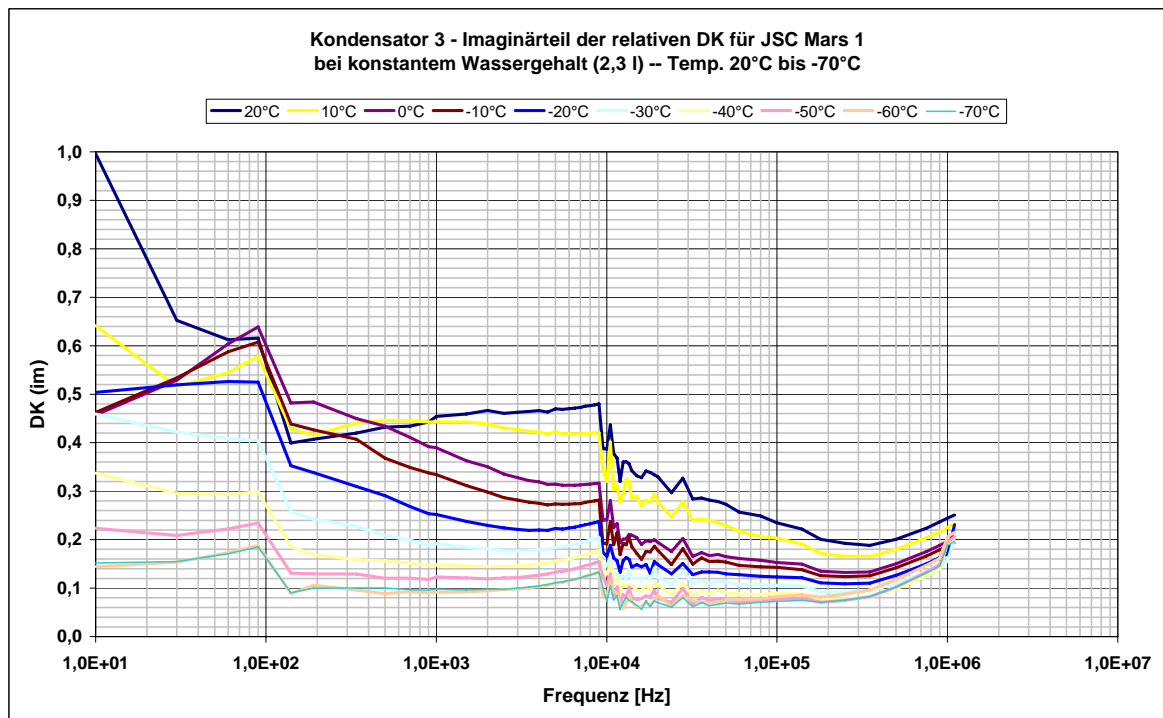


Diagramm A.12-19: Imaginärteil ϵ''_B des JSC Mars 1 für einen konstanten Wassergehalt von 2,3 Monolagen Wasser im Temperaturbereich 20 °C bis -70 °C nach Gleichung 5.2.1-10

A.13 Elektrische Leitfähigkeit poröser Materialien

Poröse Materialien wie der Boden besitzen eine elektrische Leitfähigkeit σ_{DC} , die durch Oberflächenladungen sowie gelöste Ionen im Bodenwasser verursacht werden kann. Diese Leitfähigkeit verursacht ebenfalls dielektrische Verluste, die durch Erweiterung von Gleichung 4.1-1 unter Hinzufügung von σ_{DC} berücksichtigt werden [Kraus, 1984]:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \left(\epsilon_d'' + \frac{\sigma_{DC}}{\omega \cdot \epsilon_0} \right) \quad \text{Gl. A.13-1}$$

ϵ_d'' *Imaginäranteil der durch dielektrische Relaxation verursacht wird*
 $\sigma_{DC}/(\omega\epsilon_0)$ *Beitrag der elektrischen Leitfähigkeit zum Imaginäranteil*

Gleichung 4.1-2 wird entsprechend erweitert:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_d'' + \frac{\sigma_{DC}}{\omega \cdot \epsilon_0}}{\epsilon_r'} \quad \text{Gl. A.13-2}$$

Wie aus Gleichung A.13-2 hervorgeht, sind die beiden Mechanismen, die den Energieverlust verursachen, von der Frequenz abhängig.

Während ϵ_d'' identisch ist mit ϵ_r'' aus Gleichung 4.1-1 und erst bei hohen Frequenzen relevant wird, verursacht der Leitfähigkeitsanteil die größten Verluste bei niedrigen Frequenzen.