

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie	1
1.1 Gleichgewichtsreaktionen	1
1.1.1 Einführung	1
1.1.2 Thermodynamische Grundlagen	5
1.1.2.1 Massenwirkungsgesetz	5
1.1.2.2 Gibbs´sche freie Energie	7
1.1.2.3 Gibbs´sche Phasenregel.....	8
1.1.2.4 Aktivität.....	9
1.1.2.5 Ionenstärke	9
1.1.2.6 Aktivitätskoeffizienten-Berechnung	11
1.1.2.6.1. Ionendissoziationstheorie	11
1.1.2.6.2. Ioneninteraktionstheorie	14
1.1.2.7 Vergleich Ionendissoziations-Ioneninteraktionstheorie	15
1.1.3 Wechselwirkungen an der Phasengrenze gasförmig-flüssig.....	18
1.1.3.1 Henry-Gesetz.....	18
1.1.4 Wechselwirkungen an der Phasengrenze fest-flüssig	20
1.1.4.1 Lösung und Fällung.....	20
1.1.4.1.1. Löslichkeitsprodukt.....	20
1.1.4.1.2. Sättigungsindex	22
1.1.4.1.3. Begrenzende Mineralphasen	24
1.1.4.2 Sorption	26
1.1.4.2.1. Hydrophobe/ hydrophile Stoffe.....	27
1.1.4.2.2. Ionenaustausch	27
1.1.4.2.3. Mathematische Beschreibung der Sorption.....	33
1.1.5 Wechselwirkungen in der flüssigen Phase.....	38
1.1.5.1 Komplexbildung.....	38
1.1.5.2 Redoxprozesse.....	40
1.1.5.2.1. Messung des Redoxpotentials	40
1.1.5.2.2. Berechnung des Redoxpotentials	41
1.1.5.2.3. Darstellung in Prädominanzdiagrammen	45
1.1.5.2.4. Redoxpuffer.....	50
1.1.5.2.5. Bedeutung von Redoxreaktionen	50
1.2 Reaktionskinetik	53
1.2.1 Reaktionskinetik verschiedener chemischer Prozesse	53
1.2.1.1 Halbwertszeiten	53

1.2.1.2 Kinetik der Minerallösung	54
1.2.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit	55
1.2.2.1 Folgereaktionen.....	57
1.2.2.2 Parallelreaktionen.....	57
1.2.3 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	57
1.2.4 Empirische Lösungsansätze für kinetisch kontrollierte Reaktionen	59
1.3 Reaktiver Stofftransport	62
1.3.1 Einführung	62
1.3.2 Strömungsmodelle.....	62
1.3.3 Transportmodelle	63
1.3.3.1 Begriffsdefinition	63
1.3.3.2 Idealisierte Transportverhältnisse.....	64
1.3.3.3 Reale Transportverhältnisse	66
1.3.3.3.1. Austausch in Aquiferen mit doppelter Porosität	67
1.3.3.4 Numerische Methoden der Transportmodellierung.....	69
1.3.3.4.1. Finite Differenzen/ Finite Elemente Methode	69
1.3.3.4.2. Gekoppelte Verfahren	71
2 Hydrogeochemische Modellierungsprogramme	75
2.1 Allgemeines	75
2.1.1 Lösungs-codes der Programme	75
2.1.2 Programme auf Basis Freie-Bildungsenthalpien-Verfahren	78
2.1.3 Programme auf Basis Gleichgewichtskonstanten-Verfahren.....	78
2.1.3.1 PHREEQC.....	79
2.1.3.2 EQ 3/6	80
2.1.4 Thermodynamische Datensätze.....	82
2.1.4.1 Allgemeines.....	82
2.1.4.2 Aufbau thermodynamischer Datensätze.....	85
2.1.5 Probleme und Fehlerquellen von Modellierungen	87
2.2 Anwendung von PHREEQC	92
2.2.1 Struktur von PHREEQC mit graphischer Benutzeroberfläche	92
2.2.1.1 Input	94
2.2.1.2 Database	103
2.2.1.3 Output.....	104
2.2.1.4 Grid	105
2.2.1.5 Chart.....	105
2.2.2 Einführungsbeispiele für PHREEQC-Modellierungen	105
2.2.2.1 Gleichgewichtsreaktionen	105
2.2.2.1.1. Beispiel 1a: Standard-Output - Meerwasseranalyse.....	106
2.2.2.1.2. Beispiel 1b: Gleichgewichtsreaktion - Gipslösung	108
2.2.2.1.3. Beispiel 1c: Gleichgewichtsreaktion – Calcitlösung mit CO ₂	110
2.2.2.1.4. Beispiel 1d: Unsicherheiten in der Modellierung – LJUNGSKILE.....	112

2.2.2.2 Einführungsbeispiele zur Sorption	115
2.2.2.3 Einführungsbeispiele zur Kinetik.....	123
2.2.2.3.1. Definition von Reaktionsraten.....	124
2.2.2.3.2. Basic innerhalb von PHREEQC.....	127
2.2.2.4 Einführungsbeispiel zur Isotopenfraktionierung.....	132
2.2.2.5 Einführungsbeispiel zum reaktiven Stofftransport.....	136
2.2.2.5.1. Einfacher 1D Transport: Säulenexperiment	136
2.2.2.5.2. 1D Transport, Verdünnung und Oberflächenkomplexierung in einem stillgelegten Uran-Bergwerk	140
2.2.2.5.3. 3D Stofftransport mit PHAST.....	145
3 Aufgaben.....	151
3.1 Gleichgewichtsreaktionen	153
3.1.1 Grundwasser - Lithosphäre	153
3.1.1.1 Standard-Output Brunnenanalyse	153
3.1.1.2 Gleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	154
3.1.1.3 Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	154
3.1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser.....	154
3.1.1.5 Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser...	155
3.1.1.6 Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO ₂ - Partialdruck	155
3.1.1.7 Calcitfällung und Dolomitlösung	155
3.1.1.8 Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System.....	155
3.1.1.9 Pyritverwitterung.....	156
3.1.2 Atmosphäre - Grundwasser – Lithosphäre.....	157
3.1.2.1 Regenwasserinfiltration unter dem Einfluss des Boden-CO ₂	157
3.1.2.2 Puffersysteme im Boden	157
3.1.2.3 Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen.....	157
3.1.2.4 Stalagtitbildung in Karsthöhlen.....	158
3.1.2.5 Evaporation	159
3.1.3 Grundwasser	160
3.1.3.1 pE-pH-Diagramm für das System Eisen	160
3.1.3.2 Änderungen im Fe-pE-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel	163
3.1.3.3 Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert	163
3.1.4 Herkunft des Grundwassers	164
3.1.4.1 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten.....	166
3.1.4.2 Salzwasser-/Süßwasser-Interface	167
3.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser.....	168
3.1.5.1 Probenahme: Ca-Bestimmung durch Titration mit EDTA	168
3.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität	169
3.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser.....	169
3.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle.....	169

3.1.5.5	Verschneiden von Wässern	170
3.1.6	Sanierung von Grundwasser	171
3.1.6.1	Nitratreduktion mit Methanol.....	171
3.1.6.2	Fe(0)-Wände	171
3.1.6.3	pH-Anhebung mit Kalk	171
3.2	Reaktionskinetik	172
3.2.1	Pyritverwitterung	172
3.2.2	Quarz-Feldspat-Lösung.....	172
3.2.3	Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter Reduktion redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S).....	173
3.2.4	Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone.....	174
3.3	Reaktiver Stofftransport	178
3.3.1	Lysimeter	178
3.3.2	Quellaustritt Karstquelle	178
3.3.3	Verkarstung (Korrosion einer Kluft).....	179
3.3.4	pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers.....	180
3.3.5	In-situ leaching.....	181
3.3.6	3D Stofftransport – Uran und Arsen Kontaminationsfahne.....	183

4 Lösungen.....185

4.1	Gleichgewichtsreaktionen	185
4.1.1	Grundwasser - Lithosphäre	185
4.1.1.1	Standard-Output Brunnenanalyse	185
4.1.1.2	Gleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	187
4.1.1.3	Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	188
4.1.1.4	Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser.....	188
4.1.1.5	Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser...	189
4.1.1.6	Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO ₂ - Partialdruck	189
4.1.1.7	Calcitfällung und Dolomitlösung	190
4.1.1.8	Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System.....	191
4.1.1.9	Pyritverwitterung.....	192
4.1.2	Atmosphäre - Grundwasser - Lithosphäre	194
4.1.2.1	Regenwasserinfiltration unter dem Einfluss des Boden-CO ₂	194
4.1.2.2	Puffersysteme im Boden	194
4.1.2.3	Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen.....	194
4.1.2.4	Stalagitbildung in Karsthöhlen	195
4.1.2.5	Evaporation	196
4.1.3	Grundwasser	197
4.1.3.1	pE-pH-Diagramm für das System Eisen	197
4.1.3.2	Änderungen im Fe-pE-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel	197
4.1.3.3	Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert	200

4.1.4 Herkunft des Grundwassers201

 4.1.4.1 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten.....201

 4.1.4.2 Salzwasser-/Süßwasser-Interface202

4.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser203

 4.1.5.1 Probenahme: Ca-Titration mit EDTA203

 4.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität204

 4.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser204

 4.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle204

 4.1.5.5 Verschneiden von Wässern206

4.1.6 Sanierung von Grundwasser207

 4.1.6.1 Nitratreduktion mit Methanol.....207

 4.1.6.2 Fe⁰-Wände.....208

 4.1.6.3 pH-Anhebung mit Kalk209

4.2 Reaktionskinetik210

 4.2.1 Pyritverwitterung210

 4.2.2 Quarz-Feldspat-Lösung.....212

 4.2.3 Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter
 Reduktion redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S)214

 4.2.4 Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone.....217

4.3 Reaktiver Stofftransport218

 4.3.1 Lysimeter218

 4.3.2 Quellaustritt Karstquelle219

 4.3.3 Verkarstung (Korrosion einer Kluft).....220

 4.3.4 pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers.....221

 4.3.5 In-situ leaching.....223

 4.3.6 3D Stofftransport – Uran und Arsen Kontaminationsfahne225

Literatur227

Index.....233