2 Hydrogeochemische Modellierungsprogramme

2.1 Allgemeines

Eine Auswahl von Computer-Programmen ist in Abb. 28 in chronologischer Abfolge aufgelistet. Die erste Generation geochemischer Computer-Programme erschien bereits Anfang der 70er Jahre, Ende der 70er erweitert durch neue Programme mit deutlich verbesserter Leistungsfähigkeit. Anfang der 80er Jahre konnten erstmals entsprechende Programme auf Personalcomputern, nicht nur auf Großrechnern wie bis dahin, installiert werden.

Die am häufigsten verwendeten Modelle sind MINTEQA2 (Allison et al. 1991), WATEQ4F (Ball & Nordstrom 1991), PHREEQC (PHREEQE) (Parkhurst & Appelo 1999, Parkhurst 1995 und Parkhurst et al. 1980) und EQ 3/6 (Wolery 1992a und 1992b).

2.1.1 Lösungscodes der Programme

Der am häufigsten verwendete Ansatz geochemischer Modelle zur Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse in aquatischen Systemen ist die in Kap. 1.1.2.6.1 beschriebene Ionendissoziationstheorie. Diese liefert allerdings nur bis zu Ionenstärken von 0.5 bis ca. 1 mol/L zuverlässige Ergebnisse. Ist die Ionenstärke größer, muss die Ioneninteraktionstheorie (z.B. PITZER-Gleichungen, Kap. 1.1.2.6.2) Grundlage des Programmcodes sein. Die Spezies-Verteilung kann über zwei verschiedene Verfahren aus thermodynamischen Datensätzen (Kap. 2.1.4) berechnet werden:

- Ermittlung des thermodynamisch stabilsten Zustandes durch Minimierung der freien Bildungsenthalpien (energieärmster Zustand) (z.B. CHEMSAGE) (Kap. 2.1.2)
- Ermittlung des thermodynamisch stabilsten Zustandes über alle Gleichgewichts- Konstanten im System (z.B. PHREEQC, EQ3/6, WATEQ4F, MINTEQA2, u.a.) (Kap. 2.1.3)

Beide Verfahren setzen die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts und die Erfüllung der Massenbilanz voraus. Im Gleichgewicht gilt folgender Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten K und der freien Enthalpie G (siehe auch Kap. 1.1.2.2):

$$G_0 = -R \cdot T \cdot \ln K \qquad \text{Gl.(106.)}$$

bzw. für T = 25 °C: $G_0 = -5.707 \cdot \log K$ Gl.(107.)

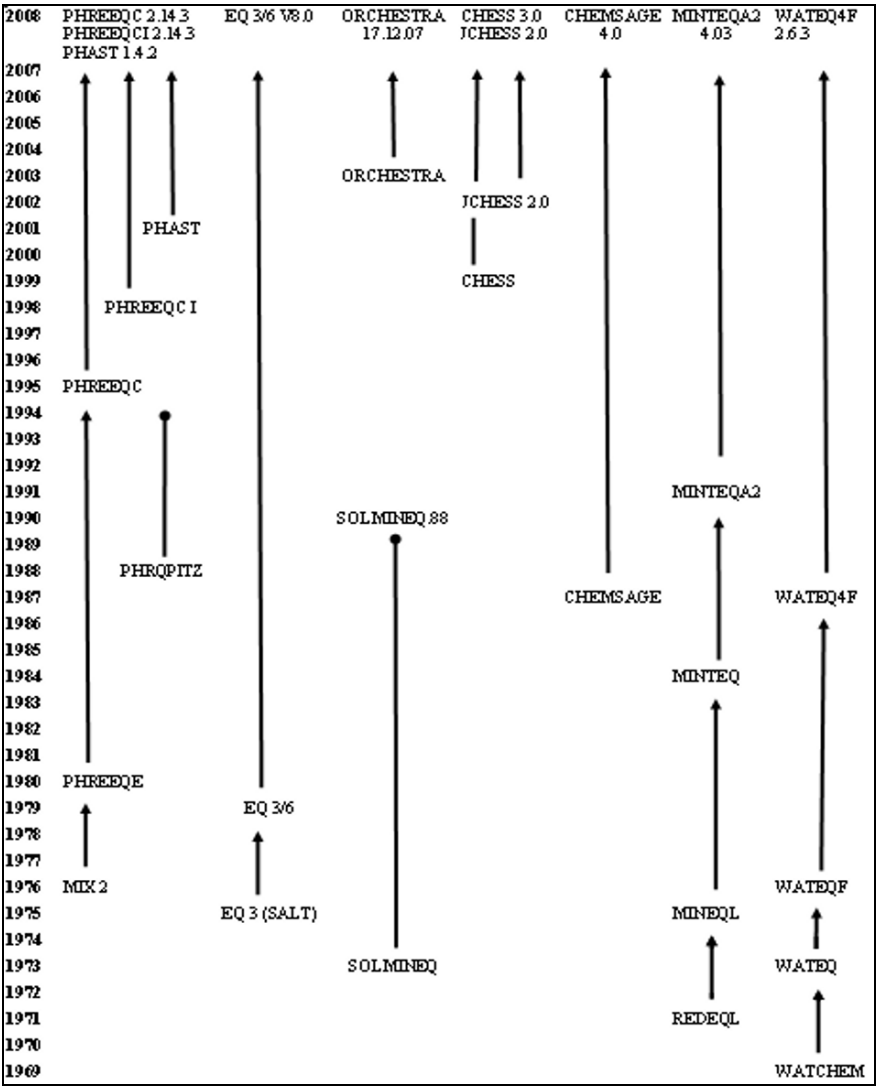


Abb. 28 Überblick hydrogeochemischer Modellierungsprogramme in chronologischer Abfolge

Tab. 18 zeigt ein Beispiel zur Berechnung einer Gleichgewichtskonstanten aus der freien Enthalpie. Aufgrund der relativ großen Fehler bei der Bestimmung der freien Enthalpien muss allerdings vor solchen Umrechnungen ausdrücklich gewarnt

werden. Zuverlässiger ist meist die direkte experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten.

Tab. 18 Beispiel zur Berechnung einer Gleichgewichtskonstante aus der standard-freien Energie

Spezies	G [K·J/mol]
Calcit Ca^{2+} CO_3^{2-}	-1130.61 -553.54 -527.90
$-G = G_{Calcite}-G_{Ca}-G_{CO3}$ -G = -1130.61-(553.54)-(-527.90) -G = -49.17 log $K_{Calcite}$ = -49.17/5.707 = -8.6157 zum Vergleich log K aus der experimentellen Bestimmung (Plummer & Busenberg 1982) log $K_{Calcite}$ = -8.48 ± 0.02	

Ist die für eine Berechnung benötigte Löslichkeitskonstante nicht explizit in einem Datensatz enthalten, sind aber Löslichkeitskonstanten von Teilreaktionen gegeben, so kann man die Löslichkeitskonstante der Gesamtreaktion auch aus den Löslichkeitskonstanten der Teilreaktionen berechnen (siehe Tab. 19).

Tab. 19 Beispiel zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante einer Reaktionen aus den Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen

keine Gleichgewichtskonstante für folgende Reaktion vorhanden: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$	
$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	logK = -8.48
$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$	logK = -1.47
$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^-$	log K = -6.35
$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$	logK = +10.33
Summe der Einzelreaktionen: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O + H_2CO_3 + H^+ + CO_3^{2-}$ $= Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H_2CO_3 + H^+ + HCO_3^- + HCO_3^-$ gleicht: $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$ Summe der logKs = -8.48 + (-1.47) + (-6.35) + 10.33 = **-5.97** (berechneter log K für Gesamtreaktion)	

Programme, deren Quellcode nicht frei zugänglich ist (z.B. CHEMSAGE), eignen sich nicht für wissenschaftliche Arbeiten und Studien zur Risikobewertung (z.B. Endlagerung radioaktiven Abfalls), da keine individuelle und unabhängige Kontrolle möglich ist.

2.1.2 Programme auf Basis Freie-Bildungsenthalpien-Verfahren

ChemSage (ESM (Engineering and Materials Science) Software, http://www.esm-software.com/chemsage/) ist eines der auf Minimierung der freien Gibbs´schen Energie basierenden Programme, das kommerziell vertrieben wird.

Als Nachfolgeprodukt von SOLGASMIX (Besmann 1977) findet ChemSage vor allem Anwendung für technische Problemstellungen, z.B. Entwicklung von Legierungen, Keramiken, Halbleitern und Supraleitern, Materialprozessierung, Erforschung von Materialverhalten, usw.

Dyanmische Prozesse wie Hochofenprozesse, Röstprozesse oder Verfestigung flüssiger Legierungen können über das REACTOR MODEL MODULE in einem Reaktor simuliert werden. Als Parameter werden Rohmaterial und Energie eingegeben, anschließend in verschiedenen Abschnitten des Reaktors Reaktionen in gasförmigen und kondensierten Phasen unter unterschiedlichen Bedingungen und Materialflüssen simuliert.

Neben technischen Anwendungen soll es laut Vertreiber durch die Übernahme einiger Module aus dem Programm SUPCRT 92 (Johnson et al. 1992) auch möglich sein, geo- und kosmochemische Phänomene zu analysieren, Umweltverschmutzungen in Boden, Luft und Wasser sowie die Effekte toxischer, nichttoxischer und radioaktiver Abfallablagerungen zu erfassen.

In der Literatur wurden allerdings nur wenige Anwendungen im Bereich aquatischer Systeme gefunden. Ein Grund für die geringe Anwendung in Bereichen der Hydro- und Umweltgeologie mag auch der kommerzielle Vertrieb des Programms sowie der zugehörigen Datensätze sein.

2.1.3 Programme auf Basis Gleichgewichtskonstanten-Verfahren

Die in der Hydrogeologie genutzten hydrogeochemischen Modellierungsprogramme basieren auf dem Gleichgewichtskonstanten-Verfahren, so z.B. WATEQ4F, MINTEQA2, EQ 3/6 und PHREEQC. Die Datenverarbeitung ist sehr einfach mit WATEQ4F, da es Standard Excel Files benutzt. Allerdings die Anwendungen sind auf Berechnung von Analysenfehler, Speziierung und Sättigungsindizes beschränkt (http://water.usgs.gov/software/wateq4f.html). Mit MINTEQA2 kann zudem noch die Verteilung gelöster und an festen Phasen sorbierter Spezies berechnet werden (http://www.scisoftware.com/products/minteqa2_overview/minteqa2_overview.html). Das Anwendungsspektrum von PHREEQC und EQ3/6 geht weit darüber hinaus. Diese beiden Programme werden deshalb hier näher beschrieben. Während PHREEQC frei erhältlich ist über die Homepage des US Geological Survey (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/), muß EQ 3/6 vom Lawrence Livermore National Laboratory gekauft werden (https://ipo.llnl.gov/technology/software/softwaretitles/eq36.php).

2.1.3.1 PHREEQC

Seit 1980 liegt das Modellierungsprogramm PHREEQE (Parkhurst et al. 1980), damals in der Programmiersprache FORTRAN geschrieben, vor. Die Möglichkeiten des Programms umfassten zu Beginn:

- das Mischen von Wässern
- Gleichgewichtseinstellungen mit der aquatischen Phase durch Lösungs-/ Fällungsreaktionen
- die Modellierung der Auswirkungen von Temperaturänderungen
- die Berechnung von Elementkonzentrationen, Molalitäten, Aktivitäten von aquatischen Spezies, pH, pE, Sättigungsindex, Moltransfer als Funktion reversibler/ irreversibler Reaktionen

PHREEQE wurde 1988 durch eine Version mit PITZER-Gleichungen für Ionenstärken > 1 mol/L, wie sie z.B. in Solen oder hoch konzentrierten Elektrolyt-Lösungen vorkommen, ergänzt (PHRPITZ, Plummer et al. 1988). PHREEQM (Appelo & Postma 1994) beinhaltete alle Möglichkeiten von PHREEQE, zusätzlich war aber ein eindimensionalen Transportcode implementiert mit Berücksichtigung von Dispersion und Diffusion. PHRKIN war ein Zusatzmodul zu PHREEQE zur Modellierung kinetisch gesteuerter Reaktionen.

1995 erschien das Programm PHREEQC (Parkhurst 1995) in der Programmiersprache C. Diese Version löste nahezu alle Begrenzungen bezüglich Anzahl von Elementen, aquatischen Spezies, Lösungen, Phasen, Austauschern und Oberflächenkomplexierern und brachte die Abschaffung der FORTRAN-Formate in den Eingabefiles mit sich. Zusätzlich wurde der Gleichungslöser überarbeitet und eine Reihe zusätzlicher Optionen vorgesehen; z.B. war es ab dieser Version möglich,

- die gemessene Konzentration eines Elementes in verschiedenen Master-Spezies in der Inputdatei anzugeben (z.B. N als NO_3, NO_2 und NH_4)
- das Redoxpotential entweder über den gemessenen E_H-Wert (als pE-Wert) oder ein Redoxpaar [z.B. As(3)/As(5) oder U(4)/U(6)] zu definieren
- oberflächenkontrollierte Reaktionen, wie Oberflächenkomplexierung und Ionenaustausch über integrierte Zweischichtmodelle (Dzombak & Morel 1990) und ein nicht-elektrostatisches Modell (Davis & Kent 1990) zu modellieren
- Reaktionen mit Multikomponenten-Gasphasen als geschlossenes System zu modellieren
- die Mineralmengen in der festen Phase zu verwalten und automatisch thermodynamisch stabile Mineralgesellschaften zu bestimmen
- über Wasserstoff-Sauerstoffmolgleichgewichte die Wassermenge und den pE-Wert in der aquatischen Phase während Reaktions- und Transportvorgängen zu berechnen und so Wasserverbrauch, bzw. -produktion korrekt zu modellieren
- mit Hilfe eines 1-dimensionalen Transportmoduls konvektiven Stofftransport zu modellieren

- über inverse Modellierung die Zusammensetzung eines bestimmten Wassers zu rekonstruieren und durch Überprüfung aller Gleichgewichtsreaktionen Unsicherheiten in den analytischen Daten zu erkennen

Die aktuellste Version, PHREEQC in der Version 2 (Parkhurst & Appelo 1999), ermöglicht zusätzlich folgende Simulationen:

- Integration des Pitzers-Konzepts
- die Bildung idealer und nichtidealer solid solution Minerale
- kinetische Reaktionen mit benutzerdefinierten Umsatzraten
- Dispersion oder Diffusion im 1D-Transport
- Veränderung der Zahl der Austauscherplätze mit Lösung oder Fällung von Reaktanten
- Einbeziehung von Isotopenbilanzen in inverse Modellierungen

Zudem ist es möglich, die Datenausgabe benutzerdefiniert zu verkürzen und in einem spreadsheet kompatiblen Datenformat zu exportieren. Zur Programmierung Benutzer-spezifischer Fragestellungen im Bereich Kinetik und zur Einstellung spezieller Ausgabeformate ist ein BASIC-Interpreter im Programm implementiert, der auch die Graphik-Ausgabe in Verbindung mit der Benutzeroberfläche „PHREEQC for Windows“ unterstützt.

Zwei Funktionen, die ein Nutzer möglicherweise auch in der aktuellsten PHREEQC Version 2.15 (mit dem Windows-Interface 2.15.02, erschienen am 31. März, 2008) noch vermissen wird, sind:

- die Berücksichtigung von Unsicherheiten für thermodynamische Konstanten
- die inverse Modellierung zur Anpassung von Parametern, wie z.B. pK-Wert

Als Erweiterung zu PHREEQC wird im Kapitel 2.2.2.1.4 das Programm LJUNGSKILE (Odegaard-Jensen et al. 2004, http://www.geo.tu-freiberg.de/software/Ljungskile/index.htm) vorgestellt, welches Unsicherheiten der Eingabeparameter berücksichtigen kann. Eigenständige Programme wie FITEQL4 (Herbelin and Westall 1999) oder Protofit (Turner and Fein 2006) können verwendet werden, wenn es um die Parameteranpassung geht. Ein weiteres Programm, das auch auf PHREEQC basiert, ist PHAST (Beispiel siehe Kap. 2.2.2.5.3). Es ist im Gegensatz zu PHREEQC nicht auf eindimensionale stationäre Strömung mit einfachen Randbedingungen begrenzt.

2.1.3.2 EQ 3/6

EQ3/6 besteht aus zwei Programmen: EQ3 ist ein reiner Speziierungscode, dessen Ergebnisse für weitere Fragestellungen innerhalb EQ6 weiterverarbeitet werden. Zu Beginn der achtziger und neunziger Jahre stellte EQ 3/6 die führende Software zur geochemischen Modellierung dar, da es bereits Funktionen für die Modellierung von solid-solution Mineralen, Oberflächenkomplexierung und kinetisch kontrollierten Reaktionen enthielt. Ionen-Interaktionen (PITZER) und ein erweiterter Temperaturbereich von 0°C bis 300°C konnten berücksichtigt werden. Solche Funktionen waren in vielen anderen Programmen, eingeschlossen PHREEQC, noch nicht enthalten. Nachdem während der vergangenen Jahre keine nennens-

werten Fortschritte in der Entwicklung von EQ 3/6 verzeichnet wurden, decken heute die neuesten Versionen von PHREEQC die oben genannten Funktionen erfolgreich ab.

Ein großer Nachteil von EQ 3/6 ist heute, dass FORTRAN Datenformate verwendet werden und es keine graphische Benutzeroberfläche gibt. Alle EQ 3/6 Datenformate (Input-Files, thermodynamische Konstanten) müssen im FORTRAN Format definiert werden, was schnell zu Eingabefehlern führen kann. Fehler im Format (z.B. die Platzierung innerhalb einer Spalte) können leicht zu fatalen Fehlern führen. Der Vorteil des PHREEQC Datenformats liegt darin, dass die Reaktionsgleichungen in der Syntax chemischer Formeln geschrieben sind, was die Handhabung wesentlich vereinfacht. Wie unterschiedlich die Definition der gleichen Mineralphase (Rutherfordline, UO_2CO_3) in PHREEQC und EQ 3/6 aussehen kann, ist in Abb. 29 und Abb. 30 dargestellt.

```
Rutherfordine                606
UO2CO3 = UO2+2 + CO3-2
log_k     -14.450
delta_h    -1.440 kcal
```

Abb. 29 Auszug aus dem WATEQ4F-Datensatz für PHREEQC; Definition des Minerals Rutherfordine

```
    UO2CO3
      date last revised =  02-jul-1993
    keys    = solid
      V0PrTr =   0.000 cm**3/mol (source =
  *     mwt    =   330.03690 g/mol
       3 chemical elements =
        1.0000 C          5.0000 O      1.0000 U
       4 species in data0 reaction
      -1.0000  UO2CO3             -1.0000  H+
       1.0000  HCO3-               1.0000  UO2++

  *    log k grid (0-25-60-100/150-200-250-300 C) =
          -3.8431   -4.1434   -4.4954   -4.7855
          -5.0616   -5.2771  500.0000  500.0000
  * Extrapolation algorithm: constant enthalpy approxi-
nation
```

Abb. 30 Auszug aus dem NEA-Datensatz für EQ 3/6; Definition des Minerals Rutherfordine (fett markiert sind die Elemente, die in ähnlicher Form auch im PHREEQC-Datensatz stehen; die unterschiedlichen log_k-Werte ergeben sich aus unterschiedlichen Reaktionsgleichungen (vgl. auch Kap. 2.1.5))

Aus Abb. 31 und Abb. 32 ist außerdem ersichtlich, dass ein PHREEQC Input-File weitaus einfacher aufgebaut ist als in EQ 3/6. Das Input-File beschreibt die Lösung des Minerals Rutherfordine in einem Wasser mit jeweils 1 mmol/L Natrium und Chlorid und geringen Sulfatkonzentrationen (0.0001 mmol/L) unter oxidierenden Bedingungen (pE = 14) bei 25 °C und einem CO_2-Partialdruck von 0.033 kPa (Atmosphärenkonzentration).

```
TITLE    Lösung Rutherfordine als Funktion des CO2 Partialdruckes

SOLUTION 1       Wasser mit 1 mmol/L Na und Cl
units            mmol/kgw
temp             25
pH       7
pe       14
Na       1
S(6)     1E-7
Cl       1

EQUILIBRIUM_PHASES 1
CO2(g)   -3.481
Rutherfordine          0

END
```

Abb. 31 Beispiel für ein PHREEQC-Eingabe-File (Lösung des Minerals Rutherfordine als Funktion des CO_2 Partialdruckes)

Da es keine weiteren Optionen in EQ 3/6 gibt, die über die der neuesten PHREEQC-Version hinausgehen, spricht die einfache Input-Eingabe und Definition der thermodynamischen Konstanten in PHREEQC für dessen bevorzugte Nutzung. Ein weiterer Vorteil ist, dass PHREEQC zusammen mit der grafischen Nutzeroberfläche frei zugänglich ist. PHREEQC wird daher auch für die Modellierungsbeispiele in Kap. 1 dieses Buches verwendet. Ausführlicher soll das Programm in Kap. 2.2 erläutert werden.

2.1.4 Thermodynamische Datensätze

2.1.4.1 Allgemeines

Thermodynamische Datensätze sind die Informationsquelle aller geochemischen Modellierungsprogramme. Grundsätzlich ist es bei nahezu allen Programmen möglich, sich einen eigenen thermodynamischen Datensatz zu erstellen. Dies ist allerdings ein erheblicher Aufwand und erfordert große Sorgfalt. Aus diesem Grund wird man in der Regel auf bestehende Datensätze zurückgreifen.

Tab. 20 zeigt eine Auswahl von thermodynamischen Datensätzen und die jeweils berücksichtigten Elemente. Die thermodynamischen Daten liegen meistens nicht in einem gängigen Datenbankformat vor, sondern in der Form, die für das eine oder andere Programm bzw. die Programmversion benötigt wird. Um thermodynamische Daten, die z.B. für EQ3/6 oder PHREEQE geeignet sind, in PHREEQC verwenden zu können, müssen sie mittels eines Transferprogramms in das jeweilige Format (z.B. PHREEQC) umgewandelt werden.

Mit Hilfe geeigneter Filter ist es auch möglich, sich aus einem Standarddatensatz einen Teildatensatz zu erstellen. Insbesondere wenn große Datenmengen d.h. sehr viele Analysen berechnet werden müssen, wie dies beispielsweise bei einer gekoppelten Modellierung (Transport + Reaktion) der Fall ist, kann dies Rechenzeit sparen. Allerdings ist in so einem Fall zu verifizieren, dass der Teildatensatz vergleichbare Ergebnisse wie der ursprüngliche Datensatz liefert.

```
   EQ3NR input file name= co3aqui.3i
    Description= "Uranium Carbonate solution"
    Version level= 7.2

    endit.
       Tempc=  2.50000E+01
            rho=   1.00000E+00      tdspkg=   0.00000E+00
tdspl=  0.00000E+00
         fep=  0.00000E+00     uredox=
      tolbt=  0.00000E+00     toldl=  0.00000E+00    tol-
sat=  0.00000E+00
      itermx=  0
  *             1    2    3    4    5    6    7    8    9   10
   iopt1-10=     0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
   iopg1-10=     0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
   iopr1-10=     0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
   iopr11-20=    0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
   iodb1-10=     0    0    0    0    0    0    0    0    0    0
      uebal= H+
      nxmod=  0
    data file master species= Na+
     switch with species=
     jflag=  0   csp=  1.00000E-03
    data file master species= UO2++
     switch with species=
     jflag= 19   csp=       0.
     Mineral= UO2CO3
    data file master species= HCO3-
     switch with species=
     jflag= 21   csp=  -3.481
       gas= CO2(g)
    data file master species= SO4--
     switch with species=
     jflag=  0   csp=  1.00000E-10
    data file master species= Cl-
     switch with species=
```

Abb. 32 Beispiel für ein EQ 3/6 Eingabe-File (Lösung des Minerals Rutherfordine als Funktion des CO_2 Partialdruckes)

Tab. 20 Thermodynamische Datensätze mit den jeweils berücksichtigten Elementen

Datensatz	NEA	PHREEQC	WATEQ4F [1]	HATCHES	NAGRA/PSI TDB	MINTEQ [2]	LLNL [3]
Letztes Update	2007	2003	2005	1999	2002	2005	2005
Ag	+		+			+	+
Al	+	+	+	+	+	+	+
Am	+			+	+		+
Ar							+
As	+		+	+	+	+	+
Au							+
B	+	+	+	+	+	+	+
Ba	+	+	+	+	+	+	+
Be						+	+
Br	+	+	+	+	+	+	+
C	+	+	+	+	+	+	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+
Cd	+	+	+			+	+
Ce							+
Cl	+	+	+	+	+	+	+
Cm							
Co							+
Cr						+	+
Cs	+		+		+		+
Cu	+	+	+			+	+
Dy							+
Er							+
Eu					+		+
F	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	+	+

Datensatz	NEA	PHREEQC	WATEQ4F [1]	HATCHES	NAGRA/PSI TDB	MINTEQ [2]	LLNL [3]
Code	2007	2003	2005	1999	2002	2003	2005
N	+	+	+	+	+	+	+
Na	+	+	+	+	+	+	+
Nb					+		
Nd							+
Ne							+
Ni			+	+	+	+	+
Np				+	+		+
O	+	+	+	+	+	+	+
P	+	+	+	+	+	+	+
Pa							
Pb	+	+	+			+	+
Pd				+	+		+
Pm							+
Pr							+
Pu				+	+		+
Ra					+		+
Rb	+		+			+	+
Re							+
Rn							+
Ru							+
S	+	+	+	+	+	+	+
Sb						+	+
Sc							+
Se	+		+	+	+	+	+
Si	+	+	+	+	+	+	+

[1] zusätzlich in WATEQ4F.dat: fulvate, humate

[2] zusätzlich in MINTEQ.dat: 2-, 3-, 4-methylpyridine, acetate, benzoate, butanoate, citrate, cyanate, cyanide, diethylamine, dimethylamine, EDTA, ethylene, ethylenediamine, formate, glutamate, glycine, hexylamine, isobutyrate, isophthalate, isopropylamine, isovalerate, methylamine, n-butylamine, n-propylamine, NTA, para-acetate, phthalate, propanoate, salicylate, tartrate, tributylphosphate, trimethylamine, trimethylpyridine, valerate
zusätzlich in MINTEQ v4.dat: Co, Mo, acetate, benzoate, butylamine, butyrate, citrate, cyanide, diethylamine, dimethylamine, dom_a, dom_b, dom_c, edta, ethylenediamine, formate, 4-picoline, glutamate, glycine, hexylamine, isobutyrate, isophthalate, isopropylamine, isovalerate, methylamine, nta, phenylacetate, phthalate, propionate, propylamine, salicylate, tartarate, 3-picoline, trimethylamine, 2-picoline

[3] zusätzlich in LLNL.dat: acetate, ethylene, orthophthalate

2.1.4.2 Aufbau thermodynamischer Datensätze

Ein thermodynamischer Datensatz gliedert sich in mehrere Blöcke mit unterschiedlichen Variablen. Wird er als relationale Datenbank angelegt, sind dafür mehrere Tabellen (files) mit unterschiedlichen Variablen notwendig. Viele Programme (u.a. auch PHREEQC und EQ 3/6) gehen einen anderen Weg und lesen die Daten aus einem ASCII File ein, das durch sog. Keywords (Schlüsselwörter) in logische Blöcke getrennt ist. Für jeden logischen Block gilt demzufolge eine andere Syntax, wie Daten eingelesen und interpretiert werden. In PHREEQC sind dies die folgenden Blöcke:

- Masterspezies in Lösung (Tab. 21) (SOLUTION_MASTER_SPECIES)
- Spezies in Lösung (Tab. 22) (SOLUTION_SPECIES)
- Phasen: Festphasen und Gasphasen (PHASES)
- Austausch von Masterspezies (EXCHANGE_MASTER_SPECIES)
- Austausch von Spezies (EXCHANGE_SPECIES)
- Oberflächen-Masterspezies (SURFACE_MASTER_SPECIES)
- Oberflächen-Spezies (stark und schwach bindende Spezies nach Kationen und Anionen sortiert) (SURFACE_SPECIES)
- Reaktionsraten (RATES)

Tab. 21 Beispiel einer Angabe von Masterspezies in Lösung (SOLUTION_ MASTER_SPECIES) aus dem PHREEQC-Datensatz WATEQ4F.dat

Element	Master-spezies	Alkalinität	Molmasse in g/mol	Atommasse des Elements
C	CO3-2	2.0	61.0173	12.0111
H	H+	-1.0	1.008	1.008
Fe(+2)	Fe+2	0.0	55.847	
Fe(+3)	Fe+3	-2.0	55.847	
N	NO3-	0.0	14.0067	14.0067
N(-3)	NH4+	0.0	14.0067	
N(0)	N2	0.0	14.0067	
N(+3)	NO2-	0.0	14.0067	
N(+5)	NO3-	0.0	14.0067	
P	PO4-3	2.0	30.9738	30.9738
S(-2)	H2S	0.0	32.064	
S	SO4-2	0.0	96.0616	32.064
Si	H4SiO4	0.0	60.0843	28.0843

Der Beitrag der einzelnen Masterspezies zur Alkalinität in Tab. 21 wird nach der prädominanten Spezies bei pH = 4.5 berechnet. So besitzt z.B. Fe^{3+} mit der bei pH = 4.5 prädominanten Spezies $Fe(OH)_2^+$ zwei OH^--Ionen, die $2H^+$-Ionen binden können, somit ergibt sich ein Faktor von -2 für die Alkalinität. Für anorganisch C mit dominanter Spezies H_2CO_3 und zwei H^+-Ionen ergibt sich ein Faktor von +2.

Spalte 4 in Tab. 21 gibt an, in welcher Form Eingaben in mg/L gemacht werden müssen. In diesem Beispiel muss C als Carbonat, Nitrat, Nitrit, Ammoniak

jeweils als elementarer Stickstoff, P als elementarer Phosphor, S als Sulfat und Si als SiO2 angegeben werden. Wird z.B. P als Phosphat in mg/L angegeben, sind sämtliche nachfolgenden Berechnungen falsch. Ein genaues Studium der jeweiligen Datensätze ist daher unbedingt vor jeder Eingabe notwendig. Vermeiden lassen sich diese Probleme, indem man Konzentrationen konsequent in mol/L angibt.

Für alle Reaktionen, die man selbst in Datensätze eingibt, müssen die verwendeten Masterspezies, falls noch nicht vorhanden, unter dem Keyword SOLUTION_MASTER_SPECIES zunächst definiert werden.

Tab. 22 Beispiel einer Angabe von Spezies in Lösung (SOLUTION_SPECIES) aus WATEQ4F.dat

```
CO3-2 primary master species
      CO3-2 = CO3-2
      log_k      0.0
     -gamma    5.4     0.0
CaCO3                          78
     Ca+2  +  CO3-2  =  CaCO3
     log_k       3.224
     delta_h     3.545 kcal
     -analytical -1228.732     -0.299444     35512.75     485.818        0.0
S2-2                           502
     HS-  =  S2-2  +  H+
     log_k       -14.528
     delta_h      11.4kcal
     -no_check
     -mole_balance   S(-2)2
     -gamma      6.5     0.0
```

Für die Spezies in Lösung (SOLUTION_SPECIES, Tab. 22), die in der obersten Zeile mit laufender Nummer stehen, werden Löslichkeitskonstante log k und Enthalpie delta h in kcal/mol oder kJ/mol bei 25°C angegeben. Unter „gamma“ stehen Parameter zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten γ nach der WATEQ-DEBYE-HÜCKEL-Ionendissoziationstheorie (vgl. Kap. 1.1.2.6.1). Unter „analytical“ sind die Koeffizienten A_1-A_5 angegeben, mit deren Hilfe man die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstante berechnen kann. Reaktionsgleichgewichte, die nicht dazu benutzt werden sollten, Ladungsbilanzen auszugleichen, sind mit „no check“ gekennzeichnet. Muss die Stöchiometrie einer Spezies explizit definiert werden, wie z.B. bei Polysulfid-Spezies (siehe Tab. 22, S_2^{2-} enthält 2 S-Atome, in die Verbindung HS^- wird aber nur eines eingebaut), so erfolgt diese Angabe unter „mole balance“.

Die Angabe der Reaktionen in festen oder gasförmigen Phasen (PHASES) erfolgt ähnlich der der Spezies in Lösung. Beim Suchen von Gleichgewichtskonstanten ist es wichtig, unter den richtigen Keywords zu suchen. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ als Lösung des Minerals Calcits (log K = - 8.48, unter dem Keyword PHASES) unterscheidet sich logischerweise völlig von der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $Ca^{2+} + CO_3^{2-} =$

$CaCO_3$ als Bildung des aquatischen Komplexes $CaCO_3$ (log K = 3.224 unter dem Keyword SOLUTION_SPECIES), auch wenn die Reaktion bei erstem Hinsehen gleich aussehen mag.

EXCHANGE_MASTER_SPECIES definiert den Zusammenhang zwischen dem Namen eines Austauschers und seiner Masterspezies. EXCHANGE_SPECIES beschreibt darauf aufbauend jeweils eine Halbreaktion und einen Selektivitätskoeffizienten für jede Austauscherspezies. Diese Selektivitätskoeffizienten sind aber im Gegensatz zu Komplexbildungskonstanten oder Dissoziationskonstanten von der jeweiligen Feststoffphase mit den spezifischen Eigenschaften ihrer inneren und äußeren Oberflächen abhängig (siehe auch Kap. 1.1.4.2). Daher sind sie lediglich als Platzhalter zu sehen, die für eigene Modellierungen je nach gewählter Feststoffphase verändert werden müssen.

Analog definiert SURFACE_MASTER_SPECIES den Zusammenhang zwischen den Namen von Oberflächen-Bindungsstellen und der Oberflächen-Masterspezies, während SURFACE_SPECIES Reaktionen für jede Oberflächenspezies beschreibt nach Kationen und Anionen sowie starken und schwachen Bindungspartnern sortiert.

Unter dem Keyword RATES sind exemplarisch Reaktionsraten und mathematische Formeln zur Beschreibung der Kinetik von K-Feldspat, Albit, Calcit, Pyrit, organ. Kohlenstoff und Pyrolusit aus verschiedenen Literatur-Arbeiten aufgeführt. Die dort definierten Raten dienen jedoch lediglich als Beispiel und müssen durch standortspezifische Daten (z.B. im Fall organischen Abbaus) ersetzt oder angepasst werden.

2.1.5 Probleme und Fehlerquellen von Modellierungen

Grundvoraussetzung einer soliden hydrogeochemischen Modellierung sind möglichst vollständige und korrekte wasserchemische Analysen, da sie die wesentlichen Informationen darstellen und sich Fehler bis in das Endergebnis fortpflanzen. Abb. 33 bis Abb. 35 zeigen am Beispiel der Berechnung der Sättigungsindizes von Calcit und Dolomit und des CO_2-Gleichgewichts-Partialdruckes, welche Auswirkungen eine unvollständige Analyse haben kann. Folgende Analyse ist gegeben:

pH = 7.4, Temperatur 8.1°C, Leitfähigkeit = 418 µS/cm, Konzentrationen in mg/L

Ca^{2+}	74.85	Cl^-	2.18	Fe^{2+}	0.042	Mn^{2+}	0.014
Mg^{2+}	13.1	HCO_3^-	295.0	Pb^{2+}	0.0028	Zn^{2+}	0.379
Na^+	1.88	SO_4^{2-}	2.89	Cd^{2+}	0.0026	SiO_2	0.026
K^+	2.92	NO_3^-	3.87	Cu^{2+}	0.030	DOC	8.8255

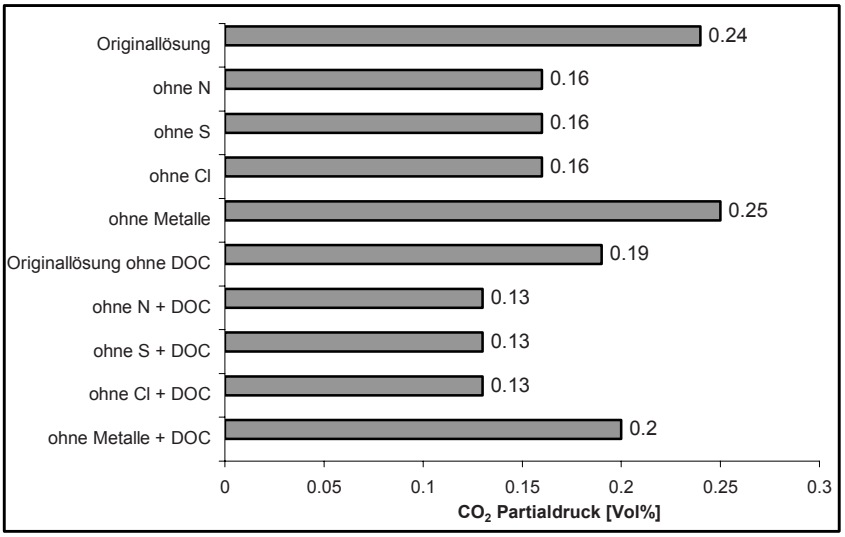


Abb. 33 CO_2 Gleichgewichts-Partialdruck vollständiger und unvollständiger Wasseranalysen (berechnet mit PHREEQC nach Daten aus Merkel 1992)

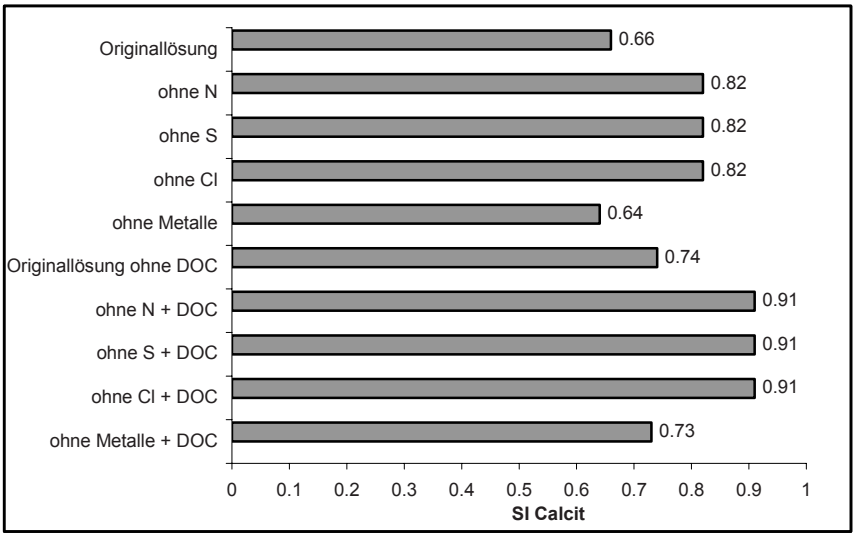


Abb. 34 Calcit-Sättigungsindex vollständiger und unvollständiger Wasseranalysen (berechnet mit PHREEQC nach Daten aus Merkel 1992)

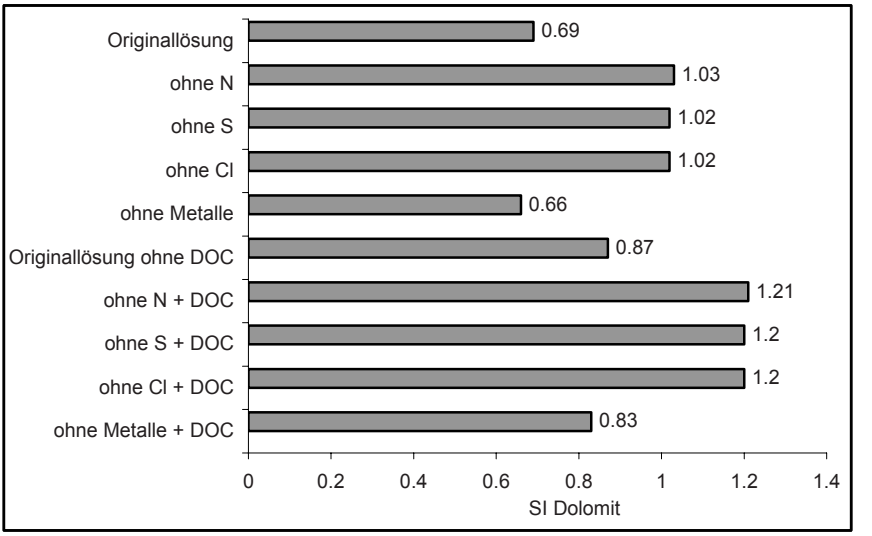


Abb. 35 Dolomit-Sättigungsindex vollständiger und unvollständiger Wasseranalysen (berechnet mit PHREEQC nach Daten aus Merkel 1992)

Annahmen, die per se in den hydrogeochemischen Modellierungsprogrammen getroffen werden, erschweren eine Übertragbarkeit auf natürliche Systeme, so z.B. die Annahme der Einstellung eines kinetischen Gleichgewichtes. Gerade bei Spezies, die zur Komplexbildung neigen, und bei Redoxreaktionen, die eine ausgeprägte Kinetik aufweisen, durch Mikroorganismen katalysiert werden und Ungleichgewichte über lange Zeiträume halten können, ist dies häufig nicht der Fall.

Numerische Dispersion oder Oszillationseffekte können bei der Modellierung von Stofftransporten als zufällige Fehlerquelle bei der Verwendung von Finite-Differenzen- oder Finite-Elemente-Modellen auftreten. Über Kriterien der numerischen Stabilität (Gitter-Peclet-Zahl oder Courant-Zahl) oder die Verwendung des Random-Walk-Verfahrens lassen sich diese Fehler reduzieren, bzw. völlig eliminieren.

Die häufigste Quelle unterschiedlicher Ergebnisse aber sind neben dem verwendeten Ansatz zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten (Kap. 1.1.2.6) die thermodynamischen Datensätze (Kap. 2.1.4), die dem jeweiligen Programm grundlegende geochemische Informationen über die einzelnen Spezies zur Verfügung stellen. Unterschiedliche Modellierungsprogramme verwenden z.T. stark differierende thermodynamische Datensätze mit unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten, unterschiedlichen Spezies, Mineralen und Reaktionsgleichungen. Nordstrom et al. (1979, 1990), Nordstrom & Munoz (1994), Nordstrom (1996, 2004) behandeln die Inkonsitenz thermodynamischer Datensätze ausführlicher. Bei einigen Spezies, für die Komplexbildungskonstanten veröffentlicht sind, ist nicht einmal die Existenz zweifelsfrei nachgewiesen, wie im folgenden gezeigt wird.

Zwei Übersichtsarbeiten aus dem Jahr 1992 zu Uranspezies (Grenthe et al. 1992 [NEA 92] sowie Fuger et al. 1992 [IAEA 92]) kommen hinsichtlich einiger sechswertiger Uran-Hydroxospezies zu recht unterschiedlichen Bewertungen. Diese Unterschiede wirken sich bei neutralen und basischen pH-Werten nicht unerheblich auf die Speziesverteilung einer gemessenen Urangesamtkonzentration aus (Tab. 23).

Noch größere Differenzen existieren für das Mineral Bariumarsenat $Ba_3(AsO_4)_2$. Während man in den Datensätzen PHREEQC.dat und LLNL.dat keinerlei Angaben zu diesem Mineral findet, ist es sowohl in MINTEQ.dat als auch in WATEQ4F.dat mit einem so geringen Löslichkeitsprodukt definiert, dass man dieses Mineral bei der thermodynamischen Modellierung als limitierende Phase ansieht. Tatsächlich ist aber nicht $Ba_3(AsO_4)_2$, sondern $BaHAsSO_4 \cdot H_2O$ unter bestimmten Bedingungen eine begrenzende Mineralphase (Planer-Friedrich et al. 2001). Das angegebene geringe Löslichkeitsprodukt für $Ba_3(AsO_4)_2$ beruht auf einer Fehlinterpretation des sich bildenden Minerals (Chukhlantsev 1956), was im Prinzip schon seit 1985 (Robins 1985) bekannt ist, bisher aber nicht in den thermodynamischen Datensätzen geändert wurde.

Tab. 23 Dissoziationskonstanten für U(6)-Hydroxospezies (* = keine Daten verfügbar)**

Spezies	log K NEA (1992)	log K IAEA (1992)
UO_2OH^+	-5.2	-5.76
$UO_2(OH)_2^0$	< -10.3	-13
$(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-5.62	-5.54
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	-15.55	-15.44
$(UO_2)_3(OH)_2^+$	-11.9	***
$(UO_2)_2(OH)_3^+$	-2.7	-4.06
$(UO_2)_4(OH)_7^+$	-21.9	***
$UO_2(OH)_3^-$	-19.2	***
$(UO_2)_3(OH)_7^-$	-31	***
$UO_2(OH)_4^{2-}$	-33	***

Ganz wichtig ist auch, dass Löslichkeitsprodukte und Komplexbildungskonstanten, die der Literatur entnommen werden, eindeutig mit einer Reaktionsgleichung verknüpft sein müssen. Das Beispiel der Definition des Minerals Rutherfordine (UO_2CO_3) in PHREEQC (Abb. 29) und EQ 3/6 (Abb. 30) zeigt, dass für das gleiche Mineral unterschiedliche Reaktionsgleichungen verwendet werden können. Während PHREEQC die Reaktionsgleichung $UO_2CO_3 = UO_2^{2+} + CO_3^{2-}$ verwendet, ist es in EQ3/6 die Gleichung $UO_2CO_3 + H^+ = HCO_3^- + UO_2^{2+}$. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgleichungen ist natürlich auch das Löslichkeitsprodukt nicht gleich.

Hinzu kommt, dass thermodynamische Daten durch Laborversuche unter definierten Randbedingungen (Temperatur, Ionenstärke) gewonnen werden, die manchmal eine Übertragung auf natürliche, geogene Verhältnisse nur eingeschränkt zulassen, z.B. im Fall des Urans, wo thermodynamische Daten aus der

Nuklearforschung stammen, die sich mit Uran-Konzentrationen im Bereich von bis zu 0.1 mol/L befasst. In natürlichen aquatischen Systemen liegen die Konzentrationen dagegen im Bereich von nmol/L.

Im Labor werden häufig relativ hohe Ionenstärken (0.1 oder 1 molare Lösungen) verwendet, z.B. auch wenn man unter extremen pH-Bedingungen arbeitet. Für die Rückrechnung der Komplexbildungskonstanten oder auch der Löslichkeitsprodukte auf eine Ionenstärke von Null werden die gleichen Verfahren wie zur Berechnung der Aktivitäten aus gemessenen Konzentrationen verwendet (z.B. erweiterte DEBYE-HÜCKEL Gleichung). Da die Gültigkeit der Ionendissoziationstheorie spätestens bei 1-molaren Lösungen endet, bewegen sich solche Experimente zum Teil in einem Bereich, der nicht mehr oder nur eingeschränkt durch die Ionendissoziationstheorie abgedeckt ist. Werden Löslichkeitsprodukte und Komplexbildungskonstanten der Literatur entnommen, so werden auf diese Weise Daten zusammengetragen, die unter unterschiedlichen experimentellen Randbedingungen und unterschiedlichen Berechnungsmethoden zur Ermittlung von Konstanten bei Ionenstärke Null gewonnen wurden. Manche dieser Daten sind nicht einmal zurückgerechnet auf Ionenstärke Null.

Die Erstellung einer konsistenten und zuverlässigen thermodynamischen Datenbank ist eine mühsame und langwierige Aufgabe. Für manche Anwendungen mag ein kleinerer, aber konsistenter Datensatz ausreichend sein. Wenn gelöste Spezies analytisch bestimmt wurden, können die gemessenen Konzentrationen mit den aus den Gesamtgehalten modellierten verglichen werden, um eine Abschätzung für die Genauigkeit der Modellierung zu erhalten.

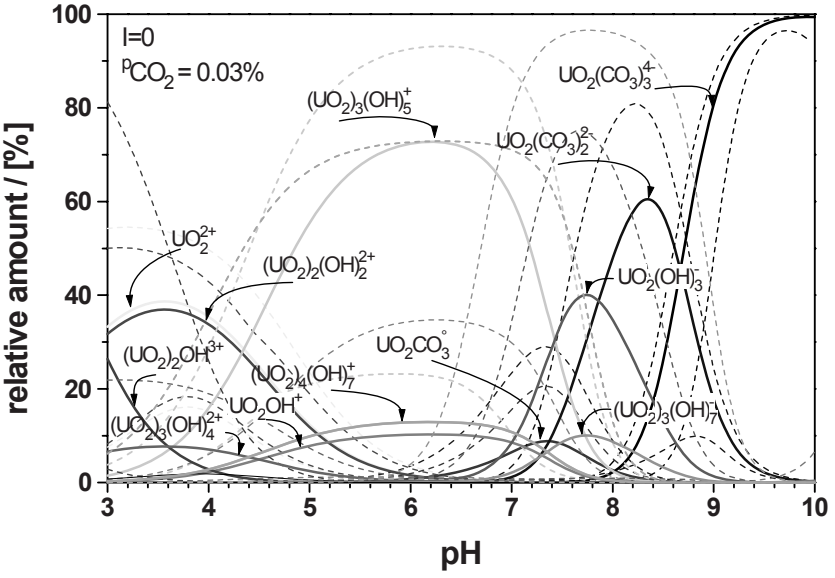


Abb. 36 Uranyl-Spezies in Abhängigkeit vom gemessenen pH-Wert unter Berücksichtigung einer Fehlerabschätzung (nach Meinrath 1997)

Ebenso wichtig ist es, bei berechneten Speziesverteilungen die Bandbreite des Fehlers für die jeweiligen Spezies anzugeben. Eine wesentliche Messgröße ist dabei der pH-Wert, der in der Praxis mit einer Genauigkeit von ± 0.1 pH-Einheiten gemessen wird. Insbesondere in Reaktionen, in denen mehrere Protonen vorkommen, wirkt sich diese Unsicherheit z.T. gravierend auf das Ergebnis aus (Abb. 36). Sensitivitätsanalysen können durchgeführt werden, indem die aus dem Analysenfehler zu erwartenden Minima und Maxima eingegeben (z.B. pH-Schwankung ± 0.1) und die Effekte auf Speziesverteilung und Sättigungsindex modelliert werden. Diese Art der Fehlerfortpflanzung demonstriert den Einfluss von Analysenfehlern auf geochemische Berechnungen. Der Programmcode LJUNGSKILE bietet die Möglichkeit, Analysen-Unsicherheiten in PHREEQC direkt einzubeziehen (Beispiel siehe Kap. 2.2.2.1.4).

2.2 Anwendung von PHREEQC

2.2.1 Struktur von PHREEQC mit graphischer Benutzeroberfläche

Ein geochemisches Modell besteht aus mehreren Komponenten:

- dem Input-File, welches das zu lösende Problem beschreibt
- dem geochemischen Datensatz
- dem Parser (syntaktische Analyse), der das Input-File liest und eine Reihe von Gleichungen daraus ableitet
- dem Solver (Gleichungslöser), der eine Reihe nichtlinearer Gleichungssysteme löst (Newton Raphson)
- dem Output-File, das die Ergebnisse enthält
- und optional der graphischen oder tabellarischen Ausgabe der Ergebnisse

PHREEQC ist das Herzstück des geochemischen Modells und beinhaltet den Parser und den Solver. Der Parser extrahiert Speziesinformationen aus dem Input-File und verknüpft diese, basierend auf den in der Datenbank enthaltenen Reaktionsgleichungen, in nichtlinearen Gleichungssystemen. Diese Speziesgleichungen werden anschließend durch Mol- und Ladungsbilanz-Gleichungen ersetzt. Ziel ist es, ein Gleichgewicht zu erhalten, bei dem alle Funktionen, die für eine spezifische Gleichgewichtskalkulation relevant sind, gleich null sind. Mit Hilfe des Newton-Raphson Algorithmus werden die Nullstellen im Gleichungssystem gesucht, indem jede Funktion in Bezug auf die unbekannte Master-Spezies differenziert wird. Daraus wird eine Jacobi Matrix aufgebaut. Aus der Jacobi Matrix wird ein Satz von linearen Gleichungen abgeleitet. Dieses lineare Gleichungssystem wird gelöst, um iterativ das nichtlinearen Gleichungssystem zu approximieren.

Die Input-Files müssen in einer bestimmten Syntax definiert sein. Die Erstellung des Input-Files wird durch zwei graphische Benutzeroberflächen (GUI = graphical user interface) unterstützt:

- PHREEQC für Windows
- PHREEQCI

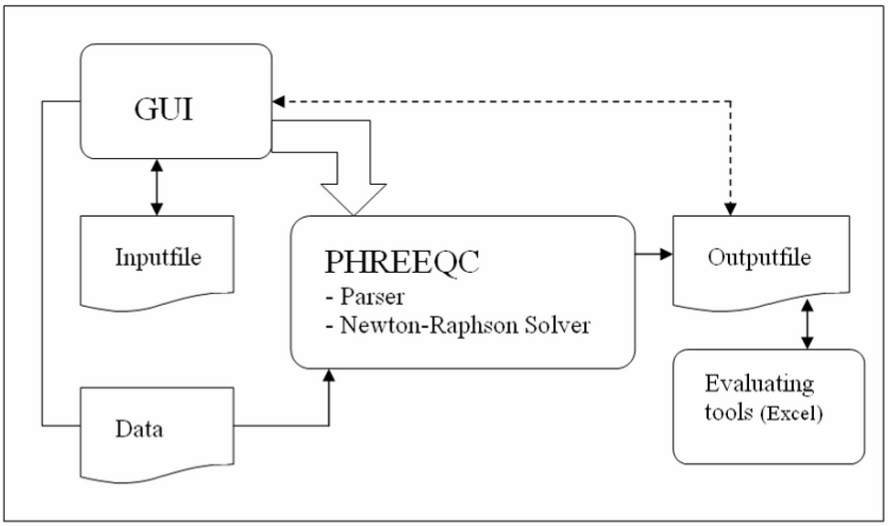


Abb. 37 Schema einer geochemischen Modellierung in PHREEQC. Als GUI dient entweder PHREEQC für Windows oder PHREEQCI; mit der Installation eines GUIs werden automatisch PHREEQC und verschiedene Datensätze installiert.

Beide GUI's sind frei zugänglich unter http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/. Es wird zudem empfohlen, das Manual zu PHREEQC herunterzuladen (ftp://brrcrftp.cr.usgs.gov/geochem/unix/phreeqc/manual.pdf; 2.2 MB). PHREEQC kann mit beiden GUI's gestartet werden.

PHREEQCI (Abb. 38) besitzt den Vorteil für Programm-Neulinge, dass es Symbole für bestimmte Keywords anbietet (z.B. zur Definition einer chemischen Analyse) und den Nutzer dabei unterstützt, aus Arbeitsblättern direkt die gewünschten Input-Files zu erstellen. Im Gegensatz dazu können in PHREEQC für Windows Ergebnisse direkt geplottet werden, ohne sie dafür in andere Programme (Exel, Origin, usw.) exportieren zu müssen. Daher mag PHREEQCI besser für Anfänger geeignet sein, während PHREEQC für Windows die Anforderungen auf mittlerem und fortgeschrittenem Niveau besser abdeckt. Nutzer können auch beide GUI´s installieren und auf beiden Versionen parallel arbeiten. Obwohl PHREEQC für Windows mit der Dateierweiterung .phrq für Input Files arbeitet und PHREEQCI mit .pqi können beide Files auch im jeweils anderen Programm genutzt werden.

In diesem Buch werden hauptsächlich PHREEQC für Windows und seine grafischen Möglichkeiten genutzt. Deshalb soll zunächst kurz auf die Bedienung von

PHREEQC für Windows eingegangen werden. Nach Start des Programms mittels Klick auf PHREEQC.exe, öffnet sich ein Fenster mit vier Karteiblättern: INPUT (Kap. 2.2.1.1), DATABASE (Kap. 2.2.1.2), GRID (Kap. 2.2.1.4), und CHART (Kap. 2.2.1.5). Das Karteiblatt OUTPUT erscheint erst, nachdem die erste Analyse modelliert wurde und somit ein Ergebnis dargestellt werden kann.

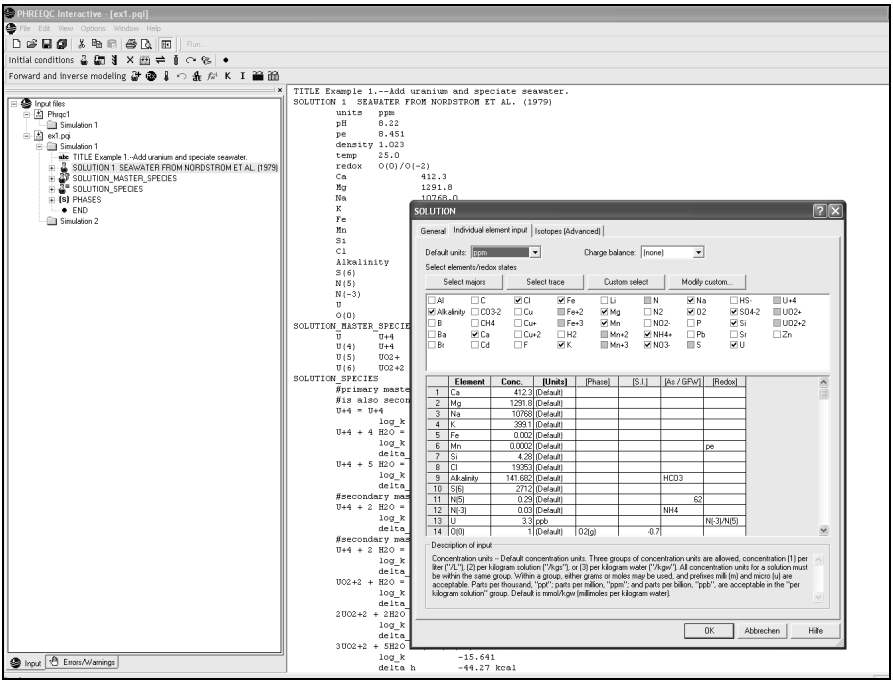


Abb. 38 Screenshot eines Arbeitsblattes in PHREEQCI zur Definition einer chemischen Analyse.

2.2.1.1 Input

Das Input-Fenster von PHREEQC for Windows besteht aus drei Fenstern (Abb. 39). Das linke, zunächst leere Fenster ist der aktive Bereich, in dem das Input File mit Hilfe eines einfachen Texteditors geschrieben wird. Hier werden die chemische Analyse, die modelliert werden soll, zusammen mit den Befehle, die zur Ausführung der Modellierung nötig werden, eingegeben. PHREEQC Keywords und PHREEQC BASIC Befehle sind im oberen rechten Fenster aufgelistet ((De)aktivierung des Fensters im Menü View/Keywords). Ein Mausklick auf das „+"-Symbol öffnet die Liste der Keywords, d.h. der Schlüsselworte oder Befehle, die zur Ausführung der Modellierung benötigt werden. Die Verwendung der BASIC-Befehle wird in Kap. 2.2.2.3.2 erklärt. Das untere rechte Fenster, welches im Menü View/Hints (de)aktiviert werden kann, enthält Erläuterungen zu einzelnen Keywords aus der Keywordliste.

Eine einfache Eingabe enthält in der Regel die drei Keywords TITLE, SOLUTION und END. Minimal benötigt das Programm den Befehl SOLUTION. END muss bei einfachen Aufgabenstellungen nicht zwingend stehen, wohl aber für die Trennung mehrstufiger Reaktionen. TITLE dient ausschließlich der Dokumentation der Aufgabenbeschreibung. Man kann diese Keywords durch Doppelklick auf die entsprechenden Befehle in der Liste rechts direkt in den Eingabeteil links übernehmen. Drei verschiedene Einstellungen können für den keyword index unter Edit/Preference/Input im Hauptmenü vorgenommen werden:

- Insert code templates from keywords index, e.g. for SOLUTION

```
SOLUTION 1-10
pH 6.05
pe 14.8
-units mg/L
Na 1 mmol/L
Cl 37 charge
C(4) 0.6 as HCO3
```

- Insert comments with templates (Standardeinstellung nach Neuinstallation), e.g. for SOLUTION

```
SOLUTION 1-10 # a number or a range of numbers. Default: 1.
pH 6.05 # Default: 7.
pe 14.8 # Default: 4.
-units mg/L # Default: mmol/kgw
Na 1 mmol/L # Chemical symbol from the 1st column in
                SOLUTION_MASTER_SPECIES, concentration,
                concentration is adapted to charge balance
Cl 37 charge # concentration is adapted to charge balance
C(4) 0.6 as HCO3 # Concentration is in mg of HCO3 = 0.6/0.61 =
                  0.98 mmol/L
```

- Insert templates as comments, e.g. for SOLUTION

```
#SOLUTION
```

Die angeführten Beispiele und Erklärungen können Programm-Neulingen helfen, die benötigte Syntax besser zu verstehen. Fortgeschrittenen Programmnutzern mag es mühsam erscheinen, die Beispielzahlenwerte stets zu ersetzen. Zu viele Kommentare machen das Input File auch schnell unübersichtlich. Unter Edit/Preference/Input können alle drei Optionen deaktiviert werden. Bei Doppelklick auf die Keyword-Liste erhält man dann, wie in früheren Versionen von PHREEQC, nur das keyword selbst. Eine gute Alternative mag die Nutzung der Hinweise im Fenster in der rechten unteren Ecke sein (Menü View/ Hints).

Der Aufbau des Input-Files wird am Beispiel einer Meerwasseranalyse erläutert (Abb. 39). Die Reihenfolge der Angaben im Beispiel SOLUTION 1 seawater entspricht einer gewissen Logik aus didaktischen Gründen. Prinzipiell ist es PHREEQC aber völlig gleichgültig, in welcher Reihenfolge diese Angaben im Input-File stehen, sie müssen lediglich alle unter dem Keyword SOLUTION erscheinen.

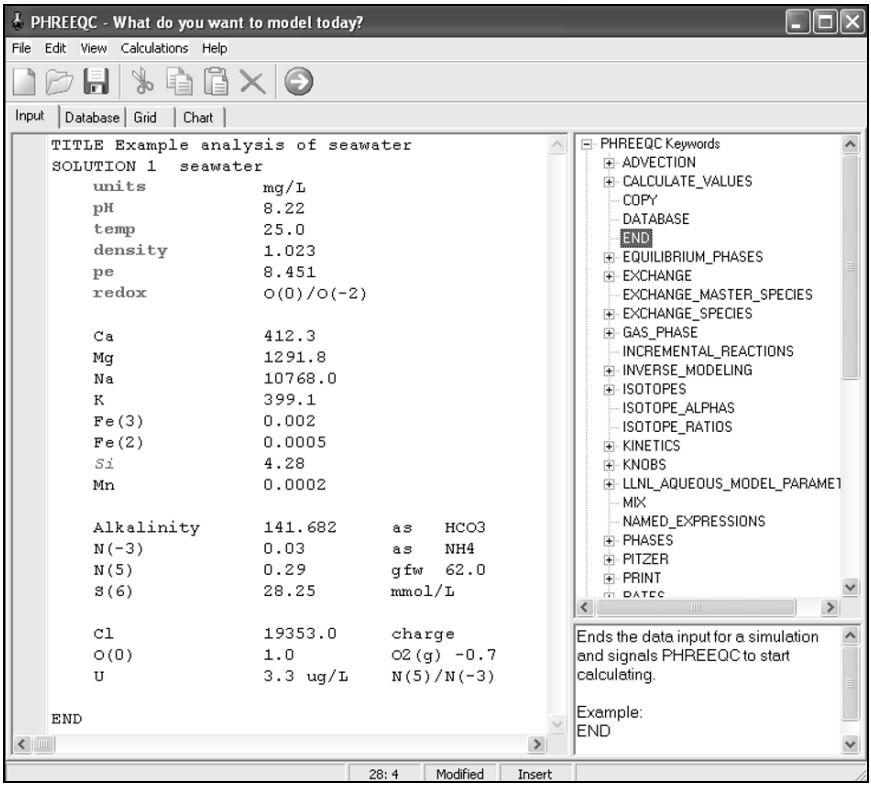


Abb. 39 Screenshot eines Arbeitsblattes in PHREEQC for Windows zur Definition einer chemischen Analyse.

Unter SOLUTION erfolgt als erstes die Eingabe der Einheiten (**units**), in der die nachfolgenden Konzentrationen angegeben werden. Mögliche Einheiten sind einerseits ppb und ppm, andererseits g, mg und ug (nicht µg!) pro Liter sowie mol, mmol und umol pro Liter oder pro kg Wasser. Die Temperatur (**temp**) wird in °C angegeben. Die Dichte (**density**) kann eingegeben werden (in g/cm^3), default (Voreinstellung) ist 0.9998. Wichtig ist die Angabe v.a. bei hochmineralisierten Wässern, wie z.B. Meerwasser. Für die Eingabe des gemessenen E_H -Wertes ist die Umrechnung auf den pE-Wert (**pe**) notwendig (siehe Kap. 1.1.5.2.2, Gl. 65). Wird kein pE-Wert angegeben, wird standardmäßig pE = 4 angenommen. Zusätzlich zum pE-Wert kann ein Redoxpaar (**redox**) definiert werden, um den Standard-pE-Wert zu berechnen, der für weitere Berechnungen, z.B. die Speziesverteilung redoxsensitiver Elemente, benutzt wird.

Darunter folgt die Liste der analysierten Elemente. Während Ionen wie Ca, Mg, usw., die nur in einer Redoxstufe auftreten, als Elemente angegeben werden, werden Ionen, deren Konzentration in verschiedenen Redoxstufen bestimmt wurde, einzeln mit der Wertigkeit in Klammern angegeben, im Beispiel Fe^{3+} und Fe^{2+}. Für Komplexe wie HCO_3^-, NO_3^-, SO_4^{2-} gibt es drei Möglichkeiten der Eingabe:

[Ion] ([Wertigkeit]) [Konzentration in mg/L] **as** [Komplex] *im Beispiel für HCO_3, NH_4*
[Ion] ([Wertigkeit]) [Konzentration in mmol/L] **gfw**[Molmasse des Komplexes]
gfw = gram formular weight, im Beispiel für NO_3^-
[Ion] ([Wertigkeit]) [Konzentration in mmol/L] **mmol/L** *im Beispiel für SO_4^{2-}*

Im Fall von Sulfat ist die Einheit [mmol/L] abweichend von der unter „units" angegebenen Einheit [mg/L] neu definiert. Wichtig ist, dass die Bezugsgröße (im Beispiel Liter) unter units und hinter einzelnen Elementen gleich ist, alternativ könnte man z.B. auch unter units ppm definieren und hinter einzelnen Elementen ppb oder mg/kgw (kg Wasser) und mol/kgw hinzufügen.

Zusätzlich kann hinter jedem Element, dem pH oder dem pE-Wert der Befehl **„charge"** stehen, er darf aber nur **einmal** im gesamten Input-File erscheinen (im Beispiel hinter Chlorid). „Charge" erzwingt einen vollständigen Ladungsausgleich über das gewählte Element, bzw. den pH- oder pE-Wert. Dazu sollte möglichst das Element gewählt werden, das die höchsten Konzentrationen aufweist, um mit der willkürlichen Erhöhung oder Verringerung der Konzentration zum Ladungsausgleich den relativen Fehler möglichst klein zu halten. Das Keyword „charge" kann nicht hinter „Alkalinity" verwendet werden.

Ein Mineral- oder Gas-Phasenname mit Sättigungsindex hinter pH, pE oder einzelnen Elementen (im Beispiel **O_2(g) -0.7** hinter O(0)) bewirkt, dass die Konzentration des betreffenden Elements verändert wird, um ein Gleichgewicht oder ein definiertes Ungleichgewicht bezüglich der angegebenen Mineral- oder Gasphase zu erreichen. Wird kein Sättigungsindex hinter dem Phasennamen angegeben, wird default SI = 0 (Gleichgewicht) verwendet. Für Gase wird anstelle des Sättigungsindex der Logarithmus des Partialdrucks in bar angegeben, -0.7 im Beispiel heißt also ein O_2-Partialdruck von $10^{-0.7} = 0.2$ bar oder 20 Vol%.

Ein Redoxpaar kann separat hinter einem redoxsensitiven Element definiert werden (im Beispiel **N(5)/N(-3)** hinter U), das entweder als Gesamtkonzentration (wie U) oder in Teilkonzentrationen der jeweiligen Spezies (wie Fe) angegeben ist. Die Eingabe erzwingt eine Redoxgleichgewichtsberechnung des redoxsensitiven Elements aus dem angegebenen Redoxpaar, d.h. der Standard-pE-Wert, bzw. das Standard-Redoxpaar wird für dieses Element (im Beispiel Uran) nicht zur Berechnung der Uranspezies verwendet.

Eine Liste der möglichen Spezies, bzw. Mineral- und Gasphasen, die im Input-File angegeben werden können, erhält man über die Tastenkombination STRG+T, bzw. STRG+H. Über ENTER (nicht über Doppelklick!) kann man die gewünschten Spezies oder Phasen in das Input-File holen.

Alternativ zu dem Keyword SOLUTION kann SOLUTION_SPREAD im Input File verwendet werden. Die Eingabe in SOLUTION_SPREAD ist im Vergleich zur Eingabe in SOLUTION transponiert, d.h. die Zeilen in SOLUTION werden zu Spalten in SOLUTION_SPREAD. Dieses durch Tabstops getrennte Format ist

besonders dann von Vorteil, wenn mehr als eine Analyse definiert werden muss. Labordaten, die in externen Arbeitsblättern gespeichert sind, können direkt in das PHREEQC Input-File kopiert werden, da SOLUTION_SPREAD mit dem Format einer Vielzahl von Spreadsheet-Programmen, wie z.B. EXCEL, kompatibel ist. Die erste Zeile (Kopfzeile) muss entweder die Namen der Elemente, deren Wertigkeit oder die Isotopennamen enthalten. Eine weitere Zeile kann zur Definition der Spezies (z.B. „as SO_4“, oder „as NO_3“), der Element-spezifischen Einheiten, der Redoxpaare, der Mineralphasennamen und der Sättigungsindizes genutzt werden. Alle folgenden Zeilen beinhalten die Analysendaten, wobei jeweils eine Analyse pro Zeile definiert wird.

Die Dateierweiterung .phrq ist mit PHREEQC für Windows verknüpft. Allerdings wird diese Extension beim Abspeichern von Input Files nicht automatisch hinzugefügt, sondern muss explizit mit dem Filenamen eingetippt werden. Die Input Files sind im Prinzip einfache ASCII Files, die mit jedem Editor gelesen und bearbeitet werden können.

Um Gleichgewichtsreaktionen, Kinetik oder reaktiven Stofftransport zu modellieren, bedarf es zusätzlich zu TITLE, SOLUTION und END weiterer Keywords, deren Bedeutung im folgenden kurz erklärt wird. Die Einteilung erfolgt in Gruppen nach grundlegenden Keywords, die von Nutzern für eine Vielzahl von Anwendungen benötigt werden, Keywords zur Definition von thermodynamischen Daten und Keywords für fortgeschrittene Modellierung. Die Keywords zur Isotopenmodellierung werden als sehr spezielle Anwendung extra aufgeführt. Eine komplette Liste der Keywords mit einer detaillierten Beschreibung einzelner Eingabeparameter und der Syntax, ist im PHREEQC Manual (ftp://brrcrftp.cr.usgs.gov/geochem/unix/PHREEQC/manual .pdf) abrufbar.

Grundlegende Keywords

SOLUTION	REACTION
SOLUTION_SPREAD	REACTION_TEMPERATURE
TITLE	SAVE
DATABASE	USE
END	SELECTED_OUTPUT
EQUILIBRIUM_PHASES	USER_PUNCH
MIX	PRINT
GAS_PHASE	KNOBS

Keywords zur Definition thermodynamischer Daten

PHASES	EXCHANGE_MASTER_SPECIES
PITZER	EXCHANGE_SPECIES
LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARA	EXCHANGE
METER	SURFACE_MASTER_SPECIES
SOLID_SOLUTIONS	SURFACE_SPECIES
SOLUTION_MASTER_SPECIES	SURFACE
SOLUTION_SPECIES	

Keywords für fortgeschrittene Modellierung

INVERSE_MODELING	ADVECTION
KINETICS	TRANSPORT
INCREMENTAL_REACTIONS	USER_GRAPH
RATES	USER_PRINT
	COPY

Keywords zur Modellierung von Isotopen

ISOTOPES	NAMED_EXPRESSIONS
ISOTOPE_ALPHAS	CALCULATE_VALUES
ISOTOPE_RATIOS	

Grundlegende Keywords

SOLUTION definiert die chemische Zusammensetzung eines Wassers und ist obligatorisch für jedes PHREEQC Input-File; ohne ein Subkeyword würde es sich um destilliertes Wasser handeln.

SOLUTION_SPREAD ist ein Input Format, das alternativ zu SOLUTION verwendet werden kann und kompatibel mit den Dateninhalten anderer Spreadsheet Programme ist, wie z.B. EXCEL.

TITLE wird benutzt, um einen Kommentar am Anfang der Modellierung hinzuzufügen; zusätzlich können an jeder Stelle des Input-Files Kommentare nach einem „#"- Zeichen eingefügt werden (Ausnahme: Basic Befehle)

DATABASE kann genutzt werden, um den gewählten Standard-Datensatz für ein individuelles Input-File zu überschreiben; wenn es verwendet wird, muss es das erste Keyword im Input-File sein.

END definiert das Ende eines Input Files; END muß bei mehrstufigen Reaktionen stehen, um eine erste Modellierung abzuschließen und die modellierte Lösung in Folgereaktionen im gleichen Input File zu verwenden; es muß z.B. zwischen den keywords SAVE und USE stehen.

EQUILIBRIUM_PHASES wird benutzt, um eine Lösung entweder mit einer Festphase oder einer Gasphase (in einem offenen System) ins Gleichgewicht zu setzen.

MIX kann benutzt werden, um eine oder mehrere Lösungen in einem bestimmten Verhältnis zu mischen.

GAS_PHASE definiert ein Gleichgewicht mit einem Gas in einem geschlossenen System (im Gegensatz zu EQUILIBRIUM_PHASES für offene Systeme)

REACTION definiert irreversible Reaktionen, die entweder eine vorgegebene Menge eines Elements zu einer wässrigen Lösung hinzufügen oder aus ihr entfernen.

REACTION_TEMPERATURE wird benutzt, um verschiedene Temperaturbereiche während einer Batch-Reaktion zu simulieren; es überschreibt jede Standard-Temperatur, die in SOLUTION definiert ist und kann auch für die Stofftransportmodellierung angewendet werden.

SAVE speichert ein modelliertes Zwischenergebnis für eine spätere Verwendung innerhalb des gleichen Input Files ab; das kann z.B. die Zusammensetzung einer Lösung, einer Gasphase oder einer Oberfläche sein.

USE wird zum Abrufen bereits gespeicherter Zwischenergebnisse benutzt (siehe SAVE)

SELECTED_OUTPUT speichert Nutzer-definierte Parameter in ein File, das mit anderen Tabellenkalkulationsprogrammen kompatibel ist und darin weiterverarbeitet werden kann.

USER_PUNCH schreibt Nutzer-definierte Ergebnisse (geschrieben in einem BASIC Programm) während des Modellierungsprozesses in SELECTED_OUTPUT.

PRINT kann den Standard-Output ausblenden oder definieren, welche Parameter in das Standard-Output-File geschrieben werden sollen.

KNOBS wird benutzt, um Parameter neu zu definieren, die numerische Probleme verursachen.

Keywords zur Definition thermodynamischer Daten
PHASES kann benutzt werden, um chemische Reaktionen zwischen festen und flüssigen Phasen mit ihren thermodynamischen Konstanten im Input-File zu definieren; seine Anwendung ist optional und überschreibt Standard-Definitionen im Datensatz.

PITZER definiert (äquivalent zu PHASES für die Ionendissoziationstheorie) thermodyanmische Konstanten basierend auf der Ioneninteraktionstheorie (PITZER Parameter); es überschreibt die Definitionen im Datensatz

LLNL_AQUEOUS_MODEL_PARAMETER definiert Parameter für das LLNL Modell, das in EQ3/6 und Geochemist Workbench genutzt wird; zusammengefasst in llnl.dat

SOLID_SOLUTIONS definiert eine nicht-ideale (2 Komponenten) oder ideale (>2 Komponenten) Zusammensetzung von Mischmineralen

SOLUTION_MASTER_SPECIES definiert den Zusammenhang zwischen einem Element und seinen gelösten primären und sekundären Spezies (z.B. Element: S; primäre Spezies: SO_4^{2-}); es kann optional im Input File genutzt werden, um zusätzliche Spezies zu definieren oder existierende Spezies im Datensatz zu überschreiben.

SOLUTION_SPECIES definiert chemische Reaktionen, thermodynamische Konstanten und Aktivitätskoeffizienten für jede Spezies; es kann optional im Input File genutzt werden, um zusätzliche Spezies zu definieren oder existierende Spezies im Datensatz zu überschreiben.

EXCHANGE_MASTER_SPECIES definiert den Zusammenhang zwischen einem Austauscherplatz und der Austauscherspezies; es kann optional im Input-File genutzt werden, um zusätzliche Spezies zu definieren oder existierende Spezies im Datensatz zu überschreiben.

EXCHANGE_SPECIES wird benutzt, um eine Halbreaktion und den relativen log K für jede Spezies festzulegen

EXCHANGE definiert die Anzahl und die Zusammensetzung der Austauscher (entweder explizit durch die Zusammensetzung oder implizit über das Lösungsgleichgewicht)

SURFACE_MASTER_SPECIES definiert den Zusammenhang zwischen einem Oberflächenbindungsplatz und der Oberflächenspezies; es kann optional im Input-File genutzt werden, um zusätzliche Spezies zu definieren oder existierende Spezies im Datensatz zu überschreiben.

SURFACE_SPECIES definiert eine Reaktion und log K für jede Oberflächenspezies, eingeschlossen der Oberflächen-Masterspezies.

SURFACE definiert die Menge und Zusammensetzung einer Gruppe von Oberflächenbindungsplätzen (entweder explizit durch Definition der Menge der Oberflächen in ihrer neutralen Form oder implizit über das Lösungsgleichgewicht); eine Oberflächengruppe kann mehrere Oberflächen haben und jede Oberfläche kann mehrere Bindungsplätze haben

Keywords für fortgeschrittene Modellierung
INVERSE_MODELING simuliert die Entstehung einer definierten (finalen) Lösung aus einer oder einem Mix verschiedener Originallösung/en und schließt dabei jegliche Gleichgewichtsreaktionen mit Mineral- oder Gasphasen ein.

KINETICS definiert zeitabhängige (kinetische) Reaktionen und Reaktionsparameter für Batch-Reaktionen und Stofftransportberechnungen.

INCREMENTAL_REACTIONS wird benutzt, um CPU-Zeit während der Berechnung kinetischer Batch-Reaktionen zu sparen.

RATES erlaubt Umsatzraten kinetischer Reaktionen mathematisch mit Hilfe der integrierten Programmiersprache (BASIC) zu beschreiben

ADVECTION erlaubt die Modellierung eines 1-dimensionalen "piston-flow" mit jeder von PHREEQC bereitgestellten chemischen Reaktion; Dispersion und Diffusion bleiben unberücksichtigt.

TRANSPORT wird benutzt, um einen 1-dimensionalen Transport, einschließlich Advektion, Dispersion, Diffusion und Diffusion in angrenzende gering durchlässige Zonen zu simulieren (double-porosity-aquifers).

USER_GRAPH plottet Nutzer-definierte Ergebnisse (geschrieben in einem BASIC Programm) in den Ordner CHART während des Modellierungsprozesses.

USER_PRINT druckt Nutzer-definierte Ergebnisse (geschrieben in einem BASIC Programm) in das Standard-Output-File während des Modellierungsprozesses.

COPY kopiert am Ende einer Modellierung eine Lösung, eine Mineral- oder Gasphase, Oberfläche, usw. auf eine oder einen Bereich neuer Index Nummer(n).

Keywords zur Modellierung von Isotopen
ISOTOPES wird benutzt, um Namen, Einheiten und absolute Isotopenverhältnisse einzelner Nebenisotope zu definieren.

ISOTOPE_ALPHAS schreibt die berechneten Isotopenverhältnisse weg, die mit CALCULATE_VALUES definiert wurden.

ISOTOPE_RATIOS druckt die absoluten Isotopenverhältnisse von Neben- zu Hauptisotop für jedes Nebenisotopen und konvertiert dieses Verhältnis zu Standardmaßeinheiten.

NAMED_EXPRESSIONS definiert analytische Terme, die Funktionen der Temperatur der Isotope sind.

CALCULATE_VALUES erlaubt Nutzer-definierte BASIC Statements

2.2.1.2 Database

Die Datensätze WATEQ4F.dat, MINTEQ.dat, PHREEQC.dat und LLNL.dat werden automatisch mit dem Programm PHREEQC installiert und können über den Menüpunkt Calculations/Files unter Database File ausgewählt werden. Alternativ kann ein Datensatz für jedes Input-File mit dem Keyword DATABASE gefolgt vom Dateipfad definiert werden. Dies überschreibt jeden Datensatz, der über das Menü Calculations/File ausgewählt wurde. Wenn das Keyword DATABASE genutzt wird, muss es am Anfang des Input Files eingegeben werden.

Der Aufbau dieser thermodynamischen Datensätze wurde bereits in Kap. 2.1.4.2 am Beispiel der WATEQ4F.dat ausführlich erläutert. Zeilen, die mit "#" beginnen, sind lediglich Kommentarzeilen, die nicht vom Programm eingelesen werden, so z.B. die jeweils erste Zeile der unter SOLUTION_SPECIES definierten Spezies in Lösung (# Name - laufende Nummer).

Häufig wird man gerade bei der Modellierung von seltenen Elementen feststellen, dass nicht alle notwendigen Daten in einem bestehenden Datensatz vorhanden sind. Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, eigene Datensätze (z.B. als Kombination aus verschiedenen Datensätzen) zu erstellen oder einen bestehenden Datensatz zu verändern. Auf die damit verbundenen Probleme hinsichtlich Datensatzpflege, Verifizierung der Konsistenz der Datensätze, bzw. der Existenz der Produkte, Differenzen in den Bedingungen, unter denen Löslichkeitskonstanten bestimmt wurden und somit auch in den absoluten Werten wurde bereits in Kap. 2.1.4.1 und Kap. 2.1.5 hingewiesen. Im Ordner DATABASE unter der Windows-Oberfläche von PHREEQC kann generell nichts im Datensatz verändert werden. Um Veränderungen vorzunehmen, muss der gewünschte Datensatz in einem Editor z.B. WORDPAD aufgerufen werden und nach der Änderung wieder als ASCII Datei abgespeichert werden.

Werden Elemente oder Löslichkeitskonstanten, die nicht in einem bestehenden Datensatz vorhanden sind oder geändert werden sollen, nur für eine einzige Aufgabe benötigt, ist es allerdings einfacher, sie direkt im Input-File zu definieren, als den Datensatz selbst zu verändern. Da eine Angabe im Input-File immer höheren Rang hat, überschreibt sie ggf. auch Informationen aus dem Datensatz. Wie in einem Datensatz muss dazu das Keyword SOLUTION_MASTER_SPECIES eingegeben und darunter folgendes definiert werden: Element (z.B. C) - ionare Form (z.B.CO3-2) - Beitrag des Elements zur Alkalinität (z.B. 2.0) – Molmasses des Elementes in g/mol (z.B. 61.0171) und Atommasse des Elements (z.B. 12.0111) (siehe auch Tab. 21). Mit der Eingabe des Keywords SOLUTION_SPECIES muss zusätzlich eine Reaktion, die zugehörige Löslichkeitskonstante log k und die Enthalpie delta h in kcal/mol oder kJ/mol bei 25°C angegeben werden (weitere Optionen siehe auch Tab. 22), z.B.

Reaktion	CO3-2 = CO3-2
Löslichkeitskonstante	log_k 0.0
Enthalpie	-gamma 5.4 0.0

2.2.1.3 Output

Die Modellierung wird über Calculations/Start bzw. das Calculate-Icon gestartet. Das sich öffnende „PHREEQC for Windows-progress“ Fenster zeigt Input, Output und Datensatz File, sowie in Zeile 4 den Rechenfortschritt an. Im unteren Bereich werden Berechnungszeit und mögliche Fehler angezeigt. Ist der Rechenprozess beendet, erscheint DONE. Klickt man darauf, schließt sich das „progress“-Fenster und das Karteiblatt OUTPUT öffnet sich.

Das Output-File wird automatisch unter dem Namen des Input-Files mit der zusätzlichen Extension „.out“ angelegt. Will man explizit einen anderen Namen angeben, kann man dies unter Calculations/Files Output-File tun. Das Output File ist in PHREEQC nicht editierbar. Es kann als ASCII File mit einem externen Editor bearbeitet werden, allerdings macht dies keinen Sinn.

Der Output besteht aus einer Standardausgabe plus zusätzlichen Ergebnissen je nach Eingabe. Die Standardausgabe hat folgende Struktur:

- Reading data base (Datensatz und Keywords werden eingelesen)
- Reading input data (Wiederholung der Daten und Keywords aus dem Input-File)
- Beginning of initial solution calculations (Standardberechnungen)
  solution composition (Elementkonzentrationen in mol/kg (molality) und mol/L (moles))
  description of solution (pH, pE, Aktivität, Ladungsgleichgewicht, Ionenstärke, Analysenfehler, usw.)
  distribution of species (Speziesverteilung: 1.Zeile jeweils Gesamtkonzentration eines Elements in mol/L, darunter die Spezies, die das Element bildet, mit Konzentration c in mol/L, Aktivität a in mol/L, log c, log a und log Gamma (= log Aktivitätskoeffizient = log (Aktivität/Konzentration) = log a - log c; siehe auch Kap. 1.1.2.4)
  saturation indices (Sättigungsindizes mit Mineralname, SI, log IAP, log KT (SI = log IAP - log KT; siehe auch Kap. 1.1.4.1.2) und Mineralformel; positive Werte bedeuten Übersättigung, negative Untersättigung bezüglich der betreffenden Mineralphase)

Sind redoxsensitive Elemente (z.B. NO_3^-, NH_4^+ im Beispiel der Meerwasseranalyse) im Input definiert, wird im Output zudem nach „description of solution“ ein Absatz „redox couples“ angegeben, der die einzelnen Redoxpaare (im Beispiel N(-3)/N(5)) mit den jeweiligen Redoxpotentialen als pE- und E_H-Wert in Volt enthält.

Erst nach diesem Standard-Output (Beginning of initial solution calculations) folgt die Ausgabe der Aufgaben-spezifischen Ergebnisse, d.h. einer veränderten Lösung. Der Keyword-Index rechts im Fenster zeigt die Struktur des Output-Files an. Per Mausdoppelklick auf die einzelnen Unterpunkte gelangt man an den Anfang des gewünschten Kapitels im Output. Vor allem bei längeren Output-Files kann die Suche per Keyword-Index hilfreich sein, um nicht die Standardausgabe (Originallösung) mit den gewünschten Ergebnissen der Lösung nach Reaktion (veränderte Lösung) zu verwechseln.

2.2.1.4 Grid

Unter GRID ist es möglich, Daten im Spreadsheet-Format darzustellen. Dazu muss allerdings im Input-File über den Befehl SELECTED_OUTPUT explizit angegeben werden, was ausgegeben werden soll, z.B. die Sättigungsindizes von Anhydrit und Gips, und in welches zusätzliche File („Beispiel.csv“) diese Daten geschrieben werden sollen.

```
SELECTED_OUTPUT
    -file   Beispiel.csv
    -si     anhydrite  gypsum
```

Nach der Modellierung muss die so erzeugte Datei im Ordner GRID geöffnet werden (dies geschieht nicht automatisch). Datei-Formate mit der Extension „.csv“ (Microsoft Excel - Komma getrennte Dateien) können im GRID-Ordner direkt geöffnet werden. Gibt man keinen Dateinamen an, wird standardmäßig „selected.out“ verwendet. Auch diese Datei lässt sich in GRID öffnen, wird allerdings nicht automatisch angezeigt (beim Öffnen der Datei Dateityp „All Files“ anklicken und selected.out wählen). Für darüberhinausgehende graphische Darstellungen empfiehlt es sich, das SELECTED_OUTPUT-File in einem Spreadsheet-Programm (z.B. EXCEL) zu laden und dort weiter zu bearbeiten.

2.2.1.5 Chart

Markiert man im Ordner GRID einen entsprechenden Datenbereich, ist es per Klick auf die rechte Maustaste („Plot in chart“) möglich, sich die Daten in CHART graphisch darstellen zu lassen. Dabei werden die Werte aus der ersten markierten Spalte als x-Werte, alle Werte in folgenden Spalten als y-Werte angesehen. Eine zweite Möglichkeit ist die Verwendung des Keywords USER_GRAPH. Hiermit kann direkt im Input-File festgelegt werden, was in das CHART-Diagramm geplottet werden soll (siehe Aufgabe Kap. 3.3.3).

Über die rechte Maustaste kann unter „format chart area“ die Diagramm-Fläche formatiert werden (Schriftart, Hintergrund) und über „chart options“ eine zweite y- Achse und Legende hinzugefügt, sowie die Beschriftung von Achsen und Titel vorgenommen werden. Auch die Achsen, die Legende und der Graph selbst können durch Markieren und Klick auf die rechte Maustaste formatiert werden.

2.2.2 Einführungsbeispiele für PHREEQC-Modellierungen

2.2.2.1 Gleichgewichtsreaktionen

Die einfachste Form der hydrogeochemischen Modellierung ist die der Gleichgewichtsreaktionen (Theorie siehe Kap. 1.1). Im Folgenden wird anhand von vier Beispielen die Umsetzung solcher Reaktionen in PHREEQC erklärt. Zur Berechnung wurde in allen Fällen der WATEQ4F.dat Datensatz verwendet.

2.2.2.1.1. Beispiel 1a: Standard-Output - Meerwasseranalyse

Am Beispiel der schon in Kap. 2.2.1.1 besprochenen Meerwasseranalyse wird gezeigt, welche Ergebnisse aus jedem Standard-Output interpretiert werden können. Das entsprechende PHREEQC Input File ist auf der beigelegten CD (PHREEQC_files/0_Introductory-Examples/1a_Seawater-analysis.phrq) zu finden.

Aus den Unterkapiteln „**solution composition**“ und „**description of solution**“ können erste allgemeine Informationen über die Probe gewonnen werden. Aus den Molaritäten der Lösungszusammensetzung („solution composition“) geht klar hervor, dass es sich bei der Probe um Wasser vom Na-Cl-Typ (Cl 0.55 mol/L, Na 0.47 mol/L; Meerwasser) handelt.

Die Ionenstärke von 0.6594 mol/L in „description of solution“ zeigt die hohe Gesamtmineralisation des Meerwassers an. Zur Überprüfung der Analysengenauigkeit werden Ladungsgleichgewicht und Analysenfehler betrachtet (Electrical balance (eq) = 7.370e-04; Percent error, 100·(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.06). Hinweis: In Deutschland wird häufig die Formel 100·(Cat-|An|)/[0.5·(Cat+|An|)] verwendet (Hölting 1996, DVWK 1990), danach wäre der Fehler 0.12 %. Damit ist die Analysengenauigkeit sehr gut, die Analyse kann für weitere Modellierungen benutzt werden. Setzt man, wie im Beispiel in Kap. 2.2.1.1 aufgeführt, den Befehl „charge“ hinter Chlorid wird ein vollständiger Ladungsausgleich erzwungen [Ladungsgleichgewicht (1.615e-16) und Analysenfehler (0.00)]. Unter **„redox couples“** ist das Redoxpotential für jedes einzelne Redoxpaar als pE und E_H-Wert aufgelistet.

Aus **„distribution of species“** kann man neben den Gesamtkonzentrationen für jedes Element vor allem deren Speziesverteilung sehen, d.h. den Anteil freier Ionen, negativ geladener, positiv geladener und nullwertiger Komplexe und daraus Schlüsse auf oxidative/reduktive Verhältnisse, Mobilität, Löslichkeit oder auch Toxizität von Elementen ziehen. Die Kationen Na, K, Ca und Mg liegen zum weit überwiegenden Teil (87-99 %) in Form ihrer jeweiligen freien Ionen vor, 1-13 % machen Kation-Sulfat-Komplexe aus. Chlorid liegt zu nahezu 100 % als freies Ion vor, es reagiert kaum mit anderen Bindungspartnern. C(4) liegt prädominant als HCO_3^--Ion vor (70 %), reagiert aber auch zu einem geringeren Anteil mit Mg und Na unter Bildung von HCO_3^--und CO_3^{2-}-Komplexen. Ähnlich wie C(4) verhält sich S(6). N(5) und N(-3) liegen prädominant in Form von NO_3^-, bzw. NH_4^+ vor. Die einfachste Form, solche Speziesverteilungen darzustellen sind sog. Tortendiagramme z.B. aus EXCEL. Abb. 40 zeigt explemplarisch die Speziesverteilung für S(6) und C(4).

Das Verhältnis N(5)/N(-3) beträgt etwa 3:1. Das Fe(3) : Fe(2) Verhältnis beträgt 4:1, wichtig ist dabei zu sehen, dass Fe(2) in Form des freien Kations Fe^{2+}, bzw. des positiv geladenen Komplexes $FeCl^+$ vorliegt und damit dem Kationenaustausch unterliegt, während Fe(3) vorwiegend in Form des nullwertigen Komplexes $Fe(OH)_3^0$ diesem nicht unterworfen ist. Bei den Uran-Spezies dominiert die höchste Oxidationsstufe U(6) klar gegenüber U(5) und U(4). U(6) ist im Gegensatz zu U(4) sehr gut löslich und damit mobiler.

Allerdings sind die prädominanten U(6)-Spezies negativ geladene Komplexe ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$), die Wechselwirkungen mit z.B. Eisenhydroxiden unterliegen und deren Mobilität dadurch begrenzt sein kann. Der unterschiedliche Anteil der reduzierten Form an der Gesamtkonzentration bei N, Fe und U entspricht der theoretischen Oxidations/Reduktionsabfolge (siehe auch Abb. 21). Die Oxidation von Fe(2) zu Fe(3) setzt bereits bei pE-Werten von 0 ein, die Oxidation von N(-3) zu N(5) erst bei pE = 6, während die Uran-Oxidation bei dem in der Meerwasseranalyse vorliegenden pE-Wert von 8.451 bereits abgeschlossen ist.

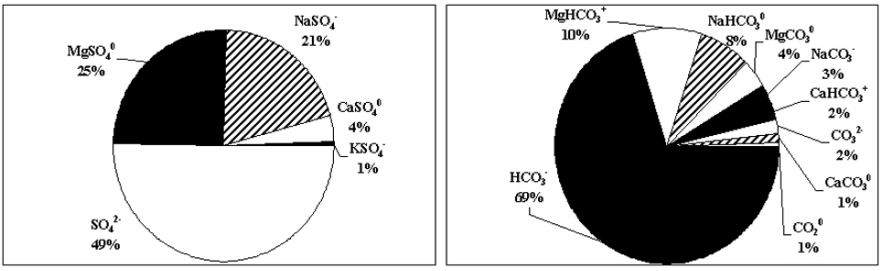


Abb. 40 EXCEL Tortendiagramme zur Darstellung der Speziesverteilung von S(6) und C(4)

Im letzten Unterkapitel der initial solution calculations „saturation indices" findet man schließlich Hinweise auf Über- oder Untersättigung von Mineralen. Die Darstellung von Sättigungsverhältnissen geschieht meist in Form von Säulendiagrammen, wobei SI = 0 den Schnittpunkt der x-Achse mit der y-Achse markiert, übersättigte Phasen als Säulen nach oben zeigen, untersättigte nach unten (Beispiel Fe-haltige Mineralphasen Abb. 41).

Zu beachten ist, dass nicht alle Mineralphasen, die einen SI > 0 aufweisen, zwingend ausfallen müssen, da geringe Reaktionsgeschwindigkeiten dazu führen können, dass Ungleichgewichte über lange Zeiträume erhalten bleiben. So wird z.B. Dolomit trotz eines deutlich positiven SI von 2.37 (bzw. 1.82 für dolomite(d); d = dispers verteilt) aufgrund seiner Reaktionsträgheit nicht ausfallen, während für Calcit mit einem SI von 0.74 eine rasche Ausfällung zu erwarten ist. Auf das in Abb. 41 dargestellte Eisen bezogen ist mit einer schnellen Ausfällungsreaktion bei amorphem Eisenhydroxid zu rechnen, dort liegt aber nur eine geringe Übersättigung vor (SI = +0.18). Starke Übersättigung zeigt Pyrit, der zeitlich nach amorphem Eisenhydroxid in Form feinverteilter Kristalle ausfällt. Hämatit, Magnetit und Goethit bilden sich allgemein eher durch Umwandlungsreaktionen aus $Fe(OH)_3(a)$ und werden nicht direkt ausfallen. Insgesamt ist aber zu beachten, dass die Eisengesamtkonzentration mit Fe = 0.0025 mg/L sehr gering ist und somit sicher nicht alle Ausfällungsreaktion mit Eisen vollständig ablaufen werden.

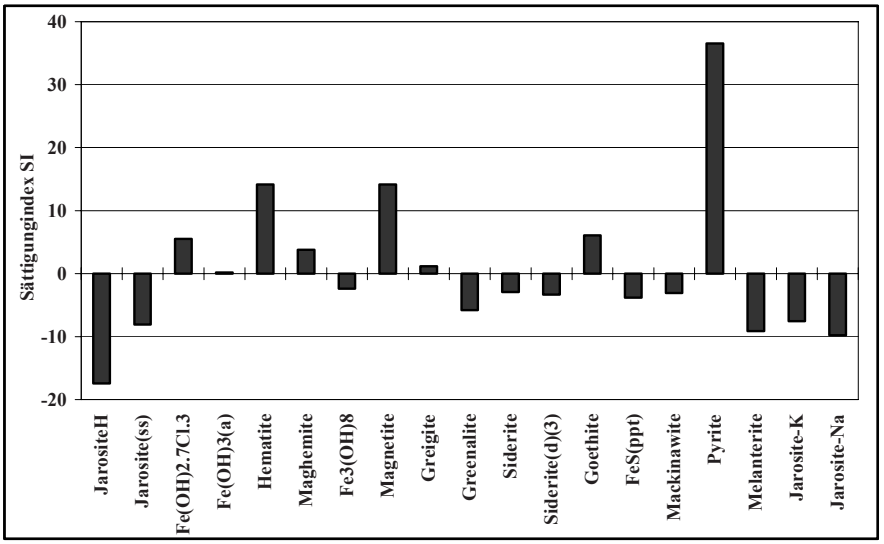


Abb. 41 EXCEL Säulendiagramm zur Darstellung aller über- und untersättigten Eisen-haltigen Mineralphasen

2.2.2.1.2. Beispiel 1b: Gleichgewichtsreaktion - Gipslösung

Die Frage „Wieviel Gips kann in destilliertem Wasser gelöst werden?“ soll berechnet und dann im Vergleich dazu mit PHREEQC modelliert werden [pK Gips = 4.602 (bei T = 20°C)].

Berechnung

Die Reaktionsgleichung für Gipslösung lautet:

$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

$$K_{gypsum} = \frac{\{Ca^{2+}\} \cdot \{SO_4^{2-}\}}{\{CaSO_4\}}$$

$K = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{-4.602}$ (da $[CaSO_4] = 1$)

da $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ $K = [SO_4^{2-}]^2$ $[SO_4^{2-}] =$ **0.005 mol/L = 5 mmol/L**

Beim Ergebnis handelt es sich allerdings nicht um eine Konzentrationsangabe, sondern eine Aktivität, da das Massenwirkungsgesetz Aktivitäten liefert (Kap. 1.1.2). Die Umrechnung Aktivität in Konzentration erfolgt über den Aktivitätskoeffizient (Gl. 10), zu dessen Berechnung die Ionenstärke benötigt wird. Diese berechnet sich nach Gl. 12 aus:

$$I = 0.5 \cdot \sum m_i \cdot z_i^2$$

wobei m die Konzentration in mol/L und z die Wertigkeit der Spezies i ist. Da die Konzentration aber unbekannt ist, muss eine iterative Berechnung erfolgen und für eine erste Näherung wird die Aktivität von 5 mmol/L anstelle der Konzentration eingesetzt, daraus ergibt sich für Ca^{2+} und SO_4^{2-}:

$$I = 0.5 \cdot \sum 5 \cdot 2^2 + 5 \cdot 2^2 = 20\,\text{mmol/L}$$

Aus dem graphischen Zusammenhang zwischen Ionenstärke und Aktivitätskoeffizient (Abb. 2) ergibt sich damit ein Aktivitätskoeffizient f_1 von ca. 0.55, bzw. eine Konzentration c_1 von $a_i/f_i = 0.005/0.55 = 0.009$ mol/L = 9 mmol/L. Setzt man diese erste Näherung für die Konzentration wieder in die Formel für die Ionenstärke ein, ergibt sich I_2 = 36 mmol/L, f_2 = 0.5, c_2 = 0.010 mol/L = 10 mmol/L; I_3 = 40 mmol/L, f_3 = 0. 48, c_3 = 0.0104 mol/L = 10.4 mmol/L, usw. Für diese erste Näherung genügt die Konzentration von ca. **10 mmol/L Gips, die sich nach dieser Berechnung lösen können**.

Modellierung

Im Vergleich zur Berechnung soll nun die Gipslösung in destilliertem Wasser modelliert werden. Die Eingabe ist sehr einfach. Da es sich um destilliertes Wasser handelt, wird unter SOLUTION lediglich pH = 7 und Temperatur = 20°C eingegeben. Um ein Gleichgewicht zu erzwingen, verwendet man das Keyword EQUILIBRIUM_PHASES und für Gips den Sättigungsindex 0, da gefragt ist, wieviel Gips sich gerade lösen kann (keine Unter- oder Übersättigung).
Das Input-File sieht damit folgendermaßen aus (1b_Solution-of-gypsum.phrq):

```
TITLE Beispiel 2 Gipslösung
SOLUTION 1
    temp                20
    pH                  7.0
EQUILIBRIUM_PHASES
gypsum  0
END
```

Im Output-File findet man unter „beginning of batch-reaction calculations“ neben den bereits beschriebenen Unterpunkten solution composition, description of solution, distribution of species, saturation indices auch den Unterpunkt „phase assemblage“. Darunter wird angegeben: Mineralphase - SI - log IAP - log KT - initial (anfängliche Menge an Gips, standardmäßig auf 10 mol/kg eingestellt) - final (Menge an Gips, die nach Lösungsprozess noch ungelöst vorliegt) - delta (Menge an gelöstem Gips = final - initial; negativer Wert = Lösung, positiver Wert = Fällung).

Da vor dem Lösungsprozess destilliertes Wasser („ohne Inhaltsstoffe“) vorlag, ist die Menge an gelöstem Gips (phase assemblage delta) gleich der Menge an in Lösung vorliegendem Ca^{2+} und SO_4^{2-} (solution composition molality, bzw. unter distribution of species Gesamtmenge Ca und S(6)).

Das Ergebnis der modellierten Gipslösung ist $-1.532 \cdot 10^{-2} = 15.32$mmol/L, im Vergleich zu ca. 10 mmol/L nach der obigen Berechnung. Betrachtet man die Speziesverteilung, so sieht man, dass neben den freien Ionen Ca^{2+} und SO_4^{2-} auch folgende Komplexe gebildet werden: $CaSO_4^0$, $CaOH^+$, HSO_4^- und $CaHSO_4^+$. Durch die Bildung des $CaSO_4^0$-Komplexe (4.949 mmol/L) wird die Gipslösung deutlich erhöht (siehe auch Kap. 1.1.4.1.1), ein Prozess, der bei der obigen simplen Berechnung gar nicht berücksichtigt wurde. Somit erklärt sich auch die Differenz $Gipslösung_{modelliert}$ - $Gipslösung_{berechnet}$ = 5 mmol/L.

Schon aus diesen ersten einfachen Beispielen ist ersichtlich, wie komplex die hydrogeochemische Beschreibung aquatischer Systeme allein im Gleichgewicht ist und wie limitiert Aussagen ohne Computer-gestützte Modellierung sind.

2.2.2.1.3. Beispiel 1c: Gleichgewichtsreaktion – Calcitlösung mit CO_2

Neben der Modellierung einer einfachen Gleichgewichtsreaktion wie im vorherigen Beispiel, kann mit dem Keyword EQUILIBRIUM_PHASES auch ein beliebiges Ungleichgewicht in Bezug auf Minerale oder Gase simuliert werden. Hierfür muss jedoch die Syntax im Input File näher betrachtet werden. Nach dem Keyword EQUILIBRIUM_PHASES folgt die Syntax in der Reihenfolge *name, SI, moles, option*. Wie bereits erwähnt, beschreibt *name* den Name des Minerals oder Gases (wie im gewählten Datensatz definiert) und *SI* den Sättigunsindex der Minerale. Wenn mit Gasen gearbeitet wird, beschreibt dieser Wert den Logarithmus des gewünschten Partialdrucks in bar (0.01 bar → -2). *Moles* ist die Anzahl der Mol, die gelöst werden kann (Standardeinstellung 10 mol); wenn *moles* auf 0.0 gesetzt wird, findet ausschließlich Mineralfällung statt. Mit der Anweisung *diss* als *option* am Ende der Zeile wird nur die Lösung des Minerals betrachtet.

Diese Optionen sollen im folgenden Beispiel gezeigt werden (1c_Solution-of-calcite-CO2.phrq). Der erste Teil des Input-Files im Beispiel 2b modelliert dabei den Kontakt von Regenwasser mit Calcit unter einem bestimmten Partialdruck. Der zweite Teil des Files (nach erstem END) beschreibt den anschließenden Kontakt des Wassers mit Dolomit. Wenn Calcite 0.2 0 gesetzt wird, arbeitet PHREQC mit einem Sättigungsindex von 0.2 (leicht übersättigt); die 0 zeigt an, dass kein Calcit gelöst wird. Die inkongruente Lösung eines Minerals kann somit sehr einfach in PHREEQC modelliert werden. Der letzte und dritte Teil des Input-Files (nach zweitem END) beschreibt die Lösung von Gips, was ebenfalls zur sekundären Bildung von Calcit führt. Auch hier wird Calcit wieder 0.2 0 gesetzt (keine Calcitlösung).

```
Title Beispiel 2b Lösung Calcit & Dolomit
Solution 1                          # destilliertes Wasser ~ Regenwasser
temp 20
pH   6.4
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite 0                           # Kontakt mit Calcit
```

```
CO2(g)  -2                  # CO2 Partialdruck von 1 % = 0.01 bar
O2(g)   -0.68               # dient Equilibrierung mit Luftsauerstoff
SAVE SOLUTION 1
END                         # Ende erster Job
USE SOLUTION 1
EQUILIBRIUM_PHASES          # Kontakt mit Dolomit
Dolomite 0   10  diss       # SI=0, 10 Mol verfügbar, nur Lösung!
CO2(g)  -2
O2(g) .00001
Calcite 0.2  0              # SI=0.2, 0 mol → keine Lösung
SAVE SOLUTION 2
END                         # Ende zweiter Job
USE SOLUTION 2
EQUILIBRIUM_PHASES          # Kontakt mit Gips
Gypsum  0
Calcite 0.2  0
END                         # Ende dritter Job
```

Abb. 42 zeigt die Konzentrationsveränderungen von Calcium, Magnesium, Sulfat und gesamtem anorganischem Kohlenstoff (TIC) nach Kontakt mit den drei Mineralen Calcit, Dolomit und Gips.

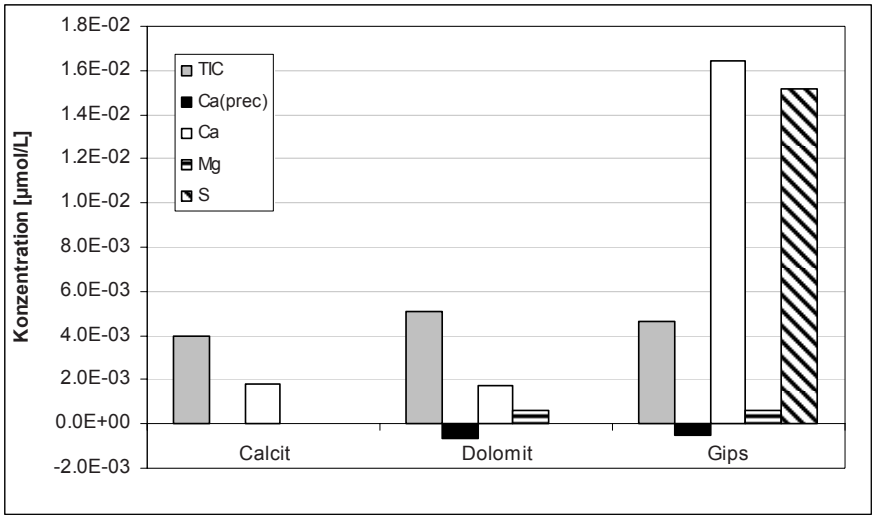
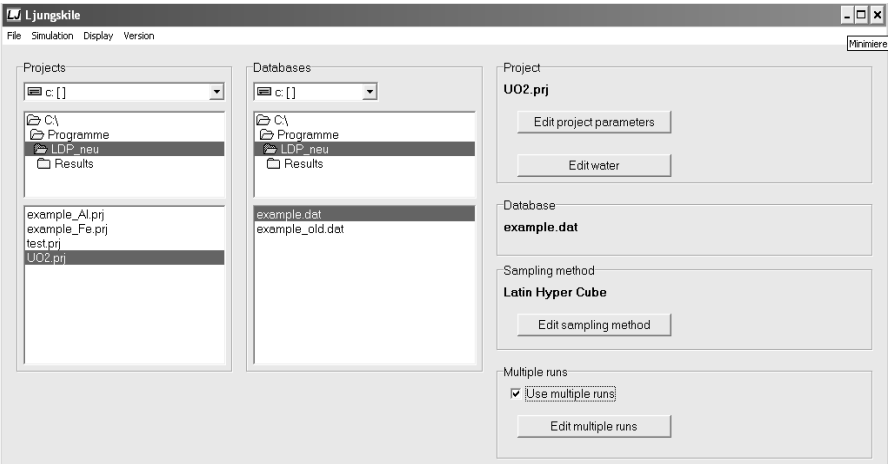


Abb. 42 Entwicklung der Wasserqualität von Regenwasser nach Kontakt mit Calcit, Dolomit und Gips unter Annahme eines Partialdrucks von 1 % CO_2. Negative Werte für Calcit zeigen Fällungsreaktionen aufgrund der inkongruenten Lösung von Dolomit und Gips an.

2.2.2.1.4. Beispiel 1d: Unsicherheiten in der Modellierung – LJUNGSKILE

Wie bereits in Kap. 2.1.5 erwähnt, hängen die Ergebnisse der thermodynamischen oder kinetischen Modellierung stark davon ab, mit welchen Unsicherheiten thermodynamische Stabilitätskonstanten oder Reaktionsraten bestimmt wurden. In PHREEQC gibt es aber keine Möglichkeit, diesen Aspekt zu berücksichtigen, außer Parameter manuell im Bereich des Minimal- und Maximalwertes zu ändern. Wenn mehr als ein Parameter geändert werden muß, wächst die Anzahl der notwendigen Permutationen rapide. Der wahrscheinlichkeitstheoretische Speziierungscode LJUNGSKILE (Odegard-Jensen et al 2004) koppelt PHREEQC entweder mit einem Monte Carlo oder einem Latin Hypercube Sampling (LHS) Ansatz, um die Kalkulation von Speziesdiagrammen mit Unsicherheiten zu ermöglichen. Speziesdiagramme können geplottet werden, indem man entweder über LDP20.exe eine Diagrammvorlage (chart template) nutzt oder die Daten in eine beliebige Software zur Erstellung von Diagrammen exportiert. LJUNGSKILE und das Tool zur grafischen Darstellung LDP20 können unter http://www.geo.tu-freiberg.de/software/Ljungskile/index.htm heruntergeladen werden. Beide Programme installieren sich automatisch. Nach dem Start sieht man folgendes Bild:

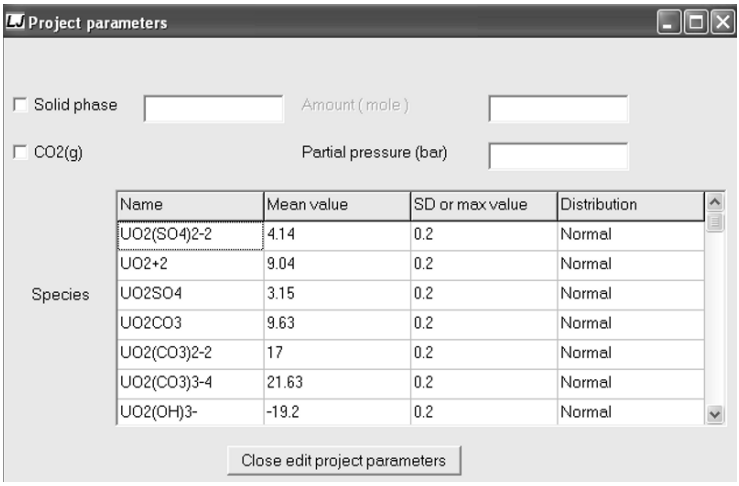


Ein neues Projekt wird in LJUNGSKILE unter **File/new** angelegt. Im Anschluss muss ein Datensatz gewählt werden. Dies kann ein beliebiger PHREEQC Datensatz sein. Allerdings müssen mindestens zwei theoretische Spezies definiert sein, die von LJUNGSKILE verwendet werden, um das elektrische Ladungsgleichgewicht beizubehalten. Änderungen können in einem Texteditor vorgenommen werden.

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Im      Im      0.000000        Im      40.000000
Ip      Ip      0.000000        Ip      40.000000
```

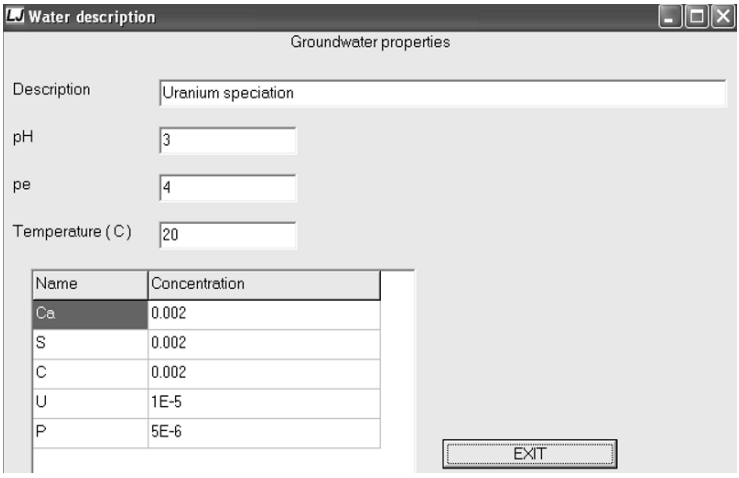
```
SOLUTION_SPECIES
 Im = Im
        log_k     0.000000
        delta_h   0.000000        kcal
 Ip = Ip
        log_k     0.000000
        delta_h   0.000000        kcal
 Im + e- = Im-
        log_k     30.000000
        delta_h   0.000000        kcal
 Ip = Ip+ +e-
        log_k     30.000000
        delta_h   0.000000        kcal
Ip+ + H2O = IpOH + H+
        log_k -20.00
        delta_h 0.000000 kcal
Im- + H2O = ImH + OH-
        log_k -20.00
        delta_h 0.000000 kcal
```

Alternativ kann der Datensatz example.dat verwendet werden, der ein abgeändertes PHREEQC.dat File darstellt und während des Installationsprozesses erstellt wurde. Anschließend können die gewünschten Spezies unter **Edit project parameters** bearbeitet werden.

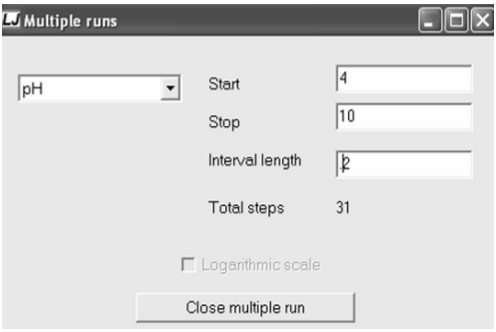


In der Spalte “mean value” müssen die log_k Werte der gewünschten Spezies aus dem verwendeten Datensatz eingegeben werden. Die Verteilung für die LHS oder Monte Carlo Simulierung kann als „normal“ verteilt definiert werden. Danach wird die angenommene Standardabweichung des log_k in der Spalte „SD or max value“ eingegeben. Alternativ kann „uniform“ in „distribution“ und ein Maxi-

malwert des log_k in der Spalte „SD or max value“ eingegeben werden. LJUNGSKILE erhält dann das Gleichgewicht mit dem eingegebenen Mineral und dem Kohlendioxid-Partialdruck unter Verwendung des Keywords EQUILIBRIUM_PHASES aufrecht. Zusätzlich muss die Masterspezies der Lösung unter **edit water** eingegeben werden. Die gleiche Vorlage wird auch genutzt, um pH, pE und Temperatur zu definieren.



„Edit sampling method“ wird genutzt, um zwischen LHS und Monte Carlo Sampling zu wählen. Schließlich bietet LJUNGSKILE die Möglichkeit, die Konzentrationen der Spezies für einen gegebenen pH oder einen sich ändernden Parameter (z.B. pH oder pE) in einem bestimmten Intervall zu berechnen. Die dafür notwendigen Einstellungen erfolgen im Fenster „Multiple runs“, wo das Intervall des Parameters (z.B. 4 bis 10) und die Schrittweite („interval length“, z.B. 0.2) bearbeitet werden können.



LJUNGSKILE kann über die Benutzeroberfläche mit dem keyword Simulation aus dem Hauptmenu gestartet warden. Die Ausgabe wird in Files mit dem Namen species.out bzw. PHROUT.Nummer (Nummer von 1 bis n, mit n = Gesamtanzahl z.B. der pH-Schritte). Zur graphischen Darstellung kann das Visualisierungstool LDP20.exe verwendet werden. Dieses kann entweder unter Display im Hauptme-

nü von LJUNGSKILE abgerufen werden oder ist direkt im Ordner, wo LDP20.exe installiert wurde, zu finden. Für die Erstellung qualitativ hochwertiger und benutzerdefinierter Plots können die Daten in beliebiebige Tabellenkalkulationsprogramme zur weiteren Bearbeitung importiert werden.

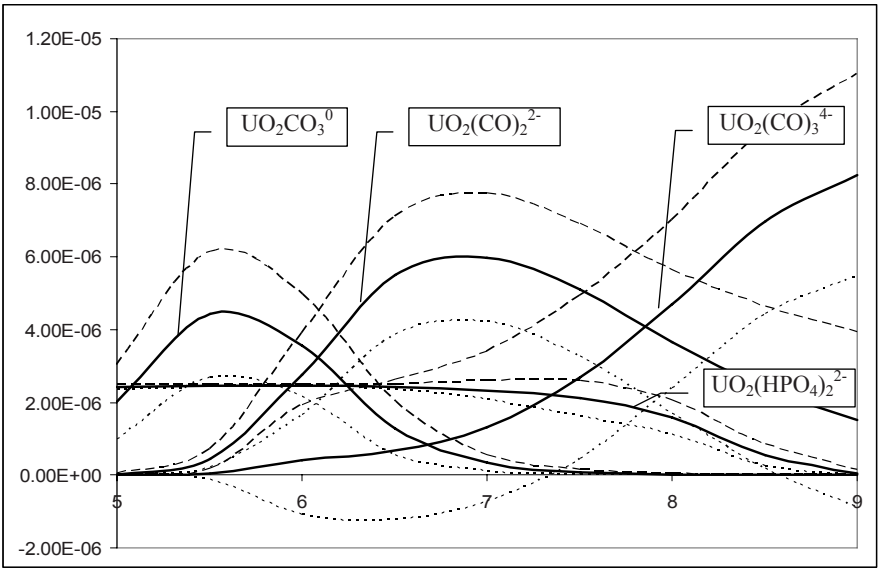


Abb. 43 Konzentrationen der vier häufigsten Uran-Spezies als Funktion des pH-Wertes (geschlossene Linie = Mittelwerte, gestrichelte Linie = Standardabweichung)

Abb. 43 zeigt berechnete Mittelwerte und Standardabweichungen für die vier häufigsten Uranspezies in Lösung in Abhängigkeit der pH Permutationen. Im Plot dargestellt sind also je drei Kurven: Mittelwert, Mittelwert plus Standardabweichung und Mittelwert minus Standardabweichung. Das File UO2.prj, mit dem die Daten generiert wurden, ist auf der Begleit-CD zu diesem Buch enthalten. Das File läuft jedoch nur mit dem Datensatz example.dat von der CD, da es sich um ein umbenanntes WATEQ4f.dat File handelt, das sowohl die notwendigen Uran-Daten als auch die oben angesprochenen Änderungen zur Bewahrung des elektrischen Ladungsgleichgewichtes in LJUNGSKILE enthält.

2.2.2.2 Einführungsbeispiele zur Sorption

Die Möglichkeit, mit PHREEQC Sorptionsprozesse zu modellieren, soll an drei Beispielen veranschaulicht werden. Das erste nutzt das Kationenaustausch-Modell, das zweite DDLM (**d**iffuse **d**ouble **l**ayer **m**odel) und das dritte CD-MUSIC (**c**harge **d**istribution **mu**lti**si**te **c**omplexation). DDLM und CD-MUSIC sind Oberflächenkomplexierungsmodelle.

Für die Modellierung des Austausches werden drei Keywords benötigt: EXCHANGE_MASTER_SPECIES, EXCHANGE_SPECIES und EXCHANGE. Einige Datensätze, die gemeinsam mit dem PHREEQC Paket installiert werden, enthalten sogenannte „exchange" Daten (Tab. 24). Diese Daten sind allerdings nur Beispiele und müssen durch standortspezifische Daten ersetzt werden. Hierfür können die existierenden Informationen in dem *name*.dat-File mit Hilfe eines Texteditors oder im Input-File überschrieben werden.

Tab. 24 Vorhandene Beispieldaten für Kationenaustausch und Oberflächenkomplexierung in den mit PHREEQC installierten Datensätzen

	Kationenaustausch	Oberflächenkomplexierung (diffuse double layer model)
PHREEQC.dat	Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+,Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}	H_3BO_3, Ba^{2+}, CO_3^{2-}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, F^-, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, PO_4^{3-}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}, Sr^{2+}, Zn^{2+}
WATEQ4F.dat	Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+,Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}	Ag^+, H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_3BO_3, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, F^-, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, PO_4^{3-}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, Sr^{2+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}
MINTEQ.dat	-	H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_3BO_3, Ba^{2+}, Be^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, PO_4^{3-}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}, Zn^{2+}
MINTEQ.V4.dat	-	Ag^+, H_3AsO_3, H_3AsO_4, H_3BO_3, Ba^{2+}, Be^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, CN^-, Co^{2+}, $Cr(OH)_2^+$, CrO_4^{2-}, Cu^{2+}, $Hg(OH)_2$, Mg^{2+}, MoO_4^{2-}, Ni^{2+}, PO_4^{3-}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}, $Sb(OH)_6^-$, SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, $Sn(OH)_2$, VO_2^+, Zn^{2+}
LLNL	Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+,Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}	Ba^{2+}, H_3BO_3, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, F^-, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, PO_4^{3-}, Pb^{2+}, SO_4^{2-}, Sr^{2+}, Zn^{2+}

Mindestens eine Austauscher-Masterspezies muss nach dem folgendem Muster definiert werden:

```
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
X     X-                    # X hat eine negative Ladung
Y     Y-2                   # Y hat zwei negative Ladungen
```

X und Y sind beliebige Namen: X (ohne Ladung), X- (mit Ladung). Weiterhin müssen die Austauscherspezies unter dem Keyword EXCHANGE_SPECIES definiert werden:

```
EXCHANGE_SPECIES
        X- = X-
        log_k     0             # dummy log_k
        Na+ + X- = NaX          # definiert neue Austauscherspezies
```

```
        log_k 0.0                   # per Definition 0.0 für das erste Kation
        -gamma 4.0      0.075       # definiert Aktivitätskoeffizienten
        Ca+2 + 2X- = CaX2
        log_k 0.5                   # log_k relativ zu NaX
        -gamma 5.0      0.165       # definiert Aktivitätskoeffizienten
        ……
```

Es gibt mehrere Optionen, um die Modellierung unter dem Keyword EXCHANGE zu definieren:

```
EXCHANGE 1-10           # berechnet den Austausch für die Zellen 1 bis 10
        X       1.5     # Mols am Austauscher
        Y       0.2
        -equilibrate 5  # kalkuliert Anfangsgleichgewicht mit solution 5
```

or

```
EXCHANGE 11             # gemessene Austauscherzusammensetzung in Zelle 11
        CaX2    0.3     # 0.3 Mols Ca
        NaX     0.5     # 0.5 Mols Na → 2 · 0.3 + 0.5 = 1.1 Mols X
```

Komplexere Optionen für die Definition der initialen Austauscherzusammensetzung können im PHREEQC Manual nachgelesen werden. Ein sehr einfaches Beispiel für die Berechnung eines Ionenaustausches ist im folgenden PHREEQC Input-File gegeben (2a_Sorption_exchange.phrq):

```
        DATABASE WATEQ4F.dat            # WATEQ4F.dat ist erforderlich !
        TITLE Exchange example
        SOLUTION 1
        units   umol/kgw
        pH      6
        Cd      1
        Pb      10
        Zn      10
        Cl      40
        EXCHANGE 1                      # berechnet Ionenaustausch für Lösung 1
        CaX2    0.3                     # 0.3 Mol Ca
        NaX     0.5                     # 0.5 Mol Na, Sum= 2·0.3 + 0.5 = 1.1 Mol X
        END
```

In diesem Fall wird nur das Keyword EXCHANGE benutzt, da wie bereits erwähnt, die Definitionen von EXCHANGE_MASTER_SPECIES und EXCHANGE SPECIES in der WATEQ4F.dat enthalten sind. Die Aufgabe dieser Eingabe ist es, die Austauschreaktion einer gegebenen Lösung 1 (1 Liter) mit einer bestimmten Menge eines Tonminerals (Volumen defniert mit 1.1 Mol gesamter Austauschkapazität) zu berechnen. Man muss sich bewusst sein, dass die Selektivitätskoeffizienten (log_k für Austauscherspezies) in der WATEQ4F.dat nur Platzhalter darstellen und nicht auf natürlich vorkommendes Aquifermaterial übertragen werden können. Des Ergebnis der Modellierung, zeigt einen pH von 9.4 und eine komplett veränderte Zusammensetzung von Lösung 1:

Na	69.39	µmol/L	Cd	$8.396 \cdot 10^{-9}$	µmol/L
Cl	40.0	µmol/L	Pb	$3.887 \cdot 10^{-6}$	µmol/L
Ca	$2.016 \cdot 10^{-03}$	µmol/L	Zn	$5.935 \cdot 10^{-6}$	µmol/L

Für die Modellierung der **Oberflächenkomplexierung** bietet PHREEQC vier Modelle an:

- ein verallgemeinertes zwei-Schicht-Modell ohne explizite Berechnung der Zusammensetzung der diffusen Schicht
- ein elekrtostatisches zwei-Schicht-Modell mit expliziter Berechnung der Zusammensetzung der diffusen Schicht
- ein nicht-elektrostatisches Modell
- CD-MUSIC

Um Oberflächenkomplexierung in PHREEQC zu modellieren, bedarf es drei essentieller Keywords: SURFACE, SURFACE_MASTER_SPECIES und SURFACE_SPECIES. Die Definition einer Oberflächen-Masterspezies ist vergleichbar mit der einer Austauscher-Masterspezies. Die Bezeichnungen können ebenso wie bei den Austauscherspezies frei gewählt werden. Eine Mineraloberfläche besteht aus mehreren verschiedenen Bindungsplätzen und es können so viele Oberflächen wie nötig definiert werden.

Wie bereits erwähnt, enthalten einige Datensätze in PHREEQC Definitionen (Tab. 24), die auf dem "diffuse double layer" Modell beruhen (2pK Modell) sowie Daten mit Informationen zu Eisenhydroxiden (Dzombak and Morel, 1990). Die Oberfläche mit dem Namen „Hfo" (Hydrous ferric oxide) besitzt zwei verschiedene Arten von Bindungsplätzen: zum einem die starken Bindungsplätze, Hfo_s, und zum anderen die schwachen Bindungsplätze, Hfo_w. Dzombak and Morel (1990) nutzten 0.2 mol für die schwachen Bindungsplätze und 0.005 mol für die starken Bindungsplätze pro mol Fe, bei einer effektiven Oberfläche von $5.33 \cdot 10^4$ m^2/mol Fe und einer Masse von 89 g Hfo/mol Fe.

```
SURFACE_MASTER_SPECIES
    Hfo_s       Hfo_sOH         # starke Bindungsplätze            Hfo_s
    Hfo_w       Hfo_wOH         # schwache Bindungsplätze           Hfo_w

SURFACE_SPECIES
    Hfo_sOH = Hfo_sOH           # starke Bindungsplätze             Hfo_s
    log_k       0.0             # dummy

    Hfo_wOH = Hfo_wOH           # schwache Bindungsplätze           Hfo_w
    log_k       0.0             # dummy

    Hfo_sOH + H+ = Hfo_sOH2+        # zusätzliche Oberflächenkomplexe
    log_k       7.29            # pKa1
    Hfo_sOH = Hfo_sO- + H+
    log_k       -8.93           # -pKa2

    Hfo_wOH + H+ = Hfo_wOH2+
```

```
log_k          7.29                  # = pKa1

Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+
log_k          -8.93                 # = -pKa2

Hfo_sOH + Ca+2 = Hfo_sOHCa+2
log_k          4.97

Hfo_wOH + Ca+2 = Hfo_wOCa+ + H+
log_k -5.85
    ……
```

Die komplette Liste der Oberflächenkomplexierungsreaktionen eines gewählten Datensatzes (z.B. in WATEQ4F.dat oder einem der anderen .dat-Files) kann man sich durch Klick auf den Ordner DATABASE anzeigen lassen. Im Folgenden soll ein einfaches Einführungsbeispiel erläutert werden (2b_Sorption_surface_ complexation_UO2 .phrq). Aufgabe ist es, die Fixierung von Uran durch die Bildung von Eisenhydroxiden infolge der Behandlung eines reduzierten sauren Grubenwassers mit Sauerstoff und Kalkstein zu simulieren. Das Input-File enthält drei Jobs, die durch das Keyword END getrennt sind.

```
DATABASE WATEQ4F.dat
TITLE Sorption von Uranyl an ausgefallenen Eisenhydroxiden
SOLUTION 1      Saures Grubenwasser mit 2380 ppb Uran
        pH   3
        pe   4
        units mmol/kgw
        Fe   2
        S    2.635
        U    10 umol/kgw
END
USE SOLUTION 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1   # Equilibrierung mit Calcit und Sauerstoff
        Calcite      0
        O2(g)  0.0001
SAVE SOLUTION 1
END
USE SOLUTION 1              # Equilibrierung Fe(OH)3(a) + Oberflächenkomplexierung
SURFACE 1
        Hfo_wOH             Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.2        5e4
                            # schwache Bindungsplätze an Fe(OH)3(a),
                            0.2 = Proportionalitätsfaktor, Oberfläche (m2/g)
        Hfo_sOH             Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.005
                             # starke Bindungsplätze an Fe(OH)3(a),
                                    0.005 = Proportionalitätsfaktor
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        Fe(OH)3(a)   0  0
END
```

Der Proportionalitätsfaktor in der Definition von SURFACE 1 gibt die mol an der Oberfläche pro mol Mineralphase an. Diese Art, eine Oberfläche zu definieren, berücksichtigt die Menge an Eisenhydroxiden, die in Schritt drei des Jobs ausgefällt wird (2 mmol). Das heisst, es bleibt mehr oder weniger kein Eisen in Lösung und 8.133 µmol/L (81.33 %) Uran können mittels Oberflächenkomplexierung entfernt werden. Die Zusammensetzung der Spezies an der Oberfläche ist in Tab. 25 dargestellt. Genauere Infomationen können dem Output-File nach Durchlauf des Einführungsbeispiels in PHREEQC entnommen werden.

Tab. 25 Ergebnisse der Oberflächenkomplexierung unterteilt in schwache und starke Bindungsplätze

starke Bindungsplätze: $1 \cdot 10^{-5}$ Mol 0.005 mol/(mol $Fe(OH)_{3(a)}$)	µmol	schwache Bindungsplätze: $4 \cdot 10^{-4}$ Mol 0.2 mol/(mol $Fe(OH)_{3(a)}$)	µmol
Hfo_sOUO2+	**4.322**	Hfo_wOH	180.8
Hfo_sOHCa+2	4.233	Hfo_wOH2+	133.4
Hfo_sOH	0.8164	Hfo_wOHSO4-2	55.48
Hfo_sOH2+	0.6022	Hfo_wSO4-	20.51
		Hfo_wO-	5.616
		Hfo_wOUO2+	**3.811**
		Hfo_wOCa+	0.3752

Da noch keine Datensätze für CD-MUSIC Parameter verfügbar sind, wurden für die Oberflächenkomplexierung von Arsenat an Goethit drei Oberflächenkomplexe nach Daten von Hiemstra und Riemsdijk (1999) definiert. Basierend auf IR Spektrometrie und Ähnlichkeiten zwischen Arsenat und Phosphat schlugen diese einen einzähnigen (monodentaten), einen zweizzähnig (bidentaten) und einen protonierten zweizähnigen (bidentaten) Komplex vor:

$$1\ FeOH^{-1/2} + 1\ H^{+} + AsO_4^{3-}{}_{(aq)} \rightarrow FeO^{p}AsO_3^{q} + 1\ H_2O \qquad \log_k = 20.1 \quad CD=0.25$$

$$2\ FeOH^{-1/2} + 2\ H^{+} + AsO_4^{3-}{}_{(aq)} \rightarrow Fe_2O_2^{p}AsO_2^{q} + 2\ H_2O \qquad \log_k = 27.9 \quad CD=0.50$$

$$2\ FeOH^{-1/2} + 3\ H^{+} + AsO_4^{3-}{}_{(aq)} \rightarrow Fe_2O_2^{p}AsOOH^{q} + 2\ H_2O \qquad \log_k = 27.9 \quad CD=0.50$$

In der obigen Gleichung stehen p und q für die Ladung des inneren und äußeren Sauerstoffs. Ihre Werte können mittels der CD-Werte berechnet werden. Details zur Berechnung können in Hiemstra und Riemsdijk (1996, 1999) nachgelesen werden. In dem Input-File (2c_Sorption_surface_complexation_CD-MUSIC.phrq) sind nur diese drei Oberflächenkomplexe definiert. Zuerst wird eine Arsen-freie Lösung zugegeben (solution 1), gefolgt von einer arsenhaltigen Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L As (solution 2). In beiden Lösungen wird der pH auf Werte zwischen 3 und 11 festgelegt. Die Konzentrationen von Na und Cl wurden auf 1000 mmol/L gesetzt. Das Semikolon, das in diesem Input File verwendet wird, ist äquivalent zum Zeilenumbruch und dient dazu, ein File so kompakt wie möglich zu gestalten. Das Entfernen der Semikolons und das Einfü-

gen von Zeilenumbrüchen führt zu einer deutlichen Verlängerung des Input-Files, dient aber auch der besseren Übersicht für Programm-Neulinge.

```
TITLE   Sorption von Arsenat an Eisenhydroxiden mitttels CD-MUSIC Ansatz
KNOBS
-iterations 500
-pe_step_size 2.5

SURFACE_MASTER_SPECIES   # nach Hiemstra & Riemsdijk (1999)
                    Mono  MonoOH-0.5
                    Bi          BiOH-0.5
SURFACE_SPECIES                 #  Daten von Hiemstra & Riemsdijk (1999)
                    MonoOH-0.5 = MonoOH-0.5
                    log_K 0
                    BiOH-0.5  = BiOH-0.5
                    log_k 0
                    MonoOH-0.5 + H+ + AsO4-3 = MonoOAsO3-2.5 + H2O
                    log_k     20.1
                    -cd_music  -1 -6 0 0.25 5
                    # Ladungsbeitrag der Ebenen 0=-1 1=-6 2=0, CD-value = 0.25·5
                    2BiOH-0.5 + 2 H+ + AsO4-3 = Bi2O2AsO2-2 + 2H2O
                    log_K   27.3   # -0.6
                    -cd_music -2 -4  0 0.5 5
                    # Ladungsbeitrag der Ebenen 0=-2 1=-4 2=0, CD-value = 0.5·5
                    2BiOH-0.5 + 3H+ + AsO4-3 = Bi2O2AsOOH- + 2H2O
                    log_K    33.9   # -0.6
                    -cd_music -2 -4  0  0.6 5
                    # Ladungsbeitrag der Ebenen 0=-2 1=-3 2=0 CD-value = 0.6·5
SURFACE 1
        MonoOH .00055 39 2 # Name, Bindungsplätze (moles), Fläche (m2/g),
                                Masse (g)
        -capacitance    1.1   4.5      # F/m2
         -cd_music
          #      -donnan             # berechne diffuse Schicht mit Donnan Modell
        BiOH   .00055   39 0.5   # Name, Bindungsplätze (moles), Fläche (m2/g),
                                  Masse (g)
        -capacitance    1.1   4.5       # F/m2
        -cd_music
          #      -donnan             # berechne diffuse Schicht mit Donnan Modell

SOLUTION 1; -units  mmol/kgw; pH 8.0; As  0.0000; Na 100. charge; Cl 100.
SOLUTION 2; -units  mmol/kgw; pH 8.0; As  1     ; Na 100. charge; Cl 100.

USE surface none

PHASES
      Fix_H+
      H+ = H+
```

```
    log_k  0.0
END

USER_GRAPH
        -headings pH  MonoOAsO3-2.5 Bi2O2AsO2-2   Bi2O2AsOOH-  Total
        -chart_title "Arsenic sorption"
        -axis_titles pH mol/L
        -axis_scale x_axis 3.0 11.0 1 0.25
        -axis_scale y_axis 1e-6 3.0e-4 1e-5
        -connect_simulations true
        -start
        10 GRAPH_X -LA("H+")
        20 Total = MOL("MonoOAsO3-2.5") + MOL("Bi2O2AsO2-2") +
MOL("Bi2O2AsOOH-")
        30 GRAPH_Y MOL("MonoOAsO3-2.5"), MOL("Bi2O2AsO2-2"),
MOL("Bi2O2AsOOH-"), Total
        -end
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -3.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -4.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -5.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -6.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -7.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -8.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -9.0 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -10 NaOH 10; END
USE solution 1; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -11 NaOH 10; END

USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -3.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -4.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -5.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -6.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -7.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -8.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -9.0 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -10 NaOH 10; END
USE solution 2; USE surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; Fix_H+ -11 NaOH 10; END
```

In Abb. 44 ist die Sorption von Arsen an Goethit in Abhängigkeit vom pH Wert dargestellt. Hauptsächlich wird Arsen als protonierte bidentate Spezies sorbiert und nur zu einem geringen Anteil als monodentate Spezies. Die nicht protonierte Spezies hat keinen signifikanten Anteil. Obwohl die Oberflächenkomplexierung von Cl^- und Na^+ in diesem vereinfachten Beispiel nicht definiert wurde, ändert sich das Ergebnis erheblich, wenn die Anfangskonzentrationen für Na und Cl z.B. auf 100 mmol/L gesetzt werden.

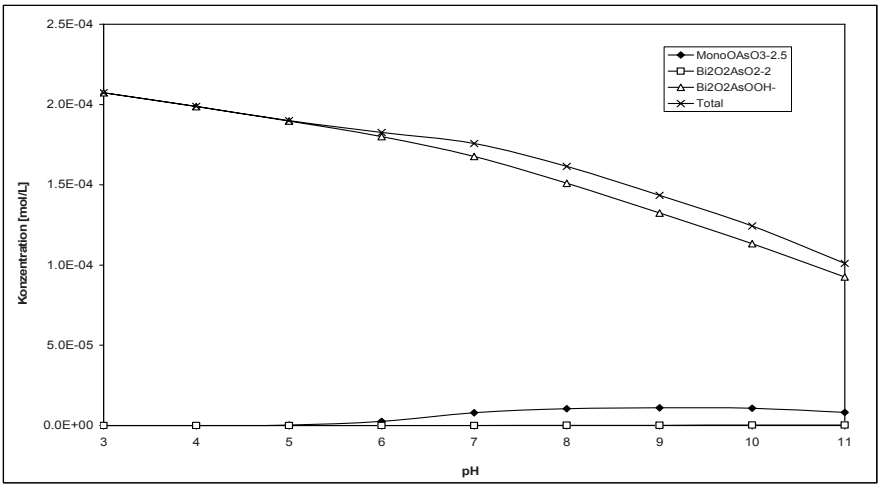


Abb. 44 Sorption von Arsen an Goethit gemäß CD-MUSIC Modell

2.2.2.3 Einführungsbeispiele zur Kinetik

Weit schwieriger als die Gleichgewichtsmodellierung ist die Modellierung kinetisch kontrollierter Prozesse (Theorie siehe Kap. 1.2). Da in der Regel die Reaktionsrate mit dem Reaktionsprozess variiert, führt dies zu einem Satz von einfachen Differentialgleichungen. Die Integration der Reaktionsraten über die Zeit kann z.B. mit Hilfe des Runge-Kutta Algorithmus erfolgen. Die Implementation von Fehlberg (1969) in PHREEQC bietet die Möglichkeit, die Ableitungen in Teilschritten zu evaluieren, indem eine Fehlerabschätzung durchgeführt wird und mit einer vom Benutzer vorgegebenen Toleranzgrenze verglichen wird (Cash & Karp 1990).

Für eine kinetische Modellierung sind immer zwei Keywords notwendig: KINETICS n (n = Nummer der SOLUTION, für die eine Kinetik berechnet werden soll) und RATES. Bei beiden Keywords muss ein „rate name“ angegeben werden, z.B. Calcit, wenn die Calcit-Lösung kinetisch modelliert werden soll. Die allgemeine Syntax innerhalb des Keywords KINETICS ist in Tab. 26 gezeigt.

Die allgemeine Syntax für RATES ist „rate name“, -start und -end. Zwischen -start und -end muss ein BASIC-Programm stehen (siehe Kap. 2.2.2.3.1).

Tab. 26 Syntax innerhalb des Keywords KINETICS in PHREEQC

KINETICS m-n	[m<n]
rate name	muss gleichermaßen in RATES definiert sein, z.B. Pyrit oder aber auch eine aquatische Spezies
-formula	chemische Formel oder Name einer Mineralphase
-m	momentane Molanzahl des Reaktanten [default = m0]
-m0	anfängliche Molanzahl des Reaktanten
-parms	Hier kann eine Liste an Zahlenwerten eingegeben werden, die in einem BASIC Programm als Umsatzraten, Konstanten, Exponenten oder Halbsättigungskonstanten wieder aufgerufen werden können
-tol	Toleranzkriterium [default = $1 \cdot 10^{-8}$ mol/L]; der Toleranzwert wird auf die Konzentrationsunterschiede bezogen, die als signifikant für die Elemente der Reaktion erachtet werden; geringe Konzentrationsunterschiede, die als signifikant betrachtet werden, erfordern geringere Toleranzkriterien
-steps	Zeitschritte über die die Umsatzraten integriert werden, n in m Schritten [default: n = 1] in Sekunden, z.B.. 500 in 3 Schritten oder 100 300 500
-step_divide	wenn step_divide > 1.0, wird das 1. Intervall in der Runge_Kutta Integration zu time = step/step_divide; wenn step_divide < 1.0 ist es die Molmasse, die je Zeitsubintervall in der Range_Kutta Integration maximal reagieren kann
runge_kutta	(1,2,3 or 6) bezeichnet die Anzahl von Zeitsubintervallen bei der Integration (default 3)

2.2.2.3.1. Definition von Reaktionsraten

Da Reaktionsraten in sehr unterschiedlicher Weise mathematisch gefittet werden können, besteht in PHREEQC die Möglichkeit (und Notwendigkeit) beliebige mathematische Ausdrücke in Form eines kleinen BASIC-Programms innerhalb des Keywords RATES anzugeben, wie im folgenden Beispiel einer **zeitabhängigen Calcit-Lösung** (3_Kinetics-solution-of-calcite.phrq) gezeigt wird:

```
SOLUTION 1 destilliertes Wasser
pH 7
temp 10
EQUILIBRIUM_PHASES
CO2(g) -3.5
KINETICS 1
 Calcite
        -tol      1e-8
        -m0       3e-3
        -m        3e-3
        -parms          50        0.6
```

```
        -steps 36000 in 20 steps    // 36.000 Sekunden*
        -step_divide 1000               // 1. Intervall wird mit 3.6 Sekunden gerechnet*
RATES
Calcite
 -start
  1 rem Calcite Lösungskinetik nach Plummer et. al 1978
  2 rem              parm(1) = A/V, 1/dm        parm(2) = exponent for m/m0
  10  si_cc = si("Calcite")
  20    if (m <= 0  and si_cc < 0) then go to 200
  30  k1 = 10^(0.198 - 444.0/(273.16 + tc) )
  40  k2 = 10^(2.84 - 2177.0/(273.16 + tc) )
  50    if tc <= 25 then k3 = 10^(-5.86 - 317.0/(273.16 + tc) )
  60    if tc > 25 then k3 = 10^(-1.1 - 1737.0/(273.16 + tc) )
  70  t = 1
  80    if m0 > 0 then t = m/m0
  90    if t = 0 then t = 1
  100 moles = parm(1) * 0.1 * (t)^parm(2)
  110 moles = moles * (k1 * act("H+") + k2 * act("CO2") + k3 * act("H2O"))
  120 moles = moles * (1 - 10^(2/3*si_cc))
  130 moles = moles * time            //diese Zeile ist ein "Muss" für jedes BASIC-Programm*
  140   if (moles > m) then moles = m
  150   if (moles >= 0) then goto 200
  160 temp = tot("Ca")
  170 mc  = tot("C(4)")
  180   if mc < temp then temp = mc
  190   if -moles > temp then moles = -temp
   200 save moles                     //diese Zeile ist ein "Muss" für jedes BASIC- Programm*
 -end
SELECTED_OUTPUT
-file 4_Calcite.csv
-saturation_indices calcite
end
```

** die mit '//' eingefügten Kommentare können in dieser Weise in einem PHREEQC-BASIC Skript nicht stehen, da der BASIC-Interpretor sie versucht zu interpretieren. Es ist lediglich möglich, mittels REM (remark) am Anfang der Zeile Kommentarzeilen einzufügen.*

Abb. 45 zeigt, dass die Calcit-Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen CO_2-Partialdrücken (im Beispiel 0.03 Vol %) sehr schnell erfolgt, bei erhöhten CO_2-Partialdrücken (im Beispiel 1 Vol %) deutlich langsamer.

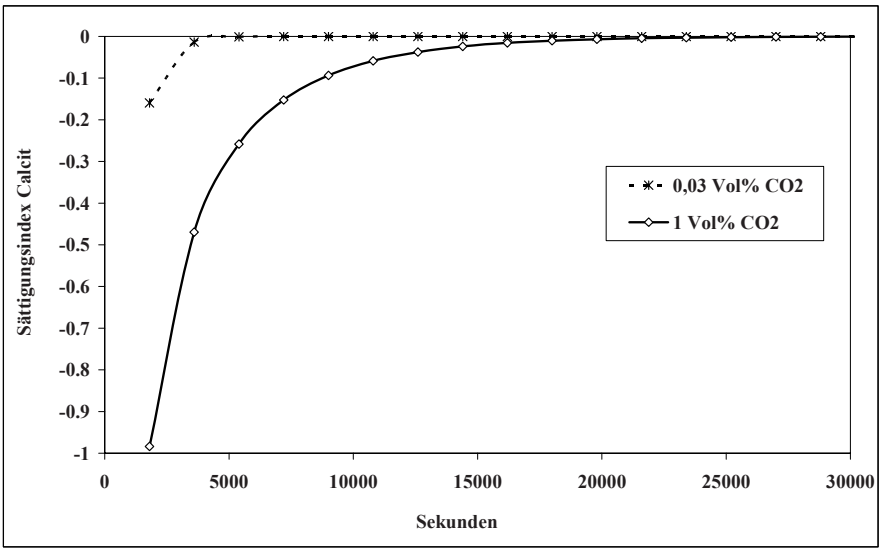


Abb. 45 Zeitabhängige Calcit-Lösung bei 0.03 Vol % CO_2 (Atmosphärendruck) und erhöhtem CO_2-Partialdruck (1 Vol %)

Weitere Beispiele dazu findet man wie schon in Kap. 2.1.4.2 angeführt für K-Feldspat, Albit, Calcit, Pyrit, organischen Kohlenstoff und Pyrolusit im Datensatz PHREEQC.dat oder WATEQ4F.dat unter dem Keyword RATES. Dort sind alle Parameter im Block KINETICS mittels des #-Zeichens auf Kommentar gesetzt.

Das folgende Beispiel zeigt die Definition von Pyrit-Verwitterungsraten:

```
KINETICS
# Beispiel für KINETICS Datensatz für Pyrit
        -tol      1e-8                    # Toleranz für Runge_Kutta
        -m0       5e-4                    # initiale Pyritmenge in mol
        -m        5e-4
        -parms -5.0    0.1    .5    -0.11    # Parameter in Kinetik-Gleichung
#       parm(1) = log10(A/V) in 1/dm
#       parm(2) = exponent for (m/m0)
#       parm(3) = exponent  for O2
#       parm(4) = exponent for H+

RATES
Pyrite
  -start
    5 rem Pyrite weathering rates
   10 if (m <= 0) then goto 200              // m = mol des Reaktanten *
   20 if (si("Pyrite") >= 0) then goto 200   // si = Sättigungsindex *
   20  rate = -10.19 + parm(1) \
```

```
  21    + parm(3)*lm("O2")  \
  22    + parm(4)*lm("H+")  \
  23    + parm(2)*log10(m/m0)              // parm(i) = Parameter*
                                           // lm = log10 Molalität *
  30  moles = 10^rate * TIME               // TIME = Zeitintervall definiert in
                                           Schritten*
  40 if (moles > m) then moles = m
  50 if (moles >= (mol("O2")/3.5)) then moles = mol("O2")/3.5
  200 save moles
 -end
```

** die mit '//' eingefügten Kommentare können in dieser Weise in einem PHREEQC-BASIC Skript nicht stehen, da der BASIC-Interpretor sie versucht zu interpretieren. Es ist lediglich möglich, mittels REM (remark) am Anfang der Zeile Kommentarzeilen einzufügen.*

Zum Schreiben eigener Kinetik-Programme ist eine Beschäftigung mit der Programmiersprache BASIC und insbesondere der speziellen Codes innerhalb von PHREEQC notwendig.

2.2.2.3.2. Basic innerhalb von PHREEQC

Der BASIC-Interpreter, der mit dem Linux Betriebssystem (Free Software Foundation, Inc.) ausgeliefert wird, ist in PHREEQC implementiert. Er wird, wie bereits gezeigt wurde, unter anderem benutzt bei der Integration kinetischer Konstanten, um die innerhalb einer bestimmten Zeit umgesetzte Stoffmenge in mol zu bestimmen. Dazu muss für jede kinetische Reaktion ein BASIC-Programm entweder im Datensatz (PHREEQC.dat, WATEQ4F.dat, usw.) oder im jeweiligen Input-File vorhanden sein. Jedes Programm steht für sich allein (keine globalen Variablen) und es muss fortlaufend nummeriert (Zeilennummern, z.B. 10, 20, 30, …) sein. Der Transfer von Daten zwischen dem BASIC-Programm und PHREEQC erfolgt über die Befehle GET und PUT sowie den Befehl TIME. Das Endergebnis einer kinetischen Berechnung wird mittels SAVE in PHREEQC zurückgeschrieben. Dabei werden keine Raten sondern Anzahl von Molen übergeben, die reagiert haben. Ein positives Vorzeichen zeigt dabei an, dass sich die Konzentration des Reaktanten in Lösung erhöht hat, ein negatives, dass sie sich verringert hat.

Der BASIC-Code kann innerhalb der Keywords RATES, aber auch bei USER_GRAPH, USER_PRINT und USER-PUNCH verwendet werden und steht immer zwischen den Befehlen –start und –end.

Tab. 27 zeigt eine Liste der Standardbefehle innerhalb des BASIC-Interpreters von PHREEQC, Tab. 28 die speziellen Codes im BASIC von PHREEQC.

Tab. 27 Liste der Standardbefehle innerhalb des BASIC-Interpreters von PHREEQC

+, -, *, /	addieren, substrahieren, multiplizieren, dividieren
String1 + String2	String- (Zeichenketten-) Addition
a ^ b	exponentieren
<, >, <=, >=, <>, =,AND, OR, XOR, NOT	Relationale and Boolean Operatoren
ABS(a)	Absolutbetrag
ARCTAN(a)	Arctangens Funktion
ASC(character)	ASCII-Wert eines Buchstabens
CHR$(number)	konvertiert ASCII-Wert in Buchstaben
COS(a)	Cosinus Funktion
DIM a(n)	Dimensionierung eines Arrays A mit n Elementen
DATA list	Datenliste
EXP(a)	e^a
FOR i = n TO m STEP k …….. NEXT I	"For" loop
GOTO line	gehe zur Zeile mit Nummer
GOSUB line	gehe zum Unterprogramm (Zeilennummer)
IF (expr) THEN statement ELSE statement	Wenn, dann, sonst Befehle (innerhalb einer Zeile, '\' verkettet mehrere Zeilen)
INSTR("aab", "b")	gibt die Position einer Zeichenketten innerhalb einer längeren Zeichenkette zurück, 0 wenn nicht gefunden
LEN(string)	liefert die Anzahl von Zeichen eines Strings
LOG(a)	natürlicher Logarithmus
LOG10(a)	Logarithmus zur Basis 10
LTRIM(" ab")	entfernt das Leerzeichen links von einer Zeichenkette
MID$(string, n)	extrahiert Zeichen von Position n bis zum Ende des Strings
MID$(string, n, m)	extrahiert Zeichen vom String beginnend ab Position n
a MOD b	gibt den Rest eines Quotienten a/b zurück (z.B. a = 14, b = 4; a/b = 3.5; 4 · 3 = 12 → Rest: 14 - 12 = 2)
ON expr GOTO line1, line2, ... ON expr GOSUB line1, line2, ...	wenn der zu einer Integerzahl gerundete Wert von expr n ist, so springt das Programm zur n.ten Zeile laut Liste wenn n < 1 oder größer als die Zahl der Adressen in der Liste ist, wird das dieser Zeile folgende Statement ausgeführt
READ	lesen aus DATA statement
REM	Remark (Kommentar), alles was hinter REM steht wird ignoriert
RESTORE line	setzt Data pointer auf Zeilen-Nummer, ab hier liest das READ Kommando
RETURN	Ende eines Unterprogramms, Rücksprung zur Zeile

	unter dem Programmaufruf
RTRIM("a ")	entfernt Leerzeichen rechts von einer Zeichenkette
SGN(a)	Vorzeichen von *a*, +1 oder -1
SIN(a)	Sinus Funktion
SQR(a)	a^2
SQRT(a)	√a
STR$(a)	konvertiert Zahl in String
TAN(a)	Tangens Funktions
TRIM("a")	entfernt Leerzeichen vom Anfang und Ende einer Zeichenkette
VAL(string)	konvertiert String in Zahl
WEND	zeigt das Ende einer "While" loop an
WHILE (expression) … WEND	"While" loop

Tab. 28 Spezielle Codes im BASIC von PHREEQC

ACT("HCO3-")	Aktivität einer Spezies (aquatisch, Austauscher, Oberfläche)
ALK	Alkalinität einer Lösung
CALC_VALUE("pCa")	Gibt einen Wert (pCa) zurück, der an beliebiger Stelle im Input File unter CALCULATE_VALUES mit Hilfe eines BASIC Programms berechnet wurde
CELL_NO	Nummer einer Zelle in TRANSPORT oder ADVECTION Kalkulationen
CHANGE_POR(0.21, cell_no)	verändert die Porosität einer Zelle
change_surf ("Hfo", 0.2, "Sorbedhfo", 0, cell_no)	ändert den Diffusionskoeffizienten einer Oberfläche und benennt die Oberfläche um
CHARGE_BALANCE	aquatisches Ladungsgleichgewicht in Equivalenten
DESCRIPTION	Beschreibung einer Lösung
DIST	Abstand zum Zellmittelpunkt in TRANSPORT Berechnungen, bzw. Zellnummer in ADVECTION Berechnungen, "-99" in allen anderen Berechnungen
EDL("Na", "Hfo")	Die Mols eines Elementes oder Wassers in der diffusen Schicht, die Ladung (eq or C/m2) oder das Potential (V) einer Oberfläche
EQUI("Calcite")	Anzahl Mole einer reinen Phase im Gleichgewicht
EXISTS(i1[, i2, ...])	Gibt an, ob ein Wert mittels des PUT Befehls für ein oder mehrere Felder der Liste gespeichert wurde. Das Ergebnis ist 1, wenn ein Wert vorliegt und 0, wenn kein Wert gespeichert wurde. Die Werte selbst sind in einer globalen Ablage gespeichert und können mit jedem beliebigen BASIC Programm verarbeitet werden (siehe auch: PUT)
GAS("CO2(g)")	Anzahl Mole eines Gases in einer Gasphase

GET(i1[, i2, ...])	Gibt den Wert der Liste aus, die mit PUT geschrieben wurde. Der Wert ist 0, wenn kein Wert mit PUT gespeichert wurde (siehe auch: PUT).
GET_POR(cell_no)	Porosität in einer Zelle
GRAPH_SY -la("H+"), -la("e-")	plottet Variablen auf der sekundären y-Achse eines Graphen
GRAPH_X tot("Na")	definiert die x-Achse eines Graphen (1 Variable)
GRAPH_Y tot("Cl"), tot("K")	plottet Variablen auf der y-Achse eines Graphen
KIN("CH2O")	Anzahl Mole eines kinetischen Reaktanten
LA("HCO3-")	Log10 der Aktivität einer aquatischen, Austausch- oder Oberflächenspezies
LK_NAMED("aa_13C")	Log10 eines K Wertes in NAMED_EXPRESSIONS bei der aktuellen Temperatur
LK_PHASE("O2(g)")	Log10 eines K Wertes in PHASES bei der aktuellen Temperatur
LK_SPECIES("OH-")	Log10 eines K Wertes in SOLUTION, EXCHANGE, or SURFACE_SPECIES bei der aktuellen Temperatur
LM("HCO3-")	Log10 der Molalität einer aquatischen-, Austausch- oder Oberflächenspezies
M	aktuelle Anzahl der Mole eines Reaktanten, für den eine kinetische Rate berechnet wird (siehe KINETICS)
M0	anfängliche Anzahl der Mole eines Reaktanten, für den eine kinetische Rate berechnet wird (siehe KINETICS)
MISC1("Ca(x)Sr(1-x) SO4")	Molfraktion der Komponente 2 am Beginn der Mischbarkeitslücke; 1 wird ausgegeben, wenn keine Mischbarkeitslücke besteht. (siehe SOLID_ SOLUTIONS)
MISC2("Ca(x)Sr(1-x) SO4")	Molfraktion der Komponente 2 am Ende der Mischbarkeitslücke; 1 wird ausgegeben, wenn keine Mischbarkeitslücke besteht. (siehe SOLID_ SOLUTIONS)
MOL("HCO3-")	Molalität einer aquatischen-, Austausch- oder Oberflächenspezies
MU	Ionenstärke der Lösung (mol)
OSMOTIC	ergibt den osmotischen Koeffizient, wenn das PITZER Modell angewandt wird, oder 0.0, wenn ein Ionendissoziationsmodell genutzt wird
PARM(i)	Parameter Aray, der unter KINETICS definiert wurde
PERCENT_ERROR	Prozentualer Ladungsbilanzfehler [100·(Kationen-|Anionen|)/(Kationen + |Anionen|)]
PRINT	schreibt ins Output-File
PUNCH	schreibt in Nutzer-definiertes Output-File

PUT(x, i1[, i2, ...])	schreibt Wert von x in globalen Speicher als Sequenz eines oder meherer Werte; die Werte können mittels GET (i1,[, i2,...]) ausgelesen werden; mit EXISTS (i1[,i2,...]) kann geprüft werden, ob für einen Wert oder eine Liste von Werten Eintragungen mit PUT gemacht wurden; der PUT Befehl kann in RATES, USER_PRINT, oder USER_PUNCH in einem BASIC Programm verwendet werden, um einen Wert zu speichern. Dieser Wert kann mit jedem anderen BASIC Programm wieder ausgelesen weren, bis er mit PUT wieder überschrieben wird oder der PHREEQC-Lauf beendet wird
RXN	Anzahl reagierende Mole, definiert unter -steps im REACTION Datenblock für eine Batch-Reaktion.
S_S("MgCO3")	Aktuelle Anzahl Mole einer Mischmineral Komponente
SAVE	letztes Statement eines BASIC Programms, das die Molmasse des kinetischen Reaktantens an PHREEQC weitergibt
SI("Calcite")	Sättigungindex einer Phase, *Log*10 (*IAP/K)*
SIM_NO	Simulationsnummer, ist gleich der Anzahl an END keywords vor der aktuellen Simulation plus 1
SIM_TIME	Zeit in Sekunden von Beginn einer kinetischen Batch-Reaktion oder einer Transportsimulation
SR("Calcite")	Sättigungsrate einer Phase, (IAP/K)
STEP_NO	Schrittzahl in einer Batch-Reaktion oder “Shift”-Nummer in einer ADVECTION and TRANSPORT Kalkulation
SUM_GAS("{H,D,T}2[18O]", "[18O]")	Summe eines Elementes in einem Gas; hier: 18O in den drei Permutationen des Wassermoleküls
SUM_S_S("CaCdCO3","O")	Summe der Mole eines Elementes in SOLID_SOLUTIONS
SUM_SPECIES("{OH-, NaOH}","H")	gibt Summe der Mole eines Elements in SOLUTION, EXCHANGE, und SURFACE_SPECIES aufgeführt in {.., .., ..} zurück
SURF("As", "Hfo")	Anzahl der Mole sorbiert an einer SURFACE
SYS("Na")	Gesamt-Molalität eines Elementes in allen Phasen (SOLUTION, EQUILIBRIUM_PHASES, SURFACE, EXCHANGE, SOLID_SOLUTIONS, und GAS_PHASE)
TC	Temperatur in Celsius
TIME	Zeitintervall, für das Reaktionen mittels Reaktionsraten berechnet werden; wird automatisch im Schrittweiten-Algorithmus des Runge_Kutta Verfahrens gesetzt

TK	Temperature in Kelvin
TOT("Fe(2)")	Gesamt-Molalität eines Elements oder eines Elementes in einem bestimmten Redoxzustand. TOT ("water") ist die Gesamtmasse des Wassers in kg.
TOTAL_TIME	Kummulative Zeit in Sekunden, einschließlich aller advektiven (für die **-time_step** definiert ist) und advektiv-dispersen Transportsimulationen vom Anfang eines Runs oder der letzten **-initial_time** Kennung.

2.2.2.4 Einführungsbeispiel zur Isotopenfraktionierung

Isotopenmodellierung kann in PHREEQC leicht mittels der inversen Modellierung vorgenommen werden. Eine andere Option ist, ein Isotop in RATES zu definieren und die Verteilung stabiler und radioaktiver Isotope in KINETICS zu berechnen (siehe Beispiel in Kapitel 4.2.4 und Apello & Postma 2005). Die beste Möglichkeit ist jedoch, die Isotope im Datensatz unter dem Keyword ISOTOPES zu definieren, was seit PHREEQC Version 2.7 (2003) möglich ist.

PHREEQC kann die Verteilung von ^{2}H, ^{3}H (tritium), ^{18}O, ^{13}C, ^{14}C und ^{34}S in Spezies und Phasen modellieren. Benutzt wird dafür der Datensatz iso.dat. Im Folgenden ist ein Ausschnitt der SOLUTION_MASTER_SPECIES, entnommen aus iso.dat (Thorstenson & Parkhurst 2002), dargestellt:

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
~~~~~~~~~clipped~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
C(4)    CO2          0      HCO3
[13C]    [13C]O2       0      13            13
[13C](4) [13C]O2       0      13
[14C]    [14C]O2       0      14            14
[14C](4) [14C]O2       0      14
[18O]    H2[18O]       0      18            18
D        D2O          0      2             2
T        HTO          0      3             3
S        SO4-2        0.0    SO4           31.972
~~~~~~~~~clipped~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

ISOTOPES
H
    -isotope       D      permil  155.76e-6          # VSMOW (Clark u. Fritz 1997)
    -isotope       T      TU      1e-18              # Solomon u. Cook, in Cook u.
                                                       Herczeg 2000
                                                      # 1 THO in 10^18 H2O
C
   -isotope       [13C]   permil  0.0111802          # VPDB, Vienna Pee Dee Belemnite
                                                      # (Chang & Li 1990)
   -isotope       [14C]   pmc     1.175887709e-12    # Molanteil von 14C in Percent
                                                        Modern Carbon
```

```
                                                    # 13.56 Modern Carbon dpm (Kalin in
                                                      Cook u. Herczeg 2000)
C(4)
   -isotope   [13C](4)   permil  0.0111802         # VPDB, Vienna Pee Dee Belemnite
                                                    # (Chang u. Li 1990)
 …-isotope   [14C](4)   pmc   1.175887709e-12     # Molanteil von 14C in Percent
                                                      Modern Carbon
                                                    # 13.56 Modern Carbon dpm (Kalin in
                                                      Cook u. Herczeg 2000)
O
      -isotope      [18O]         permil  2005.2e-6 # VSMOW (Clark u. Fritz 1997)
~~~~~~~~~clipped~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
```

Des Weiteren müssen ISOTOPE_RATIOS, ISOTOPE_ALPHAS und Fraktionierungsverhältnisse definiert werden. Ein Beispiel für die Anwendung von NAMED_EXPRESSION und CALCULATE VALUES im Datensatz ist hier gegeben:

```
NAMED_EXPRESSIONS
# H2O fractionation factors
      Log_alpha_D_H2O(l)/H2O(g)                      # 1000ln(alpha(25C)) = 76.4
                                                     # 0-100 C
      -ln_alpha1000   52.612  0.0     -76.248e3      0.0     24.844e6
      Log_alpha_T_H2O(l)/H2O(g)                      # 1000ln(alpha(25C)) = 152.7
                                                     # 0-100 C
      -ln_alpha1000   105.224 0.0     -152.496e3     0.0     49.688e6
      Log_alpha_18O_H2O(l)/H2O(g)                    # 1000ln(alpha(25C)) = 9.3
                                                     # 0-100 C
       -ln_alpha1000   -2.0667 0.0     -0.4156e3     0.0     1.137e6
~~~~~~~~~clipped~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

CALCULATE_VALUES
      R(13C)_CH4(aq)
      -start
            10 ratio = -9999.999
            20 if (TOT("[13C]") <= 0) THEN GOTO 100
            30 total_13C = sum_species("{C,[13C]}{H,D}4","[13C]")
            40 total_C = sum_species("{C,[13C]}{H,D}4","C")
            50 if (total_C <= 0) THEN GOTO 100
            60 ratio = total_13C/total_C
            100 save ratio
      -end
~~~~~~~~~clipped~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
```

Letzlich muss SOLUTION_SPECIES für alle möglichen Permutationen definiert werden, wie im folgenden Beispiel gezeigt:

```
# CO2 reactions
      0.5CO2 + 0.5C[18O]2 = CO[18O]
      log_k         0.301029995663                 # log10(2)
```

```
    [13C]O2 + C[18O]2 = [13C][18O]2 + CO2
    log_k       0.0

    0.5[13C]O2 + 0.5[13C][18O]2 = [13C]O[18O]
    log_k       0.301029995663              # log10(2)

    [14C]O2 + C[18O]2 = [14C][18O]2 + CO2
    log_k       0.0

    0.5[14C]O2 + 0.5[14C][18O]2 = [14C]O[18O]
    log_k       0.301029995663              # log10(2)

    CO2 + 2H2[18O] = C[18O]2 + 2H2O
    -add_logk   Log_alpha_18O_CO2(aq)/H2O(l)        2.0
~~~~~~~~~~clipped~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
```

Bereits das Zufügen eines Isotops bedeutet somit einen erheblichen Aufwand und ist nicht ratsam für ein Input-File. Der Datensatz iso.dat wird mit PHREEQCI installiert und dabei automatisch im richtigen Ordner gespeichert. Iso.dat kann jedoch auch in der PHREEQC Batch Version und in PHREEQC für Windows verwendet werden. Um die ^{13}C Fraktionierung der Kohlenstoff-Spezies zu modellieren, kann das folgende Input-File genutzt werden. Der Standard Output wird mittels PRINT und -reset false deaktiviert. Durch die Nutzung von Semikolons (anstelle von Zeilenumbrüchen) wird das File kompakter. Die Ergebnisse für ^{14}C, Tritium, Deuterium und ^{18}O Input werden in diesem Beispiel nicht verwendet und daher nicht näher erläutert (4_Isotope_fractionation.phrq).

```
DATABASE iso.dat

SOLUTION 1
pH 8.2; temp 25
Na 1 charge; Ca 1 Calcite .1; C 2
[13C] -13                       # Promille
[14C] 123                       # pmc
T 20                            # TU
D -80                           # Promille
[18O] -25                       # Promille

PRINT
-reset false                    # kein Standard Print-out

SELECTED_OUTPUT
-file  isotopes.csv
-temperature 25
-calculate_values   R(13C)_CO2(aq)   R(13C)_HCO3-   R(13C)_CO3-2
Alpha_13C_CO2(aq)/CO2(g)

REACTION_TEMPERATURE
0 100 in 11 steps
END
```

```
USE solution 1                # kalkuliert Fraktionierung mit Calcit und Gasphase

GAS_PHASE
fixed_volume 1
H2O(g) 0; HDO(g) 0; D2O(g) 0; H2[18O](g) 0; HD[18O](g) 0; D2[18O](g) 0
HTO(g) 0; HT[18O](g) 0; DTO(g) 0
CO2(g) 0; CO[18O](g) 0; C[18O]2(g) 0
[13C]O2(g) 0; [13C]O[18O](g) 0; [13C][18O]2(g) 0
[14C]O2(g) 0; [14C]O[18O](g) 0; [14C][18O]2(g) 0

SOLID_SOLUTION
Calcite
component Calcite 0
component CaCO2[18O] 0
component CaCO[18O]2 0
component CaC[18O]3 0
component Ca[13C]O3 0
component Ca[13C]O2[18O] 0
component Ca[13C]O[18O]2 0
component Ca[13C][18O]3 0
component Ca[14C]O3 0
component Ca[14C]O2[18O] 0
component Ca[14C]O[18O]2 0
component Ca[14C][18O]3 0
END
```

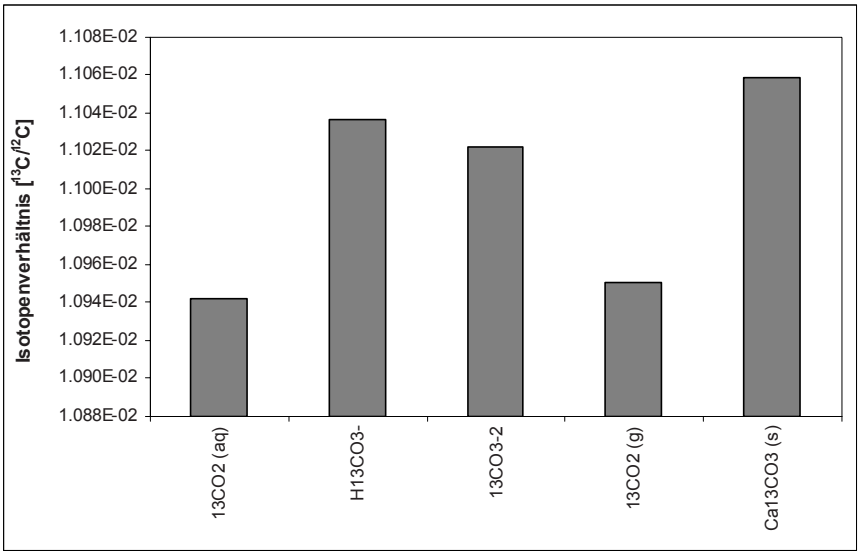


Abb. 46 Berechnete $\delta^{13}C$-Werte bei 25°C in den drei Phasen Gas (CO_2), Wasser und Mineral (Calcit)

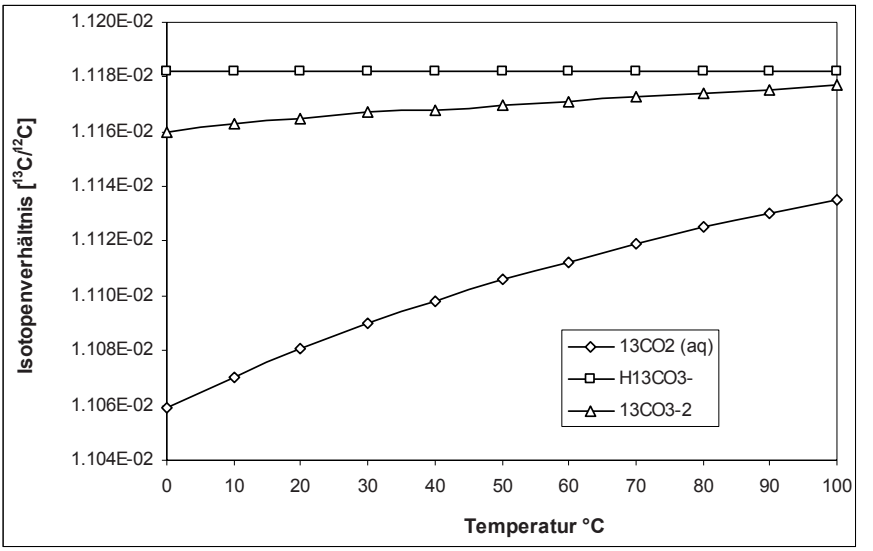


Abb. 47 Berechnete δ^{13}C-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abb. 46 sind die Ergebnisse der ^{13}C Fraktionierung bei 25°C für CO_2 (als Gas), Calcit (als Mischmineral) und die drei aquatischen Spezies des anorganischen Kohlenstoffs dargestellt. Abb. 47 zeigt die ^{13}C Fraktionierung in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.2.2.5 Einführungsbeispiel zum reaktiven Stofftransport

2.2.2.5.1. Einfacher 1D Transport: Säulenexperiment

Nach Gleichgewichtsreaktionen und kinetisch kontrollierten Reaktionen wird als letztes Einführungsbeispiel die reaktive Stofftransportmodellierung beschrieben (zur Theorie siehe Kap. 1.3). Innerhalb von PHREEQC gibt es zwei Möglichkeiten, den Stofftransport eindimensional (1D) und mit konstanter Geschwindigkeit zu simulieren: Mit Hilfe des Keywords ADVECTION können einfache Simulationen über Mischzellenberechnungen durchgeführt werden. Bei Verwendung des Keywords TRANSPORT können Dispersion, Diffusion und Doppel-Porosität (mobile und immobile Poren) mit berücksichtigt werden. Die verwendeten Einheiten sind grundsätzlich m (Meter) und s (Sekunden). Eindimensionale Modellierungen eignen sich gut, um Laborsäulenversuche zu simulieren oder aber Prozesse im Grundwasserleiter entlang einer theoretischen Strömungslinie zu modellieren. Bezüglich der Berücksichtigung von Verdünnungsprozessen bei der 1D-Modellierung im Grundwasser siehe Kap. 1.3.3.4.2.

Das folgende Beispiel zeigt das Ergebnis eines Säulenversuches mit einer 8 m langen Säule, die mit einem Kationenaustauscher gefüllt ist. Die Säule wurde zunächst mit einer Konditionierungslösung beaufschlagt, die 1 meq/L $NaNO_3$ sowie 0.2 meq/L KNO_3 enthielt. Diese Lösung wurde solange aufgegeben, bis am Auslauf die aufgegebene Lösung detektiert wurde und somit der Kationenaustauscher mit der Lösung equilibriert war. Dann wurde die Aufgabelösung verändert in eine 0.5 meq/L $CaCl_2$-Lösung und die Konzentrationen der gelösten Ionen am Auslauf gemessen. Das Ergebnis der Konzentrationen am Auslauf ist in Abb. 48 zu sehen; die Zeitskala auf der x-Achse beginnt bei 0 ab dem Zeitpunkt der Änderung der Aufgabelösung. Die x-Achse ist in Wasservolumen skaliert und zeigt einen dreifachen Austausch des Wassers in der Säule (shift = 120).

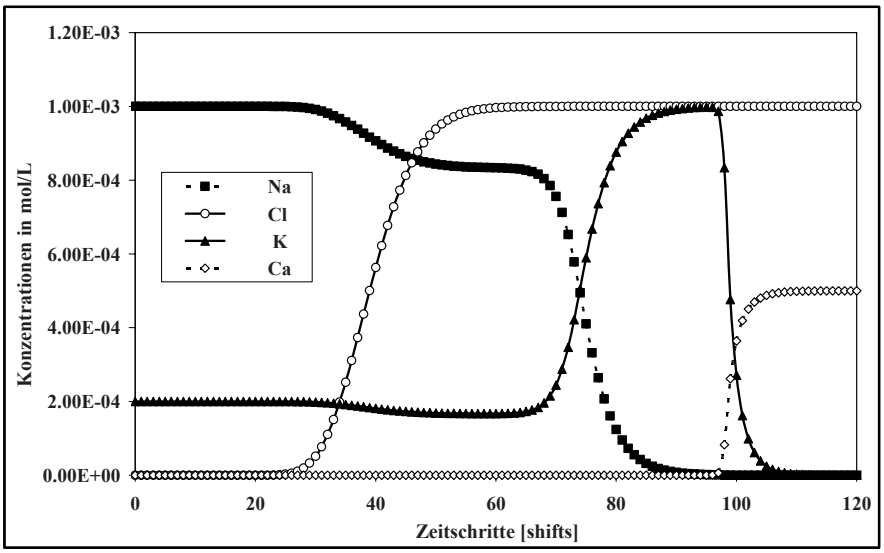


Abb. 48 Laborexperiment Säulenversuch: Konzentrationsverlauf am Säulenablauf; 40 „shifts" entsprechen einem kompletten Austausch des Wassers in der Säule

Chlorid verhält sich wie ein idealer Tracer und wird nur durch die Dispersion beeinträchtigt. Calcium ist auch nach einmaligem Austausch des gesamten Wassers der Säule (shift = 40) nicht in Lösung, weil es gegen Na und K ausgetauscht wird. Nachdem alles Natrium vom Austauscher entfernt ist, kann Ca nur noch gegen K ausgetauscht werden, was zu einem Peak der K-Konzentrationen führt. Erst nachdem ca. 2.5 mal das Wasser der Säule ausgetauscht wurde, steigt die Ca-Konzentration am Auslauf an.

Im folgenden ist der PHREEQC-Job aufgeführt, der das Experiment nachvollzieht. Für die Anpassung des Modells an die Messdaten sind neben der räumlichen Diskretisierung (Anzahl Zellen, hier 40), die Parameter Austauschkapazität (X unter EXCHANGE, hier 0.0015 mol pro kg Wasser), die Selektivitätskoeffizienten im Datensatz WATEQ4F.dat und die gewählte Dispersivität (TRANSPORT, -dispersivity; hier 0.1 m) ausschlaggebend. Wenn man in dem

Eingabefile „Exchange“ die Dispersivität auf einen sehr kleinen Wert setzt (z.B. 1e-6), und neu rechnet, so wird man sehen, dass keine numerische Dispersion auftritt, da die numerischen Stabilitätskriterien eingehalten sind.

```
TITLE  Säulenversuch mit Austauscher
PRINT
    -reset false                          # keinen Standard-Output erzeugen
SOLUTION 0  CaCl2                         # Aufgabewasser: CaCl2
      units          mmol/kgw
      temp           25.0
      pH             7.0     charge
      pe             12.5    O2(g)   -0.68
      Ca             0.5
      Cl             1.0
SOLUTION 1-40  Initial solution for column        # NaNO3 + KNO3
      units          mmol/kgw
      temp           25.0
      pH             7.0     charge
      pe             12.5    O2(g)   -0.68
      Na             1.0
      K              0.2
      N(5)           1.2
EXCHANGE 1-40                             # gesamte Säule (Austauscher)
      equilibrate 1                       # mit Solution 1 equilibrieren
      X              0.0015               # Austauscherkapazität in mol
TRANSPORT
      -cells         40                   # 40 Zellen
      -length        0.2                  # jede 0.2 m; 40·0.2 = 8 m Länge
      -shifts        120                  # 120 mal jede Zelle neu füllen
      -time_step     720.0                # 720 s pro Zelle; → v = 24 m/Tag
      -flow_direction  forward            # Vorwärts-Simulation
      -boundary_cond   flux   flux        # Randbedingung 2. Art oben und
                                          unten
      -diffc         0.0e-9               # Diffusionskoeffizient m2/s
      -dispersivity  0.1                  # Dispersivität in m
      -correct_disp  true                 # Korrektur Dispersivität: ja
      -punch_cells   40                   # nur Zelle 40 in Selected_Output
      -punch_frequency 1                  # jedes Zeitintervall ausgeben
      -print         40                   # nur Zelle 40 (Auslauf) drucken
SELECTED_OUTPUT
      -file          exchange.csv         # Ausgabe in dieses File
      -reset         false                # keinen Standard-Output drucken
      -step                               # default
      -totals        Na Cl K Ca           # Gesamtkonzentrationen ausgeben
END
```

Wichtig ist zu beachten, dass für alle 40 Zellen der Säule eine SOLUTION vorgegeben wird, die bei Beginn der Modellierung im System ist (SOLUTION 1-40). Bei zusätzlicher Berücksichtigung von Kinetik oder Gleichgewichtsreaktionen in komplexeren Transport-Aufgaben gilt gleiches für die Befehle KINETICS und EQUILIBRIUM_PHASES. Würde statt 1-40 nur 1 stehen, würde die kinetische Reaktion oder die Gleichgewichtseinstellung nur für die Zelle 1 berechnet werden.

Die Syntax des Keywords TRANSPORT ist im Detail in Tab. 29 erklärt.

Tab. 29 Syntax des Keywords TRANSPORT in PHREEQC

Keyword	Beispiel	default	Kommentare
-cells	5	0	Anzahl von Zellen in einer 1D Säule, die für Simulation eines advektiven-dispersen Stoffransports genutzt werden
-shifts	25	1	ein Shift heißt, eine Zelle komplett neu auffüllen, also Anzahl der Austauschvorgänge je Teilzelle, Gesamtzeit = *shifts * time_step*
-time_step	3.15e7	0	Zeit je Shift in Sekunden
-flow_direction	forward	forward	forward, back, oder diffusion_only
-boundary_ conditions	flux constant	flux flux	konstant, geschlossen, Strömung für 1. und letzte Zelle
-lengths	4*1.0 2.0	1	Länge der Zelle in Meter; ein Wert für alle Zellen oder Liste der Längen
-dispersivities	4*0.1 0.2	0	Dispersivität in Meter; ein Wert für alle Zellen oder Liste der Dispersivitäten
-correct_disp	true	true	true oder false: wenn *true* wrd Dispersivität multipliziert mit (1 + 1/*cells*) für 1. und letzte Zelle mit flux-Randbedingung; diese Korrektur wird empfohlen, wenn der Auslauf von Säulenexperimenten modelliert wird
-diffusion_ coefficient	1.0e-9	0.3e-9	Diffusionskoeffizient in m^2/s
-stagnant	1 6.8e-6 0.3 0.1 5	0 0 0 0	definiert die maximale Anzahl stagnierender (immobiler) Zellen, die an jede Zelle, in der Advektion auftritt (mobile Zellen), gekoppelt sind; die immobilen Zellen sind i.d.R. definiert als 1D-Säule; jede benutzte immobile Zelle muß eine definierte SOLUTION enthalten; die Mischung mit den mobilen Zellen erfolgt entweder über einen MIX Datenblock oder bei einem Austauschmodell 1.Ordnung über einen definierten exchange factor; für Details siehe Handbuch
-thermal_diffusion	3.0 0.5e-6	2 1e-6	Temperatur-Retardations-Faktor und thermaler Diffusions-Koeffizient; für Details siehe Handbuch
-initial_time	1000	kum-	Zeit zu Beginn der Transportmodellierung in

		mulati-ve Zeit	Sekunden; diese Variable wird kontrolliert über -time im SELECTED_OUTPUT Datenblock
-print_cells	1-3 5	1-n	Anweisung für welche Zellen Werte ins Output-File geschrieben werden sollen; einzelne Zellennummern oder Liste
-print_frequency	5	1	Angabe, nach welcher Shift-Zahl (Zeitintervall) ins Ausgabe-File gedruckt wird
-punch_cells	2-5	1-n	Liste der Zellen, die in SELECTED_OUTPUT gedruckt werden sollen
-punch_frequency	5	1	Angabe, nach welchem Shift (Zeitintervall) mit SELECTED_OUTPUT gedruckt wird
-dump	dump.file	phree qc.dmp	Anweisung, dass die kompletten Informationen einer advektiven-dispersiven Transportsimulation nach jedem dump_modulus, advection shifts or diffusion periods zurückgeschrieben werden in ein File, das als Inputfile formatiert ist und somit zum Neustart der Simulationen verwendet werden kann
-dump_frequency	10	shifts/2 or 1	Angaben, nach welchem Zeitintervall das dump File geschrieben wird
-dump_restart	20	1	Zeitschritt, mit derm der Neustart aus dem dump File beginnen soll; der Zeitschritt ist der, mit dem die Erstellung des dump files begann
-warnings	false	true	wenn *true*, werden Warnungen am Bildschirm und im Ausgabefile ausgegeben

2.2.2.5.2. 1D Transport, Verdünnung und Oberflächenkomplexierung in einem stillgelegten Uran-Bergwerk

Ein zweites, komplexeres Beispiel für den 1D reaktiven Stofftransport ist im Folgenden dargestellt (5b_Transport_mine_dilution.phrq). Es handelt sich hierbei um ein vereinfachtes Modell zur Vorhersage der Auswirkungen, die die Schließung eines Uran-Bergwerks auf die Grundwasserzusammensetzung haben kann, wenn keine Sannierungsmaßnahmen durchgeführt werden. Da es sich um einen Uran-Laugungs-Bergbau (in-situ leaching, ISL) handelt, sind große Mengen an Schwefelsäure im Untergrund vorhanden. Das erklärt die Zusammensetzung des Grubenwassers wie in SOLUTION 0 beschrieben. Es wird angenommen, dass die Sulfatkonzentration im Wasser durch die Ausfällung von Gips aufgrund geringer Mengen Calcit und Pyrit stromabwärts im Aquifer kontrolliert wird. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt zur Oxidation von Pyrit. Um die natürlichen Verhältnisse in Bezug auf die Reaktionskinetik realistisch nachzubilden, wird die Pyritoxidation unter Verwendung der Keywords KINETICS und RATES modelliert. Es wird angenommen, dass die sich anschließende Ausfällung von $Fe(OH)_3$ schnell abläuft. Sie wird daher über einen thermodynamischen Gleichgewichtsansatz (EQUILIBRIUM _PHASES) modelliert. Betrachtet man den Sättigungsin-

dex, stellt man fest, dass alle Uran-Minerale untersättigt sind. Somit sind Uran-Minerale keine begrenzenden Phasen für die Urankonzentrationen im Grundwasser. Angenommen es laufen keine Redoxprozesse ab (z.B. Abbau organischer Substanz mit Verringerung des Redoxpotentials), werden die Urankonzentrationen im Grundwasser nur durch Oberflächenkomplexierung von Uran an Eisenhydroxiden (aus der Pyritverwitterung) stromabwärts reduziert. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Verdünnung des Kontaminanten (siehe Kap. 1.3.3.4.2). Hierfür nutzt man MIX und mischt zunehmende Anteile von nicht-kontaminiertem Grundwasser mit zunehmender Entfernung von der Kontaminationsquelle bei.

Ein Blick in das Input-File 5b_Transport_mine_dilution.phrq zeigt, dass überwiegend Semikolons genutzt wurden, was äquivalent zum Zeilenumbruch (neue Zeile) ist und das File kompakter macht. Zudem wurden die Eingaben unter SURFACE und MIX durch „#“ deaktiviert (kursiv dargestellt). Entfernt man „#“ am Anfang der Befehlseingaben, kann diese Option leicht wieder aktiviert werden. Die Modellierung mit oder ohne SURFACE und MIX führt zu sehr verschiedenen Ergebnissen, wie in den Abb. 49 bis Abb. 52 zu sehen ist (Screen Shots aus der PHREEQC für Windows CHART Option). Die dargestellten Uran-Konzentrationen sind in Zeitintervallen von vier Jahren geplottet.

```
DATABASE WATEQ4F.dat
TITLE    1D Stofftransport mit Verdünnung und Oberflächenkomplexierung
SOLUTION 0   Saures Grubenwasser (AMD) mit 20 ppm Uran
units mg/L; pH  3.5; Temp  14; pe  16
Ca 60; Mg 10; Na 20; K 5; S(6) 660   charge; Cl 14; F 0.15; Fe 210; U 20; Cu
0.05
Ni 4; Zn 11 ; Sr 0.09; Ba 0.03; Pb 0.065; As 0.265; Cd 0.14; Al 23; Si 50

SOLUTION 1-42  1-20 GW, 22-41 nicht-kontaminiertes Wasser zur Verdünnung
temp 14; pH 6.6; pe 12; units mg/L
S(6) 14.3; Cl 2.1; F 0.5; N(5) 0.5; U 0.005; Fe 0.06; Zn 0.07; As 0.004; Mn 0.07
Pb 0.05; Ni 0.005; Cu 0.005; Cd 0.00025 ; Li 0.02; Na 5.8; K 1.5; Mg 3.5; Ca
36.6
Sr 0.09; Al 0.003; Si 3.64; C(4) 200 as HCO3  charge

#SURFACE 1-20; Hfo_wOH   Fe(OH)3(a)  e 0.2    5.34E4
#Hfo_sOH   Fe(OH)3(a)  e 0.005; -equil 1
#MIX 1; 1 1; 22 0; MIX 2; 2.99; 23.01; MIX 3; 3.98; 24.02; MIX 4; 4.97; 25.03
#MIX 5; 5.96; 26.04; MIX 6; 6.95; 27.05; MIX 7; 7.94; 28.06; MIX 8; 8.93;
29.07
#MIX 9; 9.92; 30.08; MIX 10; 10.91; 31.09; MIX 11; 11.9; 32.1; MIX 12; 12.89;
33.11
#MIX 13; 13.88; 34.12; MIX 14; 14.87; 35.13; MIX 15; 15.86; 36.14
#MIX 16; 16.85; 37.15; MIX 17; 17.84; 38.16; MIX 18; 18.83; 39.17
#MIX 19; 19.82; 40.18; MIX 20; 20.81; 41.19
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1-20; O2(g)  -.7 ; Calcite  0  1.1 # 1.1 mol Calcit im
Aquifer vorhanden
Gypsum  0 0 ; Fe(OH)3(a) 0 0; Al(OH)3(a) 0 0

KINETICS 1; Pyrite; -tol 1e-8; -m0 1; -m 1; -parms -5.0   0.1   .5  -0.11
RATES;              Pyrite
  -start
   1 rem  parm(1) = log10(A/V, 1/dm)          parm(2) = exp for (m/m0)
   2 rem  parm(3) = exp for O2, parm(4) = exp for H+
   10 if (m <= 0) then goto 200
   20 if (si("Pyrite") >= 0) then goto 200
   20  rate = -10.19 + parm(1) + parm(3)*lm("O2") + parm(4)*lm("H+") +
parm(2)*log10(m/m0)
   30  moles = 10^rate * time
   40 if (moles > m) then moles = m
   50 if (moles >= (mol("O2")/3.5)) then moles = mol("O2")/3.5
   200 save moles
  -end

TRANSPORT   800 m downstream
-cells 20 ; -shifts 40 ; -lengths 40; -time_step 6.3072e7  # 2Jahre, V = 20 m/Jahr
-flow_direction forward; -boundary_conditions flux flux
-dispersivities 20*5.0; -warnings true; -stagnant 1
-punch_frequency 2                    # Ausgabe des Profils alle 4 Jahre
-punch_cells 1-20                              # Ausgabe der Konzentrationen in
allen 20 Zellen

USER_GRAPH
-chart_title "800 m profile through aquifer" ; -heading DISTANCE U
-axis_scale y_axis 0 20 ; -axis_scale x_axis 0 800 ; -axis_titles  m  mg/L(Uran)
-axis_scale secondary_y_axis  0  0.005 ; -plot_concentration_vs x ; -
initial_solutions false
-start
10 GRAPH_X DIST
20 GRAPH_Y tot("U")*1e3*238
#30 GRAPH_SY tot("As")*1e3*75, tot("Fe")*1e3*56
-end

PRINT; reset false
KNOBS; -step_size 50; -pe_step_size  2.5; -iterations 1000
END
```

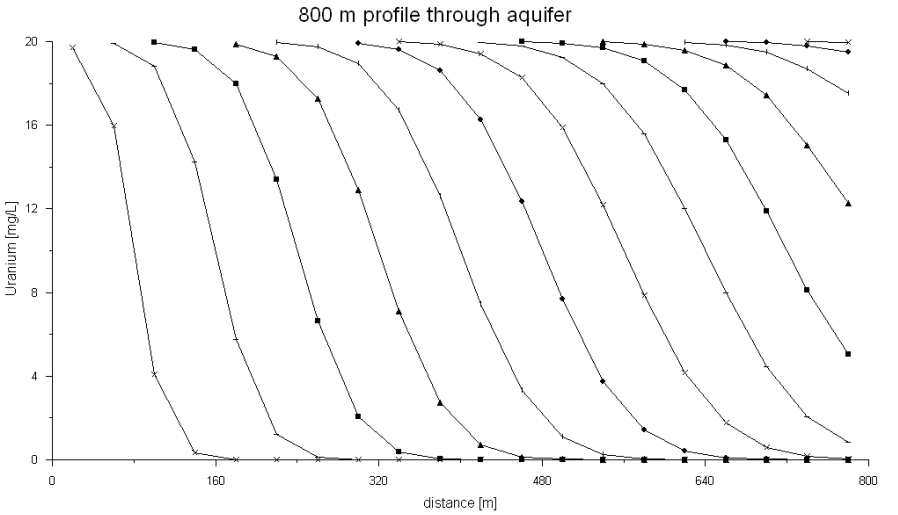


Abb. 49 Durchbruch der Urankonzentrationen stromabwärts des Bergwerks, berechnet in einer 1D Transportsimulation ohne Berücksichtigung von Verdünnung und Oberflächenkomplexierung an Eisenhydroxiden; es kann keine Retardation bezüglich des Grundwasserflusses (20 m/Jahr) beobachtet werden.

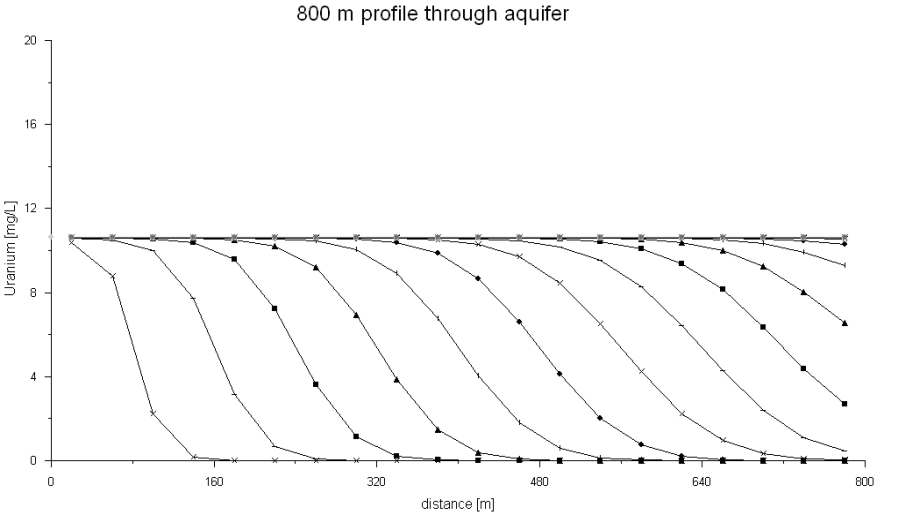


Abb. 50 Durchbruch der Urankonzentrationen stromabwärts des Bergwerks, berechnet in einer 1D Transportsimulation unter Berücksichtigung von Oberflächenkomplexierung an Eisenhydroxiden, aber ohne Verdünnung; die Urankonzentration ist um 50 % reduziert. Der Wert hängt jedoch signifikant von Annahmen bezüglich der Oberfläche der Eisenhydroxide und der Pyritoxidationsrate ab.

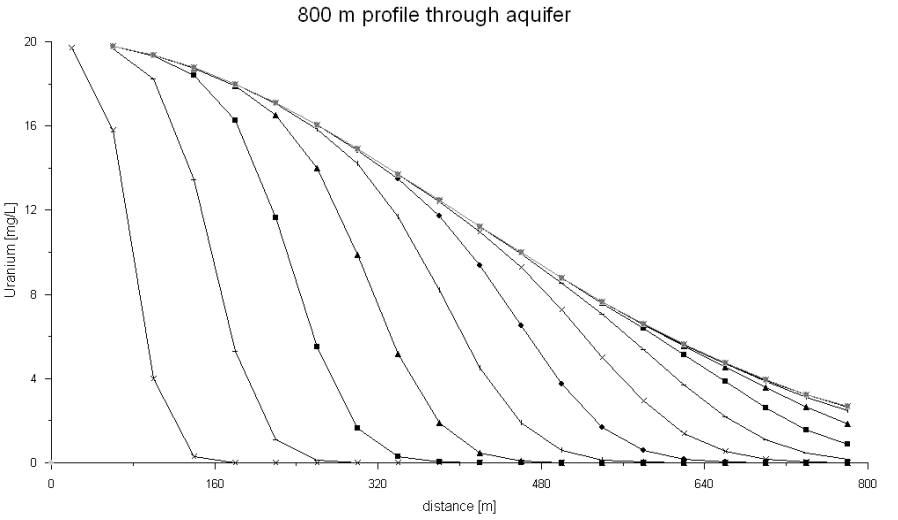


Abb. 51 Durchbruch der Urankonzentrationen stromabwärts des Bergwerks, berechnet in einer 1D Transportsimulation unter Berücksichtigung von Verdünnung, aber ohne Oberflächenkomplexierung an Eisenhydroxiden

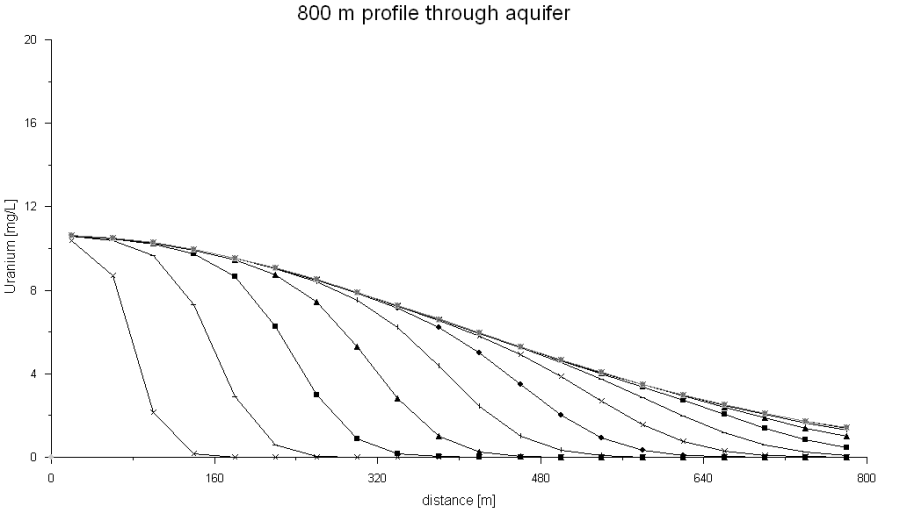


Abb. 52 Durchbruch der Urankonzentrationen stromabwärts des Bergwerks, berechnet in einer 1D Transportsimulation unter Berücksichtigung von Verdünnung und Oberflächenkomplexierung an Eisenhydroxiden

Verdünnung und Oberflächenkomplexierung sind in diesem Fall die dominierenden Faktoren für eine natürliche Abnahme der Urankonzentration im Grundwasser. Allerdings ist vor allem der gewählte Ansatz linearer Mischverhältnis einfach, aber nicht in jedem Fall ausreichend. Dieser wesentliche Nachteil einer 1D Mo-

dellierung entlang eines Fließweges kann nur mit Hilfe von 2D und 3D Modellen überwunden werden. Wie dies unter Verwendung von PHAST umgesetzt werden kann, wird im nächsten und letzten Einführungsbeispiel dieses Kapitels demonstriert.

2.2.2.5.3. 3D Stofftransport mit PHAST

Die Beschränkungen von PHREEQC in Bezug auf 1D reaktive Stofftransportmodellierung können mit Hilfe von PHAST (Parkhurst et al. 2004) überwunden werden. Die Strömungs- oder Transportmodellierung basiert auf HST3D (Kipp 1997), einem Finite-Differenzen-Code für stationäre und instationäre Bedingungen. In PHAST ist der HST3D Code auf konstante Flüssigkeitsdichte und konstante Temperatur begrenzt. PHREEQC ist in PHAST integriert. Somit können zahlreiche der in PHREEQC vorhandenen Optionen zur Modellierung geochemischer Reaktionen (EQUILIBRIUM_PHASES, EXCHANGE, SURFACE, GAS_PHASE, SOLID_SOLUTIONS, KINETICS) abgerufen werden. Das Keyword „REACTIONS“ existiert jedoch nicht in PHAST. Strömung, Transport und geochemische Reaktionen werden als unabhängige Prozesse ohne Rückkopplung betrachtet. Dies heisst zum Beispiel, dass die Ausfällung eines Minerals nicht die hydraulische Permeabilität, die Strömung oder die Transportmodellierung beeinflusst.

Zwei graphische Benutzeroberflächen (GUI) sind verfügbar: GoPhast und WPHAST. Beide können genau wie PHAST von der Web-Seite des USGS heruntergeladen werden (http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/index.html). Die zum Zeitpunkt des Druckes letzten Versionen von PHAST und Wphast sind zudem auf der Begleit-CD zu diesem Lehrbuch enthalten. Es wird jedoch empfohlen, stets die aktuellste Version herunterzuladen. Unabhängig von der gewählten Benutzeroberfläche muss PHAST separat installiert werden und es wird dringend geraten, die Programme mit ihren Standardeinstellungen zu installieren. Im Folgenden wird die Benutzung von WPHAST beschrieben, da es eine professionelle graphische Benutzeroberfläche für die Erstellung eines 3D Strömungsmodells besitzt. PHAST verfügt über 3 Output Formate:

1. geeignet zur Ansicht mit jedem beliebigen Texteditor
2. geeignet für den Export in andere Spreadsheets
3. binäre, hierarchische Datenformate (HDF)

Mit der Installation von PHAST werden gleichzeitig zwei weitere Software Tools installiert: PHASTHDF und ModelViewer. Das Zusatzprogramm PHASTHDF wird genutzt, um ein HDF-File in ein Text-Format zu extrahieren. Das ModelViewer Zusatzprogramm kann zur Darstellung der Ergebnisse von h5-Files genutzt werden.

Die Abfolge von Screen Shots in Abb. 53 zeigt, wie einfach die Erstellung eines neuen reaktiven Stofftransportmodells mit WPHAST sein kann. Die Informa-

tion wird in einem File mit der Extension .**wphast** (z.B. mine_isl.wphast) gespeichert.

Diese Benutzeroberfläche enthält jedoch nicht die Definition für den chemischen Teil des Modells. Dies muss separat, z.B. unter Verwendung von PHREEQC für Windows oder eines Texteditors, durchgeführt werden. Der Name des PHREEQC Input-Files muss mit dem PHAST Projektnamen identisch sein und die Extension **.chem.dat** (z.B. TEST.chem.dat) besitzen. Weiterhin müssen beide Files im gleichen Ordner (5c_Transport_PHAST) zusammen mit einem dritten File, phast.dat, abgelegt sein. Bei der Installation von WPHAST wird ein File phast.dat eingefügt, das letztlich nur ein umbenanntes phreec.dat ist. Es ist jedoch möglich, jedes gültige PHREEQC Datensatz-File zu phast.dat umzubenennen und es in den Projektordner zu kopieren. Das PHREEQC Input-File muss mindestens eine chemische Analyse als SOLUTION definieren und kann die Keywords EQUILIBRIUM_PHASES, SURFACE, EXCHANGE, GAS_PHASE, KINETICS und SOLID_SOLUTIONS enthalten.

Zusätzlich muss im PHREEQC Input-File die Ausgabe der Ergebnisse mittels SELECTED_OUTPUT und USER_PUNCH definiert werden. Dabei wird im vorgegebenen Beispiel nichts in das File mit der Extension .dummy.sel geschrieben. Dennoch ist dieser Befehl oligatorisch, da er die Ergebnisse in das File mit der Extension .xyz.chem schreibt. Wie häufig ein Ergebnis ausgegeben wird, ist in WPHAST im Menu Properties/Print Frequency festgelegt.

```
TITLE    Grubenwasser mit Oberflächenkomplexierung

SOLUTION 0   Saures Grubenwasser (AMD) mit 20 ppm Uran
units mg/l; pH  3.5; Temp  14; pe  16
Ca 60; Mg 10; Na 20; K 5; S(6) 660    charge; Cl 14; F 0.15; Fe 210; U 20; Cu
0.05
Ni 4; Zn 11 ; Sr 0.09; Ba 0.03; Pb 0.065; As 0.265; Cd 0.14; Al 23; Si 50

END

SOLUTION 1
temp 14; pH 6.6; pe 12; units mg/l
S(6) 14.3; Cl 2.1; F 0.5; N(5) 0.5; U 0.005; Fe 0.06; Zn 0.07; As 0.004; Mn 0.07
Pb 0.05; Ni 0.005; Cu 0.005; Cd 0.00025 ; Li 0.02; Na 5.8; K 1.5; Mg 3.5; Ca
36.6
Sr 0.09; Al 0.003; Si 3.64; C(4) 200 as HCO3  charge

SURFACE 1;  Hfo_sOH 5e-6 600. 0.09;  Hfo_wOH  2e-4

EQUILIBRIUM_PHASES 1; O2(g) -.7 ; Calcite  0  1.1
                                        # 1.1 Mol Calcit im Aquifer verfügbar
Gypsum  0 0 ; Fe(OH)3(a) 0 0; Al(OH)3(a) 0 0

SAVE Solution 1
KNOBS; -step_size 50; -pe_step_size  2.5; -iterations 1000
END
```

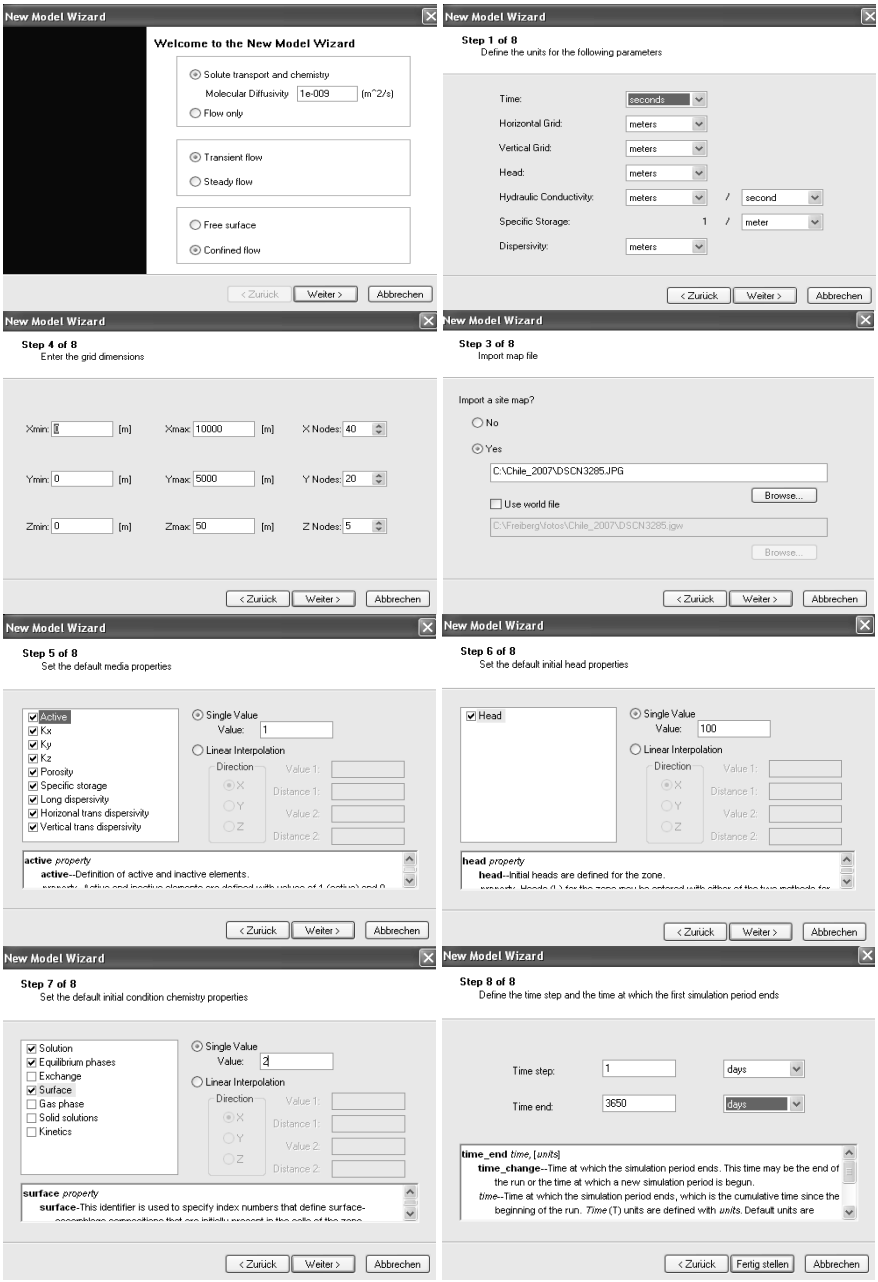


Abb. 53 Vorlagen zur Erstellung eines neuen 3D Finite Differenzen Grundwassermodells in WPHAST

```
SELECTED_OUTPUT
      -file mine_isl.dummy.sel
      -reset false
-pH; -pe
USER_PUNCH      # schreibt Konzentrationen in mg/kgw in mine_isl.xyz.chem
-heading      SO4    As      U
10 PUNCH TOT("S(6)")*1e3*96.0616 # mg/L SO4
20 PUNCH TOT("As")*1e6*74.296  # µg/L
30 PUNCH TOT("U")*1e6*238.0290 # µg/L
END
```

Um das 3D Modell der Uran-Kontamination aus dem in-situ leaching (ISL) Bergbau laufen lassen zu können, muss zunächst WPHAST von der CD oder aus dem Internet installiert und der Ordner WPHAST_example auf die Festplatte kopiert werden. Dieser Ordner enthält die Files mine_isl.wphast, phast.dat, und mine_isl.chem.dat. Ein Teil des gespannten Grundwasserleiters stromabwärts wurde mit 30 Spalten (x), 20 Zeilen (y) und 2 Schichten (z) diskretisiert. Der Durchlässigkeitsbeiwert wurde einheitlich auf $2 \cdot 10^{-6}$ m/s in x und y ($2 \cdot 10^{-7}$ m/s für z) gesetzt. Die longitudinale Dispersion wurde mit 100 m und die vertikale und horizontale Dispersion mit 5 m angenommen. Das 3D Modell kann in der Aufsicht und als 3D Bild dargestellt werden (Abb. 54).

Die Modellierung in PHAST kann beträchtliche Zeit in Anspruch nehmen, da für jede Zelle und jeden Zeitschritt PHREEQC aufgerufen werden muss. Im Beispiel ist die Zellenanzahl mit 30 x 20 x 2 vorgegeben. Jede der 1200 Zellen wird 30 Mal aufgerufen, was zusammen 36.000 Aufrufe von PHREEQC ergibt.

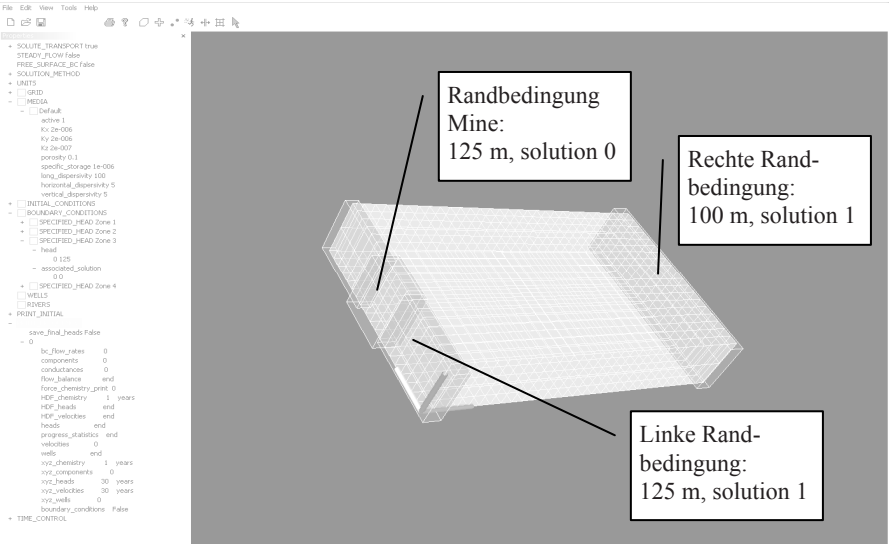


Abb. 54 Screenshot des Aquifers stromabwärts eines Uran-Laugungs-Bergbaus (30 x 20 x 2 Finite-Differenzen-Diskretisierung)

Die Ergebnisse des Files mine_isl.h5 kann man sich mit dem Visualisierungs-Tool ModelViewer, das in der PHAST Programmgruppe installiert ist, darstellen lassen. Dafür muss File/New aufgerufen und mine_isl.h5 gewählt werden. Anschließend werden unter View die Optionen **solid** und **color bar** für die Darstellung des folgenden Ergebnisses gewählt (Abb. 55):

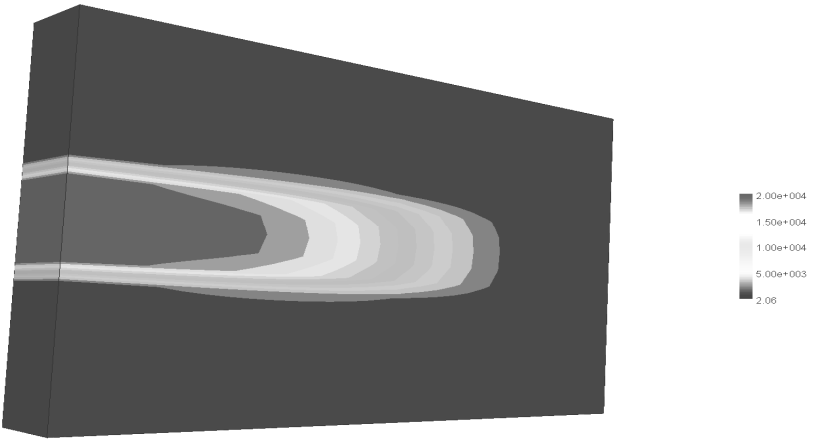


Abb. 55 Verteilung der Uran-Konzentration [µg/L] stromabwärts eines Uran-Laugungs-Bergbaus nach 30 Jahren (graphische Darstellung in Model Viewer)

Mit Tools/Data kann der Nutzer Parameter (pH, E_H, As, U, SO_4, Druckpotential, usw.) wählen, die dargestellt werden sollen. Unter Verwendung des Files Mine_isl.xyz.chem können Daten in einem beliebigen Isolinien-Programm (z.B. Surfer) oder Geoinformationssystem gemäß der in WPHAST definierten und selektierten Zeitschritte geplottet werden (Abb. 56, Uran-Konzentrationen in µg/L).

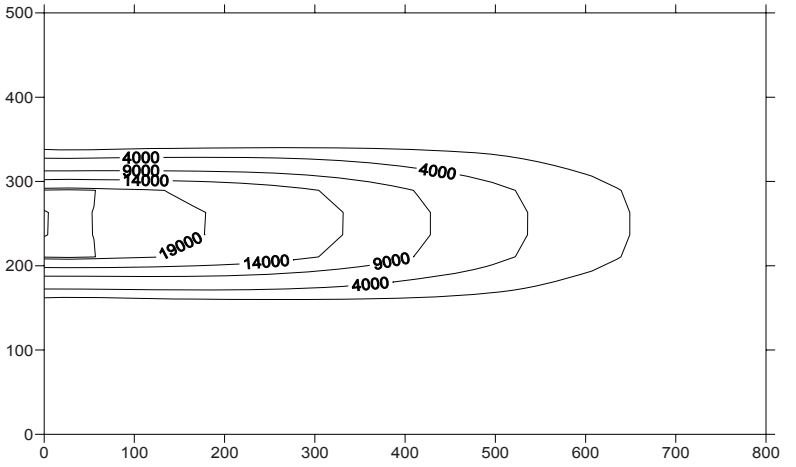


Abb. 56 Karte der Uran-Konzentrationen [µg/L] stromabwärts eines Uran-Laugungs-Bergbaus nach 30 Jahren

http://www.springer.com/978-3-540-87468-3

Grundwasserchemie
Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme
Merkel, B.J.; Planer-Friedrich, B.
2008, XI, 242 S. Mit CD-ROM., Hardcover
ISBN: 978-3-540-87468-3