Inhaltsverzeichnis

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

1.2.1.2 Kinetik der Minerallösung 54
1.2.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit 55
1.2.2.1 Folgereaktionen 57
1.2.2.2 Parallelreaktionen 57
1.2.3 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit 57
1.2.4 Empirische Lösungsansätze für kinetisch kontrollierte Reaktionen .59
1.3 Reaktiver Stofftransport 62
1.3.1 Einführung 62
1.3.2 Strömungsmodelle 62
1.3.3 Transportmodelle 63
1.3.3.1 Begriffsdefinition 63
1.3.3.2 Idealisierte Transportverhältnisse 64
1.3.3.3 Reale Transportverhältnisse 66
1.3.3.3.1. Austausch in Aquiferen mit doppelter Porosität 67
1.3.3.4 Numerische Methoden der Transportmodellierung 69
1.3.3.4.1. Finite Differenzen/ Finite Elemente Methode 69
1.3.3.4.2. Gekoppelte Verfahren 71

2 Hydrogeochemische Modellierungsprogramme 75
2.1 Allgemeines 75
2.1.1 Lösungscodes der Programme 75
2.1.2 Programme auf Basis Freie-Bildungsenthalpien-Verfahren 78
2.1.3 Programme auf Basis Gleichgewichtskonstanten-Verfahren 78
2.1.3.1 PHREEQC 79
2.1.3.2 EQ 3/6 80
2.1.4 Thermodynamische Datensätze 82
2.1.4.1 Allgemeines 82
2.1.4.2 Aufbau thermodynamischer Datensätze 85
2.1.5 Probleme und Fehlerquellen von Modellierungen 87
2.2 Anwendung von PHREEQC 92
2.2.1 Struktur von PHREEQC mit graphischer Benutzeroberfläche 92
2.2.1.1 Input 94
2.2.1.2 Database 103
2.2.1.3 Output 104
2.2.1.4 Grid 105
2.2.1.5 Chart 105
2.2.2 Einführungsbeispiele für PHREEQC-Modellierungen 105
2.2.2.1 Gleichgewichtsreaktionen 105
2.2.2.1.1. Beispiel 1a: Standard-Output - Meerwasseranalyse 106
2.2.2.1.2. Beispiel 1b: Gleichgewichtsreaktion - Gipslösung 108
2.2.2.1.3. Beispiel 1c: Gleichgewichtsreaktion – Calcitlösung mit CO_2 110
2.2.2.1.4. Beispiel 1d: Unsicherheiten in der Modellierung – LJUNGSKILE 112

2.2.2.2 Einführungsbeispiele zur Sorption 115
2.2.2.3 Einführungsbeispiele zur Kinetik 123
2.2.2.3.1. Definition von Reaktionsraten 124
2.2.2.3.2. Basic innerhalb von PHREEQC 127
2.2.2.4 Einführungsbeispiel zur Isotopenfraktionierung 132
2.2.2.5 Einführungsbeispiel zum reaktiven Stofftransport 136
2.2.2.5.1. Einfacher 1D Transport: Säulenexperiment 136
2.2.2.5.2. 1D Transport, Verdünnung und Oberflächenkomplexierung in einem stillgelegten Uran-Bergwerk 140
2.2.2.5.3. 3D Stofftransport mit PHAST 145

3 Aufgaben 151
3.1 Gleichgewichtsreaktionen 153
3.1.1 Grundwasser - Lithosphäre 153
3.1.1.1 Standard-Output Brunnenanalyse 153
3.1.1.2 Gleichgewichtsreaktion Gipslösung 154
3.1.1.3 Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung 154
3.1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser 154
3.1.1.5 Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser 155
3.1.1.6 Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO_2-Partialdruck 155
3.1.1.7 Calcitfällung und Dolomitlösung 155
3.1.1.8 Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System 155
3.1.1.9 Pyritverwitterung 156
3.1.2 Atmosphäre - Grundwasser – Lithosphäre 157
3.1.2.1 Regenwasserinfiltration unter dem Einfluss des Boden-CO_2 157
3.1.2.2 Puffersysteme im Boden 157
3.1.2.3 Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen 157
3.1.2.4 Stalagtitbildung in Karsthöhlen 158
3.1.2.5 Evaporation 159
3.1.3 Grundwasser 160
3.1.3.1 pE-pH-Diagramm für das System Eisen 160
3.1.3.2 Änderungen im Fe-pE-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel 163
3.1.3.3 Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert 163
3.1.4 Herkunft des Grundwassers 164
3.1.4.1 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten 166
3.1.4.2 Salzwasser-/Süßwasser-Interface 167
3.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser 168
3.1.5.1 Probenahme: Ca-Bestimmung durch Titration mit EDTA 168
3.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität 169
3.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser 169
3.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle 169

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

4 Lösungen 185
4.1 Gleichgewichtsreaktionen 185
4.1.1 Grundwasser - Lithosphäre 185
4.1.1.1 Standard-Output Brunnenanalyse 185
4.1.1.2 Gleichgewichtsreaktion Gipslösung 187
4.1.1.3 Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung 188
4.1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser 188
4.1.1.5 Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser 189
4.1.1.6 Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO_2-Partialdruck 189
4.1.1.7 Calcitfällung und Dolomitlösung 190
4.1.1.8 Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System 191
4.1.1.9 Pyritverwitterung 192
4.1.2 Atmosphäre - Grundwasser - Lithosphäre 194
4.1.2.1 Regenwasserinfiltration unter dem Einfluss des Boden-CO_2 194
4.1.2.2 Puffersysteme im Boden 194
4.1.2.3 Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen 194
4.1.2.4 Stalagitbildung in Karsthöhlen 195
4.1.2.5 Evaporation 196
4.1.3 Grundwasser 197
4.1.3.1 pE-pH-Diagramm für das System Eisen 197
4.1.3.2 Änderungen im Fe-pE-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel 197
4.1.3.3 Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert 200

4.1.4 Herkunft des Grundwassers 201
4.1.4.1 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten....201
4.1.4.2 Salzwasser-/Süßwasser-Interface 202
4.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser....203
4.1.5.1 Probenahme: Ca-Titration mit EDTA 203
4.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität....204
4.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser....204
4.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle....204
4.1.5.5 Verschneiden von Wässern 206
4.1.6 Sanierung von Grundwasser 207
4.1.6.1 Nitratreduktion mit Methanol....207
4.1.6.2 Fe^0-Wände....208
4.1.6.3 pH-Anhebung mit Kalk....209
4.2 Reaktionskinetik 210
4.2.1 Pyritverwitterung 210
4.2.2 Quarz-Feldspat-Lösung....212
4.2.3 Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter Reduktion redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S) 214
4.2.4 Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone....217
4.3 Reaktiver Stofftransport 218
4.3.1 Lysimeter 218
4.3.2 Quellaustritt Karstquelle 219
4.3.3 Verkarstung (Korrosion einer Kluft)....220
4.3.4 pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers....221
4.3.5 In-situ leaching....223
4.3.6 3D Stofftransport – Uran und Arsen Kontaminationsfahne....225

Literatur 227

Index....233

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