

KfK 4976
Dezember 1991

**Beiträge zum Workshop
„Geochemische Modellierung“**

**vom 19. – 20. September 1990
im Kernforschungszentrum Karlsruhe**

**Herausgeber: B. Grambow, V. Koß
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
KfK 4976

**Beiträge zum
Workshop**

"GEOCHEMISCHE MODELLIERUNG"

vom 19.-20. September 1990
im Kernforschungszentrum Karlsruhe

Herausgeber:
B. Grambow
V. Koß*

* Institut für Kerntechnik
TU-Berlin

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Vorwort	1
Tagungsablauf	3
Modellierung der Metallsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser System - V. Koß, TU-Berlin	5
Kinetische Studien über die Wechselwirkung von Metallen zwischen Wasser und Tonmineralien - D. Donnert, J. Horst S.H. Eberle, Kernforschungszentrum Karlsruhe, IRCh	15
Speziesverteilung und Komplexierung an natürlichen organischen Makroverbindungen - W.E. Falck, BGS, U.K.	27
Ein vektorrechnerorientiertes Verfahren zur kombinierten Berechnung von geochemischen Prozessen und Stofftransportvorgängen im Grundwasserleiter - M. Vogt, Lahmeyer International GmbH	37
Entwicklung eines Simulationsmodells zur Kopplung mikrobieller Umsetzungen und chemischer Gleichgewichtsreaktionen - H.J. Lensing, B. Herrling, Univ. Karlsruhe	51
Anwendungen von EQ3/6 - Rechnungen auf die geflutete Kaligrube Hope - H. Herbert, C. Reichelt, GSF-Ift	63
Pitzermodell zur Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ in hexären Salzlaugen - B. Grambow, KfK Karlsruhe, INE	77
Wie stark sind die Wechselwirkungen der Hauptkomponenten auf die berechneten Aktivitäten der Neben- und Spurenkomponenten in natürlichen Gewässern? - Eine Fallstudie mit dem Pitzermodell BrinEQ - H. Kahlert, Göttingen	89
Teilnehmerliste	101

VORWORT

Die geochemische Modellierung natürlicher oder experimenteller aquatischer Systeme hat ihren festen Platz auf vielen internationalen Konferenzen. Doch selten kommt dabei die Sprache auf die alltäglichen Probleme des Modellierers. Aus dieser Situation heraus reifte die Idee eines Workshops, der geochemischen Modellrechnern vorbehalten sein sollte, auf dem wir unsere Arbeitsgebiete vorstellen können, ohne erst die Grundprinzipien der Modellrechnungen erklären zu müssen, und auf dem wir diskutieren können, auf welchen Gebieten geochemische Modellierung helfen kann, anstehende Probleme zu lösen.

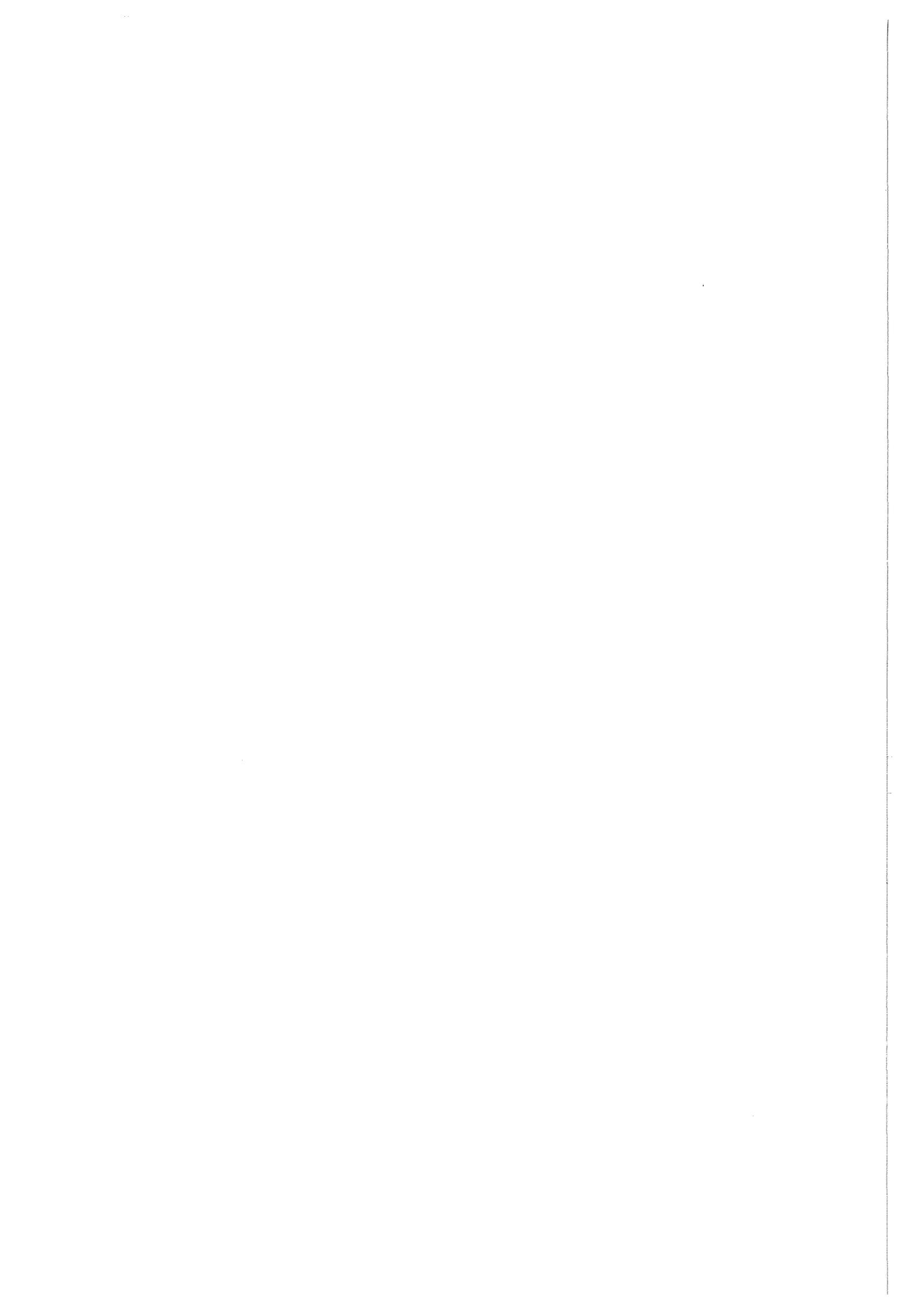
Geochemische Modellierung in Deutschland - spontan fällt einem eher etwas über die in der Schweiz, Frankreich, Großbritannien oder den Vereinigten Staaten ein. Als wir die Einladungsliste zusammenstellten, merkten wir schnell, daß wir keinen großen Saal brauchen würden. Wir freuten uns um so mehr, daß auch deutschsprachige Kollegen aus dem Ausland unserer Einladung folgten. Die in der Bundesrepublik förderpolitisch bedingte Trennung zwischen nuklearen und nichtradioaktiven Arbeitsgebieten haben wir bewußt übersprungen.

Der Workshop hat gezeigt, daß die deutsche geochemische Modellierung im internationalen Vergleich von der Zahl der Bearbeiter her unterrepräsentiert ist, in der Auswahl der Themen den Vergleich aber nicht zu scheuen braucht. Der vorliegende Tagungsband, der die gehaltenen Vorträge in rezensierter Form enthält, zeigt die Arbeitsschwerpunkte auf.

Wir bedanken uns bei Herrn Dr. Lutze und dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, daß sie die Schirmherrschaft und finanzielle Unterstützung des Workshops übernommen haben. Den Teilnehmern, insbesondere den Autoren der hier gesammelten Beiträge, danken wir für Ihre konstruktive Mitarbeit. Wir entschuldigen uns bei allen Kollegen, die wir übersehen und nicht eingeladen haben. Schicken Sie uns Ihren protest, und wir werden Sie beim nächsten Workshop "Geochemische Modellierung" berücksichtigen.

Karlsruhe/Berlin, Dez. 1991

Bernd Grambow und Volker Koß



GEOCHEMISCHE MODELLIERUNG
19. - 20. SEPTEMBER 1990
KERNFORSCHUNGSZENTRUM, INE

TAGESORDNUNG

Mittwoch, 19.9.1990

- 8.45 Uhr Abfahrt des KfK-Busses vom Hotel Bahnpost
- 9.15 Uhr Begrüßung
- 9.30 Uhr Dr. H.J. Herbert GSF Braunschweig
Anwendung von EQ3/6 Rechnungen auf die geflutete Kaligrube Hope
- 9.55 Uhr Dr. M. Wolf GSF München
Modellrechnungen und experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Calcit bei hohen Ionenstärken
- 10.20 Uhr Kaffeepause
- 10.35 Uhr Dr. B. Grambow Kernforschungszentrum Karlsruhe
Pitzermodell zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ in quinären Salzlaugen
- 11.00 Uhr H. Kahlert Universität Göttingen
Wie groß sind die Wechselwirkungen der Hauptkomponenten auf Neben- und Spurenkomponenten bei berechneten Aktivitäten? Eine Fallstudie mit dem Computer Programm BrinEQ.
- 11.25 Uhr Dr. J. Baumann BGR Hannover
Mischungsmodellierungen von NaCl-Solen mit CaHCO_3 -Süßwässern mit dem USGS-Programm PHRQPITZ
- 11.50 Uhr Diskussion
- 12.15 Uhr Mittagspause
- 13.45 Uhr Dr. V. Koß TU Berlin
Modellierung der Metallsorption im natürlichen Sediment Grundwasser System
- 14.10 Uhr Dr. U. von Gunten EAWAG Dübendorf
Laborstudien zu Redoxprozessen bei Grundwasser-Infiltrationssystemen
- 14.35 Uhr Dr. A. Zysset ETH Zürich
Modellierung des chemischen Zustandes in Grundwasser-Infiltrationssystemen
- 15.00 Uhr Diskussion
- 15.25 Uhr Kaffeepause

- 15.40 Uhr Dr. W.E. Falck BGS England
Übersicht über das CHEMVAL Projekt der KEG/UK DoE zur
Evaluierung von geochemischen Modellen und thermodynamischen
Datenbasen
- 16.05 Uhr Dr. T. Kühle GSF Braunschweig
Notwendige Arbeiten zur Verwendung der Ergebnisse von
geochemischen Experimenten in Transportrechnungen für endlager-
bezogene Langzeitsicherheitsanalysen
- 16.30 Uhr Diskussion
- 17.00 Uhr Ende, Bustransfer zum Hotel
- ca. 19.00 Uhr gemeinsames Abendessen im Gastdozentenhaus, Engesserstr. 3

Donnerstag, 20.9.1990

- 8.30 Uhr Abfahrt des KfK-Busses vom Hotel Bahnpost
- 9.00 Uhr Prof. S.H. Eberle Kernforschungszentrum Karlsruhe
A Correctness Test of the Computation of Chemical Speciation for the
Main Constituents of Natural Waters
- 9.25 Uhr Dr. H.-J. Lensing Universität Karlsruhe
Entwicklung eines Transportmodells zur Kopplung mikrobieller
Umsetzungen und chemischer Gleichgewichtsreaktionen
- 9.50 Uhr Dr. M. Vogt Lahmeyer International GmbH, Frankfurt
Ein vektorrechnerorientiertes Verfahren zur kombinierten Berechnung
von geochemischen Prozessen und Stofftransportvorgängen im
Grundwasserleiter
- 10.15 Uhr Diskussion
- 10.45 Uhr Kaffeepause
- 11.00 Uhr Dr. W.E. Falck BGS England
Speziesverteilungsmodelle und Komplexbildung an natürlichen
organischen Makromolekülen
- 11.25 Uhr Dr. D. Donnert Kernforschungszentrum Karlsruhe
Ermittlung der Freisetzungsraten von Schwermetallen aus Sedimenten
durch NTA
- 11.50 Uhr Dr. B. Merkel TU München
Komplexbildung von Metallen durch organische Liganden
- 12.15 Uhr Mittagessen
- 13.45 Uhr Diskussion
- 15.00 Uhr Ende des Workshop, Bustransfer zum Hauptbahnhof

MODELLIERUNG DER METALLSORPTION IM NATÜRLICHEN SEDIMENT- GRUNDWASSER-SYSTEM

Volker Koß

Institut für Energietechnik, Technische Universität Berlin, Marchstr. 18, 1 Berlin 10

ZUSAMMENFASSUNG

Ein einfaches Oberflächenkomplexmodell zur Schwermetallsorption in einem natürlichen Sediment-Grundwasser-System wird vorgestellt. Auf der Grundlage experimentell ermittelter Verteilungsquotienten, der Grundwasseranalyse und der Kationenaustauschkapazität des Sediments wird für gelebener Systeme eine Oberflächenkomplexbildungskonstante für Nickel, Strontium und Uran berechnet. Das Verfahren zur Bestimmung des vorherrschenden Oberflächenkomplexes wird ausführlich dargestellt. Das vorgestellte Modell ist in der Lage, die Sorption in natürlichen Systemen mit einem zusätzlichen Parameter zu beschreiben. Es berechnet den Einfluß des pH-Wertes, des Verhältnisses Sedimentmasse/Grundwasservolumen, der Konzentration des Sorbats und der Konzentration von Komplexbildnern im Grundwasser auf die Sorption richtig. Die Berechnungen wurden mit dem geochemischen Rechenprogramm MINEQL durchgeführt.

EINLEITUNG

Sedimente und Schwebstoffe sorbieren im Kontakt mit Grund- und Oberflächenwässern Metallionen. Diese seit langem bekannte Tatsache wird großtechnisch z.B. zur Abwasserreinigung und analytisch zur Abscheidung geringer Metallkonzentrationen ausgenutzt. Sorption ist eine Ursache des "Selbstreinigungseffektes" von Gewässern und Grundwasser.

Experimentelle Arbeiten zur Metallsorption wurden in unterschiedlichen Fachrichtungen mit den verschiedensten Zielrichtungen in einfachen Laborsystemen oder in oft chemisch schlecht charakterisierten natürlichen Systemen durchgeführt. Das heute den Stand der Technik darstellende K_d -Konzept, die Charakterisierung der Sorption mit einem Verteilungsquotienten, geht auf das Henrysche Gesetz von 1803 zurück. Wesentliche Fortschritte wurden in der Sorptionsmodellierung mit den Oberflächenkomplexmodellen (Hohl und Stumm 1976, Davis, James und Leckie 1978) für Metalloxyhydrate gemacht. Metalloxyhydrate, insbesondere des Eisens und Mangans, sind wichtige Sorptionsmittel in natürlichen Systemen. Diese entwickelten Sorptionsmodelle beschreiben die Sorption an der Oberfläche analog der Komplexbildung eines Metallions in Lösung. Sie verwenden die Sprachregelungen der Koordinationschemie und nutzen die in den 70er Jahren entwickelten geochemischen Rechenprogramme zur Berechnung der Gleichgewichtseinstellungen in Lösung. Die elektrolytische Doppelschicht der Oberfläche wird entsprechend den Vorstellungen von Stern (1924) beschrieben.

Die Oberflächenkomplexmodelle beinhalten eine Fülle von Parametern, die den experimentellen Werten angepaßt werden. Sie beschreiben das amphotere Verhalten einer Metalloxyhydratoberfläche auf der Grundlage einer potentiometrischen pH-Titration des Oxids und das Sorptionsverhalten auf der Grundlage von Verteilungsquotienten bei unterschiedlichen pH-Werten. Westall und Hohl (1980) und Morel, Westall und Yeasted (1981) verglichen unterschiedliche Oberflächenkomplexmodelle und stellten fest, daß unterschiedliche Modelle mit unterschiedlichen Werten für denselben physikalisch-chemischen Parameter vorgegebene Sorptionsexperimente gleich gut beschreiben, daß alle Modelle hinsichtlich ihrer Parameter unterbestimmt sind, daß die Parameter voneinander abhängen

und daß mathematische Vereinfachungen bei der Auswertung der Experimente den Wert bestimmter Parameter beeinflussen (Westall 1986).

Oberflächenkomplexmodelle wurden fast ausschließlich auf Metallsorption an reinen Metalloxidhydraten in Lösungen, die neben dem sorbierten Metallion nur noch einen Hintergrundelektrolyten enthielten, angewandt. Sie beschreiben die Abhängigkeit der Sorption von experimentellen oder systemimmanenten Eigenschaften, wie z.B. pH-Wert, spezifische Oberfläche, Menge des Feststoffes und Konzentration komplexbildender Anionen in Lösung. Zur Zeit erscheint es nicht möglich, für ein natürliches Sediment-Grundwasser-System die Parameter eines vollständigen Oberflächenkomplexmodells eindeutig zu bestimmen. Andererseits ist aber das K_d -Konzept für natürliche Systeme unbefriedigend, weil es keine Möglichkeit bietet, den Verteilungsquotienten eines Systems auf ein ähnliches zu übertragen. Das K_d -Konzept beschreibt nicht ausdrücklich die Abhängigkeit der Sorption von Lösungs- oder Feststoffeigenschaften.

Im Rahmen des Programms zur "Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben" (Warnecke, Hollmann und Stier-Friedland 1984) wurden umfangreiche K_d -Messungen für mehr als 20 Radionuklide an natürlichen gorlebener Sediment-Grundwasser-Systemen durchgeführt. Die Grundwässer wurden chemisch, die Sedimente petrographisch analysiert. Die Sorptionsquotienten der Metallionen variieren in den betrachteten, ähnlichen Systemen für Uran um den Faktor 10 000, für Nickel um den Faktor 1 500 und für Strontium um den Faktor 100. Eine einfache Korrelation der Sorptionsquotienten mit dem pH-Wert, der Ionenstärke oder der Kationenaustauschkapazität des Sediments ist nicht zu erkennen. Auf der Grundlage der experimentellen Arbeiten dieses erweiterten K_d -Konzeptes wird in dieser Arbeit ein einfaches Oberflächenkomplexmodell entwickelt, das die Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert, der Grundwasserzusammensetzung, dem Verhältnis Grundwasser/Sediment und der Kationenaustauschkapazität des Sediments für Nickel, Strontium und Uran beschreibt. Bisher veröffentlichte Arbeiten werden zusammengefaßt (Koß 1988, Koß 1989, Koß und Kim 1990) und ergänzt.

EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN UND RECHENPROGRAMM

Die Modellentwicklung stützt sich auf 15 sandige und 6 tonige Sediment-Grundwasser-Systeme des gorlebener Deckgebirges. Die experimentellen Arbeiten wurden zum größten Teil vom Bundesamt für Strahlenschutz im Rahmen des Vorhabens "Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben" (Warnecke, Hollmann und Stier-Friedland 1984) in Auftrag gegeben. Sie sind in Form bisher unveröffentlichter Abschlußberichte dokumentiert. Die einzelnen Arbeiten wurden von den folgenden Arbeitsgruppen durchgeführt:

Kim, J. I.: Institut für Radiochemie, Technische Universität München - Grundwasseranalysen.

Meier, H.: Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg - Sorptionsversuche für Uran, Nickel und Strontium.

Thiele, D.: Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin - Sorptionsversuche für Uran

Die Sedimente wurden nach der Probenahme mit den dazugehörigen Grundwässern - im Falle toniger Sedimente mit den Porenwässern nachgebildeten Modellwässern - unter einer $N_2 / 1\% CO_2$ -Atmosphäre bei 278-280 K für mindestens drei Monate im Dunkeln wieder ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurden die Grund- bzw. Modellwässer analysiert. Die Sedimentanalysen sind bei Klotz, Lang und Moser (1985, 1986), alle für die Modellierung wesentlichen Parameter der Sediment-Grundwasser-Systeme bei Koß und Kim (1990) wiedergegeben. Tabelle 1 zeigt die Bereiche der für die Modellierung wesentlichen Sediment- und Grundwasserparameter auf.

Die Sorptionsquotienten wurden in Schüttelversuchen über 2 Wochen bei 298 K und einem Grundwasser-Sediment-Verhältnis von ca. 2.5 ml g^{-1} ermittelt. Klotz, Lang und Moser (1985, 1986) führten die Sorptionsversuche zum Strontium durch. Die Desorptionsquotienten wurden bei der Modellierung nur betrachtet, um zu beurteilen, ob das Gleichgewicht der

TABELLE 1 Bereiche der Sediment- und Grundwasserparameter

	Tiefe m	Ca	Mg	K	Na	CO ₃	SO ₄	Cl	KAK	pH
		----- mol dm ⁻³ -----				-----			mmol/100g	
Maximum	197	3.0E-2	7.0E-2	6.1E-3	4.4E-1	5.4E-3	5.0E-2	4.5E-1	0.14	5.9
Minimum	3	2.8E-4	5.3E-5	1.9E-5	3.6E-4	2.4E-4	5.9E-5	2.6E-4	14.6	8.2

Sorption im Sorptionsversuch erreicht war. Sorptionsversuche mit stark unterschiedlichen Sorptions- und Desorptionsquotienten wurden zur Modellierung nicht herangezogen.

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) des Sediments wurde nach der Methode von Mehlich (1948) bestimmt. Das Sediment wurde mit Barium beladen, und das Barium wurde gegen Magnesium zurückgetauscht.

Alle Rechnungen wurden mit der EIR-Version (Schweingruber 1982) des geochemischen Rechenprogramms MINEQL (Westall, Zachary und Morel 1976) und der an der Technischen Universität Berlin geringfügig erweiterte EIR-Datenbasis durchgeführt. Zwei Unterprogramme, die die Sorption der natürlich im Grundwasser vorkommenden Kationen berechnen, ohne ihre gemessene Konzentration im Grundwasser zu verändern, und eine Komponente für die Sorptionsplätze des Sediments wurden dem Programm zugefügt.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

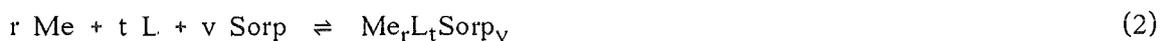
Ein Modell, das die Sorption eines Metallions in einem natürlichen Sediment-Grundwasser-System beschreibt, muß zwei Prozesse berücksichtigen - den Sorptionsprozeß und die Komplexierung des Metallions im Grundwasser.

Die Sorptionseigenschaften des Sediments werden in diesem Modell nur durch die Konzentration der Sorptionsplätze in mol dm⁻³ Lösung charakterisiert. Die Sorptionsplatzkonzentration ergibt sich aus dem Grundwasser-Sediment-Verhältnis und der Kationenaustauschkapazität. Ladungen werden der Einfachheit halber oft weggelassen.

$$[\text{Sorp}]_{\text{total}} = \text{KAK} \cdot m \cdot V^{-1} \quad (1)$$

[]	Konzentration in mol dm ⁻³ Lösung
Sorp	negativ geladener Oberflächensorptionsplatz
m	Sedimentmasse in kg
V	Lösungsvolumen in dm ³ unter Vernachlässigung des Sedimentvolumens

Die Sorption eines Metallions wird formal als Bildung eines Oberflächenkomplexes beschrieben. Mit dieser Betrachtungsweise wird nichts über den Mechanismus der Sorption ausgesagt.



L	Grundwasseranion
Me	Metallkation
r	Anzahl der Metallionen im Oberflächenkomplex, r ≥ 1
t	Anzahl der Liganden im Oberflächenkomplex, t ≥ 0

v Anzahl der Sorptionsplätze im Oberflächenkomplex, $v \geq 1$

Der experimentelle Sorptionsquotient (K_d) ist definiert als das Verhältnis der sorbierten Metallkonzentration geteilt durch die Metallkonzentration in Lösung.

$$K_d = \frac{\{Me\}}{[Me]} \quad (3)$$

{ } Konzentration in mol kg^{-1} Sediment

$$K_d = \frac{[Me_s] \cdot V}{[Me] \cdot m} \quad (4)$$

s sorbiert am Sediment

Betrachtet man die sorbierte Metallkonzentration als Summe der Konzentrationen der mit diesem Metall gebildeten Oberflächenkomplexe und berücksichtigt, daß die Metallkonzentration in Lösung die Summe der Konzentrationen der Metallkomplexe und des freien Metallions ist, läßt sich Gl. 4 umschreiben.

$$K_d = \frac{V}{m} \cdot \frac{\sum_{r,v=1}^{\infty} r \cdot [Me_r \text{Sorp}_v] + \sum_{i,r,t,v=1}^{\infty} r \cdot [Me_r(L_i)_t \text{Sorp}_v]}{[Me] + \sum_{i,n,p=1}^{\infty} n \cdot [Me_n(L_i)_p]} \quad (5)$$

i Index für unterschiedliche Grundwasseranionen
 n Anzahl der Zentralatome im Komplex
 p Anzahl der Liganden im Komplex

Führt man in Gl. 5 Komplexbildungskonstanten ein, ergibt sich:

$$K_d = \frac{V}{m} \cdot \frac{\sum_{r,v=1}^{\infty} r \cdot K_{Or0v}^{\text{app}} \cdot [Me]^r \cdot [\text{Sorp}]^v + \sum_{i,r,t,v=1}^{\infty} r \cdot K_{irtv}^{\text{app}} \cdot [Me]^r \cdot [L_i]^t \cdot [\text{Sorp}]^v}{[Me] + \sum_{i,n,p=1}^{\infty} n \cdot \beta_{i,n,p} \cdot [Me]^n \cdot [L_i]^p \cdot f_{Me}^n \cdot f_{L_i}^p} \quad (6)$$

K^{app} scheinbare Oberflächenkomplexbildungskonstante, die auf den Lösungskonzentrationen basiert, Dimension abhängig von der Oberflächenkomplexzusammensetzung
 β thermodynamische Summenbildungskonstante, Dimension abhängig von der Komplexzusammensetzung
 f Aktivitätskoeffizient in Lösung

Die scheinbare Oberflächenkomplexkonstante vernachlässigt das Oberflächenpotential völlig. Des weiteren wird in diesem Modell die wechselnde Zusammensetzung des Sediments nur durch unterschiedliche KAK-Werte beschrieben. Die Konstante ist eine Summenkonstante für die Sorption an allen Oberflächen des jeweiligen Sediments. Sie kann deshalb vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Sedimentzusammensetzung abhängig sein. Die angegebene Konstante ist keine thermodynamische Konstante. Ihre Extrapolation aus dem Parameterbereich, für den sie bestimmt wurde, heraus, kann zu nicht abschätzbaren Fehlern führen.

Nach Gl. 6 kann bei bekannter Grundwasseranalyse, bekannter KAK und bekannten Komplexbildungskonstanten der K_d -Wert des Sediment-Grundwasser-Systems berechnet werden. Andererseits können bei bekanntem K_d -Wert, bekannter Grundwasseranalyse, bekannter KAK und bekannten Komplexbildungskonstanten in Lösung die scheinbaren Oberflächenkomplexbildungskonstanten ermittelt werden. Das Programm MINEQL berechnet die Komplexbildung in Lösung und am Sediment aller Ionen gleichzeitig.

Die Bestimmung des vorherrschenden Oberflächenkomplexes ist ein wesentlicher Punkt eines Oberflächenkomplexmodells. Die Wahl des Oberflächenkomplexes beeinflusst die Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert im Modell entscheidend (Morel, Westall und Yeasted 1981).

Geht man von einem einkernigen Oberflächenkomplex aus und berücksichtigt nur die Sorption des freien Metalls und der Hydroxometallkomplexe, vereinfacht sich die Oberflächenkomplexbildungskonstante.

$$K_{t,v}^{app} = \frac{[Me(OH)_tSorp_v]}{[Me] \cdot [OH]^t \cdot [Sorp]^v} \quad (7)$$

Die Oberflächenkomplexbildungskonstante (Gl. 7) kann für beliebige Oberflächenkomplexe berechnet werden, doch nur ein Oberflächenkomplex ist der "richtige". Die Konzentration des Oberflächenkomplexes ist aber unabhängig von seiner hypothetischen Zusammensetzung. Sie ist ein experimenteller Wert, die sorbierte Metallkonzentration. Das Verhältnis irgendeines K^{app} -Wertes und des "richtigen" ergibt:

$$\frac{K_{t,v}^{app}}{K_{t_{richtig},v_{richtig}}^{app}} = \frac{[OH]^{t_{richtig}} \cdot [Sorp]^{v_{richtig}}}{[OH]^t \cdot [Sorp]^v} \quad (8)$$

Logarithmiert man die Gleichung und stellt um, erhält man:

$$\lg K_{t,v}^{app} = (t_{richtig} - t) \cdot \lg [OH] + (v_{richtig} - v) \cdot \lg [Sorp] + \lg K_{t_{richtig},v_{richtig}}^{app} \quad (9)$$

Werden die für unterschiedliche Systeme berechneten Oberflächenkomplexbildungskonstanten gegen den pH-Wert oder die Sorptionsplatzkonzentration aufgetragen, verläuft der Graph des "richtigen" Oberflächenkomplexes waagrecht, während die Graphen der "falschen" Oberflächenkomplexe mit ihrer Steigung den Fehler in t bzw. v angeben.

BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENKOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN

Die Bestimmung der Oberflächenkomplexbildungskonstanten für Strontium zeigt deutlich, daß die Sorption der Grundwassermetallionen Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium nicht vernachlässigt werden kann (Koš und Kim 1990). Die Bildungskonstanten für die vier Grundwassermetallionen wurden aufgrund der Konkurrenz mit Strontium bei der Sorption nach den Strontiumsorptionsexperimenten abgeschätzt. Die Werte sind in Tab. 2 angegeben.

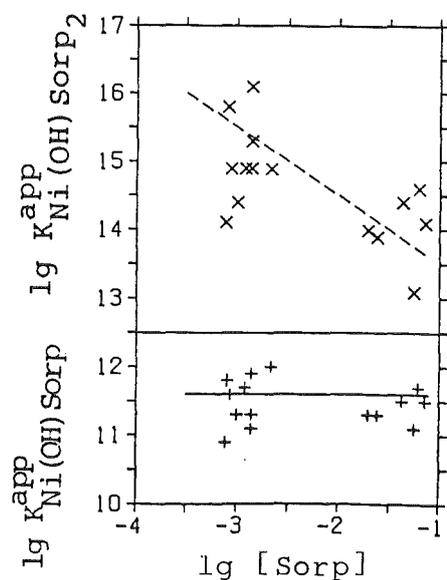
TABELLE 2 Oberflächenkomplexbildungskonstanten

Oberflächenkomplex	CaSorp	MgSorp	KSorp	NaSorp	SrSorp	Ni(OH)Sorp	UO ₂ (OH)Sorp
lg K ^{app}	2.8	2.5	2.0	1.5	3.1±0.3	11.6±0.4	16.4±0.4

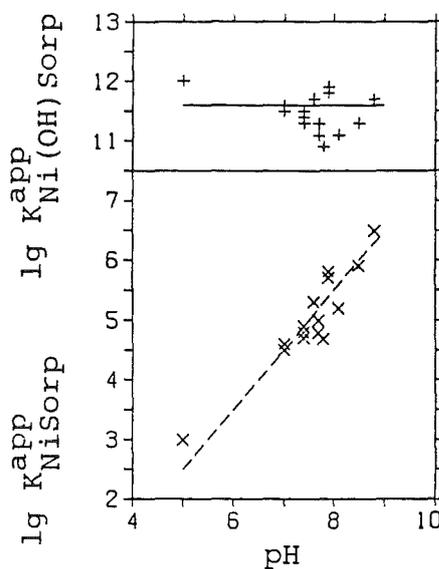
Neuere Ergebnisse zeigen, daß sich die Cobalt- und Bleisorption mit den Oberflächenkomplexen Co(OH)Sorp bzw. Pb(OH)Sorp modellieren lassen.

Die in Tab. 2 angegebenen Oberflächenkomplexbildungskonstanten für Strontium, Nickel und Uran wurden schrittweise bestimmt. Als erstes wurde der vorherrschende Oberflächenkomplex ermittelt. Das Verfahren ist am Beispiel Nickel erläutert.

Die Bestimmung des vorherrschenden Oberflächenkomplexes für Nickel nach Gl. 9 zeigen die Fig. 1 und 2. Die nach Gl. 6 für die angenommenen Oberflächenkomplexe NiSorp und NiSorp₂ berechneten Bildungskonstanten zeigen als Funktion der Sorptionsplatzkonzentration eindeutig, daß NiSorp bezüglich der Anzahl der Sorptionsplätze pro Oberflächenkomplex der "richtige" Komplex ist (Fig. 1). Die Abhängigkeit der Oberflächenkomplexbildungskonstanten vom pH-Wert (Fig. 2) weist Ni(OH)Sorp als vorherrschenden Nickeloberflächenkomplex aus.

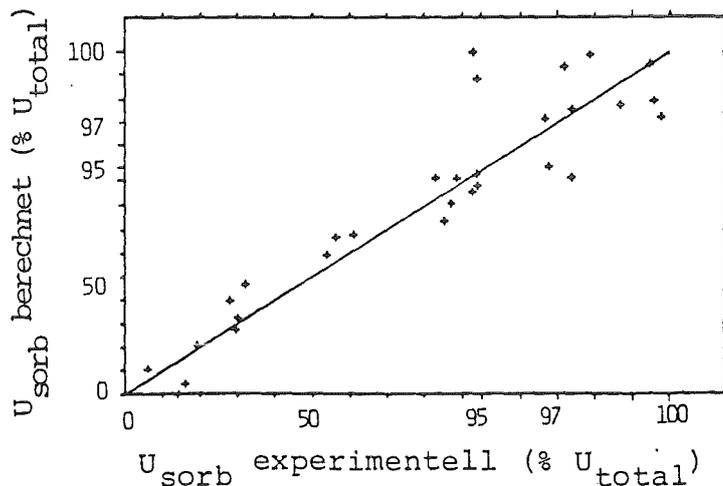


FIGUR 1: Abhängigkeit der Oberflächenkomplexbildungskonstanten von der Sorptionsplatzkonzentration für Ni. Die Geraden markieren die Steigung -1 bzw. 0. NiSorp ist der "richtige" Oberflächenkomplex bezüglich der Anzahl der Sorptionsplätze.



FIGUR 2: Abhängigkeit der Oberflächenkomplexbildungskonstanten vom pH-Wert für Ni. Die Geraden markieren die Steigung 0 bzw. 1. Ni(OH)Sorp ist der vorherrschende Oberflächenkomplex.

Im zweiten Schritt wurde das gewichtete Mittel der für die einzelnen Sediment-Grundwasser-Systeme berechneten Oberflächenkomplexbildungskonstanten ermittelt. Eine Gewichtung ist nötig, da eine Veränderung der Bildungskonstanten um 0.1 im Bereich hoher bzw. niedriger Sorption eine Veränderung der Sorption um ca. 0.1% bewirkt, im Bereich mittlerer Sorption aber um bis zu 5%. Die Gewichtung wurde so vorgenommen, daß die Summe der Abweichungen der berechneten und experimentellen Sorption über alle Werte minimal ist. Der Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Sorption ist am Beispiel des Urans in Fig. 3 dargestellt. Die Abweichung beträgt 7%.



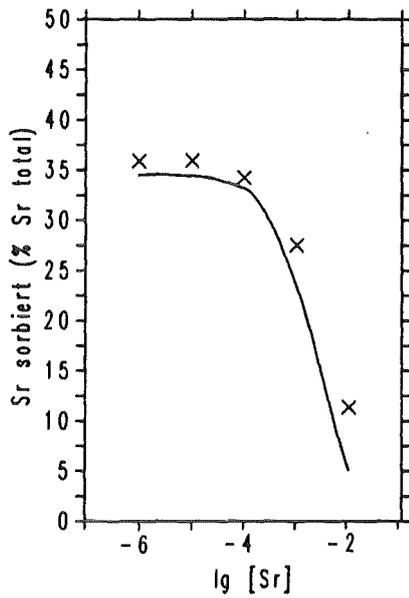
FIGUR 3: Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Uransorption. Die Gerade markiert ideale Übereinstimmung. Der Maßstab ist oberhalb 95 % gespreizt.

In Fig. 3 ist kein harter Test für das vorgestellte Modell gegeben. Die experimentellen Werte wurden herangezogen, um die Bildungskonstante, mit der die Modellwerte errechnet wurden, zu ermitteln. Figur 3 zeigt nur, daß es möglich ist, die in unterschiedlichen gorlebener Sediment-Grundwasser-Systemen gemessene Uransorption mit einem Parameter anzupassen - was bemerkenswert ist. Ein Test des Modellansatzes und der Gültigkeit von Gl. 6 wird in den Fig. 4, 5, 6 und 7 gegeben.

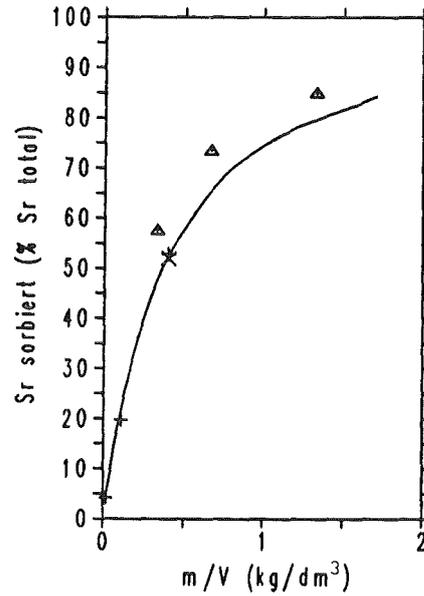
Es ist bekannt, daß der Sorptionsquotient von der Konzentration des Metalls in Lösung abhängt. Während er bei kleinen Konzentrationen konstant ist, nimmt er bei hohen Konzentrationen, bei denen eine Sättigung der Oberfläche vorliegt, ab. In Fig. 4 ist die Strontium-sorption in Abhängigkeit der Gesamtstrontiumkonzentration im System aufgetragen. Das Modell gibt die experimentellen Werte gut wieder. Eine starke Abnahme der prozentualen Sorption zeigt sich für Strontiumkonzentrationen über 0.2 mmol dm^{-3} . Die Sorptionsplatzkonzentration beträgt im Versuch $0.57 \text{ mmol dm}^{-3}$, die Ionenstärke 0.0028 , die für die Abschätzung der Sorption der Grundwasserionen wichtig ist. Die Abnahme der Strontium-sorption kann mit der Sättigung des Sediments erklärt werden.

Bei der Übertragung von Laborwerten ins Feld spielt bei der Sorption das im Versuch eingesetzte Verhältnis von Sedimentmasse zum Grundwasservolumen eine wichtige Rolle. Im Labor wird aus technischen Gründen oft ein Verhältnis von ca. 0.4 kg dm^{-3} eingesetzt. In der Natur liegt die Porosität eines sandigen Sediments bei ca. 20%, das entspricht ungefähr 8 kg dm^{-3} . In Fig. 5 ist die Abhängigkeit der Strontium-sorption vom Verhältnis Sediment/Grundwasser wiedergegeben. Das Modell gibt die experimentellen Werte unterschiedlicher Gruppen gut wieder.

Tamberg, Golze und Bartels (1989) veränderten die pH-Werte gorlebener Sediment-



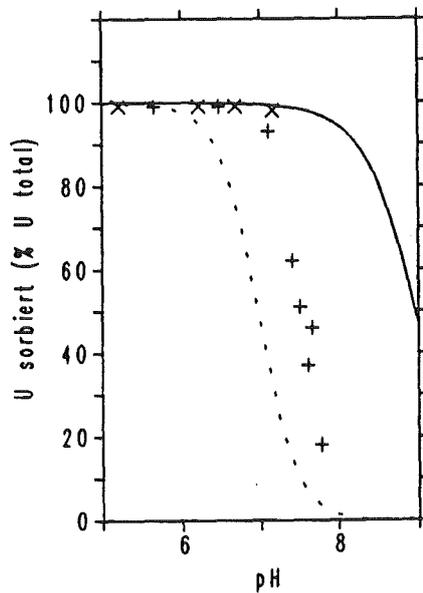
FIGUR 4: Einfluß der totalen Strontiumkonzentration auf die Strontiumsorption. Experimentelle Werte nach Klotz, Lang und Moser (1985).



FIGUR 5: Einfluß des experimentellen Verhältnisses Sediment/Grundwasser auf die Strontiumsorption.

x : Klotz, Lang und Moser (1985)
+ : Lieser u. a. (1986)

Δ : Meier

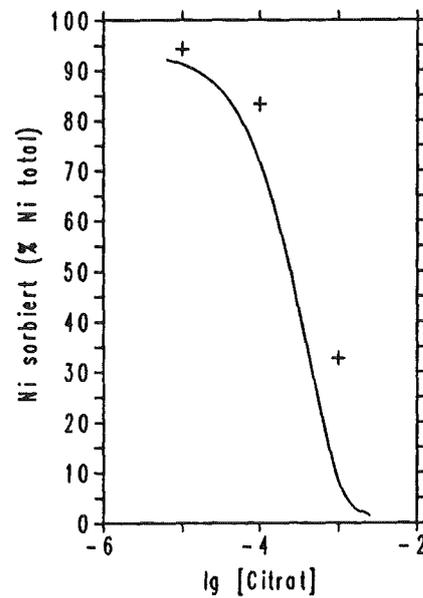


FIGUR 6: Einfluß des Grundwasser-pH auf die Uransorption.

(a) : ... berechnet, + experimentell

(b) : — berechnet, x experimentell

Experimentelle Werte nach Tamberg, Golze und Bartels (1989).



FIGUR 7: Einfluß der Citratkonzentration in Lösung auf die Nickelsorption. Experimentelle Werte nach Meier.

Grundwasser-Systeme durch Salzsäurezugabe und maßen die pH-Abhängigkeit der Uransorption. In Fig. 6 sind die experimentellen und modellrechnerischen Ergebnisse für zwei sandige Sedimente dargestellt. Beide Systeme haben eine ähnliche KAK, das linke System (---, +) hat eine ca. 5 mal höhere Carbonatkonzentration und wegen der Komplexbildung des Carbonats mit dem Uran eine geringere Uransorption. Die Modellrechnungen, die vor den Experimenten durchgeführt wurden (Kob 1988), geben den Trend der experimentellen Werte wieder.

Das vorgestellte Modell geht von einer Konkurrenz zwischen Sorption und Komplexbildung in Lösung aus. Experimentell zeigt sich, daß die Nickelsorption mit zunehmender Citratkonzentration in Lösung abnimmt. Die Gegenüberstellung des experimentellen und berechneten Einflusses der Citratkonzentration auf die Nickelsorption zeigt Fig. 7. Die Modellierung berücksichtigt die Citratnickelkomplexe in Lösung. Das Modell gibt die experimentellen Werte gut wieder. Es versagt aber, wenn der Einfluß von EDTA auf die Nickelsorption modelliert wird (Kob 1989), da auch der NiEDTA-Komplex sorbiert wird.

Das vorgestellte Modell ist in der Lage, stark unterschiedliche K_d -Werte in ähnlichen Sediment-Grundwasser-Systemen zu erklären. Es kann den Einfluß der Konzentration des sorbierten Metallions und in der Lösung vorhandener Komplexbildner, des pH-Wertes und des Verhältnisses Sediment/Grundwasser auf die Sorption beschreiben. Es bietet somit eine Möglichkeit, K_d -Werte für analysierte Sediment-Grundwasser-Systeme abzuschätzen und die Plausibilität experimenteller K_d -Werte zu überprüfen.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde durch ein Habilitandenstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft, das Entgegenkommen der Experimentatoren und die Unterstützung des Bundesamtes für Strahlenschutz ermöglicht.

LITERATUR

- DAVIS, J. A. ; JAMES, R. O. ; LECKIE, J. O. (1978): Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface : Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. In: J. Colloid Interface Sci. 63 (1978), S. 480-499
- HOHL, H. ; STUMM, W. (1976): Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$. In: J. Colloid Interface Sci. 55 (1976), S. 281-288
- KLOTZ, D. ; LANG, H. ; MOSER, H. (1985): Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente J, Sr, Cs, Co und Pd im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. München : Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München, 1985 (GSF-Bericht 24/85)
- KLOTZ, D. ; LANG, H. ; MOSER, H. (1986): Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, Rb, J und C im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. München : Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München, 1986 (GSF-Bericht 34/86)
- KOSS, V. (1988): Modeling of uranium(VI) sorption and speciation in a natural sediment-groundwater system. In: Radiochim. Acta 44/45 (1988), S. 403-406
- KOSS, V. (1989): Modeling of nickel sorption and speciation in a natural sediment-groundwater system. In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127 (1989), S. 843-848
- KOSS, V. ; KIM, J. I. (1990): Modeling of strontium sorption and speciation in a natural sediment-groundwater system. In: J. Cont. Hydr. 6 (1990), im Druck
- LIESER, K. H. ; GLEITSMANN, B. ; PESCHKE, S. ; STEINKOPFF, T. (1986): Colloid formation and sorption of radionuclides in natural systems. In: Radiochim. Acta 40 (1986), S. 39-47

- MEHLICH, A. (1946): Determination of cation- and anion-exchange properties of soils. In: Soil Sci. 66 (1946), S. 429-445
- MOREL, F. M. ; WESTALL, J. C. ; YEASTED, J. G. (1981): Adsorption models : A mathematical analysis in the framework of general equilibrium calculations. In: ANDERSON; M. A. (Hrsg.) ; RUBIN, A. J. (Hrsg.): Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Collingwood : Ann Arbor Science, 1981, S. 263-294
- SCHWEINGRUBER, M. (1982): User's guide for extended MINEQL (EIR-version) - standart subroutine / data library package. Würenlingen : Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, 1982 (EIR-TKM-45-82-38)
- STERN, O. (1924): Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: Z. El. Ch. 30 (1924), S. 508-516
- TAMBERG, T. ; GOLZE, M. ; BARTELS, J. (1989): Untersuchung des Sorptionsmechanismus des Urans, Nickels und Thoriums an Gesteinsoberflächen. Berlin : Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 1989. - Abschlußbericht für das F+E-Vorhaben KWA 57011
- WARNECKE, E. ; HOLLMANN, A. ; STIER-FRIEDLAND, G. (1984): Migration of radio-nuclides : Experiments within the site investigation program at Gorleben. In: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 26 (1984), S. 41-48
- WESTALL, J. C. (1986): Reactions at the oxide solution interface : Chemical and electrostatic models. In: DAVIS, J. A. (Hrsg.) ; HAYES, K. F. (Hrsg.): Geochemical Processes at Mineral Surfaces. Washington, D. C. : American Chemical Society, 1986 (ACS Symposium Series 323), S. 54-78
- WESTALL, J. C. ; HOHL, H. (1980): A comparison of electrostatic models for the oxide/ solution interface. In: Adv. Colloid Interface Sci. 12 (1980), S. 265-294
- WESTALL, J. C. ; ZACHARY, J. L. ; MOREL, F. M. M. (1976): MINEQL - a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems / Water Qual. Lab., Dept. of Civil Eng. Cambridge, USA : Massachusetts Institut of Technology, 1976 (Techn. note no. 18)

Kinetische Studien über die Wechselwirkung von Metallen zwischen Wasser und Tonmineralien

D. Donnert, J. Horst, S.H. Eberle
Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie

1. Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die kinetischen Grundparameter der Wechselwirkung von Schwermetallen mit Kaolinit unter den Bedingungen eines Fließgewässers mit und ohne Zusatz von Nitriilotriessigsäure (NTA) zu erfassen. Dazu wurden Laboratoriumsexperimente mit Kupfer und Zink durchgeführt und ein Modellansatz für den zeitlichen Verlauf der Schwermetallremobilisierung aus Sedimentmaterial entwickelt, der mathematische Voraussagen erlaubt.

Die kinetischen Messungen zeigten, daß die Vorgänge nur langsam ablaufen, denn das Gleichgewicht ist auch nach mehreren hundert Stunden noch nicht vollständig erreicht. Außerdem finden sie nur in einer dünnen oberen Schicht des unbewegten Sedimentmaterials, das aus Kaolinit oder Kaolinit-Quarz-Mischungen bestand, statt.

Das aus den Untersuchungen abgeleitete Stoffaustauschmodell beschreibt den Vorgang auf Basis der Diffusion im Porenwasser und einem der LANGMUIR-Gleichung entsprechenden Sorptionsgleichgewicht. Als stoffspezifische Parameter enthält es die Diffusionskoeffizienten und LANGMUIR-Konstanten. Situationsspezifische Parameter sind die Porosität, die Größe der Wasser-Sediment-Grenzfläche, die Sedimentbeladung und die Konzentrationen in der Wasserphase. Die Rechnungen beschreiben die Experimente mit guter Übereinstimmung, außerdem liegen die für Zink- und Kupferionen ermittelten Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung wie Literaturwerte für den Transport der beiden Kationen in der freien Lösung. Auch das Zink-Tiefenprofil in der Sedimentschicht bei der Immobilisierung von Zink stimmt mit den Berechnungen gut überein. Daraus läßt sich schließen, daß das Modell auch für andere Schwermetalle und Situationen anwendbar ist, d.h. sich für Studien im Rahmen einer Risikobetrachtung eignet.

Berechnungen am Fallbeispiel des Rheins ergaben bei einer NTA-Zugabe von 200 $\mu\text{g/l}$ einen 10 %igen Anstieg der Zinkkonzentration innerhalb der Fließzeit im Bundesgebiet von 250 Stunden von 230 $\mu\text{g/l}$ auf 255 $\mu\text{g/l}$. Dieser Anstieg ist gerade noch als signifikant anzusehen ist. Das bedeutet, daß der Vorgang zwar langsam ist, aber dennoch in den in der Bundesrepublik anzusetzenden Fließzeiten zur Auswirkung kommen kann.

2. Einleitung und Problemstellung

Für die Sorption von Schwermetallen in Sedimenten sind vor allem die Tonminerale und Feldspäte wichtig. Sie können durch sorptive Eigenschaften oder bei ihrer Bildung als schwerlösliche Verbindungen Schwermetalle mit hoher Kapazität binden und somit aus der Wasserphase entfernen. Diese Schwermetalladsorption ist bei der "Selbstreinigung" unserer Gewässer von großer Bedeutung. Neben der Sorption von Stoffen ist ihre Wiederfreisetzung durch Komplexbildner von besonderem Interesse, ein Problem, das durch die Diskussion des Einsatzes von Nitrilotriessigsäure (NTA) in Waschmitteln als Phosphatersatzstoff einen hohen Stellenwert erhalten hat.

In der Bundesrepublik gibt es noch keine einschlägigen Vorschriften, die den Einsatz von NTA regeln. Es existiert bisher nur eine Richtlinie auf freiwilliger Basis, nach der eine Konzentration von 200 µg/l in Oberflächengewässern /1/ nicht überschritten werden sollte. Dies ist auf die Ergebnisse früherer Untersuchungen in durchmischten Systemen zurückzuführen, denen zufolge bereits bei einer NTA-Konzentration von 100 µg/l NTA Remobilisierungseffekte für Nickel, Kupfer, Cadmium und Blei beobachtet wurden, für Zink erst bei 500 µg/l NTA /2/, /3/, /4/.

Ziel der Untersuchungen war es, die kinetischen Grundparameter für den durch NTA bedingten Stoffübergang aus dem ruhenden Sediment in die wässrige Phase zu ermitteln und auf diesem Wege zu einer Aussage zu kommen, ob aus der Sicht einer langsamen Kinetik der Remobilisierung der o.a. kritische Wert von 200 µg/l NTA begründet ist oder nicht.

3. Gleichgewichtsuntersuchungen

Wie Rechnungen mit einem entwickelten Computerprogramm MULTI /5/, das auf einem komplex-chemischen Modell beruht, zeigten, wird die chemische Speziation der im Wasser vorhandenen Kationen bereits durch NTA-Konzentrationen von 100 µg/l wesentlich verändert.

Tabelle 1.
Berechnete Schwermetallspeziation in Rheinwasser bei pH = 7.5 /5/

	0 µg/l NTA	100 µg/l NTA	500 µg/l NTA
Zn	Zn ²⁺ , Zn(CO ₃) ⁰	50 % NTA-Komplex	96 % NTA-Komplex
Cd	Cd ²⁺ , Cd(OH) ⁺ , Cd(SO ₄) ⁰	12 %	58 %
Pb	Pb ²⁺ , Pb(CO ₃) ⁰	92 %	100 %
Ni	Ni ²⁺ , Ni(CO ₃) ⁰	90 %	98 %
Cu	Cu ²⁺ , Cu(CO ₃) ⁰	100 %	100 %

Tabelle 1 zeigt einige berechnete Schwermetallspeziationen des Rheinwassers. Bei einer NTA-Konzentration von 100 µg/l liegt das Zink nur mehr zu 50 % als freies Zn²⁺ vor, dafür wird der

Zn-NTA-Komplex gebildet. Blei, Nickel und Kupfer liegen bei dieser NTA-Konzentration bereits nahezu vollständig als NTA-Komplexe vor. Bei 500 $\mu\text{g/l}$ NTA ist dies auch beim Zink der Fall.

4. Mathematische Modellentwicklung

4.1 Einleitung

Bringt man NTA in ein System ein, in dem Sediment und Lösungsphase im Gleichgewicht vorliegen, so wird, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, die Gleichgewichtslage im gesamten System, d.h. zwischen Lösung/Porenwasser und Porenwasser/Sediment, gestört. Die dadurch entstehenden Gradienten führen zu einem Konzentrationsausgleich durch Remobilisierung von Schwermetallionen aus dem Sediment.

Während sich aber die Gleichgewichte in der Wasserphase praktisch spontan neu einstellen, wird der Gleichgewichtszustand zwischen Wasserphase und dem Sediment erst nach Wochen oder Monaten erreicht. Dabei wird von einem diffusionskontrollierten Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen ausgegangen, bei dem Schwermetallionen als freie Ionen und als NTA-Komplexe transportiert werden können. Während das System dem neuen Gleichgewichtszustand zustrebt, sind die Konzentrationen in der Lösung von der Zeit, die Konzentrationen und Beladungen im Sediment von der Zeit und vom Ort abhängig.

4.2 Annahmen und Voraussetzungen zur Modellentwicklung

Die modellmäßige Beschreibung der Stoffaustausches wird im folgenden am Beispiel des Zinks erläutert. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, der der Immobilisierung und der der Remobilisierung.

Für die Remobilisierung wird eine Sedimentphase betrachtet, die mit Zink- und Natriumionen vorbeladen ist, d.h., daß nur ZnCl_2 , NaCl und Na_3NTA in der Lösung vorhanden sind. Natürlich müssen für ein reales System noch weitere Species, wie Ca^{2+} -Ionen und die Species der Kohlensäure, berücksichtigt werden, die in diese Betrachtung nicht einbezogen wurden.

Bei der Immobilisierung fallen die Vorbeladung der Sedimentphase und die NTA-Species weg.

Es wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Am Stoffaustausch sind die Species Na^+ , Zn^{2+} , Cl^- , NTA^{3-} und ZnNTA^- beteiligt. Der Einfluß von H^+ - und OH^- -Ionen sowie von weiteren NTA-Species wird vernachlässigt. Dies hatte zur Konsequenz, daß die Experimente nur im Bereich zwischen $\text{pH} = 5,8 - 6,4$ durchgeführt wurden.
- Die Modellvorstellung gilt nur für den Fall einer stationären Lösungsphase, d.h. der Stofftransport erfolgt eindimensional. Will man die Stoffaustauschvorgänge in einem Fließgewäs-

ser beschreiben, so muß neben der Diffusion auch ein konvektiver Transport in der Wasserphase in der Fließrichtung berücksichtigt werden.

- Die Diffusion im Porenwasser ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Einstellung der Gleichgewichte in Lösung und Sedimentphase erfolgt so schnell, daß sie keinen Einfluß auf den Transportprozeß hat. Die individuellen Diffusionskoeffizienten und Aktivitäten der beteiligten Species sind konstant und in Lösung und Interstitialwasser gleich groß.
- Die Sorptionsplätze des Tonminerals sind ausschließlich mit Na^+ - und Zn^{2+} - Ionen besetzt, die Sorption von Anionen spielt keine Rolle. Für das Austauschgleichgewicht der Zn^{2+} -Ionen zwischen Tonmineral und Interstitialwasser gilt eine LANGMUIR-Isotherme, der Einfluß von H^+ -Ionen auf das Sorptionsgleichgewicht wird im oben genannten Bereich von $\text{pH} = 5,8 - 6,4$ vernachlässigt.

4.3 Ableitung des mathematischen Modells

Zum Aufbau des Modells wurde postuliert, daß die Stoffbilanzen für die Lösungs- und die Sedimentphase, aus der sich die Veränderungen der Specieskonzentrationen in der Wasserphase ergeben, sowie die Reaktions- und Austauschgleichgewichte simultan erfüllt sein müssen.

Die Diffusion in der Sedimentschicht wird durch das Differentialgleichungssystem (1) - (4) beschrieben, das sich aus einer Stoffbilanz für die einzelnen Konstituenten um ein differentielles Schichtelement ableiten läßt.

Die Indizes beziehen sich auf die Species:

1 = Na^+ , 2 = Zn^{2+} , 3 = Cl^- , 4 = NTA^{3-} und 5 = ZnNTA^- .

$$\text{Na: } \varepsilon \frac{\partial c_{1,S}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_M \frac{\partial q_{1,S}}{\partial t} + \varepsilon \text{div } J_{1,S} = 0 \quad (1)$$

$$\text{Zn: } \varepsilon \frac{\partial c_{2,S}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c_{5,S}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_M \frac{\partial q_{2,S}}{\partial t} + \varepsilon \text{div } J_{2,S} = 0 \quad (2)$$

$$\text{Cl: } \frac{\partial c_{3,S}}{\partial t} + \text{div } J_{3,S} = 0 \quad (3)$$

$$\text{NTA: } \frac{\partial c_{4,S}}{\partial t} + \frac{\partial c_{5,S}}{\partial t} + \text{div } J_{4,S} + \text{div } J_{5,S} = 0 \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$c_{i,S}$ = Konzentration der Komponente i im Porenwasser, t = Zeit, ε = Schichtporosität, ρ_M = Dichte des Sedimentmaterials, $q_{i,S}$ = Beladung des Tonminerals mit der Komponente i, $J_{i,S}$ = flächenbezogener Stoffstrom der Komponente i in der Schicht

Es handelt sich hier um ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung, das die Veränderungen der Specieskonzentrationen und Beladungen als Funktion von Zeit und Ort in der Tonmineralschicht beschreibt. Die darin enthaltenen Stoffflüsse $J_{i,s}$ werden durch die Nernst-Planck-Gleichung (5) berechnet (D_i = individueller Diffusionskoeffizient, z_i = Ionenladung).

$$J_{i,s} = -D_i \text{grad } c_{i,s} + D_i \frac{z_i c_{i,s}}{\sum_j D_j z_j^2 c_{j,s}} \sum_j D_j z_j \text{grad } c_{j,s} \quad (5)$$

In dieser Gleichung ist die Bedingung, daß im System kein elektrischer Strom fließt, bereits enthalten:

$$\sum_j z_j J_{j,s} = 0 \quad (6)$$

Das obige Gleichungssystem kann mit entsprechenden Randbedingungen gelöst werden. Für den gesamten Algorithmus, dessen Ableitung in /6/ vollständig beschrieben ist, wurde ein Rechenprogramm erstellt, wobei Lösungsmethoden für das Differentialgleichungssystem (1)-(4) aus /7/ übernommen wurden.

5. Durchführung der Experimente

Um die Ergebnisse der Modellrechnungen zu verifizieren, wurden Experimente zur Bestimmung der Sorptionsgleichgewichte der Kupfer- und Zinkionen an der Sedimentphase und Kinetikversuche zur Immobilisierung bzw. Remobilisierung durchgeführt.

Als Sedimentmaterialien wurden Kaolinit und Kaolinit-Quarz-Mischungen eingesetzt, die mit einer konzentrierten NaCl-Lösung vorbehandelt wurden, um austauschbare Fremdionen zu entfernen.

5.1 Messung der Sorptionsgleichgewichte

Das vorbehandelte Sedimentmaterial wurde in verschiedenen Gewichtsmengen mit einer konstanten Menge einer Lösung von Kupfer- oder Zinkchlorid, deren Ionenstärke mit NaCl-Lösung auf 0.005 Mol/l eingestellt wurde, eine Woche lang äquilibriert, und anschließend die Konzentrationsabnahme des entsprechenden Metalls in der Lösung analytisch bestimmt.

5.2 Kinetik der Mobilisierung von Kupfer und Zink

Zur Messung des Stoffübergangs wurde das Sedimentmaterial in kleine etwa 30 mm hohe Gefäße mit verschiedenen großen Durchmessern gefüllt und diese in ein großes Gefäß mit 1 l Wasserpha-

se" gestellt. Durch die verschiedenen Gefäßquerschnitte konnte die Größe der Sedimentoberfläche zwischen 4,9 und 15,9 cm² verändert und dadurch das Verhältnis Sedimentoberfläche zu Wasserphase variiert werden. Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Als Wasserphase wurde eine 0,005 m NaCl-Lösung verwendet (pH = 5,8 - 6,4). Mittels eines Magnetrührers wurde die Lösung so langsam gerührt, daß das Sediment dabei vollständig in Ruhe blieb. Durch diese Maßnahme brauchte kein Konzentrationsgradient in der Wasserphase berücksichtigt zu werden. Aus der Lösung wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und deren Schwermetallkonzentration bestimmt.

Die Immobilisierung der Metallionen wurde an dem vorbehandeltem Sedimentmaterial untersucht. Der Lösung wurden Zink- bzw. Kupferionen zugesetzt, deren Konzentrationen im Laufe des Versuches abnahmen. Für die Messung der Remobilisierung wurde von einem mit Zink vorbeladenen Sedimentmaterial ausgegangen. Die Messungen erfolgten ohne und in Gegenwart von NTA in der Wasserphase.

Zur Bestätigung der Modellrechnungen wurde bei den Immobilisierungsversuchen mit Zink logoneren Beendigung der Sedimentkörper in 2 mm dicken Schichten abgetragen und der Zinkgehalt in den einzelnen Schichten bestimmt. Auf diese Weise konnte das Tiefenprofil von Zink ermittelt und mit der Berechnung verglichen werden.

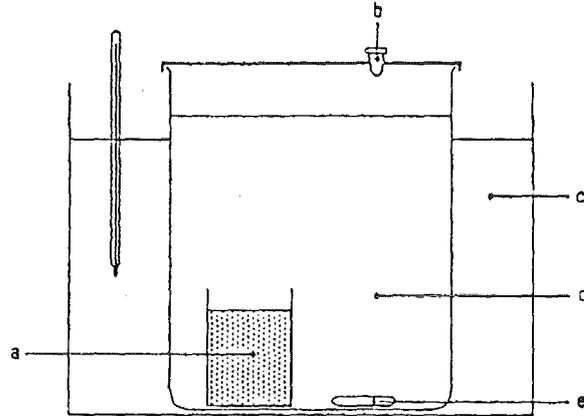


Abbildung 1. Versuchsanordnung zur Messung der Kinetik des Stoffüberganges: (a) Probenhalter mit Kaolinit-Schicht, (b) Probenahme (c) Wasserbad, (d) Lösung, (e) Magnetrührer

6. Ergebnisse

6.1 Sorptionsgleichgewichte

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen wurden mit der Langmuir-Gleichung ausgewertet:

$$q_{2,S} = \frac{q_{\max}^x}{z_2} \frac{c_{2,S}}{c_{2,S} + K_L} \quad (7)$$

Dabei bedeuten

K_L = die Langmuir-Konstante und

q_{\max}^x = die Maximalbeladung des Tonminerals in meq/g.

Die erhaltenen Konstanten sind in nachstehender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Konstanten der Langmuir-Gleichung

Metallion	q_{\max}		K_L	
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{mol/l}$]
Cu^{2+}	556	8.7	263	4.1
Zn^{2+}	814	12.5	728	11.1

6.2 Kinetik der Immobilisierung von Kupfer bzw. Zink an Kaolinit

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis eines Versuches zur Immobilisierung von Kupferionen an Kaolinit als Funktion der Reaktionszeit, wobei sowohl die gemessenen als auch die berechneten Werte aufgetragen sind. Der Prozeß verläuft langsam und ist nach 1000 Stunden Versuchszeit noch nicht abgeschlossen. Der Reaktionsumsatz wird vom Verhältnis der Sedimentoberfläche zur Wasserphase beeinflusst. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, die auch als Beweis für die Brauchbarkeit der Modellvorstellung angesehen werden kann, zumindest für deren Gültigkeit im experimentell untersuchten Bereich.

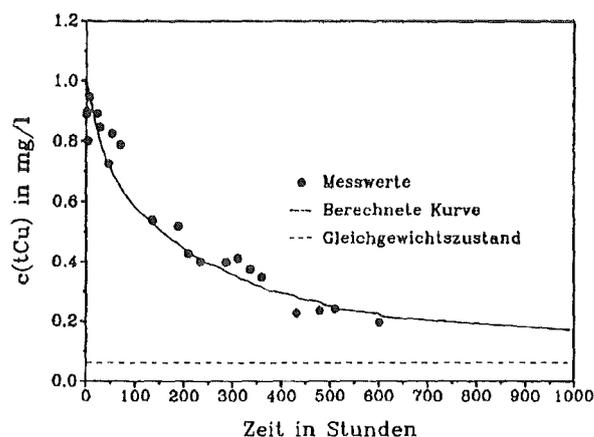


Abbildung 2. Immobilisierung von Kupfer an Kaolinit: Oberfläche des Kaolinitis 17,4 cm², Ausgangskonzentration 1000 µg/l Cu

Abbildung 3 zeigt die entsprechenden berechneten und gemessenen Ergebnisse für die Sorption von Zink und zusätzlich das gemessene Tiefenprofil /9/, /10/. Als Sedimentmaterial diente hier eine Mischung von 75 % Quarz und 25 % Kaolinit. Rechnung und Experiment stimmen hier ebenfalls sehr gut überein. Durch die Quarzbeimengung wurde die Porosität der Sedimentschicht herabgesetzt. Der Prozeß verläuft wiederum langsam, das Tiefenprofil zeigt, daß nach einer Reaktionszeit von 600 Stunden der Großteil des Zinks nur einige wenige Millimeter tief in die Sedimentschicht eingedrungen ist.

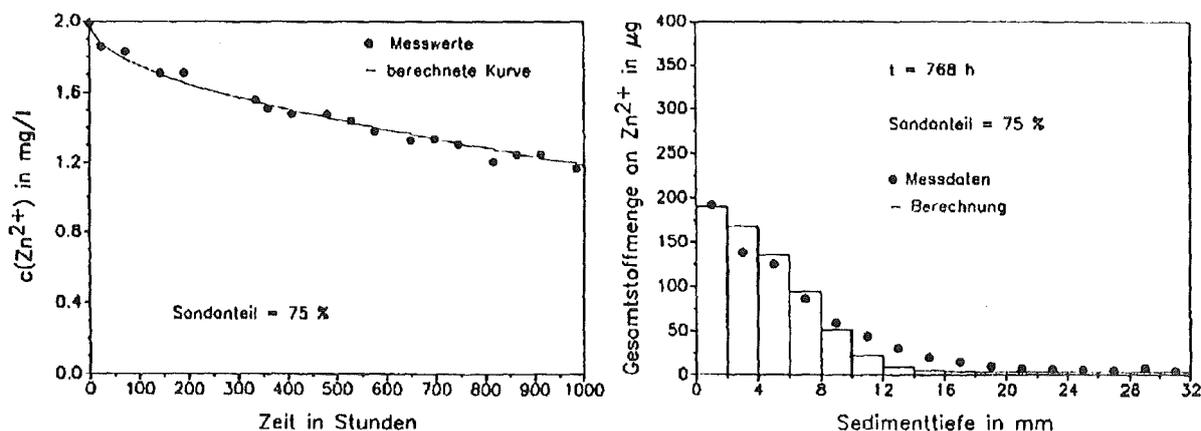


Abbildung 3. Immobilisierung von Zink an Kaolinit(75%)-Quarz(25%)-Mischung: Oberfläche des Kaolinitis 4.9 cm², Ausgangskonzentration 2000 µg/l Zn

6.3 Ergebnisse der Remobilisierungsversuche

In Abbildung 4 ist der zeitliche Verlauf der Lösungskonzentration bei der Remobilisierung von Zink dargestellt. Die Remobilisierung verläuft in etwa im gleichen Zeitmaßstab wie die Immobilisierung,

d.h. sie benötigt mehrere hundert Stunden. Sie verläuft etwas rascher, wenn die Oberfläche der Sedimentschicht größer gewählt wurde. Es wurden Versuche ohne und mit Zusatz von $850 \mu\text{g/l}$ NTA durchgeführt. Das Sediment war anfangs mit 25 - 50 % seiner Aufnahmekapazität vorbeladen. Bei der gewählten NTA-Konzentration wird die doppelte Menge an Zink remobilisiert als bei Abwesenheit von NTA, wie auch auf Grund des Unterschiedes der entsprechenden Gleichgewichtszustände zu erwarten war.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung war bei allen Experimenten sehr gut. Für die NTA-Species (NTA^{3-} und ZnNTA^-) ergab sich ein im Vergleich zu den anderen Ionen erheblich kleinerer Diffusionskoeffizient.

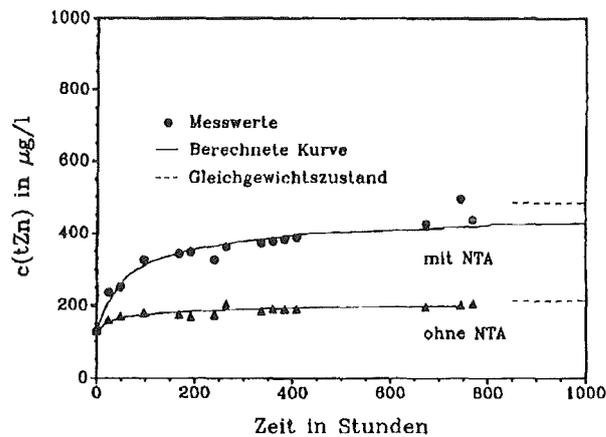


Abbildung 4. Berechnete und gemessene Remobilisierung von Zink aus Kaolinit mit und ohne NTA: Beladung des Kaolinit 186 $\mu\text{g/g}$ Zn, NTA-Konzentration 850 $\mu\text{g/l}$ Zn, Kaolinitoberfläche 15.9 cm^2

6.4 Vergleich der Ergebnisse der Kinetikversuche mit der Literatur

Tabelle 3 zeigt die aus den Experimenten berechneten Diffusionskoeffizienten im Vergleich mit Literaturangaben. Es zeigt sich, daß beide Koeffizienten, sowohl für Kupfer als auch für Zink, den Literaturwerten, wie sie für den Transport der freien Ionen in der Lösung angegeben werden, entsprechen.

Tabelle 3
Vergleich der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten
mit Literaturangaben

<i>Diffusionskoeffizienten</i>		
	eigene Experimente	Literatur /8/
D(Cu ²⁺)	0.72 x 10 ⁻⁵ cm ² /s	0.72 x 10 ⁻⁵ cm ² /s in einer 0.0056 m CuSO ₄ Lösung bei 25°C
D(Zn ²⁺)	1.0 x 10 ⁻⁵ cm ² /s	0.71 x 10 ⁻⁵ cm ² /s in einer 0.0044 m ZnSO ₄ Lösung bei 25°C 1.38 x 10 ⁻⁵ cm ² /s in einer 0.0001 m Zn(NO ₃) ₂ Lösung bei 20°C
D(NTA ²⁻)	1.7 x 10 ⁻⁶ cm ² /s	keine Literaturangaben vorhanden

6.5 *Schlußfolgerungen*

Das aus den Untersuchungen abgeleitete Stoffaustauschmodell beschreibt den Vorgang auf Basis der Diffusion im Porenwasser und einem der LANGMUIR-Gleichung entsprechenden Sorptionsgleichgewicht. Als stoffspezifische Parameter enthält es die Diffusionskoeffizienten und LANGMUIR-Konstanten. Situationsspezifische Parameter sind die Porosität, die Größe der Wasser-Sediment-Grenzfläche und die Sedimentbeladung. Aus dem Befund, daß die für Zink- und Kupferionen ermittelten Diffusionskoeffizienten gleich den Literaturwerten sind und das berechnete Beladungsprofil des Kaolinites ebenso wie die berechneten zeitabhängigen Zink- und Kupferkonzentrationen in der Wasserphase mit den Experimenten gut übereinstimmen, ist zu schließen, daß das Modell auch für andere Schwermetalle und Situationen anwendbar ist, d.h. sich für Prognosen im Rahmen einer Risikobetrachtung eignet.

6.6 *Studie zu einer Risikoabschätzung*

Die Frage, ob die Remobilisierung am ruhenden Sediment in eine Wasserphase innerhalb von 250 Stunden, das ist etwa die Fließzeit des Rheines im Bundesgebiet, entsprechend den Ergebnissen der NTA-Studie im durchmischten System /2/ ab einer Konzentration von 100 µg/l NTA zu einer relevanten Remobilisierung führen kann, soll durch folgende vereinfachende Überlegung beantwortet werden.

Eine NTA-haltige Wasserphase von 4 m Tiefe (das entspricht den Verhältnissen im Rhein) steht über einem gleichmäßig beladenen Sediment, welches aus mit Zink beladenem Tonmineral besteht (Beladung: $2 \cdot 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$). Das Wasser sei vor der "NTA-Einleitung" im Gleichgewicht mit dem Sediment, das sind nach den an Kaolinit durchgeführten Messungen $230 \mu\text{g}/\text{l}$ Zink. Bei einer NTA-Zugabe von $200 \mu\text{g}/\text{l}$ errechnet sich mittels des Modells ein Anstieg der Zinkkonzentration innerhalb von 250 Stunden um $25 \mu\text{g}/\text{l}$ auf $255 \mu\text{g}/\text{l}$. Die Gleichgewichtskonzentration errechnet sich zu $290 \mu\text{g}/\text{l}$.

Diese Erhöhung der Zinkkonzentration innerhalb der Fließzeit um ca. 10 % ist als gerade noch signifikant anzusehen. Die Untersuchung der Remobilisierungskinetik gibt daher keinen Anlaß, die Aussagen der NTA-Studie über die in Bezug auf eine Remobilisierung kritische NTA-Konzentration zu modifizieren. Sie zeigt, daß der Vorgang zwar langsam ist, aber dennoch in den in der Bundesrepublik anzusetzenden Fließzeiten zur Auswirkung kommen kann.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ BERNHARD, H.
Aufgaben und Ergebnisse - 6. Folgerungen und Empfehlungen NTA-Studie, Verlag Hans Richarz - St. Augustin, 23-25
- /2/ DEHNAD, F. et al.:
Zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Flußsedimenten durch organische Komplexbildner. Z. Wasser- Abwasser-Forsch. 20 (1987), 114-117
- /3/ DEHNAD, F., SALECKER, M. und EBERLE, S.H.
Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen von Oberflächengewässern durch Nitriolotriessigsäure NTA-Studie, Verlag Hans Richarz - St. Augustin, 306-384
- /4/ SPALLEK, P.:
Untersuchungen über die Freisetzungskinetik von Blei aus Tonmineralen in Gegenwart von Nitrioloacetat. Dissertation, Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie, Universität und Kernforschungszentrum Karlsruhe, August 1987
- /5/ EBERLE, S. H., HENNES, E. CH. und DEHNAD, F.:
Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells des Rheinwassers Z. Wasser- Abwasser- Forsch. 15 (1982), 217-229
- /6/ HORST, J., DONNERT, D., EBERLE, S.H.:
Untersuchungen über den Stoffaustausch von Schwermetallen zwischen Sediment und Wasserphase unter dem Einfluß von Nitriolotriessigsäure KfK Bericht Nr. 4852 (in Vorbereitung)

- /7/ HWANG, Y. L. und HELFFERICH, F. G.:
A computer program for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reactions. Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, June 1986
- /8/ LANDOLT-BÖRNSTEIN:
Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. Band 5a, Springer-Verlag Heidelberg, 1969
- /9/ STUDER, J.:
Untersuchungen zur Kinetik der Sorption von Schwermetallen an stationären Tonmineralschichten. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie, Universität und Kernforschungszentrum Karlsruhe, Mai 1989
- /10/ DOEBELE, T.:
Untersuchungen zum Einfluß des Mischungsverhältnisses Ton/Sand auf den Stoffübergang von Zink aus einer ruhenden Schicht dieser Materialien in eine stationäre Wasserphase. Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie, Universität und Kernforschungszentrum Karlsruhe, Dezember 1989

SPEZIESVERTEILUNGSMODELLE UND KOMPLEXIERUNG AN NATÜRLICHEN ORGANISCHEN MAKROMOLEKÜLEN

W. Eberhard Falck

Fluid Processes Research Group, British Geological Survey,
Keyworth, Nottingham NG12 5GG, U.K.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Notwendigkeit, den Einfluß organischer Makromoleküle auf die Spezierung von Ionen in natürlichen Wässern zu berücksichtigen, gewinnt zunehmend an Bedeutung. Einfache Modelle mit diskreten Liganden sind nicht in der Lage, die Bindungsplatzheterogenität und die Abhängigkeit der Bindungsintensität von Größen, wie z.B. der Ionenstärke, adäquat nachzuvollziehen. Deshalb wurde ein realistischeres Modell in das Speziationsprogramm PHREEQE inkorporiert. Dieses Modell behält im Prinzip die diskreten Liganden bei, um mit dem Konzept von PHREEQE kompatibel zu sein, berücksichtigt aber den Einfluß elektrostatischer Wechselwirkungen auf die Bindungsintensitäten. Zwei alternative Formulierungen werden vorgestellt, die einer sphärischen bzw. einer ebenen Konformation der Makromoleküle Rechnung tragen. Das Modell wird an Literaturdaten erprobt.

EINFÜHRUNG

Die Notwendigkeit, den Einfluß organischer Makromoleküle auf die Spezierung von Ionen in natürlichen Wässern zu berücksichtigen, gewinnt zunehmend an Bedeutung. In einer Bestandsaufnahme (FALCK, 1988) von Modellen zur Beschreibung der Interaktion zwischen natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen und Kationen wurde kürzlich gezeigt, daß die meisten Modelle in ihrem Konzept mit den gängigen Speziationsmodellen, wie z.B. PHREEQE (PARKHURST et al., 1980), inkompatibel sind. Das Hauptproblem besteht in einerseits der Beschreibung der heterogenen Verteilung der Bindungsplätze und andererseits in Berücksichtigung der Variation der Bindungsintensität, wenn sich Randbedingungen, wie z.B. *pH*-Wert und Ionenstärke, ändern. Verschiedene 'Kontinuums'-Modelle zur Beschreibung der Verteilung der Bindungsplätze werden in der Literatur vorgeschlagen (PERDUE und LYTLE, 1982; DZOMBAK et al. 1986; ALTMANN und BUFFLE, 1988). Das Konzept der Speziationsmodelle verlangt aber nach diskreten Bindungsplätzen mit diskreten Eigenschaften. Ein solches Modell ist aber *a priori* nicht in der Lage, das besondere Verhalten polyionischer Moleküle nachzuvollziehen. Der nicht-spezifische Anteil, d.h. der elektrostatische Beitrag, zur Bindungsintensität und dessen funktionelle Abhängigkeit von *pH*-Wert und Ionenstärke werden nicht berücksichtigt. Die Auswirkungen der polyionischen Eigenschaften von Makromolekülen werden z.B. von BUFFLE (1988) ausführlich diskutiert.

THEORETISCHE ÜBERLEGUNGEN

Die grundlegenden Arbeiten über die Auswirkung nicht-spezifischer, elektrostatischer Wechselwirkung auf das Bindungsverhalten zwischen Makromolekülen und Kationen stammen von TANFORD (1961). Er wandte die Debye-Hückel-Theorie

unter anderem auf starre, für Ionen impenetrable Makromoleküle an. Alternativ können natürliche Makromoleküle unter bestimmten Umständen als ebene, ausgedehnte, sorbierende Oberflächen angesehen, und ein diffuses Doppelschicht-Modell zur Anwendung gebracht werden. Dies ist sicherlich dann sinnvoll, wenn es sich um große, nicht-sphärische Moleküle handelt, wenn sie starre, stark vernetzte Polymere oder Oberflächenbeschichtungen auf Mineralen bilden.

Um die Diskussion zu vereinfachen, sollen nachfolgend alle Bindungen zwischen Kationen und Makromolekülen als Komplex bezeichnet werden, ohne Rücksicht darauf, ob es sich tatsächlich um einen Komplex im engeren Sinne handelt. In beiden Fällen, dem sphärischen und dem planaren, kann die freie Bildungsenthalpie ΔG° des Komplexes in zwei Komponenten aufgespalten werden: in die freie Standardbildungsenthalpie ΔG°_{int} und in eine willkürlich gewählte Funktion ϕ die die Änderung der freien Bildungsenthalpie infolge unterschiedlicher Ladung Z auf dem Makromolekül beschreibt:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{int} + RT \cdot \phi(\theta) \quad [1]$$

θ ist der Grad der Belegungsdichte, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Für die Komplexbildungskonstante K lautet die Gleichung:

$$K = K_{int} \cdot e^{-\phi(\theta)} \quad [2]$$

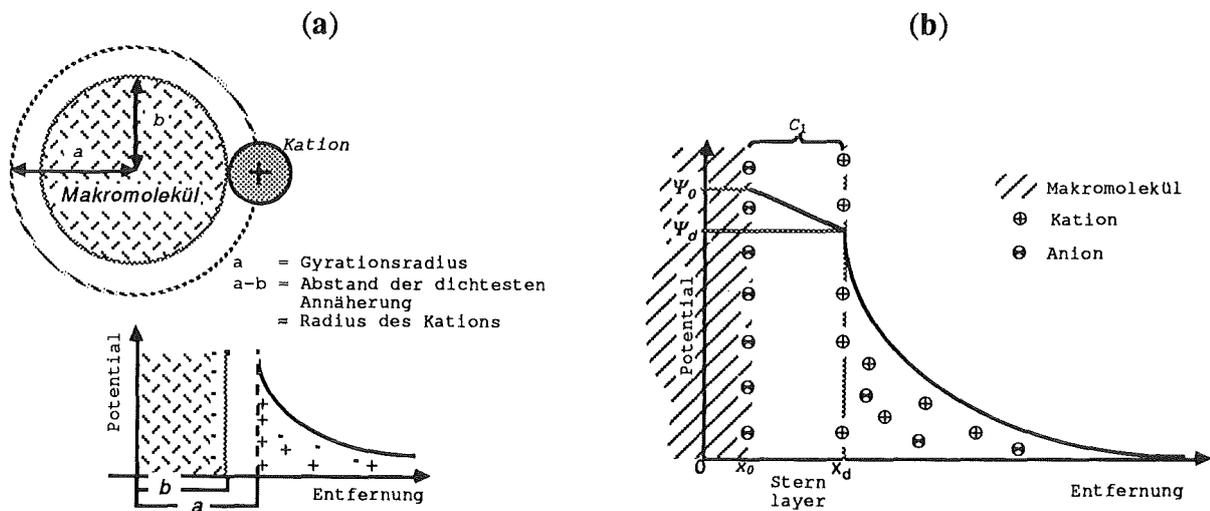


Abbildung 1a: Sphärisches Modell mit diffuser Doppelschicht für organische Makromoleküle (nach TANFORD, 1961, und BUFFLE, 1988).

Abbildung 1b: Stern-Guy-Chapman diffuses Doppelschicht-Modell für planare Oberflächen.

TANFORD (1961) stellt eine Verbindung zwischen ϕ und Z in der folgenden Weise her:

$$\phi(Z) = 2 \cdot z \cdot Z \cdot w \quad [3]$$

dabei ist z die Ladung des komplexierten Kations und

$$w = W_{el} \cdot N / RT \cdot Z^2. \quad [4]$$

Hierbei ist N die Avogadro-Konstante. Die freie Enthalpie der elektrostatischen Wechselwirkung W_{el} ist eine Funktion des Modells das für die Konformation des Makromoleküls gewählt wurde. Für sphärische, rigide und impenetrable Moleküle kann sie folgendermaßen angesetzt werden:

$$W_{el} = \frac{Z^2 \cdot e^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \left[\frac{1}{b} - \frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \right] \quad [5]$$

wobei e = Elementarladung; ϵ = Dielektrizitätskonstante; ϵ_0 = elektrische Feldkonstante; a = 'Gyrationsradius' and b = Radius der 'dichtesten Annäherung' (vgl. Tanford, 1961 und Fig. 1). κ ist der Debye-Hückel Parameter, oder in seiner inversen Form $1/\kappa$ die Dicke der elektrischen Doppelschicht um das Makroion:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi \cdot N^2 \cdot e^2 \cdot I}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T}} = 1.17 \times 10^{10} \cdot I^{1/2} \text{ [m}^{-1}\text{] bei } 25^\circ\text{C} \quad [6]$$

Die Gleichungen 6 und 5 machen deutlich, daß die freie elektrostatische Enthalpie und infolgedessen ihr Beitrag zur Bindungsenthalpie eine inverse Funktion der Ionenstärke I ist. In Meerwasser z.B. ist die Dicke der Doppelschicht auf nahezu null reduziert.

Der phänomenologische Effekt der elektrostatischen Wechselwirkung besteht darin, daß mit zunehmendem Grad der Dissoziation die verbleibenden Kationen/Protonen stärker gebunden werden, d.h. die scheinbare Komplexbildungskonstante K nimmt zu

Im Falle rigider, vernetzter Polymere die planare Oberflächen bilden, kann eine der Gleichung 3 ähnliche Lösung für $\phi(Z)$ gefunden werden:

$$\phi(Z) = z \cdot F \cdot \psi_0 / RT \quad [7]$$

Hierbei ist ψ_0 das Oberflächenpotential, das wiederum eine Funktion des Dissoziationsgrades ist. F ist die Faraday-Konstante.

Das Stern-Guy-Chapman Doppelschicht-Modell (STERN, 1924) unterstellt daß in einer Ebene x_0 nur Protonen gebunden werden, während andere Arten von Ionen ausschließlich in der diffusen Schicht ($x > x_d$) vorhanden sind (Abb. 2). Innerhalb der Sternschen Schicht ($x_0 < x < x_d$) existieren keine freie Ladungen. Infolgedessen besitzt sie eine konstante Kapazität C_d . Das Oberflächenpotential ψ_0 kann also entsprechend geschrieben werden:

$$\psi_0 = (\sigma_0 / C_d) + \psi_d \quad [8]$$

σ_0 ist die Ladungsdichte an der Oberfläche, die aus dem Dissoziationsgrad und der spezifischen Dichte von Bindungsplätzen N_s [Mole/Oberflächeneinheit] berechnet werden kann:

$$\sigma_0 = N_s \cdot F \cdot \theta \quad [9]$$

Das Potential an der Stern-Ebene (x_d) kann anhand von Gl. 10 berechnet werden:

$$\psi_d = \frac{2 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \operatorname{arc} \sinh \left[\frac{\sigma_0 \cdot F}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T \cdot \kappa} \right] \quad [10]$$

Da es sich um eine planare Konfiguration handelt, muß eine von Gl. 6 verschiedene Formulierung für κ gefunden werden:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot e^2 \cdot N^2 \cdot I}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T}} \quad [11]$$

Einsetzen von Gl. 11 in Gl. 10 liefert:

$$\psi_d = \frac{2 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \operatorname{arc} \sinh \left[\frac{\sigma_0}{\sqrt{8 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T \cdot I}} \right] \quad [12]$$

Auch hier bewirkt ein Anwachsen der Ionenstärke eine Reduzierung des Potentials der diffusen Doppelschicht.

Das praktische Problem besteht nun darin, die Kapazität C_d der Stern-Schicht zu bestimmen. Dies kann aber durch folgende Annahme umgangen werden (DE WIT et al., 1988): im Falle von Makromolekülen und Kolloiden ragen die dissoziierbaren funktionellen Gruppen soweit über die 'Oberfläche' hinaus, daß sie eine Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung der Dicke der Stern-Schicht hervorrufen. Oberflächenebene und Stern-Ebene fallen daher zusammen, sodaß $C_d \rightarrow \infty$ und somit der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 8 verschwindet. Dieselbe Überlegung würde natürlich auch ein Dreischicht-Modell (DAVIS et al., 1978) zu dem beschriebene Modell einer diffusen Schicht (Guy-Chapman) reduzieren.

Implementierung der Theorie

In einer umfassenden Behandlung natürlicher Systeme muß natürlich auch die Konkurrenz zwischen verschiedenen Kationen bzw. zwischen Protonen und Kationen um bestimmte Bindungsplätze auf den Makromolekülen und andererseits die Konkurrenz verschiedener Bindungsplätze um die vorhandenen Kationen/Protonen berücksichtigt werden. Dies geschieht üblicherweise durch Lösung einer Multikomponenten-Stern-Langmuir Gleichung (TANFORD, 1961; TIPPING et al., 1988; DE WIT et al., 1988), die die Verteilung zwischen freien und gebundenen Kationen liefert. Aber auch die Ionenpaarbildung mit anorganischen Lösungskonstituenten hat einen Einfluß auf die Verteilung der Kationen (bzw. den pH-Wert). Es erscheint daher nur logisch, eines der Speziations-Computermodelle (z.B. PHREEQE) für diese Berechnungen heranzuziehen.

Diese Modelle lösen für jede chemische Spezies eine Massenwirkungsgleichung und die Massenbilanzgleichungen für alle 'Elemente'. Spezies sind hier aus Elementen zusammengesetzt gedacht, die aber nicht unbedingt 'Elemente' im chemischen Sinne sein müssen (PARKHURST et al., 1980). Das 'Element', das

einen organischen Liganden repräsentiert, kann z.B. dessen vollständig dissoziierte Form sein. Dieses Konzept wird häufig auf die Modellierung von Komplexierung an niedrig-molekularen Liganden, wie z.B. EDTA, angewandt. Die Heterogenität natürlicher organischer Makromoleküle wird dabei durch Einführung einer Anzahl von Liganden mit unterschiedlichen Eigenschaften simuliert (SPOSITO und MATTIGOD, 1979).

Auch in dem hier diskutierten Modell wird die Heterogenität natürlicher organischer Makromoleküle durch die Vorgabe mehrere Bindungsplätze mit unterschiedlichen wahren Bindungskonstanten simuliert.

Nach Gl. 5 und 10 sind die wichtigsten Unbekannten die Gesamtladung auf dem Makromolekül, bzw. dessen Ladungsdichte. Beide Parameter beschreiben im Prinzip die gleiche Eigenschaft, d.h. sie stellen eine Beziehung zwischen der Anzahl der (Elementar-)Ladungen und einer Zahl her, die ein Maß für die Konzentration an Makromolekülen ist.

Um W_{el} nach Gl. 5 berechnen zu können, muß die tatsächliche Ladung Z auf jedem Molekül bekannt sein, was aber natürlich aufgrund deren Heterogenität praktisch unmöglich ist. Lediglich die Gesamtladung Q pro Masse organisches Material kann experimentell bestimmt werden, z.B. durch eine Titration mit Säure. Wäre das Molekulargewicht der Makromoleküle bekannt, könnte man Z unter Benützung der Beziehung $Z = M_w \cdot Q$ berechnen. Molekulargewichtsverteilungen können durch physikalische Molekülgrößenbestimmungen abgeschätzt und zur Berechnung von Anfangswerten für ein durchschnittliches Molekulargewicht M_w verwendet werden. M_w wird dann zusammen mit dem Gyrationradius a , der zu ihm in Beziehung steht, als Anpassungsvariable benutzt.

In der Tat ist die Abschätzung der Bindungsplatzdichte einfach, wenn man das Volumen bzw. die Oberfläche eines Makromoleküles abzuschätzen vermag und annimmt, daß alle dissoziierbaren Gruppen an der Oberfläche angesiedelt sind. TANFORD (1957a) hat dies für eine Anzahl verschiedener Proteine vorgeführt und gibt eine Fläche von $0.6 - 1.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ ($= 2.75 - 1.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$) pro Bindungsplatz an. DE WIT et al. (1988) kommen zu einer ähnlichen Zahl ($3.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$). Da das Volumen einer Kugel bei zunehmendem Radius schneller zunimmt als ihre Oberfläche, muß sich so zwangsläufig das Verhältnis zwischen 'Gerüst' und funktionellen Gruppen an der Oberfläche bei zunehmender Molekülgröße zu Ungunsten der letzteren verschieben. Andernfalls würde entweder die durchschnittliche Dichte innerhalb der Kugel abnehmen oder die Anzahl funktioneller Gruppen pro Oberflächeneinheit zunehmen. Dies kann drei Folgen haben: (a) unter der Voraussetzung des starren, impenetrablen Kugelmodells können nicht alle funktionellen Gruppen Bindungen eingehen, oder (b) andere Konfigurationen mit einem geringeren Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche müssen angenommen werden, oder (c) die Struktur muß für kleine Ionen penetrabel sein. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen erscheint es wahrscheinlich, daß sich Fulvinsäuren mit ihrem vergleichsweise geringeren Molekulargewicht eher wie starre, impenetrable Kugeln verhalten, während die höhermolekularen Huminsäuren eher als ebene Oberflächen oder penetrable Gele zu betrachten sind. TANFORD (1957b) zeigte, daß der Radius der dichtesten Annäherung ($a-b$) von Molekül zu Molekül nur wenig verschieden ist (10^{-10} m). Dieser Wert wurde daher in allen Berechnungen verwendet.

Die wahren Bindungskonstanten der jeweiligen funktionellen Gruppen sind andere Unbekannte im Modell. An dieser Stelle muß hervorgehoben werden, daß

das hier diskutierte Modell nicht konzipiert wurde, um diese Konstanten aus experimentellen Daten zu extrahieren, sondern um ein Instrument der Vorhersage zu schaffen. Um das andere Problem auf ökonomische Weise lösen zu können, wäre ein Anpassungsalgorithmus, basierend z.B. auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, sinnvoll (vgl. TIPPING, 1988). Ein 'trial-and-error' Verfahren ist auch möglich, aber sehr arbeitsintensiv. Die Konzentration an funktionellen Gruppen muß experimentell bestimmt werden, d.h. die Konzentration an Karboxylsäuren, dissoziierbaren OH-Gruppen und die Gesamtsäurekapazität müssen bekannt sein. Andere experimentelle Befunde können helfen, die Natur der dissoziierbaren Gruppen einzukreisen, und damit eine Vorstellung von der Größenordnung der Stabilitätskonstanten zu gewinnen.

Nachdem die Konzentrationen der funktionellen Gruppen und die relevanten Stabilitätskonstanten abgeschätzt sind, ist es ein Leichtes, die tatsächliche Ladung Z , und damit den Dissoziationsgrad θ , der Makromoleküle für bestimmte experimentelle Bedingungen unter Zuhilfenahme eines Speziationsmodelles zu bestimmen. Es ist eine einfache Buchhaltungsaufgabe: alle organische Spezies und ihre Ladung werden aufaddiert.

Demgegenüber bereitet der Einbau eines Unterprogrammes, das die scheinbaren Stabilitätskonstanten berechnen soll, einige numerische Probleme. PHREEQE nimmt an, daß alle Spezies aus 'Elementen' zusammengesetzt sind und die entsprechend dem Massenwirkungsgesetz kombiniert werden. Dies setzt voraus, daß zu Beginn einer Simulation die organischen Liganden in ihrer vollständig dissoziierten Form vorliegen, also z.B. als Spezies L^- . Daher wird im ersten Iterationsschritt der elektrostatische Term zahlenmäßig sehr groß, und infolgedessen stellt sich ein Gleichgewicht mit nahezu vollständiger Neutralisierung des Makromoleküles ein. Im nächstfolgenden Iterationsschritt ist wegen des geringen Dissoziationsgrades θ der elektrostatische Term nahezu gleich Null usw. Idealerweise sollte das Programm auf einen stabilen Wert von θ hin konvergieren. Rundungsfehler und die Singularität $\theta = 1 - \theta$ kann ja nicht größer als 1 sein - bewirken aber in der Praxis Oszillationen. Das Problem tritt insbesondere in schwach gepufferten Lösungen auf, so z.B. bei der Simulation von pH -Titrationsen von Huminsäuren in inerten Elektrolyten. Es scheint, daß die Präsenz starker pH -Puffer die Konvergenzprobleme vermindert. Gelöst wurde das Problem durch eine Begrenzung der maximal möglichen Differenz von θ zwischen zwei Iterationsschritten.

Die Iterationsprozedur ist sehr ähnlich derjenigen, die bei der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten von einfachen Ionen angewandt wird. Der Algorithmus wurde deshalb in das entsprechende Unterprogramm von PHREEQE eingebaut (FALCK, 1989a,b).

BEISPIELE

Die Variablen in beiden Modellen sind: die Gesamt-Säurekapazität und die Säurekapazität der jeweiligen funktionellen Gruppen. Anpassungsparameter sind die jeweiligen Stabilitätskonstanten und, im Falle des sphärischen Modells, das durchschnittliche Molekulargewicht, das zusammen mit der spezifischen Säurekapazität zur Ermittlung der durchschnittlichen Ladung Z auf dem Makromolekül benötigt wird. Im Modell mit ebener Geometrie wird die spezifische Anzahl Bindungsplätze als Anpassungsparameter gebraucht.

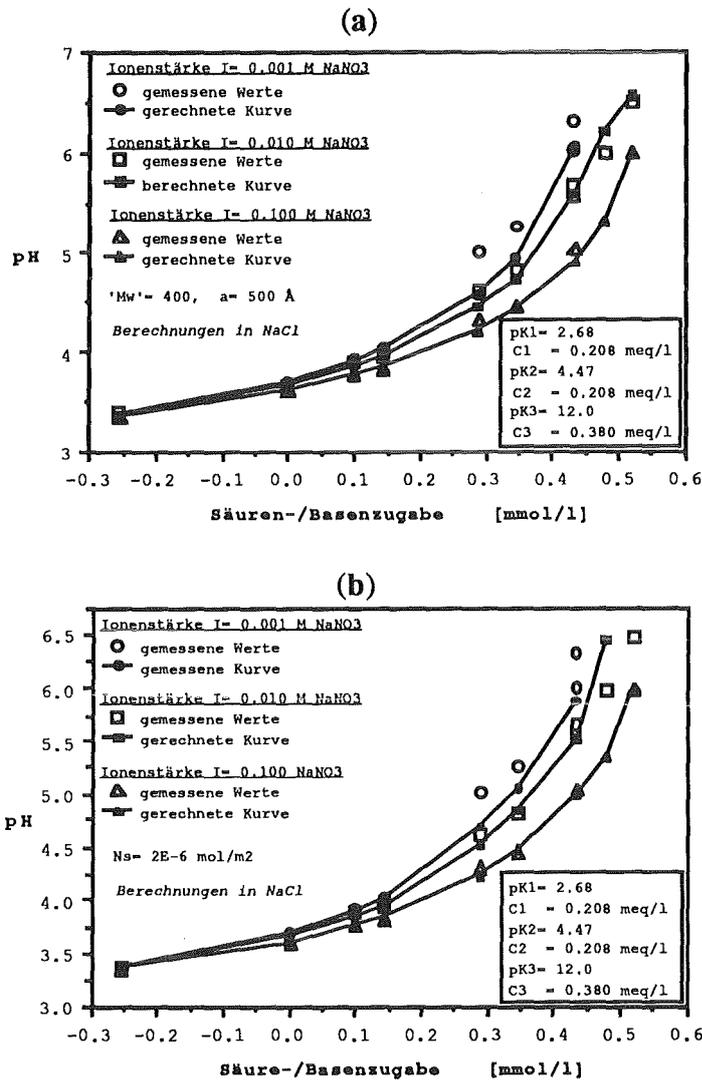


Abbildung 3: Titration von limnischer Sediment-Huminsäure (Probe MBHA aus Tipping et al., 1988). (a) Berechnung mit dem spärlichen Modell; (b) Berechnung mit dem planaren Modell.

Die Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der beiden Modelle, angewandt auf den gleichen Datensatz von TIPPING et al. (1988). Es wurden die von diesen Autoren ermittelten pK -Werte verwendet. pK -Werte von 2.5 und 4.5 bzw. 6.5 scheinen die Dissoziationsstufen von Carboxylgruppen in Analogie zu niedrigmolekularen Di-Carboxosäuren zu repräsentieren. Die Differenz zwischen der Säurekapazität der Carboxylgruppen und der Gesamt-Säurekapazität wird funktionellen Gruppen zugeschrieben, die (phenolische) OH-Gruppen mit pK -Werten oberhalb 10 aufweisen. Das Modell von TIPPING et al. (1988) mit drei Typen von funktionellen Gruppen wurde beibehalten. Es ist interessant, daß der K -Wert der OH-Gruppen mitunter während eines Simulationsganges um mehrere Größenordnungen, d.h. von 10^{-10} bis zu 10^{-12} , variiert werden kann, ohne daß dies das numerische Resultat merklich beeinflusst. Die Wahl eines Dreiligandenmodelles erwies sich in manchen Fällen notwendig, um Konvergenz sicherzustellen, obwohl der pK -Wert der OH-Gruppen weit oberhalb des Arbeitsbereiches der Titration liegt. DZOMBAK et al. (1986) haben gezeigt, daß zur

Wiedergabe von Titrationskurven eine Klasse von pK -Werten für zwei bis drei pH -Einheiten des Arbeitsbereiches ausreichen. Die Meßdaten in Abbildung 3 werden von beiden Modellen recht gut simuliert. Dies ist nicht überraschend angesichts des relativ großen Gyrationradius a , der zur Anpassung notwendig war. a wurde über alle Ionenstärken konstant gehalten.

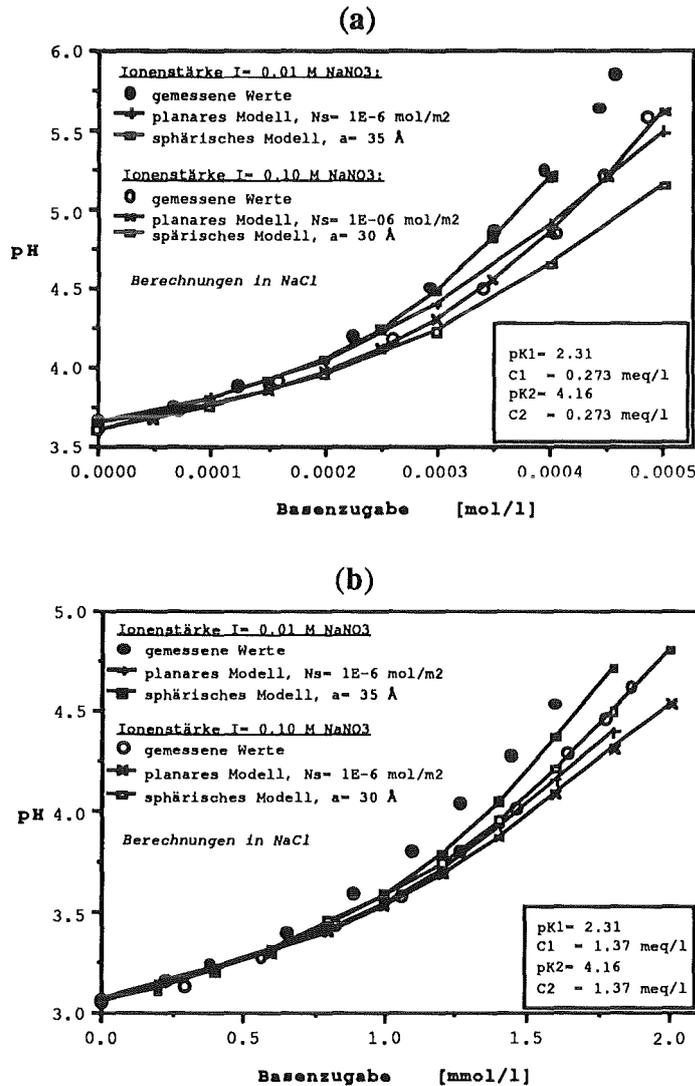


Abbildung 4: Titration von limnischer Sediment-Huminsäure (Probe LFHS aus Tipping et al., 1988). Simulationen mit dem sphärischen bzw. dem planaren Modell. (a) Huminsäurekonzentration 100 mg/l; (b) Huminsäurekonzentration 500 mg/l.

Die Abbildung 4 gibt ein anderes Beispiel aus TIPPING et al. (1988) wieder. Simulationsversuche wurden mit zwei verschiedenen Ionenstärken und zwei Konzentrationen von Huminsäuren unternommen. Bei niedrigen Ionenstärken Konzentrationen gibt das sphärische Modell die Meßwerte gut wieder. Bei höheren Ionenstärken ergibt das planare Modell eine bessere Anpassung (Abb. 4a). Bei höheren Konzentrationen an organischen Liganden repräsentiert aber im allgemeinen das sphärische Modell die Meßwerte besser. Das planare Mo-

dell zeigt die Tendenz, die Pufferung durch die Huminsäuren zu überschätzen. Während der Berechnungen wurde beobachtet, daß eine Verringerung des Gyrationradius a , d.h. eine Kontraktion des Moleküls mit zunehmender Ionenstärke, eine Verbesserung der Anpassung erbrachte. Leider konnte das Programm bei Werten von a unterhalb von 30 Å nicht zur Konvergenz gebracht werden. Die zu einer befriedigenden Anpassung notwendigen Werte von a lassen vermuten, daß die Huminsäuren in Probe LFHS aus kleineren Einheiten bestehen als diejenigen in Probe MBHA. Diese Vermutung wird aufgrund experimenteller Befunde auch von TIPPING et al. (1988) geäußert.

Abbildung 5 dient zur Illustration der Abhängigkeit des scheinbaren pK -Wertes von Ionenstärke und pH . Wie zu erwarten ist, liefert eine Extrapolation zu $I=0$ den wahren pK -Wert.

Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die hier vorgestellten Lösungen nicht notwendigerweise eindeutig sind. Verschiedene Variable haben gegensätzliche Wirkung auf die berechneten Titrationskurven, sodaß unterschiedliche Wertekombinationen zu nahezu identischen Endergebnissen führen können. Im sphärischen Modell mit drei Typen von funktionellen Gruppen stehen acht Variable zur Verfügung: der Gyrationradius, das durchschnittliche Molekulargewicht, drei Stabilitätskonstanten, sowie deren Säurekapazitäten. Das planare Modell weist nur sieben Variable auf: die Anzahl Bindungsplätze pro Flächeneinheit, drei Stabilitätskonstanten und wiederum deren Säurekapazitäten.

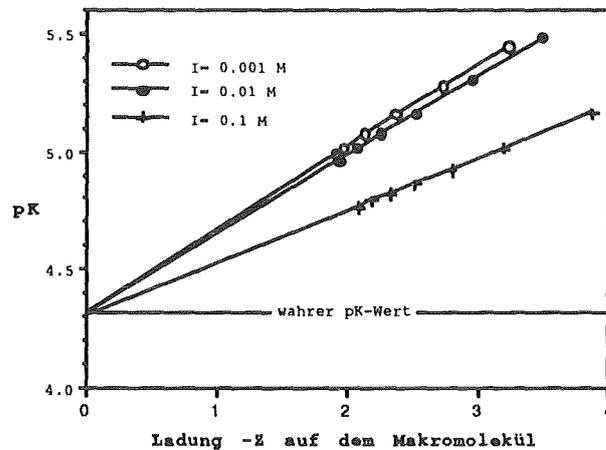


Abbildung 5: Scheinbare pK -Werte als Funktion von I und Z auf dem Makromolekül (Probe PRHS-A aus Tipping et al., 1988).

SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde ein Modell vorgestellt, das die Interaktion zwischen Protonen/Kationen und organischen Makromolekülen simuliert. Es trägt der Variation der Bindungseigenschaften infolge sich verändernder Randbedingungen mit physikalisch-chemisch sinnvollen Parametern Rechnung. Es wurde gezeigt, daß das Modell zufriedenstellend in der Lage ist, pH -Titrations von Makromolekülen bei unterschiedlicher Ionenstärke zu simulieren, die durch ein einfaches Modell mit diskreten Liganden nicht nachzuvollziehen sind. Bislang wurde das Modell nur an pH -Titrations erprobt, seine Fähigkeit komplexe Probleme mit mehreren Metallkationen zu lösen muß noch gezeigt werden.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde gemeinschaftlich durch das Natural Environment Research Council (NERC) und die Kommission der Europäischen Gemeinschaften gefördert. Der Autor dankt an dieser Stelle Dr. E. Tipping vom Institute of Freshwater Ecology, Windermere, und Drs. D. Noy, J. Higgo, und G. Williams, BGS, für hilfreiche Diskussionen und Kommentare. Dieser Beitrag wurde vom Direktor des British Geological Survey (NERC) zur Publikation freigegeben.

Schriftenverzeichnis

- ALTMANN, R.S., BUFFLE, J. (1988): The Use of Differential Equilibrium Functions for Interpretation of Metal Binding in Complex Ligand Systems: Its Relation to Site Occupation and Site Affinity Distribution.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**(6):1505-1519.
- BUFFLE, J. (1988): Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach.- 692 p., Chichester (Ellis Horwood Ltd.).
- DAVIS, J.A., JAMES, R.O., LECKIE, J.O. (1978): Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes.- *J. Coll. Interface Sci.*, **63**(3): 480-499.
- DZOMBAK, D.A., FISH, W., MOREL, F.M.M. (1986): Metal-Humate Interactions. 1. Discrete Ligand and Continuous Distribution Models.- *Environ. Sci. Technol.*, **20**(7): 669-675.
- FALCK, W.E (1988): A Review of Modelling the Interaction between Natural Organic Matter and Metal Cations.- *Rep. Fluid Processes Res. Group, Br. Geol. Surv.*, **WE/88/49** and **EUR 12531**, 77 S.
- FALCK, W.E. (1989a): The Incorporation of Natural Organic Matter-Cation Interaction into the Speciation Code PHREEQE.- in ALLARD, B., BOREN, H. [Eds.]: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment.- Lecture Notes in Earth Sciences*, **33**: 277-85.
- FALCK, W.E. (1989b): Two Modified Versions of the Speciation Code PHREEQE for Modelling Macromolecule-Proton/Cation Interaction.- *Rep. Fluid Processes Res. Group, Br. Geol. Surv.*, **WE/89/57** and **EUR 13202**.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C., PLUMMER, L.N. (1980): PHREEQE - A Computer Program for Geochemical Calculations.- *U.S. Geol. Surv., Water-Resources Investigations*, **80-96**: 210 S.
- PERDUE, E.M., LYTLE, C.R. (1983): Distribution Model for Binding Protons and Metal Ions by Humic Substances.- *Environ. Sci. Technol.*, **17**: 654-60.
- RHEA, J.R., YOUNG, T.C. (1987): Application of a Continuous Distribution Model for Proton Binding by Humic Acids Extracted from Acidic Lake Sediments.- *Environ. Geol. Water Sci.*, **10**(3): 169-173.
- SPOSITO, G., MATTIGOD, S.V. (1979): GEOCHEM: A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibria in Soil Solutions and Other Natural Water Systems.- 110 S., The Kearney Foundation of Soil Science, Univ. of California.
- STERN, O. (1924): Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht.- *Z. Elektrochem.*, **30**: 508-516.
- TANFORD, C. (1957a): Theory of Protein Titration Curves. II. Calculations for Simple Models at Low Ionic Strength.- *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**(20): 5340-5347.
- TANFORD, C. (1957b): The Location of Electrostatic Charges in Kirkwood's Model of Organic Ions.- *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**(20): 5348-5352.
- TANFORD, C. (1967) *Physical Chemistry of Macromolecules*.- 710 S., New York etc. (John Wiley).
- TIPPING, E., BACKES, C.A., HURLEY, M.A. (1988): The Complexation of Protons, Aluminium and Calcium by Aquatic Humic Substances: A Model Incorporating Binding-Site Heterogeneity and Macroionic Effects.- *Water Res.*, **22**(5): 597-611.
- WIT, J.C.M. de, RIEMSDIJK, W.H. van, KOOPAL, L.K. (1988) Proton and Metal Ion Binding on Homogeneous and Heterogeneous Colloids.- in: ASTRUC, M., J.N. LESTER [Eds.], *Heavy Metals in the Hydrological Cycle*, S. 369-376, London (Selters Ltd.).

Ein vektorrechnerorientiertes Verfahren
zur kombinierten Berechnung von
geochemischen Prozessen und Stofftransportvorgängen
im Grundwasserleiter

Matthias Vogt
Lahmeyer International GmbH, Lyoner Strasse 22,
6000 Frankfurt/Main 71, FRG

KURZFASSUNG

Es wird ein Mehrkomponenten Transport-Reaktionsmodell vorgestellt, das zum einen sehr flexibel gegenüber der Implementation von unterschiedlichsten chemischen Reaktionen ist und zum anderen, durch die Optimierung und Vektorisierung des Computer-Codes, selbst Simulationen von großräumigen realen Studien zuläßt. Um die Vorteile dieses Rechenmodells aufzuzeigen, wird ein Fallbeispiel vorgestellt: Eine zweidimensionale Ausbreitungsberechnung wird durchgeführt, wobei Wechselwirkungen zwischen dem Kationenaustausch von vier Kationen und dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht berücksichtigt werden.

ABSTRACT

This paper presents a vectorcomputer-orientated multicomponent transport-reaction model. The features of the model are as follows: due to the optimization and vectorization of the computer code the model can be used even for large-scale simulations of coupled chemical and transport processes within a reasonable CPU-time-scale. The model is very flexible in its ability to simulate any kind of chemical reaction. To demonstrate these features the model is applied to a case study of a two-dimensional transport process, combined with the interaction of cation exchange and calcite equilibrium mechanisms.

EINLEITUNG

Zur Berechnung von Stoffausbreitungsvorgängen, bei denen geochemische Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen, wurden seit einigen Jahren Simulationsmodelle entwickelt, die im wesentlichen auf der Kopplung von bestehenden Transportmodellen mit einem der bekannten geochemischen Gleichgewichtsmodelle, wie PHREEQE, WATEQ, GEOCHEM etc., basieren. Auf Grund der Größenordnung der zu simulierenden Ereignisse bezüglich der Anzahl von reagierenden Stoffen, der Größe der Untersuchungsgebiete - für eine konsistente und numerisch stabile Berechnung des Transportvorganges muß das Untersuchungsgebiet sehr fein diskretisiert werden - und Anzahl sowie Komplexität der zu berücksichtigenden homogenen und heterogenen Reaktionen handelt es sich hierbei in der Regel um sehr rechenzeitintensive Berechnungen. Selbst unter Berücksichtigung der Entwicklung von immer schnelleren Computern stoßen wir hier an Grenzen der Rechnerleistungsfähigkeit.

DAS MEHRKOMPONENTEN TRANSPORT-REAKTIONSMODELL

Es wird ein in den letzten Jahren vom Autor entwickeltes Mehrkomponenten Transport-Reaktionsmodell (VOGT (1990)) vorgestellt. Der Transportteil des Modells löst die instationäre Konvektions-Dispersions-Differentialgleichung. Die räumliche Integration erfolgt durch Anwendung des Finite-Elemente Verfahrens. Für die zeitliche Integration wird ein gewichtetes Differenzenverfahren verwendet, wobei die Wahl der Wichtungsfaktoren entsprechend dem Leismann-Schema (LEISMANN und FRIND (1989)) zu einer symmetrischen Koeffizientenmatrix führt.

Zur Berechnung verschiedenster chemischer Gleichgewichts- und kinetischer Reaktionen

- Ionenaustausch
- Ad-/Desorption
- Säure-Base Reakt.
- Lösung/Fällung
- Komplexbildung
- Redoxreaktionen

wurde im chemischen Teilmodell ein 'Offenes Chemisches System' entwickelt, in das die genannten Reaktionen entsprechend einfachen Richtlinien implementiert werden können.

Aus numerischer Sicht ist die Lösung von kinetischen Reaktionsgleichungen, es handelt sich um gewöhnliche Differentialgleichungen, recht einfach. Restriktionen bei der praktischen Anwendung dieser Art von Reaktionen im Modell werden jedoch durch die Geschwindigkeitskoeffizienten auferlegt, die sehr zeitaufwendig im Labor ermittelt werden müssen.

Zur Lösung von chemischen Gleichgewichtsreaktionen werden Bilanzgleichungen und thermodynamische Gesetze verwendet bzw. formuliert:

- Bilanzen von Massen, Ladungen und Elektronen
- Thermodynamisches Gleichgewicht (Massenwirkungsgesetz), die Gleichgewichtskoeffizienten werden einer Temperaturkorrektur nach der Van't Hoff Differentialgleichung unterzogen
- Mineralsättigung
- Ionenstärke
- Aktivitätskoeffizienten (Debye-Hückel, Güntelberg, Davies).

Eine mathematische Transformation dieser Gleichungen resultiert in ein hochgradig nichtlineares algebraisches Gleichungssystem, das in dem Rechenmodell mit Hilfe eines modifizierten Newton-Raphson Gleichungslösers gelöst wird. Auf Grund der Kopplung der Berechnung der Migrationsprozesse mit der des chemischen Gleichgewichtes, erhält man für den Newton Raphson Löser gut konditionierte Anfangsbedingungen. In aller Regel konvergiert die Lösung daher recht schnell.

Zur Kopplung des Transportteils des Rechenmodells (unter Einbeziehung kinetischer Reaktionsprozesse) mit dem gleichgewichtsschemischen Teilmodell wird mit Hilfe der sogenannten 'Zwei Schritt Methode' verwirklicht (Abb. 1).

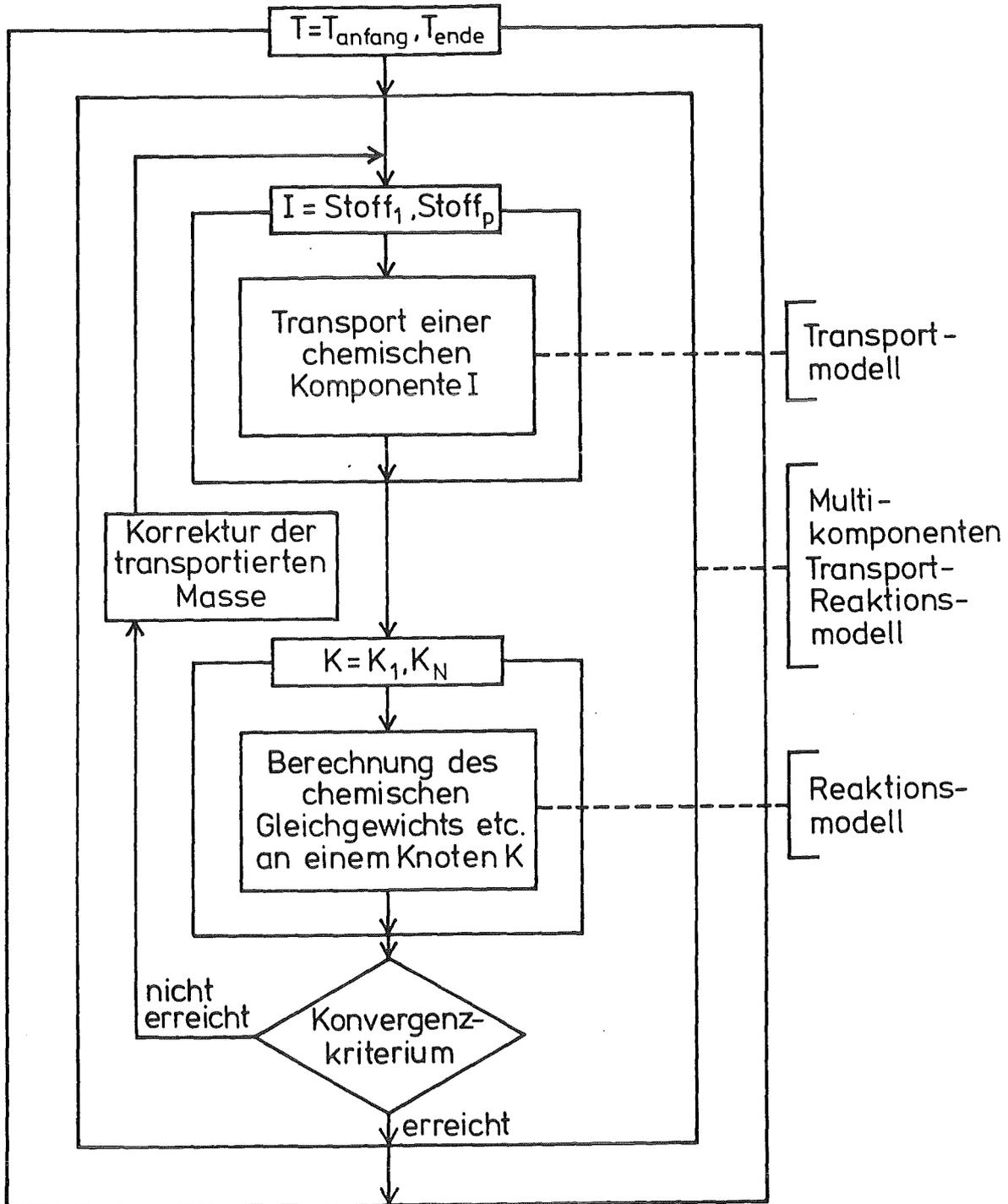


Abb. 1: Schema der Kopplung nach der 'Zwei Schritt Methode'

OPTIMIERUNG DES PROGRAMM-CODES

Um das Rechenmodell zur Berechnung praktischer Aufgabenstellungen - großräumige nicht-konservative Transportprozesse unter Einbeziehung vieler Stoffe und Reaktionsmechanismen - nutzbar zu machen, wurde es systematisch optimiert und für die effektive Nutzung auf modernen Supercomputern (z.B. CRAY 2) vektorisiert.

Unter bestimmten Annahmen, die im allgemeinen immer Gültigkeit besitzen, und unter Entwicklung eines bestimmten Schemas des Einbaus von DIRICHLET'schen Randbedingungen, wurde der Algorithmus der Transportberechnung soweit reduziert, daß im Endeffekt im Rahmen einer iterativen, instationären Berechnung nur noch Resubstitutionen eines Gleichungssystems vorgenommen werden müssen.

Um die Berechnung der chemischen Gleichgewichtsreaktionen zu optimieren, wurde das gesamte 'Offene Chemische System' vektorisierbar programmiert. Zum einen werden alle Berechnungen parallel an allen Knoten der Finite-Elemente Diskretisierung durchgeführt. Zum anderen wurde ein vektorisierbarer Newton-Raphson Gleichungslöser entwickelt, der entsprechend der gleichen Rechenorganisation aufgebaut ist.

Die Güte der Optimierung und Vektorisierung des Rechenmodells wurde mit Hilfe von Benchmark Tests unter Beweis gestellt. Für den Rechenzeitvergleich wurden Vergleichsrechnungen auf einem CRAY 2 Rechner, einem CYBER 205 Rechner und einem SIEMENS mainframe (kein Vektorrechner) durchgeführt (Abb. 2). Es wurde ein Beispiel mit 535 Knoten, 950 Elementen, 16 Gleichgewichtsgleichungen und 6 transportierten Stoffen verwendet, wobei die Berechnung über 625 Zeitschritte durchgeführt wurde. Für die Berechnungen verringerte sich die CPU-Rechenzeit auf dem CRAY 2 Rechner um den Faktor 27, auf dem CYBER 205 Rechner um den Faktor 43 und auf dem SIEMENS Rechner um den Faktor 4.

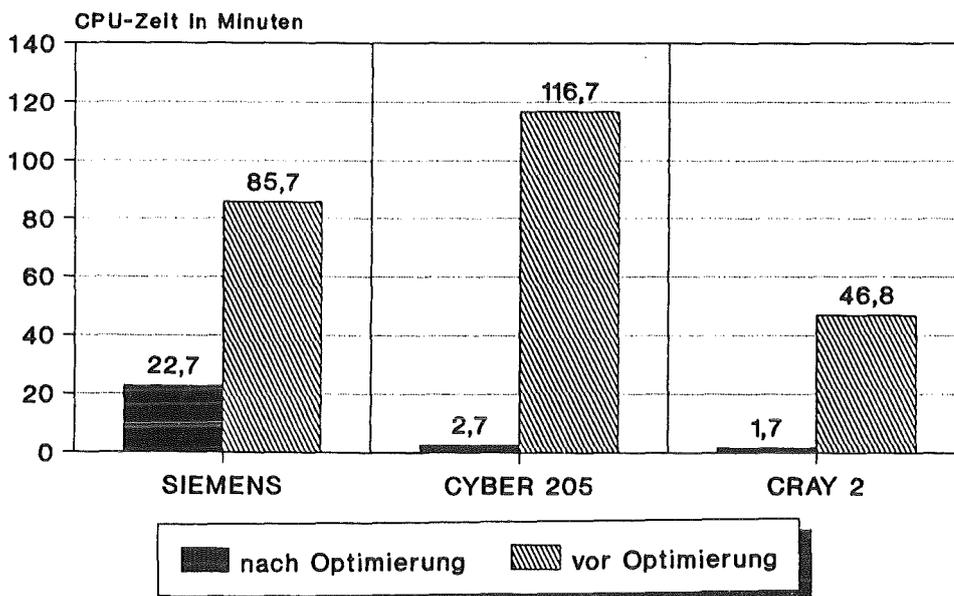


Abb. 2: Benchmark Test

FALLBEISPIEL

Um die Funktionsweise und die Vorteile des Rechenmodells vorzustellen, wird ein Fallbeispiel durchgeführt. Das numerische Fallbeispiel wurde von Schulz (SCHULZ und REARDON (1983)) entwickelt. Es lehnt sich an ein Feldexperiment an, das in Bordon, Ontario, durchgeführt wurde (SUDICKY et al. (1983); DANCE und REARDON (1983)). Herzer (HERZER und KINZELBACH (1989)) koppelte das chemische Modell von Schulz mit einem existierenden Finite-Differenzen Transportmodell, wobei er die Massenbilanz zu korrigieren hatte.

Es handelt sich um einen chemischen Mechanismus, der durch die Kopplung des Ionenaustauschs der vier Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ mit dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht bestimmt wird, wobei die Lösung bzw. Fällung des Kalks (CaCO_3) berücksichtigt werden muß. Es wird von einem geschlossenen System ausgegangen, so daß der Partialdruck des Kohlendioxids als konstant angenommen werden kann. Für den Kationenaustauschvorgang wird von der Modellvorstellung eines konstanten Potentials ausgegangen.

Um das chemische System in das kombinierte Transport-Reaktionsmodell einzubauen, müssen verschiedene Gleichungen formuliert werden. Um das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht berechnen zu können, muß das Massenwirkungsgesetz für:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]_n [\text{HCO}_3^-]_n}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_n}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+]_n [\text{CO}_3^{2-}]_n}{[\text{HCO}_3^-]_n},$$

das Dissoziationsgesetz des Wassers

$$K_w = [\text{H}^+]_n [\text{OH}^-]_n,$$

das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats

$$L_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]_n [\text{CO}_3^{2-}]_n,$$

die Massenbilanz des gelösten Kohlenstoffs

$$\{\text{H}_2\text{CO}_3\}_n - \{\text{H}_2\text{CO}_3\}_v + \{\text{HCO}_3^-\}_n - \{\text{HCO}_3^-\}_v + \{\text{CO}_3^{2-}\}_n - \{\text{CO}_3^{2-}\}_v = \{\text{Ca}^{2+}\}_n - \{\text{Ca}^{2+}\}_v$$

sowie die Ladungsbilanz, (Alkalinität)

$$2 \{\text{Ca}^{2+}\}_n - 2 \{\text{Ca}^{2+}\}_v + \{\text{H}^+\}_n - \{\text{H}^+\}_v = \{\text{HCO}_3^-\}_n - \{\text{HCO}_3^-\}_v + \{\text{OH}^-\}_n - \{\text{OH}^-\}_v + \{\text{CO}_3^{2-}\}_n - \{\text{CO}_3^{2-}\}_v,$$

aufgestellt werden, wobei die eckigen Klammern auf die Ionenaktivitäten und die geschweiften Klammern auf Konzentrationen verweisen. Die Indizes v und n weisen auf die Werte vor und nach Ein-

stellung des Gleichgewichtes, also die Lösung bzw. Fällung von Calciumcarbonat, hin.

Das zweite System von Gleichungen wird durch die Selektivitätsbeziehungen des Kationenaustauschs bestimmt:

$$K_{Ca/Mg} = \frac{X_{Ca^{2+}} [Mg^{2+}]_n}{X_{Mg^{2+}} [Ca^{2+}]_n}$$

$$K_{Ca/Na} = \frac{X_{Ca^{2+}} ([Na^+]_n)^2}{(X_{Na^+})^2 [Ca^{2+}]_n}$$

$$K_{Ca/K} = \frac{X_{Ca^{2+}} ([K^+]_n)^2}{(X_{K^+})^2 [Ca^{2+}]_n} ,$$

wobei X für die Äquivalentfraktionen der Ionen am Austauscher steht und K die Selektivitätskoeffizienten des Ionenaustauschs repräsentiert. Auf Grund der Annahme einer konstanten Austauscherbelegung, der sogenannten Kationenaustauschkapazität (KAK), muß die folgende Bilanz aufgestellt werden:

$$X_{Ca^{2+}} + X_{Mg^{2+}} + X_{Na^+} + X_{K^+} = 1.$$

Die Aktivitätskoeffizienten werden nach der Beziehung von Davies berechnet.

Für eine konsistente Berechnung der Stoffausbreitung muß nur die Ausbreitung der Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , der Ladungsbilanz (inclusive Na^+ , K^+ und Mg^{2+} -Ionen), Alk (Alkalinität), und des gesamten gelösten Kohlenstoffs, DIC, im Transportteil des Modells berücksichtigt werden.

Das hier berechnete Fallbeispiel beschreibt die Auswirkungen einer einmaligen, punktuellen Zugabe einer Lösung, die bis auf eine um den Faktor Tausend erhöhte Kaliumkonzentration die Zusammensetzung des Grundwasserhintergrundes aufweist. Die Konzentrationen des Grundwasserhintergrundes haben folgende Werte:

	Gelöst:	Angelagert:
Ca	1.015 mmol/l	12.20 mmol/l
Mg	0.086 mmol/l	0.69 mmol/l
Na	0.090 mmol/l	0.15 mmol/l
K	0.010 mmol/l	0.60 mmol/l
DIC	2.289 mmol/l	
Alk	2.392 mmol/l.	

Die Zugabelösung weist demnach eine Kaliumkonzentration von 10 mmol/l auf. Für die Berechnung wurde außerdem von folgenden chemischen Parametern ausgegangen:

KAK	0.57 meq/100g	ρ_{hd}	1760 kg/m ³
$K_{Ca/Mg}$	1.48	K_1	10 ^{-6.3}

$K_{Ca/Na}$	0.26	K_2	$10^{-10.3}$
$K_{Ca/K}$	0.0002	K_w	$10^{-14.0}$
		L_{sp}	$10^{-8.48}$

Der Stofftransport wird durch folgende Größen bestimmt:

v_x	12.48 m/a	n	0.38
a_1	0.15 m	a_t	0.03 m (Dispersion).

Das durch eine Parallelströmung längs durchflossene Untersuchungsgebiet, das durch 535 Knoten und 950 Elemente diskretisiert wird, ist in Abbildung 3 dargestellt. Die punktuelle Eingabe erfolgt bei den Koordinaten $x = 1.5$ m und $y = 1.35$ m.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Ergebnisse einer Simulation nach einer Berechnungszeit von 17,5 und 100 Tagen in Form von in das Lösungsgebiet eingetragenen Linien gleicher Konzentrationen. Es sind Graphen für Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Alk, DIC und den pH-Wert dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, wie die hohe K^+ -Zugabe eine Mobilisierung von Ca^{2+} , Mg^{2+} and Na^+ von den Austauscherplätzen verursacht. Durch diesen Prozeß werden Wolken mit erhöhter Konzentration der genannten Ionen freigesetzt. Überlagert verhalten sich diese Wolken neutral zu der ursprünglichen Austauscherbelegung, sie bewegen sich also unretardiert mit der mittleren Abstandsgeschwindigkeit des Wassers. Da zu Beginn die Zugabelösung im Gleichgewicht bezüglich des Calciumcarbonats war, verursacht eine Freisetzung von Ca^{2+} eine Übersättigung bezüglich des Calciumcarbonats. Dieses führt zu einer Ausfällung von Calciumcarbonat, einer Verringerung der Alkalinität und korrespondierend dazu ebenfalls zu einer Verringerung des pH-Wertes unter den Wert des Hintergrundes.

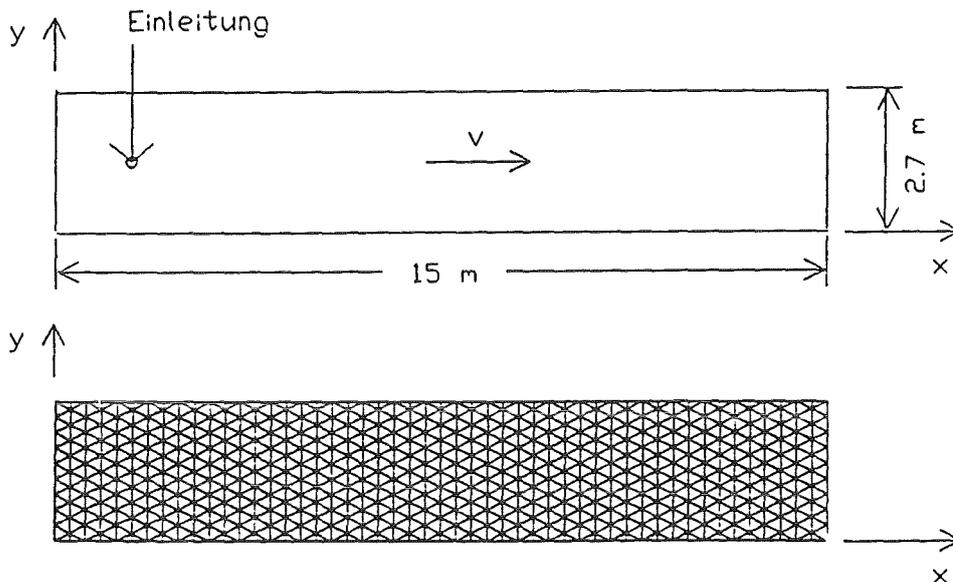


Abb. 3: Modellgebiet und Diskretisierung

Hinter diesen Wolken bewegen sich drei weitere Wolken erhöhter Kationenkonzentration mit unterschiedlicher Retardierung stromabwärts. Sie können durch den Prozess der Wiederbesetzung bzw. Neutralisierung an der Injektionsstelle erklärt werden. Demzufolge werden Wolken mit hoher K^+ und niedriger Ca^{2+} , Mg^{2+} und Na^+ -Konzentration gegenüber dem Hintergrund gebildet. Die Reduzierung von Ca^{2+} durch die Wiederbesetzung verursacht eine Untersättigung in der Wolke bezüglich des Calciumcarbonats. Dieser Vorgang führt zu einer Lösung von Calciumcarbonat im Bereich dieser Wolken (hohe Alkalinität und pH-Wert). Die unterschiedliche Retardierung der letztgenannten Wolken wird durch die unterschiedlichen Selektivitäten des Kationenaustauschs verursacht.

Diese Prozesse können am besten an Hand der Abbildungen 6 bis 9 verdeutlicht werden, die über 2000 Tage die zeitliche Veränderung der Austauscherbelegung eines Punktes 0.7 m und 1.5 m stromab des Eingabeortes belegen. Die vorauseilenden Wolken sind, da sie sich im Gleichgewicht zur ursprünglichen Austauscherbelegung befinden, nicht erkennbar. Im Bereich der darauffolgenden Wolke verringerter Na^+ -Konzentration findet ein Austauschprozeß statt, der in Abbildung 8 durch die starke Verminderung der Na^+ -Austauscherbelegung gekennzeichnet ist. Dieser Prozeß erhöht die Belegung der Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ Ionen, was auf Grund der geringen Na^+ -Konzentrationen nicht mehr erkennbar ist. Gleiches gilt für die nächste Wolke der verringerten Mg^{2+} -Konzentration, die ein Minimum am Austauscher 1,5 m stromab des Eingabeortes erst 110 Tage verzögert erzeugt. Die stärkste Wolke, die durch eine starke Erhöhung der K^+ -Konzentrationen am Austauscher und eine ebenso starke Verringerung der anderen Ionenkonzentrationen gekennzeichnet ist, ist dort erst nach 850 Tagen maximal registrierbar.

Die zuletzt beschriebene Simulation über einen Zeitraum von 2000 Tagen wurde mit dem optimierten und vektorisierten Rechenmodell auf einem CRAY 2 Rechner mit einem Zeitschritt von einem Tag durchgeführt. Die Rechenzeit für eine gesamte Simulationsrechnung betrug 6.1 CPU-Minuten. Eine Vergleichsrechnung auf einem CYBER 205 Rechner ergab 8.8 Minuten, auf einem SIEMENS 7881 Rechner (kein Vektorrechner) fast 2 Stunden. Unter Verwendung des nicht optimierten Modells benötigte eine einzige solche Simulation auf dem SIEMENS Rechner etwa 8 Stunden CPU-Zeit.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ein Mehrkomponenten-Transport-Reaktionsmodell wurde vorgestellt, das durch die Optimierung und Vektorisierung des Rechencodes selbst großräumige Simulationen in einer realistischen Rechenzeit zuläßt. Um die Vorteile dieses Rechenmodells aufzuzeigen, wurde ein Fallbeispiel vorgestellt, bei dem eine zweidimensionale Ausbreitungssimulation durchgeführt wurde, wobei Wechselwirkungen zwischen dem Kationenaustausch von vier Kationen und dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht berücksichtigt wurden.

Momentan wird das Rechenmodell in einem Forschungs-Schwerpunkt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), 'Schadstoffe im Grundwasser', verwendet (VOGT and HERRLING (1990)). Es wird für die Simulation von Felddaten eines Infiltrationsfeldes, 'Wassergewinnungsgebiet Hengsen', eines Trinkwassergewinnungsgebietes der Dortmunder Stadtwerke, angewendet. In diesem Forschungsprojekt wird mit Hilfe des Modells die Ausbreitung der Komponenten einer gesamten chemischen Wasseranalyse entlang einer Infiltrationspassage von ca. 200 m Länge ermittelt. Lösungs- bzw. Fällungsreaktionen von verschiedenen Karbonat-Mineralien und der Zufluß von Wässern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung werden in das Modell einbezogen, um die Qualitätsveränderungen des Infiltrationswassers entlang der Passage zu modellieren.

Außerdem wird das Modell in dem VW-Stiftungs-Schwerpunkt 'Fachübergreifende Gemeinschaftsprojekte in den Ingenieurwissenschaften' in dem Projekt: 'Quantitative Wechselwirkungen zwischen Metallen und Liganden zur detaillierten Beschreibung des Stofftransportes im Grundwasser' verwendet. Hier werden in Karlsruhe in einer interdisziplinären Forschergruppe des Engler-Bunte-Institutes für Wasserchemie, des Institutes für Petrographie und Geochemie sowie des Institutes für Hydromechanik Untersuchungen durchgeführt, die vom Labormaßstab bis hin zum Naturmaßstab reichen sollen.

DANKSAGUNG

Der Autor möchte dem Institut für Hydromechanik der Universität Karlsruhe danken, an dem die Arbeiten entstand.

LITERATURVERZEICHNIS

- Dance, J.T.; Reardon, E.J.: Migration of contaminants in groundwater at a landfill. 5. Cation Migration in the dispersion test. *J. Hydrol.*, 63, pp. 109-130, 1983.
- Herzer, J.; Kinzelbach, W.: Coupling of transport and chemical processes in numerical transport models. In: Impact de la physico-chimie sur l'étude in concéption et l'optimisation des procedés en milieu poreux naturel, Proceedings of an International Conference, Nancy, pp. 79-88, 1987.
- Leismann, H.M.; Frind, E.O.: A symmetric matrix time integration scheme for the efficient solution of advective-dispersion problems. *Water Res. Res.*, 25, 6, 1989.
- Schulz, H.D.; Reardon, E.J.: A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow, *Water Res. Res.*, 19, 2, pp. 493-502, 1983.
- Sudicky, E.A., Cherry, J.A.; Frind, E.O.: Migration of contaminants in groundwater at a landfill. 4. A natural dispersion test. *J. Hydrol.*, 63, pp. 81-109, 1983.
- Vogt, M.: Ein vektorrechnerorientiertes Verfahren zur Berechnung von großräumigen Multikomponenten-Transport-Reaktions Mechanismen im Grundwasserleiter. Düsseldorf, Fortschritt-Berichte VDI-Verlag, Reihe 15: Umwelttechnik, 165p, 1990.
- Vogt, M.; Herrling, B.: Simulation of coupled geochemical and transport processes of an infiltration passage introducing a vectorized multicomponent transport-reaction model. Proceedings of the VIII International Conference on Computational Methods in Water Resources, Venice, Italy, pp. 399-404, 1990

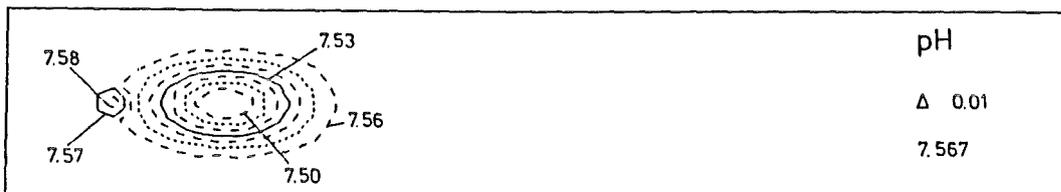
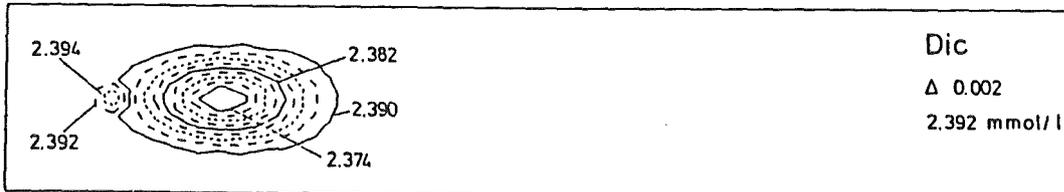
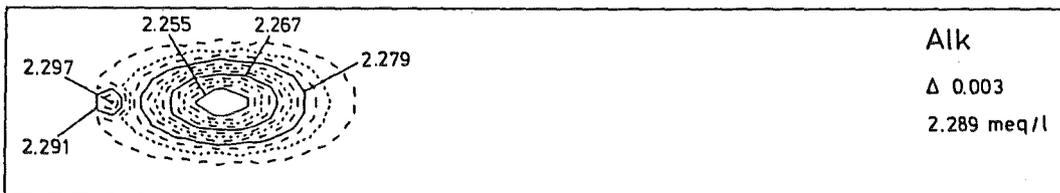
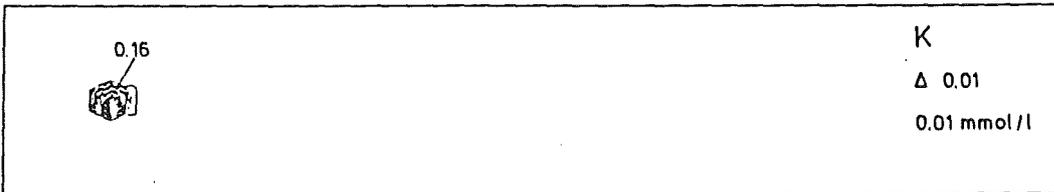
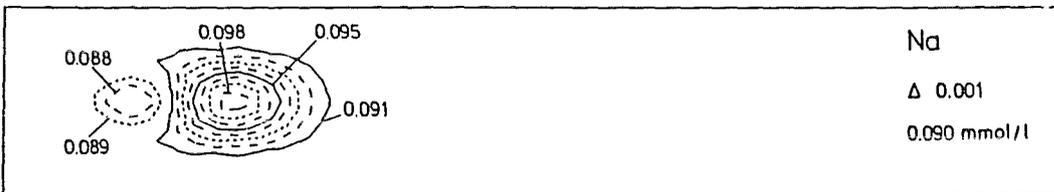
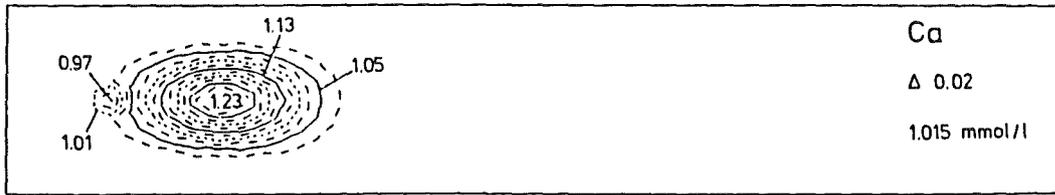


Abb. 4: Isolinien der Konzentrationen nach 17,5 Tagen

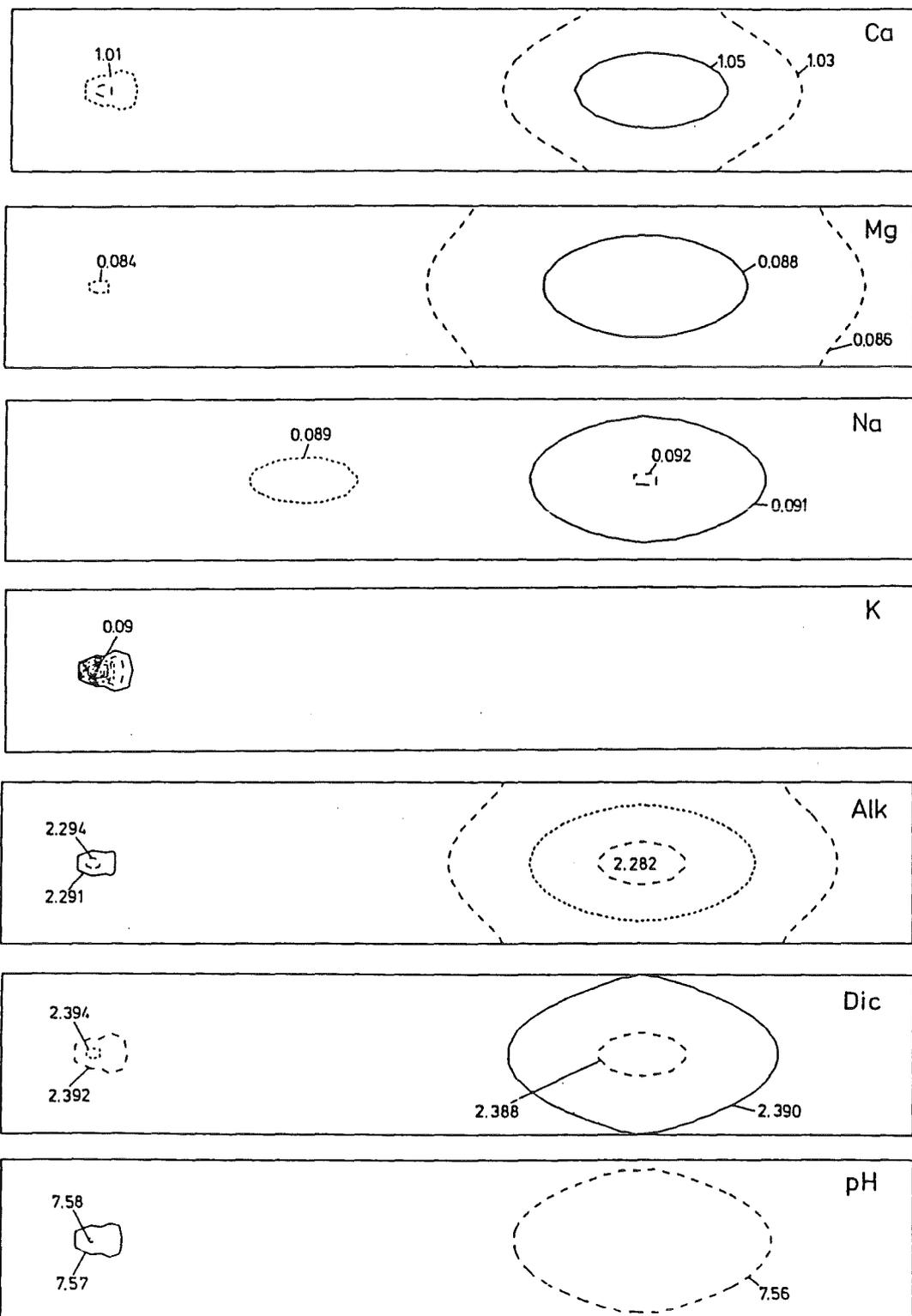


Abb. 5: Isolinen der Konzentrationen nach 100 Tagen

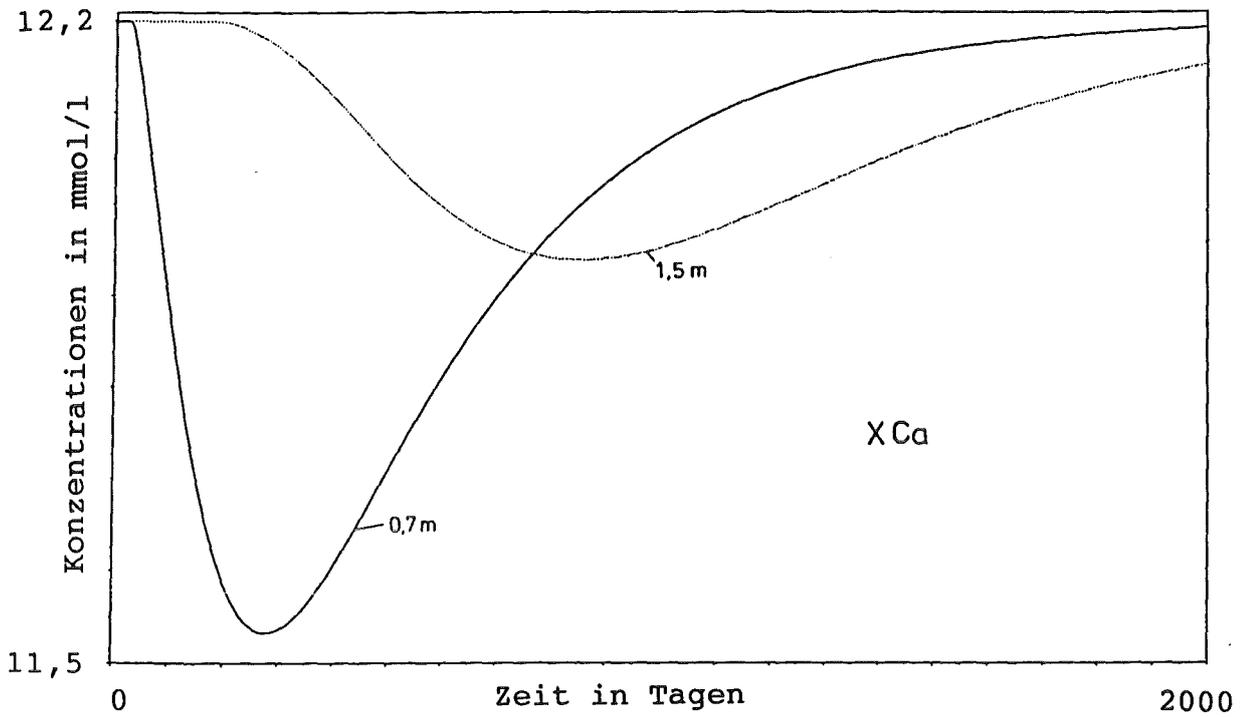


Abb. 6: Graphen der Austauscherbelegung für Ca^{2+}

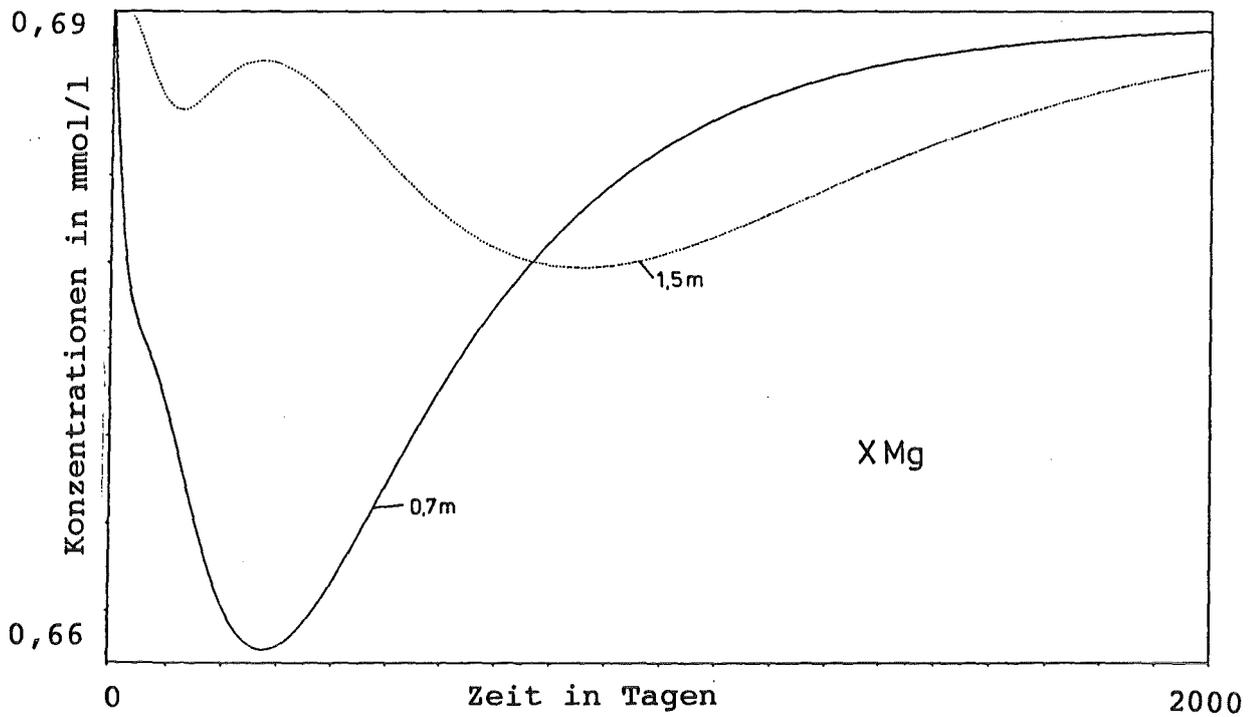


Abb. 7: Graphen der Austauscherbelegung für Mg^{2+}

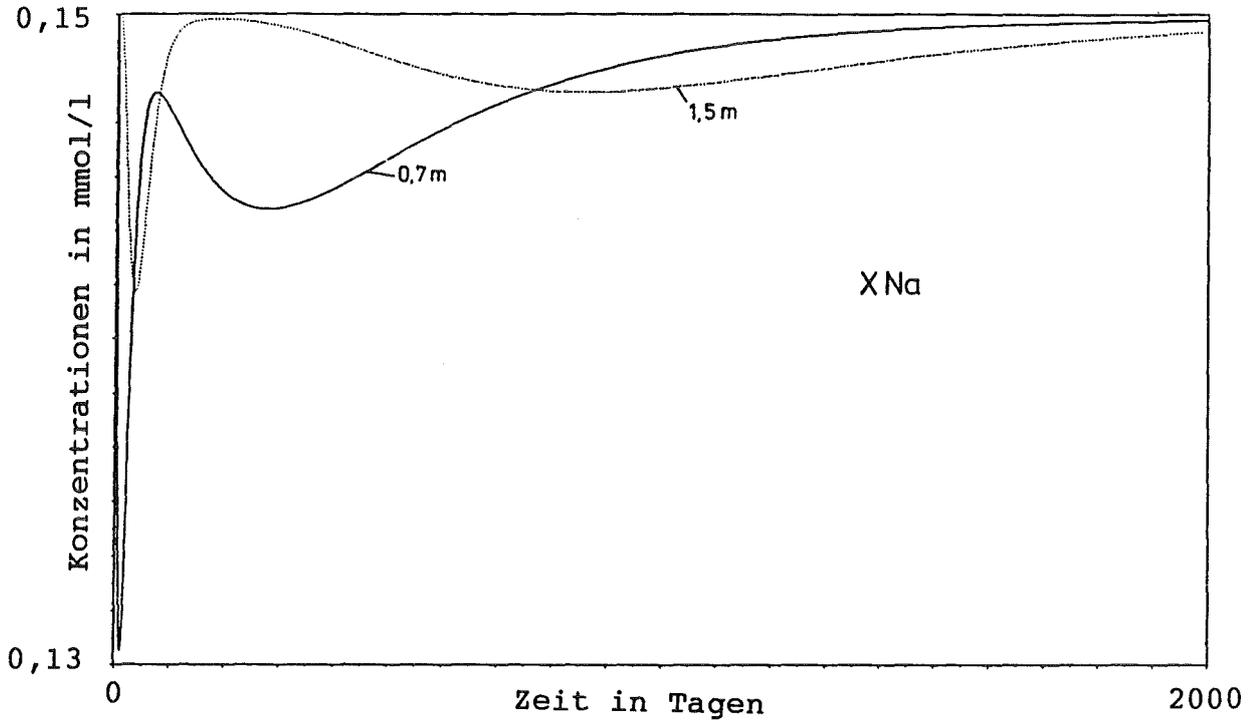


Abb. 8: Graphen der Austauscherbelegung für Na⁺

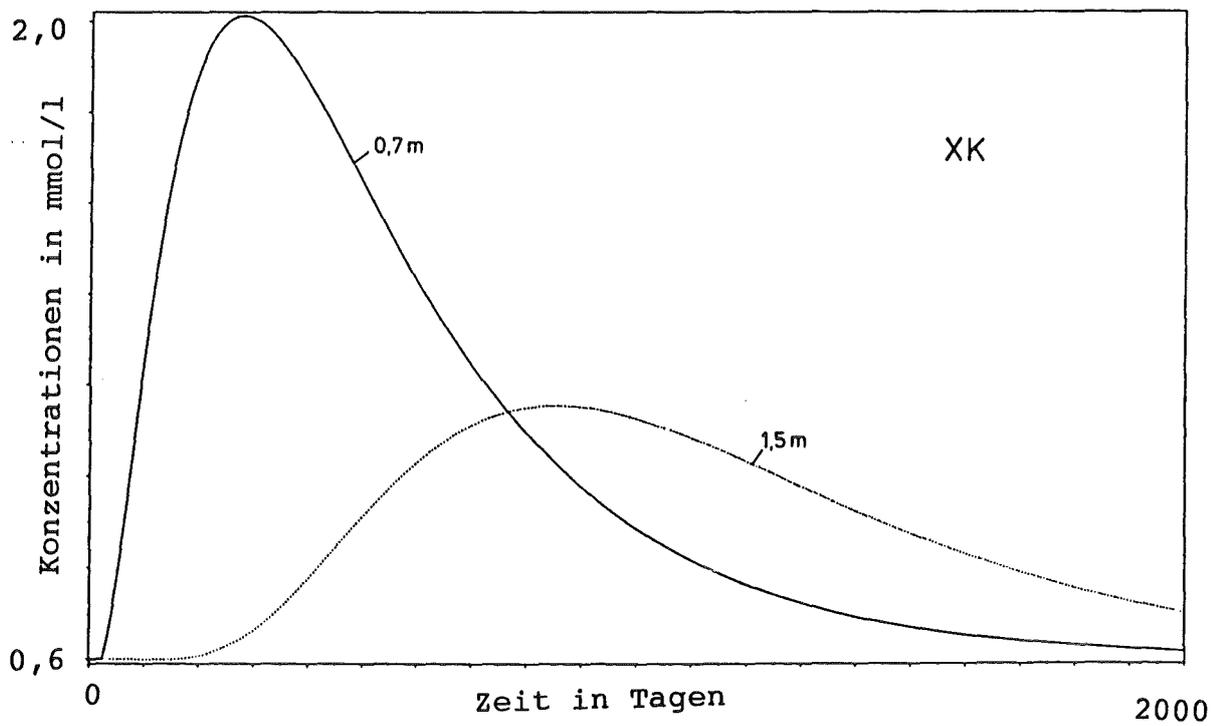


Abb. 9: Graphen der Austauscherbelegung für K⁺

Entwicklung eines Simulationsmodells zur Kopplung mikrobieller Umsetzungen und chemischer Gleichgewichtsreaktionen

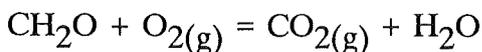
H.J. Lensing, B. Herrling
Institut für Hydromechanik, Universität Karlsruhe
Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe

Einleitung

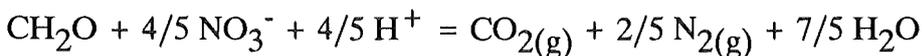
Das chemische Milieu des Grundwassers wird stark durch Oxidations- und Reduktionsprozesse geprägt. Darüber hinaus wird das Migrationsverhalten von anorganischen und organischen Schadstoffen, ihre Toxizität und z.T. auch ihr Abbauverhalten durch den Redoxzustand des aquatischen Systems bestimmt. Naphthalin wird nur unter aeroben Bedingungen, DDT sowie andere chlorierte Kohlenwasserstoffe werden nur unter anaeroben Bedingungen abgebaut (HUTCHINS et al. 1985, MACALADY et al. 1986). Die Giftigkeit einer Substanz kann signifikant mit ihrem Redoxzustand variieren. Arsenit (AsO_3^{2-}) ist z.B. sechzig mal toxischer für den Menschen als Arsenat (AsO_4^{2-}) (HOUNSLOW 1980). Diese wenigen Aspekte belegen, daß neben dem pH-Wert der Redoxzustand des aquatischen Systems als zweite Mastervariable bei der Entwicklung von Simulationsmodellen stets zu berücksichtigen ist.

In Uferfiltrationsbereichen aber auch anderen Aquiferbereichen spielen mikrobielle Respirationsprozesse eine bedeutende Rolle. Liegt ausreichend gelöster organischer Kohlenstoff im Grundwasser vor, so müßte sich geordnet nach den E^0 -Werten folgende Sequenz an Redoxreaktionen ausbilden (nach MATTHESS 1990):

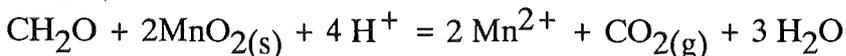
Aerobe Atmung:



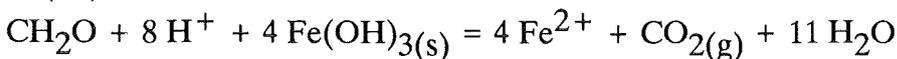
Denitrifikation:



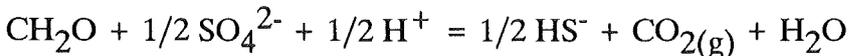
Mn(IV)-Reduktion:



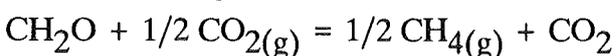
Fe(III)-Reduktion:



Sulfat-Reduktion:



Methan-Gärung:



Ein Beispiel für eine nahezu vollständige Redoxsequenz ist die Transsekte I auf der Insel Hengsen. Bei dieser Transsekte handelt es sich um eine, im Rahmen des DFG-Schwerpunktes "Schadstoffe im Grundwasser" intensiv untersuchte Infiltrationspassage. Nacheinander folgen Zonen der O_2 -Zehrung, der NO_3^- , Mn(IV), Fe(III) und SO_4^{2-} -Reduktion. Weitere Beobachtungen dieser Redoxsequenzen sind bei EDMUNDS et al. (1984), GOLWER et al. (1976) und LEUCHS (1988) beschrieben.

Eine der wesentlichen Arbeitsschwerpunkte der rezenten hydrochemischen Modellierung ist die Entwicklung von Multikomponenten Transport-Reaktions-Modellen. Dabei werden häufig bekannte thermodynamische Gleichgewichtsmodelle (GEOCHEM (SPOSITO & MATTIGOD 1980), PHREEQE (PARKHURST et al. 1980), WATEQ2 (BALL et al. 1980)) an bestehende Transportmodelle zur Berechnung konservativer Transportprozesse angebunden. Falls in geochemischen Gleichgewichtsmodellen der Redoxzustand des aquatischen Systems betrachtet wird, findet derzeit nahezu ausschließlich eine Realisierung über den Eh-Wert bzw. $p\epsilon$ statt. Die Konzentrationen der redoxsensitiven Stoffe werden dabei berechnet, indem entweder der gemessene Eh-Wert oder ein aus einem charakteristischem Redoxpaar programmintern berechneter $p\epsilon$ -Wert als Eingangsgröße herangezogen wird.

Die Messung des Eh-Wertes wird inzwischen als unzureichend abgelehnt, da viele relevante Redoxpartner wie z.B. O_2 , N_2 , NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 bezüglich einer Messung mit einer Pt- oder Au-Elektrode relativ inert sind (SIGG & STUMM 1989, MACALADY et al. 1989, SCOTT & MORGAN 1989). Daher gelingt es nicht, Redoxpotentiale aquatischer Systeme zu messen, bei denen diese Redoxpartner dominieren. Mit der Pt-Elektrode ermittelte Eh-Werte lassen sich nur wenigen reaktiven Redoxpaaren zuordnen (LANGMUIR 1971, BERNER 1963, MORRIS & STUMM 1967) und können nur zu einer qualitativen Beschreibung des chemischen Milieus herangezogen werden. Dies führte zu der Einsicht, daß die Messung gelöster Gase wie O_2 , H_2S , NH_4^+ , SO_4^{2-} , CH_4 und H_2 eine bessere Charakterisierung des Redoxzustandes natürlicher Gewässer erlaubt (BERNER 1981, STUMM 1984).

Ein weiteres Problem bei der Modellierung von Redoxprozessen ist die langsame Kinetik der Elektronentransferprozesse. Berechnet man auf der Basis von im Grundwasser gemessenen Stoffkonzentrationen die $p\epsilon$ -Werte einzelner Redoxpaare, so differieren diese oft erheblich (LINDBERG & RUNNELLS 1984). D.h. das chemische Milieu dieser Grundwässer wird häufig durch zumindest metastabile Ungleichgewichte charakterisiert. Die aufgeführten Einschränkungen bei der Verwendung von gemessenen Eh-Werten bei der Modellierung stehen in keinem Widerspruch zum konzeptionellen Wert des $p\epsilon$ als Mastervariable in Gleichgewichtsmodellen. Mit diesem Ansatz kann man unter gewissen Einschränkungen arbeiten und z.B. die ionare Zusammensetzung von Grundwässern für unterschiedliche Gleichgewichtszustände entwickeln.

Wird nun jedoch ein geochemisches Gleichgewichtsmodell an ein Transportmodell angebunden, so entfallen diese Möglichkeiten. Im Gegensatz zu Säure/Base-Reaktionen ist verglichen mit der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers die Annahme einer Gleichgewichtseinstellung bei den hydrochemisch relevanten Redoxreaktionen nicht zulässig. Mit den derzeit verwendeten Simulationsmodellen ist nur die Mastervariabe pH bei den Berechnungen ausreichend zu berücksichtigen.

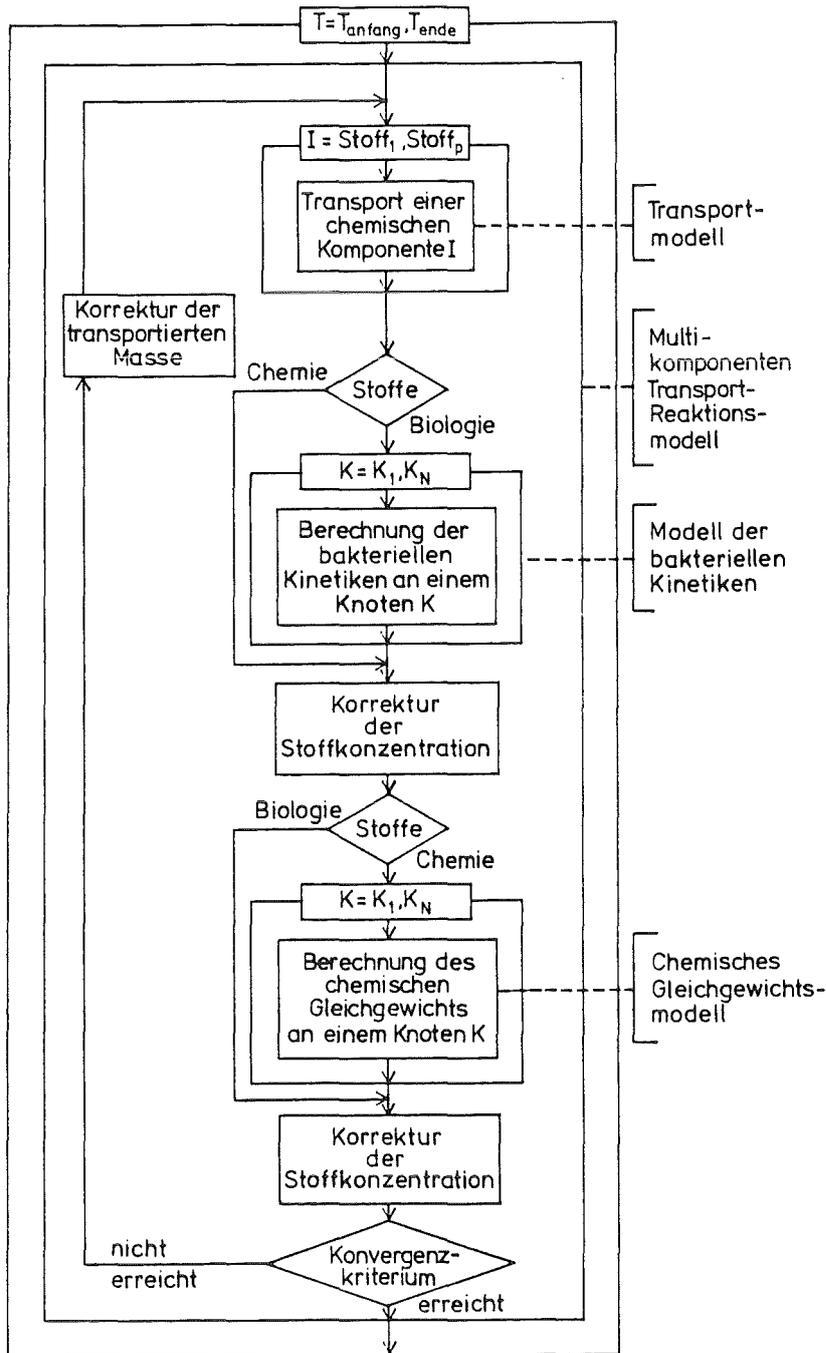


Abb. 1: Flußdiagramm des numerischen Simulationsmodells

Das numerische Simulationsmodell

Um die oben aufgeführten, mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen modellieren zu können wurde das von VOGT (1990) entwickelte Multikomponenten-Transport-Reaktions-Modell um ein Teilmodell erweitert. Die Struktur dieses Simulationsmodells ist aus dem Flußdiagramm (Abb. 1) ersichtlich. Der Aufbau des Transportmodells und des verwendeten Gleichgewichtsschemischen Teilmodells ist ausführlich in den Arbeiten von VOGT (1990), VOGT & HERRLING (1990) erläutert.

Das kinetische Teilmodell

Die Relevanz mikrobieller Respirationprozesse für das Verhalten von Schadstoffen im Grundwasser, zeigt sich an der neueren Entwicklung von Biofilmmodellen. WIDDOWSON et al. (1988) präsentierte ein numerisches Modell zum Abbau von organischem Kohlenstoff unter Verwendung von Sauerstoff und Nitrat als Elektronenakzeptoren. SCHÄFER & KINZELBACH (1990) konnten mit ihrem Simulationsmodell die biologische in-situ Sanierung eines Schadensfalles von stark adsorbierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (BATTERMANN & WERNER 1984) mittels Nitratzugabe nachvollziehen.

In dem Modell wird das Wachstum der einzelnen funktionellen Bakteriengruppen durch Monod-Terme dargestellt (s. Tab. 1). Die Bakteriengruppen wachsen in einem als konstant angenommenen Biofilm, in dem als alleiniges Substrat gelöster organischer Kohlenstoff und die Elektronenakzeptoren verbraucht werden. Die immobile Wasserphase ist nicht geometrisch bedingt, sondern direkt mit der Präsenz der Mikroorganismen verbunden. Die Substratzufuhr der Mikroorganismen erfolgt nur über die immobile Phase. Der Austausch der einzelnen Stoffe zwischen dem Porenwasser und der stagnanten Biophase erfolgt durch diffusiven Transport (s. Tab. 1). Liegt kein Sauerstoff mehr in der immobilen Biophase vor, so wechselt die Bakteriengruppe I über auf Nitrat als Elektronenakzeptor. Alle bisher bekannten heterotrophen Denitrifikanten sind fakultativ anaerob (DVWK 1988). Der Wechsel zwischen aeroben und anaeroben Wachstum der Bakteriengruppe I wird durch eine von KINZELBACH & SCHÄFER (1989) entwickelte, O₂-konzentrationsabhängige Funktion dargestellt. Die Schwellenwertkonzentration wurde mit 0,2 mg/l angenommen. Weitere funktionelle Bakteriengruppen (z.B. Desulfurikanten, Mn(IV)- und Fe(III)-Reduzenten nutzen ebenfalls den gelösten organischen Kohlenstoff als alleiniges Substrat und oxidieren diesen bei Unterschreitung der Schwellenwertkonzentrationen höherwertiger Elektronenakzeptoren in der immobilen Biophase, d.h. sie werden nicht kompetitiv gehemmt. Die Realisierung erfolgt durch von KINRED & CELIA (1989) entwickelte Inhibitorenterme.

$$\frac{\partial}{(\partial t)} (\theta c_{mob}) = \frac{\partial}{(\partial x_i)} (\theta D_{ij} \frac{\partial c_{mob}}{(\partial x_j)} - v_i c_{mob}) + S_{c_{mob}}$$

$$\frac{\partial c_{im}}{\partial t} = S_{c_{im}}$$

$$S_{c_{mob}} = -\alpha (c_{mob} - c_{im})$$

$$\frac{\partial c_{im}}{\partial t} = -\frac{1}{Y_c} v_{max} \frac{c_{im}}{K_{c_{im}} + c_{im}} B - S_{im}$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = v_{max} \frac{c_{im}}{K_{c_{im}} + c_{im}} B - v_{dec} B$$

c	:=	Konzentration [M/L ³]
θ	:=	effektive Porosität [-]
D_{ij}	:=	Tensor der hydrodynamischen Dispersion [L ² /T]
x_i	:=	Kartesische Koordinaten [L]
S	:=	Quell-/ Senkenterm infolge Reaktion [M/L ³ T]
α	:=	Austauschkoeffizient [1/T]
K_c	:=	Halbwachstumskonstante [M/L ³]
v_{max}	:=	maximale Wachstumsgeschwindigkeit [1/T]
B	:=	Bakterienmasse [M]
c_{dec}	:=	Sterberate [1/T]

Tab. 1: Grundlegende Gleichungen des numerischen Simulationsprogrammes

Das aus der numerischen Darstellung der oben genannten Funktionen resultierende System von Differentialgleichungen wird mit einem Newton Raphson Gleichungslöser entwickelt. Im Falle kinetischer Reaktionen sind die Quell-Senken-Terme der instationären Konvektions-Dispersions-Differentialgleichung (s. Tab. 1) explicit vorgegeben. Im Falle der chemischen Gleichgewichtsreaktionen errechnen sie sich aus einem System algebraischer Gleichungen. Die Kopplung der Teilgleichungssysteme erfolgt über die eingangs vorgestellten Redoxreaktionen. Beide Gleichungssysteme werden über ein iteratives Zwei-Schritt-Verfahren an das Transportmodell angebunden.

Somit resultiert ein Simulationsmodell, das folgende physikalisch-chemischen und biologischen Prozesse berücksichtigt:

- konvektiv disperser Transport von gelösten Wasserinhaltsstoffen im gesättigten

Untergrund in ein bzw. zwei räumlichen Dimensionen.

- heterotrophe mikrobielle Aktivität unter aeroben, denitrifizierenden, Mn(IV)-, Fe(III)-reduzierenden und desulfurizierenden Bedingungen.
- Rückwirkungen der mikrobiellen Respirationsprozesse auf den Chemismus des Aquifers
- Wechselwirkung zwischen gelöstem organischem Kohlenstoff und adsorbierter organischer Substanz.

Rechenbeispiel

Zur Verdeutlichung der Funktionsweise des vorgestellten Simulationsmodells wurde auf der Datenbasis eines realen, in Borden Ontario durchgeführten Feldversuches (MACFARLANE et al. 1983, SUDICKY et al. 1983) eine einfache eindimensionale Berechnung durchgeführt. Die notwendigen Algorithmen zur Berechnung dieses chemischen Gleichgewichtsproblems können den Arbeiten von HERZER & KINZELBACH (1987) und VOGT (1990) entnommen werden. Bei den Berechnungen wird der Ionenaustausch von Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ in Verbindung mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht berücksichtigt. Das System wird geschlossen betrachtet und die Beladung des Austauschers wird als konstant angenommen. Des weiteren wurde die Ionenstärke berücksichtigt und die Aktivitätskoeffizienten wurden nach Davies ermittelt. Das System befindet sich hinsichtlich der aufgeführten Parameter im thermodynamischen Gleichgewicht.

	gelöst	angelagert
Ca^{2+}	1.015 [mmol/l]	12.20 [mmol/l]
Mg^{2+}	0.086 [mmol/l]	0.69 [mmol/l]
Na^+	0.090 [mmol/l]	0.15 [mmol/l]
K^+	0.010 [mmol/l]	0.60 [mmol/l]
DIC	2.289 [mmol/l]	

Tab. 2: Konzentrationen der einzelnen Ionen in den Rechenläufen

Diesem chemischen Hintergrund wurde für die Simulation in einem Bereich des Aquifers eine Verschmutzung (die Konzentration der adsorbierten organischen Substanz ist um den Faktor 10 erhöht) überlagert (s. MC_{org} Abb. 2 und 3). Zu Simulationbeginn wird eine gleichmäßige Bakteriendichte vorgegeben. Das den betrachteten Ausschnitt von links nach rechts mit einer Darcy-Geschwindigkeit von 0.09 m/d durchfließende Wasser weist am linken Rand eine Sauerstoffkonzentration von 5 mg/l und eine Nitratkonzentration von 50 mg/l auf. In den folgenden Simulationsläufen wurde untersucht wie sich das chemische

Milieu des Aquifers unter aeroben und denitrifizierenden Bedingungen durch die mikrobielle Aktivität verändert.

Ergebnisse

Die Bakterien wachsen im Bereich der Verschmutzung innerhalb der ersten 70 Tage auf Werte zwischen 10 und 15 mg C/l Biofilm an (s. X1 Abb. 2 u. 3). Mit zunehmender Simulationsdauer verschiebt sich das Maximum der Bakteriendichte und damit auch der mikrobiellen Aktivität in den hinteren Bereich der Verschmutzung. Die Bakterien oxidieren den organischen Kohlenstoff entlang der Fließstrecke. Ein Vergleich der O_2 , NO_3 und DOC-Konzentrationen im mobilen Porenwasser und in der immobilen Biophase (s. O_2 , NO_3 , C_{org} bzw. XO_2 , XNO_3 , XC_{org} in Abb. 2 u. 3) zeigen, dass insbesondere die Verfügbarkeit an gelösten organischen Kohlenstoff die bakterielle Aktivität begrenzen.

In der Abbildung 4 sind die Auswirkungen der Respirationsprozesse auf das chemische Milieu des Aquifers dargestellt. Dabei wurden zwei Varianten gerechnet. In der Variante 1 wurde ein Calcit-Bodenkörper zur Nachlösung angenommen, in der Variante 2 wurde die Calcitlösung unterbunden. Mit Zunahme der mikrobiellen Aktivität erhöht sich durch die resultierende CO_2 -Produktion der DIC-Gehalt im Porenwasser deutlich. Der Unterschied zwischen den beiden Varianten ist am deutlichsten am pH-Wert erkennbar. Während in der gepufferten Variante 1 der pH im Porenwasser nur auf pH 7.1 abfällt, ist in der ungepufferten Variante 2 eine deutliche Abnahme des pH auf 6.5 festzustellen.

Zusammenfassung

Unter gewissen Umständen beeinflussen die Umsetzungen der einzelnen Bakteriengruppen das chemische Milieu im Aquifer erheblich. Zur Simulation dieser Veränderungen ist neben der Enzymkinetik der Bakterien, die näherungsweise mit Monod-Kinetiken erfaßt werden, die Kinetik des diffusiven Austausches zwischen mobilem Porenwasser und immobilierter Biophase entscheidend. Mit dem Zwei-Regionen-Ansatz läßt sich die teilweise parallel ablaufende Reduktion der einzelnen Elektronenakzeptoren darstellen. Dabei verzichtet das Modell auf nicht belegbare Annahmen zur Verteilung der Biomasse im mikroskopischen Maßstab. Die makroskopische Variable der Bakterienkonzentration im Biofilm beinhaltet alle Informationen zur Verteilung der Biomasse im System und läßt sich unter Umständen in der Praxis messen. Die Kinetik des diffusiven Austausches zwischen den Phasen im System läßt sich nicht direkt messen, diese Problematik weisen jedoch alle mit Kinetiken arbeitenden Modelle auf.

Das hier vorgestellte Simulationsmodell kann bisher nur einige Redoxreaktionen berücksichtigen. Dem gegenüber ist jedoch mit dem üblichen gleichgewichtsschemischen Arbeitsansatz mittels p_e die Berechnung der Konzentrationsveränderungen wesentlicher redoxaktiver Stoffe des Aquifers nicht möglich. Ein deterministischer Modellansatz kann

nur aus der direkten Darstellung der Vorgänge resultieren. Im Falle organisch belasteter Systeme halte ich die wenn auch vereinfachte Modellierung der Umsetzungen der einzelnen funktionellen Bakteriengruppen für die wesentliche Voraussetzung eines ausbaubaren Arbeitsansatzes.

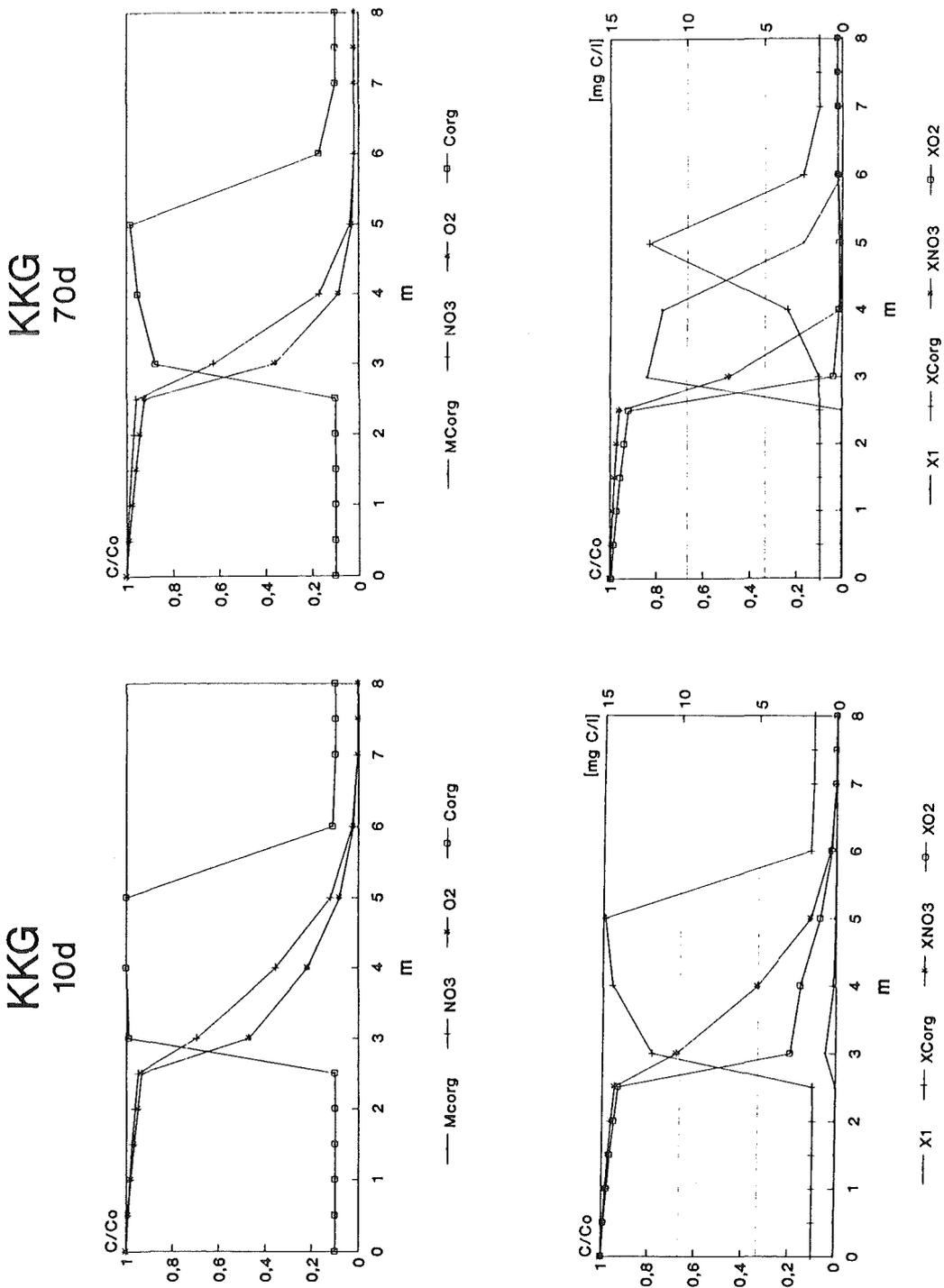
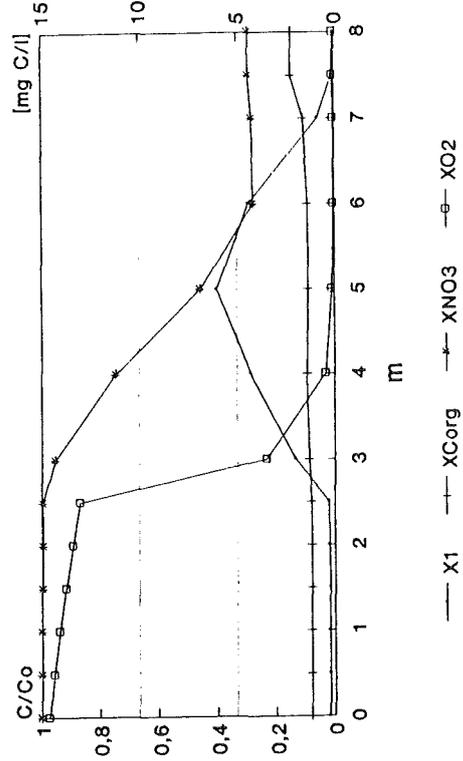
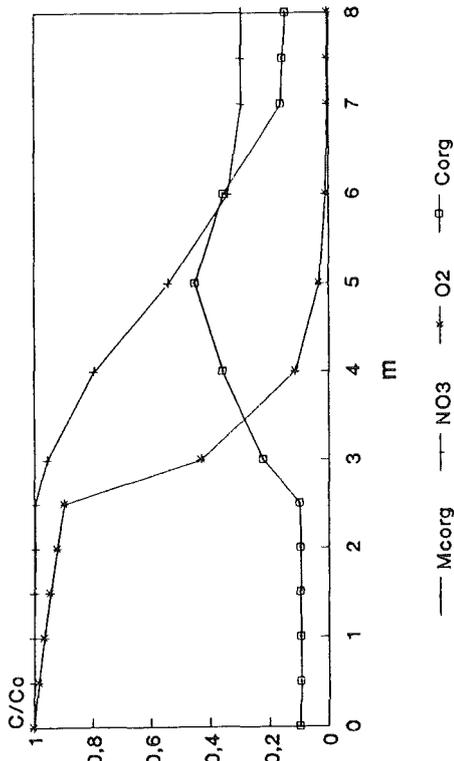


Abb. 2: Entwicklung der Sauerstoff-, Nitrat- und DOC- Konzentrationen im mobilem Porenwasser und in der immobilen Biophase, sowie der Bakterienmasse und der adsorbierten organischen Substanz nach 10 und 70 Tagen

KKG
1000d



KKG
300d

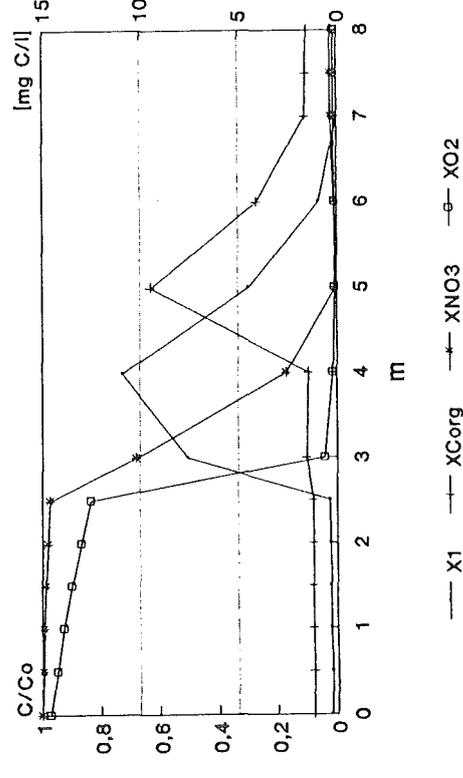
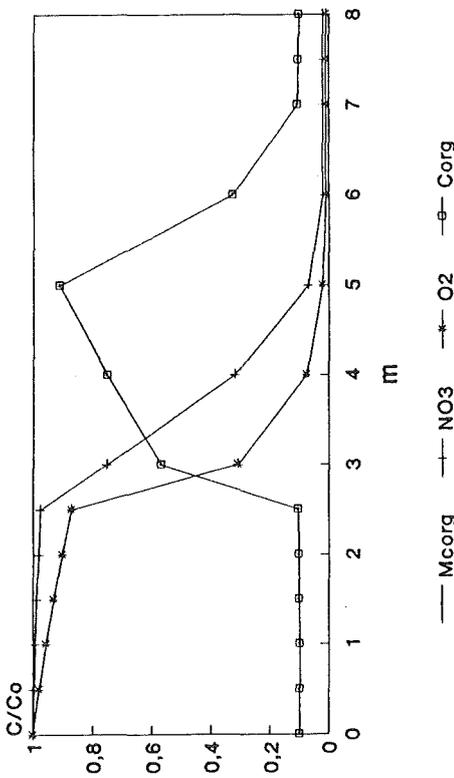
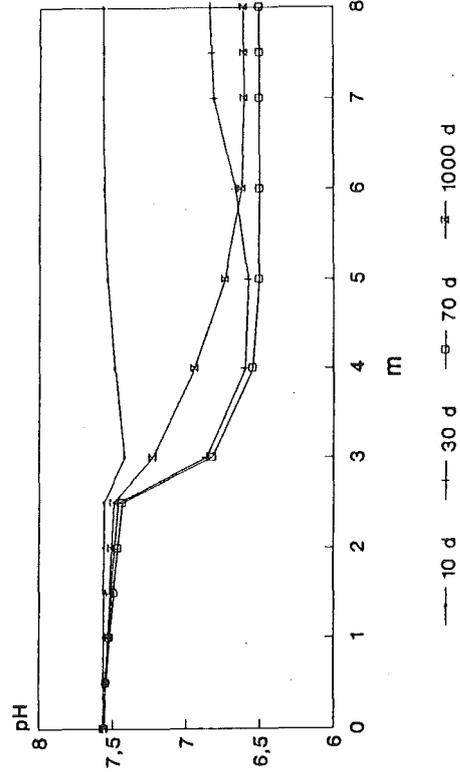
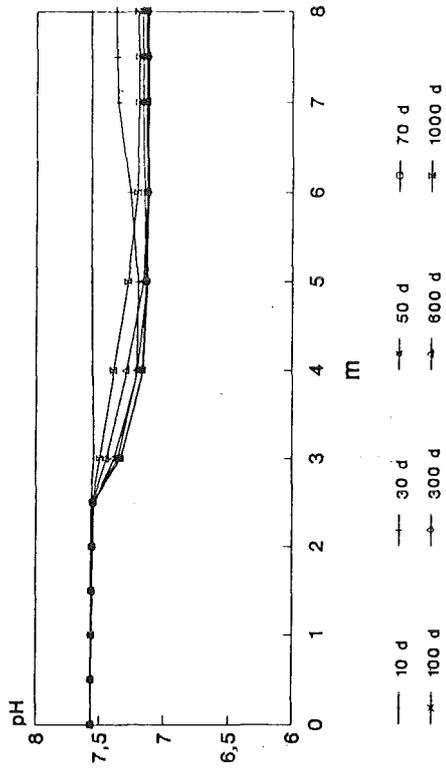


Abb. 3: Entwicklung der Sauerstoff-, Nitrat- und DOC- Konzentrationen im mobilem Porenwasser und in der immobilen Biophase, sowie der Bakterienmasse und der adsorbierten organischen Substanz nach 300 und 1000 Tagen.

KKG pH-Wert



KKG DIC

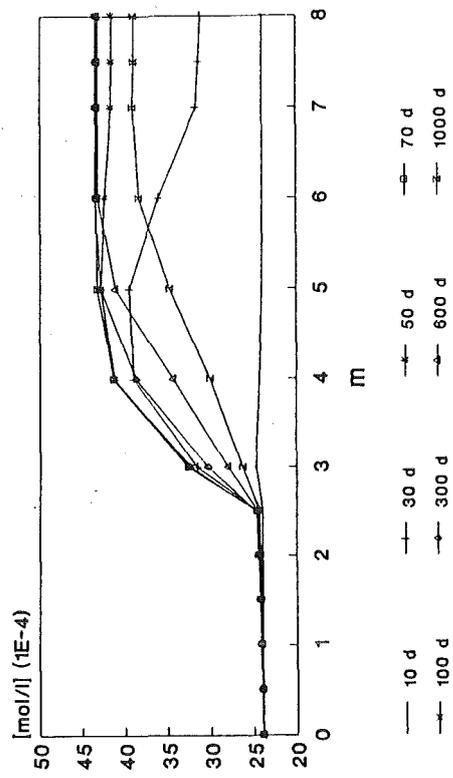
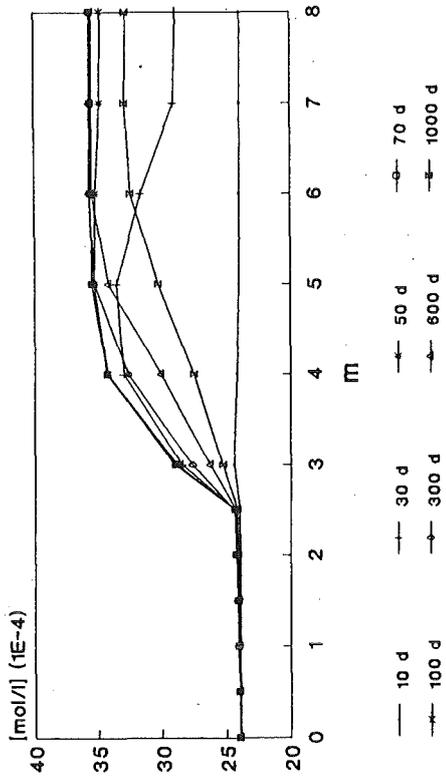


Abb. 4: Entwicklung der DIC-Konzentrationen und des pH-Wert in den simulierten Varianten.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Schwerpunktes "Schadstoffe im Grundwasser" (Projekt: Th 159/15-5). Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Herrn M. Vogt für die Einarbeitung in das von ihm entwickelte Simulationsmodell, sowie Herrn W. Schäfer für die Einführung in die Funktionsweise ihres kinetischen Modells und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Literatur:

- BALL J.W. NORDSTROM D.K. & JENNE E.A. (1980): Additional and revised thermodynamical data and computer code for WATEQ2 - a computerized chemical model for trace and major element specification and mineral equilibria of natural waters. U.S. Geol. Surv. Water Res. Inv. 78, 109p., Washington, D.C.
- BATTERMANN G. & WERNER P. (1984): Beseitigung einer Untergrundkontamination mit Kohlenwasserstoffen durch mikrobiellen Abbau. Gwf Wasser/Abwasser 125(8), 366-373
- BERNER R.A. (1963): Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 563-575
- BERNER R.A. (1981): Jour. Sed. Petrol., 51, 359-365
- DVWK (1988): Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Heft 80, Hamburg, Berlin
- EDMUNDS W.M., MILES D.L. & COOK J.M. (1984): A comparative study of sequential redox processes in three British aquifers. Int. Assoc. Sci. Hydrol. Publ. 150, 55-70
- GOLWER A., KNOLL K.H., MATTHESS G., SCHNEIDER W. & WALLHÄUSSER K.H. (1976): Belastung und Verunreinigung des Grundwassers durch feste Abfallstoffe. Abh. Hess. L.-Amt Bodenforsch., 73, 131 S.
- HERZER J. & KINZELBACH W. (1987): Coupling of Transport and Chemical Processes in Numerical Transport Models. In: Impact de la physico-chimie sur l'étude, la conception et l'optimisation des procédés en milieu poreux naturel, Proceedings of an international Conference, Nancy, 79-88
- HOUNSLOW A.W. (1980): Ground-water geochemistry: Arsenic in landfills, Ground Water, 18(4), 331-333
- HUTCHINS S.R., TOMSON M.B., BEDIANT P.B. & WARD C.H. (1985): CRC Crit. Rev. in Env. Control., 15, 355-413
- KINRED J.S. & CELIA M.A. (1989): Contaminant Transport and Biodegradation 2. Conceptual Model and Test Simulations. Water Resour. Res. 25(6), 1149-1159
- KINZELBACH W. & SCHÄFER W. (1989): Coupling of chemistry and transport. in Groundwater management: Quantity and Quality, Proceedings of the Benidorm Symposium, IAHS publ. 188, 237-259
- LANGMUIR (1971): in CARVER R.E.: Proceedings in Sedimentary Petrology. Wiley-Interscience, New York, 597-634
- LEUCHS W. (1985): Mikrobiell beeinflusste Stoffverschiebungen zwischen Grundwasser und Grundwasserleiter in einem pleistozänen Aquifer., Z.dtsch. geol. Ges., 136, 553-561
- LINDBERG R.D. & RUNNELLS D.D. Science, 225, 925-927

- MACALADY D.T., LANGMUIER D., GRUNDL T.J. & ELZERMAN A. (1990): Use of model-generated Fe^{3+} ion activities to compute Eh and ferric oxyhydroxide solubilities in anaerobic systems. in: MELCHIOR D.C. & BASSETT R.L. (1990): Chemical Modeling of Aqueous Systems II., ACS Symposium Series 416, 350-367
- MACALADY D.T., TRATNYEK P.G. & GRUNDL T.J. (1986): J. Contam. Hydrol., 1, 1-28
- MACFARLANE D.S., CHERRY J.A., GILLHAM R.W. & SUDICKY E.A. (1983): Migration of Contaminants in Groundwater at a Landfill: A Case Study: 1. Groundwater Flow and Plume Delineation, J. of Hydrol. 63, 1-30
- MORRIS J.G. & STUMM W. (1967): in STUMM W.: Equilibrium Concepts in Natural Water Systems., ACS Advances in Chemistry Series 67; American Chemical Society, Washington D.C. 270 S.
- PARKHURST D.L., THORNSTENSON D.C. & PLUMMER L.N. (1980): PHREEQE - a computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water Res. Inv., 80-96, 210p., Washington, D.C.
- SCHÄFER W. & KINZELBACH W. (1990): Modelling of Pollutant Transport in Groundwater Including Biochemical Transformations. in GAMBOLATI G., RINALDO A., BREBBIA C.A. GRAY W.G. & PINDER G.F. (1990): Computational Methods in Subsurface Hydrology. Springer Verlag, Berlin, 399-404
- SCOTT M.J. & MORGAN J.J. (1990): Energetics and Conservative Properties of Redox Systems. in: MELCHIOR D.C. & BASSETT R.L. (1990): Chemical Modeling of Aqueous Systems II., ACS Symposium Series 416, 368-378
- SIGG L. & STUMM W. (1989): Aquatische Chemie, Verlag der Fachvereine Zürich 388 S.
- SPOSITO G. & MATTIGOD S.V. (1980): A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Dep. of Soil and Environ. Sci., 92p., University of California, Riverside CA
- STUMM W. (1984): Schweiz. Z. Hydrol., 46, 291-295
- SUDICKY E.A., CHERRY J.A. & FRIND E.O. (1983): Migration of Contaminants in Groundwater at a Landfill: A Case Study: 4. A natural Dispersion Test, J. of Hydrology, 63, 81-109
- VOGT M. (1990): Ein vektororientiertes Verfahren zur Berechnung großräumiger Verfahren zur Berechnung großräumiger Multikomponenten-Transport-Reaktionsmechanismen im Grundwasserleiter., VDI Verlag Reihe 15: Umwelttechnik Nr.80, 165 S.
- VOGT M. & HERRLING B. (1990): Simulation of Coupled Geochemical and Transport Processes of an Infiltration Passage Introducing a Vectorized Multicomponent Transport-Reaction Model. in GAMBOLATI G., RINALDO A., BREBBIA C.A. GRAY W.G. & PINDER G.F. (1990): Computational Methods in Subsurface Hydrology. Springer Verlag, Berlin, 399-404
- WIDDOWSON M.A., MOLZ F.J. & BENEFIELD L.D. (1988): A numerical transport model for oxygen- and nitrate-based respiration linked to substrate and nutrient availability in porous media, Water Resour. Res. 24(9), 1553-1565

Anwendungen von EQ3/6 - Rechnungen auf die geflutete Kaligrube Hope

Von Dr. Horst-Jürgen Herbert und Christian Reichelt^[*]

1 Einleitung

Das 1982 stillgelegte Kalisalzbergwerk Hope der Kali und Salz AG, rund 30 km nördlich von Hannover, wurde mit Salzlösungen geflutet, die bei der Erstellung von Gasspeicherkavernen im Benthers Salzstock anfielen. Zur Erfassung und Registrierung der geochemischen, geomechanischen und geophysikalischen Vorgänge vor, während und nach der Flutung des Bergwerkes wurde ein F+E-Programm erstellt. Hierin war auch der Bau und die Untersuchung eines Abschlußbauwerkes enthalten, wobei unter Drücken von bis zu 2,5 MPa neue Materialien und Verfahren getestet wurden.

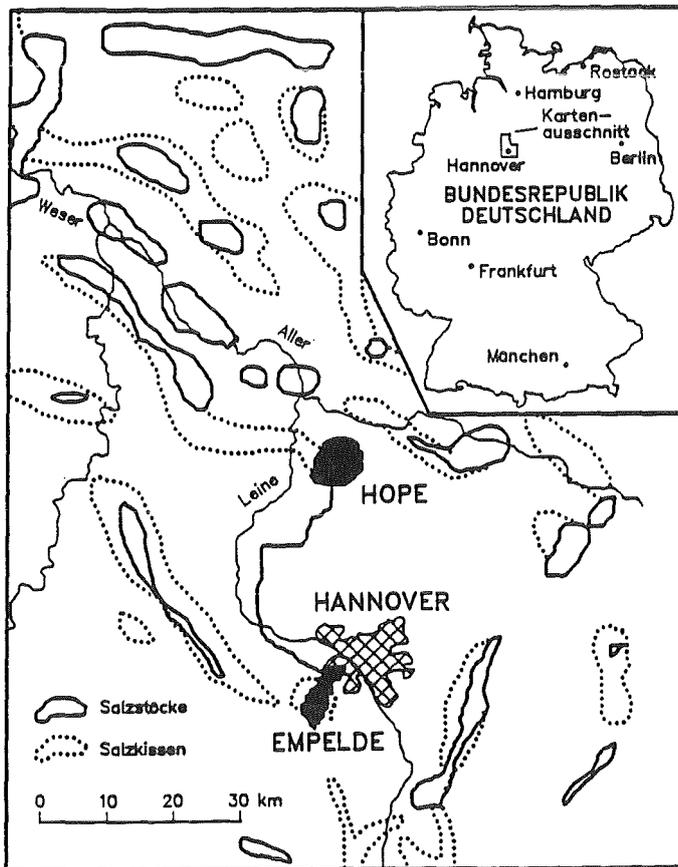


Abb. 1: Oberirdische Pipeline zwischen dem Kavernensohlfeld Empelde und dem Salzstock Hope (nach Herbert & Stöver, 1985^[1])

Dieses Programm ist Bestandteil der Untersuchungen zum theoretisch nicht auszuschließenden Störfall Wasser- oder Laugeneinbruch in ein Endlagerbergwerk in Salzformationen. Es wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) finanziell unterstützt und vom Institut für Tieflagerung der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH (GSF) und der Kavernen Bau- und Betriebsgesellschaft (KBB) durchgeführt.

Für das Meßprogramm wurden auf vier verschiedenen Sohlen (724 m, 621 m, 500 m und 324 m) 18 Meßstationen eingerichtet, davon 5 Geochemie-, 4 Geomechanik- und 8 Geophysikstationen und ein meßtechnisch aufwendig instrumentiertes Abschlußbauwerk. Die Instrumentierungsarbeiten im Grubengebäude und der Aufbau der Datenerfassungsstation im Meßcontainer über Tage dauerten von August 1983 bis Februar 1984. Die Flutung begann am 12. März 1984. Bis zum 16. Mai 1988 wurden Meßdaten automatisch erfaßt und aufgezeichnet. Die Messungen von über Tage in den Schächten werden bis 1992 weitergeführt.

Die Schwerpunkte des Geochemieprogramms in Hope waren:

1. Beobachtung der Reaktionen zwischen der eingeleiteten NaCl-Lösung und den im Grubengebäude anstehenden löslichen Mineralen und der resultierenden Auflösungs- und Ausscheidungsvorgänge

[*] GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH München, Institut für Tieflagerung, Theodor-Heuss-Str. 4, 3300 Braunschweig

2. Vergleich der theoretischen Vorausberechnungen mit den beobachteten In-situ-Daten
3. Abschätzung des Zeitraumes, den die Lösung bis zur Sättigung an den im Grubengebäude anstehenden Mineralen benötigt

Das geochemische Programm in Hope wurde von Herbert, Sander & Panzer (1986)^[2] und Herbert (1989)^[3] ausführlich beschrieben. Deshalb sollen hier nur die für das Verständnis der nachfolgenden Ergebnisse notwendigen Einzelheiten mitgeteilt werden.

Im Kalisalzbergwerk Hope sind neben den mächtigen Steinsalzvorkommen Na₂ und Na₃ die Kalisalzlager Staßfurt und Ronnenberg (K₃RoH/K₃RoSy/K₂H), der Hauptanhydrit A3 und der Salzton T3/T4 durch die Grubenbaue aufgeschlossen. Die wesentlichen Minerale dieser Formationen sind Steinsalz, Sylvin, Kieserit und Anhydrit, außerdem untergeordnet Polyhalit und Carnallit.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der in die Grube Hope eingeleiteten Lösung und des abgebauten Kalilagers.

Tab. 1: Zusammensetzung der in die Grube Hope eingeleiteten Lösung und des abgebauten Kalilagers
 Analyse der Lösung aus dem Kavernenfeld Empelde vom 25.03.1985 Werksanalyse des abgebauten Rohsalzes (Kali + Salz AG)

	[g/l]		Gew.-%
Na ⁺	119,324	Steinsalz (NaCl)	61,4
K ⁺	0,350	Sylvin (KCl)	31,7
Ca ⁺	0,508	Kieserit (MgSO ₄ • H ₂ O)	3,4
Mg ⁺	0,149	Anhydrit (CaSO ₄)	1,7
Kat	120,331	Wasser (H ₂ O)	0,9
Cl ⁻	184,702		
SO ₄ ²⁻	2,126		
Dichte:	1,2034 g/ml		
Temperatur:	11,0 °C		
Leitfähigkeit:	218,0 mS/cm		
pH	6,30		

Den größten Einfluß auf die chemische Entwicklung der eingeleiteten NaCl-gesättigten Lösung haben die Minerale Sylvin, Kieserit und Anhydrit. Der Einfluß von Polyhalit und Carnallit auf die chemische Zusammensetzung der Lösung kann vernachlässigt werden, weil diese Minerale mengenmäßig nur geringfügig im Grubengebäude aufgeschlossen sind.

2 Die physikalischen Parameter der Lösungen

Die untertägige geochemische Instrumentierung umfaßte fünf Stationen, die auf drei verschiedenen Sohlen an vier Standorten mit unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung aufgestellt wurden. Vier der fünf Meßstationen arbeiteten im gefluteten Grubenteil unter Lösung, während die fünfte, am höchsten Punkt des Grubengebäudes die Verhältnisse in einer eingeschlossenen Luftblase registrierte. In der Lösung wurden Temperatur, Druck, Leitfähigkeit Schallgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit gemessen.

Zusätzlich zu den stationären Messungen in der Grube wurden von über Tage Messungen mit mobilen Sonden in den Schächten Hope und Adolfsglück und in einer Meßbohrung in einen Abbau des Kalilagers durchgeführt. Dabei wurden Temperatur, Druck, Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, Dichte und pH-Wert profilierend bis zu einer Tiefe von 500 m aufgezeichnet. Gleichzeitig wurden Proben aus unterschiedlichen Teufen genommen und chemisch analysiert.

In Abbildung 2 sind Beispiele von Meßkurven aus den Schächten Hope und Adolfsglück sowie aus der Meßbohrung in den Abbau im Kalilager gezeigt.

Sondenmessungen von über Tage wurden von 1985 bis 1991 jährlich durchgeführt, beginnend im April 1985, als die eingeleitete Lösung die 500-m-Sohle überflutete, die tiefste Sohle der Schächte Hope und Adolfsglück. Die Meßbohrung in den Abbau im Kalilager wurde erst im Sommer 1987 erstellt.

Die gesammelten Daten liefern sowohl qualitative als auch halb-quantitative Aussagen über Mineralumwandlungen, Temperaturverteilung und Transportvorgänge in gefluteten Grubengebäuden.

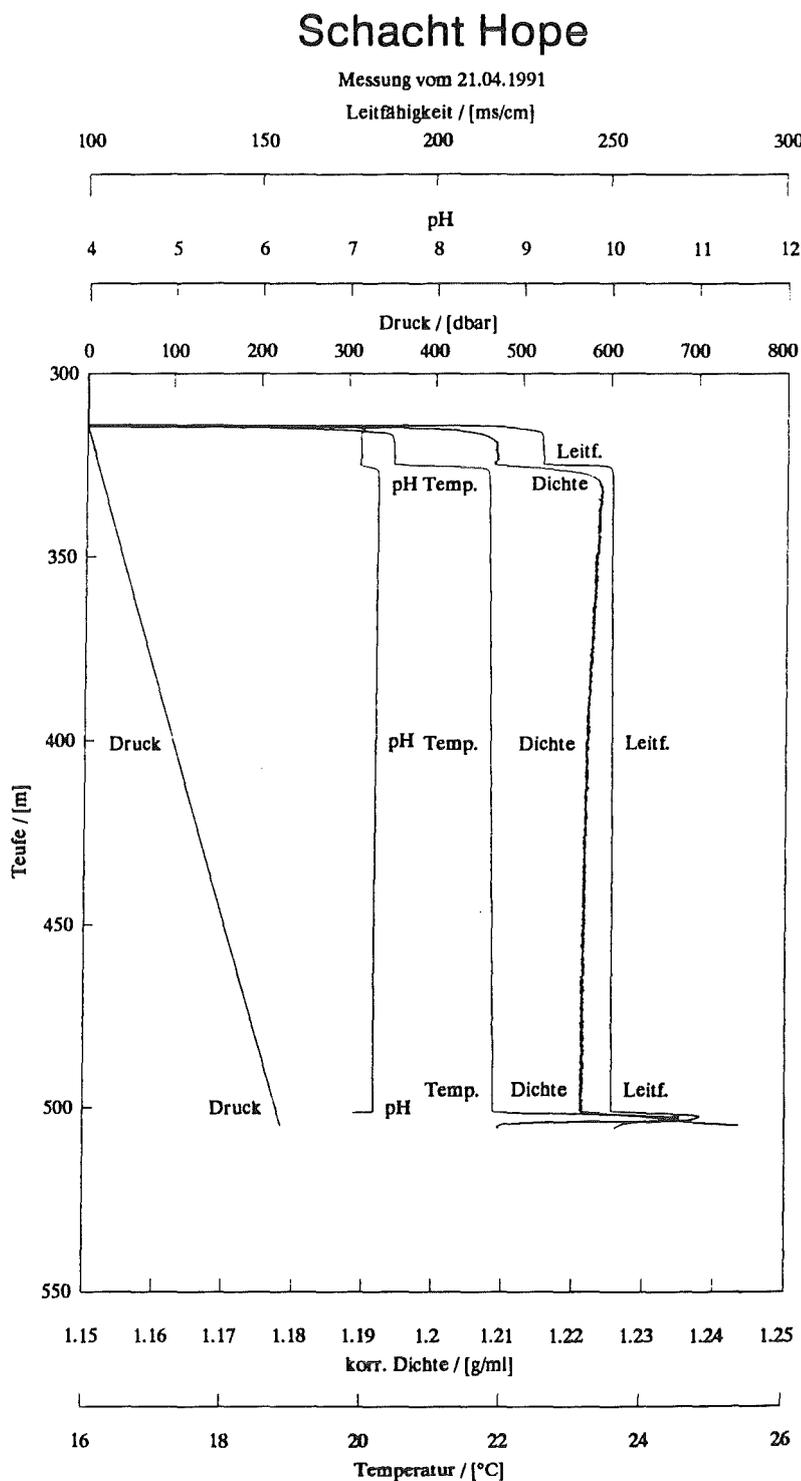


Abb. 2: Messungen der physikalischen Parameter der Lösungen in den Schächten Hope und Adolfsgrube sowie in der Meßbohrung in den Abbau im Kalilager

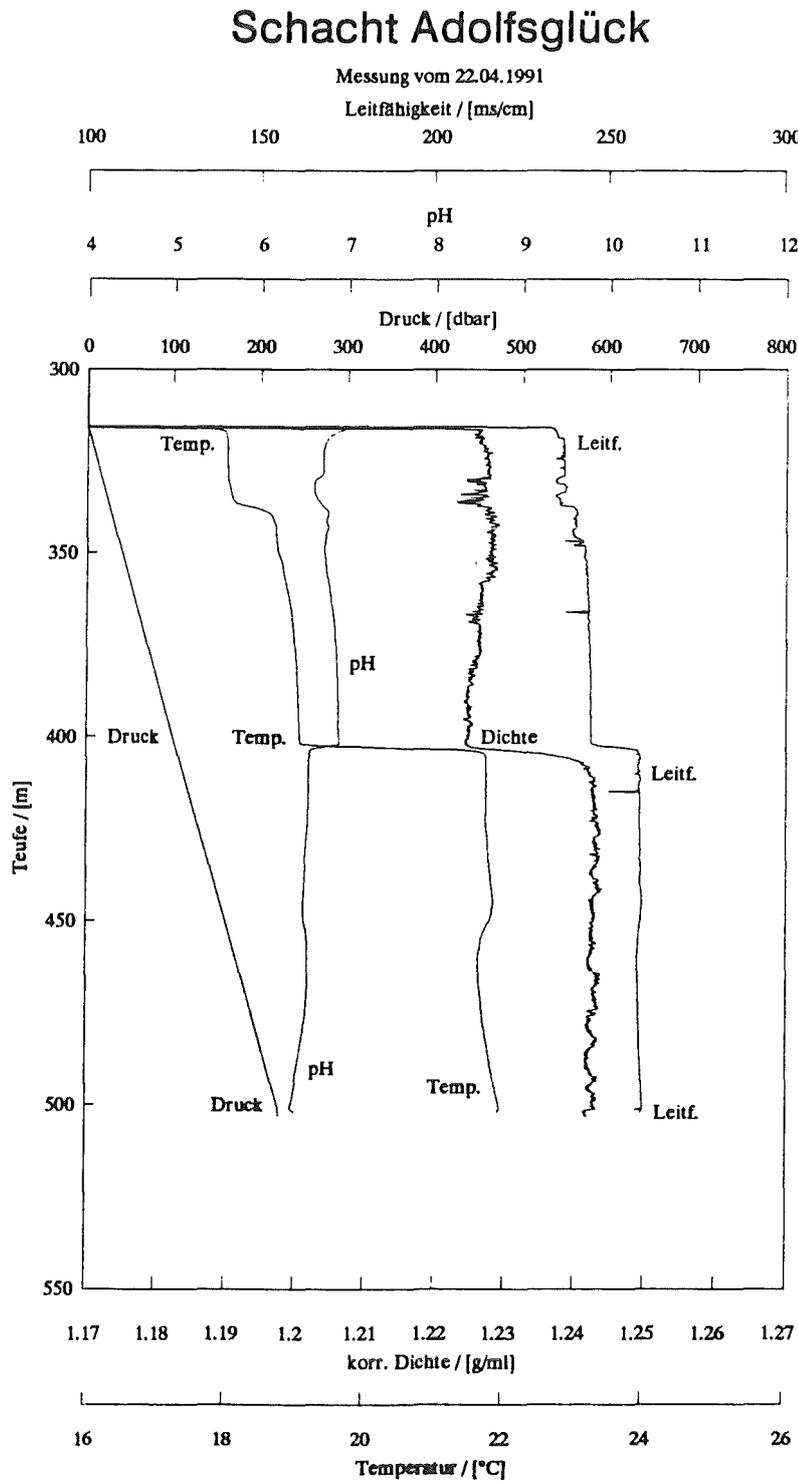


Abb. 2: Fortsetzung

Meßbohrung Abbau

Messung vom 16.04.1991

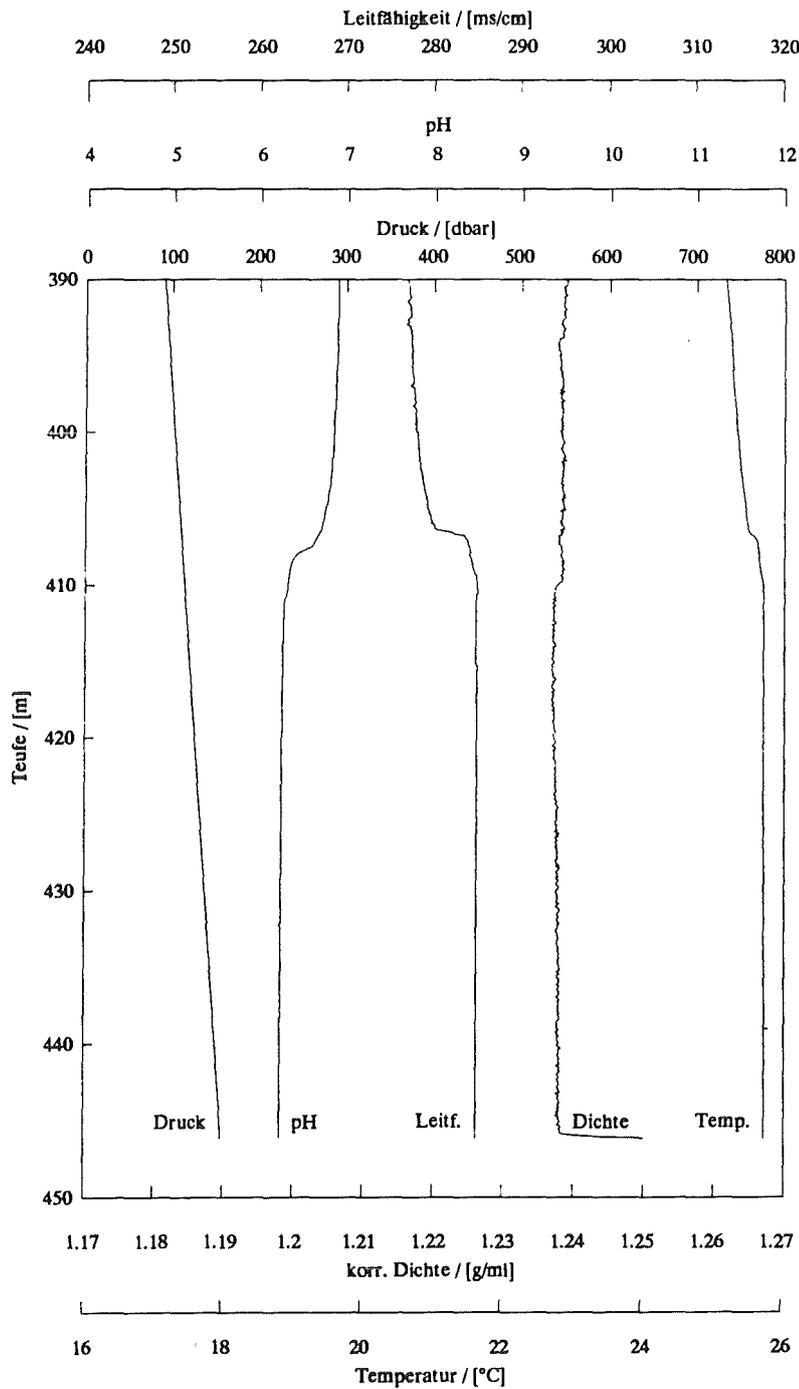


Abb. 2: Fortsetzung

3 Die chemische Entwicklung der Lösungen

Die allgemein ablaufenden Reaktionen beim Kontakt von Wasser mit verschiedenen Zechstein-Salzformationen sind von Herbert & Sander (1989)^[4] beschrieben worden; Tabelle 2 zeigt hier einige Beispiele. In Tabelle 3 werden die Zusammensetzungen der Lösungen an den non-varianten Punkten Q, M und R gezeigt.

Tab. 2: Qualitative Beschreibung der Reaktionen beim Kontakt von Wasser mit verschiedenen Zechstein-Salzformationen (nach Herbert & Sander, 1989)

Wasser in Kontakt mit:

Halit + Anhydrit	-->	NaCl- + CaSO ₄ - gesättigte Lösung
Halit + Anhydrit + Polyhalit	-->	NaCl- + CaSO ₄ - gesättigte Lösung mit Weiterentwicklung in Richtung auf Q
Halit + Hartsalz (Sylvin + Kieserit)	-->	M-Lösung mit allmählicher Weiterentwicklung in Richtung auf Q (Gleichgewicht kann nicht erreicht werden)
Halit + Carnallit (Carnallit + Kieserit)	-->	allmähliche Entwicklung der Lösung von Punkt Q nach Punkt R (Punkt R ist Gleichgewichtslösung)
Halit + Carnallit + Hartsalz	-->	Q-Lösung, die Lösung bleibt am Punkt Q und produziert in einem Kreisprozeß ständig Kainit

Tab. 3: Zusammensetzungen der Lösungen an den non-varianten Punkten Q, M und R (nach Herbert & Sander, 1989)

Symbol	[mol/kmol H ₂ O]	Bodenkörper
M	48,4 Na ⁺ 28,4 K ⁺ 35,5 Mg ⁺⁺ 119,8 Cl ⁻ Dichte 1,285 [g/cm ³]	Halit Sylvin Glaserit Schönit
Q	8,4 Na ⁺ 11,6 K ⁺ 73,4 Mg ⁺⁺ 5,1 SO ₄ ⁻ 156,6 Cl ⁻ Dichte 1,292 [g/cm ³]	Halit Sylvin Carnallit Kainit
R	4,0 Na ⁺ 5,0 K ⁺ 8,0 SO ₄ ⁻ 180,0 Cl ⁻ Dichte 1,311 [g/cm ³]	Halit Carnallit Kainit Kieserit
0 (Null)	55,48 Na ⁺ 55,48 Cl ⁻ Dichte 1,198 [g/cm ³]	Halit

Vier Jahre lang wurden die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Lösungen in der Grube Hope beobachtet. Einige Ergebnisse sind in der Abbildung 3 dargestellt. Allgemein zeigt sich ein Anstieg der Gehalte an KCl und MgSO₄ sowie ein Abfall der Gehalte an NaCl und CaSO₄. Die KCl-Konzentration erreicht sehr schnell einen hohen Wert und bleibt danach praktisch konstant. Dies deutet auf Sättigung mit Sylvin hin. Die MgSO₄-Konzentration steigt langsam und stetig an. Eine Sättigung an Kieserit ist nicht erreicht. Der Abfall der NaCl-Konzentration entspricht dem Anstieg an KCl und MgSO₄. Die starken Änderungen an CaSO₄, ebenso wie die der Ionen Ca⁺⁺ und SO₄⁻, weisen darauf hin, daß das quinäre System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O zur Beschreibung der Vorgänge nicht ausreicht, sondern das hexäre System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O herangezogen werden muß. Folglich wird dann auch nicht das Mineral Glaserit (K₃Na(SO₄)₂) gebildet, sondern die Minerale Glauberit (Na₂Ca(SO₄)₂) und Syngenit (K₂Ca(SO₄)₂•H₂O).

Im Anfangsstadium des Hope-Projektes waren Herbert & Sander (1987)^[5] davon ausgegangen, daß die in Hope ablaufenden chemischen Reaktionen hauptsächlich durch die Minerale Sylvin und Kieserit beeinflusst werden. Demzufolge sollte das quinäre System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O die ablaufenden Reaktionen beschreiben. Für eine NaCl-gesättigte Lösung im Kontakt mit Sylvin und Kieserit wurde die quantitative Reaktionsgleichung aufgestellt. Die Auflösung von Kieserit und Sylvin sowie die Bildung von Glaserit und Halit wurden damit vorausgesagt und die Mengen der aufgelösten und neugebildeten Minerale bis zum Punkt M berechnet (Herbert & Sander, 1987; Herbert & Sander, 1989).

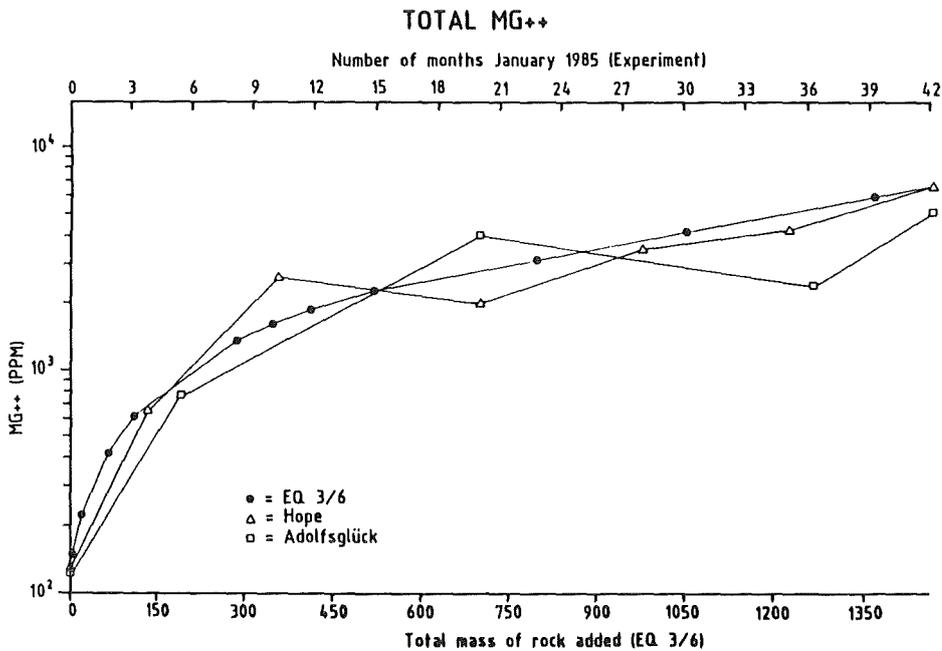
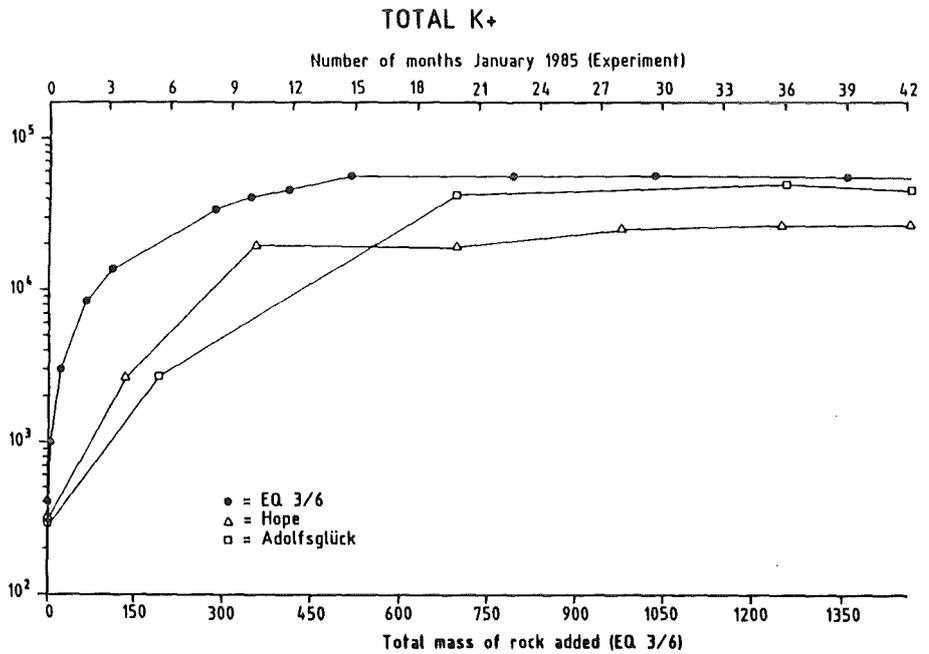


Abb. 3: Änderung der Konzentrationen der Ionen K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ und SO₄⁻ in den Lösungen der Schächte Hope und Adolfsglück in 500 m Tiefe. Vergleich der gemessenen chemischen Zusammensetzung mit Ergebnissen der Modellierung der Reaktionen mit dem geochemischen Rechenprogramm EQ3/6 (Herbert, Cloke and Khabiri, 1987^[6]; Herbert, 1990^[7])

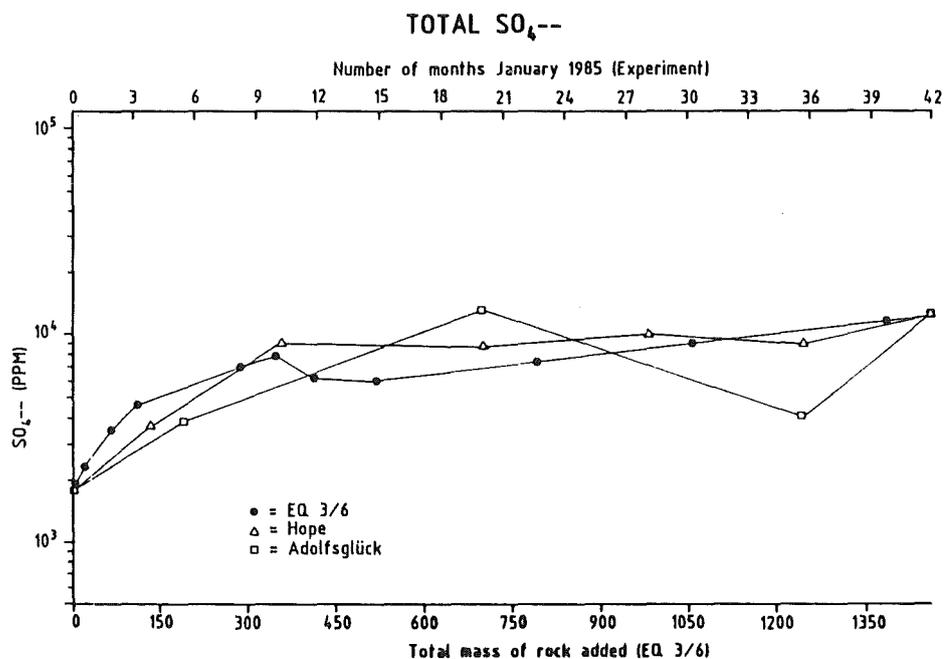
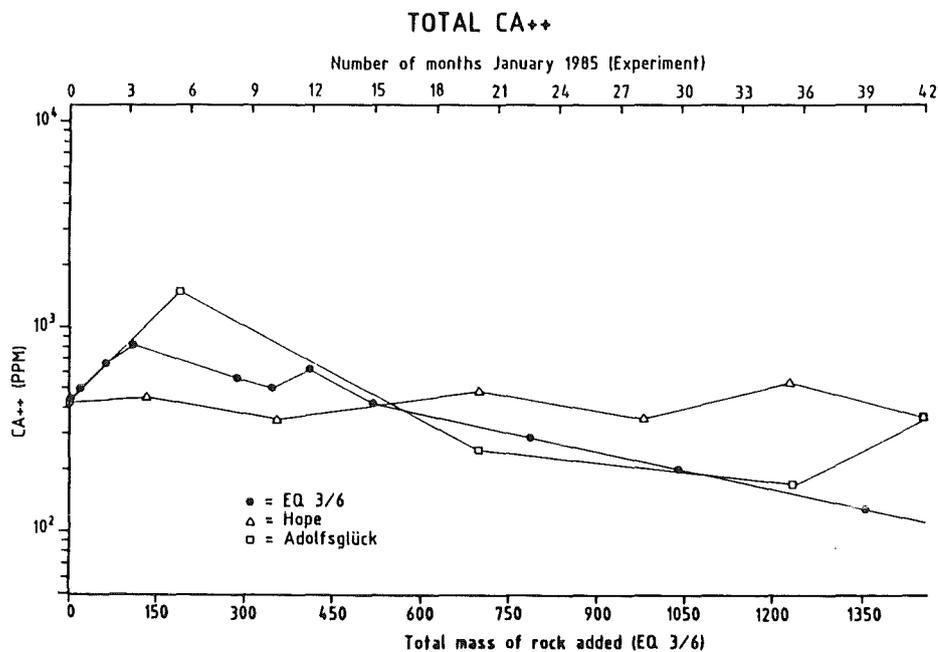


Abb. 3: Fortsetzung

4 Modellrechnungen der beobachteten geochemischen Vorgänge

Für die geochemischen Modellrechnungen des Meßprogramms Hope werden die Rechenprogramme EQ3 und EQ6 eingesetzt (Cloke, Herbert Khabiri, 1987). Diese Rechenprogramme bieten umfangreiche Möglichkeiten zur Anpassung an die verschiedensten Situationen, soweit ausreichendes Datenmaterial zur Verfügung steht. Für die hochsalinaren Lösungen und Minerale, die bei der Flutung der Kaligrube Hope beteiligt sind, enthalten die Daten von Harvie, Moller, und Weare (1984)^[9] alle nötigen thermodynamischen Informationen. Zusammen mit dieser Datenbasis wurde die Option zum Einsatz der Pitzer-Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ausgewählt. Vor der Modellierung der Reaktionen wurden zur Kontrolle mehrere experimentelle Bestimmungen von D'Ans (1933)^[9] nachgerechnet. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit dem berechneten Jaenecke-Diagramm für das System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O nach Harvie und Weare (1980)^[10] verglichen. In beiden Fällen gab es gute Übereinstimmungen.

Zur Modellierung des Reaktionsverlaufes erwartet EQ6 relative oder absolute Lösegeschwindigkeiten von Sylvinit und Kieserit aus dem aufgeschlossenen Mineralverbund. Da diese Daten aber nicht zur Verfügung stehen, wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß diese Minerale entsprechend ihrem Mengenverhältnis im Kalilager aufgelöst werden. Dies entspricht annähernd dem Verhältnis der Oberflächen, die der Lösung ausgesetzt sind. Die Ergebnisse der mit diesem Ansatz ausgeführten Rechnungen decken sich sehr gut mit den Beobachtungen (Abb. 3). Nimmt man andererseits an, daß sich, wegen der anfänglich größeren Untersättigung an Kieserit in Vergleich zu Sylvinit, beide Minerale mit gleicher Geschwindigkeit auflösen, so kann nur die Anfangsphase der Reaktion gut modelliert werden. Die Abweichungen der Modellrechnungen von dem beobachteten Kurvenverlauf lassen vermuten, daß sich die Lösegeschwindigkeiten verändern. Die Auflösung des Kieserits ist zu Anfang schneller, als es entsprechend dem Mengenverhältnis angenommen wurde, entspricht dieser fast während der gesamten Untersuchung und wird bei Annäherung der Lösung an die Sylvinit-Sättigung langsamer. In diesem Fall sollte man erwarten, daß nach dem Erreichen der Sylvinit-Sättigung aller der Lösung ausgesetzte Kieserit gelöst wird und die Geschwindigkeit, mit der sich die Zusammensetzung der Lösung in Richtung auf Kieserit-Sättigung weiterentwickelt, sehr stark abnimmt. Dies deckt sich gut mit den bisherigen Beobachtungen.

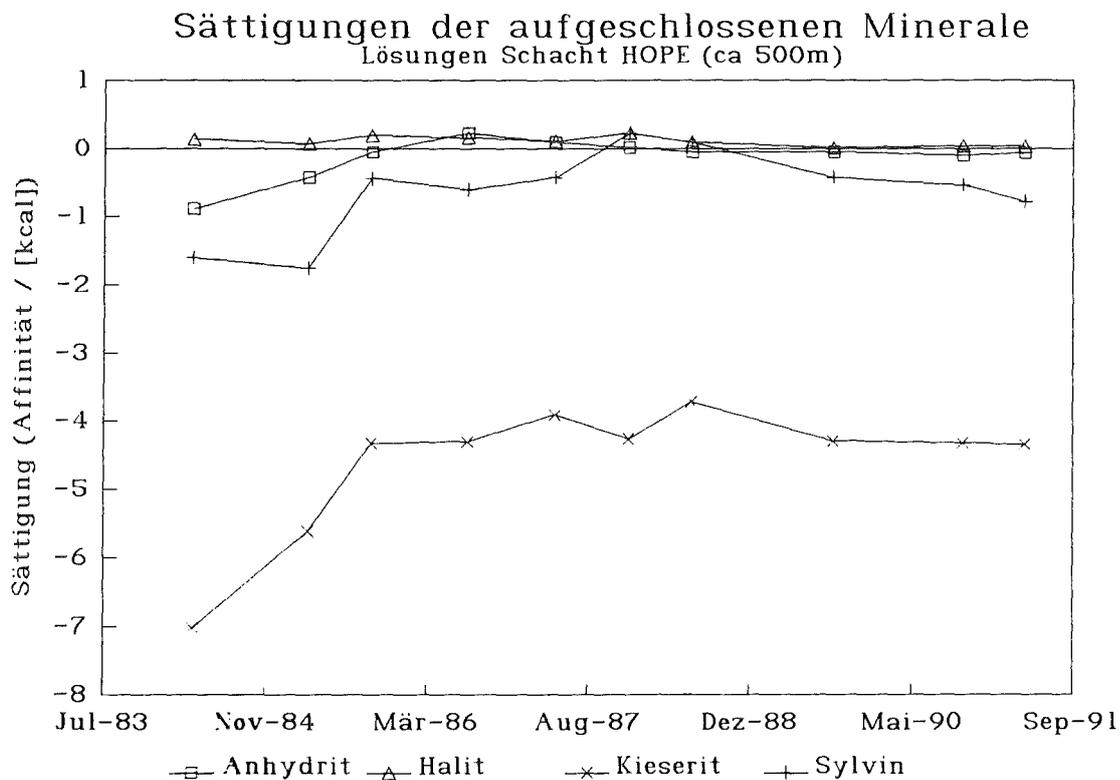


Abb. 4: Entwicklung der Mineralsättigungen der Lösungen in den Schächten Hope und Adolfsgrüch sowie in der Meßbohrung in den Abbau im Kalilager

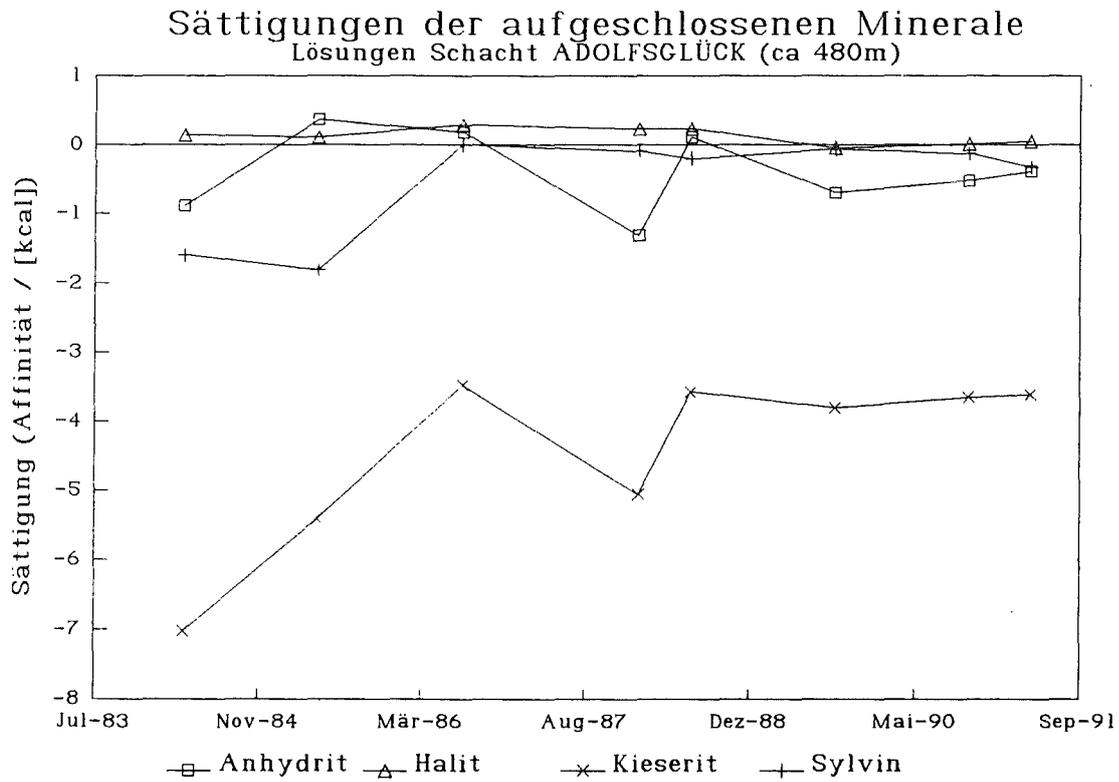
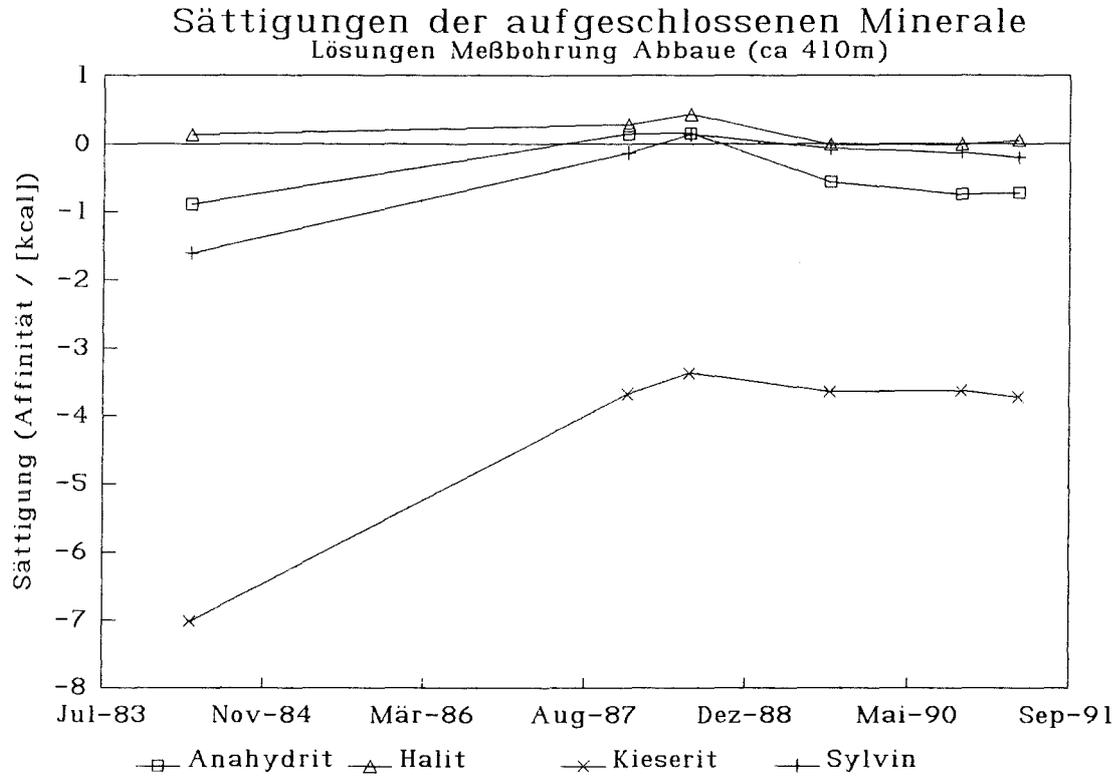


Abb. 4: Fortsetzung

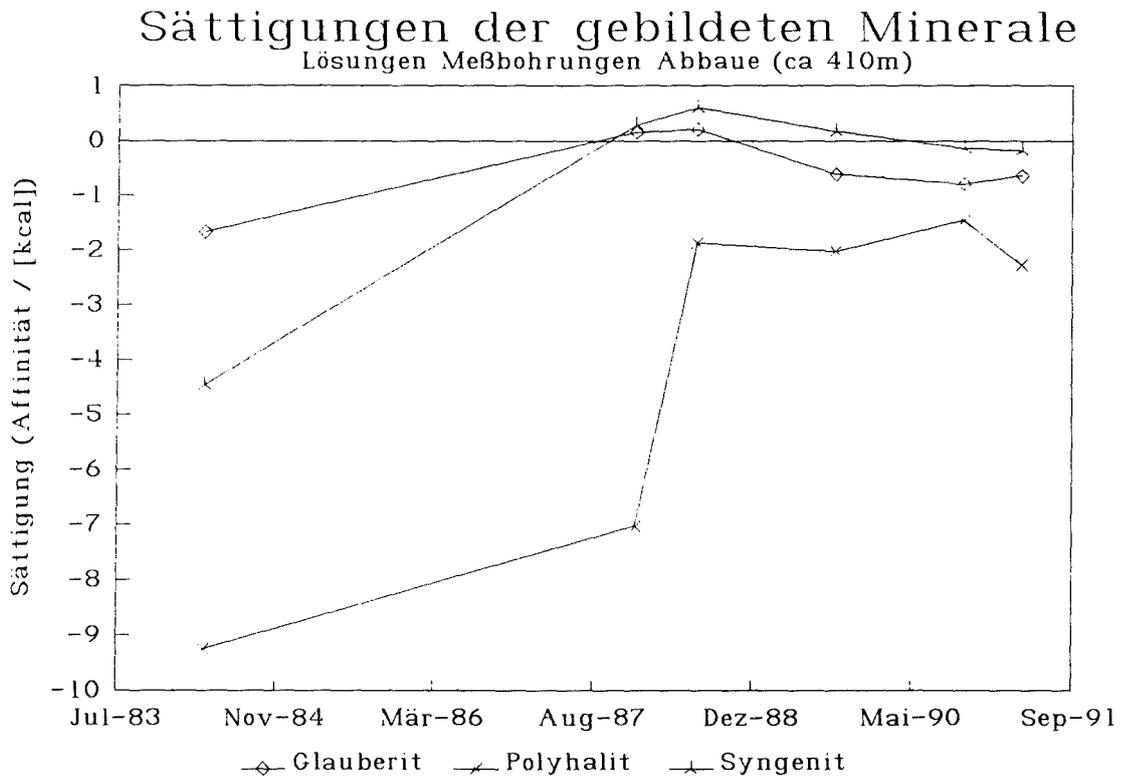
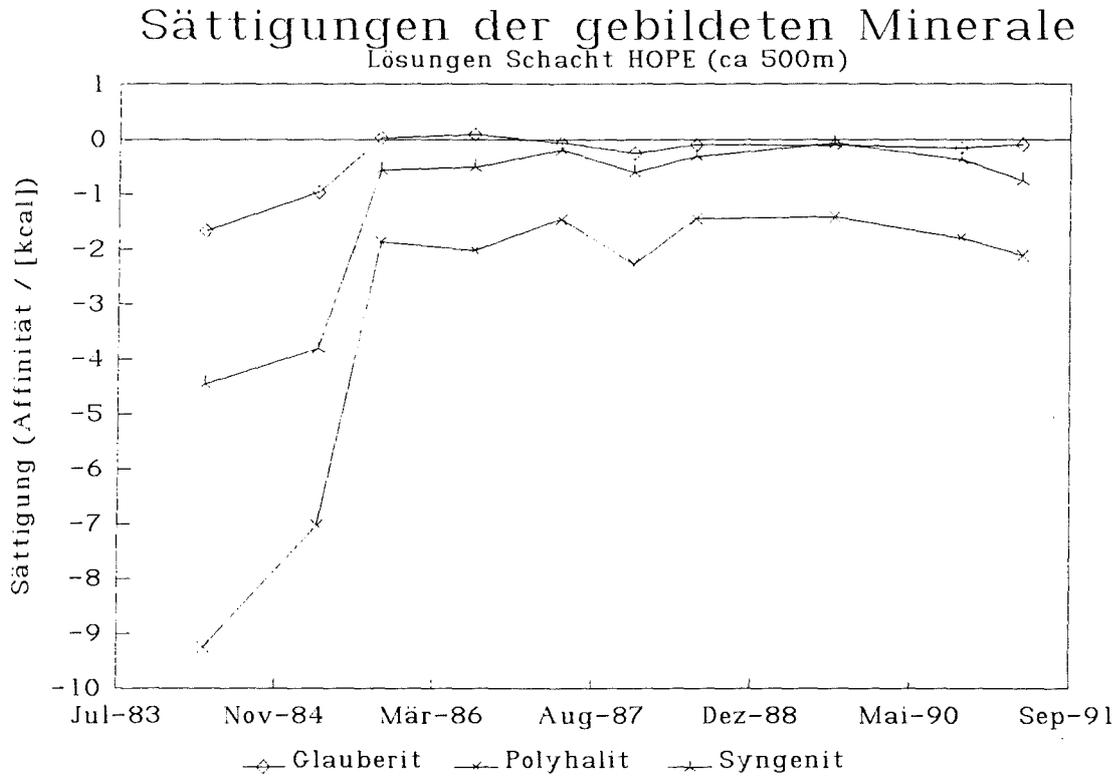


Abb. 4: Fortsetzung

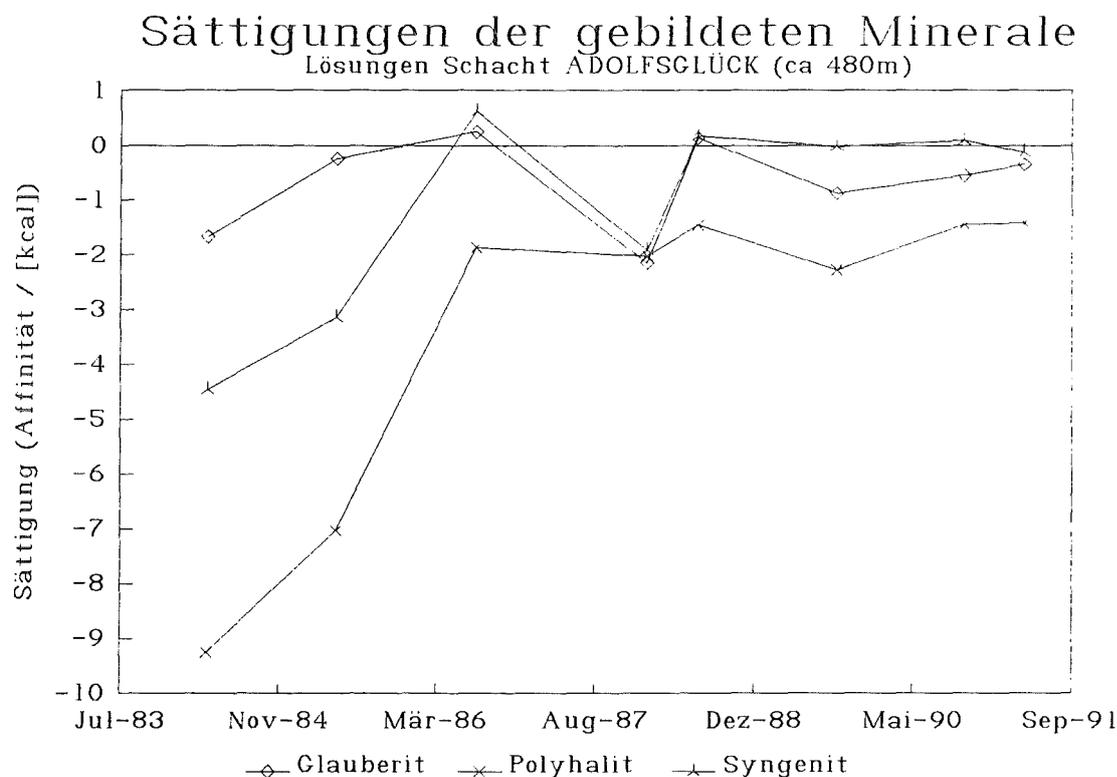


Abb. 4: Fortsetzung

Abb. 4 zeigt die Entwicklung der Sättigungsindizes (Affinitäten) der Minerale in den Lösungen. Die Modellierungen des thermodynamischen Zustands der Lösungen mit dem Rechenprogramm EQ3 zeigen sehr klar, daß kein Glaserit sondern Glauberit und Syngenit gebildet werden. Dies zeigt eindeutig, daß das quinäre System zur Beschreibung der Vorgänge in Hope nicht ausreicht, es muß hier das hexäre System verwendet werden. Die Modellierung zeigt auch, daß die eingeleitete Lösung an Halit gesättigt war. Die Halitsättigung ist während der gesamten Beobachtungszeit gegeben, obwohl ständig, entsprechend dem Anstieg der Kalium- und Magnesiumsalze, Halit ausgeschieden wird.

Während die Sättigung an Sylvinit und Anhydrit bereits wenige Monate nach der Flutung erreicht wurde, ist Kieserit auch nach vier Jahren noch weit von der Sättigung entfernt. Ursache hierfür ist vermutlich die Tatsache, daß im Grubengebäude nicht genügend Kieserit zur Verfügung steht. Es erscheint auch unwahrscheinlich, daß die Kieseritsättigung jemals erreicht wird. Überraschenderweise hat die Auflösung von Anhydrit eine wesentliche Rolle im Chemismus der Lösungen in Hope gespielt. Die Auflösung von Anhydrit und Sylvinit führt zur Bildung der Minerale Glauberit und Syngenit. Parallel zum Anstieg der Mg^{++} -Konzentration nähert sich Polyhalit zwar der Sättigung, aber ebenso wie beim Kieserit kann diese nicht erreicht werden.

5 Quantitative Betrachtung der Umlösungsprozesse in Hope

Den folgenden Angaben liegt eine grobe Näherungsrechnung zugrunde. Ausgangsbasis waren die chemische Zusammensetzung der Lösungen und die Modellrechnungen mit EQ3/6. 1,6 Millionen m^3 NaCl-Lösung wurden in die Grube eingeleitet. Bis Juni 1988 hat jeder Liter Lösung mit 1,4 kg Kalisalz (Tab. 1) reagiert. Damit wurden 2,24 Millionen Tonnen oder 1,06 Millionen m^3 Kalisalz durch die Umlösungsprozesse beeinflusst. Dabei wurden 710 080 Tonnen Sylvinit und 76 160 Tonnen Kieserit aufgelöst. Das Kalisalz besteht aus feinkörnig verwachsenem Halit, Sylvinit, Kieserit und Anhydrit. Aus diesem Verband wurden Sylvinit, Kieserit und teilweise Anhydrit herausgelöst. Damit ist der mechanische Verbund stark beeinträchtigt. Es ist vorstellbar, daß die zurückbleibenden Halit- und Anhydritanteile als Salzgrus herunterrieseln und sich als Salzgrus am Boden der Kammern sammeln. Auf diese Weise wurden 634 319 m^3 Halit und 12 820 m^3 Anhydrit mehr oder weniger "zersetzt".

Literatur

1. Herbert, H.-J., and Stöver, W. H. (1985): Research Work during and after the Flooding of an abandoned Potash Mine in Northern Germany. - Paper presented at the SMRI Autumn Meeting 1985 in Houston, Texas
2. Herbert, H.-J., Sander W., and Panzer, D. (1986): Results of the Geochemical Survey Programme Accompanying the Flooding of the Potash Salt Mine Hope in Northern Germany - Paper presented at the SMRI Autumn Meeting 1986 in Amsterdam 26 S.
3. Herbert, H.-J. (1989): GSF-Bericht 5/89 - Geochemische Vorgänge bei der Flutung des Kalisalzbergwerkes Hope, Abschlußbericht des Teilvorhabens Geochemie des FE-Vorhabens Hope: Untersuchungen endlagerrelevanter Vorgänge vor, während und nach der Flutung des Salzbergwerkes Hope. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München 1989
4. Herbert, H.-J., and Sander, W. (1989): Chemical Evolution of Water and Brines in Contact with different Zechstein Salt Formations. - Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127, S. 637-644
5. Herbert, H.-J., und Sander, W. (1987): Die Flutung des Kalibergwerks Hope - Ergebnisse des geochemischen Meßprogramms. - Kali und Steinsalz (1987) H. 10 S. 326-333
6. Cloke, P., Herbert, H.-J., and Khabiri, S. (1987): Modeling of geochemical processes in the Zechstein formation with EQ3 and EQ6 computer codes.- GSF internal report on the USA/FRG Near Field Geochemistry Workshop in Albuquerque, N. M.
7. Herbert, H.-J. (1990): Geochemical Aspects of Water Rock Interactions in Salt. - Paper presented at the SMRI Fall Meeting 1990 in Paris
8. Harvie, C. E., Moller, N., Weare, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25 °C.- Geochim. Cosmochim. Acta, 48, SS. 773-752
9. D'Ans, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. - Verlagsanstalt für Ackerbau mbH, Berlin
10. Harvie, C. E., and Weare, J. H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 °C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 44, SS. 981-997

Pitzermodell zur Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ in hexären Salzlaugen

B.Grambow

Kernforschungszentrum Karlsruhe

In vielen Fällen ist die Anwendbarkeit von geochemischen Modellen und der davon abgeleiteten Computerprogramme durch unzureichendes Verständnis der Zusammenhänge bzw. ungenaue oder fehlende thermodynamische Daten begrenzt. Dies gilt insbesondere für das saline Milieu. Berechnungen für dieses Milieu sind in Deutschland vor allem im Hinblick auf die Problematik der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle in Salzformationen von Bedeutung. Wichtige Fragestellungen beziehen sich zB. auf die Lösungsmetamorphose des Salzgesteins sowie Adsorptions-, Auflöse- bzw. Ausfäll- und Mitfällvorgänge an Abfallprodukten im Falle eines nicht auszuschließenden Zutritts von Salzlaugen. An Computerprogramme und Datenbasen, die sich mit dieser komplexen Thematik befassen, werden hohe Anforderungen an Genauigkeit und Leistungsfähigkeit gestellt. Um zB. die Freisetzungsrates von Radionukliden bei Kontakt von Salzlösungen mit hochradioaktivem verglasten Wiederaufarbeitungsabfall ermitteln zu können, müssen simultan die Chemie der angreifenden, mit dem umgebenden Salzgestein im Gleichgewicht stehenden Salzlaugen, die Aktivität von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ in diesen Lösungen und die Bildung von festen Reaktionsprodukten (Silikate, Oxide, Hydroxide) sowie Folgereaktionen der in Lösung gegangenen Stoffe mit Behältermaterialien berechnet werden.

Bei Berechnungen für hochkonzentrierte Salzlaugen können, wegen der hohen Ionenstärken, die meist eingesetzten Ionenassoziationsmodelle nicht sinnvoll angewandt werden. Modellansätze zur Beschreibung der Eigenschaften von Salzlaugen basieren stattdessen heute oft auf der halbempirischen Elektrolyttheorie von Pitzer [1973, 1979], in der den spezifischen Wechselwirkungen gelöster Stoffe mit einem Satz empirischer Parameter für binäre (α , $\beta(0)$, $\beta(1)$, $\beta(2)$, C , λ) und gemischte (θ, ψ) Elektrolyte Rechnung getragen wird. Wesentliche Parameter für das hexäre System Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 sind bereits für weite Temperaturbereiche bekannt [Harvie, Möller und Weare 1984, Pabalan und Pitzer 1987, Möller 1988, Greenberg und Möller 1989], sodaß Aussagen über Bildungs- oder Auflösungsbedingungen wichtiger Salzminerale möglich sind. Die Abbildungen 1a und b zeigen zur Illustration einen Vergleich experimentell bestimmter temperatur- bzw. konzentrationsabhängiger Löslichkeitsdaten wichtiger Salze mit Ergebnissen von Modellrechnungen mit dem geochemischen Rechenprogramm EQ3/6 [Wolery 1983 a,b] und einer am Hahn-Meitner-Institut (HMI) entwickelten Datenbasis [Grambow, Müller 1990]. Da es mit den vorhandenen Datenbasen dieses leistungsfähigen geochemischen Programms nicht möglich war, Aktivitätskoeffizienten von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ in hochkonzentrierten Salzlaugen zu berechnen, wurde es nötig, die HMI-Datenbasis entsprechend zu erweitern.

In der Literatur sind verschiedene Ansätze beschrieben, die Eigenschaften von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ in Salzlösungen zu beschreiben. In der Arbeit von Gueddari et al. [1983] wurde zB. das vereinfachende Vorgehen gewählt, die Pitzertheorie nur für die Hauptsalzminerale einzusetzen, aber für neutrale Lösungsspezies, wie für $\text{SiO}_2(\text{aq})$, den Effekt der Ionenstärke zu vernachlässigen. Dieser Ansatz ist jedoch bei Anwendung auf mit MgCl_2 gesättigte Salzlaugen mit großen Fehlern behaftet, denn die Ergebnisse der Untersuchungen von Marshall [1980a,b] zeigen, daß, aufgrund kleiner Aktivitätskoeffizienten von $\text{SiO}_2(\text{aq})$, die $\text{SiO}_2(\text{am})$ -Löslichkeit in gesättigten MgCl_2 -Lösungen bei 25°C bis zu 20 mal kleiner sein kann als in reinem Wasser.

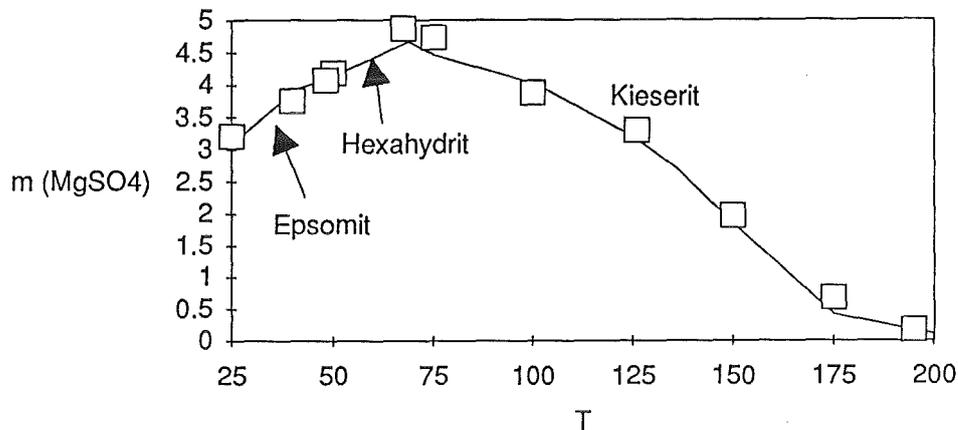


Abbildung 1: Abhängigkeit der MgSO₄-Gleichgewichtskonzentration und der die Konzentration kontrollierenden Salze von der Temperatur. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen von D'Ans [1933]

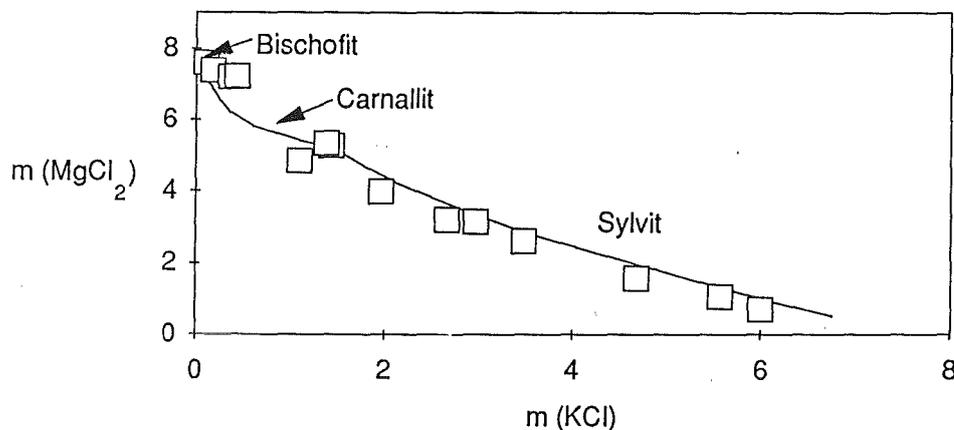


Abbildung 2: Abhängigkeit der MgCl₂-Gleichgewichtskonzentration, und der die Konzentration kontrollierenden Salze von der KCl-Konzentration. Vergleich mit experimentellen Daten von Linke [1965].

Beschreibung des Modells

Einige Arbeiten im Rahmen des Ionenassoziationsmodells [Sposito und Traina 1987, Sjöberg et al. 1983] erlauben die Berechnungen der SiO₂(am)-Löslichkeit und des pK-Wertes von Kieselsäure bis zu einer Ionenstärke von 2m in NaCl dominierten Laugen, aber die Ionenstärken und die Zusammensetzungen gesättigter Salzlauge liegen außerhalb des Anwendungsbereiches dieses Modells. Dandurand und Schott [1987] haben gezeigt, daß man bei Verwendung des Ionenassoziationsmodells von Helgeson, Kirkham und Flowers (HKF) [1981] prinzipiell die SiO₂-Löslichkeit in höher konzentrierten binären Elektrolyten

beschreiben kann. Es ist jedoch aufgrund mangelnder Kenntnis der nötigen Parameter noch nicht möglich, dieses Modell in beliebig zusammengesetzten gesättigte Salzlösungen des hexären Na, K, Mg, Ca, Cl, SO₄ Systems einzusetzen.

Um die Aktivitätskoeffizienten von SiO₂(aq) in Salzlauge zu berechnen, muß derzeit das schon angesprochene Pitzermodell verwendet werden. Voraussetzung ist, daß genügend experimentelle Daten vorliegen, die eine Parameterisierung für kompliziert zusammengesetzte Laugen ermöglichen. Eine umfangreiche Datenbasis für die Löslichkeit von SiO₂.xH₂O bei Temperaturen bis zu 300°C in Salzlauge die Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Li⁺, SO₄⁻, Cl⁻ und NO₃⁻ enthalten, ist in der Literatur beschrieben [Marshall 1980 a, b, Marshall und Warakowski 1980, Chen und Marshall 1982, Marshall und Chen 1982]. Ein Mangel dieser Arbeiten ist es jedoch, daß die bei den Löslichkeitsversuchen eingesetzte feste Phase weder vor noch nach den Experimenten charakterisiert wurde. Bevor man die Ergebnisse der Arbeiten zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten heranziehen kann, muß sichergestellt werden, daß die die Löslichkeit kontrollierende feste Phase sich nicht während des Experimentes ändert. Diese Zusammenhänge werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit in weiter unten beschriebenen Experimenten untersucht.

Mit Hilfe der von Marshall und Mitarbeitern bestimmten Aktivitätskoeffizienten von SiO₂(aq) ermittelten Hershey und Millero [1986] die pK-Werte von H₃SiO₄⁻ und von H₂SiO₄²⁻ bei 25°C in von NaCl dominierten Lösungen und berechneten die Parameter β(0) und β(1) für die Pitzergleichungen für die Wechselwirkung der hydrolysierten Kieselsäure (H₃SiO₄⁻) mit Na⁺-Ionen. Ein Wert für θ_{H₃SiO₄,Cl} wurde nicht bestimmt, er ist also gleich 0 gesetzt. Das Modell kann auf kompliziert zusammengesetzte Laugen oder andere Temperaturen nicht angewendet werden, da die entsprechenden Parameter nicht vorliegen. Da nur wenige Daten für die SiO₂-Löslichkeit in alkalischen Laugen bei höheren Temperaturen vorliegen, können keine Wechselwirkungsparameter für die Hydrolyse von Kieselsäure berechnet werden. Damit ist der Anwendungsbereich des zu erstellenden Modells von vornherein auf einen pH-Bereich beschränkt, in dem die Hydrolyse der Kieselsäure vernachlässigt ist, d.h. auf Lösungen mit pH-Werten << 8.

Im Rahmen des Pitzermodells kann bei nicht allzu hoher Konzentration von neutralen Spezies n die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten γ von der Konzentration (in Molalität m) aller anderen Kationen c und Anionen a mit Hilfe der zweiten Virialkoeffizienten λ durch Gleichung

$$\ln \gamma_n = \sum_{c=1}^{N_c} m_c 2\lambda_{Nc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a 2\lambda_{Na}$$

beschrieben werden. In den Gleichungen geben N_c und N_a die Zahl voneinander verschiedenen Ionen an. Marshall [1980 b] leitete folgenden Zusammenhang zwischen dem Aktivitätskoeffizienten von SiO₂(aq) und dem Verhältnis der Löslichkeit von amorpher Kieselsäure in reinem Wasser S₀ und in Salzlauge S ab.

$$\gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = (S_0/S)$$

Dieser Zusammenhang ist nur gültig, wenn der pH-Wert der Lösung wesentlich kleiner als der pK-Wert ist. Hierbei ist der formale Unterschied von SiO₂(aq) und H₄SiO₄ zu beachten, wobei das Löslichkeitsprodukt sowohl durch die Gleichung SiO₂(am) <-> SiO₂(aq) als auch durch SiO₂(am) <-> H₄SiO₄ + 2H₂O ausgedrückt wird. Im letzteren Falle würde sich aus dem Löslichkeitsquotienten nur das Produkt aus γ_{H₄SiO₄} und dem Quadrat der Wasseraktivität

ermitteln lassen.

Die Abhängigkeit des molalen oder molaren Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration m oder M an Salz in Lösung konnte Marshall mit den empirischen Gleichungen

$$\log \gamma = D \cdot m + E \cdot m^2$$

$$\log Y = D' \cdot M + E' \cdot M^2$$

und Fitparametern D und E beschreiben. Gute Übereinstimmung mit den Meßdaten wurde auch erzielt, wenn $E=E'=0$ gesetzt wurden. Unter diesen Bedingungen entspricht die obige Gleichung der von Setchenow [1892] vorgeschlagenen Beziehung für die Abhängigkeit des Aussalzeffektes neutraler Moleküle von der Molarität des Salzes. Für kompliziert zusammengesetzte Laugen zeigte Marshall [1980b], daß die verschiedenen D -Werte sich additiv verhalten, d.h. für den Aktivitätskoeffizienten in einer Lauge mit den Salzbestandteilen i gilt

$$\log \gamma = \sum D_i \cdot m_i$$

Diese Gleichung hat bereits viel Ähnlichkeit mit der Pitzer-Gleichung für neutrale Spezies. Der wesentliche Unterschied ist, daß die D -Werte für die Wechselwirkung zwischen den Salzkomponenten und $\text{SiO}_2(\text{aq})$ in der Pitzer-Gleichung durch die zweiten Virialkoeffizienten λ für die Wechselwirkung von Einzelionen mit $\text{SiO}_2(\text{aq})$ ersetzt werden. Für die Lösung eines reinen Salzes i gilt deshalb mit $m_i = m_a/v_a = m_c/v_c$

$$D_i = 2 \cdot (v_a \lambda_a + v_c \lambda_c) / \ln(10)$$

Die zweiten Virialkoeffizienten zur Beschreibung der Wechselwirkung der einzelnen Ionen mit $\text{SiO}_2(\text{aq})$ sind durch das lineare System vom Typ obiger Gleichung festgelegt, wenn der λ -Wert eines einzelnen Ions willkürlich festgelegt oder durch eine sonstige Beziehung bestimmt ist. Pitzer et al. [1976] setzten den Wert von $\lambda_{\text{Cl},\text{N}}$ auf 0. Dem wurde auch hier gefolgt. Die Wahl der Konvention hat keinen Einfluß auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von $\text{SiO}_2(\text{aq})$, da die sich aus den λ -Werten für die Wechselwirkung von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ mit Anionen und Kationen ergebenden D oder γ -Werte von der Wahl der Einzelionenparameter unabhängig sind.

Für die Temperaturabhängigkeit des Parameters D geben Chen und Marshall [1982] die folgende empirische Beziehung an:

$$D = a' + b' \cdot T + c' \cdot T^2$$

wobei T die absolute Temperatur und a' , b' , c' empirische Parameter sind. Diese Gleichung ist der im EQ3/6 verwendeten Gleichung

$$\lambda = a + b \cdot (T - 298.15) + \frac{1}{2} c \cdot (T - 298.15)^2$$

ähnlich, jedoch müssen die für binäre Elektrolyte geltenden Parameter a' , b' und c' in die Einzelionenparameter a , b und c umgewandelt werden. Unter Beibehaltung der Konvention, daß die Parameter für Cl gleich 0 sind, können aus den Koeffizienten a' , b' , c' durch ein einfaches lineares Gleichungssystem die als konstant angesehenen a , b und c -Werte für jedes Ion ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1: Parameter a, b, c zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von λ für die Wechselwirkung von $\text{SiO}_2(\text{aq})$ mit wichtigen Kationen und Anionen (abgeleitet von den Arbeiten von Marshall und Chen [1982]), Gültigkeitsbereich: $T = 25\text{-}200^\circ\text{C}$, Molalität = 0 - (max m)

		a	b	c	max m
Na	SiO_2	9,250E-2	-3,090E-4	7,025E-7	6,0
K	SiO_2	3,220E-2			5,0
Mg	SiO_2	2,925E-1	-5,313E-4	-1,458E-6	6,0
Ca	SiO_2	3,224E-1			6,0
Cl	SiO_2	0,000E+0	0,000E+0	0,000E+0	12,0
SO_4	SiO_2	-1,395E-1	2,620E-5	-3,404E-6	4,5

Zum Test der Datenbasis wurden Rechenergebnissen mit Literaturdaten am Beispiel der Löslichkeitsversuche mit amorphem SiO_2 von Marshall et al. [1980], sowie Chen und Marshall [1982] verglichen. In den Abbildungen 3 bis 6 sind die berechneten Ergebnisse als durchgezogene Kurven und die Literaturdaten in Symbolen dargestellt. Die Lösungskonzentration hängt mit dem Aktivitätskoeffizienten stark von der Zusammensetzung der Salzlauge ab. Es zeigt sich, daß durch die Rechnungen sowohl die experimentell beobachtete Erhöhung (in Gegenwart von Na_2SO_4) wie die Verringerung der Löslichkeit von SiO_2 bei steigender Salzkonzentration mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden konnte. Die vorliegende Datenbasis kann also für die Anwendung auf diese binären Elektrolyte als verifiziert angesehen werden.

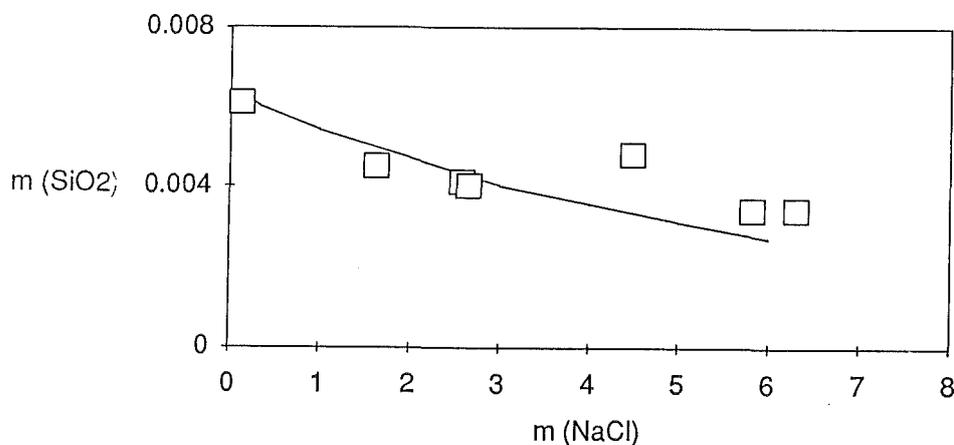
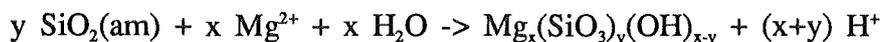


Abbildung 3: System $\text{SiO}_2(\text{am})\text{-NaCl}$ bei 100°C . Vergleich der mit EQ3/6 berechneten Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ mit experimentellen Daten aus der Literatur [Marshall et al. 1979-82]

Die Rechnungen für konzentrierte MgCl_2 -Lösungen wiesen darüberhinaus auf eine Übersättigung von Mineralien wie Talk oder Sepiolit(cr) hin. Es stellte sich also die Frage, ob vielleicht die Abnahme der $\text{SiO}_2(\text{aq})$ -Konzentration mit der MgCl_2 -Konzentration statt auf den Aktivitätskoeffizienten auf die Bildung einer stabileren Mg-Silikatphase gemäß der Reaktion



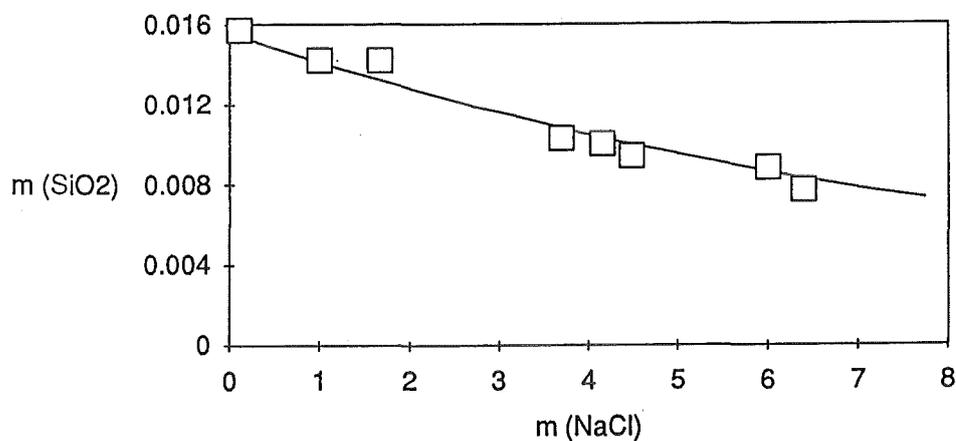


Abbildung 4: System $\text{SiO}_2(\text{am})\text{-NaCl}$ bei 200°C . Vergleich der mit EQ3/6 berechneten Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ mit experimentellen Daten aus der Literatur [Marshall et al. 1979-82]

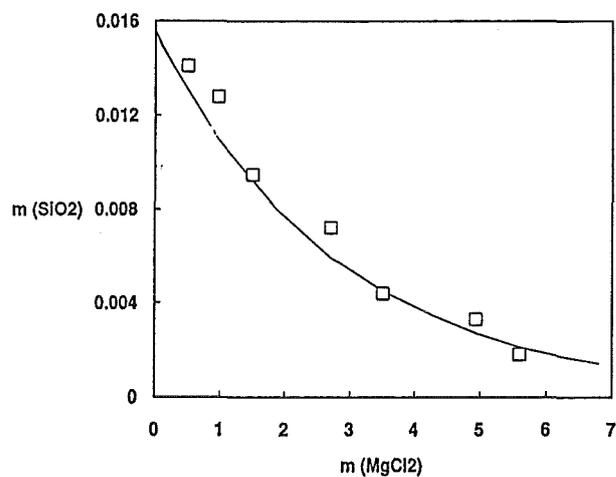


Abbildung 5: System $\text{SiO}_2(\text{am})\text{-MgCl}_2$ bei 200°C . Vergleich der mit EQ3/6 berechneten Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ mit experimentellen Daten aus der Literatur [Marshall et al. 1979-82]

zurückzuführen ist. Eine solche Phase könnte die $\text{SiO}_2(\text{aq})$ -Konzentration auch in Gegenwart von noch nicht umgewandeltem $\text{SiO}_2(\text{am})$ kontrollieren, wenn sich das Silikat entweder sehr schnell bildet oder die $\text{SiO}_2(\text{am})$ -Partikel in Form einer passivierenden Schicht umhüllt. Es war deshalb erforderlich, die die Löslichkeit kontrollierende feste Phase eingehend zu untersuchen.

Berechnungen und experimentelle Bestimmung der SiO_2 Löslichkeit in drei typischen Salzlösungen

Für komplizierter zusammengesetzte gesättigte Salzlösungen sollte das Modell mit Hilfe eines experimentellen Programms getestet werden. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) (mit EDX) wurde auch die Beschaffenheit der die Löslichkeit kontrollierenden festen Phase vor und nach den Experimenten untersucht. Für die Löslichkeitsversuche wurden drei typische Salzlösungen ausgewählt, basierend auf Erkundungsergebnissen für den Salzstock Gorleben. Die Zusammensetzungen sowie Herstellungsrezepturen der Laugen wurden 1986 vom BMFT-Arbeitskreis für hochradioaktive

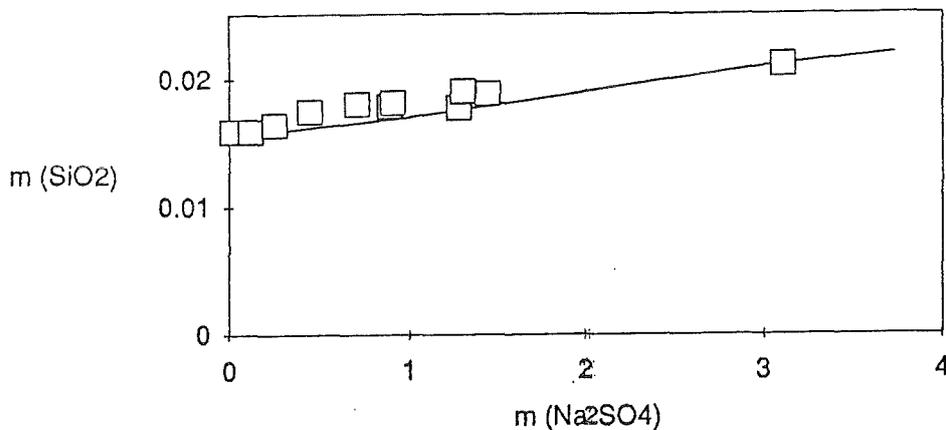


Abbildung 6: System $\text{SiO}_2(\text{am})\text{-Na}_2\text{SO}_4$ bei 200°C . Vergleich der mit EQ3/6 berechneten Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{am})$ mit experimentellen Daten aus der Literatur [Marshall et al. 1979-82]

Abfallprodukte als Referenz z.B. für Korrosionsversuche mit Glas oder anderen Materialien empfohlen.

Lauge 1: $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in den invarianten quinären Punkten Q und R

Lauge 2: $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-(NaCl-KCl)-H}_2\text{O}$

Lauge 3: $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-(KCl-MgCl}_2\text{)-H}_2\text{O}$

Für 25°C (Lauge 1: 55°C) sind die Zusammensetzungen der Laugen in Tabelle 2 angegeben. Für Experimente bei höheren Temperaturen wurden alle Laugen mit NaCl und die Laugen 2 und 3 auch mit CaSO_4 nachgesättigt, dh. es wurde soviel NaCl bzw. CaSO_4 zugegeben, wie es der Sättigung bei Testtemperatur entspricht.

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Laugen 1-3 (in Molalität)

Lauge	1	2	3
Na	0.378	0.083	6.036
K	0.967	0.022	0.037
Mg	4.471	5.401	0.018
Ca	--	0.316	0.021
Cl	9.933	11.538	6.036
SO_4	0.177	0.0006	0.058

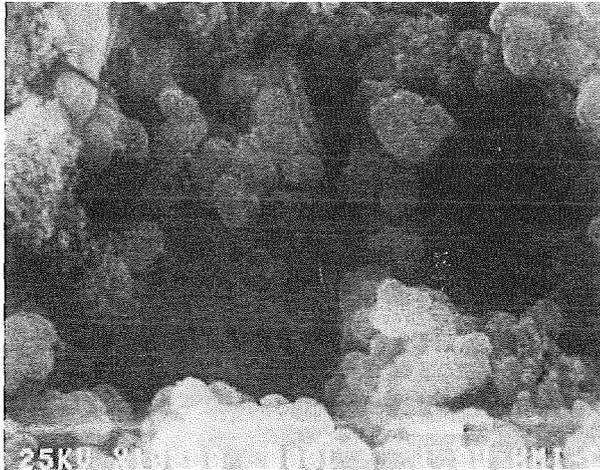
Für die Versuche wurde $\text{SiO}_2(\text{am})$ (Merk Nr. 657) mit einer Pulverfraktion $< 100 \mu\text{m}$ verwendet, welche in mehr als 20 Waschvorgängen von anhaftenden Feinstpartikeln befreit wurde. Kriterium für die Beendigung der Waschprozedur war, daß sich bei Kontakt des Produktes mit dem Waschwasser keine Eintrübung ergab. Abbildung 7 zeigt das



Abbildung 7: Sekundärelektronenbild des bei den Löslichkeitsversuchen eingesetzten $\text{SiO}_2(\text{am})$ vor dem Start der Tests

Sekundärelektronenbild des bei den Löslichkeitsversuchen eingesetzten $\text{SiO}_2(\text{am})$ vor dem Start der Tests. Um sicherzustellen, daß sich wirklich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, wurden die Experimente über einen wesentlich längeren Zeitraum als bei Marshall et al. (dort maximal 8 Tage) durchgeführt. Die Testzeiten beliefen sich auf 2, 4, 20 und 180 Tage. Die Versuche wurden in Teflongefäßen (Lösungsvolumen ca. 40 mL) durchgeführt (oberhalb von 100°C : mit Teflon ausgekleidete Autoklaven).

In Abbildung 8 ist ein exemplarisches Sekundärelektronenbild des Produktes nach Beendigung der Tests aufgeführt. Der Versuch wurde in Lösung 1 bei 190°C für 180 Tage durchgeführt. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt deutlich unter $1 \mu\text{m}$. Die EDX-Analyse zeigte Si als deutlichen Hauptbestandteil. Die ebenfalls gefundenen geringeren Mengen an Al sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen der eingesetzten Materialien zurückzuführen. Der nur in Spuren vorhandene Mg-Anteil zeigt, daß sich Mg-Silikat allerhöchstens in Spurenmengen gebildet haben kann und daß, wenn es sich überhaupt gebildet hat, seine Bildung zu langsam erfolgt, um zu nennenswertem Umsatz zu führen. Die Zeitabhängigkeit der Si-Lösungskonzentration ist exemplarisch in Abbildung 9 dargestellt. Im wesentlichen war die Lösungskonzentration konstant, dh. es hat sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt genügend schnell, sodaß die von Marshall und Mitarbeitern innerhalb von 8 Tagen gewonnenen Daten als Gleichgewichtsdaten anzusehen sind. Eine zeitabhängige Bildung von Mg-Silikaten mit damit verbundener Absenkung der Si-Konzentration wurde nicht beobachtet. Die Bildung von Mg-Silikaten führt im Prinzip zur pH-Werteabnahme (s. obige Reaktion). Dies konnte jedoch im Rahmen der vorliegenden Versuche nicht nachgewiesen werden, weil der pH-Wert selbst in Blind-Lösungen bei einem Wert von 4 lag (nach Korrektur des Elektrolytbrücken-Potentials [Grambow und Müller 1990]). Der niedrige pH-Wert in den Blindproben wurde auf eine Freisetzung von HF aus dem verwendeten Teflongefäßmaterial zurückgeführt (F^- mit Konzentrationen wurden mit der



EDX:

Si
KCl
Al
Spur Mg

Abbildung 8: Sekundärelektronenbild von SiO₂(am) nach Beendigung der Tests. Testbedingungen: Lösung 1 bei 190°C für 180 Tage. EDX-Analyse: Hauptbestandteil Si, geringere Mengen an Al und KCl, Spuren von Mg

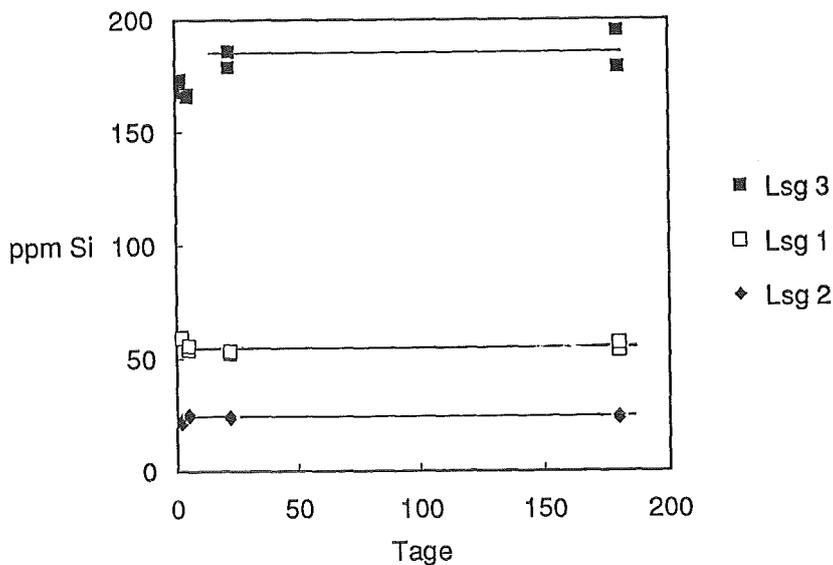


Abbildung 9: Zeitabhängigkeit der Si-Lösungskonzentration bei Löslichkeitsversuchen mit SiO₂(am) bei 190°C in drei hochkonzentrierten Salzlösungen.

Ionenchromatographie ermittelt). Da in diesem pH-Bereich die SiO₂-Löslichkeit pH-unabhängig ist, kann davon ausgegangen werden, daß die experimentellen Ergebnisse durch die Ansäuerung nicht beeinflußt wurden.

In Tabelle 3 werden Rechenergebnisse mit den auf Molalität umgerechneten Meßwerten verglichen. Jeder experimentelle Wert ist ein Durchschnittswert von 6 Meßwerten bei 3 verschiedenen Zeiten (4, 20 und 180 d). Für Laugen 1 und 3 sind die Übereinstimmungen ausgezeichnet. Für die Lösung mit dem höchsten Ca-Gehalt (Lösung 2) gibt es bei hoher Temperatur eine Abweichung von bis zu 40%, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Wechselwirkungsparameter für Ca-H₄SiO₄ nur für 25°C bekannt sind.

Die im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung von Messung und Rechnung zeigt, daß es möglich ist, vollen Gebrauch von den Daten von Marshall et al. [1979-82] zu machen, trotz fehlender Festkörperanalyse und kurzer Versuchszeiten. Die Bestimmung der SiO₂(am)-Löslichkeit in den 3 Salzlösungen schafft darüberhinaus eine Basis zur Interpretation experimenteller Resultate von Korrosionsversuchen mit hochradioaktiven Abfallgläsern in den gleichen Medien. In Tabelle 3 sind zum Vergleich die bei Auslaugversuchen an dem COGEMA-Glas R7T7 ermittelten SiO₂-Sättigungskonzentrationen [Grambow und Müller 1990] aufgeführt. Zumindest in Lauge 1 und 2 sind die Gleichgewichtskonzentrationen für amorphe Kieselsäure sehr ähnlich mit den in Auslaugversuchen gefundenen Konzentrationen. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß die Konzentration in Lösung durch SiO₂(am) kontrolliert wird.

Tabelle 3: Vergleich der in den Laugen 1-3 experimentell bestimmten Löslichkeit von amorphem SiO₂ sowie der Sättigungskonzentration des SiO₂ Anteils eines Glases mit Rechenergebnissen des Programmes EQ3/6 basierend auf der vorliegenden Pitzer-Datenbasis. Meßwerte sind Mittelwerte von 6 Einzelmessungen im Zeitabstand von 4 bis 180 Tagen. Molalität in mmol.

Lauge	T °C	Experim. SiO ₂ (am)	EQ3/6 SiO ₂ (am)	Experim. Glas
1	110	0.65	0.71	0.5
	150	1.24	1.31	1.0
	190	2.27	2.29	1.4
2	110	0.45	0.39	0.3
	150	0.59	0.75	0.6
	190	1.01	1.38	0.7
3	110	2.66	2.73	0.6
	150	4.42	4.42	1.7
	190	7.21	6.67	3.6

Schlußfolgerung

Mit dem oben beschriebenen auf der Elektrolyththeorie von Pitzer beruhenden Modell ist es möglich, sowohl für hochkonzentrierte binäre Elektrolyte als auch für hexäre Salzlösungen Aktivitätskoeffizienten von Si (und damit die Löslichkeiten von polymorphen SiO₂-Phasen) im Bereich von 25-200°C zu berechnen, solange der pH-Wert kleiner als 8 ist. Löslichkeitsdaten für SiO₂(am) aus der Literatur konnten mit den Rechnungen gut nachvollzogen werden. Mit der vorhandenen Datenbasis ist es nun auch möglich, die Löslichkeiten von Al-freien Alkali- bzw. Erdalkalisilikaten zu berechnen. Die Bildung von Mg-Silikaten scheint bei den Löslichkeitsversuchen keine Rolle gespielt zu haben.

Literatur

Chen C.A. und W.L. Marshall, "Amorphous Silica Solubilities - IV. Behavior in Pure Water und Aqueous Sodium Chloride, Sodium Sulfate, Magnesium Chloride und Magnesium Sulfate Solutions up to 350°C", *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 279-287 (1982)

Dandurand J.L. und J. Schott, "New Data on the Solubility of Amorphous Silica in Organic Compound-Water Solutions and a New Model for the Thermodynamic Behavior of Aqueous Silica in Aqueous Complex Solutions", *J. Soln. Chem.* 16, 237-256 (1987)

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kalium, Anhangband, Ergänzungsband, Verlag Chemie, Weinheim (1970)

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kalium, Anhangsband, "Die Salze der Ozeanischen Ablagerungen und ihre Lösungen." Verlag Chemie, Weinberg (1942)

Grambow, B., "Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model and Application", JSS-project report 87-02, SKB, Stockholm (1987)

Grambow, B. "A General Rate Equation for Nuclear Waste Glass Corrosion", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 44, Pittsburgh, PA (1985) pp. 15-27

Grambow, B. und R. Müller, "Chemistry of Glass Corrosion in Salt Brines", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 176, Pittsburgh, PA (1990)

Greenberg J.P. und N. Möller, "The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: A Chemical Equilibrium Model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O System, to High Concentration from 0°C to 250°C", Geochim. Cosmochim. Acta 52, 2503-2518 (1989)

Gueddari M., C. Monnin, D. Perret, B. Fritz, Y. Tardy, "Geochemistry of Brines of Chott El Jerid in Southern Tunisia: Application of Pitzer's Equations." Chem. Geol. 39, 165-178 (1983)

Harvie C.E. und J. Weare, "The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O System from Zero to High Ionic Concentrations at 25°C", Geochim. Cosmochim. Acta 44, 981-997 (1980)

Harvie C.E., N. Möller, J. Weare, "The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-CO₂-H₂O System to High Ionic Strength at 25°C", Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1203-1618 (1984)

Helgeson H.C., D.H. Kirkham, G.C. Flowers, "Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes: IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 600C and 5 KB", Am. J. Sci. 281, 1249-1516 (1981)

Hershey J.P. und F.J. Millero, "The Dependence of the Acidity Constants of Silicic Acid on NaCl Concentration Using Pitzer's Equations", Mar. Chem. 18, 101-105 (1986)

Marshall W.L., "Amorphous Silica Solubilities - I. Behavior in Aqueous Sodium Nitrate Solutions; 25-300C, 0-6 molal", Geochim. Cosmochim. Acta 44, 907-913 (1980a)

Marshall W.L. und J.M. Warakowski, "Amorphous Silica Solubilities - II. Effect of Aqueous Salt Solutions at 25°C", Geochim. Cosmochim. Acta 44, 915-924 (1980)

Marshall W.L., "Amorphous Silica Solubilities - III. Activity Coefficient Relations and Predictions of Solubility Behavior in Salt Solutions; 0-350C", Geochim. Cosmochim. Acta 44, 925-931 (1980b)

Marshall W.L. und C.A. Chen, "Amorphous Silica Solubilities - V. Prediction of Solubility Behavior in Aqueous Mixed Electrolyte Solutions to 300C", Geochim. Cosmochim. Acta 46, 289-291 (1982)

Möller N., "The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: A Chemical Equilibrium Model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O-System, to High Temperature und Concentration", Geochim. Cosmochim. Acta 52, 821-837 (1988)

Pabalan R.T. und K.S. Pitzer, "Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Mixtures und the Prediction of Minerals Solubilities to High Temperatures for Mixtures in the System Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O", Geochim. Cosmochim. Acta 51, 2429-2443 (1987)

Pitzer K.S., "Thermodynamics of Electrolytes I: Theoretical Basis and General Equations", J.Phys.Chem. 77, 268-277 (1973)

Pitzer K.S., "Theory: Ion Interaction Approach" in Activity Coefficients in Electrolyte Solutions" Vol I, ed. R.M. Pythowicz, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida USA (1979)

Pitzer K.S. und L.F. Sylvester, "Thermodynamics of Electrolytes. VI. Weak Electrolytes Including H₃PO₄", J. Soln. Chem. 5, 269-278 (1976)

Setchenow, Ann. Chim. Phys. (6), 25, 226 (1892)

Sjöberg S., Y. Haggglund, A. Nordin, N. Ingri "Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminum(III) in Aqueous Solutions. V. Acidity Constants of Silicic Acid and the Ionic Product of Water in the Medium Range 0.05-2.0 M Na(Cl) at 25°C", Mar. Chem. 13, 35-44 (1983)

Sposito G. und S.J. Traina, "An Ion-association Model for Highly Saline, Sodium Chloride-dominated Waters", J. Environ. Qual. 16, 80-85 (1987)

Wolery T.J., "EQ3NR, A Computer Programm for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: User's Guide and Documentation", Lawrence Livermore Natl. Lab., UCRL-53414, Livermore CA. USA (1983a)

Wolery T.J., "EQ3/6 Modifications for Geochemical Modeling of Brines", Lawrence Livermore National Laboratory Report, Livermore, CA. USA (1983b)

Wie stark sind die Wechselwirkungen der Hauptkomponenten auf die berechneten Aktivitäten der Neben- und Spurenkomponenten in natürlichen Gewässern? - Eine Fallstudie mit dem Pitzermodell BrinEQ.

Dipl.-Min. Heinrich Kahlert Sediment-Petrographisches Institut; Goldschmidstr. 1; 3400 Göttingen
jetztige Anschrift: Mineral.- Petrograph. Institut; Neuenheimer Feld 236; 6900 Heidelberg

I.) Vorwort

Das Programm *BrinEQ* ("Brine Equilibrium") wurde entwickelt, um Aktivitäten von ionaren Spezies als Funktion von Konzentration (max. 6 molar), Druck (1- max. 1000 bar) und Temperatur (0- 300 °C) zu berechnen (Kahlert, 1989). Hierbei wurde auf die "specific-ion-interaction" Theorie von Pitzer (1973, 1987) zurückgegriffen, die vor allem in den letzten 10 Jahren durch die Arbeitsgruppe um Weare und Mitarbeitern (Harvie & Weare, 1980; Harvie et al., 1984) in den Geowissenschaften eine zunehmende Bedeutung gewann. In den genannten Arbeiten wurde gezeigt, daß viele sog. "Ion-association models" (WateqF, 1984; EQ3, 1979) bei konzentrierteren Lösungen (Meerwasser, "Brines") zu vollkommen unterschiedlichen Ergebnissen in den berechneten Aktivitäten gelangten. Eine Modellierung dieser Gewässer war somit mit einer großen "numerischen Unschärfe" verbunden.

Diese Arbeit möchte mit Hilfe der Pitzertheorie ein semiquantitatives Modell liefern, das eine Abschätzung des Reaktionsvermögens ("Aktivität") von Neben- und Spurenkomponenten ermöglicht, die sich alleine aus ihrer Ladungsgröße bzw. -art ergeben. Außerdem soll gezeigt werden, daß die Hauptkomponenten einen großen Einfluß auf das Lösungsverhalten der Spuren- und Nebenkomponten besitzen ("Matrixeffekte"), wohingegen die Spurenelemente keine nennenswerte Veränderung der Aktivitäten der Hauptlösungsteilnehmer verursachen. Dabei werden als Inputparameter die Rechenergebnisse von zwei "typischen" Gewässern ("river, sea water test case") vorgestellt, die sowohl in der Natur als repräsentativ gelten können als auch in der Literatur (Nordstrom et al., 1979) als "internationaler" Standard gelten.

II.) Art und Umfang der Wechselwirkungen

Die Summe aller Wechselwirkungen und die damit verbundene Abweichung der Ionen vom "idealen" Verhalten, wird mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten

ausgedrückt. In der Regel liegt der Wert zwischen 0 (sehr starke Nichtidealität) und 1 (Idealität). Das "wahre" Reaktionsvermögen (Aktivität) der Spezies in der Lösung bei gemessenen Konzentrationen wird mit folgender Gleichung ausgedrückt:

$$a_i = \Gamma_i m_i \quad (1)$$

Dabei ist a die Aktivität, Γ der Aktivitätskoeffizient und m die Konzentration einer bestimmten Spezies i .

In der Pitzertheorie werden zwei Lösungskräfte unterschieden, die einen Einfluß auf das Lösungsverhalten der Ionen besitzen:

1. "longe-range electrostatic forces"

Hierbei spielen vor allem die Ladungsart (positiv-negativ) bzw. -größe (1,2,3 ..) der gelösten ionaren Spezies eine Rolle, wie auch die makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittel (Dichte, relative Permittivität oder Dielektrizitätskonstante), hier also von Wasser.

2. "short-range interactions"

Damit werden die Einflüsse beschrieben, die die Wechselwirkungen von unmittelbar benachbarten Ionen berücksichtigen. Dabei werden wiederum zwei Grenzfälle unterschieden:

2.A. Zweifach Wechselwirkungen, d.h. Zusammentreffen zweier Spezies, die miteinander in "besonderer" Weise in Wechselwirkung treten ("Zweierkomplex").

- a. gleichgeladene Ionen (z.B. $i = \text{Na}^+$, $j = \text{K}^+$)
- b. ungleichgeladene Ionen (z.B. $i = \text{Na}^+$, $j = \text{Cl}^-$)
- c. Ionen mit Neutrale (z.B. $i = \text{Na}^+$, $j = \text{CO}_2(\text{aq})$)
- d. evtl. Neutrale mit Neutrale (z.B. $i = \text{CO}_2$, $j = \text{H}_3\text{PO}_4$)

2.B. Dreifach Wechselwirkungen, d.h. Zusammentreffen dreier Spezies, die miteinander in Wechselwirkung treten ("Dreierkomplex").

- a1. gleichgeladene Ionen (z.B. $i = \text{Na}^+$, $j = \text{K}^+$, $k = \text{Ca}^{2+}$)
- a2. gleichgeladene Ionen (z.B. $i = \text{Cl}^-$, $j = \text{SO}_4^{2-}$, $k = \text{HCO}_3^-$)
- b1. ungleichgeladene Ionen (z.B. $i = \text{Na}^+$, $j = \text{Ca}^{2+}$, $k = \text{Cl}^-$)
- b2. ungleichgeladene Ionen (z.B. $i = \text{SO}_4^{2-}$, $j = \text{Cl}^-$, $k = \text{Na}^+$)
- c. Ionen mit Neutrale (z.B. $i = \text{Na}^+$, $j = \text{CO}_2(\text{aq})$, $k = \text{Cl}^-$)
- d. evtl. Neutrale mit Neutrale (z.B. $i = \text{CO}_2$, $j = \text{H}_3\text{PO}_4$, $k = \text{NH}_3$)

So wären Wechselwirkungen von einem "Viererkomplex" durchaus denkbar und dieses Konzept wurde von Scatchard 1968 vertreten. Doch zeigten Pitzer und seine Mitarbeiter 1973 und später, daß dieses Konzept zwar durchaus "richtige" bzw. reproduzierbare Ergebnisse erzielt, doch ist die statistische Signifikanz im Vergleich so unbedeutend besser gewesen, daß aus Gründen der Einfachheit darauf verzichtet wurde.

Im thermodynamischen Sinne werden die Effekte der spezifischen Ionenwechselwirkungen durch die Überschuß Gibb'sche freie Enthalpie, G^{EX} , ausgedrückt und durch Umformungen erhält man den Aktivitätskoeffizienten (Kürzel: AK), der eine bequemere und geeignetere Interpretation zuläßt. Der AK wird für schwach reagierende Spezies in Virialform ausgedrückt:

$$\ln \Gamma_i = \ln \Gamma_i^{DH} + \sum_j B_{ij}(I) m_j + \sum_j \sum_k C_{ijk} m_j m_k + \dots \quad (2)$$

wobei m die Molalität, Γ_i der AK einer bestimmten Spezies i ist. Γ_i^{DH} ist eine modifizierte Form der Debye-Hückel Gleichung ("1. Fall"), welche vor allem eine Funktion der Ionenstärke I ist. $B_{ij}(I)$ ("Fall 2.A") und C_{ijk} ("Fall 2.B") sind spezifische Wechselwirkungsparameter. Pitzer (1973) gibt einen explizit phänomenologischen Ausdruck für die Ionenstärkeabhängigkeit von $B_{ij}(I)$ an. In dem Pitzermodell aus dem Jahre 1987 ist der dritte Virialkoeffizient, C_{ijk} , ionenstärkeunabhängig, obwohl im Prinzip eine Abhängigkeit bestehen könnte (Phutela & Pitzer, 1983). Außerdem kann die Existenz eines Parameters C_{ijk} für drei verschieden wechselwirkende Partikel mit gleicher Ladung vernachlässigt werden, da die Abstoßungskräfte ("long-range forces") eine Annäherung unmöglich machen. B und C sind druck- und temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit wird meist anhand einfacher Gleichungen beschrieben, doch durch die Zusammensetzung der Lösung sind diese Größen nur mit der Ionenstärke I verknüpft, die folgend definiert wurde:

$$I = 1/2 \left(\sum_{N_c=1}^{N_c} m_c Z_c^2 + \sum_{N_a=1}^{N_a} m_a Z_a^2 \right) \quad (3)$$

Dabei ist Z_c oder Z_a die Ladung bzw. m_c und m_a die Molalität des Kation "c" und Anion "a".

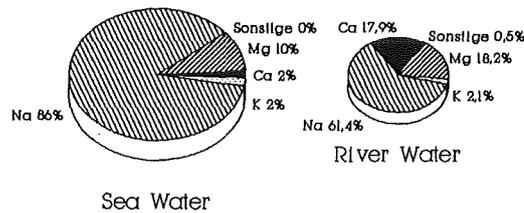
III.) Definition der Hauptkomponente

Vergleicht man die relative Konzentrationsverteilung der verschiedenen Spezies in folgenden Abbildungen (Abb. 1. & 2.; Angaben in mol %), so kann in beiden Fällen ("river, sea water") von einem 7-Komponentensystem (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} bzw. Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) ausgegangen werden, d.h. die eigentlichen Freiheitsgrade wären durch die genannten Ionen definiert und die dabei

auftretenden Wechselwirkungen resultierten fast ausschließlich aus den genannten Spezies.

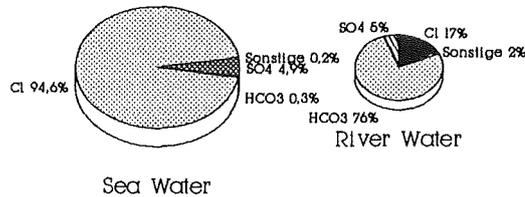
In natürlichen Gewässern sind in bedeutend geringerer Konzentration verschiedene Spurenstoffe enthalten, die nur z.T. in dem Programm *BrineQ* berücksichtigt wurden. Alle vorkommenden Ionen in einem Programm einzuschließen, wäre auch nicht zu empfehlen, da die Rechenzeit im Falle der Berücksichtigung des Pitzeralgorithmus "explosionsartig" ansteigen würde. Die Anzahl der Wechselwirkungsparameter ergibt sich aus dem Faktor $m^2 + m \cdot N$ im quadratischen Fall (Anzahl Kationen = Anionen), wobei m eine Konstante und N die Anzahl der Spezies ist.

Abb. 1. Kationen
Die relative, prozentuale Speziesverteilung von natürlichen Gewässern



Daten von Nordstrom et al. (1979)

Abb. 2. Anionen
Die relative, prozentuale Speziesverteilung von natürlichen Gewässern



Daten von Nordstrom et al. (1979)

IV.) Diskussion der berechneten Aktivitätskoeffizienten

Um die Effekte der Hauptkomponenten auf andere Ionen stärker hervorzuheben, wurden 3 verschiedene Parametersätze angefertigt, so daß jeweils 3 verschiedene Versionen von *BrineQ* kompiliert wurden. So wurde eine Berechnung mit einem vollständigen Datensatz (siehe Abb. 3 & 4 "Komplett") durchgeführt, die alle¹ geeigneten bis dahin in der Literatur veröffentlichten Wechselwirkungsparameter umfasst.

Anschließend wurde ein Parametersatz entwickelt, der keine spezifischen Wechselwirkungen von Neben- und Spurenkomponenten auf Hauptkomponenten besitzt, d.h. alle Parameter der Gl. (2) (" B_{ij} & C_{ijk} ") wurden auf Null gesetzt (= keine spezifischen Wechselwirkungen). Somit sind die 2. und 3. Glieder der Gl. (2) zu vernachlässigen und die Wechselwirkungen ergeben sich nur aus dem 1. Glied ("longe-range interactions"), den sog. Debye-Hückel Term. Damit wurde die Berechnungen mit einem modifizierten bzw. verkürzten Parametersatz (siehe Abb. 3 & 4 "limit.") sowohl mit als auch ohne dem "higher-order" Elektrostatik-Term (Pitzer, 1975; "mit E-Term; ohne E-Term") für unsymmetrische Mischungspaare durchgeführt. Der Elektrostatik-Term wurde aus Überlegungen der statistischen Thermodynamik entwickelt und wurde von Pitzer (1975) vorgestellt. Die dabei auftretenden Integrale wurden in der Literatur (Kim & Frederick, 1988; Khoo et al., 1978; Roy et al., 1980; Pitzer, 1987) meistens numerisch gelöst. Andere Autoren (Pitzer, 1975; Kahlert 1989, 1990) können auf eine wesentlich schneller konvergierende, geschlossene Lösung zurückgreifen, wobei Kahlert (1990) eine ebenso gute Übereinstimmung im Vergleich zu den verschiedenen numerischen Verfahren findet.

Das Einbinden des Elektrostatik-Terms in die Berechnungen soll zeigen, wie stark dieser Term den berechneten AK verändert, zumal in der Literatur über die Bedeutung dieses Terms (Guédari et al., 1983; Harvie & Weare, 1980) widersprüchliche Angaben gemacht wurden.

Aus diesem Grunde wird sich die Diskussion auf die folgenden Abbildungen (3.a, 3.b; 4.a, 4.b) beschränken, in denen die berechneten AK für verschie-

¹ Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß es in der Literatur für häufig bestimmte Mischungspaare (z.B. Na-Ca-Cl) unterschiedliche Parameter veröffentlicht wurden. Die Werte sind im allgemeinen abhängig von dem jeweiligen Konzentrationsbereich der Untersuchung. Es wurde denjenigen Werten der Vorzug gegeben, die in einem relativ geringen Ionenstärkebereich (0-5 mol/kg H₂O) bestimmt wurden, da es sich bei diesen Parametern um gefittete Daten handelt. Sie stimmen bei einem niedrigeren Ionenstärkebereich mit Messungen besser überein. Aus diesem Grund wurden v.a. Parameter für den niedrigeren Ionenstärkebereich berücksichtigt, da die beiden hier vorgestellten Analyseergebnisse auf jedenfall zu den verdünnteren Lösungen zu zählen sind.

dene Spezies und verschiedene Datensätze ("Komplett mit E-Term, Limit. ohne E-Term, Limit. mit E-Term") graphisch dargestellt werden, um eine Interpretation im Sinne des Bearbeiters zu erleichtern. Dabei werden von links nach rechts die Spezies mit zunehmender Ladung aufgetragen ($B = B(OH)_4^-$; $SiO_2 = H_3SiO_4^-$).

Abb. 3.a. River Water Kation
Berechnete Aktivitätskoeff. (AK) bei
konst. Ionenstärke ($I = 2.4E-3$ mol/kg)

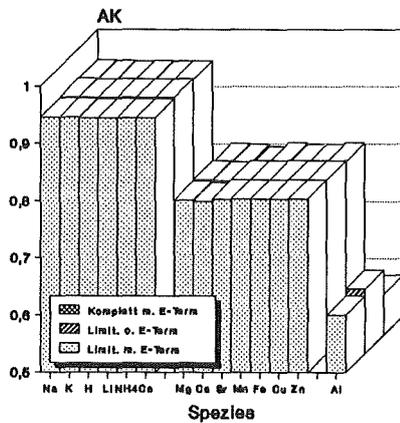
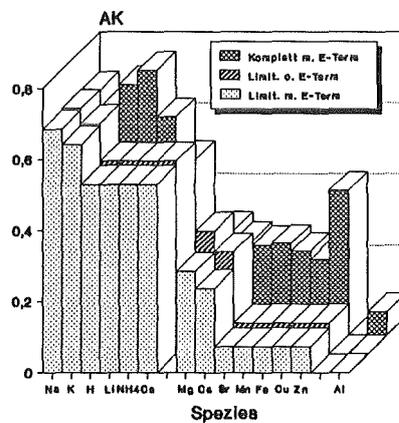


Abb. 3.b. Sea Water Kation
Berechnete Aktivitätskoeff. (AK) bei
konst. Ionenstärke ($I = 0.723$ mol/kg)



Da die Hauptkomponenten (Definition siehe Kap. III.), im Gegensatz zu den Spurenelementen, durch ihre hohe Konzentration den größten Beitrag aller Wechselwirkungen leisten, resultiert daraus sowohl mit dem kompletten, als auch mit dem eingeschränkten Parametersatz ("Limit.") eine nahezu identische Berechnung des AK. Somit sind die Einflüsse der Neben- auf die Hauptkomponenten vernachlässigbar gering. Damit ist bei Nichtberücksichtigung einer seltenen Spezies eine hohe Genauigkeit des AK der Hauptspezies gewährleistet (siehe Hauptkomp. "Komplett" bzw. "Limit.").

Andererseits sind die Einflüsse der Hauptspezies auf die sonstigen Spezies bei höheren Ionenstärken ("sea water") meist sehr bedeutend ("Matrixeffekte"). Wie aus den Abb. 3.b bzw. 4.b vor allem bei den Anionen und höher geladenen Ladungsträgern zu ersehen ist (siehe Nebenkomp. "Komplett" und "Limit."), sind die Resultate des berechneten AK der Nebenkomp. im Falle des limitierten und kompletten Datensatz sehr unterschiedlich; ein Indiz dafür, daß unbedingt alle Wechselwirkungsparameter der Haupt- und Nebenkomp. in die Berechnungen mit einbezogen werden müssen.

Somit kann für verdünntere Lösungen von einer gewissen "Artverwandtschaft" der Ionen nach deren Ladung (1, 2, 3) gesprochen werden (Abb. 3.a, 4.a), da

sich die Wechselwirkungen v.a. aus den "long-range forces" rekrutieren. Für konzentriertere Lösungen ("sea water") jedoch lassen sich keine Gesetzmäßigkeiten nach den schon genannten "Regeln" (Ladung etc.) erkennen (Abb. 3.b, 4.b), da die Wechselwirkungen kürzere Reichweite bedeutend sind. Ausserdem zeigen die Anionen im Vergleich zu den Kationen einen größeren Trend zur Individualität, was leicht aus der unterschiedlichen Größe des AK innerhalb einer Ladungsklasse zu entnehmen ist.

Abb. 4.a. River Water Anion
Berechnete Aktivitätskoeff. (AK) bei
konst. Ionenstärke ($I = 2.4E-3$ mol/kg)

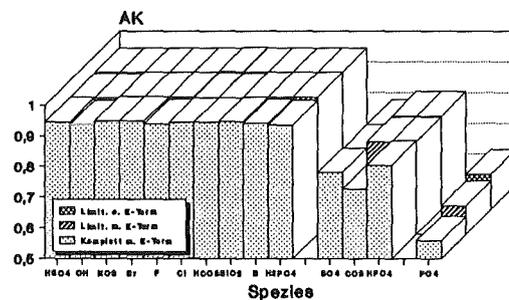
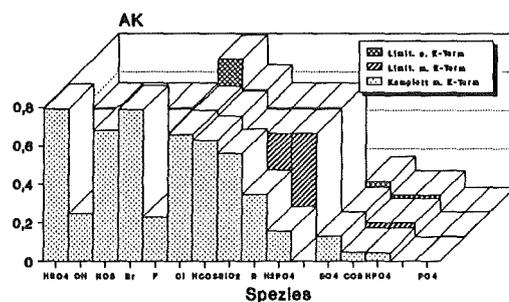


Abb. 4.b. Sea Water Anion
Berechnete Aktivitätskoeff. (AK) bei
konst. Ionenstärke ($I = 0.723$ mol/kg)



An dieser Stelle soll der Einfluß des Elektrostatik-Terms² auf den berechneten AK erwähnt werden ("mit E-Term - ohne E-Term"):

² In der Literatur wurden unterschiedliche " C_{ijk} "-Parameter veröffentlicht, die sowohl mit (Harvie et al., 1980; 1984) als auch ohne Berücksichtigung (Pitzer, 1979) des E-Terms erfolgte. Durch einen unkritischen Gebrauch oder sogar durch Vermischung dieser Parameter könnte sich eine Inkonsistenz der Berechnungen ereignen. Es wurde hier ausschließlich auf Datensätze zurückgegriffen, in denen der E-Term explizit mit einbezogen wurde. Da in beiden Fällen ("mit bzw. ohne E-Term") mit identischen " C_{ijk} "-Parameter gerechnet wurde, in den der E-Term ebenfalls explizit miteinbezogen werden muß, kann das im 2. Fall ("ohne E-Term") strenggenommen zu Inkonsistenzen der Berechnungen zur Folge haben. Doch in diesem Fall haben die Auswirkungen dieser Inkonsistenz bei den doch relativ geringen Ionenstärken für die Aussagen des Artikels keine Relevanz und können somit vernachlässigt werden.

Es kann aus den Abbildungen (3.a,b & 4.a,b) entnommen werden, daß ohne Berücksichtigung des E-Terms eine größere Idealität (= AK größer) aller Ionen berechnet wird. Der relative Unterschied bei höherwertigen (2, 3) Ionen (PO_4^{3-} 340 %; Al^{3+} 300 % zwischen "Limit. mit E-term" bzw. "ohne E-Term" bei Meerwasser) ist größer, da die Ladungsdifferenz der Matrix -hier die häufiger auftretenden, einwertige Ionen- einen starken (nichtlinearen) Mischungseffekt zur Folge haben. Dieser Mischungseffekt ist v.a. für die hier aufgeführten 3-wertigen Ionen wirksam. Aus Gründen der Vollständigkeit werden an dieser Stelle die Zahlenwerte des "sea water" Falles angegeben, da durch die Art der graphischen Darstellung die numerischen Unterschiede nicht sichtbar werden:

	Al^{3+}	PO_4^{3-}
a.) Komplet mit E-Term	6.48E-2	1.26E-5
b.) Limit. mit E-Term	1.37E-3	1.22E-3
c.) Limit. ohne E-Term	4.09E-3	4.09E-3

Es sollte hier erwähnt werden, daß die Wahl der Spezies in dem Modell *Bri-
nEQ* neben ihrer Häufigkeit auch nach ihrer Verschiedenartigkeit des zu erwartenden chemischen Verhaltens erfolgte. So wurden Alkali- (Na^+), Erdalkali (Ca^{2+})- sowie Buntmetalle (Cu^{2+}) wie auch schwache (HCO_3^- , NO_3^-) bzw. starke "Komplexbildner" (F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) in die Überlegungen mit einbezogen, damit eine allgemeinere und somit wahrscheinlich bessere Beurteilung des chemischen Reaktionsvermögens der unterschiedlichen Spezies ermöglicht wird.

Die Grenzen dieses hier vorgestellten Modells sind dann erreicht, wenn in einer bestimmte Ladungsgruppe (1, 2, 3) unterschiedliche AK berechnet werden; ein Indiz dafür, daß die (nicht linearen) Wechselwirkungen kürzerer Reichweite als Funktion der Ionenstärke vor allem durch das 2. Glied der Gl. (2) bestimmt werden. Somit ist eine Regelmäßigkeit nicht zu erkennen und eine "semiquantitative" Beurteilung nicht möglich. Dennoch sollte festgehalten werden, daß ein gewisses "konformes" Verhalten der Spezies vorliegen kann, die durch eine geringe Abweichung der individuell verschiedenen berechneten AK bei den jeweiligen Ladungsklassen charakterisiert ist. Ein Abweichen von dieser Regel ist bei den Anionen schon bei geringeren Ionenstärken zu erwarten. Das gleiche gilt für höher geladene Ionen, die ebenso einen größeren Trend zur "Nonkonformität" besitzen.

V.) Zusammenfassung und Ausblick

Eine Klassifizierung der Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Spezies nach deren Ladung ist für verdünnte Lösungen ("river water") möglich. Dennoch dürfte diese Einteilung bei konzentrierteren Lösungen versagen, da die (nicht linearen) Wechselwirkungen kürzerer Reichweite als Funktion der Ionenstärke sehr stark anwachsen und somit eine Modellierung erschweren. Ausserdem wurde bisher noch nicht erforscht, bei welchen Wässern (brackiges Milieu etc.) die Kräfte kürzerer Reichweite einen größeren Einfluß auf den individuellen Aktivitätskoeffizienten besitzen.

Sollten Untersuchungen von Spurenelemente (Cs^+ , Sr^{2+} , Am^{3+}) in konzentrierteren Lösungen (Meerwasser, "brines") erfolgen, müssen alle Wechselwirkungsparameter mit den Hauptkomponenten bekannt sein, um eine quantitative Modellierung zu erlauben. Da aber zur Zeit die Datenbasis vor allem bei höheren Temperaturen ($> 50^\circ\text{C}$) für die Nebenkomponten äußerst dünn ist, müssen noch weitere experimentelle Forschungen durchgeführt werden, damit die daraus resultierenden Erkenntnisse zu überzeugenden Resultaten bei der (theoretischen) Modellierung führen.

Literatur

- Gueddari, M.; Monnin, C.; Perret, D.; Fritz, B. & Tardy, Y.T (1983)
Geochemistry of brines of the chott el Jerid in southern Tunisia- Application of Pitzers equation.
Chem. Geol. Vol. 39; S. 165- 178
- Harvie, C.E. & Weare, J.H. (1980)
The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O systems from zero to high concentration at 25°C.
Geochim. Cosmochim. Acta Vol. 44; S. 981- 997
- Harvie, C.E.; Möller, N. & Weare, J.H. (1984)
The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O systems from zero to high concentration at 25°C.
Geochim. Cosmochim. Acta Vol. 48; S. 723- 751
- Kahlert, H.E.R.K. (1989)
Vergleichende Studie von Computermodellen anhand von Wasseranalysen der Literatur und Entwicklung eines Programms (BrinEQ), das thermodynamische Eigenschaften von Lösungen berechnet.
unpubliz. Diplomarbeit der Uni Göttingen.
- Kahlert, H.E.R.K. (1990)
BrinEQ- A new Turbo-Pascal Program for Calculating Thermodynamic Properties of Ionic Species with the PITZER Equation.
Computers & Geosciences in prep.
- Khoo, K.H.; Lim, T.K. & Chan, C.Y. (1978)
Activity Coefficients for the System HCl+CoCl₂+H₂O at 298.15 K.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 74; S. 2037- 2044
- Kim, H.T & Frederick Jr., W.J. (1988)
Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions at 25 °C: 2. Ternary Mixing Parameters.
J. Chem. Eng. Data Vol. 33; S. 278- 283

Nordstrom et al. (1979)

A Comparison of Computerized Chemical Model for Equilibrium Calculations in Aqueous Systems.
in: Jenne, E. A. (edit.) Chemical Modelling in Aqueous Systems; American Chemical Society (Symposium Series No. 93 Wash.); S. 857- 892

Phutela, R.C. & Pitzer, K.S. (1983)

Thermodynamics of Aqueous Calcium Chloride.
J. Solut. Chem. Vol. 15; S. 649-662

Pitzer, K.S. (1973)

Thermodynamics of Electrolytes I: Theoretical Basis and General Equations.
J. Phys. Chem. Vol. 77; S. 268- 277

Pitzer, K.S. (1975)

Thermodynamics of Electrolytes V: Effects of Higher-Order Electrostatic Terms.
J. Sol. Chem. Vol. 4; S. 249- 265

Pitzer, K.S. (1979)

Theory: Ion Interaction Approach.
in: Pytkowicz, R.M. (edit) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions (CRC Press, Boca Raton) Vol. 1; S. 157- 208

Pitzer, K.S. (1987)

A Thermodynamic Model for Aqueous Solutions of Liquid-like Density.
in: Carmichael, I.S.E. & Eugster, H.P. (edit.) Reviews in Mineralogy Vol. 17; S. 97- 142

Roy, R.N.; Gibbons, J.J.; Trower, J.K. & Lee, G.A. (1980)

Application of Pitzer equations on the system $\text{HCl}+\text{MnCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ at various temperatures.
J. Solut. Chem. Vol. 9; S. 535- 551

Scatchard, G. (1968)

The excess free energy and related properties of solutions containing electrolytes.
J. Am. Chem. Soc. Vol. 50; S. 3124- 3130

Teilnehmer am Workshop
"GEOCHEMISCHE MODELLIERUNG"
vom 19.9.- 20.9.
im Kernforschungszentrum Karlsruhe

- Dr. J. Baumann Bundesanstalt f. Geowissenschaften und Rohstoffe
Stilleweg 2
3000 Hannover 51
- Dr. P. Behra EAWAG
Überlandstr. 133
CH-8600 Dübendorf
Schweiz
- Dr. U. Berner PSI
CH-5232 Villingen
Schweiz
- Dr. Böttcher Sediment-Petrographisches Institut
Universität Göttingen
Goldschmidtstr. 1
3400 Göttingen
- Dr. D. Donnert KfK/IRCH
Postfach 3640
7500 Karlsruhe 1
- Prof. S.H.Eberle KfK/PTWT
Postfach 3640
7500 Karlsruhe 1
- Dr. J. Eikenberg PSI
CH-5232 Villingen
Schweiz
- Dr. W.E. Falck British Geological Survey
Fluid Processes Research Group
Keyworth
Nottingham NG12 5GG
Great Britain
- Dr. B. Grambow KfK/INE
Postfach 3640
7500 Karlsruhe 1
- Dr. U.von Gunten EAWAG
Überlandstr. 133
CH-8600 Dübendorf
Schweiz
- Dr. B. Heger Inst. f. angewandte Geologie
FU - Fachbereich Geowissenschaften
Wichernstr. 16
1000 Berlin 33

- Dr. H.J. Herbert GSF / IfT
Theodor-Heuss-Str. 4
3300 Braunschweig
- Dr. B. Herrling Inst. f. Hydromechanik
Universität Karlsruhe
Postfach 6980
7500 Karlsruhe 1
- H. Kahlert Keplerstr. 7
3400 Göttingen
- Dr. B. Kienzler KfK/INE
Postfach 3640
7500 Karlsruhe 1
- T. Könecke Bergakademie Freiberg
Sektion Chemie
Leipziger Str.
9200 Freiberg
DDR
- Dr. V. Koß Inst. f. Energietechnik
TU Berlin
Marchstr. 18
1000 Berlin 10
- Dr. T. Kühle GSF / IfT
Theodor-Heuss-Str. 4
3300 Braunschweig
- Dr. B. Merkel Inst. f. Wasserchemie u. chemische Balneologie
TU München
Postfach 202420
8000 München 2
- Prof. A. Pekdeger Inst. f. angewandte Geologie
FU - Fachbereich Geowissenschaften
Wichernstr. 16
1000 Berlin 33
- Dr. H. Poelchau Inst. f. Erdöl u. organische Geochemie
KFA - ICH-5
Postfach 1913
5170 Jülich
- Dr. G. Rudolph KfK/INE
Postfach 3640
7500 Karlsruhe 1
- Dr. G. Tittel Bundesamt f. Strahlenschutz
Fachbereich Nukleare Entsorgung u. Transport
Postfach 100149
3320 Salzgitter 1
- Dr. H.J. Lensing Inst. f. Hydromechanik
Universität Karlsruhe
Postfach 6980
7500 Karlsruhe 1

Dr. M. Vogt Lahmeyer International
Abt. RU1
Lyoner Str. 22
6000 Frankfurt/Main 71

Dr. F. Zude GSF / IfT
Theodor-Heuss-Str. 4
3300 Braunschweig

Dr. A. Zysset Inst. f. Hydromechanik
ETH Höggerberg
CH-8093 Zürich
Schweiz