



UMWELTLEISTUNGEN

aquaC

aquaC

Aquatische Chemie

(vers 8.0)

Harald Kalka

– UIT GmbH Dresden, Feb 2018 –

aquaC

Bedienungsanleitung

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	3
ABKÜRZUNGEN	5
0 EINLEITUNG	7
0.1 Kurzer Überblick	8
0.2 Grundoperationen	9
0.3 Wasserbehandlung und Verfahrenskombination	10
0.4 Modulare Programmstruktur (Input/Output)	10
0.5 Programminstallation.....	12
0.6 Verzeichnis- und Filestruktur	12
1 ZUR AQUATISCHEN CHEMIE	15
1.1 Elementspektrum und Speziierung	15
1.2 Thermodynamisches Gleichgewicht vs. Kinetik	16
1.3 Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante	17
1.4 Nichtideale Lösungen und Aktivitätsmodelle	18
1.5 Redoxreaktionen	20
1.6 Komplexbildung	22
1.7 Gleichgewicht mit Festphasen	23
1.8 Oberflächenadsorption.....	24
1.9 Thermodynamische Basisdaten	25
2 PROGRAMMBEDIENUNG – GRUNDFUNKTIONEN	27
2.1 Das Hauptfenster	27
2.2 Modellparameter – Das Optionsfenster	29
2.2.1 Mineralphasen	30
2.2.2 Ladungsausgleich	30
2.2.3 Redoxprozesse für Stickstoff.....	31
2.2.4 Dichteeffekt	32
2.2.5 Parameter der Oberflächen-Komplexierung (Adsorption)	33
2.2.6 Elektrische Leitfähigkeit	35
2.3 Erstellen einer Startlösung (Inputwasser).....	36
2.3.1 Das Editierfenster	36
2.3.2 Dateneingabe und Syntax-Regeln	37
2.3.3 Eingabe der Konzentration (Maßeinheiten)	38
2.3.4 Berechnung von DIC aus Pufferkapazitäten	39
2.3.5 Eingaben zum Mineralvorrat (Startmenge)	40
2.4 Chemisches Gleichgewicht & Ergebnistabellen.....	42
2.4.1 Gleichgewichtseinstellung mit Ladungsausgleich	42
2.4.2 Chemisches Gleichgewicht – Übersichtsschema	43
2.4.3 Ergebnistabellen	44
2.5 Ladungsbalance und Ionenbilanzfehler	46
2.5.1 Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich	46
2.5.2 Analysedaten und chemisches Gleichgewicht.....	47
2.6 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Calcitsättigung).....	48
2.6.1 Bewertungstemperatur.....	48
2.6.2 Berechnung und Ergebnisanzeige	49
2.7 Pufferkapazitäten	50
2.8 Mineralauflösung.....	51
2.9 Mischen von Wässern.....	53

3	PROGRAMMBEDIENUNG – REAKTIONEN	55
3.1	Einstufige Prozesse	55
3.1.1	Chemikalien-Zugabe	55
3.1.2	Neutralisation und Ansäuerung (pH-Anhebung/Senkung)	56
3.1.3	Gleichgewicht mit CO ₂ -Gasphase	57
3.1.4	Aufkonzentration (Evaporation) und Verdünnung	57
3.2	Profile: Mehrstufige Prozesse	58
3.2.1	pH-Profile (Säure-Base-Titration)	58
3.2.2	Schrittweise Chemikalien-Zugabe	60
3.2.3	Schrittweise Temperatur-Erhöhung	61
3.2.4	Schrittweise Aufkonzentration/Verdünnung	61
3.2.5	Ergebnisdarstellung: Diagramme	62
4	ANWENDUNGSBEISPIELE	63
4.1	pH-Bestimmung und chemisches Gleichgewicht	63
4.1.1	Salzlösung	63
4.1.2	pH einer schwachen Säure	63
4.1.3	Regenwasser	64
4.1.4	Leitungswasser	64
4.1.5	Ammoniak in Gewässern	65
4.2	Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich	67
4.2.1	Haldensickerwasser	67
4.2.2	Ionenbilanz mit und ohne AQUAC	68
4.3	Carbonat-System & Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	70
4.3.1	Pristines Regenwasser	70
4.3.2	Sickerwasser (Bodenwasser)	71
4.3.3	Kohlensäure vs. Schwefelsäure	72
4.3.4	Auflösung von Calcit in reinem Wasser	74
4.3.5	Grund- und Sickerwasser	75
4.3.6	Auflösung von Calcit in natürlichen Systemen	76
4.3.7	Calcit-Auflösung durch Säure-Titration	76
4.3.8	Aggressive Kohlensäure	80
4.3.9	Calcitsättigung eines Wassers nach DIN (April 1995)	81
4.4	Säuren und Basen	82
4.4.1	Äquivalenzpunkte	82
4.4.2	Alkalinitätsbestimmung durch Titrieren	83
4.4.3	Natronlauge im CO ₂ -Gas-Gleichgewicht	83
4.4.4	Pufferkapazitäten	84
4.4.5	Berechnung von DIC aus Pufferkapazitäten	84
	REFERENZEN	87
	ANHANG	89
A	MAßEINHEITEN	90
B	CALCITSÄTTIGUNG	91
C	CARBONAT-SPEZIIERUNG	92



ABKÜRZUNGEN

AEC	Anion Exchange Capacity
CEC	Cation Exchange Capacity
ΔIB	Ionenbilanzfehler
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
EC	Electrical Conductivity
GUI	Graphical User Interface
HFO	Hydrous Ferric Oxide
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IX	Ion Exchange
LF	(elektrische) Leitfähigkeit
OOP	Object Oriented Programming
OF	Oberfläche (z.B. OF-Komplexbildung)
REE	Rare Earth Elements
TDS	Total Dissolved Solids
TIC	Total Inorganic Carbon
Vol%	Volumenprozent

0 EINLEITUNG

Das Programm AQUAC simuliert chemische Reaktionen und Prozesse in wässrigen Lösungen: u.a. Ladungsbilanzierung und -anpassung, Speziierung, Komplexbildung, Redoxprozesse, Gleichgewichtseinstellung mit Fest- und Gasphasen, Fällung/Mitfällung, Ionenaustausch sowie Adsorption (Oberflächen-Komplexierung). Für die Reaktionsthermodynamik wird als „Subroutine“ das international bewährte U.S.G.S.-Programm PHREEQC [PA12] verwendet.

Mit AQUAC lassen sich Wasseranalysen prüfen und beurteilen (Ionenbilanzfehler, Pufferkapazitäten, Calcitsättigung). Als eine Art „virtuelles Wasserlabor“ erlaubt es Chemikalien-Zugaben, Temperatur- und pH-Wert-Variationen sowie Mineralauflösungen – die Ergebnisse werden als Schema und/oder Grafik angezeigt (Titrationskurven).

Mit AQUAC kann aber auch eine Abfolge beliebig vieler Prozessstufen der Wassertechnologie (Wasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung) simuliert werden: Mischen, Neutralisation, Entsäuerung, CO₂-Gas-Gleichgewicht. Dies schließt die Chemikaliendosierung und Reststoffbilanzierung ein.

Die Bedienung des Programms AQUAC ist einfach und erfolgt über eine grafische Oberfläche. Durch Optimierung der Software liegt die Rechenzeit pro Prozessschritt auf modernen PC's in der Größenordnung von wenigen Millisekunden. Damit kann eine Vielzahl von Aufgaben binnen kurzer Zeit gelöst werden; die Prozesssimulation wird so zum „täglichen Geschäft“ für Labors und Planungsbüros. Ein kleines Tutorium zur Wasserchemie dient dabei als Einstieg in diese Thematik.

Anwender: Das Programm AQUAC ist für einen breiten Nutzerkreis geeignet: Analytiklabors, Planungsbüros für Anlagen zur Wasserbehandlung, Betriebe von Wasserbehandlungsanlagen, Betriebe und Labors der Wasserwirtschaft, Hochschulen und Forschungseinrichtungen, Umweltämter und Behörden, Sanierungsbetriebe für Grund-, Gruben- und Oberflächenwässer u.a.

0.1 Kurzer Überblick

Bis zum Ende des 18. Jh. sah man Wasser als *ein* Element an. Sogar James Watt, der Erfinder der Dampfmaschine, glaubte daran. Erst danach setzte sich allmählich die Vorstellung von des Wassers nichtelementarer Natur durch – als H_2O . Wasser zerlegt Stoffe in ihre „Einzelteile“ und verknüpft die Bausteine untereinander neu. Programme wie AQUAC machen es möglich, derartige Prozesse nachzubilden. Schon ein Dutzend Elemente erzeugen weit über 100 Ionen, Komplexe und Moleküle, deren mengenmäßige Verteilung stark von Temperatur, pH-Wert, Redoxpotenzial und anderen Milieuparametern abhängt. Mit diesem Wissen lassen sich Messdaten prüfen, Varianten simulieren und Vorhersagen treffen.

Das Programm AQUAC basiert auf Erfahrungen, die in zahlreichen UIT-Studien zur geochemischen und Verfahrensmodellierung gesammelt wurden. Seit 1998 wird AQUAC ebenfalls zur Planung und Optimierung von Wasserbehandlungsanlagen eingesetzt. Die vorliegende Version bietet dem Anwender ein umfangreiches Repertoire an hydrochemischen und Wasserbehandlungsprozessen, wobei als chemischer Modellkern („numerical solver“) das bewährte U.S.G.S.-Programm PHREEQC [PA99] eingesetzt wird, dessen Bedienung jedoch aufwendig ist und in der Regel Spezialisten vorbehalten bleibt.

Zwei Dinge waren es, die mit AQUAC zu verwirklichen im Vordergrund standen: Zum einen, ein robustes Werkzeug für den Praktiker zur schnellen Entscheidungsfindung zu schaffen (welches kaum Vorkenntnisse abverlangt), zum anderen aber auch für Experten ein Modell zu liefern, das detaillierte aquachemische Untersuchungen erlaubt.

Das vorliegende Handbuch gliedert sich in drei Teile:

- Kapitel 2:** Aquachemische Prozesse und Parameter
- Kapitel 3:** Programmbedienung
- Kapitel 4:** Anwendungsbeispiele

Für einen Neueinstieg sei direkt auf die Anwendungsbeispiele in Kapitel 4 verwiesen.

Doch auch ohne die vorliegende Programmbeschreibung erhält man durch einfaches „Probieren“ einen Überblick zur Funktionsweise von AQUAC. Dazu starte man mit den voreingestellten Parametern (z.B. Startlösung „mineW“) alle angezeigten Prozessschritte: Ladungsbilanzierung, Mischen, Neutralisation etc. Die berechneten Lösungen können dabei übernommen und als Startlösung an den Anfang eines neuen Prozesses gesetzt werden. Bei diesem Vorgehen variere man auch die Parameter im Optionsfenster.

0.2 Grundoperationen

Zu den Grundoperationen von AQUAC gehören die Prozesse:

- Ladungsbilanzierung (Bestimmung Ionenbilanzfehler)
- Ladungsausgleich durch pH- bzw. Elementanpassung
- pH-Bestimmung von Salzen, Basen, Säuren
- Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Calcitsättigung)
- Pufferkapazitäten
- Ionen-Speziierung (durch Komplexbildung)
- Redoxreaktionen und Phasengleichgewichte (Auflösen/Ausfällen)
- Mischen und Verdünnen wässriger Lösungen
- Säure- und Basen-Titration auf vorgegebenen pH-Wert
- Reaktionen (Chemikalien-Zugabe, Neutralisation, Ansäuerung, Gleichgewicht mit CO₂-Gasphase)
- Mineral-Auflösung und Sättigungsindizes
- Evaporation (Aufkonzentration durch Entzug von H₂O)
- Temperatur- und pH-Profile (Neutralisations- und Stabilitätskurven)
- Trinkwasseraufbereitung (Entsäuerung)
- Verfahrensmodellierung (Kombination beliebig vieler Wasserbehandlungsschritte)

Folgende Einstellungen und Optionen stehen dabei zur Verfügung:

- Erzeugung von Inputwässern (Startlösungen)
- Editieren vorhandener Lösungen
- pe-Wert-Fixierung (Einstellen Belüftungsgrad)
- Auswahl von Festphasen aus Vorgabelisten
- Auswahl thermodynamischer Datenbanken
- Auswahl des Adsorptionsmechanismus (Oberflächenkomplexbildung)

Die Parametereinstellung sowie die Erzeugung von Startlösungen erfolgt mittels Editier- und Dialogfeldern. Mit Hilfe der Ladungsbalance können Analysedaten auf Plausibilität geprüft werden.

Neben der pH-Bestimmung von Säuren, Basen und Salzlösungen (Chemikalien-Zugabe) wird auch der umgekehrte Weg beschritten: die Berechnung der Chemikaliendosierung aus der pH-Vorgabe (Neutralisieren, Ansäuern).

AQUAC behandelt wässrige Lösungen in ihrer allgemeinen Form als *Suspensionen*, welche neben der eigentlichen Lösung (gelöste Stoffe) auch Feststoffanteile (ungelöste Stoffe) enthalten.

0.3 Wasserbehandlung und Verfahrenskombination

Für verfahrensschemische Zwecke (Wassertechnologie, Wasserreinigung) können wässrige Lösungen mit Chemikalien behandelt werden: Chemikalienzugabe, Neutralisation, Ansäuerung, Gleichgewicht mit CO_2 -Gasphase. Die Anzahl der Verfahrensschritte ist unbegrenzt und kann mit Mischungen externer Wässer kombiniert werden. Neben der chemischen Zusammensetzung der Prozesslösungen werden die anfallenden Feststoffe und der Chemikalienverbrauch ausgegeben (Dosierung). Ein Beispiel ist in Abb. 0.1 gegeben.

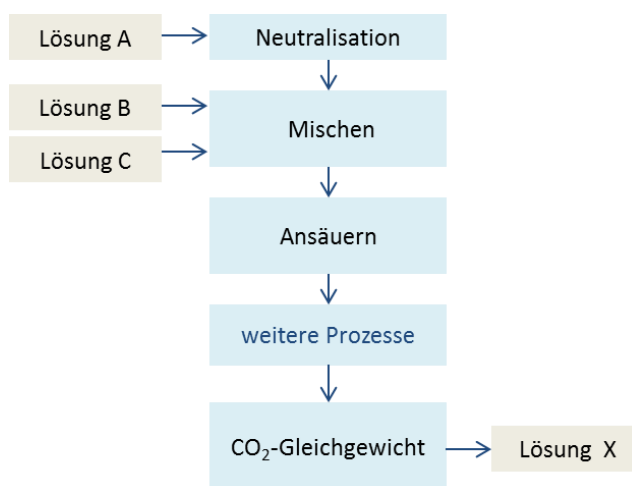


Abb. 0.1 Beispiel für eine Abfolge von Prozessschritten

Alle Zwischenergebnisse (Tabellen und Inputfiles) werden von AQUAC unter einer fortlaufenden Nummer im Dateinamen abgespeichert und stehen für weitergehende Untersuchungen bzw. Präsentation zur Verfügung. (Die entsprechenden Dateinamen findet man in der unteren Fensterleiste der angezeigten Tabellen.)

0.4 Modulare Programmstruktur (Input/Output)

Die Programmstruktur von AQUAC ist in Abb. 0.2 schematisch angedeutet. Das Programm besteht aus unterschiedlichen Modulen: Teilmodell A, B, C, usw. Jedes Teilmodell wiederum nutzt PHREEQC als chemischen Modellkern. Die Anzahl der PHREEQC-Aufrufe ist bei mehrstufigen Prozessen nicht begrenzt.

Der Daten-Input von AQUAC umfasst drei Kategorien:

- Inputfile der Startlösung (pH, pe, Elementkonzentrationen)
- Parameter der Teilmodelle
- thermodynamische Basisdaten für PHREEQC (Gleichgewichtskonstanten, etc.)

Die Startlösungen befinden sich im Unterverzeichnis INP (Archiv); diese können neu erstellt, editiert oder als Ergebnis eines Prozessschrittes berechnet werden. Die Parameter der Teilmodelle werden per Dialog vom Anwender eingegeben (Voreinstellungen in

ac.ini). Die thermodynamischen Basisdaten für PHREEQC sind in Datenbanken zusammengefasst (ASCII-Files) und werden nicht verändert.

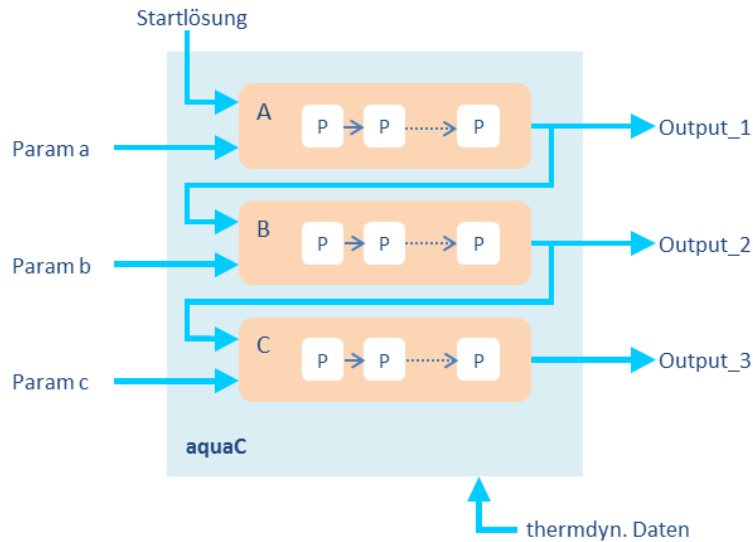


Abb. 0.2 Modulare Programmstruktur: AQUAC umfasst einzelne Teilmodelle A, B, C, ... welche PHREEQC (P) als „Unterprogramm“ mehrfach nutzen

Die Ergebnisse eines Teilmodells werden als Output ausgegeben bzw. an den Anfang eines neuen Prozesses gesetzt. Folgende Formen der Ergebnisdarstellung stehen dem Anwender in AQUAC zur Verfügung:

- Tabellen
- Prozessschemata
- Grafiken
- ASCII-Datenfiles (Text-Dateien)

Für jeden Prozess werden Text-Dateien zur Weiterverarbeitung – z.B. in Excel – angelegt. Außerdem können Schemata und Grafiken direkt von der Bedienoberfläche aus gedruckt werden. Für spezielle Untersuchungen lassen sich sowohl die vollständigen PHREEQC-Outputfiles als auch die PHREEQC-Inputfiles zur externen Weiterverwendung abrufen.

0.5 Programminstallation

Das Programm AQUAC umfasst neben der eigentlichen ausführbaren Datei `ac.exe` noch zahlreiche andere Dateien (DLL's, Packages, INI-Files, Thermodynamische Basisdaten etc.). Diese Dateien werden bei der Programminstallation beim Starten von `setup.exe` automatisch in ein Verzeichnis kopiert (Voreinstellung: `C:\AQUAC`). Zur Verzeichnis- und Filestruktur siehe § 0.6.

Damit die Bedienoberfläche von AQUAC auf dem Bildschirm nach der Installation genauso aussieht wie in den Abbildungen des vorliegenden Manuals, empfiehlt sich die Bildschirmeinstellung: „Kleine Schriftarten“.

Folgende Beispielwässer werden bei der Programminstallation ins Archiv (INP-Verzeichnis) eingetragen:

H ₂ O	reines Wasser (H ₂ O bei 25 °C)
mineW	saures Bergbauwasser
halde	hochkontaminiertes Haldensickerwasser
GrundW	oberhessisches Grundwasser aus [Ma90]
BspC1 bis BspC5	5 Beispielwässer zur Calcitsättigung
Cyanid	cyanidhaltiges Grundwasser

Die Startlösungen lassen sich im Archiv löschen bzw. umbenennen (Taste *Archiv*, rechte Maustaste anklicken).

0.6 Verzeichnis- und Filestruktur

Bei der Installation wird per Voreinstellung folgende Verzeichnisstruktur angelegt (Hauptverzeichnis kann vom Anwender geändert werden):

Hauptverzeichnis mit folgenden Unterverzeichnissen:	C:\AQUAC
Inputverzeichnis (Archiv)	INP
Outputverzeichnis	OUT
thermodynamische Daten	DATA_BASE
Konfigurationsfiles	INI, INI_USER
temporäres Arbeitsverzeichnis	TMP, SOL, PHR
Zusatzverzeichnisse	HELP, MANUAL

Die Anwendung wird durch Aufruf von `ac.exe` im Hauptverzeichnis gestartet. Im Hauptverzeichnis. Die Dateien im Arbeitsverzeichnis werden direkt von der Bedienoberfläche aus verwaltet, so dass der Anwender keinen unmittelbaren Kontakt zu ihnen hat.

Für den Anwender von Interesse sind das Inputverzeichnis `INP` und das Outputverzeichnis `OUT`. Das `INP`-Verzeichnis wird (zusammen mit allen Beispieldateien) beim ersten Programmstart angelegt; es enthält die Files der so genannten Inputwässer (Start-



lösungen mit Angaben zu Temperatur, pH, pe, Elementkonzentrationen). Diese Files mit der Erweiterung *.sol werden direkt von der Bedienoberfläche aus erzeugt (ediert) bzw. sind Ergebnis eines vorangegangenen Prozessschrittes. Im Archiv können die Startlösungen umbenannt bzw. gelöscht werden (Taste Archiv, Klick auf rechte Maustaste).

Das Outputverzeichnis enthält die Rechenergebnisse, welche in der Anwendung entweder in Tabellenform oder als Grafik dargestellt werden. Diese Dateien stehen dem Anwender zur Weiterverarbeitung z.B. in EXCEL zur Verfügung. Man beachte: Bei jedem Programmstart werden alle vorhandenen Dateien mit der Erweiterung *.txt gelöscht.

Die Tabellen im Outputverzeichnis erscheinen jeweils doppelt: einmal mit der Maßeinheit *mg/L* und zum anderen mit der Maßeinheit *mmol/kg*. Im ersten Fall enthält der Filename vor dem Punkt ein G, im zweiten Fall ein M (z.B. proc_2G.txt und proc_2M.txt).

1 ZUR AQUATISCHEN CHEMIE

Die hydrochemischen Elementarprozesse in AQUAC werden mit Hilfe des U.S.G.S.-Programms PHREEQC [PA12] berechnet. Dazu gehören:

- Ladungsbilanzierung und pH-Anpassung
- Komplexbildung
- Gleichgewichtseinstellung mit Festphasen
- Gleichgewichtseinstellung mit Gasphasen (CO₂)
- Redoxreaktionen
- Ionenaustausch
- Oberflächenkomplexierung

unter Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen (Aktivitätsmodelle). In diesem Kapitel werden die wichtigsten Modellparameter und aquatischen Prozesse in kurzen Zügen dargestellt. Für weitergehende Fragen seien die folgenden Lehrbüchern und Monographien zur aquatischen Chemie empfohlen:

[Si96]	L. Sigg und W. Stumm: Aquatische Chemie
[AP93]	C.A.J. Appelo and D. Postma: Geochemistry, Groundwater and Pollution
[MH93]	F.M.M. Morel, J.G. Hering: Principles and Applications of Aquatic Chemistry

1.1 Elementspektrum und Speziierung

Neben pH, pe und Temperatur T wird die wässrige Lösung durch die Konzentrationen der vorgegebenen Elemente definiert. In AQUAC stehen folgende chemischen „Elemente“ – in alphabetischer Reihenfolge – zur Auswahl:

Ag, Al, As, B; Ba, Be, Br, C(4), C(-4), Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Gd, Hg, Ho, I, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, N(-3), N(5), Na, Nd, Ni, O, P, Pb, Pr, S(-2), S(4), S(6), Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, Yb, Y, Zn, Zr

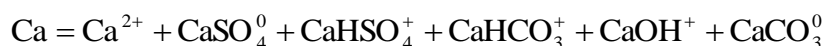
Die Oxidationszahlen in den runden Klammern bezeichnen den Oxidationszustand („valence state“). Typische Vertreter für Elemente in Oxidationsstufen sind:

C(-4):	CH ₄	
C(4):	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻² , CO ₂	(DIC = Dissolved Inorganic Carbon)
S(-2):	H ₂ S, HS ⁻ , S ⁻²	
S(6):	SO ₄ ⁻²	(Sulfat)
N(-3):	NH ₄ ⁺ , NH ₃	(Ammonium)
N(0):	N ₂	
N(3):	NO ₂ ⁻	(Nitrit)
N(5):	NO ₃ ⁻	(Nitrat)

Die meisten Metalle treten ebenfalls in mehreren Oxidationsstufen auf. Die Gesamtkonzentration eines Elementes ergibt sich als Summe aller auftretenden Oxidationszustände: z.B. $\text{Fe} = \text{Fe}(2) + \text{Fe}(3)$.

In der wässrigen Phase bilden sich aus dieser begrenzten Zahl an Elementen („master species“) bis zu 300 anorganische Spezies (Ionen, Moleküle, Komplexe), deren mengenmäßige Verteilung durch die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten – unter Einhaltung der Massen- und Ladungsbalance – eindeutig vorgegeben ist. Mathematisch wird dieses Problem auf ein nichtlineares Gleichungssystem abgebildet, welches PHREEQC mittels der Newton-Raphson-Methode löst.

Beispiel zur Speziierung: In natürlichen Wässern tritt das Element Ca in folgenden Formen auf:



Bei den meisten Analyseverfahren können diese aquatischen Komplexe jedoch nicht voneinander unterschieden werden; das Symbol „Ca“ stellt daher einen Summenparameter dar.

Während als Dateninput die Elementkonzentrationen c verwendet werden (Analysedaten), erfolgt die Gleichgewichtsberechnung mittels der Ionenaktivitäten a , die in das Massenwirkungsgesetz eingehen (siehe § 1.3). Ionenaktivitäten werden mit Aktivitätsmodellen berechnet (siehe dazu § 1.4). Zu den Maßeinheiten sei auf Anhang A verwiesen.

1.2 Thermodynamisches Gleichgewicht vs. Kinetik

Bei einer chemischen Reaktion unterscheidet man zwischen:

- Reaktionsthermodynamik (thermodynamisches Gleichgewicht)
- Reaktionskinetik

Die Thermodynamik bestimmt das Konzentrationsverhältnis der beteiligten Reaktionspartner im Gleichgewicht und damit, ob die Reaktion überhaupt möglich ist. Sie macht Aussagen zur *Richtung* und zum möglichen Ausmaß der chemischen Reaktion.

Die Kinetik beschreibt, nach welcher Zeitspanne das Gleichgewicht erreicht wird.

AQUAC beschreibt in erster Linie die Reaktionsthermodynamik (Gleichgewichtsprozesse) im aquatischen System und benutzt zur Lösung des entsprechenden Differentialgleichungssystems PHREEQC. Die Kinetik wird nur qualitativ erfasst, und zwar indem kinetisch stark gehemmte oder sehr langsam ablaufende Prozesse (Fällungsprozesse, Redoxreaktionen) durch Ein-/Ausschalten der entsprechenden Phasen und Reaktionen berücksichtigt werden.

Die Gleichgewichtsthermodynamik kennt keinen Zeitparameter. Für langsame Prozesse, die während der betrachteten Zeitskala nicht zum Gleichgewicht gelangen, müssen da-

her anstelle des Massenwirkungsgesetzes kinetische Gleichungen herangezogen werden, die auf Reaktionsraten beruhen. Dies allerdings ist nicht Bestandteil von AQUAC.

1.3 Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante

Der in AQUAC verwendete Modellkern PHREEQC berechnet chemische Gleichgewichtsprozesse. Chemisches Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System bedeutet *maximale* thermodynamische Stabilität (bzw. *minimale* Energie). Im chemischen Gleichgewicht ändert sich die Massenverteilung zwischen den Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten nicht (mehr). Und genau dieser Zustand („equilibrium state“) wird vom Programm für jedes vorgegebene Wasser berechnet.

Chemische Prozesse wie Säure-Base-Reaktionen, Komplexbildung, Redoxreaktionen, Mineral-Auflösung/Fällung, lassen sich – sofern sie reversibel sind – formal schreiben als



mit A, B, C, D als den an der Reaktion beteiligten Stoffen bzw. Ionen und a, b, c, d als stöchiometrische Koeffizienten. Im Gleichgewichtszustand gilt dann das

$$(1.2) \quad \text{Massenwirkungsgesetz:} \quad K = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b}$$

mit K als der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante. Die geschweiften Klammern {..} symbolisieren die *Aktivität* des Stoffes (sog. „effektive Konzentration“).¹ Diese ist nur im Idealfall einer unendlich verdünnten Lösung gleichzusetzen mit der analytisch gemessenen Konzentration; im allgemeinen Fall sind die Ionenaktivitäten stets kleiner als die Konzentrationen und werden mit Aktivitätsmodellen berechnet (siehe § 1.4).

Man beachte: Die Gleichgewichtskonstante K bezieht sich immer auf die konkrete Reaktionsgleichung. Kehrt man z.B. die Reaktionsgleichung (1.1) um, so ändert sich auch Gleichgewichtskonstante: $K \Rightarrow 1/K$. Aus diesem Grund sollte bei Angabe von K immer die Reaktionsgleichung mit angegeben werden.

T-Abhängigkeit. Gleichgewichtskonstanten sind temperaturabhängig; entsprechende T-Korrekturen bei Abweichungen vom Bezugswert 25 °C ($T_0 = 298 \text{ K}$) werden in PHREEQC automatisch vorgenommen. So gilt nach **ARRHENIUS** bzw. **VAN‘T HOFF**:

$$(1.3) \quad \log K = \log K_0 + \frac{\Delta H^0}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

¹ Aktivitäten werden mit geschweiften Klammern {...}, molare Konzentrationen mit eckigen Klammern [...] abgekürzt.

mit K_0 als der Gleichgewichtskonstanten bei Standardtemperatur T_0 und der Gaskonstanten $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; ΔH^0 bezeichnet die Standard-Enthalpie.

log K. Anstelle von K ist es üblich (und bequemer) mit dem “*log K-Wert*” zu arbeiten:

$$(1.4) \quad \log K = c \log \{C\} + d \log \{D\} - a \log \{A\} - b \log \{B\}$$

oder, noch kürzer, mit dem pK-Wert

$$(1.5) \quad \text{pK} = -\log K$$

Die log K-Werte sind Bestandteil der thermodynamischen Datenbibliothek (siehe § 1.9). Sie sind für jede Reaktions- bzw. Bildungsgleichung angegeben und variieren über mehrere Größenordnungen.

[In der Datenbank sind Reaktionsgleichungen und log K-Werte für alle Prozesse angegeben, unabhängig davon, ob es sich um kinetisch schnelle oder langsame Umwandlungen handelt. Die entsprechenden Voreinstellungen zur Berücksichtigung derartiger Effekte müssen daher stets vor Beginn einer PHREEQC-Rechnung vorgenommen werden. Im Fall der Fällungskinetik übernimmt AQUAC einen Teil der Entscheidungen, indem es dem Anwender eine Liste mit Festphasen vorgibt, die nur die Mineralphasen enthält, welche vorrangig ausfallen (amorphe Phasen im Gegensatz zu kristallinen Phasen).]

1.4 Nichtideale Lösungen und Aktivitätsmodelle

Gelöste Ionen interagieren sowohl untereinander als auch mit H_2O -Molekülen. So müssen Reaktionspartner bei ihrer Annäherung die sie umgebenden Ionenwolken überwinden. Die dabei aufzubringende Energie geht vom Gewinn der freien Reaktionsenthalpie ab. Formal wird dies durch eine Herabsetzung der thermodynamisch wirksamen Konzentrationen des Ions i ausgedrückt:

$$(1.6) \quad \text{Aktivität } a_i = \text{effektive Konzentration} \leq \text{reale (messbare) Konzentration } c_i$$

In unendlich verdünnten Lösungen, d.h. bei sehr kleinen Konzentrationen c_i und sehr kleiner Untergrundkonzentration, verschwindet Ionen-Wechselwirkung untereinander (die Ionen behindern sich nicht mehr gegenseitig). Man spricht dann von einer

$$(1.7) \quad \text{ideale Lösung: } a_i = c_i$$

In der Regel hat man es aber mit *nicht-idealen* Lösungen zu tun. Daher geht AQUAC nicht von der analytisch messbaren *Konzentration* c_i , sondern immer von der *Aktivität* a_i aus.

Aktivitätskoeffizient. Kennt man die Konzentration c_i des freien Ions, dann lässt sich diese mittels des Aktivitätskoeffizienten ($\gamma_i \leq 1$) in die Aktivität a_i konvertieren:

$$(1.8) \quad a_i = \gamma_i c_i$$

Im Grenzfalle einer unendlich verdünnten Lösung, nähert sich der Aktivitätskoeffizient dem Wert 1:

$$(1.9) \quad \text{ideale Lösung: } \gamma_i = 1$$

γ_i berücksichtigt die von den anderen Ionen erzeugte elektrostatische Abschirmung. Demzufolge hängt γ_i von der *Ionenstärke* ab (als eine Art "Konzentration" der elektrischen Ladung). Es gibt mehrere Modellansätze (DEBYE-HÜCKEL, DAVIES, etc.), um aus der Ionenstärke den Aktivitätskoeffizienten γ_i zu berechnen.

Ionenstärke. Die Ionenstärke I berechnet sich aus den Konzentrationen aller im Wasser gelösten Ionen:

$$(1.10) \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

c_i und z_i bezeichnen die molare Konzentration und die Ladung des Ions i . Die Summe läuft über alle Ionensorten in der Lösung. Da die Ladung z_i quadratisch eingeht, ist der Beitrag der mehrfach geladenen Ionen besonders groß. [In der Literatur wird die Ionenstärke I oftmals auch mit μ abgekürzt.]

Die berechnete Ionenstärke wird in der Ergebnistabelle (Abb. 2.11) ausgegeben. Typische Ionenstärken in natürlichen Wässern sind (Einheit M als mol/L):

Oberflächenwasser:	$I = 0.001 - 0.005 \text{ M}$
Trinkwasser / Grundwasser:	$I = 0.001 - 0.02 \text{ M}$
Meereswasser:	$I = 0.7 \text{ M}$

Aktivitätsmodelle. Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten basiert auf der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, in der man die Ionen als starre Kugeln betrachtet, um die sich eine diffuse Ladungsverteilung mit einer entgegengesetzten Überschussladung zum betrachteten Ion bildet. Da eine Festlegung von Ionenradien – außer für einfache Metallionen – äußerst schwierig ist, wird meist ein vereinfachtes Modell, die *empirische* DAVIES-Gleichung verwendet:

$$(1.11) \quad \log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \right) \quad I \leq 0.5 \text{ mol/kg}$$

Diese Gleichung ist in ihrer Struktur der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung angelehnt, wobei allerdings anstelle der individuellen Ionenparameter *ein* temperaturabhängiger Parameter A tritt:

$$(1.12) \quad A = \frac{1.82 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1/2}$$

Für $T = 298.15 \text{ K}$ und $\epsilon = 78.3$ folgt daraus $A \approx 0.5 (\text{mol/L})^{-1/2}$. Ferner wird der Einfluss des Dielektrikums durch den Zusatzterm $0.3 I$ ausgedrückt. Für neutrale Spezies ($z = 0$)

reduziert sich diese Gleichung auf die SETCHENOW-Gleichung $\log \gamma_i = bI$, wobei in PHREEQC per Voreinstellung der Wert $b = 0.1$ verwendet wird.

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten erfolgt in PHREEQC entweder nach der DAVIES-Gleichung (Standardeinstellung) oder nach der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, welche den Ionenradius berücksichtigt. Die Auswahl des Aktivitätsmodells wird in der thermodynamischen Datenbank festgelegt.

Gegenüber der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, welche nur bis etwa $I = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ gilt, besitzt die DAVIES-Gleichung einen größeren Anwendungsbereich, indem sie einen quasi-konstanten Wert für den Aktivitätskoeffizienten γ im Bereich $I = 0.3 \dots 0.7 \text{ mol kg}^{-1}$ liefert.

Für sehr hohe Ionenstärken muss anstelle der Ionendissoziationstheorie die Ioneninteraktionstheorie (PITZER-Gleichung) verwendet werden. Dieses Modell basiert ebenfalls auf der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung, verfügt aber über zusätzliche Virialterme, die zwischenmolekulare Kräfte beschreiben. Die Berechnung ist komplizierter und erfordert eine größere Anzahl an Parametern.

Die Berechnung der Aktivität ist ein iterativer Prozess: Der Aktivitätskoeffizient wird aus der Ionenstärke I berechnet; die Ionenstärke ergibt sich aus der Speziesverteilung; die Speziesverteilung folgt wiederum aus dem Massenwirkungsgesetz, in das die Ionenaktivität und die Gleichgewichtskonstante $\log K$ eingehen.

1.5 Redoxreaktionen

Redoxreaktionen sind Prozesse, bei denen *Elektronen* ausgetauscht werden. Sie besitzen damit formale Ähnlichkeit mit Säure/Base-Reaktionen, bei denen Protonen ausgetauscht werden. Redoxreaktionen sind häufig langsam – in der Regel viel langsamer als Säure/Base-Reaktionen. Dementsprechend stellen sich die Gleichgewichte nicht immer ein. Redoxprozesse können allerdings durch Mikroorganismen „katalysiert“ und somit beschleunigt werden.

Analog zum pH-Wert wird der pe-Wert als ein Maß für die Intensität eines Redoxgleichgewichtes (negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenbalance) definiert:

$$(1.13) \quad \text{pH} = -\log \{ \text{H}^+ \} \quad , \quad \text{pe} = -\log \{ \text{e}^- \}$$

Genauso wie ein niedriger pH-Wert hohe H^+ -Aktivität und saure Bedingungen anzeigt, bedeutet ein niedriger pe-Wert eine hohe Elektronenaktivität und reduzierende Bedingungen. Zwischen dem gemessenen Redoxpotenzial [in V] und dem pe-Wert besteht die Beziehung:

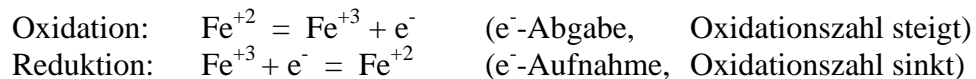
$$(1.14) \quad \text{pe} = \frac{F}{\ln 10 \cdot RT} E_{\text{H}} = \frac{F}{2.303 \cdot RT} E_{\text{H}}$$

mit FARADAY-Konstanten $F = 96\,490 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Gaskonstanten $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Für 25 °C (T = 298.15 K) folgt daraus die einfache Gleichung:

$$(1.15) \quad pe = E_H [V] / 0.059$$

An den Redoxprozessen nehmen alle die Elemente teil, die in mindestens zwei Oxidationsstufen auftreten, zum Beispiel Fe(2) und Fe(3). Dann gilt:



oder allgemein

$$(1.16) \quad \text{Ox} + ne^- = \text{Red} \quad \log K$$

mit K als zugehöriger Gleichgewichtskonstante. Eine einfache Umrechnung liefert für diese allgemeine Redoxgleichung die Beziehung

$$(1.17) \quad pe = \frac{1}{n} \left(\log k - \log \frac{\{\text{Red}\}}{\{\text{Ox}\}} \right)$$

Aus ihr folgt mit $\log K = 13.02$ für die Fe(3)-Reduktion bzw. Fe(2)-Oxidation die Gleichung

$$(1.18) \quad pe = 13.02 - \log \frac{\{\text{Fe}^{+2}\}}{\{\text{Fe}^{+3}\}}$$

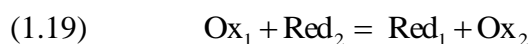
Der pe-Wert wird demnach durch das Aktivitätsverhältnis der Spezies bestimmt, zwischen denen der Elektronenaustausch stattfindet (Redoxpaar).

Auch bei Berücksichtigung aller dieser Zusammenhänge stimmt der aus Analysedaten für Fe(2) und Fe(3) nach Gl. (1.18) berechnete Wert häufig nicht mit dem pe-Wert aus dem gemessenen Redoxpotenzial überein. Dafür gibt es verschiedene Ursachen:

- Die Geschwindigkeit der Fe(2)-Oxidation ist pH-abhängig. Im sauren Bereich ist die Reaktion kinetisch gehemmt; das Redoxgleichgewicht stellt sich erst nach Tagen ein.
- Bei $\text{pH} > 3$ beginnt die Ausfällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die sich damit bildenden Kolloide und Schwebeteilchen erhöhen den gemessenen Fe(3)-Wert. Erst eine Ultrafiltration ($\leq 10 \text{ nm}$) vermag die Feststoffteilchen von den gelösten Ionen und Molekülen, wie sie das Programm berechnet, zu trennen.
- Mit der bei einem pH-Anstieg rasch abnehmenden Konzentration des elektrochemisch aktiven Fe^{+3} durch Hydrolyse und Ausfällung sinkt auch die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches dieses Redoxpaares an der Messelektrode. Infolgedessen beeinflussen und bestimmen andere Redoxprozesse mit geringerer Austauschstromdichte (Nitratreduktion, Sauerstoffreduktion) das Elektrodenpotenzial E_H .

Die wichtigsten Elemente, die an Redoxprozessen teilhaben, sind C, O, N, S, Fe und Mn. Im Wesentlichen sind es die Elemente, die auch in der belebten Materie eine Hauptrolle spielen (bis auf P, welches hier fehlt). Die Stoffwechselprozesse in lebenden Organismen sind – formal betrachtet – Redoxreaktionen.

Elektronen kommen in Lösungen *nicht* als reale Spezies vor. Darin unterscheiden sich Redoxprozesse von Säure/Base-Reaktionen, bei denen H^+ -Ionen in hydratisierter Form auftreten. Reaktionsgleichungen mit Elektronen – wie z.B. Gl. (1.16) – bezeichnet man deshalb als *Halbreaktionen*. Erst die Kombination zweier Halbreaktionen führt zur Eliminierung der Elektronen und liefert so die komplette Reaktionsgleichung:



Dabei werden n Elektronen von Red_2 auf Ox_1 übertragen.

1.6 Komplexbildung

Eine große Zahl der aquatischen Spezies sind Komplexe. Das sind relativ stabile geladene bzw. neutrale Verbindungen, die sich aus einem zentralen komplexbildenden Ion (Metall) mit einer den äußeren Bedingungen entsprechenden Menge Liganden (OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- usw.) zusammensetzt. Beispiel: Al bildet mit dem Liganden OH^- u.a. folgende Komplexe:



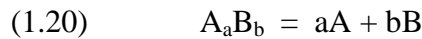
Die Komplexbildung wird durch entsprechende log k-Werte in der Datenbank definiert.

Die Fähigkeit zur Komplexbildung ist eine generelle Eigenschaft der Metalle. Sie nimmt mit steigender Ladung des Zentralions zu und wird durch dessen Elektronenstruktur stark beeinflusst. Das betrifft besonders die Übergangselemente, deren unvollständig besetzte d- und/oder f-Orbitale die Ausbildung vielfältiger koordinativer Bindungen ermöglichen, wobei zahlreiche Spezies unterschiedlicher Stabilität entstehen.

Komplexverbindungen mit OH^- als Liganden, die sich durch Reaktion mit dem Lösungswasser bei pH-Zunahme bilden (Hydrolyse), sind die Vorprodukte der Metallhydroxide und -oxidhydrate, die bei 2-wertig geladenen Metallen generell und bei Schwermetallen bereits bei 2-wertigen Elementen schwerlöslich sind. Damit besitzt die Komplexbildung Einfluss auf die Mobilität von Metallionen.

1.7 Gleichgewicht mit Festphasen

Für Auflösungs/Fällungs-Reaktionen vom Typ



mit $A_a B_b$ als Festphase folgt aus dem Massenwirkungsgesetz Gl. (1.2)

$$(1.21) \quad K = \frac{\{A\}^a \{B\}^b}{\{A_a B_b\}} = \{A\}^a \{B\}^b$$

Hierbei gilt die Konvention

$$(1.22) \quad \{A_a B_b\} = 1 \quad (\text{„pure phase“})$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind in Form von $\log K$ -Werten in der thermodynamischen Datenbank für jede Mineralphase angegeben. Darüber hinaus definiert man das Löslichkeitsprodukt („ion activity product“) als

$$(1.23) \quad IAP = \{A\}^a \{B\}^b$$

Wird das Löslichkeitsprodukt IAP in einer Lösung unterschritten, so kann das entsprechende Mineral aufgelöst werden; wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, ist eine Fällung möglich. Der Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einem Mineral wird mit dem

$$(1.24) \quad \text{Sättigungsindex} \quad SI = \log \frac{IAP}{K}$$

beschrieben. Für $SI = 0$ befindet sich die Lösung im Gleichgewicht mit der Festphase; $SI < 0$ bedeutet Untersättigung, und $SI > 0$ bedeutet Übersättigung.

Die Löslichkeit eines Stoffes wird beeinflusst einerseits durch die Anwesenheit anderer Ionen, da die Ionenstärke die Aktivität verringert (siehe § 1.4), und andererseits durch die Komplexbildung, welche die Konzentration an freien Metallionen verringert (siehe § 1.6).

Der Sättigungsindex sowie die Menge der ausgefallenen Festphasen wird als Funktion des pH und der Temperatur in AQUAC graphisch dargestellt (siehe pH-Profil, T-Profil, Reaktionen etc.).

Wegen der teilweise langsamen Kinetik der Auflösung/Fällung wird nicht in jedem Fall das Gleichgewicht erreicht. So ist bei mehreren möglichen Festphasen gleicher chemischer Zusammensetzung nur die Phase mit der geringsten Löslichkeit die stabilste. Obwohl die amorphen Phasen eine höhere Löslichkeit besitzen als die kristallinen Phasen

gleicher Zusammensetzung, fällt meist nicht die stabilste Phase, sondern die amorphe Phase als kinetisch günstigste Phase aus. Erst nach „längerer Zeit“ wandelt sich in einem Alterungsprozess die amorphe Phase in eine stabile (kristalline) Phase um.

Die Fällungskinetik lässt sich mit einem Gleichgewichtsmodell wie folgt simulieren: Man wählt aus der gesamten Mineralliste nur eine begrenzte Zahl von Festphasen aus, die man mit der Lösung ins chemische Gleichgewicht bringt. Das sind diejenigen Festphasen, von denen man erwartet, dass sie zuerst ausfallen (meist amorphe Phasen).

1.8 Oberflächenadsorption

Bei Fällungsreaktionen werden gelöste Stoffe, wie z.B. Schwermetalle, aus der Lösung *mitgefällt*; ihre Konzentration nimmt also ab, obwohl deren Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten worden ist. Dieses Phänomen wurde bei der Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gut untersucht, welche Sorptionsplätze für andere (Schwer-)Metalle und Spurenelemente zur Verfügung stellt.

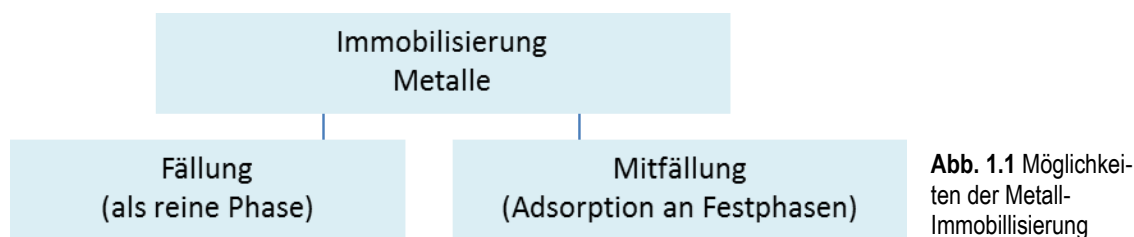


Abb. 1.1 Möglichkeiten der Metall-Immobilisierung

Mitfällungsreaktionen an den Oberflächen fester Phasen (Kolloiden) tragen daher zur Immobilisierung bestimmter Metalle und Spurenelemente bei. Diese können demzufolge auf zweierlei Art aus der Lösung entfernt werden (siehe Abb. 1.1) durch

- (a) Fällung in Form einer „reinen“ Phase (Rechnung *ohne* OF-Adsorption)
- (b) Adsorption an Fremdphasen wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Rechnung *mit* OF-Adsorption)

Oftmals verwendet man zur Beschreibung der Sorptionsprozesse so genannte K_d -Verteilungskoeffizienten bzw. empirischen Adsorptions-Isothermen (z. B. FREUNDLICH- oder LANGMUIR-Isothermen). Das vorliegende Modell hingegen beschreibt die Sorption als Oberflächen-Komplexbildung.

Der Grundgedanke dabei ist, dass die meisten in der Natur vorkommenden hydratisierten Feststoffe an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen wie z.B. $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ tragen. Diese Gruppen ermöglichen vielseitige Adsorptions-Reaktionen mit den gelösten Stoffen.

Die Bildung von Oberflächenladungskomplexen wird mit dem Doppelschicht-Modell von DZOMBAK und MOREL [Dz90] beschrieben. Danach werden die Metall-Ionen an die *pH-abhängig* mit elektrisch positiv und/oder negativ geladenen Atomgruppen besetzte Eisen(III)(hydr)oxid-Oberfläche adsorbiert. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Assoziations/Dissoziations-Reaktionen sind von der elektrischen Ladung an der Hydroxid-Oberfläche abhängig und werden über die Oberflächenladung berechnet.

Das wohl bekannteste Adsorptionsmodell von DZOMBAK und MOREL kennt zwei Arten von Oberflächengruppen: Plätze für die starke Adsorption (Hfo_s) und Plätze für die schwache Adsorption (Hfo_w); Hfo ist die Abkürzung für Hydrous Ferric Oxide. Beide Adsorptionsarten („master surface species“) werden von den zu PHREEQC gehörenden Basisdaten unterstützt.

In dieser Notation lässt sich die Diskussion zu Abb. 1.1 wie folgt konkretisieren: ein Metall-Ion Me^{+2} kann bei entsprechenden pH-Bedingungen sowohl

als „reine“ Phase:	$\text{Me}(\text{OH})_2$
als auch als OF-Komplex	Hfo_sOMe^+ , Hfo_wOMe^+ , ...

aus der Lösung ausgeschieden werden:

1.9 Thermodynamische Basisdaten

Alle PHREEQC-Rechnungen basieren auf thermodynamischen Daten:²

- Reaktionskonstante bzw. Gleichgewichtskonstante ($\log K$) bei 25 °C
- Reaktionsenthalpie (ΔH) bei 25 °C
- Koeffizienten zur Temperaturabhängigkeit von $\log k$
- Koeffizienten zur Aktivitätsberechnung nach DEBYE-HÜCKEL

Diese Daten und Konstanten gibt es auch für die aquatischen Spezies, die Mineralphasen, Oberflächenkomplexe und Ionenaustauscher.

Zur Modellierung stehen in AQUAC mehrere Datenbibliotheken zur Auswahl (im Verzeichnis DATA_BASE).

[Anmerkung: Innerhalb einer Datenbank sind die einzelnen Parameter und Konstanten nicht unabhängig voneinander. Ähnlich wie bei der Aktivitätsberechnung hängen hier die thermodynamischen Parameter einer Spezies indirekt von den Parametern aller anderen Spezies ab, und in den meisten Fällen sind diese gegenseitigen Einflüsse nicht vernachlässigbar. Daher gilt es sorgfältig zu prüfen, wenn *einzelne* Gleichgewichtskonstanten in der Datenbank auszutauschen oder durch Tabellen- bzw. Literaturwerte zu ersetzen sind.]

² Bei fehlenden Angaben zur T- und Aktivitäts-Korrektur werden automatisch Default-Werte herangezogen.

2 PROGRAMMBEDIENUNG – GRUNDFUNKTIONEN

2.1 Das Hauptfenster

Die einzelnen Reaktions- und Prozessschritte sind im Hauptfenster von AQUAC dargestellt und werden direkt von dieser Oberfläche aus bedient (siehe Abb. 2.1).

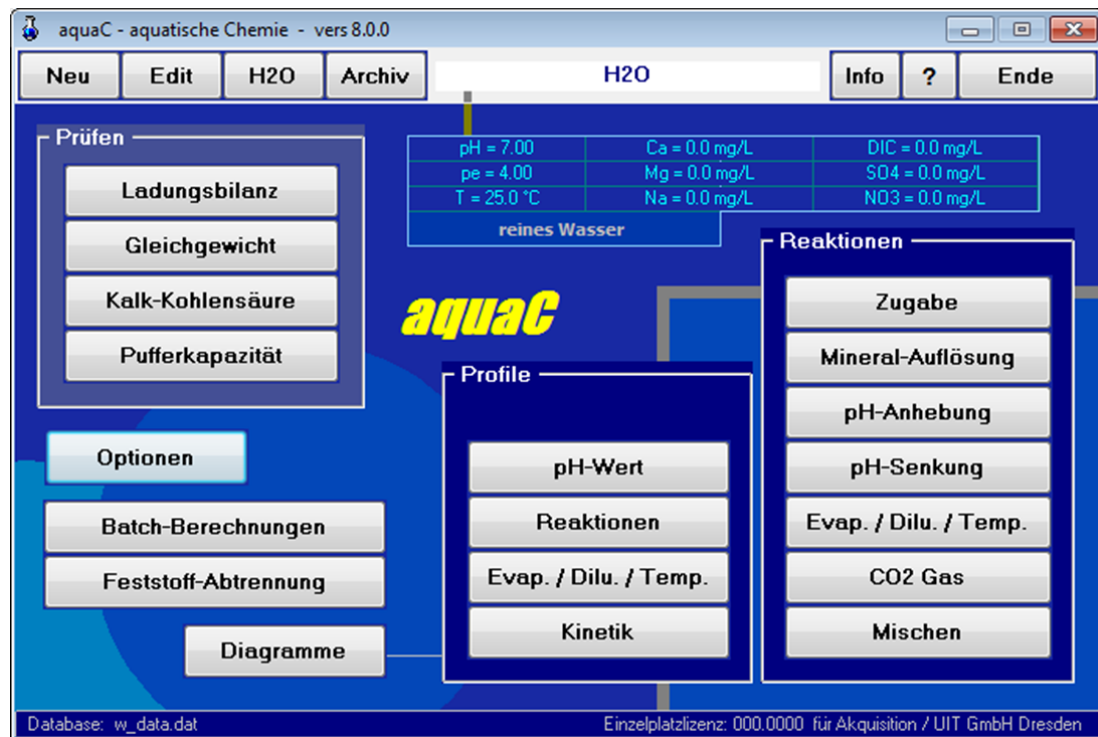


Abb. 2.1 Hauptfenster von AQUAC

Obere Menüleiste:

- *Neu* Neuerstellung eines Inputwassers (Startlösung)
- *Edit* Editieren eines Inputwassers (Startlösung)
- *H2O* Zurücksetzen auf reines Wassers „H2O“
- *Archiv* Öffnen eines Inputwassers (Startlösung) aus Verzeichnis INP

Mit *Neu* bzw. *Edit* öffnet man das Fenster zur Eingabe bzw. zum Editieren einer Wasseranalyse (siehe § 2.3). Der Name des aktuellen Inputwassers – Startlösung für jede Simulation – wird in der oberen Leiste angezeigt (hier „H2O“). Die kleine Tabelle darunter zeigt einige wichtige Parameter dieses Wassers. Das Inputwasser-File befindet sich im Archiv, d.h. im Inputverzeichnis INP (siehe § 0.6).

Prüfen und chemisches Gleichgewicht:

- | | | |
|---------------------------|---|-------------|
| • <i>Ladungsbilanz</i> | Ionenbilanzfehler | siehe § 2.5 |
| • <i>Gleichgewicht</i> | chemisches Gleichgewicht / Ladungsausgleich | |
| • <i>Kalk-Kohlensäure</i> | Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht | siehe § 2.6 |
| • <i>Pufferkapazität</i> | Säure- und Basekapazität | siehe § 2.7 |

Reaktionen und Einzelprozesse:

- | | | |
|-------------------------------|---|---------------|
| • <i>Zugabe</i> | Chemikalien-Zugabe | |
| • <i>Mineral-Auflösung</i> | Mineral-Auflösung | siehe § 2.8 |
| • <i>pH-Anhebung</i> | Neutralisation | siehe § 3.1.2 |
| • <i>pH-Senkung</i> | Ansäuerung | siehe § 3.1.2 |
| • <i>Evap. / Dilu / Temp.</i> | T-Änderung (Erwärmen / Abkühlen) | |
| • <i>Evap. / Dilu / Temp.</i> | Aufkonzentration und Verdünnung | siehe § 3.1.4 |
| • <i>CO₂-Gas</i> | Gleichgewicht mit CO ₂ -Gasphase | siehe § 3.1.3 |
| • <i>Mischen</i> | Mischen mehrerer Lösungen | siehe § 2.9 |
| • <i>Feststoff-Abtrennung</i> | Abtrennung von Festphasen | |

Nach jedem einzelnen Prozessschritt kehrt man wieder zum Hauptfenster zurück.

Titration und Parameter-Abhängigkeiten (Profile):

- | | |
|-------------------------------|---|
| • <i>pH-Wert</i> | pH-Profil (Titrationskurven) |
| • <i>Reaktionen</i> | mehrstufige Chemikalienzugabe (Titration) |
| • <i>Evap. / Dilu / Temp.</i> | Temperaturprofile |
| • <i>Evap. / Dilu / Temp.</i> | Aufkonzentration und Verdünnung |
| • <i>Kinetik</i> | Kinetik-Modul |

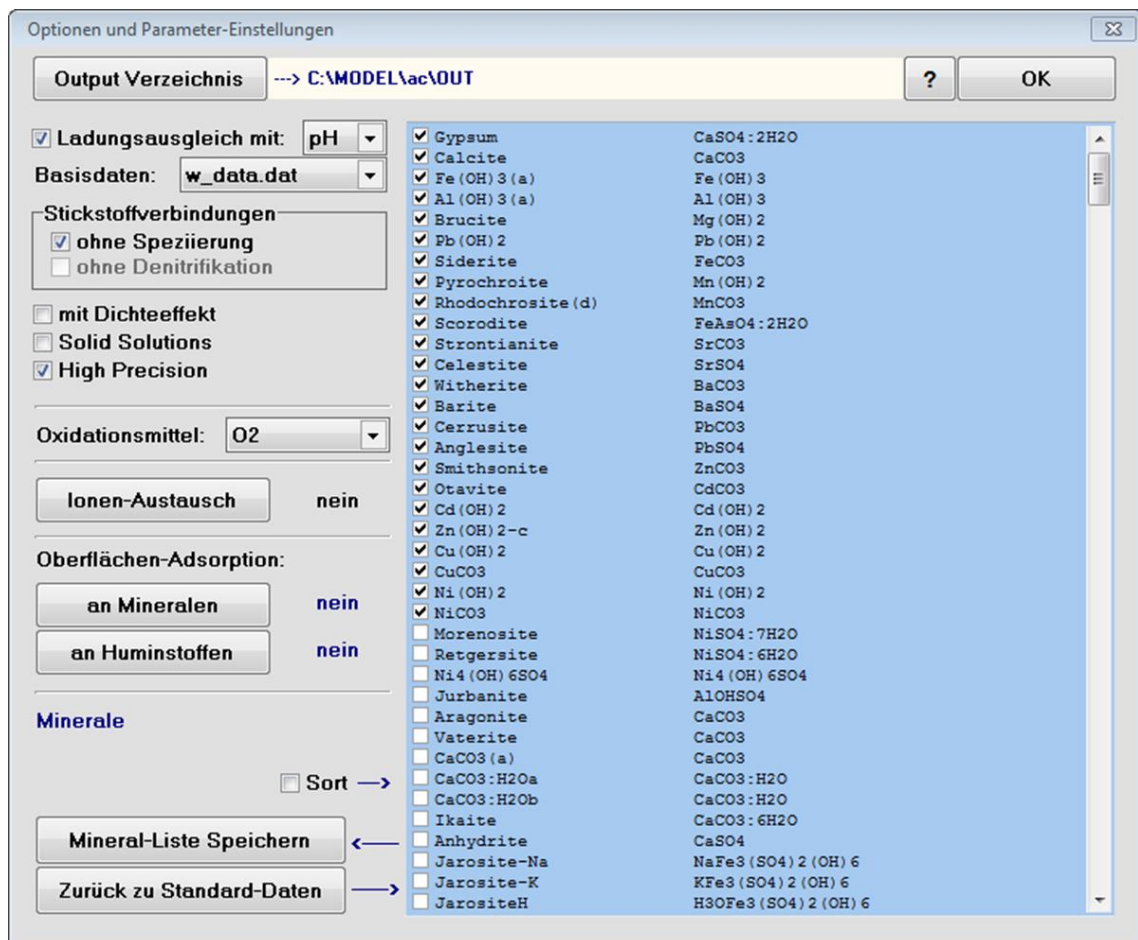
Programmsteuerung und Parameter:

- | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------|
| • <i>Optionen</i> | Einstellung der Modellparameter | siehe § 2.2 |
| • <i>Batch-Berechnungen</i> | Vorgabe von Reaktionen als Tabelle | |

2.2 Modellparameter – Das Optionsfenster

Die Modellparameter werden im Optionsfenster eingestellt (siehe Abb. 2.2). Dazu gehören folgende Einstell- und Auswahlmöglichkeiten:

- Output-Verzeichnis
- Parameters zum Ladungsausgleich siehe § 2.2.2
- thermodynamische Datenbank
- Redoxprozesse für Stickstoff siehe § 2.2.3
- Ein-/Ausschalten des Dichteeffektes siehe § 2.2.4
- Ein-/Ausschalten von Solid-Solutions
- Ein-/Ausschalten Ausgabegenauigkeit (High Precision)³
- Oxidationsmittel (zum Einstellung des Redoxpotenzials)
- Ein-/Ausschalten des Ionenaustausches
- Ein-/Ausschalten der Oberflächenadsorption siehe § 2.2.5



Optionen und Parameter-Einstellungen

Output Verzeichnis: **C:\MODEL\ac\OUT** [?] [OK]

☒ **Ladungsausgleich mit:** **pH**

Basisdaten: **w_data.dat**

Stickstoffverbindungen

☒ ohne Spezierung

☐ ohne Denitrifikation

☐ mit Dichteeffekt

☐ Solid Solutions

☒ High Precision

Oxidationsmittel: **O2**

Ionen-Austausch **nein**

Oberflächen-Adsorption:

an Mineralen **nein**

an Huminstoffen **nein**

Minerale

☐ Sort →

Mineral-Liste Speichern ←

Zurück zu Standard-Daten →

<input checked="" type="checkbox"/> Gypsum	CaSO4:2H2O
<input checked="" type="checkbox"/> Calcite	CaCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Fe(OH)3(a)	Fe(OH)3
<input checked="" type="checkbox"/> Al(OH)3(a)	Al(OH)3
<input checked="" type="checkbox"/> Brucite	Mg(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> Pb(OH)2	Pb(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> Siderite	FeCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Pyrochroite	Mn(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> Rhodochrosite(d)	MnCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Scorodite	FeAsO4:2H2O
<input checked="" type="checkbox"/> Strontianite	SrCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Celestite	SrSO4
<input checked="" type="checkbox"/> Witherite	BaCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Barite	BaSO4
<input checked="" type="checkbox"/> Cerrusite	PbCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Anglesite	PbSO4
<input checked="" type="checkbox"/> Smithsonite	ZnCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Otavite	CdCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Cd(OH)2	Cd(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> Zn(OH)2-c	Zn(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> Cu(OH)2	Cu(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> CuCO3	CuCO3
<input checked="" type="checkbox"/> Ni(OH)2	Ni(OH)2
<input checked="" type="checkbox"/> NiCO3	NiCO3
<input type="checkbox"/> Morenosite	NiSO4:7H2O
<input type="checkbox"/> Retgersite	NiSO4:6H2O
<input type="checkbox"/> Ni4(OH)6SO4	Ni4(OH)6SO4
<input type="checkbox"/> Jurbanite	AlOHSO4
<input type="checkbox"/> Aragonite	CaCO3
<input type="checkbox"/> Vaterite	CaCO3
<input type="checkbox"/> CaCO3(a)	CaCO3
<input type="checkbox"/> CaCO3:H2Oa	CaCO3:H2O
<input type="checkbox"/> CaCO3:H2Ob	CaCO3:H2O
<input type="checkbox"/> Ikaite	CaCO3:6H2O
<input type="checkbox"/> Anhydrite	CaSO4
<input type="checkbox"/> Jarosite-Na	NaFe3(SO4)2(OH)6
<input type="checkbox"/> Jarosite-K	KFe3(SO4)2(OH)6
<input type="checkbox"/> JarositeH	H3OFe3(SO4)2(OH)6

Abb. 2.2 Optionsfenster zum Einstellen der Modellparameter

³ nur für Testzwecke (numerischer PhreeqC-Solver)

2.2.1 Mineralphasen

Im rechten Listenfeld (hellblau) von Abb. 2.2 erfolgt die

- Auswahl der Mineralphasen zur Gleichgewichtseinstellung

Die Änderungen der Mineral-Liste wirken sich unmittelbar auf die Gleichgewichtsrechnungen aus (Schließen des Fensters mit *OK* genügt) und gelten so lange, bis das Programm AQUAC beendet wird. Beim Programmneustart wird alles auf die voreingestellte Mineral-Liste zurückgesetzt.

Mit der Taste *Mineral-Liste Speichern* lässt sich die geänderte Phasen-Liste dauerhaft speichern (überschreibt die Voreinstellungen in der Datei `phas.ini`).

Die Auswahl der Mineralphasen erfolgt durch Anklicken des entsprechenden Minerals im rechten Listenfeld von Abb. 2.2. Bei den Mineralphasen wird zwischen zwei Gruppen unterschieden:

- Zur *ersten* Gruppe zählen alle die Minerale, welche aus kinetischen Gründen in der Gleichgewichtslösung vorrangig ausfallen (amorphe Hydroxide, Carbonate und Sulfate); diese Phasen sind in AQUAC als Gleichgewichtsphasen voreingestellt. [Ausgeschlossen von dieser Gruppe sind alle Minerale, die infolge eines langsamen Alterungsprozesses (Dehydratisierung) erst in „geologischen Zeitskalen“ sich bilden.]
- Die *zweite* Gruppe enthält alle anderen Mineralphasen.

Mit dem Markierungsfeld *Sort* lässt sich die Mineralphasen alphabetisch sortieren.

2.2.2 Ladungsausgleich

Unter realen Bedingungen muss die Summe aller Anionen und Kationen in einer wässrigen Lösung Null ergeben (Ladungsbalance, Elektroneutralität, Ionenbilanz). In der Praxis allerdings führen Analysefehler und nicht mitgemessene Spezies zu Abweichungen von der Ladungsbalance.

Durch Anpassung eines vorzugebenden Parameters kann die Ladungsbalance bis zu einer Genauigkeit von 10^{-14} bis 10^{-17} eq/L hergestellt werden. Die Auswahl des dazu erforderlichen *Bilanzparameters* erfolgt ausgehend vom Hauptfenster (Abb. 2.1) entweder durch:

1. Taste *Optionen* zum Öffnen des „Optionsfensters“ (Abb. 2.2)
2. Auswahl aus Liste „Ladungsausgleich mit“

oder durch:

1. Taste *Gleichgewicht* zum Öffnen des Fensters „chemisches Gleichgewicht“
2. Auswahl aus Liste „Ladungsausgleich mit“

Folgende Bilanzparameter können dabei vorgegeben werden:

pH, S(6), C(4), Ca, Mg, Na, Cl, K, Al, Fe, Fe(2), Fe(3), Mn

Die Voreinstellung ist „pH“. Die Herstellung der Ladungsbalance erfolgt zu Beginn eines jeden Prozessschrittes (Mischen, Zugabe, Neutralisieren, Ansäuern, Gleichgewicht mit CO₂-Gasphase) sowie bei allen Profil-Rechnungen. Im Ergebnis einer Rechnung entsteht somit immer eine ladungsbilanzierte Lösung.⁴ Der Parameter, der angepasst wurde, wird in den Tabellenköpfen und Fensterleisten angezeigt (z.B. „Ladungsbalance: mit S(6)“).

Kein Ladungsausgleich. Mit Hilfe der Checkbox *Ladungsausgleich* im Fenster „Optionen“ (Abb. 2.2) lässt sich der Ladungsausgleich ein- oder ausschalten. Im ausgeschalteten Zustand erfolgen alle Rechnungen *ohne* Ladungsausgleich.

Fehlermeldung. Die Meldung „Keine Ladungsbilanz mit *Bilanzparameter* möglich“ tritt auf, wenn

- der gewählte Bilanzparameter in der Lösung selbst nicht vorkommt (z.B. Vorgabe *Mn*, und *Mn* ist in der Lösung nicht vorhanden)
- der gewählte Bilanzparameter (Elementkonzentration) zu klein ist, um die Ladungsbalance herzustellen (keine numerische Lösung des Gleichungssystems)

Hinweis. Die Ladungs- bzw. Ionenbilanz einer Wasseranalyse lässt sich mit dem Modul „Ladungsbilanz“ überprüfen (siehe § 2.5). Dabei kann auch getestet werden, inwiefern der gewählte Bilanzparameter sinnvoll ist. So liefert die Vorgabe von C(4) bei *sauren* Lösungen (Inputwasser „mineW“) in der Regel unrealistische Werte.

2.2.3 Redoxprozesse für Stickstoff

Stickstoff tritt in mehreren Oxidationsstufen auf: N(5), N(3), N(0), N(-3). Diese Oxidationszustände sind über Redoxprozesse thermodynamisch miteinander verknüpft. In der Natur laufen die meisten Redoxreaktionen jedoch kinetisch gehemmt ab, sodass ihre Einbeziehung in die Gleichgewichtsrechnungen nicht immer gerechtfertigt ist. Dazu gibt es zwei Optionen (Markierungsfelder):

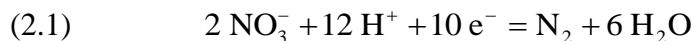
ohne Speziierung: Ausschalten aller Stickstoffreaktionen (N-Speziierung), indem die N-Verbindungen nicht an der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung teilnehmen (kein Eingang in PHREEQC-Rechnungen)

ohne Denitrifikation: Ausschalten der Denitrifikation (Nitratreduktion), um zu vermeiden, dass quasi alle N-Verbindungen zu N₂ umgewandelt werden

Beide Optionen sind nur dann von Bedeutung, wenn die Inputlösung mindestens eine Stickstoffverbindung enthält.

⁴ Bei Rechnung mit Oberflächenkomplexen kann es zur Abweichungen bei der Ladungsbalance kommen.

Das Ausschalten der Denitrifikation erfolgt im Programm dadurch, dass der kinetisch stark gehemmte Redoxprozess



außer Kraft gesetzt wird.

Wird das Markierungsfeld „ohne Speziierung“ gesetzt, dann bleiben die im Inputfile eingetragenen N-Verbindungen in den Gleichgewichtsrechnungen unverändert (die Option „ohne Denitrifikation“ hat in diesem Fall keine Bedeutung).

Tab. 2.1 zeigt am Beispiel der Inputlösung „mineW“ (mit $\text{N} = 0.458 \text{ mmol/L}$) den Einfluss der unterschiedlichen Optionen auf die N-Speziierung bei Gleichgewichtsrechnungen. Man erkennt, dass die Denitrifikation alle N-Verbindungen in N_2 umwandelt.

Tab. 2.1 N-Speziierung für die Inputlösung „mineW“ unter verschiedenen Optionen

		Input		ohne Speziierung		ohne Denitrifikation		mit Denitrifikation	
		mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L
pH		3.29		3.37		3.46		3.15	
N(-3)	NH_4^+	6.57	0.364	6.57	0.364	7.81	0.388		
N(0)	N_2							6.42	0.458
N(3)	NO_2^-					1.05	0.009		
N(5)	NO_3^-	5.85	0.094	5.85	0.094	0.17	0.061		
N gesamt			0.458		0.458		0.458		0.458

2.2.4 Dichteeffekt

Bei schwach konzentrierten Lösungen entspricht der Masse 1 kg das Volumen 1 L; ohne wesentliche Fehler ist der Bezug der Konzentration sowohl auf die Masse (mg/kg) als auch auf das Volumen (mg/L) möglich. In konzentrierten Lösungen gilt dies nicht mehr. Werden z.B. in 1 L Wasser 10 g Salz gelöst, ist zwar das Volumen nahezu unverändert, die Masse aber beträgt nun 1,010 kg.

Deshalb werden die Konzentrationen von Wässern standardmäßig auf die Einheit kg (z.B. mg/kg oder ppm) bezogen. Der Umrechnungsfaktor zwischen den beiden Konzentrationen ist die Dichte ρ :

$$(2.2) \quad c [\text{mg/L}] = \rho \cdot c [\text{mg/kg}] \quad \text{bzw.} \quad c [\text{mol/L}] = \rho \cdot c [\text{mol/kg}]$$

PHREEQC rechnet intern in der Maßeinheit mol/kg (präziser: in mol/kgw als mol je kg Wasser). Deshalb erfolgt in AQUAC eine Konvertierung von der Maßeinheit der Inputlösung (z.B. mg/L) auf mol/kg. Folgende zwei Optionen stehen in AQUAC zur Verfügung:

ohne Dichteeffekt: Näherung $c [\text{mg/L}] = c [\text{mg/kg}]$ bzw. $c [\text{mol/L}] = c [\text{mol/kg}]$
mit Dichteeffekt: es gilt Gl. (2.2)

Berechnung der Dichte. Die Dichteberechnung für eine Lösung mit *beliebiger* Zusammensetzung ist wegen der volumenwirksamen Veränderungen in der Struktur des Wassers (Ionenhydratation) ein äußerst kompliziertes Problem, für das es keine exakte analytische Formel gibt. Die Dichte einer Lösung wird daher in AQUAC näherungsweise berechnet:

$$(2.3) \quad \rho = \rho_0(T) [1.0 + \beta \cdot \text{TDS}]$$

mit dem Parameter $\beta = 0.705 \cdot 10^{-6} \text{ (mg/L)}^{-1}$ und

$$(2.4) \quad \text{TDS} = \text{Summe der Konzentration aller gelösten Stoffe}$$

Die Abkürzung TDS steht hier für „total dissolved solids“. Im Vorfaktor $\rho_0(T)$ steckt die T-Abhängigkeit.

Temperaturabhängigkeit. Die Dichte des Wassers hängt von der Temperatur und dem Druck ab; im Weiteren betrachten wir nur die Temperaturabhängigkeit. Reines Wasser besitzt ein Dichtemaximum von 1 kg/L bei 3.98 °C und 101.324 kPa. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt die Dichte ab:

$$(2.5) \quad \rho_0(T) = 999.84298 + (65.4891 T - 8.56272 T^2 + 0.059385 T^3) \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

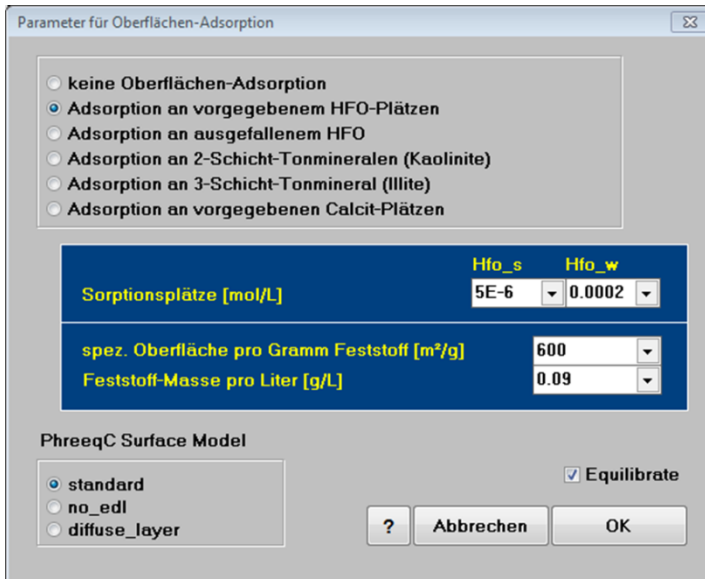
Diese Formel besitzt für den Temperaturbereich von 1 bis 20 °C eine Genauigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-6}$.

2.2.5 Parameter der Oberflächen-Komplexierung (Adsorption)

Mit der Taste *Oberflächen-Adsorption an Mineralen* öffnet sich das Eingabefenster für die Parameter der Oberflächen-Komplexbildung (Abb. 2.3 und Abb. 2.4). Es stehen folgende Optionen zur Verfügung:

- OPT = 0: keine Oberflächen-Adsorption
- OPT = 1: Adsorption an vorgegebenen HFO-Plätzen
- OPT = 2: Adsorption an ausgefallenem HFO
- OPT = 3: Adsorption an 2-Schicht-Tonmineralen (Kaolinite)
- OPT = 4: Adsorption an 3-Schicht-Tonmineralen (Illite)
- OPT = 5: Adsorption an vorgegebenen Calcit-Plätzen

Die Option 0 ist voreingestellt (keine Adsorption). Während man in Option 1, 3, 4 und 5 die Anzahl der Sorptionsplätze vorgeben muss, wird in Option 2 die Anzahl der Sorptionsplätze anhand der ausgefallenen Eisen(III)-Phase berechnet. Mit anderen Worten, eine Adsorption erfolgt bei Option 2 nur dann, wenn die entsprechende Phase auch ausfällt und damit eine Oberfläche bereitstellt.



Parameter für Oberflächen-Adsorption

☐ keine Oberflächen-Adsorption
☒ Adsorption an vorgegebenem HFO-Plätzen
☐ Adsorption an ausgefallenem HFO
☐ Adsorption an 2-Schicht-Tonmineralen (Kaolinite)
☐ Adsorption an 3-Schicht-Tonmineral (Illite)
☐ Adsorption an vorgegebenen Calcit-Plätzen

	Hfo_s	Hfo_w
Sorptionsplätze [mol/L]	5E-6	0.0002
spez. Oberfläche pro Gramm Feststoff [m²/g]	600	
Feststoff-Masse pro Liter [g/L]	0.09	

PhreeqC Surface Model

☒ standard
☐ no_edl
☐ diffuse_layer

☒ Equilibrate

? Abbrechen OK

Abb. 2.3 Konfiguration der Oberflächen-Komplexe (Option 1)



Parameter für Oberflächen-Adsorption

☐ keine Oberflächen-Adsorption
☐ Adsorption an vorgegebenem HFO-Plätzen
☒ Adsorption an ausgefallenem HFO
☐ Adsorption an 2-Schicht-Tonmineralen (Kaolinite)
☐ Adsorption an 3-Schicht-Tonmineral (Illite)
☐ Adsorption an vorgegebenen Calcit-Plätzen

	Hfo_s	Hfo_w
Plätze pro Mol Festphase [mol/mol]	0.005	0.2
spez. Oberfläche pro Mol Festphase [m²/mol]	50000	
ausgefallene Festphase	Fe(OH)3(a)	

PhreeqC Surface Model

☒ standard
☐ no_edl
☐ diffuse_layer

☒ Equilibrate

? Abbrechen OK

Abb. 2.4 Konfiguration der Oberflächen-Komplexe (Option 2)

Die Parameter für Option 1 sind (siehe Abb. 2.3):

- Anzahl der Sorptionsplätze pro Liter [mol/L] (jeweils für Hfo_s und Hfo_w)
- spezifische Oberfläche pro Gramm Feststoff [m²/g]
- Feststoff-Masse pro Liter [g/L]

Man beachte: Die Multiplikation der letzten beiden Parameter ergibt die Adsorptions-Oberfläche pro Liter Lösung [m²/L]; nur dieser eine Wert für die Oberfläche geht in die Rechnung ein, nicht aber die beiden Faktoren.

Die Parameter für Option 2 sind (siehe Abb. 2.4):

- Sorptionsplätze pro Mol ausgefallener Phase [mol/mol] (für Hfo_s und Hfo_w)
- spezifische Oberfläche pro Mol ausgefallener Phase [m²/mol]
- Festphase (Auswahl einer Eisen(III)-Verbindung)

[Anmerkung. Bei Rechnung mit Oberflächenkomplexen kann es zu Abweichungen bei der Ladungsbalance kommen.]

2.2.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C wird aus der Ionenstärke *I* *näherungsweise* wie folgt berechnet (Maßeinheit mS/m):

$$(2.6) \quad \kappa_{25} = I \cdot f_u \quad \text{mit} \quad f_u = 6\,200 \frac{\text{mS/m}}{\text{mol/L}}$$

(Diese Näherungsformel wird z.B. in der DIN 38404-C10R3 verwendet.) Die Ausgabe der elektrischen Leitfähigkeit κ_{25} und der Ionenstärke *I* aus Gl. (1.10) erfolgt im Ladungsbilanz-Fenster (Taste *Ladungsbilanz*). Die angezeigte Maßeinheit für κ_{25} ist $\mu\text{S/cm}$, wobei $1 \text{ mS/m} = 10 \mu\text{S/cm}$.

Die Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit ($\text{LF} = \kappa_{25}$) und zum Ionenbilanzfehler ΔIB ergänzen sich, wenn es um die Interpretation von Messunsicherheiten geht. Dabei gilt:

$$\begin{aligned} \Delta\text{IB} &= \text{Summe Kationen} \quad \text{minus} \quad \text{Summe Anionen} \\ \text{LF} &= \text{Summe Kationen} \quad \text{„plus“} \quad \text{Summe Anionen} \end{aligned}$$

Während der Ionenbilanzfehler aber immer exakt den Wert Null annehmen muss, stellt die berechnete Leitfähigkeit eine Näherung dar.

Beispiel. Ein *negativer* Ionenbilanzfehler kann entweder durch zu wenige Kationen oder durch Anionen-Überschuss verursacht sein. Ist dabei die gemessene Leitfähigkeit kleiner als die berechnete, dann deutet das darauf hin, dass zu viele Anionen gemessen wurden (die Möglichkeit, dass zu wenige Kationen gemessen wurden, scheidet aus). Der Fehler wäre in diesem Beispiel beim Sulfat-, Carbonat- oder Chlorid-Wert zu suchen.

2.3 Erstellen einer Startlösung (Inputwasser)

2.3.1 Das Editierfenster

Jeder wässrigen Lösung ist ein File zugeordnet (Textdatei im Inputverzeichnis mit der Erweiterung .sol). Als Inputfile steht es am Anfang aller Berechnungen und wird daher auch als „Startlösung“ bezeichnet. Der Name der jeweils aktuellen Startlösung wird in der oberen Leiste des Hauptfensters angezeigt (Abb. 2.1). Vorhandene Startlösungen bzw. Inputwässer lassen sich im Hauptfenster mit der Taste *Archiv* öffnen.

Eingabe von Analysedaten. Mit den Tasten *Neu* und *Edit* im Hauptfenster lassen sich neue Startlösungen erzeugen bzw. editieren. Dazu öffnet sich ein Editierfenster (siehe Abb. 2.5), in welches man die chemischen Parameter und Elementkonzentrationen eingetragen kann.

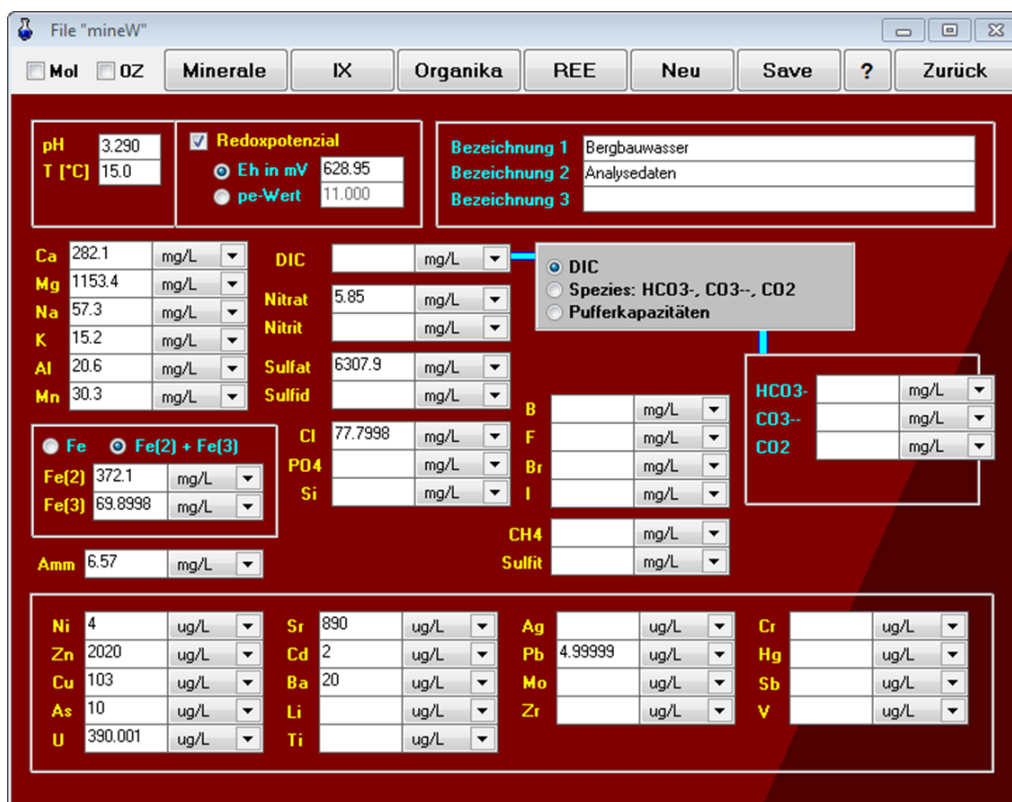


Abb. 2.5 Editierfenster zum Erstellen und Editieren einer Startlösung (Inputwasser)

Obere Menüleiste – Markierungsfelder

- *Mol* schaltet alle Eingabefelder gleichzeitig auf [mmol/L] um
- *OZ* Namensangabe mit bzw. ohne Oxidationszahlen (die Bezeichnung mit Oxidationszahlen entspricht der PHREEQC-Notation)

Obere Menüleiste – Tasten

- *Minerale* öffnet Fenster zur Eingabe der Mineralmenge
- *IX* öffnet Fenster zur Eingabe des Ionenaustauschers
- *Organika* öffnet Fenster zur Eingabe von organischen Stoffen
- *REE* öffnet Fenster zur Eingabe Seltener-Erden-Elemente
- *Neu* Zurücksetzen auf reines Wasser (H₂O)
- *Save* Speichern der erstellten Lösung
- *Zurück* Rückkehr zum Hauptfenster

2.3.2 Dateneingabe und Syntax-Regeln

Das Erstellen/Editieren einer Startlösung erfolgt mit Hilfe der Eingabeschablone in Abb. 2.5. Folgende Syntax-Regeln sind zu beachten:

1. Das mit der Taste *Neu* in der Schablone vorgegebene „leere“ File entspricht dem reinen Wasser (H₂O).
2. Nicht eingetragene Elementkonzentrationen bzw. solche mit dem Wert Null gehen nicht in die Rechnung ein.
3. Das Dezimaltrennzeichen in den Eingabefeldern ist ein *Komma* – kein Punkt (entspricht der WINDOWS-Voreinstellung für den deutschsprachigen Raum).⁵ Bei den numerischen Werten sind auch Exponentialdarstellungen zugelassen: „3,44E-07“
4. Die Maßeinheit kann für jede Elementkonzentration separat anhand des hellblauen Listenfeldes ausgewählt werden. Zur Auswahl stehen:

g/L, mg/L, µg/L, mol/L, mmol/L, µmol/L

5. Beim Redoxpotenzial ist die pe-Eingabe mit der E_H-Eingabe gemäß Gl. (1.14) korreliert. Der letzte Wert hängt zudem von der Temperatur ab.

[Anmerkung: In der Eingabeschablone sind immer nur diejenigen Elemente aktiviert, die auch von der zugrunde liegenden Datenbank unterstützt werden.]

Carbonate C(4). Der Summenparameter C(4) repräsentiert alle Verbindungen mit Kohlenstoff im Oxidationszustand 4, also $C(4) = HCO_3^- + CO_3^{2-} + CO_2 + \dots$. Dies entspricht dem im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC = Dissolved Inorganic Carbon bzw. in guter Näherung auch TIC = Total Inorganic Carbon). Da der DIC-Wert bei allen Analysen oftmals nicht bestimmt wird, stehen noch zusätzliche Eingabemöglichkeiten zur Verfügung (indirekte Berechnung von DIC). Dabei kann man zwischen folgenden Optionen unterscheiden:

- Direktvorgabe von DIC
- Eingabe getrennt nach Carbonat, Hydrogencarbonat und gelöstem CO₂
- Eingabe von Pufferkapazitäten K_{S43}, K_{B43} und/oder K_{B82}

⁵ Ungeachtet dessen wird im Manual die „mathematische“ Notation mit Punkt als Dezimaltrennzeichen verwendet (entspricht den Angaben im englischsprachigen Raum).

Die DIC-Berechnung aus den Pufferkapazitäten wird in § 2.3.4 erläutert. Mit der Abkürzung „CO₂“ wird in AQUAC die zusammengesetzte Kohlensäure „CO₂(aq) + H₂CO₃“ bezeichnet (siehe Anhang F).

Eisen. Bei Eisen kann zwischen der Eingabe von

- Fe_gesamt oder
- Fe(2) und Fe(3)

gewählt werden.

Redoxpotenzial. Angaben zum Redoxpotenzial (in mV oder als pe-Wert) sind möglich, wenn das zugehörige Markierungsfeld aktiviert ist. Werden keine Angaben gemacht, dann verwendet AQUAC die PHREEQC-Voreinstellung von $pe = 4.0$.

Bei Gleichgewichtseinstellungen bzw. bei Reaktionen wird das *Redoxpotenzial* durch folgende Regeln festgelegt:

1. bei Vorgabe eines Redoxpaares – zum Beispiel Fe(2) *und* Fe(3) – wird der pe-Wert aus dem Redoxpaar berechnet; der oben stehende pe-Wert wird ignoriert
2. bei Vorgabe des pe-Wertes *und* der Vorgabe von Fe_ges werden aus dem pe-Wert die Werte von Fe(2) und Fe(3) berechnet

Stickstoffverbindungen. Die wichtigsten anorganischen Stickstoffverbindungen sind folgenden Oxidationszuständen zugeordnet:

N(-3):	NH ₄ ⁺ (Ammonium)	molare Masse = 18.0387 g/mol
N(3):	NO ₂ ⁻ (Nitrit)	molare Masse = 46.0067 g/mol
N(5):	NO ₃ ⁻ (Nitrat)	molare Masse = 62.0067 g/mol

Liegen die einzugebenden Analysedaten als Ammoniumstickstoff, Nitritstickstoff oder Nitratstickstoff vor (alle mit molare Masse 14.0067 g/mol), so schalte man auf die Maßeinheit:

„mg N/L“ (anstelle von „mg/L“)

Phosphat. Neben der Angabe als Phosphat (PO₄) kann auch Phosphor eingegeben werden; im letzten Fall ist die Maßeinheit „mg P/L“ einzustellen.

2.3.3 Eingabe der Konzentration (Maßeinheiten)

Um die Massenkonzentrationen (g/L, mg/L, µg/L) deutlich von den Stoffmengenkonzentrationen (mol/L, mmol/L, µmol/L, wobei 1 mol/L = 1 M) zu unterscheiden, erscheint bei den Letzteren der entsprechenden Zahlenwert auf gelbem Untergrund.

Das Markierungsfeld *Mol* in der oberen Fensterleiste von Abb. 2.5 erlaubt ein schnelles Umschalten zwischen Gramm- und Mol-Angaben.

Man beachte: Alle internen Rechnungen erfolgen in *molaren* Einheiten als der fundamentalen chemischen Stoffmengeneinheit. Die Eingabeschablone stellt lediglich ein Werkzeug dar, um die Massen- in die Stoffmengenkonzentration zu konvertieren.

Bei den Stickstoffverbindungen wird zwischen Ammonium und Ammoniumstickstoff, Nitrit und Nitritstickstoff sowie Nitrat und Nitratstickstoff unterschieden. Die Unterscheidung erfolgt über die eingestellte Maßeinheit „mg/L“ bzw. „mg N/L“:

Nitrat	mg/L	oder	Nitratstickstoff	mg N/L
Nitrit	mg/L	oder	Nitritstickstoff	mg N/L
Ammonium	mg/L	oder	Ammoniumstickstoff	mg N/L

Eine ähnliche Konvention gilt auch für die Unterscheidung zwischen Phosphat und Phosphor:

Phosphat	mg/L	oder	Phosphor	mg P/L
----------	------	------	----------	--------

2.3.4 Berechnung von DIC aus Pufferkapazitäten

Der anorganisch gelöste Kohlenstoff (DIC-Wert) ist als C(4) eine wichtige Inputgröße für AQUAC und PHREEQC. In der Praxis wird der DIC-Wert aber nicht direkt gemessen, sondern indirekt bestimmt: entweder aus der Differenz von totalem Kohlenstoff zum organischen Kohlenstoff oder aus den Pufferkapazitäten mittels spezieller Rechenverfahren. Im Folgenden betrachten wir den letzten Fall.

Aufgrund des komplexen hydrochemischen Systems ist die „mathematische Transformation“ zwischen der Messgröße Pufferkapazität (Säure- und/oder Basekapazität) und dem DIC-Wert nicht so einfach. Alle Rechenverfahren sind Näherungsverfahren, deren Anwendungsbereich beschränkt ist. Auch AQUAC bietet ein Näherungsverfahren, wobei allerdings die „Vorzüge“ von PHREEQC ausgenutzt werden (quasi unbeschränktes Element- und Phasenspektrum mit Speziierung, Komplexbildung, Aktivitätsmodellen und Redoxreaktionen). Zwei Arten von Näherungen sind mit AQUAC dabei möglich:

Näherung 1. Die Pufferkapazitäten (KS43, KS82 und/oder KB82) werden direkt in die Eingabeschablone (siehe Abb. 2.5) eingetragen. Der DIC-Wert ist dann gegeben durch:

- (2.7) $\text{DIC} \approx K_{B82}$ (in mmol/L) für $\text{pH} < 4.3$
 (2.8) $\text{DIC} \approx K_{S43} - 0.05 + K_{B82}$ (in mmol/L) für $4.3 \leq \text{pH} \leq 8.2$
 (2.9) $\text{DIC} \approx K_{S43} - 0.05 - K_{S82}$ (in mmol/L) für $\text{pH} > 8.2$

Im Verlauf der weiteren Rechnungen erfolgt automatisch (im Zuge der Gleichgewichtseinstellung) die Speziesverteilung für CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Für viele Fälle ist das bereits eine sehr gute Näherung.

Näherung 2. Die Genauigkeit des Rechenverfahrens lässt sich weiter erhöhen, wenn nach Eingabe der Pufferkapazitäten ein Ladungsausgleich mit C(4) erfolgt. Dazu sind folgende Schritte notwendig:

1. Eingabe der Pufferkapazitäten wie bei Näherung 1
2. Im Hauptfenster Taste *Gleichgewicht*; Einstellungen: Ladungsausgleich mit C(4), Markierungsfeld „Auflösen/Fällen von Festphasen“ ausschalten (siehe Abb. 2.6)
3. *Start*-Taste drücken und die berechnete Lösung im Archiv abspeichern

Vor Anwendung dieses Näherungsverfahrens sollte sichergestellt werden, dass alle anderen Elementkonzentrationen korrekt gemessen wurden (nach Schritt 1 prüfen, ob Ionenbilanzfehler klein ist). Ungenaue Elementkonzentrationen können den DIC-Wert verfälschen.

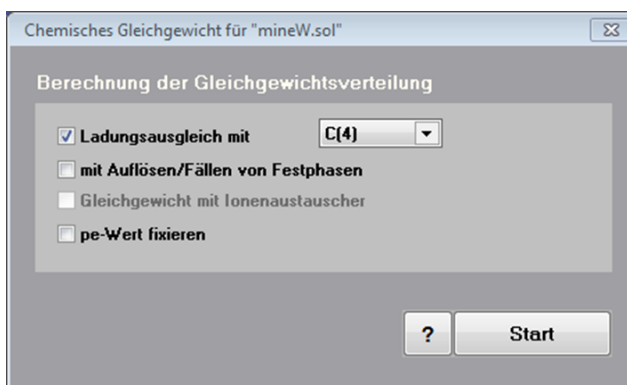


Abb. 2.6 Einstellung zur DIC-Anpassung

2.3.5 Eingaben zum Mineralvorrat (Startmenge)

Mit der Taste *Minerale* im Editierfenster (Abb. 2.5) gelangt man zum Eingabefenster für Mineralphasen (Abb. 2.7). In dieses Fenster lassen sich eingeben:

- | | | |
|-------------------|----------------|---------------|
| • Feststoffmenge | Menge [mmol/L] | (Vorgabe = 0) |
| • Sättigungsindex | SI | (Vorgabe = 0) |

Das Fenster enthält nur diejenigen Minerale, die im Optionsfenster (siehe § 2.2.1) als Gleichgewichtsphasen aktiviert sind. Die angegebene

Mit Angaben zum Sättigungsindex (positiv oder negativ) lassen sich Über- oder Untersättigungen simulieren. Unabhängig davon, stellt es eine Möglichkeit dar, den log K-Wert der Mineralphase zu modifizieren: Der SI agiert nämlich als „additiver Offset“ zum log K.

Minerale (Inputfile: mineW)

Übernehmen ? Zurück

	Feststoff-Menge [mmol]	Sättigungsindex SI
Gypsum	0	0
Calcite	0	0
Fe(OH)3(a)	0	0
Al(OH)3(a)	0	0
Brucite	0	0
Pb(OH)2	0	0
Siderite	0	0
Pyrochroite	0	0
Rhodochrosite(d)	0	0
Scorodite	0	0
Strontianite	0	0
Celestite	0	0
Witherite	0	0
Barite	0	0
Cerrusite	0	0
Anglesite	0	0
Smithsonite	0	0
Otavite	0	0
Cd(OH)2	0	0
Zn(OH)2-c	0	0
Cu(OH)2	0	0
CuCO3	0	0
Ni(OH)2	0	0

Abb. 2.7 Eingabefenster für Festphasen

2.4 Chemisches Gleichgewicht & Ergebnistabellen

Mit der Taste *Gleichgewicht* im Hauptfenster wird für jede Startlösung der chemische Gleichgewichtszustand berechnet. Er umfasst:

- die vollständige Speziierung (Komplexbildung)
- den Ladungsausgleich
- die Gleichgewichtseinstellung mit Festphasen
- die Redoxprozesse

2.4.1 Gleichgewichtseinstellung mit Ladungsausgleich

Mit der Taste *Gleichgewicht* (im Hauptfenster) öffnet sich das Fenster in Abb. 2.8. Die Einstellungen entsprechen dem Standardfall, so dass man die Gleichgewichtsrechnung in der Regel sofort mit der *Start*-Taste beginnen kann.

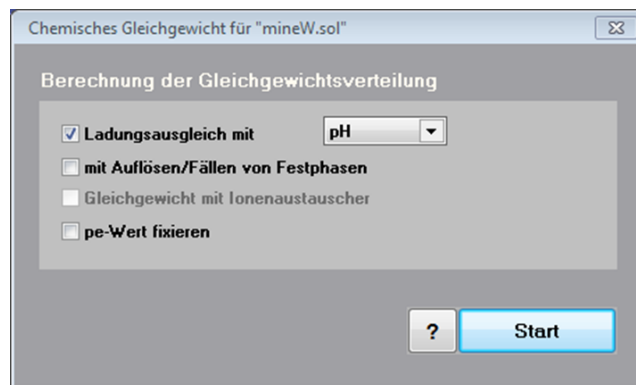


Abb. 2.8 Fenster zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts

Für spezielle Fragestellungen sind im Fenster der Abb. 2.8 auch andere Einstellungen möglich. Dazu gehören die Markierungsfelder:

- Ladungsausgleich mit *Parameter*
- mit Auflösen/Fällen von Festphasen
- Gleichgewicht mit Ionenaustauscher (falls im Optionsfenster aktiviert)
- pe-Wert fixieren (Anpassung Redoxpotenzial)

Mit den ersten beiden Schaltern kann man den Ladungsausgleich und die Einstellung des Gleichgewichtes mit Festphasen an- bzw. ausschalten. Für den Ladungsausgleich stehen im Listenfeld zusätzlich zum pH-Wert auch andere Elemente zur Verfügung (siehe § 2.2.2).

Ist das letzte Markierungsfeld gesetzt, dann wird das Redoxpotenzial auf den vorgegebenen pe-Wert eingestellt (zu diesem Zweck wird dem „offenen System“ O₂ zu- bzw. abgeführt, die entsprechende O₂-Menge wird im Ergebnisfenster angezeigt).

2.4.2 Chemisches Gleichgewicht – Übersichtsschema

Nach Abschluss der Gleichgewichtsrechnung öffnet sich das Fenster in Abb. 2.9 (Beispielwasser „mineW“). Es zeigt an, wie sich der Bilanzparameter beim Ladungsausgleich ändert (mit „Auflösen/Fällen von Festphasen“). Mit der Taste *weiter* gelangt man schließlich zu einer Übersicht mit Ergebnistabellen.

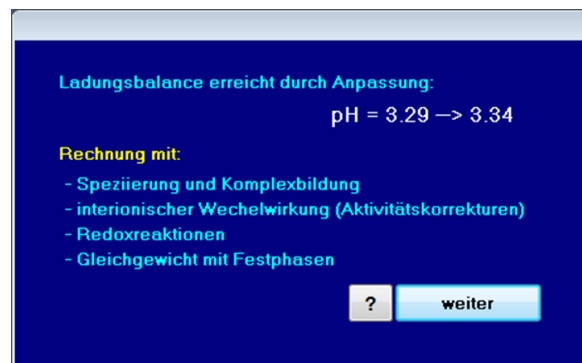


Abb. 2.9 Meldung nach erfolgter Gleichgewichtsrechnung

chem. Gleichgewicht (Input "mineW")

alle Daten ☒ Mol ☐ OZ ? Print Zurück

Chem.	Gleichgewicht			
Eingangslösung:				
pH	3.29			
Fe	7.91			
NO3	0.0943			
NH4	0.364			
SO4	65.7			
NO2	0.00			
DIC	9.42			
Ca	7.04			
Gleichgewichtslösung:				
pH	3.34			
Fe	7.62	mmol/kg		
NO3	0.0019	mmol/kg		
NH4	0.440	mmol/kg		
SO4	65.6	mmol/kg		
NO2	0.0171	mmol/kg		
DIC	9.42	mmol/kg		
Ca	7.04	mmol/kg		
Fe(OH)3(a)	0.00		0.29 mmol	ausgefallen
Barite	0.00		0.09 µmol	ausgefallen
Gypsum	0.00			
Calcite	0.00			

mit Oberflächen-Adsorption

Ladungsausgleich: mit pH

Abb. 2.10 Übersichtsschema zur Gleichgewichtsrechnung

In der Übersicht (Abb. 2.10) sind Eingangslösung (Inputwasser bzw. Startlösung) und Gleichgewichtslösung einander gegenübergestellt. Sie unterscheiden sich sowohl im Bilanzierungsparameter (hier „pH“) als auch anderen Größen.

Die Übersicht enthält im oberen Teil die gelösten Stoffe und im unteren Teil die ungelösten Stoffe (Festphasen). Prinzipiell kann auch die Eingangslösung ungelöste Stoffe enthalten. Ist das der Fall, dann können diese unter bestimmten Bedingungen auch auf-

gelöst werden. Im vorliegenden Beispiel enthält die Eingangslösung keine Festphasen; sie ist allerdings gegenüber dem amorphen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sowie an Barit (BaSO_4) übersättigt, so dass diese beiden Phasen ausfallen.

Ursachen für Abweichungen zwischen Inputwasser und Gleichgewichtslösung sind u.a.:

1. das Ausfallen von Festphasen bei Übersättigung, d.h. bei $\text{SI} > 0$ (Die ausgefallene Feststoffmenge wird angezeigt. Der Fällungsprozess senkt die Konzentrationen bei den Elementen, welche im Mineral enthalten sind.)

2. die Berücksichtigung der *Redoxreaktionen* (Sie führt in der Regel zu Änderungen bei der Speziesverteilung der Elemente, die in mehreren Oxidationsstufen auftreten, z.B. bei Fe oder N)

Obere Menüleiste – Markierungsfelder

- *Mol* schaltet alle Eingabefelder gleichzeitig auf [mmol/L] um
- *OZ* Namensangabe *mit* bzw. *ohne* Oxidationszahlen (die Bezeichnung mit Oxidationszahlen entspricht der PHREEQC-Notation)

Obere Menüleiste – Tasten

- *Alle Daten* öffnet Ergebnistabellen (siehe § 2.4.3)
- *Print* druckt Übersichtsfenster
- *Zurück* Rückkehr zum Hauptfenster

Bei der Rückkehr zum Hauptfenster (Taste *Zurück*) erscheint die Meldung zum Abspeichern der Gleichgewichtslösung. Dazu wird ein Name vorgeschlagen, bei dem der Bilanzparameter (hier „pH“) an den Namen der Eingangslösung angehängt wird (z.B. „mineW_pH“).

2.4.3 Ergebnistabellen

Die wichtigsten Änderungen nach dem Prozessschritt „Chemisches Gleichgewicht“ kann man zwar schon aus der Übersicht in Abb. 2.10 entnehmen, die komplette Information ist allerdings in Ergebnistabellen enthalten. So gelangt man vom Übersichtsschema durch Klicken auf Taste *alle Daten* zur Haupttabelle (Abb. 2.11) und von dort weiter zu allen anderen Ergebnistabellen.

Haupttabelle. Die Haupttabelle enthält die physiko-chemischen Parameter und alle Elementkonzentrationen (für die Ausgangslösung und die berechnete Gleichgewichtslösung):

- Titel/File-Name
- Temperatur, pH, pe und Eh
- Dichte (nur bei Option „Rechnung mit Dichteeffekt“, sonst immer 1 kg/L)
- Masse des Wassers [kg]
- TDS (total dissolved solids) in mg/kgw = ppm

- Ionenstärke in mol/kgw
- elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Alkalinität in eq/kgw
- Gesamthärte in $^\circ\text{dH}$
- Carbonathärte in $^\circ\text{dH}$
- Ladungsbalance in eq/kgw (= Summe Kationen – Summe Anionen)
- Ionenbilanzfehler in %
- sowie die Konzentration aller Elemente in mg/L (bzw. mmol/L)

Ladungsausgleich: mit pH --- ohne Dichteeffekt (w_data.dat)

<input checked="" type="checkbox"/> Mol	Spezies	Phasen	SI	Adsorp. / IX	?	Zurück
-	-	-	Input	-	-	Output
Titel/File	-	-	mineW	-	-	mineW_pH
Temperatur	$^\circ\text{C}$	-	15.00	-	-	15.00
pH	-	-	3.29	-	-	3.34
pe	-	-	11.00	-	-	11.02
Eh	mV	-	628.95	-	-	630.01
Dichte	kg/L	-	1.00561	-	-	1.0056
Wasser	kg	-	1.00	-	-	1.00
TDS	mg/kg	-	8403.20	-	-	8380.92
Ionenstärke	mol/kg	-	0.1477	-	-	0.1471
LF	$\mu\text{S}/\text{cm}$	-	9159.26	-	-	9117.84
Alkalinität	eq/kg	-	-0.004	-	-	-0.004
GH	$^\circ\text{dH}$	-	305.56	-	-	305.56
KH	$^\circ\text{dH}$	-	0.03	-	-	0.03
Ladungsbilanz	eq/kg	-	0.000252	-	-	-5.93E-6
Bilanzfehler	%	-	0.17	-	-	0.00
Elemente:	---	---	---	---	---	---
Ca	mmol/kg	-	7.0384	-	-	7.0385
Mg	mmol/kg	-	47.442	-	-	47.442
Na	mmol/kg	-	2.4924	-	-	2.4924
K	mmol/kg	-	0.38873	-	-	0.38873
SO4	mmol/kg	-	65.665	-	-	65.639
DIC	mmol/kg	-	9.4246	-	-	9.4242
Cl	mmol/kg	-	2.1945	-	-	2.1945
Fe(2)	mmol/kg	-	6.6628	-	-	6.0261
Fe(3)	mmol/kg	-	1.2516	-	-	1.5971
Fe	mmol/kg	-	7.9145	-	-	7.6232
Al	mmol/kg	-	0.76349	-	-	0.7635
Mn	mmol/kg	-	0.55153	-	-	0.55154
NH4	mmol/kg	-	0.36422	-	-	0.43954
NO2	mmol/kg	-	0	-	-	0.017108
NO3	mmol/kg	-	0.094347	-	-	0.0019181
Ni	mmol/kg	-	6.8131E-5	-	-	6.8132E-5
Pb	mmol/kg	-	2.4132E-5	-	-	2.4098E-5
Zn	mmol/kg	-	0.030901	-	-	0.030901
Cu	mmol/kg	-	0.0016208	-	-	0.0016208
Cu(1)	mmol/kg	-	3.9624E-12	-	-	3.8E-12
Cu(2)	mmol/kg	-	0.0016208	-	-	0.0016208
Ba	mmol/kg	-	0.00014562	-	-	5.2551E-5
As	mmol/kg	-	0.00013347	-	-	0.00011796
Cd	mmol/kg	-	1.7792E-5	-	-	1.7792E-5
Sr	mmol/kg	-	0.010157	-	-	0.010158
U	mmol/kg	-	0.0016385	-	-	0.0016381
U(6)	mmol/kg	-	0.0016385	-	-	0.0016381

Dieses File befindet sich in: C:\MODEL\ac\OUT\eq_pH_9MMtmp

Abb. 2.11 Ergebnistabelle nach Gleichgewichtseinstellung der Lösung „mineW“ – Ladungsausgleich mit pH

Obere Menüleiste – Markierungsfelder

- *Mol* schaltet alle Eingabefelder gleichzeitig auf [mmol/L] um

Obere Menüleiste – Tasten

- *Spezies* öffnet Ergebnistabelle der aquatischen Spezies
- *Phasen* öffnet Ergebnistabelle der (ausgefallenen) Mineralphasen
- *SI* öffnet Ergebnistabelle der Sättigungsindizes
- *Adsorp./IX* öffnet Ergebnistabelle der Oberflächen-Komplexierung und Ionenaustauscher
- *Zurück* Rückkehr zum Übersichtsschema

In der unteren Fensterleiste wird der Verzeichnispfad des im Tabellenfenster dargestellten Textfiles angezeigt.

2.5 Ladungsbalance und Ionenbilanzfehler

Im Hauptfenster steht mit der Taste *Ladungsbilanz* ein Modul zur Verfügung, mit dem ein Inputwasser hinsichtlich der Ionenbilanz geprüft und anschließend durch Anpassen eines Parameters (pH oder Elementkonzentration) ausgeglichen werden kann.

2.5.1 Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich

Die Prüfung der *Ladungsbilanz* erfolgt unter Berücksichtigung der Komplexbildungen (Speziierung) mit Hilfe von PHREEQC. Der Ionenbilanzfehler ΔIB wird aus den Summen der Äquivalenzkonzentrationen der Kationen und der Anionen wie folgt berechnet:

$$(2.10) \quad \Delta IB = \frac{\sum Kat(eq) - \left| \sum An(eq) \right|}{\sum Kat(eq) + \left| \sum An(eq) \right|} \cdot 100 \%$$

Abb. 2.12 zeigt das Ergebnisfenster. Man beachte: Bei dieser Rechnung erfolgt nur die Speziierung und Komplexbildung; es erfolgen *keine* Reaktionen, *keine* Redoxprozesse und *keine* Gleichgewichtseinstellung mit Festphasen.

Mit dem Markierungsfeld *Mol* in der oberen Leiste kann zwischen mmol- und mg-Angaben umgeschaltet werden.

Bei Abweichungen vom Idealwert $\Delta IB = 0$ kann mit der *Start*-Taste den Ladungsausgleich durch Anpassen eines Parameters (pH oder Elementkonzentration) herstellen. Der Ladungsausgleich *und* das Einstellen des chemischen Gleichgewichts erfolgen dabei parallel – mehr dazu in § 2.5.2.

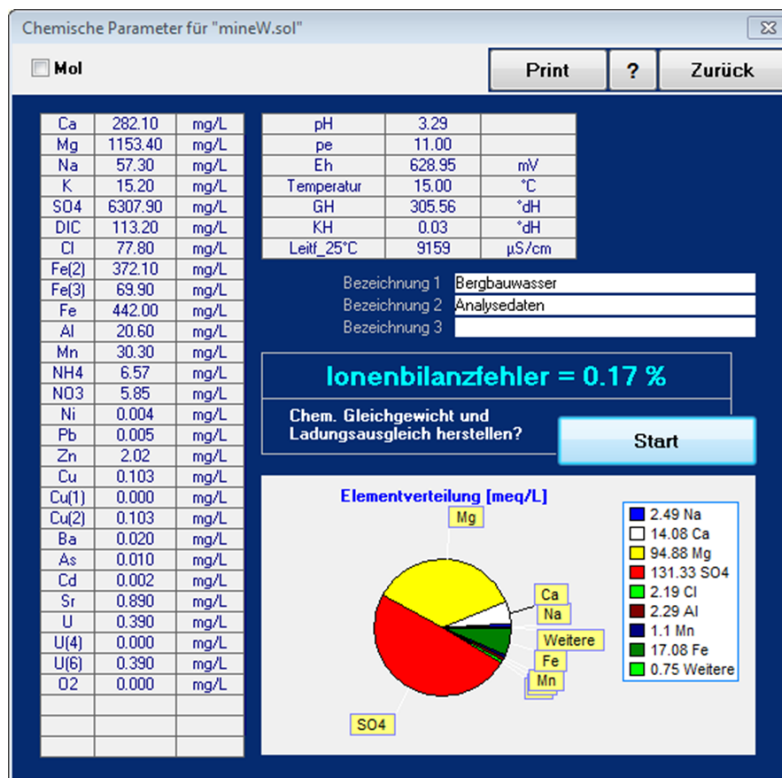


Abb. 2.12 Anzeige des Ionenbilanzfehlers und anderer Parameter

Beispiele zur Ladungsbilanz und zum Ionenbilanzfehler werden in § 4.2 behandelt.

2.5.2 Analysedaten und chemisches Gleichgewicht

In AQUAC wird zwischen den Schritten „Ladungsbilanz prüfen“ und „Ladungsausgleich herstellen“ unterschieden (siehe Abb. 2.13).

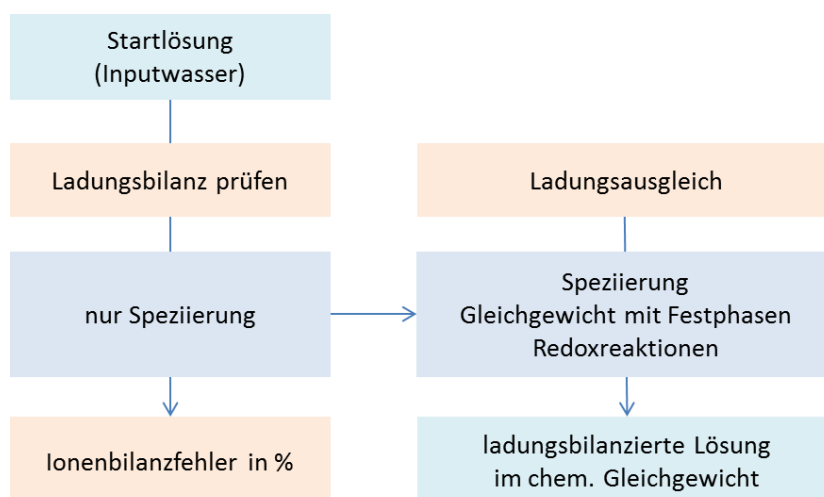


Abb. 2.13 „Ladungsbilanz prüfen“ und „Ladungsausgleich herstellen“

Im ersten Teilschritt „Ladungsbilanz prüfen“ (Taste *Ladungsbilanz* in Abb. 2.1) wird mit PHREEQC lediglich die Speziierung unter Berücksichtigung der Komplexbildung

und der interionischen Wechselwirkungen (Aktivitätsmodelle) durchgeführt. Als Ergebnis wird der Ionenbilanzfehler gemäß Gl. (2.10) ausgegeben.

Erst im zweiten Schritt „Ladungsausgleich herstellen“ (Taste *Gleichgewicht* in Abb. 2.1 oder Taste *Start* in Abb. 2.12) erfolgt neben dem Ladungsausgleich auch die Gleichgewichtseinstellung mit den Festphasen sowie die Einbeziehung der Redoxreaktionen. Auf diese Weise werden beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts Festphasen ausgefällt. Gleichzeitig kommt es in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial zu einer möglichen Änderung in der Speziesverteilung bei Elementen mit mehreren Oxidationsstufen (z.B. Fe und N).

Der Vergleich der Startlösung (Analysedaten einer Wasserprobe) mit der Gleichgewichtslösung liefert somit Hinweise zur Abweichung der Wasserprobe vom thermodynamischen Gleichgewicht.

Während im Labor meist nur Elementkonzentrationen als „Summenparameter“ bestimmt werden, kann man nun aus den Tabellen (Taste *alle Daten*, Taste *Spezies*) die berechnete Verteilung der einzelnen Ionen und Komplexe entnehmen.

2.6 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Calcitsättigung)

Das Modul zur Berechnung der Calcitsättigung wird mit der Taste *Kalk-Kohlensäure* im Hauptfenster aufgerufen. Die Rechnung erfüllt die Kriterien der DIN 38404-C10R3 (April 1995); der Anwendungsbereich von AQUAC bzw. PHREEQC ist aber größer.

2.6.1 Bewertungstemperatur

Ausgehend von einem Wasser mit der Temperatur T wird für eine vorzugebende Bewertungstemperatur T_b die Calcitsättigung bestimmt. Die Taste *Kalk-Kohlensäure* im Hauptfenster öffnet die dazu erforderliche Eingabemaske in Abb. 2.14. Als Vorgabewert erscheint die Temperatur der Startlösung (in diesem Beispiel 20 °C). Das Programm passt während der Rechnung den pH-Wert an die Bewertungstemperatur an. Die Berechnung beginnt mit der *Start*-Taste.

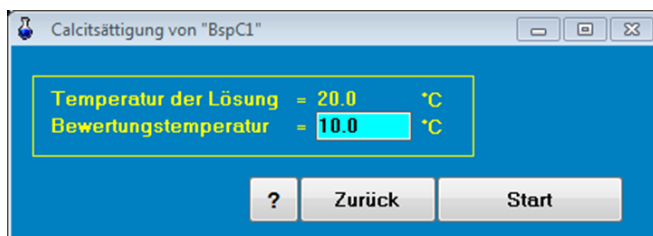


Abb. 2.14 Eingabe der Bewertungstemperatur T_b

2.6.2 Berechnung und Ergebnisanzeige

Während der Berechnung werden mehrere PHREEQC-Rechnungen ausgeführt: 1. Ladungsausgleich, 2. pH-Anpassung an Bewertungstemperatur, 3. Calcitsättigung mit Calcit, 4. Calcitsättigung durch CO₂-Austausch. Die Ergebnisse werden wie in Abb. 2.15 dargestellt.

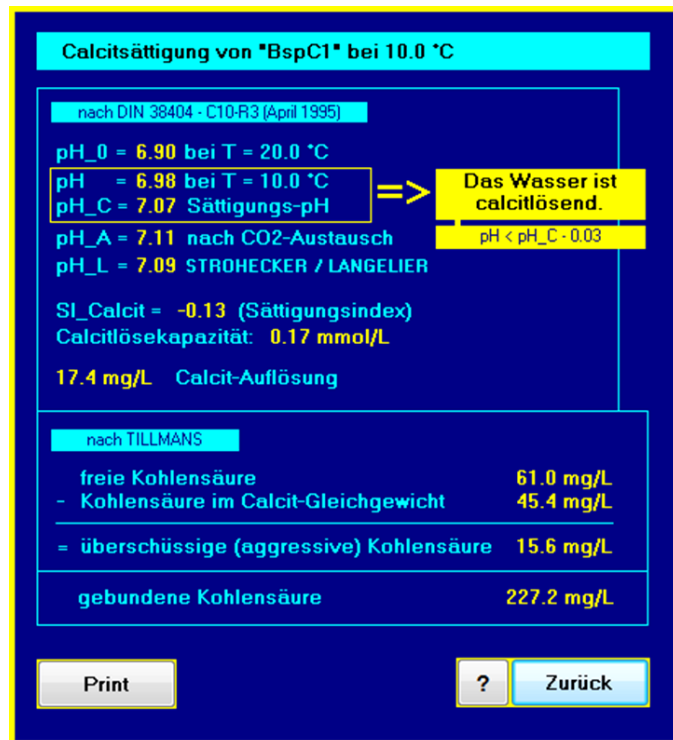


Abb. 2.15 Ergebnisdarstellung zur Calcitsättigung

Folgende Größen werden angezeigt:

pH_0	–	pH-Wert des Wassers bei der Ausgangstemperatur T
pH	–	pH-Wert des Wassers bei der Bewertungstemperatur T _b
pH_C	–	Sättigungs-pH-Wert bei Calcitsättigung mit Calcit
pH_A	–	Sättigungs-pH-Wert nach Austausch von CO ₂
SI	–	Sättigungsindex von Calcit
D	–	Calcitlöse- bzw. abscheidekapazität in mmol/L
m	–	Menge an Calcit [mg/L], die gelöst oder abgeschieden wird

Bis auf pH_0 beziehen sich alle Größen auf die Bewertungstemperatur T_b. Das Entscheidungskriterium wird aus pH und pH_C berechnet; es lautet:

pH < pH_C – a ₃	⇒	Das Wasser ist calcitlösend.
pH = pH_C ± a ₃	⇒	Das Wasser ist calcitgesättigt.
pH > pH_C + a ₃	⇒	Das Wasser ist calcitabscheidend.

Der Parameter a₃ = 0.03 repräsentiert die Grenzabweichung nach der oberen DIN-Vorschrift. Ein Vergleich mit den Berechnungsbeispielen aus der DIN-Vorschrift ist in Anhang B gegeben; diese werden von AQUAC reproduziert. Zu den Beispielrechnungen siehe auch § 4.3.9.

Aggressive Kohlensäure. Im Ergebnisfenster werden ebenfalls Aussagen zur „Aggressivität des Wassers“ nach TILLMANS und HEUBLEIN (1912) gemacht. Die „überschüssige“ (aggressive) bzw. die „unterschüssige“ Kohlensäure (CO_2 -Defizit) ergeben sich aus der Differenz zwischen dem Gehalt an freiem CO_2 und der Gleichgewichts- CO_2 -Konzentration. Den Gleichgewichts- CO_2 -Wert bezeichnet man als „zugehöriges CO_2 “ (= freies CO_2 im Zustand der Calcitsättigung).

2.7 Pufferkapazitäten

Die Säuren-Neutralisationskapazität ANC (Acid Neutralizing Capacity) und die Basen-Neutralisationskapazität BNC (Base Neutralizing Capacity) sind wertvolle Kapazitätsfaktoren, die auch experimentell leicht messbar sind (Titration). Als sogenannte konservative Parameter sind sie unabhängig von Ionenstärke, Druck und Temperatur.

Neben Alkalinität (ANC) und Acidität (BNC) unterscheidet man folgende Parameter:

Säurekapazität K_{S43} (m-Wert)	(Titration mit 0.1 n HCl bis pH = 4.3)
Basekapazität K_{B43}	(Titration mit 0.1 n NaOH bis pH = 4.3)
Basekapazität K_{B82} (negativer p-Wert)	(Titration mit 0.1 n NaOH bis pH = 8.2)

Diese Parameter beschreiben das Vermögen der Lösung pH-Änderungen durch Zugabe von Säuren (K_{S43}) und Basen (K_{B43} , K_{B82}) zu puffern.

Die Pufferkapazitäten lassen sich mit AQUAC direkt berechnen (Taste *Pufferkapazität* im Hauptfenster). Die Ergebnisse werden in Abb. 2.16 angezeigt. [In § 4.4.4 wird an einem Beispiel die Vorgehensweise demonstriert, nach der die einzelnen Rechnungen ablaufen.]

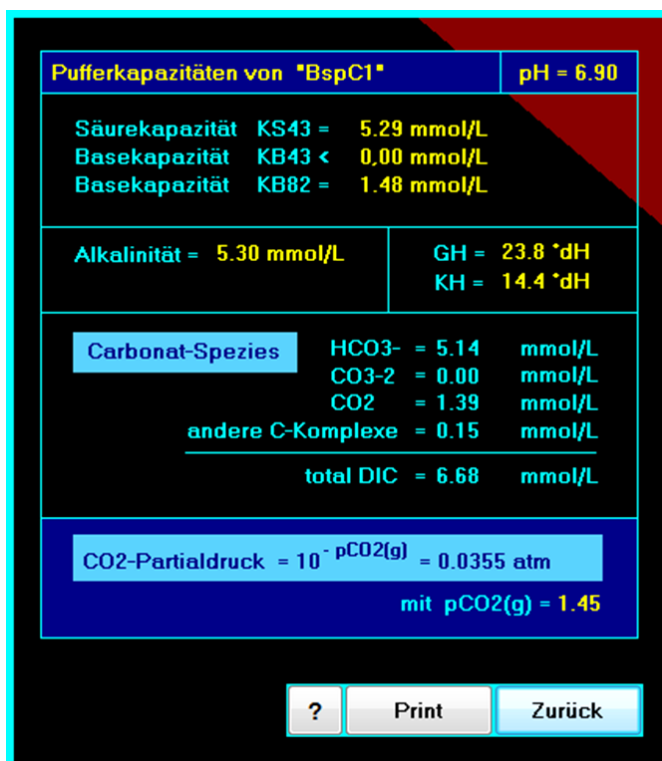


Abb. 2.16 Anzeige der berechneten Pufferkapazitäten

Anmerkung: Im Gegensatz zu AQUAC wird in der Praxis oft folgende Näherung verwendet (Konzentrationsangaben in mmol/L):

$$K_{S43} \approx [\text{HCO}_3^-] \quad \text{und} \quad K_{B82} \approx [\text{CO}_2]$$

Bei Extremwässern (wie den Beispielwässern „halde“ und „mineW“) treten allerdings erhebliche Abweichungen von dieser Faustregel auf.

Carbonat-Spezies. Das Ergebnisfenster (Abb. 2.16) zeigt die Spezisierung des DIC (= C(4)-Wert). Dabei gilt:

$$(2.11) \quad \text{DIC} = \text{C(4)} = \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{Carboant-Komplexe}$$

Carbonat-Komplexe sind z.B. CaCO_3 , CaHCO_3^+ , MgCO_3 , MgHCO_3^+ . In der Regel ist der Anteil dieser Carbonat-Komplexe am DIC sehr gering.

CO₂-Partialdruck. Aus der Carbonat-Spezisierung lässt sich der CO₂-Partialdruck [atm] berechnen, mit dem sich das Wasser im Gleichgewicht befindet. Die Ergebnisse werden in Anlehnung an die Definition des pH-Wertes als pCO₂(g) angegeben:

$$(2.12) \quad \text{CO}_2\text{-Partialdruck in atm} = 10^{-\text{pCO}_2(\text{g})}$$

Der Partialdruck der Atmosphäre beträgt für CO₂ etwa 0.0003 atm, also pCO₂(g) = 3.5. Der CO₂-Partialdruck für Grund- und Sickerwässer ist in der Regel 1-2 Größenordnungen höher.

2.8 Mineralauflösung

Das Programm AQUAC verwaltet eine große Anzahl von Festphasen (Mineralen). Die Auswahl der Festphasen erfolgt im Listenfeld des Optionsfensters (Abb. 2.2). Es können nur diejenigen Phasen *ausfallen* oder *aufgelöst* werden, welche in dieser Liste aktiviert sind.

Als zweite Voraussetzung für die Mineralauflösung muss für die Festphase, die sich auflösen soll, eine Anfangsmenge (Mineralvorrat) vorgegeben werden. Das ist die Menge an Feststoff in mmol, die maximal aufgelöst werden kann. Die tatsächlich aufgelöste Menge ist in der Regel gering (meist im µmol-Bereich); sie ergibt sich aus der Gleichgewichtsrechnung. Befindet sich die Lösung gegenüber einem Mineral im übersättigten Zustand ($\text{SI} \geq 0$), dann wird dieses Mineral nicht aufgelöst – im Gegenteil, es kommt zur Ausfällung.

Mit der Taste *Mineral-Auflösung* (im Hauptfenster) gelangt man zum Eingabefenster für den Mineralvorrat (Feststoffmenge in Abb. 2.17); die Maßeinheit ist mmol. In die Liste kann die Stoffmenge für ein, zwei oder mehr Festphasen eingetragen werden.

Die Anzahl und Art der Festphasen, die im Eingabefenster der Abb. 2.17 erscheinen, lässt sich mit Hilfe der Taste *Optionen* festlegen (siehe § 2.2.1).

Mineral-Auflösung (Inputfile: BspC1)

Startwert pH = 6.90 Start ? Zurück

	Feststoff-Menge [mmol]	Sättigungsindex SI
Gypsum	0	0
Calcite	50	0
Fe(OH)3(a)	0	0
Al(OH)3(a)	0	0
Brucite	0	0
Pb(OH)2	0	0
Siderite	0	0
Pyrochroite	0	0
Rhodochrosite(d)	0	0
Scorodite	0	0
Strontianite	0	0
Celestite	0	0
Witherite	0	0
Barite	0	0
Cerrusite	0	0

☒ offenes CO₂-System CO₂-Partialdruck [atm] 0.00035
☐ mit pe-Fixierung (durch O₂-Austausch)

Abb. 2.17 Eingabefenster für die Mineral-Auflösung

Mit dem Markierungsfeld „offenes CO₂-System“ erfolgt die Mineral-Auflösungen bei einem vorzugebenden CO₂-Partialdruck (siehe Beispiel in § 4.3.4). Mit dem Markierungsfeld „mit pe-Fixierung“ wird während der Rechnung das Redoxpotenzial konstant gehalten (der entsprechende pe-Wert, der konstant zu halten ist, muss vorgegeben werden). Dem System wird dabei O₂ zu- bzw. abgeführt; die entsprechende O₂-Menge wird im Ergebnisfenster angezeigt.

Die Berechnung der Mineral-Auflösung beginnt mit der Taste *Start*. Zur Ergebnisdarstellung siehe § 2.4.3. Einfache Rechenbeispiele sind in § 4.3 angegeben.

Um den Zustand der Sättigung für eine Festphase zu erreichen (also SI = 0), ist es gleichbedeutend, ob man 1 000 mmol, 3 000 mmol oder 10 000 mmol an Mineralvorrat vorgibt. In allen diesen Fällen wird gemäß der chemischen Thermodynamik immer die gleiche Feststoffmenge $m_{\text{sätt}}$ aufgelöst, unabhängig vom Vorrat (vorausgesetzt, der Vorrat ist größer als $m_{\text{sätt}}$).

Sättigungsindizes. Die Mineralmenge, die aufgelöst wird bzw. ausfällt, hängt maßgeblich von den Gleichgewichtskonstanten (log K-Werte) ab. Durch Vorgabe eines von Null verschiedenen SI (in die rechte Tabellenspalte von Abb. 2.17), lässt sich der Sättigungszustand beeinflussen (der SI stellt einen Offset zum log K dar). Beispiel: Ein an Calcit oder an Gips übersättigtes Wasser generiert man z.B. durch Vorgabe von SI = 0.1 (anstelle von SI = 0).

[Anmerkung. Der Mineralvorrat lässt sich bereits beim Editieren einer Lösung eintragen (Taste *Edit* → Taste *Festphasen*). Das Eingabefenster in Abb. 2.7 entspricht dabei dem Eingabefenster in Abb. 2.17. Die Berechnung für das System „Lösung + Festphase“ erfolgt anschließend mit der Taste *Gleichgewicht* im Hauptfenster.]

2.9 Mischen von Wässern

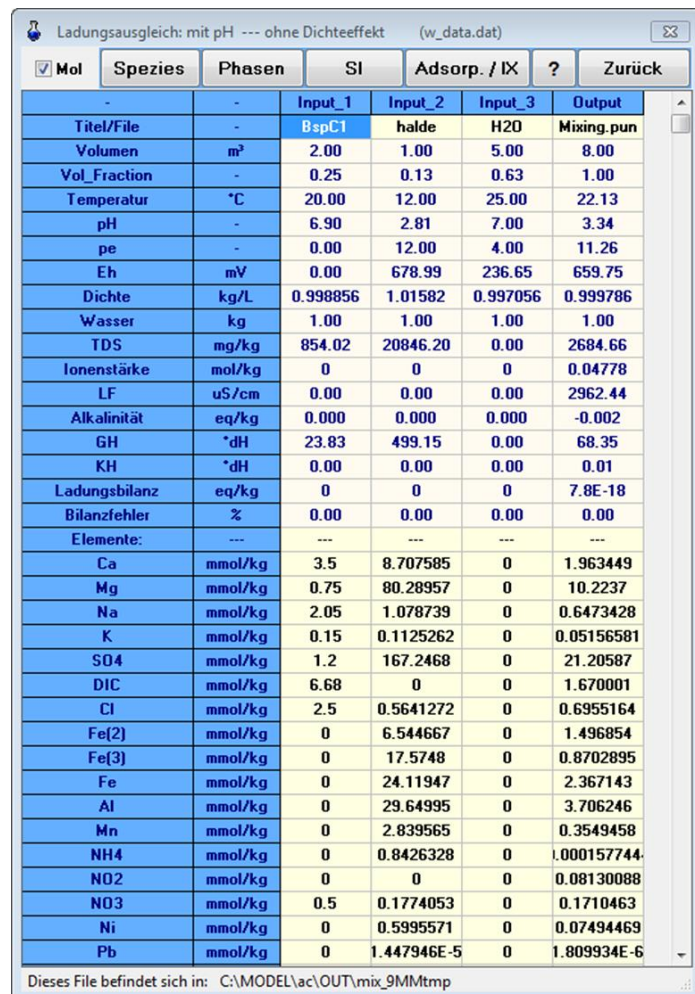
Mit der Taste *Mischen* im Hauptfenster gelangt man zum Mischmodul (Abb. 2.18). Durch Klicken auf die *Wasser 1* bis *Wasser 4* lassen sich Lösungen aus dem Archiv einlesen. Das Mischungsverhältnis wird aus den Angaben zum *Volumen* in [m³] bestimmt. Abb. 2.18 zeigt ein Beispiel zum Mischen von drei Wässern.



In diesem Fenster können zwar maximal 4 Wässer gemischt werden, doch durch Speichern der berechneten Mischlösung und ihre Wiederverwendung als Komponente in einer nachfolgenden Mischung ist die Anzahl der Mischpartner quasi unbegrenzt.

Abb. 2.18 Mischmodul: Beispiel für das Mischen von drei Lösungen

Die Berechnung beginnt mit *Start*; die Ergebnisse werden in Tabellenform ausgegeben (siehe Abb. 2.19). Die Tabellenstruktur wurde bereits in § 2.4.3 erläutert. Im Tabellenkopf erscheinen zusätzlich Angaben zu den Volumina der einzelnen Mischwässer (Zeile *Volumen*) sowie zu den Mischungsverhältnissen (Zeile *Vol_Fraction*).



Mol	Spezies	Phasen	SI	Adsorp. / IX	Output
-	-	Input_1	Input_2	Input_3	Output
-	-	BspC1	halde	H2O	Mixing.pun
-	-	2.00	1.00	5.00	8.00
-	-	0.25	0.13	0.63	1.00
-	-	20.00	12.00	25.00	22.13
-	-	6.90	2.81	7.00	3.34
-	-	0.00	12.00	4.00	11.26
-	-	0.00	678.99	236.65	659.75
-	-	0.998856	1.01582	0.997056	0.999786
-	-	1.00	1.00	1.00	1.00
-	-	854.02	20846.20	0.00	2684.66
-	-	0	0	0	0.04778
-	-	0.00	0.00	0.00	2962.44
-	-	0.000	0.000	0.000	-0.002
-	-	23.83	499.15	0.00	68.35
-	-	0.00	0.00	0.00	0.01
-	-	0	0	0	7.8E-18
-	-	0.00	0.00	0.00	0.00
-	-	---	---	---	---
-	-	3.5	8.707585	0	1.963449
-	-	0.75	80.28957	0	10.2237
-	-	2.05	1.078739	0	0.6473428
-	-	0.15	0.1125262	0	0.05156581
-	-	1.2	167.2468	0	21.20587
-	-	6.68	0	0	1.670001
-	-	2.5	0.5641272	0	0.6955164
-	-	0	6.544667	0	1.496854
-	-	0	17.5748	0	0.8702895
-	-	0	24.11947	0	2.367143
-	-	0	29.64995	0	3.706246
-	-	0	2.839565	0	0.3549458
-	-	0	0.8426328	0	0.000157744
-	-	0	0	0	0.08130088
-	-	0.5	0.1774053	0	0.1710463
-	-	0	0.5995571	0	0.07494469
-	-	0	1.447946E-5	0	1.80934E-6

Abb. 2.19 Ergebnistabellen zur Mischungsrechnung

3 PROGRAMMBEDIENUNG – REAKTIONEN

3.1 Einstufige Prozesse

Zur Wasserbehandlung (Verfahrensmodellierung) gehören folgende Prozesse:

- | | |
|---|---------------------------------|
| • Chemikalien-Zugabe | Taste <i>Zugabe</i> |
| • Mineral-Auflösung | Taste <i>Mineral-Auflösung</i> |
| • Neutralisation | Taste <i>pH-Anhebung</i> |
| • Ansäuerung | Taste <i>pH-Senkung</i> |
| • Erwärmen / Abkühlen | Taste <i>Evap. /Dilu/Temp.</i> |
| • Aufkonzentration und Verdünnung | Taste <i>Evap. /Dilu/Temp.</i> |
| • Gleichgewicht mit CO ₂ -Gasphase | Taste <i>CO₂-Gas</i> |
| • Mischen von Lösungen | Taste <i>Mischen</i> |

Diese Prozesse sind im Hauptfenster unter der Überschrift „Reaktionen“ zusammengefasst. Zu jedem Prozess gehört ein Konfigurationsfenster. Nach Abschluss der Rechnung werden die Ergebnisse in einem Prozessschema angezeigt (siehe § 2.4.2).

3.1.1 Chemikalien-Zugabe

Das Konfigurationsfenster für die Chemikalien-Zugabe ist in Abb. 3.1 dargestellt. Über das Listenfeld wird die entsprechende Verbindung bzw. Chemikalie ausgewählt. Bei den Maßeinheiten kann zwischen mmol/L und mg/L gewählt werden. Mit der *Start*-Taste beginnt die Rechnung.

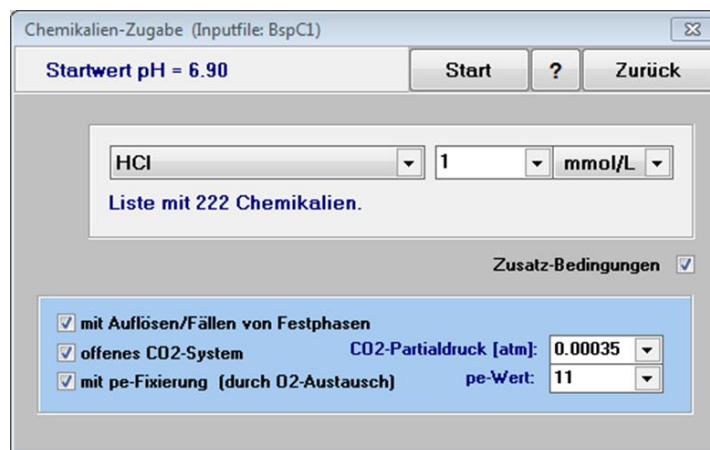


Abb. 3.1 Fenster zur Konfiguration der Chemikalien-Zugabe

Die Chemikalien-Zugabe dient u.a. zur Ermittlung des pH-Wertes von Säuren, Basen und Salzlösungen. In diesem Fall muss reines bzw. destilliertes Wasser als Startlösung genommen werden (Taste *H₂O* im Hauptfenster).

Mit dem Markierungsfeld *Zusatz-Bedingungen* stehen folgende Optionen zur Auswahl:

- mit Auflösen/Fällen von Festphasen
- offenes CO₂-System \Rightarrow Vorgabe des CO₂-Druckes
- mit pe-Fixierung (= offenes O₂-System) \Rightarrow Vorgabe des pe-Wertes

Bei kleinen und negativen pe-Werten wird dem System O₂ entzogen, bei großen pe-Werten wird O₂ zugeführt.

3.1.2 Neutralisation und Ansäuerung (pH-Anhebung/Senkung)

Der Unterschied zwischen der „Chemikalien-Zugabe“ einerseits und den Prozessen „pH-Anhebung“ und „pH-Senkung“ andererseits liegt in der Aufgabenstellung:

Chemikalien-Zugabe: Vorgabe: Stoffmenge \Rightarrow Berechnung: pH-Wert
 pH-Anhebung/pH-Senkung: Vorgabe: pH-Wert \Rightarrow Berechnung: Stoffmenge

Zur Neutralisation und Ansäuerung gelangt man im Hauptfenster mit den Tasten *pH-Anhebung* bzw. *pH-Senkung*. Damit öffnen sich die Konfigurationsfenster in Abb. 3.2 bzw. Abb. 3.3.

Abb. 3.2 Fenster zur Konfiguration der Neutralisation

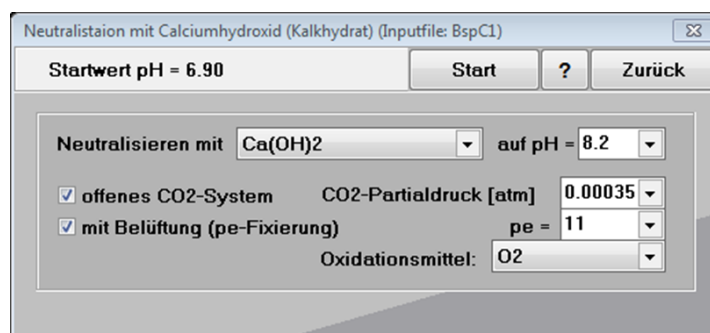
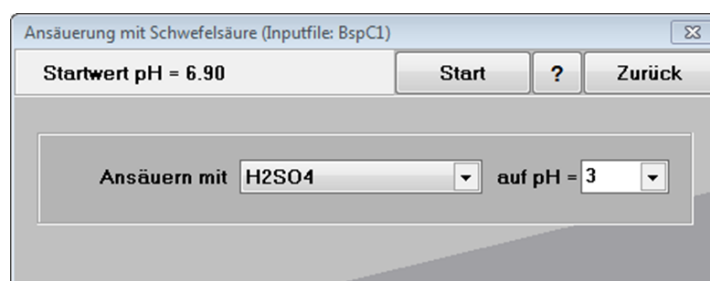


Abb. 3.3 Fenster zur Konfiguration der Ansäuerung (pH-Senkung)



Im Listenfeld kann man die entsprechenden Chemikalien (Basen oder Säuren) auswählen. Mit anzugeben ist der jeweilige End-pH-Wert.

Bei der Neutralisation lassen sich ähnlich wie bei der Chemikalien-Zugabe in § 3.1.1 Zusatzbedingungen festlegen:

- offenes CO₂-System \Rightarrow Vorgabe des CO₂-Druckes
- mit pe-Fixierung (= offenes O₂-System) \Rightarrow Vorgabe des pe-Wertes

3.1.3 Gleichgewicht mit CO₂-Gasphase

Zur Einstellung des Gleichgewichtes der Lösung mit der Gasphase CO₂ steht das Modul in Abb. 3.4 zur Verfügung (Hauptfenster → Taste CO₂). Als einziger Parameter muss der CO₂-Partialdruck in atm eingegeben werden. Der Vorgabewert 0.00035 atm gilt für die Atmosphäre unter Normalbedingungen (entspricht etwa 0.03 Vol%). Mit dem hellblauen Listenfeld kann zwischen den Maßeinheiten „atm“, „Pa“ und „Vol%“ gewählt werden.



Abb. 3.4 Konfigurationsfenster: CO₂-Gas-Gleichgewicht

3.1.4 Aufkonzentration (Evaporation) und Verdünnung

Durch Entzug oder durch Zugabe von H₂O lässt sich jede wässrige Lösung entweder aufkonzentrieren oder verdünnen. Mit der Taste *Evap./Dilu/Temp.* (links im Hauptfenster) öffnet man das Konfigurationsfenster in Abb. 3.5. Drei Optionen zur Verfügung:

- keine Verdünnung / keine Aufkonzentration (nur Temperatur-Änderung)
- Aufkonzentration (Evaporation)
- Verdünnung

Die erste Option dient *nur* zur T-Änderung (Erwärmen oder Abkühlen). Die beiden letzten Optionen lassen sich mit einer Temperatur-Änderung kombinieren.

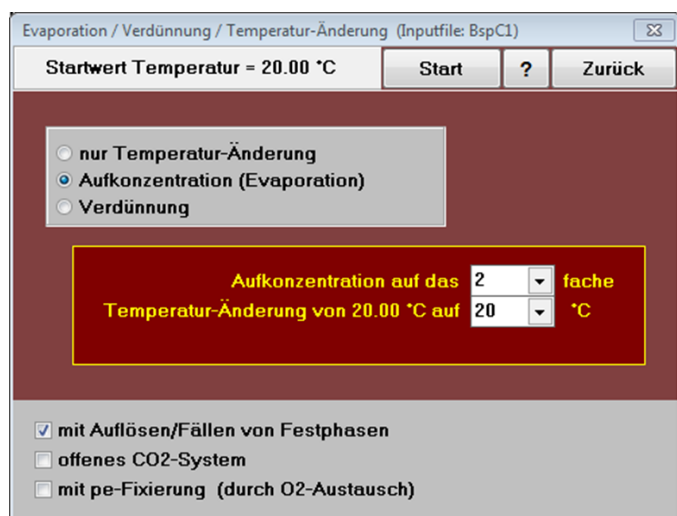


Abb. 3.5 Konfigurationsfenster für Temperatur-Änderungen, Aufkonzentration und Verdünnung

Aufkonzentration. Zur Erzeugung der aufkonzentrierten Lösung ist der dimensionslose Faktor

$$(3.1) \quad f = V_0 / V \quad (f > 1)$$

vorgegeben, wobei V_0 das Ausgangsvolumen (1 L Lösung) und V das Endvolumen bezeichnen. 1 Liter Wasser enthält $n_W = 55.5$ mol H_2O ; bei der Aufkonzentration wird der Lösung davon die Menge $(f-1)/f \cdot n_W$ an H_2O entzogen. Der Entzug von H_2O tritt beispielsweise in der Natur bei Verdunstungsprozessen auf (Evaporation).

Verdünnung. Zur Erzeugung der verdünnten Lösung ist das Verhältnis 1 : f für die Mischung mit destilliertem Wasser einzugeben, wobei $f > 1$. Während die Ausgangslösung pro Liter $n_W = 55.5$ mol H_2O enthält, besitzt die Endlösung eine um den Betrag $(f-1)/f \cdot n_W$ erhöhte H_2O -Menge.

Funktionelle Abhängigkeiten. Um Beschaffenheitsänderungen (z.B. die SI-Entwicklung bei Mineralphasen) während eines Verdunstungs- oder Verdünnungsprozesses als Funktion des schrittweisen H_2O -Entzugs bzw. der schrittweisen H_2O -Zugabe zu studieren, steht ein spezielles Tool zur Verfügung (siehe § 3.2.4).

3.2 Profile: Mehrstufige Prozesse

Unter dem Begriff „Profile“ sind alle Rechnungen zusammengefasst, bei denen durch schrittweise Änderung eines Parameters funktionale Abhängigkeiten in Form von Kurven und Diagramme erzeugt werden. Folgende Möglichkeiten stehen zur Verfügung:

- *pH-Wert* schrittweise Anhebung des pH (Titrationskurven)
- *Evap. / Dilu / Temp.* Temperaturprofile
- *Evap. / Dilu / Temp.* schrittweise Aufkonzentration und Verdünnung
- *Reaktionen* mehrstufige Chemikalienzugabe („Kinetik 0. Ordnung“)

Dabei wird PHREEQC je nach Vorgabe der Schrittzahl beliebig oft aufgerufen.

3.2.1 pH-Profile (Säure-Base-Titration)

Mit der Option „pH-Profil“ (Hauptfenster → Taste *pH-Wert*) lassen sich Titrationskurven erstellen. Abb. 3.6 zeigt das zugehörige Konfigurationsfenster. In der oberen Leiste ist der pH-Wert der Startlösung (pH_0) angezeigt. Folgende Parameter sind vorzugeben:

- pH-Endwert: pH_{End}
- Schritte (Steps): n
- Zugabe: Reaktant (Säure oder Base)

Optional sind folgende Markierungsfelder:

- *mit Auflösen/Fällen von Festphasen*
- *pe-Fixierung* hält vorgegebenen pe-Wert konstant (durch O₂-Austausch)
- *offenes CO₂-System* hält CO₂-Partialdruck konstant

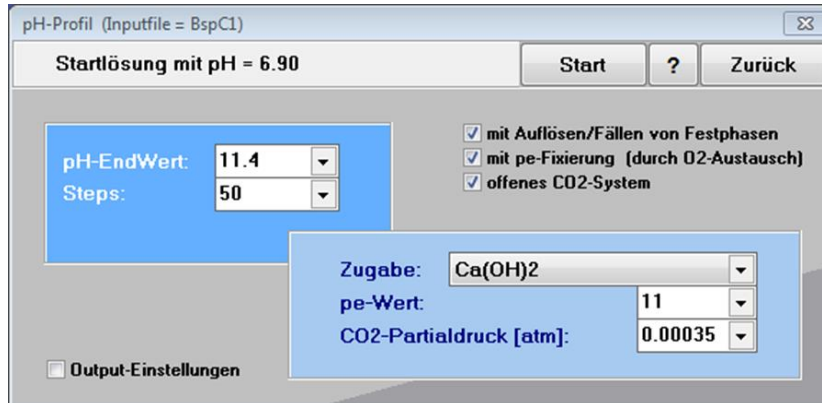


Abb. 3.6 Fenster zur Konfiguration der pH-Profile

Mit der *Start*-Taste beginnt die Berechnung der schrittweisen pH-Anhebung, jeweils ausgehend vom Wert pH₀:

$$\begin{aligned}
 \text{pH}_0 &\Rightarrow \text{pH}_1 = \text{pH}_0 + \Delta\text{pH} \\
 \text{pH}_1 &\Rightarrow \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \Delta\text{pH} \\
 \text{pH}_2 &\Rightarrow \text{pH}_3 = \text{pH}_2 + \Delta\text{pH} \\
 &\vdots \\
 \text{pH}_n &\Rightarrow \text{pH}_{\text{End}}
 \end{aligned}$$

wobei der ΔpH aus der vorgegebenen Schrittzahl (Steps) n berechnet wird:

$$(3.2) \quad \Delta\text{pH} = \frac{\text{pH}_{\text{End}} - \text{pH}_0}{\text{steps}}$$

Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich ein Grafikfenster mit Diagrammen (siehe § 3.2.5).

Hinweis 1. Um das pH-Profil einer *neutralen* oder *alkalischen* Lösung zu erzeugen, kann folgendermaßen vorgegangen werden:

1. Die Lösung wird mit dem Modul *Ansäuern* (Hauptfenster → Taste *pH-Senkung*) durch Zugabe von HCl oder H₂SO₄ auf einen möglichst kleinen pH gebracht und das angesäuerte Wasser gespeichert.
2. Das angesäuerte Wasser wird im Modul *pH-Profil* durch Zugabe von HCl oder H₂SO₄ titriert.

Hinweis 2. Die *pH-Anhebung* kann auf zweierlei Art erfolgen:

- durch Zugabe einer Base (z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , NaOH , KOH oder Na_2CO_3)
- durch Entzug einer Säure (z.B. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 oder H_2CO_3)

Im letzten Fall wird der Startlösung Säure entzogen („negative Chemikalien-Zugabe“) – vorausgesetzt, die Startlösung enthält ausreichend Sulfat, Chlorid, Nitrat, Phosphat oder Kohlensäure, die entzogen werden kann.

3.2.2 Schrittweise Chemikalien-Zugabe

Mit dem Modul „Reaktionen“ (Hauptfenster → Taste *Reaktionen*) lassen sich Chemikalien in mehreren Schritten zugeben. Abb. 3.7 zeigt das Konfigurationsfenster mit den zugehörigen Parametern:

- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| • Startwert [mmol/L] | Stoffmenge (in der Regel 0 mmol) |
| • Endwert [mmol/L] | Stoffmenge |
| • Steps | Zahl der Schritte |
| • Zugabe | Chemikalie |

Zur Bedeutung der Markierungsfelder siehe § 3.2.1.

Die Berechnung beginnt mit *Start*. Pro Schritt wird dem System eine konstante Stoffmenge von

$$(3.3) \quad \Delta n = \frac{\text{Endwert} - \text{Startwert}}{\text{steps}}$$

zugegeben. [Anmerkung: Die Zugabe einer konstanten Stoffmenge entspricht einer „Kinetik 0. Ordnung“.]

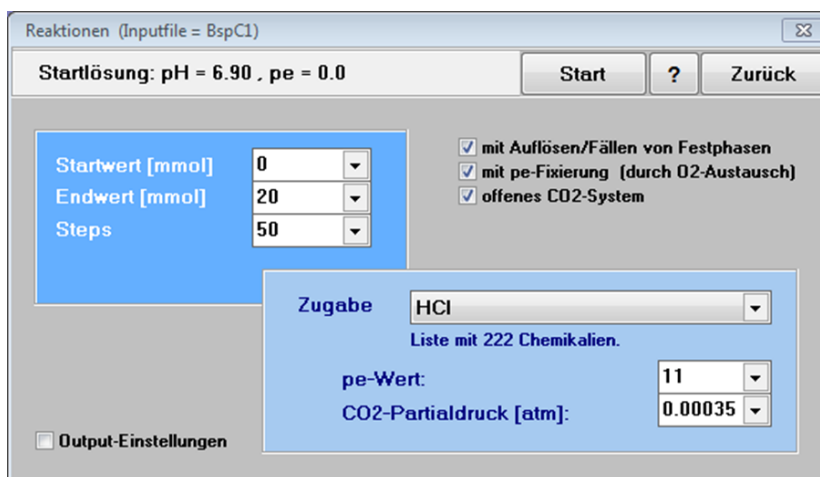


Abb. 3.7 Konfigurationsfenster für sukzessive Chemikalien-Zugabe

Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich ein Grafikfenster mit Diagrammen (siehe § 3.2.5).

3.2.3 Schrittweise Temperatur-Erhöhung

Abb. 3.8 zeigt das Konfigurationsfenster für Temperatur-Profile (Hauptfenster → Taste *Evap./Dilu/Temp.* im Profil-Block). Das Konfigurationsfenster dient gleichzeitig für die schrittweise Aufkonzentration und Verdünnung (siehe § 3.2.4).

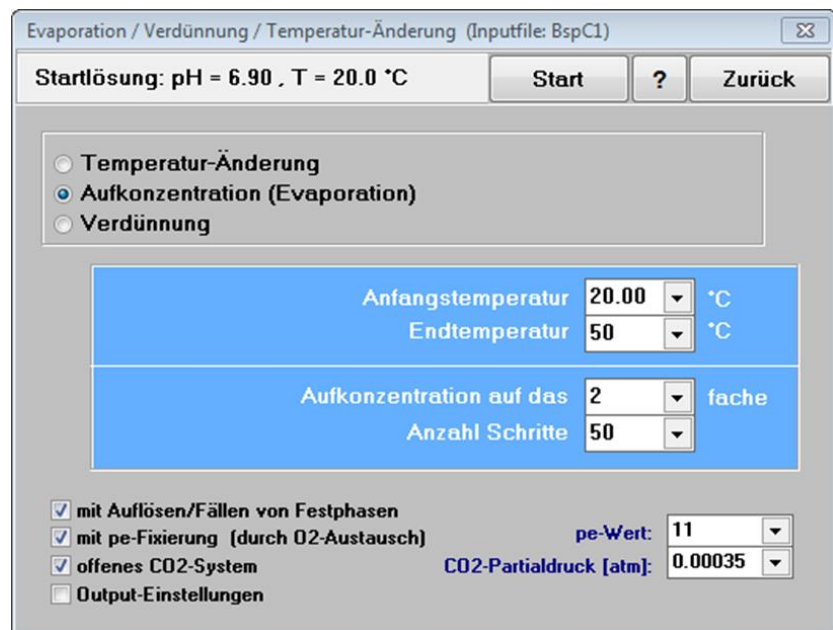


Abb. 3.8 Konfiguration der Temperatur-Profile (mit gleichzeitiger Aufkonzentration)

Abb. 3.8 zeigt ein Beispiel, in der T-Erhöhung *und* Aufkonzentration gleichzeitig erfolgen. Für die Temperatur-Änderung sind anzugeben:

- Anfangstemperatur [°C]
- Endtemperatur [°C]
- Anzahl Schritte

Anstelle einer T-Erhöhung (Erwärmung) kann eine T-Senkung (Abkühlung) erfolgen.

Zur Bedeutung der Markierungsfelder siehe § 3.2.1.

Die Rechnung beginnt mit *Start*. Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich ein Grafikkfenster mit Diagrammen (siehe § 3.2.5). Ein Beispiel ist in § 4.3.1 gegeben.

3.2.4 Schrittweise Aufkonzentration/Verdünnung

Um Beschaffenheitsänderungen (z.B. die SI-Entwicklung bei Mineralen) während eines Verdunstungs- oder Verdünnungsprozesses als Funktion des schrittweisen H₂O-Entzugs bzw. der schrittweisen H₂O-Zugabe zu studieren, ist im Hauptfenster die Taste *Evap./Dilu/Temp.* im Profil-Block anzuklicken. Es öffnet sich das Konfigurationsfenster in Abb. 3.8.

Vorzugeben sind das Konzentrationsverhältnis des Endzustandes (siehe § 3.1.4) sowie die Anzahl der Schritte. Optional kann bei diesem Prozess auch die Temperatur schrittweise geändert werden.

Die Rechnung beginnt mit *Start*. Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich ein Grafikfenster mit Diagrammen (siehe § 3.2.5).

3.2.5 Ergebnisdarstellung: Diagramme

Nach Abschluss einer Profil-Rechnung (z.B. Inputwasser „mineW“, Taste *pH-Wert*) öffnet sich ein Grafikfenster mit vier Diagrammen (siehe Abb. 3.9). Jedes Diagramm kann zwei Kurven für die pH-Abhängigkeit darstellen (Elemente, Spezies, SI, ausgefallene Minerale usw.).

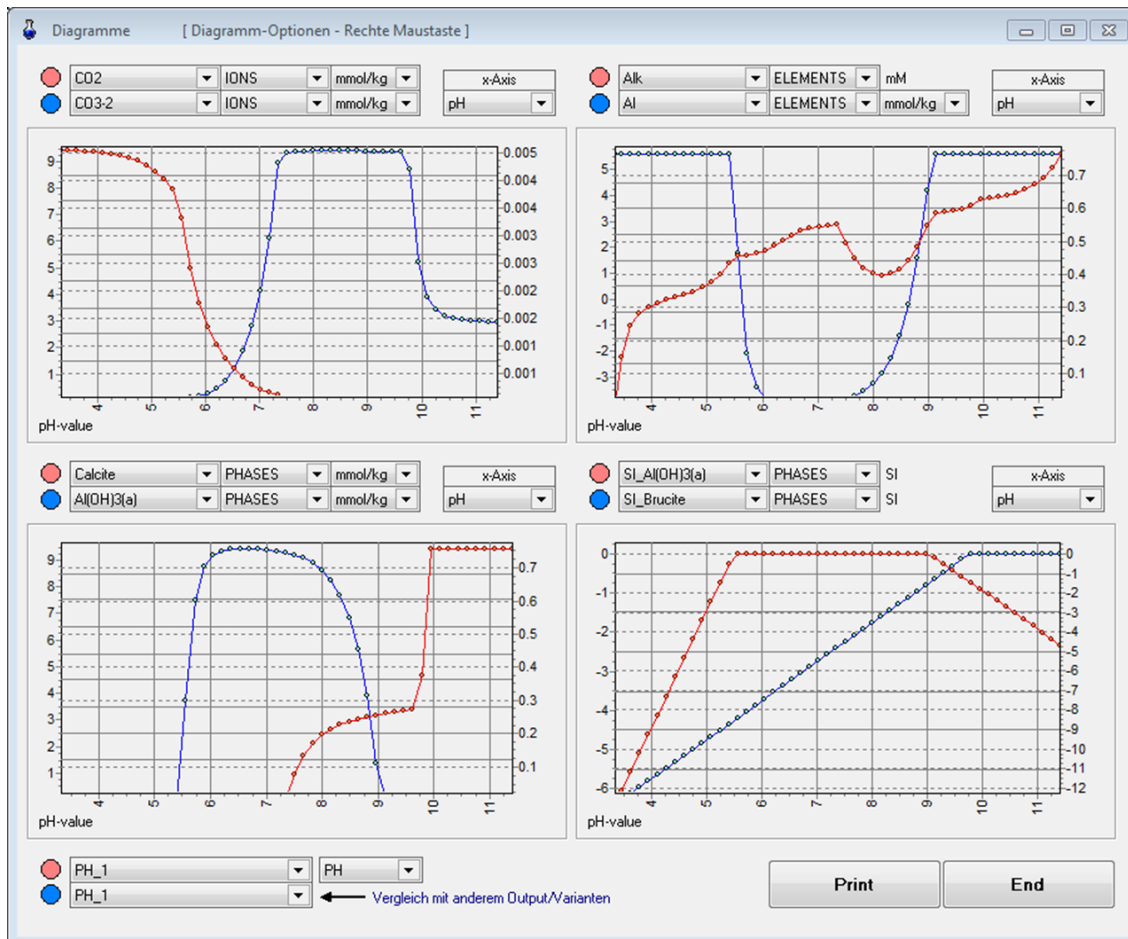


Abb. 3.9 Beispiele zur grafischen Darstellung bei pH-Profilen

Mit der rechten Maustaste (über einem Diagramm) lassen sich weitere Optionen einstellen: Zoom, logarithmische Darstellung, Skalierung der Achsen usw.

4 ANWENDUNGSBEISPIELE

4.1 pH-Bestimmung und chemisches Gleichgewicht

4.1.1 Salzlösung

Aufgabe 1. Was ist der pH-Wert einer 10^{-3} molaren NH_4Cl -Lösung, zu der 0.2 mmol NH_3 pro Liter zugegeben wird?

Die Aufgabe wird in zwei Schritten gelöst:

Schritt 1 – Erzeugen einer 10^{-3} molaren NH_4Cl -Lösung

1. Taste *H2O* (reines Wassers bei 25 °C)
2. Taste *Zugabe*; Auswahl der Verbindung „ NH_4Cl “ aus dem Listefeld und Eingabe von 1 mmol/L (= 1 mM; zu den Maßeinheiten siehe Anhang A)
3. Taste *Start*; es öffnet sich ein Übersichtsschema zu der abgelaufenen Reaktion. Man erkennt die pH-Änderung von 7.00 auf 6.13
4. Verlassen des Fensters mit *Zurück*-Taste, dabei die erzeugte NH_4Cl -Lösung unter „solu_1“ speichern

Die erzeugte NH_4Cl -Lösung mit dem Namen „solu_1“ wird als aktuelle Lösung im Hauptfenster angezeigt. Sie steht damit allen weiteren Prozessen zur Verfügung.

Schritt 2 – NH_3 -Zugabe

1. Taste *Zugabe*; Auswahl der Verbindung „ NH_3 “ aus dem Listefeld und Eingabe von 0.2 mmol
2. Taste *Start*; das Schema zeigt die pH-Änderung von 6.13 auf 8.55 (Mit dem Markierungsfeld *Mol* kann man auf Mol-Angaben umschalten.)

Damit ist die Aufgabe gelöst: der pH-Wert der gesuchten Lösung beträgt 8.55. Beim Verlassen des Ergebnisfensters kann die erzeugte Lösung unter dem Namen „solu_2“ im Archiv abgelegt werden.

Nach den Gesetzen der Thermodynamik ist das Ergebnis unabhängig von der Reihenfolge der beiden Teilschritte. Man prüfe es nach, indem man wieder mit dem reinen Wasser *H2O* beginnt. Die pH-Entwicklung lautet dann: $7.00 \rightarrow 9.71 \rightarrow 8.55$.

4.1.2 pH einer schwachen Säure

Die Borsäure H_3BO_3 ist ein typischer Repräsentant einer schwachen Säure, d.h., nur ein Bruchteil dieser Säure protolysiert in Borat H_2BO_3^- . Gesucht wird der pH-Wert einer Lösung mit $5 \cdot 10^{-4}$ M Borsäure.

Die Vorgehensweise ist einfach:

1. Taste *H2O*
2. Taste *Zugabe*; Auswahl von „ H_3BO_3 “ und Eingabe von 0.5 mmol
3. Taste *Start*

Im Ergebnisfenster liest man direkt den pH-Wert von 6.26 ab. Wie man der Speziesverteilung entnimmt (Taste *alle Daten* → *Spezies*), protolysiert nur der Tausendste Teil der Borsäure: $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.4995 \text{ mM}$, $\text{H}_2\text{BO}_3^- = 0.0005 \text{ mM}$.

4.1.3 Regenwasser

Die Zusammensetzung eines sauren Regenwassers wird durch die Auflösung folgender Komponenten bestimmt ($1 \text{ mM} = 1 \text{ mmol/L}$):

0.02 mM HNO_3
 0.03 mM H_2SO_4
 0.01 mM HCl
 0.02 mM NH_3

In erster Näherung werden die Carbonatspezies hier vernachlässigt. Gesucht wird der resultierende pH-Wert.

Das Problem wird ähnlich wie in Aufgabe 1 aus § 4.1.1 gelöst. Ausgehend vom destillierten Wasser H_2O gibt man die einzelnen Komponenten nacheinander zu. Man erhält dabei folgende pH-Entwicklung (bei $T = 25^\circ\text{C}$):

$$\text{pH} = 7.00 \rightarrow 4.70 \rightarrow 4.10 \rightarrow 4.05 \rightarrow 4.09$$

Der Einfluss der starken Säuren wird durch das Ammoniak NH_3 ein wenig kompensiert. Die berechnete Gleichgewichtsverteilung der N-Spezies lautet dabei (letztes Schema-Fenster: Taste *alle Daten*, Taste *Spezies*):

NH_4^+	= 0.0140	mM
NH_3	= $9.8 \cdot 10^{-8}$	mM
NH_4SO_4^-	= $5.1 \cdot 10^{-6}$	mM
NO_2^-	= 0.0238	mM
NO_3^-	= 0.0021	mM

Regenwasser *ohne* Säuren und Basen, welches im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre steht, bezeichnet man als „pristines Regenwasser“. Dieses Regenwasser wird im Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in § 4.3.1 untersucht.

4.1.4 Leitungswasser

Gesucht werden die ungefähre Gleichgewichtszusammensetzung und Alkalinität eines Leitungswassers mit den Parametern:

pH	=	7.5	
T	=	5 °C	
DIC	=	2.6 mM	(gelöster anorganischer Kohlenstoff)

Trotz der unvollständigen Angaben lassen sich dennoch Aussagen zu diesem Wasser machen. Zum Ladungsausgleich wird noch Ca als Kation mit etwa 2 mM hinzugenommen (der exakte Ca-Wert wird während der Rechnung ermittelt).

Schritt 1 – Erzeugen der Startlösung „Lw“

1. Taste *Neu*; Umschalten des Editierfensters auf Mol-Eingabe mit Markierungsfeld *Mol*
2. Eingabe von $T = 5\text{ °C}$, $\text{pH} = 7.5$ und $\text{Ca} = 2\text{ mM}$; Eingabe von $\text{DIC} = 2.6\text{ mM}$
3. Optional: Eingabe eines Kommentars unter *Bezeichnung 1* (z.B. „Leitungswasser“)
4. Startlösung mit *Save*-Taste unter dem Namen „Lw“ speichern. Mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster zurückkehren

Schritt 2 – Berechnung des chemischen Gleichgewichts

1. Taste *Gleichgewicht* und Auswahl des Parameters Ca zum Ladungsausgleich
2. *Start*-Taste. Die Ladungsbalance wurde hergestellt durch Anpassen des Ca-Wertes von 80.16 mg/L (= 2 mM) auf 47.61 mg/L
3. Mit der Taste *weiter* gelangt man zum Übersichtsschema. Die Taste *alle Daten* öffnet ein Tabellenfenster, in welchem man die Angabe zur Alkalinität findet:

$$\text{Alkalinität} = 2.38\text{ meq/L}$$

Zur Speziesverteilung gelangt man mit der Taste *Spezies* (*Mol*-Umschalter):

$$\begin{array}{lll} \text{CO}_2 & = & 0.229\text{ mM} \\ \text{HCO}_3^- & = & 2.349\text{ mM} \\ \text{CO}_3^{2-} & = & 0.0025\text{ mM} \end{array}$$

Wie man leicht erkennt, entspricht der Wert von HCO_3^- in etwa der Alkalinität. Bei der Rückkehr zum Hauptfenster kann die ladungsbilanzierte Lösung unter dem Namen „Lw_Ca“ gespeichert werden.

4.1.5 Ammoniak in Gewässern

Freies Ammoniak (NH_3) ist eine toxische Spezies für Fische. In Gewässern wird üblicherweise die Summe $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ als Ammonium oder Ammoniumstickstoff analytisch bestimmt. Folgende Parameter sind vorgegeben:

$$\begin{array}{lll} \text{pH} & = & 8,5 \\ T & = & 15\text{ °C} \\ \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 & = & 0.03\text{ mM} \quad [\text{entspricht Summenparameter N(-3)}] \end{array}$$

Gesucht ist der NH_3 -Wert.

Die Aufgabe wird wie folgt gelöst. Zunächst ist der vorgegebene Parametersatz bezüglich der Ionenbilanz unvollständig. Als Anion werden deshalb 0.03 mM HCO_3^- hinzugefügt. Den exakten HCO_3^- -Wert berechnet das Programm selbständig. Zur Vorgehensweise:

Schritt 1 – Erzeugen der Startlösung „NH₃“

1. Taste *Neu*; Umschalten des Editierfensters auf Mol-Eingabe mit Markierungsfeld *Mol*
2. Eingabe von T = 15 °C, pH = 8.5, „Ammonium“ = N(-3) = 0.03 mM und HCO₃⁻ = 0.03 mM
3. Startlösung mit *Save*-Taste unter dem Namen „NH₃“ speichern. Mit *Zurück*-Taste zum Hauptfenster zurückkehren

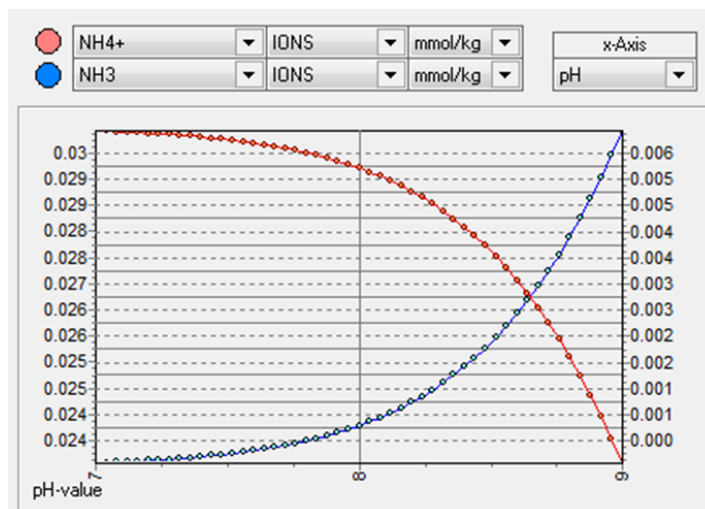
Schritt 2 – Berechnung des chemischen Gleichgewichts

1. Taste *Gleichgewicht* und Auswahl des Parameters C(4) zum Ladungsausgleich
2. *Start*-Taste: Die Ladungsbalance wird hergestellt
3. Die Taste *weiter* führt zur Übersicht und den Ergebnistabellen.

Im Übersichtsschema ist abzulesen, dass bei der Ladungsanpassung DIC von 0.030 auf 0.026 mM geringfügig gesenkt wurde.

In der Spezies-Tabelle (Taste *alle Daten*, Taste *Spezies*) findet man die gesuchte NH₃-Konzentration: $2.4 \cdot 10^{-3}$ mM. Die ladungsbilanzierte Lösung kann unter dem Namen „NH₃_C(4)“ im Archiv abgelegt werden.

Abb. 4.1 NH₃- und NH₄⁺-Konzentrationen als Funktion des pH (bei T = 15 °C)



Graphische Darstellung von pH-Profilen

Die NH₃-Konzentration als Funktion des pH-Wertes (siehe Abb. 4.1) erzeugt man wie folgt:

Schritt 1 – Ansäuern der Lösung „NH₃_C(4)“ auf pH = 7.0

1. Übernahme der Startlösung „NH₃_C(4)“ aus dem Archiv ins Hauptfenster (falls nicht schon geschehen)
2. Taste *pH-Senkung*; Auswahl des Ansäuerungsmittels „H₂CO₃“ im Listefeld; Einstellen pH-Endwert auf 7.0

3. Taste *Start*; es öffnet sich ein Ergebnisschema. Rückkehr und Übernahme der erzeugten Lösung unter „NH₃s“

Schritt 2 – Erstellen des pH-Profiles von pH = 7 bis 9 in 50 Schritten durch „Entzug“ von H₂CO₃

1. Taste *pH-Wert* im Hauptfenster; es öffnet sich das Konfigurationsfenster
2. Einstellen der Parameter: pH-Endwert = 9; Zugabe „H₂CO₃“. Das Markierungsfeld *pe-Fixierung* soll ausgeschaltet bleiben
3. Klicken auf *Start*-Taste. Nach Abschluss der Rechnung öffnet sich das Diagramm-Fenster.

Wählt man in einem der vier Diagramme im oberen Listenfeld die Spezies NH₄⁺ und NH₃ aus, so erhält man die Darstellung in Abb. 4.1. Man erkennt deutlich den Anstieg des für die Fische toxischen NH₃ bei einer pH-Erhöhung (blaue Kurve). Die Summe aus NH₃ und NH₄⁺ bleibt dabei konstant.

4.2 Ionenbilanzfehler und Ladungsausgleich

4.2.1 Haldensickerwasser

Das Beispielwasser „halde“ im Archiv repräsentiert die Wasseranalyse für ein extrem belastetes Haldensickerwasser. Mit der *Archiv*-Taste übernehme man die Startlösung „halde“ ins Hauptfenster. Durch Klicken auf die Taste *Ladungsbilanz* wird sofort der Ionenbilanzfehler angezeigt:

Ionenbilanzfehler = 4.20 %

Ist der Ionenbilanzfehler positiv (negativ), dann liegen Kationen (Anionen) im Überschuss vor. Die Ergebnisse werden wie in Abb. 4.2 angegeben.

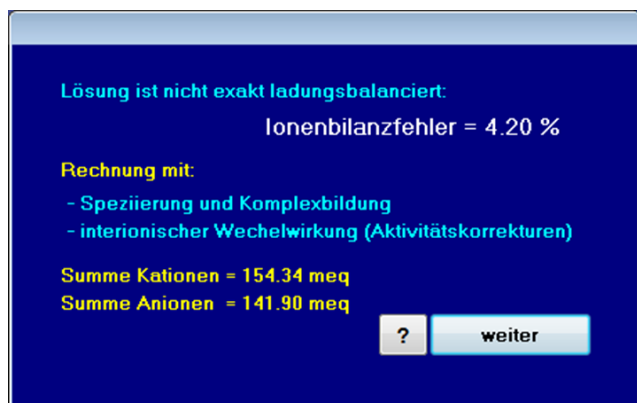


Abb. 4.2 Ionenbilanzfehler

Die *Weiter*-Taste führt zu einer Tabelle mit den chemischen Parametern des Inputwassers. Dieses Wasser ist noch *nicht* ladungsbilanziert.

Mit der *Start*-Taste lässt sich das chemische Gleichgewicht (Festphasen, Redoxreaktionen) sowie der Ladungsausgleich herstellen. Per Voreinstellung erfolgt der Ladungsausgleich über den pH-Wert; im Listenfeld kann man aber auch andere Parameter festlegen. Im vorliegenden Fall des stark sauren Wassers eignet sich der Sulfatwert „S(6)“ als Bilanzparameter. Nach Starten der Rechnung erhält man die Meldung

Ladungsbalance erreicht durch Anpassung
S(6) = 167.25 → 173.58 mmol/L

bzw.

Ladungsbalance erreicht durch Anpassung
 $S(6) = 16066 \rightarrow 16674.28 \text{ mg/L}$

Mit der *Weiter*-Taste gelangt man zum Übersichtsschema (siehe § 2.4.2). Neben der Sulfat-Änderung (Bilanzparameter) erkennt man auch Änderungen bei den Elementen, welche durch das Ausfallen von Mineralphasen verursacht werden. In diesem Fall ist es Ba, da eine sehr geringe Menge an Barit ausfällt ($0.02 \text{ } \mu\text{mol/L}$).

Die Sättigungsindizes (Taste *alle Daten* \rightarrow *SI*) zeigen an, ob die Lösung bezüglich der Festphase untersättigt ($SI < 0$), übersättigt ($SI > 0$) oder im Gleichgewicht steht ($SI = 0$). In übersättigten Lösungen wird die Festphase ausgefällt (in diesem Beispiel die Festphase „Barite“, welche nach dem Ausfallen im Gleichgewicht steht). Die Menge der ausgefallenen Festphasen wird in der *Phasen*-Tabelle angezeigt (Taste *alle Daten* \rightarrow *Phasen*)

[Anmerkung. In der unteren Bildleiste der Tabellen-Fenster erscheint der Verzeichnispfad des entsprechenden Textfiles.]

Mit der Taste *Zurück* verlässt man die Ergebnisdarstellung, wobei man die ladungsbilanzierte Lösung bei Bedarf speichern kann. (Der Bilanzparameter wird dabei an den Namen der Startlösung angehängt, z.B. „halde_S(6)“.)

Aus dem Ladungsbalance-Fenster kann eine erneute Gleichgewichtsrechnung mit einem anderen Parameter erfolgen. Wählt man allerdings „C(4)“ zum Ladungsausgleich, dann erscheint die Meldung „Kein Ladungsausgleich mit C(4) möglich“. Das darf nicht verwundern, da in sauren Wässern C(4) hauptsächlich als *ungeladenes* CO_2 vorliegt und somit den Ladungsüberschuss nicht kompensieren kann.

4.2.2 Ionenbilanz mit und ohne AQUAC

Das folgende Beispiel zeigt den prinzipiellen Unterschied zwischen einer Überprüfung der Ionenbilanz (a) nach der „klassischen Methode“ und (b) mit AQUAC. Nur im letzten Fall werden die Carbonatgleichgewichte exakt berücksichtigt.

Gegeben sei ein Grundwassers mit $\text{pH} = 7$, $T = 14 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Zusammensetzung laut Tab. 4.1.

Kationen	mg/L	meq/L	Anionen	mg/L	meq/L
Na	3.9	0.17	Chlorid	3.0	0.08
K	0.3	0.01	Sulfat	6.2	0.13
Ca	16.4	0.82	Nitratstickstoff [mg N/L]	1.0	0.07
Mg	10.6	0.87	Hydrogencarbonat	96.4	1.58
Summe		1.87	Summe		1,87

Tab. 4.1 Analysedaten für ein Grundwasser mit $\text{pH} = 7$ und $T = 14 \text{ }^\circ\text{C}$

(a) Berechnung nach „klassischer Methode“. Der Ionenbilanzfehler für das Grundwasser aus Tab. 4.1 liefert nach Gl. (2.10) den Idealwert Null:

$$\Delta IB = \frac{\sum Kat(eq) - \left| \sum An(eq) \right|}{\sum Kat(eq) + \left| \sum An(eq) \right|} \cdot 100 \% = \frac{1.87 - 1.87}{1.87 + 1.87} \cdot 100 \% = 0 \%$$

Der Einfluss der Ionen H^+ und OH^- kann hierbei vernachlässigt werden (bei $pH = 7$ gilt exakt $H^+ = OH^- = 10^{-7} M$).

Tab. 4.2 Berechnete Speziesverteilung für das Beispiel „GW“ aus Tab. 4.1

Spezies	mmol/L	meq/L
Ca^{+2}	0.4020	0.8040
$CaHCO_3^+$	0.0042	0.0042
$CaSO_4$	0.0028	
$CaCO_3$	0.0002	
K^+	0.0077	0.0077
Mg^{+2}	0.4281	0.8562
$MgHCO_3^+$	0.0049	0.0049
$MgSO_4$	0.0029	
$MgCO_3$	0.0001	
Na^+	0.1695	0.1695
$NaHCO_3$	0.0001	
HCO_3^-	1.2526	1.2526
CO_2	0.3172	
CO_3^{-2}	0.0005	0.0010
Cl^-	0.0846	0.0846
SO_4^{-2}	0.0589	0.1178
NO_3^-	0.0726	0.0726
$NaSO_4^-$	0.0004	0.0004

(b) Berechnung mit AQUAC. Zum Erzeugen der Lösung „GW“ (Grundwasser) klickt man auf die Taste *Neu*. Danach können die einzelnen Konzentrationen, der pH-Wert und die Temperatur aus Tab. 4.1 eingetragen werden (Temperatur nicht vergessen!). Anschließend wird die Lösung unter dem Namen „GW“ gespeichert.

Nach Rückkehr zum Hauptfenster wird die Ionenbilanz mit Hilfe der Taste *Ladungsbilanz* geprüft. Das Ergebnis lautet⁶

$$\begin{aligned} \Delta IB &= 9.46 \% \\ \text{Summe Kationen} &= 1.847 \text{ meq} \\ \text{Summe Anionen} &= 1.528 \text{ meq} \end{aligned}$$

Die Summe der Kationen und Anionen lässt sich aus Tab. 4.2 nachrechnen. Die große Abweichung und der damit verbundene Ionenbilanzfehler wird durch die Carbonat-Spezifizierung HCO_3^- , CO_3^{-2} und CO_2 verursacht (siehe Tab. 4.2). So muss unter den vorliegenden Bedingungen neben Hydrogencarbonat auch noch im Wasser gelöstes CO_2 – als ladungsneutrale Spezies – enthalten sein.

⁶ Sollten Sie einen anderen Wert erhalten, prüfen Sie bitte den Temperaturwert (hier 14 °C).

4.3 Carbonat-System & Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

4.3.1 Pristines Regenwasser

Der Begriff „pristines Regenwasser“ steht für ein Regenwasser in reiner Atmosphäre, in welcher die Beschaffenheit allein durch das Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre bestimmt wird (keine zusätzliche Säure oder Base):



Damit handelt es sich um ein *offenes* System. Der CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre beträgt 0.00035 atm ($\approx 3 \cdot 10^{-2}$ Vol%).

Vorgehensweise:

1. Taste *H2O*
2. Taste *CO2-Gas* (Gleichgewicht mit CO_2 -Gasphase)
3. Einstellen des CO_2 -Partialdruckes (in diesem Fall ist der Wert 0.00035 atm voreingestellt)
4. *Start*-Taste; es öffnet sich das Übersichtschema mit den wichtigsten Angaben zur Startlösung und zur berechneten Lösung
5. Mit der Taste *alle Daten* gelangt man zu den Ergebnistabellen (Elemente, Spezies, Festphasen, Sättigungsindizes)

Aus den Ergebnistabellen entnimmt man folgende Angaben zum pristinen Regenwasser bei $T = 25^\circ\text{C}$:

pH	7.0	\Rightarrow	5.64
DIC	0	\Rightarrow	0.171 mM
CO_2	0	\Rightarrow	$1.19 \cdot 10^{-2}$ mM
HCO_3^-	0	\Rightarrow	$2.30 \cdot 10^{-3}$ mM
CO_3^{2-}	0	\Rightarrow	$4.71 \cdot 10^{-8}$ mM

Dieses Wasser ist schwach sauer; es treten nur die gelösten Spezies H^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 und OH^- auf.

Anmerkung: Um das im Wasser gelöste CO_2 vom ungelösten CO_2 -Gas zu unterscheiden, verwendet man oft die Bezeichnungen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und $\text{CO}_2(\text{g})$. Desweiteren wird mit der Abkürzung „ CO_2 “ in AQUAC die zusammengesetzte Kohlensäure „ $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ bezeichnet (siehe Anhang C).

Temperaturabhängigkeit. Die obere Berechnung liese sich für beliebige Temperaturen wiederholen. Schneller geht es mit der Option „Temperatur-Profil“. Den Ausgangspunkt bildet wiederum das reine Wasser „ H_2O “. Die Vorgehensweise ist:

1. Taste *Evap./Dilu/Temp.* unter Profil im Hauptfenster; es öffnet sich das Konfigurationsfenster
2. oberste Option „*nur Temperatur-Änderung*“ markieren
3. Eingabe der Anfangs- und Endtemperatur (von 5°C bis 60°C)

4. Anklicken des Markierungsfeldes *offenes CO₂-System*, es erscheint ein Eingabefeld für den CO₂-Partialdruck (Eingabe 0.00035 atm)
5. *Start*-Taste

Nach Abschluss der Rechnung werden die Ergebnisse als Kurven dargestellt. Wählt man pH und CO₂ im oberen Listenfeld eines Diagramms so erhält man Abb. 4.3. Deutlich ist das Absinken des CO₂-Gehalts von 0.022 auf 0.006 mM zu erkennen (blaue Kurve).

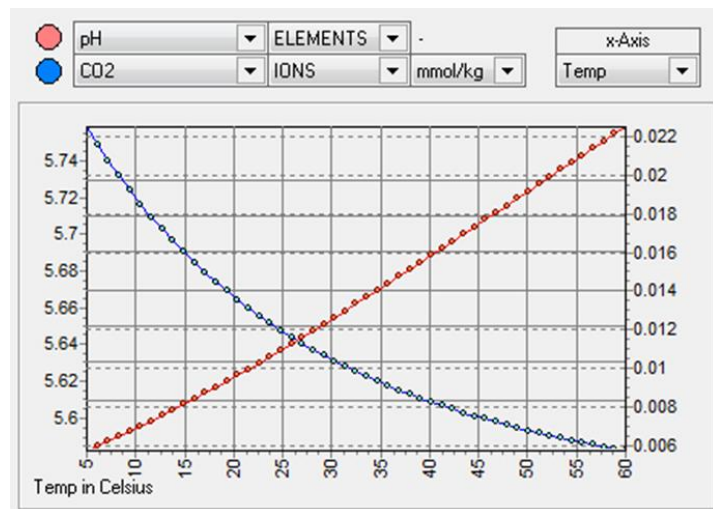


Abb. 4.3 Temperaturabhängigkeit von pH und CO₂(aq) im offenen System „H₂O + CO₂(g)“

Die numerischen Daten zu den Diagrammen sind in Tabellen zusammengefasst, welche man mit Klick auf die rechte Maustaste und *Show Table* aufrufen kann. In der unteren Leiste der Tabellenfenster ist der Verzeichnispfad angegeben, in dem sich der entsprechende Textfile befindet.

4.3.2 Sickerwasser (Bodenwasser)

Das Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone wird durch das Gleichgewicht mit der Bodenluft geprägt. Die Bodenluft weicht in ihrer Zusammensetzung stark von der freien Atmosphäre ab, insbesondere enthält sie als Folge biologischer Aktivität mehr CO₂ und weniger O₂.

		Sickerwasser	Sickerwasser	Regenwasser
pCO ₂	atm	0.035	0.0035	0.00035
pH		4.64	5.14	5.64
CO ₃ ⁻²	mM	4.8 · 10 ⁻⁸	4.8 · 10 ⁻⁸	4.7 · 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	mM	0.0232	0.0073	0.0023
CO ₂ (aq)	mM	1.192	0.1192	0.0119

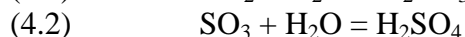
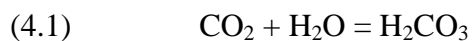
Tab. 4.3 pH-Wert und Carbonat-Spezies bei unterschiedlichem CO₂-Partialdruck

Die Aufgabe besteht in der Berechnung des pH-Wertes eines Sickerwassers bei einem 10- und 100-fach höherem CO₂-Partialdruck gegenüber der freien Atmosphäre. Die Vorgehensweise ähnelt derjenigen in § 4.3.1. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst.

mengefasst; zum Vergleich wurde auch die Zusammensetzung des pristinen Regenwassers mit angegeben.

4.3.3 Kohlensäure vs. Schwefelsäure

Man betrachte die beiden Reaktionen:



welche rein formal eine gewisse Ähnlichkeit besitzen. Dennoch ist das Verhalten der Kohlensäure grundverschieden von dem der Schwefelsäure. In Anlehnung an das Beispiel aus [Kö01] soll nun untersucht werden, welche Komponenten entstehen, wenn man zum einen 1 mmol CO_2 und zum anderen 1 mmol SO_3 in Wasser auflöst.

Die Vorgehensweise ist einfach:

1. Taste *H2O*
2. Taste *Zugabe*; Auswahl „ CO_2 “ und Eingabe von 1 mmol/L
3. Taste *Start*

Die Ergebnisse entnimmt man direkt aus den Tabellen (Taste *alle Daten* → *Spezies*, auf *Mol*-Anzeige umschalten). Mit der „Spezies“ CO_2 in den Tabellen ist die zusammengesetzte Kohlensäure „ $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ gemeint (siehe Anhang C). Die Verwendung der zusammengesetzten Kohlensäure anstelle der „wahren“ Kohlensäure H_2CO_3 ist in der aquatischen Chemie allgemein üblich [Si96]. Die Rechnung liefert dafür den Wert „ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ “ = 0.979 mM. (Zusatzinformation: Von dieser Menge liegt fast alles als gelöstes CO_2 -Gas vor; der H_2CO_3 -Anteil beträgt nur 0.3 % bei 25 °C).

Bei der Rückkehr zum Hauptfenster speichere man das erzeugte Wasser unter dem Namen „ H_2CO_3 “.

Die Vorgehensweise wiederholt man für die Schwefelsäure durch Zugabe von „ SO_3 “. Wie die Speziesverteilung zeigt, wandelt sich die Gesamtmenge von 1 mmol vollständig in die beiden Spezies SO_4^{2-} und HSO_4^- um. Mit anderen Worten, die Anteile von SO_3 und undissoziierter H_2SO_4 sind praktisch Null (H_2SO_4 ist eine starke Säure).

Kohlensäure		Schwefelsäure	
pH	4.68	pH	2.75
CO_3^{2-}	$4.8 \cdot 10^{-8}$ mM	SO_4^{2-}	0.873 mM
HCO_3^-	0.021 mM	HSO_4^-	0.127 mM
H_2CO_3	0.003 mM	H_2SO_4	0
CO_2	0.976 mM	SO_3	0

Tab. 4.4 Vergleich Kohlensäure- und Schwefelsäure-System

Tab. 4.4 fasst die Ergebnisse zusammen. Die großen Unterschiede zwischen beiden Säuren sind bemerkenswert. Jede Reaktion mit den Anionen des Kohlensäure-Systems läuft vor dem Hintergrund eines riesigen Reservoirs an gelöstem CO_2 ab. Das hat enor-

me Konsequenzen für den Chemismus im Wasser. In [Kö01] findet man dazu folgendes Zitat:

Gibt man in ein CO₂-haltiges Wasser einen Tropfen NaOH, so wird eine Folge mehrerer Reaktionen ausgelöst, die sich in einer Art Domino-Effekt über alle Komponenten des anorganischen Kohlenstoffs ausbreiten: H⁺-Ionen werden neutralisiert, neue H⁺-Ionen werden nachgeliefert, indem H₂CO₃ dissoziiert, und neues H₂CO₃ wird nachgeliefert, indem ein Teil des CO₂ gemäß Gl. (4.1) mit Wasser reagiert. Diese Reaktionen kommen zum Stillstand, wenn sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. CO₂ ist das letzte Glied in dieser Kette, es wird nicht nachgeliefert. Die Folge dieses Prozesses besteht also im Wesentlichen darin, dass nachher weniger CO₂ vorhanden ist als vorher.

Setzt man die NaOH-Zugabe weiter fort, so wird ein Punkt erreicht, an dem das CO₂ (fast) vollständig aufgebraucht ist.

Um diesen Sachverhalt zu illustrieren, titriere man das oben erzeugte Kohlensäure-System „H₂CO₃“ mit NaOH bis pH = 10 (Taste *pH-Wert* bei Profilen im Hauptfenster). Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt. Zu Beginn (bei pH = 4.68) liegt der gesamte anorganische Kohlenstoff zu 98 % in Form von CO₂ vor. Dieser wird nun sukzessiv in HCO₃⁻ umgewandelt, bis bei pH = 8.2 fast alles nur noch als HCO₃⁻ vorliegt. Oberhalb von pH = 8.2 wird HCO₃⁻ in CO₃⁻² umgewandelt (nicht im Diagramm dargestellt). Der pH = 8.2 spielt dabei eine Schlüsselrolle bei den Pufferkapazitäten: die Zugabemenge an NaOH in mmol (= Basekapazität K_{B82}) ist ein Maß für den im Wasser gelösten CO₂-Vorrat (siehe § 2.7 und § 4.4.4).

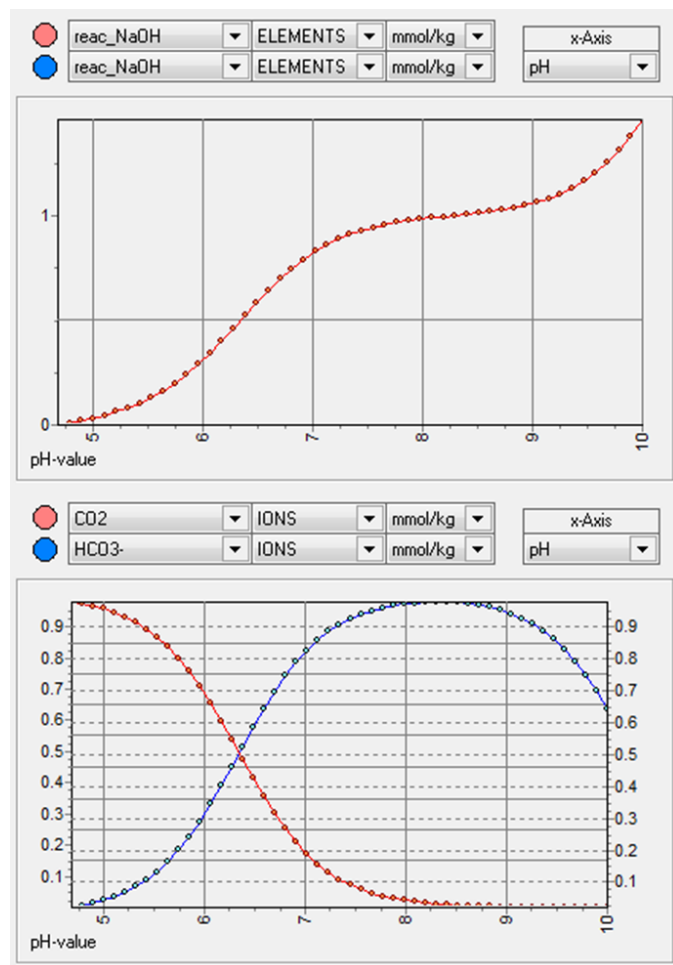


Abb. 4.4 Titration einer 1 molaren H₂CO₃-Lösung mit NaOH. Oben: NaOH-Zugabemenge; unten: CO₂ und CO₃⁻

4.3.4 Auflösung von Calcit in reinem Wasser

Folgende zwei Varianten werden untersucht:

- (a) Auflösung von Calcit in reinem Wasser: $\text{H}_2\text{O} + \text{Calcit}$
 (b) Auflösung von Calcit im offenen System: $\text{H}_2\text{O} + \text{Calcit} + \text{CO}_2\text{-Gleichgewicht}$

(a) Auflösung von Calcit in reinem Wasser

1. Taste *H2O*
2. Taste *Mineral-Auflösung*; Eingabe der Feststoffmenge 50 mmol bei Calcite; Markierungsfeld „offenes CO_2 -System“ bleibt ausgeschaltet
3. Taste *Start*

Im Zuge der Gleichgewichtseinstellung wird die Festphase *Calcite* aufgelöst. Folgende Ergebnisse werden angezeigt ($T = 25^\circ\text{C}$):

pH: 7.00 \Rightarrow 9.91
 Ca: 0 \Rightarrow 0.1227 mM = 4.92 mg/L
 DIC: 0 \Rightarrow 0.1227 mM = 1.47 mg C/L

[Anmerkung: In der oberen Tabellenleiste kann man zwischen den Maßeinheiten mmol/L und mg/L umschalten (Markierungsfeld *Mol*). In den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*) sind die Angaben mit höherer Genauigkeit angegeben (mehr Nachkommastellen).]

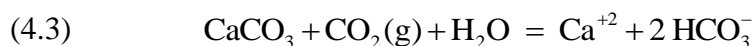
Es lösen sich demnach 0.1227 mmol CaCO_3 (= 12.3 mg) pro Liter Wasser bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Angaben zur Feststoffmenge kann man auch aus der Phasen-Tabelle (Taste *alle Daten* \rightarrow *Phasen*) entnehmen:

CaCO_3 : 50.00 \Rightarrow 49.88 mmol/L

Die gesamte Speziesverteilung nach der Calcit-Auflösung ist aufgelistet in Tab. 4.5, Spalte „ohne $\text{CO}_2(\text{g})$ “.

(b) Auflösung von Calcit im offenen System

Die Auflösung von Kalk (Calcite: CaCO_3) im *offenen* System lässt sich mit folgender Bruttoformel ausdrücken:



Im Folgenden wird die Zusammensetzung des Wassers nach der Calcit-Auflösung bei einem CO_2 -Partialdruck von 0.00035 atm ($\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ Vol\%}$) berechnet. Die Vorgehensweise ist ähnlich wie bei der Variante (a):

1. Taste *H2O*
2. Taste *Mineral-Auflösung*; Eingabe 50 mmol Calcite; Markierungsfeld „offenes CO_2 -System“ einschalten

3. Einstellen des CO₂-Partialdruckes (in diesem Fall ist der Wert 0.00035 atm voreingestellt)
4. Taste *Start*

Wie ein Vergleich mit dem oberen Beispiel zeigt, wird durch den Einfluss des CO₂ in der Atmosphäre etwa die 4fache Menge an Calcit gelöst:

$$\begin{array}{lll}
 \text{pH} & = & 8.25 \\
 \text{Ca} & = & 0.510 \text{ mM} = 20.46 \text{ mg/L} \\
 \text{aufgelöstes Calcit} & = & 0.510 \text{ mM} = 51.50 \text{ mg/L}
 \end{array}$$

Das alkalische Wasser wird durch den CO₂-Eintrag von pH = 9.91 auf 8.25 „angesäuert“. Tab. 4.5 zeigt die Speziesverteilung. Mit CaCO₃⁰ ist hier die *gelöste* Spezies in Form eines Komplexes bezeichnet; diese Größe wird allein durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt und besitzt daher in beiden Fällen den gleichen Wert.

		ohne CO ₂ (g)	mit CO ₂ (g)
pH		9.91	8.25
Ca ⁺²	mM	0.1169	0.4996
CaCO ₃ ⁰	mM	0.0055	0.0055
CaHCO ₃ ⁺	mM	$1.13 \cdot 10^{-4}$	0.0053
CaOH ⁺	mM	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-5}$
CO ₃ ⁻²	mM	0.034	0.009
HCO ₃ ⁻	mM	0.083	0.984
CO ₂ (aq)	mM	$2.25 \cdot 10^{-5}$	0.0119

Tab. 4.5 Speziesverteilung nach Calcit-Auflösung *ohne* und *mit* CO₂-Gas-Gleichgewicht bei T = 25 °C

Die Temperaturabhängigkeit der Calcit-Auflösung kann man mit der Option „Temperatur-Profil“ für beide Varianten grafisch darstellen.

Anmerkung: Den Ausgangspunkt der Rechnungen bildete H₂O + 50 mmol Calcit. Die Ergebnisse sind unabhängig von der gewählten Ausgangsmenge an Feststoff, es ist also irrelevant, ob 100, 200 oder 1 000 mmol zu Beginn vorgegeben werden.

4.3.5 Grund- und Sickerwasser

Die Auflösung des Calcits steigt mit dem CO₂-Partialdruck. Dieses Phänomen tritt in Grund- und Sickerwässern auf, da die Bodenluft einen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen höheren CO₂-Partialdruck aufweist. Wiederholt man die Rechnungen aus § 4.3.4 für die Variante (b), dann erhält man folgende Ergebnisse bei T = 25 °C:

$$\begin{array}{lll}
 \text{CO}_2(\text{g}) = 0,00035 \text{ atm:} & \text{pH} = 8,25 & \text{Ca} = 0,500 \text{ mM} \\
 \text{CO}_2(\text{g}) = 0,0035 \text{ atm:} & \text{pH} = 7,59 & \text{Ca} = 1,131 \text{ mM} \\
 \text{CO}_2(\text{g}) = 0,035 \text{ atm:} & \text{pH} = 6,94 & \text{Ca} = 2,598 \text{ mM}
 \end{array}$$

Die hier berechneten pH-Werte sind mit den Ergebnissen aus Tab. 4.3 zu vergleichen. Man erkennt, dass die Calcit-Auflösung zu einer deutlichen pH-Anhebung (Neutralisation) führt.

4.3.6 Auflösung von Calcit in natürlichen Systemen

In natürlichen Wässern sind neben C und Ca noch weitere Spezies gelöst, was zu einer erhöhten Mineralisation bzw. Ionenstärke führt. Letzteres beeinflusst das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Man betrachte dazu das einfache Beispiel:



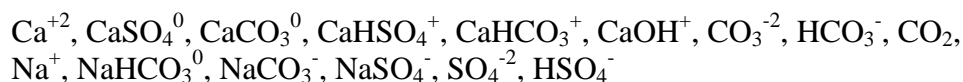
Den Ausgangspunkt bildet reines Wasser (Taste *H2O*). Über die Chemikalien-Zugabe (*Zugabe*-Taste) kann man nun 2 mM Na₂SO₄ zugeben; das erstellte Wasser ist zu übernehmen. Anschließend wird mittels der Taste *Mineral-Auflösung* ein Vorrat an Calcit hinzugefügt (z.B. 50 mmol). Die Berechnung beginnt mit der *Start*-Taste. Die Ergebnisse zeigen, dass im Unterschied zu reinem Wasser jetzt mehr Calcit gelöst wird (zusätzlich 0.03 mmol/L):

Ca	= 6.25 mg/L	(in reinem Wasser: 4.92 mg/L)
aufgelöstes CaCO ₃	= 0.156 mM	(in reinem Wasser: 0.123 mM)

[Die molare Masse von Calcit ist 100,09 g/mol.]

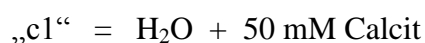
Die Ursachen für die erhöhte Auflösung sind einerseits die Bildung von zusätzlichen Komplexen und andererseits die veränderte Ionenstärke in der Lösung. Der letztgenannte Effekt wird durch Aktivitätsmodelle berücksichtigt (siehe § 1.4).

In den Tabellen (Taste *alle Daten*) sind sämtliche Informationen zum Prozess zusammengefasst. So findet man unter *Spezies* auch eine Vielzahl an gelösten Spezies:



4.3.7 Calcit-Auflösung durch Säure-Titration

Den Ausgangspunkt bildet das *geschlossene* System bei T = 25 °C:



Die Aufgabe besteht nun darin, die Carbonat- und Ca-Spezies in Abhängigkeit vom pH darzustellen. Dies erfolgt in drei Schritten:

Schritt 1 – Inputwasser mit Feststoffanteil (Mineralvorrat)

1. Taste *Neu*. Die „leere Eingabeschablone“ repräsentiert reines Wasser bei T = 25 °C.
2. Taste *Minerale*; Eingabe der Feststoffmenge 50 mmol bei Calcit; Rückkehr mit Taste *Zurück*; Bestätigung der Frage „Daten übernehmen?“ mit Ja
3. Optional: Im Editierfenster kann man den Kommentar „H₂O + Calcite“ in das Feld *Bezeichnung_1* eintragen
4. Taste *Save* zum Speichern als „c1“; Taste *Zurück*

Die Startlösung „c1“ steht somit für weitere Anwendungen zur Verfügung.

Um die pH-Abhängigkeit in einem möglichst großen pH-Bereich zu untersuchen, wird das System „cl“ zunächst mit einer Base (NaOH) auf pH = 12.1 gebracht und anschließend mit einer Säure (HCl) schrittweise bis pH 3 titriert.

Schritt 2 – Neutralisieren mit NaOH

1. *Archiv*-Taste zum Öffnen der Startlösung „c1“ (falls nicht im Hauptfenster angezeigt)
2. Taste *pH-Anhebung*
3. Einstellungen: Neutralisationsmittel NaOH und pH = 12.1
4. *Start*-Taste; die Ergebnisse werden im Schema angezeigt (siehe Abb. 4.5, vollständige Informationen unter *alle Daten*); Rückkehr mit *Zurück* zum Hauptfenster, wobei die berechnete Lösung unter dem Namen „solu_1“ gespeichert wird
5. Es erscheint die Meldung „Feststoff abtrennen?“, daraufhin Taste *Nein* klicken

Die Eingangslösung in Abb. 4.5 (vor der NaOH-Zugabe) steht im Gleichgewicht mit Calcit (wobei von den 50 mmol sich 0.123 mmol Calcit aufgelöst haben). Nach der NaOH-Zugabe steigt der pH auf 12.1 und DIC sowie Ca nehmen von 0.123 auf 0.112 mM in der Lösung ab (sprich: 0.01 mM Calcit fallen bzgl. der Eingangslösung aus). Nach wie vor ist das Feststoffinventar in „c1“ mit 49.9 mmol hoch. Diesen Vorrat werden wir durch Säure-Zugabe im nächsten Schritt auflösen.

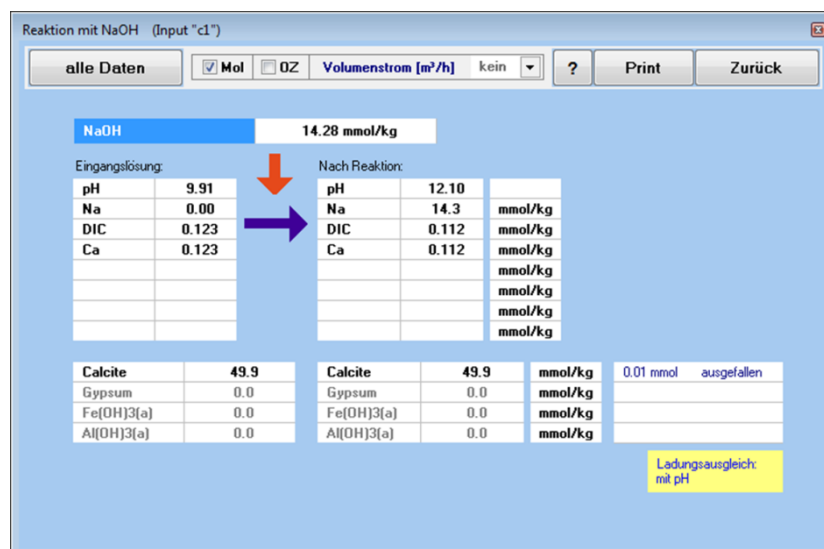


Abb. 4.5 Ergebnisdarstellung zur Neutralisation

Schritt 3 – Titration mit HCl von pH 12.1 bis 3

Im Folgenden wird dem System „c1“ in 50 Schritten HCl zutitriert, so dass dabei der pH-Wert von 12.1 auf 3 sinkt. Zwei Fälle werden dabei untersucht:

- 3a: *mit* Auflösung/Fällung von Festphasen
3b: *ohne* Auflösung/Fällung von Festphasen

Im letzten Fall wird also eine Übersättigung zugelassen, ohne dass Calcit ausfällt (der Sättigungsindex kann damit Werte größer Null annehmen: $SI > 0$).

Schritt 3a – pH-Profil *mit* Calcit-Auflösung

1. Die erzeugte Lösung „c1“ mit pH = 12.1 befindet sich in der oberen Anzeige des Hauptfensters (wenn nicht, Übernahme mit *Archiv*-Taste)
2. Taste *pH-Wert* (im Profil-Block)
3. Einstellungen: pH-Endwert = 3.0, Zugabe HCl; Markierungsfeld *mit Feststoff-Auflösung/Fällung einschalten*
4. Taste *Start*; die Ergebnisse werden als Diagramme ausgegeben (siehe Abb. 4.6)

Schritt 3b – pH-Profil *ohne* Calcit-Auflösung

1. Die erzeugte Lösung „c1“ mit pH = 12.1 befindet sich in der oberen Anzeige des Hauptfensters (wenn nicht, Übernahme mit *Archiv*-Taste)
2. Taste *pH-Wert* (im Profil-Block)
3. Einstellungen: pH-Endwert = 3.0, Zugabe HCl; Markierungsfeld *mit Feststoff-Auflösung/Fällung ausschalten*
4. Taste *Start*; die Ergebnisse werden als Diagramme ausgegeben (siehe Abb. 4.7)

Der Unterschied in der Vorgehensweise zu 3a besteht nur im dritten Teilschritt.

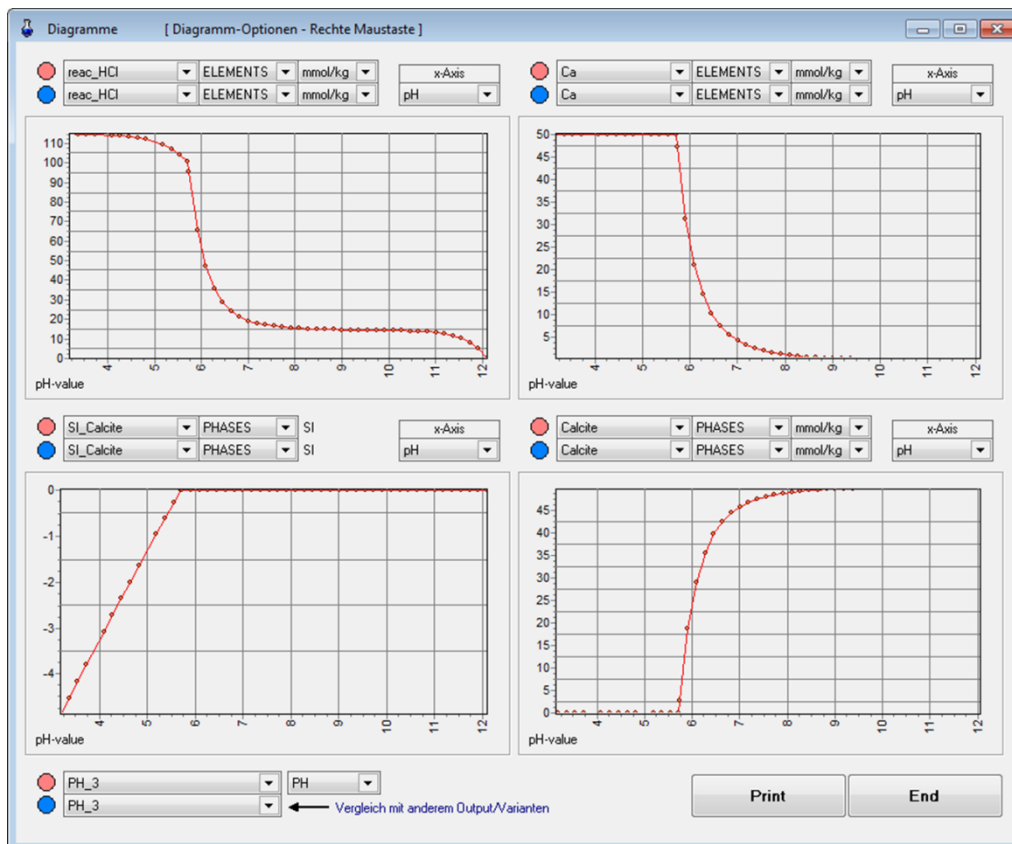


Abb. 4.6 pH-Profile für ein stark kalkhaltiges Wasser [Rechnung *mit* Calcit-Fällung]

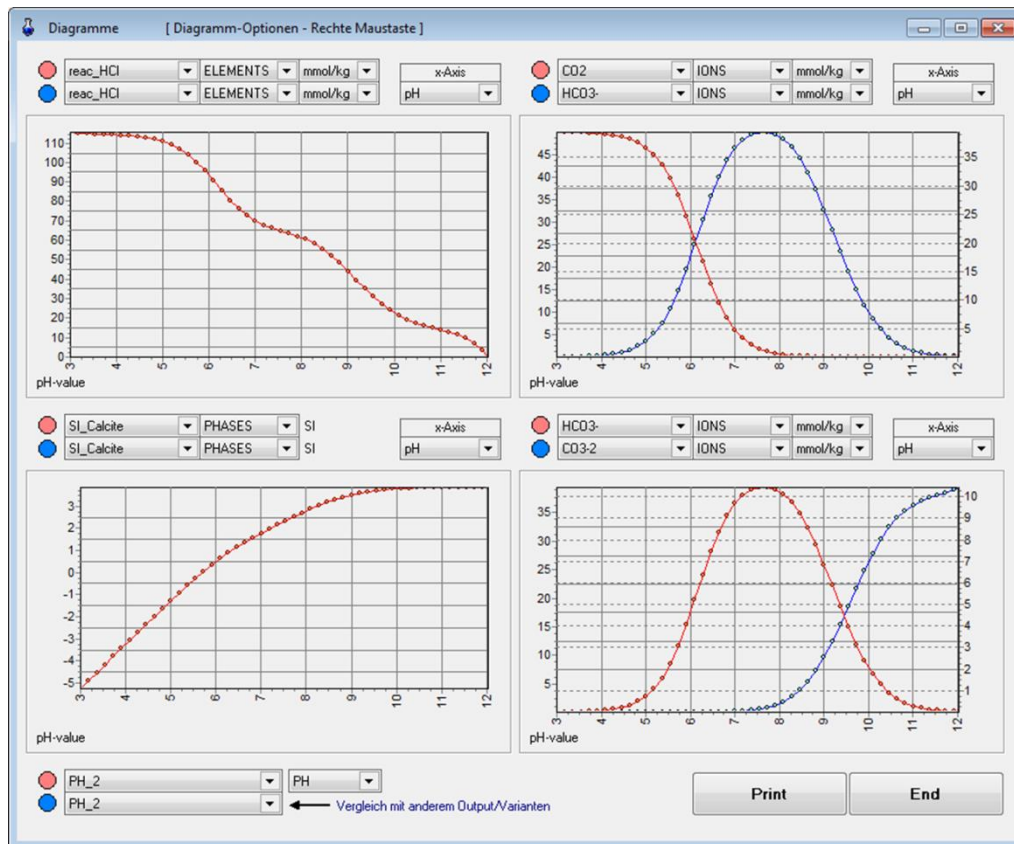


Abb. 4.7 pH-Profile für ein stark kalkhaltiges Wasser [Rechnung *ohne* Calcit-Fällung]

Die rechten Diagramme in Abb. 4.6 zeigen, wie Calcit komplett aufgelöst wird (50 mM geht aus der Festphase in die Lösung über für $\text{pH} < 5.5$). Wie man im Diagramm links unten sehen kann, bleibt während der Calcit-Auflösung der $\text{SI} = 0$; erst im sauren Bereich – wenn der Calcit-Vorrat komplett aufgelöst ist – ist die Lösung untersättigt.

In Abb. 4.7 hingegen, wo die Calcit-Auflösung unterbunden ist, steigt der SI -Wert über Null. Die rechten Diagramme in Abb. 4.7 die Carbonatspezies-Verteilung. (Ca und DIC ändern sich in diesem Fall nicht).

Das jeweils erste Diagramm in Abb. 4.6 und Abb. 4.7 (rechts oben) zeigen die HCl-Zugabemenge.

4.3.8 Aggressive Kohlensäure

Für ein oberhessisches Grundwasser [Ma90] wird der Anteil an aggressiver Kohlensäure berechnet. Dieses Grundwasser mit der Zusammensetzung nach Tab. 4.6 ist als Beispielwasser „GrundW“ im Archiv vorhanden. Ebenfalls gesucht ist die Menge an Calcit, die dieses Wasser aufzulösen vermag.

Vorgehensweise:

1. Taste *Archiv* zum Öffnen von „GrundW“
2. Taste *Kalk-Kohlensäure* (mit Bewertungstemperatur = Temperatur der Lösung)
3. Taste *Start*

	mg/L	mmol/L
Ca	84.3	2.1033
Na	8.26	0.3593
K	1.17	0.0299
Mg	25.5	1.0485
Mn	0.03	0.0005
Fe(2)	0.24	0.0043
NH ₄ ⁺	0.12	0.0066
Cl	12.8	0.3610
NO ₃ ⁻	2.61	0.0421
SO ₄ ⁻²	22.2	0.2311
HPO ₄ ⁻²	0.02	0.0002
HCO ₃ ⁻	357.5	5.8588
CO ₂	77.3	1.7564

Tab. 4.6 Elementzusammensetzung des Grundwassers „GrundW“ (pH = 6.9 und T = 11.5 °C)

Bei dieser Berechnung erfolgt der Ladungsausgleich über den C(4)-Wert. Als Ergebnis liest man ab, dass das Grundwasser 38.7 mg/L an überschüssigem (aggressiven) CO₂ verfügt. Nach TILLMANS versteht man darunter die Differenz zwischen dem Gehalt an freiem Kohlendioxid von 78.2 mg/L und dem CO₂-Wert im Zustand der Calcitsättigung von 39.5 mg/L. (Der Zustand der Calcitsättigung wird durch CO₂-Austausch erreicht.)

Das Wasser ist calcitlösend:

- Sättigungsindex SI = -0.29 gegenüber Calcit (hier: Untersättigung)
- Calcitlösekapazität 0.43 mM (das Wasser vermag 43 mg/L Calcit aufzulösen)

Anmerkung. Der Unterschied zwischen dem CO₂-Eingabewert von 77.3 mg/L und dem berechneten Wert von 78.2 mg/L resultiert aus der Gleichgewichtseinstellung, bei welcher die Carbonatspezies umverteilt werden.

4.3.9 Calcitsättigung eines Wassers nach DIN (April 1995)

Die Vorschrift DIN 38404-C10R3 (Tabelle 6) enthält fünf Beispiele zur Calcitsättigung, die im Folgendem nachgerechnet werden. Die Zusammensetzung dieser Wässer ist in Tab. 4.7 angegeben; alle Beispielwässer sind im Archiv unter den Namen BspC1, BspC2, BspC3, BspC4 und BspC5 vorhanden.

		Bsp1	Bsp2	Bsp3	Bsp4	Bsp5
pH ₀		6.90	8.20	7.90	8.40	8.90
T	°C	20.0	15.0	20.0	17.0	20.0
T _b	°C	10.0	11.0	5.5	12.0	10.0
DIC	mM	6.680	1.661	2.456	0.941	0.329
Ca	mM	3.50	1.24	1.22	0.57	0.30
Mg	mM	0.75	0.41	0.35	0.10	0.15
Na	mM	2.05	0.90	0.15	0.21	0.30
K	mM	0.15	0.07	0.05	0.02	0.05
Cl	mM	2.50	0.90	0.16	0.34	0.30
NO ₃	mM	0.50	0.55	0.07	0.08	0.20
SO ₄	mM	1.20	0.58	0.35	0.10	0.20

Tab. 4.7 Beispielwässer aus Tab. 6 der DIN 38404-C10

T_b symbolisiert die Bewertungstemperatur; mit pH₀ ist der pH-Wert bei der Messtemperatur T bezeichnet. Zum Veranschaulichen öffne man das Beispielwasser „BspC1“ im Editor (Taste *Archiv*, Taste *Edit*). Mit dem Markierungsfeld *Mol* schalte man auf Mol-Angaben um. Hier ist der DIC-Wert angegeben; man kann den DIC-Wert aber auch aus den Pufferkapazitäten berechnen (siehe § 4.4.5).

Die Vorgehensweise zur Berechnung der Calcitsättigung bei der Bewertungstemperatur t_b ist einfach: Übernahme des Beispielwassers mit *Archiv*-Taste ins Hauptfenster, danach Taste *Kalk-Kohlensäure* und Bewertungstemperatur eintragen. Die Ergebnisse erscheinen in Form der Abb. 2.15. Im Anhang B sind alle Berechnungsergebnisse zusammengestellt.

Schritt-für-Schritt-Vorgehensweise

Die hier per Tastendruck angezeigten Ergebnisse folgen aus einer Gleichgewichtsrechnung für das System „Beispielwasser + Calcit“. Um die Angaben für das Beispielwasser „BspC2“ in Abb. 2.15 besser zu verstehen, soll die Vorgehensweise im Einzelnen demonstriert werden. Folgende zwei Schritte sind dazu notwendig:

1. pH-Anpassung an vorgegebene Bewertungstemperatur: BspC2 ⇒ B1
2. Erzeugen des Systems „B2 = B1 + Calcit“

Schritt 1 Das Beispielwasser „BspC2“ besitzt die Temperatur 15 °C und muss daher erst auf die Bewertungstemperatur T_b = 11 °C gebracht werden. Die Temperaturänderung soll durch eine pH-Anpassung ausgeglichen werden, daher ist im Optionsfenster zu prüfen, ob im Feld „Ladungsausgleich mit“ der Parameter *pH* eingestellt ist. Danach

Taste *Evap./Dilu/Temp.* (im Feld *Reaktionen*). Im Konfigurationsfenster ist dazu die Option „nur Temperatur-Änderung“ einzustellen und die Temperatur 11 °C einzugeben; danach *Start*-Taste. Um bei diesem Prozess mögliche Calcit-Fällungen von vorn herein auszuschalten, das Markierungsfeld „mit Auflösen/Fällen von Festphasen“ deaktivieren.

Die Ergebnistabelle zeigt die pH-Änderung von 8.20 auf 8.23. Beim Schließen des Fensters die Lösung unter dem Namen „B1“ speichern.

Schritt 2 Taste *Mineral-Auflösung* im Hauptfenster; Eingabe der Feststoffmenge 10 mmol bei Calcit: Taste *Start*. Die Anzeige liefert die pH-Änderung: pH = 8.23 → 7.98 sowie die Information, dass 0.03 mmol Calcit ausgefallen sind. Zusätzliche Angaben bzw. Angaben mit höherer Genauigkeit findet man in den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*):

Tabelle *Phasen*: ausgefallenes Calcit = (10.0286–10.000) mM = 0.0286 mM
= 2.9 mg/L

Tabelle *SI*: SI_Calcit der Eingangslösung = 0.264 (übersättigt)

Bei der Rückkehr zum Hauptfenster übernehme man die erzeugte Gleichgewichtslösung unter dem Namen „B2“ ins Archiv (nachdem Feststoffe abgetrennt werden).

Abschließend kann man sich davon überzeugen, dass die erstellte Gleichgewichtslösung „B2“ tatsächlich im Zustand der Calcitsättigung ist (Taste *Kalk-Kohlensäure*). Dieses Wasser mit SI = 0 bezeichnet man auch als „indifferentes Wasser“.

4.4 Säuren und Basen

4.4.1 Äquivalenzpunkte

Aufgabe. Man bestimme die Äquivalenzpunkte jeweils einer 10^{-3} molaren H_2CO_3 -, NaHCO_3 - und Na_2CO_3 -Lösung.

Vorgehensweise: In allen drei Fällen startet man mit reinem Wasser (Taste *H2O*) und gibt die entsprechende Verbindung (H_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2CO_3) mit dem Zugabe-Modul hinzu (Taste *Zugabe*). Die Ergebnisse entnimmt man dem Schema bzw. den Ergebnistabellen:

Ergebnisse für T = 25 °C:

1 mM H_2CO_3 -Lösung:	pH = 4.68
1 mM NaHCO_3 -Lösung:	pH = 8.27
1 mM Na_2CO_3 -Lösung:	pH = 10.52

Anstelle von H_2CO_3 kann man im ersten Fall auch CO_2 zugeben.

4.4.2 Alkalinitätsbestimmung durch Titrieren

Die Alkalinität als Maß für die Fähigkeit zur Säureneutralisation wird näherungsweise durch Titration mit HCl bis pH = 4.3 (Umschlagpunkt Methylorange) gemessen.

Aufgabe. Titration des Beispielwassers „GrundW“ zur näherungsweisen Bestimmung der Alkalinität.

Diese Aufgabe wird wie folgt gelöst:

1. Taste *Archiv* zum Öffnen „GrundW“
2. Die Titration erfolgt mit Taste *pH-Senkung*, Einstellen „HCl“ und pH-Wert 4.3
3. Taste *Start*; es öffnet sich das Übersichtsschema. Umschalten auf Mol-Angaben (Markierungsfeld in oberer Leiste). Die Zugabemenge beträgt:

$$5.82 \text{ mmol HCl} \quad \Rightarrow \quad \text{Alkalinität} \approx 5.82 \text{ mmol/L}$$

Anmerkung. In AQUAC bzw. PHREEQC wird die Alkalinität auch direkt (ohne Titration) berechnet. Dazu öffne man nach „Gleichgewicht einstellen“ mit der Taste *alle Daten* die Ergebnistabellen. Der Wert für die Alkalinität ist in der *ersten* Spalte angegeben (meq/kg \approx mM). Für das Eingangswasser liest man ab: 5.80 mM.

Konservativer Parameter. Die Alkalinität ist ein konservativer Parameter, der bei CO₂-Zugabe konstant bleibt, obwohl alle anderen Parameter wie pH und DIC sich verändern. Das lässt sich anhand der Startlösung „GrundW“ und der Chemikalien-Zugabe (Taste *Zugabe*) demonstrieren. Aus den Ergebnistabellen (Taste *alle Daten*) folgt:

Zugabe: 1 mmol CO ₂	\Rightarrow Alk = 5.82 eq/L	pH = 6.72	C(4) = 8.61 mmol/L
Zugabe: 10 mmol CO ₂	\Rightarrow Alk = 5.82 eq/L	pH = 6.09	C(4) = 17.6 mmol/L
Zugabe: 100 mmol CO ₂	\Rightarrow Alk = 5.82 eq/L	pH = 5.16	C(4) = 107.6 mmol/L

4.4.3 Natronlauge im CO₂-Gas-Gleichgewicht

Aufgabe. Wie groß ist der pH-Wert einer 20 mM NaOH-Lösung, die einige Zeit an der Luft gestanden hat? Beim Kontakt mit der Luft kommt es dabei zu einer Gleichgewichtseinstellung mit dem CO₂-Gas.

Die Aufgabe wird wie folgt gelöst:

1. Erzeugen der Natronlauge aus destilliertem Wasser (Taste *H2O*) durch Zugabe von 20 mmol NaOH (Taste *Zugabe*)
2. Das Ergebnisfenster zeigt den pH-Wert der „CO₂-freien“ Natronlauge: pH = 12.24; Übernahme der Lösung ins Hauptfenster
3. Einstellen des CO₂-Gas-Gleichgewichts (Taste *CO2-Gas*) bei einem Partialdruck von 0.00035 atm. Ablesen des pH-Wertes: 9.37

4.4.4 Pufferkapazitäten

Die Pufferkapazitäten lassen sich mit AQUAC direkt berechnen (Taste *Pufferkapazität*, siehe § 2.7). An dieser Stelle soll demonstriert werden, wie diese Ergebnisse im Einzelnen zu Stande kommen.

Aufgabe. Wie groß sind die Pufferkapazitäten K_{B82} und K_{S43} des Beispielwassers „BspC4“?

Voreinstellung: Phasengleichgewicht für Calcit ausschalten: Taste *Option*, Markierungsfeld „Calcite“ in der Festphasenliste ausschalten (kein Abspeichern mit *Save Phasen*, sondern mit Taste *OK* zurück)

Berechnung von K_{B82}

1. Auswahl der Startlösung „BspC4“ aus Archiv (Taste *Archiv*)
2. Taste *pH-Anhebung*; Einstellen von „NaOH“ und $pH = 8.2$; Taste *Start*
3. Im Schema auf Mol-Angaben umschalten (Markierungsfeld *Mol* in oberer Leiste); für die NaOH-Zugabe erscheint der negative Wert -0.011 mM ; das Ergebnis lautet damit $K_{B82} = -0.01 \text{ mmol/L}$

Berechnung von K_{S43}

1. Rückkehr zum Hauptfenster
2. Taste *pH-Senkung*; Einstellen von „HCl“ und $pH = 4.3$; Taste *Start*
3. Im Schema auf Mol-Angaben umschalten; für die HCl-Zugabe erscheint der Wert 1.00 mmol/L ; das Ergebnis lautet also $K_{S43} = 1.00 \text{ mmol/L}$

[Zum Abschluss stelle man die Standardeinstellung bei den Festphasen wieder her: Taste *Optionen*, „Calcite“ zuschalten.]

4.4.5 Berechnung von DIC aus Pufferkapazitäten

Die Berechnung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC-Wert bzw. $C(4)$) aus den Pufferkapazitäten wurde bereits in § 2.3.4 erläutert. Im Folgenden sei die Vorgehensweise an einem konkreten Beispiel erläutert.

pH		6.90
T	°C	20.0
K_{S43}	mM	5.35
K_{B82}	mM	1.46
Ca	mM	3.50
Mg	mM	0.75
Na	mM	2.05
K	mM	0.15
Cl	mM	2.50
NO_3	mM	0.50
SO_4	mM	1.20

Tab. 4.8 Beispielwasser Nr. 1 aus der DIN 38404-C10-Vorschrift (1995)

Dazu ist das Wasser aus Tab. 4.8 als Lösung „B1“ mit Hilfe des Editierfensters zu erstellen (Taste *Neu*). Vor der Eingabe der Elementkonzentrationen empfiehlt es sich die Maßeinheit auf Mol umzustellen (Markierungsfeld *Mol*). Anstelle eines DIC-Wertes werden die Pufferkapazitäten K_{S43} und K_{B82} in die entsprechenden Felder eingetragen. Danach erscheint im DIC-Fenster die Anzeige: 6.76 mM ($= 5.35 \text{ mM} - 0.05 \text{ mM} + 1.46 \text{ mM}$). Dieser Wert entspricht Näherung 1 in § 2.3.4.

Beim Verlassen des Editierfensters wird die Lösung unter dem Namen „B1“ abgespeichert. Nun erfolgt die DIC-Berechnung in der Näherung 2 (verbesserte Näherung):

1. Taste *Gleichgewicht*; Einstellungen: Ladungsausgleich mit C(4); Ausschalten der Festphasen (verhindert Calcitfällung)
2. Taste *Start*, Taste *weiter*; das Ergebnisfenster zeigt nach Umschalten auf *Mol*-Angaben den berechneten DIC-Wert (auch in Tabelle *alle Daten*):

1. Näherung: DIC = 6.76 mM (Startlösung)

2. Näherung: DIC = 6.67 mM

Dieser Wert stimmt mit dem nach der DIN 38404-C10-Vorschrift berechneten Wert von 6.68 mM sehr gut überein.

REFERENZEN

- [AP05] Appelo C.A.J., D. Postma: Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005
- [BHS11] Ball D.W.: J.W. Hill, R.J. Scott: Introduction to Chemistry, v 1.0, Unnamed Publisher, Feb 2011
- [MH93] Morel F.M.M., J.G. Hering: Principles and Applications of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1993
- [PA99] Parkhurst David L, C.A.J Appelo: User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigation Report 99-4259, Denver, Colorado 1999
- [PA12] Parkhurst, David L, C.A.J. Appelo: Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chapter 43, Denver, Colorado, 2012
- [SM96] Stumm, W., J.J. Morgan: Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York 1996



ANHANG

A MAßEINHEITEN

Zu den chemischen Grundeinheiten gehören:

Masse	m	in kg, g, mg,
Stoffmenge	n	in mol, mmol,
Volumen	V	in m ³ , L (Liter)

Die Konzentrationen c (gelöste Stoff- pro Wassermenge) von Lösungen werden in verschiedenen Einheiten angegeben:

Massenkonzentration (g/L):	Masse des gelösten Stoffes je Liter Lösung
Molarität (1 M = 1 mol/L):	Mol je Liter Gesamtvolumen
Molalität (1 m = 1 mol/kg):	Mol je Liter Lösungsmittel (hier Wasser)
Äquivalentkonzentration (eq/L):	Molarität dividiert durch Wertigkeit (früher als val/L bezeichnet); 1 eq entspricht dabei der Ladung von 1 mol Elektronen: 1 eq = 96 500 C
Masseprozent (M%):	Menge des gelösten Stoffes in Gramm pro 100 g Lösung (nicht Lösungsmittel)
Volumenprozent (Vol%):	Volumenteile des gelösten Stoffes in 100 Volumenteilen Lösung

Wichtig ist die Unterscheidung zwischen Molalität und Molarität. Während die Molalität von Druck und Temperatur unabhängig ist und daher vorrangig in der Thermodynamik Verwendung findet (auch in PHREEQC), dominiert die Molarität als Messgröße in der Analytik. Mittels der *Dichte* ρ in kg/L lassen sich beide Größen ineinander umformen:

$$(A.1) \quad [\text{mol/L}] = \rho \cdot [\text{mol/kg}]$$

Die Transformation zwischen Stoffmengenkonzentration und Massenkonzentration erfolgt dabei mittels der molaren Masse (Molmasse):

$$(A.2) \quad [\text{g/L}] = \text{Molmasse} \cdot [\text{mol/L}]$$

Bei den Massen wird unterschieden zwischen

$$\begin{aligned} \text{Masse des Wassers (water)} & m_w \\ \text{Masse der Lösung (solution)} & m_s = m_w + \sum_i m_i \end{aligned}$$

mit m_i als Masse der gelösten Spezies. Die Dichte in Gl. (A.1) ist damit gegeben durch $\rho = m_s/V$. Um Konzentrationsangaben genauer zu charakterisieren, schreibt man mitunter auch *mol/kgw* für Mol pro Kilogramm Wasser und *mol/kgs* für Mol pro Kilogramm Lösung.

B CALCITSÄTTIGUNG

Tab. C1 zeigt den Vergleich mit den Berechnungsbeispielen aus Tabelle 6 der DIN 38404-C10R3 (April 1995). Die Ausgangsdaten findet man in Tab. 4.7 auf Seite 81.

Tab. B.1 Vergleich mit Ergebnissen der DIN-Vorschrift von 1995

	Beispiel 1		Beispiel 2		Beispiel 3		Beispiel 4		Beispiel 5	
	DIN	aquaC	DIN	aquaC	DIN	aquaC	DIN	aquaC	DIN	aquaC
pH	6.98	6.98	8.25	8.25	8.05	8.05	8.47	8.46	9.08	9.08
pH_C	7.07	7.07	8.00	7.98	7.90	7.89	8.46	8.45	9.22	9.22
SI	-0.15	-0.13	0.27	0.28	0.17	0.18	0.01	0.01	-0.15	-0.15
D [mM]	0.20	0.17	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	0.00	0.00	0.01	0.01
Zustand	lösend	lösend	absch.	absch.	absch.	absch.	gesätt.	gesätt.	lösend	lösend

Die Abkürzungen bedeuten:

pH	–	pH-Wert des Wassers bei der Bewertungstemperatur t_b (pH_{tb})
pH_C	–	pH-Wert bei Calcitsättigung mit Calcit (pH_{Ctb})
SI	–	Sättigungsindex von Calcit
D	–	Calcitlöse- bzw. -abscheidekapazität in mmol/L (D_{tb})

In der unteren Zeile von Tab. B.1 ist der Zustand des Wassers angegeben (calcitlösend, calcitgesättigt bzw. calcitabscheidend).

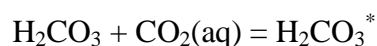
Die Übereinstimmung mit den DIN-Vorgaben ist damit nachgewiesen. Man beachte aber, dass der Anwendungsbereich von AQUAC bzw. PHREEQC über den des Rechenverfahrens nach der DIN-Vorschrift hinausgeht:

Bei der Rechnung mit AQUAC wird von einer vollständigen Spezierung und Komplexbildung ausgegangen, die auf thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten beruht. Die DIN-Vorschrift basiert dagegen auf Näherungsformeln, welche *nur* den Komplexeinfluss von Mg und SO_4 erfassen. Mit AQUAC werden außerdem Redoxprozesse und andere Phasengleichgewichte berücksichtigt.

Zum Nachrechnen befinden sich die Beispielwässer im Archiv (INP-Verzeichnis) unter den Namen BspC1, BspC2, BspC3, BspC4 und BspC5 (siehe § 4.3.9).

C CARBONAT-SPEZIIERUNG

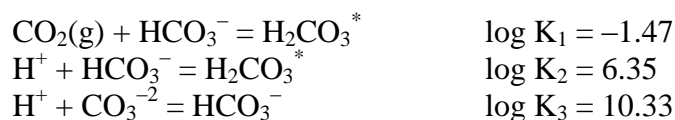
Zum Kohlensäure-System gehören die Komponenten: gelöstes $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Es ist allerdings schwierig, zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und H_2CO_3 zu unterscheiden, so dass in der aquatischen Chemie meist die analytische Summe [Si96]



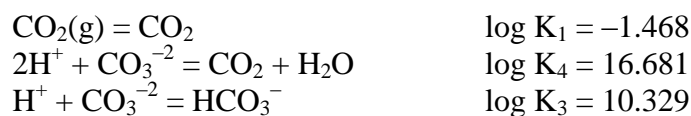
als *eine* Komponente betrachte wird. Im Unterschied zu H_2CO_3^* ist die „wahre“ Kohlensäure H_2CO_3 eine viel stärkere Säure, da nur etwa 0.3 % des gelösten CO_2 in Form von H_2CO_3 vorliegt (bei $T = 25^\circ\text{C}$). Unter Verwendung der „zusammengesetzten“ Säure besteht das Kohlensäure-System nur noch aus 3 Komponenten:



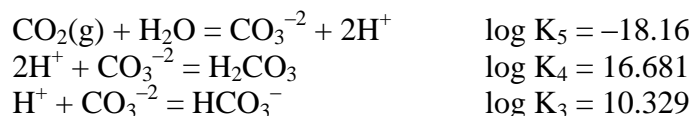
Ausgehend vom gasförmigen $\text{CO}_2(\text{g})$ wird die Gleichgewichtsverteilung in der Lösung durch folgende drei Reaktionen bestimmt [Si96]:



Es gilt nun diese Beziehungen mit den Angaben in den thermodynamischen Datenbanken zu vergleichen. So findet man folgende Gleichungen in der Datenbank *wateq4f*:



und in der Datenbank *minteq*:



Aus dem Vergleich der Gleichgewichtskonstanten ($\log K$ -Werte) geht hervor, dass beide Datenbanken die „zusammengesetzte“ Kohlensäure verwenden – allerdings mit unterschiedlichen Bezeichnungen (species):

in <i>wateq4f</i>	als „ CO_2 “
in <i>minteq</i>	als „ H_2CO_3 “

Zwischen den einzelnen Gleichgewichtskonstanten bestehen dabei die mathematischen Beziehungen:

$$\begin{array}{lll} \log K_4 = \log K_2 + \log K_3 & \text{bzw.} & K_4 = K_2 \cdot K_3 \\ \log K_5 = \log K_1 - \log K_2 - \log K_3 & \text{bzw.} & K_5 = K_1 / (K_2 \cdot K_3) \end{array}$$

welche direkt aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichungen und dem Massenwirkungsgesetz folgen.

In AQUAC wird die zusammengesetzte Kohlensäure H_2CO_3^* (in Anlehnung an *wateq4f*) einheitlich mit dem Namen „CO₂“ bzw. „CO₂(aq)“ abgekürzt.