

# PhreeqC

# Phases, Reaction, Transport

**Prof. Dr. Christoph Külls, Hydrology and Water Management,  
Laboratory for Hydrology**

# Content

1. Grundlagen
2. Gase
3. Flüssig-Flüssig
4. Minerale

# Wiederholung der Grundlagen

4  
 Molgewichte

Ion Kationen	Molmasse (g/mol)	Wertigkeit (-)	Ion Anionen	Molmasse (g/mol)	Wertigkeit (-)
$\text{Ca}^{2+}$	40,08	+2	$\text{HCO}_3^-$	61,02	-1
$\text{Mg}^{2+}$	24,31	+2	$\text{Cl}^-$	35,45	-1
$\text{Na}^+$	22,99	+1	$\text{SO}_4^{2-}$	96,07	-2
$\text{K}^+$	39,10	+1	$\text{NO}_3^-$	62,01	-1
$\text{Fe}^{2+/3+}$	55,85	+2 oder +3	$\text{NO}_2^-$	46,01	-1
$\text{Mn}^{2+}$	54,94	+2	$\text{CO}_3^{2-}$	60,00	-2
$\text{Al}^{3+}$	26,98	+3	$\text{F}^-$	19,00	-1

# Ionenbilanz

**Tab.** Beispiel einer Ionenbilanz einer Grundwasserprobe (gemessene elektrische Leitfähigkeit: 850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

Stoff	Konzentration (mg/l)	Molmasse (mg/mmol)	Konzentration (mmol/l)	Ladung (-)	Äquivalentkonzentration (mmol(eq)/l)	(%)
<i>Kationen</i>						
Na <sup>+</sup>	30	22,99	1,305	1	1,30	15,78
K <sup>+</sup>	7,9	39,1	0,202	1	0,20	2,44
Ca <sup>2+</sup>	114	40,08	2,844	2	5,69	68,77
Mg <sup>2+</sup>	10	24,31	0,411	2	0,82	9,95
Fe <sup>2+</sup>	4,1	55,85	0,073	2	0,15	1,78
Fe <sup>3+</sup>	0,01	55,85	0,0001	3	0,00	0,01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,2	18,27	0,065	1	0,07	0,79
Mn <sup>2+</sup>	1,1	54,93	0,020	2	0,04	0,48
Summe	168,31				8,27	100
<i>Kationen</i>						
<i>Anionen</i>						
Cl <sup>-</sup>	49	35,45	1,382	1	1,38	15,89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13	62,01	0,210	1	0,21	2,41
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,1	60,00	0,0016	2	0,00	0,02
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	139	96,07	1,447	2	2,89	33,27
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	257	61,02	4,212	1	4,21	48,42
Summe	458,1				8,69	100,01
<i>Anionen</i>						
Gesamtlösungs- singsinhalt (TDS)	626,41			Ionenbilanz- fehler (%)	-2,47	

# Konzentrationsangaben

Bezeichnung	Beispiel	Umrechnung
Masse/Lösungsvolumen	mg/l, mg/m <sup>3</sup> , µg/l, etc.	
Masse/Lösungsmasse	mg/kg (ppm)	mg/kg = mg/l: Dichte
Stoffmenge/Lösungsvolumen (Molarität)	mmol/l	mg/l: Molmasse
Stoffmenge/Lösungsmasse (Molalität)	mmol/kg	mmol/kg = mmol/l: Dichte
Ladungsmenge/Lösungsvolumen	mmol(eq)/l (früher: mval/l)	mmol(eq)/l = mmol/l * Wertigkeit

# Ionenstärke

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  von in Wasser gelösten ionaren Spezies muss zunächst die Ionenstärke der Lösung ermittelt werden. Die Ionenstärke ist dabei ein Maß für die Gesamtkonzentration und Ladungsdichte gelöster ionarer Spezies in einer Lösung. Die Ionenstärke wird entsprechend der nachfolgenden Gleichung als Summe der Konzentrationen und der Ladungen der Einzelionen ermittelt:

$$I = 0,5 * \sum c_i * z_i^2 \text{ (mol/l)}$$

# Aktivitätsmodelle

**Tab.** Näherungslösungen für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach verschiedenen Verfahren und bei verschiedenen Ionenstärken (die Koeffizienten A, B können Tab. 2.2 entnommen werden;  $a_i$  und  $b_i$  können Tab. 2.3 entnommen werden)

Gl.	Näherung	Gleichung	Anwendungsbereich für Ionenstärke I (mol/kg)
1	Wateq-Debye-Hückel	$\log f_i = \left( \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+B \cdot a_i\sqrt{I}} + b_i \cdot I \right)$	<1,0
2	Davies	$\log f_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)$	<0,5
3	Erweiterte Debye-Hückel	$\log f_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \right)$	<0,1
4	Güntelberg	$\log f_i = -0,5Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+1,4\sqrt{I}} \right)$	<0,1
5	Debye-Hückel	$\log f_i = -Az_i^2\sqrt{I}$	<0,005

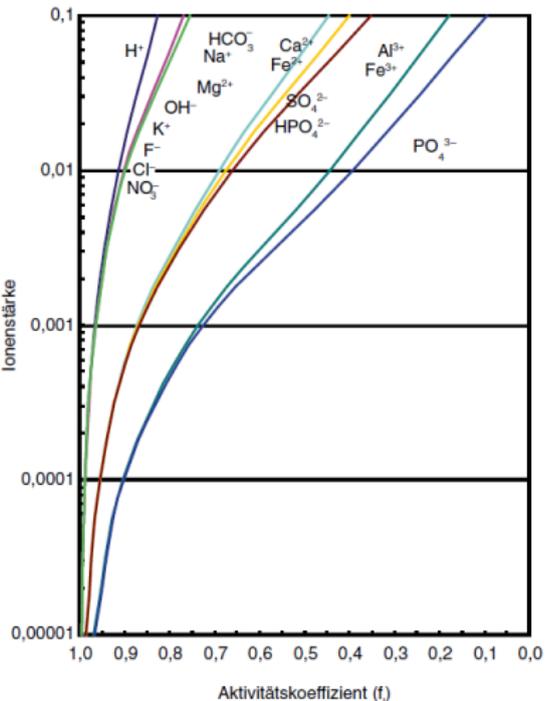
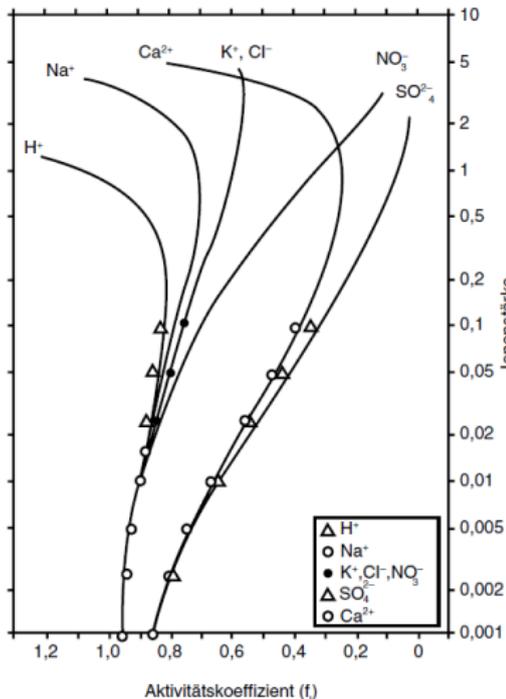
# Aktivität

Die Aktivität ist die chemisch wirksame Konzentration eines Stoffes. Aktivität und Konzentration sind über den Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  miteinander gekoppelt. Die Aktivität muss für jeden Stoff einzeln berechnet werden. Generell gilt:

Aktivität = Konzentration \* Aktivitätskoeffizient    oder

$$a_i = c_i * f_i$$

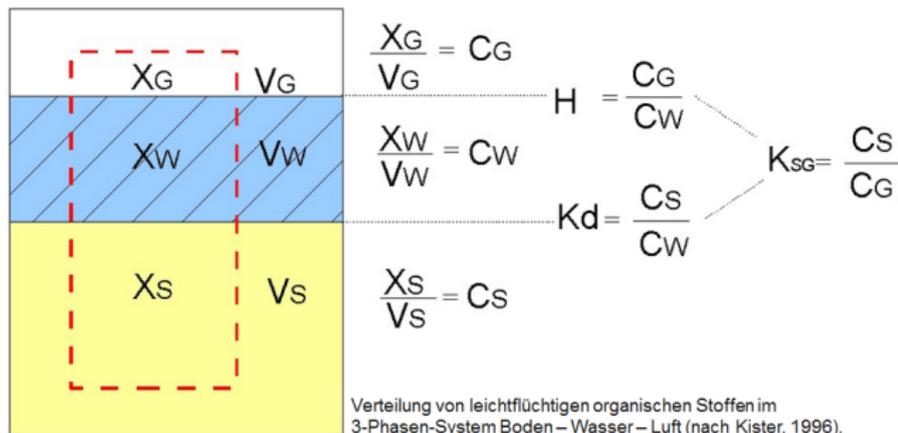
# Aktivität - Graphische Darstellung



# Lösung von Gasen in Wasser

# Verteilungskoeffizienten

## Luft-Wasser-Gestein



$X_G, X_W, X_S$  : Stoffmenge einer Substanz in der Bodenluft, im Wasser bzw. im Bodensubstrat

$V_G, V_W, V_S$  : Volumen der Gasphase, des Wassers bzw. des Bodens

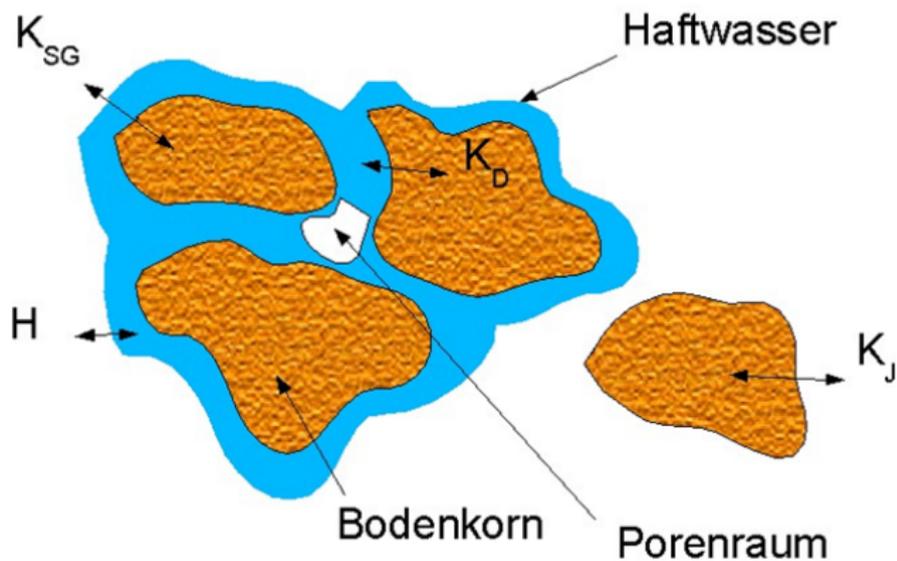
$C_G, C_W, C_S$  : Konzentration der Substanz im jeweiligen Medium

$H$  : Henry Konstante

$K_d$  : Verteilungskoeffizient Boden/Wasser

$K_{SG}$  : Verteilungskoeffizient Boden/Gasphase über das Medium Wasser

# Verteilungskoeffizienten



# Verteilungskoeffizienten

Zusammensetzung der Erdatmosphäre, Henry-Konstanten und berechnete Gleichgewichtskonzentrationen in Wasser für 25°C, Atmosphärendruck und Ionenstärke von 0 (nach Alloway u. Ayres 1996, Sigg u. Stumm 1994, Umweltbundesamt 1988/89)

Gas	Volumen %	Henry Konstante $K_H$ (25°C) in mol/ kg·kPa	Konzentration im Gleichgewicht	
N <sub>2</sub>	78.1	$6.40 \cdot 10^{-6}$	0.50 mmol/L	14.0 mg/L
O <sub>2</sub>	20..9	$1.26 \cdot 10^{-5}$	0.26 mmol/L	8.43 mg/L
Ar	0.943	$1.37 \cdot 10^{-5}$	12.9 µmol/L	0.515 mg/L
CO <sub>2</sub>	0.028 ... 0.035	$3.39 \cdot 10^{-4}$	Folgereaktionen	Folgereaktionen
Ne	0.0018	$4.49 \cdot 10^{-6}$	8 nmol/L	0.16 µg/L
He	$0.51 \cdot 10^{-3}$	$3.76 \cdot 10^{-6}$	19 nmol/L	76 ng/L
CH <sub>4</sub>	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$	2.19 nmol/L	35 ng/L
N <sub>2</sub> O	$0.304 \cdot 10^{-6}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	0.078 nmol/L	3.4 ng/L
NO	---	$1.9 \cdot 10^{-5}$	Folgereaktionen	Folgereaktionen
NO <sub>2</sub>	10 bis $22 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	Folgereaktionen	Folgereaktionen
NH <sub>3</sub>	$0.2 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$	0.57	Folgereaktionen	Folgereaktionen
SO <sub>2</sub>	$10 \cdot 10^{-9}$ bis $19 \cdot 10^{-9}$	0.0125	Folgereaktionen	Folgereaktionen
O <sub>3</sub>	$10 \cdot 10^{-9}$ bis $100 \cdot 10^{-9}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	0.094 ... 0.94 nmol/L	4.5 ... 45 ng/L

# Löslichkeiten

## Temperaturabhängigkeit

**Tab.** Löslichkeiten von Gasen (mg/l) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 30 °C im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ( $O_2$ : 0,2095 atm;  $N_2$ : 0,7809 atm;  $CO_2$ : 0,00033 atm;  $CH_4$ : 0,000052 atm)

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
$O_2$	14,58	11,27	9,08	7,53
$N_2$	22,46	17,63	14,51	12,40
$CO_2$	1,0	0,72	0,51	0,38
$CH_4$	0,0021	0,0016	0,0013	0,0011

**Tab.** Löslichkeiten von Gasen (mg/l) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 30 °C im Gleichgewicht mit der Reinphase (Partialdruck jeweils 1 atm)

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
$O_2$	69,92	54,25	43,98	36,75
$N_2$	29,42	23,12	19,01	16,24
$CO_2$	3346	2318	1688	1257
$CH_4$	41,33	31,50	25,25	21,12

# Lösung von Gasen

## Henry-Gesetz

Löslichkeit einer Gasphase mit konstantem Partialdruck  
Partialdruck:

$$p_i = p \cdot x_i$$

$p$ : Gesamtdruck des Gasgemisches [atm]

$p_i$ : Partialdruck der Komponente  $i$  [atm]

$x_i$ : Molverhältnis der Komponente  $i$  [-]

Henry's law:

$$K_i = \frac{a_i}{p_i}$$

$K_i$ : Henry's Konstante [1/atm]

$a_i$ : Aktivität der Gaskomponente  $i$  in Lösung [-]

# Löslichkeitsindex von Gasen

## Partialdrücke

Ionenaktivität einer Gaskomponente:

$$IAP_i = a_i$$

Im Gleichgewicht gilt:

$$SI_i = \log_{10} \left( \frac{IAP_i}{K_i} \right) = \log_{10}(p_i)$$

# Verteilungskoeffizienten

## Luft-Wasser

Henry-Konstante – Verteilung Gasphase/Wasser:

$$H = \frac{C_G}{C_W} = \frac{p_o}{S \cdot R \cdot T}$$

$C_G$	:	Konzentration in der Gasphase
$C_W$	:	Konzentration in der Wasserphase
$H$	:	Henry-Konstante [-]
$R$	:	Allgemeine Gaskonstante [ $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ ]
$T$	:	Temperatur [K]
$p_o$	:	Sättigungsdampfdruck [Pa]
$S$	:	Wasserlöslichkeit [ $mol \cdot l^{-1}$ ]

# Löslichkeitskonstanten

## Henry

**Tab.** Henry-Konstanten für Gase bei 25 °C.  
( $pK_H = -\log K_H$ ; Daten aus Parkhurst und Appelo 1999)

Gas	$K_H$ (mol/l atm)	$pK_H$
CO <sub>2</sub>	$34,04 \times 10^{-3}$	1,468
CH <sub>4</sub>	$1,413 \times 10^{-3}$	2,850
N <sub>2</sub>	$0,652 \times 10^{-3}$	3,186
O <sub>2</sub>	$1,265 \times 10^{-3}$	2,898
NH <sub>3</sub>	$15,96 \times 10^{-3}$	1,797

(Wisotzky, 2012)

- Konstanten sind temperaturabhängig
- Partialdruck ist der Eingangsparameter
- Reines Gas, Partialdruck = 1

# Lösung von Flüssigkeiten in Wasser

# Verteilungskoeffizient Oktanol

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w}$$

$K_{ow}$  : Oktanol-Wasser- Verteilungskoeffizient

$C_o$  : Konzentration des Stoffs in der  
Oktanolphase

$C_w$  : Konzentration des Stoffs in der  
wässrigen Phase

- Dimensionsloser Koeffizient
- Modellmaß für die Polarität bzw. der Wasser-/Fettlöslichkeit

Stoff	Formel	log $K_{ow}$	$K_{ow}$
Tetrachlormethan	$CCl_4$	1,79	62
Tetrachlorethan	$C_2H_2Cl_4$	2,66	457
Tetrachlorethen	$C_2Cl_4$	2,60	398
Trichlorethen	$C_2HC_3$	2,30	195
Dioxin		6-9	$1,0 \cdot 10^6$ - $1,0 \cdot 10^9$
Toluol	$C_7H_8$	2,39	129-631

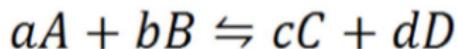
Quelle: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

# Lösung und Fällung von Mineralen



# Massenwirkungsgesetz für Minerale

## Reaktionsgleichung



A,B:        Reaktand, Edukt

C,D:        Produkt

a,b,c,d:    stöchiometrische Koeffizienten

## Ionenprodukt

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Q: Ionenprodukt

[ ]: Ionenaktivitäten

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$Q = K$$

K: Gleichgewichtskonstante

und damit:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Im Ungleichgewicht gilt:

- $Q < K$ : Reaktion verläuft in Richtung der Produkte (nach rechts)
- $Q > K$ : Reaktion verläuft in Richtung der Edukte (nach links)

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

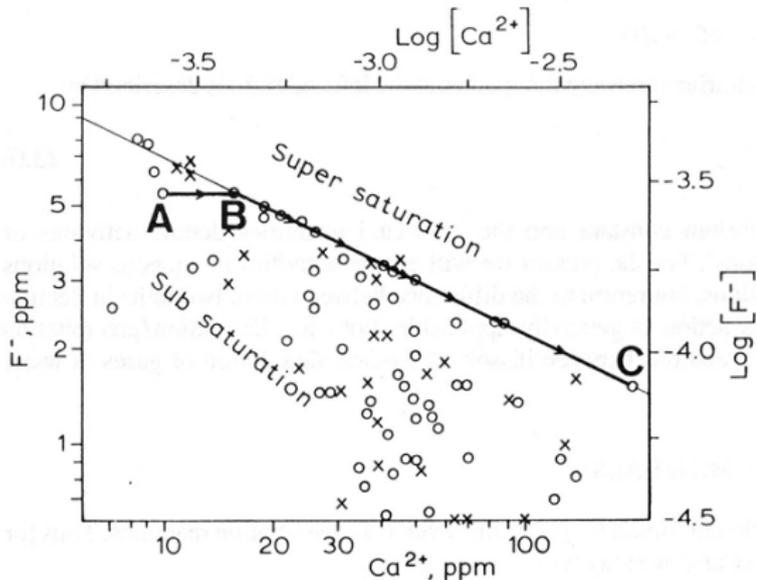


Figure . The stability of fluorite and the saturation of groundwaters from Sirohi, W. Rajasthan, India (modified from Handa, 1975). The evolution in water chemistry upon addition of gypsum is described by the pathway A, B to C as discussed in the text.

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

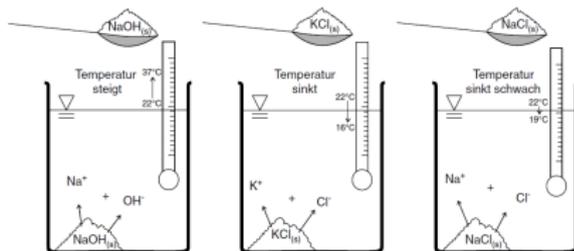
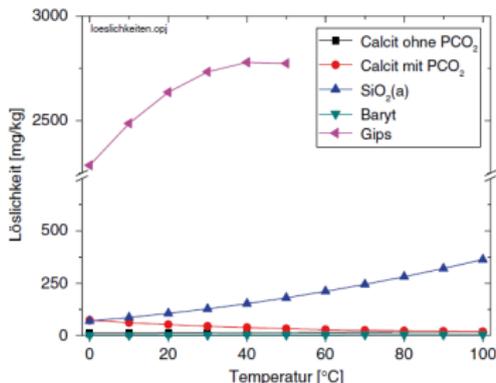
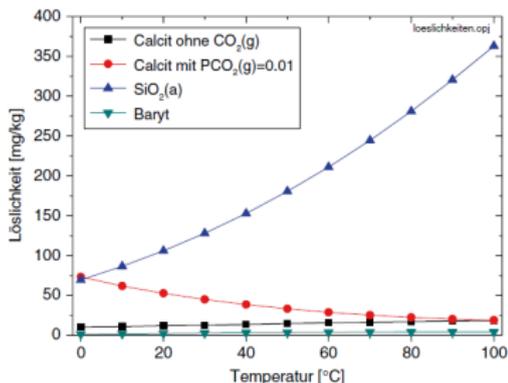
## Löslichkeitskonstanten

**Tab.** Löslichkeitskonstanten von überwiegend wichtigen hydrogenen Mineralphasen in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung ( $K_L$  hat die Einheit  $\text{mol}^9/\text{l}^9$ , Daten aus dem thermodynamischen Datensatz des Programmes PHREEQC, Phreeqc.dat bzw. wateqf.dat)

Name	Reaktion	Log $K_L$ *
<i>Karbonate</i>		
Calcit	$\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8,48
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-17,09
Siderit	$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10,89
Aragonit	$\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8,336
Rhodochrosit	$\text{MnCO}_3 = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-11,13
Strontianit	$\text{SrCO}_3 = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9,271
Witherit	$\text{BaCO}_3 = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,562
<i>Sulfate</i>		
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,58
Anhydrit	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,36
Baryt	$\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-9,97
Melanterit	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 7\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2,209
Coelestin	$\text{SrSO}_4 = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-6,63
<i>Halogenide</i>		
Fluorit	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	-10,6

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

## Temperaturabhängigkeit



# Massenwirkungsgesetz für Minerale

## Temperaturabhängigkeit

**Tab.** Reaktionsenthalpien für die Lösung von ausgesuchten Salzen sowie von Redoxreaktionen, die anzeigen, ob eine Reaktion exotherm ( $\Delta H_f^\circ$ -Werte  $<0$ ) oder endotherm ( $\Delta H_f^\circ$ -Werte  $>0$ ) ist;  $\text{CH}_2\text{O}$  steht dabei stellvertretend für organische Substanzen; thermodynamische Daten aus Sigg und Stumm (1994) für 25 °C

Gleichung	Lösung von Feststoffen	$\Delta H_f^\circ$ -Werte (kJ/mol)
A	$\text{NaOH(s)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	-43
B	$\text{NaCl(s)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	+4
C	$\text{KCl(s)} \Rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	+18
<i>Redoxreaktionen</i>		
D	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-99
E	$\text{FeS}_2(\text{s}) + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-1.409
F	$\text{FeS}_{2(\text{s})} + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}(\text{OOH}) + \text{H}^+ + 3/2\text{N}_2$	-1.298
G	$4/5\text{NO}_3^- + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{HCO}_3^- + 2/5\text{H}_2\text{O} + 1/5\text{H}^+ + 2/5\text{N}_2$	-525
H	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	-572

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

## Temperaturabhängigkeit

**Tab.** Reaktionsenthalpien für die Lösung von ausgesuchten Salzen sowie von Redoxreaktionen, die anzeigen, ob eine Reaktion exotherm ( $\Delta H_f^\circ$ -Werte  $<0$ ) oder endotherm ( $\Delta H_f^\circ$ -Werte  $>0$ ) ist;  $\text{CH}_2\text{O}$  steht dabei stellvertretend für organische Substanzen; thermodynamische Daten aus Sigg und Stumm (1994) für 25 °C

Gleichung	Lösung von Feststoffen	$\Delta H_f^\circ$ -Werte (kJ/mol)
A	$\text{NaOH(s)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	-43
B	$\text{NaCl(s)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	+4
C	$\text{KCl(s)} \Rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	+18
<i>Redoxreaktionen</i>		
D	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-99
E	$\text{FeS}_2(\text{s}) + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-1.409
F	$\text{FeS}_{2(\text{s})} + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}(\text{OOH}) + \text{H}^+ + 3/2\text{N}_2$	-1.298
G	$4/5\text{NO}_3^- + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{HCO}_3^- + 2/5\text{H}_2\text{O} + 1/5\text{H}^+ + 2/5\text{N}_2$	-525
H	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	-572

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

## Sättigungsverhältnis

m

Das Sättigungsverhältnis ist definiert als:

$$\Omega_i = \frac{IAP_i}{K_i}$$

Damit gilt:

$\Omega_i > 1$ : die Lösung ist **übersättigt** hinsichtlich Minerals  $i$ , Mineral  $i$  fällt aus

$\Omega_i < 1$ : die Lösung ist **untersättigt** hinsichtlich Minerals  $i$ , Mineral  $i$ , löst sich

# Massenwirkungsgesetz für Minerale

## Sättigungsindex

Der Sättigungsindex ist definiert als:

$$SI_i = \log_{10} \left( \frac{IAP_i}{K_i} \right) = \log_{10}(\Omega_i)$$

Damit gilt:

$SI_i > 0$ : die Lösung ist **übersättigt** hinsichtlich Minerals  $i$ , Mineral  $i$  fällt aus

$SI_i < 0$ : die Lösung ist **untersättigt** hinsichtlich Minerals  $i$ , Mineral  $i$  löst sich