

**Entwicklung einer  
thermodynamischen  
Datenbasis für die  
Geothermie (GeoDat)  
und Erstellung eines  
Reservoirmodells  
für den Standort  
Groß-Schönebeck**

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



## Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für die Geothermie (GeoDat) und Erstellung eines Reservoirmodells für den Standort Groß-Schönebeck

Helge C. Moog  
Rémi Cannepin

Juni 2014

### **Anmerkung:**

Das diesem Bericht zugrunde liegende FuE-Vorhaben 0325256A „Entwicklung von thermodynamischen Daten für die Belange der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung von Prozessen in tiefen, geothermalen Schichten“ Teilprojekt „Bestimmung von Ionenwechselwirkungskoeffizienten und Aufstellung eines Reservoirmodells“ wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH als Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

**Deskriptoren:**

Blei, Erdalkalisulfate, Geochemie, Geochemische Modellierung, Geothermie, Radium, Reaktiver Stofftransport, Thermodynamik, Thermodynamische Datenbasis, Thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Bestimmung von Pitzer Parametern aus Dampfdrucken .....	3
2.2	Dampfdruck-Messungen von reinem Wasser .....	7
2.3	Dielectric constant of pure water .....	9
2.4	Druck-Abhängigkeit thermodynamischer Gleichgewichte.....	12
2.5	Druck- und Temperaturabhängigkeit Gibbs'scher Bildungsenthalpien .....	14
2.6	Berechnung von temperaturabhängigen Löslichkeitskonstanten aus HKFT-Daten .....	16
2.7	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten aus Standardbildungsdaten .....	18
<b>3</b>	<b>Zwischenstand: Berechenbarkeit polytherm-polybarer Lösungsgleichgewichte mit dem HKF-Ansatz.....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Korrektur partieller molaler Volumen von aquatischen Spezies in hochsalinaren Lösungen .....</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>Experimente .....</b>	<b>25</b>
5.1	Experimenteller Aufbau.....	25
5.2	Ergebnisse.....	26
<b>6</b>	<b>HKFmoRR-Koeffizienten für Basis-Spezies .....</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>Erweiterungen von GeoDat.....</b>	<b>33</b>
7.1	SrCl <sub>2</sub> und BaCl <sub>2</sub> .....	33
7.2	Erdalkalisulfate .....	36
7.3	Anglesit (PbSO <sub>4</sub> ).....	47
7.4	Basisdaten für Gesteins-bildende Minerale.....	57

<b>8</b>	<b>Modellierung des reaktiven Stofftransports im geothermalen Reservoir Groß-Schönebeck.....</b>	<b>67</b>
8.1	Eigenschaften des Reservoirs in Groß-Schönebeck.....	68
8.1.1	Allgemeines.....	68
8.1.2	Stratigraphischer Aufbau und Eigenschaften des Reservoir-Gesteins.....	71
8.1.3	Thermische Eigenschaften des Reservoirs.....	73
8.1.4	Zusammensetzung des Fluids.....	74
8.1.5	Ausfällungen.....	76
8.1.6	Zusammensetzung des Gesteins.....	77
8.2	Reservoirmodell.....	78
8.2.1	Modelleigenschaften.....	78
8.2.2	Zusammensetzungen von Gestein und Lösung im Reservoir.....	80
8.3	Ergebnisse der Modellrechnungen zum reaktiven Stofftransport.....	89
8.3.1	Beschreibung der Rechnungen.....	89
8.3.2	Transport eines Tracers.....	89
8.3.3	Ergebnisse der Modellrechnungen.....	91
8.4	Schlussfolgerungen.....	99
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>101</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>105</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>113</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>117</b>
<b>A</b>	<b>Anhang: Parameterdatei für PHREEQC (GeoDat).....</b>	<b>121</b>

# 1 Einleitung

Bei der Gewinnung geothermaler Energie werden wässrige Fluide in große Tiefen verpresst. Auf Prozessebene lassen sich die hierbei ablaufenden Vorgänge als ein- oder mehrphasige Stoffströme in porösen oder geklüfteten (evtl. auch in karstigen) Medien ansprechen, wobei als wesentliches Anlagen-Kompartiment der geothermalen Anlage insgesamt auch die Bohrlöcher betrachtet werden müssen. Die zu betrachtenden Stoffströme geschehen unter nicht-isothermen bzw. nicht-isobaren Bedingungen. Durch Temperatur- und Druckänderungen induzierte Ausfällungen wirken sich auf die hydraulischen Eigenschaften des betrachteten Systems aus. Es gehört zu den negativen Betriebserfahrungen früherer Anlagen (HH-Allermöhe, Stichwort Anhydrit-Zementation), dass solche Ausfällungen den Weiterbetrieb wirtschaftlich unrentabel machen können. Da etwa 90 % der Investitionen in der geothermalen Tiefen-Bohrung stecken, bedeutet eine solche Entwicklung letztlich den wirtschaftlichen Totalausfall eines Standortes. Umgekehrt können tiefe geologische Schichten durch geeignete Maßnahmen „aktiviert“ werden, etwa durch die Injektion kalter, hochsalinärer Lösung.

Die in geothermalen Reservoirs sowie in oberirdischen Anlagen ablaufenden Prozesse lassen sich mit Hilfe komplexer Modelle beschreiben, bei denen der Stofftransport und die chemischen Reaktionen in wechselseitiger Abhängigkeit, also "gekoppelt", betrachtet werden. In diesem Zusammenhang wird von Modellen für den reaktiven Stofftransport gesprochen. Üblicherweise sind die Programmmodule, die den Stofftransport beschreiben, getrennt von jenen, mit denen das chemische Gleichgewicht berechnet wird. Grundsätzlich gibt es eine ganze Reihe solcher Programmkopplungen.

Für die Modellierung der THMC-gekoppelten Prozesse in tiefen geologischen Schichten während des Betriebs einer geothermalen Anlage ist für die Berechnung der chemischen Reaktionen eine thermodynamische Datenbasis notwendig. Die hierfür notwendigen Daten sind jedoch andere, als man sie etwa für die Berechnung von Reaktionen in niedrig-salinaren Grundwässern braucht, zumal dort auch höhere Temperaturen keine Rolle spielen.

Angesichts der Vielfalt an denkbaren Wirtsgesteinen, Fluidzusammensetzungen, Druck- und Temperaturbedingungen, erscheint es nicht realistisch, eine global gültige thermodynamische Datenbasis für alle Belange der Geothermie anzustreben. Vielmehr müssen die Bemühungen an den an definierten Standorten geltenden Bedingungen ansetzen. Diese Vorgehensweise ist einerseits zielführend für den Auftraggeber, der

auf diese Weise in relativ kurzer Zeit eine den interessierenden Standortbedingungen genügende Datenbasis erhält.

Im Rahmen des Vorhabens GeoDat fanden sich drei Institutionen zusammen, um gemeinsam die Grundlage für eine thermodynamische Datenbasis für geothermale Anwendungen zu schaffen. Diese sollte die Durchführung polythermer und polybarer Berechnungen ermöglichen und sich dabei zunächst auf die in Groß-Schönebeck vorherrschenden Bedingungen konzentrieren. Neben Laborversuchen sollte insbesondere auch die Fachliteratur im Hinblick auf geeignete Daten, insbesondere Löslichkeitsdaten, durchsucht und ausgewertet werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Bestimmung von Pitzer Parametern aus Dampfdrucken

Für die Quantifizierung nicht-idealer Eigenschaften wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen, wie sie typischerweise in geothermalen Systemen vorgefunden werden, erscheinen direkte Dampfdruckmessungen als geeignetes Mittel. Ganz allgemein müssen alle für diesen Zweck eingesetzte Messmethoden Informationen sowohl zur Zusammensetzung der wässrigen Lösungen als auch zur thermodynamischen Aktivität ihrer Konstituenten liefern.

Die Wasseraktivität steht mit der messbaren Größe Wasserdampfdruck im folgenden Zusammenhang:

$$a_w \stackrel{\text{def}}{=} \frac{f}{f_0} \approx \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

Darin ist  $a_w$  die Aktivität des Wassers,  $f$  ist die Fugazität des Wasserdampfes, und  $p$  ist der Druck, wobei der Index 0 den Wasserdampfdruck über reinem Wasser bei der jeweiligen Temperatur repräsentiert. Aus Gründen einer einfacheren Skalierung wird die Wasseraktivität häufig als osmotischer Koeffizient  $\Phi$  ausgedrückt:

$$\Phi = \frac{-\ln a_w}{M_w \sum m_i} \quad (2.2)$$

Darin ist  $M_w$  das Molgewicht des Wassers in kg/mol und  $\sum m_i$  ist die Summe der molalen Konzentration aller aquatischen Spezies. Man beachte, dass mit der Umrechnung von Wasseraktivität in osmotische Koeffizienten eine Annahme bezüglich der Speziation in wässriger Lösung einhergeht.

Die folgenden Ausführungen folgen /RUM 2004/ und sollen verdeutlichen, wie Dampfdruckmessungen für die Bestimmung von Pitzer Parametern verwendet werden können.

Der Pitzer Formalismus stellt eine viriale Erweiterung der Debye-Hückel Methode dar, um binäre und ternäre ionenstärkeabhängige und ionenspezifische Wechselwirkungen

zwischen aquatischen Spezies gleicher bzw. entgegengesetzter Ladung zu beschreiben. Die grundlegende Gleichung zur Beschreibung des osmotischen Koeffizienten im Rahmen des Pitzer-Formalismus wurde /PIT 1991/ entnommen. Für den speziellen Fall einer Lösung bestehend aus zwei Kationen und einem Anion ergibt sich:

$$\Phi - 1 = \frac{2}{m_M + m_C + m_X} \cdot \left[ \frac{-A^\Phi I \sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + m_M m_X (B_{MX}^\Phi + ZC_{MX}) + m_C m_X (B_{CX}^\Phi + ZC_{CX}) + m_M m_C (\Phi_{MC}^\Phi + m_X \Psi_{MCX}) \right] \quad (2.3)$$

Darin ist  $m_i$  die relative Molalität der Spezies  $i$  mit der Einheit

$$m_i = \frac{m_i' [\text{mol/kg}]}{1 [\text{mol/kg}]} \underline{\underline{\text{Dim}[\text{unit} = 1]}} \quad (2.4)$$

Darin ist  $m_i'$  die absolute Molalität der Spezies  $i$ . Die Indices M, C, and X verweisen auf das erste und zweite Katione bzw. auf das Anion. Der erste Term in der eckigen Klammer von Gleichung (2.3) repräsentiert den Debye-Hückel Term, auf den sich der Ausdruck bei niedrigen Ionenstärken reduziert.  $A^\Phi$  ist der Debye-Hückel Koeffizient für den osmotischen Koeffizienten und definiert als

$$A^\Phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_A \rho_w}{1000} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

Bei 298.15 K und 1 bar ergibt sich ein Wert von 0,392 [kg<sup>1/2</sup>/mol<sup>1/2</sup>].  $b$  ist eine Konstante mit dem Wert 1.2.  $N_A$  ist die Avogadro Zahl,  $\rho_w$  und  $\epsilon$  sind die Lösungsdichte und die dielektrische Konstante des Wassers bei der Temperatur  $T$ ,  $k$  ist die Boltzmann Konstante und  $e$  ist die Elementarladung.  $Z$  ist definiert als

$$Z = \sum_i m_i z_i \quad (2.6)$$

Die  $B_{ij}^\Phi$ -Terme in Gleichung (2.3) repräsentieren binäre Wechselwirkungen zwischen Paaren von Ionen mit ungleichsinniger Ladung. Sie sind als explizite Funktionen der Ionenstärke und der empirischen  $\beta$ -Parameter definiert:

$$B_{ij}^\Phi = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ij}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (2.7)$$

Für binäre Elektrolyt Lösungen, in denen eines oder beide Ionen (Kation und Anion) einwertig sind, wird üblicherweise (nicht immer!)  $\alpha_2$  gleich Null gesetzt und  $\alpha_1 = 2,0$ . Für binäre Wechselwirkungen, bei denen beide Ionen zwei- oder höherwertig sind, gilt üblicherweise  $\alpha_1 = 1,4$  and  $\alpha_2 = 12$ . Der empirische Parameter  $C_{ij}$  in Gleichung (2.3) beschreibt nahe Wechselwirkungen von Ionen-Triplets und ist nur bei hohen Ionenstärken von Bedeutung.

$\Phi_{ij}^\Phi$  beschreibt Wechselwirkungen zwischen Ionen gleichsinniger Ladung und taucht daher bei ternären oder höheren Lösungen auf. Er ist definiert als

$$\Phi_{MC}^\Phi = \Theta_{MC} + {}^E\Theta_{MC} + I {}^E\Theta'_{MC} \quad (2.8)$$

$${}^E\Theta_{MC} = \frac{z_M z_C}{4I} \left[ J_0(x_{MC}) - \frac{1}{2} J_0(x_{MM}) - \frac{1}{2} J_0(x_{CC}) \right] \quad (2.9)$$

$${}^E\Theta'_{MC} = \frac{z_M z_C}{8I^2} \left[ J_1(x_{MC}) - \frac{1}{2} J_1(x_{MM}) - \frac{1}{2} J_1(x_{CC}) \right] - \frac{{}^E\Theta_{MC}}{I} \quad (2.10)$$

$$x_{ij} = 6z_i z_j A^\Phi \sqrt{I} \quad (2.11)$$

$$J_0(x) = \frac{1}{4}x - 1 + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left( 1 - e^{-\frac{x}{y} e^{-y}} \right) y^2 dy \quad (2.12)$$

$$J_1(x) = \frac{1}{4}x - \frac{1}{x} \int_0^\infty \left[ 1 - \left( 1 + \frac{x}{y} e^y \right) e^{-\frac{x}{y} e^{-y}} \right] y^2 dy \quad (2.13)$$

Die Terme  ${}^E\Theta_{ij}$  and  ${}^E\Theta'_{ij}$  werden als "elektrostatische Terme höherer Ordnung" ("higher order electrostatic terms") bezeichnet. Sie werden für Lösungen verwendet, in

denen Ionen mit gleichem Ladungsvorzeichen, jedoch unterschiedlicher Valenz auftauchen. Diese Terme sind bereits bei niedrigen Ionenstärken wichtig. Unsymmetrische Mischungseffekte wurden bereits beschrieben von Friedman /FRI 1962/.

Der empirische Parameter  $\Psi_{ijk}$  (Eq. (2.3)) schließlich beschreibt Wechselwirkungen zwischen Ionen-Triplets unterschiedlichen Ladungsvorzeichens. Bei dieser Art von Wechselwirkung wird angenommen, dass sie unabhängig von der Ionenstärke ist.

Einsetzen von (2.7) und (2.8) in (2.3) ergibt

$$\begin{aligned}
\Phi = & 1 - \frac{2A^\Phi I\sqrt{I}}{(m_M + m_C + m_X)(1 + b\sqrt{I})} \\
& + \frac{2m_M m_C}{(m_M + m_C + m_X)} \left( {}^E \Theta_{MC} + I^E \Theta'_{MC} \right) \\
& + \frac{2m_M m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \left( \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) + ZC_{MX} \right) \\
& + \frac{2m_C m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \left( \beta_{CX}^{(0)} + \beta_{CX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{CX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) + ZC_{CX} \right) \\
& + \frac{2m_M m_C}{(m_M + m_C + m_X)} \Theta_{MC} \\
& + \frac{2m_M m_C m_X}{(m_M + m_C + m_X)} \Psi_{MCX}
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Gleichung (2.14) kann für jede einzelne Messung des osmotischen Koeffizienten in einer Lösung hingeschrieben werden. Jede dieser Gleichungen ist linear im Hinblick auf die zu bestimmenden Pitzer Parameter und hat die allgemeine Form

$$\Phi = \sum_i A_{n,p_i} P_i + C_n \tag{2.15}$$

Darin sind alle  $A_{n,p_j}$  konstante Vorfaktoren im jeweils  $n$ -ten Datensatz (Messung) und gehören zum  $i$ -ten Pitzer Parameter  $P_i$ ;  $C_n$  ist jeweils eine Konstante. Somit können mit Hilfe von Gleichung (2.14) Pitzer Parameter aus Dampfdruck-Messungen bestimmt werden.

## 2.2 Dampfdruck-Messungen von reinem Wasser

Für Temperaturen bei  $T > 373$  K wird üblicherweise der Dampfdruck über reinem Wasser als Referenz verwendet. Die Kenntnis des Dampfdruckes von reinem Wasser ist aber auch notwendig, um die Dielektrizitätskonstante von reinem Wasser zu berechnen. Für die Auswertung von Dampfdruckmessungen ist es daher notwendig, für den Dampfdruck von reinem Wasser einen belastbaren Ausdruck zu verwenden.

Für diese Arbeit stützen wir uns auf die Parametrisierung von Saul und Wagner /SAU 1987/. Diese ist konsistent mit den neuesten experimentellen Daten sowie den derzeit empfohlenen Werten für kritische Größen. Saul und Wagner entwickelten Regressionsgleichungen, mit denen die folgenden Eigenschaften von leichtem Wasser quantifiziert werden können: Dampfdruck, Dichte, Enthalpie, Entropie sowie die Dichten sowohl von flüssigem Wasser als auch von gesättigtem Wasserdampf. Die verwendeten kritischen Größen sind

$$\text{Kritische Temperatur: } T_c = 647.14 \text{ K} \quad (2.16)$$

$$\text{Kritischer Druck: } p_c = 22.064 \text{ MPa} \quad (2.17)$$

Der Dampfdruck wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$\ln(p/p_c) = (T_c/T) (a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^{3.5} + a_5\tau^4 + a_6\tau^{7.5}) \quad (2.18)$$

Darin sind  $p$  = Wasserdampfdruck,  $a_i$  = optimierte Regressionskoeffizienten,  $T$  = absolute Temperatur und

$$\tau = 1 - T/T_c \quad (2.19)$$

Die numerischen Werte der optimierten Regressionkoeffizienten sind in der folgenden Tabelle dokumentiert.

**Tab. 2.1** Numerische Werte der optimierten Regressionskoeffizienten in Gleichung (2.19), entnommen aus /SAU 1987/

<b>Coefficient</b>	<b>Value</b>
$a_1$	-7.85823
$a_2$	1.83991
$a_3$	-11.7811
$a_4$	22.6705
$a_5$	-15.9393
$a_6$	1.77516

In der folgenden Tabelle sind mit Gleichung (2.19) und unter Verwendung der Regressionskoeffizienten aus Tab. 2.1 berechnete Wasserdampfdrucke für ausgewählte Temperaturen aufgelistet. Die ausgewählten Temperaturen entsprechen dem in üblichen geochemischen Rechenprogrammen verwendeten Temperatur-Raster.

**Tab. 2.2** Nach /SAU 1987/ berechnete Wasserdampfdrucke für ausgewählte Temperaturen

<b>T [°C]</b>	<b>T [K]</b>	<b>P [Pa]</b>
0,01	273.16	612
25	298.15	3169
60	333.15	19933
100	373.15	101325
150	423.15	475712
200	473.15	1553650
250	523.15	3973495
300	573.15	8583085

Um die Parametrisierung zu testen, wurden von Clarke and Glew /CLA 1985/ gemessene Dampfdrucke nachgerechnet. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Werten sehr klein ist. Überträgt man die verbleibenden Differenzen auf die Berechnung von Wasseraktivitäten, so ergeben sie eine Abweichung in der fünften Nachkommastelle.

**Tab. 2.3** Vergleich zwischen Wasserdampfdrücken gemessen von /CLA 1985/ und berechnet nach der Parametrisierung von /SAU 1987/

T [°C]	P [kPa] [CLA/GLE1985]	P [kPa] (berechnet)	Differenz [kPa]
0	0.61121	0.61121	0.00000
5	0.87247	0.87246	0.00001
10	1.22794	1.22792	0.00002
15	1.70532	1.70528	0.00004
20	2.33854	2.33849	0.00005
25	3.16874	3.16866	0.00008
30	4.24520	4.24510	0.00010
40	7.38127	7.38112	0.00015
50	12.3448	12.34461	0.00019
60	19.9331	19.93305	0.00005
70	31.1773	31.17767	-0.00037
80	47.3748	47.37594	-0.00114
90	70.1190	70.12074	-0.00174
100	101.3250	101.32535	-0.00035
110	143.2455	143.24337	0.00213

In der Folge wurden alle Dampfdruckberechnungen in diesem Projekt für reines Wasser mit dieser Parametrisierung vorgenommen.

### 2.3 Dielectric constant of pure water

Der Wert der Dielektrizitätskonstanten des Wassers wird für die Berechnung des Debye-Hückel-Koeffizienten benötigt. Während die Werte für Debye-Hückel-Koeffizienten in den geochemischen Codes Geochemist's Workbench und EQ3/6 freigesetzt werden können, werden die in CHEMAPP und PHREEQC intern nach einer Parametrisierung von Bradley und Pitzer /BRA 1979/ berechnet. Eine aktuellere Parametrisierung findet sich in Archer und Wang /ARC 1990/. Da CHEMAPP und PHREEQC aber die Zielcodes für dieses Vorhaben waren, und da die sich ergebenden Unterschiede bei der Berechnung des Debye-Hückel Koeffizienten gemessen an anderen Datenunsicherheiten bei der Berechnung geothermal relevanter Gleichgewichte letztlich unerheblich sind, wurde für diese Arbeit der Ansatz von Bradley und Pitzer verwendet.

Bradley und Pitzer werteten Daten aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen aus und entwickelten eine Parametrisierung für die dielektrische Konstante des Wassers  $\varepsilon$ , die für die Temperaturen bis zu 350°C gültig ist. Die Berechnung erfolgt nach

$$\varepsilon = \varepsilon^{(1000)} + C \ln\left(\frac{B+p}{B+1000}\right) \quad (2.20)$$

Darin sind  $\varepsilon^{(1000)}$ ,  $C$  und  $B$  temperaturabhängige Koeffizienten. Bradley und Pitzer wählten 1 000 bar als Referenz-Druck aus. Das bedeutet, dass  $\varepsilon^{(1000)}$  die bei einem Druck von 1 000 bar gültige Dielektrizitätskonstante des Wassers darstellt..

Die Temperatur-Abhängigkeit von  $\varepsilon^{(1000)}$ ,  $C$  und  $B$  ist gegeben durch

$$\varepsilon^{(1000)} = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2) \quad (2.21)$$

$$C = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \quad (2.22)$$

$$B = U_7 + \frac{U_8}{T} + U_9 T \quad (2.23)$$

Darin ist  $T$  = Temperatur in Kelvin. Nach /BRA 1979/ sind die Ausdrücke (2.20) bis (2.23) gültig im Temperaturbereich von 0 – 350°C, bis 2 000 bar bis 70 °C, and bis 5 000 bar über 70 °C. Die numerischen Werte der Koeffizienten  $U_1 \dots U_9$  sind in der folgenden Tabelle gegeben.

**Tab. 2.4** Numerische Werte der Koeffizienten  $U_1 \dots U_9$  in Gleichungen (2.21) bis (2.23) nach /BRA 1979/

Koeffizient	Wert
$U_1$	3.4279E+02
$U_2$	-5.0866E-03
$U_3$	9.4690E-07
$U_4$	-2.0525E+00
$U_5$	3.1159E+03
$U_6$	-1.8289E+02
$U_7$	-8.0325E+03
$U_8$	4.2142E+06
$U_9$	2.1417E+00

Auch diese Parametrisierung wurde vor ihrer Verwendung in diesem Projekt getestet. In der folgenden Tabelle stellen wir Werten der Dielektrizitätskonstanten des Wassers aus dem Handbook of Chemistry and Physics, 74th edition (1993 – 1994), S. 6 – 10 /LID 1993/ berechneten Werten gegenüber.

**Tab. 2.5** Vergleich zwischen publizierten Werten der Dielektrizitätskonstanten reinen Wassers aus /LID 1993/ mit Werten berechnet mit Gleichung (2.20) /BRA 1979/

T [°C]	p [Pa]	$\epsilon$ (berechnet)	$\epsilon$ /LID1993/
0	611	87.85	87.90
10	1228	83.95	83.96
20	2338	80.20	80.20
30	4245	76.60	76.60
40	7381	73.16	73.17
50	12345	69.87	69.88
60	19933	66.73	66.73
70	31178	63.72	63.73
80	47376	60.84	60.86
90	70121	58.09	58.12
100	101325	55.46	55.51

Da mit der im Rahmen des Vorhabens GeoDat zu erstellenden Datenbasis vornehmlich Berechnungen für höhere Temperaturen und Drucke vorgenommen werden sollen, erscheint es angebracht, eine weitere Quelle zum Vergleich heranzuziehen. Wir verweisen wiederum auf /ARC 1990/ und verwenden für die folgende Tabelle Werte für  $1 \cdot 10^5$  und  $1 \cdot 10^7$  Pa.

**Tab. 2.6** Vergleich zwischen publizierten Werten für die Dielektrizitätskonstanten reinen Wassers /ARC 1990/ und Werten berechnet nach Gleichung (2.20) /BRA 1979/

T [°C]	p [Pa]	$\epsilon$ (calculated)	$\epsilon$ /ARC 1990/
25	100000	78.38	78.38
60	100000	66.73	66.74
100	100000	55.46	55.51
150	10000000	44.27	44.43
200	10000000	34.94	35.15
250	10000000	27.17	27.34
300	10000000	20.18	20.22

Eine ausreichende Übereinstimmung kann konstatiert werden.

## 2.4 Druck-Abhängigkeit thermodynamischer Gleichgewichte

Der allgemeine Ausdruck für die Druck- und Temperatur-Abhängigkeit der Gibbs'schen Reaktionsenthalpie ist gegeben durch

$$\Delta_r G_m^0(p, T) = \Delta_r H_m^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_{p,m}^0(T) dT - T \left( \Delta_r S_m^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}^0(T)}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V_m^0(T) dp \quad (2.24)$$

Der letzte Term der Gleichung repräsentiert die Druck-Abhängigkeit. Er ergibt sich aus der Änderung des Gesamtvolumens aller Reaktanden (Edukte und Produkte). Diese Änderung wird als "Reaktionsvolumen" bezeichnet. Man beachte, dass das Reaktionsvolumen im obigen Ausdruck selbst eine Funktion der Temperatur ist, folglich also auch die Molvolumina aller Reaktanden. Es sollte ferner festgehalten werden, dass in diesem Ausdruck das Reaktionsvolumen selber nicht druckabhängig ist; etwaige Kompressibilitäten von aquatischen Spezies oder festen Phasen werden also nicht berücksichtigt. Diese Näherung erscheint für den angestrebten Verwendungszweck von

GeoDat angemessen. Es ist schwer, einen Grenzdruck zu benennen, ab dem diese Annahme fallen gelassen werden muss, da dieses in einem Übergangsbereich auch von den Reaktanden abhängt. Wir schätzen, dass mit dem angestrebten Druckbereich von GeoDat bis zu einem Maximaldruck von 450 bar diese Grenze ungefähr erreicht ist.

Für feste Phasen wurde in diesem Vorhaben angenommen, dass ihr Molvolumen (ihre Dichte) nicht nur unabhängig von Druck, sondern auch von der Temperatur ist. Die Druck-Abhängigkeit von Lösungsgleichgewichten wird somit über das temperaturabhängige partielle molale Volumen der aquatischen Spezies abgebildet. Helgeson und Mitarbeiter erarbeiteten einen theoretischen Rahmen von Ausdrücken, durch die grundlegende thermodynamische Größen als Funktion von Temperatur und Druck dargestellt werden können (HKF- oder auch HKFT-Modell). Diese Ausdrücke, die wiederum festphasen- und speziesspezifische Koeffizienten enthalten, entwickelten sich zu einem international anerkannten Quasi-Standard für die Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten in niedrig-salinaren Systemen. Der Ausdruck für das partielle molale Volumen aquatischer Spezies bei unendlicher Verdünnung in Gleichung (2.24) lautet:

$$V_{m,i}^0 = a_{1,i} + a_{2,i} \left( \frac{1}{\Psi + p} \right) + \left( a_{3,i} + a_{4,i} \left( \frac{1}{\Psi + p} \right) \right) \left( \frac{1}{T - \Theta} \right) - \omega_i Q + \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left( \frac{\partial \omega_i}{\partial p} \right)_T \quad (2.25)$$

Darin sind  $a_{1..4,i}$  und  $\omega_i$  (insgesamt fünf) anzupassende, speziesspezifische Größen ("HKF-Parameter"). Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese fünf Parameter in der Literatur üblicherweise so angegeben werden, dass sich das molare Volumen in der Einheit  $\text{cal bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$  ergeben. PHREEQC multipliziert diesen Ausdruck intern mit dem Faktor 41.84, wodurch sich das molare Volumen in der Einheit  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  ergibt.

Es ist ferner

$$\Theta = 228 \text{ K}$$

$$\Psi = 2600 \text{ bar}$$

und  $\varepsilon(T)$  = Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers.

Die Druck-Abhängigkeit des Born Koeffizienten  $\omega$  wird vernachlässigt, da wir annehmen, dass das partielle molale Volumen generell unabhängig vom Druck ist. Die Funktion  $Q$  ist gegeben durch

$$Q = \frac{1}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p} \right)_T \quad (2.26)$$

Die Auswertung dieses Ausdrucks erfolgte wie in Kapitel 2.3 beschrieben.

## 2.5 Druck- und Temperaturabhängigkeit Gibbs'scher Bildungsenthalpien

Für die intern konsistente Berechnung von Gleichgewichtskonstanten aus Bildungsgrößen ist die Kenntnis der molaren Gibbs'schen Bildungsenthalpien aquatischer Spezies notwendig. Der allgemeine Ausdruck lautet

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{p,T}^0 &= \Delta_f G_{p_r,T_r}^0 - S_{p_r,T_r}^0 (T - T_r) + \int_{T_r}^T C_{p(m)}^0 dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{p(m)}^0}{T} dT + \int_{p_0}^p V_m^0(T) dp \\ &= a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 / T + a_4 / T^2 + a_5 T^3 + a_6 \ln T + a_7 T \ln T \end{aligned} \quad (2.27)$$

Darin sind

$$a_0 = \Delta_f G_{p_r,T_r}^0 + S_{p_r,T_r}^0 T_r - A_0 T_r - \frac{A_1}{2} T_r^2 - \frac{A_2}{3} T_r^3 - A_3 \ln T_r + A_4 / T_r + A_3 \quad (2.28)$$

$$a_1 = -S_{p_r,T_r}^0 + A_0 + A_0 \ln T_r + A_1 T_r + \frac{A_2}{2} T_r^2 - A_3 / T_r - \frac{A_4}{2T_r^2} \quad (2.29)$$

$$a_2 = -\frac{A_1}{2}, \quad a_3 = -\frac{A_4}{2}, \quad a_4 = 0, \quad a_5 = -\frac{A_2}{6}, \quad a_6 = A_3, \quad a_7 = -A_0 \quad (2.30)$$

$C_{p,m}^0(T)$  wird ebenso wie  $V_m^0(T)$  gemäß dem HKFT-Modell berechnet.

$$C_{p,m}^0(T) = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} - \left( \frac{2T}{(T - \Theta)^3} \right) \cdot \left( a_3(p - p_r) + a_4 \ln \left( \frac{\Psi + p}{\Psi + p_r} \right) \right) + \omega TX + 2TY \left( \frac{\partial \omega}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.31)$$

Darin ist  $p_r$  = Referenzdruck = 1.01325 bar.

Auch hier taucht wieder der Born Koeffizient  $\omega$  auf, dieses Mal als erste und zweite Ableitung nach der Temperatur. Shock und Helgeson /SHO 1988/ wiesen jedoch darauf hin, dass diese Abhängigkeit für einen begrenzten Bereich von Temperatur und Druck vernachlässigt werden kann. Das entsprechende Kriterium lautet

$$T \leq \frac{p - p_{\text{sat}}}{10} + 170 \quad (2.32)$$

Darin sind  $p$  der Druck und  $T$  die Temperatur, ausgedrückt in bar und °C. Bei 160 °C beträgt der Dampfdruck reinen Wassers etwa 6.1 bar. Für Anwendungen im Rahmen dieses Vorhabens betrachten wir Drücke von bis zu 450 bar. Unter diesen Bedingungen können die numerischen Ableitungen von  $\omega$  für Temperaturen bis zu 214 °C vernachlässigt werden.

Die Born Funktion  $X$  ist gegeben als

$$X \equiv \frac{1}{\varepsilon} \left( \left( \frac{\partial^2 \ln \varepsilon}{\partial T^2} \right)_p - \left( \frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \right) \quad (2.33)$$

Die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  erfolgt wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Die Berechnung der ersten und zweiten Ableitungen nach der Temperatur erfolgte auf numerischem Wege nach

$$\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} = \frac{\ln \varepsilon(T) - \ln \varepsilon(T - \Delta T)}{\Delta T} \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial^2 \ln \varepsilon}{\partial T^2} = \frac{(\ln \varepsilon(T) - \ln \varepsilon(T - \Delta T)) - (\ln \varepsilon(T - \Delta T) - \ln \varepsilon(T - 2\Delta T))}{\Delta T^2} \quad (2.35)$$

Mit  $\Delta T = 1.0E - 04$  K.

Die Berechnung des Born-Koeffizienten erfolgt nach

$$\omega_i = \omega_i^{\text{abs}} - z_i \omega_{\text{H}^+}^{\text{abs}} \quad (2.36)$$

Darin sind  $z_i$  die Ladung der betreffenden aquatischen Spezies und  $\omega_{\text{H}^+}^{\text{abs}}$  ist der absolute Born Koeffizient des Wasserstoffions unter den gegebenen Bedingungen von Temperatur und Druck. Dieser Wert wird gesetzt als  $0.5378 \times 10^5 \text{ cal mol}^{-1}$  /SHO 1988/. Der linke Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.36) wird berechnet als

$$\omega_i^{\text{abs}} \equiv \frac{N_A e_0^2 z_i^2}{2r_{e,i}} \quad (2.37)$$

Darin sind  $N_A$  = Avogadro Konstante und  $e_0$  = Elementarladung.  $r_{e,i}$  ist der effektive elektrostatische Radius:

$$r_{e,i} = r_{x,i} + |z_i| \Gamma_{\pm} \quad (2.38)$$

Darin ist  $r_{x,i}$  = kristallographischer Radius und

$$\Gamma_{\pm} = k_z + g \quad (2.39)$$

Mit  $k_z = 0.0 \text{ \AA}$  für Anionen und  $0.94 \text{ \AA}$  für Kationen.  $g$  ist eine für das Lösungsmittel Wasser spezifische Funktion von Temperatur und Dichte.

## 2.6 Berechnung von temperaturabhängigen Löslichkeitskonstanten aus HKFT-Daten

Geochemische Rechenprogramme, die auf dem Prinzip der Gibbs-Energie-Minierung beruhen, nutzen Datenbasen, in denen letztlich die Koeffizienten aus Gleichung (2.27) stehen. Die Stoffmengen aller aquatischen Spezies und Festphasen werden so berechnet, dass die Summe aller nach Gleichung (2.27) berechneten Gibbs'schen Bildungsenthalpien ein globales Minimum einnimmt.

Das Programm PHREEQC verarbeitet hingegen Temperatur-Funktionen von Gleichgewichtskonstanten. Jeder Gleichgewichtskonstanten ist eine Reaktion zugeordnet, in der Produkte auf der rechten Seite und die Edukte auf der linken Seite stehen. Die Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion ergibt sich aus

$$\Delta_r G_m^0(T) = -RT \ln K(T) \quad (2.40)$$

Für die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie gilt

$$\Delta_r G_m^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^0(T) \quad (2.41)$$

Für die Umrechnung aus dem HKFT-Formalismus in ein für PHREEQC taugliches Format muss folglich für alle Produkte und Edukte Gleichung (2.27) hin geschrieben und umgerechnet werden nach

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{p,T,i(m)}^0 &= \Delta_r G_{p,T,i(m)}^0 - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{p,T,j(m)}^0 \\ &= a_{0,j} - \sum \nu_i a_{0,i} + \\ &\quad + (a_{1,j} - \sum \nu_i a_{1,i}) T \\ &\quad + (a_{2,j} - \sum \nu_i a_{2,i}) T^2 \\ &\quad + (a_{3,j} - \sum \nu_i a_{3,i}) / T \\ &\quad + (a_{4,j} - \sum \nu_i a_{4,i}) / T^2 \\ &\quad + (a_{5,j} - \sum \nu_i a_{5,i}) T^3 \\ &\quad + (a_{6,j} - \sum \nu_i a_{6,i}) \ln T \\ &\quad + (a_{7,j} - \sum \nu_i a_{7,i}) T \ln T \end{aligned} \quad (2.42)$$

Durch Anwendung von Gleichung (2.40) kann dann die Gleichgewichtskonstante ausgerechnet werden. In Ermangelung entsprechender Terme in PHREEQC müssen beim Umrechnen von  $C_{p,m}^0(T)$  gemäß Gleichung (2.31) und Anwendung auf Gleichung (2.27) jedoch die Terme  $T^3$  und  $T \ln T$  weggelassen bzw. auf Null gesetzt werden.

## 2.7 Berechnung von Gleichgewichtskonstanten aus Standardbildungsdaten

In Ermangelung geeigneter Löslichkeitsmessungen kann es notwendig sein, Löslichkeitskonstanten (oder allgemein Gleichgewichtskonstanten) aus Standardbildungsdaten zu berechnen. Warnend muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass auf diese Weise berechnete Löslichkeitskonstanten bei der Anwendung in geochemischen Rechnungen tendenziell eher zu niedrigen Sättigungskonzentrationen führen. Dies mag mit dem Umstand zu tun haben, dass Bildungsgrößen eher aus thermochemischen Experimenten mit gut kristallisiertem Ausgangsmaterial stammen, während Mineralphasen, die sich im Lauf von Löslichkeitsexperimenten gebildet haben, weniger gut kristallisierte oder sogar amorphe Anteile aufweisen können. In bestimmten Fällen können sich auf der Oberfläche von Phasen, insbesondere Oxiden, auch metastabile Hydrate bilden, die eine wasserfreie Phase gleichsam umhüllen und dadurch die Sättigungskonzentration in Lösung determinieren.

Ausgangspunkt der Berechnung sind die molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_{i,m}^0$  (298.15K), die molare Standardentropie  $S_{i,m}^0$  (298.15 K) und die molare Wärmekapazität als Funktion der Temperatur  $C_{p,m}^0(T)$ . Für eine außerordentlich große Zahl von festen Phasen können die Angabe den NIST-JANAF Tabellen entnommen werden /NIST 1998/. In ihnen ist die Wärmekapazität allerdings nicht als Temperaturfunktion angegeben; vielmehr finden sich Werte für bestimmte Temperaturen.

Zunächst wurden für GeoDat tabulierte Wärmekapazitäten zwischen zumeist 298.15 und 700 K an eine Temperaturfunktion angepasst:

$$C_{p,m}^0(T) = A + BT + CT^2 + D/T + E/T^2 + FT^3 \quad (2.43)$$

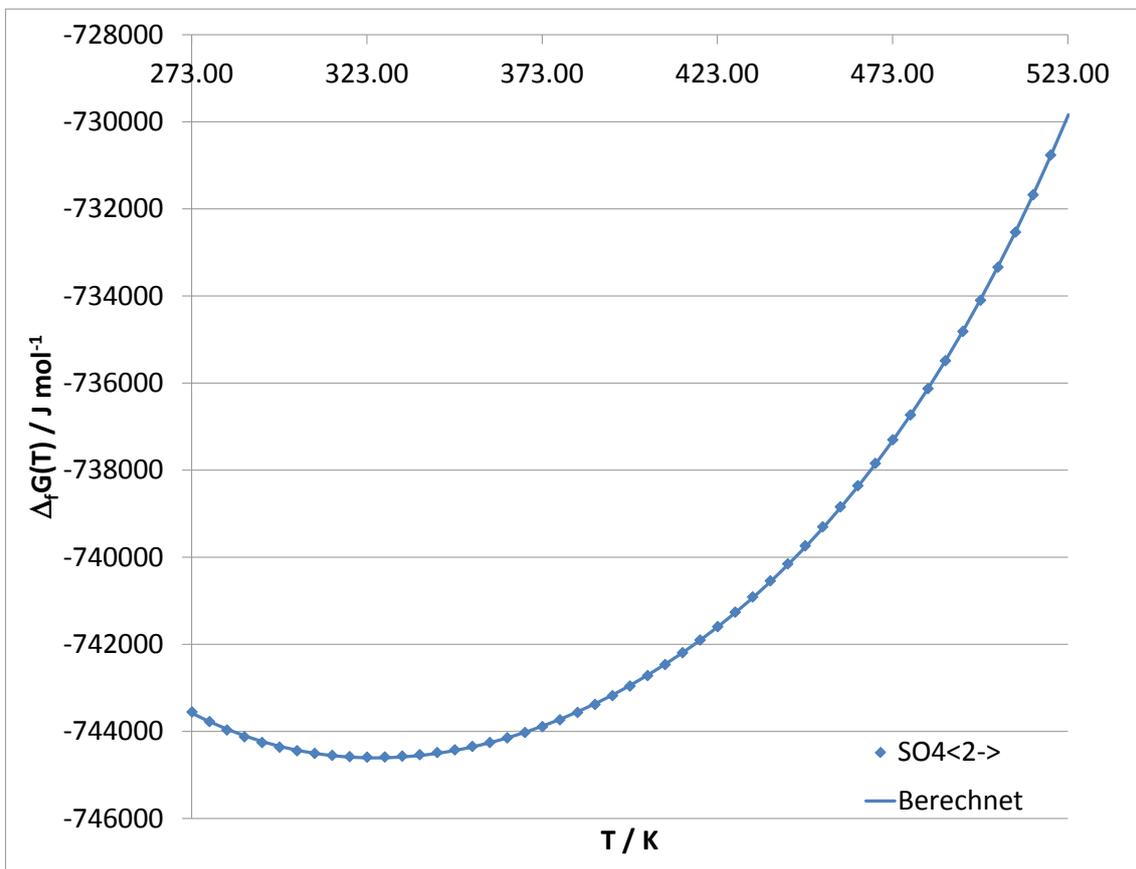
Die molare Gibbs'sche Bildungsenthalpie ergibt sich mit Gleichung (2.27), die wir zum besseren Verständnis an dieser Stelle wiederholen.

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{p,T(m)}^0 &= \Delta_f G_{p_r,T_r(m)}^0 - S_{p_r,T_r(m)}^0 (T - T_r) + \int_{T_r}^T C_{p(m)}^0 dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{p(m)}^0}{T} dT + \int_{p_0}^p V_m^0(T) dp \\ &= a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 / T + a_4 / T^2 + a_5 T^3 + a_6 \ln T + a_7 T \ln T \end{aligned} \quad (2.44)$$

In diese Gleichung werden die berechneten  $C_p$ -Funktionen eingetragen und entsprechend integriert. Löslichkeitskonstanten lassen dann gemäß Gleichung (2.42) berechnen. Das Problem mit dem dann entstehenden Ausdruck ist aber, dass er zu einer Temperatur-Funktion führt, die in keinem geochemischen Rechencode implementiert ist. Daher wurden für GeoDat alle Temperaturfunktionen in eine einheitliche Form umgefittet:

$$\Delta_f G_{i,m}^0(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + F/T \quad (2.45)$$

Die ursprünglichen Werte konnten stets in guter Näherung wieder gegeben werden, wie in der folgenden Abbildung am Beispiel der Gibbs'schen Bildungsenthalpie für das Sulfat-Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  beispielhaft dokumentiert werden soll.



**Abb. 2.1** Gibbs'sche Bildungsenthalpie von  $\text{SO}_4^{2-}$  als Funktion der Temperatur

Gemäß

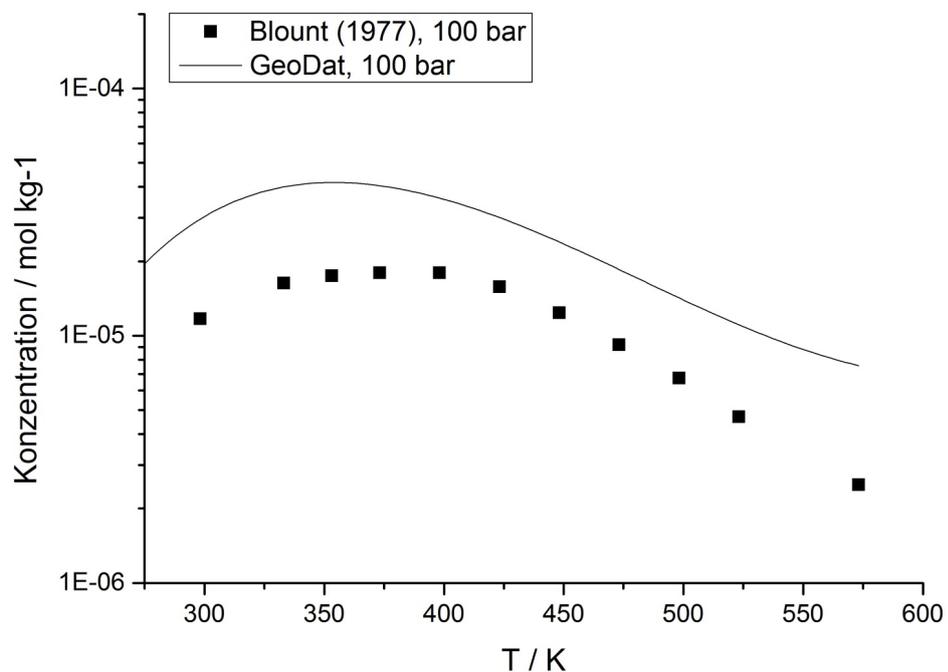
$$\log K_i(T) = \frac{-\Delta_r G_{i,m}^0(T)}{RT \ln(10)} \quad (2.46)$$

lassen sich dann Temperaturfunktionen generieren, die in geochemischen Rechenprogrammen, insbesondere PHREEQC verwendbar sind.

### 3 Zwischenstand: Berechenbarkeit polytherm-polybarer Lösungsgleichgewichte mit dem HKF-Ansatz

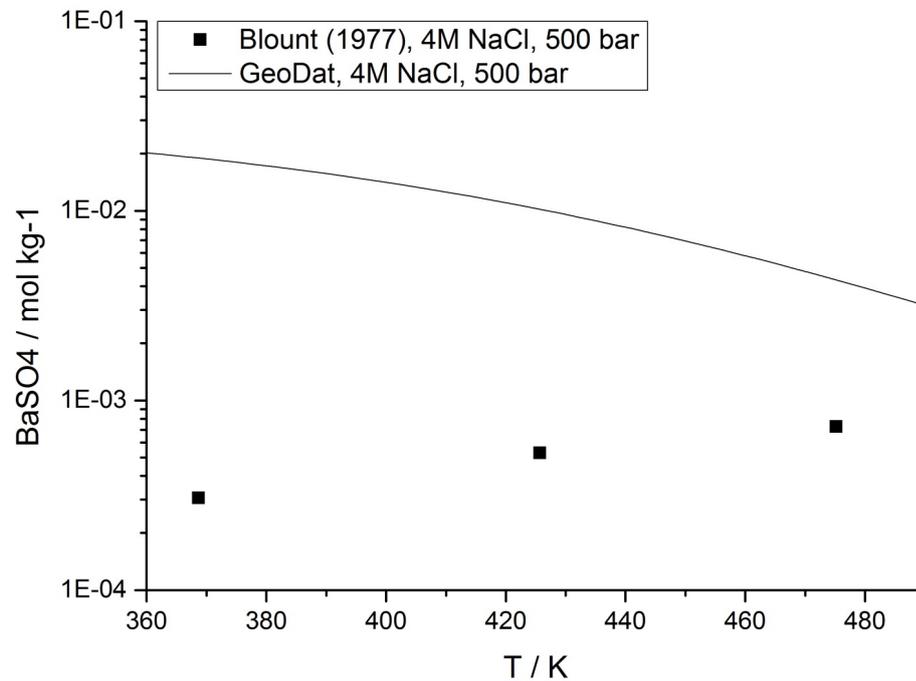
Der in den Grundlagen beschriebene Ansatz von Helgeson und Mitarbeitern zur Berechnung von polytherm-polybaren Gibbs'schen Bildungsenthalpien (bzw. damit einhergehend der entsprechenden Reaktionsvolumina) gilt streng genommen nur für unendlich verdünnte Lösungen. Ein wichtiger Schritt in diesem Vorhaben bestand daher darin, nachzuprüfen, ob dieser Ansatz auf hochsalinare Lösungen anwendbar ist oder nicht.

Zunächst wurde getestet, ob die Annahme eines temperatur- und druckunabhängigen partiellen molalen Volumens für aquatische Spezies für die beabsichtigten Rechnungen genügt. In diesem Fall bestünde die Möglichkeit, thermodynamische Gleichgewichte in geothermal relevanten Lösungen mit verschiedenen, gängigen geochemischen Codes zu berechnen. Dies ist jedoch leider nicht der Fall. Wie in Abb. 3.1 zu sehen ist, kann mit der Annahme, dass das partielle molale Volumen der Ionen  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  unabhängig von Temperatur und Druck ist, der bekannte Zusammenhang zwischen Löslichkeit von Baryt  $\text{BaSO}_4(\text{cr})$  in reinem Wasser und der Temperatur bei einem Gesamtdruck von 100 bar nicht dargestellt werden.



**Abb. 3.1** Löslichkeit von Baryt bei 100 bar als Funktion der Temperatur: reines Wasser. Annahme:  $V_0 = \text{const.}$

Noch schlechter schneidet diese Näherung ab, wenn man die Löslichkeit von Baryt in hochsalinaren Lösungen betrachtet. In Abb. 3.2 ist die Löslichkeit von Baryt bei 500 bar in 4 M NaCl-Lösung als Funktion der Temperatur dargestellt.



**Abb. 3.2** Löslichkeit von Baryt bei 500 bar als Funktion der Temperatur: 4 M NaCl-Lösung. Annahme:  $V_o = \text{const.}$

Für diesen Fall ist erkennbar, dass sich die berechneten Werten um mehr als eine Größenordnung von den experimentellen Werten unterscheiden – unakzeptabel für die hier angestrebte Anwendung einer Datenbasis auf die Berechnung polythermopolybarer Gleichgewichte in geothermalen Lösungen.

## 4 Korrektur partieller molaler Volumen von aquatischen Spezies in hochsalinaren Lösungen

Gleichung (2.25) erlaubt die Berechnung partieller molaler Volumina aquatischer Spezies für niedrig-salinare Bedingungen, und damit die Berechnung druck- und temperaturabhängiger Lösungsgleichgewichte für diese Bedingungen. Für hochsalinare Lösungen jedoch müssen die partiellen molalen Volumina von aquatischen Spezies entsprechend korrigiert werden.

Es existieren Ansätze, die für diesen Zweck einen Pitzer-ähnlichen Formalismus verwenden. Eine ausführliche Behandlung dieser Ansätze findet sich zum Beispiel in /KRU 2000/. Problematisch ist aber, dass keiner dieser Ansätze in gängigen geochemischen Codes implementiert ist.

Appelo et al. schlugen einen alternativen, und vor allem einfacheren Ansatz vor, der Gleichung (2.25) erweitert /APP 2014/. Die sog. "modified Redlich-Rosenfeld equation" (auch bezeichnet als HKFmoRR-Gleichung) lautet:

$$V_{m,i} = V_{m,i}^0 + A_v 0.5 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \hat{a} B_\gamma \sqrt{I}} \right) + \left( b_{1,i} + \frac{b_{2,i}}{T - 228} + b_{3,i} (T - 228) \right) I^{b_{4,i}} \quad (4.1)$$

Darin sind  $\hat{a}$  = Ionengröße-Parameter [ $\text{\AA}$ ] und  $B_\gamma$  = Debye-Längen Parameter [ $1/\text{\AA}$ ].  $A_v$  ist die Debye-Hückel Grenzsteigung; dies entspricht dem Debye-Hückel Koeffizient für den osmotischen Koeffizienten  $A^\Phi$  in Gleichung (2.3).  $A_v$  wird unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante nach Bradley and Pitzer /BRA 1979/ berechnet (siehe Kapitel 2.3).  $V_{m,i}^0$  ist das intrinsische partielle molale Volumen der aquatischen Spezies  $i$ , wie in Gleichung (2.25) angegeben.  $b_{1..4,i}$  sind ionenspezifische, anzupassende Koeffizienten, die aus Dichtedaten von reinen, binären Lösungen gewonnen wurden.

Wie später gezeigt werden wird, ist es mit diesem relativ einfachen Ansatz tatsächlich möglich, polytherm-polybare Lösungsgleichgewichte in hochsalinaren Lösungen nachzurechnen. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist, dass er derzeit ausschließlich in dem geochemischen Code PHREEQC implementiert ist. Da PHREEQC über eine weltweit ausgesprochen breite Nutzerbasis verfügt und zudem auch in andere Programme für den reaktiven Stofftransport eingekoppelt ist, wurde für das Projekt GeoDat die

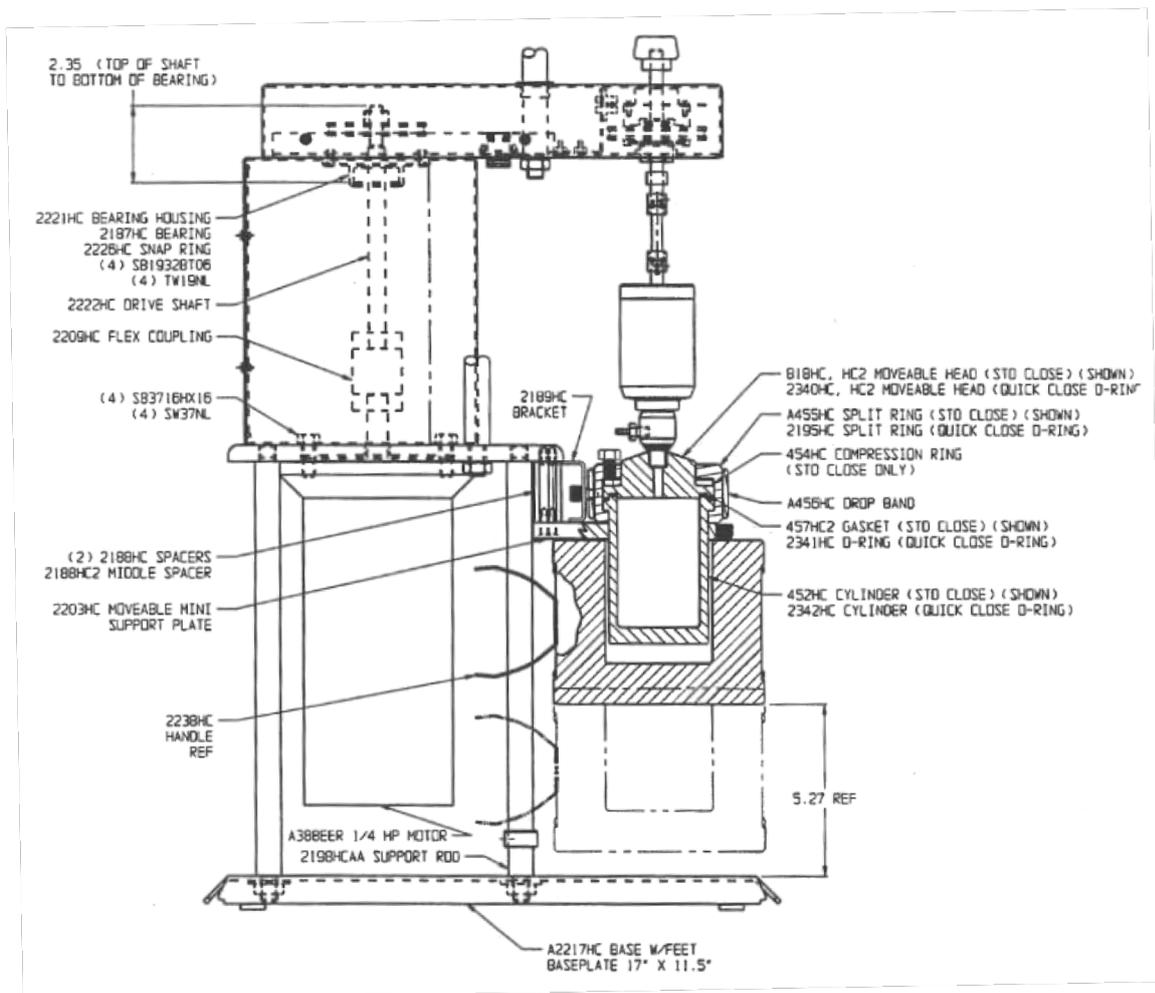
Entscheidung getroffen, die weitere Entwicklung ausschließlich auf PHREEQC zu konzentrieren, und keine entsprechende Parameterdatei für CHEMAPP zu erstellen.

Die Beschränkung auf eine Datenbasis auf Grundlage der HKFmoRR-Gleichung machte ferner eine Implementierung in der thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA unmöglich. Das in THEREDA implementierte Datenmodell lässt derzeit keine über die Annahme temperaturabhängiger Dichten von Festkörpern hinausgehende Druckkorrekturen zu. Dieser Ansatz ist für geothermale Belange jedoch unzureichend.

## 5 Experimente

### 5.1 Experimenteller Aufbau

Für die Dampfdruckmessungen wurde ein Rührreaktor von Parr Instrument Company erworben. Er weist ein internes Volumen von 100 ml auf und ist für Binnendrucke bis 200 bar bei Temperaturen bis maximal 350°C ausgelegt.



**Abb. 5.1** Für die Dampfdruckversuche eingesetzter Rührreaktor

Alle inneren Oberflächen des Rührreaktors, die mit der Lösung in Verbindung treten, sind aus Allow 600 gefertigt. Die Möglichkeit zum Rühren der Lösung ist vorteilhaft, um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen.

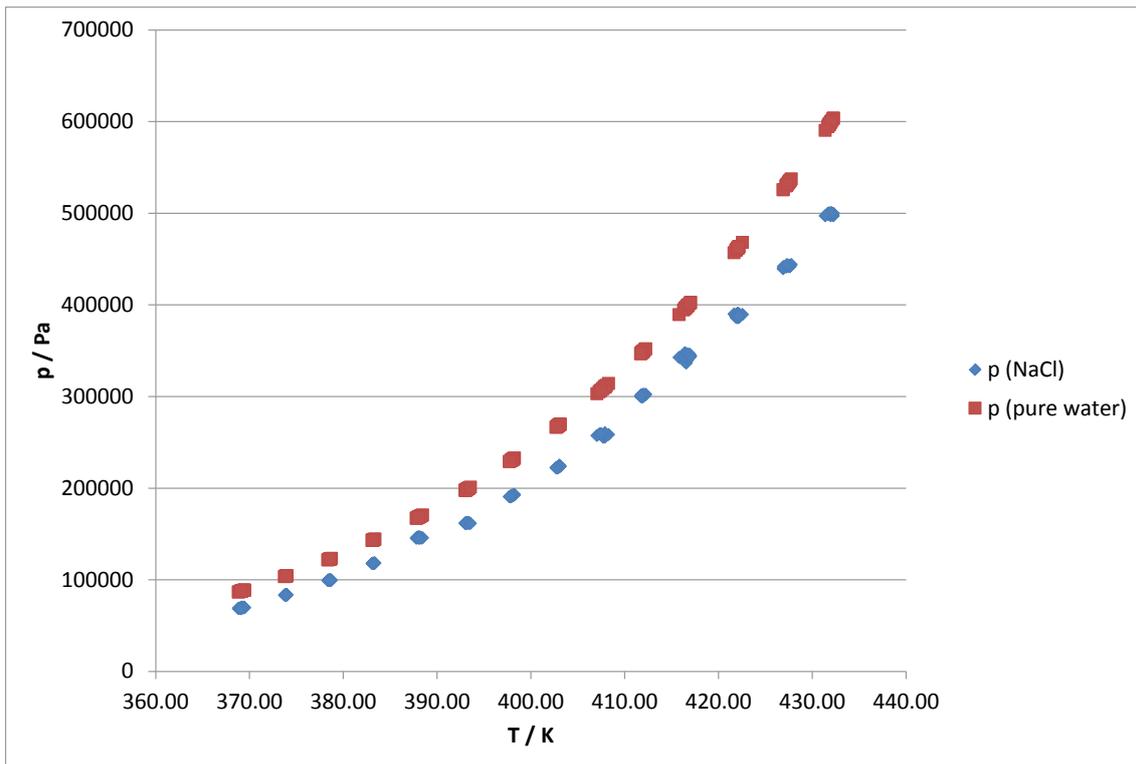
Für die Messung der Temperatur wurde ein Pt100 verwendet (Almemo 1030-2, Seriennummer 11050022). Es wurde von der "Ludwig Schneider Messtechnik GmbH" kalibriert, Kalibrierzeichen DKD-K-06701. Die Messunsicherheit wurde für den Bereich  $0 < T < 100 \text{ °C}$  mit 0.015 K angegeben

Um den in den Rührreaktor eingebauten Drucksensor zu testen, wurde der Dampfdruck von reinem Wasser gemessen, welcher, wie in Kapitel 2.2 hinlänglich beschrieben, als bekannt vorausgesetzt werden kann. Somit wurde der Drucksensor also letztlich durch Ablesung der Temperatur und des Druckes und durch Korrelation mit dem "wahren" (berechneten) Wasserdampfdruck kalibriert.

## **5.2 Ergebnisse**

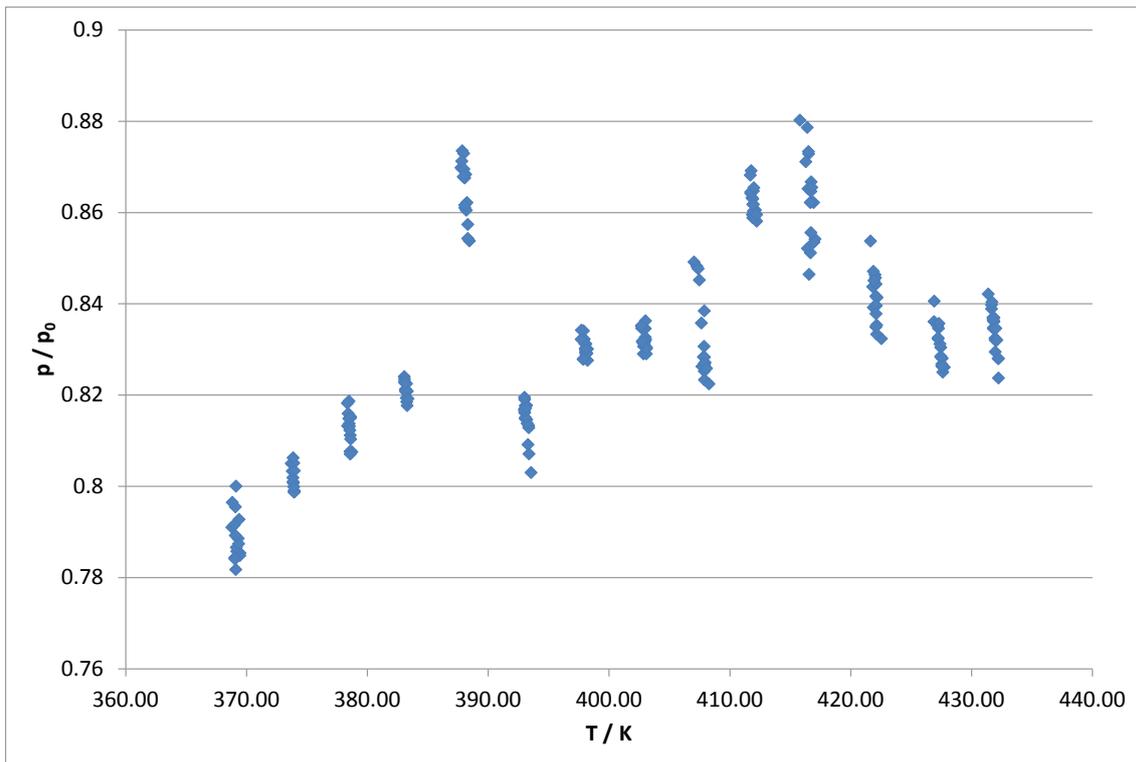
Wie Gleichung (2.2) entnommen werden kann, wird die Wasseraktivität letztlich aus dem Verhältnis von zwei anderen Werten berechnet: dem Dampfdruck reinen Wasser bei der jeweiligen Temperatur (welcher als bekannt vorausgesetzt werden kann) und dem gemessenen Dampfdruck über der Salzlösung. Die Genauigkeit dieses Messverfahrens hängt also letztlich von der Differenz dieser beiden Werte ab und nimmt mit steigendem Gesamtdruck zu. Wasseraktivitätsmessungen durch die Messung des Absolutdrucks sollten daher nur bei Temperaturen über  $100 \text{ °C}$  vorgenommen werden. Für Temperaturen unter  $100 \text{ °C}$  empfehlen sich isopiestic Messungen, siehe Moog et al. /MOO 2004/.

Tatsächlich stellte sich aber heraus, dass die erforderliche Genauigkeit mit dem diesem Aufbau nicht erreicht werden konnte. Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse von Test-Messungen mit reiner NaCl-Lösung.



**Abb. 5.2** Dampfdruck über 6.1 M NaCl-Lösungen als Funktion der Temperatur

Betrachtet man die beiden Kurvenverläufe, so ist ersichtlich, dass der absolute Unterschied zwischen Dampfdruck von reinem Wasser und Dampfdruck von NaCl-Lösung mit zunehmender Temperatur größer wird. Trägt man hingegen das Verhältnis beider Werte auf – und das ist der Wert, mit dem letztlich weiter zu rechnen wäre – so erkennt man eine beträchtliche Streuung der Messdaten.



**Abb. 5.3** Wasseraktivität über 6.1 M NaCl-Lösungen, berechnet als Verhältnis  $p/p_0$  als Funktion der Temperatur – beträchtliche Streuung erkennbar

Es wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, diese Streuung zu minimieren. Im Verlauf des Projektes wurde jedoch klar, dass die verbleibende Messunsicherheit in der Wasseraktivität zu hoch bleiben würde, um eine Fortsetzung der Messungen zu rechtfertigen. Eine Einschätzung des erforderlichen Aufwands, sowohl hinsichtlich der Kosten als auch des zeitlichen Aufwands, führte letztlich zu der Entscheidung, publizierte Daten aus binären Systemen ( $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) heranzuziehen und fehlende Daten abzuschätzen.

## 6 HKFmoRR-Koeffizienten für Basis-Spezies

Aquatische Spezies, die in einer Parameterdatei für PHREEQC nicht durch eine Bildungsreaktion definiert sind, werden als Basis-Spezies bezeichnet ("Primary Master"). Bildungs- und Dissoziations-/Auflösungsreaktionen werden mit Hilfe von Basis-Spezies formuliert<sup>1</sup>. In diesem Kapitel dokumentieren wir die HKFmoRR-Koeffizienten, die im Rahmen von GeoDat für Basis Spezies selektiert wurden. Werte für andere aquatische Spezies sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

---

<sup>1</sup> Werden in einer Parameterdatei Redoxreaktionen definiert, dann bedient man sich ferner sog. Hilfsspezies ("Secondary Master"), die selbst durch eine Bildungsreaktion aus einer Basis Spezies definiert sind, aber ihrerseits Edukt für Folgereaktionen sind. Allerdings wurden in GeoDat keine Redoxreaktionen definiert.

**Tab. 6.1** HKFmoRR-Koeffizienten für Basis Spezies in GeoDat

Spezies	$a_{1,i}$	$a_{2,i}$	$a_{3,i}$	$a_{4,i}$	$\omega_i$	$\hat{\alpha}$	$b_{1,i}$	$b_{2,i}$	$b_{3,i}$	$b_{4,i}$	Referenz
Na <sup>+</sup>	2.28	-4.38	-4.1	-0.586	0.09	4	0.3	52	-3.33E-03	0.566	/APP 2014/
K <sup>+</sup>	3.322	-1.473	6.534	-2.712	9.06E-02	3.5	0	29.7	0	1	/APP 2014/
Mg <sup>+2</sup>	-1.41	-8.6	11.13	-2.39	1.332	5.5	1.29	-32.9	-5.86E-03	1	/APP 2014/
Ca <sup>+2</sup>	-0.3456	-7.252	6.149	-2.479	1.239	5	1.6	-57.1	-6.12E-03	1	/APP 2014/
Sr <sup>+2</sup>	-1.57E-02	-10.15	10.18	-2.36	0.86	5.26	0.859	-27	-4.10E-03	1.97	/APP 2014/
Ba <sup>+2</sup>	2.063	-10.06	1.9534	-2.36	0.4218	5	1.58	-12.03	-8.35E-03	1	/APP 2014/
Ra <sup>+2</sup>	2.063	-10.06	1.9534	-2.36	0.4218	5	1.58	-12.03	-8.35E-03	1	Identisch mit Ba+2
Pb <sup>+2</sup>	-0.0051	-7.7939	8.8134	-2.4568	1.0788	4.5	0	0	0	0	a)
Fe <sup>+2</sup>	-0.3255	-9.687	1.536	-2.379	0.3033	5.5	-4.21E-02	37.96	0	1	b)
Cl <sup>-</sup>	4.465	4.801	4.325	-2.847	1.748	0	-0.331	20.16	0	1	/APP 2014/
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	4.91	0	0	-5.41	4.76	0	0.386	89.7	-1.57E-02	1	/APP 2014/
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-7.77	43.17	141.1	-42.45	3.794	0	4.97	26.5	-5.77E-02	0.45	/APP 2014/
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.7221	3.9954	-1.5879	-2.9441	1.7418	0	0	0	0	0	/SHO 1997/
Si(OH) <sub>4</sub>	1.9	1.7	20	-2.7	0.129	0	0	0	0	0	/SHO 1989/

a)  $\hat{\alpha}$  aus phreeqc.dat, alle anderen aus /SHO 1997/. b) Original pitzer.dat, jedoch andere Werte aufgeführt in /APP 2014/. Dort:  $\hat{\alpha}$  = 6.0 (hier: 5.5), und  $b_{2,i}$  = 39.7 (hier: 37.96)

Wie man aus Tab. 6.1 ersehen kann, ist  $\alpha$  für die Spezies  $\text{Pb}^{2+}$  der einzige Koeffizient für eine Ionenstärkekorrektur, während für die Spezies  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4$  lediglich Koeffizienten übernommen wurden, die direkt aus dem HKF-Formalismus stammen. Für Blei könnte der Datensatz mit Hilfe von Dichtemessungen von  $\text{PbCl}_2$ -Lösungen erweitert werden. Dennoch wäre es schwer, die so gewonnenen HKFmoRR-Koeffizienten zu testen, da generell so gut wie keine Messdaten zur Druckabhängigkeit relevanter Blei-Minerale vorliegen. Was die Spezies  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4$  anbelangt, so wird die in GeoDat vorgeschlagene Parametrisierung vermutlich ausreichend sein; die Löslichkeit gesteinsbildender Minerale wird wesentlich durch Temperatur und pH beeinflusst, und nur in geringem Maße vom Druck. Ein weiterer Grund, hier keinen weiteren Aufwand zu betreiben, ist durch die generell geringe Genauigkeit von Löslichkeitsdaten gesteinsbildender Minerale unter geothermal relevanten Bedingungen zu sehen sowie in dem weithin schwer quantifizierbaren Einfluss der Reaktionskinetik. Unserer Einschätzung nach kann man es bei den Spezies  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4$  für die Einsatzzwecke von GeoDat bei der Temperaturkorrektur von  $V_{m,i}^0$  belassen.

Die Parameter für die Basis-Spezies stellen das Grundgerüst für die neu zu entwickelnde Parameterdatei "GeoDat" dar. In den folgenden Abschnitten werden die Erweiterungen besprochen, die im Verlauf dieses Vorhabens vorgenommen wurden.



## 7 Erweiterungen von GeoDat

### 7.1 SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub>

Binäre Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen zwischen Sr<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup> bzw. Ba<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup> wurden von Holmes und Mesmer in isopiesticen Experimenten bestimmt /HOL 1996/. Publiziert wurden Werte für die mittleren Aktivitätskoeffizienten, die definiert sind als

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_{+} \ln \gamma_{+} + \nu_{-} \ln \gamma_{-}) \quad (7.1)$$

Darin sind  $\nu_{+}$  und  $\nu_{-}$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Kationen und Anionen pro Formeleinheit und  $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$ . Der durch die Messungen abgedeckte Temperaturbereich beträgt 0 bis 250 °C bei Molalitäten zwischen 0.1 und 4.0 M<sup>2</sup>. In der folgenden Tabelle werden die gemessenen und die mit Hilfe von aus ihnen berechneten Pitzer-Parametern berechneten Werte gegenüber gestellt.

---

<sup>2</sup> Diese Messungen wurden an einem Messstand im Oak Ridge National Laboratory in den USA vorgenommen. Dabei handelte es sich um eine isopiestiche Hochdruckzelle, in der die Gewichte der zu messenden Lösungen in-situ mittels einer Elektrowaage bestimmt wurden. Die Apparatur ist mittlerweile nicht mehr in Betrieb.

**Tab. 7.1** Mittlere Aktivitätskoeffizienten von SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub>: experimentelle Daten von /HOL 1996/ und mit GeoDat berechnete Werte

T [K]	Konz. mol/kg	ln $\gamma_{\pm}$ (SrCl <sub>2</sub> )			ln $\gamma_{\pm}$ (BaCl <sub>2</sub> )		
		/HOL 1996/	Ber.	Abw.	/HOL 1996/	Ber.	Abw.
273.15	0.1	-0.6527	-0.6542	-0.0015	-0.6861	-0.6873	-0.0012
273.15	0.2	-0.7594	-0.7590	0.0004	-0.8103	-0.8083	0.0020
273.15	0.5	-0.8506	-0.8439	0.0067	-0.9395	-0.9247	0.0148
273.15	1.0	-0.7914	-0.7781	0.0133	-0.9542	-0.9165	0.0377
273.15	2.0	-0.4106	-0.3977	0.0129	-0.8219	-0.7372	0.0847
273.15	3.0	0.1229	0.1202	-0.0027	-0.6836	-0.5487	0.1349
273.15	4.0	0.7375	0.7054	-0.0321	-0.6116	-0.4228	0.1888
298.15	0.1	-0.6739	-0.6740	-0.0001	-0.7022	-0.7022	0.0000
298.15	0.2	-0.7802	-0.7805	-0.0003	-0.8238	-0.8238	0.0000
298.15	0.5	-0.8655	-0.8665	-0.0010	-0.9434	-0.9434	0.0000
298.15	1.0	-0.7984	-0.7993	-0.0009	-0.9428	-0.9428	0.0000
298.15	2.0	-0.4173	-0.4109	0.0064	-0.7818	-0.7818	0.0000
298.15	3.0	0.0937	0.1170	0.0233	-0.6179	-0.6179	0.0000
298.15	4.0	0.6617	0.7115	0.0498	-0.5252	-0.5251	0.0001
323.15	0.1	-0.7082	-0.7229	-0.0147	-0.7322	-0.7291	0.0031
323.15	0.2	-0.8197	-0.8398	-0.0201	-0.8580	-0.8553	0.0027
323.15	0.5	-0.9108	-0.9431	-0.0323	-0.9834	-0.9844	-0.0010
323.15	1.0	-0.8509	-0.8946	-0.0437	-0.9901	-0.9969	-0.0068
323.15	2.0	-0.4948	-0.5410	-0.0462	-0.8422	-0.8595	-0.0173
323.15	3.0	-0.0275	-0.0575	-0.0300	-0.6926	-0.7219	-0.0293
323.15	4.0	0.4759	0.4778	0.0019	-0.6174	-0.6611	-0.0437
373.15	0.1	-0.8090	-0.7947	0.0143	-0.8232	-0.8177	0.0055
373.15	0.2	-0.9426	-0.9270	0.0156	-0.9680	-0.9639	0.0041
373.15	0.5	-1.0711	-1.0598	0.0113	-1.1293	-1.1294	-0.0001
373.15	1.0	-1.0594	-1.0531	0.0063	-1.1829	-1.1829	0.0000
373.15	2.0	-0.8045	-0.7990	0.0055	-1.1124	-1.1076	0.0048
373.15	3.0	-0.4595	-0.4544	0.0051	-1.0277	-1.0277	0.0000
373.15	4.0	-0.1054	-0.1050	0.0004	-1.0100	-1.0294	-0.0194
423.15	0.1	-0.9530	-0.9320	0.0210	-0.9620	-0.9554	0.0066
423.15	0.2	-1.1213	-1.0991	0.0222	-1.1397	-1.1364	0.0033
423.15	0.5	-1.3119	-1.2937	0.0182	-1.3609	-1.3615	-0.0006
423.15	1.0	-1.3778	-1.3586	0.0192	-1.4871	-1.4756	0.0115
423.15	2.0	-1.2615	-1.2354	0.0261	-1.5274	-1.4819	0.0455
423.15	3.0	-1.0539	-1.0430	0.0109	-1.5238	-1.4681	0.0557
423.15	4.0	-0.8434	-0.8799	-0.0365	-1.5652	-1.5336	0.0316

**Tab. 7.1** (Forts.) Mittlere Aktivitätskoeffizienten von SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub>: experimentelle Daten von /HOL 1996/ und mit GeoDat berechnete Werte

T [K]	Konz. mol/kg	ln $\gamma_{\pm}$ (SrCl <sub>2</sub> )			ln $\gamma_{\pm}$ (BaCl <sub>2</sub> )		
		/HOL 1996/	Ber.	Abw.	/HOL 1996/	Ber.	Abw.
473.15	0.1	-1.1522	-1.1273	0.0249	-1.1650	-1.1539	0.0111
473.15	0.2	-1.3651	-1.3459	0.0192	-1.3892	-1.3873	0.0019
473.15	0.5	-1.6334	-1.6284	0.0050	-1.6907	-1.6995	-0.0088
473.15	1.0	-1.7913	-1.7835	0.0078	-1.9067	-1.8973	0.0094
473.15	2.0	-1.8244	-1.7901	0.0343	-2.0749	-2.0087	0.0662
473.15	3.0	-1.7453	-1.7146	0.0307	-2.1578	-2.0730	0.0848
473.15	4.0	-1.6522	-1.6734	-0.0212	-2.2542	-2.2075	0.0467
523.15	0.1	-1.4458	-1.4128	0.0330	-1.4654	-1.4431	0.0223
523.15	0.2	-1.7121	-1.7084	0.0037	-1.7470	-1.7546	-0.0076
523.15	0.5	-2.0676	-2.1175	-0.0499	-2.1422	-2.1937	-0.0515
523.15	1.0	-2.3220	-2.3895	-0.0675	-2.4573	-2.5090	-0.0517
523.15	2.0	-2.5001	-2.5252	-0.0251	-2.7586	-2.7610	-0.0024
523.15	3.0	-2.5317	-2.5195	0.0122	-2.9223	-2.9231	-0.0008
523.15	4.0	-2.5262	-2.5149	0.0113	-3.0592	-3.1388	-0.0796

Zwischen gemessenen und berechneten Werten kann eine gute Übereinstimmung konstatiert werden. Die höchsten Abweichungen treten indes bei 250 °C und bei den größten Ionenstärken auf. Die für diese Messdaten optimierten Pitzer-Parameter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. In dieser und in allen folgenden Tabellen, in denen Pitzer-Parameter aufgeführt sind, die im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmt wurden, wurden alle Werte auf fünf Nachkommastellen gerundet, unabhängig davon, ob diese Genauigkeit signifikant ist oder nicht. Die in PHREEQC implementierte Temperaturfunktion für Pitzer-Parameter lautet

$$f(T) = A_0 + A_1(1/T - 1/T_r) + A_2 \ln(T/T_r) + A_3(T - T_r) + A_4(T^2 - T_r^2) + A_5(1/T^2 - 1/T_r^2) \quad (7.2)$$

Darin ist  $T_r$ , wie auch in allen anderen Formeln dieses Berichts die Standard-Temperatur 298.15 K. Gleichungen wie (7.2) werden auch als "25°-zentriert" bezeichnet, da sich bei dieser Temperatur (= 298.15 K) auf den Absolutterm  $A_0$  reduzieren, welcher dem entsprechenden Pitzer-Parameter bei der Standard-Temperatur entspricht. Man beachte, dass Gleichung (7.2) auch für die Temperaturfunktion von Gleichgewichtskonstanten verwendet wird.

**Tab. 7.2** Binäre Pitzer-Parameter für die Systeme SrCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und BaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

<b>SrCl<sub>2</sub></b>	$T^0$	$1/T - 1/T_r$	$\ln(T/T_r)$	$(T - T_r)$	$(T^2 - T_r^2)$	$(1/T^2 - 1/T_r^2)$
$\beta^{(0)}$	0.28539	0.00010	0.04483	0.00009	0.00000	0.00010
$\beta^{(1)}$	1.50889	0.00013	-0.00021	0.00394	0.00000	0.00013
$\beta^{(2)}$	0.07630	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
$C^\phi$	-0.00016	0.00014	-0.00118	-0.00002	0.00000	0.00014
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	$T^0$	$1/T - 1/T_r$	$\ln(T/T_r)$	$(T - T_r)$	$(T^2 - T_r^2)$	$(1/T^2 - 1/T_r^2)$
$\beta^{(0)}$	0.27446	-63.44942	-0.16982	0.00000	0.00000	0.00000
$\beta^{(1)}$	1.29036	-154.49437	1.35652	0.00000	0.00000	0.00000
$\beta^{(2)}$	-0.01863	-4.26012	0.00448	0.00000	0.00000	0.00000
$C^\phi$	-0.00298	1.26321	0.00163	0.00000	0.00000	0.00000

## 7.2 Erdalkalisulfate

Für die Berechnung von Löslichkeiten in sulfatreichen Lösungen können Ionenpaare mit Sulfat wichtig werden. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der für GeoDat selektierten Daten.

**Tab. 7.3** Thermodynamische Daten für Erdalkalisulfat-Ionenpaare ( $\log K(T)$  gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  gemäß Gleichung (2.25))

<b>Ca<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup></b>							
$\log K^0$	-0.871						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-11.253	0.03482	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	/THEREDA/
$V_{m,i}^0$	2.4079	-1.8992	6.4895	-2.7004	-0.001		/SVE 1997/
<b>Sr<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → SrSO<sub>4</sub><sup>0</sup></b>							
$\log K^0$	1.86						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	0.00000	-454.43	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	Abgeschätzt mit $\Delta_r H_{m,i}^0(298.15) = -8\,700$ J/mol /MON 1999/ und $\log K(298.15) = 1.86$
$V_{m,i}^0$	2.4079	-1.8992	6.4895	-2.7004	-0.001		Werte übernommen von CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
<b>Ba<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → BaSO<sub>4</sub><sup>0</sup></b>							
$\log K^0$	2.27						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	2.82430	0.00000	-166.63	0.00000	0.00000	0.00000	/MON 1999/
$V_{m,i}^0$	2.4079	-1.8992	6.4895	-2.7004	-0.001		Werte übernommen von CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>
<b>Ra<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → RaSO<sub>4</sub><sup>0</sup></b>							
$\log K^0$	2.28						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	2.83430	0.00000	-166.63	0.00000	0.00000	0.00000	Dieselbe T-Funktion wie für BaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup> , aber mit einem anderen Wert für $\log K(298.15)$ von /ROS 2011/
$V_{m,i}^0$	2.4079	-1.8992	6.4895	-2.7004	-0.001		Werte übernommen von CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>

Eine Ionenstärkekorrektur erweist sich für keines der Ionenpaare als notwendig. Das partielle molale Volumen wird somit aus dem reinen HKF-Ansatz heraus gerechnet. Da lediglich für  $\text{CaSO}_4^0$  entsprechende Koeffizienten verfügbar waren, wurden diese als Analogiewerte auch für die anderen Erdalkalisulfat-Ionenpaare angesetzt. Während für  $\text{BaSO}_4^0$  eine Temperaturfunktion direkt aus /MON 1999/ übernommen werden konnte, musste jene für  $\text{SrSO}_4^0$  abgeschätzt werden nach

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T} + \left( \ln K(T^0) + \frac{\Delta_r H^0}{R} \frac{1}{T^0} \right) \quad (7.3)$$

Um eine Datenbasis dahingehend zu erweitern, dass Löslichkeitsberechnungen für eine bestimmte Festphase möglich werden, geht man in bestimmten Schritten vor, die nachfolgend am Beispiel des Baryts kurz beschrieben werden sollen.

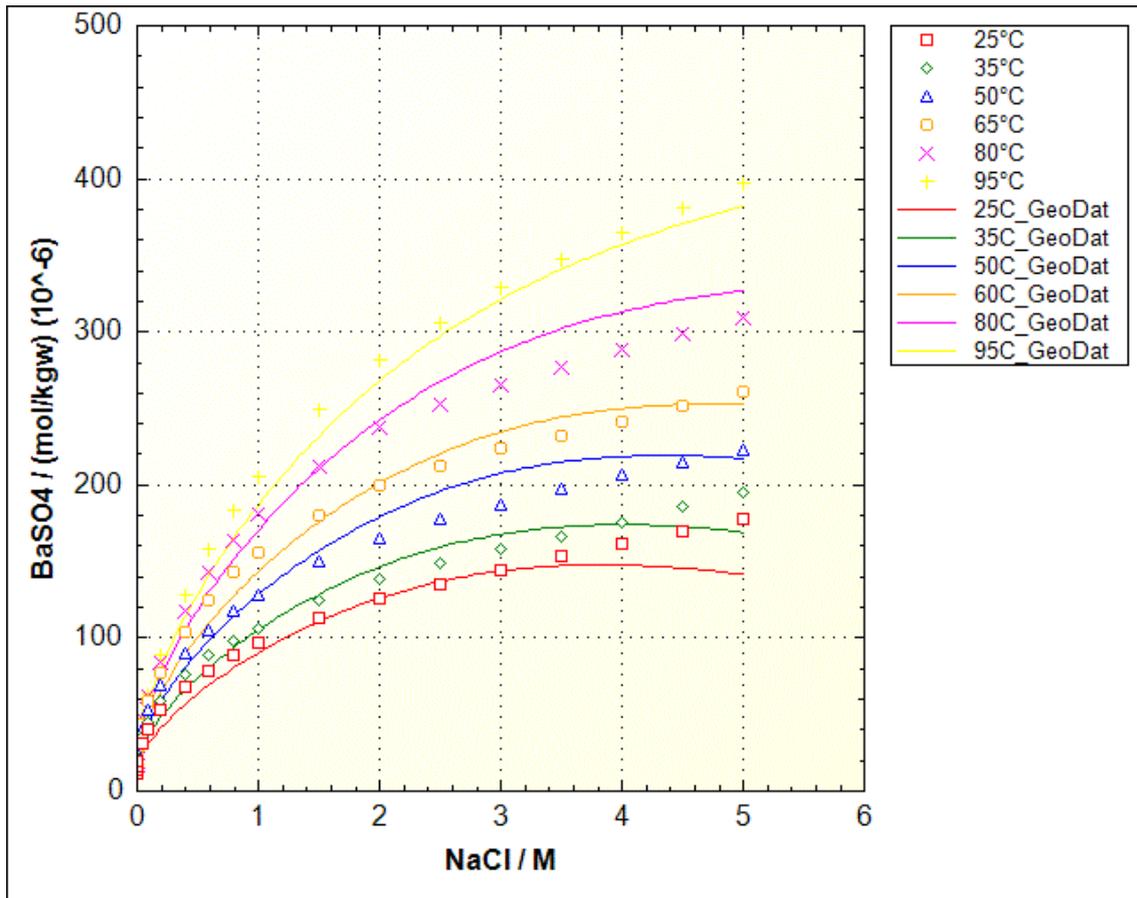
Zunächst wendet man sich der Löslichkeit in reinem Wasser als Funktion von Temperatur und Druck zu. Die hierfür benötigten Parameter sind die Temperaturfunktion der betreffenden Löslichkeitskonstante, die Koeffizienten für die Temperatur- und Ionenstärkekorrektur des partiellen molalen Volumens der jeweiligen aquatischen Spezies (für Baryt:  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ), und die Dichte der festen Phase (in umgerechneter Form also ihr molares Volumen), die im Rahmen dieser Arbeit als konstant angenommen wird.

Im nächsten Schritt wendet man sich der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration eines zweiten Salzes zu. Unter Beibehaltung der im ersten Schritt festgelegten Parameter optimiert man anhand dieser Daten Pitzer-Parameter, um die entsprechenden Löslichkeiten zu beschreiben. Dieser Schritt ist nicht trivial, da etwa die binäre Pitzer-Wechselwirkung alleine von drei bis vier miteinander korrelierten Parametern beschrieben werden, von denen für jeden einzelnen eine entsprechende Temperaturfunktion festgelegt werden muss. Letztlich müssen in diesem Schritt auch alle Testrechnungen aus dem ersten Schritt auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Im dritten Schritt wird die Löslichkeit in Systemen studiert, die Spezies enthalten, mit denen ein Konstituent der festen Phase Ionenpaare oder Komplexe bilden kann. Im Falle der Erdalkali-Metalle oder auch des Bleis sind dies Sulfat oder Chlorid bzw. (beim Blei) Hydroxidionen. Sollte es sich als notwendig herausstellen, dass Komplexe oder Ionenpaare explizit im Speziationsmodell berücksichtigt werden müssen, erfolgt ggf.

eine Regression auf Schritt Eins, da ev. die Löslichkeitskonstante modifiziert werden muss.

Zwei Beispiele sollen die Berechnungsmöglichkeiten für die Löslichkeit von Baryt dokumentieren. Ausschlaggebend für den Test von GeoDat waren Arbeiten von Blount /BLA 1977/. Die für die Modellierung benötigten Löslichkeitskonstanten wurden, wie auch im Falle des Cölestins, von Monnin übernommen /MON 1999/.

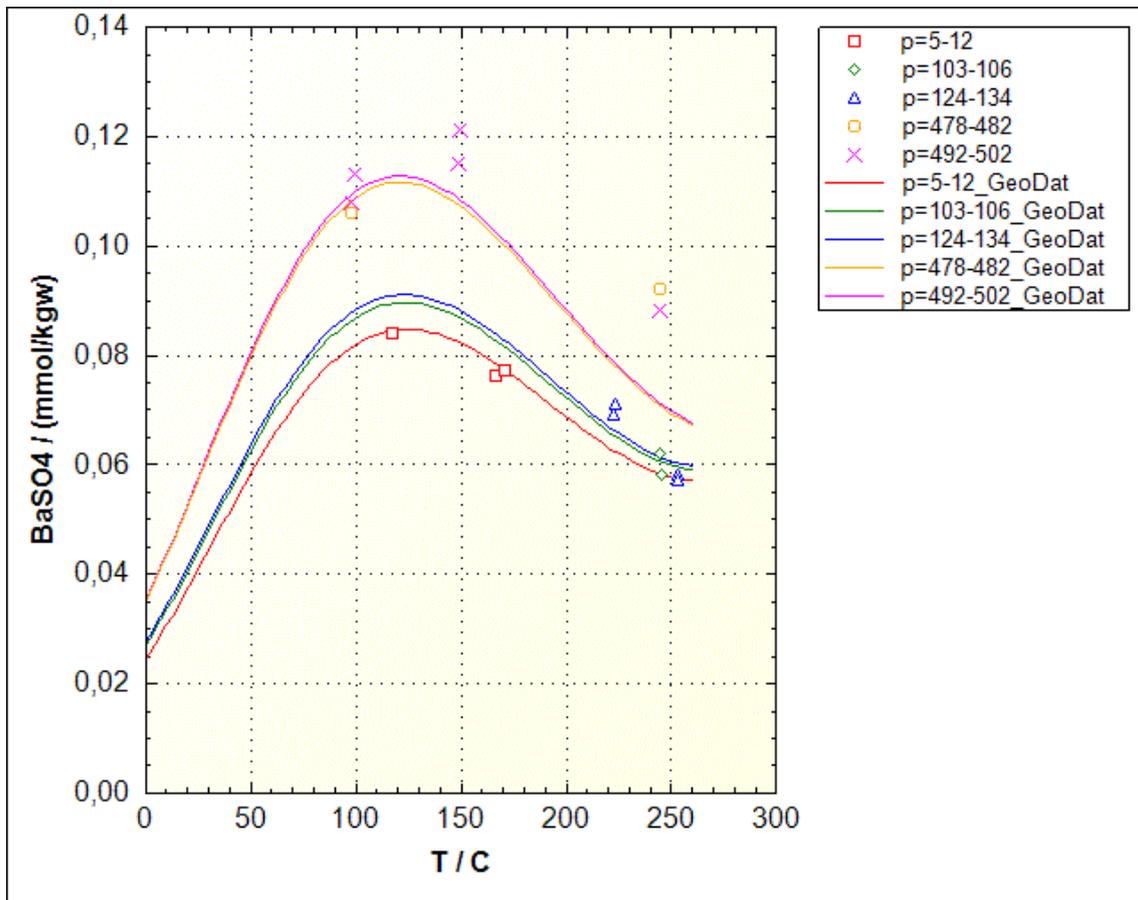


**Abb. 7.1** Löslichkeit von Baryt in NaCl-Lösung bei Sättigungsdampfdruck als Funktion der Temperatur. Vergleich zwischen experimentellen Daten von Templeton /TEM 1960/ und der Modellierung mit GeoDat

In Abb. 7.1 ist zunächst die Abhängigkeit der Baryt-Löslichkeit von NaCl-Konzentration und Temperatur zu sehen. Wie zu erkennen ist, nimmt die Baryt-Löslichkeit mit zunehmender Temperatur und mit zunehmender NaCl-Konzentration zu. Der Druck hat bei diesen Ergebnissen keinen Einfluss. Folglich spiegelt die gute Übereinstimmung von Messdaten und berechneten Konzentrationen eine angemessene Zusammenstel-

lung von Löslichkeitskonstanten und Pitzer-Parametern (jeweils temperaturabhängig!) wider.

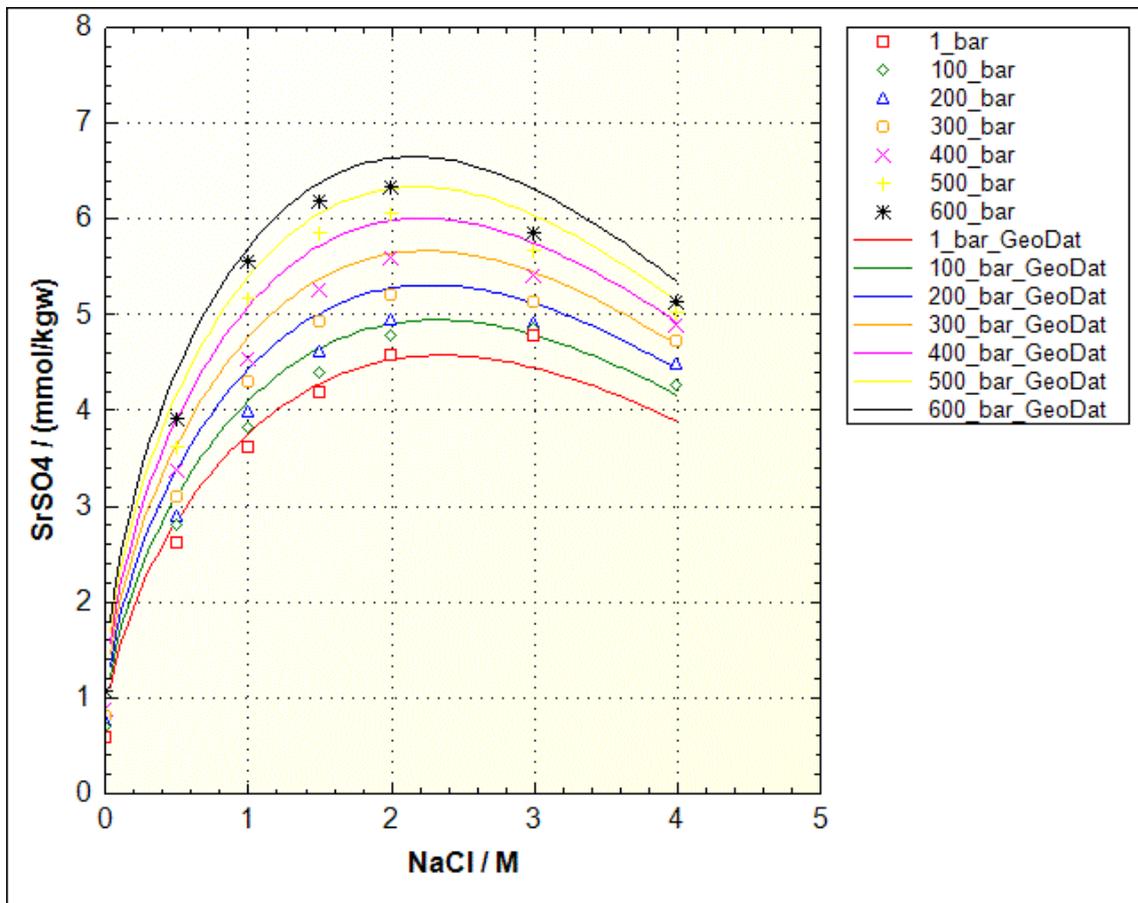
In der folgenden Abbildung betrachten wir die Löslichkeit von Baryt bei einem konstanten NaCl-Gehalt von 0.2 M als Funktion von Temperatur und Druck.



**Abb. 7.2** Löslichkeit von Baryt in 0.2 M NaCl-Lösung als Funktion von Druck und Temperatur. Vergleich zwischen experimentellen Daten von Blount /BLA 1977/ und der Modellierung mit GeoDat

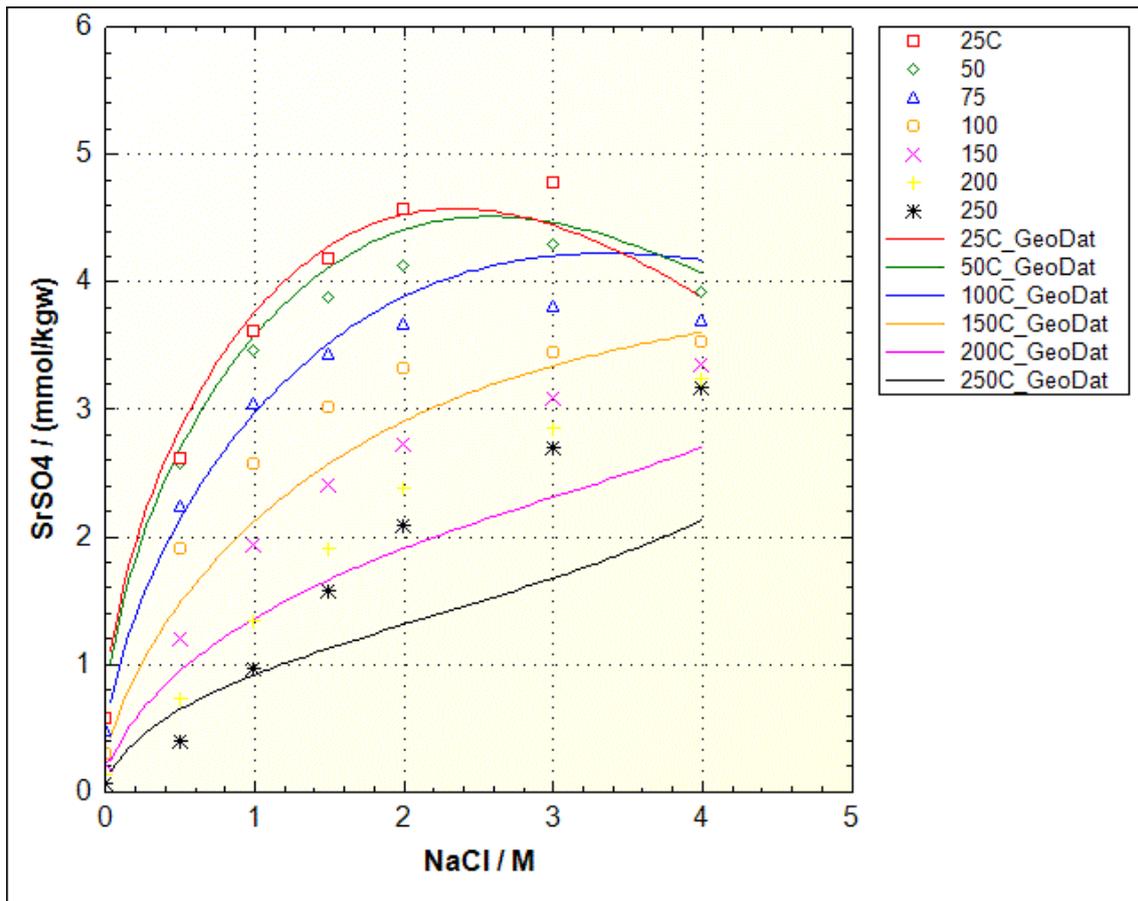
Die betrachteten Bereiche von Temperatur und Druck decken die für den Geothermie-Standort Groß-Schönebeck relevanten Bedingungen ab. Mit dieser Modellrechnung wird dokumentiert, dass auch die HKFmoRR-Koeffizienten sowie die Dichte von Baryt korrekt angesetzt wurden. Zu beachten in diesem Zusammenhang (auch bei dem im Folgenden behandelten Coelestin) ist die geringe Gesamtkonzentration: zwischen 100 und 150 °C und bei einem Druck von 478 und 502 bar durchläuft die Bariumkonzentration ein Maximum von lediglich ca. 0.11 mmol/kg!

Löslichkeitsmessungen von Cölestin bei hohen Temperaturen, Drucken und in NaCl-Lösungen wurden von Howell et al. publiziert /HOW 1992/.



**Abb. 7.3** Löslichkeit von Cölestin in Lösung als Funktion des Druckes. Vergleich zwischen experimentellen Daten /HOW 1992/ und der Modellierung mit GeoDat

Bemerkenswert ist, dass die Löslichkeit von Cölestin mit zunehmender Temperatur abnimmt (ähnlich dem Anhydrit) wohingegen dieser Trend bei Baryt genau umgekehrt ist. Andererseits führt eine Erhöhung des Druckes wie bei Baryt zu einer Erhöhung der Löslichkeit. Da sich im Falle des Cölestins die beiden Einflussfaktoren Temperatur und Druck also gegenseitig kompensieren können, hängen etwaige Ergebnisse bei der Modellierung des reaktiven Stofftransports im Hinblick auf Cölestin somit sehr kritisch von den gewählten Randbedingungen ab.



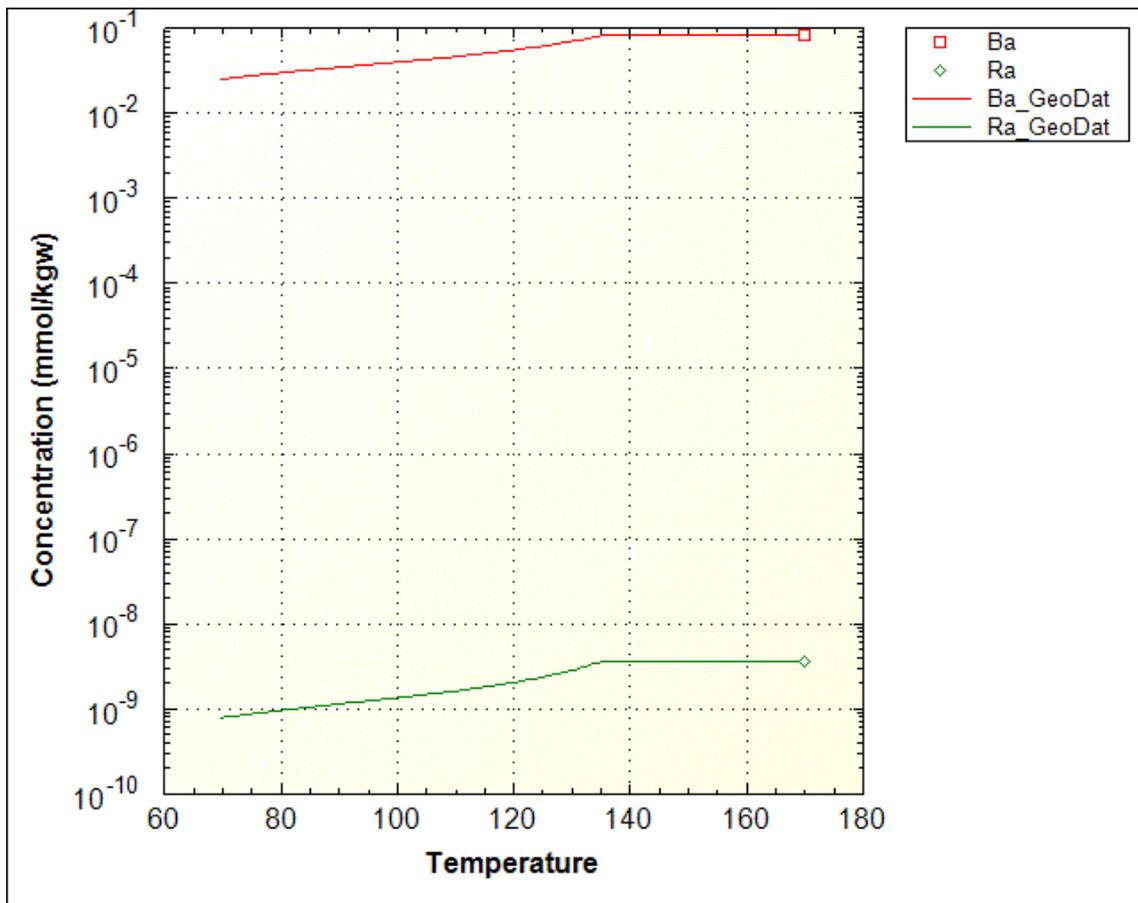
**Abb. 7.4** Löslichkeit von Cölestin als Funktion des NaCl-Gehaltes der Lösung und der Temperatur bei Sättigungsdampfdruck. Vergleich zwischen experimentellen Daten /HOW 1992/ und der Modellierung mit GeoDat

$\text{RaSO}_4$  stellt als radioaktives Begleitmineral ein besonderes Problem für Anlagenbetreiber dar, da es Anforderungen (und damit Kosten) durch Schutzmaßnahmen in der Anlage und für die Entsorgung stellt. Um die Sättigungskonzentration von  $\text{RaSO}_4$  in einer geothermalen Lösung berechnen zu können, wurde daher beschlossen entsprechende Daten in GeoDat einzubauen.

Für  $\text{RaSO}_4$  stehen nur sehr wenige Daten in der Literatur zur Verfügung. Eine Übersicht findet sich in /ROS 2011/, wo Pitzer-Parameter für das System  $\text{RaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  abgeleitet werden. Die Arbeit beschränkt sich zwar auf 25 °C, greift dazu aber auf eine ältere Publikation von Paige et al. zurück /PAI 1998/, in der die temperaturabhängige Löslichkeit des  $\text{RaSO}_4$  in Schwefelsäure gemessen wurde. Für GeoDat wurde folgendermaßen vorgegangen: auf die als sehr zuverlässig eingestufte Löslichkeitskonstante aus /ROS 2011/ wurde die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstanten von Baryt angewendet. Auf die in derselben Arbeit entwickelten Pitzer-Parameter für die

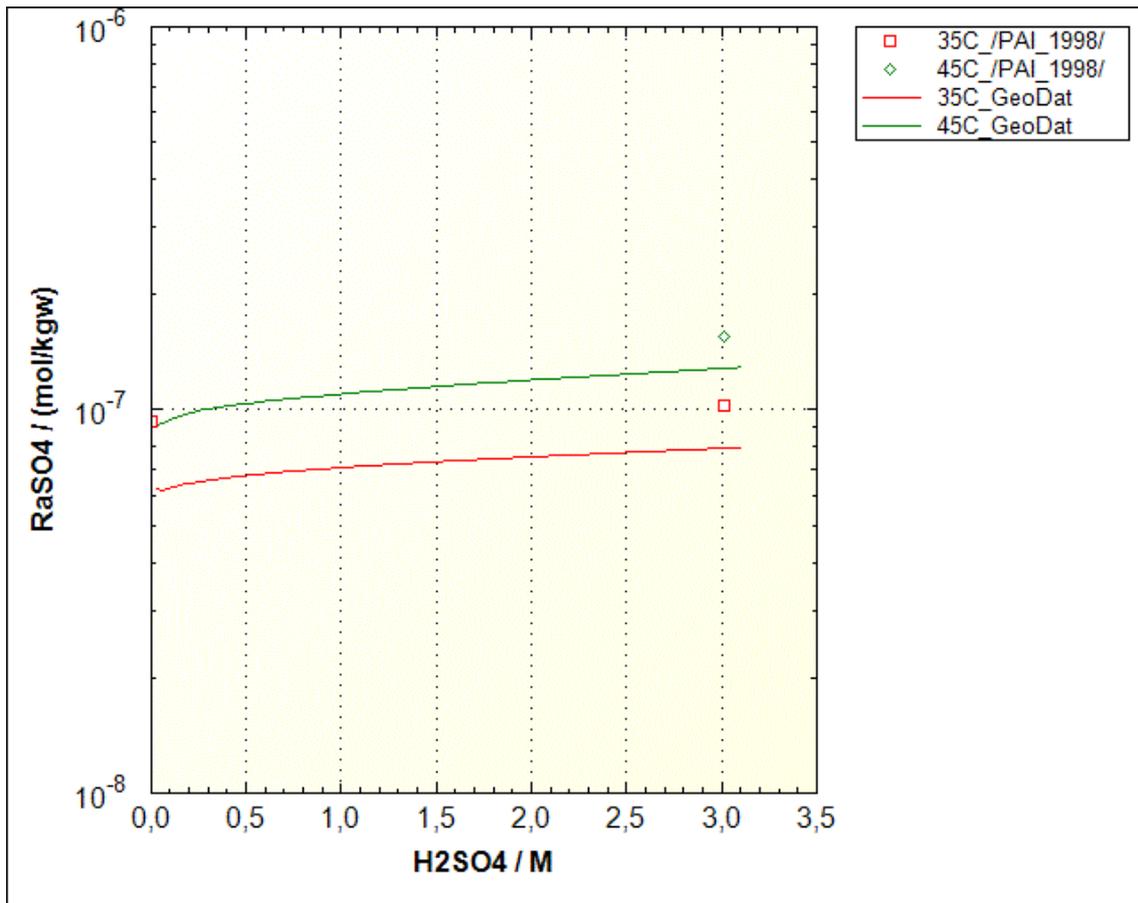
Wechselwirkung mit Chlorid, gültig für 25 °C, wurde die Temperaturabhängigkeit der Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung Ba-Cl angewendet. Die Wechselwirkung mit Sulfat und Hydrogensulfat bzw.  $H^+$  wurde aus der Arbeit Paige et al. /PAI 1998/ abgeschätzt. Für die ternäre theta-Wechselwirkung Ra-Na wurden die Werte für die Wechselwirkung Ba-Na übernommen.

Für die Modellrechnungen wird ferner angenommen, dass das  $RaSO_4$  unter realen, geothermalen Bedingungen niemals als Reinphase, sondern stets nur als Beimengung zum Baryt bzw. Cölestin auftritt. Geochemisch bedeutet dies, dass die Konzentration von freiem Radium im Gleichgewicht mit einer festen Lösung aus  $RaSO_4$  und  $BaSO_4$  um Größenordnungen niedriger liegt, als wenn es als Reinphase vorliegen würde. Aus diesem Grund sind experimentelle Arbeiten, die die Löslichkeit von reinem  $RaSO_4$  zum Inhalt haben, auch eher uninteressant.



**Abb. 7.5** Berechnete Lösungskonzentrationen einer idealen festen Lösung aus Baryt und  $RaSO_4$

Zwei Beispiele für den Test der Ra-Daten in GeoDat sollen hier präsentiert werden. In Abb. 7.5 wurde die Abkühlung einer geothermalen Lösung am Standort Soultz-sous-Forêt modelliert. Die Punkte auf der rechten Seite kennzeichnen den bekannten Anfangsgehalt der Lösung an Barium und Radium. Ab einer Temperatur von etwa 135 °C tritt nach dieser Rechnung eine Übersättigung der Lösung ein, die zu einer Ausfällung einer festen Lösung (Ba,Ra)-SO<sub>4</sub> führt.



**Abb. 7.6** Löslichkeit von reinem RaSO<sub>4</sub> in Schwefelsäure. Experimentelle Daten von PAI 1998

In Abb. 7.6 ist die berechnete Löslichkeit von RaSO<sub>4</sub> in Schwefelsäure dargestellt. Dieses System ist für geothermale Systeme von geringer Bedeutung, stellt aber eine der wenigen Ausnahmen dar, für die überhaupt Daten in der Literatur gefunden werden können. Erkennbar ist die wesentliche höhere Löslichkeit von reinem RaSO<sub>4</sub> im Vergleich zu der wesentlich geringeren (und realistischen) Löslichkeit in Verbindung mit Baryt.

In den folgenden beiden Tabellen sind die für GeoDat entwickelten Löslichkeitskonstanten und Pitzer-Parameter für Erdalkali-Metalle dargestellt.

**Tab. 7.4** Thermodynamische Daten für Erdalkalisulfate ( $\log K(T)$  gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  entspricht dem molaren Volumen in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

<b>CaSO<sub>4</sub> (Anhydrit) → Ca<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>							
$\log K^0$	-4.420						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	4186.20	-2.47533	85377.6	1829.21	0	0	/THEREDA/
$V_{m,i}^0$	-52.2						/LID 1993/, S. 4 – 49, $\rho = 2.61 \text{ g cm}^{-3}$ , "soluble anhydrite"
<b>SrSO<sub>4</sub> (Cölestin) → Sr<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>							
$\log K^0$	-6.457						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	97.3119	0	-4474.24	-35.9422	0	0	/MON 1999/
$V_{m,i}^0$	46.4						/LID 1993/, S. 4 – 103, $\rho = 3.96 \text{ g cm}^{-3}$ , "nat. celestite"
<b>BaSO<sub>4</sub> (Baryt) → Ba<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>							
$\log K^0$	-10.005						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	119.454	0	-6864.59	-43.014	0	0	/MON 1999/
$V_{m,i}^0$	52.1						/MON 1999/
<b>RaSO<sub>4</sub> (cr) → Ra<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>							
$\log K^0$	-10.21						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	119.254	0	-6864.59	-43.014	0	0	Dieselbe T-Funktion wie für Baryt, aber mit einem anderen Wert für $\log K^0$ von /ROS 2011/
$V_{m,i}^0$	52.1						Wert übernommen von Baryt

**Tab. 7.5** Pitzer-Parameter für alle Erdalkali-Metalle in GeoDat, zusätzlich zu jenen aus Tab. 7.2

Parameter	$T^0$	$1/T - 1/T_r$	$\ln(T/T_r)$	$(T - T_r)$	$(T^2 - T_r^2)$	$(1/T^2 - 1/T_r^2)$	Referenz
$\Theta$ (Sr <sup>2+</sup> -Na <sup>+</sup> )	0.10000	80.00000	0.00000	-0.00050	0.00000	0.00000	Abgeschätzt nach /HOW 1992/
$\Psi$ (Sr <sup>2+</sup> -Na <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup> )	0.01280	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
$\Theta$ (Ba <sup>2+</sup> -Na <sup>+</sup> )	0.01000	67.00000	0.00250	0.00000	0.00000	0.00000	Abgeschätzt nach /BLA 1977/ und /TEM 1960/
$\beta^{(0)}$ (Ba <sup>2+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0.20000	0.00000	0.00000	0.00292	-3.87E-06	0.00000	/RAJ 1988/
$\beta^{(1)}$ (Ba <sup>2+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	3.19730	0.00000	0.00000	0.00124	1.81E-05	0.00000	
$\beta^{(2)}$ (Ba <sup>2+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-54.24000	0.00000	0.00000	0.82830	-1.78E-03	0.00000	
$C^\phi$ (Ba <sup>2+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	Auf Null gesetzt
$\beta^{(0)}$ (Ra <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup> )	0.24800	-63.44942	-0.16982	0.00000	0.00000	0.00000	298.15 K Wert nach /ROS 2011/, T-Funktion übernommen von BaCl <sub>2</sub>
$\beta^{(1)}$ (Ra <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup> )	1.47700	-154.49437	1.35652	0.00000	0.00000	0.00000	
$\beta^{(2)}$ (Ra <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup> )	0.00000	-4.26012	0.00448	0.00000	0.00000	0.00000	
$C^\phi$ (Ra <sup>2+</sup> -Cl <sup>-</sup> )	-0.02300	1.26321	0.00163	0.00000	0.00000	0.00000	
$\beta^{(1)}$ (Ra <sup>2+</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	5.26292	0.00000	0.00000	0.01917	0.00000	0.00000	298.15 K Wert nach /ROS 2011/, T-Funktion übernommen von /PAI 1998/
$\beta^{(1)}$ (Ra <sup>2+</sup> -HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	3.13029	0.00000	0.00000	0.01497	0.00000	0.00000	/PAI 1998/
$\Theta$ (Ra <sup>2+</sup> -Na <sup>+</sup> )	0.01000	67.00000	0.00250	0.00000	0.00000	0.00000	Selber Wert wie für $\Theta$ (Ba <sup>2+</sup> -Na <sup>+</sup> )
$\Theta$ (Ra <sup>2+</sup> -H <sup>+</sup> )	0.06000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	/ROS 2011/

### 7.3 Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ )

Blei tritt in geothermalen Lösungen als zweiwertiges Kation sowie (an Verrohrungen und in der oberirdischen Anlage) auch in metallisch-gediegener Form auf. Hydrochemisch unterscheidet es sich erheblich von den ebenfalls zweiwertigen Erdalkali-Metallen. Zum einen sind Hydroxokomplexe in mittleren pH-Bereichen relevant; zum anderen treten insbesondere in höher-salinaren Lösungen Chloro- und Sulfatokomplexe auf, die die Löslichkeit des Bleisulfats signifikant beeinflussen. Somit bestand für Löslichkeitsberechnungen von Anglesit die Herausforderung darin, einen in sich konsistenten Satz von Löslichkeitskonstanten, Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Parametern zu entwickeln.

Die mit Abstand umfangreichste Kompilation von thermodynamischen Daten für Blei findet sich in der Dissertation von Sven Hagemann /HAG 1999/. In ihr wurden nicht nur Komplexbildungskonstanten sondern auch Pitzer-Parameter für Bleikomplexe entwickelt, so dass Löslichkeitsberechnungen von Blei-Mineralen selbst in gesättigten Salzlösungen möglich sind. Ein großer Nachteil dieser Arbeit besteht aber darin, dass alle in ihr enthaltenen Daten nur für die Standard-Temperatur 25 °C gültig und somit für GeoDat zunächst einmal nicht verwendbar sind. Das für diese Arbeit praktizierte Vorgehen bestand daher darin, zunächst polytherme Daten in der Literatur zu recherchieren und daraus abgeleitete Temperaturfunktionen so zu modifizieren, dass sie bei 25 °C mit den Werten von Hagemann konvergieren.

Bei Blei-Chlorokomplexen ist die Fachwelt hinsichtlich der Frage gespalten, ob man die Existenz eines Tetrachlorokomplexes postulieren soll oder nicht. In sehr chloridreichen Lösungen deutet vieles auf seine Existenz hin, weswegen er in der Arbeit von Hagemann auch berücksichtigt wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Chlorokomplexbildung wurde von Nriagu und Anderson untersucht /NRI 1971/. Die von Nriagu und Anderson entwickelte Temperaturfunktion für die Bildung der vier Blei-Chlorokomplexe wurde, wie oben beschrieben, mit den Daten von Hagemann kombiniert. Wir weisen an dieser Stelle auf einen Schreibfehler in /NRI 1971/ hin (B-Term in der Temperaturfunktion für die Bildung von  $\text{PbCl}_2^{(0)}$ ).

Die Entscheidung für Nriagu und Anderson kann durchaus diskutiert werden, da sie ihre Messungen nur bis zu einer Temperatur von 90 °C durchführten. In anderen Arbeiten wurde die Bleikomplexierung bei wesentlich höheren Temperaturen gemessen, siehe zum Beispiel /YUR 1976/ und /LUO 2007/. Jedoch wurde in diesen Arbeiten nicht

die Bildung eines Tetrachlorokomplexes postuliert; eine Nutzung der Daten von Hagemann wäre nicht mehr möglich gewesen.

Die Bildung von Bleisulfatokomplexen wurde bis zu einer Temperatur von 85 °C gemessen /GIO 1985/. Praktischerweise geschah die Ermittlung der Komplexbildungskonstanten im Rahmen von Messungen der Anglesit-Löslichkeit in Natriumsulfatlösungen.

Für Hydroxokomplexe des Bleis wurde auf Daten Shock et al. zurückgegriffen /SHO 1997/ und wie in Kapitel 2.6 beschrieben umgerechnet.

Alle für GeoDat selektierten Komplexbildungskonstanten des Bleis sind in der folgenden Tabelle dokumentiert.

Alle in GeoDat verwendeten Pitzer-Parameter für Blei wurden aus /HAG 1999/ übernommen. Diese Werte wurden für 298.15 K bestimmt. Für GeoDat bedeutet das, dass die Temperaturabhängigkeit aller Reaktionen mit Blei auf jener der Komplexbildungskonstanten und der Löslichkeitskonstanten beruht. Es bedeutet umgekehrt, dass in einer zukünftigen Version von GeoDat keinesfalls Pitzer-Parameter des Bleis gegen Temperaturfunktionen ausgetauscht werden dürften, ohne gleichzeitig jene für Komplexbildungskonstanten und Löslichkeitskonstanten zu ändern!

**Tab. 7.6** Thermodynamische Daten für Blei-Komplexe ( $\log K(T)$  gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  gemäß Gleichung (2.25) in  $\text{cal bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

<b><math>\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}^+</math></b>							
$\log K^0$	1.48						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-36.012	0.11561	3852.0	0.00000	0.00000	-0.00011	298.15 K Wert: /HAG 1999, T-Funktion: /NRI 1971/
$V_{m,i}^0$							unbekannt
<b><math>\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2^{(0)}</math></b>							
$\log K^0$	2.23						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-92.295	0.30759	9264.5	0.00000	0.00000	-0.00032	298.15 K Wert: /HAG 1999, T-Funktion: /NRI 1971/
$V_{m,i}^0$							unbekannt
<b><math>\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_3^-</math></b>							
$\log K^0$	1.82						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-88.933	0.29179	9264.5	0.00000	0.00000	-0.00031	298.15 K Wert: /HAG 1999, T-Funktion: /NRI 1971/
$V_{m,i}^0$							unbekannt
<b><math>\text{Pb}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_4^{2-}</math></b>							
$\log K^0$	0.05						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-84.818	0.26505	9264.5	0.00000	0.00000	-0.00028	298.15 K Wert: /HAG 1999, T-Funktion: /NRI 1971/
$V_{m,i}^0$							unbekannt

**Tab. 7.6** (Forts.) Thermodynamische Daten für Blei-Komplexe ( $\log K(T)$  gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  gemäß Gleichung (2.25) in  $\text{cal bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

<b><math>\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Pb}(\text{SO}_4)^{(0)}</math></b>							
$\log K^0$	2.78						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	0.79230	0.00667	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	298.15 K Wert: /HAG 1999, T-Funktion: /GIO 1985/
$V_{m,i}^0$							unbekannt
<b><math>\text{Pb}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}</math></b>							
$\log K^0$	3.13						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-5.62000	0.06924	-739.20	0.00000	0.00000	-0.00011	298.15 K Wert: /HAG 1999, T-Funktion: /GIO 1985/
$V_{m,i}^0$							unbekannt
<b><math>\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}^+</math></b>							
$\log K^0$	-6.25						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-479.19	-0.15857	19666	185.99	-973643	0.00006	berechnet nach /SHO 1997/
$V_{m,i}^0$	2.4669	-1.76	6.4461	-2.7061	0.7003		/SHO 1997/
<b><math>\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}^{(0)} + 2\text{H}^+</math></b>							
$\log K^0$	-16.95						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-1691.5	-0.54568	65102	662.71	-3381821	0.00019	berechnet nach /SHO 1997/
$V_{m,i}^0$	2.8906	-0.7236	6.0351	-2.749	-0.03		/SHO 1997/
<b><math>\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}(\text{OH})^- + 3\text{H}^+</math></b>							
$\log K^0$	-27.96						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-118.78	-0.01593	3108.9	39.406	-1032430	-0.00001	berechnet nach /SHO 1997/
$V_{m,i}^0$	4.4403	3.0599	4.5482	-2.9054	1.3566		/SHO 1997/

Folgende feste Bleiphasen wurden in GeoDat berücksichtigt: Anglesit ( $\text{PbSO}_4(\text{cr})$ ), Laurionit ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}(\text{cr})$ ) sowie rotes und gelbes Bleioxid. Anglesit und Laurionit stellen relevante Scaling-Minerale dar, wohingegen die beiden Bleioxide aufgenommen wurden, um die entsprechenden Pitzer-Parameter und Komplexbildungskonstanten zu testen. Als potentiell relevantes Blei-Mineral wurde ferner Cerussit ( $\text{PbCO}_3(\text{cr})$ ) übernommen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine weitere relevante Festphase vorerst nicht in GeoDat aufgenommen wird. Elementares Blei kann sich an Verrohrungen elektrochemisch abscheiden. Eine Modellierung dieses Prozesses erfordert jedoch erhebliche zusätzliche Arbeiten, die im Rahmen dieses Vorhabens nicht geleistet werden konnten. Konkret müsste bei der Reduktion von zweiwertigem zu metallischem Blei ein weiteres Agens oxidiert werden. Unter den hier interessierenden Bedingungen wären dies zum Beispiel Eisen ( $\text{Fe}^{(0)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) oder Sulfid ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dreiwertiges Eisen liegt überwiegend in Form von Hydroxokomplexen vor, deren Bildung unter hydrothermalen Bedingungen und in hochsalinaren Lösungen modelliert werden müsste. Im Falle des Sulfids müsste die Komplexbildung mit anderen Metallkationen wie etwa dem Blei wie auch das Gleichgewicht mit Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ) berücksichtigt werden. Aufgrund der Druckverhältnisse müsste für gasförmigen Schwefelwasserstoff eine für hydrothermale und hochsalinare Verhältnisse gültige und überdies in gängigen Geochemie-Codes implementierte Zustandsgleichung identifiziert werden.

In den folgenden beiden Tabellen sind die für GeoDat entwickelten Löslichkeitskonstanten und Pitzer-Parameter für Blei dargestellt.

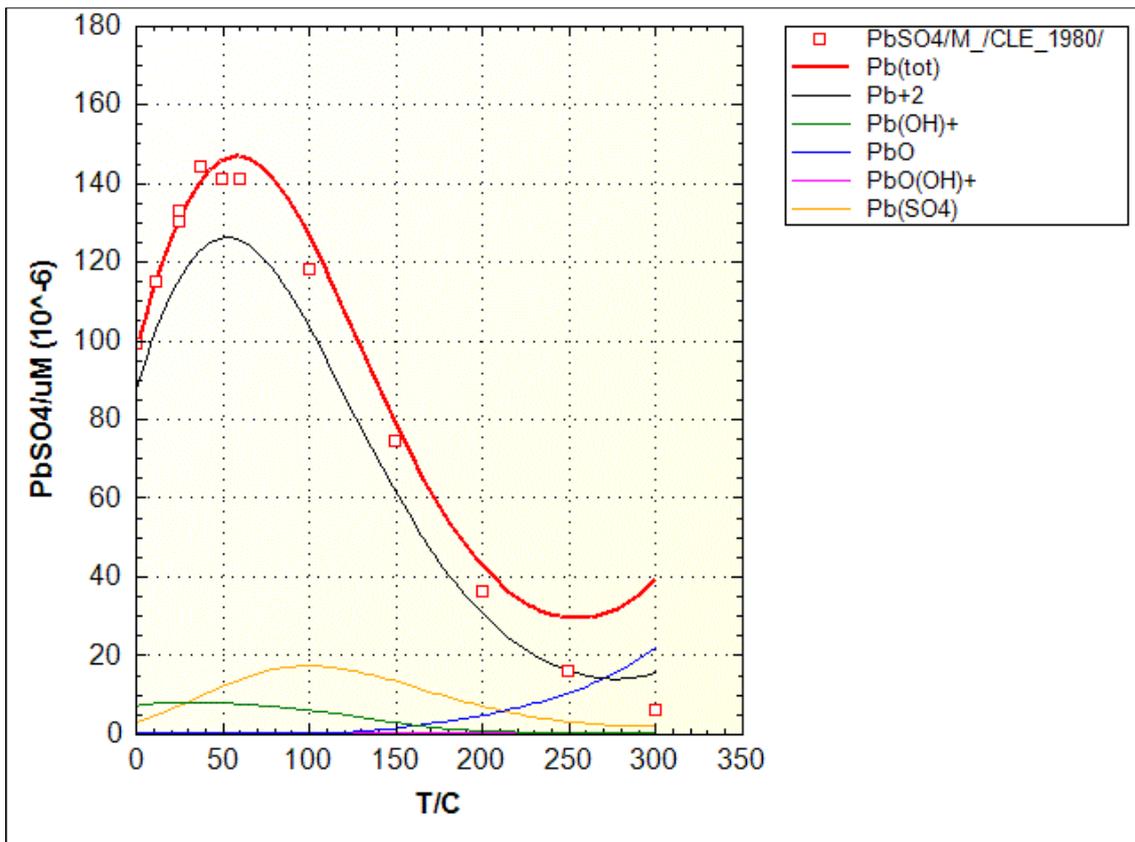
**Tab. 7.7** Thermodynamische Daten für Blei-Mineral ( $\log K(T)$  gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  entspricht dem molaren Volumen in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

<b>PbSO<sub>4</sub> (Anglesit) → Pb<sup>2+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>							
$\log K^0$	-7.936						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-2.6446	-0.0081	586.60	0.00000	-348365	-0.00001	Berechnet nach /CLE 1980/. Reale Messdaten nur bis 363 K! Nur gültig in Verbindung mit Pb-Sulfat-komplexen
$V_{m,i}^0$	-52.2						/LID 1993/, S. 4 – 69, $\rho = 6.2 \text{ g cm}^{-3}$ , "nat. anglesite"
<b>PbO (Litharge, red) + 2H<sup>+</sup> = Pb<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O</b>							
$\log K^0$	12.63						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	949.86	0.33966	-31673	-378.35	1388977	-0.00013	Berechnet aus thermodynamischen Bildungsdaten /NIST 1998/, S. 1721
$V_{m,i}^0$	23.4						/LID 1993/, S. 4 – 68, $\rho = 9.53 \text{ g cm}^{-3}$
<b>PbO (Massicot, yellow) + 2H<sup>+</sup> = Pb<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O</b>							
$\log K^0$	12.74						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	955.83	0.34172	-31812	-380.79	1395651	-0.00013	Berechnet aus thermodynamischen Bildungsdaten /NIST 1998/, S. 1722
$V_{m,i}^0$	27.9						/LID 1993/, S. 4 – 68, $\rho = 8.0 \text{ g cm}^{-3}$
<b>PbCO<sub>3</sub> (Cerussit) = Pb<sup>2+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>							
$\log K^0$	-17.08						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	3384.6	1.16995	-129261	-1346.47	4875904	-0.00045	Berechnet aus thermodynamischen Bildungsdaten /BAR 1989/, S. 1133
$V_{m,i}^0$	40.5						/LID 1993/, S. 4 – 67, $\rho = 6.6 \text{ g cm}^{-3}$ , "nat. cerussite"

**Tab. 7.8** Pitzer-Parameter für Blei in GeoDat

Param.	Spezies	Wert	Param.	Spezies	Wert
$\beta^{(0)}$	$\text{Pb}^{2+}\text{-Cl}^-$	0.31590	$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Mg}^{2+}$	0.35130
$\beta^{(1)}$	$\text{Pb}^{2+}\text{-Cl}^-$	1.61410	$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Mg}^{2+}$	4.70200
$C^\phi$	$\text{Pb}^{2+}\text{-Cl}^-$	-0.00024	$C^\phi$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Mg}^{2+}$	0.03452
$\beta^{(0)}$	$\text{Pb}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	0.20000	$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Ca}^{2+}$	0.14650
$\beta^{(1)}$	$\text{Pb}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	3.19730	$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Ca}^{2+}$	5.45800
$C^\phi$	$\text{Pb}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$	0.00000	$C^\phi$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Ca}^{2+}$	0.03544
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}^+\text{-Cl}^-$	0.30080	$\beta^{(0)}$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-Na}^+$	0.01190
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}^+\text{-Cl}^-$	-0.99160	$\beta^{(1)}$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-Na}^+$	0.00000
$C^\phi$	$\text{PbCl}^+\text{-Cl}^-$	0.00000	$C^\phi$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-Na}^+$	0.00000
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}^+\text{-SO}_4^{2-}$	-0.01020	$\beta^{(0)}$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-K}^+$	-0.53490
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}^+\text{-SO}_4^{2-}$	-6.29000	$\beta^{(1)}$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-K}^+$	0.00000
$C^\phi$	$\text{PbCl}^+\text{-SO}_4^{2-}$	0.00000	$C^\phi$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-K}^+$	0.00000
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Na}^+$	-0.08220	$\beta^{(0)}$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-Mg}^{2+}$	0.57200
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Na}^+$	0.00000	$\beta^{(1)}$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-Mg}^{2+}$	1.25500
$C^\phi$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Na}^+$	0.00000	$C^\phi$	$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}\text{-Mg}^{2+}$	0.00000
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-K}^+$	-0.15890	$\lambda$	$\text{PbCl}_2^{(0)}\text{-K}^+$	-0.19740
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-K}^+$	-0.98850	$\lambda$	$\text{PbCl}_2^{(0)}\text{-Mg}^{2+}$	0.21430
$C^\phi$	$\text{PbCl}_3^-\text{-K}^+$	0.00000	$\lambda$	$\text{PbCl}_2^{(0)}\text{-Ca}^{2+}$	0.16300
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Mg}^{2+}$	0.32420	$\lambda$	$\text{PbCl}_2^{(0)}\text{-Cl}^-$	0.00000
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Mg}^{2+}$	-0.20300	$\lambda$	$\text{PbCl}_2^{(0)}\text{-SO}_4^{2-}$	-0.50500
$C^\phi$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Mg}^{2+}$	0.00000	$\Psi$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-SO}_4^{2-}\text{-Na}^+$	-0.03860
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Ca}^{2+}$	0.19080	$\Theta$	$\text{PbCl}_3^-\text{-SO}_4^{2-}$	0.49730
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Ca}^{2+}$	0.53480	$\Theta$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-SO}_4^{2-}$	-0.23340
$C^\phi$	$\text{PbCl}_3^-\text{-Ca}^{2+}$	0.00000	$\beta^{(0)}$	$\text{PbO}(\text{OH})^-\text{-Na}^+$	0.20538
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Na}^+$	-0.06830	$\beta^{(1)}$	$\text{PbO}(\text{OH})^-\text{-Na}^+$	0.00000
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Na}^+$	2.10400	$C^\phi$	$\text{PbO}(\text{OH})^-\text{-Na}^+$	-0.01326
$C^\phi$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Na}^+$	0.00000	$\beta^{(0)}$	$\text{PbO}(\text{OH})^-\text{-K}^+$	0.44767
$\beta^{(0)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-Na}^+$	-0.28440	$\beta^{(1)}$	$\text{PbO}(\text{OH})^-\text{-K}^+$	-0.83725
$\beta^{(1)}$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-K}^+$	1.47600	$C^\phi$	$\text{PbO}(\text{OH})^-\text{-K}^+$	-0.04148
$C^\phi$	$\text{PbCl}_4^{2-}\text{-K}^+$	0.00000			

Als erster Test wird in der folgenden Abbildung die Temperaturabhängigkeit der Anglesit-Löslichkeit dargestellt.



**Abb. 7.7** Löslichkeit von reinem Anglesit (PbSO<sub>4</sub>(cr)) als Funktion der Temperatur

Es muss darauf hingewiesen werden, dass nur die Werte bis etwa 60 °C tatsächliche Messdaten sind. Die Punkte bei höheren Temperaturen wurden von CLE 1980 berechnet. Der für Geothermie-Belange relevante Temperaturbereich von 70 – 170 °C kann gut reproduziert werden. Bei höheren Temperaturen sagt GeoDat einen Anstieg der Löslichkeit voraus, was wahrscheinlich falsch ist. Der Anstieg in der berechneten Löslichkeitskurve wird dadurch bewirkt, dass bei höheren Temperaturen ein höherer Anteil der neutralen Spezies PbO<sup>(0)</sup> berechnet wird. Nach diesem Modell liegt beim Löslichkeitsmaximum nur ca. 85 % des Bleis als freies Pb<sup>2+</sup> vor.

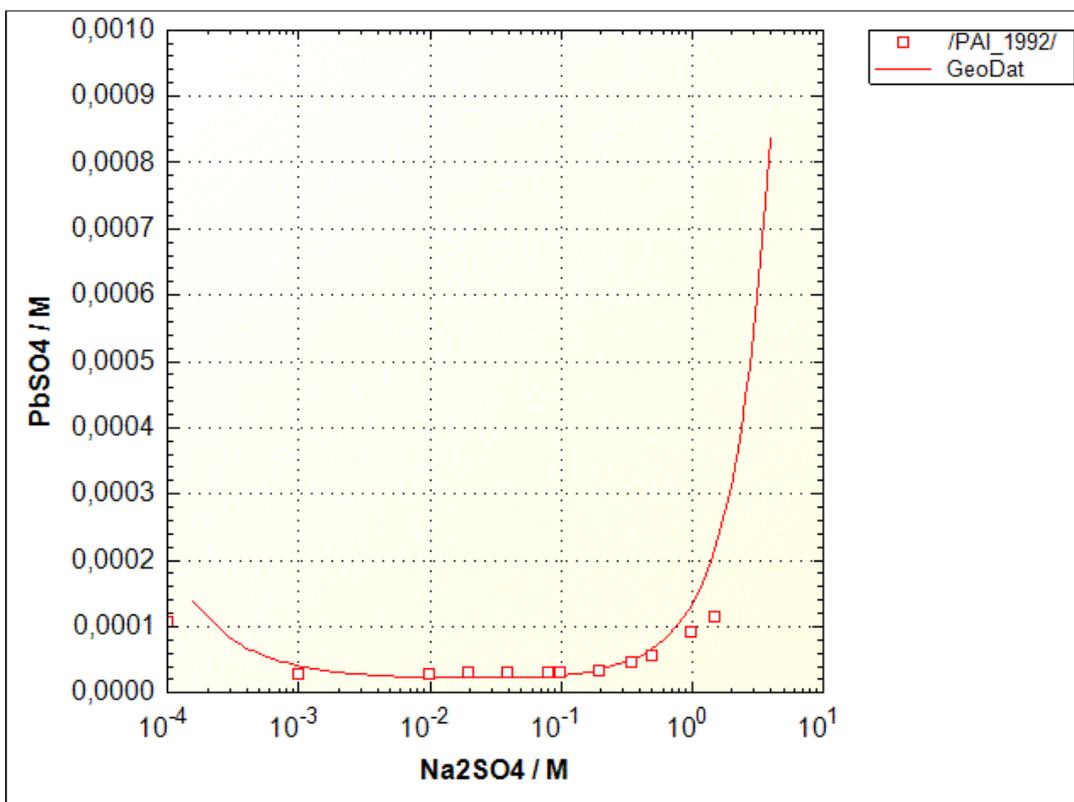
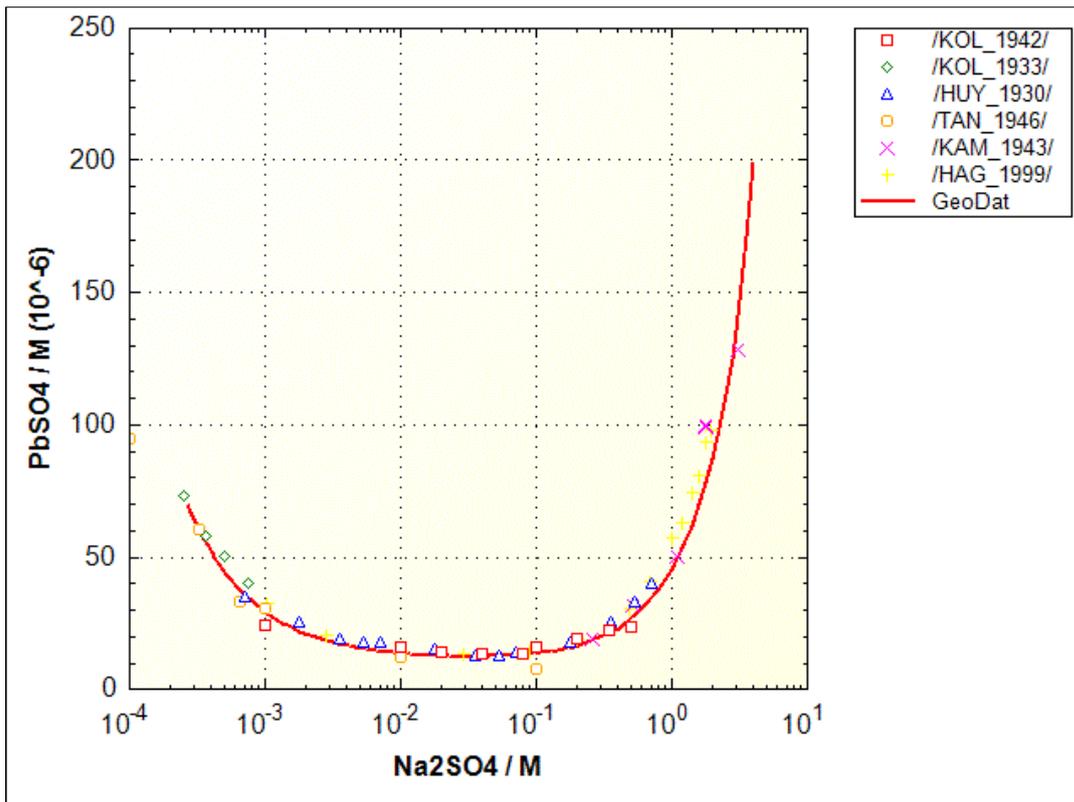
Man kann das reine System PbSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O auch besser rechnen, indem man die Hydroxo- und Sulfatkomplexe aus der Datenbasis entfernt. Es ergibt sich dann eine etwas andere Temperaturfunktion für die Löslichkeitskonstante von Anglesit, mit der sich die Löslichkeit bis 300 °C sehr genau nachrechnen lässt, ohne einen Anstieg bei höheren Temperaturen (ohne Abbildung). Es zeigt sich aber bei der Modellierung anderer, für

die Geothermie wichtigerer Systeme, dass für diese die Berücksichtigung der Bleikomplexe zwingend erforderlich ist.

Diese Situation beschreibt ein fast unvermeidbares Dilemma, dass bei der Erstellung komplexer Datenbasen entsteht: bei der Anpassung heterogener Datensätze, bestehend aus Löslichkeiten, Wasserdampfdrücken, Aktivitätskoeffizienten, jeweils gemessen für unterschiedliche Drücken und Temperaturen, fallen einzelne Systeme hinsichtlich ihrer Berechenbarkeit immer wieder raus. Man muss dann einen Kompromiss finden zwischen einer möglichst realen Darstellung der Lösungs-Speziation und der Berechenbarkeit jener Messgrößen, an denen letztlich das größte Interesse besteht. Im Falle des Bleis muss eine gute Berechenbarkeit von Anglesit in reinem Wasser bei Temperaturen über 200 °C zugunsten einer besseren Berechenbarkeit in komplexen Salzlösungen "geopfert" werden.

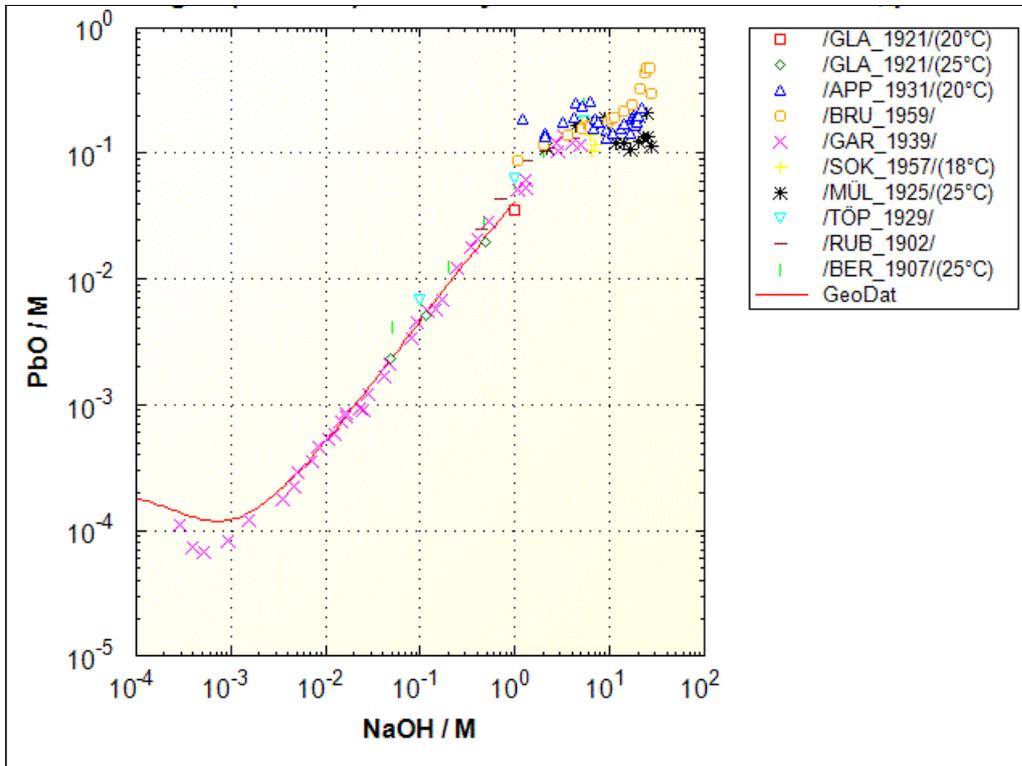
Ein weiterer Aspekt soll an diesem Beispiel verdeutlicht werden: in der Datenbasis tauchen die Pitzer-Parameter für Blei, die Komplexbildungskonstanten und die Löslichkeitskonstanten als getrennte Datensätze auf. Tatsächlich dürfen diese Daten aber nie unabhängig voneinander verändert werden. Bei Vorliegen neuerer Messdaten müssen alle diese Daten simultan für alle interessierenden Systeme optimiert werden. Gleiches gilt auch für alle anderen Daten in GeoDat.

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen Berechnungen mit GeoDat für die Löslichkeit von Anglesit in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen. Die meisten Daten gibt es für 25 °C. Nur eine einzige Arbeit wurde gefunden, in der Löslichkeit von Anglesit bei einer höheren Temperatur gemessen wurde. Der experimentell beobachtete Anstieg der Löslichkeit bei hohen Sulfat Konzentrationen erklärt sich durch die Bildung von Blei-Sulfatokomplexen, die die Aktivität von freiem Blei verringern.



**Abb. 7.8** Löslichkeit von Anglesit ( $\text{PbSO}_4(\text{cr})$ ) in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen;  
 Oben:  $T = 25\text{ °C}$ . Unten:  $T = 60\text{ °C}$

Das folgende System deckt nach aktuellem Kenntnisstand keine für Geothermie-Anlagen relevante Ausfällungsreaktion dar, ist jedoch wichtig, um die in GeoDat implementierten Komplexbildungskonstanten für Blei-Hydroxokomplexe zu testen.



**Abb. 7.9** Löslichkeit von rotem Bleioxid bei 18 – 25 °C als Funktion der NaOH-Konzentration

Die gute Übereinstimmung ist insofern bemerkenswert, als die verwendeten Komplexbildungskonstanten aus einer unabhängigen Quelle berechnet, mithin also nicht an die hier dargestellten experimentellen Daten angepasst wurden.

#### 7.4 Basisdaten für Gesteins-bildende Minerale

Die Selektion thermodynamischer Daten für gesteinsbildende Minerale gehörte ursprünglich nicht zum Arbeitsumfang von GeoDat. Letztlich stammt das geothermale Fluid, das an der Oberfläche zur Energieerzeugung genutzt wird, aber aus einem Gestein mit einer bestimmten Zusammensetzung, in welches es nach dem Entzug von Wärmeenergie auch wieder reinjiziert wird. Auch dieses Gestein steht mit dem Fluid in einem thermodynamischen Gleichgewicht, welches durch die Reinjektion von abgekühlten Fluid gestört wird. Für die Betrachtung von Permeabilitätsänderungen ist es

daher notwendig, auch Lösungsreaktionen der gesteinsbildenden Minerale im (abgekühlten) Fluid modellieren zu können.

Die Einbeziehung von Reaktionen des Gesteins mit Lösungen ist mit einer Reihe von prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden. Zunächst einmal rührt die Kenntnis der Gesteinszusammensetzung aus den Bohrkernen her, die in dem jeweiligen Gebiet gewonnen wurden. Es ist nicht bekannt, wie sich das Gestein entlang des Fließpfades zusammensetzt, den das geothermale Fluid auf seinem gedachten Weg von der Reinjektionsbohrung nimmt. Das Gestein selbst setzt sich nicht ausschließlich aus stöchiometrisch eindeutig definierbaren Mineralphasen zusammen. In den meisten Fällen dominieren feste Lösungen, deren thermodynamische Eigenschaften, damit also auch ihre Löslichkeit und ihr molares Volumen, innerhalb eines bestimmten Wertebereiches variieren. Überdies entstanden viele Gesteine unter gänzlich anderen Temperatur- und Druckbedingungen und befinden sich daher mit ihrer Umgebung lediglich in einem metastabilen Gleichgewicht. Aus modelltheoretischer Sicht bedeutet dies, dass ihre Auflösung erlaubt, ihre erneute Ausfällung aber unterdrückt werden müsste. Ein weiterer Aspekt ist die Tatsache, dass sich gesteinsbildende Minerale in der Regel nicht instantan mit einer Lösung ins Gleichgewicht setzen. Auflösung und Ausfällung sind reaktionskinetisch kontrolliert, wobei die Temperatur, der pH und auch die Lösungszusammensetzung einen Einfluss ausüben.

Es verbietet sich von selbst, für jede denkbare Gesteinszusammensetzung deren thermodynamische Eigenschaften zu bestimmen, zumal sich die Eigenschaften auch unterscheiden können, je nachdem, ob das zu untersuchende Mineral künstlich im Labor hergestellt wurde oder unter natürlichen Umständen kristallisierte. Ein häufig verwendeter, modelltheoretischer Ansatz besteht darin, ein Gestein als feste Lösung aus  $n$  Endgliedern aufzufassen. Eine weitere Vereinfachung besteht in der Annahme, dass die feste Lösung als ideal angenommen wird. In diesem Fall reduziert sich die Aufgabe auf die Ermittlung der thermodynamischen Eigenschaften der  $n$  Endglieder.

Es existiert eine Reihe von Veröffentlichungen, in denen eine jeweils konsistente Datenbasis für gesteinsbildende Minerale präsentiert wird; beispielhaft seien hier die Arbeiten von Berman /BER 1988/, Holland und Powell /HOL 1998/ und Gottschalk /GOT 1997/. Falls jedoch für die geochemische Modellierung ein Programm verwendet wird, das nicht auf dem Prinzip der globalen Gibbs Energie Minimierung beruht, können diese Daten für die geochemische Modellierung aquatischer Systeme nicht ohne weiteres übernommen werden. Vielmehr müssen die publizierten Daten für Bildungs-

enthalpie, Standardentropie und Wärmekapazität als Funktion der Temperatur gemäß Gleichungen (2.44) und (2.46) in Gleichgewichtskonstanten umgerechnet werden. Eine weitere Einschränkung besteht hinsichtlich der primären experimentellen Daten, die für die Erstellung der Datenbasis verwendet wurden. Bei der Fokussierung auf rein thermochemische Daten und der Berücksichtigung von Schmelzdiagrammen können entsprechend eher petrogenetische Prozesse beschrieben werden, wohingegen eine Fokussierung auf Sättigungskonzentration in aquatischen Lösungen eher Löslichkeiten zu reproduzieren vermag.

Der metastabile Charakter vieler in der Natur aufgefunderer und in publizierten Datenbasen berücksichtigter Mineralphasen führt zu einem weiteren Problem. Ausgehend von Druck, Temperatur und Lösungszusammensetzung kann eine geochemische Rechnung zu dem Ergebnis führen, dass bestimmte Mineralphasen als übersättigt angezeigt werden, die in dem modellierten System tatsächlich real niemals gefunden werden. In der Praxis führt dies manchmal dazu, dass Modellierer zu dem Schluss kommen, dass in dem betreffenden System (beispielsweise einem Aquifer im tiefen geologischen Untergrund) die betreffende Phase tatsächlich vorhanden ist, obgleich diese bei Beprobungen (beispielsweise über Bohrkerne) niemals gefunden wurde. Gerade bei der Anwendung auf komplexe, inhärent unbestimmte geologische System gilt daher der Grundsatz: "Eine größere Datenbasis ist nicht besser als eine kleine Datenbasis".

Für GeoDat wurden in Bezug auf gesteinsbildende Minerale zwei Grundsatzentscheidungen getroffen. Erstens sollten nur wenige Mineralphasen in die Datenbasis aufgenommen werden, deren Relevanz für Groß-Schönebeck gesichert oder zumindest wahrscheinlich ist. Zweitens sollten die selektierten Daten einen klar erkennbaren Bezug zu Löslichkeitsdaten haben, da die Berechnung von Löslichkeiten das wesentliche Ziel von GeoDat ist.

Für GeoDat wurden die thermodynamischen Daten für die Endglieder Anorthit, Albit (low), Albit (high), Mikroklin und Sanidin aus der Arbeit von Arnórsson und Stefánsson selektiert /ARN 1999/. Die Zusätze "low" und "high" beziehen sich auf den Kristallisationsgrad; "low" wird mit "fully ordered" assoziiert, und "high" mit "fully disordered". Die von Arnórsson und Stefánsson publizierte Datenbasis ist konsistent zu den thermodynamischen Daten der beiden Basisspezies  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4^0$  aus /SHO 1988/, siehe Tab. 6.1 (Achtung: in den dort genannten Zitaten für  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4^0$  wird auf /SHO 1988/ verwiesen).

**Tab. 7.9** Thermodynamische Daten für gesteinsbildende Minerale ( $\log K(T)$  gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  = molares Volumen in  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )

<b><math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math> (Anorthit) + <math>8\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{Si}(\text{OH})_4</math></b>							
$\log K^0$	-21.03						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-13.593	0.45969	53486	-89.611	-6626129	-0.00031	(1)
$V_{m,i}^0$	100.79						/ARN 1999/
<b><math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8</math> (Albit high) + <math>8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{Si}(\text{OH})_4</math></b>							
$\log K^0$	-19.59						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-6311.0	-1.38068	325724	2347.5	-20054906	0.00031	(1)
$V_{m,i}^0$	100.83						/ARN 1999/
<b><math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8</math> (Albit low) + <math>8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{Si}(\text{OH})_4</math></b>							
$\log K^0$	-20.98						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-6309.8	-1.38068	325040	2347.4	-20054611	0.00031	(1)
$V_{m,i}^0$	100.43						/ARN 1999/
<b><math>\text{KAlSi}_3\text{O}_8</math> (Mikroclin) + <math>8\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{Si}(\text{OH})_4</math></b>							
$\log K^0$	-23.77						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-6400.2	-1.42031	326695	2385.3	-20178050	0.00032	(1)
$V_{m,i}^0$	108.69						/ARN 1999/
<b><math>\text{KAlSi}_3\text{O}_8</math> (Sanidin) + <math>8\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{Si}(\text{OH})_4</math></b>							
$\log K^0$	-23.14						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-6399.5	-1.42031	327079	2384.8	-20173957	0.00032	(1)
$V_{m,i}^0$	108.96						/ARN 1999/

(1) Berechnet thermodynamischen Standarddaten in /ARN 1999/, NICHT nach der dort angegebenen Temperaturfunktion für  $\log K(T)$

Arnórsson und Stefánsson unterscheiden zwei Arten von Alkali-Feldspäten, die sich durch ihre Endglieder unterscheiden. Albit (low) und Mikroklin bilden eine Reihe, Albit (high) und Sanidin die andere. Insbesondere von der Reihe Albit (low)/Mikroklin ist bekannt, dass sie sich tatsächlich nicht ideal verhält, so dass der in GeoDat gewählte Ansatz als Vereinfachung aufgefasst werden muss. Ein weiteres als Plagioklas bezeichnetes Gestein soll hier als feste Lösung aus Anorthit und Albit (low oder high) aufgefasst werden. Die thermodynamischen Eigenschaften von Plagioklasen sind eher noch weniger verstanden als jene von Alkali-Feldspäten.

Die Löslichkeit von Gesteinen ist allgemein als pH-abhängig einzustufen. Dies liegt daran, dass die in Tab. 6.1 aufgeführten Basisspezies für die Elemente Silizium und Aluminium abhängig vom pH Hydrolysereaktionen eingehen. Im Falle des Siliziums nimmt sich die Situation unter der Voraussetzung niedriger Gesamtkonzentrationen sowie der hier interessierenden Druck- und Temperaturbedingungen relativ einfach einfach aus. Bis zu einem pH von etwa 9 ist  $\text{Si(OH)}_4^0$  die einzige relevante Spezies. Bis zu einem pH von etwa 11 wird die einfach deprotonierte Form  $\text{SiO(OH)}_3^-$  relevant. Die weiteren Protolysestufen werden erst jenseits eines pH-Wertes von 11, also in hochalkalinen Lösungen relevant, etwa in Zementporenwässern, und sollen hier nicht weiter betrachtet werden. Thermodynamische Daten für  $\text{SiO(OH)}_3^-$  wurden aus Gründen der Konsistenz von /SHO 1988/ übernommen.

Im Falle des Aluminiums sind die Verhältnisse komplizierter, da im pH-Bereich von zwei bis zehn insgesamt fünf Protolysestufen relevant sind. Eine Vernachlässigung dieser Spezies würde mithin dazu führen, dass pH-bedingte Witterungsprozesse an Gesteinen im Modell nicht abgebildet werden könnten. Aus Gründen der Konsistenz wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung dieser Spezies aus derselben Quelle berechnet wie jene der Basisspezies von Aluminium /SHO 1997/.

In der folgenden Tabelle sind alle thermodynamischen Daten für die in GeoDat enthaltenen Si- und Al-Produktspezies enthalten.

**Tab. 7.10** Thermodynamische Daten für Aluminium- und Silizium-Produktspezies ( $\log K(T)$ ) gemäß Gleichung (7.2),  $V_{m,i}^0$  gemäß Gleichung (2.25) in  $\text{cal bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

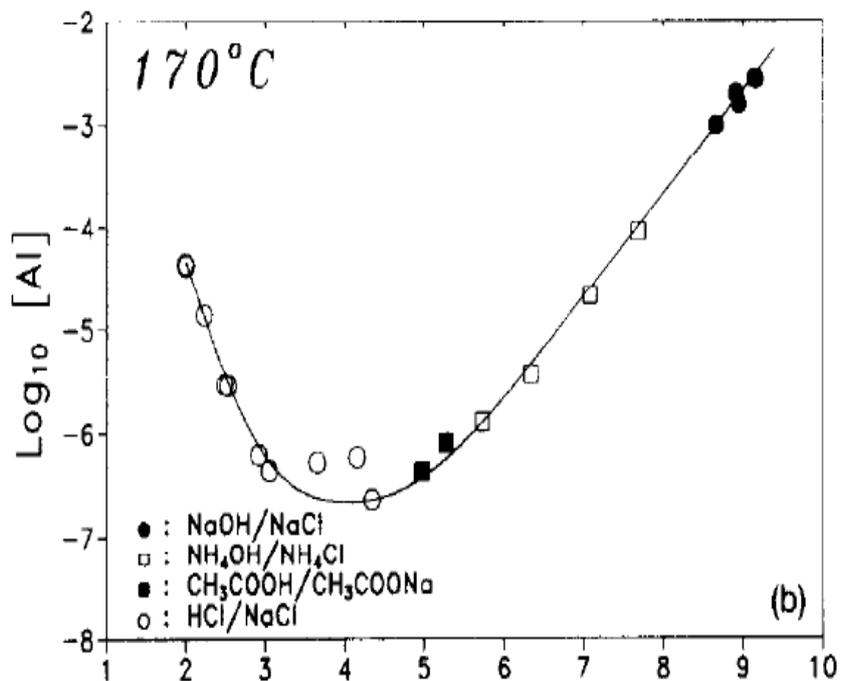
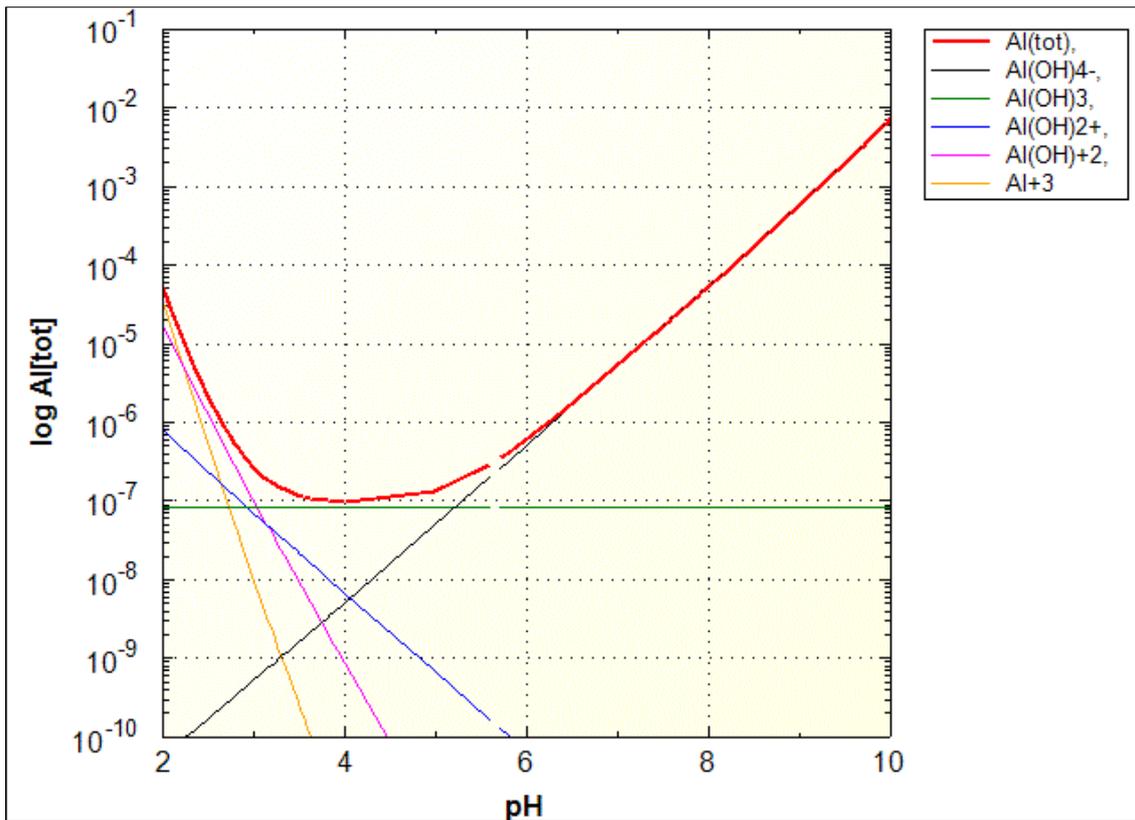
<b><math>\text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+ = \text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}</math></b>							
$\log K^0$	6.61						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-2879.7	-0.91637	119707	1127.7	-5461916	0.00033	(1)
$V_{m,i}^0$	3.5338	0.8485	5.4132	-2.814	-0.03		/SHO 1997/
<b><math>\text{Al(OH)}_4^- + 2\text{H}^+ = \text{Al(OH)}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}</math></b>							
$\log K^0$	11.86						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-1463.1	-0.45411	63793	570.65	-2672078	0.00016	(1)
$V_{m,i}^0$	2.1705	-2.481	6.724	-2.676	0.957		/SHO 1997/
<b><math>\text{Al(OH)}_4^- + 3\text{H}^+ = \text{Al(OH)}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}</math></b>							
$\log K^0$	17.19						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	-51.007	-0.00830	5902.8	18.384	402255	0.00001	(1)
$V_{m,i}^0$	2.0469	-2.7813	6.8376	-2.6639	1.7247		/SHO 1997/
<b><math>\text{Al(OH)}_4^- + 4\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}</math></b>							
$\log K^0$	22.21						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	725.46	0.27795	-18850	-294.44	1329818	-0.00010	(1)
$V_{m,i}^0$	-3.3802	-17.0071	14.5185	-2.0758	2.753		/SHO 1997/
<b><math>\text{Si(OH)}_4^0 = \text{SiO(OH)}_3^- + \text{H}^+</math></b>							
$\log K^0$	-9.59						berechnet aus T-Funktion
$\log K(T)$	4699.3	1.33163	-210603	-1810.2	10524589	-0.00044	(2)
$V_{m,i}^0$	2.9735	-0.5158	5.9467	-2.7575	1.5511		/SHO 1988/

(1) Berechnet thermodynamischen Standarddaten in /SHO 1997/. (2) Berechnet thermodynamischen Standarddaten in /SHO 1988/.

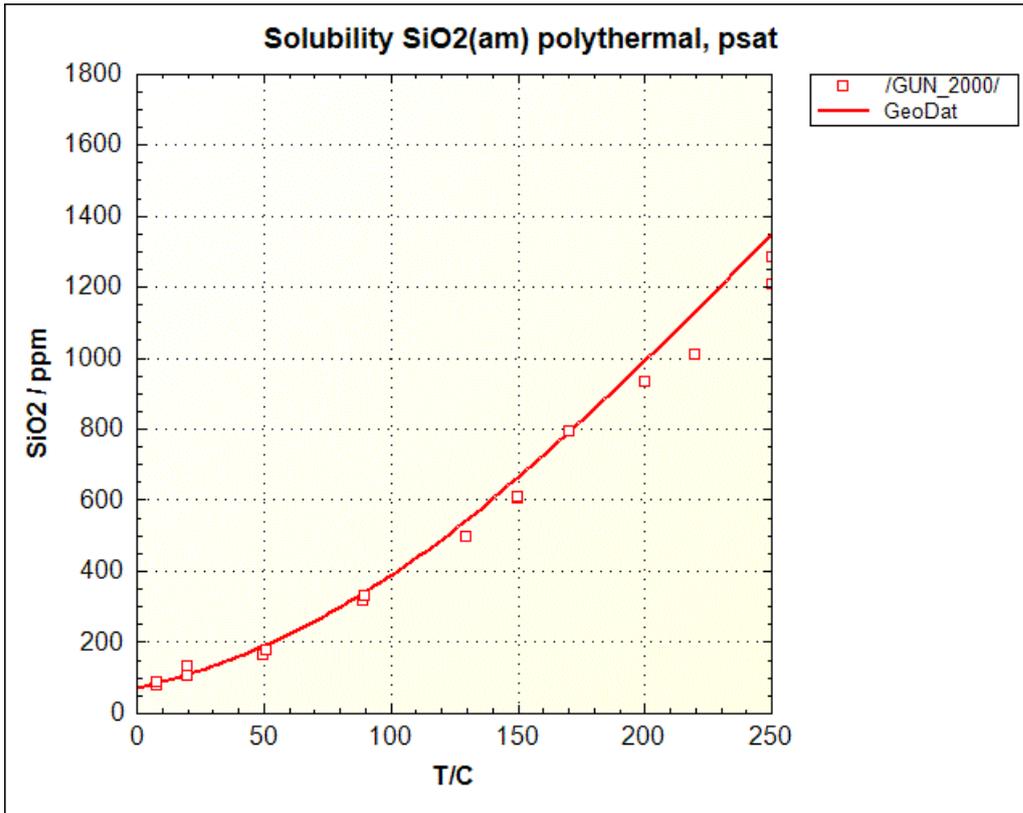
Um die Richtigkeit bzw. Plausibilität der für GeoDat selektierten bzw. berechneten Daten zu überprüfen, wurden Löslichkeitsrechnungen für zwei Systeme durchgeführt, für die präzise Labordaten vorliegen. Hierzu wurden zwei Mineralphasen in GeoDat aufgenommen, die für den eigentlichen Anwendungszweck nicht relevant sind: amorphe Kieselsäure und Boehmit.

In der folgenden Abbildung wird deutlich, dass die verschiedenen Hydrolysestufen des Aluminiums, je nach pH-Wert, in unterschiedlichen Anteilen auftreten, und dass letztlich keine dieser Spezies in der Datenbasis fehlen darf. Die Boehmit-Löslichkeit durchschreitet in diesem Beispiel bei einem pH von etwa 4.0 ein Minimum von etwa  $10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$ . Bemerkenswert ist an diesem Beispiel die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischer Berechnung, obwohl die Löslichkeitsdaten und die für die Ableitung von Bildungskonstanten der einzelnen Aluminium-Spezies verwendeten Basisdaten aus zwei voneinander unabhängigen Quellen stammen. Zu beachten ist, dass die Boehmit-Löslichkeit in wässrigen Lösungen mit einer höheren Ionenstärke gemessen wurde, während die Rechnung mit GeoDat für reines Wasser durchgeführt wurde.

Amorphe Kieselsäure bildet sich schneller als kristalliner Quarz, und kann über lange Zeiten die Gesamtkonzentration an Silizium in Lösung bestimmen. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Konzentration zufriedenstellend (Abb. 7.11). Ab etwa 200 °C treten Differenzen auf, die durch leichte Änderung der Standarddaten für die Spezies  $\text{Si(OH)}_4^0$  zu beheben wären. In der vorliegenden Arbeit wurde aber darauf verzichtet, weil die für amorphe Kieselsäure optimierten Standarddaten für  $\text{Si(OH)}_4^0$  dann nicht mehr konsistent mit /ARN 1999/ wären. Auch diese Situation ist kennzeichnend für das Dilemma, vor dem man bei der Erstellung thermodynamischer Datenbasen steht: letztlich muss man sich bei der Optimierung thermodynamischer Daten für die Systeme entscheiden, die von Interesse sind. Eine nachträgliche Modifikation der Datenbasis eines zusätzlichen Lösungssystems kann die Prognosequalität aller zuvor optimierten Systeme kompromittieren.



**Abb. 7.10** Löslichkeit von AlO(OH) (Boehmit) bei 170 °C in Abhängigkeit vom pH-Wert.; Oben: Berechnung mit GeoDat für reines Wasser; Unten: gemäß /CAS 1993/ in verschiedenen Elektrolytlösungen



**Abb. 7.11** Löslichkeit von amorpher Kieselsäure als Funktion der Temperatur



## **8 Modellierung des reaktiven Stofftransports im geothermalen Reservoir Groß-Schönebeck**

Die Modellierung des reaktiven Stofftransports wurde mit der Programmkopplung OpenGeoSys (OGS) und PHREEQC durchgeführt. PHREEQC befindet sich in aktiver Weiterentwicklung und wurde in den Programmiersprachen C und C++ geschrieben. Es handelt sich um ein Programm, mit dem thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen durchgeführt werden können /PAR 2013/. OGS ist ein ebenfalls in aktiver Weiterentwicklung befindliches Programm, mit dem thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemisch gekoppelte Systeme modelliert werden können (THMC-Kopplung) /KOL 2012/. Dabei wird die Berechnung chemischer Gleichgewichte durch separate Programme durchgeführt, die in geeigneter Weise mit OGS gekoppelt wurden. Kopplungen bestehen derzeit mit PHREEQC, der Programmierbibliothek CHEMAPP sowie GEM-Selektor. Für dieses Projekt wurde die Kopplung mit PHREEQC verwendet, da aktuell nur mit diesem Code (in Verbindung mit OGS) die benötigten polytherm-polybaren Löslichkeitsgleichgewichte in hochsalinaren Lösungen berechnet werden können.

Berechnungen des reaktiven Stofftransports erlauben die Simulation sehr komplexer, geochemischer Systeme, wie sie etwa geothermale Reservoirs darstellen. Die Zuverlässigkeit und der Nutzen der Modellergebnisse hängen aber starkem Umfang von einem Verständnis des Reservoir Aufbaus und der im Reservoir prinzipiell denkbaren Prozesse ab. Diesem Bedarf an Daten steht der Umstand entgegen, dass geothermale Reservoirs nicht direkt für Untersuchungen zugänglich sind, und dass nur wenige Informationen aus Bohrkernproben und seismischen Messungen zur Verfügung stehen, die Rückschlüsse auf lediglich recht grobe Charakteristika des untertägigen Gesteins bezüglich seiner Zusammensetzung und etwaiger Klüfte erlauben. Diese relativ große Unsicherheit unserer Kenntnis bezüglich des räumlichen Aufbaus und der stofflichen Zusammensetzung des Reservoirs muss folglich bei der Erstellung eines numerischen Modells beachtet werden und letztlich später in die Interpretation der Modellergebnisse einfließen.

Die folgenden Eigenschaften des geothermalen Reservoirs gehen in das numerische Modell ein; soweit sie nicht aus direkten Messungen bekannt sind, müssen sie abgeschätzt werden:

- Innerhalb des betrachteten Volumens die gesamte Stratigraphie sowie alle relevanten Eigenschaften der in ihnen enthaltenen Gesteine (Porosität, Permeabilität, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität,...);
- Die Geometrie aller Klüfte und ihre hydraulischen Eigenschaften; diese sind schwierig zu erhalten, da durch seismische Messungen oder Bohrungen nur die größten Klüfte erfasst werden. Dies führt dazu, dass Klüfte in 3D-Modellen entweder durch stochastische Methoden generiert werden müssen, was zu einer großen Zahl kleiner, zufallsverteilter Klüfte führt, oder durch Anwendung eines deterministischen Modells, in welchem nur die wichtigsten Klüfte berücksichtigt werden, die insgesamt die hydraulischen Eigenschaften des Reservoirs wiedergeben.
- Die Temperatur-Verteilung im Reservoir; dies stellt keine große Herausforderung dar, da innerhalb des Reservoirs vor seiner geothermalen Nutzung im Allgemeinen keine hohe Variabilität der Temperatur erwartet werden muss. Zudem lassen sich die geothermalen Temperaturen zuverlässig aus Bohrlochmessungen ableiten.
- Die initiale (ungestörte) Zusammensetzung der Lösung, die im geothermalen Gestein ansteht, inklusive ihres Gehaltes an gelösten Gasen, sowie die Zusammensetzung des Gesteins.

## **8.1 Eigenschaften des Reservoirs in Groß-Schönebeck**

### **8.1.1 Allgemeines**

Das hier betrachtete geothermale Reservoir in Groß-Schönebeck befindet sich im norddeutschen Becken. Dieses stellt eine geologische Region dar, die sich über den größten Teil Norddeutschlands erstreckt, siehe Abb. 8.1. Die Schichtung der einzelnen Gesteinsformationen folgt der Sequenz ihrer Entstehung. Ausgenommen ist der Zechstein, der, bedingt durch seinen halokinetischen Aufstieg, die in Norddeutschland häufig anzutreffenden Salz-Diapire bildet. In den geothermal genutzten Horizonten befinden sich im Wesentlichen Sandstein, Tonstein und Carbonate. Die hier anzutreffenden Lösungen bestehen im Wesentlichen aus jeweils 1 mol/kg NaCl und 1 mol/kg CaCl<sub>2</sub>.

Diese Salzkonzentration stellt einerseits besondere Anforderungen an die thermodynamische Datenbasis und andererseits aufgrund seines Korrosionspotentials an die bei der geothermalen Nutzung eingesetzten Materialien.



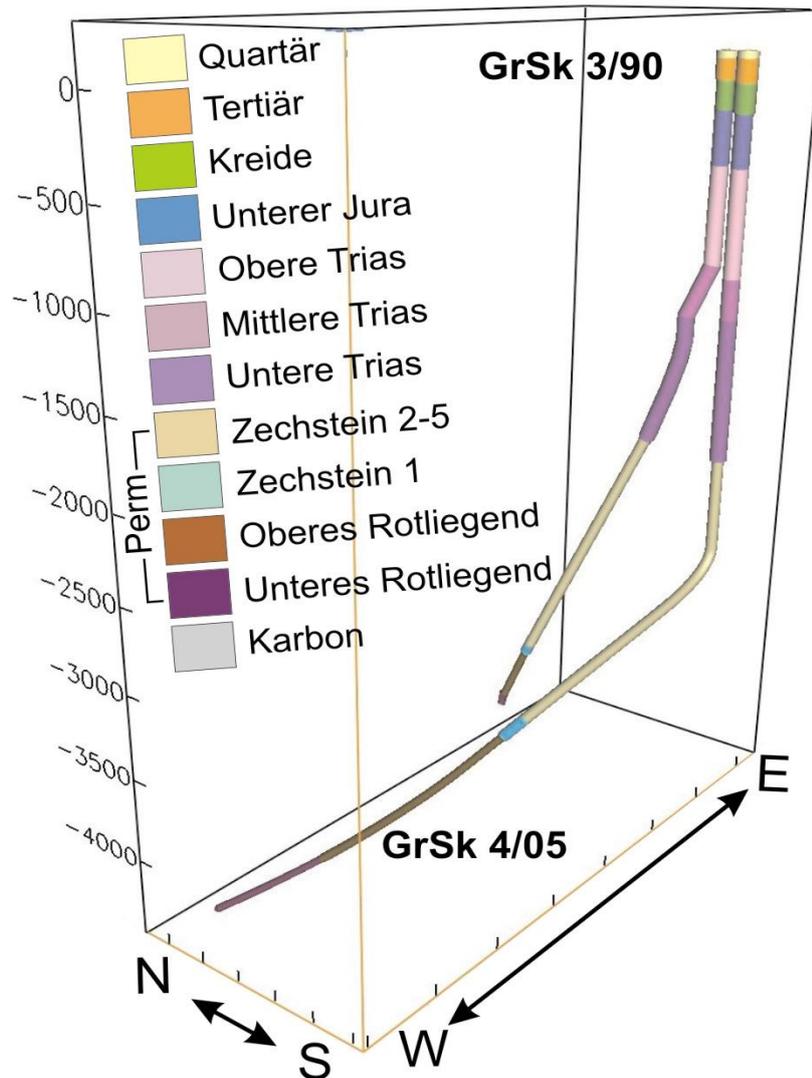
**Abb. 8.1** Geothermale Regionen in Deutschland (Quelle: geotis.de)



**Abb. 8.2** Lage von Groß-Schönebeck in Deutschland (Quelle: google)

Die in Groß-Schönebeck befindlichen Installationen dienen der wissenschaftlichen Forschung und sind nicht für eine kommerzielle Ausbeutung des Reservoirs gedacht. Bisher gab es auch noch keine kontinuierliche Förderung von geothermale Wasser, so dass eine Verifikation von Modellen, die eine kontinuierliche Entnahme von Wärmeenergie simulieren auch nicht möglich ist.

In das Reservoir wurde eine Bohrloch-Dublette bis auf eine Tiefe von 4 000 m getrieben. An der tiefsten Stellen beträgt der Abstand 500 m zwischen den beiden Bohrlöchern, die als "Gt GrSk 4/05" und "E GrSk 3/90" bezeichnet werden.



**Abb. 8.3** Die Bohrloch-Dublette in Groß-Schönebeck /HUE 2006/

### 8.1.2 Stratigraphischer Aufbau und Eigenschaften des Reservoir-Gesteins

Das Reservoir besteht hauptsächlich aus Sandstein und vulkanischem Gestein (Andesiten). Die effektive Dicke beträgt schätzungsweise 80 m. Es befindet sich zwischen 4 100 und 4 400 m unter NN.

**Tab. 8.1** Stratigrafischer Aufbau unter Groß-Schönebeck, Bohrloch GrSk 3/90 /LEN 2001/. Rot hervorgehoben sind die Gesteinsformationen, die zu dem genutzten Reservoir gehören.

<b>Anfangstiefe [m]</b>	<b>Endtiefe [m]</b>	<b>Formation</b>
43,0	168	Quartär
168,0	333,0	Tertiär
333,0	651,0	Kreide
651,0	847,0	Jura (Lias)
847,0	1192,0	Trias (Oberer Keuper)
1192,0	1244,0	Trias (Mittlerer Keuper)
1244,0	1552,0	Trias (Unterer Keuper)
1552,0	1752,0	Trias (Muschelkalk)
1752,0	2000,0	Trias (Röt)
2000,0	2370,0	Trias (Mittlerer Buntsandstein)
2370,0	2390,0	Trias (Unterer Buntsandstein)
2390,0	2450,0	Perm / Zechstein (Ohre-Folge)
2450,0	2609,0	Perm / Zechstein (Aller-Folge)
2609,0	2659,0	Perm / Zechstein (Leinsteinsalz)
2659,0	2761,0	Perm / Zechstein (Leineanhydrit)
2761,0	3800,0	Perm / Zechstein (Kaliflöz Staßfurt)
3800,0	3881,8	Perm / Zechstein (Staßfurtsteinsalz)
3881,8	4084,9	Perm / Zechstein (Kupferschiefer)
4084,9	4192,3	Perm / Rotliegend / Elbe-Wechselfolge
4192,3	4230,5	Perm / Rotliegend / Elbe-Basissandstein
4230,5	4240,0	Perm / Rotliegend / Mirow-Schichten
4240,0	Endteufe	Perm / Rotliegend / Autun

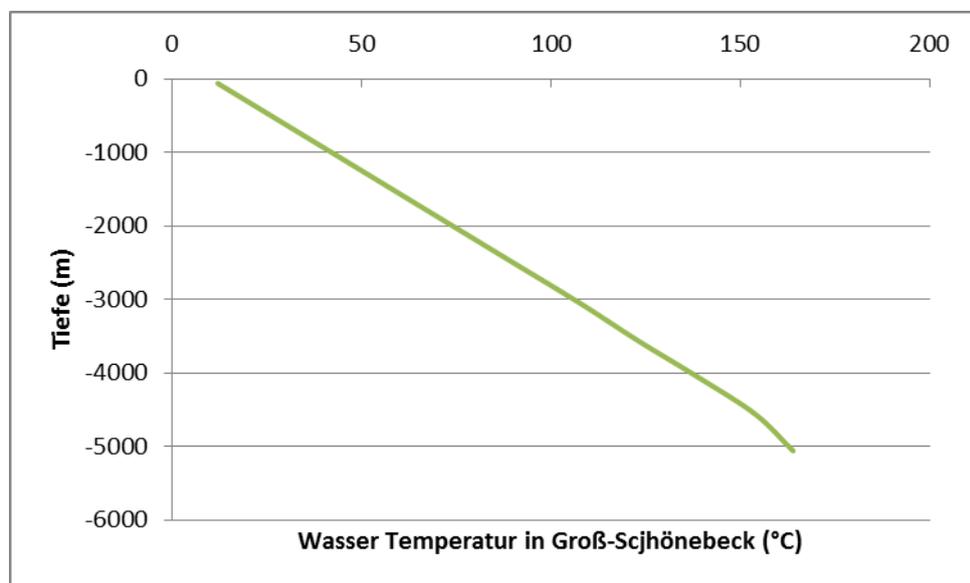
Die Art des Reservoir Gesteins ist bestimmend für einige Eigenschaften des Systems, wie etwa die Permeabilität und die Porosität. Diese Eigenschaften wiederum kontrollieren den Wärmeaustausch zwischen Gestein und Lösung, die chemischen Reaktionen, und auch die Energie, die notwendig ist, um Wasser über die Injektionsbohrung zurück ins Reservoir zu pumpen. Das Verständnis dieser Prozesse ist unabdingbar für die Modellierung des reaktiven Stofftransports; sie kontrollieren letztlich die Effizienz und die Rate, mit der Wärme aus dem tiefliegenden Gestein gewonnen werden kann.

Die integrale Permeabilität des Reservoirs beträgt  $1.28E-12m^2$  /DRI 2014/ mit einer Porosität von etwa 10 %. Die mittlere Dichte des Gesteins wird mit  $2\ 650\ kgm^{-3}$  veranschlagt.

### 8.1.3 Thermische Eigenschaften des Reservoirs

Die thermischen Eigenschaften des Reservoir Gesteins müssen so genau wie möglich bekannt sein, da sie entscheidend dafür sind, wieviel Wärmeenergie dem Reservoir entzogen werden kann. Der anfängliche Energiegehalt des Reservoirs ergibt sich aus dessen Anfangstemperatur und integraler Wärmekapazität, während die Rate, mit der Wärme entzogen werden kann von der Wärmeleitfähigkeit des Gesteins kontrolliert wird. Dementsprechend kann dem Wärmefluss in der Betriebsphase entnommen werden, wann ein weiterer Betrieb voraussichtlich unwirtschaftlich werden würde. Durch eine bestimmte Abfolge von Betriebs- und Ruhephasen, in denen sich das Reservoir wieder aufheizt, kann die über Jahrzehnte reichende integrale Energiegewinnung am Standort optimiert werden.

Groß-Schönebeck weist einen relative hohen thermischen Gradienten von  $3\ ^\circ C/100\ m$  auf, siehe folgende Abbildung. Die Temperatur in Bohrlochtiefe liegt bei  $150\ ^\circ C$ .



**Abb. 8.4** Thermischer Gradient im geothermalen Reservoir bei Groß-Schönebeck (Quelle: geotis.de)

Man erkennt, dass der thermische Gradient bis auf 4 500 m keine irregulären Sprünge aufweist. Dies weist auf eine sehr geringe vertikale Zirkulation des Tiefenwassers hin. Der Transport von Wärme aus der Tiefe findet also ausschließlich durch Wärmeleitung im Gestein statt. Ein konvektiver Transport findet nicht statt. Für die geothermal Nutzung ist das positiv zu bewerten, da die Wärme dann ausschließlich über die Förderbohrung nach oben gelangt und nicht anderweitig für die Nutzung verloren geht.

Der am nächsten gelegene Punkt, für den der Wärmefluss bekannt ist /HUR 2002/ liegt bei den geographischen Koordinaten (52.94; 13.28) und weist einen relativ hohen Wert von  $74 \text{ mW/m}^2$  auf. Das Reservoirgestein verfügt über eine integrale Wärmekapazität von  $920 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  /DRI 2014/ und eine Wärmeleitfähigkeit von  $3.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass sich das Gestein in einer Ruhephase schneller wieder aufheizen würde als an den meisten anderen Standorten in Deutschland, was ökonomisch natürlich von Bedeutung ist.

Das Fluid, welches sich im Gestein befindet, weist eine Wärmekapazität von  $4 193.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und eine Wärmeleitfähigkeit von  $0.65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf.

#### **8.1.4 Zusammensetzung des Fluids**

Die Tiefenfluide im norddeutschen Becken sind saline, NaCl und  $\text{CaCl}_2$ -dominierte Lösungen. Sie scheinen sich in drei Schritten gebildet zu haben /TES 2007/:

1. Bildung einer Primärlösung durch Eindunstung von Meerwasser
2. Vermischung von Primärlösung und Oberflächenwasser
3. Auflösung von Halit (NaCl) durch die resultierende Lösung durch Kontakt mit dem Wirtsgestein

Beginnend im Jahr 2001 wurde eine Vielzahl von Analysen der Lösung in Groß-Schönebeck durchgeführt. Die Messwerte unterlagen einer gewissen Streuung /REG 2013/. Dies ist möglicherweise auf eine Vermischung der ungestörten Tiefenlösung mit Injektionslösung zurückzuführen, die im Zuge von Stimulationsmaßnahmen, Pumpentests usw. durchgeführt wurden. Hinzu kommt, dass zwischen den Phasen, in denen Lösung verpresst bzw. gefördert wurde, das Tiefenfluid mit Komponenten im Bohrloch reagieren und seine Temperaturen ändern konnte, was in der Folge zu Korrosions-, Auflösungs- und Ausfällungsprozessen geführt haben kann. Insofern musste

jede Lösung, die nach einer Ruhephase gefördert wurde, eine andere Zusammensetzung haben, als die zuletzt geförderte Lösung vor der betreffenden Ruhephase.

Für die Simulationsrechnungen wurde die Zusammensetzung jenes Fluids ausgewählt, das vor Beginn der Frack-Tätigkeiten in Groß-Schönebeck angetroffen wurde, und von dem angenommen werden kann, dass es dem ungestörten Tiefenfluid am nächsten kommt.

Die für die Modellrechnungen verwendete Zusammensetzung des Tiefenfluids ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tab. 8.2** Zusammensetzung der ungestörten Lösung im geothermalen Reservoir in Groß-Schönebeck (Quelle: GFZ Potsdam)

	<b>Einheit</b>	<b>Gemessene Zusammensetzung</b>
pH	-	6.8
Pe	V	-3.5
Ba	mol/kg	2.10E-04
C	mol/kg	2.11E-03
Cl	mol/kg	4.03E+00
Ca	mol/kg	1.15E+00
Fe	mol/kg	1.73E-03
K	mol/kg	6.34E-02
Mg	mol/kg	1.51E-02
Na	mol/kg	1.43E+00
Pb	mol/kg	7.43E-04
S	mol/kg	1.24E-03
Sr	mol/kg	1.85E-02

Es muss dennoch darauf hingewiesen werden, dass die angegebene Zusammensetzung eine große Unsicherheit aufweist. Diese ergibt sich aus der eigentlichen Messunsicherheit und der Beprobungsmethode. Tatsächlich wurde die Lösung ja in 4 000 m Tiefe gewonnen. Auf ihrem Weg an die Oberfläche war die Lösung Temperatur- und Druckschwankungen ausgesetzt, wodurch sich die Lösungszusammensetzung geändert haben kann. Auch durch die Extraktion des Gasanteils kann sich die Lösungszusammensetzung geändert haben.

Den Hauptanteil an gelösten Gasen hat Stickstoff, gefolgt von Methan. Kohlendioxid ist in geringen Konzentrationen vertreten. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht.

**Tab. 8.3** Gelöste Gase im Tiefenfluid von Groß-Schönebeck /REG 2013/. Das Gas-Lösung Volumenverhältnis betrug 1.0

<b>Gaskomponente</b>	<b>Anteil / Vol-%</b>
CO <sub>2</sub>	1
CH <sub>4</sub>	13
He	2
H <sub>2</sub>	2
N <sub>2</sub>	82

Entgasungsprozesse werden in dieser Arbeit nicht betrachtet, da diese im Wesentlichen nur an der Oberfläche nach einer Druckentlastung auftreten, wenn das Fluid nach oben gepumpt wurde. Die Verhältnisse in den Bohrlöchern und in der Anlage an der Oberfläche sind kompliziert und können mit OGS nicht abgebildet werden.

### 8.1.5 Ausfällungen

Von GFZ werden regelmäßig Beprobungen mit dem Ziel durchgeführt, Ausfällungsprodukte zu identifizieren /REG 2013/. Den größten Anteil nehmen Baryt (in der Anlage über Tage) und elementares Kupfer (im Bohrloch) ein. In kleineren Anteilen ist Laurionit und Calcit anzutreffen. Magnetit findet sich in Spuren. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht.

**Tab. 8.4** Ausfällungen in Groß-Schönebeck /WOL 2011/

<b>Anteil</b>	<b>Ausfällung</b>
Hauptkomponenten (> 10 gew-%)	Elementares Kupfer, Baryt
Nebenbestandteile (1 < > 10 gew-%)	Laurionit, Calcit
Spuren (< 1 gew-%)	Magnetit

Natürlich müssen dies nicht dieselben Mineralphasen sein, die im geothermalen Tiefengestein stabil sind. Sie weisen dennoch in die Richtung, in die eine thermodynamische Datenbasis entwickelt werden muss.

### 8.1.6 Zusammensetzung des Gesteins

Das Reservoirgestein befindet sich in permanentem Kontakt mit dem Tiefenfluid. Etwaige Reaktionen zwischen (abgekühlter) Lösung und Gestein müssen daher von der thermodynamischen Datenbasis abgedeckt und im numerischen Reservoirmodell berücksichtigt werden. Insofern ist es zwingend erforderlich, die initiale Gesteinszusammensetzung so genau wie möglich zu kennen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung des Reservoirgesteins von Groß-Schönebeck dargestellt.

**Tab. 8.5** Zusammensetzung des Reservoirgesteins von Groß-Schönebeck /DRI 2014/

<b>Mineral</b>	<b>Volumen-Anteil [vol-%]</b>
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	2.65
Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )	0.04
Baryt ( $\text{BaSO}_4$ )	0.09
Hämatite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	1.1
K-Feldspat ( $(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ )	4.78 – 6.17
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	36 – 65
Laurionit ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ )	0
Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	7.11
Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	0.66
Illit	< 0.086
Pyrit ( $\text{FeS}_2$ )	< 0.01
Chlorit	< 1.50
Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	< 0.0028

Einige der oben genannten Mineralphasen weisen eine extreme langsame Auflösungsgeschwindigkeit auf (wie etwa Quarz und Feldspat), so dass sie für Dauer des Anlagenbetriebs als metastabil angesehen werden können. Ihre Berücksichtigung im numerischen Modell wird unten erklärt werden. Obwohl diese Mineralphasen bei der Modellrechnung chemisch quasi als inert angenommen werden können, ist es dennoch wichtig, von ihrer Anwesenheit im Reservoirgestein zu wissen, da von der ungestörten Reservoirlösung angenommen werden muss, dass sie sich im Laufe sehr langer Zeiträume mit eben diesen Mineralphasen äquilibriert hat. Dies jedoch hat Einfluss auf die initiale Lösungszusammensetzung, die für den Anfang der Simulation angenommen wird.

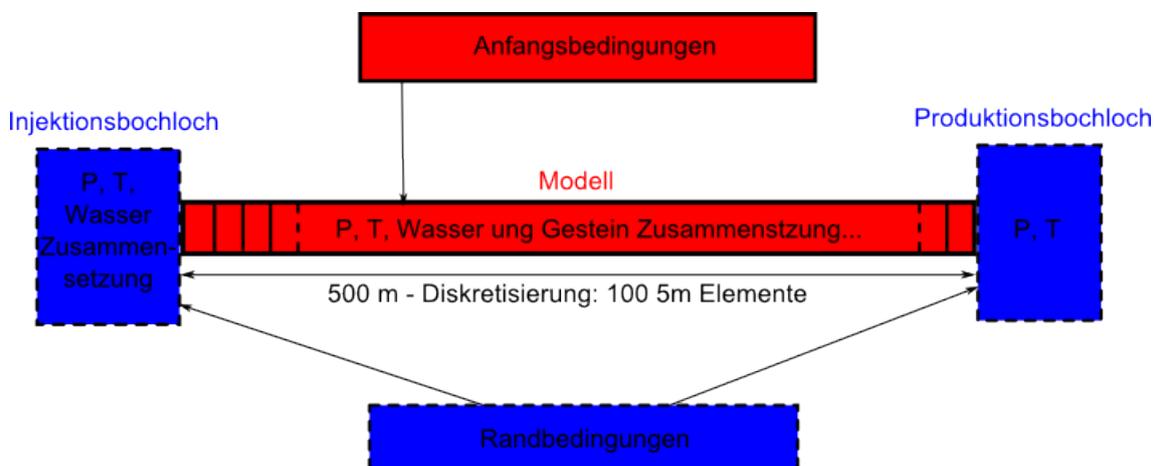
## 8.2 Reservoirmodell

### 8.2.1 Modelleigenschaften

Mit den Daten, die in Kapitel 8.1 besprochen wurden, wurde ein Modell für das geothermale Reservoir Groß-Schönebeck erstellt. Für die Simulationsrechnung wurde die Kopplung von OpenGeoSys mit PHREEQC verwendet. Dabei fand die im Rahmen dieses Vorhabens entwickelte Parameterdatei GeoDat (Rev. 1.0) Anwendung. Das Hauptziel dieser Rechnung war es, die Mineralphasen, die den größten Einfluss auf die Reservoir-Chemie ausüben, zu identifizieren, sowie deren Auswirkungen auf Porosität und Permeabilität zu quantifizieren. Ein weiteres Anliegen dieser Rechnung besteht darin, die Modellunsicherheit aufzuzeigen, die mit unvermeidbaren Messfehlern einhergeht.

Für diesen Zweck ist es ausreichend, ein 1D Modell zu generieren. Damit kann zwar die Zirkulation von Tiefenfluiden innerhalb des Reservoirs nicht dargestellt werden. Es genügt aber zur Identifikation der wichtigsten geochemischen Reaktionen sowie zur Berechnung des sich über die Zeit ändernden Temperaturprofils entlang der Fließstrecke.

Das Modell stellt das Reservoir Gestein zwischen Injektions- und Förderbohrung als eine 1D Strecke von 500 m Länge dar, die in 100 Elementen zu jeweils 5 m Länge unterteilt wurde. Die beiden Bohrungen begrenzen das Modell auf beiden Seiten. Die Anfangsbedingungen sind zum Zeitpunkt  $t = 0$  in allen 100 Elementen identisch.



**Abb. 8.5** 1D Modell des geothermalen Reservoirs Groß-Schönebeck

**Tab. 8.6** Allgemeine Eigenschaften des Modells

<b>Eigenschaft</b>	<b>Wert für Gestein</b>	<b>Wert für Lösung</b>
Permeabilität	1.28E12 m <sup>2</sup>	-
Porosität	0.1	-
Wärmeleitfähigkeit	3.18 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0.65 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Wärmekapazität	920 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	4 193.5 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Dichte	2 650 kg m <sup>-3</sup>	1 178 kg m <sup>-3</sup>

Mit den in Tab. 8.6 aufgeführten Eigenschaften sind die Rate, mit der dem Reservoir Wärme entzogen werden kann, und der Zeitpunkt, an dem dieses erschöpft sein wird, determiniert. Um das Modell zu vervollständigen, müssen nun die Rand- und Anfangsbedingungen festgelegt werden.

**Tab. 8.7** Rand- und Anfangsbedingungen des Reservoir Modells

<b>Eigenschaft</b>	<b>Randbedingung: Injektionsbohrung</b>	<b>Anfangsbedingung: Gesamter Modelbereich</b>	<b>Randbedingung: Produktions- bohrung</b>
Temperatur	70 °C	150 °C	Nicht spezifiziert
Druck	450.5 bar	450 bar	449.5 bar
Lösung	Injektionsfluid	Reservoirfluid	Nicht spezifiziert
Gestein	Nicht spezifiziert	Reservoir Gestein	Nicht spezifiziert

Wie der obigen Tabellen zu entnehmen ist, besteht zwischen den Drucken in Injektions- und Förderbohrung eine Differenz von 1 bar. Diese Druckdifferenz bewirkt die Bewegung des Fluids und wird letztlich durch die eingesetzten Pumpen erzeugt. Der tatsächliche im geothermalen Reservoir wirksame Druckgradient würde aber wahrscheinlich ein anderer sein.

Tatsächlich bezieht die Produktionsbohrung ihr Fluid aus einem dreidimensionalen Reservoir. Damit steht prinzipiell ein großes Volumen an heißem Fluid zur Verfügung, einhergehend mit einem entsprechend hohen Betrag an Wärmeenergie. In einem 1D Modell steht jedoch nur das Reservoir Volumen auf einer gedachten Linie zwischen Injektions- und Förderbohrung zur Verfügung. Dadurch ist die in einer 1D Simulation "förderbare" Wärmeenergie viel geringer als in Wirklichkeit. Der Druckgradient muss nun so angepasst werden, dass die Zeit, die bis zur Ausbeutung des geothermalen

Reservoirs im 1D-Fall verstreicht, jener gleicht, die im 3D-Fall zu erwarten wäre; dies sind etwa 30 Jahre.

Ferner muss bedacht werden, dass die im Modell angesetzten Fließraten in der Förderbohrung aus physikalischen Gründen viel geringer sein werden als in Wirklichkeit beobachtet.

Im Gegensatz zu den Drucken sind die im Modell angenommenen Temperaturen realistisch. Vor der Förderung von Wärmeenergie beträgt die Temperatur im Reservoir 150 °C. Durch die Reinjektion von Fluid mit einer Temperatur von 70 °C wird diese Temperatur im Verlaufe von Jahren sinken.

### **8.2.2 Zusammensetzungen von Gestein und Lösung im Reservoir**

Nachdem bestimmte Grundannahmen für das System gemacht wurden, können die chemischen Eigenschaften in Augenschein genommen werden. Auch diesbezüglich müssen entsprechend Anfangs- und Randbedingungen gesetzt werden.

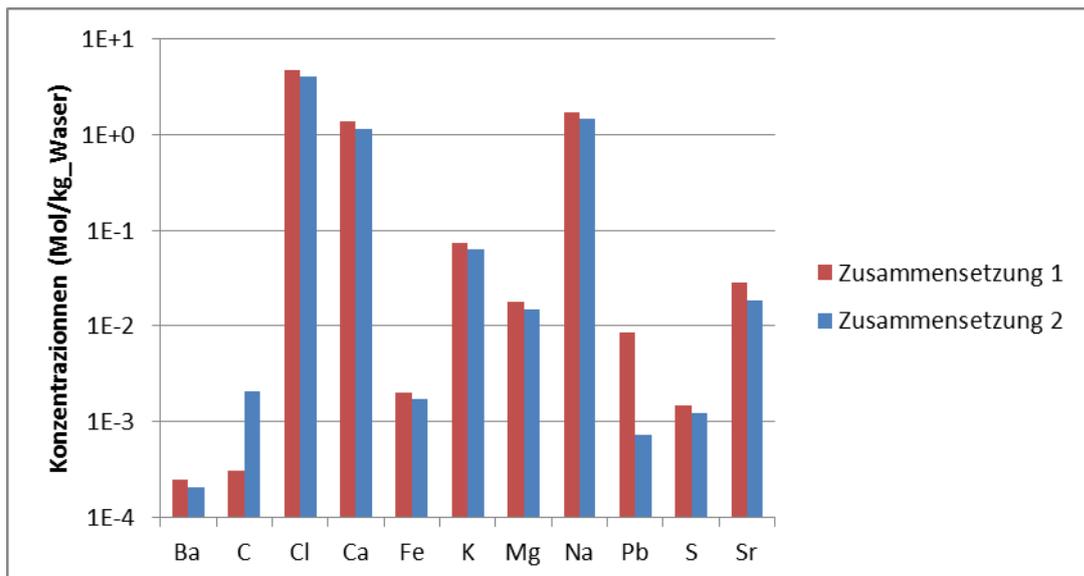
Zunächst muss hierfür eine thermodynamische Datenbasis ausgewählt werden, welche durch die in dieser Arbeit generierte Parameterdatei für das geochemische Rechenprogramm PHREEQC repräsentiert wird. Zur Bestimmung von Anfang- und Randbedingungen muss dann eine Lösung berechnet werden, die mit dem in Groß-Schönebeck angetroffenen Phasenensemble im Gleichgewicht steht. Diese Berechnungen finden im Batch-Modus statt und dienen letztlich der Vorbereitung der eigentlichen Reservoir Modellierung.

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wie empfindlich die Berechnungen auf die Zusammensetzung von Lösung und Gestein reagieren, werden diese mit zwei unterschiedlichen Datensätzen durchgeführt, darunter jenen aus Kapiteln 8.1.2 und 8.1.4. Eine Gegenüberstellung der beiden verwendeten Lösungszusammensetzungen findet sich in Tab. 8.8.

**Tab. 8.8** Lösungszusammensetzungen im Reservoirmodell

	Einheit	Lösung 1 /DRI 2013/	Lösung 2 (Kapitel 8.1.4)
pH	-	6.7	6.8
pe	V	-3.5	-3.5
Ba	mol / kg	2.48E-04	2.10E-04
C	mol / kg	3.10E-04	2.11E-03
Cl	mol / kg	4.72E+00	4.03E+00
Ca	mol / kg	1.35E+00	1.15E+00
Fe	mol / kg	2.04E-03	1.73E-03
K	mol / kg	7.42E-02	6.34E-02
Mg	mol / kg	1.77E-02	1.51E-02
Na	mol / kg	1.67E+00	1.43E+00
Pb	mol / kg	8.69E-03	7.43E-04
S	mol / kg	1.50E-03	1.24E-03
Sr	mol / kg	2.80E-02	1.85E-02

In **Abb. 8.6** werden die beiden Lösungszusammensetzungen grafisch miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass beide Lösungen relativ ähnlich zusammengesetzt sind. Ausnahmen bilden die angenommenen Gehalte an Kohlenstoff und Blei, bei denen sich die Konzentrationen um nahezu eine Größenordnung unterscheiden. Dies zeigt, dass Unsicherheiten bei der Beprobung und der Analyse bestehen, die bei der Modellierung des reaktiven Stofftransports berücksichtigt werden müssen.



**Abb. 8.6** Vergleich von zwei Analysen zur Zusammensetzung des geothermalen Fluids, die für das Modell verwendet wurden

**Tab. 8.9** Zusammensetzungen des Reservoirgesteins im Modell. NA = nicht angegeben, NB = nicht berücksichtigt

Mineral- phase	Gesteins- zusammensetzung 1 /HOL 2001/		Gesteins- zusammensetzung 2 (Kapitel 8.1.6)	
	vol-%	vol-%	mol/kg	mol/kg
Albit	13	< 0.0028	NC	0.44078131
Anhydrit	NA	7.11	0.585321437	NA
Baryt	NA	0.09	0.006548303	NA
Calcit	1	2.65	0.271266711	0.09209397
Chlorit	0	<1.50	NC	0
Dolomit	0.1	0.04	0.002373852	0.0053028
Hämatit	1.5	1.1	0.135170087	NB
Illit	< 1	< 0.086	NC	NB
K-Feldspat	13	5.475	0.200422709	0.40653675
Magnetit	NA	0.66	0.05593611	NA
Quarz	72.7	35.5	5.908493251	10.9017996

Im Fall der beiden Datensätze für die Zusammensetzungen des Reservoir Gesteins (dargestellt in Tab. 8.9) zeigen sich hingegen große Unterschiede. Da das Element Eisen von der Datenbasis-Entwicklung ausgenommen wurde, mussten die Mineralphasen Hämatit und Magnetit vom Modell ausgenommen werden. K-Feldspat wurde ersetzt durch die Mineralphase Mikroklin, einem Endglied des Alkali-Feldspats in GeoDat. Dies ist notwendig, da die Schnittstelle zwischen OGS und PHREEQC keine festen Lösungen verarbeiten kann. Die Schichtminerale Chlorit und Illit wurden vernachlässigt; sie sind im Reservoirgestein nur von untergeordneter Bedeutung und wurden in der aktuellen Version von GeoDat auch nicht berücksichtigt. Das Mineral Cölestin wurde der Liste hinzugefügt, da Strontium und Sulfat in den Lösungen enthalten sind. Letztlich wurden also die folgenden Mineralphase im Reservoirmodell berücksichtigt: Albit, Anhydrit, Baryt, Calcit, Cölestin, Dolomit, Mikroklin und Quarz.

Für beide Lösungszusammensetzungen muss zunächst ein Gleichgewicht mit einem Überschuss des angegebenen Phasenensembles berechnet werden, und zwar für eine Temperatur von 150 °C und 450 bar. Dies repräsentiert die Bedingungen im Reservoir vor dem Wärmeentzug. Dann müssen die theoretisch berechneten Lösungszusammensetzungen mit den experimentellen Daten verglichen und ggf. angepasst werden.

Die Festlegung für die Zusammensetzung des Fluids an der Injektionsbohrung erfolgt dann so, dass das berechnete Fluid im Reservoir rechnerisch von 150 °C auf 70 °C abgekühlt wird.

Man beachte, dass der  $p_e$  nicht in die Berechnungen eingeht, da GeoDat in der aktuellsten Fassung keine Redoxreaktionen erlaubt.

### 8.2.2.1 Äquilibration mit Lösung 1

#### 8.2.2.1.1 Berechnung der Reservoirlösung

Für eine bei 150 °C und 450 bar mit dem Reservoirgestein im Gleichgewicht stehende wässrige Lösung ergibt sich mit GeoDat die in der folgenden Tabelle angegebene Zusammensetzung.

**Tab. 8.10** Lösung 1 - Berechnete Zusammensetzung der Reservoirlösung. Alle Konzentrationen in mol/kg

	<b>Messung</b>	<b>Berechnung</b>	<b>Relativer Fehler [%]</b>
pH	6.7	5.66	16
Al(3)	-	4.68E-09	-
Ba	2.48E-04	2.48E-04	0
C(4)	3.10E-04	2.05E-04	34
Ca(2)	1.35E+00	1.30E+00	4
Cl(-1)	4.72E+00	4.44E+00	6
K(1)	7.42E-02	5.80E-02	22
Mg(2)	1.77E-02	4.80E-02	171
Na(1)	1.67E+00	1.61E+00	4
Pb	8.69E-03	8.69E-03	0
S(6)	1.50E-03	1.50E-03	0
Si(4)	-	3.49E-03	-
Sr	2.80E-02	2.80E-02	0

Nach dieser Rechnung ist die Reservoirlösung in Bezug auf die Minerale Baryt und Cölestin untersättigt. Außerdem ergaben sich numerische Instabilitäten durch die Mitberücksichtigung von Anhydrit, die vermutlich darauf zurückzuführen sind, dass die thermodynamischen Daten für dieses Mineral für eine Temperatur von 150 °C über-

haupt nicht gültig sind. Für eine Berechnung der initialen Reservoirlösung wurde daher die folgende Mineralphasenkomposition abgenommen.

Tab. 8.11 Aktive Mineralphasen äquilibriert mit Lösung 1

<b>Mineralphase</b>	<b>Status in der Gleichgewichtsrechnung</b>
Albit	Im Überschuss
Anhydrit	Nicht berücksichtigt
Baryt	Anfangsmasse = 0 mol
Calcit	Im Überschuss
Cölestin	Anfangsmasse = 0 mol
Dolomit	Im Überschuss
Mikroclin	Im Überschuss
Quarz	Im Überschuss

Der berechnete pH-Wert ist geringer als der Gemessene. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der experimentelle Wert nicht bei 150 °C nicht gemessen wurde. Eine relativ große Abweichung ergibt sich auch beim Magnesium. Dessen Lösungskonzentration wird durch Dolomit kontrolliert. Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Anhydrit: für die in Groß-Schönebeck geltenden Druck- und Temperaturbedingungen liegen keine zuverlässigen thermodynamischen Daten vor, insbesondere nicht für die Löslichkeit in hochsalinaren Lösungen.

#### 8.2.2.1.2 Berechnung der Injektionslösung

Die Zusammensetzung der Injektionslösung wurde dadurch berechnet, dass die berechnete Reservoirlösung rechnerisch auf 70 °C abgekühlt wurde. Damit werden die Verhältnisse beim Wärmeentzug in der oberirdischen Anlage allerdings nur unvollständig wiedergegeben: zum einen findet innerhalb der Produktionsbohrung während des Fluidaufstiegs eine Druckentlastung statt. Zum anderen steht zu erwarten, dass bei diesem Prozess übersättigte Mineral, die bekanntermaßen über eine ausgeprägte Ausfällungskinetik verfügen, nicht oder nur in verringertem Umfang ausfallen werden. Aus diesem Grund wurde auch der Quarz aus dem berücksichtigten Phasenensemble entfernt.

Um den Einfluss der Ausfällungskinetik etwas zu beleuchten, wurden zwei Fälle berechnet:

- Äquilibration des Fluids unter Einschluss der sich langsam formenden Mineralphasen Albit und Mikroklin (hier bezeichnet als "gesteinsbildende Minerale").
- Äquilibration des Fluids ohne Albit und Mikroklin.

Eine detaillierte Zusammenstellung der beiden Phasenkompositionen findet sich in der folgenden Tabelle.

**Tab. 8.12** Mineralphasenkompositionen im Kontakt mit Lösung 1

<b>Mineralphasen</b>	<b>Mit gesteinsbildenden Mineralen</b>	<b>Ohne gesteinsbildende Minerale</b>
Albit	Anfangsmasse = 0 mol	Nicht berücksichtigt
Anhydrit	Nicht berücksichtigt	Anfangsmasse = 0 mol
Baryt	Anfangsmasse = 0 mol	
Calcit	Anfangsmasse = 0 mol	
Cölestin	Anfangsmasse = 0 mol	
Dolomit	Anfangsmasse = 0 mol	
Mikroklin	Anfangsmasse = 0 mol	Nicht berücksichtigt
Quarz	Nicht berücksichtigt	

**Tab. 8.13** Lösung 1 nach Äquilibration mit unterschiedlichen Mineralphasenkompositionen (alle Konzentrationen in mol/kg)

	<b>Mit gesteinsbildenden Mineralen Injektionslösung 1</b>	<b>Ohne gesteinsbildende Minerale Injektionslösung 2</b>
pH	6.32E+00	6.32E+00
Al(3)	3.38E-11	4.68E-09
Ba	1.14E-04	1.14E-04
C(4)	1.22E-04	1.22E-04
Ca(2)	1.30E+00	1.30E+00
Cl(-1)	4.44E+00	4.44E+00
K(1)	5.80E-02	5.80E-02
Mg(2)	4.80E-02	4.80E-02
Na(1)	1.61E+00	1.61E+00
Pb	8.69E-03	8.69E-03
S(6)	1.37E-03	1.37E-03
Si(4)	3.49E-03	3.49E-03
Sr	2.80E-02	2.80E-02

Wie Tab. 8.13 zu entnehmen ist, sind die für beide Fälle berechneten Lösungszusammensetzungen praktisch identisch.

## 8.2.2.2 Äquilibration mit Lösung 2

### 8.2.2.2.1 Berechnung der Reservoirlösung

Die Berechnung der initialen Lösungszusammensetzung geschah unter Zugrundelegung der folgenden Mineralphasen.

**Tab. 8.14** Aktive Mineralphasen äquilibriert mit Lösung 2

<b>Mineralphase</b>	<b>Status in der Gleichgewichtsrechnung</b>
Albit	Im Überschuss
Anhydrit	Nicht berücksichtigt
Baryt	Anfangsmasse = 0 mol
Calcit	Im Überschuss
Cölestin	Anfangsmasse = 0 mol
Dolomit	Im Überschuss
Mikroklin	Im Überschuss
Quarz	Im Überschuss

Diese Annahmen sind identisch mit jenen in Tab. 8.11, weil letztlich dieselben Überlegungen gelten: Baryt und Cölestin sind nicht gesättigt, Anhydrit verursacht numerische Instabilitäten.

Zwei Berechnungen wurden durchgeführt. Im ersten Fall wurde der pH auf den Messwert für Lösung 2 gesetzt ("hoher pH"), während im zweiten Fall ein niedrigerer pH dadurch entsteht, dass der Kohlenstoffgehalt der Lösung an den Messwert für Lösung 2 angepasst wird ("niedriger pH").

Betrachtet man die prozentualen Abweichungen zwischen Messwerten und berechneten Werten, so fällt erwartungsgemäß auf, dass die Abweichungen bei Kohlenstoff und Magnesium am größten sind. Im Fall des Magnesiums kann die Abweichung wieder den tatsächlich nicht vorhandenen thermodynamischen Daten für Dolomit für die im geothermalen Reservoir Groß-Schönebeck geltenden Druck- und Temperaturbedin-

gungen zugeschrieben werden. Was den Kohlenstoff angeht, so muss festgehalten werden, dass der pH in Lösung 1 und 2 sehr ähnlich ist. Es muss davon ausgegangen werden, dass ein Fehler in der Kohlenstoffanalytik vorliegt. Dafür spricht, dass GeoDat die Kohlenstoffkonzentration für Lösung 1 gut reproduzieren kann, nicht jedoch für Lösung 2. Daher gehen wir davon aus, dass die Lösung mit dem höheren pH realistischer ist. Dennoch werden in den nachfolgenden Rechnungen beiden Lösungen verwendet werden, um den Einfluss des pH-Wertes auf die Modellierung des reaktiven Stofftransports zu beleuchten.

**Tab. 8.15** Lösung 2 nach Äquilibration mit Mineralphasen. Alle Konzentrationen in mol/kg

	<b>Messwert</b>	<b>Hoher pH →Reservoirlsg. 2</b>	<b>Fehler [%]</b>	<b>Niedriger pH → Reservoirlsg. 3</b>	<b>Fehler [%]</b>
pH	6.8	6.64E+00	2.41E+00	4.79E+00	2.96E+01
Ba	2.10E-04	2.10E-04	1.27E-02	2.10E-04	1.26E-02
C	2.11E-03	3.07E-05	9.85E+01	1.65E-03	2.19E+01
Cl	4.03	3.86E+00	4.31E+00	3.86E+00	4.23E+00
Ca	1.15	1.12E+00	2.79E+00	1.12E+00	2.61E+00
Fe	1.73E-03	1.73E-03	1.27E-02	1.73E-03	1.26E-02
K	6.34E-02	6.34E-02	1.27E-02	6.34E-02	1.27E-02
Mg	1.51E-02	4.53E-02	2.00E+02	4.48E-02	1.96E+02
Na	1.43	1.43E+00	1.27E-02	1.43E+00	1.26E-02
Pb	7.43E-04	7.43E-04	1.27E-02	7.43E-04	1.26E-02
S	1.24E-03	1.24E-03	1.27E-02	1.24E-03	1.26E-02
Sr	1.85E-02	1.85E-02	1.27E-02	1.85E-02	1.26E-02
Si		4.06E-03		3.66E-03	
Al		4.44E-09		1.93E-08	

#### 8.2.2.2.2 Berechnung der Reservoirlösung

Die für Lösung 2 geltenden Reservoirlösungen müssen letztlich vier Mal berechnet werden. Die aktiven Mineralphasen entsprechen jenen in Tab. 8.12

- Hoher pH mit gesteinsbildenden Mineralen
- Hoher pH ohne gesteinsbildenden Mineralen

- Niedriger pH mit gesteinsbildenden Mineralen
- Niedriger pH ohne gesteinsbildenden Mineralen

Die berechneten Lösungszusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tab. 8.16** Berechnete Reservoirlösungen nach Reaktion mit Lösung 2. Alle Konzentrationen in mol/kg

	Hoher pH-Wert		Niedriger pH-Wert	
	Ohne gesteinsbildende Minerale → Reservoirlösung 3	Mit gesteinsbildenden Mineralen → Reservoirlösung 4	Ohne gesteinsbildende Minerale → Reservoirlösung 5	Mit gesteinsbildenden Mineralen → Reservoirlösung 6
pH	7.75E+00		5.43E+00	
Ba	1.34E-04			
C	2.73E-05		1.19E-03	
Cl	3.86E+00			
Ca	1.12E+00			
Fe	1.73E-03			
K	6.34E-02			
Mg	4.53E-02		4.48E-02	
Na	1.43E+00			
Pb	7.43E-04			
S	1.16E-03			
Sr	1.85E-02			
Si	4.06E-03		3.66E-03	
Al	4.44E-09	4.52E-11	1.93E-08	2.61E-10

Es zeigt sich, dass die vier berechneten Reservoirlösungen eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Die größten Unterschiede bestehen aus den bereits beschriebenen Gründen beim pH sowie bei Kohlenstoff und Aluminium.

## 8.3 Ergebnisse der Modellrechnungen zum reaktiven Stofftransport

### 8.3.1 Beschreibung der Rechnungen

Insgesamt sieben Modellrechnungen wurden durchgeführt. Variiert wurden die Zusammensetzungen von Reservoir- und Injektionslösung sowie des Reservoirgesteins. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick.

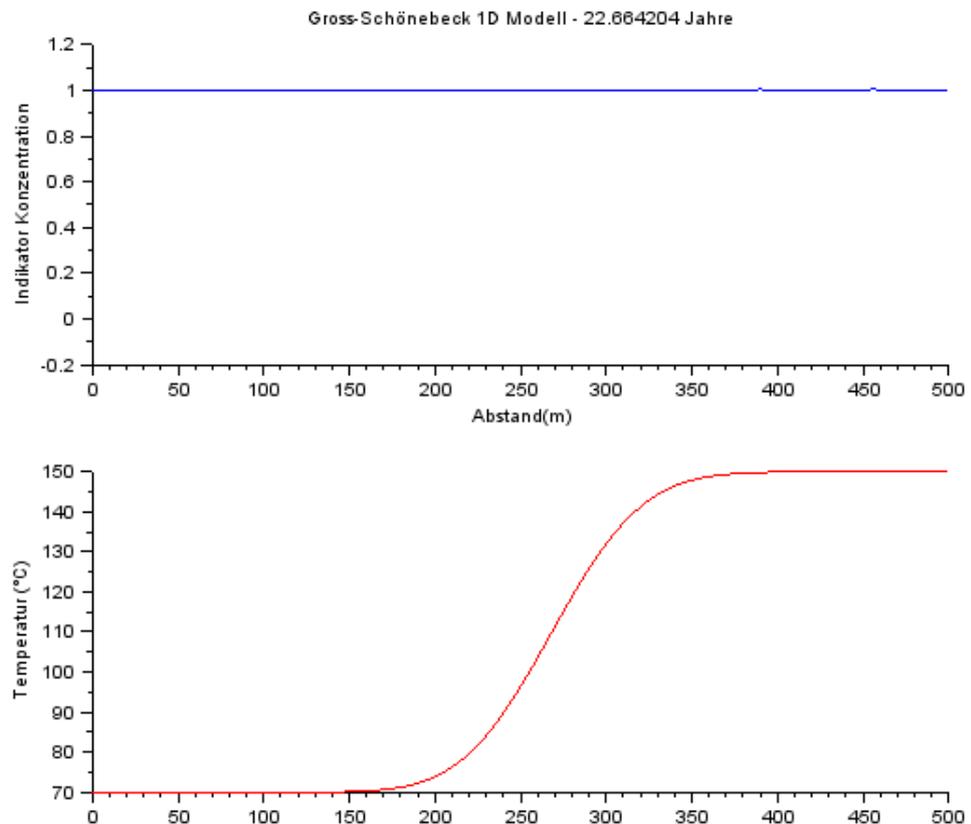
**Tab. 8.17** Überblick über alle Modellrechnungen zum reaktiven Stofftransport

Nr.	Reservoir-gestein	Injektionslösung	Reservoirlösung
1	1	Lösung 1	Lösung 1, mit gesteinsbildenden Mineralphasen
2	1	Lösung 1	Lösung 2, <b>ohne</b> gesteinsbildende Mineralphasen
3	1	Lösung 2, hoher pH	Lösung 3, hoher pH, <b>mit</b> gesteinsbildenden Mineralphasen
4	2	Lösung 2, hoher pH	Lösung 3, hoher pH, mit gesteinsbildenden Mineralphasen
5	2	Lösung 2, hoher pH	Lösung 4, hoher pH, ohne gesteinsbildende Mineralphasen
6	2	Lösung 3, niedriger pH	Lösung 5, niedriger pH, mit gesteinsbildenden Mineralphasen
7	2	Lösung 3, niedriger pH	Lösung 6, niedriger pH, ohne gesteinsbildende Mineralphasen

### 8.3.2 Transport eines Tracers

Zunächst wird der Transport eines nicht-reaktiven Tracers im Reservoir betrachtet. Damit wird letztlich das Vordringen des Injektionsfluids im Reservoir dargestellt. Die Anfangskonzentration des Tracers im Reservoir beträgt 0, die Konzentration an der Injektionsbohrung beträgt 1. Folglich variiert die Tracerkonzentration zwischen den beiden Bohrlöchern zwischen 0 und 1, bis sie durchweg 1 beträgt. Zu diesem Zeitpunkt

wurde (im 1D Modell) das ursprüngliche Reservoirfluid quantitativ durch kühleres Injektionsfluid verdrängt.



**Abb. 8.7** Tracer-Verteilung und Temperaturprofil im Reservoir nach 22 Jahren

Wie man Abb. 8.7 entnehmen kann, ist das Reservoirfluid nach 22 Jahren bereits quantitativ verdrängt, wohingegen die Temperaturfront erst ungefähr in der Mitte zwischen den beiden Bohrlöchern angekommen ist. Dies zeigt an, dass sich die Prozesse im Reservoir in drei Schritten vollziehen.

1. Das 70 °C heiße Injektionsfluid gelangt ins Reservoir und äquilibriert sich mit dem Gestein.
2. Das Injektionsfluid migriert ins Reservoir. Dabei nimmt es Wärmeenergie aus dem Gestein auf, wodurch sich ein neues chemisches Gleichgewicht einstellt. Wanderungsbewegung, Erwärmung und Äquilibrierung verlaufen simultan.

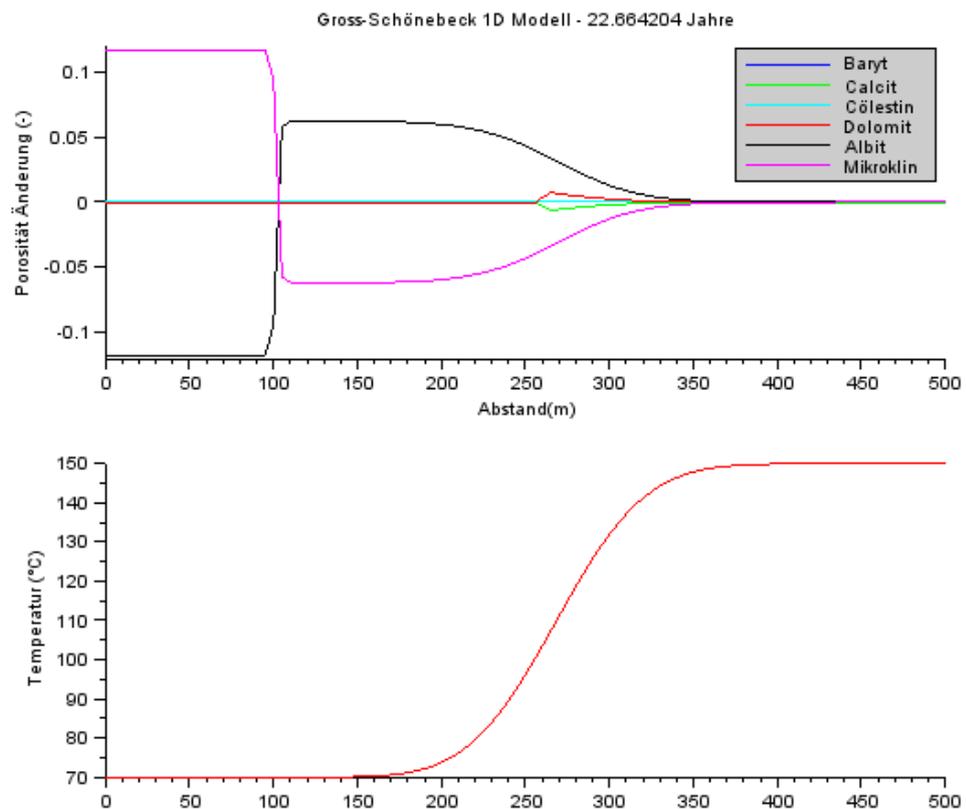
3. Schließlich erreicht das Injektionsfluid einen Punkt, an dem das Reservorgestein noch seine Anfangstemperatur von 150 °C aufweist. An diesem Punkt angelangt befindet sich das Fluid bereits in einem Gleichgewicht mit dem umliegenden Gestein. Daher finden von diesem Punkt an keine weiteren chemischen Reaktionen mehr statt.

Diese drei Phasen lassen sich in allen, im Folgenden präsentierten Modellrechnungen erkennen.

### 8.3.3 Ergebnisse der Modellrechnungen

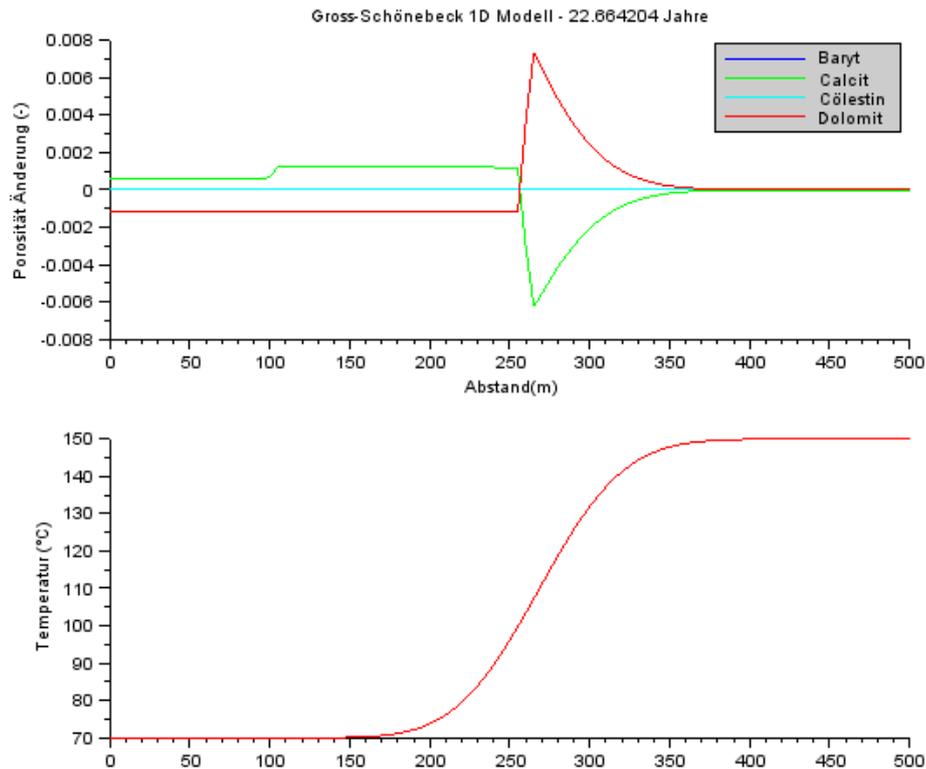
Hinweis: in den folgenden Abbildungen bedeuten negative Porositätsänderungen eine Abnahme der Porosität (damit auch der Permeabilität), positive Porositätsänderungen entsprechend eine Zunahme der Porosität (Permeabilität).

#### 8.3.3.1 Rechnung 1



**Abb. 8.8** Rechnung 1: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit

Die porositätsbestimmenden Phasen sind Albit und Mikroklin, beides gesteinsbildende Mineralphasen, mit einer langsamen Auflösungs- und Ausfällungskinetik, sowie Calcit und Dolomit. Die durch Albit und Mikroklin hervorgerufenen Porositätsänderungen kompensieren sich aber gegenseitig, so dass sich insgesamt nur eine relativ kleine Veränderung der Porosität ergibt.

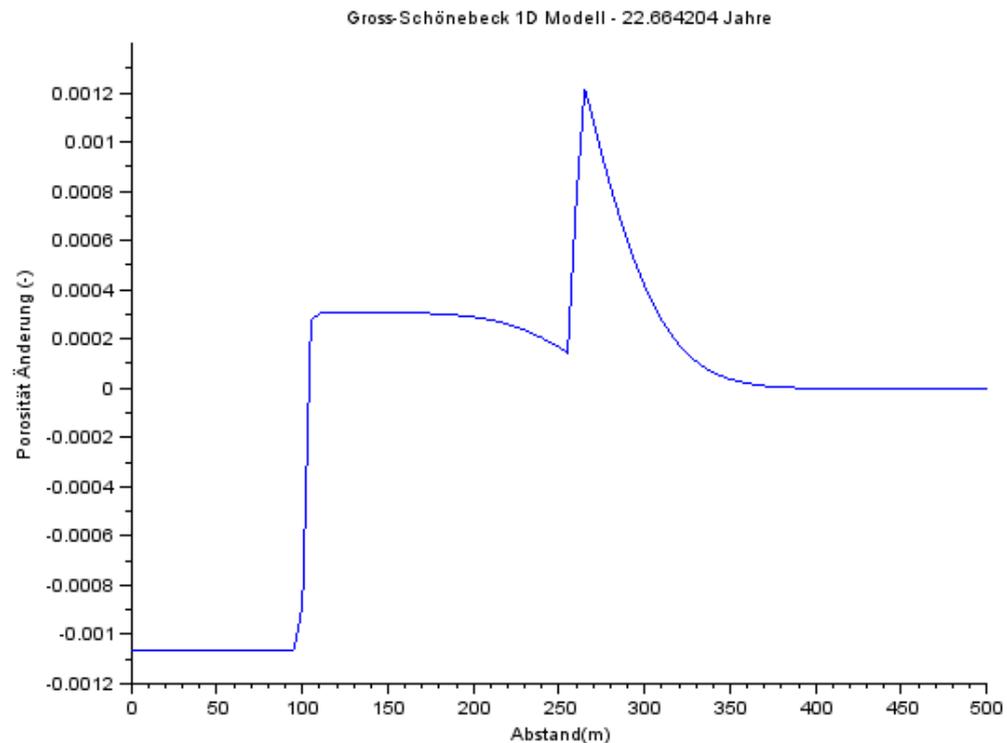


**Abb. 8.9** Rechnung 1: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit mit veränderter Porositätsskala

Es lässt sich ersehen, dass das Injektionsfluid unmittelbar beim Zutritt ins Reservoir Albit auflöst und Mikroklin ausscheidet. Dieser Prozess setzt sich fort, bis das gesamte Albit aufgelöst ist. Die in Abb. 8.9 zwischen 0 und 100 Metern erkennbare konstante Porosität zeigt bereits die vollständige Auflösung des Albits an. Dahinter ist eine Porositätsflanke erkennbar, die die Zone kennzeichnet, an der sich Auflösungs- und Ausfällungsprozesse überlagern und die Porosität stark ändert.

In der Zone, in der die Fluidtemperatur ansteigt, stellen sich die Sättigungsverhältnisse des ungestörten Reservoirgesteins wieder ein; das Fluid äquilibriert bei 150 °C, wodurch die Prozesse, die zuvor bei 70 °C abgelaufen sind, umgekehrt werden.

Auflösung und Ausfällung von Calcit und Dolomit konzentrieren sich hingegen auf die Zone, in der sich die Temperatur ändert. Diese Mineralphasen bestimmen die Porosität bei höheren Temperaturen, wohingegen Albit und Mikroklin bei 70 °C bestimmend sind.

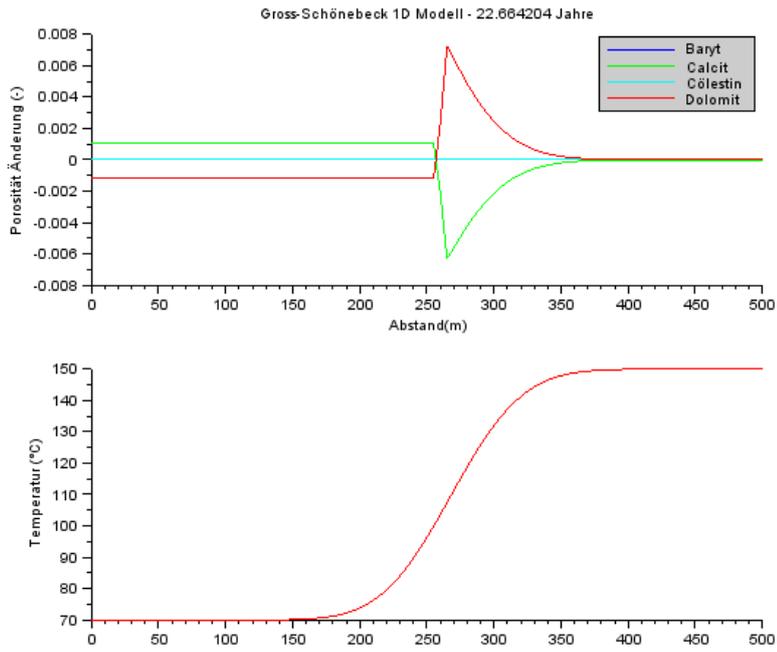


**Abb. 8.10** Rechnung 1: Globale Porositätsänderung nach 22 Jahren Modellzeit

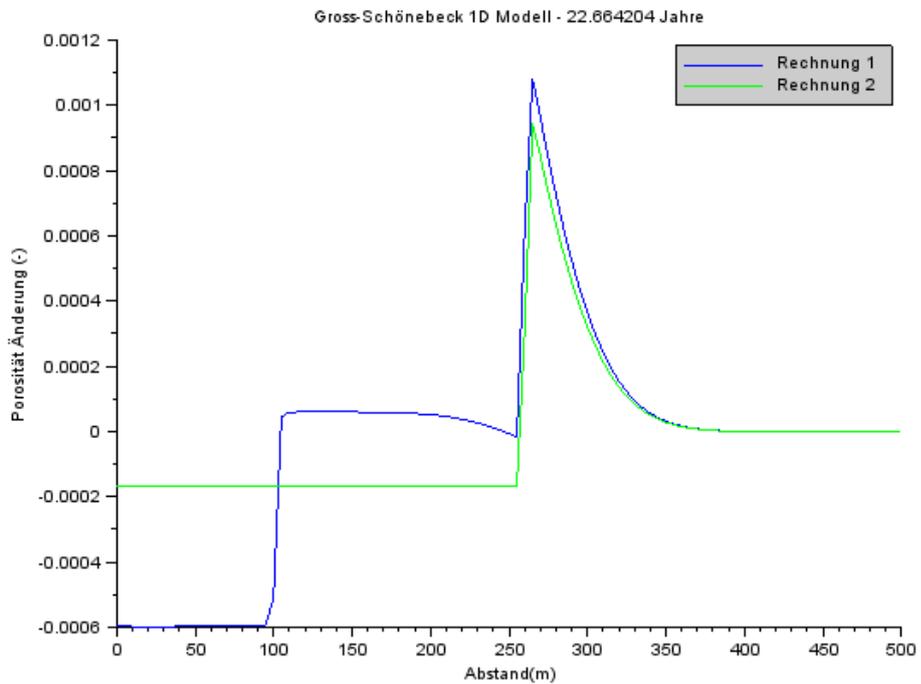
### 8.3.3.2 Rechnung 2

Im Unterschied zu Rechnung 1 wurden in diesem Fall gesteinsbildende Mineralphasen ausgeschlossen. Demzufolge kontrollieren Calcit und Dolomit die Porositätsänderungen. Das berechnete Porositätsprofil ist ähnlich wie in Rechnung 1. In der globalen Porosität zeigen sich deutlichere Unterschiede, da diese auf den ersten 200 Metern aufgrund des Fehlens von Albit und Mikroklin konstant bleibt, siehe hierzu Abb. 8.12.

Auflösungs- und Ausfällungskinetiken haben auf diese Rechnungen einen signifikanten Einfluss beim reaktiven Stofftransport.



**Abb. 8.11** Rechnung 2: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit

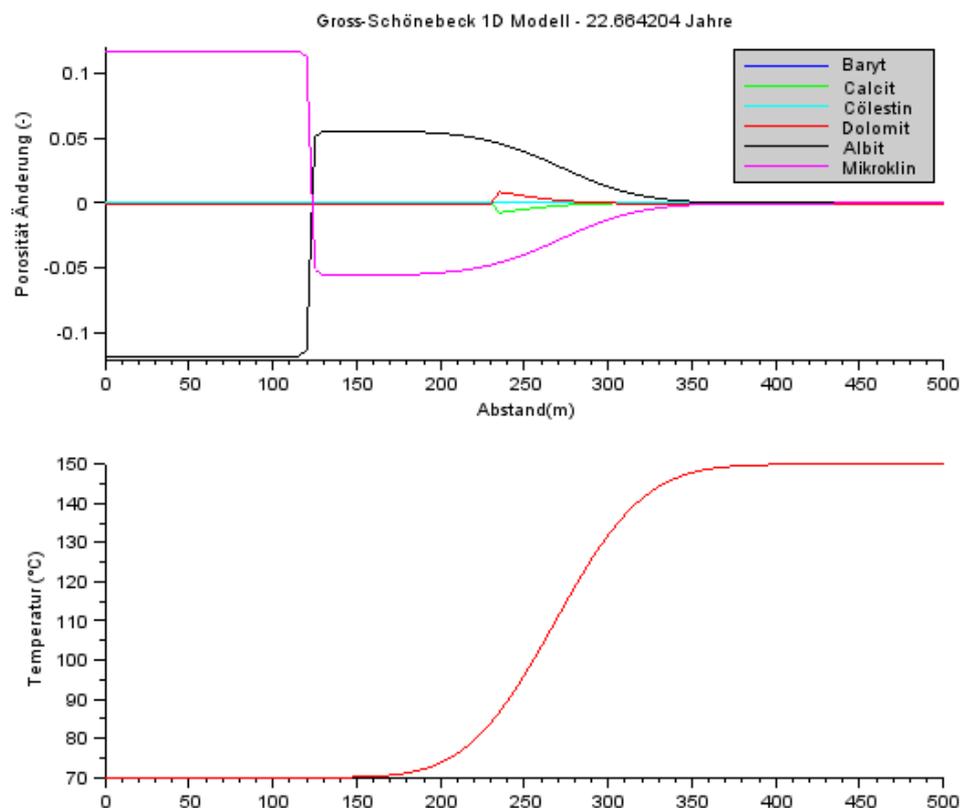


**Abb. 8.12** Vergleich der globalen globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 1 und Rechnung 2 nach 22 Jahren Modellzeit

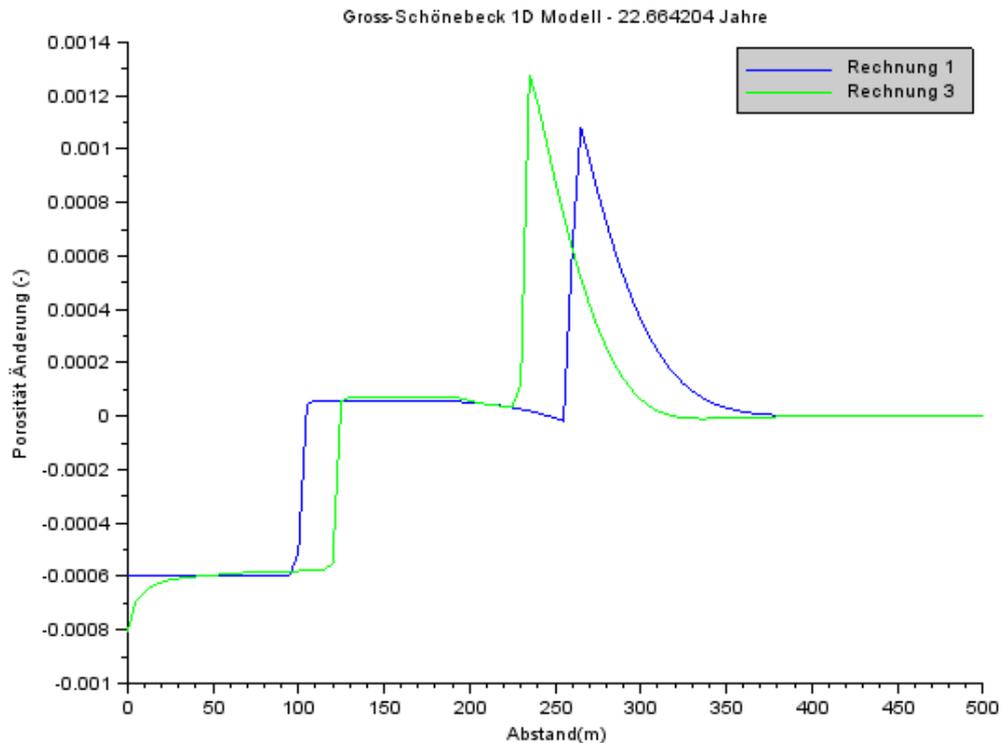
### 8.3.3.3 Rechnung 3

In Rechnung 3 wird im Vergleich zu Rechnung 1 eine andere Lösungszusammensetzung zugrunde gelegt, während die Zusammensetzung des Reservoirgesteins beibehalten wird.

Auf den ersten Blick sehen die Resultate jenen aus Rechnung 1 sehr ähnlich. Aber ein Blick auf die globalen Porositäten zeigt Unterschiede. Während das Profil ähnlich und der Einfluss von Albit/Mikroclin und Calcit/Dolomit in beiden Fällen signifikant ist, zeigt sich, dass in Rechnung 3 die Albit Auflösung früher einsetzt. Außerdem setzt die Calcit/Dolomit Umwandlung bei einer im Vergleich zu Rechnung 1 niedrigeren Temperatur ein. Integral sind die Porositätsänderungen jedoch nicht als bedeutsam zu einzustufen. Das bedeutet, dass Messunsicherheiten, die mit der Bestimmung der Zusammensetzung von Reservoirlösung in Groß-Schönebeck einhergehen, in diesem Fall keinen großen Einfluss auf den reaktiven Stofftransport haben.



**Abb. 8.13** Rechnung 3: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit

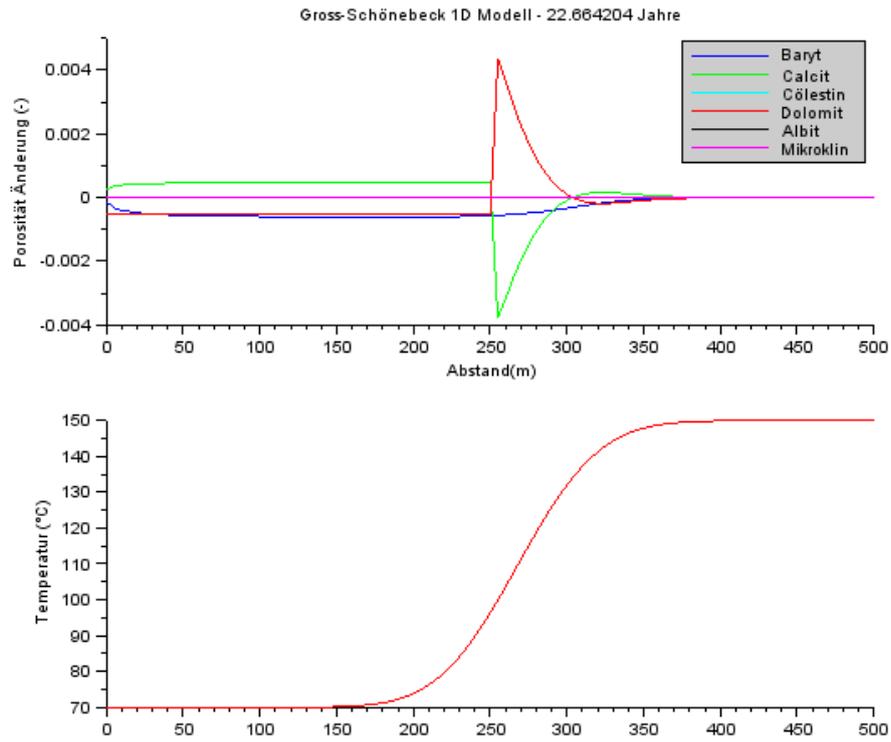


**Abb. 8.14** Vergleich der globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 1 und Rechnung 3 nach 22 Jahren Modellzeit

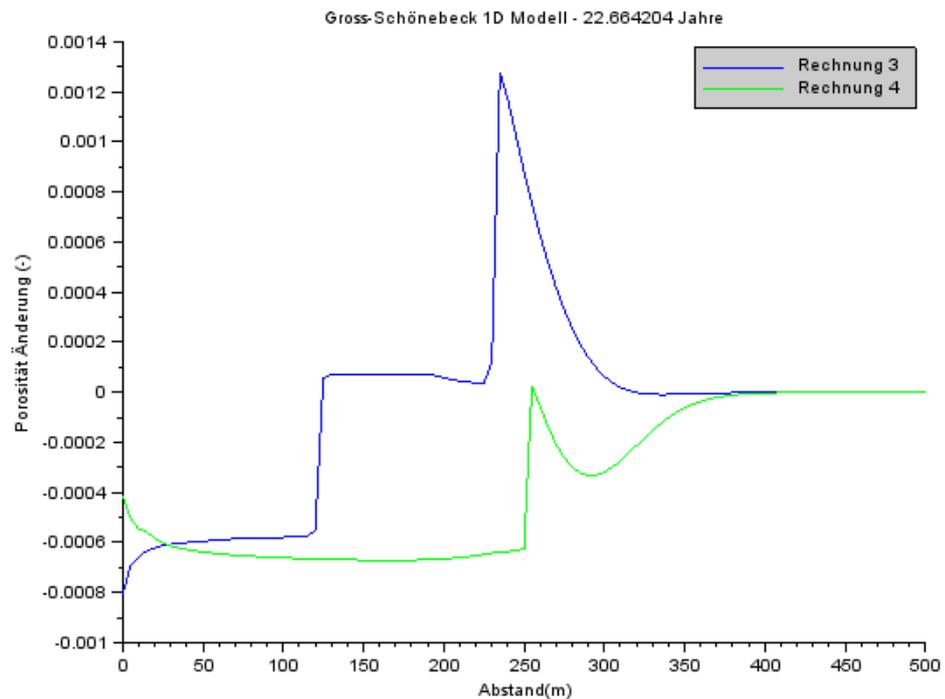
#### 8.3.3.4 Rechnung 4

In Rechnung 4 wird dieselbe Lösung angenommen wie in Rechnung 3, aber es werden keine gesteinsbildenden Mineralphasen zugelassen. Die Modellergebnisse weisen markante Unterschiede auf. Baryt löst sich bei am Ort der Injektionsbohrung auf und fällt bei höherer Temperatur wieder aus. Der Einfluss auf die globale Porosität ist relativ groß, da die Auflösung von Baryt nicht durch die Neubildung einer anderen Mineralphase kompensiert wird. Folglich wird die Porosität bei 70 °C von Baryt gesteuert, bei höheren Temperaturen durch Calcit und Dolomit.

Aus Abb. 8.16 ist ersichtlich, dass Rechnung 3 und 4 im Hinblick auf die Porosität zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass die Mineralphasen, die die Porosität beeinflussen, in den beiden Rechnungen unterschiedlich sind. Andererseits zeigt dieses Ergebnis, dass es für eine belastbare Prognose der Permeabilitätsentwicklung unabdinglich ist, die Zusammensetzung des Reservoirgesteins möglichst genau zu kennen.



**Abb. 8.15** Rechnung 4: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit



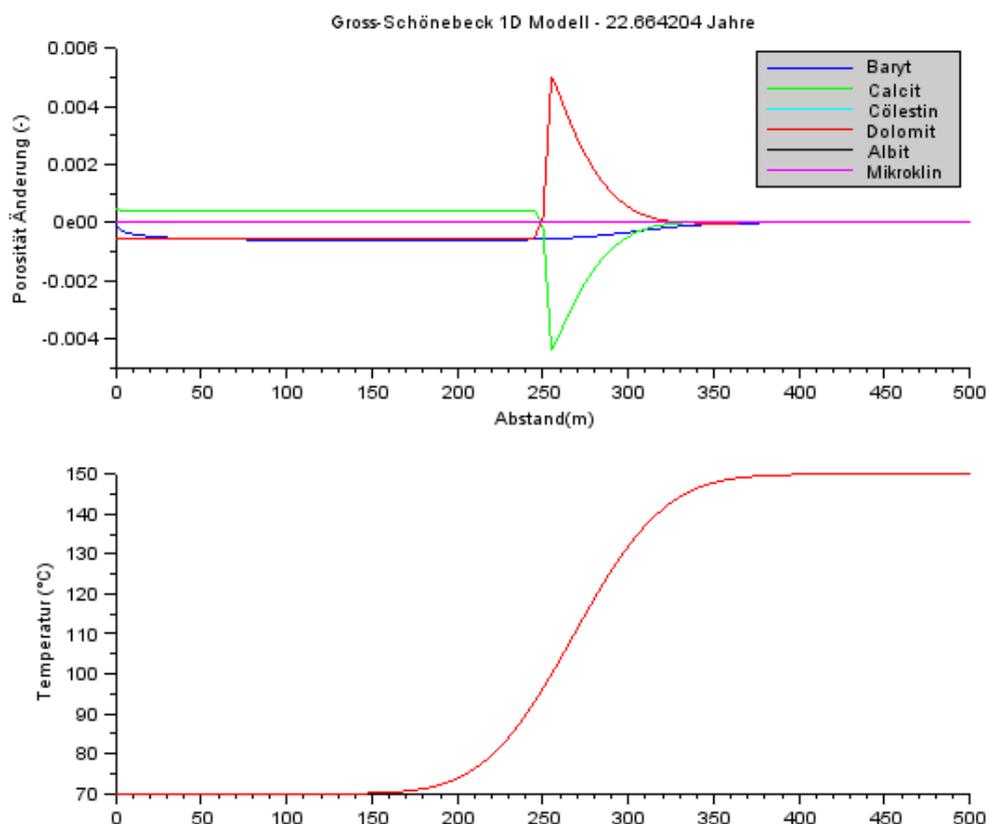
**Abb. 8.16** Vergleich der globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 3 und Rechnung 4 nach 22 Jahren Modellzeit

### 8.3.3.5 Rechnung 5

Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zu Rechnung 4.

### 8.3.3.6 Rechnung 6

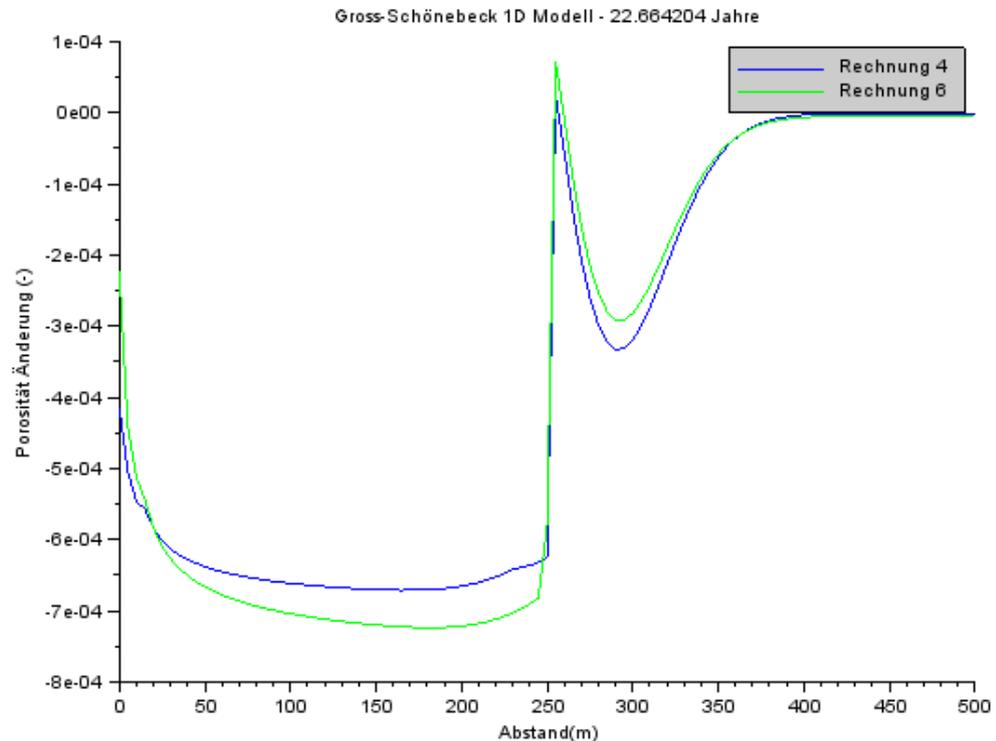
Im Vergleich zu Rechnung 4 bleibt die Gesteinszusammensetzung gleich (keine gesteinsbildenden Mineralphasen), jedoch weist die Injektionslösung einen niedrigeren pH-Wert auf, damit einhergehend einen höheren Carbonatgehalt.



**Abb. 8.17** Rechnung 6: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit

Man erkennt, dass sich die Modellergebnisse nur wenig von jenen aus Rechnung 4 unterscheiden: Baryt dominiert die Porositätsänderungen bei niedrigen Temperaturen, Calcit/Dolomit bei höheren Temperaturen. Insgesamt bleiben damit die durchaus messbaren Unterschiede in pH und Carbonatgehalt ohne Folgen für die Modellrechnung. Damit bestätigt sich, dass die Zusammensetzung der Lösung insgesamt einen

geringeren Einfluss auf die Modellrechnung hat, als die Zusammensetzung des Reservoirgesteins.



**Abb. 8.18** Vergleich der globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 4 und Rechnung 6 nach 22 Jahren Modellzeit

### 8.3.3.7 Rechnung 7

Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zu Rechnung 6.

## 8.4 Schlussfolgerungen

Mit der Durchführung dieser Modellrechnungen wurden drei Ziele verfolgt. Einerseits sollte die neue entwickelte Datenbasis GeoDat getestet und angewandt werden. Andererseits sollte die mögliche Entwicklung eines über Jahre ausgebeuteten geothermalen Reservoirs beleuchtet werden. Drittens sollten Sensitivitäts- und Unsicherheitsbetrachtungen den Einfluss von Messunsicherheiten und Unsicherheiten bezüglich des Phasenbestandes und der Reaktionskinetik in einem geothermalen Reservoir aufzeigen.

Im ersten Schritt wurden die benötigten Daten bezüglich der Zusammensetzung des Reservoirfluids und des Gesteins zusammengetragen und Berechnungen zum Anfangszustand des Systems durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die berechnete Zusammensetzung des Fluids bemerkenswert nahe an der gemessenen Zusammensetzung lag. Eine Ausnahme machte der Magnesiumgehalt der Lösung. Eine Verbesserung dieser Situation ist erst möglich, wenn es mehr experimentelle Löslichkeitsdaten von Dolomit gibt, welches in unserem Modell die Konzentration von Magnesium determiniert.

Es wurden insgesamt sieben Szenarien durchgerechnet. In keinem Fall änderte sich die globale Porosität im Reservoirgestein um mehr als 0.15 % nach über 20 Jahren. Dies weist darauf hin, dass sich die zu erwartenden geochemischen Prozesse insgesamt nur gering auf die Permeabilität des Reservoirgesteins, und damit auf eine geothermale Ausbeutung auswirken würden.

Die Ergebnisse erlauben eine Abschätzung der Auswirkungen, die die Variation bestimmter Parameter auf das Systemverhalten bewirken. Im Fall des Reservoirs Groß-Schönebeck zeigt sich, dass die Zusammensetzung des Reservoirgesteins die größten Auswirkungen auf das Systemverhalten hat. Um eine Verbesserung der Prognosequalität zu erreichen, sollte daher versucht werden, das Reservoirgestein noch genauer zu charakterisieren. Demgegenüber erwies sich die Lösungszusammensetzung in dem durch die verfügbaren Analysen aufgespannten Bereich als nicht so relevant.

Eine verbleibende Unsicherheit ist die Reaktionskinetik, die in unseren Modellrechnungen nicht betrachtet wurde. Ihre Berücksichtigung ist mit den bestehenden Modellen und Programmen durchaus möglich.

## 9 Zusammenfassung

Mit dem Vorhaben GeoDat sollte eine Datenbasis geschaffen werden, die die Modellierung der Bildung sog. Scalings in geothermalen Anlagen ermöglicht. Aus modelltheoretischer Sicht beinhaltete diese Aufgabenstellung mehrere Herausforderungen: Löslichkeitsberechnungen sollten für Temperaturen bis zu 160 °C, für Drücke bis zu 450 bar und für hochsalinare Lösungen möglich sein. Im Vordergrund des Interesses standen dabei Lösungen vom Typ Na – Ca - Cl. Das verwendete Programm sollte die für dieses Anwendungsspektrum angemessenen Modelle verarbeiten können und mit Programmen für den reaktiven Stofftransport zu koppeln sein.

Insbesondere der Einflussparameter Druck in Verbindung mit hochsalinaren Lösungen bereitete die größten Probleme. Aktuell steht mit dem Programm PHREEQC nur ein einziger Code zur Verfügung, der alle Anforderungen erfüllt. Mit der Programmierbibliothek CHEMAPP hingegen sind diese Berechnungen nicht möglich.

Mit der neu entwickelten Datenbasis ist es möglich, die Ausfällung der Erdalkalisulfate Sr-, Ba- und  $\text{RaSO}_4$  polytherm-polybar für hochsalinare Lösungen zu berechnen. Insbesondere für  $\text{CaCl}_2$ -haltige Lösungen muss aber festgehalten werden, dass die derzeit zur Verfügung stehenden experimentellen Daten eine Verifikation dieser Rechnungen nicht erlauben. Interessanterweise gilt dies auch für das wasserfreie  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit), welches zwar nicht im Fokus dieses Vorhabens stand, gleichwohl aber als inhärenter Bestandteil geothermaler Lösungen von Bedeutung ist.

Ferner ist es möglich, die Löslichkeit von  $\text{PbSO}_4$  (Anglesit) und  $\text{Pb(OH)Cl}$  (Laurionit) zu berechnen. Hierbei war es erforderlich, ein detailliertes Speziationsmodell bereitzustellen, dass die Bildung von Hydroxo, Chlor- und Sulfatokomplexen des Bleis in hochsalinaren Lösungen berücksichtigt, und die entsprechenden Bildungskonstanten temperaturabhängig berechnet. Doch auch für die bleihaltigen Mineralphasen gilt, dass für höhere Temperaturen nur sehr unzureichende experimentelle Daten zur Verfügung stehen, und Löslichkeitsberechnungen bei Temperaturen über 60 °C letztlich nicht verifiziert werden können.

Das Projekt förderte den informellen Austausch zwischen dem Geoforschungszentrum Potsdam, Sektion 4.1 Reservoirtechnologien, der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie und der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Abteilung Prozessanalyse. Im Verlauf der gemeinsamen Arbeit wurden Prozesse identifi-

ziert, die für die modelltheoretische Beschreibung geothermaler Anlagen einschließlich geothermaler Tiefengesteine von Bedeutung sind, aber den Rahmen dieses Vorhabens überstiegen hätten. So wurde etwa die Bildung von Eisenoxiden sowie von Schwermetallsulfiden ausgeklammert. Im Falle des Eisens stellt sich die Frage nach der polytherm-polybaren Hydrolyse von dreiwertigem Eisen. Im Falle der Sulfide ergeben sich Fragestellungen in Bezug auf die polytherm-polybare Beschreibung des Systems  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})\text{--HS}^-\text{--SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$  in hochsalinaren Lösungen sowie von entsprechenden Komplexen mit Schwermetallen. Und auch bei diesen Systemen ist absehbar, dass es nur unzureichende experimentelle Daten gibt, um eine thermodynamische Datenbasis belastbar abzuleiten.

Dieser Befund zeichnet sich auch bei der Betrachtung des reaktiven Stofftransports ab. Als eine wichtige, die Permeabilität im Reservoirgestein von Groß-Schönebeck beeinflussende Mineralkombination ergab sich Calcit/Dolomit. Die weite Verbreitung dieser beiden Mineralphasen steht in einem merkwürdigen Kontrast zu den unzureichenden Löslichkeitsdaten, die über sie zur Verfügung stehen, insbesondere für die in geothermalen Reservoiren relevanten Temperaturen und für höhere Ionenstärken.

Eine weitere verbleibende Unsicherheit ist die Reaktionskinetik, die in unseren Modellrechnungen nicht betrachtet wurde. Ihre Berücksichtigung ist mit den bestehenden Modellen und Programmen durchaus möglich. Indes muss die Übertragung reaktionskinetischer Daten vom Labormaßstab in eine geothermale Region geprüft werden. Die Anwendung entsprechender heuristischer Verfahren ist angezeigt, denn andernfalls kann mit entsprechend selektierten Reaktionsraten fast jedes beliebige Systemverhalten modelliert werden.

Mit der Ausfällung von Mineralphasen, sowohl im oberirdischen Teil einer geothermalen Anlage als auch im geothermalen Reservoir, sind beträchtliche ökonomische Risiken verbunden. Dem stehen unzureichende Labordaten gegenüber, die die Erstellung einer belastbaren thermodynamischen Datenbasis ermöglichen würde. Zu diesem Befund bilden andere thermodynamische Datenbasen, die die Modellierung geothermaler Reservoire zu erlauben scheinen, in einem merkwürdigen Kontrast. Es stellt eine wichtige Erfahrung dieses Vorhabens dar, dass vielerorts verfügbare thermodynamische Daten, insbesondere Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten, nicht durch direkte Löslichkeits- oder Speziationmessungen abgesichert sind. Daher plädieren wir dafür, dass thermodynamische Datenbasen, die in der Geothermie Anwendung finden, an-

hand von experimentellen Löslichkeits- und Speziationsmessungen nachprüfbar getestet werden, so wie dies für GeoDat geschehen ist.

Eine Implementierung der in diesem Vorhaben generierten thermodynamischen Daten in der thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA ist nicht zielführend. Wie sich gezeigt hat, sind die in THEREDA verfügbaren Ansätze zur Druckkorrektur thermodynamischer Gleichgewichte unzureichend, insbesondere für hochsalinare Lösungen. Eine Erweiterung von THEREDA wäre zwar prinzipiell denkbar. Dennoch erscheint der Aufbau einer eigenständigen Datenbasis für die Geothermie auf der Grundlage von GeoDat zielführender. Denn THEREDA wurde für Lösungsgleichgewichte in gesättigten Salzlösungen unter Vernachlässigung von Druckeffekten optimiert. Für Belange der Geothermie hingegen besitzen Gleichgewichte in gesättigten, hexären Lösungen der ozeanischen Salze nicht dieselbe Relevanz, wohingegen polytherm-polybare Betrachtungen eine höhere Bedeutung haben. Wie sich in diesem Vorhaben gezeigt hat, sind "einfachere" Modelle mit weniger Koeffizienten auch numerisch stabiler.

Schließlich weisen wir darauf hin, dass die nachträgliche Erweiterung einer in sich konsistenten Datenbasis, bzw. das Übertragen von Daten zwischen verschiedenen Datenbasen die Beachtung einer Reihe von Kriterien voraussetzt, die leider nicht immer beachtet werden (wie zum Beispiel beim gebo-Datensatz, /BOZ 2013/). Eine kurze Beschreibung dieser Tatsache stammt von Helgeson aus dem Jahre 1978, die wir zum Abschluss dieses Berichtes im Wortlaut zitieren /HEL 1978/:

*"It should perhaps be emphasized that the thermodynamic data [...] should not be used together with data taken from other sources without making sure that the two sources are consistent with one another. Similarly, any modification of the values of  $\Delta_f G^0$  and  $\Delta_f H^0$  [...] must be accompanied by modification of the corresponding values for all other minerals involved in the retrieval calculations responsible for the values given [...], and these must be consistent with all pertinent experimental data."*



## Literaturverzeichnis

- /ARC 1990/ Archer, D. G. & Wang, P., The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, (1990), 371-411.
- /APP 1931/ Applebey, M. P.; Powell, H. M (1931): The Polymorphism of Lead Monoxide, *J. Chem. Soc.*, 2821-2829
- /APP 2014/ C. A. J. Appelo, D. L. Parkhurst, V. E. A. Post: Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125 (2014) 49–67.
- /ARN 1999/ Stefán Arnórsson and Andri Stefánsson: Assessment of feldspar solubility constants in water in the range 0° to 350°C at vapor saturation pressures. *American Journal Of Science*, Vol. 299, March, 1999, P. 173–209.
- /BAR 1989/ Ihsan Barin in collaboration with Fried Sauert, Ernst Schulze-Rhonhof and Wang Shu Sheng (1989): *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH, ISBN 3-527-27812-5.
- /BER 1907/ Berl, E.; Austerweil, G. (1907): Zur Kenntnis des Scheeleschen Atznatronprozesses, *Z. Elektrochem.* (17), 165-172
- /BER 1988/ R. G. Berman (1988): Internally-Consistent Thermodynamic Data for Minerals in the System Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *J. Petrology* (1988) 29 (2): 445-522. doi: 10.1093/petrology/29.2.445.
- /BLA 1977/ Charles W. Blount (1977): Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars.
- /BOZ 2013/ E. Bozau (2013): Prozessmodellierung hochsalinärer Wässer mit einem erweiterten PHREEQC-Datensatz. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* (18,2), 93-98.

- /BRA 1979/ Bradley, D. J. & Pitzer, K. S., Thermodynamics of electrolytes - Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar, *J. Phys. Chem.*, 83, (1979), 1599-1603.
- /BRU 1959/ Brujle, E. S.; Dombrovskij, N. S. (1959): Diagramma rastvorivosti v četvernoj sis-teme PbO-KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-NaOH pri 25 °C, *Žurn. Neorg. Chim.* (4), 2091-2099.
- /CAS 1993/ Sylvie Castet, Jean-Louis Dandurand, Jacques Schott, and Robert Gout (1993): Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): Experimental study and modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57. pp. 4869-4884.
- /CLA 1985/ Clarke, E. C. W.; Glew, D. N.: Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154°C, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, (1985), 489-610.
- /CLE 1980/ H. Lawrence Clever (1980): The solubility of some sparingly soluble lead salts: an evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solution. *Journal of physical and chemical reference data* (9), 751-784.
- /DRI 2013/ Driba, D.; Regenspurg, S.; De Luccia, M. (2013): Reactive transport modeling for deep geothermal systems, Preliminary results from a case study of Groß Schönebeck reservoir, Germany
- /DRI 2014/ Driba, D.; Regenspurg, S.; De Luccia, M. (2013): 1D Thermal-Hydraulic-Chemical (THC) Reactive transport modeling for deep geothermal systems a case study of Groß Schönebeck reservoir, Germany
- /FRI 1962/ H. L. Friedman, *Ionic Solution Theory*. Interscience, New York (1962).
- /GAR 1939/ Garrett, A. B.; Vellenga, S.; Fontana, C. M. (1939): The solubility of red, yellow, and black lead oxides (2) and hydrated lead oxide in alkaline solutions. The character of the lead-bearing ion, *J. Am. Chem. Soc.* (61), 367-373

- /GIO 1985/ T. H. Giordano (1985): Anglesite solubilities in water and sodium sulfate solutions to 85°C. EOS (66) 423.
- /GLA 1921/ Glasstone, S. (1921): Physical chemistry of the oxides of lead. Part I. The solubility of lead monoxide, J. Chem. Soc. (119), 1689-1697
- /GOT 1997/ Matthias Gottschalk (1997): Internally consistent thermodynamic data for rock-forming minerals in the system SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-FeO-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Eur. J. Mineral. (9), 175-223.
- /GUN 2000/ Ingvi Gunnarsson and Stefán Arnórsson: Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in the range of 0° to 350°C at Psat. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, No. 13, pp. 2295–2307, 2000.
- /HAG 1999/ Sven Hagemann (1999): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze. PhD Thesis, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 166p.
- /HEL 1978/ Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H: Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American journal of science (278-A) 1-229 (1978).
- /HOL 2001/ Holl, H.-G. (2001): Tonmineralgehalt und Zementation von klastischen Sedimenten der Havel- und Elbe-Subgruppe (Oberrotliegend) der Bohrung Groß Schönebeck 3/90, GFZ Potsdam, Geothermie Report 02-1, 171-180
- /HOL 1996/ H. F. Holmes, R. E. Mesmer (1996): Aqueous solutions of the alkaline earth metal chlorides at elevated temperatures. Isopiestic molalities and thermodynamic properties: Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures. J. Chem. Thermodynamics 1996, 28, 1325-1358.
- /HOL 1998/ T. J. B. Holland, R. Powell (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. J. metamorphic. Geol. (16), 309-343.

- /HOW 1992/ Robert D. Howell, Krishnam Rau, and Gordon Atkinson (1992): Thermodynamics of "Scale" mineral solubilities. 4. Experimental measurements of SrSO<sub>4</sub>(s) in H<sub>2</sub>O and aqueous NaCl from 25 to 250°C and from 1 to 500 bar. *J. Chem. Eng Data* (37) 464-469.
- /HUY 1930/ Huybrechts M. und de Langeron N. A. (1930) Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau et dans des solutions de sulfate sodique, *Bull. Soc. Chim. Belges* (39), 43-57.
- /HUE 2006/ Huenges, E.; Saadat, A.; Brandt, W.; Legarth, B.; Tischner T.; Moeck, I.; Holl, H.; Zimmermann, G. (2006): Current status of the EGS Groß Schönebeck project within the North German basin: main achievements and perspectives
- /HUR 2002/ Hurter, S.; Haenel, R. (2002): Atlas of geothermal resources in Europe, *Office for Official Publications of the European Communities, 2002.*
- /KOL 2012/ Kolditz, O.; Görke, U.-J.; Shao, H.; Wang, W.. (2012): Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Fractured Porous Media – Benchmarks and Examples, *Springer 2012*
- /KOL 1933/ Kolthoff I. M. und Rosenblum C. (1933): The adsorbent properties and the specific surface of lead sulfate, *J. Am. Chem. Soc.* (55), 2656-2664.
- /KOL 1942/ Kolthoff I. M., Perlich R. W. und Weiblen D. (1942): The solubility of lead sulfate and of lead oxalate in various media, *J. Phys. Chem.* (46), 561-570.
- /KAM 1943/ Kameyama N. und Fukumoto T. (1943), *Kôgyô Kagaku Zasshi* (46), 1149-1152.
- /KRU 2000/ B. S. Krumgalz, R. Pogorelskii, A. Sokolov, K. S. Pitzer (2000): Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures. *Journal of physical and chemical reference data* (29), 1123-1140.

- /LEN 2001/ Lenz, G.; Hoffmann, F. (2001): Planung und Durchführung der Aufwältigungs-, Bohr- und Testarbeiten, GFZ Potsdam, Geothermie Report 02-1, 21-41
- /LID 1993/ Lide, D. R. (editor-in-chief): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th Ed., CRC Press, (1993).
- /LUO 2007/ Yanxin Luo, Frank J. Millero (2007): Stability constants for the formation of lead chloride complexes as a function of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 326–334.
- /MON 1999/ Christophe Monnin (1999): A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200°C and to 1 kbar. *Chemical Geology* 153, 187–209.
- /MOO 2004/ Moog, H. C.; Hagemann, S.; Rummyantsev, A. (2004): Isopiestic Investigation of the Systems FeCl<sub>2</sub> - (Na, K, Mg, Ca) - Cl - H<sub>2</sub>O at 298.15 K, *Z. Physikal. Chemie* 218, 1063-1087.
- /MÜL 1925/ Müller, E. (1925): Das System Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge, *Z. Phys. Chem.* (114), 129-156
- /NIST 1998/ Malcolm W. Chase Jr. (ed.): *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph No. 9, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition (1998). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-0001. Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology
- /NRI 1971/ J. O. Nriagu, G. M. Anderson: Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures. *Chemical Geology* 7 (1971) 171-183.
- /PAR 2013/ Parkhurst D.; Appelo C.A.J (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations

- /PIT 1991/ Pitzer, K.S., Ion interaction approach: Theory and data correlation, in: Activity coefficients in electrolyte solutions (Pitzer, K.S., ed.), Boca Raton, Florida: CRC Press, 1991, pp.75-153.
- /PAI 1992/ C. R. Paige, W. A. Kornicker, O. E. Hileman Jr., and W. J. Snodgrass: Modelling solution equilibria for uranium ore processing: The PbSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and PbSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 56, pp. 1165-1173 (1992).
- /PAI 1998/ C. R. PAIGE, W. A. KORNICKER, O. E. HILEMAN JR., and W. J. SNODGRASS: Solution equilibria for uranium processing - The BaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system and the RaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 1, pp. 15–23, 1998.
- /RAJ 1988/ Krishnam Raju, Gordon Atkinson (1988): Thermodynamics of "Scale" Mineral Solubilities. 1. BaSO<sub>4</sub>(s) in H<sub>2</sub>O and aqueous NaCl. *J. Chem. Eng. Data* (33), 490-495.
- /REG 2013/ Regenspurg, S.; Feldbusch, E. (2013): Summary: Geochemical processes responsible for clogging of the production well (Groß-Schönebeck).
- /ROB 1995/ Richard A. Robie and Bruce S. Hemingway (1995): Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U. S. Geological Survey Bulletin 2131.
- /ROS 2011/ Yoav O. Rosenberg, Volker Metz, Jiwchar Ganor: Co-precipitation of radium in high ionic strength systems 1. Thermodynamic properties of the Na–Ra–Cl–SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system – Estimating Pitzer parameters for RaCl<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (2011) 5389–5402.
- /RUB 1902/ Rubenbauer, J. (1902): Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron, *Z. Anorg. Chem.* (30), 331-337

- /RUM 2004/ Rumyantsev, A.; Hagemann, S.; Moog, H. C. (2004): Isopiestic Investigation of the Systems  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Fe(III)} - (\text{Na, K, Mg, Ca})\text{Cl}_n - \text{H}_2\text{O}$  at 298.15 K, *Z. Physikal. Chemie* 218, 1089-1127.
- /SAU 1987/ Saul, A. and Wagner, W.: International equations for the saturation properties of ordinary water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, (1987), 893-901.
- /SHO 1988/ Shock, E. L.; Helgeson, H. C. (1988): Calculation of the thermodynamic properties and transport properties of aqueous species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 2009-2036.
- /SHO 1989/ Shock, E.L., Helgeson, H.C., and Sverjensky, D.A. (1989): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species: *Geochim. Cosmo. Acta*, v. 53, pp. 2157-2183.
- /SHO 1997/ Everett L. Shock, David. C. Sassani, Marc Willis, Dimitri A. Sverjenski (1997): Inorganic species in geologic fluids Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimia Acta* (61,5), 907-950.
- /SOK 1957/ Sokolova, E. I.; Cižikov, D. M. (1957): Diagramma sostojanija sistemy  $\text{PbO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ , *Žurn. Neorg. Chim.* (2), 1662-1666
- /SVE 1997/ D. A. Sverjenski, E. L. Shock, H. C. Helgeson (1997): Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimia Acta* (61,7), 1359-1412.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.019>
- /TAN 1946/ Tananaev I. V. und Mizeckaja I. B. (1946): Fiziko-chimičeskij analiz sistem, imejuščich značenie v analitičeskoj chimii, *Žurn. Anal. Chim.* (1,1), 6-20.

- /TEM 1960/ C. C. Templeton (1960): Solubility of barium sulfate in sodium chloride solutions from 25 to 95°C. *Journal of Chemical and Engineering Data* (5), 514-516.
- /TES 2007/ Tesmer, M.; Möller, P.; Wieland, S.; Jahnke, C.; Voigt, H.; Pekdeger, A. (2007): Deep reaching fluid flow in the North East German Basin: origin and processes of groundwater salinization, *Hydrogeology Journal*, 2007, 15.
- /THEREDA/ Datenfreigabe THEREDA R-01, siehe <https://www.thereda.de/>
- /WOL 2011/ Wolfgramm, M.; Rauppach, K.; Thorwart, K. (2011): Mineralneubildungen und Partikeltransport im Thermalwasserkreislauf geothermischer Anlagen Deutschlands, *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, 2011.
- /TÖP 1929/ Töpelmann, H. (1929): Die Amphoterie des Blei (2)- und des Blei (4) oxyds, *J. Prakt. Chem.* (121), 320-363
- /YUR 1976/ Yurchenko, E. N.; Kolonin, G. R.; Shiron (1976): Determination of formation constants of chlorolead and lead chloride complexes at elevated temperatures. *Zurnal neorganiceskoj chimii* (21, 11), 3050-3054.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Gibbs'sche Bildungsenthalpie von $\text{SO}_4^{2-}$ als Funktion der Temperatur.....	19
Abb. 3.1	Löslichkeit von Baryt bei 100 bar als Funktion der Temperatur: reines Wasser; Annahme: $V_0 = \text{const.}$ .....	21
Abb. 3.2	Löslichkeit von Baryt bei 500 bar als Funktion der Temperatur: 4 M NaCl-Lösung; Annahme: $V_0 = \text{const.}$ .....	22
Abb. 5.1	Für die Dampfdruckversuche eingesetzter Rührreaktor .....	25
Abb. 5.2	Dampfdruck über 6.1 M NaCl-Lösungen als Funktion der Temperatur.....	27
Abb. 5.3	Wasseraktivität über 6.1 M NaCl-Lösungen, berechnet als Verhältnis $p/p_0$ als Funktion der Temperatur – beträchtliche Streuung erkennbar .....	28
Abb. 7.1	Löslichkeit von Baryt in NaCl-Lösung bei Sättigungsdampfdruck als Funktion der Temperatur. Vergleich zwischen experimentellen Daten von Templeton /TEM 1960/ und der Modellierung mit GeoDat.....	39
Abb. 7.2	Löslichkeit von Baryt in 0.2 M NaCl-Lösung als Funktion von Druck und Temperatur. Vergleich zwischen experimentellen Daten von Blount /BLA 1977/ und der Modellierung mit GeoDat.....	40
Abb. 7.3	Löslichkeit von Coelestin in Lösung als Funktion des Druckes. Vergleich zwischen experimentellen Daten /HOW 1992/ und der Modellierung mit GeoDat .....	41
Abb. 7.4	Löslichkeit von Coelestin als Funktion des NaCl-Gehaltes der Lösung und der Temperatur bei Sättigungsdampfdruck. Vergleich zwischen experimentellen Daten /HOW 1992/ und der Modellierung mit GeoDat .....	42
Abb. 7.5	Berechnete Lösungskonzentrationen einer idealen festen Lösung aus Baryt und $\text{BaSO}_4$ .....	43

Abb. 7.6	Löslichkeit von reinem $\text{BaSO}_4$ in Schwefelsäure. Experimentelle Daten von PAI 1998.....	44
Abb. 7.7	Löslichkeit von reinem Anglesit ( $\text{PbSO}_4(\text{cr})$ ) als Funktion der Temperatur.....	54
Abb. 7.8	Löslichkeit von Anglesit ( $\text{PbSO}_4(\text{cr})$ ) in $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen; Oben: $T = 25\text{ °C}$ . Unten: $T = 60\text{ °C}$ .....	56
Abb. 7.9	Löslichkeit von rotem Bleioxid bei $18 - 25\text{ °C}$ als Funktion der NaOH-Konzentration .....	57
Abb. 7.10	Löslichkeit von $\text{AlO}(\text{OH})$ (Boehmit) bei $170\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert.; Oben: Berechnung mit GeoDat für reines Wasser; Unten: gemäß /CAS 1993/ in verschiedenen Elektrolytlösungen.....	64
Abb. 7.11	Löslichkeit von amorpher Kieselsäure als Funktion der Temperatur .....	65
Abb. 8.1	Geothermale Regionen in Deutschland (Quelle: geotis.de).....	69
Abb. 8.2	Lage von Groß-Schönebeck in Deutschland (Quelle: google).....	70
Abb. 8.3	Die Bohrloch-Dublette in Groß-Schönebeck /HUE 2006/ .....	71
Abb. 8.4	Thermischer Gradient im geothermalen Reservoir bei Groß-Schönebeck (Quelle: geotis.de).....	73
Abb. 8.5	1D Modell des geothermalen Reservoirs Groß-Schönebeck.....	78
Abb. 8.6	Vergleich von zwei Analysen zur Zusammensetzung des geothermalen Fluids, die für das Modell verwendet wurden.....	81
Abb. 8.7	Tracer-Verteilung und Temperaturprofil im Reservoir nach 22 Jahren .....	90
Abb. 8.8	Rechnung 1: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit.....	91
Abb. 8.9	Rechnung 1: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit mit veränderter Porositätsskala .....	92

Abb. 8.10	Rechnung 1: Globale Porositätsänderung nach 22 Jahren Modellzeit .....	93
Abb. 8.11	Rechnung 2: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit.....	94
Abb. 8.12	Vergleich der globalen globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 1 und Rechnung 2 nach 22 Jahren Modellzeit .....	94
Abb. 8.13	Rechnung 3: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit.....	95
Abb. 8.14	Vergleich der globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 1 und Rechnung 3 nach 22 Jahren Modellzeit .....	96
Abb. 8.15	Rechnung 4: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit.....	97
Abb. 8.16	Vergleich der globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 3 und Rechnung 4 nach 22 Jahren Modellzeit .....	97
Abb. 8.17	Rechnung 6: Porositätsverlauf nach 22 Jahren Modellzeit.....	98
Abb. 8.18	Vergleich der globalen Porositätsänderung zwischen Rechnung 4 und Rechnung 6 nach 22 Jahren Modellzeit .....	99



## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Numerische Werte der optimierten Regressionskoeffizienten in Gleichung (2.19), entnommen aus /SAU 1987/.....	8
Tab. 2.2	Nach /SAU 1987/ berechnete Wasserdampfdrucke für ausgewählte Temperaturen.....	8
Tab. 2.3	Vergleich zwischen Wasserdampfdrucken gemessen von /CLA 1985/ und berechnet nach der Parametrisierung von /SAU 1987/ .....	9
Tab. 2.4	Numerische Werte der Koeffizienten $U_1 \dots U_9$ in Gleichungen (2.21) bis (2.23) nach /BRA 1979/.....	11
Tab. 2.5	Vergleich zwischen publizierten Werten der Dielektrizitätskonstanten reinen Wassers aus [LID 1993] mit Werten berechnet mit Gleichung (2.20) /BRA 1979/.....	11
Tab. 2.6	Vergleich zwischen publizierten Werten für die Dielektrizitätskonstanten reinen Wassers /ARC 1990/ und Werten berechnet nach Gleichung (2.20) /BRA 1979/.....	12
Tab. 6.1	HKFmoRR-Koeffizienten für Basis Spezies in GeoDat .....	30
Tab. 7.1	Mittlere Aktivitätskoeffizienten von $\text{SrCl}_2$ und $\text{BaCl}_2$ : experimentelle Daten von /HOL 1996/ und mit GeoDat berechnete Werte .....	34
Tab. 7.1	(Forts.) Mittlere Aktivitätskoeffizienten von $\text{SrCl}_2$ und $\text{BaCl}_2$ : experimentelle Daten von /HOL 1996/ und mit GeoDat berechnete Werte.....	35
Tab. 7.2	Binäre Pitzer-Parameter für die Systeme $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .....	36
Tab. 7.3	Thermodynamische Daten für Erdalkalisulfat-Ionenpaare. $\log K(T)$ gemäß Gleichung (7.2), $V_{m,i}^0$ gemäß Gleichung (2.25).....	37

Tab. 7.4	Thermodynamische Daten für Erdalkalisulfate. $\log K(T)$ gemäß Gleichung (7.2), $V_{m,i}^0$ entspricht dem molaren Volumen in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .....	45
Tab. 7.5	Pitzer-Parameter für alle Erdalkali-Metalle in GeoDat, zusätzlich zu jenen aus Tab. 7.2 .....	46
Tab. 7.6	Thermodynamische Daten für Blei-Komplexe. $\log K(T)$ gemäß Gleichung (7.2), $V_{m,i}^0$ gemäß Gleichung (2.25) in $\text{cal bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .....	49
Tab. 7.7	Thermodynamische Daten für Blei-Mineral. $\log K(T)$ gemäß Gleichung (7.2), $V_{m,i}^0$ entspricht dem molaren Volumen in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .....	52
Tab. 7.8	Pitzer-Parameter für Blei in GeoDat.....	53
Tab. 8.1	Stratigrafischer Aufbau unter Groß-Schönebeck, Bohrloch GrSk 3/90 /LEN 2001/. Rot hervorgehoben sind die Gesteinsformationen, die zu dem genutzten Reservoir gehören.....	72
Tab. 8.2	Zusammensetzung der ungestörten Lösung im geothermalen Reservoir in Groß-Schönebeck (Quelle: GFZ Potsdam) .....	75
Tab. 8.3	Gelöste Gase im Tiefenfluid von Groß-Schönebeck /REG 2013/. Das Gas-Lösung Volumenverhältnis betrug 1.0 .....	76
Tab. 8.4	Ausfällungen in Groß-Schönebeck /WOL 2011/.....	76
Tab. 8.5	Zusammensetzung des Reservoirgesteins von Groß-Schönebeck /DRI 2014/ .....	77
Tab. 8.6	Allgemeine Eigenschaften des Modells.....	79
Tab. 8.7	Rand- und Anfangsbedingungen des Reservoir Modells.....	79
Tab. 8.8	Lösungszusammensetzungen im Reservoirmodell .....	81

Tab. 8.9	Zusammensetzungen des Reservoirgesteins im Modell. NA = nicht angegeben, NB = nicht berücksichtigt.....	82
Tab. 8.10	Lösung 1 - Berechnete Zusammensetzung der Reservoirlösung. Alle Konzentrationen in mol/kg .....	83
Tab. 8.11	Aktive Mineralphasen äquilibriert mit Lösung 1 .....	84
Tab. 8.12	Mineralphasenkompositionen im Kontakt mit Lösung 1.....	85
Tab. 8.13	Lösung 1 nach Äquilibrierung mit unterschiedlichen Mineralphasenkompositionen (alle Konzentrationen in mol/kg).....	85
Tab. 8.14	Aktive Mineralphasen äquilibriert mit Lösung 2 .....	86
Tab. 8.15	Lösung 2 nach Äquilibrierung mit Mineralphasen. Alle Konzentrationen in mol/kg .....	87
Tab. 8.16	Berechnete Reservoirlösungen nach Reaktion mit Lösung 2. Alle Konzentrationen in mol/kg .....	88
Tab. 8.17	Überblick über alle Modellrechnungen zum reaktiven Stofftransport.....	89



## A Anhang: Parameterdatei für PHREEQC (GeoDat)

```

# GeoDat
#
SOLUTION_MASTER_SPECIES

#element species          alk   gfw          gfw_element
#
E      e-                 0.00  0.000000    0.000549
O      H2O                0.00  18.015300   15.999400
H      H+                 0.00  1.007390    1.007940
Al     Al(OH)4-          0.00  95.011400   26.981539
Ca     Ca+2              0.00  40.077000   40.078000
Cl     Cl-                0.00  35.454000   35.453000
C      CO3-2             2.00  60.010000   12.010700
K      K+                 0.00  39.097800   39.098300
Mg     Mg+2              0.00  24.304000   24.305000
Na     Na+                0.00  22.989221   22.989769
Si     Si(OH)4           0.00  96.114900   28.085500
S      SO4-2             0.00  96.064000   32.065000
O(-2) H2O                0.00  18.015300   15.999400
H(1)  H+                 0.00  1.007390    1.007940
Al(3) Al(OH)4-          0.00  95.011400   26.981539
Ca(2) Ca+2              0.00  40.077000   40.078000
Cl(-1) Cl-                0.00  35.454000   35.453000
C(4)  CO3-2             2.00  60.010000   12.010700
K(1)  K+                 0.00  39.097800   39.098300
Mg(2) Mg+2              0.00  24.304000   24.305000
Na(1) Na+                0.00  22.989221   22.989769
Si(4) Si(OH)4           0.00  96.114900   28.085500
S(6)  SO4-2             0.00  96.064000   32.065000
# O(0) O2                 0.00  31.998800   15.999400
Fe     Fe+2              0.00  55.84390284 55.845
Fe(2) Fe+2              0.00  55.84390284 55.845
Ba     Ba+2              0.00  137.3259028 137.327
Ra     Ra+2              0.00  226.0243028 226.0254
Sr     Sr+2              0.00  87.61890284 87.62
Pb     Pb+2              0.00  207.1989028 207.2

# redox-uncoupled gases
Hdg    Hdg      0    Hdg      2.016    # H2 gas
Oxg    Oxg      0    Oxg      32       # Oxygen gas
Mtg    Mtg     0.0  Mtg     16.032   # CH4 gas
Sg     H2Sg     1.0  H2Sg    34.08
Ntg    Ntg      0    Ntg     28.0134  # N2 gas

SOLUTION_SPECIES
H+ = H+
e- = e-
H2O = H2O
Na+ = Na+
    -Vm  2.28  -4.38  -4.1  -0.586  0.09  4  0.3  52  -3.33e-3  0.566
# APP/PAR2013
K+ = K+
    -Vm  3.322  -1.473  6.534  -2.712  9.06e-2  3.5  0  29.70  0  1 # supcrt modified
# APP/PAR2013
Mg+2 = Mg+2
    -Vm  -1.410  -8.6  11.13  -2.39  1.332  5.5  1.29  -32.9  -5.86e-3  1 # supcrt modified
# APP/PAR2013
Ca+2 = Ca+2
    -Vm  -0.3456  -7.252  6.149  -2.479  1.239  5  1.60  -57.1  -6.12e-3  1 # supcrt modified
# APP/PAR2013
Sr+2 = Sr+2
    -Vm  -1.57e-2  -10.15  10.18  -2.36  0.860  5.26  0.859  -27.0  -4.1e-3  1.97 # supcrt modifi-
ed
# APP/PAR2013
Ba+2 = Ba+2
    -Vm  2.063  -10.06  1.9534  -2.36  0.4218  5  1.58  -12.03  -8.35e-3  1 # supcrt modified
# APP/PAR2013
Ra+2 = Ra+2
    -Vm  2.063  -10.06  1.9534  -2.36  0.4218  5  1.58  -12.03  -8.35e-3  1 # supcrt modified
# Same values as for Ba+2
Pb+2 = Pb+2
    -Vm  -0.0051  -7.7939  8.8134  -2.4568  1.0788  4.5  0  0  0  0
# a0 from phreeqc.dat, all other from SHO/SAS1997
Fe+2 = Fe+2
    -Vm  -0.3255  -9.687  1.536  -2.379  0.3033  5.5  -4.21e-2  37.96  0  1 # supcrt modified
# original pitzer.dat, but different values in # APP/PAR2013.
# There: adot = 6.0 (here: 5.5), and b2 = 39.7 (here: 37.96)
Cl- = Cl-
    -Vm  4.465  4.801  4.325  -2.847  1.748  0  -0.331  20.16  0  1 # supcrt modified
# APP/PAR2013

```

```

CO3-2 = CO3-2
-Vm 4.91 0 0 -5.41 4.76 0 0.386 89.7 -1.57e-2 1
# APP/PAR2013
SO4-2 = SO4-2
-Vm -7.77 43.17 141.1 -42.45 3.794 0 4.97 26.5 -5.77e-2 0.45
# APP/PAR2013
Al(OH)4- = Al(OH)4-
-Vm 3.7221 3.9954-1.5879-2.94411.7418
# SHO/SAS1997
Si(OH)4 = Si(OH)4
# -Vm 30.730 -21.26018.620-1.2000.087
# own adaptation; performs better for quartz-solub. at high temperature
# -Vm 18.730 -21.26018.620-1.2000.087
# original from STE2001
-Vm 1.9 1.70020.000-2.7000.129
# SHO/HEL1989

# redox-uncoupled gases
# This block adopted without modification from the original pitzer.dat
Hdg = Hdg # H2
-Vm 6.52 0.78 0.12 # supcrt
Oxg = Oxg # O2
-Vm 5.7889 6.3536 3.2528 -3.0417 -0.3943 # supcrt
Mtg = Mtg # CH4
-Vm 7.7 # CH4 solubility, 25-100C, 1-700atm
Ntg = Ntg # N2
-Vm 7 # Pray et al., 1952, IEC 44. 1146
H2Sg = H2Sg # H2S
-Vm 7.81 2.96 -0.46 # supcrt

# aqueous species
+1.00 H2O -1.00 H+ = 1 OH-
log_k -14.001
# THEREDA
-analytical_expression 1290.0980815081 0.4403994787103 -51079.872234993 -512.89059330086
1781367.3715591 -0.00016881605518655
# THEREDA, temperature range min - max: 273.15 - 523.15 K
-Vm -9.66 28.5 80.0 -22.9 1.89 0 1.09 0 0 1 # supcrt modified
# original Pitzer.dat
+1.00 Ca+2 +1.00 SO4-2 = 1 Ca(SO4)
log_k -0.871
# THEREDA
-analytical_expression -11.2527986879 0.0348222147 0 0 0 0
# THEREDA
-Vm 2.4079 -1.8992 6.4895 -2.7004 -.001
# SVE/SO1997
+1.00 CO3-2 +1.00 H+ = 1 HCO3-
log_k 10.328
# THEREDA
-analytic 107.8862456 0.03252849-5151.79-38.92561563713.90
# T-Function from original Pitzer.dat, Al adjusted 107.8975 --> 107.8862456
# to give logK (298.15) = 10.328 as recommended by DE/VAN2012
Vm 8.54 0 -11.7 0 1.6 0 0 116 0 1
# APP/PAR2013
+1.00 CO3-2 -1.00 H2O +2.00 H+ = 1 CO2
log_k 16.675
# THEREDA
-analytic 464.1907815 0.09344813-26986.16-165.759512248628.90
# T-Function from original Pitzer.dat, Al adjusted 464.1965 --> 464.1907815
# to give logK (298.15) = 16.675 as recommended by DE/VAN2012
-Vm 20.85 -46.93 -79.0 27.9 -0.193 # supcrt modified
+1.00 H+ +1.00 SO4-2 = 1 HSO4-
log_k 1.964
# THEREDA
-analytical_expression -562.44628148478 -0.24778482240618 13261.66525775 235.96196199411 0
0.00011176377448174
# THEREDA
-Vm 8.2 9.2590 2.1108 -3.1618 1.1748 0 -0.3 15 0 1 # supcrt modified
# original Pitzer.dat
+1.00 Ca+2 +1.00 K+ +1.00 SO4-2 = 1 KCa(SO4)+
log_k 1.226
# THEREDA
-analytical_expression 4.0219658292 0 -833.5158547762 0 0 0
# THEREDA
# -Vm no data available
+1.00 K+ +1.00 Mg+2 +1.00 SO4-2 = 1 KMg(SO4)+
log_k -2.540
# THEREDA
-analytical_expression 15.6699967371 0 -5429.3927028091 0 0 0
# THEREDA
# -Vm no data available

```

```

H2Sg = HSg- + H+
log_k
# original Pitzer.dat
delta_h 5.30
# original Pitzer.dat
-analytical 11.17 -0.02386 -3279.0
# original Pitzer.dat
-Vm 5.0119 4.9799 3.4765 -2.9849 1.4410 # supcrt
# original Pitzer.dat
Ca+2 + CO3-2 = CaCO3
log_k
# GAL1996
-analytic -1228.732
# GAL1996
-Vm -.3907 -8.7325 9.1753 -2.4179 -.038
# SVE/SHO1997
-Vm -.2430 -8.3748 9.0417 -2.4328 -.0300 # supcrt
# line above from original Pitzer.dat: given coefficients not
# equal to those given in SVE/SHO1997
Mg+2 + CO3-2 = MgCO3
log_k
# original Pitzer.dat
-analytic
# original Pitzer.dat
-Vm -.7355 -9.5745 9.5062 -2.3831 -.038
# SVE/SHO1997
# -Vm -.5837 -9.2067 9.3687 -2.3984 -.0300 # supcrt
# line above from original Pitzer.dat: given coefficients not
# equal to those given in SVE/SHO1997
+1.00 H2O -1.00 H+ +1.00 Mg+2 = 1 Mg(OH)+
log_k
# THEREDA
-analytical_expression 287.0244907778 0 -23193.925579456 -96.066054038126 1274024.500343
2.756512441335E-5
# THEREDA
-Vm 2.3105 -2.1365 6.5827 -2.6906 0.8449
# SHO/SAS1997
-Vm -.5837 -9.2067 9.3687 -2.3984 -.0300 # supcrt
# line above from original Pitzer.dat: given coefficients not
# equal to those given in SHO/SAS1997
1.00 Ba+2 + 1.00 SO4-- = 1 BaSO4
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
0.000000
# MON1999
-Vm 2.4079 -1.8992 6.4895 -2.7004 -.001
# no Vm data available, these are the coefficients for CaSO4<0>!
# This species has little or no effect, but might be important in solutions with more sulfate
1.00 Ra+2 + 1.00 SO4-- = 1 RaSO4
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
# same T-function as for BaSO4<0>, but with different logK(298) from ROS2011
-Vm 2.4079 -1.8992 6.4895 -2.7004 -.001
# no Vm data available, these are the coefficients for CaSO4<0>!
# This species has little or no effect, but might be important in solutions with more sulfate
1.00 Sr+2 +1.00 SO4-2 = 1 SrSO4
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression 0.335834812
# estimated from DRH298 = -8700 J/mol (MON1999) and LOGK298 = 1.86
-Vm 2.4079 -1.8992 6.4895 -2.7004 -.001
# no Vm data available, these are the coefficients for CaSO4<0>!
# This species has little or no effect, but might be important in solutions with more sulfate
Pb+2 + Cl- = PbCl+
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
0.00011301
# 298K value from HAS1999, temperature function from NRI/AND1971
# -Vm: no data available
Pb+2 + 2 Cl- = PbCl2
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
# 298K value from HAS1999, temperature function from NRI/AND1971
# -Vm: no data available
Pb+2 + 3 Cl- = PbCl3-
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
# 298K value from HAS1999, temperature function from NRI/AND1971
# -Vm: no data available

```

```

Pb+2 + 4 Cl- = PbCl4-2
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
# 298K value from HAS1999, temperature function from NRI/AND1971
# -Vm: no data available
1.00 Pb+2 +1.00 SO4-2 = 1 Pb(SO4)
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
4.558E-18
# T-function from GIO1985 adapted to 298K value from HAS1999
# -Vm: no data available
1.00 Pb+2 +2.00 SO4-2 = 1 Pb(SO4)2-2
log_k
# calculated from -analytic
-analytical_expression
-1.059E-04
# T-function from GIO1985 adapted to 298K value from HAS1999
# -Vm: no data available
1.00 H2O +1.00 Pb+2 = 1 Pb(OH)+ + H+
log_k -6.25
# calculated from -analytic
-analytical_expression
973642.7724
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm 2.4669
# SHO/SAS1997
# log_k -7.23
# HAS2012: original value 6.77 for reaction Pb+2 + OH- = Pb(OH)+, corrected with log_kw
1.00 H2O +1.00 Pb+2 = 1 PbO + 2H+
log_k -16.95
# calculated from -analytic
-analytical_expression
3381821.419
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm 2.8906
# SHO/SAS1997
# log_k -16.92
# HAS2012: original value 11.08 for reaction Pb+2 + 2OH- = Pb(OH)2, corrected with log_kw
2.00 H2O +1.00 Pb+2 = 1 PbO(OH)- + 3H+
log_k -27.96
# calculated from -analytic
-analytical_expression
1032429.662
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm 4.4403
# SHO/SAS1997
# log_k -28.20
# HAS2012: original value 13.8 for reaction Pb+2 + 3OH- = Pb(OH)3-, corrected with log_kw
1.00 CO3-2 +1.00 Pb+2 = 1 Pb(CO3)
log_k 7.12
# HAS2012
# -Vm: no data available
2.00 CO3-2 +1.00 Pb+2 = 1 Pb(CO3)2-2
log_k 10.21
# HAS2012
# -Vm: no data available
Al(OH)4- + H+ = Al(OH)3 + H2O
log_k 6.61
# calculated from -analytic
-analytical_expression
5461915.819
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm 3.5338
# SHO/SAS1997
Al(OH)4- +2H+ = Al(OH)2+ + 2H2O
log_k 11.86
# calculated from -analytic
-analytical_expression
2672078.414
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm 2.1705
# SHO/SAS1997
Al(OH)4- +3H+ = Al(OH)+2 + 3H2O
log_k 17.19
# calculated from -analytic
-analytical_expression
402255.3678
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm 2.0469
# SHO/SAS1997

```

```

Al(OH)4- + 4H+ = Al+3 + 4H2O
log_k 22.21
# calculated from -analytic
-analytical_expression 725.45911310.277949293-18850.16369-294.4371578
1329817.65 -0.000104561
# calculated from SHO/SAS1997
-Vm -3.3802 -17.007114.5185-2.07582.753
# SHO/SAS1997

Si(OH)4 = H3SiO4- + H+
log_k -9.59
# calculated from -analytic
-analytical_expression 4699.2522291.331630621-210602.9207-1810.188386
10524588.96 -0.000435364
# calculated from SHO/HEL1988
-Vm 2.9735 -0.51585.9467-2.75751.5511
# SHO/HEL1988

H+ + Cl- = HCl
log_k -6.23
# calculated from -analytic
-analytical_expression -1789.259771-0.62764770562875.58013713.5444724-
2485765.163 0.000243259
# calculated from POK1999
-Vm 9.9754 16.5750-0.7649-3.4642-0.4184
# POK1999

PHASES
Anhydrite
CaSO4 = Ca+2 + SO4-2
log_k -4.420
# THEREDA
-analytic 4186.199023 -2.47533492185377.640661829.21353400.001305073
# THEREDA
-Vm 52.16153257
# HCP, p. 4-49, calculated from rho = 2.61, 'soluble anhydrite' selected

Antarcticite
1 CaCl2:6H2O = +1.00 Ca+2 +2.00 Cl- +6.00 H2O
log_k 4.234
# THEREDA
-analytical_expression 21565.815042035 6.3472651968667 -852743.80860219 -8422.9789266486
35200339.990187 -0.0016623640498777
# THEREDA
-Vm 128.1140819
# HCP, p. 4-47, calculated from rho = 1.71

Aragonite
CaCO3 = CO3-2 + Ca+2
log_k -8.218
# THEREDA
delta_h -2.589 kcal
-analytic -171.93024 -.077993 2903.293 71.595
# T-Function from original Pitzer.dat, Al adjusted -171.8607 --> -171.93024
# to give DRG (298.15) = -47312.213 as recommended by DE/VAN2012
-Vm 34.15945392
# HCP, p. 4-47, calculated from rho = 2.93, 'nat. aragonite'

Arcanite
K2SO4 = + 1.0000 SO4-- + 2.0000 K+
log_k -1.776
# THEREDA
-analytic 36.1309169237 -0.0785365337 -5636.8940787826 0 0 4.96633E-5
# THEREDA
-Vm 65.5
# ROB/HEM1995

Barite
BaSO4 = Ba+2 + SO4-2
log_k -10.00528283
# calculated from analytic
-analytic 119.4540001 0-6864.588869-43.01400
# MON1999
-Vm 52.1
# MON1999

Bischofite
MgCl2:6H2O = + 1.0000 Mg++ + 2.0000 Cl- + 6.0000 H2O
log_k 4.455
# THEREDA
-analytical_expression -10206.870042584 -5.7302499827058 213942.48426712 4425.8737687173 0
0.0028201941018154
# THEREDA
-Vm 129.5743021
# HCP, p. 4-71, calculated from rho = 1.569

Bloedite
Na2Mg(SO4)2:4H2O = + 1.0000 Mg++ + 2.0000 Na+ + 2.0000 SO4-- + 4.0000 H2O
log_k -2.347
# THEREDA
-analytic 46.5227884457 -0.0818242539 -7296.8585466799 0 0 0
# THEREDA
-Vm 149.9878278
# HCP, p. 4-99, calculated from rho = 2.23

```

```

Brucite
1 Mg(OH)2 = +2.00 H2O -2.00 H+ +1.00 Mg+2
log_k -10.88
# original Pitzer.dat
-delta_H 4.85 kcal/mol
# original Pitzer.dat
-analytic -1.0280e+002 -1.9759e-002 9.0180e+003 3.8282e+001 1.4075e+002
# original Pitzer.dat
# -Range: 0-300
# original Pitzer.dat
-Vm 24.71172881
# HCP, p. 4-72, calculated from rho = 2.36

Calcite
1 Ca(CO3) = +1.00 Ca+2 +1.00 CO3-2
log_k -8.405
# THEREDA
-analytic -171.8316701 -0.0779932839.31971.59500
# T-Function from original Pitzer.dat, A1 adjusted -171.8329 --> -171.8316701
# to give DRG (298.15) = -48144.34 as recommended by DE/VAN2012
-Vm 36.93
# ROB/HEM1995

Dolomite
CaMg(CO3)2 = Ca+2 + Mg+2 + 2 CO3-2
log_k -17.45
# calculated from analytic
-analytic 9854.672599 3.39634975-371159.3679-3916.2192214733688.41-
0.001298418
# calculated from BAR1989, p. 288
-Vm 64.20640669
# HCP, p. 4-48, density nat. dolomite = 2.872 g cm-3

Ca(SO4):0.5H2O(cr)
1 Ca(SO4):0.5H2O = +1.00 Ca+2 +0.50 H2O +1.00 SO4-2
log_k -3.887
# THEREDA
-analytic 10274.376716456 5.9687089706 -210500.28950234 -4477.7245321733 0 -0.0030595622
# THEREDA
# -Vm no data available

Ca2Cl2(OH)2:H2O(cr)
1 Ca2Cl2(OH)2:H2O = +2.00 Ca+2 +2.00 Cl- +3.00 H2O -2.00 H+
log_k 26.659
# THEREDA
-analytic 772.6469896478 0.629891345 0 -365.32737705229 0 -0.0003353647
# THEREDA
# -Vm no data available

Ca4Cl2(OH)6:13H2O(cr)
1 Ca4Cl2(OH)6:13H2O = +4.00 Ca+2 +2.00 Cl- +19.00 H2O -6.00 H+
log_k 68.928
# THEREDA
-analytic 10494.340740453 12.1280602106 0 -5413.6387046598 0 -0.0072637272
# THEREDA
# -Vm no data available

Carnallite
1 KMgCl3:6H2O = +3.00 Cl- +6.00 H2O +1.00 K+ +1.00 Mg+2
log_k 4.330
# THEREDA
-analytic -105.8173030461 -0.0480913541 1645.6251192284 48.078283915777 0 0
# THEREDA
-Vm 172.5795528
# HCP, p. 4-87, calculated from rho = 1.61

Celestite
SrSO4 = Sr+2 + SO4-2
log_k -6.457237578
# calculated from analytic
-analytic 97.31193027 0-4474.240727-35.942200
# MON1999
-Vm 46.38474747
# HCP, p. 4-103, calculated from rho = 3.96, 'nat. celestite'

Dansit
1 Na21MgCl3(SO4)10 = +3.00 Cl- +1.00 Mg+2 +21.00 Na+ +10.00 SO4-2
log_k 0.695
# THEREDA
-analytical_expression 1390.2948118527 -3.9410825497 -159700.43238674 0 0 0.0036118752
# THEREDA
# -Vm no data available

Epsomite
1 Mg(SO4):7H2O = +7.00 H2O +1.00 Mg+2 +1.00 SO4-2
log_k -1.881
# THEREDA
-analytical_expression -7.6622209323 0.0316298479 0 0 0 -4.1053E-5
# THEREDA
-Vm 146.7116429
# HCP, p. 4-72, calculated from rho = 1.68

```

```

Glaserite
1 K6Na2(SO4)4 = +6.00 K+ +2.00 Na+ +4.00 SO4-2
log_k      -7.605
# THEREDA
-analytical_expression -42.7044955355 0.1951257799 0 0 0 -0.0002596089
# THEREDA
-Vm 123.115
# JEN1986, data0.ypf. As in this parameterfile Glaserite is given as
# NaK3(SO4)2, the value of 246.230 given therein, which presumably was
# calculated from density data, was divided by 2 for this parameterfile.
# Original source could not be retrieved yet.

Glauberite
1 Na2Ca(SO4)2 = +1.00 Ca+2 +2.00 Na+ +2.00 SO4-2
log_k      -5.216
# THEREDA
-analytical_expression 195.7934511544 0 -8295.6227811726 -69.989889445041 0 0
# THEREDA
-Vm 101.120
# DON1978, data0.ypf.
# Original source could not be retrieved yet.

Gypsum
1 Ca(SO4):2H2O = +1.00 Ca+2 +2.00 H2O +1.00 SO4-2
log_k      -4.556
# THEREDA
-analytical_expression 6498.7942666654 3.8477842087 -132242.09500346 -2840.4523888588 0 -
0.0020081412                                delta_h -0.109 kcal
# THEREDA
-Vm 74.21213793
# HCP, p. 4-49, calculated from rho = 2.32

#Halite
# 1 NaCl = +1.00 Cl- +1.00 Na+
# log_k      1.586
# # THEREDA
# -analytical_expression -10515.677961991 -3.4874041294 412401.16523604 4147.00423236 -
17729301.586319 0.0012575299
# # THEREDA
# -Vm 27.02
# # ROB/HEM1995
# This expression is not precisely consistent with the Pitzer parameters in this version!

Hexahydrite
1 Mg(SO4):6H2O = +6.00 H2O +1.00 Mg+2 +1.00 SO4-2
log_k      -1.635
# THEREDA
-analytical_expression -5.4142629083 0.0259249456 0 0 0 -4.44392E-5
# THEREDA
-Vm 132.580
# data0.ypf --> ROB/BET1967
# Original source could not be retrieved yet.

Hydrophilite
CaCl2 = Ca+2 + 2Cl-
log_k 11.7916
# data0.com
# This phase is meant for titration purposes only. Do not use as solubility limiting phase!

K3(HSO4)(SO4)(cr)
1 K3(HSO4)(SO4) = +1.00 H+ +3.00 K+ +2.00 SO4-2
log_k      -3.504
# THEREDA
-analytical_expression 11644.261135044 6.0881245521 -254992.63357135 -4994.6291844017 0 -
0.0027989236
# THEREDA
# -Vm no data available

Kainite
1 K4Mg4Cl4(SO4)4:11H2O = +4.00 Cl- +11.00 H2O +4.00 K+ +4.00 Mg+2 +4.00 SO4-2
log_k      -0.514
# THEREDA
-analytical_expression 114985.94887699 67.8041450908 -2332343.3152866 -50216.135635173 0 -
0.0351319263
# THEREDA
-Vm 458.8674237
# HCP, p. 4-87, calculated from rho = 2.131

Kieserite
1 Mg(SO4):H2O = +1.00 H2O +1.00 Mg+2 +1.00 SO4-2
log_k      -0.123
# THEREDA
-analytical_expression 5.0329599129 -0.0105660334 0 0 0 -2.25594E-5
# THEREDA
-Vm 56.59872393
# HCP, p. 4-73, calculated from rho = 2.445

Labile-salt
1 Na4Ca(SO4)3:2H2O = +1.00 Ca+2 +2.00 H2O +4.00 Na+ +3.00 SO4-2
log_k      -5.612
# THEREDA
-analytical_expression 158.8613250593 0 -6667.1849369487 -57.432076561259 0 0
# THEREDA
# -Vm no data available

```

```

Langbeinite
1 K2Mg2(SO4)3 = +2.00 K+ +2.00 Mg+2 +3.00 SO4-2
log_k -0.145
# THEREDA
-analytical_expression -155593.51497503 -49.1841317437 6321550.5770264 60899.250017139 -
281208165.36463 0.0171805844
# THEREDA
-Vm 146.6940262
# HCP, p. 4-87, calculated from rho = 2.829

Laurionite
Pb(OH)Cl + H+ = Pb+2 + H2O + Cl-
log_k -0.62
# BLA/PIA2006, questionable; HAS2012 gives a value of -0.30
-analytical_expression 1.720902896 0-328.2341983000
# analytical expression is consistent with DRH298 = 6.284 kJ mol-1 from BLA/PIA2006
# Actually, no T-dependent solubility data for found for laurionite!
-Vm 41.6121859
# HCP, p. 4-68, calculated from rho = 6.24 ('nat. laurionite')

Leonite
1 K2Mg(SO4)2:4H2O = +4.00 H2O +2.00 K+ +1.00 Mg+2 +2.00 SO4-2
log_k -3.979
# THEREDA
-analytical_expression -55.6275102434 0.1999362532 4162.5910908296 0 0 -0.0002466306
# THEREDA
-Vm 166.6015084
# HCP, p. 4-87, calculated from rho = 2.201

Loewelite
1 Mg7Na12(SO4)13:15H2O = +15.00 H2O +7.00 Mg+2 +12.00 Na+ +13.00 SO4-2
log_k -11.040
# THEREDA
-analytical_expression 173.6303272793 -0.3700700265 -22162.579360902 0 0 0
# THEREDA
# -Vm no data available

Magnesite
1 Mg(CO3) = +1.00 CO3-2 +1.00 Mg+2
log_k -7.832
# THEREDA
delta_h -6.169
# original Pitzer.dat
-Vm 28.02
# # ROB/HEM1995

Mercurite
1 K(HSO4) = +1.00 H+ +1.00 K+ +1.00 SO4-2
log_k -1.364
# THEREDA
-analytical_expression 811.1382078127 0 -42545.429555298 -284.8088678708 1975861.2285803
0.000142978
# THEREDA
-Vm 58.64334195
# HCP, p. 4-89, calculated from rho = 2.322

Mirabilite
1 Na2(SO4):10H2O = +10.00 H2O +2.00 Na+ +1.00 SO4-2
log_k -1.228
# THEREDA
-analytical_expression -28.1246224089 0.1329443354 0 0 0 -0.0001433229
# THEREDA
-Vm 220.0791913
# HCP, p. 4-101, calculated from rho = 1.464

Misenite
1 K8(HSO4)6(SO4) = +6.00 H+ +8.00 K+ +7.00 SO4-2
log_k -10.634
# THEREDA
-analytical_expression 0 -0.0513828214 -1060.8159216638 0 0 9.27367E-5
# THEREDA
# -Vm no data available

Na(HSO4):H2O(cr)
1 Na(HSO4):H2O = +1.00 H2O +1.00 H+ +1.00 Na+ +1.00 SO4-2
log_k -0.160
# THEREDA
-analytical_expression -2084.9366739113 -3.2002843336 -245.3130580426 1136.1183748651 -
9.3688922073 0.0025706478
# THEREDA
-Vm 65.65696053
# HCP, p. 4-101, calculated from rho = 2.103

Na2Ca5(SO4)6:3H2O(cr)
1 Na2Ca5(SO4)6:3H2O = +5.00 Ca+2 +3.00 H2O +2.00 Na+ +6.00 SO4-2
log_k -22.722
# THEREDA
-analytical_expression 546.662971632 0 -23668.340119269 -198.02525538134 0 0
# THEREDA
# -Vm no data available

```

```

Na3(HSO4) (SO4) (cr)
  1 Na3(HSO4) (SO4) = +1.00 H+ +3.00 Na+ +2.00 SO4-2
  log_k      -0.634
  # THEREDA
  -analytical_expression -11519.92642814 -6.0776201489 246146.50912805 4955.7446151366 0
0.0027346002
  # THEREDA
  # -Vm no data available
NaOH(cr)
  1.0 NaOH + 1.0 H+ = 1.0 Na+ + 1.0 H2O
  log_k 20.9050
  # data0.ypf
  # This phase is meant for titration purposes only. Do not use as solubility limiting phase!
Oxychloride-Mg
  1 Mg2Cl(OH)3:4H2O = +1.00 Cl- +7.00 H2O -3.00 H+ +2.00 Mg+2
  log_k      26.043
  # THEREDA
  -analytical_expression 0 0 7764.8159267037 0 0 0
  # THEREDA
  # -Vm no data available
Pentasalt
  1 K2Ca5(SO4)6:H2O = +5.00 Ca+2 +1.00 H2O +2.00 K+ +6.00 SO4-2
  log_k      -25.307
  # THEREDA
  -analytical_expression 596.879253556 0 -26693.798741525 -215.26331545706 0 0
  # THEREDA
  # -Vm no data available
Picromerite
  1 K2Mg(SO4)2:6H2O = +6.00 H2O +2.00 K+ +1.00 Mg+2 +2.00 SO4-2
  log_k      -4.334
  # THEREDA
  -analytical_expression 0.9195550275 0 -1566.4724477948 0 0 0
  # THEREDA
  -Vm 187.3118512
  # HCP, p. 4-87, calculated from rho = 2.15
Polyhalite
  1 K2MgCa2(SO4)4:2H2O = +2.00 Ca+2 +2.00 H2O +2.00 K+ +1.00 Mg+2 +4.00 SO4-2
  log_k      -14.132
  # THEREDA
  -analytical_expression -35.6884335157 0.1568624615 0 0 0 -0.0002836166
  # THEREDA
  -Vm 217.2765982
  # HCP, p. 4-85, calculated from rho = 2.775
Portlandite
  1 Ca(OH)2 = +1.00 Ca+2 +2.00 H2O -2.00 H+
  log_k      22.870
  # THEREDA
  -analytical_expression 375.1005964951 0.2509065848 0 -167.72056642969 0 -0.0001352685
  # THEREDA
  -Vm 33.07708929
  # HCP, p. 4-48, calculated from rho = 2.24
RaSO4(cr)
  RaSO4 = Ra+2 + SO4-2
  log_k      -10.21
  # calculated from analytic
  -analytic 119.2540001 0 -6864.588869-43.01400
  # logK298 from ROS2011, but T-function from BaSO4(cr)
  -Vm 52.1
  # same value as for Barite
  # Note: RaSO4(cr) is not relevant as pure phase, but as constituent of solid solutions only
(most importantly with other sulfates such as Celestite and Barite)
Sylvite
  1 KCl = +1.00 Cl- +1.00 K+
  log_k      0.915
  # THEREDA
  -analytical_expression 304.7764031256 0.1379031767 -8489.1368508568 -125.47602191832 0 -
6.7749E-5
  # THEREDA
  -Vm 37.57610887
  # HCP, p. 4-85, calculated from rho = 1.984
Synygenite
  1 K2Ca(SO4)2:H2O = +1.00 Ca+2 +1.00 H2O +2.00 K+ +2.00 SO4-2
  log_k      -7.367
  # THEREDA
  -analytical_expression -151158.46768852 -86.8231938601 3119442.5955031 65742.639494089 0
0.0438603698
  # THEREDA
  -Vm 126.3142615
  # HCP, p. 4-85, calculated from rho = 2.60
Tachyhydrite
  1 Mg2CaCl6:12H2O = +1.00 Ca+2 +6.00 Cl- +12.00 H2O +2.00 Mg+2
  log_k      17.556
  # THEREDA
  -analytical_expression -1002.2649313231 -1.7625914949 -25.1176948049 573.81633445625 0

```

```

0.0014123741
# THEREDA
-Vm 203.780
# data0.ypf --> JEN1986
# Original source could not be retrieved yet.
Thenardite
1 Na2(SO4) = +2.00 Na+ +1.00 SO4-2
log_k -0.287
# THEREDA
-analytical_expression 93.0738567331 0.0020388831 -3908.9738515246 -32.677557679311 0 0
# THEREDA
Vm 53.00117015
# HCP, p. 4-101, calculated from rho = 2.68
Vanthoffite
1 MgNa6(SO4)4 = +1.00 Mg+2 +6.00 Na+ +4.00 SO4-2
log_k -1.328
# THEREDA
-analytical_expression 31.9847508466 -0.078258092 -2975.6226486204 0 0 0
# THEREDA
# -Vm no data available
Witherite
BaCO3 = Ba+2 + CO3-2
log_k 2.928
# original Pitzer.dat
-analytic -607.642-0.12109820011.25236.494800
# BUS1986
-Vm -.7355 -9.5745 9.5062 -2.3831 -.038
# SVE/SO1997
# -Vm -.5837 -9.2067 9.3687 -2.3984 -.0300 # supcrt
# line above from original Pitzer.dat: given coefficients not
# equal to those given in SVE/SO1997
# No test calculations with witherite
# Lead minerals
Anglesite
PbSO4 = Pb+2 + SO4-2
log_k -7.936
# calculated from analytic
-analytical_expression -2.645E+00-8.103E-035.866E+020.000E+00-
3.484E+05 -1.039E-05
# Solubility data from CLE1980. Real solubility data for up to 363K only! Optimized for Pb-
sulfato complexes
# delta_h 11.550
# Calculated from DFH298 for PbSO4(cr), Pb+2 and SO4-2 from NEA2005, does not give a good re-
production of solubilities
-Vm 48.91348387
# HCP, p. 4-69, calculated from rho = 6.2, 'nat. anglesite'
Litharge
# PbO (red)
PbO + 2H+ = Pb+2 + H2O
log_k 12.63
# calculated from analytic
-analytic 949.8635896 0.339662161-31673.02024-378.35041961388977.357-
0.000131554
# calculated from standard thermodynamic data in NIST-JANAF, p. 1721.
-Vm 23.42071354
# HCP, p. 4-68, density of litharge = 9.53 g cm-3
Massicot
# PbO (yellow)
PbO + 2H+ = Pb+2 + H2O
log_k 12.74
# calculated from analytic
-analytic 955.8331647 0.34172095-31811.68154-380.78679661395651.276-
0.000132154
# calculated from standard thermodynamic data in NIST-JANAF, p. 1722.
-Vm 27.899925
# HCP, p. 4-68, density of massicot = 8.0 g cm-3
Lanarkite
PbO:PbSO4 + H2O = 2Pb+2 + 2OH- + SO4-2
log_k -27.49
# HAS2012
# not tested
Cerussite
PbCO3 = Pb+2 + CO3-2
log_k -17.08
# calculated from analytic
-analytic 3384.636612 1.169947613-129260.5627-1346.4675364875904.471-
0.000451114
# calculated from thermodynamic data in BAR1989, p. 1133
log_k -13.6
# HAS2012; konsistent with logK (CO2(g) + H2O = H+ + HCO3-) = -7.53 and logK (HCO3- = H+ +
CO3-2) = -10.3392; therefore slight inconsistency to other data in this file
-Vm 40.48619697
# HCP, p. 4-67, density nat. cerussite = 6.6 g cm-3

```

```

# Si bearing minerals
SiO2(am)
  1 SiO2 = -2.00 H2O +1.00 Si(OH)4
  log_k -2.71
  # calculated from analytic
  -analytic -8.467
  # GUN/ARN2000
  -Vm 29.0
  # supert92
SiO2(cr)_Quartz
  1 SiO2 = -2.00 H2O +1.00 Si(OH)4
  log_k -3.75
  # calculated from analytic
  -analytic -34.188
  # GUN/ARN2000
  -Vm 22.67332075
  # HCP, p. 4-95, density nat. quartz = 2.65 g cm-3 (mean value adopted)
# Rocks and others
Anorthite
  CaAl2Si2O8 + 8H2O = Ca+2 + 2Al(OH)4- + 2Si(OH)4
  log_k -21.03
  # calculated from analytic
  -analytic -13.59328638
  0.45968557753485.76025-89.61078337-6626129.243-
0.000310539
  # calculated from standard thermodynamic data in ARN/STE1999, not from logK-function given
there
  -Vm 100.79
  # ARN/STE1999
Albite(high)
  NaAlSi3O8 + 8H2O = Na+ + Al(OH)4- + 3Si(OH)4
  log_k -19.59
  # calculated from analytic
  -analytic -6310.982012
  0.000308369
  # calculated from standard thermodynamic data in ARN/STE1999, not from logK-function given
there
  -Vm 100.83
  # ARN/STE1999
Albite(low)
  NaAlSi3O8 + 8H2O = Na+ + Al(OH)4- + 3Si(OH)4
  log_k -20.98
  # calculated from analytic
  -analytic -6309.802119
  0.000308419
  # calculated from standard thermodynamic data in ARN/STE1999, not from logK-function given
there
  -Vm 100.43
  # ARN/STE1999
Microcline
  KAlSi3O8 + 8H2O = K+ + Al(OH)4- + 3Si(OH)4
  log_k -23.77
  # calculated from analytic
  -analytic -6400.151894
  0.0003243
  # calculated from standard thermodynamic data in ARN/STE1999, not from logK-function given
there
  -Vm 108.69
  # ARN/STE1999
Sanidine
  KAlSi3O8 + 8H2O = K+ + Al(OH)4- + 3Si(OH)4
  log_k -23.14
  # calculated from analytic
  -analytic -6399.514933
  0.000324353
  # calculated from standard thermodynamic data in ARN/STE1999, not from logK-function given
there
  -Vm 108.96
  # ARN/STE1999
# Solid solutions:
high-albite/sanidine
# "high" = maximum disordered, "low" = partly ordered
"alkali-feldspars" = low-albite/microcline or
"Plagioclase" = anorthite/(low- or high-albite)
Boehmite
  Al(OH) + 2H2O = Al(OH)4- + H+
  log_k -15.16
  # calculated from analytic
  -analytic
  3335357.388
  # calculated from standard thermodynamic data in CAS/DAN1993, const. Cp
  -Vm 19.92966066
  # HCP, p. 4-36, density nat. boehmite = 3.01 g cm-3
  2144.2607980.714564404-86155.92216-847.5099576
  -0.000268996

```

```

# Gases
CO2(g)
  CO2 = CO2
  log_k 1.468
  delta_h -4.776 kcal
  -analytic 109.534 1.9913e-2 -6986.04 -40.83 669370
  -T_c 304.2 # critical T, K
  -P_c 72.80 # critical P, atm
  -Omega 0.225 # acentric factor
  # This block completely from original Pitzer.dat
H2O(g)
  1 H2O = +1.00 H2O
  log_k 1.499
  # THEREDA
  -analytical_expression -25.0989625513 -0.0024978872 3035.8633763127 6.8895889774776 0 1.27E-6
  # THEREDA
  -T_c 647.3 # critical T, K
  -P_c 217.60 # critical P, atm
  -Omega 0.344 # acentric factor
  # above three lines from original Pitzer.dat
HCl(g)
  HCl = H+ + Cl-
  log_k 6.30
  # calculated from BAR1989, p. 645
  -analytic 1566.922765 0.532205697-56051.60112-622.40319012378465.83-
  0.00020208
  # calculated from standard thermodynamic data in BAR1989, p. 645
  # for titration purposes added only
# redox-uncoupled gases
# all data for redox-uncoupled gases from original Pitzer.dat
Oxg(g)
  Oxg = Oxg
  -analytic -7.5001 7.8981e-003 0.0 0.0 2.0027e+005
  T_c 154.6 ; -P_c 49.80 ; -Omega 0.021
Hdg(g)
  Hdg = Hdg
  -analytic -9.3114e+000 4.6473e-003 -4.9335e+001 1.4341e+000 1.2815e+005
  -T_c 33.2 ; -P_c 12.80 ; -Omega 0.225
Ntg(g)
  Ntg = Ntg
  -analytic -58.453 1.81800E-03 3199 17.909 -27460
  T_c 126.2 ; -P_c 33.50 ; -Omega 0.039
Mtg(g)
  Mtg = Mtg
  -analytic -2.4027e+001 4.7146e-003 3.7227e+002 6.4264e+000 2.3362e+005
  T_c 190.6 ; -P_c 45.40 ; -Omega 0.008
H2Sg(g)
  H2Sg = H+ + HSg-
  -analytic -9.7354e+001 -3.1576e-002 1.8285e+003 3.7440e+001 2.8560e+001
  T_c 373.2 ; -P_c 88.20 ; -Omega 0.1

##### PITZER BLOCK #####
PITZER
-redox FALSE

##### all beta0 values #####
-B0
Ca+2 Cl- 0.3065449714743 523608.18638425 2228.557995242 -
4.1971890564676 0.0014752200493114 -22971638.598298
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 523608.18638425; b = -13074.636319461; c =
2228.557995242; d = -4.1971890564676; e = 0.0014752200493114; f = -22971638.598298
# beta0 value reference: ALT/BRE2011
Ca+2 HSO4- 0.29864096296195 988.07446509111 7.6242665704492 -
0.014306066510313 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 988.07446509111; b = -42.190019472007; c =
7.6242665704492; d = -0.014306066510313; e = 0; f = 0
# beta0 value reference: ALT/BRE2011
Ca+2 OH- -0.10982596597323 415.17295604065 0
0.00026407394395334 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function

```

```

# original coefficients from THEREDA: a = 415.17295604065; b = -1.5810565301582; c = 0; d =
0.00026407394395334; e = 0; f = 0
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          SO4-2          0.19974354984252 55277.170954591 457.9184134079 -
1.2511930110049 0.00056153968969872 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 55277.170954591; b = -2471.1092331818; c =
457.9184134079; d = -1.2511930110049; e = 0.00056153968969872; f = 0
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

H+           Cl-           0.17621966566776 9901.2219784713 50.067215202357 -
0.10902829201997 4.2832131817909E-5 -351026.15442901
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 9901.2219784713; b = -285.6473091587; c =
50.067215202357; d = -0.10902829201997; e = 4.2832131817909E-5; f = -351026.15442901
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

H+           HSO4-          0.2104173443892 -3779.1070431174 -21.070988995129
0.052015109988574 -2.399772686271E-5 134621.0365025
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -3779.1070431174; b = 118.05012777677; c = -
21.070988995129; d = 0.052015109988574; e = -2.399772686271E-5; f = 134621.0365025
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

H+           SO4-2          0.091034198373177 18216.370413134 101.57210751098 -
0.2634251798665 0.0001303524096458 -648886.46966143
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 18216.370413134; b = -565.47153166155; c =
101.57210751098; d = -0.2634251798665; e = 0.0001303524096458; f = -648886.46966143
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

K+           Cl-           0.048079377548734 -758.47633050695 -4.7061851476336
0.010071983860725 -3.7598981538277E-6 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -758.47633050695; b = 26.737234722473; c = -
4.7061851476336; d = 0.010071983860725; e = -3.7598981538277E-6; f = 0
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

K+           HSO4-          -0.00029999639184557 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.00029999639184557; c = 0; d = 0; e = 0; f
= 0
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

K+           OH-           0.13733900526985 147.00940705996 0
0.00078787849058873 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 147.00940705996; b = -0.59063893403091; c = 0; d =
0.00078787849058873; e = 0; f = 0
# beta0 value reference: ALT/BRE2011

```

K+ SO4-2 0.049949391296254 -14114.520235733 -111.05626428528  
 0.29099890961573 -0.00012610398328222 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -14114.520235733; b = 604.5925786277; c = -  
 111.05626428528; d = 0.29099890961573; e = -0.00012610398328222; f = 0  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 Cl- 0.35234576217139 -9.5949075987732 0 -  
 0.00045632571158819 0 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -9.5949075987732; b = 0.52058075085694; c = 0; d =  
 -0.00045632571158819; e = 0; f = 0  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 HSO4- 0.51924712485356 -231093.45360515 -654.03512875098  
 0.61027675302183 0 13434138.420831  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -231093.45360515; b = 4168.9585266703; c = -  
 654.03512875098; d = 0.61027675302183; e = 0; f = 13434138.420831  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 SO4-2 0.22087967316165 165423.9906188 658.46229851464 -  
 1.1598500501533 0.00038270739671658 -7748191.3861327  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = 165423.9906188; b = -3907.3147032293; c =  
 658.46229851464; d = -1.1598500501533; e = 0.00038270739671658; f = -7748191.3861327  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

Mg(OH)+ Cl- -0.099998917553671  
 # datatype: IP298, datatype si unit: -  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 3, 0, 3  
 # beta0 value reference: HAR/MOL1984

Na+ Cl- 0.075641999930.9640616237.46823325-0.06352269  
 0.00002001 -508656.55342287  
 # temperature range min - max: 273.15 - 473.15 K  
 # Not yet implemented in THEREDA, extended T-range

Na+ HSO4- 0.10575811127717 -447.90677731674 -5.0006267881412  
 0.015156973239521 -7.1150145889711E-6 -10.641894979855  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -447.90677731674; b = 26.213145709303; c = -  
 5.0006267881412; d = 0.015156973239521; e = -7.1150145889711E-6; f = -10.641894979855  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

Na+ OH- 0.10436084822611 -98.888405195742 0 -  
 0.0010478515797703 0 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -98.888405195742; b = 0.74845113296049; c = 0; d =  
 -0.0010478515797703; e = 0; f = 0  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

Na+ SO4-2 0.019579891046159 1052.0403467436 7.8553275217993 -  
 0.012964613626797 0 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = 1052.0403467436; b = -44.400069456973; c =  
 7.8553275217993; d = -0.012964613626797; e = 0; f = 0  
 # beta0 value reference: ALT/BRE2011

```

##### all betal values #####
-B1
Ca+2          Cl-          1.7081116892327 0 0 -0.015416814600998
3.1790617595766E-5 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 523608.18638425; b = -13074.636319461; c =
2228.557995242; d = -4.1971890564676; e = 0.0014752200493114; f = -22971638.598298
# betal value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          HSO4-        2.3635849121353 0 -19.068132359132 0.064205260809429
0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 988.07446509111; b = -42.190019472007; c =
7.6242665704492; d = -0.014306066510313; e = 0; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          OH-          -0.2303 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 415.17295604065; b = -1.5810565301582; c = 0; d =
0.00026407394395334; e = 0; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          SO4-2        3.1973939581533 -80237.681510341 -665.41621490168
1.8400554958205 -0.00084165749112995 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 55277.170954591; b = -2471.1092331818; c =
457.9184134079; d = -1.2511930110049; e = 0.00056153968969872; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

H+           Cl-          0.2995216975078 189788.67075591 776.48444741115 -
1.3963936941488 0.00046718218052799 -8599260.9958506
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 9901.2219784713; b = -285.6473091587; c =
50.067215202357; d = -0.10902829201997; e = 4.2832131817909E-5; f = -351026.15442901
# betal value reference: ALT/BRE2011

H+           HSO4-        0.44112969327247 0 0 0.0016007779060677 -
2.6845177100247E-6 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -3779.1070431174; b = 118.05012777677; c = -
21.070988995129; d = 0.052015109988574; e = -2.399772686271E-5; f = 134621.0365025
# betal value reference: ALT/BRE2011

K+           Cl-          0.21807681736678 112193.16841662 478.32163208852 -
0.90718308906128 0.00032392910397498 -4946661.7980636
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -758.47633050695; b = 26.737234722473; c = -
4.7061851476336; d = 0.010071983860725; e = -3.7598981538277E-6; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

K+           HSO4-        0.012027181430032 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.00029999639184557; c = 0; d = 0; e = 0; f
= 0

```

```

# betal value reference: ALT/BRE2011

K+          OH-          0.33487971107695 -2151.130770341 0 -0.017131182753022
0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 147.00940705996; b = -0.59063893403091; c = 0; d =
0.00078787849058873; e = 0; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

K+          SO4-2        0.7792906266748 25616.79189368 252.60626183174 -
0.80171327199471 0.0004186181651332 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -14114.520235733; b = 604.5925786277; c = -
111.05626428528; d = 0.29099890961573; e = -0.00012610398328222; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

Mg+2       Cl-          1.6814797738046 1239.2880942931 0 0.016394622815563 0
0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -9.5949075987732; b = 0.52058075085694; c = 0; d =
-0.00045632571158819; e = 0; f = 0
# betal value reference: ALT/BRE2011

Mg+2       HSO4-         1.7289792050033 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -231093.45360515; b = 4168.9585266703; c = -
654.03512875098; d = 0.61027675302183; e = 0; f = 13434138.420831
# betal value reference: ALT/BRE2011

Mg+2       SO4-2         3.3428960066279 55777.546009983 340.94273642432 -
0.92294789945276 0.00047034934295508 -1819568.1965241
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 165423.9906188; b = -3907.3147032293; c =
658.46229851464; d = -1.1598500501533; e = 0.00038270739671658; f = -7748191.3861327
# betal value reference: ALT/BRE2011

Mg(OH)+    Cl-          1.6579800589332
# datatype: IP298, datatype si unit: -
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 3, 0, 3
# betal value reference: HAR/MOL1984

Na+        Cl-          0.2765150027034.42536000102.27674271-0.17135225
0.00005462 -1335496.61976472
# temperature range min - max: 273.15 - 473.15 K
# Not yet implemented in THEREDA, extended T-range

Na+        HSO4-         0.020774634253919 282.41816236695 3.1531865163269
0.018747217872392 -2.8837959348127E-5 7.2454235949245
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -447.90677731674; b = 26.213145709303; c = -
5.0006267881412; d = 0.015156973239521; e = -7.1150145889711E-6; f = -10.641894979855
# betal value reference: ALT/BRE2011

```

```

Na+          OH-          0.1245819743129 -206.11199903783 0 -
0.0012958058812917 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -98.888405195742; b = 0.74845113296049; c = 0; d =
-0.0010478515797703; e = 0; f = 0
# beta1 value reference: ALT/BRE2011

Na+          SO4-2        1.1129875007365 -50431.463443382 -291.10699873715
0.42220582235853 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 1052.0403467436; b = -44.400069456973; c =
7.8553275217993; d = -0.012964613626797; e = 0; f = 0
# beta1 value reference: ALT/BRE2011

##### all beta2 values #####
-B2
Ca+2         OH-          -5.72 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 415.17295604065; b = -1.5810565301582; c = 0; d =
0.00026407394395334; e = 0; f = 0
# beta2 value reference: ALT/BRE2011

Ca+2         SO4-2        -54.567258536473 0 0 0.5813966191593 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 55277.170954591; b = -2471.1092331818; c =
457.9184134079; d = -1.2511930110049; e = 0.00056153968969872; f = 0
# beta2 value reference: ALT/BRE2011

Mg+2        SO4-2        -37.2495431195 0 -3193.0895050815 21.925295748391 -
0.019118021865416 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 165423.9906188; b = -3907.3147032293; c =
658.46229851464; d = -1.1598500501533; e = 0.00038270739671658; f = -7748191.3861327
# beta2 value reference: ALT/BRE2011

##### all cphi values #####
-CO
Ca+2         Cl-          0.0022244525915234 -49450.01852654 -210.95365351615
0.39806395333454 -0.0001401890552649 2165261.2860198
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 523608.18638425; b = -13074.636319461; c =
2228.557995242; d = -4.1971890564676; e = 0.0014752200493114; f = -22971638.598298
# cphi value reference: ALT/BRE2011

H+          SO4-2        0.055234800743801 12441.700655481 69.371030308497 -
0.17062382103554 7.5001664802453E-5 -443201.09567623
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 18216.370413134; b = -565.47153166155; c =
101.57210751098; d = -0.2634251798665; e = 0.0001303524096458; f = -648886.46966143
# cphi value reference: ALT/BRE2011

```

```

K+          Cl-          -0.00078798909643054 91.270112261712 0.58644312766853
-0.0012980628672801 4.9570761092068E-7 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -758.47633050695; b = 26.737234722473; c = -
4.7061851476336; d = 0.010071983860725; e = -3.7598981538277E-6; f = 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

K+          HSO4-        0.00053772255469336 7.1255733237116 0
0.00022865325034578 -1.8366779120813E-7 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.00029999639184557; c = 0; d = 0; e = 0; f
= 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

K+          OH-          0.001788662588501 -22.315984605208 0 -
0.00020221458776836 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 147.00940705996; b = -0.59063893403091; c = 0; d =
0.00078787849058873; e = 0; f = 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

K+          SO4-2        -4.8823274312326E-9 9686.0875025558 76.990124012268 -
0.20302803127067 8.8625084082025E-5 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -14114.520235733; b = 604.5925786277; c = -
111.05626428528; d = 0.29099890961573; e = -0.00012610398328222; f = 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2       Cl-          0.0051899397863093 12.528229322268 0
2.8564736424319E-5 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -9.5949075987732; b = 0.52058075085694; c = 0; d =
-0.00045632571158819; e = 0; f = 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2       HSO4-        -0.012029348243018 -55992.114162006 -174.81198244032
0.17956232737988 0 2964964.3394071
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -231093.45360515; b = 4168.9585266703; c = -
654.03512875098; d = 0.61027675302183; e = 0; f = 13434138.420831
# cphi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2       SO4-2        0.025000979788872 2488.0005592639 12.705371182873 -
0.024264178170666 6.9398165325636E-6 -67851.921246016
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 165423.9906188; b = -3907.3147032293; c =
658.46229851464; d = -1.1598500501533; e = 0.00038270739671658; f = -7748191.3861327
# cphi value reference: ALT/BRE2011

Na+        Cl-          0.00152439-4634.99352337-18.115920240.03114399-
0.00000991          221643.84912641
# temperature range min - max: 273.15 - 473.15 K
# Not yet implemented in THEREDA, extended T-range

```

```

Na+          HSO4-          -0.005834393258024 94.829903241325 1.0586866346744 -
0.0033388376450779 1.6148627458055E-6 1.862581604426
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -447.90677731674; b = 26.213145709303; c = -
5.0006267881412; d = 0.015156973239521; e = -7.1150145889711E-6; f = -10.641894979855
# cphi value reference: ALT/BRE2011

```

```

Na+          OH-          0.0021542996464022 17.300056299236 0
0.00011826675205965 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -98.888405195742; b = 0.74845113296049; c = 0; d =
-0.0010478515797703; e = 0; f = 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

```

```

Na+          SO4-2          0.0049699330996809 -494.28155511456 -3.1202844717061
0.004681676697336 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 1052.0403467436; b = -44.400069456973; c =
7.8553275217993; d = -0.012964613626797; e = 0; f = 0
# cphi value reference: ALT/BRE2011

```

##### all alpha1 and alpha2 values #####

-ALPHAS

#Ion1	Ion2	Alpha1	Alpha2
Ca+2	Cl-	2	
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	
Ca+2	HSO4-	2	
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	
Ca+2	OH-	2	50
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	
Ca+2	SO4-2	1.4	12
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	
H+	Cl-	2	
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	
H+	HSO4-	2	
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	
K+	Cl-	2	
		# datatype: IPT, datatype si unit: -	
		# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K	
		# calculation mode: Entered	
		# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4	
		# alpha value reference: ALT/BRE2011	

K+	HSO4-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
K+	OH-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
K+	SO4-2	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Mg+2	Cl-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Mg+2	HSO4-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Mg+2	SO4-2	1.4	12
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Mg(OH)+	Cl-	2	
	# datatype: IP298, datatype si unit: -		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 3, 0, 3		
	# alpha value reference: HAR/MOL1984		
Na+	Cl-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Na+	HSO4-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Na+	OH-	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Na+	SO4-2	2	
	# datatype: IPT, datatype si unit: -		
	# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K		
	# calculation mode: Entered		
	# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4		
	# alpha value reference: ALT/BRE2011		
Sr+2	Cl-	2	12
Ba+2	Cl-	2	12
Sr+2	SO4-2	1.4	12
Ba+2	SO4-2	1.4	12

```

##### all theta values #####
-THETA
Ca+2          H+          0.096861568224187 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = 0.096861568224187; c = 0; d = 0; e = 0; f =
0
# theta value reference: ALT/BRE2011

Cl-          SO4-2          0.01999975951872 614.5226089362 0 0.0066204233736244
0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 614.5226089362; b = -4.0149983991821; c = 0; d =
0.0066204233736244; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

K+          Ca+2          0.11559860965783 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = 0.11559860965783; c = 0; d = 0; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

K+          H+          0.015377431744399 -55.875359263937 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -55.875359263937; b = 0.20278430500932; c = 0; d =
0; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

K+          Mg+2          9.6357988255136E-10 -1048.5973881773 0 -
0.0079210297311925 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -1048.5973881773; b = 5.8786678886283; c = 0; d = -
0.0079210297311925; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

Mg+2          Ca+2          -0.018035230826522 -4785.6280582116 -42.263061386734
0.12329171808287 -5.9523467917494E-5 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -4785.6280582116; b = 225.36273870948; c = -
42.263061386734; d = 0.12329171808287; e = -5.9523467917494E-5; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

Mg+2          H+          0.10115592702734 0 0 -0.0031309680558061
5.8285013290036E-6 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = 0.51653862168501; c = 0; d = -
0.0031309680558061; e = 5.8285013290036E-6; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

Na+          Ca+2          0.058133189525463 2267.2117127993 14.014772007938 -
0.021273515304588 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 2267.2117127993; b = -81.053952529918; c =
14.014772007938; d = -0.021273515304588; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

```

```

Na+          H+          0.034537720691614 -4.0542575885501 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -4.0542575885501; b = 0.048135767274039; c = 0; d =
0; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

Na+          K+          -0.011999855679855 0 0 1.4781672211197E-7 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.012043927235552; c = 0; d =
1.4781672211197E-7; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

Na+          Mg+2       0.069999158088045 0 0 0.00044723332094534 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.063343456551807; c = 0; d =
0.00044723332094534; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

OH-          Cl-          -0.05507306101229 -49.361345504841 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -49.361345504841; b = 0.11048570304889; c = 0; d =
0; e = 0; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

OH-          SO4-2       -0.011626071686011 0 0.14531158458115 -
0.0022722938962054 1.9538423356786E-6 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.33575218581995; c = 0.14531158458115; d =
-0.0022722938962054; e = 1.9538423356786E-6; f = 0
# theta value reference: ALT/BRE2011

SO4-2       HSO4-         -0.1185090938615 121059.80972999 478.64841878646 -
0.83397701136569 0.00027042821215948 -5704023.4169222
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 121059.80972999; b = -2844.522811955; c =
478.64841878646; d = -0.83397701136569; e = 0.00027042821215948; f = -5704023.4169222
# theta value reference: ALT/BRE2011

##### all psi values #####
-PSI
Ca+2          Cl-          HSO4-          -0.0054670768459424 0 -
40.770364736304 0.24044838306573 -0.00017294791989897 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = 175.9718762403; c = -40.770364736304; d =
0.24044838306573; e = -0.00017294791989897; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          Cl-          OH-          -0.037840579052168
98.197927897047 0 0.0015196827300499 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 98.197927897047; b = -0.82029144903482; c = 0; d =
0.0015196827300499; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

```

```

Ca+2          Cl-          SO4-2          -0.017920500330748 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.017920500330748; c = 0; d = 0; e = 0; f =
0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          H+          Cl-          -0.011909725759463
19.81649946479 0.01716608551326 0.00010808358001082 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 19.81649946479; b = -0.20840514246196; c =
0.01716608551326; d = 0.00010808358001082; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Ca+2          SO4-2          HSO4-          -0.19432695558257 -
1756.3687257201 -7.2842510000601 0.0070015551265861 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -1756.3687257201; b = 45.111773528174; c = -
7.2842510000601; d = 0.0070015551265861; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

K+          Ca+2          Cl-          -0.04318845586513 -
27.076725039389 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -27.076725039389; b = 0.047627324914306; c = 0; d =
0; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

K+          Cl-          OH-          -0.0032270178141549 -
1.7041006193998 0 2.0219382524505E-5 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -1.7041006193998; b = -0.0035398452300198; c = 0; d
= 2.0219382524505E-5; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

K+          Cl-          SO4-2          -6.4651484166234E-10 -
206.37961777617 0 -0.0019995439509291 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -206.37961777617; b = 1.2883646581274; c = 0; d = -
0.0019995439509291; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

K+          H+          Cl-          -0.013194296392262
43.641634505983 0.11186779758254 2.1245520115461E-5 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 43.641634505983; b = -0.80328100366829; c =
0.11186779758254; d = 2.1245520115461E-5; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

K+          H+          HSO4-          -0.021169075379349 0
8.9118197895243 -0.052680816405075 3.8989631006074E-5 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -38.556260568886; c = 8.9118197895243; d = -
0.052680816405075; e = 3.8989631006074E-5; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

```

K+ H+ SO4-2 -0.0058488136949966 -  
 40.466204101269 0 0 0 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -40.466204101269; b = 0.1298754999098; c = 0; d =  
 0; e = 0; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

K+ Mg+2 Cl- -0.021999734986016  
 332.1117055746 0 0.0053773109904384 -3.7316131192495E-6 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = 332.1117055746; b = -2.4074372638162; c = 0; d =  
 0.0053773109904384; e = -3.7316131192495E-6; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

K+ Mg+2 SO4-2 -0.048011889034437  
 5156.2969511095 35.790366227674 -0.079512841289314 2.7966251728907E-5 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = 5156.2969511095; b = -200.04065187323; c =  
 35.790366227674; d = -0.079512841289314; e = 2.7966251728907E-5; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

K+ SO4-2 OH- -0.0097309897555057 -  
 42.09030770341 0 0 0 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -42.09030770341; b = 0.13144059402249; c = 0; d =  
 0; e = 0; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 Ca+2 Cl- -0.011778176199068 -  
 1.2470933044681 3.8980831378916 -0.025664432256901 2.0755538998136E-5 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -1.2470933044681; b = -16.410481508209; c =  
 3.8980831378916; d = -0.025664432256901; e = 2.0755538998136E-5; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 Ca+2 SO4-2 -0.011999857492789 -  
 2574.0685192579 -8.0094078826147 0 0 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -2574.0685192579; b = 54.255844305731; c = -  
 8.0094078826147; d = 0; e = 0; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 Cl- SO4-2 -0.0039999506773858 -  
 669.97194202899 0 -0.016474198701064 1.4847701425221E-5 0  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -669.97194202899; b = 5.835016300439; c = 0; d = -  
 0.016474198701064; e = 1.4847701425221E-5; f = 0  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

Mg+2 H+ Cl- -0.0098523139895225 -  
 1357.291354862 -11.309231470323 0.029270572012749 -1.1173505755006E-5 -33.683663900415  
 # datatype: IPT, datatype si unit: -  
 # temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K  
 # calculation mode: Entered  
 # evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4  
 # original temperature function in THEREDA: Pitzer-function  
 # original coefficients from THEREDA: a = -1357.291354862; b = 61.244574321968; c = -  
 11.309231470323; d = 0.029270572012749; e = -1.1173505755006E-5; f = -33.683663900415  
 # psi value reference: ALT/BRE2011

```

Mg+2          H+          HSO4-          -0.01779978591617 0 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.01779978591617; c = 0; d = 0; e = 0; f =
0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Mg(OH)+       Cl-          Mg+2          0.02799966323892
# datatype: IP298, datatype si unit: -
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 3, 0, 3
# psi value reference: HAR/MOL1984

Na+           Ca+2          Cl-          -0.0010946055908976 -
6187.9848457514 -57.161708609056 0.1738529135847 -8.7225483432558E-5 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -6187.9848457514; b = 302.35739705815; c = -
57.161708609056; d = 0.1738529135847; e = -8.7225483432558E-5; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+           Ca+2          OH-          0.25517013134584
# This is not the original THEREDA value, which at high temperatures leads to unreasonably
low pH-values
# Na+           Ca+2          OH-          0.25517013134584 0 -
1196.0108422476 7.5376900425161 -0.0058434783691142 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = 5086.7271220654; c = -1196.0108422476; d =
7.5376900425161; e = -0.0058434783691142; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+           Ca+2          SO4-2        -0.024987752573268
541.22316435143 5.6455312394011 -0.018943553671297 1.022002329665E-5 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 541.22316435143; b = -29.266691709664; c =
5.6455312394011; d = -0.018943553671297; e = 1.022002329665E-5; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+           Cl-          OH-          -0.0042736390951091 0
0.82841289169523 -0.0047316287918696 3.3739475013531E-6 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -3.6134228263876; c = 0.82841289169523; d =
-0.0047316287918696; e = 3.3739475013531E-6; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+           Cl-          SO4-2        0.0013999831181882 -
128.33005652775 0 -0.0014406956726201 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -128.33005652775; b = 0.86136451656744; c = 0; d =
-0.0014406956726201; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+           H+          Cl-          -0.0025110229452219
3.5930460352396 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 3.5930460352396; b = -0.014562158397979; c = 0; d =
0; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

```

```

Na+          H+          HSO4-          -0.014632734018883 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.014632734018883; c = 0; d = 0; e = 0; f =
0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          H+          SO4-2          0.013076549062069
2.4789883143905 0 0 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 2.4789883143905; b = 0.0047619815142221; c = 0; d =
0; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          HSO4-          SO4-2          0.0052319950057418
19.897194395333 0 0.00014045314330387 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 19.897194395333; b = -0.10337962667629; c = 0; d =
0.00014045314330387; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          K+          Cl-          -0.0017999783489825 0 0
2.0466063852306E-5 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.0079019352865476; c = 0; d =
2.0466063852306E-5; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          K+          OH-          -0.003708819758295 -
184.02481604426 0 -0.0016045025401407 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -184.02481604426; b = 1.0918958699862; c = 0; d = -
0.0016045025401407; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          K+          SO4-2          -0.0099998797274884 0 0
0.00035397644260028 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -0.11553795608876; c = 0; d =
0.00035397644260028; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          Mg+2          Cl-          -0.011999856476722 0
0.61887315665404 -0.0036785430669313 2.6436682037405E-6 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = 0; b = -2.676336620362; c = 0.61887315665404; d = -
0.0036785430669313; e = 2.6436682037405E-6; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

Na+          Mg+2          SO4-2          -0.014999819688294 -
73.684333778339 0 -0.00078038961404775 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -73.684333778339; b = 0.46481181021108; c = 0; d =
-0.00078038961404775; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

```

```

Na+          SO4-2          OH-          -0.011499420768239 -
2.5544677443021 0 0.00014773561200313 0 0
# datatype: IPT, datatype si unit: -
# temperature range min - max: 273.15 - 393.15 K
# calculation mode: Entered
# evaluation data quality, ip class, data source: 1, 1, 4
# original temperature function in THEREDA: Pitzer-function
# original coefficients from THEREDA: a = -2.5544677443021; b = -0.046979066690721; c = 0; d
= 0.00014773561200313; e = 0; f = 0
# psi value reference: ALT/BRE2011

### Ra #####
-B0; Ra+2    Cl-          0.248          -63.44941857-0.1698226490.000000000.000000000
0.000000000          # 298.15K value from ROS2011, but T-Function
from BaCl2
-B1; Ra+2    Cl-          1.477          -154.49436561.3565182750.000000000.000000000
0.000000000          # 298.15K value from ROS2011, but T-Function
from BaCl2
-B2; Ra+2    Cl-          0.000          -4.2601171310.0044811440.000000000.000000000
0.000000000          # in ROS2011 no beta2 but adopted from T-
function for BaCl2
-C0; Ra+2    Cl-          -0.023         1.263214560.0016329780.000000000.000000000
0.000000000          # 298.15K value from ROS2011, but T-Function
from BaCl2

-B1; Ra+2    SO4-2        5.262921682     0.000000000.000000000.0191663550.000000000
0.000000000          # ROS2011 also b2 was set and no ion paring as-
sumed. T-function adopted from PAI/KOR1998.
-B1; Ra+2    HSO4-        3.130291682     0.000000000.000000000.0149663550.000000000
0.000000000          # T-function adopted from PAI/KOR1998.

-THETA; Ra+2    Na+          1.00000000E-02  67.02.5E-030.000000000.000000000.000000000# same
value as theta Ba-Na
-THETA; Ra+2    H+          0.060000000     0.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # ROS2011

### Ba #####
-B0; Ba+2    Cl-          0.2744571      -63.4494186-0.16982260.0000000.0000000.000000 #
estimated from HOL/MES1996
-B1; Ba+2    Cl-          1.2903568      -154.49436561.35651830.0000000.0000000.000000 #
estimated from HOL/MES1996
-B2; Ba+2    Cl-          -0.0186270     -4.26011710.00448110.0000000.0000000.000000 # es-
timated from HOL/MES1996
-C0; Ba+2    Cl-          -0.0029761     1.26321460.00163300.0000000.0000000.000000 # esti-
mated from HOL/MES1996
-THETA; Ba+2    Na+          0.010000000    67.000000000.002500000.000000000.000000000
0.000000000          # estimated from Blount (1977) and Templeton (1960)

-B0; Ba+2    SO4-2        0.200000000    0.000000000.000000000.00291600-0.00000387
0.000000000          # RAJ/ATK1988
-B1; Ba+2    SO4-2        3.197300000    0.000000000.000000000.001240000.00001809
0.000000000          # RAJ/ATK1988
-B2; Ba+2    SO4-2        -54.240000000  0.000000000.000000000.82830000-0.00178200
0.000000000          # RAJ/ATK1988
# It is assumed that PP for Ba-SO4 in RAJ/ATK1988 were fitted in conjunction with PP for Ba-Cl given
there. However,
# for this database PP for Ba-Cl were fitted from a separate source. For the systems considered, the
contribution of PP Ba-SO4,
# however, seems to be negligible and could as well be neglected.

### Sr #####
-B0; Sr+2    Cl-          0.285387072    0.0000952870.0448315650.0000885270.000000002
0.0000095289          # estimated from HOL/MES1996
-B1; Sr+2    Cl-          1.508889195    0.000128296-0.0002088900.003939192-0.000000729
0.000128296          # estimated from HOL/MES1996
-B2; Sr+2    Cl-          0.076301124    0.0000000000.0000000000.0000000000.000000000
0.000000000          # estimated from HOL/MES1996
-C0; Sr+2    Cl-          -0.000157900   0.000141803-0.001175950-0.0000160560.000000000
0.000141812          # estimated from HOL/MES1996
-THETA; Sr+2    Na+          0.100000000    80.000000000.000000000-0.000500000.000000.000000#
estimated from HOW/RAU1992
-PSI; Sr+2    Na+ Cl-      0.012800000    0.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # set constant, theta(Sr,Na) estimated accord-
ingly

### Pb #####
-B0; Pb+2    0.000000000    Cl-0.315900000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # HAS1999
-B1; Pb+2    0.000000000    Cl-1.614100000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # HAS1999
-C0; Pb+2    0.000000000    Cl--0.000240000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # HAS1999
-B0; Pb+2    0.000000000    SO4-20.200000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # HAS1999
-B1; Pb+2    0.000000000    SO4-23.197300000.000000000.000000000.000000000
0.000000000          # HAS1999

```

-CO;	Pb+2	SO4-20.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl+	Cl-0.300800000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl+	Cl--0.991600000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl+	Cl-0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl+	SO4-2-0.010200000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl+	SO4-2-6.290000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl+	SO4-20.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl3-	Na+-0.082200000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl3-	Na+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl3-	Na+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl3-	K+-0.158900000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl3-	K+-0.988500000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl3-	K+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl3-	Mg+20.324200000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl3-	Mg+2-0.203000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl3-	Mg+20.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl3-	Ca+20.190800000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl3-	Ca+20.534800000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl3-	Ca+20.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl4-2	Na+-0.068300000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl4-2	Na+2.104000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl4-2	Na+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl4-2	K+-0.284400000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl4-2	K+1.476000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl4-2	K+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl4-2	Mg+20.351300000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl4-2	Mg+24.702000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl4-2	Mg+20.034520000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbCl4-2	Ca+20.146500000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbCl4-2	Ca+25.458000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	PbCl4-2	Ca+20.035440000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	Pb(SO4)2-2	Na+0.011900000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	Pb(SO4)2-2	Na+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	Pb(SO4)2-2	Na+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	Pb(SO4)2-2	K+-0.534900000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	Pb(SO4)2-2	K+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	Pb(SO4)2-2	K+0.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B0;	Pb(SO4)2-2	Mg+20.572000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-B1;	Pb(SO4)2-2	Mg+21.255000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-CO;	Pb(SO4)2-2	Mg+20.000000000.000000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.00000000# HAS1999
-LAMDA;		PbCl2K+-0.197400000.000000000.000000000
	0.000000000	0.000000000# HAS1999
-LAMDA;		PbCl2Mg+20.214300000.000000000.000000000
	0.000000000	0.000000000# HAS1999
-LAMDA;		PbCl2Ca+20.163000000.000000000.000000000
	0.000000000	0.000000000# HAS1999

-LAMDA;	0.00000000	PbCl2Cl1-0.00000000.00000000.00000000
-LAMDA;	0.00000000	0.00000000# HAS1999
-PSI;	PbCl14-2	PbCl2SO4-2-0.50500000.00000000.00000000
-THETA;	0.00000000	0.00000000# HAS1999
-THETA;	0.00000000	SO4-2Na+-0.03860000.00000000.00000000
-B0;	PbO(OH)-	0.00000000# HAS1999
-B1;	PbO(OH)-	PbCl3-SO4-20.49730000.00000000.00000000
-C0;	PbO(OH)-	0.00000000# HAS1999
-B0;	PbO(OH)-	PbCl4-2SO4-2-0.23340000.00000000.00000000
-B1;	PbO(OH)-	0.00000000# HAS1999
-C0;	PbO(OH)-	Na+0.205380.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# HAS2012
		Na+-0.013260.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# HAS2012
		K+0.447670.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# HAS2012
		K+-0.837250.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# HAS2012
		K+-0.041480.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# HAS2012
# Carbonate		
-LAMDA;	0.00000000	CO2H+0.00000000.00000000.00000000.00000000
-LAMDA;	3.32656600	0.00000000# He1993
-LAMDA;	1.76700790	CO2Na+0.08147435109399.341000001047.02156700-
-LAMDA;	8.10155500	0.001753200.00000000# He1993
-LAMDA;	0.54184300	CO2K+0.04494225-55954.19290000-546.07446700
-LAMDA;	0.99643260	-0.000948700.00000000# He1993
-LAMDA;	1.82709480	CO2Ca+20.16437902245541.543500002452.50972000-
		0.004424720.00000000# He1993
		CO2Mg+20.144732523589.47405200104.34527320-
		0.000388120.00000000# He1993
		CO2Cl-0.02048042-33159.61770000-315.82788300
		-0.000521220.00000000# He1993
		CO2SO4-20.13897305-33927.76250000-457.01573800
		-0.001142720.00000000# He1993
-ZETA CO2	0.47047400	H+Cl--0.0047051916334.38917000152.38387520-
-ZETA CO2	0.25800500	0.000240530.00000000# He1993
-ZETA CO2	0.25789100	Na+Cl--0.000571536879.0308710073.74511574-
-ZETA CO2	0.01800200	0.000147820.00000000# He1993
-ZETA CO2	0.77228600	K+Cl--0.012069746853.2641290073.79977116-
-ZETA CO2	0.00000000	0.000147330.00000000# He1993
-ZETA CO2	12630.27457000	Ca+2Cl--0.014130975256.8443320027.37745242-
-ZETA CO2	2.86076300	-0.000024730.00000000# He1993
-ZETA CO2	1412.30289800	Mg+2Cl--0.0098469527726.80974000253.62319406-
		0.000391600.00000000# He1993
		H+SO4-20.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
		Na+SO4-2-0.03745350-1399082.37000000-
		37.93051900-0.018947300.00000000# He1993
		K+SO4-2-0.0003575730756.86749000611.37560512-
		0.001951090.00000000# He1993
		Mg+2SO4-2-0.04158635143162.60760000
		-4.608331000.002489210.00000000# He1993
-B0;	Na+	HCO3-0.02800205682.885977006.89958570-
-B1;	Na+	0.00000000.00000000# He1993
-B2;	Na+	HCO3-0.044005231129.3891460011.41085890-
-C0;	Na+	0.00000000.00000000# He1993
		HCO3-0.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
		HCO3-0.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
-B0;	K+	HCO3--0.01070233-0.00069869-0.00000470
-B1;	K+	0.00000000.00000000# He1993
-B2;	K+	HCO3-0.047800240.000936930.000006160.00109999
-C0;	K+	0.00000000# He1993
		HCO3-0.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
		HCO3-0.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
-B0;	Mg+2	HCO3--0.00931256-273406.17160000-2607.11520200
-B1;	Mg+2	-0.004340000.00000000# He1993
-B2;	Mg+2	HCO3-0.804741383203209.6948000029927.15150300-
-C0;	Mg+2	0.047764200.00000000# He1993
		HCO3-0.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
		HCO3-0.00000000.00000000.00000000.00000000
		0.00000000# He1993
-B0;	Ca+2	HCO3-0.18254487#-576520.51850000-5661.12370000
		-0.009989000.00000000# He1993

```

-B1; Ca+2 HCO3-0.30003886#26492.24030300183.13155672-
0.37258767 0.000089690.00000000# He1993
-B2; Ca+2 HCO3-0.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-C0; Ca+2 HCO3-0.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993

-B0; Na+ CO3-20.036204811108.3760518011.19855531-
0.02330166 0.000000000.000000000# He1993
-B1; Na+ CO3-21.512069134412.5119730044.58207030-
0.09989121 0.000000000.000000000# He1993
-B2; Na+ CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-C0; Na+ CO3-20.005200000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993

-B0; K+ CO3-20.128800160.000018060.000000000.00110000
0.000000000# He1993
-B1; K+ CO3-21.432995890.001189900.000000000.00436000
0.000000000# He1993
-B2; K+ CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-C0; K+ CO3-20.000500000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993

-B0; Mg+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-B1; Mg+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-B2; Mg+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-C0; Mg+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993

-B0; Ca+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-B1; Ca+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-B2; Ca+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993
-C0; Ca+2 CO3-20.000000000.000000000.000000000.000000000
0.000000000# He1993

-THETA; C1-CO3-2-2.00E-02# ALA/SUT2005
-THETA; C1-HCO3-3.00E-02# ALA/SUT2005
-THETA; CO3-2HCO3--4.00E-02# ALA/SUT2005
-THETA; CO3-2OH-1.00E-01# ALA/SUT2005
-THETA; CO3-2SO4-22.00E-02# ALA/SUT2005
-THETA; HCO3-SO4-21.00E-02# ALA/SUT2005

```

END

```

# For the reaction aA + bB = cC + dD,
# with delta_v = c*Vm(C) + d*Vm(D) - a*Vm(A) - b*Vm(B),
# PHREEQC adds the pressure term to log_k: == delta_v * (P - 1) / (2.3RT).
# Vm(A) is volume of A, cm3/mol, P is pressure, atm, R is the gas constant, T is Kelvin.
# Gas-pressures and fugacity coefficients are calculated with Peng-Robinson's EOS.
# Binary interaction coefficients from Soreide and Whitson, 1992, FPE 77, 217 are
# hard-coded in calc_PR():
# kij CH4 CO2 H2S N2
# H2O 0.49 0.19 0.19 0.49
# =====
# The molar volumes of solids are entered with
# -Vm vm cm3/mol
# vm is the molar volume, cm3/mol (default), but dm3/mol and m3/mol are permitted.
# Data for minerals' vm (= MW (g/mol) / rho (g/cm3)) are defined using rho from
# Deer, Howie and Zussman, The rock-forming minerals, Longman.
# -----
# Temperature- and pressure-dependent volumina of aqueous species are calculated with a Redlich-
# type equation (cf. Redlich and Meyer, Chem. Rev. 64, 221), from parameters entered with
# -Vm a1 a2 a3 a4 W a0 i1 i2 i3 i4
# The volume (cm3/mol) is
# Vm(T, pb, I) = 41.84 * (a1 * 0.1 + a2 * 100 / (2600 + pb) + a3 / (T - 228) +
# a4 * 1e4 / (2600 + pb) / (T - 228) - W * QBrn)
# + z^2 / 2 * Av * f(I^0.5)
# + (i1 + i2 / (T - 228) + i3 * (T - 228)) * I^i4
# Volumina at I = 0 are obtained using supcrt92 formulas (Johnson et al., 1992, CG 18, 899).
# 41.84 transforms cal/bar/mol into cm3/mol.
# pb is pressure in bar.
# W * QBrn is the Born volume, calculated from Wref and the pressure dependence of the
# dielectric constant of water (f(P, T), see below).
# z is charge of the solute species.
# Av is the Debye-Hueckel limiting slope.
# a0 is the ion-size parameter in the extended Debye-Hueckel paramter:
# f(I^0.5) = I^0.5 / (1 + a0 * DH_B * I^0.5),
# a0 = -gamma x for cations, = 0 for anions.

```

```

# Av (P, T) is calculated using the dielectric constant of water from Bradley and Pitzer, 1979, JPC
83, 1599,
# and the compressibility of pure water.
# The density of pure water at water saturation pressure is calculated with eqn 2.6 from
# Wagner and Pruss, 2002, J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 387. At higher P,T with polynomials
# interpolated from IAPWS table 3 (2007).
#
# Data for species' parameters, commented with '# supcrt modified', were fitted from data
# compiled by Laliberte, 2009, J. Chem. Eng. Data 54, 1725, + additions, see Appelo, Parkhurst and
Post (in prep.)
# H+ has the reference volume of 0 at all P, T and I.
# For Cl-, parameters were obtained from densities of HCl solutions up to 176 oC, 1 - 280 atm.
# The numbers for cations were extracted from the densities of cation-Cl-solutions.
# Other anions and OH- then follow from the measured densities of cation-anion solutions.
# Water dissociation was fitted from Bandura and Lvov, 2006, J. Phys. Chem. Ref. Data, 35, 15, 0-200
oC, 1-2000 atm.
#
# -----
# If -Vm is not defined, the a-f values from -Millero a b c d e f (if available) will be used for
calculating
#  $V_m(t, I) = a + b * t + c * t^2 + z^2 / 2 * A_v * I^{0.5} + (d + e * t + f * t^2) * I$ 
# t is temperature in oC.
#
# redox-uncoupled gases have been added for H2 (Hdg), O2 (Oxg), CH4 (Mtg), N2 (Ntg),
# H2S (H2Sg, species HSg-, etc.).
#
# Additional sources
# ALA/SUT2005 Maureen Alai, Mark Sutton, and Susan Carroll:
Evaporative evolution of a Na-Cl-NO3-K-Ca-SO4-Mg-Si brine at 95 °C: Experiments and modeling relevant
to Yucca Mountain, Nevada. GEOCHEMICAL TRANSACTIONS VOLUME 6, NUMBER 2, p. 31.45, JUNE 2005.
# APP/PAR2013 C. A. J. Appelo, D. L. Parkhurst, V. E. A.
Post: Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO2 at high
pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta 125 (2014) 49-67.
# ARN/STE1999 Stefán Arnórsson and Andri Stefánsson: Assess-
ment of feldspar solubility constants in water in the range 0° to 350°C at vapor saturation pres-
sures. American Journal Of Science, Vol. 299, March, 1999, P. 173-209.
# BAR1989 Ihsan Barin in collaboration with Fried
Sauert, Ernst Schulze-Rhonhof and Wang Shu Sheng (1989): Thermochemical Data of Pure Substances. VCH,
ISBN 3-527-27812-5.
# BLA/PIA2006 P. Blanc P. Piantone, A. Lassin, A. Bumol
(2006): Thermochimie: Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et
le cadmium. ANDRA Document externe, BRGM/RP-54902-FR.
# Charles W. Blount (1977): Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400
bars. American Mineralogist 62, 942-957 (1977)
# BUS1986 Euryblades Busenberg and L. Niel Plummer: The
solubility of BaCO3(cr) (witherite) in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, evaluation of the asso-
ciation constants of BaHCO3+(aq) and BaCO3(aq) between 5 and 80°C, and a preliminary evaluation of
the thermodynamic properties of Ba2+(aq). Geochimica et Cosmochimica Acta (1986) 50, pp. 2225-2233.
# CAS/DAN1993 Sylvie Castet, Jean-Louis Dandurand, Jacques
Schott, and Robert Gout (1993): Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal
solutions (90-350°C): Experimental study and modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 57. pp.
4869-4884.
# CLE1980 H. Lawrence Clever (1980): The solubility of
some sparingly soluble lead salts: an evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte
solution. Journal of physical and chemical reference data (9), 751-784.
# DE /VAN2012 IUPAC-NIST Solubility Data Series. 95. Alka-
line Earth Carbonates in Aqueous Systems.
# DON1978 Donnay, J.D.H., ed., 1978, Organic Compounds
1967-1974. Volume 3 of Crystal Data Determinative Tables, 3rd Edition. [Washington, D.C.]. U.S. De-
partment of Commerce, National Bureau of Standards. TIC 248993.
# GAL1996 Jean-Yves Gal, Jean-Claude Bollinger, Henri
Tolosa, Nathalie Gache: Calcium carbonate solubility - a reappraisal of scale formation and inhibi-
tion. Talanta 43 (1996) 1497-1509.
# GIO1985 T. H. Giordano (1985): Anglesite solubilities
in water and sodium sulfate solutions to 85°C. EOS (66) 423.
# GUN/ARN2000 Ingvi Gunnarsson and Stefán Arnórsson: Amor-
phous silica solubility and the thermodynamic properties of H4SiO4 in the range of 0° to 350°C at
Psat. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, No. 13, pp. 2295-2307, 2000.
# HAS1999 Sven Hagemann (1999): Thermodynamische Eigen-
schaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze. PhD Thesis, Technische Universität Carolo-
Wilhelmina zu Braunschweig, 166p.
# HAS2012 S. Hagemann (2012): Entwicklung eines thermo-
dynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen. Report GRS-219, Funding number
BMBF 02 C 0710, ISBN 3-931995-89-5.
# HCP David R. Lide (ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1993-1994, 74th edition
# Hel1993 Shiliang He, John W Morse, The carbonic acid
system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO4 solutions from 0 to 90°C, Geochimica et
Cosmochimica Acta, Volume 57, Issue 15, August 1993, Pages 3533-3554, ISSN 0016-7037,
http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(93)90137-L.
# HEL/DEL1978 Helgeson, H.C., Delany, J.M, Nesbitt, H.W., and
Bird, D.K. (1978): Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock-Forming Minerals:
Amer. Jour. Sci., v. 278A, 229 p.
# HOL/MES1996 H. F. Holmes and R. E. Mesmer (1996): Aqueous
solutions of the alkaline-earth metal chlorides at elevated temperatures. Isopiestic molalities and
thermodynamic properties. J. Chem. Thermodynamics (28) 1325-1358.
# HOW/RAU1992 Robert D. Howell, Krishnam Rau, and Gordon At-
kinson (1992) Thermodynamics of "Scale" mineral solubili-

```

ties. 4. Experimental measurements of SrSO<sub>4</sub>(s) in H<sub>2</sub>O and aqueous NaCl from 25 to 250°C and from 1 to 500 bar. *J. Chem. Eng. Data* (37) 464-469.

# JEN1986 Jenkins, r. (ed.) (1986) mineral powder diffraction file jcpds international centre for diffraction data, swarthmore, penn. Note: this source has not been retrieved yet. This citation is taken from parameter files for EQ3/6.

# MON1999 Christophe Monnin (1999): A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200°C and to 1 kbar. *Chemical Geology* 153, 187-209.

# NEA2005 Wolfgang Hummel (ed.): *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*. Chemical Thermodynamics 9, Elsevier 2005.

# NIST-JANAF Malcolm W. Chase Jr. (ed.): *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph No. 9, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition (1998). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-0001. Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology

# NRI/AND1971 J. O. Nriagu, G. M. Anderson: Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures. *Chemical Geology* 7 (1971) 171-183.

# PAI/KOR1998 C. R. Paige, W. A. Kornicker, O. E. Hileman Jr., and W. J. Snodgrass: Solution equilibria for uranium processing - The BaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system and the RaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 1, pp. 15-23, 1998.

# POK1999 Vitalii A. Pokrovskii: Calculation standard partial molal thermodynamic properties and dissociation constants of aqueous HClO and HBrO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 7/8, pp. 1107-1115, 1999.

# RAJ/ATK1988 Krishnam Raju, Gordon Atkinson (1988): Thermodynamics of "Scale" Mineral Solubilities. 1. BaSO<sub>4</sub>(s) in H<sub>2</sub>O and aqueous NaCl. *J. Chem. Eng. Data* (33), 490-495.

# ROB/BET1967 Robie, R. A., Bethke, P. M. and Beardsley, K. M. (1967) selected x-ray crystallographic data, molar volumes, and densities of minerals and related substances u.s. geological survey bulletin 1248 87p.

# ROB/HEM1995 Richard A. Robie and Bruce S. Hemingway (1995): *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*, U. S. Geological Survey Bulletin 2131.

# ROS2011 Yoav O. Rosenberg, Volker Metz, Jiwchar Ganor: Co-precipitation of radium in high ionic strength systems 1. Thermodynamic properties of the Na-Ra-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system - Estimating Pitzer parameters for RaCl<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (2011) 5389-5402.

# TEM1960 C. C. Templeton (1960): Solubility of barium sulfate in sodium chloride solutions from 25 to 95°C. *Journal of Chemical and Engineering Data* (5), 514-516.

# SHO/HEL1988 SM1106 Shock, E. L.; Helgeson, H. C. (1988): Calculation of the thermodynamic properties and transport properties of aqueous species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 2009-2036.

# SHO/HEL1989 Shock, E.L., Helgeson, H.C., and Sverjensky, D.A. (1989): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species: *Geochim. Cosmo. Acta*, v. 53, pp. 2157-2183.

# SHO/SAS1997 Everett L. Shock, David. C. Sassani, Marc Willis, Dimitri A. Sverjenski (1997): Inorganic species in geologic fluids Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (61,5), 907-950.

# SVE/HAR2013 Dimitri A. Sverjensky, Brandon Harrison, David Azzolini: Water in the deep Earth: the dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60 kb and 1200 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2013).

# SVE/SHO1997 D. A. Sverjenski, E. L. Shock, H. C. Helgeson (1997): Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (61,7), 1359-1412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.019>

#####

1-0  
 First version released to GFZ  
 1-1  
 Correction of logK(T) of SrSO<sub>4</sub><0>, however, no consequences for test calculations  
 Some sources added  
 Invalid documentation lines deleted  
 Other documentation lines amended

# =====  
 # It remains the responsibility of the user to check the calculated results, for example with  
 # measured solubilities as a function of (p, T).



**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**  
Telefon +49 221 2068-0  
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum  
**85748 Garching b. München**  
Telefon +49 89 32004-0  
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200  
**10719 Berlin**  
Telefon +49 30 88589-0  
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4  
**38122 Braunschweig**  
Telefon +49 531 8012-0  
Telefax +49 531 8012-200

[www.grs.de](http://www.grs.de)