

Tracerhydrologie und Hydrochemie: Hydrochemische Grundlagen

Dr. Christoph Külls,
Institut für Hydrologie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Gliederung

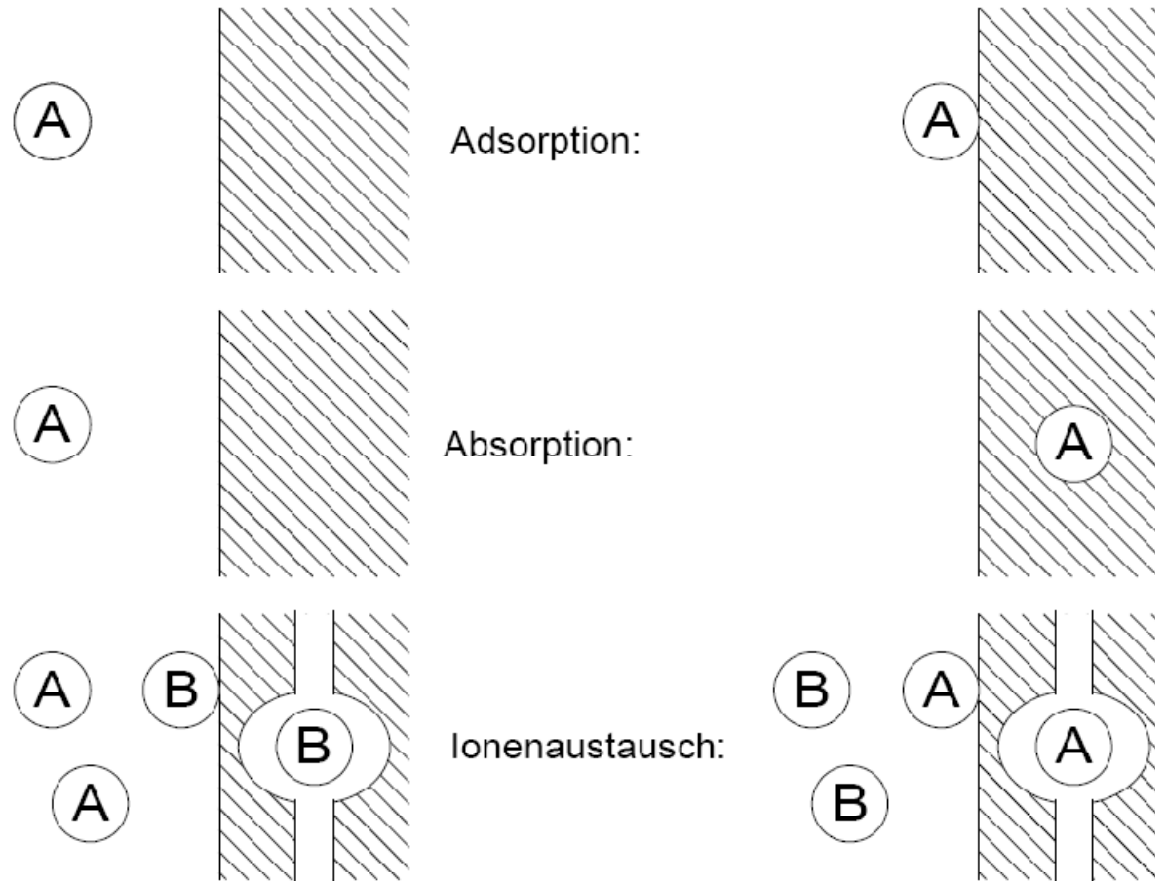
- Grundlagen der Hydrochemie
 - Austausch und Sorption
 - Redoxreaktionen
- Fallbeispiel:
 - Austausch
- Stoffkreisläufe:
 - S, N, P, C
- Traceranwendung natürlicher chemischer Wasserinhaltsstoffe:
 - Si

Adsorption und Ionenaustausch

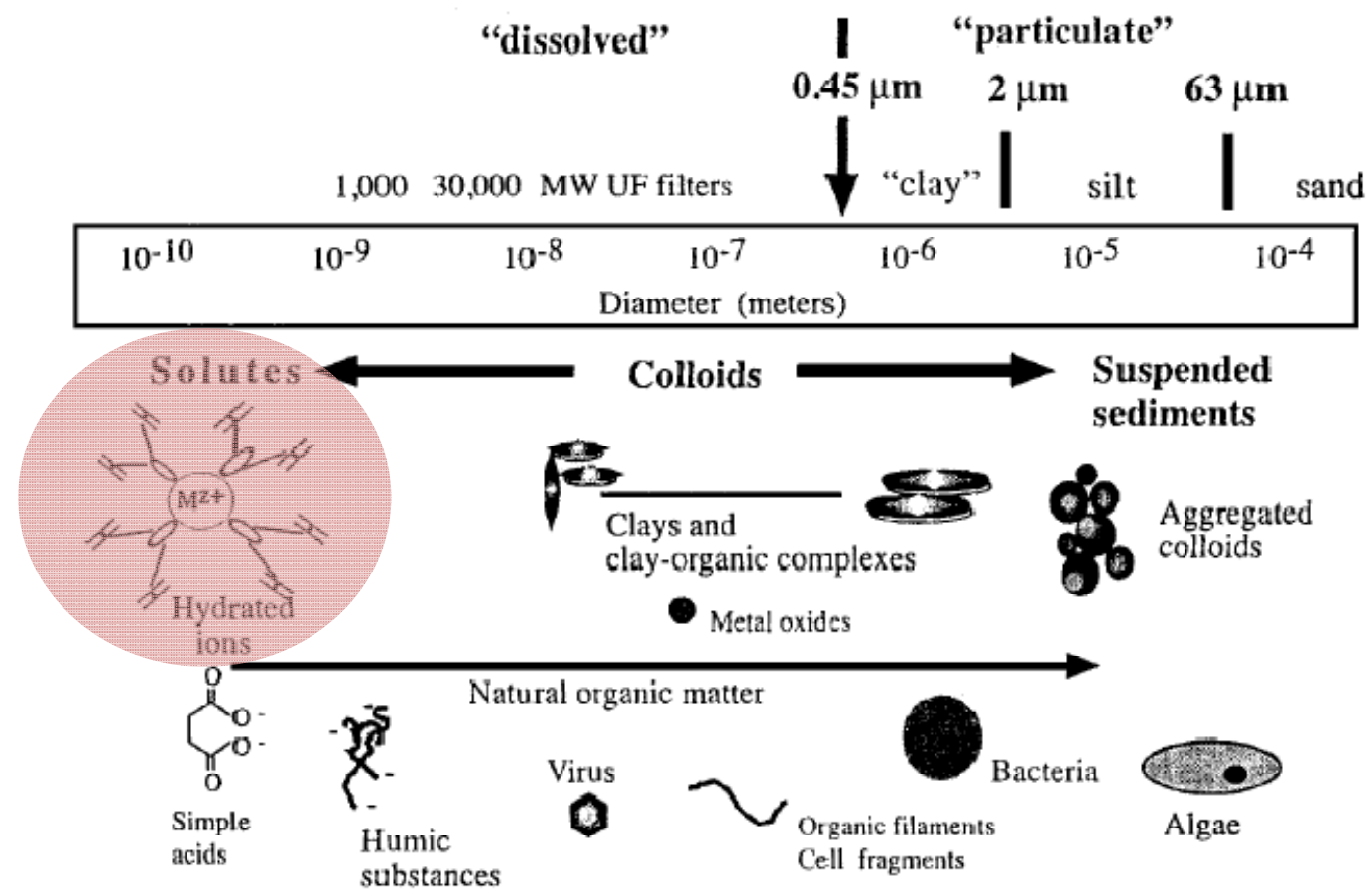
Sorption – Bindung von Stoffen an die Aquifermatrix

- Reversibel
- Irreversibel

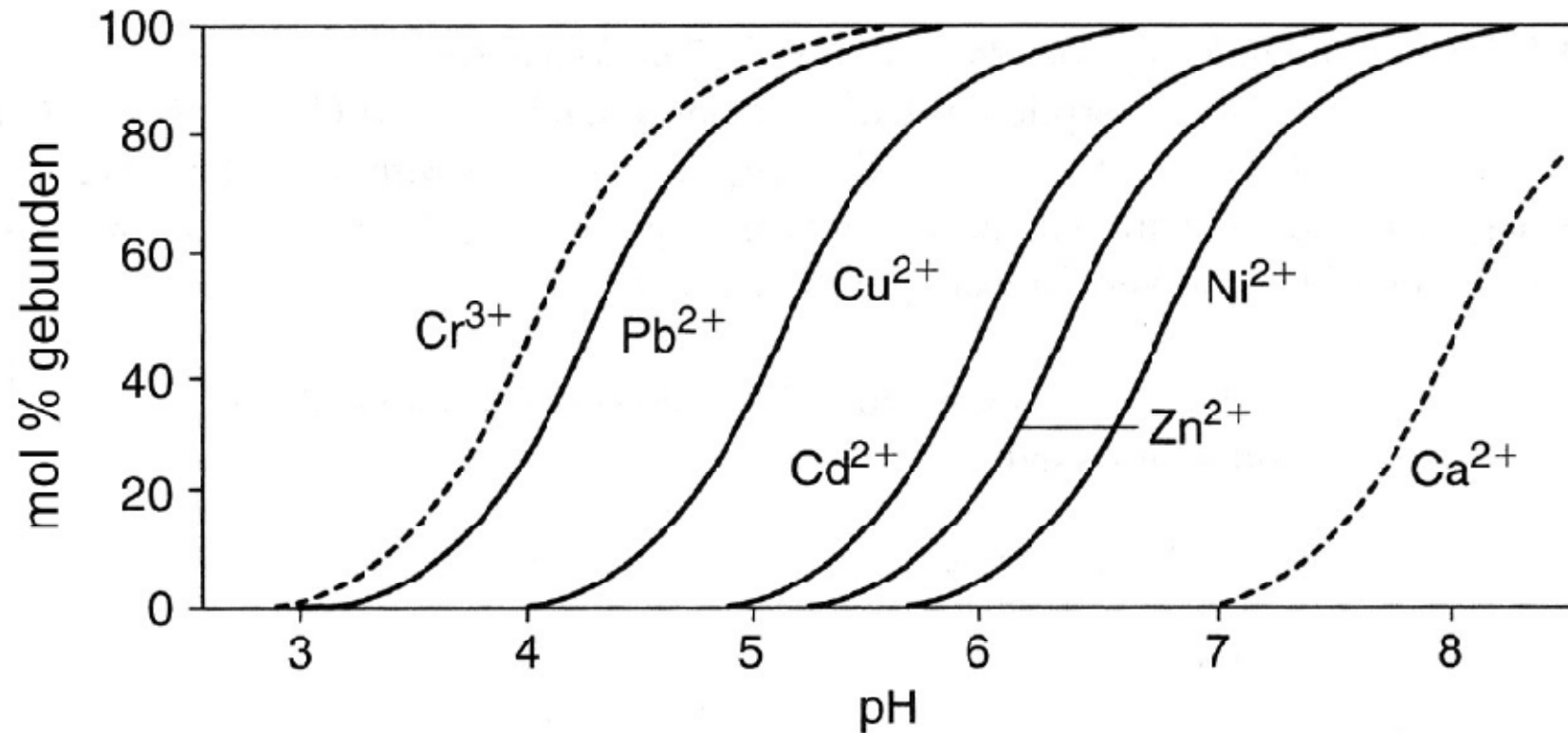
Austausch
- spezifische
Adsorption



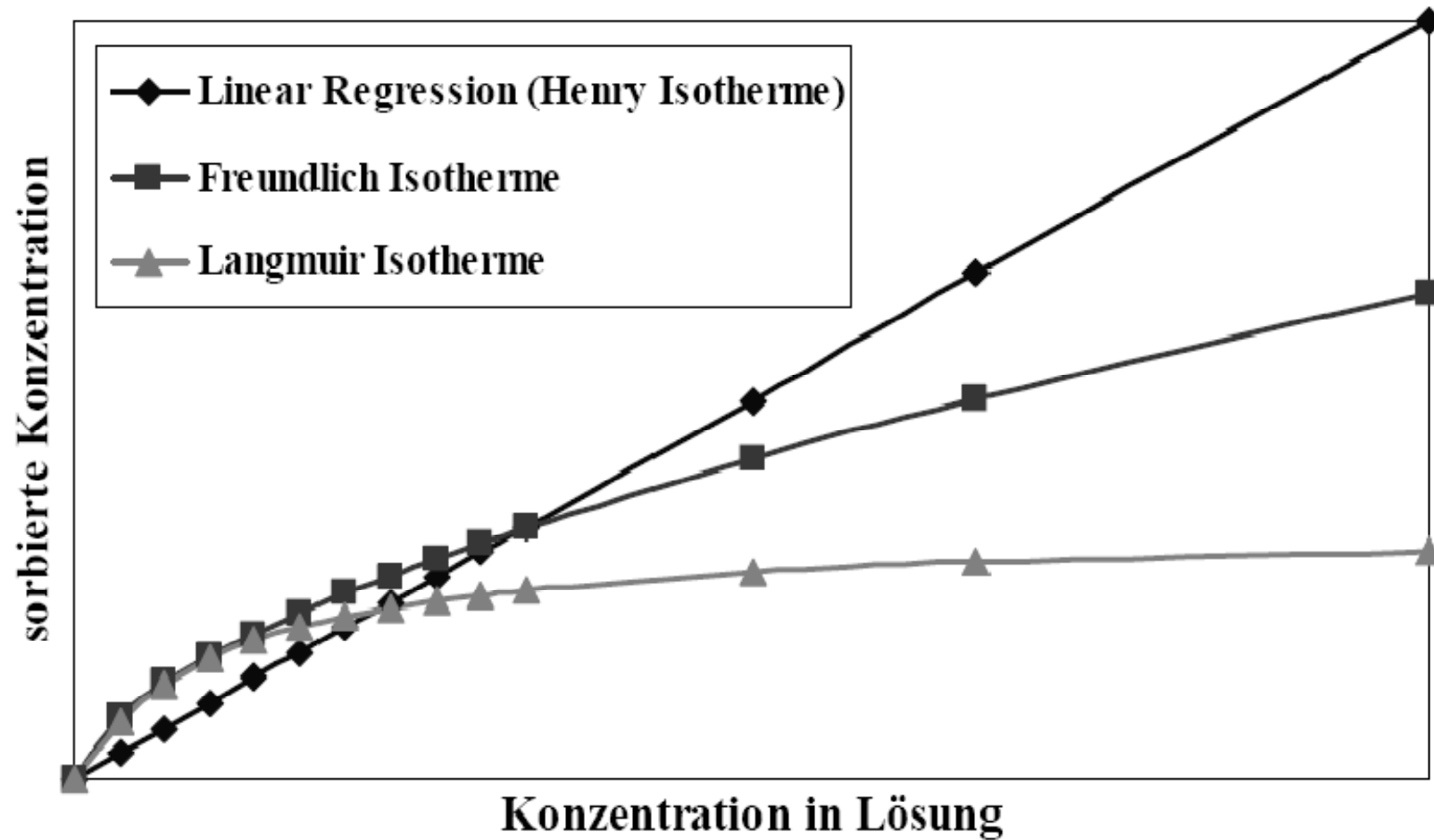
Sorption an Matrix und Partikeln



Sorption: pH-Abhängigkeit



Sorption



Sorptionsisothermen

Lineare Regressions-Isotherme (Henry-Isotherme):

$$C^* = K_d \cdot C$$

$$Rf = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot \frac{C^*}{C} = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot K_d$$

Freundlich Isotherme

$$C^* = K_d \cdot C^n$$

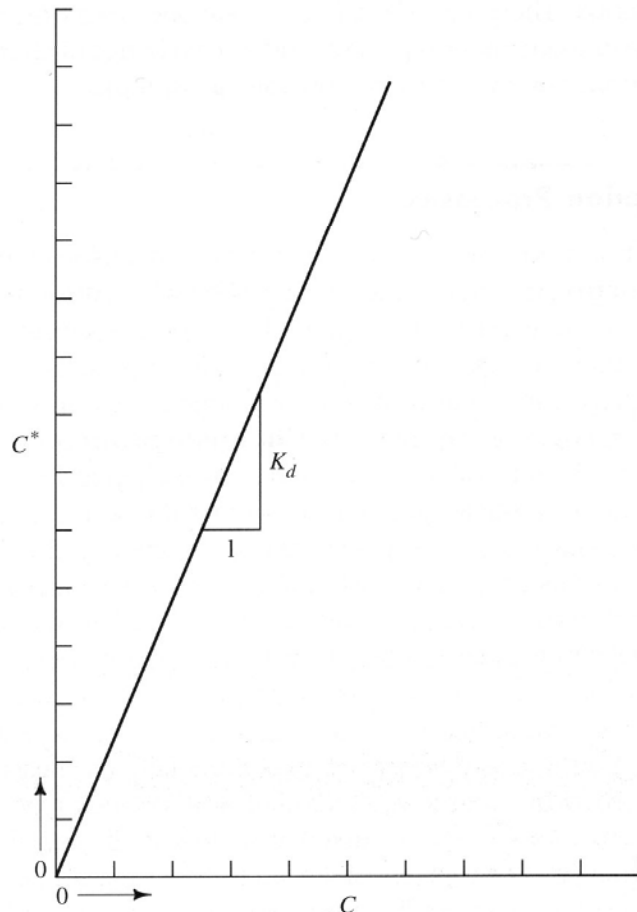
$$Rf = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot n \cdot K_d \cdot C^{n-1}$$

Langmuir Isotherme

$$C^* = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + a \cdot C}$$

$$Rf = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot \left[\frac{a \cdot b}{(1 + a \cdot C)^2} \right]$$

Sorptionsisotherme (linear)



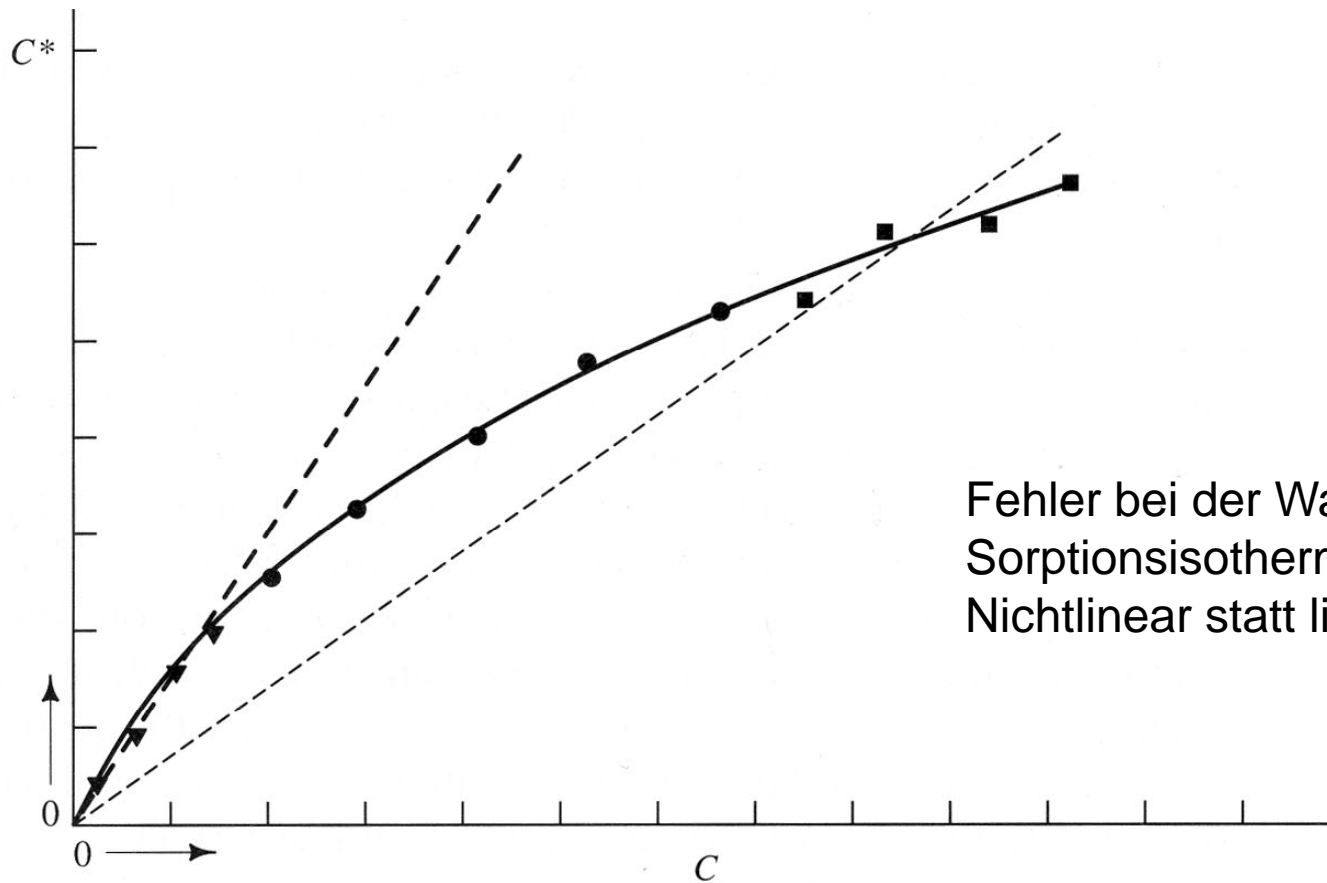
Linear sorption isotherm with C^* versus C plotting as a straight line.

Verteilungskoeffizient =
Steigung der linearen
Sorptionsisotherme (Henry)

$$C^* = K_d * C$$

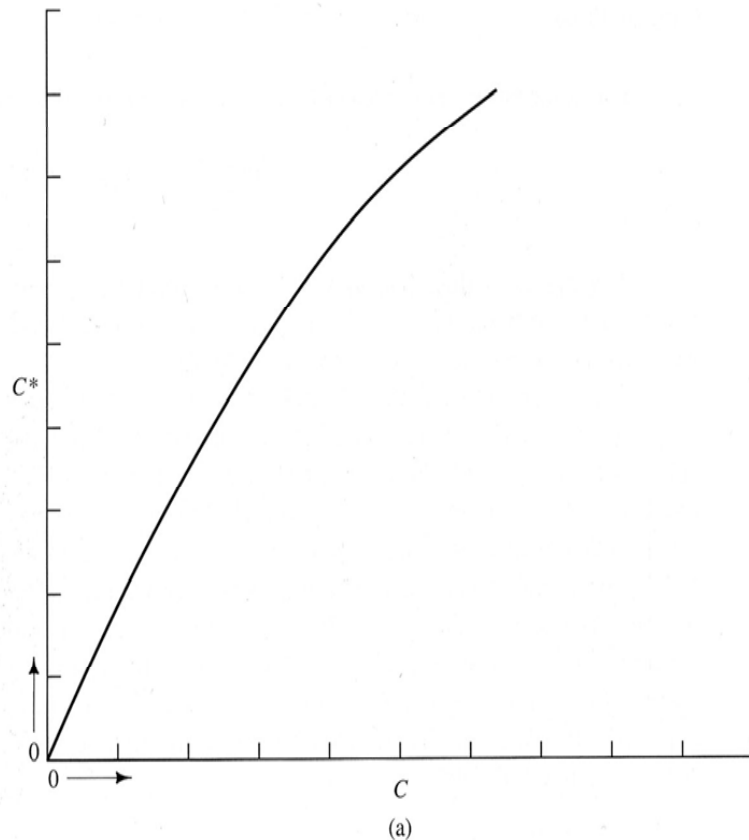
- C^* : Masse der am Mineral sorbierten Substanz (mg/kg)
- C : Konzentration der Substanz im Wasser (mg/L)
- K_d : Verteilungskoeffizient (L/kg)

Sorptionsisotherme: Wahl



Fehler bei der Wahl der Sorptionsisotherme:
Nichtlinear statt linear

Freundlich Sorptionsisotherme

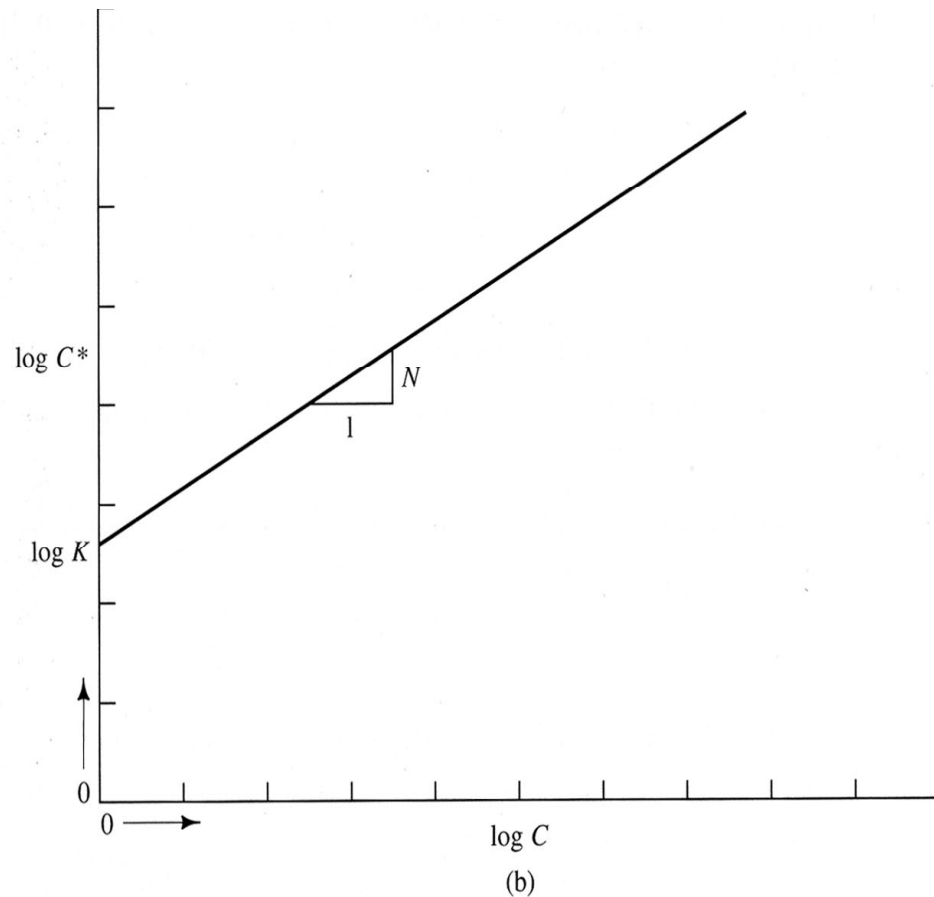


Freundlich Sorptionsisotherme

$$C^* = K_d * C^n$$

- C^* : Masse der am Mineral sorbierten Substanz (mg/kg)
- C : Konzentration der Substanz im Wasser (mg/L)
- K_d : Verteilungskoeffizient (L/kg)

Freundlich Sorptionsisotherme



Freundlich Sorptionsisotherme

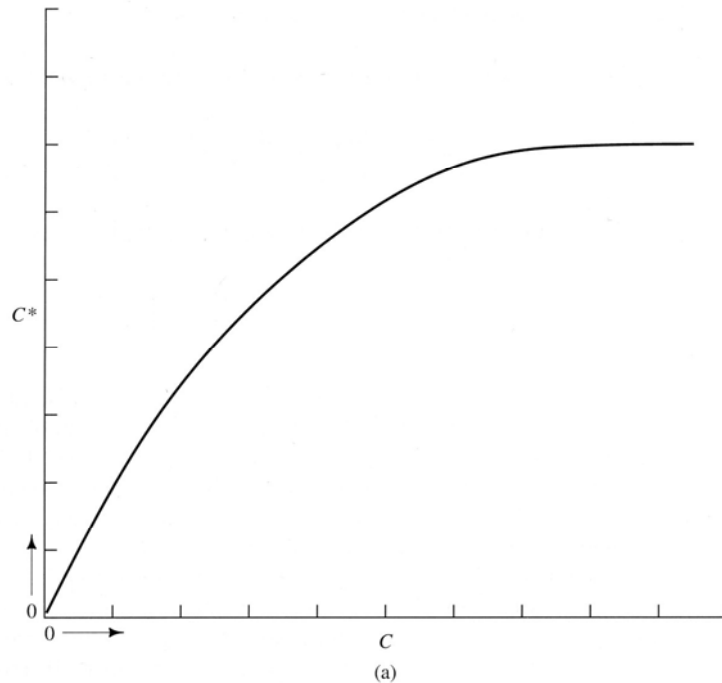
$$\log(C^*) = \log(Kd) + N * (C)$$

C^* : Masse der am Mineral sorbierten Substanz (mg/kg)

C : Konzentration der Substanz im Wasser (mg/L)

Kd : Verteilungskoeffizient (L/kg)

Langmuir Sorptionsisotherme

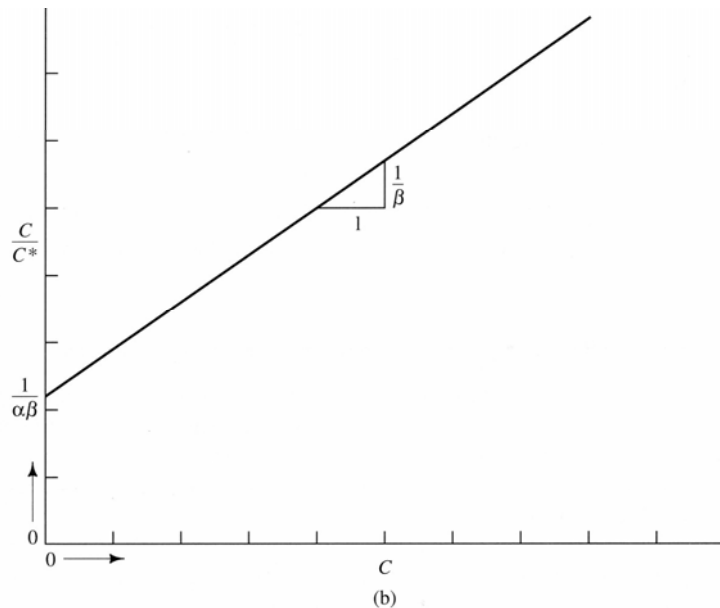


Langmuir Sorptionsisotherme

$$C^* = \frac{a * b * C}{1 + a * C}$$

- C^* : Masse der am Mineral sorbierten Substanz (mg/kg)
- C : Konzentration der Substanz im Wasser (mg/L)
- a, b : Konstanten

Langmuir Sorptionsisotherme



Langmuir Sorptionsisotherme

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{1}{\beta} * C$$

C^* : Masse der am Mineral sorbierten Substanz (mg/kg)

C : Konzentration der Substanz im Wasser (mg/L)

a, b : Konstanten

Langmuir Sorptionsisotherme

Bei der Langmuir-Isotherme erreicht der Sorptionsprozess einen Grenzwert:

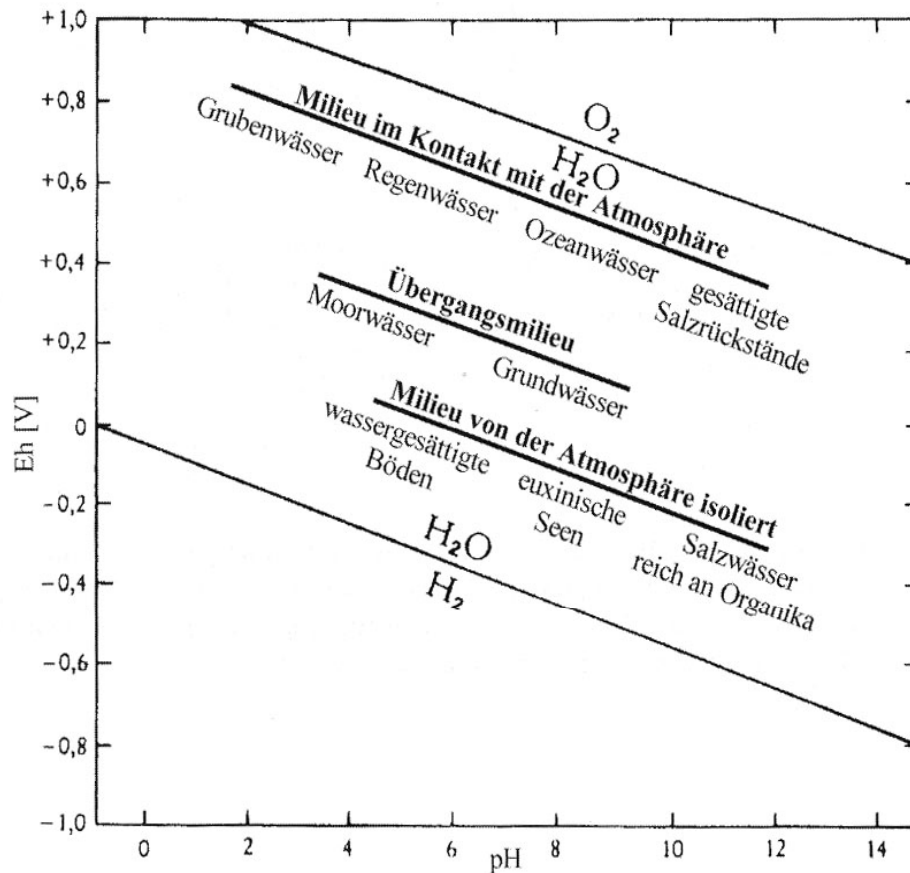
$$C_s = \frac{a \cdot b \cdot C_w}{1 + a \cdot C_w}$$

- a : Sorptions-Konstante als Funktion der Bindungsenergie (L/mg)
- b : maximal sorbierbare Masse der Substanz
- C_s : Masse der am Mineral sorbierten Substanz (mg/kg)
- C_w : Konzentration der Substanz im Wasser (mg/L)

$$R_f = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot \left[\frac{a \cdot b}{(1 + a \cdot C_w)^2} \right]$$

- R_f : Retardationsfaktor
- Bd : Feststoffdichte
- q : Wassergehalt

Redox



Einordnung natürlicher Wässer anhand von E_H / pH-Bedingungen (verändert nach Wedepohl 1978)

Redoxpotential (Nernst)

$$E_H = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

darin bedeuten:

E^0 = Normal-Redox-Spannung eines Systems bei den Aktivitäten Ox. = Red. (V)

R = allgemeine Gaskonstante (8.315 J/K mol)

T = absolute Temperatur (K)

n = Anzahl der frei werdenden Elektronen (e)

F = FARADAY-Konstante (96484 C/mol = J/V mol)

[ox] = Aktivität des oxidierten Partners

[red] = Aktivität des reduzierten Partners

pE und E - Umrechnung

$$pE = -\log[e^-] = \frac{F}{2.303 \cdot R \cdot T} \cdot E_H$$

R = allgemeine Gaskonstante (8.315 J/K mol)

T = absolute Temperatur (K)

n = Anzahl der frei werdenden Elektronen (e)

F = FARADAY-Konstante (96484 C/mol = J/V mol)

[ox] = Aktivität des oxidierten Partners

[red] = Aktivität des reduzierten Partners

Aus: Merkel & Friedrich, 2002

pE-pH Diagramme

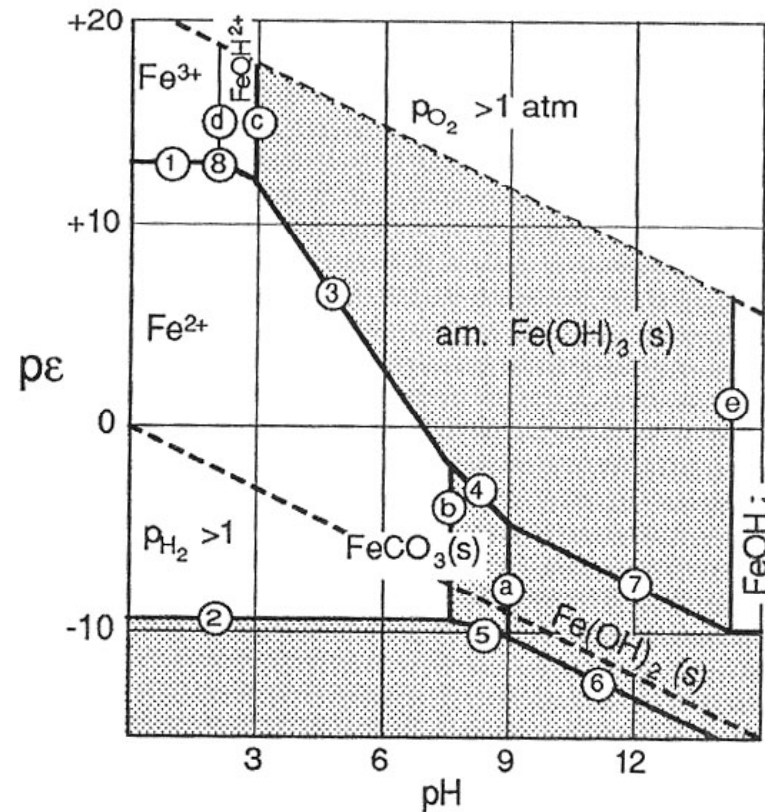
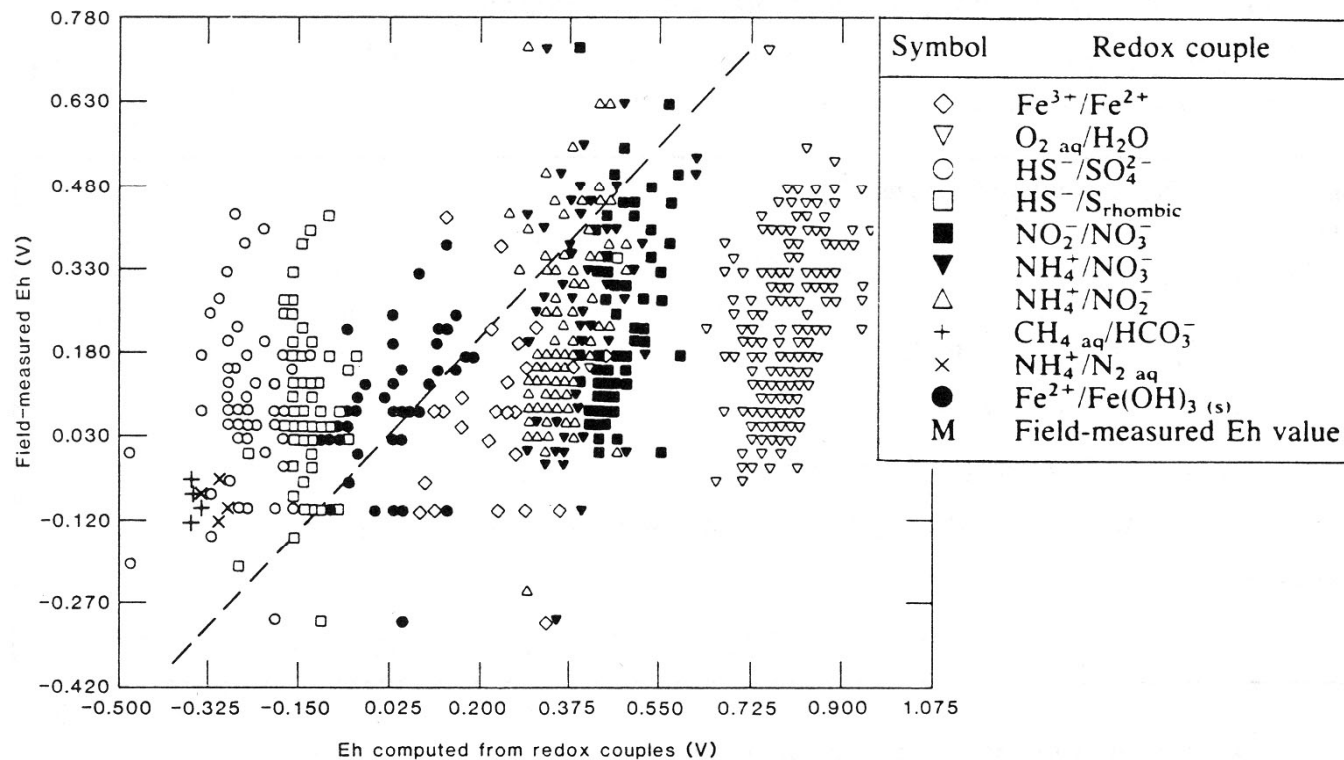


Diagram pE versus pH for the system Fe-CO₂-H₂O. The solid phases are Fe(OH)₃ (amorphous), FeCO₃ (siderite), Fe(OH)₂(s), and Fe(s); C_T = 10⁻³ M. Lines are calculated for Fe(II) and Fe(III) = 10⁻⁵ M (25°C). The possible conversion of carbonate to methane at low pE values is ignored.

Aus: Stumm & Morgan, 1996

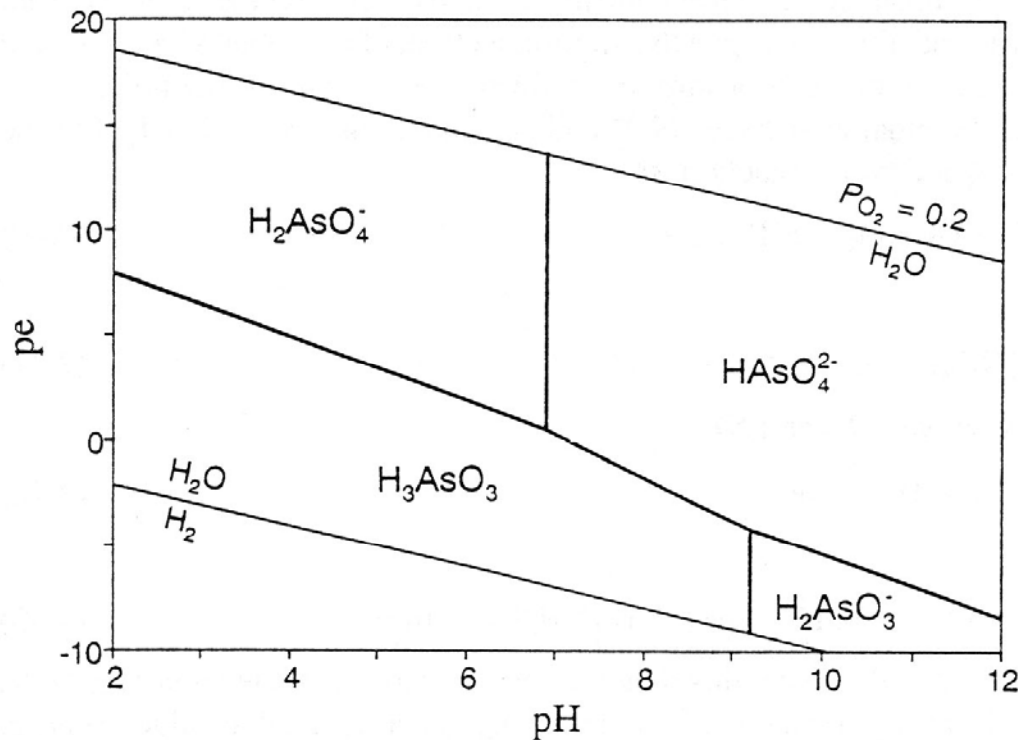
Bestimmung des Redoxpotentials



Comparison of groundwater field *Eh* measurements with potentials calculated for individual redox species (reproduced with permission, Lindberg and Runnells, 1984. Science, 225, 925-927 Copyright 1985 by the AAAS).

Quelle: Appelo & Postma, 1996

Stabilitätsdiagramme



Stabilitätsdiagramme
von Phasen

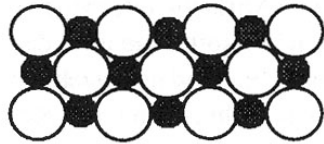
Hier: Arsen

A partial pe-pH stability diagram for dissolved arsenic species. Boundaries indicate equal activities of both species.

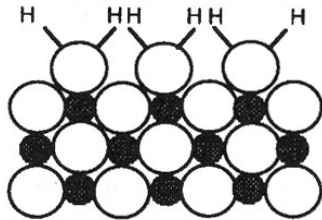
Appelo C.A.J. & Postma D. (1996) Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, 536 p.

Oberflächenkomplexierung

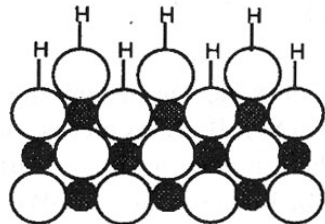
Original-Oberfläche - Metalle
mit unvollständiger Koordination



Koordinations-Sphäre vervollständigt durch Wassermoleküle

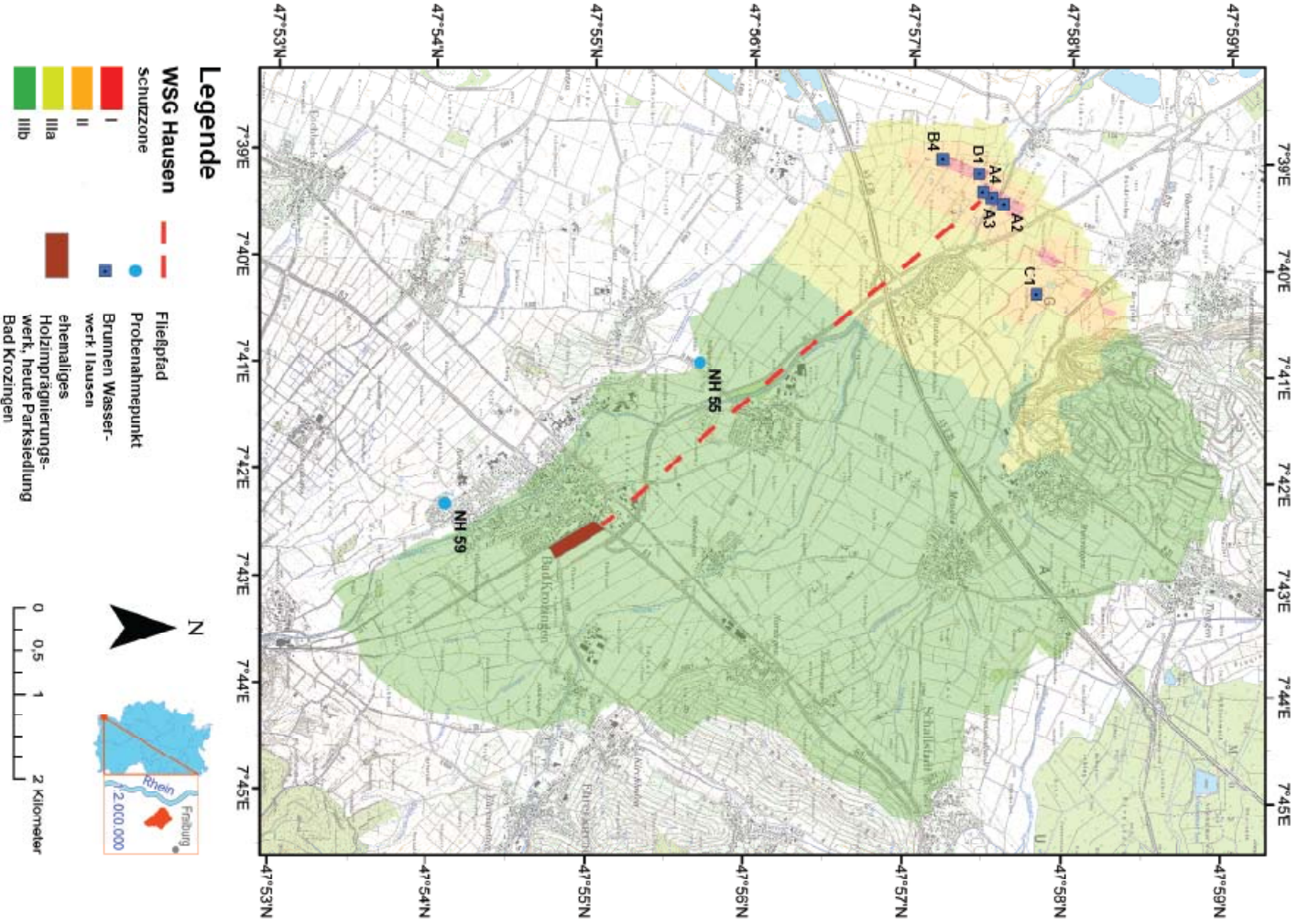


Protonen-Neuordnung zur Bildung
von Oberflächen-Hydroxyl-Gruppen

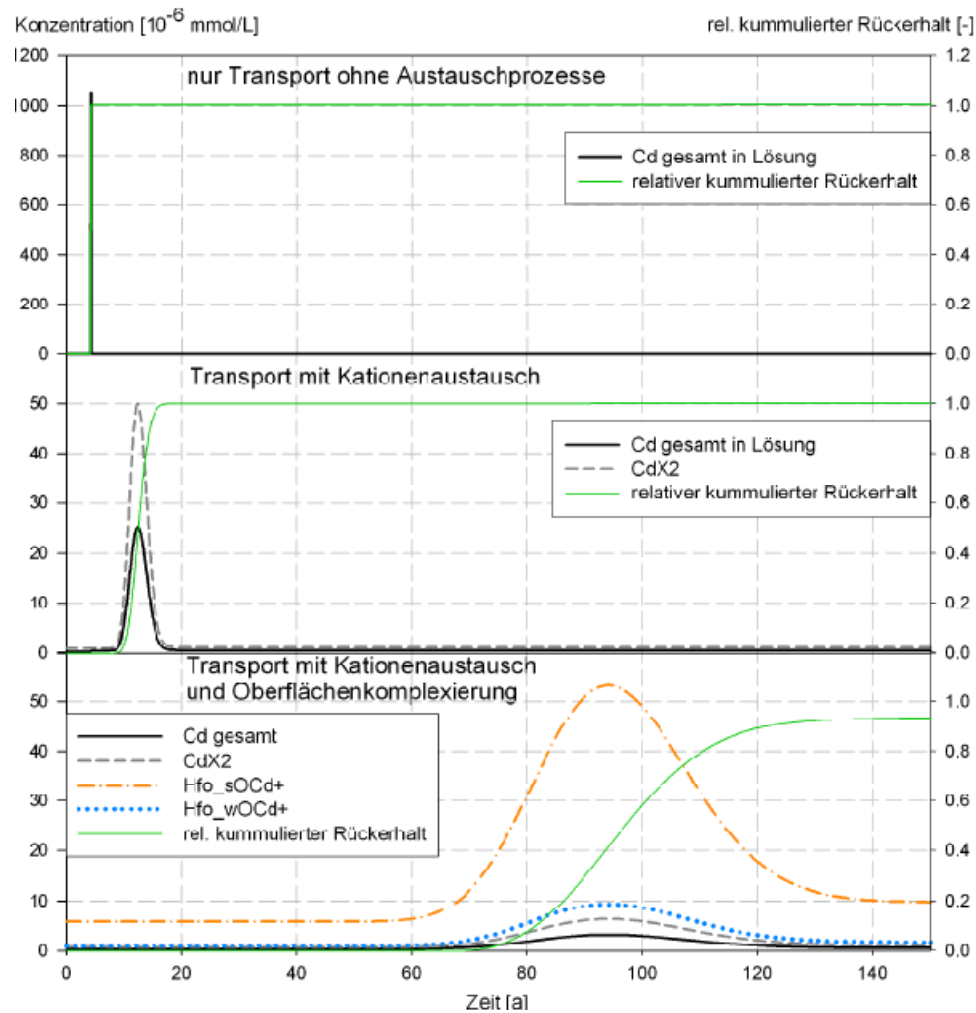


● Metallion ○ Sauerstoff

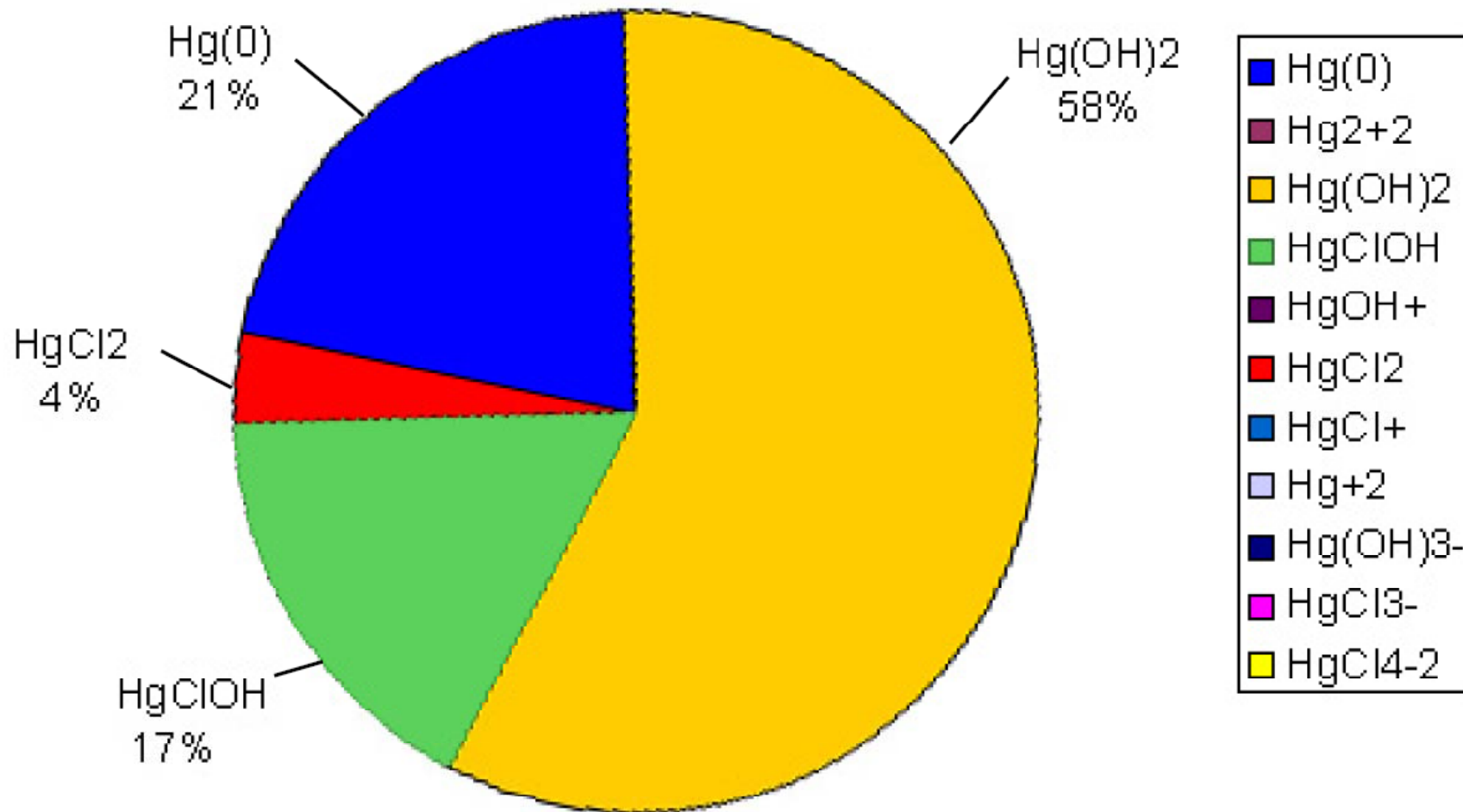
Fallbeispiel



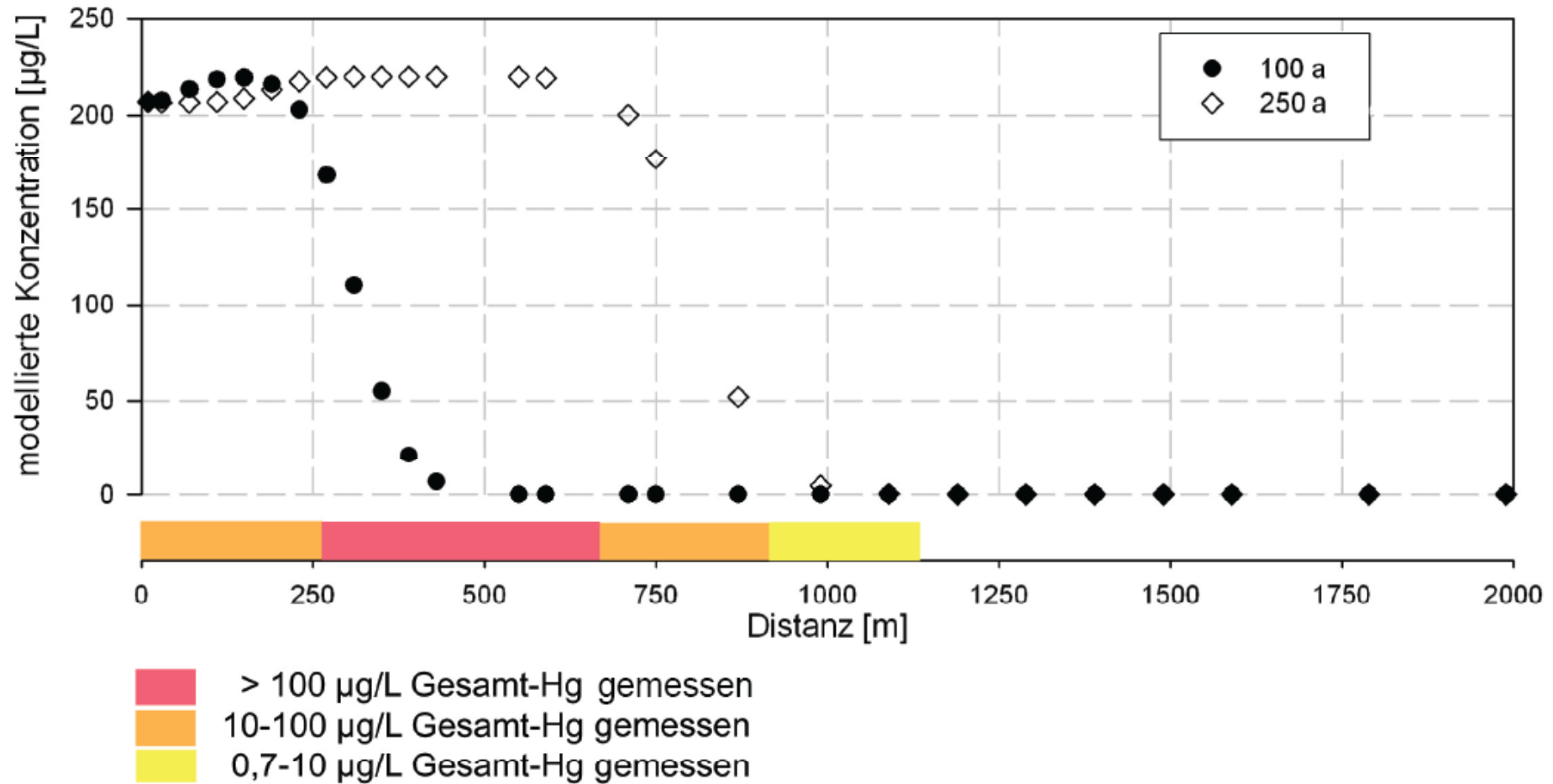
Fallbeispiel



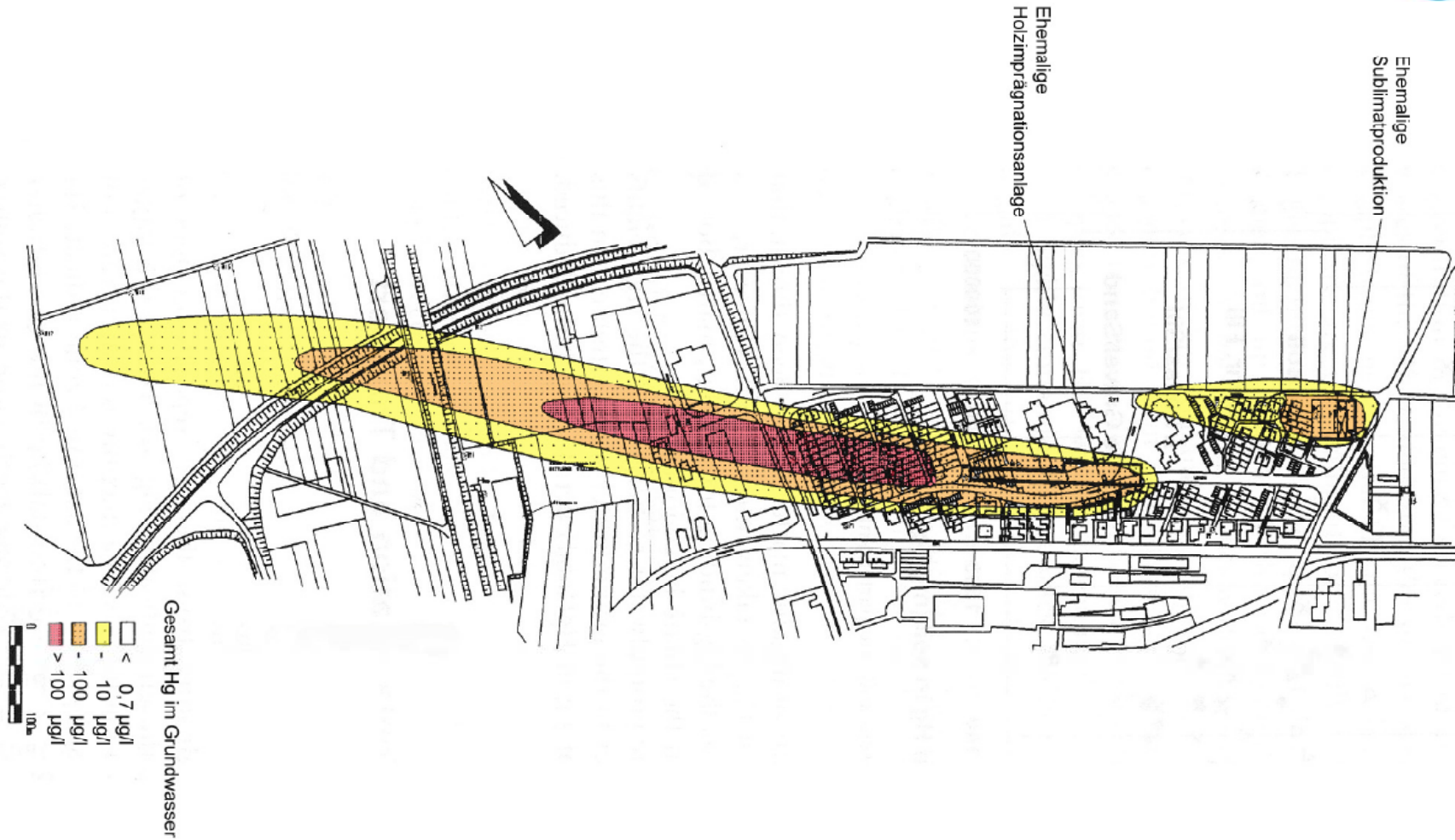
Fallbeispiel



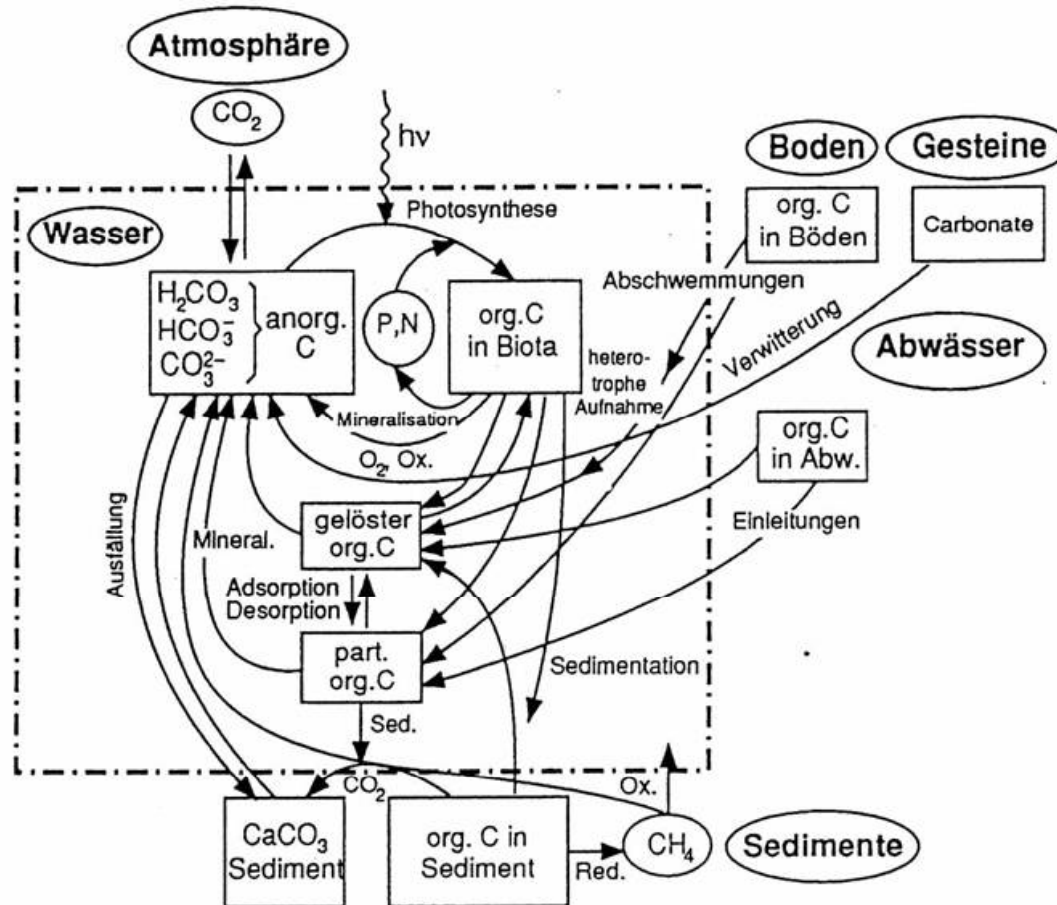
Fallbeispiel



Fallbeispiel

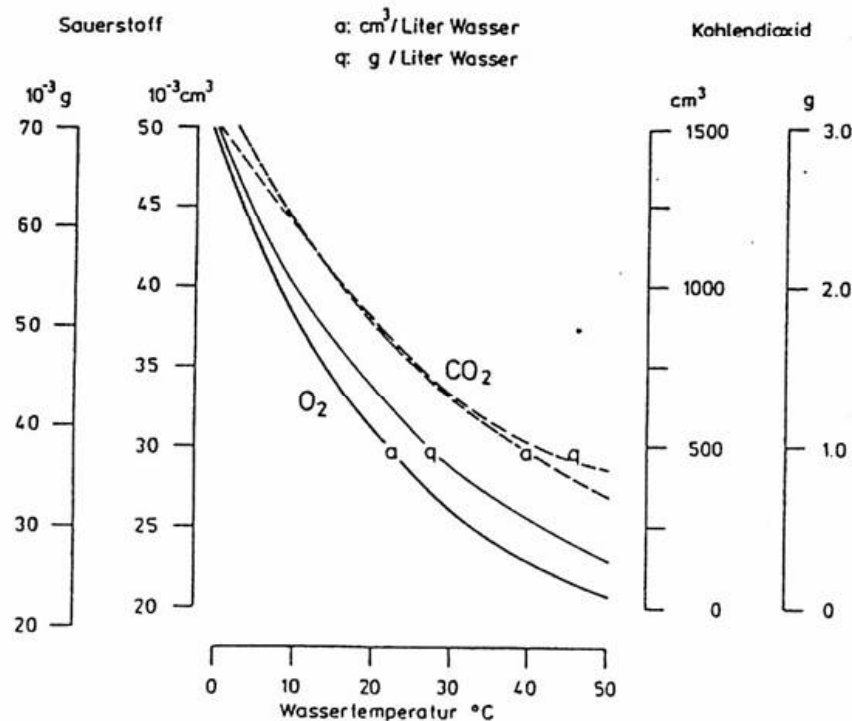


Stoffkreisläufe: C - Global



Kreislauf von Kohlenstoff in Gewässern (SIGG u.a., 1994: 450)

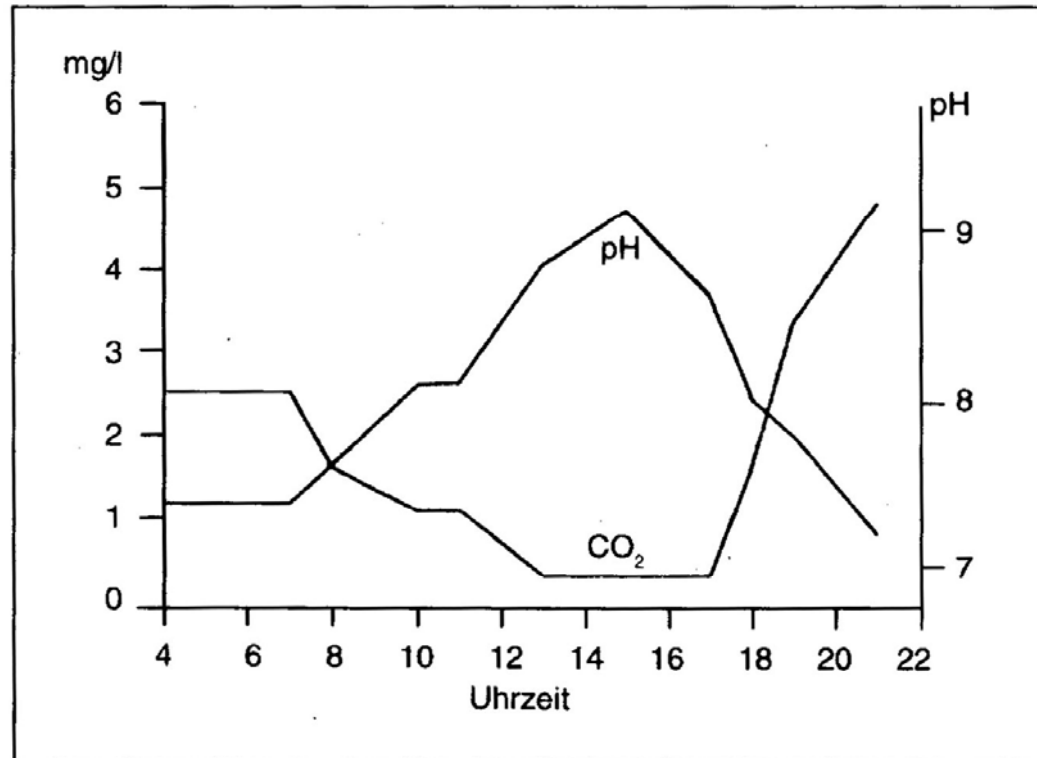
Stoffkreisläufe: C - Temperatur



Löslichkeit von O₂ und CO₂ in Wasser in Abhängigkeit von der Wassertemperatur

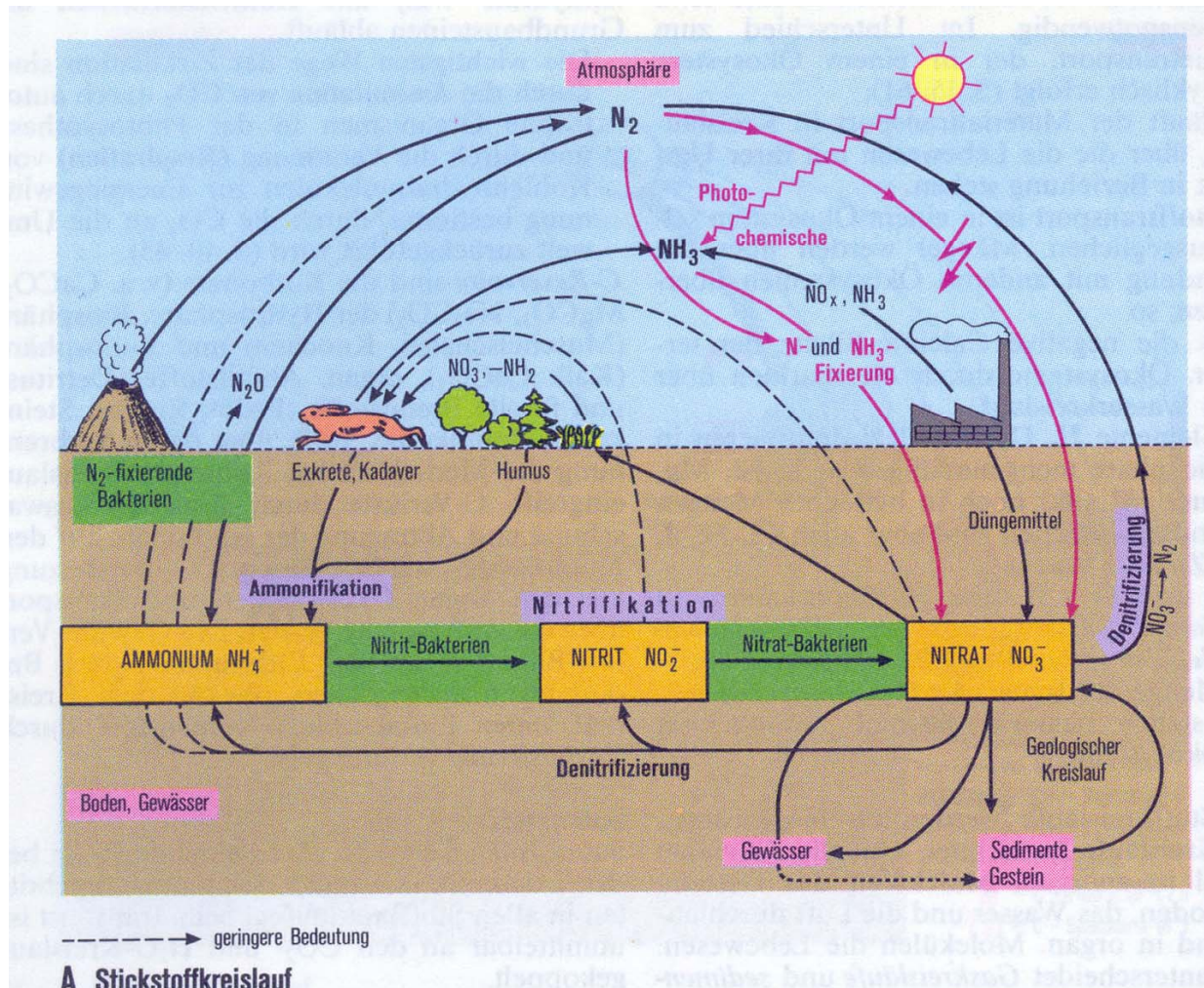
(SCHWÖRBEL, 1993: 124)

Stoffkreisläufe: C (Flüsse)

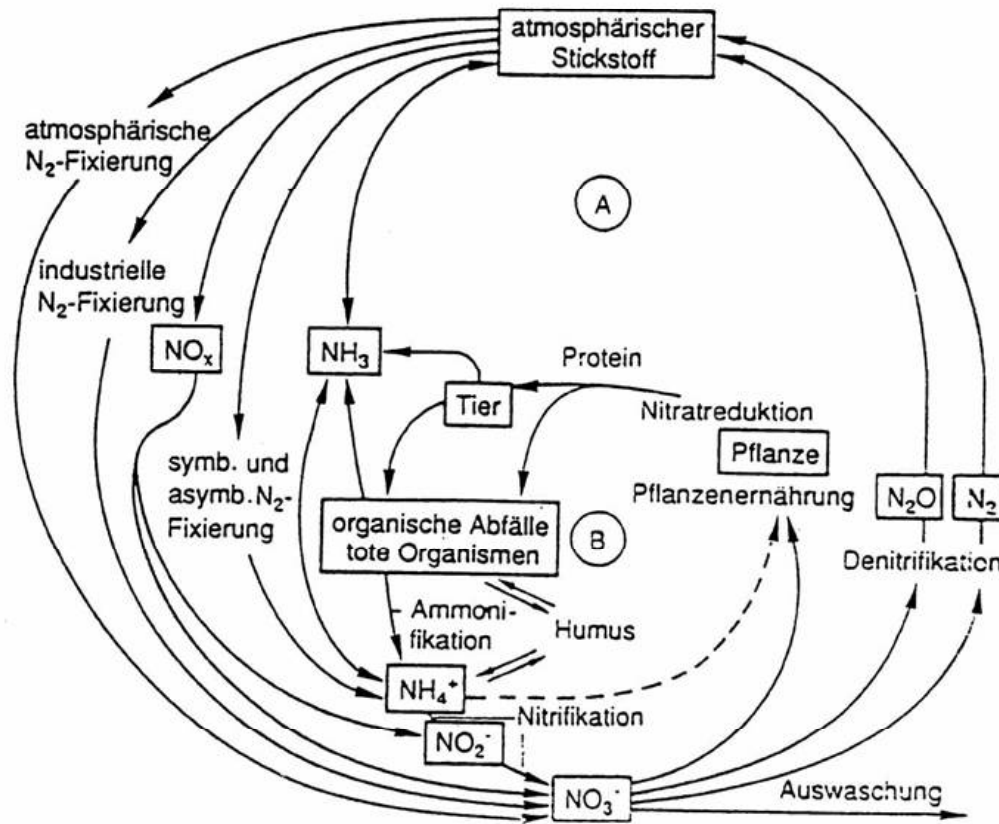


Tagesgang von CO₂ und pH in einem Gebirgsbach mit intensiver Algenproduktion; das Gewässer hat eine geringe Carbonat-Konzentration aufgrund der geologischen Silikat-Formation (aus SCHWOERBEL 1993).

Stoffkreisläufe: N (schematisch)



Stoffkreisläufe: N



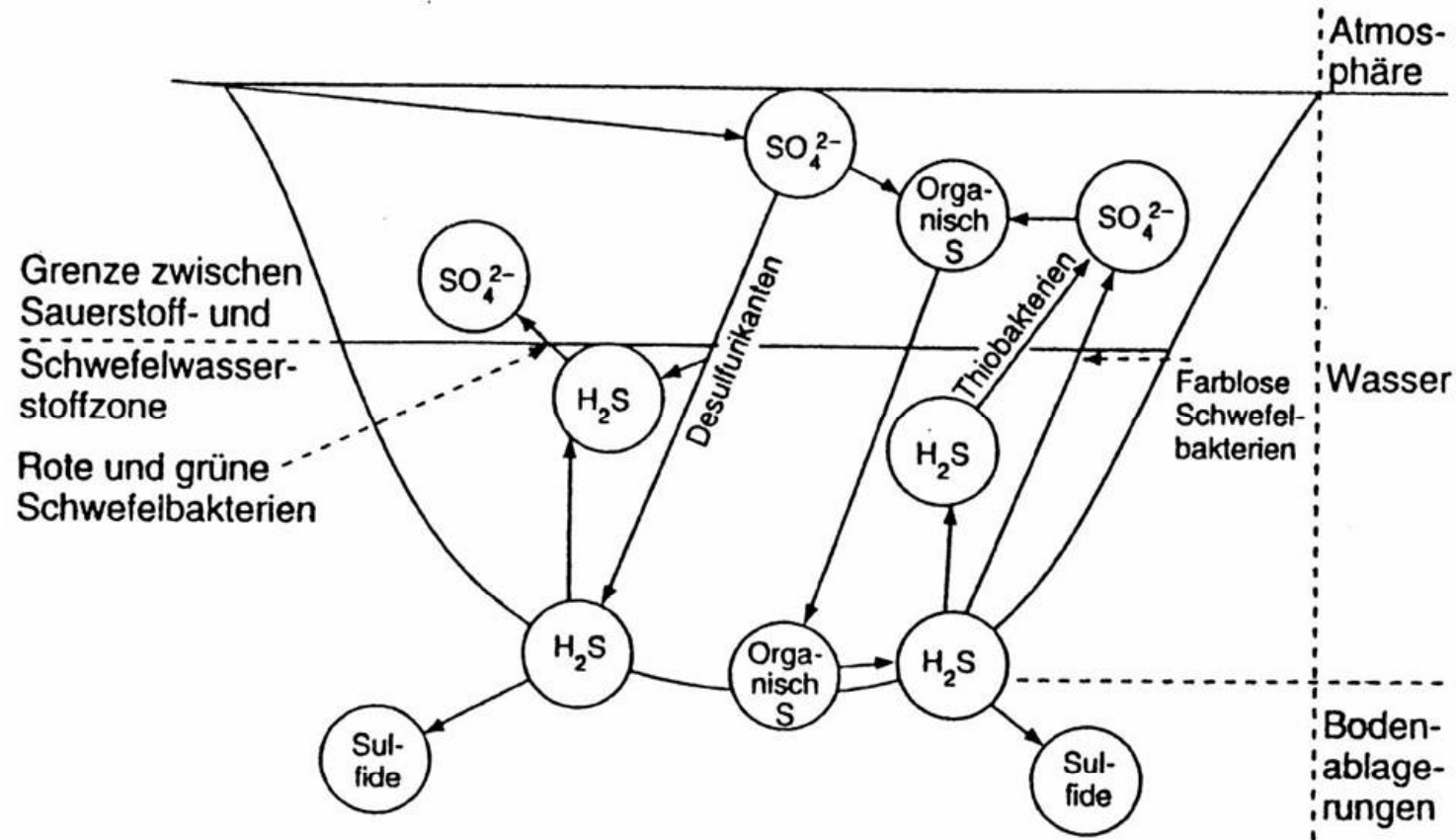
Stickstoffkreislauf (GISI, 1990: 182)

Stoffkreisläufe: N - Komponenten

Schädliche Wirkungen von Stickstoffverbindungen auf die Umwelt
(SIGG u.a., 1994: 457)

N-Verbindung	Oxidations- stufe	Hauptsächliche Herkunft	Belastete Systeme	Auswirkungen
NO_3^-	V	Düngstoffe	Grundwasser Meere	Gesundheit, Trinkwasser Eutrophierung
$\text{HNO}_3(\text{g})$	V	Verbrennung fossiler Brennstoffe, Automobile	Atmosphäre Boden	saurer Regen
NO_2^-	III	Zwischenprodukt bei Nitrifikation, Denitrifikation ¹⁾ und NO_3^- - Reduktion	Gewässer	Giftigkeit Fische
$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$	II, IV	Verbrennung fossiler Brennstoffe, Automobile Denitrifikation in Böden	Atmosphäre	Mitwirkung bei Bildung von Ozon in Troposphäre ²⁾ Schadwirkungen auf Pflanzen
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	I	Zwischenprodukt bei Nitrifikation NO_3^- -Reduktion	Atmosphäre	Zerstörung des Ozons in der Stratosphäre ²⁾
$\text{NH}_3(\text{g})/\text{NH}_4^+$	III	Dünger (Viehzucht) Landwirtschaft	Atmosphäre Boden Gewässer	Nitrifizierung des NH_4^+ (aus Niederschlägen) führt zur Versauerung der Böden ³⁾ Giftigkeit von NH_3 auf Fische Erhöhter Chlorverbrauch bei Chlorierung Trinkwasser

Stoffkreisläufe: S - Komponenten

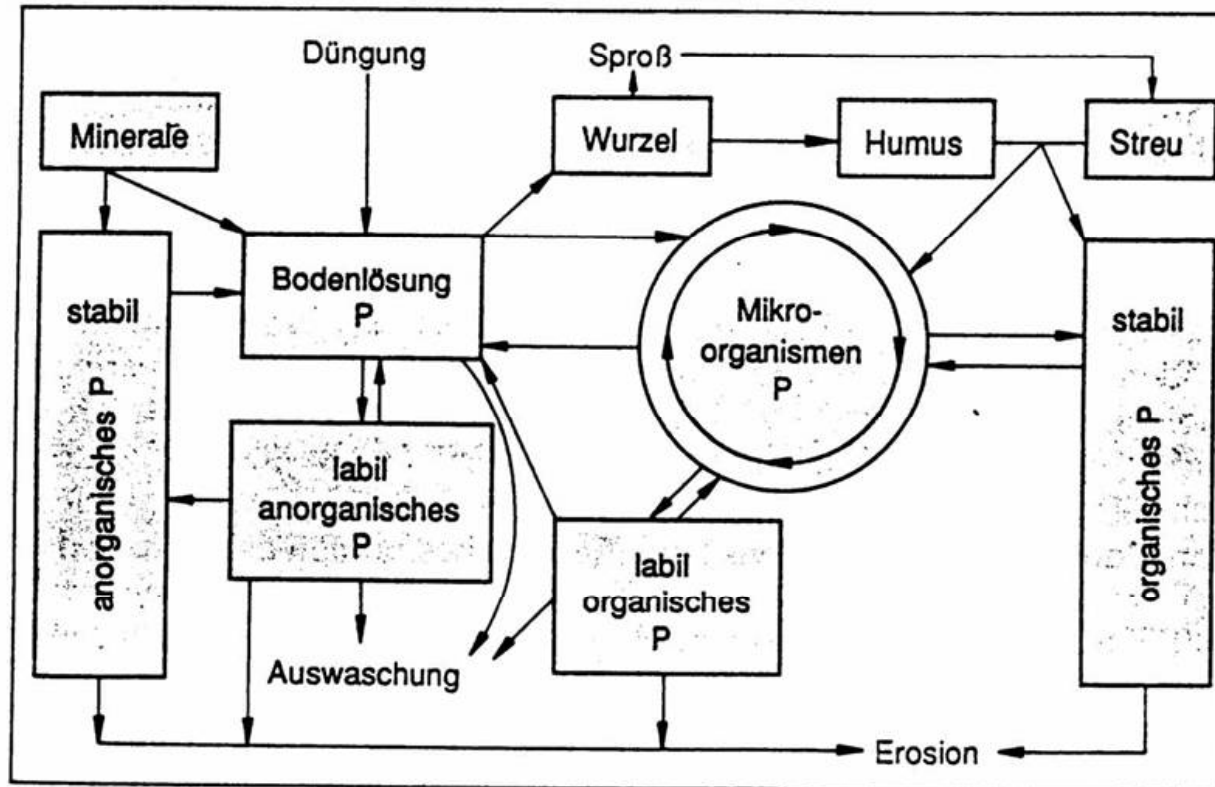


Mikrobieller Schwefelumsatz im See
(SCHWÖRBEL, 1993: 134)

Stoffkreisläufe: S - Komponenten

- Schwefeleintrag: Mineralien Gips/ Anhydrit, Pyrit
Luft-Deposition pro Jahr: 5-100 kg/ha
- Schwefel im Gewässer: als Sulfat (SO_4^{2-})
- Schwefelkreislauf abhängig von Sauerstoff- und Strahlungsverhältnissen
- mikrobieller Abbau aerob Sulfat
 anaerob H_2S

Stoffkreisläufe: P - Komponenten



Phosphorkreislauf im Boden
(GISI, 1990: 185)

Stoffkreisläufe: P - Komponenten

anorganisch gelöstes Phosphat
(Orthophosphat)

organisch gelöstes Phosphat

organisch partikuläres Phosphat

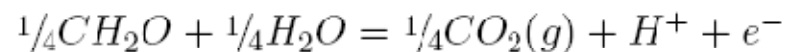
*Orthophosphat ist direkt pflanzenverfügbar
(gilt nicht für organ. Phosphor!)*

Eintrag von Phosphor in Gewässer: durch Erosion

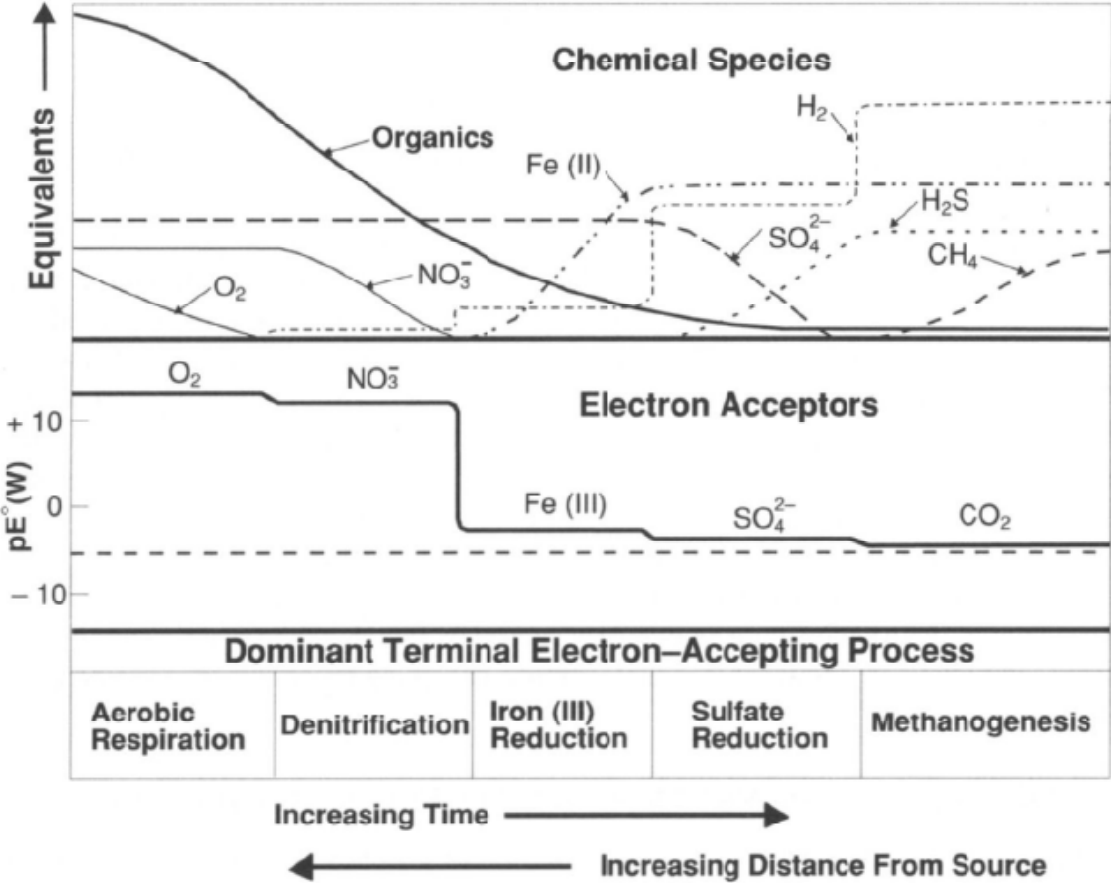
Redox-Prozesse im Wasser

process	pE	ΔG
Aerobic respiration $\frac{1}{4}O_2 + H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2O$	+13.75	-125
Denitrification $\frac{1}{5}NO_3^- + \frac{6}{5}H^+ + e^- = \frac{1}{10}N_2(g) + \frac{3}{5}H_2O$	+12.65	-119
Manganese reduction $\frac{1}{2}MnO_2(s) + \frac{1}{2}HCO_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2}H^+ + e^- = \frac{1}{2}MnCO_3(s) + H_2O$	-30	+8.9
Nitrate reduction $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+ + e^- = \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	-82	+6.15
Iron reduction $FeOOH(s) + HCO_3^-(10^{-3}) + 2H^+ + e^- = FeCO_3(s) + 2H_2O$	-	-0.8
Fermentation $\frac{1}{2}CH_2O + H^+ + e^- = \frac{1}{2}CH_3OH$	-	-3.01
Sulfate reduction $\frac{1}{8}SO_4^{2-} + \frac{9}{8}H^+ + e^- = \frac{1}{8}HS^- + \frac{1}{2}H_2O$	-25	-3.75

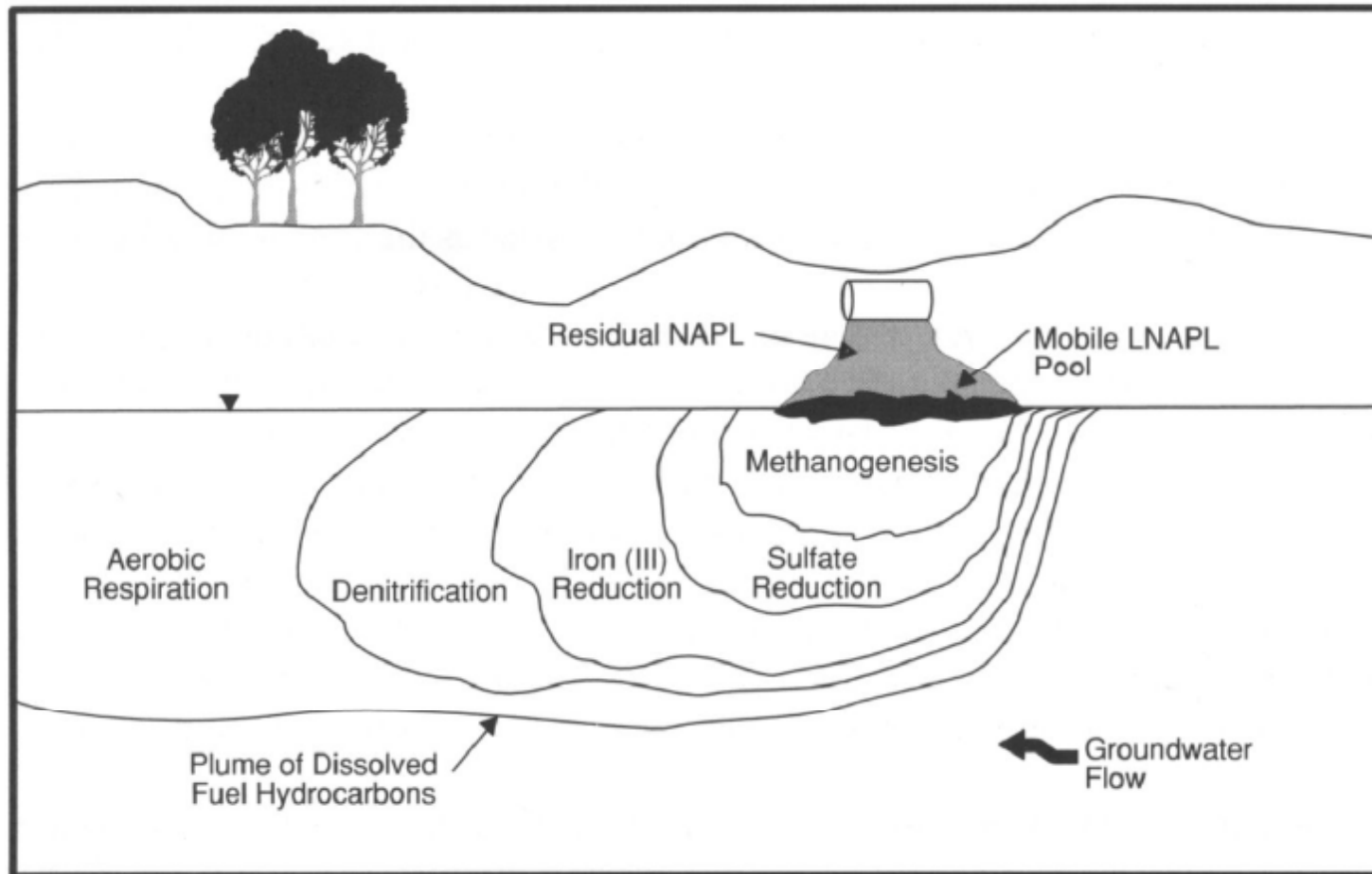
The values of ΔG are coupled with this oxidation reaction:



Redoxkette



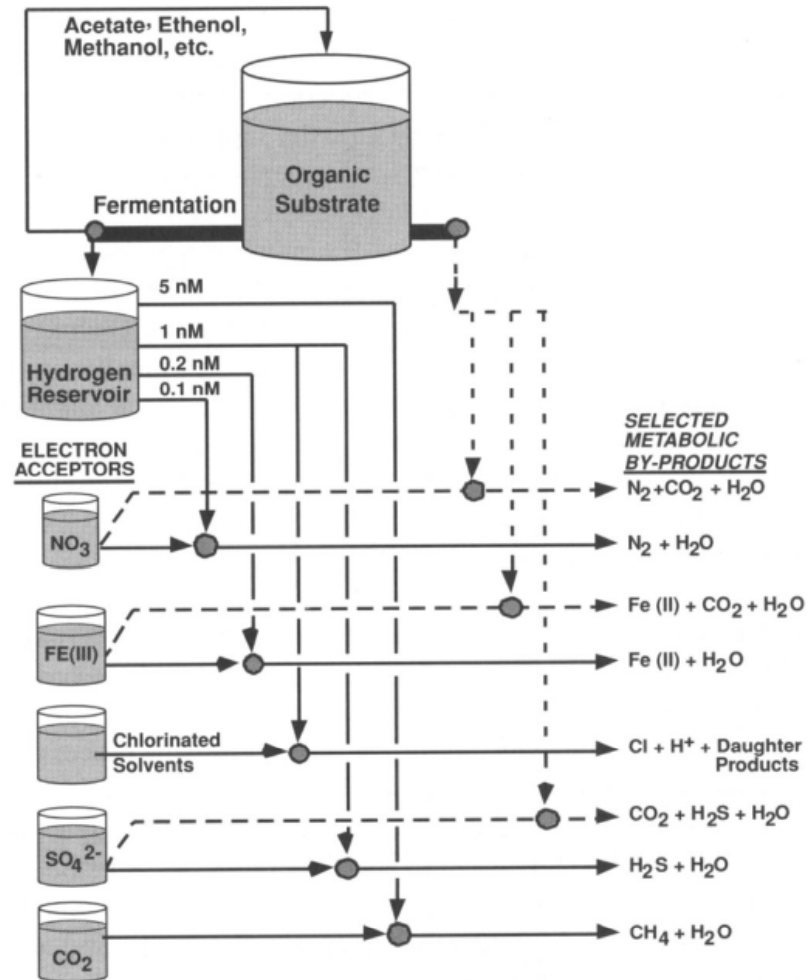
Abfolge im Raum (Aquifer)



Rangfolge durch Freie Energie

Redox reaction	Potential standard free energy (kJ per H ₂)	Characteristic Hydrogen Concentrations (nM/L)
$2NO_3^- + 5H_2 + 2H^+ \rightarrow N_2 + 6H_2O$	224	0.01-0.05
$MnO_2 + H_2 \rightarrow Mn(OH)_2$	163	0.1-0.3
$Fe(OH)_3 \rightarrow 2Fe(OH)_2 + 2H_2O$	50	0.2-0.8
$SO_4^{2-} + 4H_2 + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$	38	1.0-4.0
$HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	34	5.0-15.0

'Titration mir organischer Substanz'



Modellierung mit Phreeqc

