

Grundwasserchemie und –mikrobiologie

SS 2011

Prof. Dr.-habil. Georg Wieber

Systeme:

= Teilbereiche der Natur, die von ihrer Umgebung durch tatsächliche oder gedachte grenzen getrennt sind

- **isolierte Systeme:** kein Austausch von Materie, Wärme oder Arbeit mit der Umgebung möglich,
- **adiabatische Systeme:** kein Austausch von Materie oder Wärme möglich, aber Austausch von Arbeit mit der Umgebung möglich,
- **geschlossene Systeme:** kein Austausch von Materie mit der Umgebung, aber von Wärme und Arbeit möglich,
- **offene Systeme:** Austausch von Materie, Wärme und Arbeit mit der Umgebung möglich,

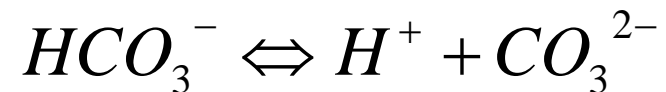
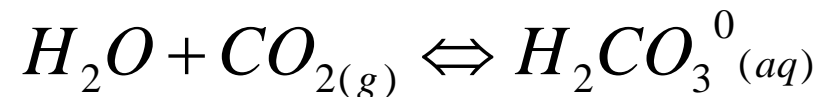
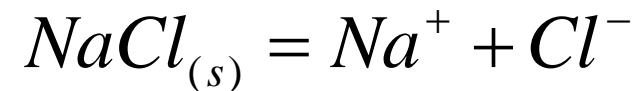
Systemeigenschaften

Ein Prozess bewirkt Änderungen von Systemeigenschaften – reversible oder irreversible Prozesse:

- **Volumenänderungen (dV),**
- **Druckänderungen (dP),**
- **Temperaturänderungen (dT),**
- **Energieänderungen (dE),**
- **Entropieänderungen (dS).**

Geosysteme

- destilliertes Wasser in einem Behälter
- destilliertes Wasser in einem Behälter + Kochsalz
- destilliertes Wasser + CO₂-Gas (abhängig vom p_{CO2}, nach CO₂ offenes System)



1. Hauptsatz der Thermodynamik

Energie entsteht nicht oder verschwindet nicht, sie wird nur umgewandelt:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad \text{Änderung des Energiezustandes von } E_1 \text{ zu } E_2$$

$$\Delta E = Q - W \quad \text{Umsatz von Wärme (Q) zu Arbeit (W)}$$

$$\partial E = \partial Q - \partial W$$

$$\partial W = P * \partial V \quad \text{meist: Änderung von Druck (P) und/oder Volumen (V)}$$

$$\partial E = \partial Q - P \cdot \partial V$$

Enthalpie

Enthalpie (H): Wärmefluss (E) bei konstantem Druck

$$H = E + P * V$$

Enthalpie Wärmefluss Druck Volumen

Die meisten geochemischen Reaktionen laufen unter konstanten Druckbedingungen ab:

$$\partial H = \partial E + \partial(P * V)$$

unter isobaren Bedingungen:

$$\partial H = \partial E + P * \partial V$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

- gibt an, in welche Richtung Prozesse in einem System ablaufen.

Wärmetransfer: exo- oder endotherme Reaktion

Freiwillig ablaufende Prozesse: meist exotherm

➤ nach Ablauf der Reaktion hat das System weniger Energie

Entropie (S)

- beschreibt den **Unordnungsgrad** eines Systems,
- die meisten in der Natur freiwillig ablaufenden Prozesse führen zu weniger geordneten Zuständen:

- **Salzlösung:**

Kristallgitter – geordneter Zustand

Lösung - ungeordneter Zustand

- **Verbrennung:**

Festphase – geordneter Zustand

Gasphase - ungeordneter Zustand

Freie Gibb'sche Energie

= Größe, die eine Kombination der Prozess steuernden Größen Wärme und Entropie darstellt,

Sie wird aus der Enthalpie H (Wärmefluss unter isobaren Bedingungen) und der Entropie abgeleitet:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$$

Die Werte für sind unter Standardbedingungen tabelliert.
Negative Werte für ① G geben einen Energiegewinn und somit ein spontanes Ablaufen der Reaktion an. Bei positiven Werten wird hingegen Freie Gibb'sche Energie benötigt.

Physikalische Eigenschaften von Wasser

Eigenschaft	Vergleich mit anderen Flüssigkeiten	Bedeutung für die Umwelt
Dichte	Maximum bei 4 °C, expandiert beim Gefrieren	erschwert das Gefrieren und verursacht saisonale Stratifikation
Schmelz- und Siedepunkt	ausserordentlich hoch	ermöglicht Wasser als Flüssigkeit auf der Erdoberfläche
Wärmekapazität	Höchste Wärmekapazität aller Flüssigkeiten mit Ausnahme von NH ₃	puffert gegen Extremtemperaturen
Verdampfungswärme	extrem hoch	puffert gegen Extremtemperaturen
Oberflächenspannung	hoch	wichtig für Tropfenbildung in Wolken und Regen
Lichtabsorption	hoch im Infrarot- und UV-Bereich, weniger hoch im Sichtbaren	wichtig für die Regulierung der biologischen Aktivitäten (Photosynthese) und die atmosphärische Temperatur
Eigenschaften als Lösungsmittel	wegen der dipolaren Eigenschaften eignet sich Wasser zur Auflösung von Salzen (Ionen) und polaren Molekülen	Transport gelöster Substanzen im hydrologischen Kreislauf und in Biota

Dipol – hohe Löslichkeit für viele Stoffe




das Wasser verfügt über zwei Pole - Sauerstoff mit negativer Partialladung, Wasserstoff mit positiver Partialladung. Nach außen hin verhält sich das Wassermolekül neutral

	I	II	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		Ib	IIb	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	1 H 1,007																2 He 4,002	
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012										5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,00	8 O 15,99	9 F 18,99	10 Ne 20,17	
3	11 Na 22,98	12 Mg 24,30										13 Al 26,98	14 Si 28,08	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,94	
4	19 K 39,09	20 Ca 40,07	21 Sc 44,95	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 51,99	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,8
5	37 Rb 85,46	38 Sr 87,62	39 Y 88,90	40 Zr 91,22	41 Nb 92,90	42 Mo 95,94	43 Tc 98,90	44 Ru 101,0	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,8	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,7	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,2
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3		72 Hf 178,4	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,0	79 Au 196,9	80 Hg 200,5	81 Tl 204,3	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po 208,9	85 At 209,9	86 Rn 222,0
7	87 Fr 223,0	88 Ra 226,0		104 Rf 261,1	105 Db 262,1	106 Sg 263,1	107 Bh 262,1	108 Hs 265	109 Mt 266	110 Ds 269	111 Uuu 272	112 Uub 277	© www.periodensystem.info					
				57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 146,9	62 Sm 150,3	63 Eu 151,9	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,2	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 174,9
				89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 244,0	95 Am 243,0	96 Cm 247,0	97 Bk 247,0	98 Cf 251,0	99 Es 252,0	100 Fm 257,0	101 Md 258,0	102 No 259,1	103 Lr 260,1

Metall- ■ Metall
Eigenschaften ■ Halbmetail
□ Nichtmetall

Aggregatzustand bei 25°C
■ Feststoff
■ Flüssigkeit
■ Gas



I	II	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	IB	IIB	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1 H 1,007															2 He 4,002		
3 Li 6,941	4 Be 9,012									5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,00	8 O 15,99	9 F 18,99	10 Ne 20,17		
11 Na 22,99	12 Mg 24,31									13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,94		
19 K 39,09	20 Ca 40,07	21 Sc 44,95	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 51,99	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,8
37 Rb 85,46	38 Sr 87,62	39 Y 88,90	40 Zr 91,22	41 Nb 92,90	42 Mo 95,94	43 Tc 98,90	44 Ru 101,0	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,8	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,7	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,2
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3		72 Hf 178,4	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,0	79 Au 196,9	80 Hg 200,5	81 Tl 204,3	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po 208,9	85 At 209,9	86 Rn 222,0
87 Fr 223,0	88 Ra 226,0		104 Rf 261,1	105 Db 262,1	106 Sg 263,1	107 Bh 262,1	108 Hs 265	109 Mt 266	110 Ds 269	111 Uuu 272	112 Uub 277						
			57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 146,9	62 Sm 150,3	63 Eu 151,9	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,2	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 174,9
			89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 244,0	95 Am 243,0	96 Cm 247,0	97 Bk 247,0	98 Cf 251,0	99 Es 252,0	100 Fm 257,0	101 Md 258,0	102 No 259,1	103 Lr 260,1

Metall- ■ Met
Eigenschaften ■ Halt
□ Nich

Aggregatzustand
bei 25°C ■ Fest
■ Flüs
■ Gas

© www.periodensystem.info

Perioden
system.info

Alkalien

Erdalkalien

Anionen:

HCO₃

SO₄

Cl

Alkalien

Erdalkalien

Anionen:

HCO_3

SO_4

Cl

Reaktionstypen

- Redox – Reaktionen
- Lösungs-/Fällungsreaktionen
- Sorption/Desorption
- Gas – Wasser Reaktionen
- Komplexe, Ionenpaare
- Säure – Base Reaktionen

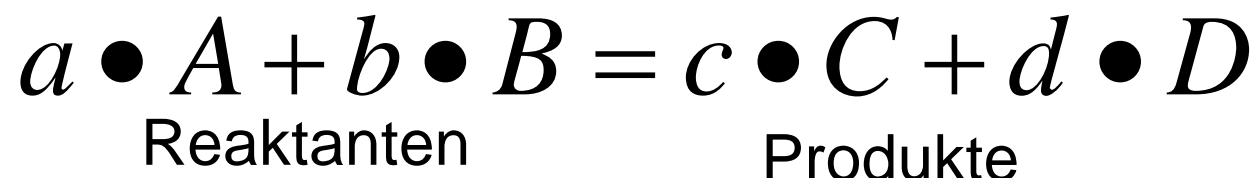
Massenwirkungsgesetz

Allgemeine chemische Formel:

mit:

A, B, C, D: Spezies, Komplexe, Festphasen

A, b, c, d: stöchiometrische Koeffizienten



Vereinbarung: IAP der linken Seite in Nenner, das der rechten Seite in Zähler

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

Löslichkeitsprodukt

Reaktionen zwischen Lösung und Festphase



$$k_{\text{Anhydrit}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Anhydrit}]}$$

Löslichkeit - Aktivität

TABELLE 2.5 Aktivitätskoeffizient individueller Ionen

Annäherung	Gleichung ¹⁾	Anwendbarkeit (Ionenstärke) [M]
Debye-Hückel (vereinfacht)	$\log f = -AZ^2 \sqrt{I}$ (1)	$< 10^{-2.3}$
Debye-Hückel	$= -AZ^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$ (2)	< 0.1
Güntelberg	$= -AZ^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ (3)	< 0.1 nützlich in Lösungen mehrerer Elektrolyten
Davies	$= -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right)$ (4) ²⁾	< 0.5

- ¹⁾ I (Ionenstärke) = $\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$;
 $A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$, (wobei ϵ = dielektrische Konstante);
 $A \approx 0.5$ für Wasser 25 °C;
 Z = Ladung des Ions;
 $B = 50.3 (\epsilon T)^{-1/2}$;
 $B \approx 0.33$ in Wasser bei 25 °C;
 a = ajustierbarer Parameter (Ångström Einheit) abhängig von der Grösse des Ions (siehe Tabelle 2.6).
- ²⁾ Davies hat später 0.3 (anstelle von 0.2) als Korrekturfaktor verwendet.

Aktivitätskoeffizienten

Bei Wässern mit hohen Lösungsinhalten steht durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen nur ein Teil der Gesamtkonzentration reaktionswirksam zur Verfügung. Dieser Teil wird als Aktivität (a) bezeichnet:

$$a = f * c$$

In stark verdünnten Lösungen entspricht Aktivität (a) der Konzentration (C): $f = 1$ bzw. $a = c$

Ionenstärke

Das Maß für den Lösungsinhalt ist die Ionenstärke I . Sie berechnet sich als Summe aus dem Produkt der Konzentration (c) und dem Quadrat der Wertigkeit (z) des betrachteten Ions:

$$I = 0,5 * \sum_{i=1}^n (c_i * z_i^2)$$

Redox-Gleichungen

Bei Redox-Reaktionen finden Elektronenübergänge statt. Freie Elektronen treten dabei nicht auf. Es können daher nur Oxidationsreaktionen mit Reduktionsreaktionen gekoppelt werden.

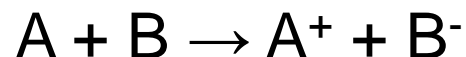
Oxidation: Stoff A gibt Elektron (e^-) ab



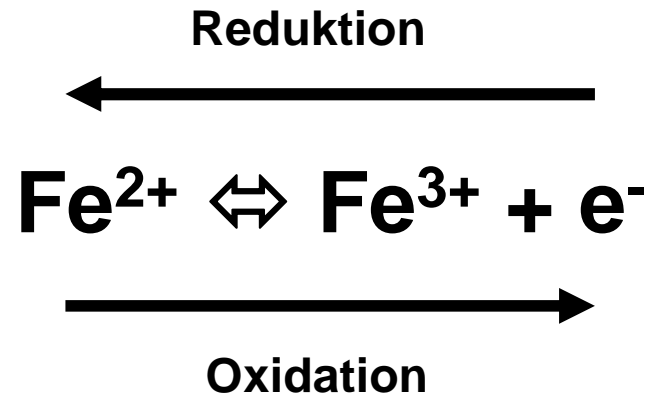
Reduktion: Elektron wird von Stoff A aufgenommen



Redox-Reaktion: Stoff A gibt e^- ab, Stoff B nimmt e^- auf



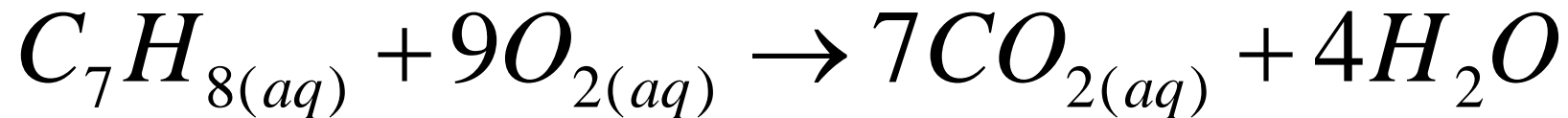
Reduktion - Oxidation



Da keine freien Elektronen im Grundwasser existieren, sind Oxidation- und Reduktionshalbreaktionen miteinander gekoppelt.

Organische Stoffe

Durch die Oxidation organischer Stoffe (z.B. Toluol) durch Sauerstoff entstehen bei vollständigem Abbau Kohlendioxid und Wasser.



Voraussetzung für den Abbau organischer Substanzen ist ein Oxidationsmittel sowie die katalysierende Wirkung von Mikroorganismen.

Voraussetzung: Schadstoffe in Lösung!

Redox-Reaktionen im Aquifer

aerob:



Massenverhältnisse in mg

1: 3,08

Nitrat- Reduktion:



1: 4,77

Eisen- Reduktion:



1: 41,1

Sulfat- Reduktion:



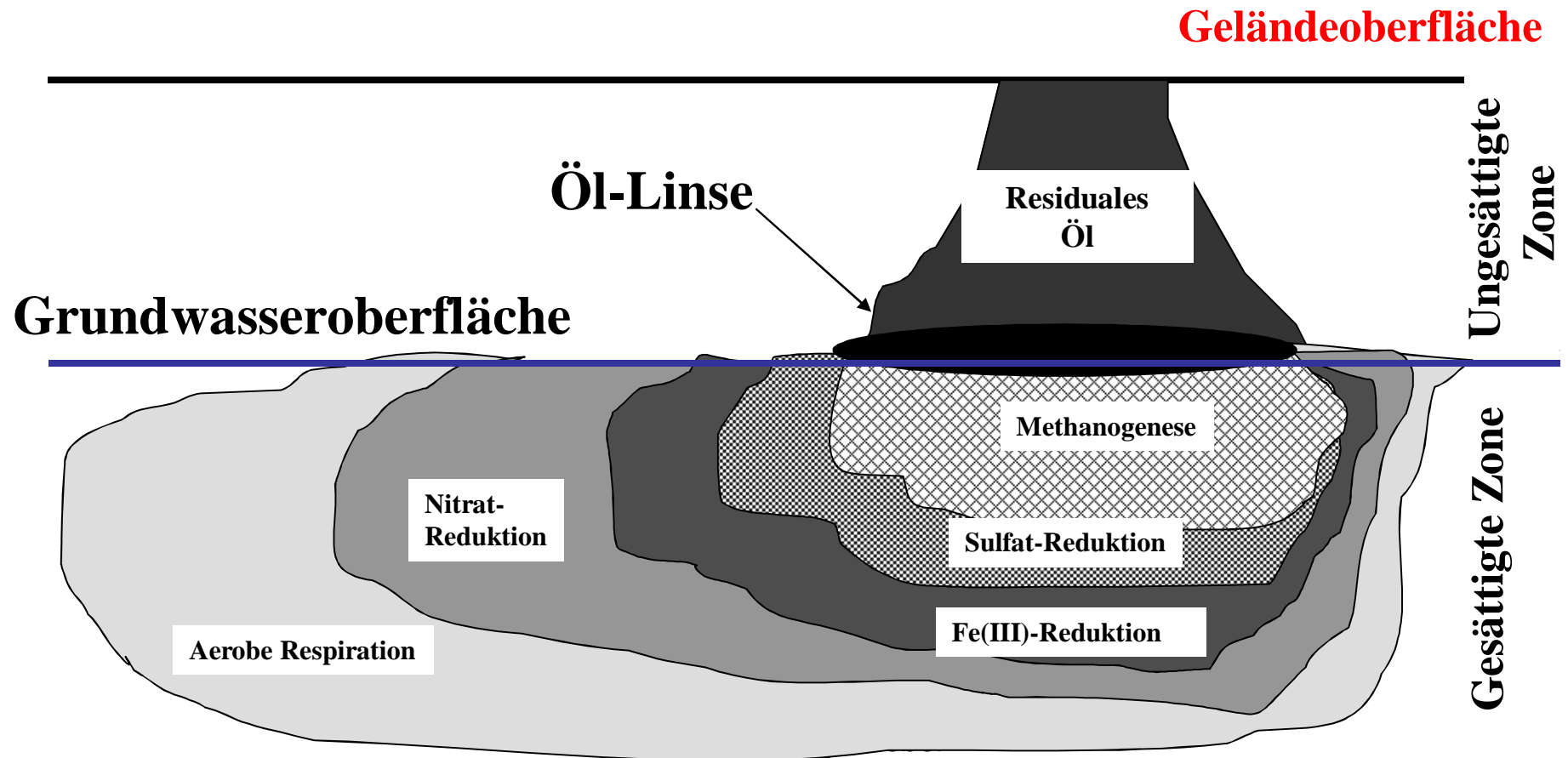
1: 4,6

Methanogenese:

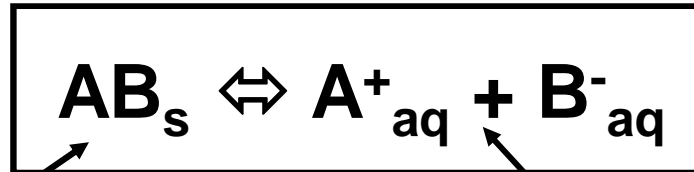


Schematisches Profil

Grundwassermessstellen können an ein und dem selben Ansatzpunkt unterschiedliche Redoxzonen antreffen: teufenabhängig!



Lösung - Fällung



Festphase, ungeladen

Das Produkt der Aktivitäten
der Spezies A^+ und B^-
bestimmt die
Sättigungsverhältnisse
(Lösung, Übersättigung etc.)

Gelöste Spezies A (positiv)
und B (negativ)

s: fest

aq: gelöst

Sättigungsverhältnisse

Durch Vergleich des IAP mit dem Löslichkeitsprodukt eines Salzes kann berechnet werden, ob eine Lösung gegenüber einer bestimmter Festphase übersättigt, untersättigt oder im Gleichgewicht steht:

$$SI = \lg \left[\frac{IAP}{K_{sp}} \right] = \lg IAP - \lg K_{sp}$$

Der Sättigungsindex (SI) gibt die Sättigungsverhältnisse an:

SI > 0 (Übersättigung) SI < 0 (Untersättigung)

SI = 0 (Gleichgewicht)

Umrechnungen

$$SI_{Anhydrit} = \lg \left[\frac{[Ca^{2+}] * [SO_4^{2-}]}{k_{Anhydrit}} \right]$$

Umrechnung der molaren Löslichkeit in die Einheit mg/l:

$$C_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{L_{AB}}{m^m * n^n}}$$

Beispiel: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$$LP = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{OH}^-]^2 = 7,9 * 10^{-6} \text{ mol}^3 / \text{l}^3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2 * [\text{OH}^-], da$$

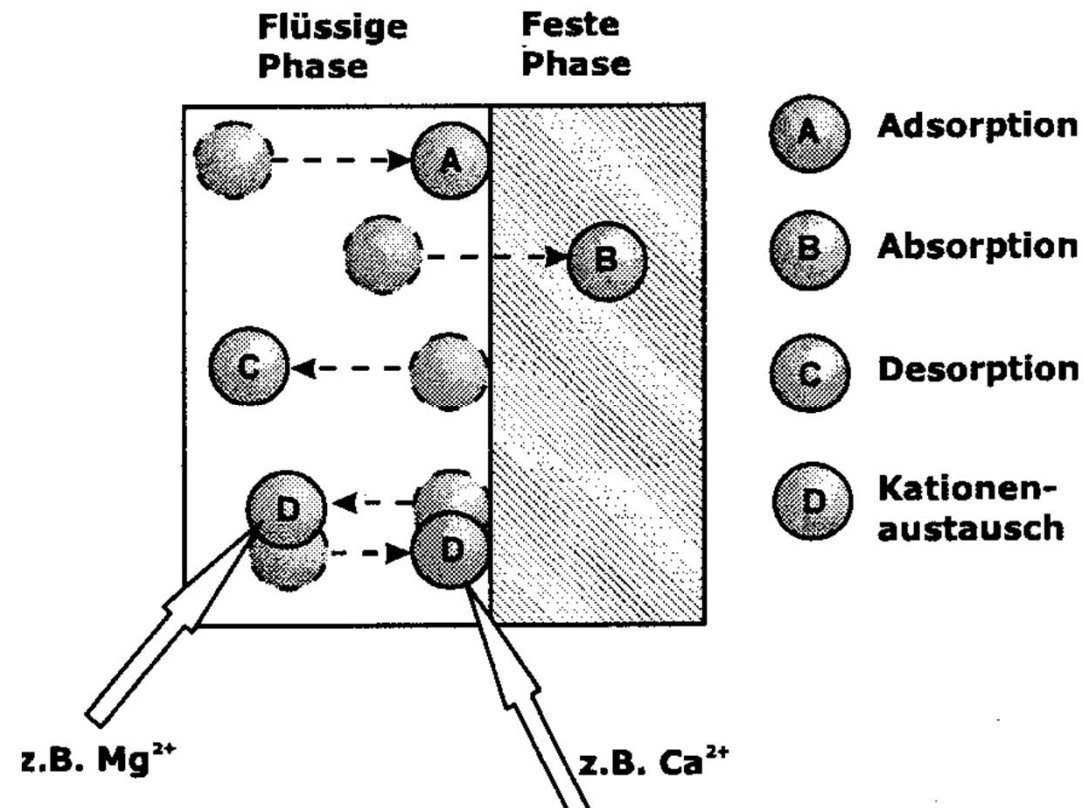
$$1 * [\text{OH}^-] = [1 / 2 \text{Ca}^{2+}]$$

$$c[\text{Ca}^{2+}]_1 [\text{OH}^-]_2 = c_{A_m B_n} = \sqrt[1+2]{\frac{7,9 * 10^{-6}}{2^2}} = 1,255 * 10^{-2} [\text{mol} / \text{l}]$$

Durch Multiplikation mit der Molmasse von Ca (40,08) und dem Faktor 1000 ergibt sich die Konzentration in der Einheit von (mg/l):

$$1,255 * 10^{-2} [\text{mol} / \text{l}] * 40,08 [\text{g} / \text{mol}] * 1000 = 503 [\text{mg} / \text{lCa}]$$

Sorption/Desorption



Anlagerung von Ionen an Feststoffe durch physikalische und chemische Kräfte:

- Beschaffenheit der Sorbenten (sorbierende Feststoffe)
- Eigenschaften der Sorbaten (aufzunehmende Stoffe)

Prof. Dr. habil. Georg Wieber

Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizient

Die Adsorbierbarkeit eines Stoffes kann aus dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW} bzw. $\log K_{OW}$) abgeleitet werden.

$$\log K_{OW} = -0,862 * \log C_W + 0,710$$

C_W : Wasserlöslichkeit [mol/l]

Regel:

Hydrophobe Stoffe (wasserabstoßend): hohe Werte

Hydrophile Stoffe (wasserliebend): geringe Werte

Lösung von Gasen

Der Gasgehalt in einem System wird als Partialdruck p_{Gas} angegeben.

Auf Atmosphäre bezogen:

78 % N_2 : 0,78

21 % O_2 : 0,21

0,03 % CO_2 : 0,0003

Austauschvorgänge

Atmosphäre - Wasser

Gase und andere flüchtige Stoffe werden an der Grenzfläche ausgetauscht.

Löslichkeit von Gasen: Henry'sche Gesetz

Bei konstanter Temperatur: Löslichkeit proportional zum Partialdruck des Gases:

$$K_{H,pc} = \frac{p_{gas}}{c_{aq}}$$

mit:

p : Partialdruck des Gases,

c_{aq} : Konzentration in der Wasserphase/Lösung,

$k_{H,pc}$: Henry-Konstante

Grenzen der Gültigkeit

Streng genommen ist das Henry Gesetz nur für kleine und mäßige Drücke **bis 5 bar** anwendbar. Auch ist es nur bei verdünnten Lösungen (das heißt bei **niedrigen Partialdrücken**) gültig. Zudem darf das gelöste Teilchen **nicht** mit dem Lösungsmittel **reagieren**, wie zum Beispiel Kohlendioxid, welches zu Kohlensäure reagiert und dem Gleichgewicht entzogen würde.