

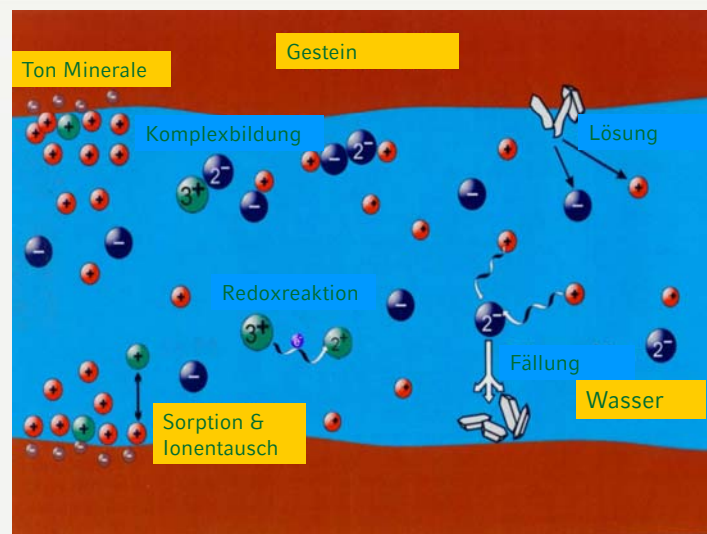
Prof. Dr. Christian Wolkersdorfer

Abriss der Hydrogeologie

Wechselwirkungen Wasser – Gestein

Veranstaltung im Wintersemester 2008/2009

Präsentation basiert auf
„Einführung Hydrogeologie“
Prof. Dr. habil Broder J. Merkel (Bergakademie Freiberg)





Freies Kation dominant	K^+ , Na^+ , Cl^- , Li^+
freies Element und als Komplexe	Ca^{2+} , $CaOH^+$, $CaCO_3^0$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeSO_4^0$, $FeOH_2^0$, $FeOH_3^0$, SO_4^{2-} , S^{2-} , $H_2S_{(g)}$
Elemente, die nur als Komplexe vorkommen: C, N, P, ...	$CO_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$, HCO_3^- , $H_2CO_3^0$, CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , $NH_{3(g)}$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $MeHPO_4^-$, $MeHPO_4^0$, $MeH_2PO_4^+$



Methode	Information	Beispiel
AAS, ICP-MS	Element Konzentration keine Info zu Spezies keine Info zur Oxidationszahl	Ca, Mg, As
IC, HPLC Photospektrometrie	molare Konzentration von Spezies, Oxidationszahl	SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , As^{III} , As^V
inverse Voltametrie	molare Konzentration von freien Metallen	Cu^{2+} , Zn^{2+}
Ionensensitive Elektroden	molare Aktivität freier Ionen	H^+ , Cu^{2+} , F^- , Ca^{2+}

AAS=atomic absorption spectroscopy, ICP-MS=inductive coupled plasma with mass spectroscopy detection, IC=ion chromatography, HPLC=high pressure (performance) liquid chromatography



- Massenwirkungsgesetz: Aktivitäten {...} nicht Konzentrationen [...]

$$a_i = f_i \cdot c_i$$

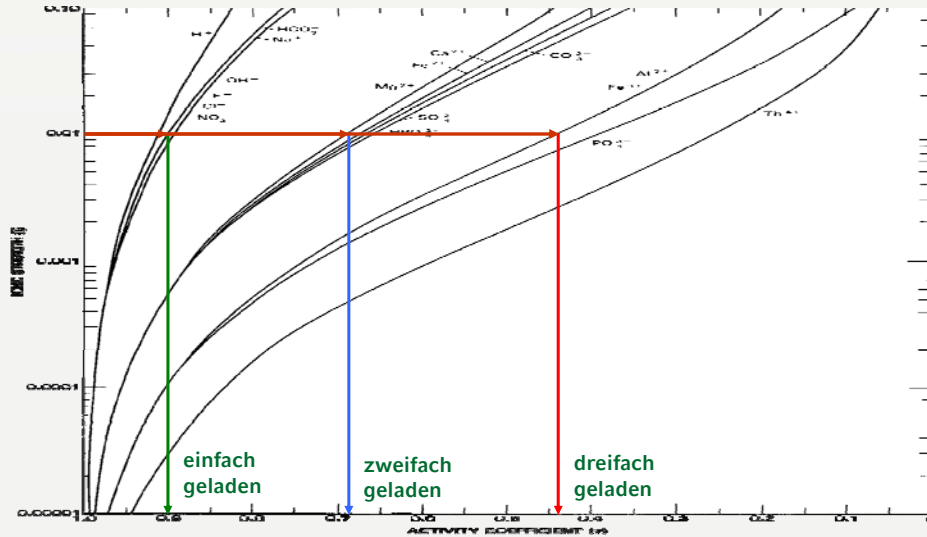
- f_i = element- bzw. speziesspezifischer von Ionenstärke abhängiger Korrekturfaktor (Aktivitätskoeffizient)
- bei geringen Lösungsinhalten: $f_i < 1 \rightarrow a_i < c_i$
- destilliertes Wasser: $a_i = c_i$
- je mehr gelöste Inhaltsstoffe, umso mehr Wechselwirkungen ($f_i > 1 \rightarrow a_i > c_i$)
- Ursache: COULOMBSche Kräfte
- → **Ionenstärke**



$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

mit m_i : molale Konzentration geladener Spezies
 z_i : Wertigkeit des Ions i

Einheit: mol kg⁻¹ oder mol L⁻¹



HEM (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water



- DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

$$\log(f_i) = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad I < 0,005 \text{ mol/kg}$$

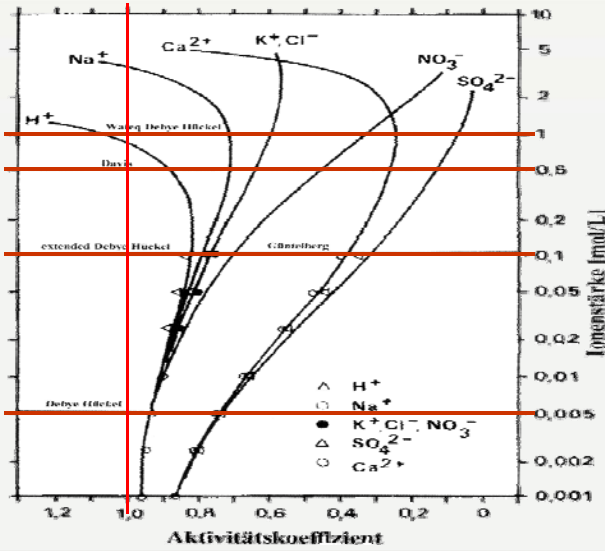
- DAVIES-Gleichung

$$\log(f_i) = -A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad I < 0,5 \text{ mol/kg}$$

- WATEQ-DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

$$\log(f_i) = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + b_i \cdot I \quad I < 1 \text{ mol/kg}$$

z : Wertigkeit; A, B : temperaturabhängige Parameter, a_i, b_i : ionenspezifischer Parameter; I Ionenstärke



GARRELS & CHRIST (1965): Solutions, minerals, and equilibria



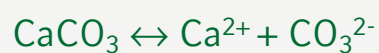
K: Löslichkeitsprodukt
 weil {AB} feste Phase ⇒ {AB} = 1

$$AB \rightleftharpoons A + B$$

$$K = \frac{\{A\} \cdot \{B\}}{\{AB\}}$$



- $SI = \log(IAP) - \log(K) = \log(IAP/K)$
- IAP = (gemessenes) Ionen Aktivitäts-Produkt
- K = Löslichkeitsprodukt
- $IAP > K \rightarrow \log(IAP/K) > 1 \rightarrow SI > 0$ übersättigt
- $IAP < K \rightarrow \log(IAP/K) < 1 \rightarrow SI < 0$ untersättigt
- SI: +0,2 bis -0,2 \rightarrow nahezu im Gleichgewicht
- SI = +1 10-(!)-fache Übersättigung
- SI = -2 100-fache Untersättigung



$$K = \{\text{Ca}^{2+}\}\{\text{CO}_3^{2-}\} \quad \log K = -8,48$$

$$\text{da } \{\text{Ca}^{2+}\} = \{\text{CO}_3^{2-}\} \quad K = \{\text{Ca}^{2+}\}^2$$

$$\{\text{Ca}^{2+}\} = (10^{-8,48})^{0,5} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\{\text{Ca}^{2+}\} = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} =$$

$$5,75 \cdot 10^{-2} \text{ mmol kg}^{-1} \square$$

$$5,75 \cdot 10^{-2} \text{ mmol kg}^{-1} \cdot 40 \text{ mg mmol}^{-1} =$$

$$2,3 \text{ mg kg}^{-1}$$

Calcit scheint sich in Wasser nur wenig zu lösen ...



für perfekte Gase: HENRY-Gesetz

$$a_i = K_{Hi} \cdot P_i$$

a_i : Aktivität Gas i (mol kg⁻¹)

K_{Hi} : HENRY-Konstante für Gas i

P_i : Partialdruck Gas i (bar)



Gas	HENRY-Konstante (mol bar ⁻¹) 25 ° C	log K_H
N ₂	$6,40 \cdot 10^{-4}$	-3,194
O ₂	$1,26 \cdot 10^{-3}$	-2,899
CH ₄	$1,32 \cdot 10^{-3}$	-2,879
CO ₂	$3,34 \cdot 10^{-2}$	-1,476
SO ₂	1,18	0,072
NH ₃	58	1,763

je größer K_H , umso größer ist die Löslichkeit



$$a_i = K_{Hi} \cdot P_i$$

$$a_{O_2} = 1,26 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21 \text{ (21 vol\% in Atmosphäre)}$$

$$a_{O_2} = 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1} = 0,265 \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$c_{O_2} = 0,265 \cdot 32 = 8,47 \text{ mg L}^{-1} \text{ bei } 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ oder}$$

$$1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21 \cdot 32 = 11,42 \text{ mg L}^{-1} \text{ bei } 10 \text{ }^\circ\text{C}$$



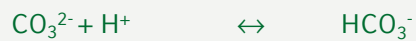
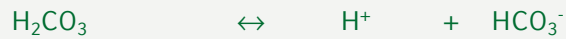
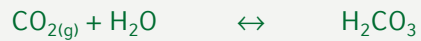
$$a_i = K_{Hi} \cdot P_i$$

$$a_{CO_2} = 3,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,00035 \text{ (0,035 vol\%)}$$

$$a_{CO_2} = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ mmol kg}^{-1}$$

$$c_{CO_2} = 1,17 \cdot 10^{-2} \cdot 44 = 0,51 \text{ mg L}^{-1} \text{ bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

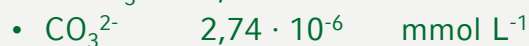
es scheint sich nur wenig CO₂ in Wasser zu lösen



- Calcit-Lösung ist eine Funktion des CO₂ Partialdrucks, anderer H⁺-Quellen (Säuren) und der Temperatur
- Für jede Reaktionsgleichung muss eine Gleichgewichtskonstante bekannt sein
- Zur Berechnung der Calcitlösung müssen mindestens diese 5 Gleichungen simultan gelöst werden



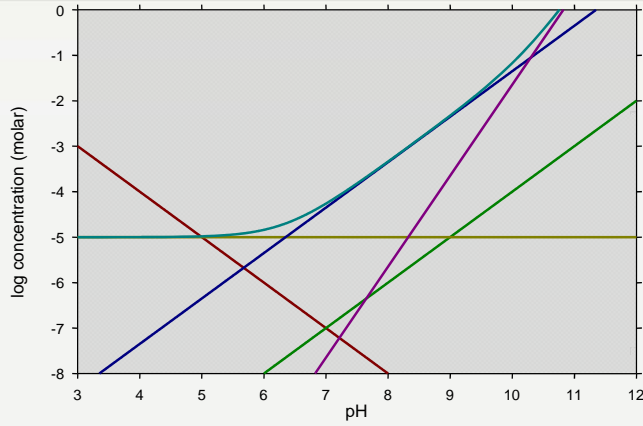
- Temperatur 12 °C pCO₂ = 3 vol% destilliertes Wasser (Berechnung mit PHREEQC)



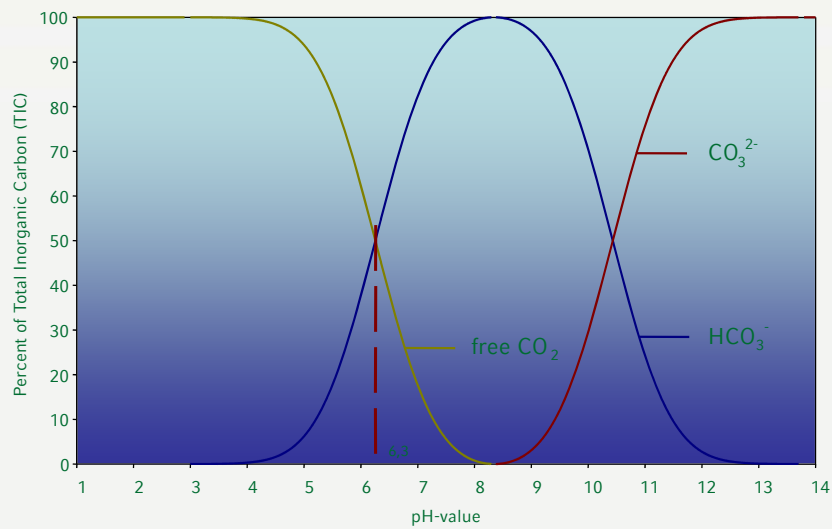
→ Calcitlösung: 7,64 · (40 + 60) = 764 mg L⁻¹



- log[H⁺]
- log[OH⁻]
- log[H₂CO₃]
- log[HCO₃⁻]
- log[CO₃²⁻]
- Σ C

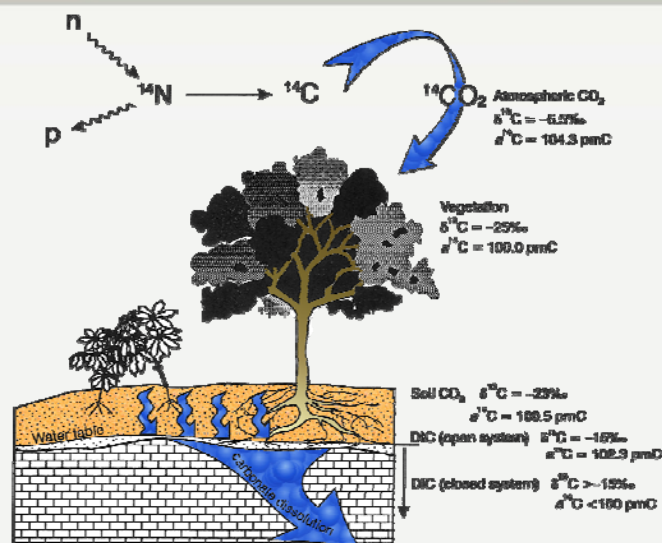


- $\log[H^+] = -\text{pH}$
- $\log[OH^-] = -14 + \text{pH}$
- $\log[H_2CO_3] = -1,27 + \log pCO_2$
- $\log[HCO_3^-] = -6,35 + \log[H_2CO_3] + \text{pH}$
- $\log[CO_3^{2-}] = -10,3 + \log[HCO_3^-] + \text{pH}$



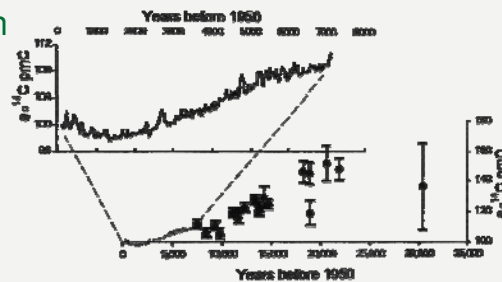


Isotop	^{11}C	^{12}C	^{13}C	^{14}C
Atommasse	11,01143	12,00000	13,003355	14,003241
Vor-kommen		98,9	1,1	$0,2 \cdot 10^{-9}$
Zerfall	β^+	stabil	stabil	β^-
Halbwerts-zeit	20,3 min	–	–	5730 Jahre



CLARK & FRITZ (1997): Environmental Isotopes In Hydrogeology

- ^{14}C -Methode (Willard Franc LIBBY 1949)
- 2000 bis ca. 40.000 Jahre
- Holz, Calcit, C in Wasser
- Anfangsgehalt
- Wechselwirkungen



CLARK & FRITZ (1997): Environmental Isotopes In Hydrogeology

- Alkalinität (alkalinity)
 - $K_{s4,3}$ = Säureneutralisationskapazität
 - Fähigkeit mit Säure zu reagieren
 - m-Wert (Methylorange Indikator)
 - $\approx \text{HCO}_3^-$ -Konzentration
- Acidität (acidity)
 - $K_{b8,3}$ = Basenneutralisationskapazität
 - Fähigkeit mit Lauge zu reagieren
 - p-Wert (Phenolphthalein Indikator)
 - $\approx \text{CO}_2$ -Konzentration



- Feldmethode (Titration)
 - Probleme
 - andere Säuren (z.B. Huminsäuren)
 - Metall„säuren“
 - Ausgasung von CO_2
- Labormethode
 - → TIC (total inorganic Carbon)
 - Bestimmung von CO_2 als Gas durch nichtdispersive IR Spektrometrie



- was sind die Folgen, wenn ein Wasser nicht im KKG ist?
- wovon abhängig?
- Bestimmung des KKG
 - Calcit Lösungsversuch (Marmor), HEYER-Versuch (DIN 38404-C-10-2)
 - Berechnung nach LANGELIER / TILLMANN Gleichung (Näherung)
 - thermodynamische Berechnung des SI
 - thermodynamische Berechnung des pHc (pH-Wert im KKG)
 - pHc darf nicht mehr als $\pm 0,2$ pH Einheiten vom gemessenen pH Wert abweichen





- historischer Begriff
- 1 °d (Deutsch) 10 mg L⁻¹ CaO
- 1 °f (Frankreich) 10 mg L⁻¹ CaCO₃
- 1 °e (England) 10 mg CaCO₃ in 0,7 L
- 1 °a (USA) 1 mg L⁻¹ CaCO₃
- Gesamthärte (GH): Summe der
Erdalkalielemente Ca²⁺ + Mg²⁺
- Carbonathärte (CH): HCO₃⁻-Konzentration
- Nichtcarbonathärte: Differenz GH – CH



- heute werden die Ca²⁺, Mg²⁺ and HCO₃⁻-
Konzentrationen in mmol(eq) L⁻¹ angegeben
- 1 °d \square 10 mg L⁻¹ CaO \square
10 mg L⁻¹ / 56 mg mmol⁻¹ =
0,1785 mmol L⁻¹ =
0,1785 mmol L⁻¹ · 2 mmol(eq) mmol⁻¹ =
0,357 mmol(eq) L⁻¹
- 1 mmol(eq) L⁻¹ = 2,8 °dH



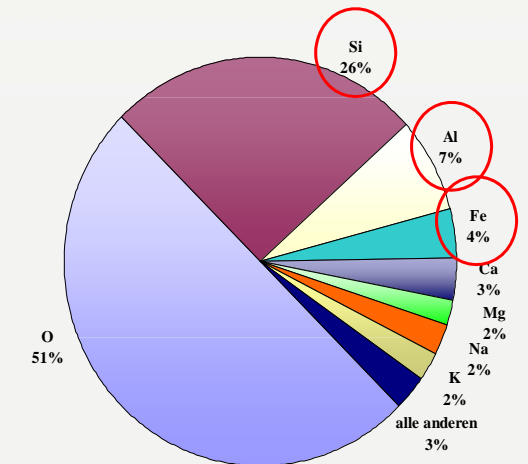
°dH	meq L ⁻¹	Bereich
< 4	< 1,43	sehr weich
4 – 8	1,43 – 2,86	weich
8 – 12	2,86 – 4,28	mittelhart
12 – 18	4,28 – 6,42	ziemlich hart
18 – 30	6,42 – 10,72	hart
> 30	> 10,72	sehr hart



- C (Atmosphäre und Grundluft) und Lösung von Carbonaten (z.B. Calcit)
- Da CO₂ ubiquitär ist, ist HCO₃⁻ das häufigste Anion
- Ca and Mg stammen von Carbonaten (z.B. Calcit, Dolomit), Ca-Feldspäten (Anorthit: CaAl₂Si₂O₈) und Gips (CaSO₄·2 H₂O)
- anthropogene Quellen: Deponien, Zementindustrie



- Grundwasser
 - C, Ca, Mg, S, Cl, Si, Na, K, O
- Meerwasser
 - Na, Cl, Ca, S



- Lösung, Fällung, Reaktion
- Gas-Löslichkeit: Henry Konstante, Partialdruck, Temperatur, Folgereaktionen
- Lösung und Fällung: Löslichkeitsprodukt
- Reaktionen im Wasser: Komplexbildungskonstante, Dissoziationskonstante → Spezies
- pH-Wert als Schlüsselvariable
- Parallel- und Folgereaktionen
- Kalkkohensäuregleichgewicht, Alkalinität
- Elementverteilung Gesteine vs. Wasser