

Prof. Dr. Christian Wolkersdorfer

Abriss der Hydrogeologie

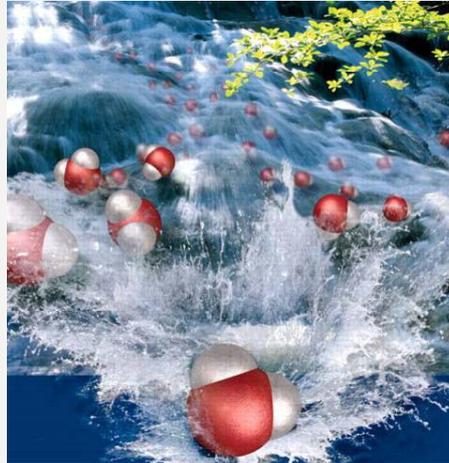
Wasser – Das universelle Lösungsmittel

Veranstaltung im Wintersemester 2008/2009

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



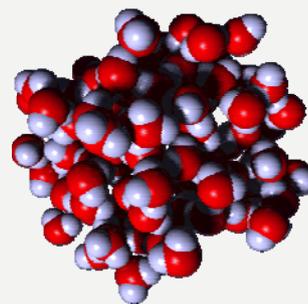
- Einführung
- Was ist ein Aquifer?
- Warum fließt Grundwasser?
- Gesättigte und ungesättigte Zone
- Brunnen und Pumpversuche
- Pumpversuchsauswertung und Grundwasserneubildung
- **Wasser: Das universelle Lösungsmittel**
- Wechselwirkungen Wasser – Gestein
- weitere Wasserinhaltsstoffe
- Grundwassermodellierung
- Grundwasserschutz und Management
- Grundwasseranierung
- Regionale Beispiele



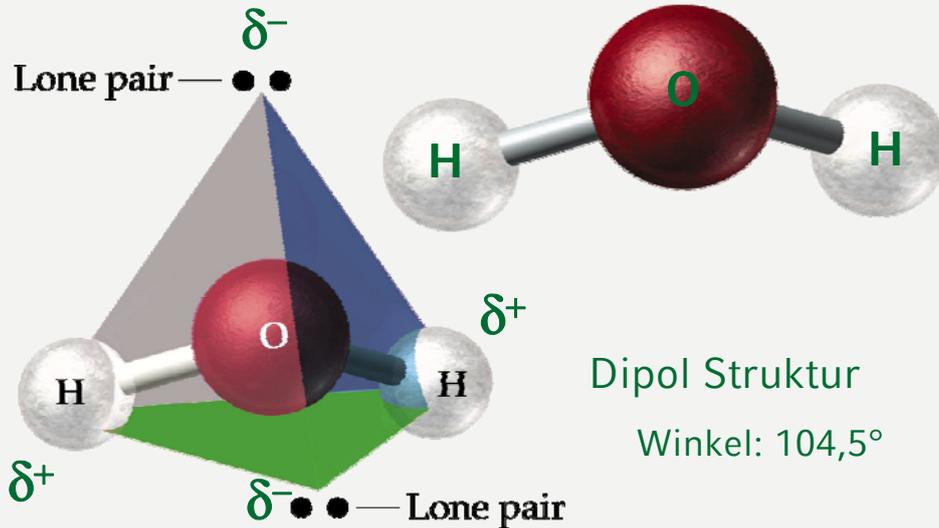
Nivaldo J. Tro: Introductory Chemistry



- sehr hohe Schmelz- und Verdunstungsenergie
- große Wärmekapazität
- H_2O Cluster \Rightarrow hohe Oberflächenspannung
- Dissoziation in H^+ und OH^- Ionen \Rightarrow Löslichkeit von Mineralen
- \Rightarrow schlechtes Lösungsmittel für organische Substanzen

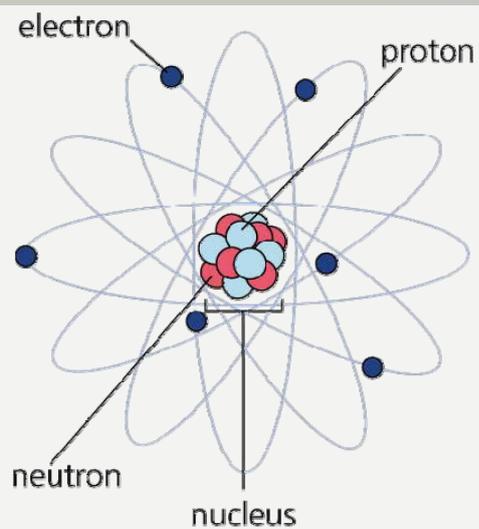


Manchester Visualization Centre



Nivaldo J. Tro: Introductory Chemistry

- Kern ist nur $\frac{1}{1000}$ der Gesamtgröße des Atoms
- Elektronen sind weder Kugeln noch verhalten Sie sich wie Partikel
- Elektronen besitzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit



Academy Artworks



Isotop	^1H	$^2\text{H} = \text{D}$ Deuterium	$^3\text{H} = \text{T}$ Tritium
Struktur			
Atommasse	1,007825	2,01410	3,01700
Vorkommen %	99,9844	0,0156	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Zerfallsart	stabil	stabil	β^-
Halbwertszeit	—	—	12,361 a*

* Spannweite der Angaben: 12,32...12,361 a



Isotop	^{14}O	^{15}O	^{16}O	^{17}O	^{18}O	^{19}O
Atommasse	14,00	15,00	15,99	16,99	17,99	19,00
Vorkommen (%)			99,76	0,04	0,2	
Zerfallsart	β^+	β^+	stabil	stabil	stabil	β^-
Halbwertszeit	72 s	124 s	—	—	—	30 s

β^- : Elektronenzerfall
 β^+ : Positronenzerfall



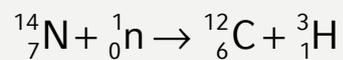
Wassermolekül	Konzentration [ppm]	
$^1\text{H}_2\text{}^{16}\text{O}$	997280	
$^1\text{H}_2\text{}^{18}\text{O}$	2000	
$^1\text{H}_2\text{}^{17}\text{O}$	400	
$^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$	320	HD ^{16}O
$^2\text{H}^3\text{H}^{16}\text{O}^*$		DTO
$^3\text{H}_2\text{}^{18}\text{O}^*$	T $_2$ ^{18}O (überschweres Wasser)	

andere, sehr seltene Kombinationen

* radioaktiv

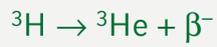


Tritium wird in der Stratosphäre natürlich
gebildet



mit atmosphärischem Sauerstoff bildet sich:



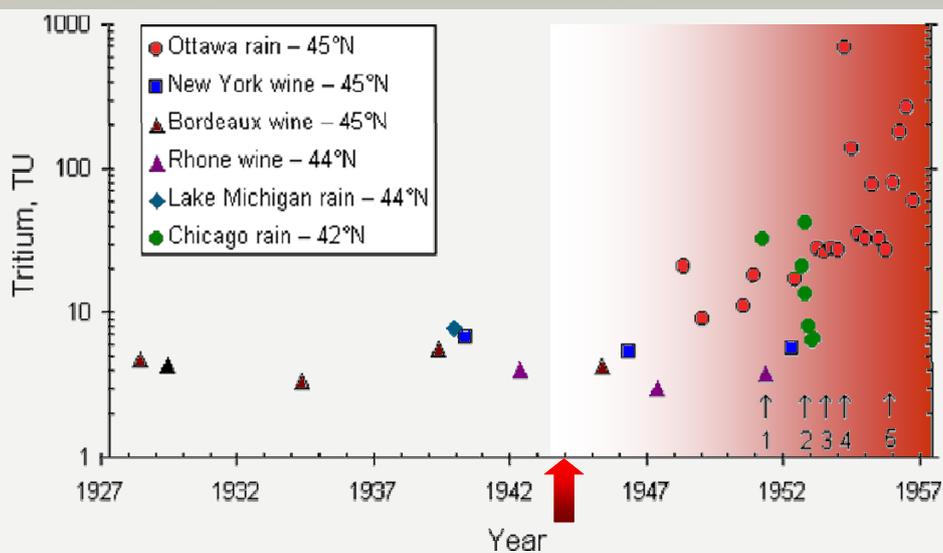


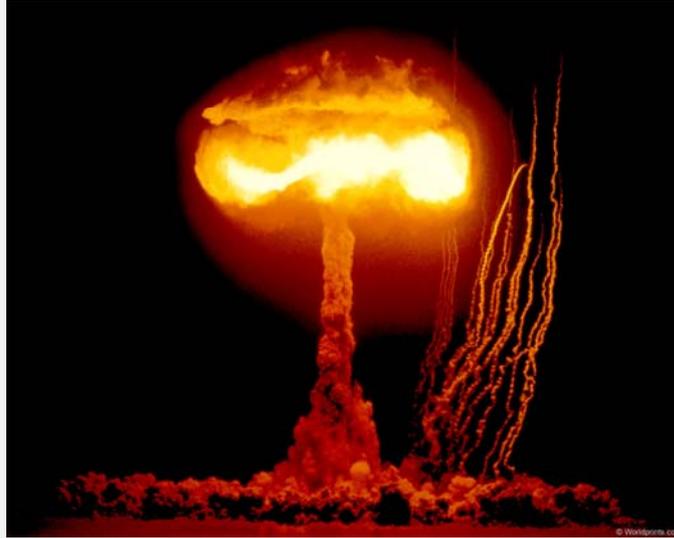
Tritium-Konzentrationen werden in TU (Tritium units) angegeben:

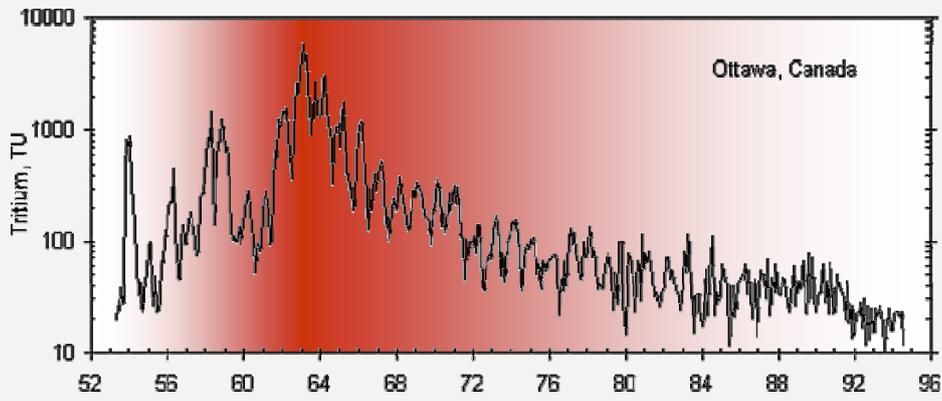
1 TU = 1 ^3H per 10^{18} Wasserstoff-Atome

1 TU = $0,118 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\approx 3,19 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}$) in Wasser

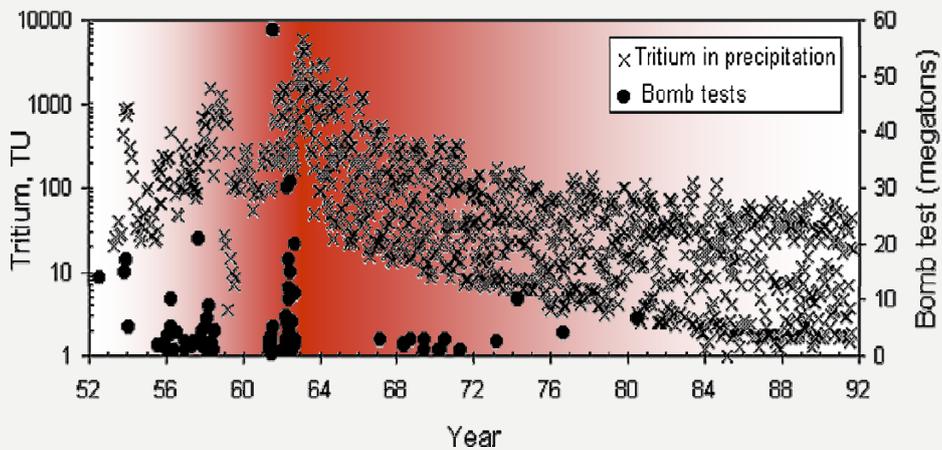
Im Regenwasser erstmals 1950 von Willard Frank LIBBY (Nobelpreis 1960) analytisch nachgewiesen



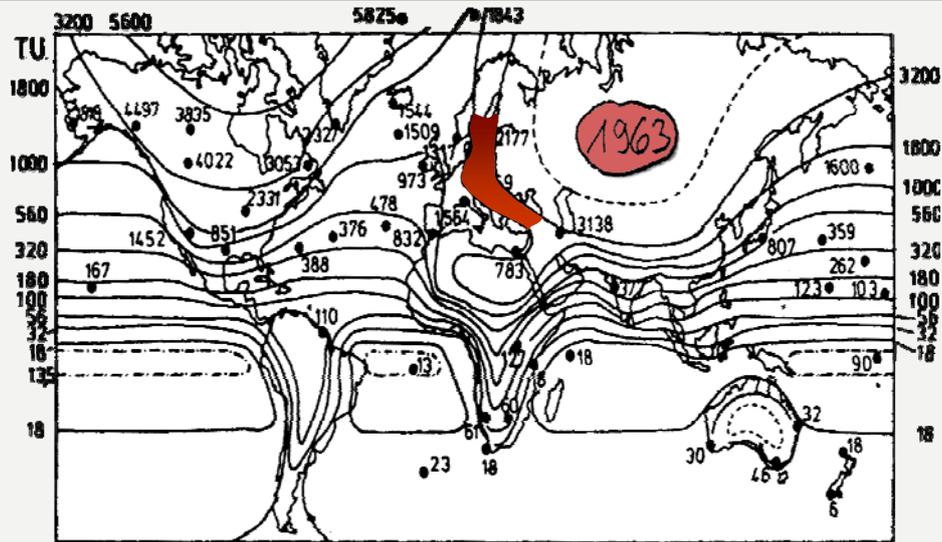




CLARK & FRITZ: Environmental Isotopes In Hydrogeology (Science Ottawa)



CLARK & FRITZ: Environmental Isotopes In Hydrogeology (Science Ottawa)



$$a_t = a_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$$t = \frac{-T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{a_t}{a_0}$$

a_t Aktivität zur Zeit t

a_0 Aktivität zur Zeit t_0

t_0 Startzeit

λ Zerfallskonstante

$T_{1/2}$ Halbwertszeit

Tritium ist idealer Tracer zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit



angenommen: 1000 TU sind der Anfangsgehalt

Wie groß ist die mittlere Verweilzeit, wenn in einem Grundwasser 250 TU gemessen werden?

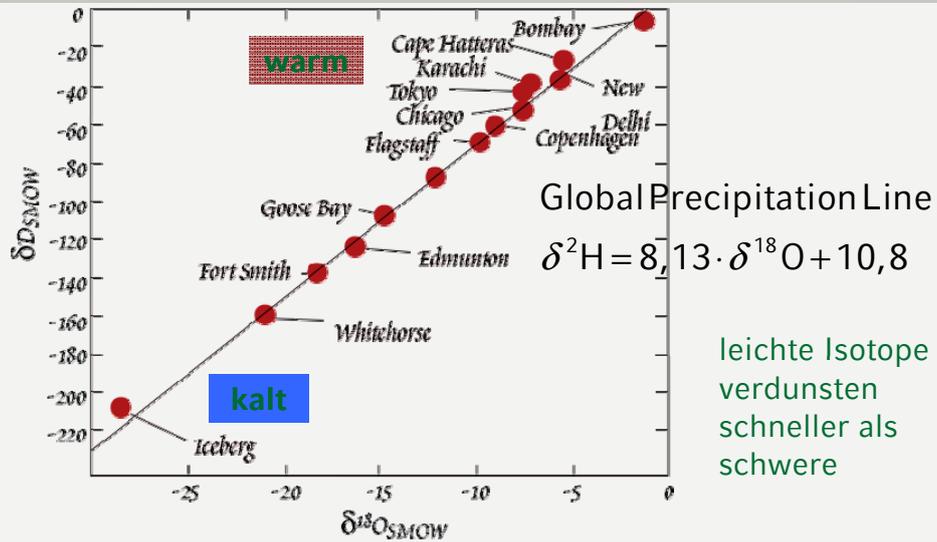
Halbwertszeit von Tritium: 12,35 Jahre

$$t = \frac{-T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{a_t}{a_0} \qquad t = \frac{-12,35}{0,693} \cdot \ln \frac{250}{1000}$$
$$t = 24,70$$

2 Halbwertszeiten



- Verhältnis stabiler Isotope untereinander ist nicht konstant
- Fraktionierung wird beobachtet bei
 - Evaporation (flüssig → gasförmig)
 - Kondensation (gasförmig → flüssig)
 - Pflanzenaufnahme
- Angabe als Abweichung von einem Standard z.B. standard mean ocean water (SMOW)



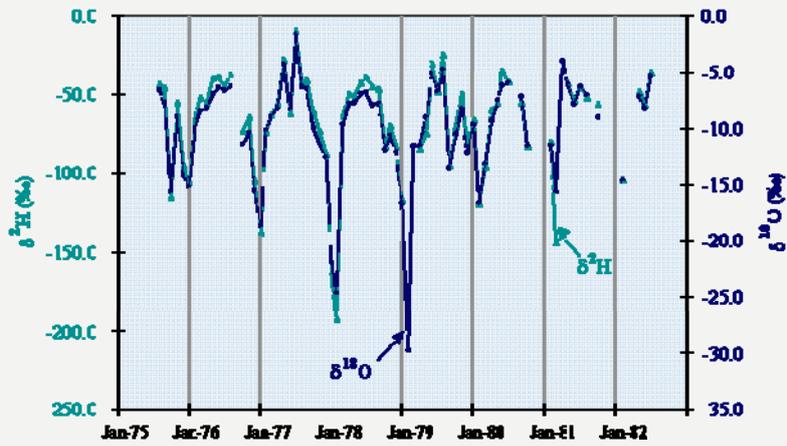
William WHITE: Geochemistry



- Evaporation / Kondensation
- Höheneffekt
- Breiteneffekt
- saisonale Effekte (Sommer – Winter)



Isotope Time Series

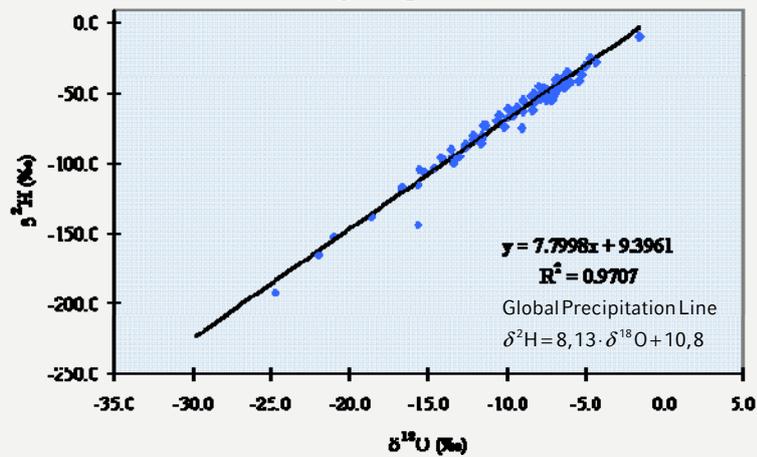


Simcoe, Ontario, Canada

CNIP Climate Station Network

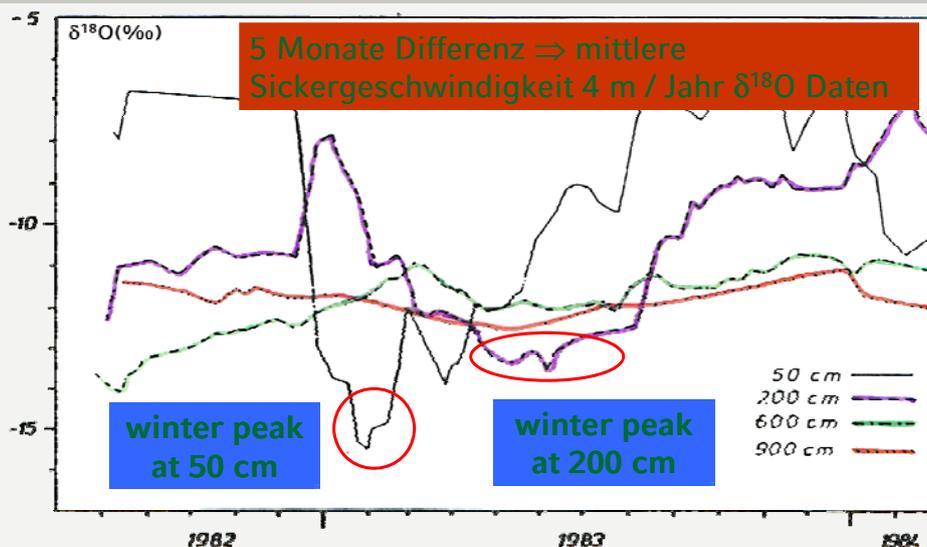
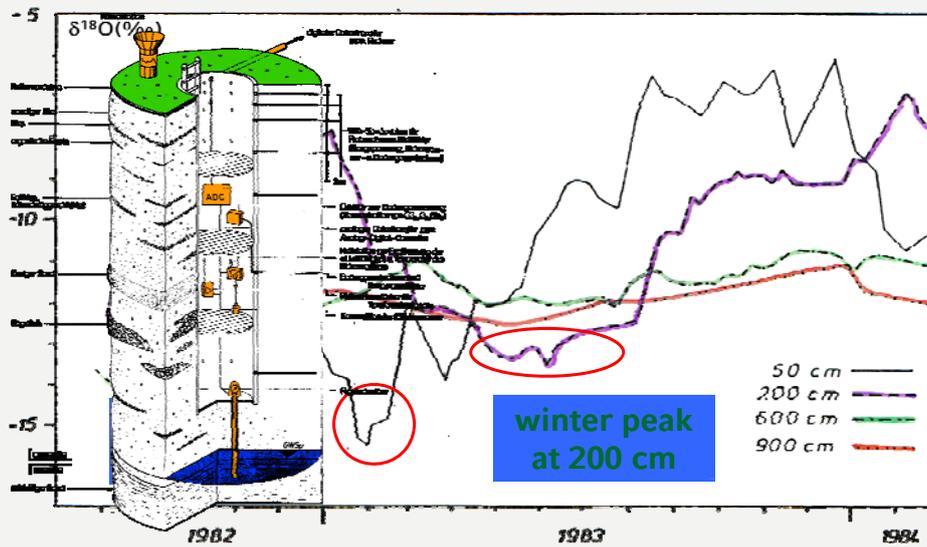


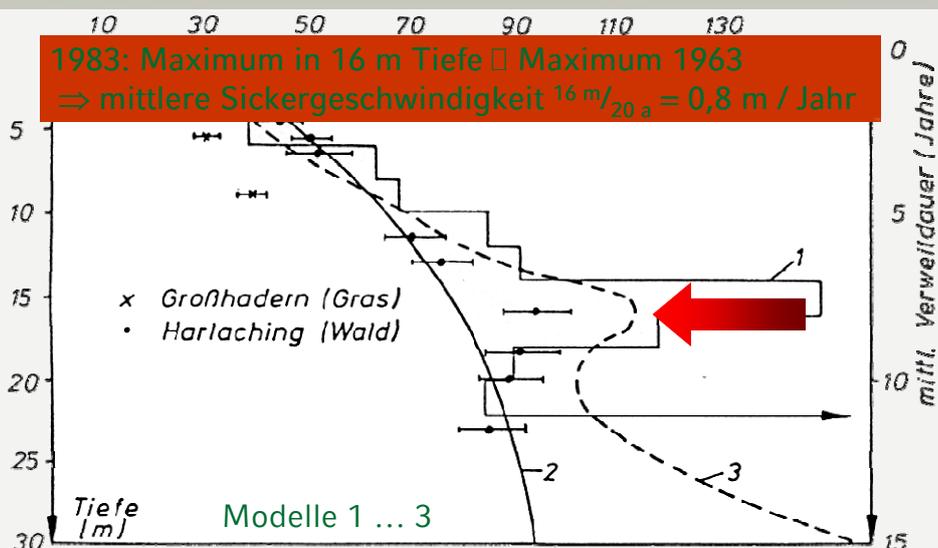
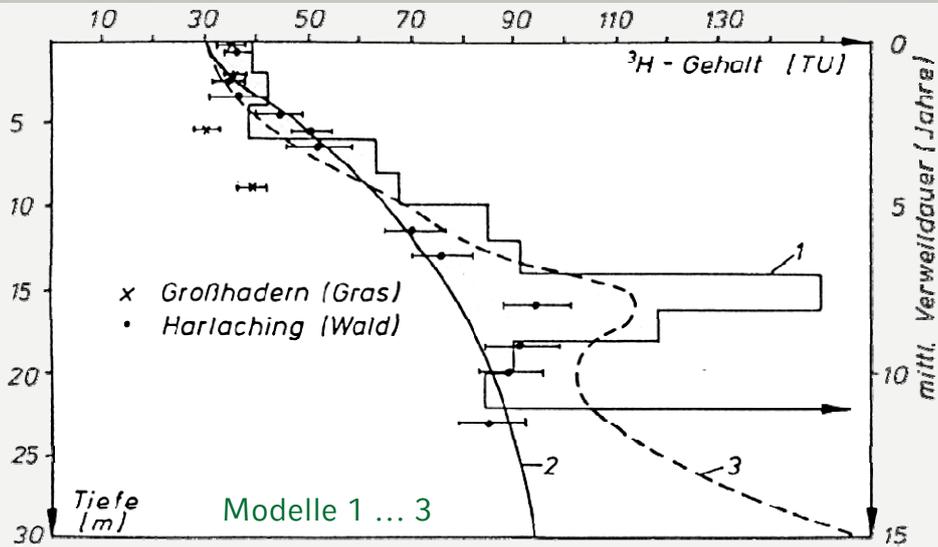
Monthly Composite $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$



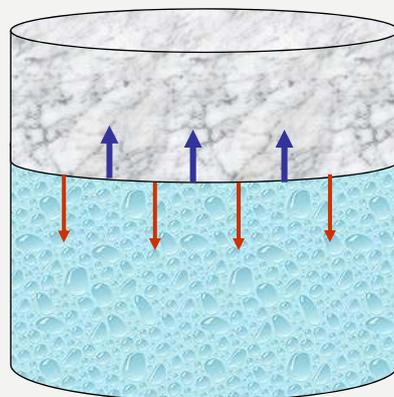
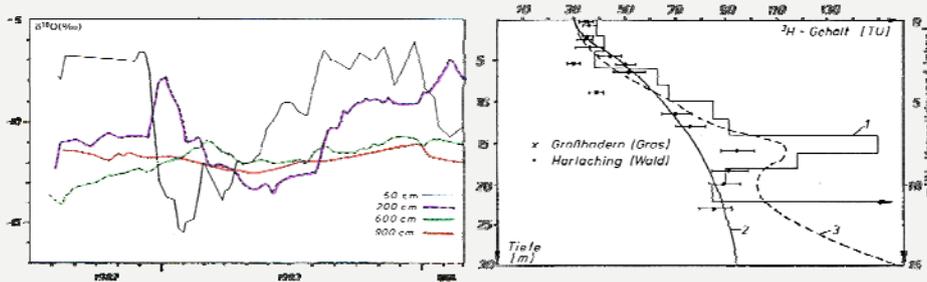
Simcoe, Ontario, Canada

CNIP Climate Station Network





- Tritium (^3H) und ^{18}O sind ideale Tracer
- ^{18}O : obere 2 Meter ^3H : obere 16 m
- Sickerrate im oberen Bereich größer
- schnelle und langsame Komponente

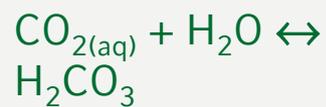
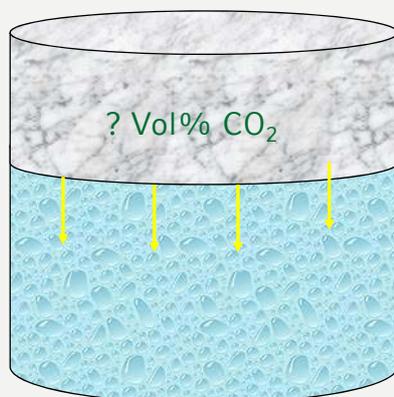


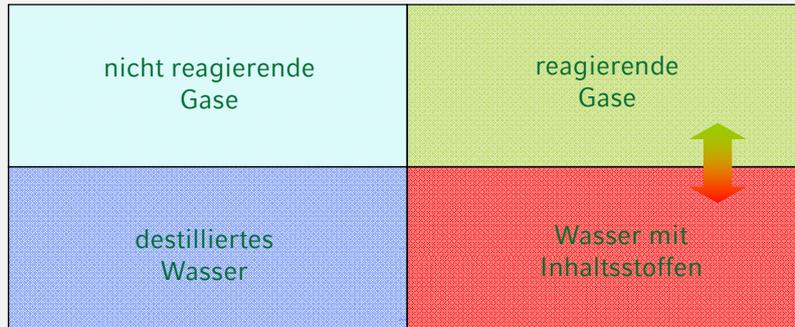
Gas

Wasser



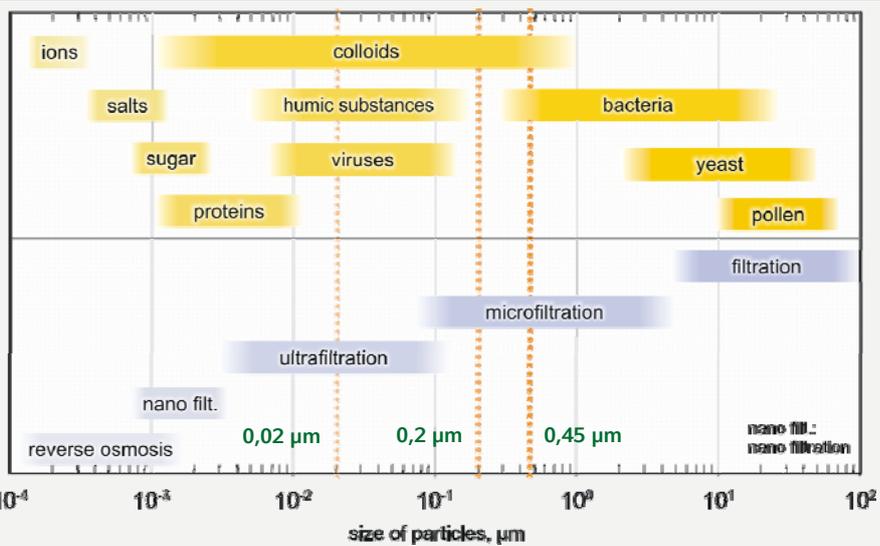
- Gase lösen sich in Wasser gemäß dem HENRY-Gesetz
- $C_{(g)} = K_H \cdot P_{\text{Gas}}$
- HENRY-Koeffizient, Partialdruck (und Gesamtdruck)
- Atmosphäre (vol%):
 - N₂: 78% O₂: 21% Ar: 1% CO₂: 0,03 % + Spuren
- im Wasser: andere Konzentrationen insbesondere H₂S, N₂O
- einige Gase (z.B. SO₂, NO_x) reagieren mit dem Wasser







- einzelne Moleküle oder Cluster
 - 1 ... 10 Å = 0,1 ... 1 nm (1 nm = 10⁻⁹ m)
- Separation
- Filtration
 - 200 nm (oder 450 nm)
- Gründe für die Wahl der Filtrationsmethode
 - Annehmbares Zeit/Nutzen-Verhältnis





- Gas: $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3^0$
- $\text{H}_2\text{CO}_3^0 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
- H^+ ist ein **Kation**: ein positiv geladenes Ion
- HCO_3^- ist ein **Anion**: ein negativ geladenes Ion
- Mineral: $\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3^0$
- CaCO_3^0 , H_2CO_3 sind nullwertige **Spezies**, auch **Komplexe** genannt



- mola**re** Konzentration (Mola**rität**) ist die Anzahl Mole pro Liter Lösungsmittel (mol/L)
- mola**le** Konzentrationen (Mola**lität**) ist die Anzahl Mole pro kg Lösungsmittel (mol/kg)
- destilliertes Wasser: mol/kg = mol/L
ansonsten (g/kg) = (g/L) / Dichte



- 1,42 g Na_2SO_4 werden in Wasser gelöst
 - Berechne die molare Konzentration:
 - Molmassen: Na 22,990 g mol⁻¹
 S 32,066 g mol⁻¹
 O 15,999 g mol⁻¹
 - Molmasse Na_2SO_4
 $2 \cdot 22,990 + 32,066 + 4 \cdot 15,999 = 142,042 \text{ g mol}^{-1}$
- $\Rightarrow 1,42 \text{ g L}^{-1} / 142,042 \text{ g mol}^{-1} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$
 $\Rightarrow 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ und $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$



- $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}^+$ und $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
- Äquivalentkonzentrationen (mmol(eq) L⁻¹)
– molare Konzentrationen multipliziert mit Wertigkeit
- Beispiel
 $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-} = 0,02 \text{ eq L}^{-1}$ oder
 $0,02 \text{ mol(eq) L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$
- $0,001 \text{ mol L}^{-1} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$
- $0,001 \text{ eq L}^{-1} = 1 \text{ meq L}^{-1}$



Einheit	g L ⁻¹
mg L ⁻¹ (milli)	10 ⁻³
µg L ⁻¹ (micro)	10 ⁻⁶
ng L ⁻¹ (nano)	10 ⁻⁹
pg L ⁻¹ (pico)	10 ⁻¹²
fg L ⁻¹ (femto)	10 ⁻¹⁵



- Hauptbestandteile > 5 mg L⁻¹
- Nebenbestandteile 0,1 ... 5 mg L⁻¹
- Spurenstoffe < 0,1 mg L⁻¹

Hauptbestandteile

Kationen		Anionen	
Calcium	Ca	Kohlenstoff	C
Magnesium	Mg	Schwefel	S
Natrium	Na	Chlor	Cl
Kalium	K	Stickstoff	N
Silicium	Si		



Bor	Fluor	Eisen
Strontium		
Aluminium	Antimon	Molybdän
Arsen	Nickel	Barium
Phosphor	Brom	Cadmium
Chrom	Selen	Radium
Uran	Kupfer	Lithium
Blei	Zink	Mangan
Quecksilber	Thallium	Silber
Kobalt	Thorium	...



- Calcium
- Ca kommt in welcher Form vor?
 - Ca^{2+} freies Kation, 2-fach positiv geladen
 - CaOH^+ positiv geladener Komplex
 - CaCO_3^0 nullwertige Spezies



- **Ionen** sind entweder positiv oder negativ geladen
- ein **Komplex** ist eine Koordination von zwei oder mehr Elementen
- **Spezies** ist Oberbegriff für Komplexe und freie Kat- und Anionen
- **Spezies/Komplexe** können positiv, negativ oder nullwertig sein



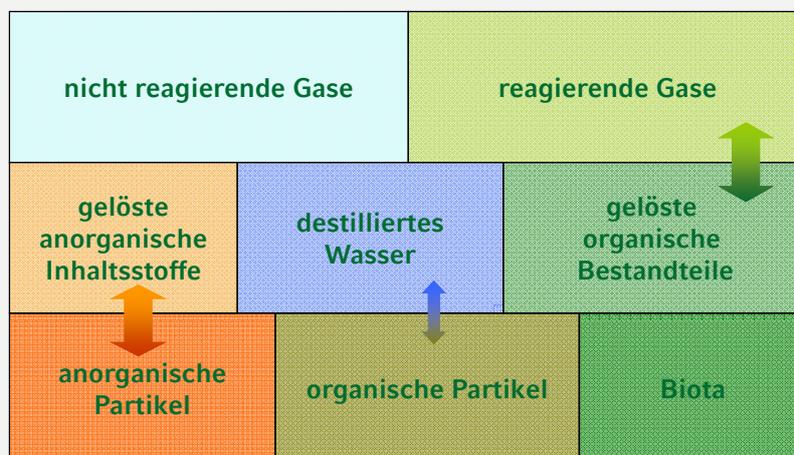
Calcium	Ca^{2+}	Kohlenstoff	HCO_3^- [CO_2 , CO_3^{2-}]
Magnesium	Mg^{2+}	Schwefel	SO_4^{2-} [H_2S^0 , S^{2-}]
Natrium	Na^+	Chlor	Cl^-
Kalium	K^+	Stickstoff	NO_3^- [NO_2^- , NH_4^+]
Silicium	Si(OH)_4^0		



Kationen		
	mg/L	meq/L
Ca ⁺⁺	1,0	0,05
Mg ⁺⁺	1,0	0,08
Na ⁺	550	24,0
K ⁺	3,5	0,09
Fe	8,7	0,31
gesamt	24,5	

Anionen		
	mg/L	meq/L
C	1315	21,6
S ⁻	59	1,23
Cl ⁻	45	1,27
F ⁻	0,25	0,01
gesamt		24,1

- Kationen-/Anionen-Verhältnis: 1,02
- relativer Fehler = $(\sum \text{Kat} - \sum \text{An}) / (\sum \text{Kat} + \sum \text{An}) \cdot 100$
 $= 0,4 / 48,6 \cdot 100 = 0,82 \%$





- Cluster von H₂O (z.B. H₆₀O₃₀)
- Clusterbildung temperaturabhängig
- Eigendissoziation des Wassers:
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- Gleichgewichtskonstante
 - Massenwirkungsgesetz
 - $K_w = \{\text{OH}^-\} \cdot \{\text{H}_3\text{O}^+\} \approx \{\text{OH}^-\} \cdot \{\text{H}^+\}$
 - $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ (25 °C)
- wenn neutral
 - $\{\text{OH}^-\} = \{\text{H}^+\} \Rightarrow \{\text{H}^+\} = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$



- pH: negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
- $\text{pH} = -\log\{\text{H}^+\}$
- wenn $\{\text{H}^+\} = 1,004 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
 - $\text{pH} = 7$
- wenn $\text{pH} = 3$
 - $\{\text{H}^+\} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 0,001 \text{ mol L}^{-1} \approx 1 \text{ mg L}^{-1}$



- Säure ist Protonen-Donator
 - $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- Base ist Protonen-Akzeptor
 - $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- BRØNSTED Konzept
 - Wasser ist beides



- die Stärke einer Säure oder Base wird gemessen an der Tendenz Protonen aufzunehmen oder abzugeben, also an dem Grad der Dissoziation
- die Tendenz wird gemessen im Vergleich zum Lösungsmittel (Wasser)



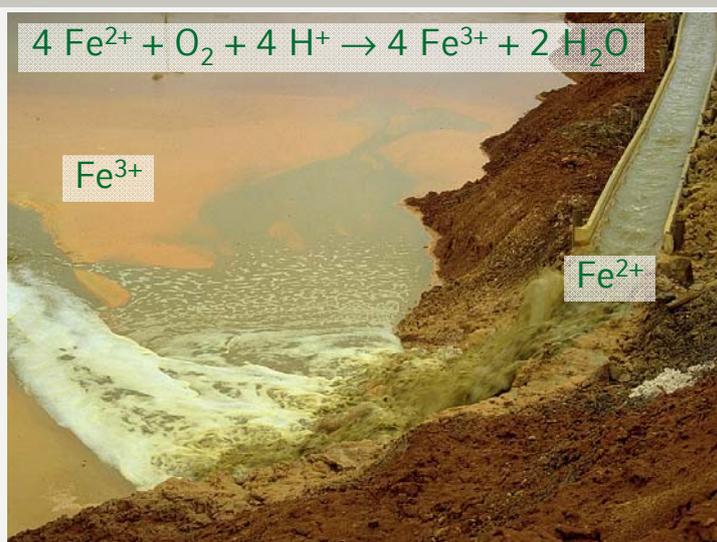
- destilliertes Wasser leitet Strom kaum
- geladene Spezies
- elektrische Leitfähigkeit steigt mit Zunahme der Spezies
- elektrische Leitfähigkeit ist reziprok zum Widerstand
 - $1/\Omega = \text{MHOS} = \text{Siemens (S)}$
- zwei Elektroden in definiertem Abstand
- LF = Siemens pro Distanz (cm)



- elektrische Leitfähigkeit ist nicht Spezies spezifisch, aber zwei- oder höherwertige Spezies können mehr Elektronen transportieren als einwertige
- elektrische Leitfähigkeit ist Maß für die Menge an gelösten anorganischen Wasserinhaltsstoffen
- nullwertige Spezies (z.B. Si(OH)_4^0) tragen nicht zur elektrischen Leitfähigkeit bei



- neben Kohlenstoffdioxid (CO₂) ist Sauerstoff (O₂) das wichtigste Gas im Wasser
- Wasser mit gelöstem Sauerstoff tendiert dazu, Elemente zu oxidieren (z.B. Fe²⁺ to Fe³⁺)
- Wasser ohne freien Sauerstoff tendiert zur Reduktion von Elementen (z.B. Fe³⁺ to Fe²⁺)
- die Löslichkeit vieler redoxsensitiver Elemente (z.B. Fe, U) ist extrem von der Oxidationszahl abhängig
- daher ist O₂ ein Schlüsselparameter





- das Oxidation oder Reduktionspotential von Wasser kann auch durch die Messung des Redox-Potentials bestimmt werden
- Stromlose Spannungsmessung (extrem hochohmig) in mV oder V mit einer Platin-Elektrode und einer Calomel-Referenzelektrode (HgCl)
- Bezug: Wasserstoffstandardelektrode



- Korrekturwert (temperaturabhängig)
- Messbereich bei pH 7
–400 bis + 800 mV
- Probleme durch Elektrodenvergiftung und nicht eingestellte Gleichgewichte
- Zeitintensiv
– Einstellung des Gleichgewichts kann Stunden in Anspruch nehmen



$$E_{0(25^{\circ}\text{C})} = E_t - 0,198 \times (T - 25) + \sqrt{a - b \times T}$$

Sensor Type	Coefficient <i>a</i>	Coefficient <i>b</i>
Mercury calomel KCl	67798	324
Ag/AgCl KCl 1 mol L ⁻¹	62612	279
Ag/AgCl KCl 3 mol L ⁻¹	50230	295

E_t	gemessener Eh-Wert, mV
T	gemessene Wassertemperatur, °C
$E_{0(25^{\circ}\text{C})}$	korrigiertes Redoxpotential, mV

aus WOLKERSDORFER (2006)



- einfach zu bestimmen
- saisonale Variationen meist gering (< 1 °C)
- Ausnahme: oberflächennahes Grundwasser (wenige Meter Flurabstand)
- Geothermische Tiefenstufe: 3 K je 100 m
- Beispiel
 - Jahresmittelwert der Luft 8 °C, 400 m
 - 8 °C + 4 · 3 K = 20 °C
 - Thermalwasser



- Geschmack
- Geruch
- Farbe
- Trübung



- H₂O Cluster
- H and O kommen in Form von stabilen und radioaktiven Isotopen vor
 - dies sind exzellente Tracer
- Wasser enthält Gase, gelöste und ungelöste Bestandteile
- Partikel können anorganische, organische Verbindungen oder lebende Materie sein
- anorganische Elemente bilden verschiedenen Spezies
- Spezies können positiv, negativ oder nullwertig sein
- pH, LF, Temperatur, Redoxpotential und Sauerstoff sind Schlüsselparameter