

Broder J. Merkel · Britta Planer-Friedrich

# Grundwasserchemie

Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen  
Modellierung von Beschaffenheit,  
Kontamination und Sanierung  
aquatischer Systeme

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Theorie</b> .....	<b>1</b>
1.1 Gleichgewichtsreaktionen .....	1
1.1.1 Einführung .....	1
1.1.2 Thermodynamische Grundlagen .....	5
1.1.2.1 Massenwirkungsgesetz.....	5
1.1.2.2 Gibbs'sche freie Energie .....	7
1.1.2.3 Gibbs'sche Phasenregel.....	8
1.1.2.4 Aktivität.....	9
1.1.2.5 Ionenstärke .....	9
1.1.2.6 Aktivitätskoeffizienten-Berechnung .....	11
1.1.2.6.1. Ionendissoziationstheorie .....	11
1.1.2.6.2. Ioneninteraktionstheorie .....	14
1.1.2.7 Vergleich Ionendissoziations-Ioneninteraktionstheorie .....	15
1.1.3 Wechselwirkungen an der Phasengrenze gasförmig-flüssig.....	18
1.1.3.1 Henry-Gesetz.....	18
1.1.4 Wechselwirkungen an der Phasengrenze fest-flüssig .....	20
1.1.4.1 Lösung und Fällung.....	20
1.1.4.1.1. Löslichkeitsprodukt.....	20
1.1.4.1.2. Sättigungsindex .....	22
1.1.4.1.3. Begrenzende Mineralphasen .....	24
1.1.4.2 Sorption .....	26
1.1.4.2.1. Hydrophobe/ hydrophile Stoffe.....	27
1.1.4.2.2. Ionenaustausch .....	27
1.1.4.2.3. Mathematische Beschreibung der Sorption.....	33
1.1.5 Wechselwirkungen in der flüssigen Phase .....	38
1.1.5.1 Komplexbildung.....	38
1.1.5.2 Redoxprozesse.....	40
1.1.5.2.1. Messung des Redoxpotentials .....	40
1.1.5.2.2. Berechnung des Redoxpotentials .....	41
1.1.5.2.3. Darstellung in Prädominanzdiagrammen .....	45
1.1.5.2.4. Redoxpuffer.....	50
1.1.5.2.5. Bedeutung von Redoxreaktionen .....	50
1.2 Reaktionskinetik .....	53
1.2.1 Reaktionskinetik verschiedener chemischer Prozesse .....	53
1.2.1.1 Halbwertszeiten .....	53

1.2.1.2 Kinetik der Minerallösung .....	54
1.2.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit .....	55
1.2.2.1 Folgereaktionen.....	57
1.2.2.2 Parallelreaktionen.....	57
1.2.3 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	57
1.2.4 Empirische Lösungsansätze für kinetisch kontrollierte Reaktionen .....	59
1.3 Reaktiver Stofftransport .....	62
1.3.1 Einführung .....	62
1.3.2 Strömungsmodelle.....	62
1.3.3 Transportmodelle .....	63
1.3.3.1 Begriffsdefinition .....	63
1.3.3.2 Idealisierte Transportverhältnisse.....	64
1.3.3.3 Reale Transportverhältnisse .....	66
1.3.3.3.1. Austausch in Aquiferen mit doppelter Porosität .....	67
1.3.3.4 Numerische Methoden der Transportmodellierung.....	69
1.3.3.4.1. Finite Differenzen/ Finite Elemente Methode .....	69
1.3.3.4.2. Gekoppelte Verfahren .....	71
<b>2 Hydrogeochemische Modellierungsprogramme .....</b>	<b>75</b>
2.1 Allgemeines .....	75
2.1.1 Lösungscores der Programme .....	75
2.1.2 Programme auf Basis Freie-Bildungsenthalpien-Verfahren .....	78
2.1.3 Programme auf Basis Gleichgewichtskonstanten-Verfahren.....	78
2.1.3.1 PHREEQC.....	79
2.1.3.2 EQ 3/6 .....	80
2.1.4 Thermodynamische Datensätze.....	82
2.1.4.1 Allgemeines.....	82
2.1.4.2 Aufbau thermodynamischer Datensätze.....	85
2.1.5 Probleme und Fehlerquellen von Modellierungen .....	87
2.2 Anwendung von PHREEQC .....	92
2.2.1 Struktur von PHREEQC mit graphischer Benutzeroberfläche .....	92
2.2.1.1 Input .....	94
2.2.1.2 Database .....	103
2.2.1.3 Output.....	104
2.2.1.4 Grid .....	105
2.2.1.5 Chart.....	105
2.2.2 Einführungsbeispiele für PHREEQC-Modellierungen .....	105
2.2.2.1 Gleichgewichtsreaktionen .....	105
2.2.2.1.1. Beispiel 1a: Standard-Output - Meerwasseranalyse .....	106
2.2.2.1.2. Beispiel 1b: Gleichgewichtsreaktion - Gipslösung .....	108
2.2.2.1.3. Beispiel 1c: Gleichgewichtsreaktion – Calcitlösung mit CO <sub>2</sub> .....	110
2.2.2.1.4. Beispiel 1d: Unsicherheiten in der Modellierung – LJUNGSKILE.....	112

2.2.2.2 Einführungsbeispiele zur Sorption .....	115
2.2.2.3 Einführungsbeispiele zur Kinetik .....	123
2.2.2.3.1. Definition von Reaktionsraten.....	124
2.2.2.3.2. Basic innerhalb von PHREEQC.....	127
2.2.2.4 Einführungsbeispiel zur Isotopenfraktionierung .....	132
2.2.2.5 Einführungsbeispiel zum reaktiven Stofftransport.....	136
2.2.2.5.1. Einfacher 1D Transport: Säulenexperiment .....	136
2.2.2.5.2. 1D Transport, Verdünnung und Oberflächenkomplexierung in einem stillgelegten Uran-Bergwerk .....	140
2.2.2.5.3. 3D Stofftransport mit PHAST .....	145
<b>3 Aufgaben.....</b>	<b>151</b>
3.1 Gleichgewichtsreaktionen .....	153
3.1.1 Grundwasser - Lithosphäre .....	153
3.1.1.1 Standard-Output Brunnenanalyse .....	153
3.1.1.2 Gleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	154
3.1.1.3 Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	154
3.1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser.....	154
3.1.1.5 Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser... 155	
3.1.1.6 Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO <sub>2</sub> - Partialdruck .....	155
3.1.1.7 Calcitfällung und Dolomitlösung .....	155
3.1.1.8 Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System .....	155
3.1.1.9 Pyritverwitterung.....	156
3.1.2 Atmosphäre - Grundwasser – Lithosphäre.....	157
3.1.2.1 Regenwasserinfiltration unter dem Einfluss des Boden-CO <sub>2</sub> ....	157
3.1.2.2 Puffersysteme im Boden .....	157
3.1.2.3 Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen.....	157
3.1.2.4 Stalagtitbildung in Karsthöhlen.....	158
3.1.2.5 Evaporation .....	159
3.1.3 Grundwasser .....	160
3.1.3.1 pE-pH-Diagramm für das System Eisen .....	160
3.1.3.2 Änderungen im Fe-pE-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel .....	163
3.1.3.3 Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	163
3.1.4 Herkunft des Grundwassers .....	164
3.1.4.1 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten.....	166
3.1.4.2 Salzwasser-/Süßwasser-Interface .....	167
3.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser .....	168
3.1.5.1 Probenahme: Ca-Bestimmung durch Titration mit EDTA .....	168
3.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität .....	169
3.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser.....	169
3.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle.....	169

3.1.5.5	Verschneiden von Wässern .....	170
3.1.6	Sanierung von Grundwasser .....	171
3.1.6.1	Nitratreduktion mit Methanol.....	171
3.1.6.2	Fe(0)-Wände .....	171
3.1.6.3	pH-Anhebung mit Kalk.....	171
3.2	Reaktionskinetik .....	172
3.2.1	Pyritverwitterung .....	172
3.2.2	Quarz-Feldspat-Lösung.....	172
3.2.3	Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter Reduktion redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S).....	173
3.2.4	Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone .....	174
3.3	Reaktiver Stofftransport .....	178
3.3.1	Lysimeter .....	178
3.3.2	Quellaustritt Karstquelle .....	178
3.3.3	Verkarstung (Korrosion einer Kluft).....	179
3.3.4	pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers.....	180
3.3.5	In-situ leaching.....	181
3.3.6	3D Stofftransport – Uran und Arsen Kontaminationsfahne.....	183

## **4 Lösungen.....185**

4.1	Gleichgewichtsreaktionen .....	185
4.1.1	Grundwasser - Lithosphäre .....	185
4.1.1.1	Standard-Output Brunnenanalyse .....	185
4.1.1.2	Gleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	187
4.1.1.3	Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung.....	188
4.1.1.4	Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser....	188
4.1.1.5	Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser... 189	
4.1.1.6	Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO <sub>2</sub> - Partialdruck .....	189
4.1.1.7	Calcitfällung und Dolomitlösung .....	190
4.1.1.8	Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System.....	191
4.1.1.9	Pyritverwitterung.....	192
4.1.2	Atmosphäre - Grundwasser - Lithosphäre .....	194
4.1.2.1	Regenwasserinfiltration unter dem Einfluss des Boden-CO <sub>2</sub> ....	194
4.1.2.2	Puffersysteme im Boden .....	194
4.1.2.3	Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen.....	194
4.1.2.4	Stalagitbildung in Karsthöhlen.....	195
4.1.2.5	Evaporation .....	196
4.1.3	Grundwasser .....	197
4.1.3.1	pE-pH-Diagramm für das System Eisen .....	197
4.1.3.2	Änderungen im Fe-pE-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel .....	197
4.1.3.3	Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	200

4.1.4 Herkunft des Grundwassers .....	201
4.1.4.1 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten.....	201
4.1.4.2 Salzwasser-/Süßwasser-Interface .....	202
4.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser .....	203
4.1.5.1 Probenahme: Ca-Titration mit EDTA .....	203
4.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität .....	204
4.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser .....	204
4.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle .....	204
4.1.5.5 Verschneiden von Wässern .....	206
4.1.6 Sanierung von Grundwasser .....	207
4.1.6.1 Nitratreduktion mit Methanol.....	207
4.1.6.2 Fe <sup>0</sup> -Wände .....	208
4.1.6.3 pH-Anhebung mit Kalk.....	209
4.2 Reaktionskinetik .....	210
4.2.1 Pyritverwitterung .....	210
4.2.2 Quarz-Feldspat-Lösung.....	212
4.2.3 Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter Reduktion redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S) .....	214
4.2.4 Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone .....	217
4.3 Reaktiver Stofftransport .....	218
4.3.1 Lysimeter .....	218
4.3.2 Quellaustritt Karstquelle .....	219
4.3.3 Verkarstung (Korrosion einer Kluft).....	220
4.3.4 pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers.....	221
4.3.5 In-situ leaching.....	223
4.3.6 3D Stofftransport – Uran und Arsen Kontaminationsfahne.....	225
<b>Literatur .....</b>	<b>227</b>
<b>Index.....</b>	<b>233</b>