

B.J. Merkel B. Planer-Friedrich

Grundwasserchemie

---

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

B.J. Merkel  
B. Planer-Friedrich

# Grundwasserchemie

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

Mit 74 Abbildungen und 56 Tabellen



Springer

PROFESSOR BRODER J. MERKEL  
DIPL. GEOL. BRITTA PLANER-FRIEDRICH

TU Bergakademie Freiberg  
Institut für Geologie  
Gustav Zeuner Str. 12  
09599 Freiberg

ISBN 978-3-662-07612-5

Die Deutsche Bibliothek – CIP Einheitsaufnahme

Merkel, Broder J.: Grundwasserchemie: praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme / Broder J. Merkel ; Britta Planer-Friedrich.

ISBN 978-3-662-07612-5 ISBN 978-3-662-07611-8 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-07611-8

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Additional material to this book can be downloaded from <http://extras.springer.com>.

<http://www.springer.de>

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002

Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2002

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 2002

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Satz: Reproduktionsfertige Vorlage der Autoren  
Umschlaggestaltung: de'blik, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem Papier SPIN 10836021 30/3130/as 5 4 3 2 1 0

# I Vorwort

## I.1 Einleitung

Um wasserchemische Analysen zu interpretieren und geogene sowie anthropogen beeinflusste aquatische Systeme zu analysieren, finden in den Grundzügen schon seit den sechziger Jahren, verstärkt aber erst in jüngerer Zeit, hydrogeochemische Modelle Anwendung.

Zusammen mit Grundwasserströmungs- und Transportmodellen stehen sie als numerische Modelle den klassischen deterministischen und analytischen Ansätzen gegenüber und nutzen deren Ergebnisse (Naturgesetze, abgeleitet aus physikalischen Größen) als Grundlage für die Lösung komplexer, nichtlinearer Gleichungssysteme mit oft mehreren hundert Unbekannten.

Als Eingangsgrößen werden in der Regel möglichst vollständige wasserchemische Analysen sowie thermodynamische und kinetische Daten benötigt. Die thermodynamischen Daten stehen - soweit es sich um Komplexbildungskonstanten und Löslichkeitsprodukte handelt - in Form von Standard-Datensätzen für die jeweiligen Programme zur Verfügung. Daten zur Beschreibung oberflächenkontrollierter Reaktionen (Sorption, Kationenaustausch, Oberflächenkomplexierung) sowie kinetisch kontrollierter Reaktionen müssen durch eigene experimentelle Befunde ergänzt werden.

Im Gegensatz zu Grundwasserströmungs- und Transportmodellen bedürfen hydrogeochemische Modelle an sich keiner Kalibrierung. Bei Berücksichtigung oberflächenkontrollierter und kinetisch kontrollierter Reaktionen müssen allerdings auch hydrogeochemische Modelle kalibriert werden.

Typische Problemstellungen für die Anwendung geochemischer Modellierungen sind:

- Speziierung
- Ermittlung von Sättigungsindizes
- Gleich- / Ungleichgewichtseinstellung bezüglich Mineralen oder Gaspartialdrücken
- Mischen verschiedener Wässer
- Auswirkungen von Temperaturänderungen
- stöchiometrische Reaktionen (z.B. Titrationsen)
- Reaktionen mit festen, flüssigen und gasförmigen Phasen (in offenen und geschlossenen Systemen)

- Sorption (Kationentausch, Oberflächenkomplexierung)
- Entstehung eines bestimmten Wassers durch inverse Modellierung (reaction path finding)
- kinetisch kontrollierte Reaktionen
- reaktiver Stofftransport

Da nicht nur die Qualität der Ausgangsdaten (wasserchemische Analyse) und numerische Fehler, sondern auch bestimmte Randbedingungen, die in den Programm vorausgesetzt werden, und vor allem die Auswahl des thermodynamischen Datensatz die hydrogeochemischen Modelle beeinflussen, ist es absolut unerlässlich, die Ergebnisse kritisch zu prüfen.

Dazu ist grundlegendes Wissen über chemische und thermodynamische Prozesse notwendig, das in den folgenden Kapiteln zu hydrogeochemischen Gleichgewichtsreaktionen (Kap. 1.1), Kinetik (Kap. 1.2) und Transport (Kap. 1.3) in Form eines kurzen Überblicks aufgefrischt wird, aber kein Lehrbuch ersetzen kann oder soll. Kap. 2 gibt einen Überblick über gängige hydrogeochemische Programme, Probleme und mögliche Fehlerquellen der Modellierung sowie einen detaillierten Einstieg in das in diesem Buch verwendete Programm PHREEQC. Anhand einzelner Beispiele in Kap. 3 wird nicht nur auf praktische Anwendungen der Modellierung eingegangen, sondern darüber hinaus auch nochmals spezielles theoretisches Wissen vertieft. Kap. 4 zeigt für alle Beispiele aus Kap. 3 detailliert den richtigen Lösungsweg.

## I.2 Präambel

Im vorliegenden Buch wurden einige Begriffe abweichend von älterer Literatur definiert.

So verstehen die Autoren unter Kationen und Anionen nur die als freie Ionen vorliegenden Elemente, nicht aber Verbindungen wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , usw. Diese - häufig als „Anionen“ bezeichneten - Moleküle sind negativ geladene Komplexe, da sie aus einem positiv und einem negativ geladenen Teil bestehen.

Komplexe werden nicht im klassischen Sinn von zentralem Metallatom und Ligand definiert, sondern als positiver und negativer Komplexteil, da die Bindung des positiven Teils keineswegs zwingend „zentral“ erfolgen muß und es sich auch nicht notwendigerweise um ein Metallatom handeln muß. Der Begriff „Ligand“ wird wie bisher verwendet.

Im Kapitel Sorption wird zwischen „Matrixsorption“ und „Oberflächensorption“ unterschieden. Diese Begriffe sollen die klassische „Absorption“ für Anlagerung im Mineralinneren und „Adsorption“ für Anlagerung an der Oberfläche ersetzen, da aufgrund der Buchstabenähnlichkeit häufig Verwechslungen aufgetreten sind.

Auf klassische Typisierungen wird bewußt verzichtet, da sie durch zu starke Vereinfachung oft schlicht falsche Zusammenhänge vermitteln. So wird z.B. im Kapitel Komplexe keine generelle Einteilung zur Stabilität von Komplexen anhand des Ionenpotentials oder der Stellung im Periodensystem vorgenommen.

Im deutschsprachigen Raum wird traditionell das Komma als Trennzeichen zwischen dem ganzzahligen Anteil und dem Dezimalanteil verwendet (z.B. 137,48) und der Punkt zur Markierung großer Zahlen in dreier Blöcken (z.B. 1.074.467,48). Im angelsächsischen Sprachgebrauch ist dies umgekehrt: 1,074,467.48. Heutige Programme und Betriebssysteme sind in der Lage, damit umzugehen, stiften damit aber in der Regel mehr Verwirrung als sie Nutzen bringen. In der „konservativen“ Datenverarbeitung ist es daher nach wie vor üblich, mit den angelsächsischen Notationen zu arbeiten. Dies gilt auch für PHREEQC. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Buch konsequent die angelsächsische Notation verwendet. Auch allen Windows-Nutzern ist zu empfehlen, ihr Betriebssystem entsprechend umzustellen (unter START / EINSTELLUNGEN / SYSTEMSTEUERUNG / LÄNDEREINSTELLUNGEN, dort unter ZAHLEN Dezimaltrennzeichen von „“ auf „.“ und Symbol für Zifferngruppierung von „.“ auf „.“ ändern).

# Inhaltsverzeichnis

|           |   |          |
|-----------|---|----------|
| <b>I</b>  | <b>Vorwort</b> .....  | <b>I</b> |
| I.1       | Einleitung.....   | I        |
| I.2       | Präambel.....   | III      |
| <b>1</b>  | <b>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.....  | 11       |
| 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.....  | 16       |
| 1.1.3     | Wechselwirkungen an der Phasengrenze gasförmig-flüssig..... | 19       |
| 1.1.3.1   | Henry-Gesetz.....   | 19       |
| 1.1.4     | Wechselwirkungen an der Phasengrenze fest-flüssig.....      | 21       |
| 1.1.4.1   | Lösung und Fällung.....                                     | 21       |
| 1.1.4.1.1 | Löslichkeitsprodukt.....                                    | 21       |
| 1.1.4.1.2 | Sättigungsindex.....  | 23       |
| 1.1.4.1.3 | Begrenzende Mineralphasen.....                              | 25       |
| 1.1.4.2   | Sorption.....   | 27       |
| 1.1.4.2.1 | Hydrophobe/ hydrophile Stoffe.....                          | 28       |
| 1.1.4.2.2 | Ionenaustausch.....   | 28       |
| 1.1.4.2.3 | Mathematische Beschreibung der Sorption.....                | 34       |
| 1.1.5     | Wechselwirkungen in der flüssigen Phase.....                | 38       |
| 1.1.5.1   | Komplexbildung.....   | 38       |
| 1.1.5.2   | Redoxprozesse.....  | 41       |
| 1.1.5.2.1 | Messung des Redoxpotentials.....                            | 41       |
| 1.1.5.2.2 | Berechnung des Redoxpotentials.....                         | 42       |
| 1.1.5.2.3 | Darstellung in Prädominanzdiagrammen.....                   | 46       |



|  |           |
|--|-----------|
| 1.1.5.2.4. Redoxpuffer .....   | 51        |
| 1.1.5.2.5. Bedeutung von Redoxreaktionen .....                           | 52        |
| 1.2 Reaktionskinetik.....  | 55        |
| 1.2.1 Reaktionskinetik verschiedener chemischer Prozesse .....           | 55        |
| 1.2.1.1 Halbwertszeiten .....  | 55        |
| 1.2.1.2 Kinetik der Minerallösung.....                                   | 56        |
| 1.2.2 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit .....                      | 57        |
| 1.2.2.1 Folgereaktionen .....  | 59        |
| 1.2.2.2 Parallelreaktionen .....   | 59        |
| 1.2.3 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....                    | 60        |
| 1.2.4 Empirische Lösungsansätze für kinetisch kontrollierte Reaktionen . | 61        |
| 1.3 Reaktiver Stofftransport.....  | 64        |
| 1.3.1 Einführung.....  | 64        |
| 1.3.2 Strömungsmodelle.....  | 64        |
| 1.3.3 Transportmodelle.....  | 65        |
| 1.3.3.1 Begriffsdefinition.....  | 65        |
| 1.3.3.2 Idealierte Transportverhältnisse .....                           | 67        |
| 1.3.3.3 Reale Transportverhältnisse.....                                 | 67        |
| 1.3.3.3.1 Austausch in Aquiferen mit doppelter Porosität .....           | 69        |
| 1.3.3.4 Numerische Methoden der Transportmodellierung .....              | 71        |
| 1.3.3.4.1. Finite Differenzen / Finite Elemente Methode .....            | 71        |
| 1.3.3.4.2. Gekoppelte Verfahren .....                                    | 73        |
| <b>2 Hydrogeochemische Modellierungsprogramme.....</b>                   | <b>75</b> |
| 2.1 Allgemeines .....  | 75        |
| 2.1.1 Lösungscodes 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        |
| 2.1.3.3 Vergleich PHREEQC - EQ 3/6.....                                  | 81        |
| 2.1.4 Thermodynamische Datensätze.....                                   | 84        |
| 2.1.4.1 Allgemeines .....  | 84        |
| 2.1.4.2 Aufbau thermodynamischer Datensätze .....                        | 87        |
| 2.1.5 Probleme und Fehlerquellen von Modellierungen .....                | 89        |
| 2.2 Anwendung von PHREEQC.....   | 94        |
| 2.2.1 Struktur von PHREEQC unter Windows-Oberfläche .....                | 94        |
| 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 .....   | 106        |
| 2.2.2 Einführungsbeispiele für PHREEQC-Modellierungen .....                                 | 106        |
| 2.2.2.1 Gleichgewichtsreaktionen.....   | 106        |
| 2.2.2.1.1. Beispiel 1: Standard-Output - Meerwasseranalyse .....                            | 106        |
| 2.2.2.1.2. Beispiel 2: Gleichgewichtsreaktion - Gipslösung.....                             | 109        |
| 2.2.2.2 Einführungsbeispiele zur Kinetik .....  | 111        |
| 2.2.2.2.1. Kinetische Batchreaktion mit beliebigen, mathematisch definierten Reaktionsraten | 112        |
| 2.2.2.2.2. Basic innerhalb von PHREEQC .....  | 115        |
| 2.2.2.3 Einführungsbeispiel zum reaktiven Stofftransport .....                              | 119        |
| <b>3 Aufgaben .....</b>   | <b>125</b> |
| 3.1 Gleichgewichtsreaktionen.....   | 126        |
| 3.1.1 Grundwasser - Lithosphäre .....   | 126        |
| 3.1.1.1 Standard-Output Brunnenanalyse .....  | 126        |
| 3.1.1.2 Gleichgewichtsreaktion Gipslösung .....   | 127        |
| 3.1.1.3 Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung .....   | 127        |
| 3.1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser ..                           | 127        |
| 3.1.1.5 Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser                           | 127        |
| 3.1.1.6 Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO <sub>2</sub> -Partialdruck       | 128        |
| 3.1.1.7 Calcit- und Dolomitlösung .....   | 128        |
| 3.1.1.8 Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System                      | 128        |
| 3.1.1.9 Pyritverwitterung .....   | 129        |
| 3.1.2 Atmosphäre - Grundwasser - Lithosphäre.....   | 131        |
| 3.1.2.1 Niederschlag unter dem Einfluß des Boden-CO <sub>2</sub> .....                      | 131        |
| 3.1.2.2 Puffersysteme im Boden .....  | 131        |
| 3.1.2.3 Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen.....   | 131        |
| 3.1.2.4 Stalagtitbildung in Karsthöhlen .....   | 132        |
| 3.1.2.5 Evaporation .....   | 133        |
| 3.1.3 Grundwasser .....   | 135        |
| 3.1.3.1 pe-pH-Diagramm für das System Eisen .....   | 135        |
| 3.1.3.2 Änderungen im Fe-pe-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel       | 138        |
| 3.1.3.3 Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert....                            | 138        |
| 3.1.4 Herkunft des Grundwassers.....  | 139        |
| 3.1.4.1 Herkunft eines Quellwassers .....   | 140        |
| 3.1.4.2 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten.....                             | 141        |
| 3.1.4.3 Salzwasser-/Süßwasser-Interface.....  | 143        |
| 3.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser .....  | 144        |
| 3.1.5.1 Probenahme: Ca-Bestimmung durch Titration mit EDTA .....                            | 144        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität .....   | 144        |
| 3.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser.....   | 145        |
| 3.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle.....  | 145        |
| 3.1.5.5 Verschneiden von Wässern .....  | 145        |
| 3.1.6 Sanierung von Grundwasser.....  | 147        |
| 3.1.6.1 Nitratreduktion mit Methanol .....  | 147        |
| 3.1.6.2 Fe(0)-Wände .....   | 147        |
| 3.1.6.3 pH-Anhebung mit Kalk .....  | 147        |
| 3.2 Reaktionskinetik.....   | 148        |
| 3.2.1 Pyritverwitterung.....  | 148        |
| 3.2.2 Quarz-Feldspat-Lösung .....   | 148        |
| 3.2.3 Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter Reduktion<br>redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S)149 |            |
| 3.2.4 Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone .....   | 150        |
| 3.3 Reaktiver Stofftransport .....  | 155        |
| 3.3.1 Lysimeter .....   | 155        |
| 3.3.2 Quellaustritt Karstquelle.....  | 155        |
| 3.3.3 Verkarstung (Korrosion einer Kluft) .....   | 156        |
| 3.3.4 pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers .....  | 157        |
| 3.3.5 In-situ leaching .....  | 158        |
| <br>  |            |
| <b>4 Lösungen .....</b>   | <b>161</b> |
| 4.1 Gleichgewichtsreaktionen .....  | 161        |
| 4.1.1 Grundwasser - Lithosphäre .....   | 161        |
| 4.1.1.1 Standard-Output Brunnenanalyse .....  | 161        |
| 4.1.1.2 Gleichgewichtsreaktion Gipslösung .....   | 163        |
| 4.1.1.3 Ungleichgewichtsreaktion Gipslösung .....   | 164        |
| 4.1.1.4 Temperaturabhängigkeit der Gipslösung in Brunnenwasser ..   | 164        |
| 4.1.1.5 Temperaturabhängigkeit Gipslösung in destilliertem Wasser   | 165        |
| 4.1.1.6 Calcitlösung in Abhängigkeit von Temperatur und CO <sub>2</sub> -<br>Partialdruck165                                |            |
| 4.1.1.7 Calcit- und Dolomitlösung .....   | 166        |
| 4.1.1.8 Vergleich der Calcitlösung im offenen und geschlossenen System  | 167        |
| 4.1.1.9 Pyritverwitterung .....   | 168        |
| 4.1.2 Atmosphäre - Grundwasser - Lithosphäre.....   | 170        |
| 4.1.2.1 Niederschlag unter dem Einfluß des Boden-CO <sub>2</sub> .....  | 170        |
| 4.1.2.2 Puffersysteme im Boden.....   | 170        |
| 4.1.2.3 Abscheidung an heißen Schwefel-Quellen.....   | 170        |
| 4.1.2.4 Stalagitbildung in Karsthöhlen .....  | 171        |
| 4.1.2.5 Evaporation .....   | 172        |

4.1.3 Grundwasser..... 174

    4.1.3.1 pe-pH-Diagramm für das System Eisen ..... 174

    4.1.3.2 Änderungen im Fe-pe-pH-Diagramm bei Anwesenheit von Kohlenstoff bzw. Schwefel175

    4.1.3.3 Änderung der Uranspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert.... 177

4.1.4 Herkunft des Grundwassers..... 179

    4.1.4.1 Herkunft eines Quellwassers ..... 179

    4.1.4.2 Förderung fossilen Grundwassers in ariden Gebieten ..... 179

    4.1.4.3 Salzwasser-/Süßwasser-Interface..... 181

4.1.5 Anthropogene Nutzung von Grundwasser ..... 182

    4.1.5.1 Probenahme: Ca-Titration mit EDTA ..... 182

    4.1.5.2 Kohlensäure-Aggressivität ..... 183

    4.1.5.3 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Brunnenwasser..... 183

    4.1.5.4 Wasseraufbereitung durch Belüftung - Schwefelquelle..... 183

    4.1.5.5 Verschneiden von Wässern ..... 185

4.1.6 Sanierung von Grundwasser..... 187

    4.1.6.1 Nitratreduktion mit Methanol ..... 187

    4.1.6.2 Fe<sup>0</sup>-Wände..... 188

    4.1.6.3 pH-Anhebung mit Kalk ..... 189

4.2 Reaktionskinetik..... 190

    4.2.1 Pyritverwitterung..... 190

    4.2.2 Quarz-Feldspat-Lösung ..... 192

    4.2.3 Abbau organischer Substanz im Grundwasserleiter unter Reduktion redoxsensitiver Elemente (Fe, As, U, Cu, Mn, S)194

    4.2.4 Tritium-Abbau in der ungesättigten Zone ..... 197

4.3 Reaktiver Stofftransport ..... 199

    4.3.1 Lysimeter ..... 199

    4.3.2 Quellaustritt Karstquelle..... 200

    4.3.3 Verkarstung (Korrosion einer Kluft) ..... 201

    4.3.4 pH-Anhebung eines sauren Grubenwassers ..... 202

    4.3.5 In-situ leaching ..... 204

**Literatur .....207**

**Sachverzeichnis.....211**