



# Hydrosphäre

Dr. Rolf Kipfer  
Dr. Martin Herfort

## 11 Hydrochemie

Der Mythos vom reinen Wasser

## Inhalt Lektion 11

- o Wasserqualität: natürliche und anthropogene Inhaltsstoffe, physikalisch-chemisch-biologische Eigenschaften und Prozesse, Darstellung und Bewertung
- o Genese natürlicher Grundwässer
- o Transportprozesse im Grundwasser: gelöste Substanzen
- o Tracermethoden: natürliche und künstliche Tracer, Auswertung von Versuchen
- o Grundwasserverunreinigungen und Grundwasserschutz: Prinzipien und Regelwerke

Ziel: → Wasser als Transportmedium für andere Stoffe zu verstehen

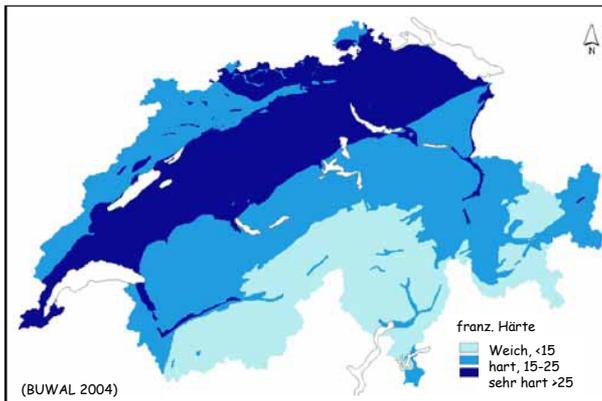
# Konzentrationsangaben

mg/l	[M/V], geeignet für natürliche, anorganische Spezies, Hauptionen
µg/l	[M/V], geeignet für Spurenstoffe, z.B. organische (Schad-)stoffe
ppm	[M/M], parts per million $10^{-6}$ , für "normales" Grundwasser kann vereinfacht $\rho=1 \text{ g/cm}^3$ angenommen werden, dann gilt: $1 \text{ mg/l} = 1 \text{ ppm}$
ppb	[M/M], parts per million $10^{-9}$ , vereinfacht gilt: $1 \text{ µg/l} = 1 \text{ ppb}$
%	[M/M], $10^{-2}$ , bei Flüssigkeiten gelegentlich [V/V], nur für hohe Konzentrationen sinnvoll, z.B. Gesamtmineralisation des Meerwasser ca. 3,5%
mol/kg	$m_i$ , [Stoffmenge/M], Molalität,
mol/l	[Stoffmenge/V], Molarität
meq/l	[Stoffmenge an Ladungsträger-Einheiten/V], auch mmol(eq)/l, Äquivalentkonzentration, früher mval/l

# Physikalisch-chemische Parameter

T (°C, K)	Temperatur
pH (-)	negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität [H <sup>+</sup> ]
LF (µS/cm)	elektrische Leitfähigkeit, normalerweise auf 25°C bezogen, Zahlenwerte sind näherungsweise gleich dem gelösten Feststoffinhalt in mg/l
SAK 436 (1/m)	Absorptionskoeffizient (Licht bei Wellenlänge 436nm)
Härtegrad	Härtegrade, verschiedene Definitionen üblich, z.B. Ca+Mg-Ionen, 1°fH = 10 mg/l CaCO <sub>3</sub> , französische Härte
Eh (V)	Redoxpotenzial
K <sub>S</sub> 4,3 (meq/l)	Säurekapazität (m-Wert), Pufferungswirkung einer Lösung, weitere Größen: K <sub>S</sub> 8,2 (p-Wert), K <sub>B</sub> 8,2, alte Begriffe "Acidität" und "Alkalinität"
Weitere:	Ionenstärke, Sättigungsindex, Keimzahl, Coli-Bakterien, total organic carbon (TOC), ...

# Härtegrade



1°franz. Härte = 10 mg/l  $\text{CaCO}_3$   
 1°dt. Härte = 10 mg/l  $\text{CaO}$   
 etc....

Die Gesamthärte ist als Summe der Konzentration an Ca und Mg-Ionen definiert, für die Härtegrade wird beides auf Ca umgerechnet

Die Karbonat-Härte ist als Summe aller Hydrogenkarbonat- und Karbonationen definiert

# Inhaltsstoffe

Hauptionen:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$

Weitere Ionen:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$ , ...

Gelöste Gase:  $\text{CO}_2$  (→ Kalk-Kohlensäure-System),  $\text{O}_2$

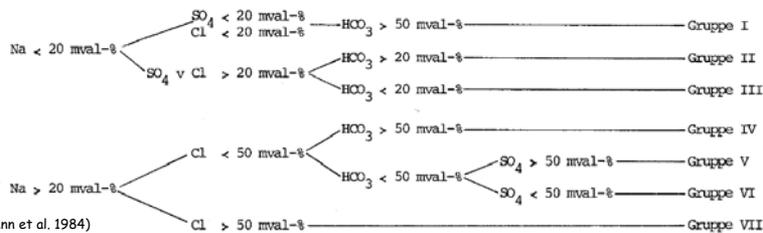
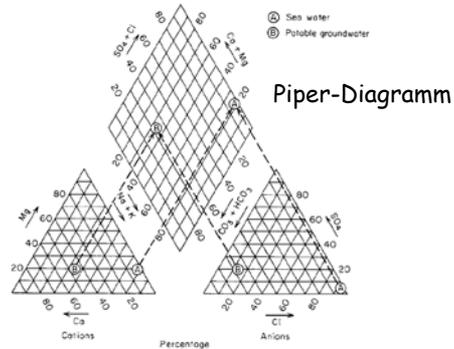
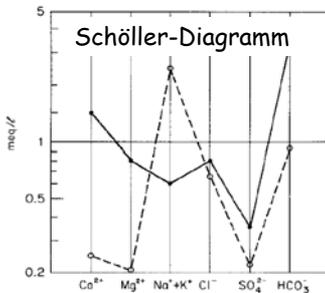
Spurenstoffe: z.B. Ionen, Schwermetalle, organische (Schad)stoffe, Huminsäuren, ...

Schwebstoffe: Filtrationsrückstand

Ionenbilanz: üblicherweise in (%) angegeben

$$\frac{\sum(\text{Kationen}) - \sum(\text{Anionen})}{0,5 \cdot [\sum(\text{Kationen}) + \sum(\text{Anionen})]} \text{ in meq/l}$$

# Darstellung und Typisierung



## Reaktionen im Boden und Grundwasser

### Verwitterung:



### Redox-Prozesse (oft bakteriell katalysiert):



### Ionentausch:



### Aufbau von Biomasse und Humus:

→ Abgabe von H<sup>+</sup>-Ionen, Versauerung (Torf)

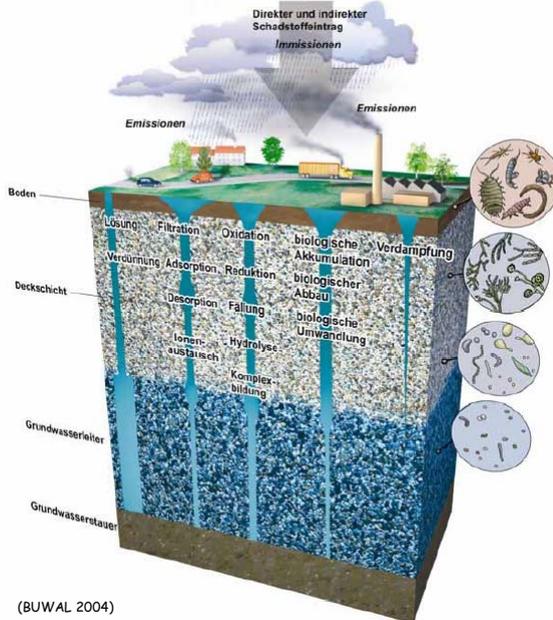
### Verdampfung:

in der ungesättigten Zone, volatile Stoffe

### Komplexbildung:

z.B. metallorganische Komplexe

# Reaktionen im Untergrund



(BUWAL 2004)

## Niederschlagswasser:

sauerstoffreich, enthält bereits gelöste Substanzen aus dem Kontakt mit der Atmosphäre (durch natürliches  $\text{CO}_2$  pH ca. 5.6, saurer Regen u.a. durch erhöhte Konzentration von Verbrennungsprodukten:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , etc., Schweiz: pH ca. 4.3)

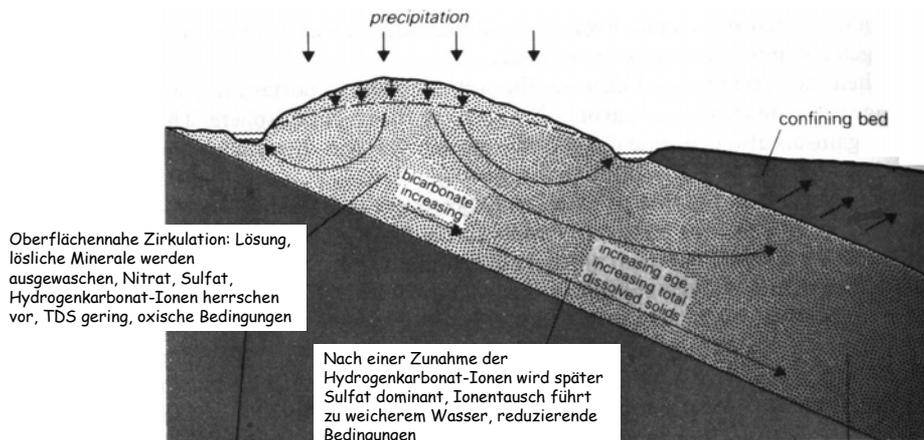
## Bodenwasser:

zusätzliche Anreicherung mit  $\text{CO}_2$  durch Pflanzenwurzeln, Abreicherung von  $\text{O}_2$ , Nitratlösung in landwirtschaftlich geprägten Böden

## Grundwasser:

Wechselwirkung mit Aquifermaterial: Lösung von Salzen und Karbonat-Zement, Hydrolyse von Feldspäten ( $\rightarrow$  Kationenfreisetzung), Kationenaustausch mit Tonmineralen ( $\rightarrow$  Kationenfreisetzung, Tendenz zu weicherem Wasser durch Ca- und Mg-Bindung)

# Hydrochemische Entwicklung



Oberflächennahe Zirkulation: Lösung, lösliche Minerale werden ausgewaschen, Nitrat, Sulfat, Hydrogenkarbonat-Ionen herrschen vor, TDS gering, oxische Bedingungen

Nach einer Zunahme der Hydrogenkarbonat-Ionen wird später Sulfat dominant, Ionenaustausch führt zu weicherem Wasser, reduzierende Bedingungen

"Stagnierendes Grundwasser", Natrium und Chlorid-Ionen herrschen vor, z.T. bis zur Sättigung

(Price 1996)

# Transportprozesse

- Advektion:** Transport mit der Bewegung des Grundwassers  
**Diffusion:** Transport durch Molekularbewegung  
**Dispersion:** Verteilung der Stoffe durch Heterogenität des Aquifermaterials und durch molekulare Diffusion  
**Retardation:** Rückhalt von Stoffen durch Interaktion der Stoffe mit den Aquifermaterial  
**Reaktion:** Massengewinn oder -verlust durch Abbau, Zerfall, Mineralbildung, Speziation

## Transportgleichung:

Speicherung = Adv - Diff - Disp  $\pm$  Reaktion

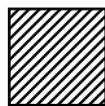
$$\frac{\partial(n_e C)}{\partial t} = -\nabla F_{adv} + \nabla F_{diff} + \nabla F_{disp} + n_e \sigma$$

# Advektion

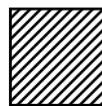
Advektiver Massenfluss:

$$F_{adv} = qC = v_a n_e C$$

$F_{adv}$  = flux (g/m<sup>2</sup>s),  $q$  = spezifischer Durchfluss, Filtergeschwindigkeit (m/s),  $C$  = Konzentration (mg/l),  $v_a$  = Abstandsgeschwindigkeit (m/s),  $n_e$  = durchflusswirksame Porosität



$t = 0$



$t = \Delta t$

# Diffusion (1)

## 1. Fick'sches Gesetz (Massenfluss)

$$F_{\text{dif}} = -D^m \frac{dC}{dx}$$

$F_{\text{dif}}$  = flux (g/m<sup>2</sup>s),  $D^m$  = molekularer Diffusionskoeffizient in Wasser (m<sup>2</sup>/s),  $C$  = Konzentration (mg/l),  $x$  = Entfernung (m)

Für Haptionen beträgt  $D$  ca. 5 bis 10 x10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s bei 5°C

In porösen Medien aufgrund der Tortuosität der Diffusionsstrecke im Porenraum :

$$D^* = \omega D^m$$

$D^*$  = Porendiffusionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s), oft empirisch abgeschätzt (z.B. aus der Porosität), da Messung aufwändig und nur kleinmasstäblich möglich

Für geologische Medien beträgt  $\omega$  ca. 0.01 ... 0.5

Diffusiver Stofftransport ist je nach Problemstellung z.T. vernachlässigbar.

# Diffusion (2)

## 2. Fick'sches Gesetz (Konzentration in Raum und Zeit)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

### Beispiel:

Eindimensionaler Fall, infinite x-Achse  
in positiver und negativer Richtung,  
Anfangsbedingung: Delta-Funktion  
( $\delta(x=0, t=0) = \infty, \int x(\delta) = M \neq \infty$ ).

### Lösung:

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

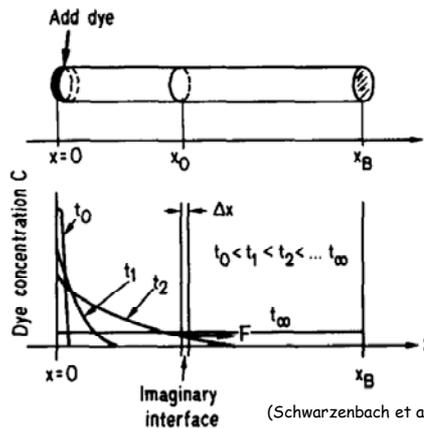
$C$  = Konzentration (kg m<sup>-3</sup>)

$x$  = Strecke (m)

$t$  = Zeit (s)

$D$  = Diffusionskoeffizient (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$M$  = Stoffmasse (kg)



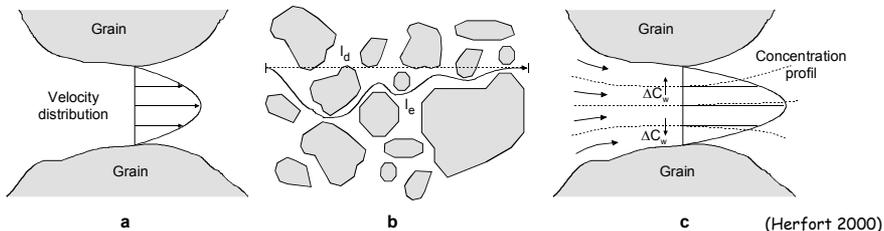
# Dispersion

Dispersiver Massenfluss:

$$F_{\text{disp}} = -n_e D \frac{\partial C}{\partial l}$$

$F_{\text{disp}}$  = flux (g/m<sup>2</sup>s),  $D$  = Dispersionskoeffizient im porösen Medium (m<sup>2</sup>/s),  $C$  = Konzentration (mg/l),  $n_e$  = durchflusswirksame Porosität,  $l$  = Entfernung (m)

Dispersion bewirkt eine Verteilung der Stoffe im Raum, wodurch sich der Massenfluss verringert (- Vorzeichen).



Korngerüstbedingte Dispersion, mechanische Dispersion und molekulare Diffusion sind untrennbar verknüpft.

# Dispersivität

Die Dispersion hängt vom Medium und von der Strömung (Richtung, Geschwindigkeit) ab → Dispersion ist ein Tensor zweiter Ordnung

Longitudinale Dispersion: entlang der Strömungsrichtung,  $D_L$

Transversale Dispersion: senkrecht dazu,  $D_T$  (vertikal, horizontal?!)

Longitudinale Dispersivität:

$$D = \alpha_L q + D^*$$

$D$  = Dispersionskoeffizient im porösen Medium (m<sup>2</sup>/s),  $\alpha_L$  = longitudinale Dispersivität (m),  $q$  = spezifischer Durchfluss,  $D^*$  = Porendiffusionskoeffizient (m<sup>2</sup>/s)

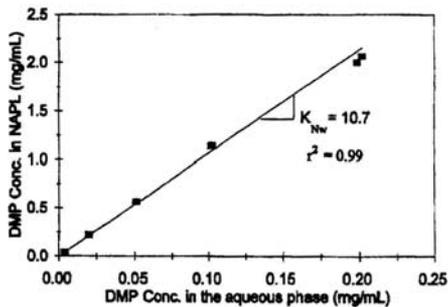
Dispersivität ist eine Eigenschaft des Mediums,  $q$  eine Eigenschaft der Strömung

Dispersivität ist stark skalenabhängig: im Labor z.B.  $\alpha_L$  ca. 0,01 bis 1 cm in der Größenordnung der Poren (korngerüstbedingte Dispersion), im Feld bis 10er Meter durch Inhomogenitäten (Markodispersion)

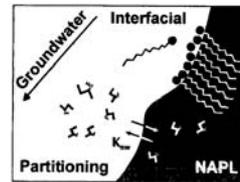
# Retardation

$$R = 1 + K_N \frac{S_N}{1 - S_N} + K_d \frac{\rho_b}{n}$$

Retardationskoeffizient  $R$  [-], Verteilungskoeffizient  $K_N$  [-], Sättigung des Materials mit NAPL  $S_N$  [-], Verteilungskoeffizient Aquifermaterial / Wasser  $K_d$  [V/M], Trockenraumdichte  $\rho_b$  [M/V], Porosität  $n$  [-]



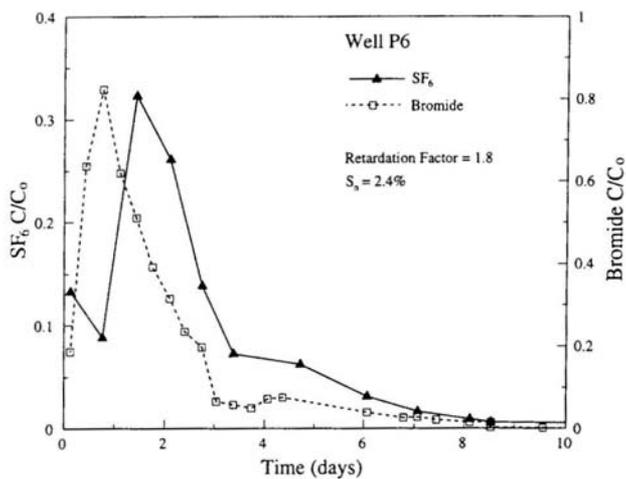
(Annable et al. 1998)



(Setarge et al. 1999)

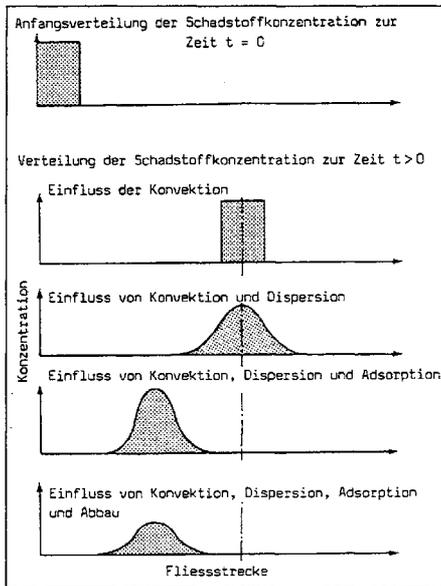
$$K_N = C_N / C_W$$

# Beispiel Durchbruchkurve



Beispiel mit SF6, Gas, partitionierender Tracer (Nelson & Brusseau 1996)

$$R = 1 + K_N \frac{S_N}{1 - S_N}$$

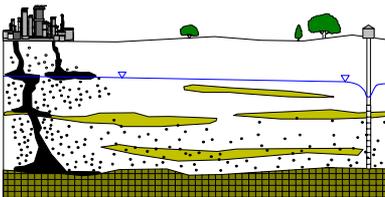


(Schudel 2001)

# Auswirkung von Transportprozessen

# Grundwasserverschmutzung

**Punktuell:** z.B. Altlast (Benzol, CKW = Chlorierte Kohlenwasserstoffe, PAK = Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe etc.), Deponie, Öltank (L-NAPL / D-NAPL = light / dense nonaqueous phase liquid), Unfall, Leckage in einer Leitung



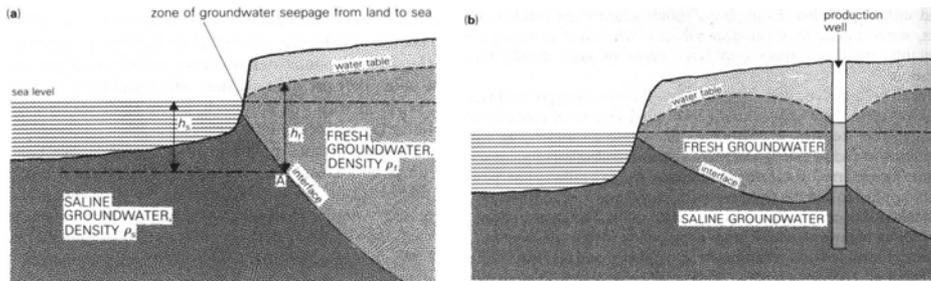
(Herfort 2000)

**Flächenhaft:** z.B. landwirtschaftliche Fläche (Pestizide, Düngemittel), Luftschadstoffe, Überschwemmungen, Salzwasserintrusion in Küstengebieten

**Linienförmig:** z.B. Strasse (Salz...), Bahngleis (Herbizide...)

→ unterschiedliche Behandlung

# Salzwasserintrusion in Küstengebieten



(Price 1996)

- Ghyben-Herzberg (1888 / 1901):

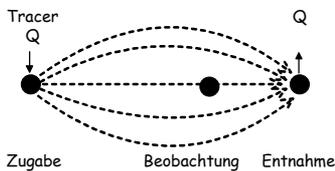
$$\frac{h_s}{(h_f - h_s)} = \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \approx 40$$

Überproduktion führt zur Intrusion von Salzwasser:

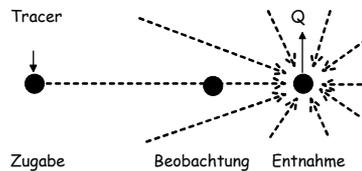
→ Sanierung dauert lange und ist schwierig

# Tracerversuche

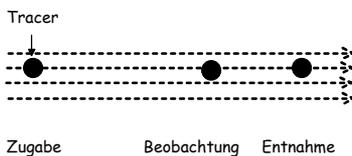
Dublette



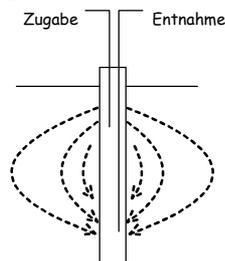
Radial konvergierend



Natürlicher Gradient



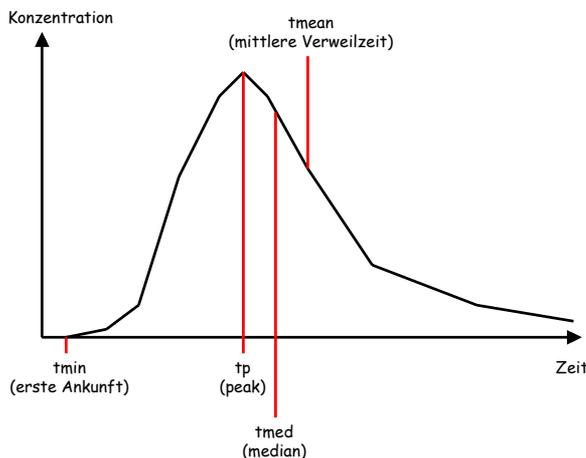
Einbohrlochverfahren



# Künstliche Tracer

- o **Markierungsstoffe:** Fluoreszenztracer (Uranin), Salz (Bromid), Farbstoffe, Schwebstoffe (Styropor-Kügelchen), Organismen (Bakteriophagen), reaktive Substanzen (Zucker), Grenzflächentracer („surfactants“), partitionierende Tracer (z.B. Tenside), isotopendotierte Stoffe (Abbau-Wege)  
→ der ideale Tracer?!  
...unschädlich, preiswert, wasserlöslich, leicht quantitativ nachweisbar, nichtreaktiv, stabil, nicht im System natürlich vorkommend...
- o **Zugabemenge:** abhängig vom Tracer, Dauer, Entfernung, erwartete Konzentration bei der Beobachtung, Hintergrundkonzentration  
→ eher Kunst als Wissenschaft
- o **Zugabe- und Beobachtungsstellen:** Dolinen, Bachschwinden, Bohrungen, Quellen
- o **Versuchsdauer:** Entfernung, Probenahmeintervall, Probenahmeart (automatisch, manuell, Sammler: „Dosimeter“, Aktivkohlesäckchen)

# Auswertung von Durchbruchkurven



Peak- (dominierende) Geschwindigkeit:

$$v_p = \frac{\Delta x}{t_p}$$

Mediane Geschwindigkeit:

$$v_{med} = \frac{\Delta x}{t_{med}}$$

$$\int_0^{t_{med}} C_w dt = 0,5 \cdot \int_0^{\infty} C_w dt$$

Mittlere Geschwindigkeit:

$$v_{mean} = \frac{\Delta x}{t_{mean}} = \frac{\Delta x \cdot \int_0^{\infty} C_w dt}{\int_0^{\infty} (C_w \cdot t) dt}$$

(Herfort & Ptak 2001)

# Grundwasserschutz (Schweiz)

Rechtliche Grundlagen (<http://www.admin.ch>):

- o Gewässerschutzgesetz von 1991 und Grundwasserschutzverordnung von 1998: Ausweisung durch die Kantone von
  - Schutzbereichen ( $A_u$ ,  $A_o$ ,  $Z_u$ ,  $Z_o$ ),
  - Schutzzonen (Fassungsbereich S1, Engere S2 und Weitere Schutzzone S3)
  - Schutzarealen (künftige Nutzungen)
 → Gewässerschutzkarten
- o Wegleitung Grundwasserschutz von 2004
- o und weitere Regelwerke zu Abwasser, Abfällen, Altlasten...

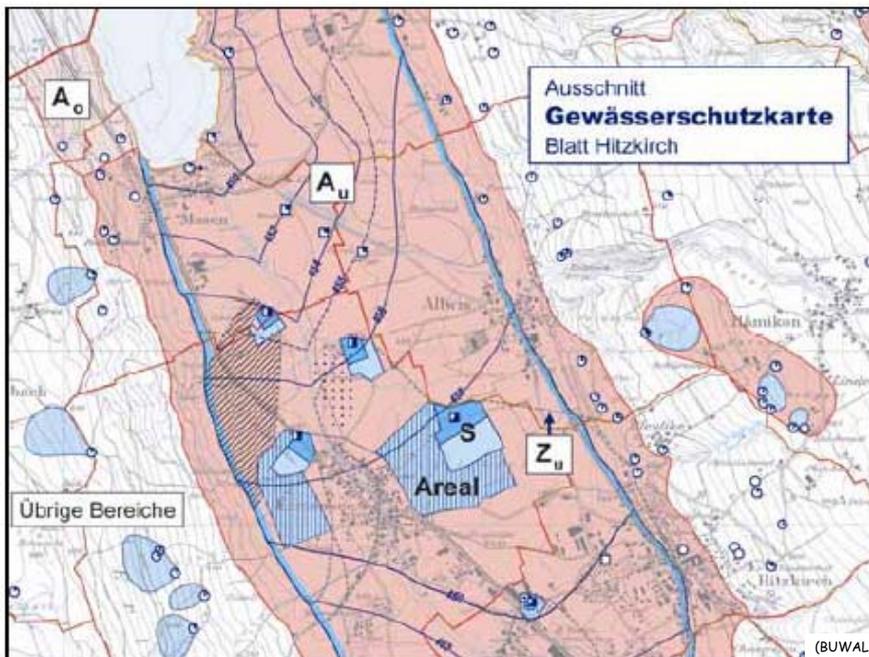
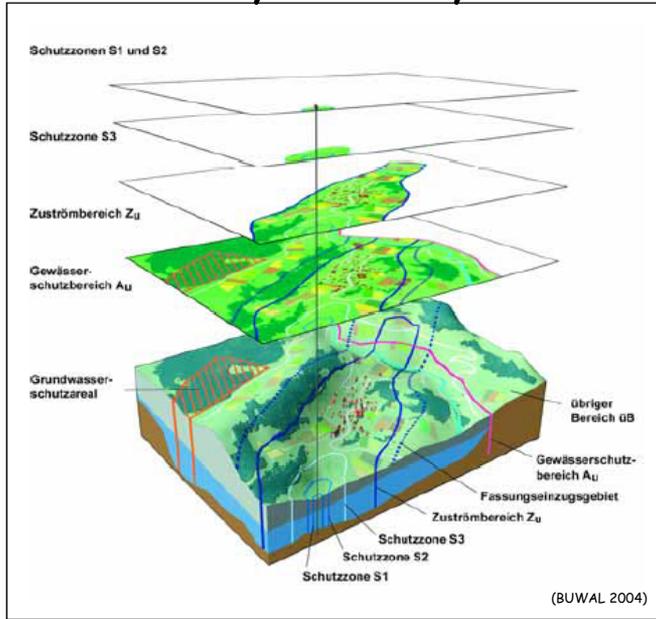


# Grenzwerte (Schweiz)

Nr	Parameter	Anforderung
1	Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	2 mg/l C
2	Ammonium (Summe von $\text{NH}_4^+$ - N und $\text{NH}_3$ - N)	bei oxischen Verhältnissen: 0,08 mg/l N (entspricht 0,1 mg/l Ammonium) bei anoxischen Verhältnissen: 0,4 mg/l N (entspricht 0,5 mg/l Ammonium)
3	Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ - N)	5,6 mg/l N (entspricht 25 mg/l Nitrat)
4	Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ - )	40 mg/l $\text{SO}_4^{2-}$
5	Chlorid ( $\text{Cl}^-$ )	40 mg/l $\text{Cl}^-$
6	Aliphatische Kohlenwasserstoffe	0,001 mg/l je Einzelstoff
7	Monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	0,001 mg/l je Einzelstoff
8	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	0,1 $\mu\text{g/l}$ je Einzelstoff
9	Flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (FHKW)	0,001 mg/l je Einzelstoff
10	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	0,01 mg/l X
11	Organische Pestizide (Pflanzenschutzmittel nach Anhang 4.3 StoV, Holzschutzmittel, Antifouling, usw.)	0,1 $\mu\text{g/l}$ je Einzelstoff. Vorbehalten bleiben andere Werte auf Grund von Einzelstoffbeurteilungen im Rahmen des Zulassungsverfahrens

Zusätzliche Anforderungen an Grundwasser, das als Trinkwasser genutzt wird oder dafür vorgesehen ist, GSchV (1988)

# Bereiche, Zonen, Areal



## Weitere Info:

- o Price: Kap. 11, kap. 13
- o Freeze & Cherry: Kap. 7, Kap. 8.13, Kap. 9
- o Skript "GZ der Hydrogeologie": Kap. 6, Kap. 7, Kap. 8.2
- o Rechtssammlung Schweiz (Gesetze, Verordnungen):  
<http://www.admin.ch/ch/d/sr/sr.html>
- o Wegleitung Grundwasserschutz (BUWAL):  
<http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/de/publikationen/index.html>