

Boden- und Wasserchemie für Nerds und Dummies

Wasser- und Bodenchemie: kompliziert

Schon Berechnungen einer Kalkausfällung sind komplex:

$$\beta_0 = \frac{c_{H_2CO_3}}{c_{H_2CO_3} + c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}}} = \frac{c_{H^+}^2}{c_{H^+}^2 + c_{H^+} \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2}$$

$$K_1 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-}}{c_{H_2CO_3}}$$

$$c_{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+}^2 / f_{H^+}^2 \cdot (c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}})}{(a_{H^+} / f_{H^+} + K_2 / f_{K_2}) \cdot K_1 / f_{K_1}}$$

$$K_2 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{CO_3^{2-}}}{c_{HCO_3^-}}$$

$$a_{H^+} = \frac{\sqrt{c_{H_2CO_3}} \cdot \sqrt{c_{H_2CO_3} \cdot K_1 \cdot f_{K_2} + 4(c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}}) \cdot K_2 \cdot f_{K_1} \cdot f_{H^+}} \cdot \sqrt{K_1}}{2(c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}}) \cdot f_{K_1} \cdot \sqrt{f_{K_2}}} + \frac{c_{H_2CO_3} \cdot f_H \cdot K_1}{2 \cdot (c_{HCO_3^-} + c_{CO_3^{2-}}) \cdot f_{K_1}}$$

Wasser- und Bodenchemie: kompliziert

Beispiel: Austrag von Gülle → viele chemische Prozesse

Ammoniak/Ammonium wird nitrifiziert:



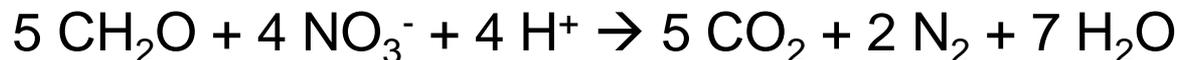
TOC wird durch Mikroben veratmet:



Calcium geht in Lösung, **HCO₃⁻** wird gebildet:



Denitrifizierung



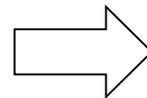
USW.

Wasser- und Bodenchemie: kompliziert → Modellierungsprogramme (Nerds)

Bekanntes und frei verfügbares Programm: PHREEQC

Mischwasserberechnungen sind
so sehr einfach

Analysis	PHREEQC notation	Concentration
Calcium	Ca	412.3
Magnesium	Mg	1291.8
Sodium	Na	10768.0
Potassium	K	399.1
Iron	Fe	0.002
Manganese	Mn	0.0002
Silica, as SiO ₂	Si	4.28
Chloride	Cl	19353.0
Alkalinity, as HCO ₃ ⁻	Alkalinity	141.682
Sulfate, as SO ₄ ²⁻	S(6)	2712.0
Nitrate, as NO ₃ ⁻	N(5)	0.00



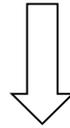
Phase	SI**	log IAP
Anhydrite	-3.03	-7.15
Aragonite	-0.56	-8.81
Calcite	-0.40	-8.81
CO2 (g)	-1.69	-2.94
Dolomite	-0.38	-17.08
Gypsum	-2.55	-7.15



Allgemeine Regeln: Chemie für Dummies

Analogie

Wetterprognose: extrem komplizierte Berechnungen



Wetterprognose: simple Bauernregeln

- Wolkenformen.....
- April, April, der macht was er will.
- Morgenrot schlecht Wetter droht.

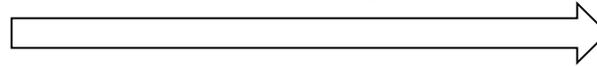
Allgemeine Regeln: Chemie für Dummies

Wetter

Bobachtung:

Prognose (Resultat):

Bauernregel

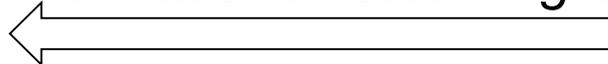


Chemie für Dummies

Folgerung

Resultat (Werte):

Chemische Grundregel



Die wichtigsten 10 Messwerte

Kationen

Calcium (Ca^{2+})
Magnesium (Mg^{2+})
Natrium (Na^+)
Kalium (K^+)

Anionen

Hydrogencarbonat (HCO_3^-)
Chlorid (Cl^-)
Nitrat (NO_3^-)
Sulfat (SO_4^{2-})

Messgrößen: pH und Temperatur

8 Ionen → $\geq 95\%$ aller anorganischer Inhaltsstoffe
10 Messwerte → chemische Modellierung möglich

Ammonium, Nitrit, Phosphat, Aluminium, Silicium, Fluorid,
(Carbonat) etc. sind meistens vernachlässigbar

Die wichtigsten 8 Ionen: Herkunft → Regenwasser

Calcium: vernachlässigbar

Magnesium: vernachlässigbar

Natrium: ca. 0.4 mg/L (0.5-15, Median 7 mg/L)

Kalium: ca. 0.1 mg/L (0.4-3, Median 2 mg/L)

Hydrogencarbonat vernachlässigbar

Chlorid ca. 0.5 mg/L (2009) (Median 12 mg/L)

Nitrat (NH_4^+ , Nitrit): bis ca. 4.5 mg/L als Nitrat (2009)

Sulfat: ca. 1-2 mg/L (3-30, Median 11 mg/L)

Gelöste Stoffe stammen vom Boden oder Menschen

Die wichtigsten 8 Ionen: Herkunft → Boden/Mensch

- Calcium:** Kalksteinböden (auch CaMgCO_3),
wenig anthropogen, ↑ Alter, ↑ TOC
- Magnesium:** Mineralien (weniger gut löslich), wenig
anthropogen, Mg-Dünger?
- Natrium:** Tonmineralien (↑Tiefenwasser),
Mensch: Streusalz, Gülle
- Kalium:** überwiegend natürlicher Ursprung

Die wichtigsten 8 Ionen: Herkunft → Boden/Mensch

Hydrogencarbonat

f(Calcium und pH), ↑TOC, ↑Alter

Chlorid

meist erhöht durch Gülle, geogener Einfluss klein, ↑Tiefenwasser.

Nitrat (NH_4^+ , Nitrit):

Eintrag durch Gülle, Wald ≤ 20 mg/L.

Sulfat:

geogene Schwankung meist klein
erhöht durch Denitrifizierung (O_2 klein)

Anwendung

Kationen

Calcium (Ca^{2+})

Magnesium (Mg^{2+})

Natrium (Na^+)

Kalium (K^+)

Anionen

Hydrogencarbonat (HCO_3^-)

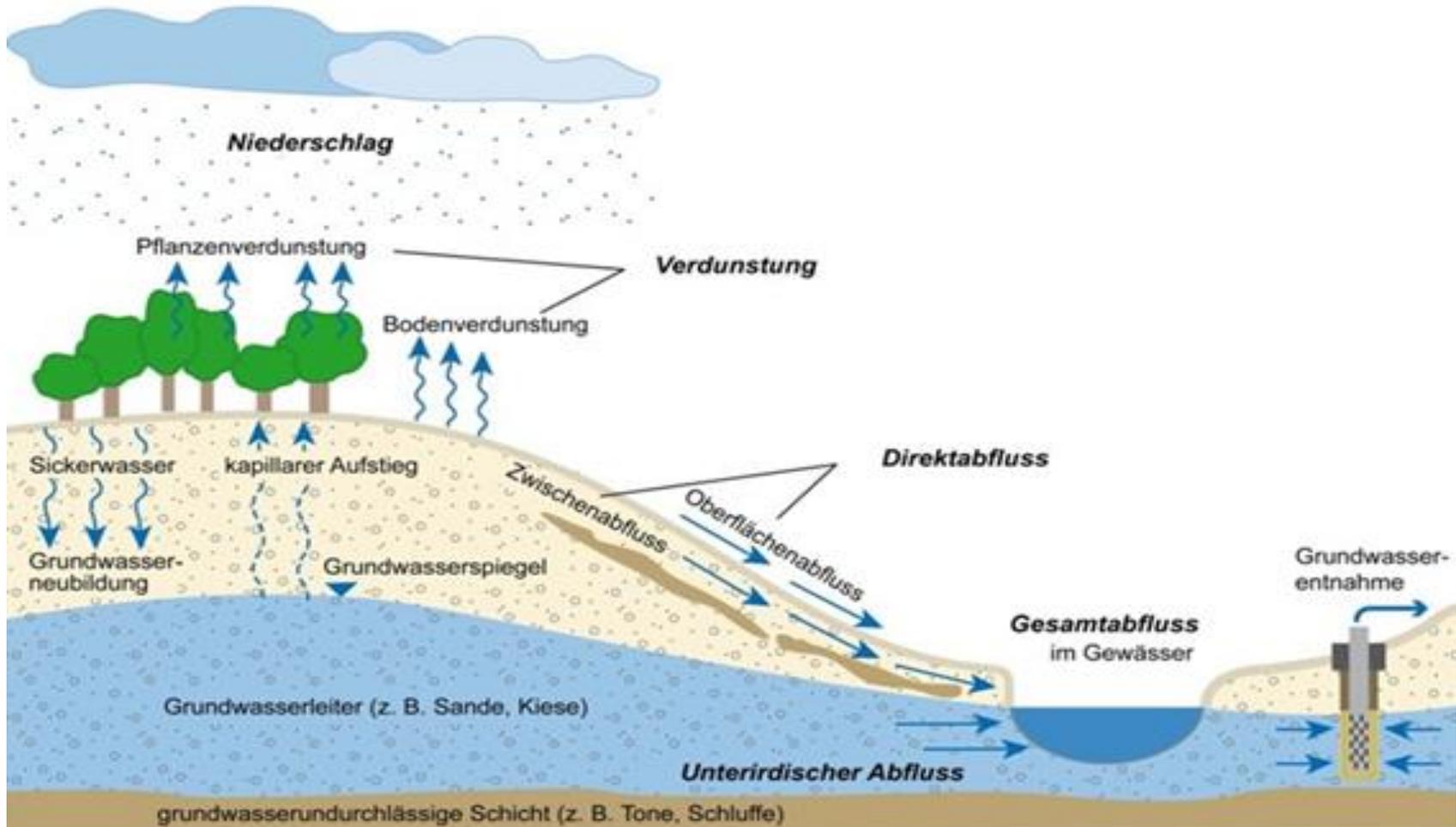
Chlorid (Cl^-)

Nitrat (NO_3^-)

Sulfat (SO_4^{2-})

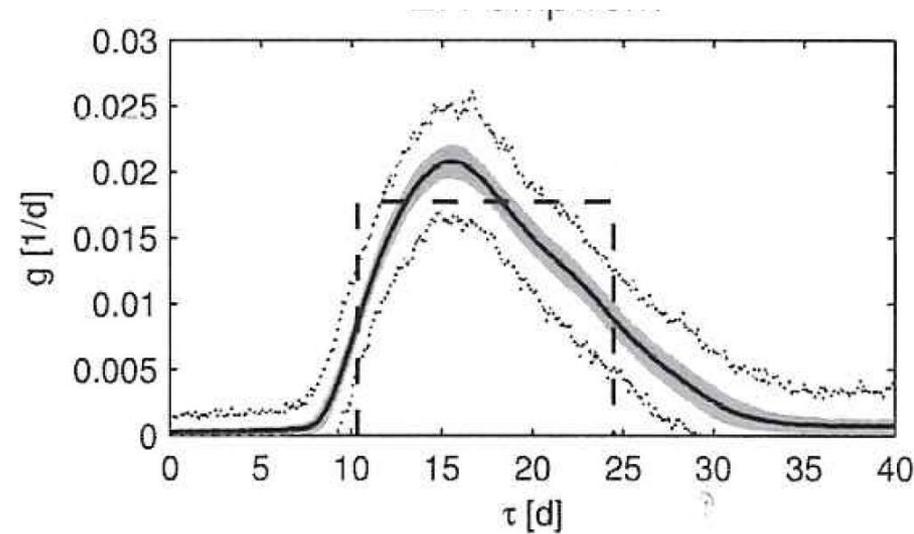
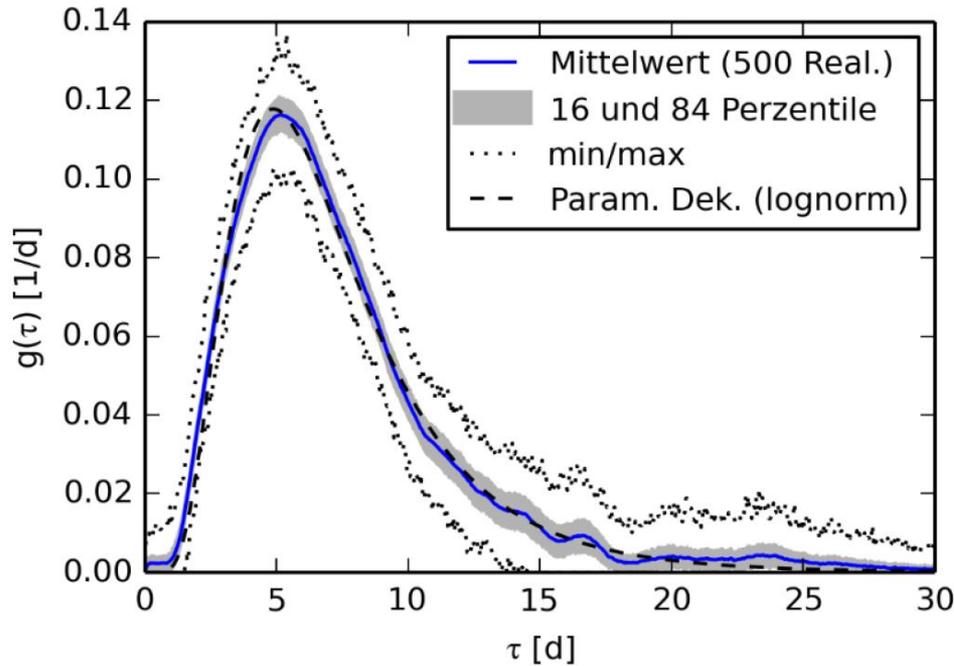
Messgrößen: pH und Temperatur

Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Fließzeit



Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Fließzeit

Junges Grundwasser



Ca: 65 mg/L / HCO₃⁻: 244 mg/L
Mg: 12 mg/L

Ca: 69 mg/L / HCO₃⁻: 262 mg/L
Mg: 12 mg/L

Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Fließzeit

Altes Grundwasser

Ca: 113 mg/L / HCO₃⁻: 470 mg/L / Mg: 39 mg/L (Nitrat konstant 12 mg/L)

Ca: 108 mg/L / HCO₃⁻: 380 mg/L / Mg: 27 mg/L (Nitrat 26-30 mg/L)

Hinweis: Im Sandgestein löst sich weniger Calcium, womit ein junges Grundwasser vorgetauscht würde. Verbreitung im TG?

Wichtig: hoher TOC-Gehalt kann den Ca-Gehalt auch erhöhen!

Ca: 138-156 mg/L / HCO₃⁻: 490 – 560 mg/L / Mg: 18.6 – 20.9 mg/L

hoher TOC, Nitrat 23-40 mg/L → hoher Ca-Gehalt wegen hohem TOC 

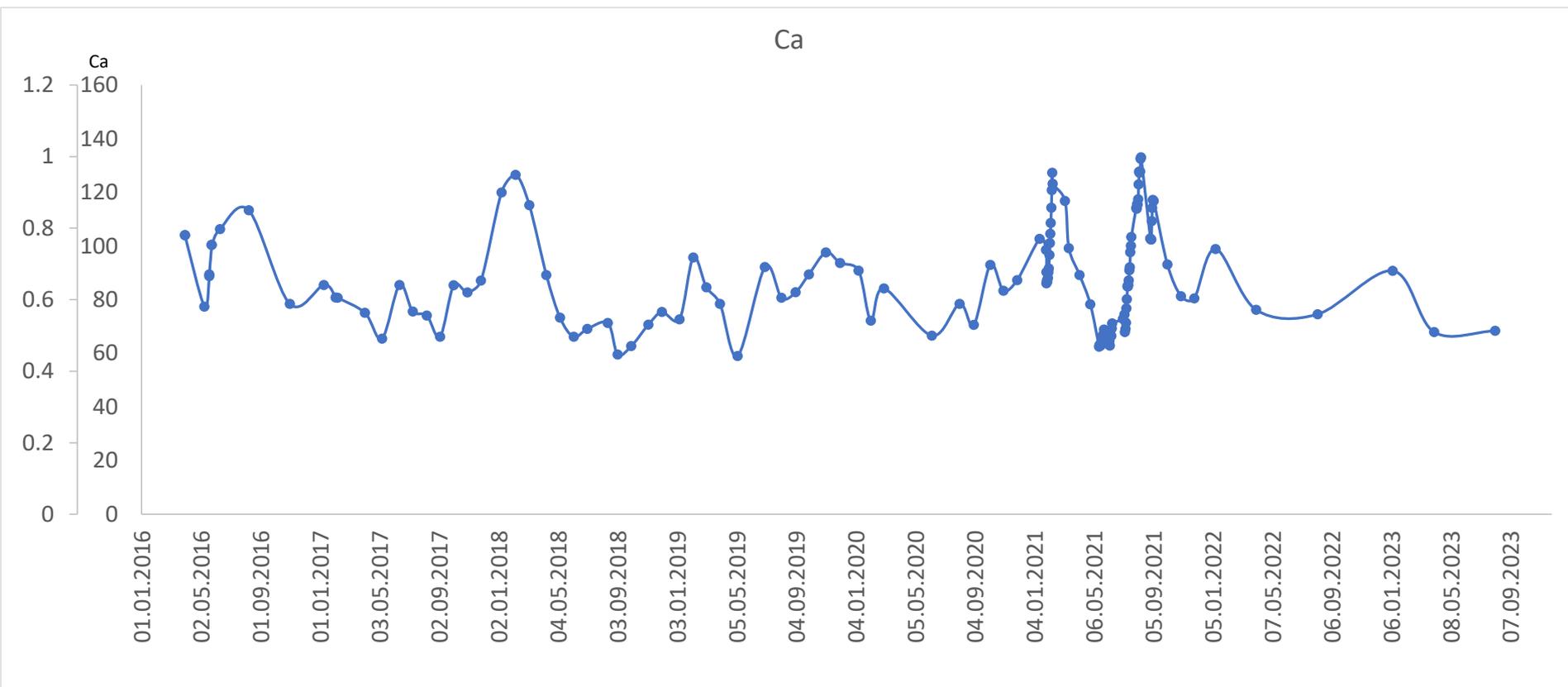
Einschub: Eintrag von TOC erhöht Ca und HCO_3^-

- Organische Substanzen werden durch Mikroben **veratmet**:
- $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- CO_2 entsteht, der pH sinkt (**Säure** entsteht)
- **Säure** löst **Kalk**:
- $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

Merke: über lange Fließstrecken
fällt Kalk wieder aus!

Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Fließzeit

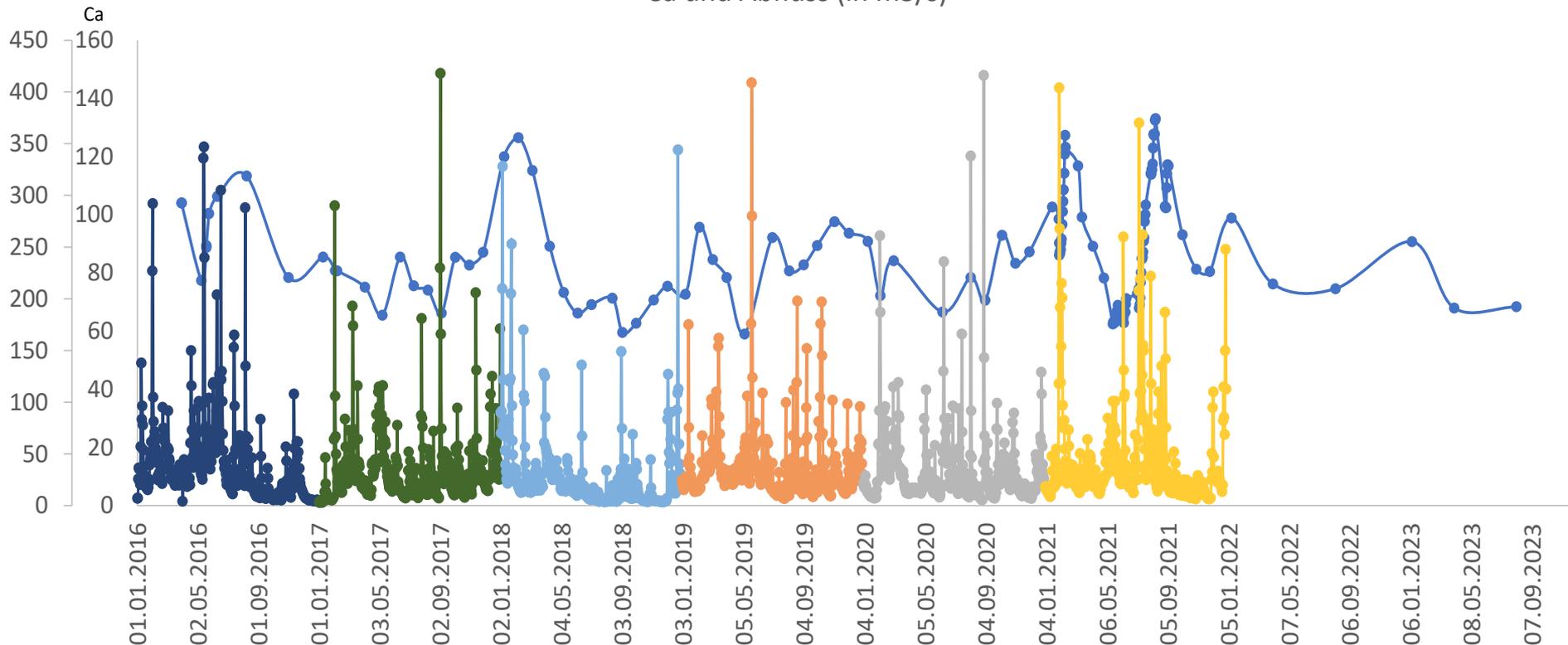
Anwendung: Herkunft Infiltrat Uferfiltratpumpwerk (viel junges Infiltrat bei Hochwasser?)



Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Fließzeit

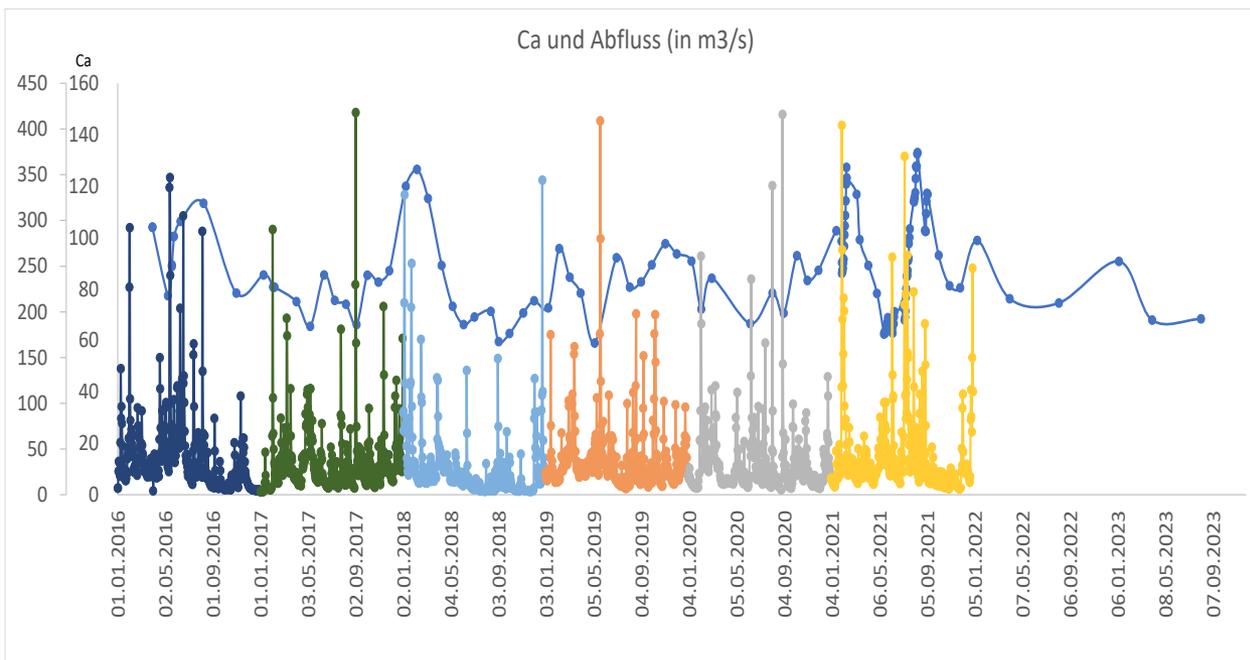
Anwendung: Herkunft Infiltrat Uferfiltratpumpwerk (viel junges Infiltrat bei Hochwasser?)

Ca und Abfluss (in m³/s)



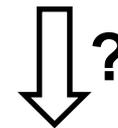
Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Flie遝szeit

Anwendung: Herkunft Infiltrat Uferfiltratpumpwerk (viel Infiltrat bei Hochwasser?)



↑ **Abfluss (= Pegel)**

↑ **Calcium**



- **Flusswasser enthält wenig Ca**
- **i.d.R mehr Flussinfiltrat bei höherem Pegel**

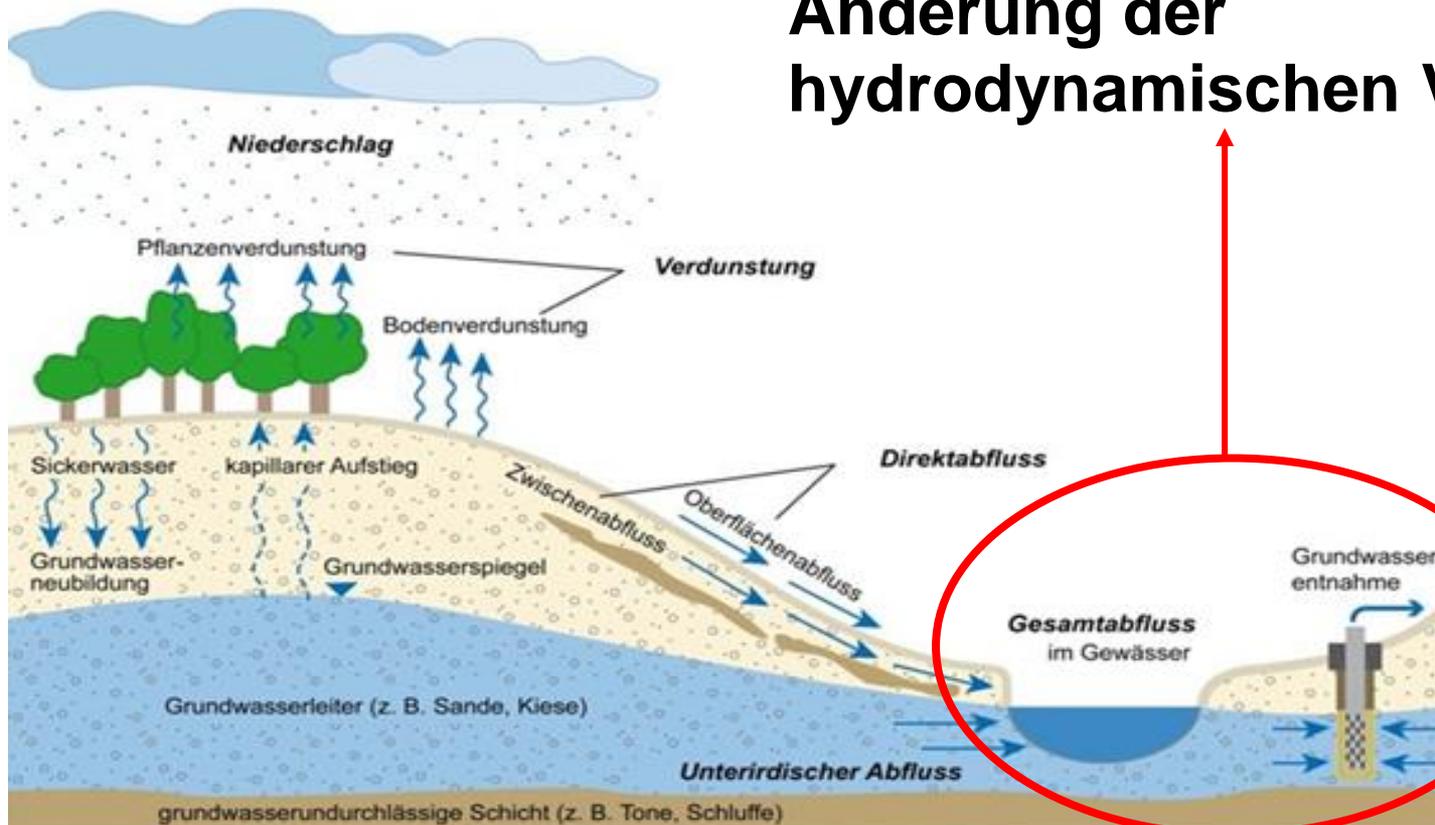
Regel: Ca, HCO₃⁻ (Mg) steigen mit der Fließzeit

Anwendung: Herkunft Infiltrat Uferfiltratpumpwerk (viel Infiltrat bei Hochwasser?)

Änderung der hydrodynamischen Verhältnisse

Zwingende
Folgerung:

↑ Pegel Thur
↑ Landseitiges
Infiltrat



Anwendung

Kationen

Calcium (Ca^{2+})
Magnesium (Mg^{2+})
Natrium (Na^+)
Kalium (K^+)

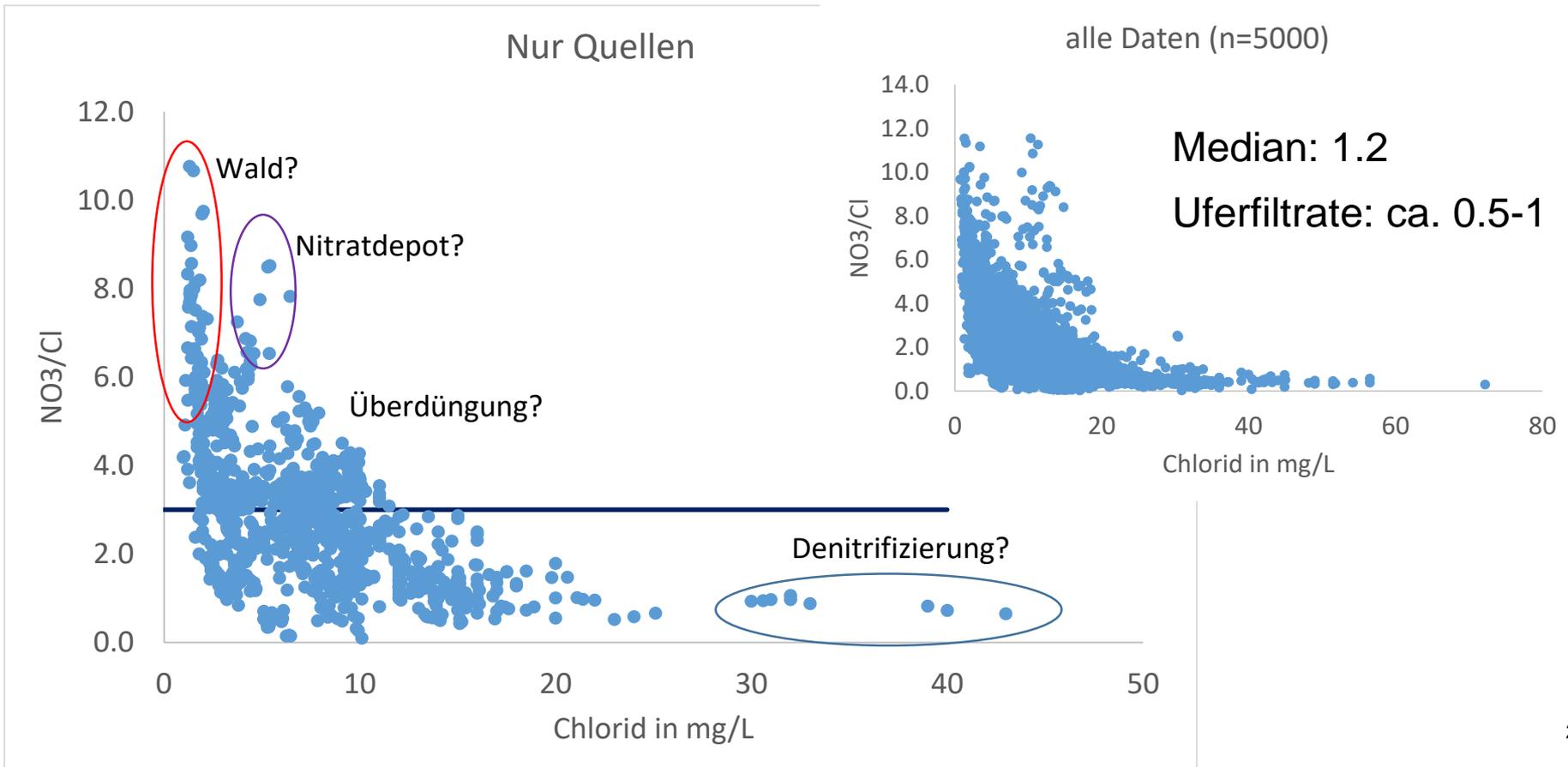
Anionen

Hydrogencarbonat (HCO_3^-)
Chlorid (Cl^-)
Nitrat (NO_3^-)
Sulfat (SO_4^{2-})

Messgrößen: pH und Temperatur

Regel: Gülle trägt immer Nitrat und Chlorid ein

Daumenregel Quellen: $\text{NO}_3/\text{Cl} = 1 - 5$



Einschub: Ungewöhnliche NO_3/Cl Verhältnisse

Wald

Niedrige Chloridwerte bei Nitratwerten ≤ 20 mg/L. Hohes NO_3/Cl Verhältnis ist möglich. Nitratbildung über Wurzeln
Mythos: verantwortlich für Nitratwerte über Höchstwert

Überdüngung

Grosses NO_3/Cl Verhältnis bei hohen Nitratwerten aber durchschnittlichen Chloridwerten.

Nitratdepot

Sehr grosses NO_3/Cl Verhältnis bei z.T. sehr hohen Nitratwerten aber «niedrigen» Chloridwerten.

Denitrifikation

Sehr kleines NO_3/Cl Verhältnis bei hohen Sulfatwerten.

Einschub : Ungewöhnliche NO₃/Cl Verhältnisse

Nitratdepot: Erklärung

Depot → Nitratein- und austrag sowie NO₃⁻ und Cl⁻ entkoppeln sich.

Nitrat und Chlorid bewegen sich üblicherweise zusammen mit der Wasserfront. Erklärung für die Entkopplung?

Nitrat wandelt sich bei kleinem **Sauerstoffgehalt** um. Bsp.:



NH₄⁺ wird im Boden adsorbiert → Chlorid «entkoppelt» sich so vom Nitrat bzw. nun NH₄⁺ (da **Chlorid weiterwandert**).

Mobilisierung: **Sauerstoffgehalt** steigt: NH₄⁺ → NO₃⁻

Das NO₃⁻ ist wieder mobil und wird darum freigesetzt.

Einschub : Ungewöhnliche NO₃/Cl Verhältnisse

Denitrifikation: Nitrat << 10 mg/L, erhöhtes Sulfat



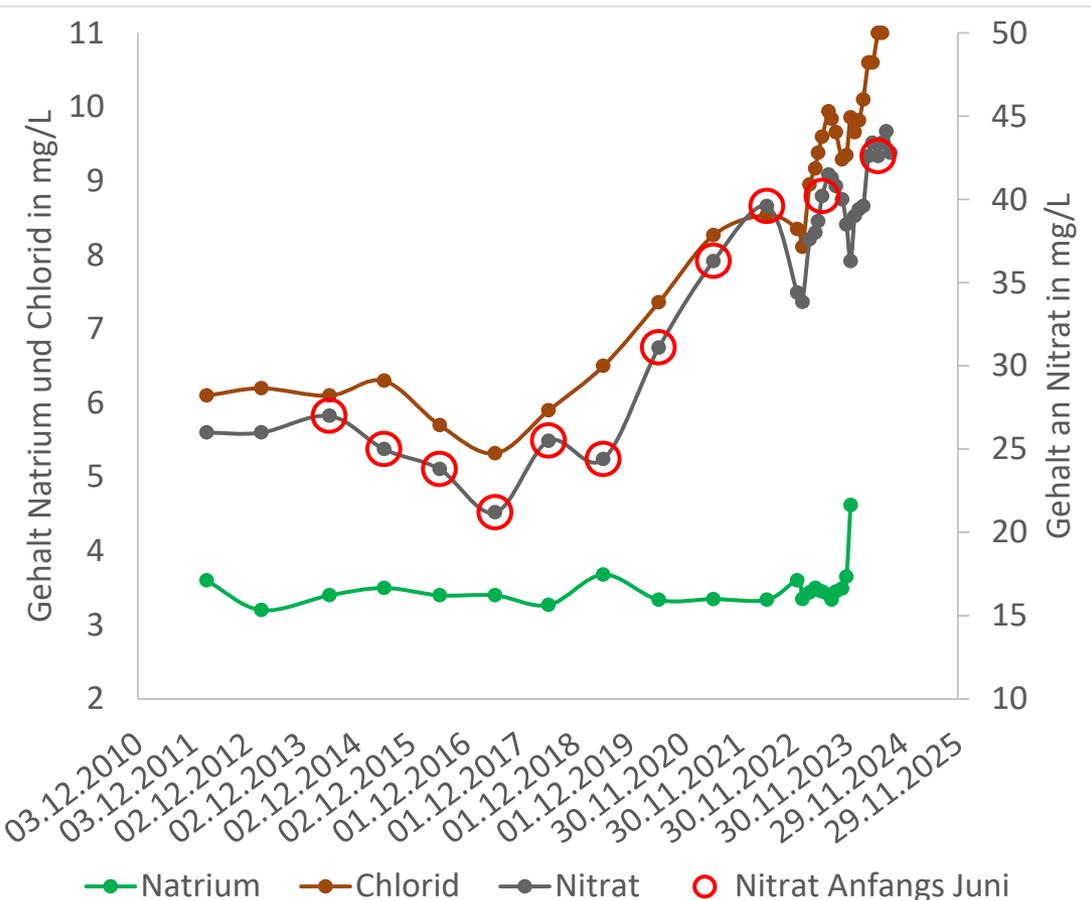
Anwendung: NO₃⁻ sehr tief? UND SO₄²⁻ > 25 mg/L?

Erfasst am	Säureverbrauch (pH 4.3) [mmol/l]	Calcium [mg/l]	pH-Wert (Labor)	Chlorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Sulfat [mg/l]	TOC [mg/l]
28.11.2023	7.17	105	7.26	9.82	3.14	34.7	0.51
04.09.2023	7.14	103	7.35	10.1	0.97	38.2	0.38
15.03.2023	7.26	104	7.31	9.91	2.68	39.3	0.51
06.09.2022	7.76	127.2	7.21	13.5	39.4	15	0.69

Merke: sollte FeS₂ Kapazität erschöpft sein oder O₂ steigen, dann wird sich NO₃⁻ erhöhen.

Regel: Gülle trägt Nitrat und Chlorid ein

Anwendung 1: Herkunft des Nitrats unklar.



NO_3^- folgt dem Cl⁻
 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- = 3.7 - 4.6$ (eher Überdüngung?)

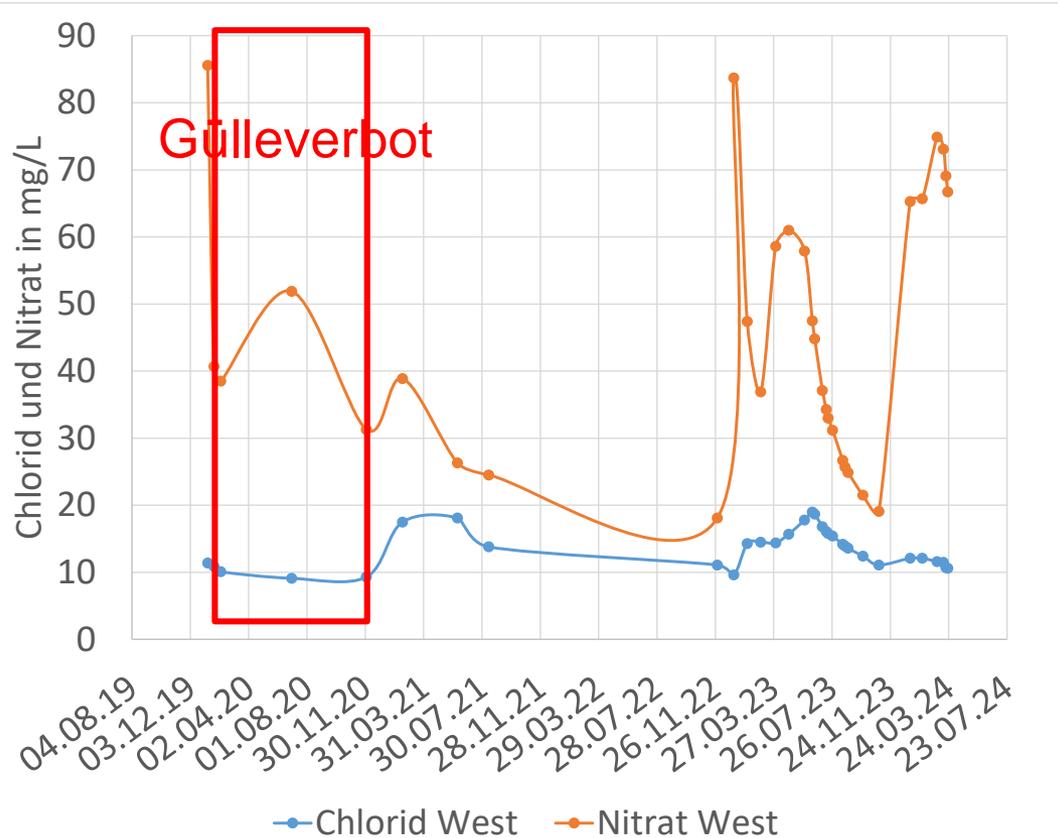
Fazit: Gülle ist die Quelle.

P.S.: Wieso steigt $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ nicht ab 2020?

P.S.: Winter 2023 Eintrag von Streusalz

Regel: Gülle trägt Nitrat und Chlorid ein

Anwendung 2: Sehr hohe Nitratwerte



NO_3^- hoch Winter und Sommer

NO_3^- folgt dem Cl^- nicht konsequent

$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ zwischen 2 – 9

Nitratquelle unklar.

Regel: Gülle trägt Nitrat und Chlorid ein

Anwendung 2: Sehr hohe Nitratwerte

Erklärung Anstieg Winter: Nitratdepot

Während der Wachstumsperiode dringt das Regenwasser im begrünten Feld nicht in eine Tiefe von > 90cm vor.

Viele Pflanzen wurzeln nicht so tief.

NO_3^- oder absorbiertes NH_4^+ bleibt im Boden während der Wachstumsperiode liegen.

Im Winter kann das NH_4^+ nitrifiziert und mobilisiert werden, wobei kein Chlorid freigesetzt wird.

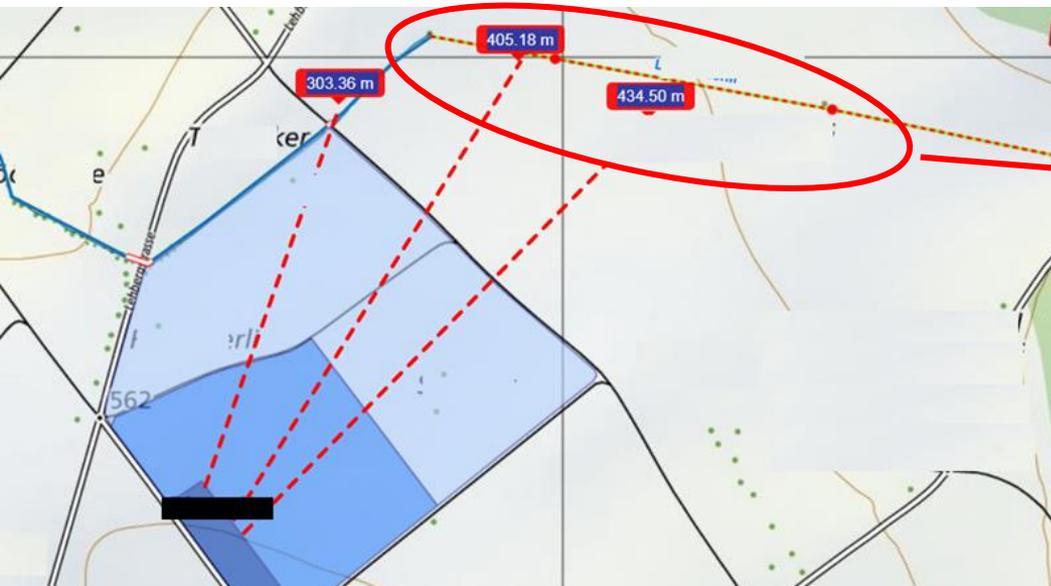


Regel: Gülle trägt Nitrat und Chlorid ein

Anwendung 2: Sehr hohe Nitratwerte

Erklärung Anstieg Sommer: Nitratdepot (nicht bewiesen)

Wasser dringt via horizontaler Infiltration in Tiefe von ≥ 1 m ein.



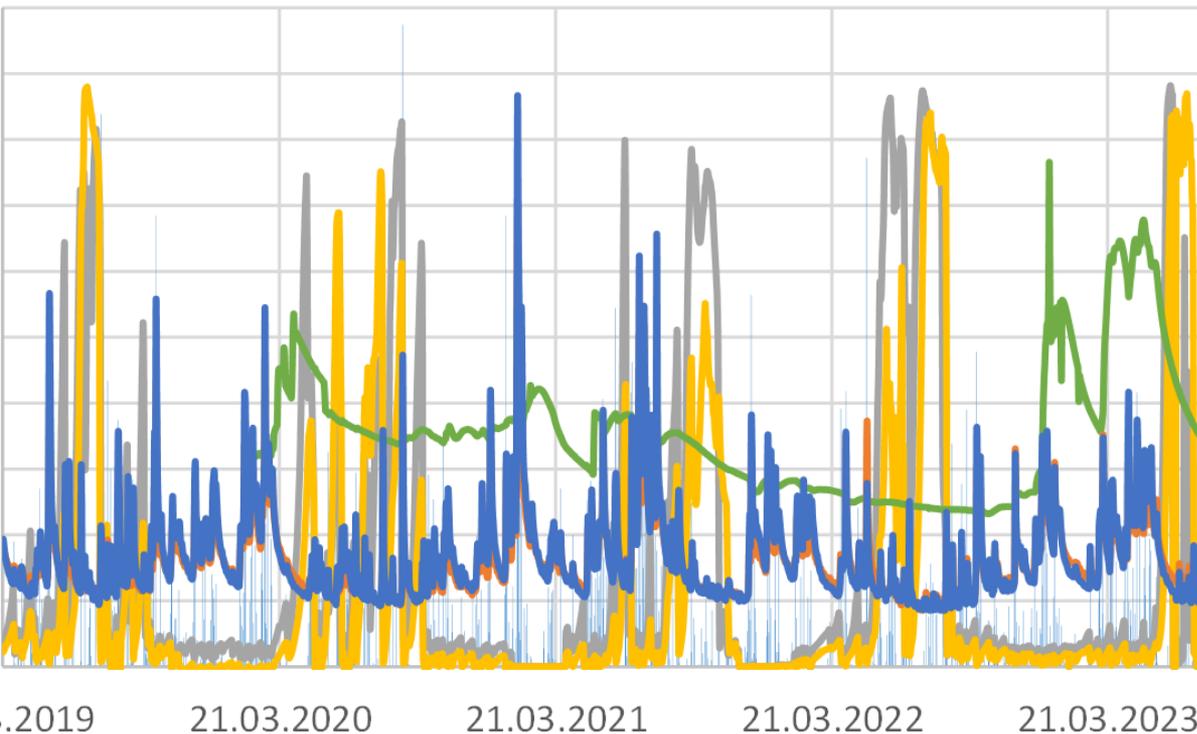
Eingedohlter Bach in Tiefe von 1-2 Metern

(Sickerröhre oder undicht?)

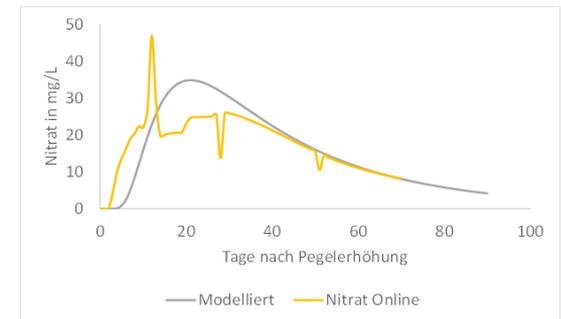
Regel: Gülle trägt Nitrat und Chlorid ein

Anwendung 2: Sehr hohe Nitratwerte

Erklärung Anstieg Sommer: Nitratdepot (nicht bewiesen)



Nitrat steigt, wenn:
Bachpegel hoch
Boden feucht



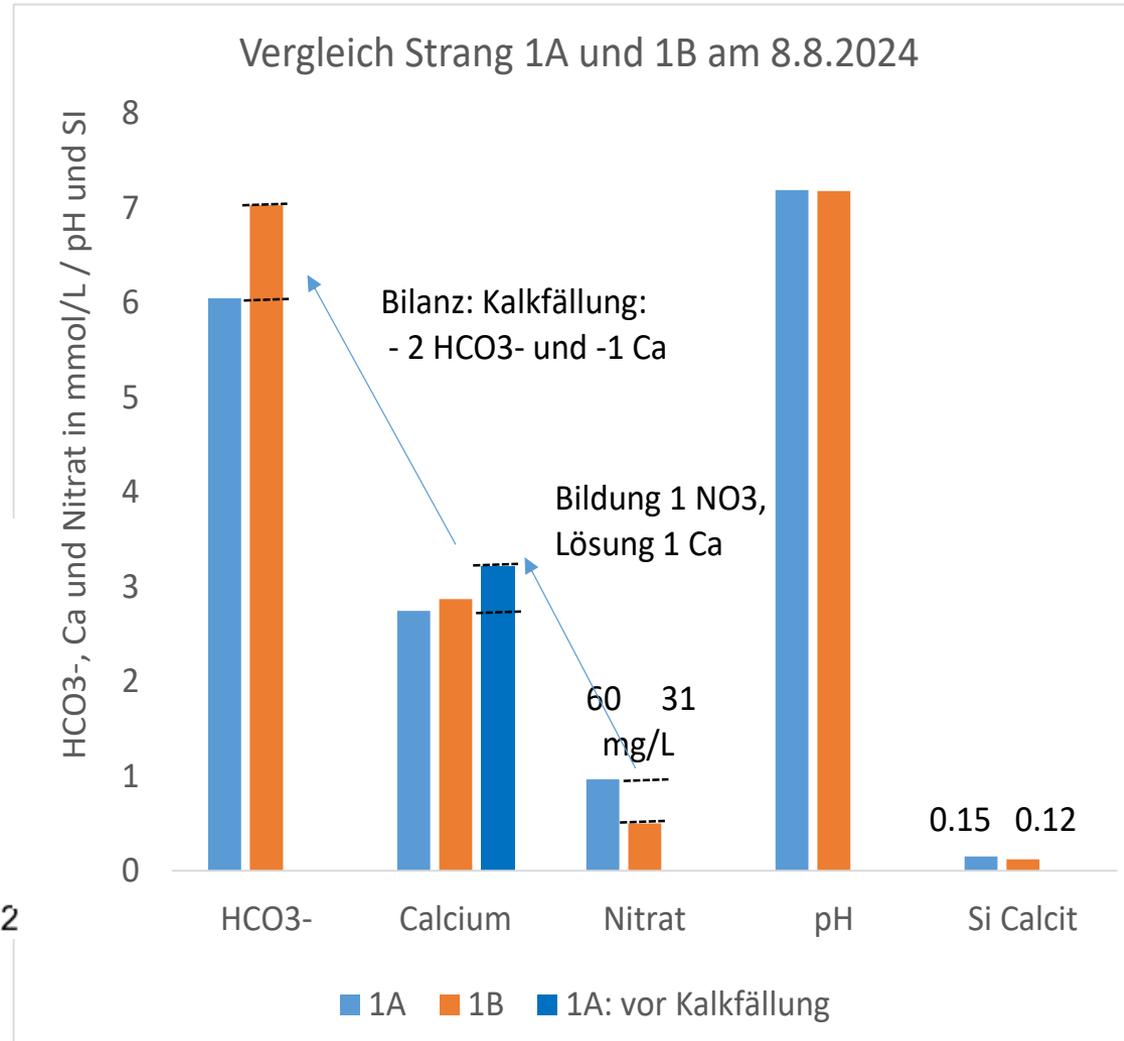
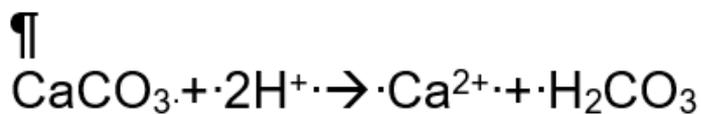
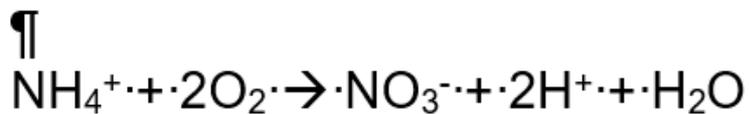
Dispersion modelliert für 400m₂₉

Regel: Gülle trägt Nitrat und Chlorid ein

Anwendung 2: für Nerds:

Es wird NH_4^+ nitrifiziert und Kalk (CaCO_3) bis zum Gleichgewicht ausgefällt.

Eine stark-simplifizierte Bilanz!



Spurenstoffe: mehr als nur Verunreinigungen

Benzotriazol, Acesulfam, Carbamazepin, Kontrastmittel.....
Geschirrspüler Light Produkte Medikament (Epi) Spital

Gelangen via ARA / Abwasser in das Trinkwasser → **Tracer**

Anwendung

In einem GWPW wurden sporadisch E.coli gefunden. Bach: Ja.
ARA stromaufwärts: Nein. Traceranalyse: Nur Benzotriazol.

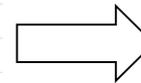
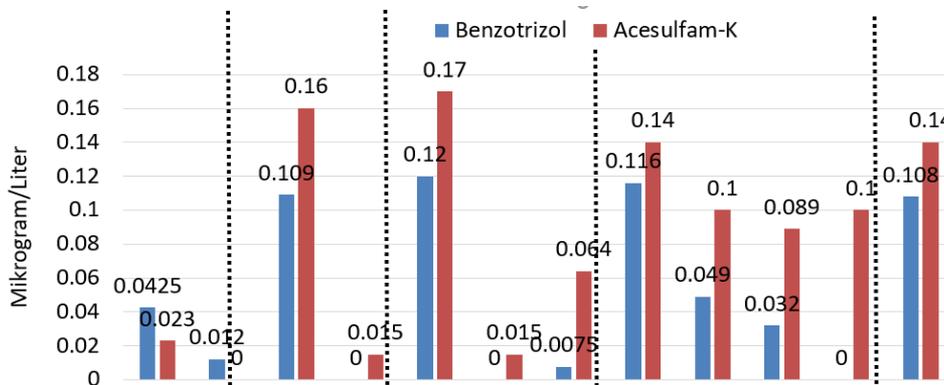
Interpretation: Abwasser (kleiner Personenkreis)

Spurenstoffe: mehr als nur Verunreinigungen (Nerd)

Sie werden durch Ozon abgebaut. Beispiel Acesulfam:

Anwendung

Kontrolle der Desinfektionsleistung einer Ozonungsanlage



ct-Wert mg min/L	Benzotriazol ct-Wert	Acesulfam-K ct-Wert	lomeprol ct-Wert
6	4	>8	
18	>10	21	16
16	>10	22	10
9	9	9	9
4	4.1	4.1	5
3	2.75	3.1	
13	>10	15	12
9	>10	10	7

Einschub: Sauerstoff und Eisen

Frage Kunden: Wieso soll Sauerstoffsättigung unter 30% zu Korrosion führen.... (Standardsatz im KLF Bericht)

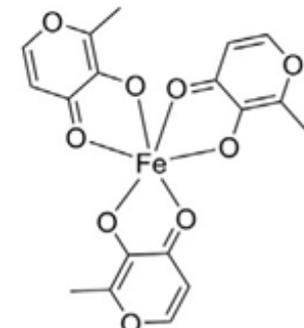
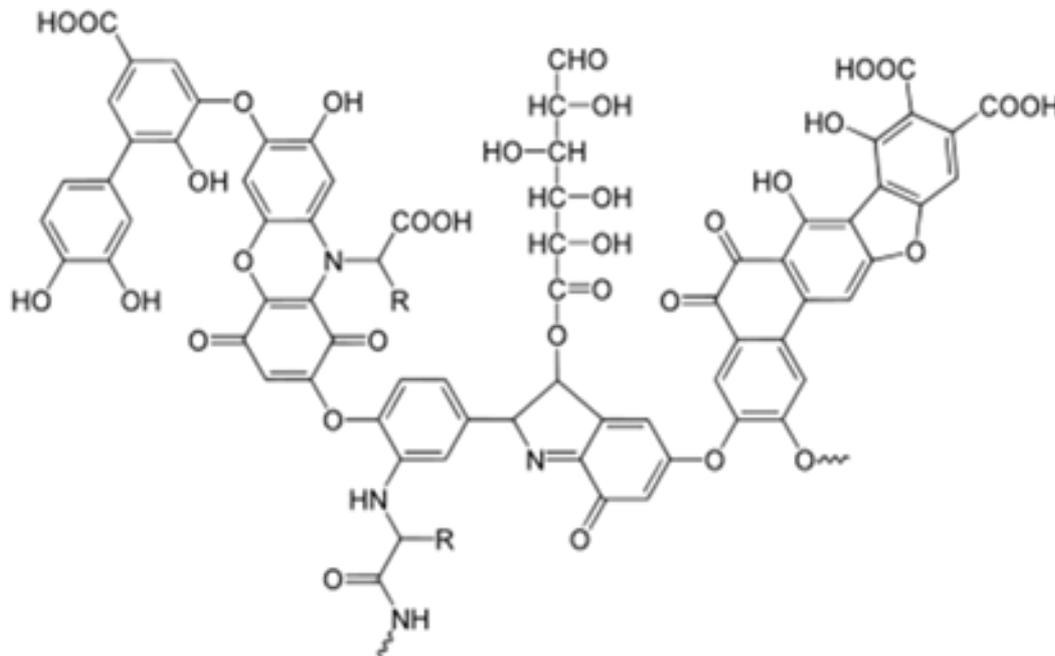
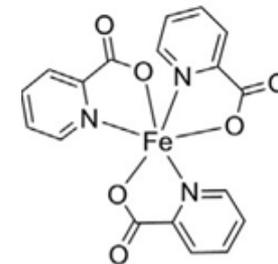
- Wo kein **Sauerstoff** da keine Korrosion (Fe_2O_3)
- Ungeschütztes Eisen reagiert mit Sauerstoff sofort.
- Das Eisenoxid schützt das Eisen im Wasser.
- Wo Sauerstoff ist, findet man kein gelöstes Eisen.
- Eisenoxid löst sich im **sauerstoffarmen** Wasser auf
- Schutzschicht wird abgebaut \rightarrow sobald $\text{O}_2 \uparrow \rightarrow$ Korrosion

Ergänzung : Sauerstoff und Eisen (Nerd)

Wo Sauerstoff ist, findet man kein gelöstes Eisen.

Eisenquellen: wie geht das?

Huminsäuren schützen das Eisen.



Übersicht: Wenige Parameter, viel Information

- Änderungen im Verlauf einzelner Parameter der Standardchemie liefern wichtige Hinweise (genügend Daten)
- Schwankende Ca- und HCO_3 Gehalte: variieren die hydrogeologischen Verhältnisse?
- Plötzlich erhöhte Ca- und HCO_3 Werte: naher TOC Eintrag?
- Eintrag Nitrat via Gülle? → Nitrat folgt dem Chlorid → Ja. Verhältnis $\text{NO}_3/\text{Cl} = 1 - 3$ → typisch.
- Nitrat erhöht und NO_3/Cl zwischen 4 - 5: Überdüngung?
- $\text{NO}_3/\text{Cl} \gg 5$ bei $\text{NO}_3 > 15$ mg/L: Nitratdepot?
- Ein- u. Austrag NO_3 bzw NO_3 und Cl entkoppelt: Nitratdepot?
- $\text{NO}_3/\text{Cl} \leq 1$ bei $\text{Cl}^- > 10$ und $\text{SO}_4^{2-} > 25$ mg/L: Denitrifikation?