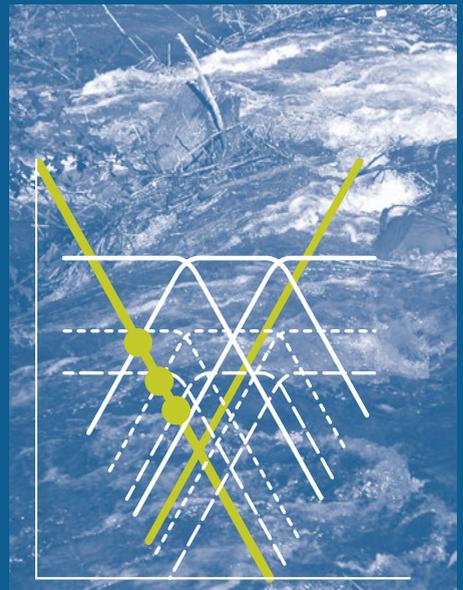


Laura Sigg
Werner Stumm

Aquatische Chemie

Einführung
in die Chemie
natürlicher
Gewässer

6. Auflage



Laura Sigg war 1980–2015 Leiterin einer Forschungsgruppe an der Eawag (Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs), sowie seit 1991 Titularprofessorin am Department Umweltwissenschaften der ETH Zürich. Sie hat über 30 Jahre Erfahrung in Chemie natürlicher Gewässer in Forschung und Lehre.

Werner Stumm (1924–1999) war von 1970–1992 Professor an der ETH Zürich und Direktor der Eawag.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 6., überarbeitete Auflage 2016, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

ISBN 978-3-7281-3767-8 (Printausgabe)

ISBN 978-3-7281-3768-5 (E-Book)

DOI 10.3218/3768-5

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

www.vdf.ethz.ch
verlag@vdf.ethz.ch

Vorwort

Das Lehrbuch „Aquatiscche Chemie“ wurde in der 5. Auflage vollständig neu bearbeitet und erscheint in der 6. Auflage mit einigen Korrekturen und Änderungen. Es behandelt die Grundlagen der aquatischen Chemie, der Chemie wässriger Lösungen und ihrer Anwendung auf die natürlichen Gewässer und auf andere aquatische Systeme. Es ist sowohl für Studierende der Umweltwissenschaften und verwandter Gebiete wie der Hydrologie, Limnologie, Hydrobiologie, Ökologie und Geochemie wie auch für Berufsleute in der Praxis des Wassermanagements und der Wassertechnologie nützlich. Das Buch setzt nur grundlegende Kenntnisse der Chemie voraus, wie sie etwa einer Einführungsvorlesung in allgemeiner Chemie entsprechen.

Die aquatische Chemie baut auf den Grundlagen der Lösungschemie auf und wendet diese auf die Bedingungen natürlicher aquatischer Systeme an. Säure-Base-Reaktionen, Fällung und Auflösung fester Phasen, Koordinationsreaktionen, Redoxreaktionen sowie Reaktionen an Grenzflächen sind die wichtigsten Reaktionstypen, die eingehend aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichte und der kinetischen Gesetzmässigkeiten behandelt werden. Daraus ergeben sich die Voraussetzungen zum Verständnis der Zusammensetzung von Seen, Flüssen, Grundwasser, Sedimenten und der chemischen Prozesse in diesen natürlichen Systemen sowie in technischen Systemen der Abwasserreinigung und der Trinkwasseraufbereitung. Die chemischen Reaktionen sind in den aquatischen Systemen mit den biologischen Prozessen gekoppelt, worauf in verschiedenen Kapiteln eingegangen wird.

Seit den ersten Auflagen dieses Buchs hat sich das Gebiet der aquatischen Chemie stark entwickelt. Mit der 5. Auflage wurden alle Kapitel unter dem Gesichtspunkt neuer Entwicklungen revidiert. Neue Abschnitte sind vor allem in den Kapiteln 6 (Metallionen in wässriger Lösung), 8 (Redoxprozesse), 9 (Grenzflächenchemie) und 11 (Biogeochemische Kreisläufe einiger Elemente) zu finden. Das Kapitel 12 behandelt die Anwendungen auf die aquatischen Systeme See, Fliessgewässer und Grundwasser und stellt eine Brücke von den theoretischen Grundlagen zur Praxis von analytischen Wasseruntersuchungen her. Das Verhalten synthetischer organischer Verbindungen in den aquatischen Systemen wird hier allerdings ausgeklammert, weil dieses Thema, obwohl von grosser Wichtigkeit, den Rahmen dieses Buchs sprengen würde. Zu diesem Thema wird auf andere umfangreiche Lehrbücher verwiesen.

Die Übungen am Schluss jedes Kapitels sollen zu einem vertieften Verständnis des Stoffs beitragen. Die Übungslösungen (nur numerische Resultate) am Schluss des Buchs dienen zur Selbstkontrolle.

Die weiterführende Literatur zu jedem Kapitel enthält Hinweise auf wichtige Bücher und Literaturreferenzen zu den jeweiligen Themen. Die Literaturreferenzen im Text, obwohl umfangreicher als in früheren Auflagen, weisen nur exemplarisch auf einige wichtige Arbeiten oder auf Arbeiten, aus denen die Beispiele bezogen wurden, und sind keineswegs eine umfassende Darstellung der Literatur auf diesem Gebiet.

Die aktuelle Auflage sowie die früheren Auflagen wurden wesentlich durch das grundlegende Werk „Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters“, W. Stumm und J. J. Morgan, 3rd edition 1996 (Wiley-Interscience), beeinflusst. Leider ist Werner Stumm 1999 verstorben. Ein grosser Teil dieses Buchs ist aber nach wie vor seinem Beitrag zu verdanken.

Wie in früheren Auflagen erwähnt, sind viele Ideen anderer Kollegen aus diesem Gebiet eingeflossen, insbesondere sollen hier James J. Morgan, François M. M. Morel, Jürg Hoigné, Charles O'Melia und Barbara Sulzberger genannt werden. Für die vorliegende Auflage möchte ich Adrian Ammann, Renata Behra, Philippe Behra, Silvio Canonica, Renata Hari, Stephan Hug, Bernd Nowack, Niksa Odzak, Flavio Piccapietra, Irène Schwyzer und Theodora Stewart für Diskussionen und für das kritische Durchlesen der Kapitel und Übungen danken. Viele Doktorandinnen und Doktoranden an der Eawag und Studierende an der ETH haben durch ihre Fragen und kritischen Bemerkungen zur Verbesserung beigetragen. Renata Hari hat zum Kapitel 12 Auswertungen und Abbildungen zu den Fliessgewässern beigesteuert. Aus der französischen Version dieses Buchs („Chimie des milieux aquatiques“, L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, 5. Auflage 2014, Dunod) wurden Ideen und Revisionen in die aktuelle Auflage übernommen, wofür ich Philippe Behra danke. Lydia Zweifel hat mit grosser Sorgfalt die grafischen Darstellungen erstellt.

Für die vorliegende 6. Auflage wurden einige kleinere Korrekturen und Änderungen insbesondere in den Kapiteln 7, 10 und 11 vorgenommen.

Eawag, Dübendorf, Juni 2016

Laura Sigg

Inhalt

1	Einführung in die chemische Zusammensetzung natürlicher Gewässer	19
1.1	<i>Gewässer als Ökosysteme</i>	19
1.2	<i>Globaler Wasserkreislauf</i>	20
1.3	<i>Chemische Prozesse in den Gewässern</i>	21
1.3.1	Verwitterungsprozesse	22
1.3.2	Austausch zwischen Atmosphäre und Wasser	23
1.3.3	Wechselwirkungen zwischen Organismen und Wasser.....	24
1.3.4	Anthropogene Einträge in Gewässer.....	27
1.4	<i>Typische Zusammensetzung verschiedener Gewässer</i>	28
1.5	<i>Wasser und seine einzigartigen Eigenschaften</i>	31
	Aquoionen	33
1.6	<i>Wichtige Reaktionstypen in Gewässern</i>	34
	<i>Literatur</i>	35
	Lehrbücher	35
	Weiterführende Literatur.....	35
	<i>Übungen</i>	37
	<i>Anhang Kapitel 1: Einheiten und Konstanten</i>	38
	Tab. A.1: Konzentrationseinheiten	38
	Tab. A.2: Internationale Einheiten für physikalische Quantitäten	39
	SI-Präfixe für Einheiten	40
	Tab. A.3: Nützliche Umrechnungsfaktoren	40
	Tab. A.4: Wichtige Konstanten.....	41
2	Säuren und Basen	43
2.1	<i>Einleitung</i>	43
2.2	<i>Säure-Base-Theorie</i>	44

2.3	<i>Die Stärke einer Säure oder Base</i>	46
2.3.1	Aciditätskonstante.....	46
2.3.2	Selbstionisation des Wassers.....	47
2.3.3	„Zusammengesetzte“ Aciditätskonstante	49
2.4	<i>Konzentrationen der einzelnen Spezies als Funktion des pH</i>	51
2.5	<i>Gleichgewichtsberechnungen</i>	52
2.5.1	Vorgehen beim Lösen von Gleichgewichtsproblemen	52
	Protonen-Balance anstelle der Ladungsbalance.....	55
2.5.2	Tableaux	55
	Beispiel 2.1: pH einer starken Säure	58
2.6	<i>pH als Mastervariable: grafische Lösung von Gleichgewichtsproblemen</i>	60
2.6.1	Einprotonige Säure	60
2.6.2	Zweiprotonige Säure.....	64
2.6.3	Weitere Rechnungsbeispiele	65
	Beispiel 2.2: Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen	65
	Beispiel 2.3: Ampholyt als Puffersystem: Hydrogenphthalat	67
	Beispiel 2.4: Mischung von Säure und konjugierter Base.....	69
	Beispiel 2.5: Ammoniak-Konzentration in Gewässern	70
2.7	<i>Säure-Base-Titrationskurven</i>	71
2.7.1	Titration einer einprotonigen Säure	71
2.7.2	Titration von multiprotonigen Säuren und Basen	73
2.7.3	Pufferintensität	73
2.8	<i>Säure- und Basen-Neutralisierungskapazität</i>	75
2.9	<i>pH- und Aktivitätskonventionen</i>	75
2.9.1	Referenz- und Standardzustände.....	76
2.9.2	pH-Skalen	78
2.9.3	Aktivitätskoeffizienten	78
2.9.4	Aciditätskonstanten, Gleichgewichtskonstanten	80
2.10	<i>Saure atmosphärische Niederschläge</i>	81
2.10.1	Zusammensetzung des Regenwassers	81
	Beispiel 2.6: pH im Regenwasser.....	83
2.10.2	Nebel.....	84
2.10.3	Saure atmosphärische Depositionen und Auswirkungen der Luftschadstoffe auf terrestrische und aquatische Ökosysteme.....	86
	<i>Weitergehende Literatur</i>	87
	<i>Übungen</i>	87

3	Carbonatgleichgewichte	91
3.1	<i>Carbonatgleichgewichte als Puffersystem der Gewässer.....</i>	91
3.2	<i>Offenes und geschlossenes Carbonatsystem; Modellsysteme</i>	93
3.2.1	Das offene System – Wasser im Gleichgewicht mit dem CO ₂ der Gasphase	94
	Modell für Regenwasser.....	94
	Konstruktion der Abbildung 3.2	96
	Tableau	97
3.2.2	Die Auflösung von CaCO ₃ (s)(Calcit) im offenen System: Modell für See- und Flusswasser	98
3.2.3	Grundwasser: erhöhter CO ₂ -Partialdruck.....	100
3.2.4	Vergleich mit der Zusammensetzung natürlicher Gewässer.....	101
3.2.5	Das geschlossene Carbonatsystem	103
	Konstruktion eines doppelt-logarithmischen Gleichgewichts- Diagramms für ein 10 ⁻³ M-Carbonatsystem.....	104
	Tableau für NaHCO ₃ -Lösung.....	106
3.3	<i>Alkalinität und Acidität</i>	106
3.3.1	Definitionen der Alkalinität und Acidität	106
3.3.2	Alternative Definition der Alkalinität	108
3.3.3	Einfluss von Photosynthese und Respiration auf pH und Alkalinität	109
	Beispiel 3.1	109
3.3.4	Alkalinität im Ozean und p _{CO2} -Zunahme.....	110
3.4	<i>Pufferintensität des Carbonatsystems</i>	111
3.5	<i>Analytische Bestimmung der Alkalinität und der Acidität</i>	113
3.5.1	Bestimmung der Alkalinität	113
3.5.2	Bestimmung der Acidität.....	116
3.5.3	Potenziometrische und spektrophotometrische Methoden der Bestimmung von pH	118
	<i>Weiterführende Literatur</i>	119
	<i>Übungen</i>	120
4	Wechselwirkung Wasser–Atmosphäre	123
4.1	<i>Einleitung.....</i>	123
4.2	<i>Einfache Gas/Wasser-Gleichgewichte; Bedeutung in der Chemie des Wolkenwassers, des Regens und des Nebelwassers</i>	126
4.2.1	Offenes und geschlossenes System mit Gasphase und Wasser.....	126

Beispiel 4.1: Geschlossenes System – Auflösung von Wasserstoffperoxid und von Ozon.....	128
Beispiel 4.2: Geschlossenes System – Auflösung von HCl	129
4.2.2 Verteilung von SO ₂ zwischen Gasphase und Wasser.....	130
Beispiel 4.3: Löslichkeit von SO ₂ in Gegenwart von Formaldehyd	135
4.2.3 Verteilung von NH ₃ zwischen Gasphase und Wasser.....	136
4.2.4 Auswaschung von Schadstoffen aus der Atmosphäre.....	140
4.3 <i>Die Genese eines Nebeltröpfchens</i>	142
SO ₂ - und NH ₃ -Absorption.....	143
4.4 <i>Aerosole</i>	147
Die Bildung von Sulfat- und Nitrat-aerosolen	147
Beispiel 4.4: Auflösung von Aerosolen im Nebelwasser	149
4.5 <i>Ansäuerung und Erholung von Gewässern</i>	149
4.5.1 Effekte der sauren Niederschläge auf Gewässer.....	149
4.5.2 Ökologische Auswirkungen	151
4.5.3 Erholung saurer Gewässer durch Verminderung der sauren Einträge	152
<i>Weiterführende Literatur</i>	153
<i>Übungen</i>	154
5 Anwendung thermodynamischer Daten und kinetischer Grundlagen .	157
5.1 <i>Thermodynamische Daten</i>	157
5.2 <i>Freie Reaktionsenthalpie, chemisches Potenzial und chemisches Gleichgewicht</i>	157
Beispiel 5.1: Berechnung der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 und der Gleichgewichtskonstante.....	162
Beispiel 5.2: Vergleich des Reaktionsquotienten mit der Gleichgewichtskonstante (Q/K).....	163
5.3 <i>Umrechnung von Gleichgewichtskonstanten auf andere Temperaturen und Drucke</i>	164
5.3.1 Temperaturabhängigkeit.....	164
Beispiel 5.3: K _{so} von Calcit in Funktion der Temperatur.....	164
5.3.2 Druckabhängigkeit	165
5.4 <i>Kinetische Grundlagen</i>	165
5.4.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit.....	167
5.4.2 Einfache Zeitgesetze für homogene Reaktionen	167

5.4.3	Prozesse in der Umwelt.....	169
	Anwendungsbeispiele.....	170
5.5	<i>Elementarreaktionen</i>	171
5.5.1	Zeitgesetze für einfache Elementarreaktionen	171
5.5.2	Konsekutive reversible Reaktionen	172
5.5.3	Konsekutive irreversible Reaktionen	172
5.5.4	Steady-State-Annahme	173
5.5.5	Enzym-Katalyse.....	174
	Beispiel 5.4: Bestimmung von K_m und v_{max} für Enzyme in Algen	176
5.5.6	Temperaturabhängigkeit.....	176
	Beispiel 5.5: Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion von HSO_3^- mit H_2O_2	177
	Beispiel 5.6: Radioaktive Elemente als kinetische Hilfsmittel bei der Altersbestimmung	178
5.7	<i>Theorie des Übergangszustandes; der aktivierte Komplex</i>	179
5.8	<i>Fallbeispiel: Die Hydratisierung des CO_2</i>	181
5.9	<i>Fallbeispiel: Kinetik der Absorption von CO_2;</i> <i>Gas-Transfer Atmosphäre–Wasser</i>	184
	Beispiel 5.7: Gasaustausch mit Oberflächenwasser.....	185
	Beispiel 5.8: CO_2 -Transfer bei der pH-Erhöhung durch Fotosynthese Chemische Beschleunigung des CO_2 -Transfers.....	187
	<i>Weiterführende Literatur</i>	188
	Allgemeine Lehrbücher	188
	Anwendungen auf aquatische Systeme.....	188
	Datensammlungen	188
	<i>Übungen</i>	189
6	Metallionen in wässriger Lösung	191
6.1	<i>Einleitung</i>	191
	Speziierung.....	191
6.2	<i>Koordinationschemie und ihre Bedeutung für die Speziierung der Metallionen in natürlichen Gewässern</i>	192
6.2.1	Einteilung der Metallionen	192
6.2.2	Hydrolyse und die Bildung schwer löslicher Oxide und Hydroxide	193
	Beispiel 6.1: Hydrolyse von Al^{3+} ohne Bildung eines festen Hydroxids	195

Beispiel 6.2: Hydrolyse und Löslichkeit von Al^{3+} in Gegenwart von festem Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$	196
6.2.3 Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden in Lösung	197
6.3 <i>Gleichgewichtsberechnungen der Spezierung von Metallionen</i>	199
6.3.1 Vorgehen zur Berechnung von Komplexbildungsgleichgewichten.....	199
6.3.2 Beispiele für Berechnungen.....	200
Beispiel 6.3: Anorganische Spezierung von $\text{Cu}(\text{II})$	200
Beispiel 6.4: Spezierung von $\text{Cu}(\text{II})$ in Anwesenheit eines organischen Komplexbildners.....	203
Beispiel 6.5: Bindung von Ca^{2+} und Cu^{2+} durch NTA	204
6.3.3 Berechnungen mit Computerprogrammen	205
6.4 <i>Einfache Modelle der Spezierung von Metallen in natürlichen Gewässern</i>	206
Einfaches anorganisches Modell.....	206
6.5 <i>Komplexbildung mit Humin- und Fulvinsäuren</i>	209
6.6 <i>Komplexbildung mit Kolloiden und Partikeln</i>	214
6.7 <i>Löslichkeit von Metallen</i>	214
6.8 <i>Kinetik der Komplexbildung</i>	214
Beispiel 6.6: Kinetik der Komplexbildung von $\text{Co}(\text{II})$ mit F^-	216
Beispiel 6.7: Kinetik der Dissoziation stabiler Komplexe	218
6.9 <i>Spezierung und analytische Bestimmung</i>	218
6.10 <i>Wechselwirkungen von Metallen mit Algen</i>	220
6.10.1 Essenzielle und toxische Spurenmetalle	220
6.10.2 Modelle für die Metallaufnahme in Algen	221
6.10.3 Metallpuffer als Kulturmedien	223
6.10.4 Metallaufnahme in Periphyton	225
<i>Weiterführende Literatur</i>	226
<i>Übungen</i>	226
7 Fällung und Auflösung fester Phasen.....	231
7.1 <i>Fällung und Auflösung fester Phasen als Mechanismus zur Regulierung der Zusammensetzung natürlicher Gewässer</i>	231
Beispiel 7.1: Chemische Verwitterungsrate und Gewässerzusammensetzung.....	232
Löslichkeitsgleichgewicht.....	233

7.2	<i>Löslichkeitsgleichgewichte von Hydroxiden</i>	234
	Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ (Ferrihydrit) in Funktion des pH.....	235
7.3	<i>Löslichkeitsgleichgewichte von Carbonaten</i>	236
7.3.1	Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ im geschlossenen System ohne Gasphase	237
7.3.2	Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ und anderen Carbonaten im Gleichgewicht mit p_{CO_2}	239
7.3.3	Löslichkeit von Carbonaten im geschlossenen System mit $C_T = \text{konstant}$	241
7.4	<i>Löslichkeit von Sulfiden</i>	242
7.5	<i>Löslichkeit von SiO_2 und Silikaten</i>	244
7.5.1	Löslichkeit von $\text{SiO}_2(\text{s})$	244
7.5.2	Löslichkeit von Kaolinit	245
7.5.3	Löslichkeit und Stabilität im System K-Feldspat / Muskovit / Kaolinit ..	246
7.5.4	Löslichkeit von Albit als Funktion des p_{CO_2}	248
7.6	<i>Abhängigkeit der Löslichkeit von Temperatur, Ionenstärke, Druck, Grösse der Partikel</i>	249
	Beispiel 7.2: Löslichkeit von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ und von $\text{SiO}_2(\text{s})$ in Funktion der Temperatur	250
7.7	<i>Welche feste Phase kontrolliert die Löslichkeit?</i>	250
7.7.1	Löslichkeit und Stabilität verschiedener fester Phasen	250
	Beispiel 7.3: Stabilität von $\text{FeS}(\text{s})$ oder $\text{FeCO}_3(\text{s})$ in Gegenwart von Sulfid	252
	Beispiel 7.4: Löslichkeit von Cu in Gegenwart von Carbonat.....	255
7.7.2	Komponenten, Phasen und Freiheitsgrade	258
	Beispiel 7.5: Koexistenz verschiedener Phasen	259
7.8	<i>Sind feste Phasen im Löslichkeitsgleichgewicht?</i>	260
	Gleichgewichtskohlensäure, Sättigungs-pH und Sättigungs-Indizes ...	260
	Beispiel 7.6: Überprüfung der Sättigung mit Calciumcarbonat in einem Grundwasser	262
7.9	<i>Kinetik der Nukleierung und Auflösung fester Phase</i>	263
7.9.1	Theorie des Kristallwachstums	263
7.9.2	Nukleierung.....	265
7.9.3	Wachstumskinetik.....	265
7.9.4	Auflösungskinetik.....	267
	<i>Weiterführende Literatur</i>	267
	<i>Übungen</i>	267

8	Redoxprozesse.....	269
8.1	<i>Einleitung.....</i>	269
8.2	<i>Definitionen – Oxidation und Reduktion.....</i>	270
8.2.1	Oxidation und Reduktion	270
	Beispiel 8.1: Redox-Stöchiometrie	270
8.2.2	Die Oxidationszahl.....	271
8.3	<i>Der globale Elektronenkreislauf (Fotosynthese, Respiration).....</i>	272
8.4	<i>Redox-Gleichgewichte und Redoxintensität</i>	274
8.4.1	Redoxintensität und Redoxpotenzial	275
	Beispiel 8.2: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	277
8.4.2	Einfluss der Spezierung.....	278
8.5	<i>Einfache Berechnungen von Redoxgleichgewichten.....</i>	279
8.5.1	Doppeltlogarithmisches Diagramm.....	279
	Beispiel 8.3: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	279
	Beispiel 8.4: $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$	281
	Beispiel 8.5: Einfache $p\varepsilon$ -(E _H)-Rechnungen	282
	Beispiel 8.6: Cl-Spezies.....	284
8.5.2	$p\varepsilon$ -pH-Diagramme.....	286
8.5.3	Redox-Puffer.....	287
	Beispiel 8.7: $p\varepsilon$ /pH-Diagramm für Fe, CO ₂ , H ₂ O	288
8.6	<i>Durch Mikroorganismen katalysierte Redoxprozesse.....</i>	292
8.6.1	Sequenz der Redoxreaktionen unter dem Einfluss der Mikroorganismen	292
	i) Denitrifikation	294
	ii) Reduktion von Mangan- und Eisenoxiden	295
	iii) Sulfatreduktion	295
	iv) Methanbildung	296
	v) Fermentationsreaktionen	296
8.6.2	Oxidationsreaktionen durch Mikroorganismen	297
8.6.3	Einfluss von Redoxreaktionen auf Säure-Base-Verhältnisse.....	298
8.7	<i>Kinetik von Redoxprozessen.....</i>	298
8.7.1	Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch O ₂	298
8.7.2	Oxidation von Mn(II)	303
8.7.3	Oxidation von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff.....	304
	Beispiel 8.8: $k_{(S-II)}$ und Halbwertszeit von H ₂ S mit O ₂ bei pH 7	305
8.8	<i>Oxidation durch Sauerstoff.....</i>	306
8.8.1	Thermodynamische Parameter der Sauerstoffreaktionen.....	306

8.8.2	Wasserstoffperoxid H_2O_2	307
8.8.3	Die Ein-Elektronenschritte bei der Reduktion von O_2	308
8.8.4	Das Fenton-Reagens.....	309
8.8.5	Singuletsauerstoff.....	309
8.8.6	Kann die Redox-Reaktivität mit Hilfe der Thermodynamik abgeschätzt werden?.....	309
8.9	<i>Fotochemische Redoxprozesse</i>	311
8.9.1	Fotochemische Reaktionen in Gewässern.....	311
8.9.2	Lichtabsorption.....	313
8.9.3	Indirekte fotochemische Umwandlungen: Produktion von reaktiven Sauerstoffspezies.....	314
8.9.4	Direkte fotochemische Umwandlungen.....	317
8.9.5	Eisenredoxkreislauf unter dem Einfluss von fotochemischen Reaktionen.....	317
8.10	<i>Die Messung des Redox-Potenzials in natürlichen Gewässern</i>	319
	Beispiel 8.9: Abschätzung von E_H oder p_E aus analytischer Information.....	322
8.11	<i>Glaselektrode; ionenselektive Elektroden</i>	323
	<i>Weiterführende Literatur</i>	324
	<i>Übungen</i>	325
9	Grenzflächenchemie	329
9.1	<i>Einleitung</i>	329
9.2	<i>Partikel in natürlichen Gewässern</i>	330
9.3	<i>Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen fester Phase und Wasser</i>	333
9.3.1	Die koordinative Bindung: Oberflächenkomplexe.....	333
9.3.2	Elektrostatistische und andere Wechselwirkungen.....	333
9.3.3	Wechselwirkungen nichtpolarer Verbindungen an Oberflächen.....	334
9.4	<i>Adsorption aus der Lösung</i>	335
9.4.1	Adsorptionsisothermen.....	335
9.4.2	Langmuir-Adsorptionsisotherme und Freundlich-Isotherme.....	335
9.4.3	Die Oberflächenspannung.....	338
9.5	<i>Oxidoberflächen: Säure-Base-Reaktionen, Wechselwirkung mit Kationen und Anionen</i>	339
9.5.1	Oberflächenkomplexe an Oxidoberflächen.....	339

9.5.2	Säure-Base- und Komplexbildungsreaktionen an Oxidoberflächen.....	341
9.6	<i>Elektrische Ladung auf Oberflächen</i>	345
9.6.1	Modelle der Oberflächenladung und der elektrischen Doppelschicht.....	345
9.6.2	pH _{PZC} (pH bei Oberflächenladung null).....	348
9.7	<i>Modelle für die Oberflächenkomplexbildung</i>	349
	Beispiel 9.1: Adsorption von Pb(II) auf einer Haematit-Oberfläche.....	349
9.8	<i>Tonminerale</i>	351
9.8.1	Strukturen und funktionelle Gruppen an Oberflächen von Tonmineralen	351
	Die Siloxan di-trigonale Kavität.....	353
9.8.2	Oberflächenladung und Ionenbindungsvermögen	353
	Beispiel 9.2: Oberflächenladung von Kaolinit.....	353
9.8.3	Ionenaustauschgleichgewichte.....	354
	Ionenaustauschharze	355
9.9	<i>Spektroskopische Methoden zur Untersuchung der Strukturen an Oberflächen</i>	355
	Beispiel 9.3: Adsorption von Arsenat und Arsenit an Eisenoxidoberflächen	357
9.10	<i>Oberflächenchemie und Reaktivität; Kinetik der Auflösung</i>	359
9.10.1	Oberflächenreaktionen und Auflösung	359
9.10.2	Geschwindigkeitsgesetze	360
9.10.3	Auflösung von Aluminiumsilikaten	364
9.10.4	Katalyse von Redoxprozessen an Oxidoberflächen.....	365
9.10.5	Die Halbleiteroberfläche; ihr Einfluss auf lichtinduzierte Redoxprozesse	367
9.11	<i>Kolloidstabilität</i>	369
9.11.1	Physikalisches Modell der Kolloidstabilität	369
9.11.2	Die chemische Beeinflussung der Oberflächenladung.....	373
9.12	<i>Sorption hydrophober Verbindungen</i>	374
9.13	<i>Synthetische Nanopartikel</i>	377
	Weiterführende Literatur.....	378
	Übungen.....	378
10	Wassertechnologie; Anwendung oberflächenchemischer Prozesse ...	381
10.1	<i>Einleitung</i>	381

10.2	<i>Flockung, Koagulation</i>	382
10.2.1	Definition der Koagulation	382
10.2.2	Al(III) und Fe(III) als Koagulationsmittel	383
10.2.3	Entfernung von Huminstoffen und huminähnlichen Verbindungen	384
10.2.4	Organische Polyelektrolyte	385
10.2.5	Phosphat-Elimination	387
10.2.6	Anwendungen der Koagulation in der Abwassertechnologie	387
10.2.7	Kinetik der Koagulation.....	388
	Beispiel 10.1: Koagulationskinetik	390
10.3	<i>Filtration</i>	391
10.3.1	Raumfiltration in porösem Medium.....	392
10.3.2	Membranfiltration	394
10.4	<i>Flotation</i>	395
10.5	<i>Aktivkohleadsorption</i>	396
10.5.1	Sorptionsisothermen.....	396
10.5.2	Die Durchbruchskurve	397
10.6	<i>Korrosion der Metalle als elektrochemischer Prozess</i>	398
10.6.1	Thermodynamische Aspekte	398
10.6.2	Kathodischer Schutz und anodische Aktivierung	399
10.6.3	Passivierung einer Metalloberfläche.....	401
	Die Kalkrostschuttschicht.....	401
	<i>Weiterführende Literatur</i>	402
	<i>Übungen</i>	402
11	Biogeochemische Kreisläufe einiger Elemente	405
11.1	<i>Verteilung von Stoffen in der Umwelt</i>	405
	Die verschiedenen Reservoirs der Umwelt	405
11.2	<i>Kohlenstoffkreislauf in den Gewässern</i>	407
11.2.1	Globaler Kohlenstoffkreislauf.....	407
11.2.2	Kohlenstoffkreislauf in Gewässern	409
11.2.3	Zusammensetzung des natürlichen organischen Materials (NOM)	410
11.3	<i>Stickstoffkreislauf in Gewässern und Atmosphäre</i>	416
11.3.1	Globaler Stickstoffkreislauf	416
11.3.2	Die wichtigsten Redoxprozesse im Kreislauf	
	$\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$	420
	i) N ₂ -Fixierung	420
	ii) Nitrifikation	421

iii) Denitrifikation	421
iv) Stickoxide in der Atmosphäre	422
11.4 Biogeochemischer Kreislauf des Phosphors.....	423
11.5 Kreisläufe von Metallen in Gewässern.....	424
11.5.1 Einträge von Metallen in Gewässer.....	424
11.5.2 Bindung der Metalle an Liganden, an Partikeloberflächen und an Organismen	425
11.5.3 Regulierung von Metallen in Seen und Flüssen	426
11.5.4 Spurenmetalle in den Ozeanen	429
Weiterführende Literatur.....	431
Übungen	432
12 Anwendungen auf aquatische Systeme	433
12.1 See	433
12.1.1 Fotosynthetische Produktion und Eutrophierung.....	433
12.1.2 Redoxverhältnisse in eutrophen Seen.....	436
Rücklösung von Phosphat aus Sedimenten.....	439
12.1.3 Ausfällung von Calciumcarbonat in Seen.....	440
12.1.4 Sedimentation.....	441
12.2 Fließgewässer.....	442
12.2.1 Belastungsquellen und Wasserqualität	442
12.2.2 Chemische und biologische Prozesse in Fließgewässern.....	444
Fotosynthese und Respiration	444
Nitrifikation	445
Gasaustausch.....	447
Wechselwirkungen gelöst / partikulär	448
12.2.3 Abfluss und Stoffkonzentrationen in Fließgewässern	450
Langfristige Konzentrationsänderungen in Fließgewässern	452
12.3 Grundwasser	453
12.3.1 Grundwasser als Trinkwasserreservoir – Belastungsquellen.....	453
12.3.2 Biogeochemische Prozesse bei der Infiltration.....	455
12.3.3 Transport von Schadstoffen im Grundwasser	458
Weiterführende Literatur.....	463
See.....	463
Fließgewässer	464
Grundwasser	464
Übungen	465

Referenzen	469
Übungslösungen	483
<i>Kapitel 1</i>	<i>483</i>
<i>Kapitel 2</i>	<i>483</i>
<i>Kapitel 3</i>	<i>484</i>
<i>Kapitel 4</i>	<i>485</i>
<i>Kapitel 5</i>	<i>486</i>
<i>Kapitel 6</i>	<i>487</i>
<i>Kapitel 7</i>	<i>487</i>
<i>Kapitel 8</i>	<i>488</i>
<i>Kapitel 9</i>	<i>489</i>
<i>Kapitel 10</i>	<i>490</i>
<i>Kapitel 11</i>	<i>490</i>
<i>Kapitel 12</i>	<i>491</i>
Anhang 1: Periodensystem der Elemente	492
Anhang 2: Anwendung von Computerprogrammen zur Lösung von chemischen Gleichgewichtsproblemen	493
<i>Anhang 2.1: Computerprogramme</i>	<i>493</i>
<i>Anhang 2.2: Allgemeines Vorgehen</i>	<i>493</i>
<i>Anhang 2.3: Beispiele</i>	<i>495</i>
Beispiel 1: Komplexbildung von Cu^{2+} mit OH^- und CO_3^{2-} (Tableau 6.2).....	495
Beispiel 2: Löslichkeit einer festen Phase	496
Beispiel 3: Adsorption an einer festen Phase.....	497
Anhang 3: Thermodynamische Daten	500
Index	512

1 Einführung in die chemische Zusammensetzung natürlicher Gewässer

1.1 Gewässer als Ökosysteme

Wasser spielt eine essenzielle Rolle für alles Leben. Über die Wasserphase laufen alle chemischen, physikalischen und biologischen Prozesse ab, die für das Leben grundlegend sind. In den Gewässern laufen natürliche Prozesse ab, die das Leben einer gesunden Flora und Fauna ermöglichen. Die Gewässer bilden auch die Grundlage für Trinkwasser, wozu eine gute Wasserqualität unabdingbar ist. Natürliche chemische Prozesse regulieren die Gewässerszusammensetzung. Die Einträge von Nährstoffen (Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff) in die Gewässer sind für das Wachstum der Organismen essenziell, sollten aber ein gesundes Mass nicht überschreiten, da sie dann zu negativen Erscheinungen führen. In einem gesunden und sauberen Gewässer halten sich die Prozesse des Biomasseaufbaus durch Photosynthese und des Abbaus durch Respiration in einem Fliessgleichgewicht, so dass genügend Sauerstoff für höhere Organismen vorhanden ist.

Gewässer sind vielfältigen Umwelteinflüssen durch die menschlichen Aktivitäten ausgesetzt. Zu hohe Einträge von Nährstoffen aus Abwässern und Landwirtschaft führen zu Eutrophierungsprozessen (übermässiges Wachstum von Algen) mit negativen Folgen für die Lebensbedingungen höherer Organismen. Einträge von anorganischen und organischen Verbindungen, die aus vielfältigen Anwendungen in die Abwässer gelangen, führen zu toxischen Effekten auf aquatische Organismen. Die Klimaänderung mit höheren Temperaturen führt auch zu höheren Temperaturen in den Gewässern und dadurch zu Veränderungen der physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse. Änderungen in der Landnutzung, wie Ausdehnung der landwirtschaftlichen Flächen und Erhöhung der Erosionsraten, wirken sich auf die Gewässer aus.

Um sowohl die natürlichen Prozesse wie ihre Beeinträchtigung durch menschliche Einflüsse zu verstehen, ist es unumgänglich, sich vertieft mit den Grundlagen der chemischen Prozesse in aquatischen Systemen zu beschäftigen. Dazu sollen die verschiedenen Kapitel dieses Buchs dienen.

1.2 Globaler Wasserkreislauf

Wasser ist in sehr grossen Mengen auf der Erdoberfläche vorhanden, zum grössten Teil in den Ozeanen (Tab. 1.1 und Abbildung 1.1). Süsswasser in den Seen und Flüssen, sowie im Grundwasser stellt nur kleine Reservoirs im Vergleich zu den Ozeanen dar. Ein grosser Anteil des Süsswassers ist auch im Eis (polare Eiskappen und Gletscher) gebunden. Der Wasseraustausch zwischen diesen verschiedenen Reservoirs ergibt den globalen Wasserkreislauf (Abb. 1.1). Wasser verdunstet aus den Ozeanen und der Landoberfläche, wird über die Atmosphäre transportiert und über die Niederschläge den Seen, Flüssen und Ozeanen wieder zugeführt. Aus den Flüssen wird durch Abfluss in die Meere Wasser wieder den Ozeanen zugeführt. Aus den Wasserflüssen zwischen den Reservoirs lassen sich die Aufenthaltszeiten in diesen abschätzen, die sehr unterschiedlich sind. So ist die Wasseraufenthaltszeit in den Ozeanen bezogen auf die Summe von atmosphärischen Niederschlägen und Zuflüssen etwa 3200 Jahre, während sie in der Atmosphäre nur etwa 10 Tage ist. Wasseraufenthaltszeiten in den Seen und Flüssen sind je nach lokalen Verhältnissen sehr variabel. Typische Wasseraufenthaltszeiten in grösseren Seen sind in der Grössenordnung von einem Jahr bis einigen Jahren.

Tab. 1.1: Das Erde-Hydrosphäre-System

Erdoberfläche	$5.1 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Oberfläche der Ozeane	$3.6 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Landfläche	$1.5 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Atmosphärische Masse	$52 \times 10^{17} \text{ kg}$
Ozeane	$1340 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Grundwasser (salzhaltig)	$13 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Grundwasser (Süsswasser)	$10.5 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Wasser in Eis	$24 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Seen	$0.18 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Flüsse	$0.002 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Wasser in Biomasse	$0.001 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Wasser in Atmosphäre	$0.013 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Ablauf der Flüsse	$0.037 \times 10^{15} \text{ m}^3/\text{Jahr}$
Verdunstung = Niederschlag	$0.49 \times 10^{15} \text{ m}^3/\text{Jahr}$

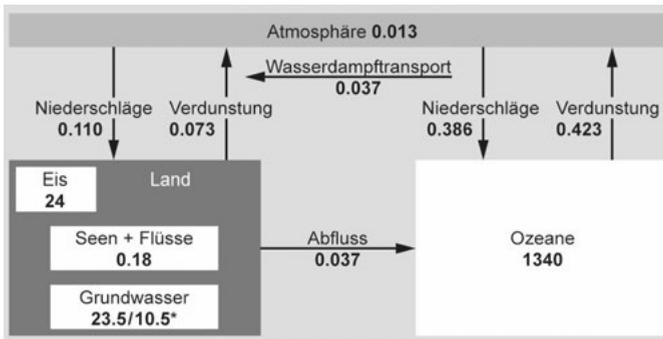


Abb. 1.1: Globaler Wasserkreislauf (Reservoirs in Einheiten von 10^{15} m^3 (10^6 km^3); Wasserflüsse in $10^{15} \text{ m}^3/\text{Jahr}$). *Das Volumen $10.5 \times 10^{15} \text{ m}^3$ betrifft Grundwasser als Süßwasser; die Größe des Grundwasserreservoirs ist unsicher (nach (1) und (2)).

Seen und Flüsse, die als Wasserressourcen für die menschlichen Bedürfnisse von höchster Wichtigkeit sind, stehen nur als etwa 0.01 % des gesamten Wassers auf der Erde zur Verfügung, dazu noch Grundwasser als etwa 1% des Wassers. Daraus ist ersichtlich, dass verfügbares Süßwasser eine knappe Ressource ist.

Die Ozeane als grösste Wassermasse spielen entscheidende Rollen als Lebensgrundlage für Organismen, im globalen Energieaustausch und in den globalen Elementkreisläufen. Insbesondere ist der Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre ein wichtiger Bestandteil des CO_2 -Kreislaufs.

1.3 Chemische Prozesse in den Gewässern

Welche Stoffe sind in den natürlichen Gewässern enthalten? Welche Prozesse bestimmen ihre Konzentrationen und die chemischen Formen der Stoffe? Welche chemischen Reaktionen laufen zwischen den im Wasser gelösten Stoffen, den festen Phasen und den gasförmigen Stoffen ab? Welche sind die natürlichen und die anthropogenen Quellen dieser Stoffe?

Im Verlaufe dieses Buchs erarbeiten wir Antworten auf diese Fragen. Die chemische Zusammensetzung der Gewässer entsteht aus den Wechselwirkungen des Wassers mit den Gesteinen, mit der Atmosphäre und mit der Biota (Abbildung 1.2). Chemische, physikalische und biologische Prozesse sind eng miteinander verknüpft. Die anthropogenen Einträge verschiedener Stoffe tragen zudem zur Zusammensetzung der Gewässer bei.

In einer ersten Übersicht werden kurz die wichtigsten Wechselwirkungen vorgestellt, die die Zusammensetzung der Gewässer bestimmen. Dazu werden die Reaktionen des Wassers mit den Gesteinen, die Verwitterungsreaktionen, der Austausch zwischen Wasser und Atmosphäre und der Einfluss der Biota auf die Nährstoffe kurz vorgestellt.

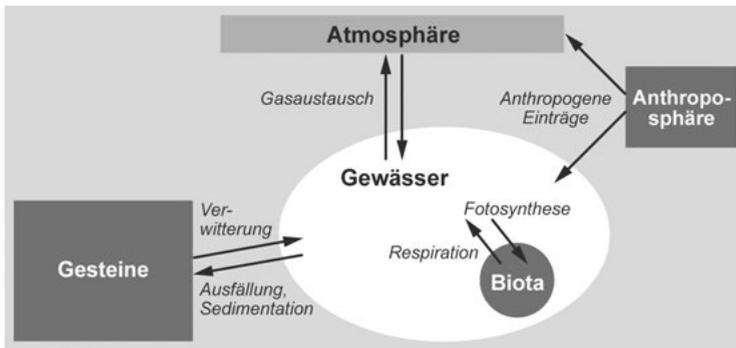
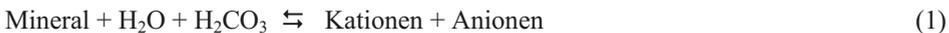


Abb. 1.2: Wechselwirkungen der Gewässer mit den Gesteinen, der Atmosphäre und der Biota

1.3.1 Verwitterungsprozesse

Die Verwitterungsprozesse werden als Reaktionen des Wassers mit den Gesteinen verstanden, nämlich als Auflösung der festen Phasen unter der Einwirkung des Wassers (Tabelle 1.2). Sie sind auch Säure-Base-Reaktionen zwischen den Basen der Gesteine und den Säuren aus der Atmosphäre, vor allem der Kohlensäure H_2CO_3 , die im Wasser aus CO_2 gebildet wird. Die Zusammensetzung der gelösten Phase kann in erster Näherung aufgrund einfacher Gleichgewichtsmodelle verstanden werden:



bzw. bei Silikaten :



Tab. 1.2: Typische Verwitterungsreaktionen der Mineralien

<i>Kalk</i>	
$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
<i>Dolomit</i>	
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{CO}_3$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$
<i>Anhydrit (Gips)</i>	
CaSO_4	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
<i>Quarz (Granit)</i>	
$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$
<i>Feldspat</i>	
$\text{Na AlSi}_3\text{O}_8 + 4.5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$	$\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.5 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s})$ (Kaolinit)
<i>Steinsalz</i>	
NaCl	$\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

In den folgenden Kapiteln wird behandelt, wie die Zusammensetzung der Gewässer aufgrund solcher Gleichgewichte vorausgesagt werden kann.

Die Verwitterungsreaktionen liefern insbesondere die Hauptkationen und -anionen der Gewässer (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}). Durch die Wechselwirkungen zwischen Wasser, Gesteinen und CO_2 aus der Atmosphäre sind die Gewässer in Bezug auf die Säure-Base-Verhältnisse gepuffert (s. Kapitel 3 über Carbonatsystem).

1.3.2 Austausch zwischen Atmosphäre und Wasser

Gasförmige Stoffe lösen sich im Wasser entsprechend ihren Stoffeigenschaften. Der Austausch zwischen Gas und Wasser ist besonders wichtig für die Konzentrationen der Gase O_2 , CO_2 , N_2 , sowie für viele Spurengase wie CH_4 , N_2O , SO_2 , NH_3 .

Die Gleichgewichtsreaktion zwischen einer gasförmigen Substanz und der zugehörigen gelösten Spezies wird durch das folgende Gleichgewicht beschrieben:



und die entsprechende Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{A}(\text{aq})]}{p_{\text{A}}} \quad (4)$$

wobei $[\text{A}(\text{aq})]$ die gelöste Konzentration in mol/L und der Partialdruck p_{A} entweder in bar, in Pascal (1 bar = 10^5 Pa) oder in atm ausgedrückt wird.

Dieses Gleichgewicht wird als Henry'sches Gesetz bezeichnet. Man beachte, dass die Henry-Konstanten in der Literatur verschieden definiert sind (Richtung des Gleichgewichts (3)) und mit verschiedenen Einheiten angegeben werden. Henry-Konstanten mit den Einheiten mol/L für die gelösten Spezies und bar oder atm (s. Tab. A.3) für den Partialdruck werden hier verwendet.

Der Partialdruck eines Gases bezeichnet den Anteil dieses Gases am Gesamtdruck:

$$\frac{p_{\text{A}}}{p} = x_{\text{A}} \quad (5)$$

wo x_{A} das Molverhältnis oder Volumenverhältnis des Gases X bezeichnet. Zum Beispiel berechnet sich für O_2 in der Atmosphäre:

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} (p_{\text{T}} - w) = 0.21 (p_{\text{T}} - w) \quad (6)$$

wobei x_{O_2} das Molverhältnis im trockenen Gas ist, p_{T} der totale Druck in bar und w der Wasserdampfdruck in bar.

Einige wichtige Henry-Konstanten sind in Tabelle 1.3. gegeben. Die Henry-Konstanten sind charakteristisch für jedes Gas und abhängig von den Substanzeigenschaften. Sie sind auch stark temperaturabhängig.

Tab. 1.3: Henry-Konstanten (25 °C) ¹

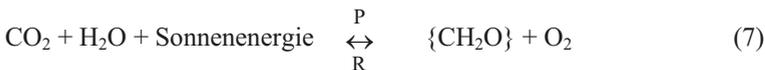
Gas	K_H
O ₂	1.25×10^{-3}
N ₂	0.63×10^{-3}
CH ₄	1.32×10^{-3}
CO ₂	33.4×10^{-3}

¹ für das Gleichgewicht $A(g) \rightleftharpoons A(aq)$, mit $[A(aq)]$ in M und p_A in bar

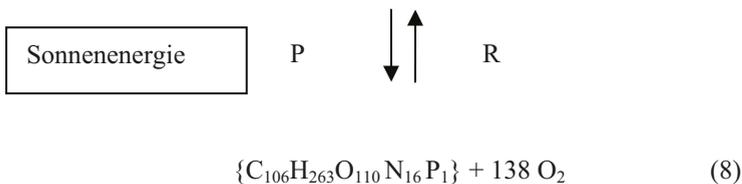
Daraus lässt sich berechnen, dass Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei 25 °C und 1 bar 2.62×10^{-4} mol/L O₂ (Partialdruck 0.21 bar), 4.91×10^{-4} mol/L N₂ (Partialdruck 0.78 bar) und 1.2×10^{-5} mol/L CO₂ (Partialdruck 3.7×10^{-4} bar, 370 ppm) enthält.

1.3.3 Wechselwirkungen zwischen Organismen und Wasser

Fotosynthese und Respiration sind eng mit den Kreisläufen der Nährstoffe gekoppelt. Unter der Einwirkung der Sonne als Energiequelle wird aus CO₂, Wasser und den Nährstoffelementen Biomasse aufgebaut. Die Stöchiometrie von Fotosynthese (P) und Respiration (R) wird durch die folgenden einfachen Gleichungen wiedergegeben:



Beziehungsweise mit den wichtigsten Nährstoffen:



Die Stöchiometrie der Algenbiomasse in Gleichung (8) wurde zunächst für die Zusammensetzung der Algen in den Ozeanen entdeckt, wo sie sehr konstant ist. Die Phosphat und Nitratkonzentrationen in den Ozeanen sind in diesen Verhältnissen miteinander verknüpft (Abb. 1.3).

Auch in Süßwassersystemen wird ungefähr diese Zusammensetzung der Algenbiomasse gefunden, obwohl die Verhältnisse je nach System und Algenarten etwas variieren. Als mittlere Zusammensetzung der Algenbiomasse sind die stöchiometrischen Verhältnisse von C : N : P = 106 : 16 : 1 recht konstant. Bei der Fotosynthese werden die Nährstoffelemente in

diesen Verhältnissen aufgenommen und bei der Respiration wieder freigesetzt. Durch diese Vorgänge ergibt sich eine vertikale Auftrennung der Nährstoffelemente in der Wassersäule der Meere und der Seen (Abb. 1.3, 1.4). Aus der Respiration ergeben sich die Verhältnisse für den Verbrauch von O_2 :

$$\Delta O_2 : \Delta C \approx -1.3 \text{ und } \Delta O_2 : \Delta N \approx -9$$

In der Wassersäule von Seen sind die Verhältnisse von N und P noch durch zusätzliche Prozesse beeinflusst, wie Rücklösung von P aus den Sedimenten und Reduktion von Nitrat durch Denitrifikation, so dass die Zusammenhänge zwischen N und P komplizierter sind (Abb. 1.5). In den Seen ist üblicherweise P der limitierende Nährstoff für die Produktion von Algenbiomasse.

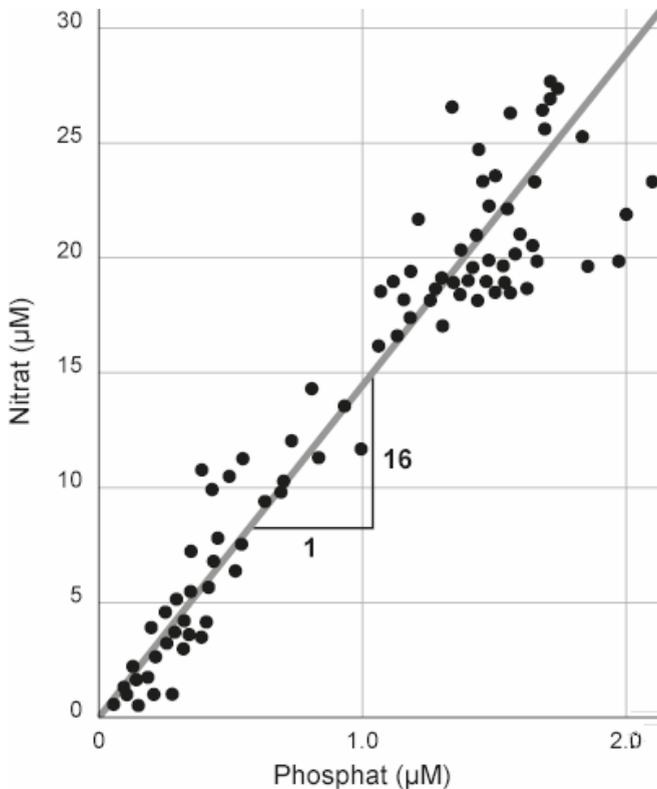


Abb. 1.3: Stöchiometrische Verhältnisse der Nitrat- und Phosphatkonzentrationen im Atlantik (molare N:P = 16)

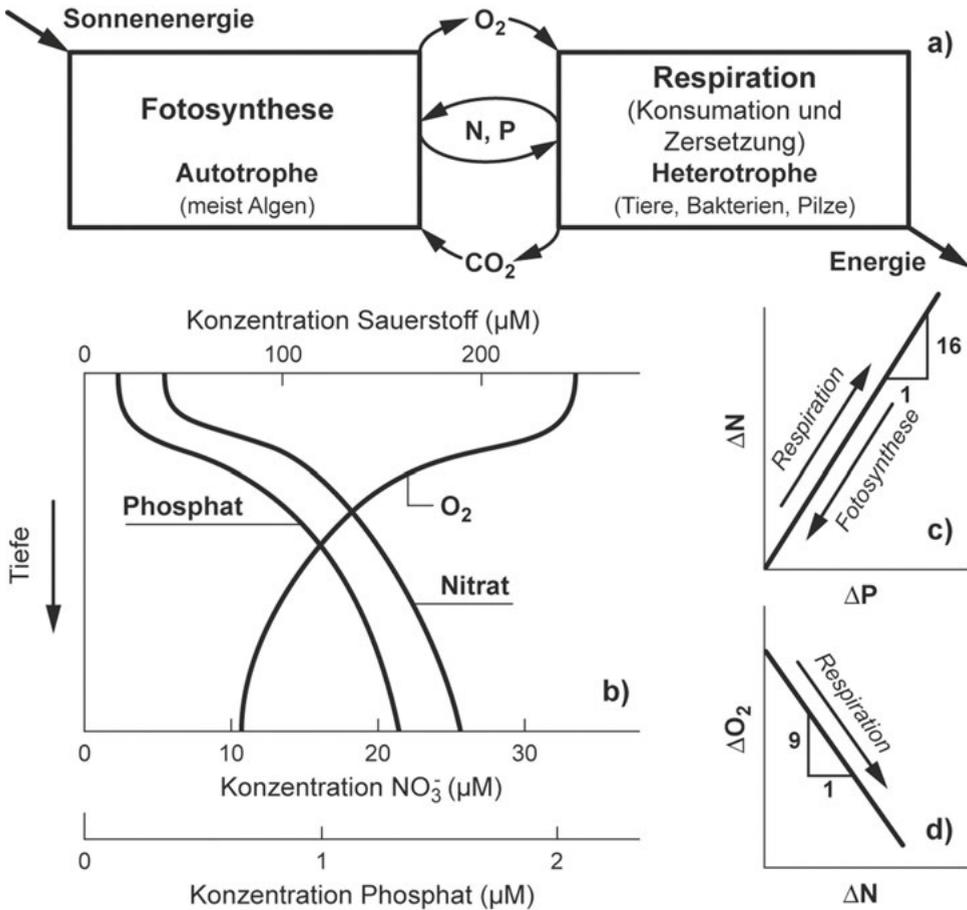


Abb. 1.4: Ein Ökosystem wird durch einen Stationärzustand zwischen P (Geschwindigkeit der photosynthetischen Produktion von Biomasse) und R (Geschwindigkeit der respiratorischen Mineralisierung des organischen Materials) charakterisiert (a). Bei der Fotosynthese werden die Nährstoffe C, N, P in die Biomasse eingebaut und bei der Respiration wieder freigesetzt. In einem Tiefenprofil im See oder im Meer werden die Nährstoffe an der Oberfläche aufgezehrt und in der Tiefe wieder freigesetzt (b). c) d) Die stöchiometrischen Verhältnisse in der Biomasse führen zu der Kovarianz der Konzentrationen der Nährstoffe und von O_2 .

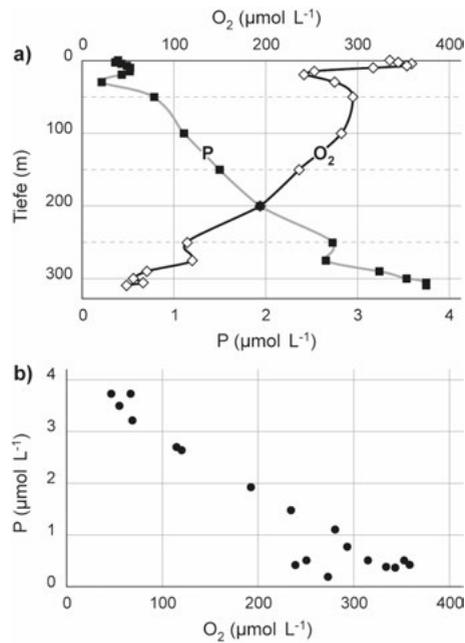


Abb. 1.5: a) Konzentrationen von Phosphat und Sauerstoff im Tiefenprofil des Genfersees im Sommer. Phosphat wird in den oberen Wasserschichten durch die Fotosynthese in den Algen aufgenommen und in der Tiefe teilweise freigesetzt. Sauerstoff nimmt mit der Tiefe durch Respiationsprozesse ab. b) Zusammenhang zwischen P und O₂ (Daten aus CIPEL, Commission internationale pour la protection des eaux du Léman).

1.3.4 Anthropogene Einträge in Gewässer

Die anthropogenen Einträge vieler Stoffe in die Gewässer beeinflussen die Konzentrationen in den Gewässern und die Kreisläufe dieser Stoffe in den natürlichen Systemen. Die anthropogenen Einträge betreffen insbesondere die Nährstoffe, die starken Säuren, die Schwermetalle und die synthetischen organischen Verbindungen. Nährstoffe (Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff), die durch die Abwässer und durch die Verwendung in der Landwirtschaft in zu hohen Konzentrationen in die Gewässer gelangen, führen zu Eutrophierungserscheinungen. Starke Säuren entstehen in der Atmosphäre aus den emittierten Schwefel- und Stickstoffverbindungen und führen in empfindlichen Gewässern zu Veränderungen der Säure-Base-Verhältnisse. Schwermetalle werden in vielfältigen Anwendungen eingesetzt und können in zu hohen Konzentrationen zu toxischen Wirkungen in den Gewässern führen. Tausende von synthetischen organischen Chemikalien sind im täglichen Gebrauch (z.B. Pestizide, Herbizide, Detergentien, Pharmazetika) und können über Abwasser, Boden und Luft in die Gewässer gelangen. In diesem Buch werden nur die anorganischen Stoffe näher behandelt.

1.4 Typische Zusammensetzung verschiedener Gewässer

Die typische chemische Zusammensetzung verschiedener Gewässer ist in Abbildung 1.6 und in den Tabellen 1.4 und 1.5 dargestellt. In Abbildung 1.6 sind die Konzentrationsbereiche von Hauptionen, wichtigen gelösten Gasen, Nährstoffen und Spurenmetallen dargestellt, wie sie in See- und Flusswasser üblicherweise vorkommen. Tabelle 1.4 zeigt den Vergleich der Zusammensetzung eines „durchschnittlichen“ Süßwassers, des Zürichsees und des Meerwassers in Bezug auf die mengenmässig wichtigsten Kationen und Anionen. Das „durchschnittliche“ Süßwasser entspricht etwa dem Mittelwert der grossen Flüsse, die in die Meere gelangen. Obwohl Unterschiede in der Zusammensetzung der Hauptionen durch die unterschiedlichen geochemischen Hintergründe vorkommen, sind viele natürliche Gewässer in Bezug auf die Konzentrationen dieser Bestandteile ähnlich. Der pH-Wert wird durch die Reaktionen zwischen Gesteinen, Wasser und CO_2 der Atmosphäre gepuffert und ist in den meisten natürlichen Süßwässern im Bereich 6.5–8.5. Die Zusammensetzung des Meerwassers ist sehr konstant in den verschiedenen Meeren. Auch das Meerwasser ist durch das Carbonatsystem auf pH 8.1 gepuffert.

In Tabelle 1.5 sind einige weitere Beispiele für die Zusammensetzung von Oberflächen- und Grundwasser aufgeführt, die auch die Unterschiede durch verschiedene geochemische Verhältnisse illustrieren (s. Tabelle A.1 für die verwendeten Einheiten). Grundwasser aus Regionen mit kristallinem Gestein (Granite, Gneise) enthält viel kleinere Calcium-, Magnesium- und Carbonatkonzentrationen als Grund- oder Oberflächenwasser im Kontakt mit carbonathaltigen Sedimentgesteinen (Sedimente aus Trias-, Jura- und Kreidezeit).

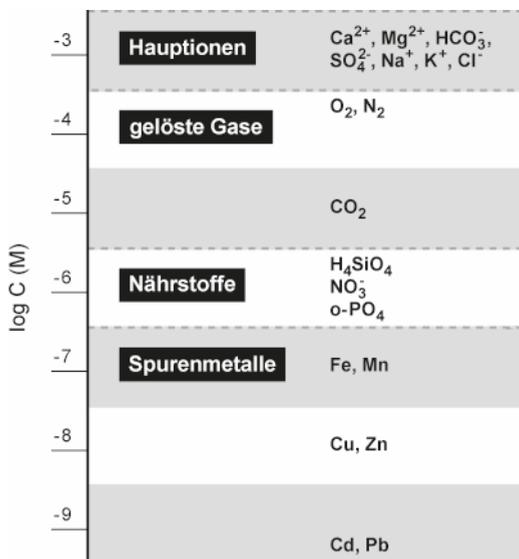


Abb. 1.6: Konzentrationsbereiche von verschiedenen Stoffen in typischem See- oder Flusswasser

Tab. 1.4: Chemische Zusammensetzung natürlicher Gewässer, als $-\log$ (Konzentration in mol/L)

	Mittelwert Flusswasser ^a	Zürichsee ^b	Meerwasser
	$-\log(c, M)$	$-\log(c, M)$	$-\log(c, M)$
H ⁺	6.5–8.5	7.6–8.4	8.1
Ca ²⁺	3.4 (± 0.9)	2.9	2.0
Mg ²⁺	3.8 (± 1.0)	3.6	1.3
Na ⁺	3.6 (± 1.0)	4.1	0.3
HCO ₃ ⁻	3.0 (± 0.6)	2.6	2.6
Cl ⁻	3.7 (± 1.0)	4.1	0.3
SO ₄ ²⁻	4.1	3.8	1.5
H ₄ SiO ₄	3.7 (± 0.5)	4.4	4.1

a) Als Mittelwert Flusswasser wird die mittlere Zusammensetzung der Flüsse angegeben, die in die Ozeane fließen.

b) Der Zürichsee ist für Gewässer mit Kalk im geologischen Einzugsgebiet repräsentativ.

Die Ionenbilanz des Wassers ist in Bezug auf die Summe der positiven und der negativen Ladungen immer ausgeglichen:

$$\sum \text{Kationen} = \sum \text{Anionen (Mole Ladungen/L)} \quad (9)$$

Die Ionenbilanz wird in natürlichen Gewässern durch die wichtigsten Kationen und Anionen dominiert (Abbildung 1.7). Für die Einheiten können Mole Ladungen pro Liter oder Äquivalente pro Liter verwendet werden. Typische Werte für die Konzentrationen der Summe der Kationen oder der Anionen in Oberflächengewässern sind im Bereich 1–5 mmol Ladungen/L.

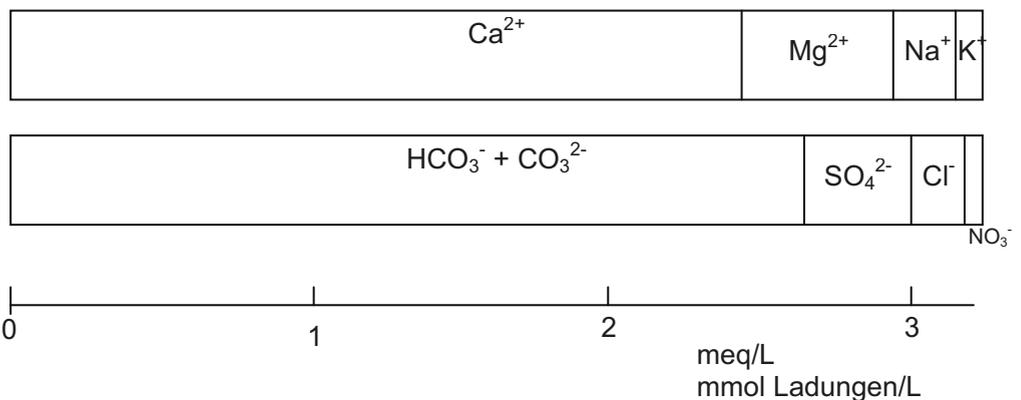


Abb. 1.7: Ionenbilanz eines typischen Oberflächenwassers

Tab. 1.5: Typische Analysenwerte für Oberflächenwasser und Grundwasser

	Oberflächenwasser			Grundwasser		
	See- wasser	Fluss- wasser	Fluss- wasser	Kiessand aus Kalk	Kiessand aus Ur- gestein	Feinsan- diger Kies mit Ton
Probenahmestelle	Zürichsee (30 m, März 2002)	Rhein vor Bo- densee (Januar 1999)	Rhein nach Basel (Juli 1999)	Netstal	Ander- matt	Düben- dorf
Temperatur °C	5.4	3.1	20.1	9.2	5.0	5.4
pH-Wert	7.9	7.9	8.0	8.0	5.9	7.1
Gesamthärte mM	1.35	1.44	1.58	1.63	0.30	4.80
Alkalinität mM	2.52	1.88	2.58	4.67	0.46	6.40
Calcium mg/L	45.6	43	53	50	12	158
Magnesium mg/L	6.0	8.7	6.6	9.1	<1	20.6
Natrium mg/L	4.0	3.1	6.2			
Kalium mg/L	1.3	0.9	1.4			
Eisen mg/L	<0.02			0.02	<0.01	
Mangan mg/L				<0.01	<0.01	0.25
Sulfat mg/L	14	53	27	15	8.5	133
Chlorid mg/L	4.0	2.8	8.6	1.6	0.5	12.4
Nitrat-N mg/L	0.67	0.5	1.3	0.9	0.5	1.3
Nitrit-N mg/L	<0.01	0.005		<0.001	<0.001	0.01
Ammonium mg /L	<0.01	0.06	0.09	<0.01	0.04	0.04
o-Phosphat-P mg /L	0.02	<0.01	0.02	<0.01	0.04	<0.01
Gesamt-P mg /L	0.03	0.04	0.04			
Kieselsäure-Si mg /L	1.7	1.9	1.0	1.2	1.60	1.60
Sauerstoff mg/L	9.5	12.6	10.1	8.4	4.0	2.0
DOC (C) mg /L	1.4	0.8	2.0			

Gesamthärte: Summe Ca + Mg

DOC: gelöster organischer Kohlenstoff (C)