

Chemische Prozesse bei der Bildung anoxischer Grundwasser

Autor(en): **Stumm, Werner**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **106 (1988)**

Heft 6

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-85635>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Chemische Prozesse bei der Bildung anoxischer Grundwasser

Einleitung

Die Sequenz der chemischen Oxidations- und Reduktionsprozesse, welche als Folge der Belastung eines Grund-

VON WERNER STUMM,
ZÜRICH

wassers mit abbaubaren organischen Substanzen stattfinden, kann aus thermodynamischen Überlegungen abgeleitet werden.

Die Chemie des Grundwasser, d. h. sein Gehalt an mineralischen Bestandteilen, wird hauptsächlich beeinflusst durch die Natur der durchflossenen Gesteine und durch deren Löslichkeit. Die Löslichkeit hängt vom pH-Wert und vom Redoxpotential des durchfliessenden Wassers ab. Verschiedene Faktoren beeinflussen diese Wassereigenschaften. Wenn organische Stoffe ins Grundwasser infiltrieren, wird durch Oxidation der organischen Substanz der CO₂-Gehalt erhöht, und dadurch werden die Auflösungsreaktionen intensiviert.

Die «Titration» eines aeroben Grundwassers mit organischem Material

(= Reduktionsmittel)

Wenn wir annehmen, dass die durch die Reaktion mit dem Reduktionsmittel zustandekommenden Prozesse spontan verlaufen, würden wir folgende Sequenz der Redoxprozesse beobachten [1]:

1. Zuerst würde der O₂ aufgezehrt (reduziert).
2. Das vorhandene NO₃⁻ würde dann, mit Nitrit als Zwischenprodukt, teilweise zu N₂ reduziert.
3. Der restliche Teil des NO₃⁻ würde zu NH₄⁺ reduziert.
4. Wenn kein NO₃⁻ und kein O₂ mehr vorhanden sind, wird das höherwertige Mn (MnO₂) zu Mn²⁺ reduziert.
5. In Fermentationsvorgängen würden sich grössere organische Moleküle in

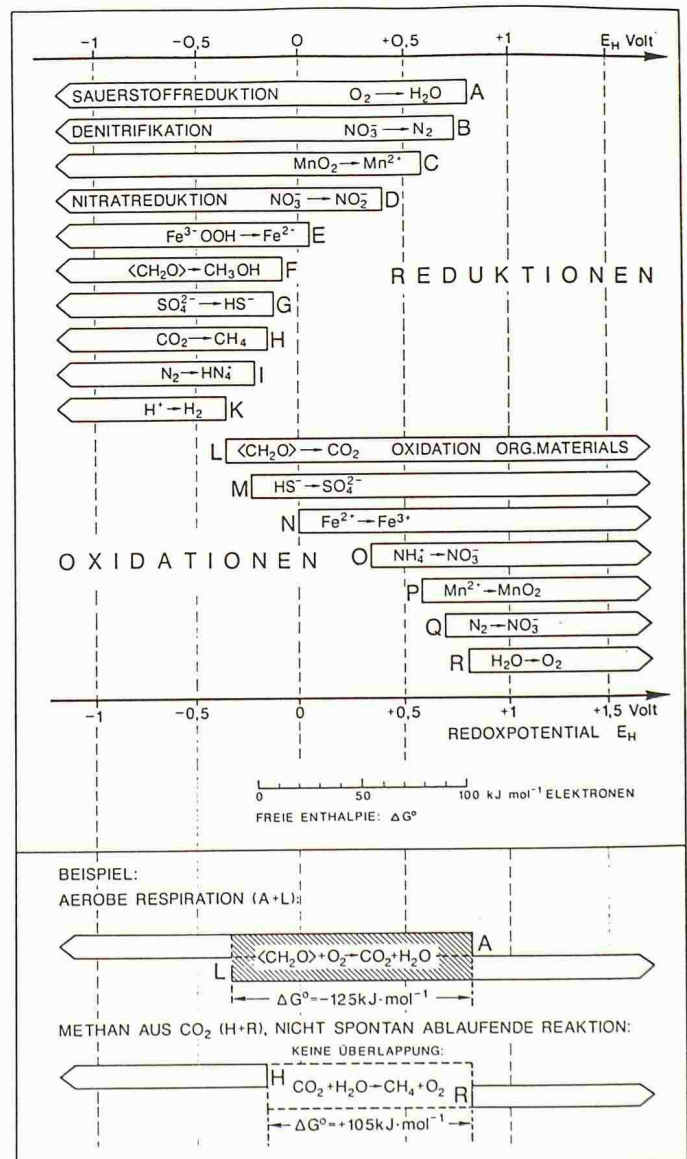
Sauerstoffverbrauch (Respiration):	
(1)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{O}_2 = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$
Denitrifikation:	
(2)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{1}{8} \text{H}^+ = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{16} \text{N}_2 + \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$
Nitrat-Reduktion:	
(3)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{8} \text{NO}_3^- + \frac{1}{4} \text{H}^+ = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{8} \text{NH}_4^+ + \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$
Bildung von löslichem Mangan durch Reduktion von Manganoxiden:	
(4)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{MnO}_2(\text{c}) + \text{H}^+ = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \frac{1}{8} \text{H}_2\text{O}$
Fermentationsreaktionen:	
(5)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OH}$
Bildung von löslichem Eisen durch Reduktion von Eisen(III)-Oxiden:	
(6)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \text{FeOOH}(\text{c}) + 2\text{H}^+ = \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+}$
Sulfat-Reduktion, Bildung von Schwefelwasserstoff:	
(7)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{8} \text{H}^+ = \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{4} \text{CO}_2 + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$
Methanbildung:	
(8)	$\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{O} = \frac{1}{8} \text{CH}_4 + \frac{1}{8} \text{CO}_2$

Tabelle 1. Progressive Reduktion der Redoxintensität durch organische Substanzen. Sequenz der Reaktionen

Bild 1 (rechts). Sequenzen mikrobieller Redoxprozesse. Wenn ein ursprünglich sauerstoffhaltiges System belastet wird mit organischen Komponenten (L) aus häuslichem Abwasser, findet folgende Reaktion statt: (A+L) Aufzehrung des Sauerstoffs. Sobald aller Sauerstoff aufgebraucht ist, laufen in der nachfolgenden Sequenz (Abnahme der freien Enthalpie ΔG) anaerobe Abbaureaktionen ab:

- (B+L) Nitratreduktion (Denitrifikation)
- (C+L) Reduktion von Manganoxid
- (D+L) Nitratreduktion
- (E+L) Reduktion von Eisenhydroxiden
- (F+L) Fermentation (z. B. Alkoholgärung)
- (H+L) Methangärung

Die gleichen Reaktionssequenzen beobachten wir auch in der Tiefe eines Sees während der Stagnationsperiode, wo Plankton, welches durch Photosynthese gebildet wird, in die unteren Schichten absinkt. Weitere Redox-Reaktionen sind auch die Stickstoffierung (I+L) und die Nitrifikation (A+O). Die meisten Reaktionen werden durch Mikroorganismen (Bakterien, Pilze) mediiert (katalysiert). Jene sind ubiquitär (überall verbreitet) und vermehren sich, sobald die geeigneten Reaktionsbedingungen vorhanden sind. (Aus [2])



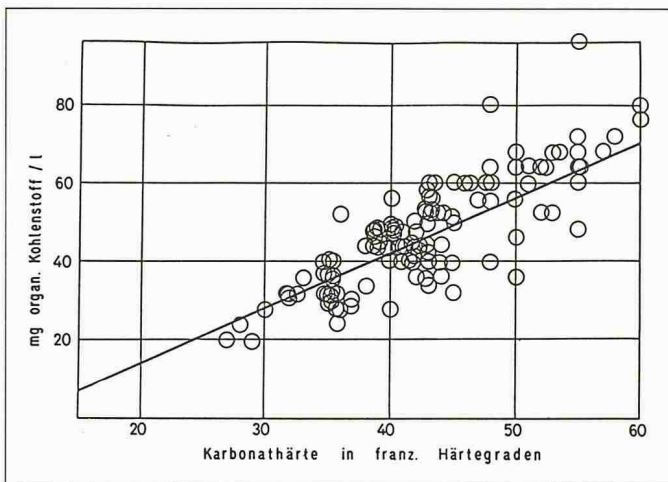


Bild 2. Der Eintrag von abbaubarem, organischem Material ins Grundwasser bedingt eine signifikante Aufhärtung. Das durch die Oxidation des organischen Materials entstandene CO_2 reagiert mit dem Kalziumkarbonat

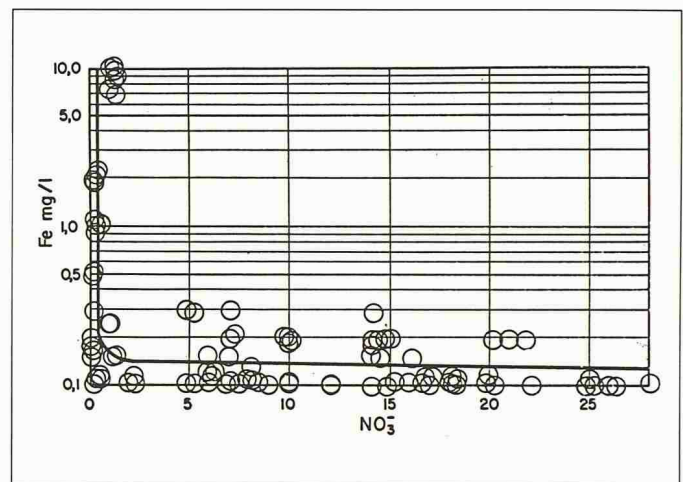


Bild 3. Inkompatibilität von löslichem, zwertigem Eisen mit Nitrat in einem Grundwasser (Wertpaare der Konzentration von löslichem Fe^{2+} und von Nitrat sind gegeneinander aufgetragen)

kleinere umwandeln, vor allem würden Kohlehydrate (entstanden aus Polysacchariden) in Alkohole und CO_2 umgewandelt.

6. Fe(III) -Oxide oder -Hydroxide werden zu löslichen Fe(II) -Ionen reduziert.
7. Dann würde das SO_4^{2-} in HS^- oder H_2S umgewandelt.
8. Am Ende der «Titration» würde das reichhaltig vorhandene CO_2 zu CH_4 reduziert.
9. Letztlich würden wir sogar das Wasser zu H_2 (g) und das Phosphat zu PH_3 (g) reduzieren.

Woher kennen wir diese Sequenz?

1) Wir können sie *theoretisch* ableiten: die Elektronen-Donatoren (Reduktionsmittel) gehen zuerst zu den stärksten Elektronenakzeptoren, dann zu den zweitstärksten usw.

2) Vom Experiment her, oder aus der *Beobachtung*: Die meisten der aufgezählten Prozesse werden durch ubiquitäre Mikroorganismen *katalysiert*. Tabelle 1 gibt die Redox-Sequenz mit balancierten stöchiometrischen Gleichungen für CH_2O als organisches Material (Reduktionsmittel) wieder, zusammen mit der Bezeichnung, die für

die mikrobiologische Mediation dieser Reaktionen verwendet wird. Aus den Gleichgewichtskonstanten dieser Prozesse kann die Sequenz der Reaktionsabläufe berechnet werden. Diese sind gut untersucht. Die in Bild 1 dargestellte Redoxsequenz kann auch in eutrophen Seen oder in Seesedimenten oder in einem Faulturm, nachdem er neu gefüllt wurde, beobachtet werden.

Die anorganisch-chemische Zusammensetzung des Grundwassers wird durch die beschriebene mikrobielle Mineralisation organischer Wasserinhaltsstoffe bestimmt. Durch den erhöhten Kohlendioxidgehalt werden die chemischen Auflösungsprozesse der Gesteine erhöht und beschleunigt, was eine zunehmende Wasserhärte bewirkt.

Durch die Oxidation des organischen Materials findet eine Aufhärtung des Grundwassers statt (Bild 2):

- (1) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

Dass die in Tabelle 1 und Bild 1 dargestellte Redox-Sequenz erfüllt ist, geht aus Bild 3 hervor. In diesem Bild sind Wertepaare für lösliches 2wertiges

Eisen und für Nitrat aus Analysen in einem Grundwasserträger aufgetragen. Trotz der Streuung der analytischen Ergebnisse ist ersichtlich, dass NO_3^- und Fe^{2+} nicht nebeneinander existieren können. Wenn Nitrat vorhanden ist, ist die Redoxintensität genügend hoch, so dass Eisen nur in Form von unlöslichem Eisen(III)(Hydr-)Oxid im Grundwasserträger vorkommt; andererseits erfolgt die Auflösung der schwerlöslichen Eisen(III)-Verbindungen zu löslichem Fe^{2+} , sobald das Nitrat reduziert wurde.

Adresse des Verfassers: Prof. Dr. Werner Stumm, Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie, ETH Zürich.

Literatur

- [1] Stumm, W. and Morgan, J. J.: Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York 1981
- [2] Kummert, R. und Stumm, W.: Gewässer als Ökosysteme. vdf Verlag der Fachvereine an den Schweiz. Hochschulen und Techniken, Zürich 1987