©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

„Abhandlung des Natrongewässer-Symposiums Tihany—Szeged—Szarvas“ (29. 9.—4. 10. 1969)
Nr. 2

Zur hydrochemischen Charakterisierung von Sodagewässern

Von F. Berger, Lunz

(Vorgelegt in der Sitzung der mathem.-naturw. Klasse am 26. Juni 1970 durch das w. M. W. Kühnelt)

Mit 3 Figuren

Sodagewässer sind natürliche Wässer, die beim Verdunsten — neben verschiedenen anderen Salzen — einen gewissen Anteil Natriumkarbonat in irgendeiner Form (als Soda $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, Thermonatrit $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ oder Trona $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$) abscheiden. Das setzt voraus, daß in der Lösung weniger Erdalkalien als Kohlensäure-Äquivalente bei entsprechend hoher Natriumkonzentration vorhanden waren. Überwiegen hingegen die Erdalkalien (Mg, Ca, Sr) über die Karbonatkonzentration, so werden praktisch alle Kohlensäure-Ionen als schwerlösliche Erdalkalikarbonate zuerst abgeschieden, und es bleiben nur die Mineralsäure-Anionen — meist Sulfat und Chlorid — für die Salzbildung mit den Alkalimetallen (Li, Na, K) übrig. Soda entsteht nicht.

Bezeichnet man die Summe der Erdalkalien mit E (in mval/L), die der Kohlensäureäquivalente mit A, so muß in einem Sodagewässer A größer sein als E, die Differenz E—A also negativ sein. Diese Zahl entspricht, positiv genommen, den Milliäquivalenten pro Liter Soda bzw. Alkalikarbonaten.

E—A wird in der routinemäßigen Wasseranalyse als Differenz der Gesamthärte (GH) und der Karbonathärte (KH) als „Nichtkarbonathärte“ (NKH) oder „Mineralsäurehärte“ (MSH) bezeichnet. Leider gilt die Regel, diesen Wert Null zu setzen, wenn er

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

negativ ausfallen sollte[1]. Dadurch geht ein bereits gewonnenes Resultat — der Sodagehalt in Form der negativen NKH — wieder verloren. Bei der Angabe in einer Wasseranalyse, die NKH sei „Null", kann durch Bildung der Differenz GH—KH der Sodagehalt rekonstruiert werden.

Die Alkalinität A (auch Alkalität, Säurebindungsvermögen SBV, m-Wert genannt) ist die Summe der Salze schwacher Säuren, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen, also die Summe der kohlensauren und kieselsauren Salze und der Borate. In den meisten Binnengewässern sind die kohlensauren und kieselsauren Salze vorherrschend, die Borate seltener, während im Meerwasser rund 15% der Alkalinität auf Borat entfallen. Die Silikate sind im Wasser stark hydrolysiert infolge der Kleinheit der Dissoziationskonstanten der verschiedenen Kieselsäuren, von denen etwa die Metakieselsäure H_2SiO_3 den Wert von rund 10^{-10} für die erste und 10^{-12} für die zweite Dissoziationskonstante aufweist.

Demgegenüber ist die Kohlensäure mit rund 4.10^{-7} für K_I' und 5.10^{-11} für K_{II} eine relativ stärkere Säure. Die stete Gegenwart ihres Anhydrids CO_2 in der freien Atmosphäre, mehr noch in der Bodenluft, verändert eine ursprüngliche Silikatlösung sehr bald, die Ionen der Kieselsäure werden durch Kohlensäure-Ionen „verdrängt", die Kieselsäure scheidet sich ab oder bleibt als freie Kieselsäure, z. T. auch kolloidal in Lösung. Unverändert bleibt dabei die Äquivalentzahl, doch der Ursprung der Alkalinität (Silikat oder Karbonat oder beides) läßt sich nicht mehr analytisch erkennen. Auch die Bestimmung des Kieselsäuregehalts führt zu keinem sicheren Resultat, weil die Silikatgesteine meist aus Gemischen verschieden löslicher und verschieden aufgebauter Silikatminerale bestehen, so daß die Proportionen Säure:Basen in der Lösung einen weiten stöchiometrischen Spielraum haben.

Die Bilanz E—A hängt auf der Seite der Kationen von der Menge der Erdalkalien ab, die im Verhältnis zu den Alkalien in Lösung gegangen sind. Die aus Silikatgesteinen bei gewöhnlicher Bodentemperatur nur wenig Salze aufnehmenden Wässer enthalten zwar prozentuell oft mehr Alkalien als Erdalkalien, doch genügt ein geringer Zufluß von Wässern aus den vorwiegend Ca und Mg enthaltenden Sedimentgesteinen, um E—A positiv zu machen. Wenn hingegen, durch Vulkanismus bedingt, Wasser bei hohen Temperaturen auf Silikate einwirkt, ergeben sich auch bedeutende Silikatkonzentrationen, also zunächst hohe Alkalinitäten. Je nach der Relation Erdalkalien:Alkalien kann auch die (negative) Differenz E—A erheblich sein und nicht so leicht durch anders-

[1] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung. Verlag Chemie, 1968.

artige Zuflüsse und Erhöhung von E ihr Zeichen wechseln. Thermalwässer aus Silikatgesteinen sind sehr häufig der Ursprung von Sodagewässern.

Marine Sedimentgesteine enthalten meist einen so hohen Anteil an Erdalkalien (als Karbonat und Sulfat), daß ein Überwiegen von E über A die Regel ist. Wässer aus marinen Sedimentgesteinen sind trotz ihrem hohen und ursprünglichen Karbonatgehalt keine Sodagewässer.

Neben den primären Lösungsprozessen und der folgenden Einwirkung der Kohlensäure, die den hydrochemischen Charakter eines natürlichen Wassers bestimmen, spielen sekundäre Vorgänge eine Rolle, darunter auch solche, die nachträglich E—A negativ machen können, etwa durch Austausch.

Die schon erwähnte stöchiometrische Verschiebung durch Vermischung zweier verschiedener Wässer ist nach den vier möglichen Fällen in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die beiden Wässer sind durch die Indizes 1 und 2 angedeutet, das Mischungsergebnis ist ohne Indexbezeichnung, das Mischungsverhältnis mit 1:1 angenommen. S′ ist die Summe der Mineralsäure-Anionen (Sulfat + Chlorid + Nitrat usw.), N′ die Summe der Alkalien (Li, Na, K), E und A bleiben in der bisherigen Bedeutung. Die Ordinate ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen, welche bei E—A als Zahlenbeispiel erscheinen. Karbonate und Hydrokarbonate treten in Lösung immer gleichzeitig auf, das Verhältnis wird vom p_H bestimmt. Der Einfachheit halber ist im folgenden nur von „Karbonaten" die Rede im Sinne von „Salze der Kohlensäure" Wichtigster Repräsentant mineralsaurer Erdalkalisalze ist das Calciumsulfat $CaSO_4$, als Mineral Anhydrit oder Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$). „Karbonate" und „Gips" sind hier als Salztypen zu verstehen.

Im Fall 1 wird ein reines Erdalkali-Karbonatwasser ($E_1 = A_1$) mit reinem Gipswasser ($A_2 = O$) vermischt. Das Ergebnis ist ein Karbonat-Gipswasser, E—A ist halb so groß als E_2 geworden, von +12 auf +6 zurückgegangen. Kein Mischungsverhältnis könnte es negativ werden lassen.

Fall 2: Ein reines Erdalkali-Karbonatwasser ($E_1 = A_1$) wird mit einer reinen Alkali-Karbonatlösung ($E_2 = O$, $E_2 - A_2 = -A_2$) vermischt. Die Mischung ist ein Sodagewässer mit halbem Sodagehalt (—14 zu —7). Jedes Mischungsverhältnis ergäbe einen negativen E—A-Wert.

3 und 4 sind die beiden allgemeinen Fälle: (3) Ein sodahältiges Karbonat-Sulfatwasser ($E_1 - A_1 = -8$) wird mit einem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nichtsodahältigen (E_2—A_2 = +12) zu gleichen Teilen vermischt. Es entsteht ein nicht-sodahältiges Wasser (E—A = +2).

(4) zeigt die gleichen Wassertypen, nur mit anderen Ionenverhältnissen: E_1—A_1 = —12, E_2—A_2 = +4. Ergebnis: ein Sodagewässer mit E—A = —4.

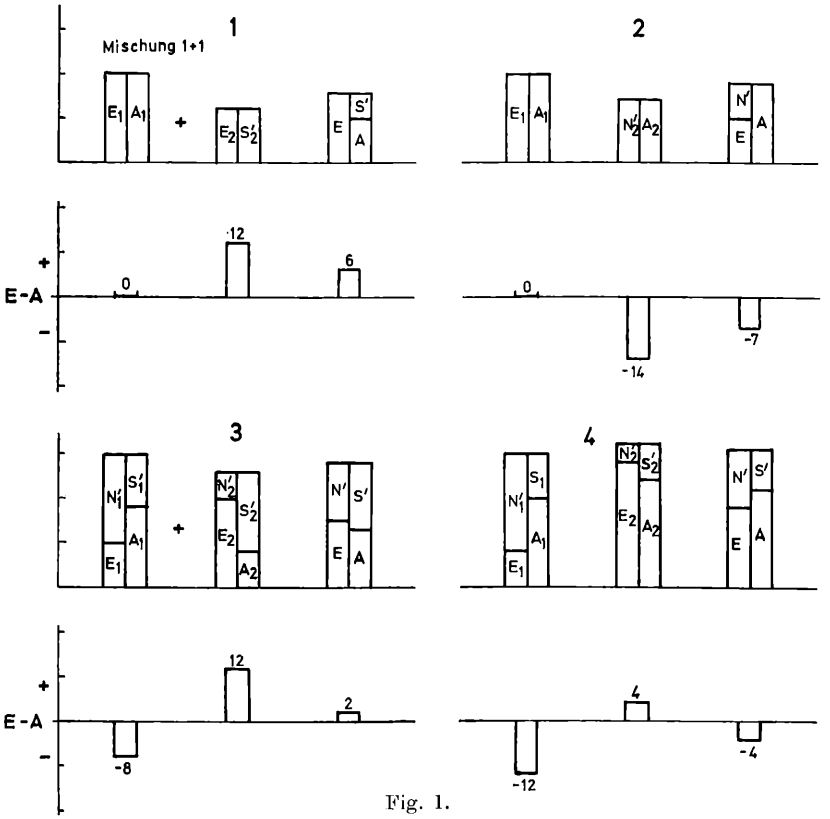

Fig. 1.

Bei einem allgemeinen Mischungsverhältnis 1:m (1 Teil Sodagewässer zu m Teilen Wasser mit positivem E_2—A_2) geht bei der Mischung der Sodatypus verloren, wenn

$$A_1—E_1 < m\ (E_2—A_2)$$

und er bleibt (vermindert) erhalten, wenn

$$A_1—E_1 > m\ (E_2—A_2)$$

und im Fall $m = \frac{A_1 - E_1}{E_2 - A_2}$ tritt genaue Kompensation ein, das Mischwasser enthält gleich viel Erdalkali- wie Karbonat-Ionen, $E - A = O$.

Bei solchen Überlegungen bleiben die übrigen, mit E und A nicht erfaßten Ionen außer Betracht. Handelt es sich jedoch um Veränderungen, die durch Verdünnung (mit Regenwasser) oder Wasserverlust durch Verdunsten hervorgerufen werden, so ist das Verhältnis zum Gesamtsalzgehalt von Interesse, also die relative Konzentration, ausgedrückt in Äquivalentprozenten.

Der E—A-Wert in Form von Äquivalentprozenten vermittelt bei Sodagewässern nicht nur ein gutes Bild über die Bedeutung des „Soda"-Anteils, sondern zeigt besonders eindringlich die oft nicht geringen Veränderungen, die der jahreszeitliche Rhythmus von Verdunstung und Verdünnung abflußloser oder nur schwach durchströmter Gewässer mit sich bringen kann.

Diese Ausführungen können am Beispiel des Neusiedler Sees angewendet werden, wo aus eigenen Untersuchungen vor mehr als einem Jahrzehnt (1956—1958) vergleichbare Daten vorliegen, die in Gegenüberstellung zu Ergebnissen von anderer Seite aus letzter Zeit bemerkenswerte Veränderungen erkennen lassen. Auf diese Darstellung (F. Neuhuber, Die chemischen Verhältnisse des Neusiedler Sees, Natrongewässer-Symp., Nr. 6) kann für Einzelheiten verwiesen werden. Im folgenden wird nur der E—A-Wert, besonders in der Form des Äquivalentanteils diskutiert.

Fig. 2 gibt eine Übersicht über eine Auswahl von charakteristischen Daten aus dem Westteil des Sees (Ru, Gd), dem Norden (SB, V), dem Osten (Pod) und dem südwestlichen Teil (Mö). Dazu in der gleichen Darstellung einmal das Wasser der Wulka (Wu) und eines artesischen Brunnens bei Neusiedl (Art). Zum Vergleich noch ein echtes Sodagewässer unter den östlich des Neusiedler Sees gelegenen flachen Wasseransammlungen, die „Schwarze Lacken" (Sla). Absolutwerte für E—A sind in Fig. 2a enthalten.

In allen Daten der Jahre 1956 bis 1958 ist ein deutlicher, wenn auch geringer Sodagehalt von einigen Ä.-% zu erkennen. Dagegen ist der Hauptzufluß, die Wulka, ebenso wie das Quellwasser des artesischen Brunnens vom Typus der „gewöhnlichen" Wässer mittlerer Härte. Aus diesen Wässern kann durch keinen plausiblen hydrochemischen Vorgang das (damalige) Neusiedler See-Wasser entstanden sein. Im Gegenteil muß man sich fragen, woher der See seinen Sodagehalt nachgeliefert bekommt, der durch die Zuflüsse im Norden dauernd kompensiert wird. Aus Fig. 2a, aus den

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

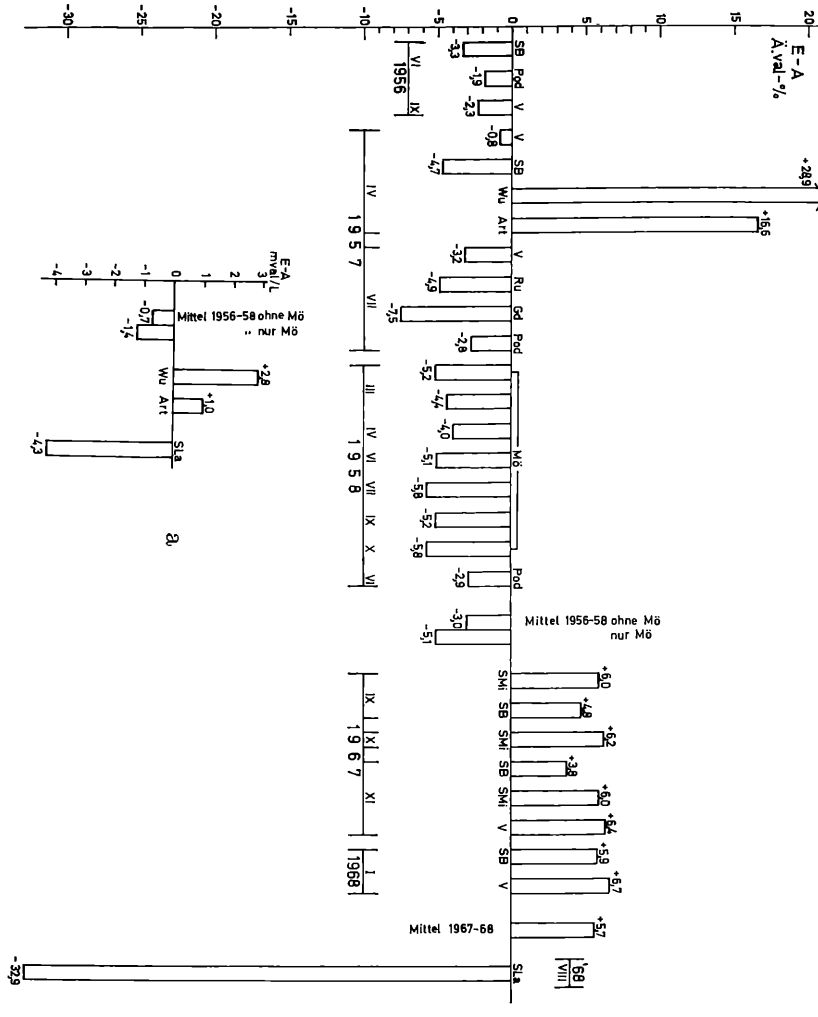

Fig. 2.

absoluten Zahlen für E—A ist zu entnehmen, daß der mittlere Sodagehalt des nördlichen Seeteils 0,7 mval/L betrug, wogegen die Wulka einen E—A-Überschuß (eine Mineralsäurehärte) von +2,8 mval/L aufwies. 1 m^3 Wulkawasser konnte bei der Vermischung 4 m^3 Seewasser in bezug auf seinen Sodagehalt kompensieren. Wie die Analysen von Proben aus dem Südwesten, bei Mörbisch ergaben, bestand dort immer ein merklich höherer Sodagehalt. Die Mittelwerte aus Probenserien ohne Einbeziehung der E—A-Werte von Mörbisch sind absolut —0,7 gegen —1,4 als Mittelwert für „Mö" allein. Auch relativ, in den Äquivalentprozenten (Fig. 2) drückt sich die „südliche" Herkunft der Soda aus: —3,0 Ä.-% gegen —5,1. Man kann damit die schon vielfach geäußerte Vermutung bekräftigen, daß der See seine Eigenart in bezug auf die hydrochemischen Komponenten einem im Süden wirksamen Zustrom verdankt. Der besonders hohe Relativwert der Stelle „Gd" betrifft eine im westlichen Schilfgürtel gelegene freie Wasserfläche, der horizontale Austausch mit dem See ist sehr gering, und es können lokale Verdunstung und biogene Entkalkung eine gewisse Verschiebung im Ionengehalt verursachen. Die Vermutung, daß an manchen Stellen des Schilfgürtels Grundwasseraustritte mitwirken, ist nicht von der Hand zu weisen.

Die in den Jahren 1956 bis 1958 gewonnenen Daten schienen eine gewisse Konstanz des Sodagehalts erwarten zu lassen. Die Möglichkeit, daß eine Steigerung der Zuflüsse aus dem Norden, ebenso eine Verminderung des im Süden vermuteten Sodanachschubs zur Aufhebung des Sodatypus führen könnte, war nicht auszuschließen. Diese Veränderung nach dem Schema von Fig. 1, 3, muß in der Zwischenzeit stattgefunden haben, denn keine der Proben aus den Jahren 1967/68 (SMi bedeutet die neuerrichtete Station „Seemitte") war mehr sodahältig, alle enthielten einen Überschuß an Erdalkalien, E—A war positiv mit einem höheren Äquivalentanteil als früher der negative betragen hat.

Mit nur 4 Analysendaten (Alkalinität, Gesamthärte [Ca + Mg], Natrium und Kalium) und entsprechender Auswertung kann man die hydrochemische Geschichte eines Gewässers dieser Art verfolgen.

Die Angaben über die „Schwarze Lacken" (SLa) vom Jahre 1968 zeigen, daß dieses östlich vom Neusiedler See im selben Klimabereich liegende Flachwasser, das keinen merklichen Zu- und Abfluß hat, ein Sodagewässer geblieben ist.

Der Gehalt an Soda oder anderen Alkalikarbonaten begrenzt schon in geringen Konzentrationen den Gehalt an Erdalkalien (Mg, Ca, Sr) sehr wesentlich. In flachen Sodagewässern vollziehen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

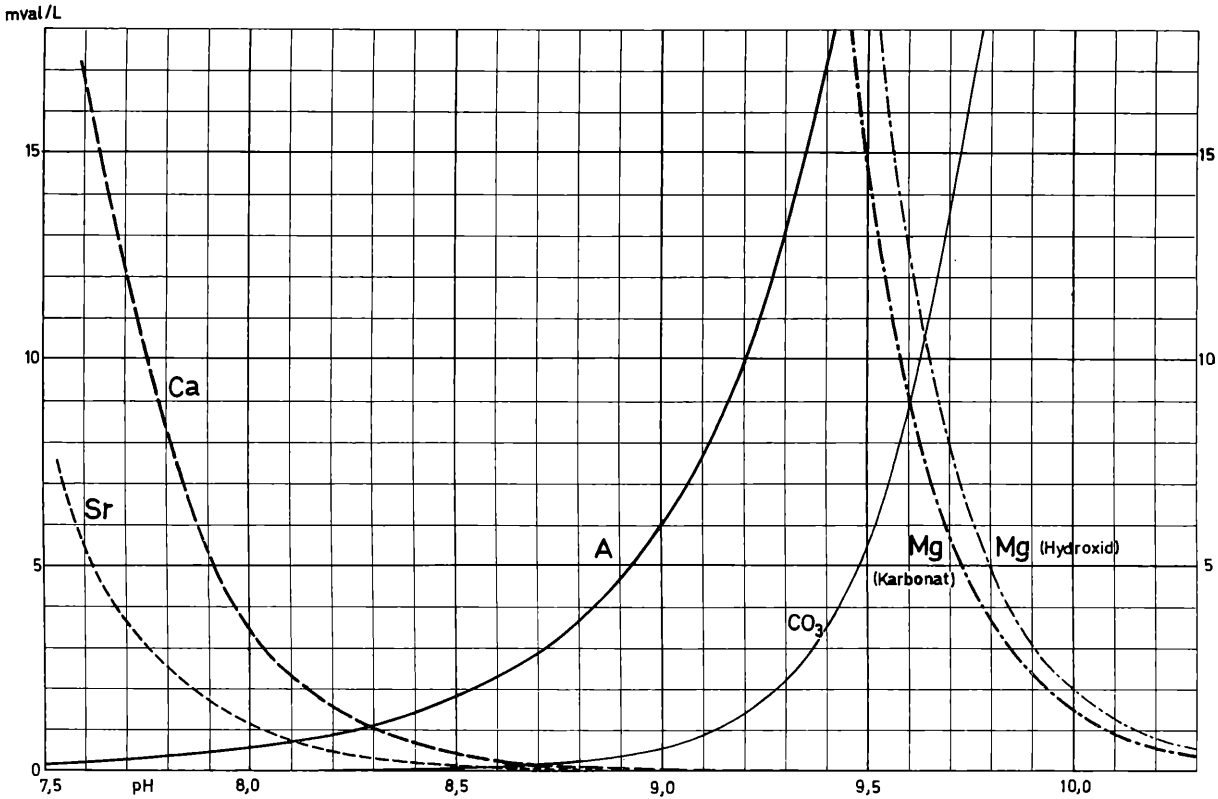

Fig. 3.

sich, den meteorologischen Erscheinungen folgend, große Schwankungen in der Konzentration durch Verdunstung, Verdünnung und Ausfrieren. Dabei stellen sich keineswegs sofort die neuen chemisch-physikalischen Gleichgewichte ein, sondern es ergeben sich große Verzögerungen und Ungleichgewichte, wie sie als Übersättigung, unvollkommene Lösung, mangelhafter Austausch der Gegenstand limnochemischer Untersuchungen sind.

Ein seichter und weitflächiger Wasserkörper ist durch Wind und Turbulenz in immer sich erneuerndem Kontakt mit der Atmosphäre und mit dem Schlamm des Grundes, er fungiert wie ein mitbeteiligter Zwischenträger. Gut definiert sind die Bedingungen nur am Luftkontakt, und von dort aus können die Grundlagen der Gas- und Ionengleichgewichte angewendet werden.

Beträgt die CO_2-Konzentration in der freien Luft 0,032 Volumprozent, so ergibt sich aus dem Absorptionskoeffizienten, der für CO_2 um 1 liegt (bei 16°C genau = 1 ist), eine mittlere CO_2-Menge im Wasser von $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter.

Eine Lösung kohlensaurer Salze, deren CO_2-Tension mit der freien Luft im Gleichgewicht ist, stellt ein bestimmtes Karbonat-Hydrokarbonat-Gemisch dar. Davon begrenzt der CO_3-Anteil die Konzentration der Erdalkalien.

Bei konstanter CO_2-Tension wird der p_H durch die Alkalinität bestimmt. Legt man als mittlere Dissoziationskonstanten für die Kohlensäure zugrunde:

$K_I' = 4 \cdot 10^{-7}$ (erste „scheinbare" Dissoziationskonstante)

$K_{II} = 5 \cdot 10^{-11}$ (zweite Dissoziationskonstante)

und für die Alkalinität eines Karbonat-Hydrokarbonat-Gemisches die Gleichung

$A = 10^3\ ([OH^-] + [HCO_3^-] + 2\ [CO_3^{--}])$, worin $[OH^-] = 10^{pH-14}$,

so folgt für den Zusammenhang von A und p_H bei mittleren Temperaturen (etwa 10 bis 20°C)

$$A = 5{,}44 \cdot 10^{pH-9} \cdot (10^{pH-10} + 1{,}002), \qquad (1)$$

dargestellt in Fig. 3.

Diese und die folgenden Berechnungen sind nur eine formale Grundlage, denn die Ionen sind nur mit einem gewissen Bruchteil ihrer stöchiometrischen Konzentration am Reaktionsmechanismus beteiligt. Für den Bereich des Diagramms liegt dieser Bruchteil etwa zwischen 0,9 bis 0,7, und er wird umso kleiner, je höher die Gesamtkonzentration der Ionen — auch der nicht beteiligten — ist. Die wirklich vorhandene und auch analytisch nachweisbare

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ionenkonzentration ist also stets höher als die berechnete, in austrocknenden Gewässern bis zum Mehrfachen. Auch bei genauer Kenntnis aller Ionenkonzentrationen wäre man in diesen Fällen auf eine empirische Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten angewiesen.

Unter diesen Vorbehalten kann die Begrenzung der Konzentration der einzelnen Erdalkalien aus den Löslichkeitsprodukten ermittelt werden. Nach den Tabellenwerten in D'Ans-Lax (1967) ist (abgerundet):

$$[Mg^{++}] \cdot [CO_3^{--}] = 2 \cdot 10^{-5} \qquad [Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = 10^{-11}$$

$$[Ca^{++}] \cdot [CO_3^{--}] = 5 \cdot 10^{-9}$$

$$[Sr^{++}] \cdot [CO_3^{--}] = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$$ [2]

Die sich daraus ergebenden Sättigungskonzentrationen für die Erdalkalien sind in das Diagramm eingetragen, zusammen mit der CO_3^{--}-Konzentration, die aus der Gleichung für A folgt:

$$\text{mval/L } CO_3^{--} = A - 5{,}44 \cdot 10^{pH-9} - 10^{pH-11} \qquad (2)$$

Der Ordinatenabschnitt zwischen „A" und „CO_3" ist die Hydrokarbonatkonzentration, ihr Anteil an der Alkalinität ist im unteren Bereich sehr groß, wird aber bei höheren Werten zugunsten des Karbonatanteils rasch kleiner.

Der Verlauf der Kurven zeigt die Eigentümlichkeiten von Sodagewässern sehr anschaulich, wenn auch nur formell richtig, stöchiometrisch fehlen die Korrekturen durch die Aktivitätskoeffizienten. Unter der Voraussetzung, daß das Wasser mit der atmosphärischen CO_2 im Gleichgewicht steht, müssen bei steigender Alkalinität zuerst Strontium, dann Calcium praktisch unter die Nachweisbarkeitsgrenze absinken. Strontium ist eher ein Spurenelement, es erreicht selten die hier in Frage stehenden Grenzkonzentrationen. Das Calcium, in den meisten natürlichen Wässern der Hauptmineralbestandteil, ist aber hier schon bei Alkalinitäten unter 10 so weit zurückgedrängt, daß man die Sodagewässer unter die calciumärmsten Oberflächengewässer einreihen kann. Dem Magnesium hingegen sind nach hydrochemischen Maßstäben sehr weite Grenzen gesetzt, erst bei sehr hohen Alkalinitäten und p_H-Werten wird sein Spielraum eingeengt.

Die Erfahrung zeigt aber, daß der p_H oft viel tiefer liegt als dem Gleichgewicht mit der Luft entspricht und infolgedessen auch das Calcium noch in geringen Konzentrationen auftritt.

[2] D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl. Springer, 1967.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Läßt man die Bedingung des CO_2-Ausgleichs mit der Luft fallen, so ergibt sich rechnerisch und in erster Annäherung für den Zusammenhang zwischen Ca, p_H und Alkalinität:

$$p_H = 8{,}30 - \log A - \log Ca \text{ (mval/L)} \quad (3)$$

Setzt man den gemessenen p_H und die Alkalinität ein, so läßt der Vergleich des berechneten mit dem gefundenen Ca-Wert die Sättigung oder Übersättigung erkennen. Sodagewässer enthalten aber oft größere Mengen von Neutralsalzen, Natriumsulfat, Chloride, mitunter Nitrate, und diese drücken die Aktivitätskoeffizienten der Ionen so weit herab, daß die stöchiometrischen Konzentrationen ein Mehrfaches der berechneten betragen können, ohne daß echte Übersättigung besteht. Es können also drei Ursachen an einem „zu hohen" Ca-Wert beteiligt sein: a) Übersättigung des Wassers an CO_2 gegenüber der Luft, der p_H ist zu niedrig nach dem Schema der Fig. 3. — b) Übersättigung an $CaCO_3$, Ca ist nach der Formel (3) zu hoch. — c) Es besteht keine Übersättigung, sondern der Gesamtsalzgehalt bewirkt erhöhte Löslichkeit infolge stark verkleinerter Aktivitätskoeffizienten.

Auch analytische Schwierigkeiten ergeben sich mitunter an tonig getrübten Sodagewässern. Adsorptionserscheinungen stören die sonst so einfachen Methoden, wobei nicht übersehen werden darf, daß der überwiegende Anteil des Magnesiums an den Erdalkalien Ungenauigkeiten infolge partieller und kolloidaler Fällungen mit sich bringen kann.

Zusammenfassung

Analytisches Kriterium für ein Sodagewässer ist das Überwiegen der Alkalinität über die Erdalkalisumme. Die Mischregeln mit nicht sodahältigen Wässern werden schematisch dargestellt. Am Beispiel des Neusiedler Sees werden die gekürzten Ionenbilanzen (E—A-Werte) in absoluter und relativer Form (mval/L und Äquivalentprozente) zur Charakterisierung der Veränderung in den letzten 12 Jahren angewendet und die Mischregeln zur Erklärung herangezogen. Die Gleichgewichte in Sodagewässern werden für die Erdalkalien aufgezeichnet formell im Gleichgewicht mit der CO_2 der freien Luft, für das Calcium auch ohne CO_2-Begrenzung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1971

Band/Volume: 179_5-10

Autor(en)/Author(s): Berger Franz

Artikel/Article: "Abhandlung des Natrongewässer-Symposiums Tihany-Szeged-Szarvas" (29. 9. - 4. 10. 1969). Nr 2. Zur hydrochemischen Charakterisierung von Sodagewässern. 171-181