



Vanadium in Aquiferen: Herkunft und geochemisches Verhalten

Michael Kersten

Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz



- Quellen für erhöhte Vanadium-Gehalte im Grundwasser
- Beispiel 1: Vulkaneifel
- Beispiel 2: Worpswede
- Beispiel 3: ATES als anthropogene Quelle

Vanadium in the Environment: Biogeochemistry and Bioremediation

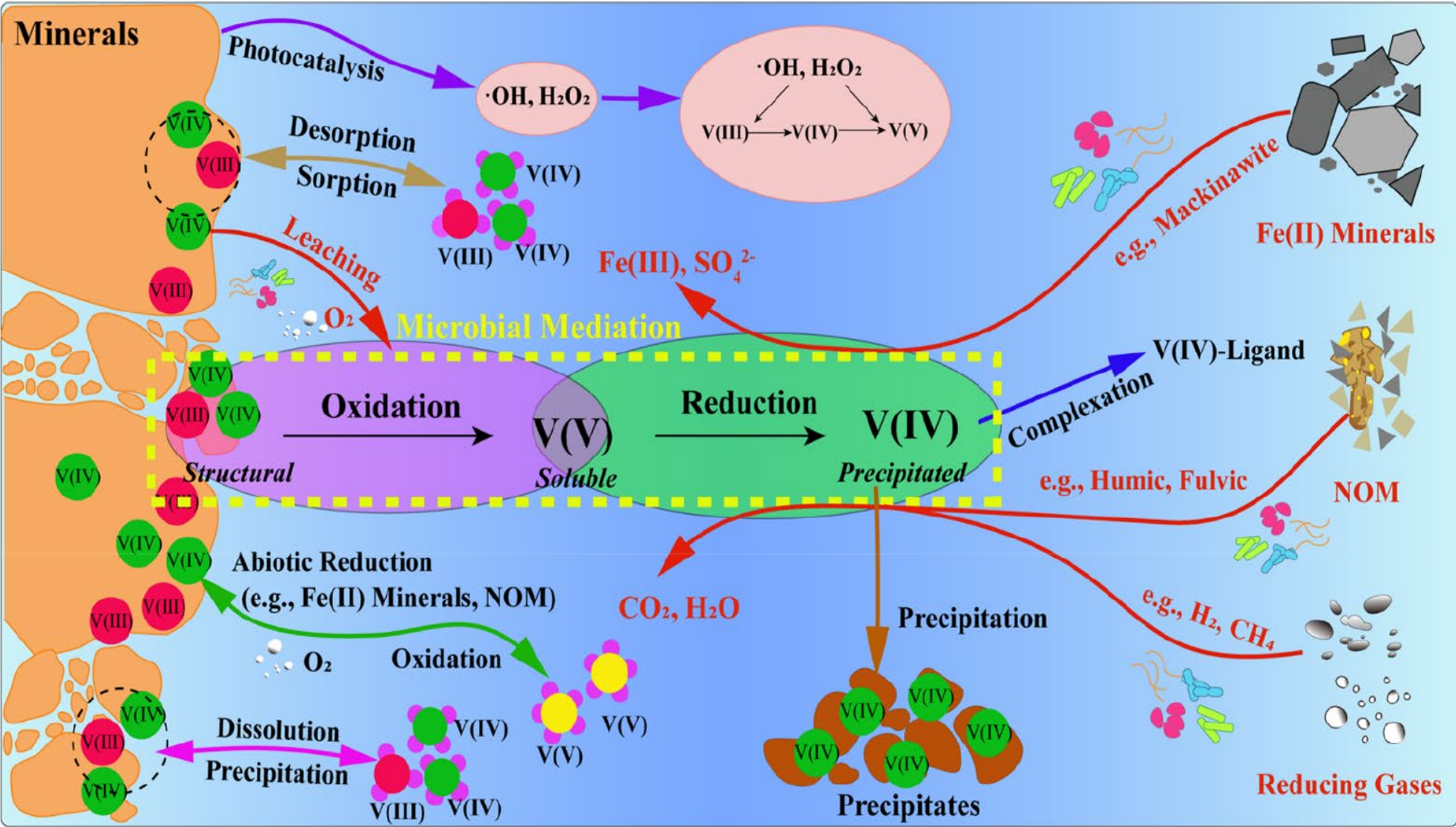
Baogang Zhang,* Han Zhang, Jinxi He, Shungui Zhou, Hailiang Dong, Jörg Rinklebe,*
and Yong Sik Ok*



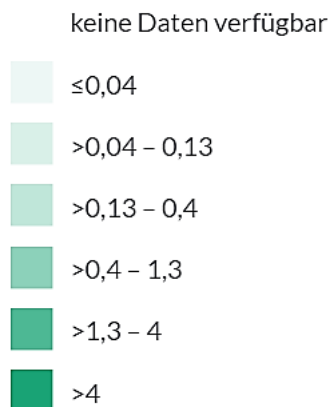
Cite This: *Environ. Sci. Technol.* 2023, 57, 14770–14786



Read Online



Vanadium-Gehalte im Grundwasser



Regionale Hot-Spots
mit deutlich höheren Konzentrationen

■ Deutschland:

z.B.

Rheinland Pfalz

Saarland

Hessen

Vulkaneifel (bis zu $60 \mu\text{g/L}$)

Saar-Nahe-Becken

Vogelsberg, Westerwald

Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie (2020) 25:127–136

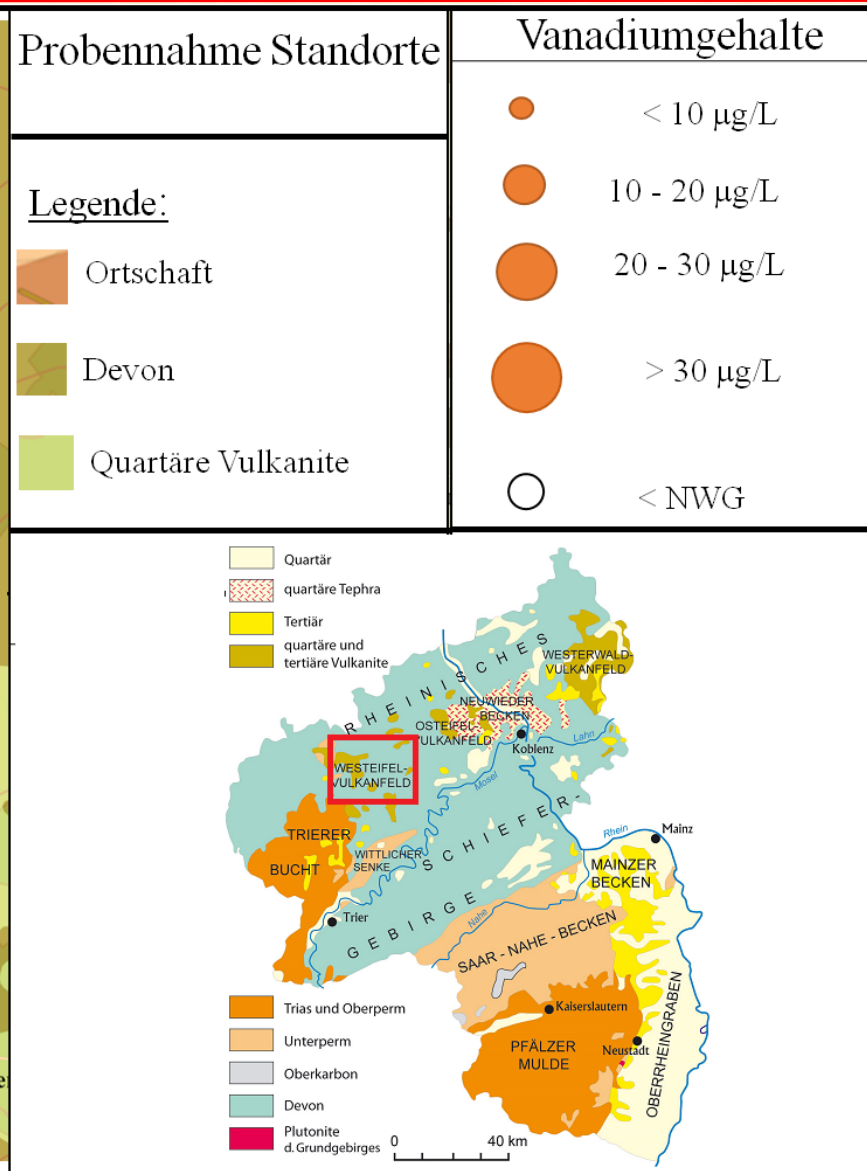
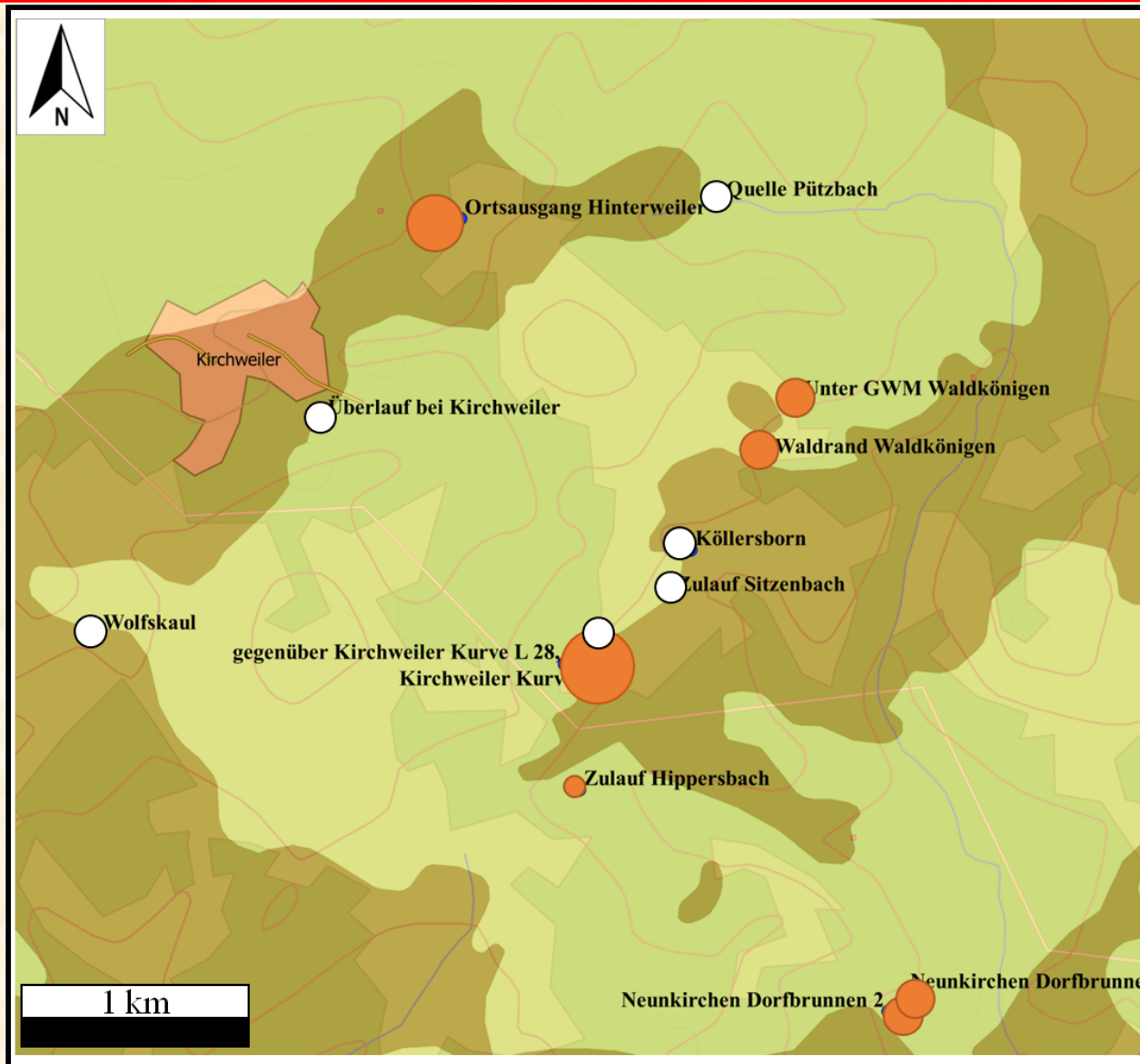
<https://doi.org/10.1007/s00767-020-00447-x>

FACHBEITRAG

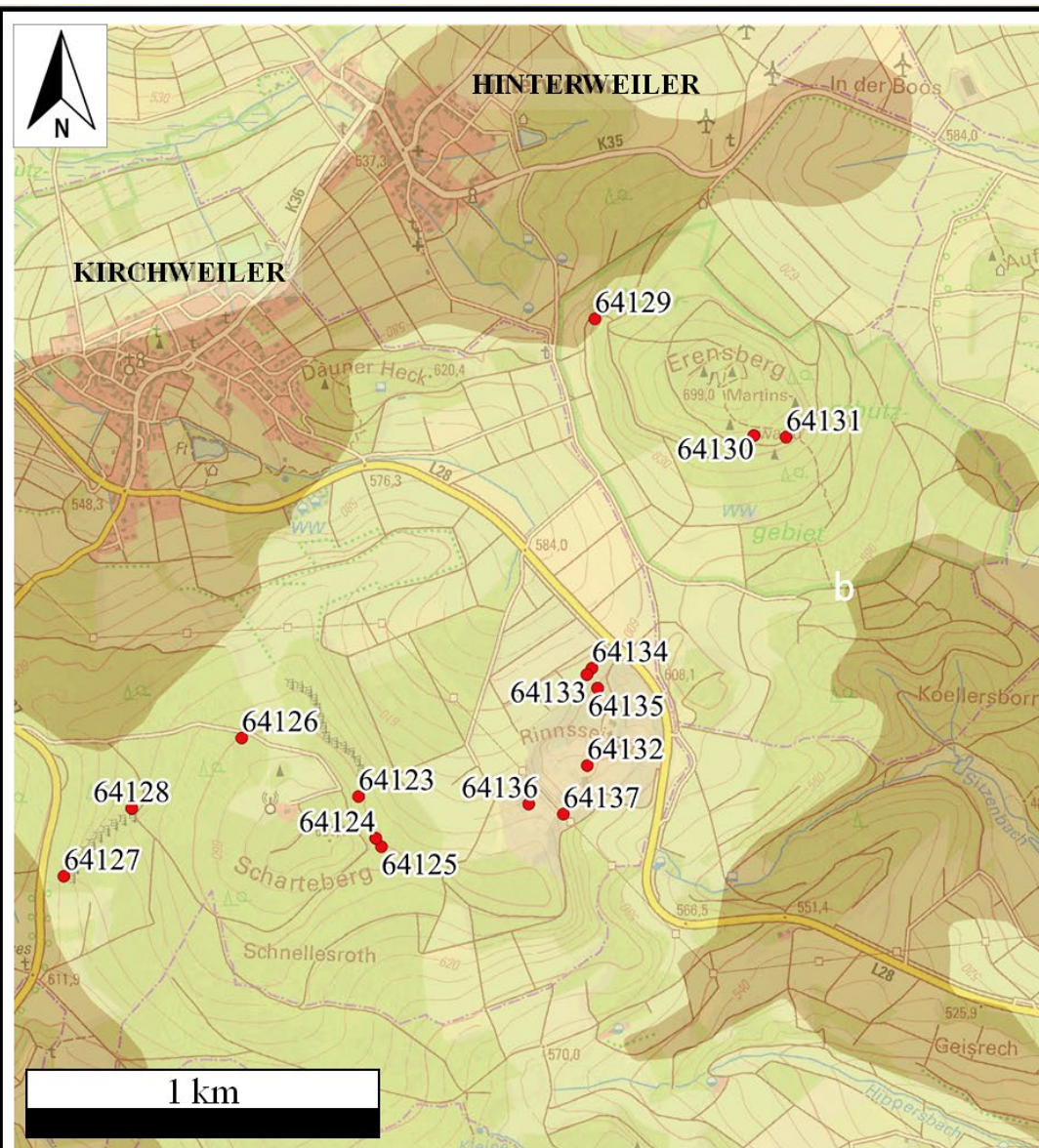
Vorkommen von Vanadium im Grundwasser der Vulkaneifel

Linda M. Härter¹ · Michael Kersten¹ · Andreas Riße² · Rudolf Poppe² · Georg Wieber²

Vanadium in der Eifel



Gesteinsproben aus der Eifel



Probennahme Standorte - Gesteinsproben -

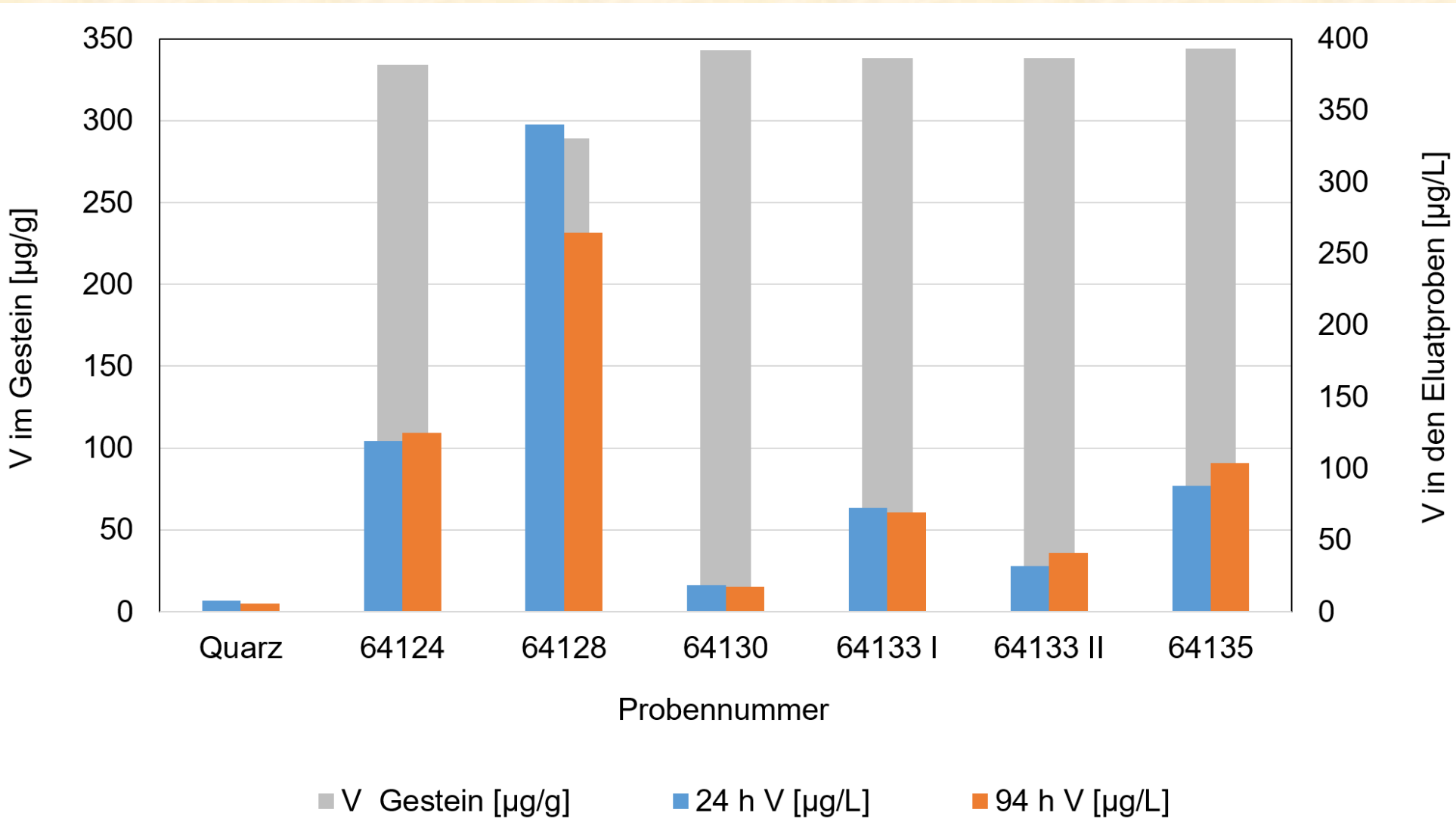
Legende:

-  Ortschaft
-  Devon
-  Quartäre Vulkanite
-  Gesteinsproben

Proben Nr.	V Gehalt [mg/kg]	Proben Nr.	V Gehalt [mg/kg]
64123	370	64131	336
64124	334	64132	284
64125	296	64133	338
64126	297	64134	265
64127	392	64135	344
64128	289	64136	318
64129	312	64137	217
64130	343		

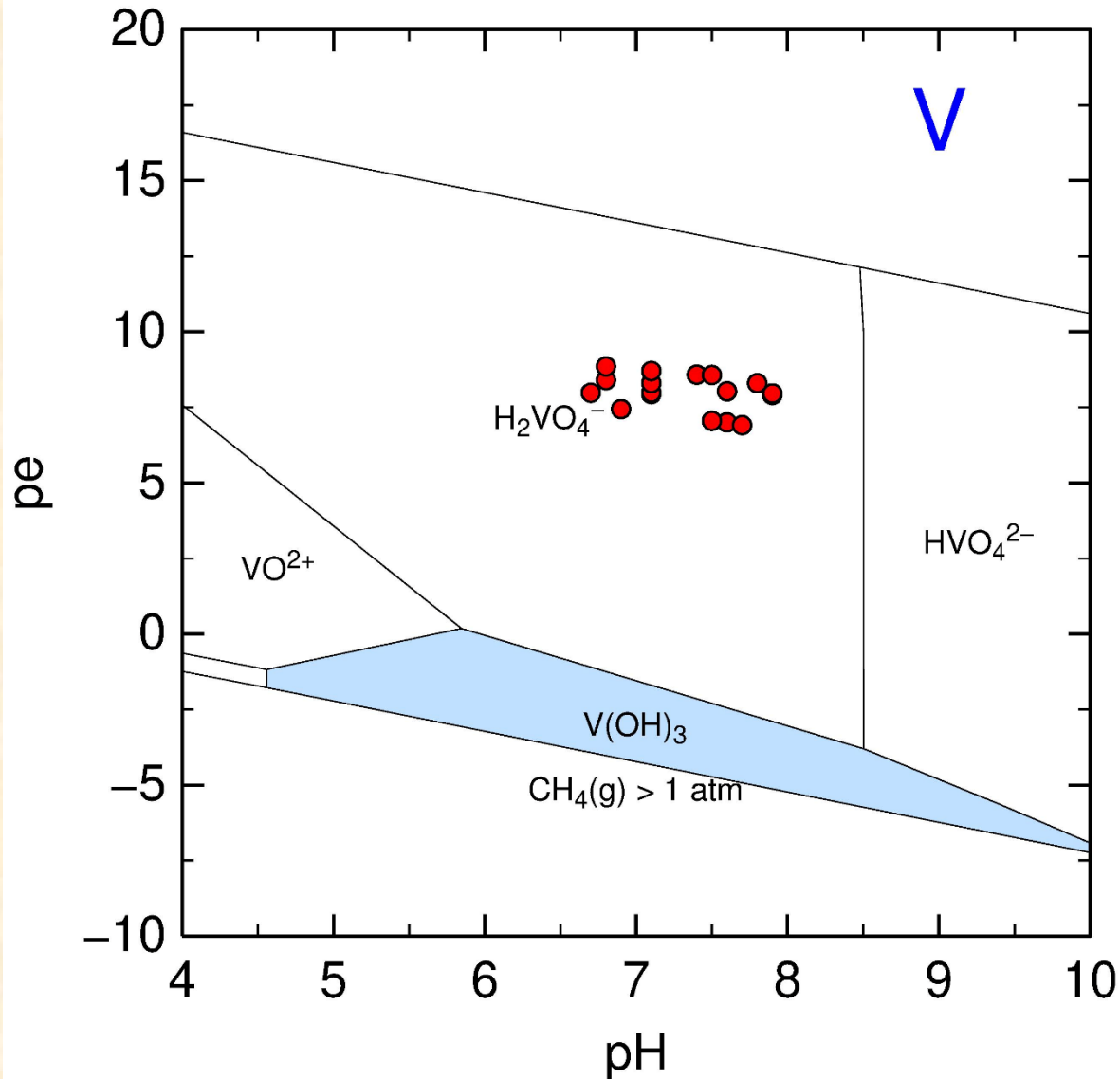
Die Gesteinsproben weisen erhöhte V-Gehalte auf

Vanadium-Speziation vs. Eh-pH

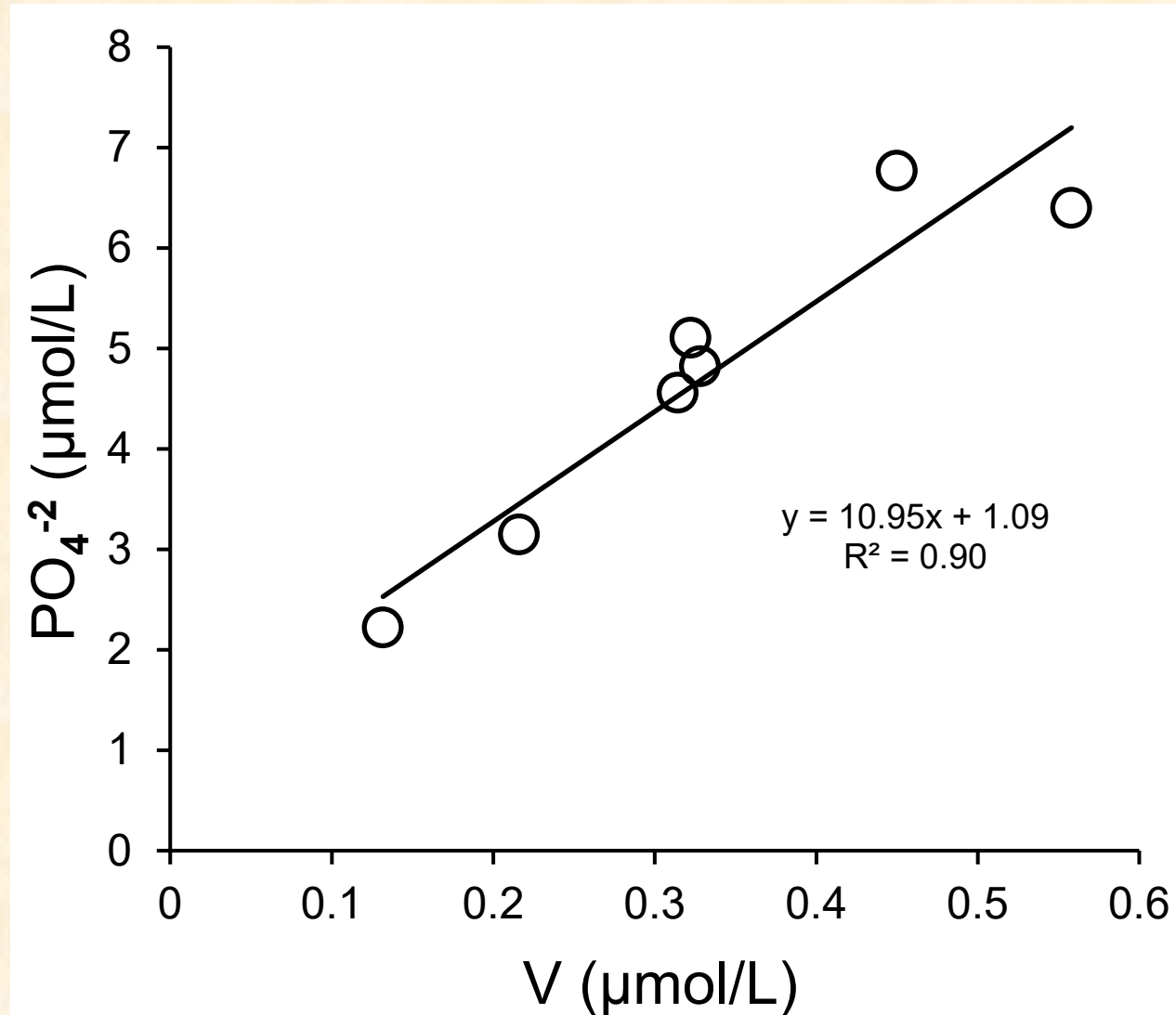


Eluattests können,
müssen aber nicht
erhöhte Werte
aufweisen

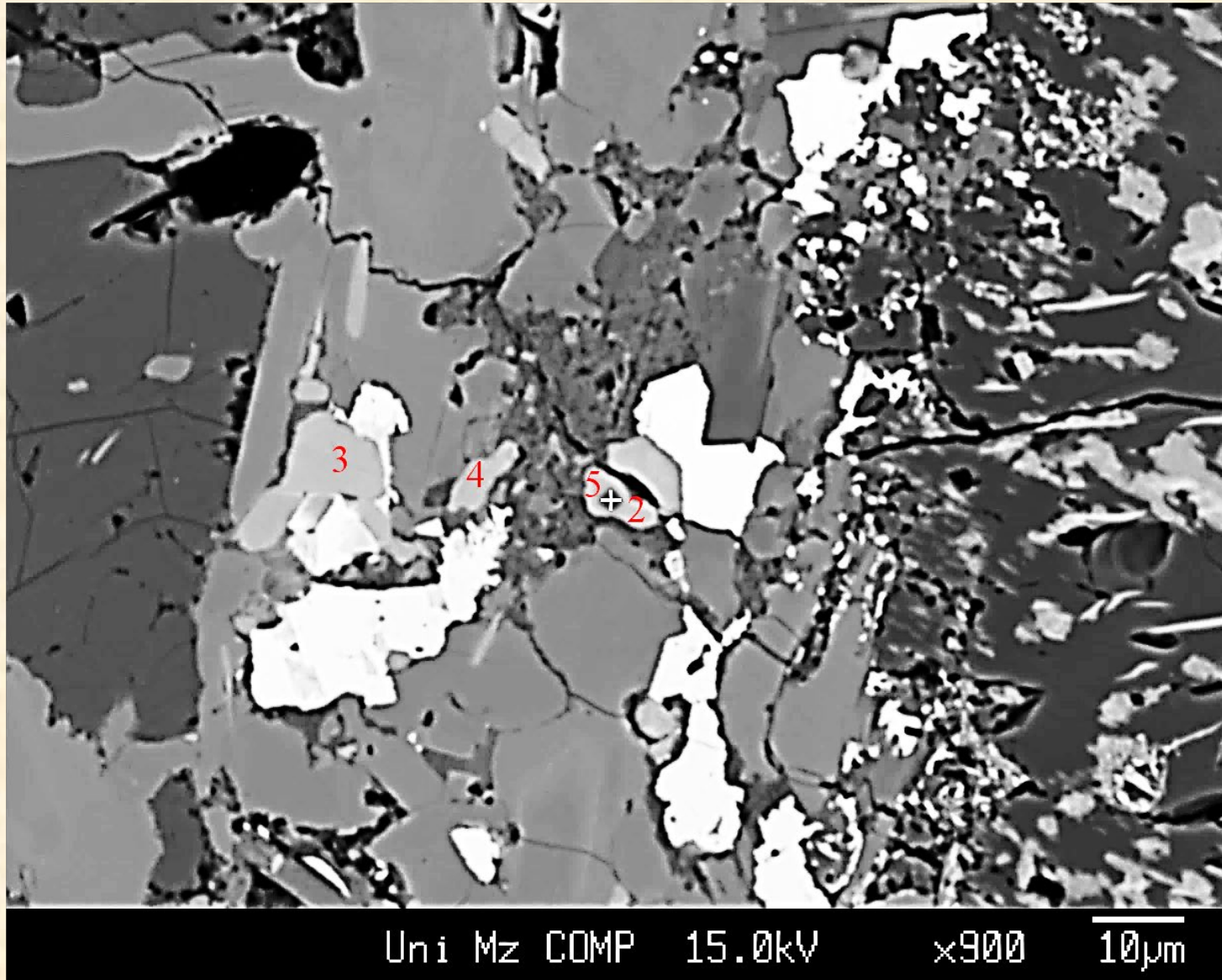
Gelöstes Vanadat gemäß pe-pH Diagramm



In den Eifel-Proben tritt 5-wertiges Vanadat auf



Die Konzentrationen von Vanadat und Phosphat korrelieren miteinander – gemeinsame Quelle?



In Oxid-Notation wie für
Mikrosonden-Analysen üblich:

54 ± 2 Gew.-% CaO

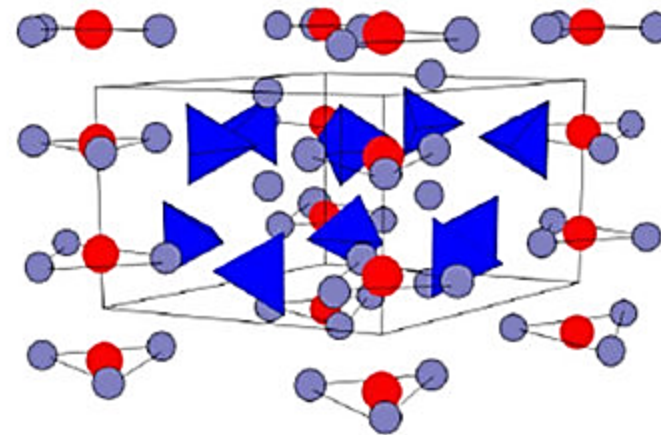
36 ± 1 Gew.-% P_2O_5

$5 \pm 0,5$ Gew.-% V_2O_3

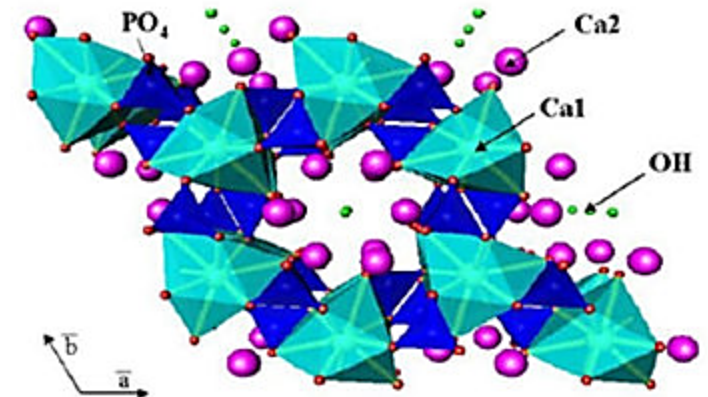
=> Apatit

Chamäleon-Mineral: $M_{10}(YO_4)_6X_2$

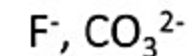
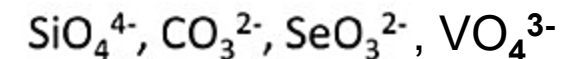
- Zweiwertiges Kation auf position **M**, Oxoanion auf Position **Y**, Hydroxyl oder Halogenid auf Position **X**
- Drei unabhängige Positionen für **triple Co-Substitution**
- Mineralgruppe mit Dutzenden möglicher Zusammensetzungen



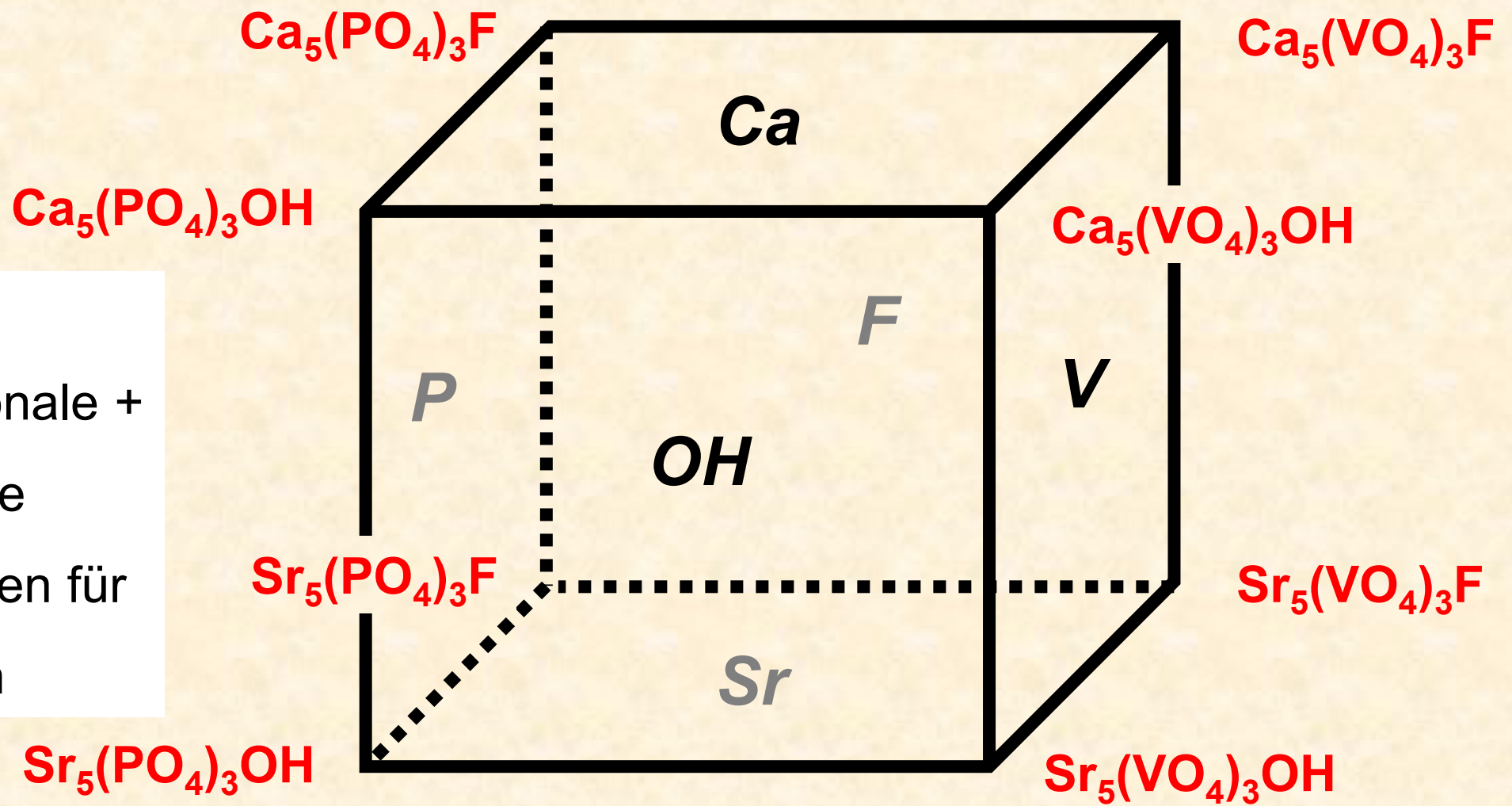
Non-substituted HAp



Substituted HAp



12 Kanten +
12 Flächendiagonale +
4 Raumdiagonale
= 28 Möglichkeiten für
Substitution



Correction to Apatite Thermochemistry: The Simple Salt Approximation

Leslie Glasser*

Inorg. Chem. 2019, 58 (19), 13457–13463. [10.1021/acs.inorgchem.9b02343](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02343)



Cite This: *Inorg. Chem.* 2022, 61, 12913–12914



Read Online

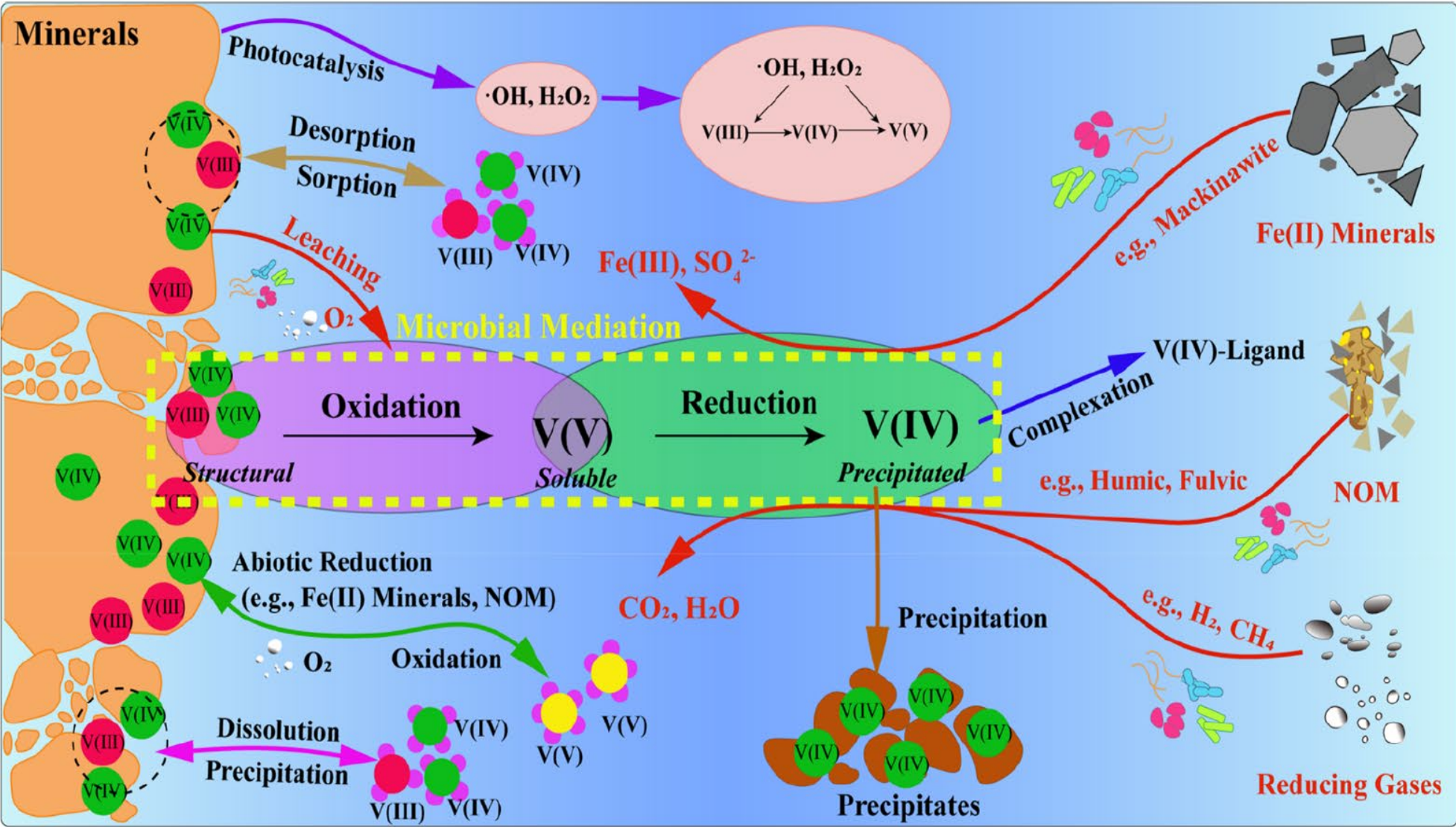
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendation

Pages 13458, 13460, and 13461. Our published Gibbs energy values are incorrect because of a mistaken application of the Excel procedure in “HSC Chemistry”,¹¹ which calculated $\Delta_f H - TS$ in place of the desired $\Delta_f H - T\Delta_f S$. The calculations of other thermodynamic functions are unaffected. Corrected Table 1, Figure 2, and Table 3 are supplied herewith. In Table 5, the formation entropies in column 2 should be marked as negative, as are already the corresponding values in column 4. These Gibbs energy corrections considerably reduce the reported discrepancies among the predictive procedures so that the final comment on errors in the Gibbs energies may be ignored. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Kersten (University of Mainz) is thanked for his careful attention in bringing the faulty calculations to my notice and checking my corrections.

Die wässrige Löslichkeit von Apatiten wird noch diskutiert...



Journal of Water Process Engineering 56 (2023) 104278

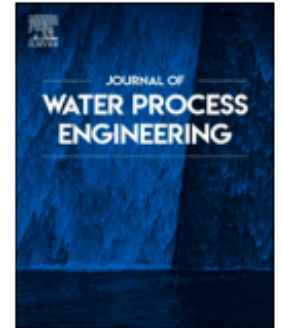


ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of Water Process Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jwpe



Pilot-scale vanadium adsorption onto in-situ biogenic amorphous ferric hydroxide

Daniel Mahringer^{a,*}, Sami S. Zerelli^b, Aki S. Ruhl^{a,c}

^a German Environment Agency, Schichauweg 58, 12307 Berlin, Germany

^b Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaftlich-technischen Forschung, Volmerstr. 7B, 12489 Berlin, Germany

^c Technische Universität Berlin, Fachgebiet Wasserreinigung, Sekr. KF4, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany

Water Research X 9 (2020) 100061

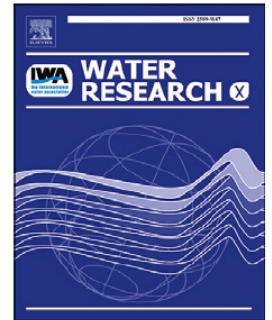


ELSEVIER

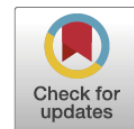
Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Water Research X

journal homepage: <https://www.journals.elsevier.com/water-research-x>



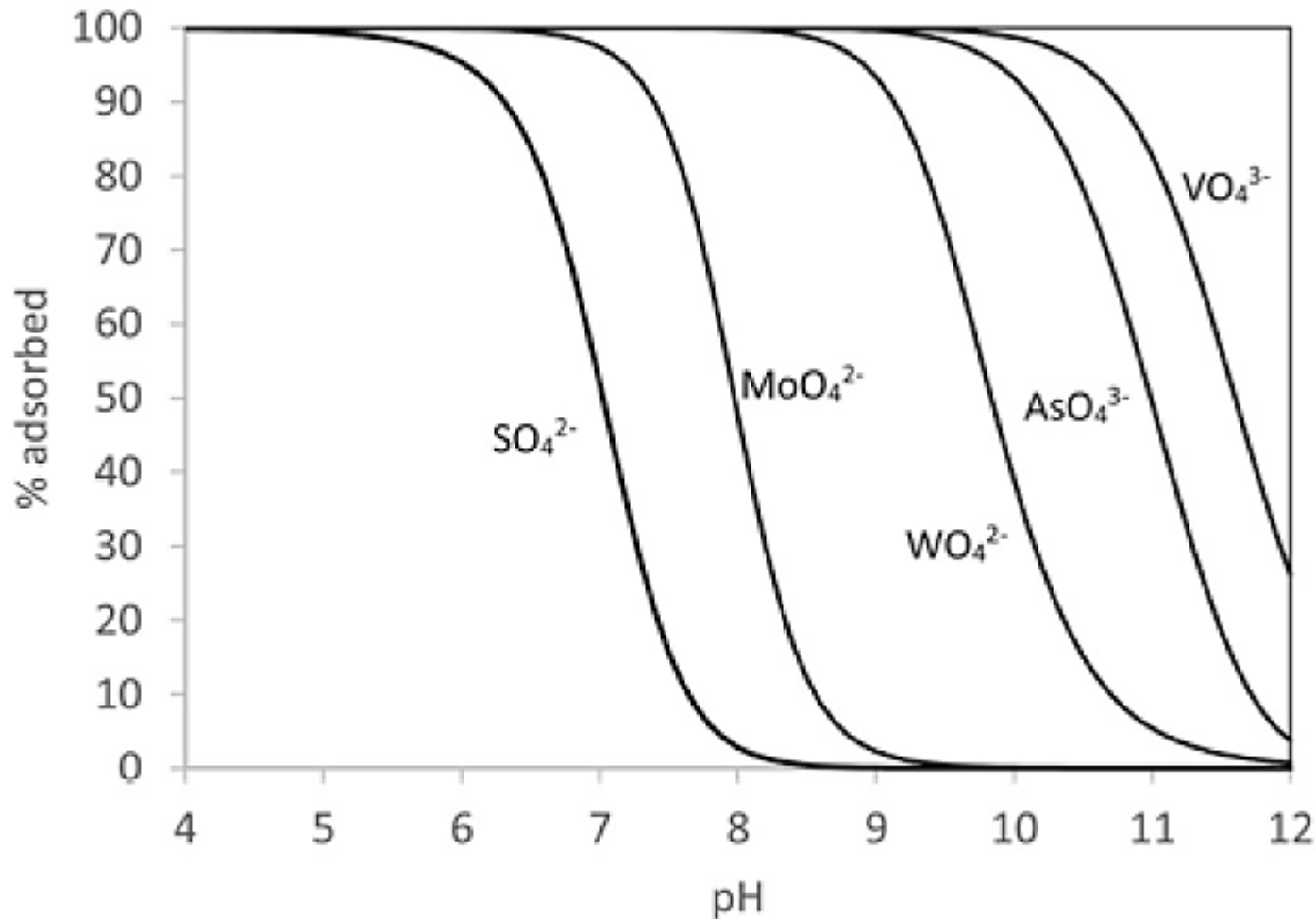
Predicting breakthrough of vanadium in fixed-bed absorbent columns with complex groundwater chemistries: A multi-component granular ferric hydroxide–vanadate–arsenate–phosphate–silicic acid system



Anna Dabizha ^a, Carsten Bahr ^b, Michael Kersten ^{a, *}

^a Geosciences Institute, Johannes Gutenberg-University, Becherweg 21, Mainz, 55099, Germany

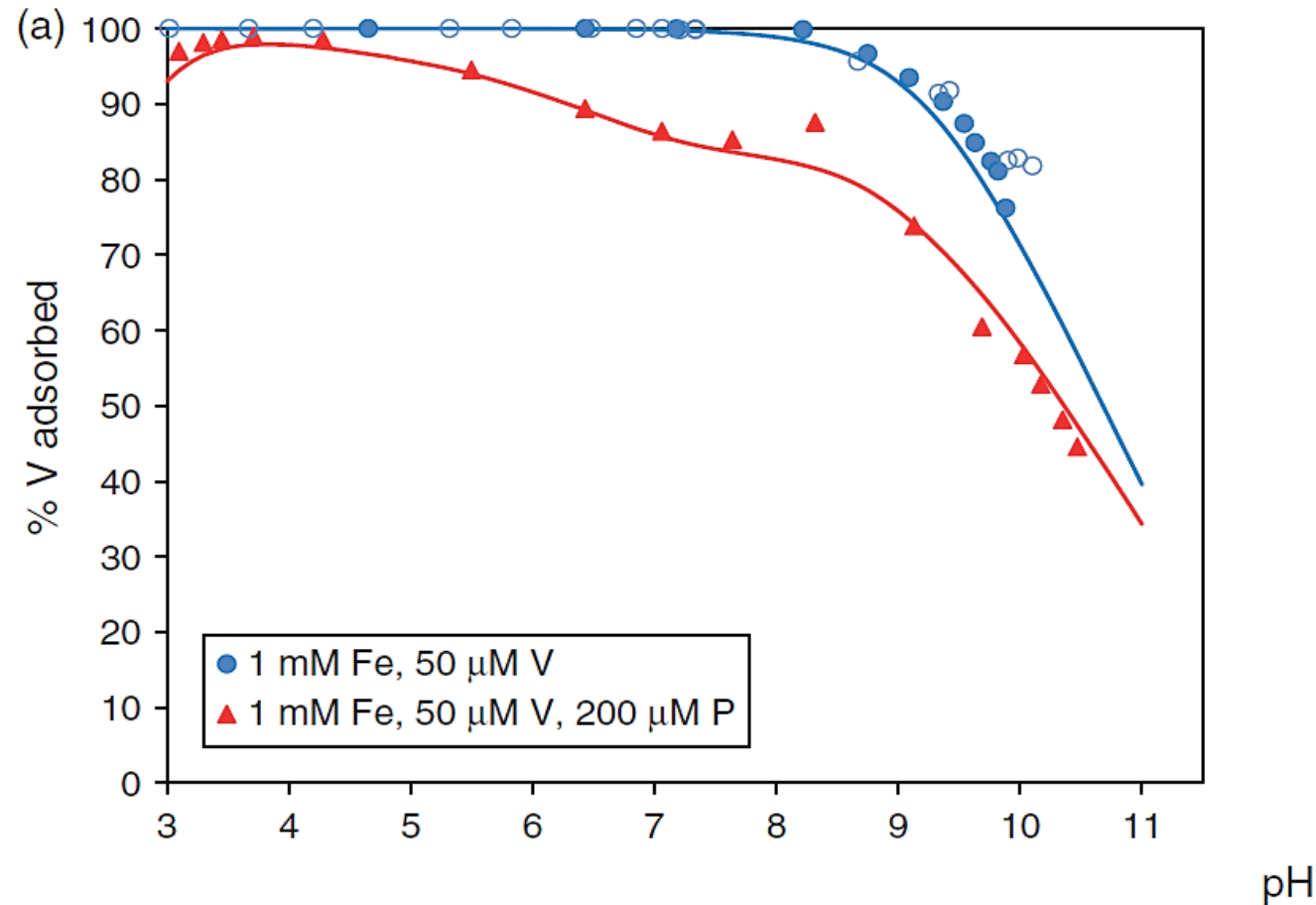
^b GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Adolf-Köhne-Straße 4, Osnabrück, 49090, Germany



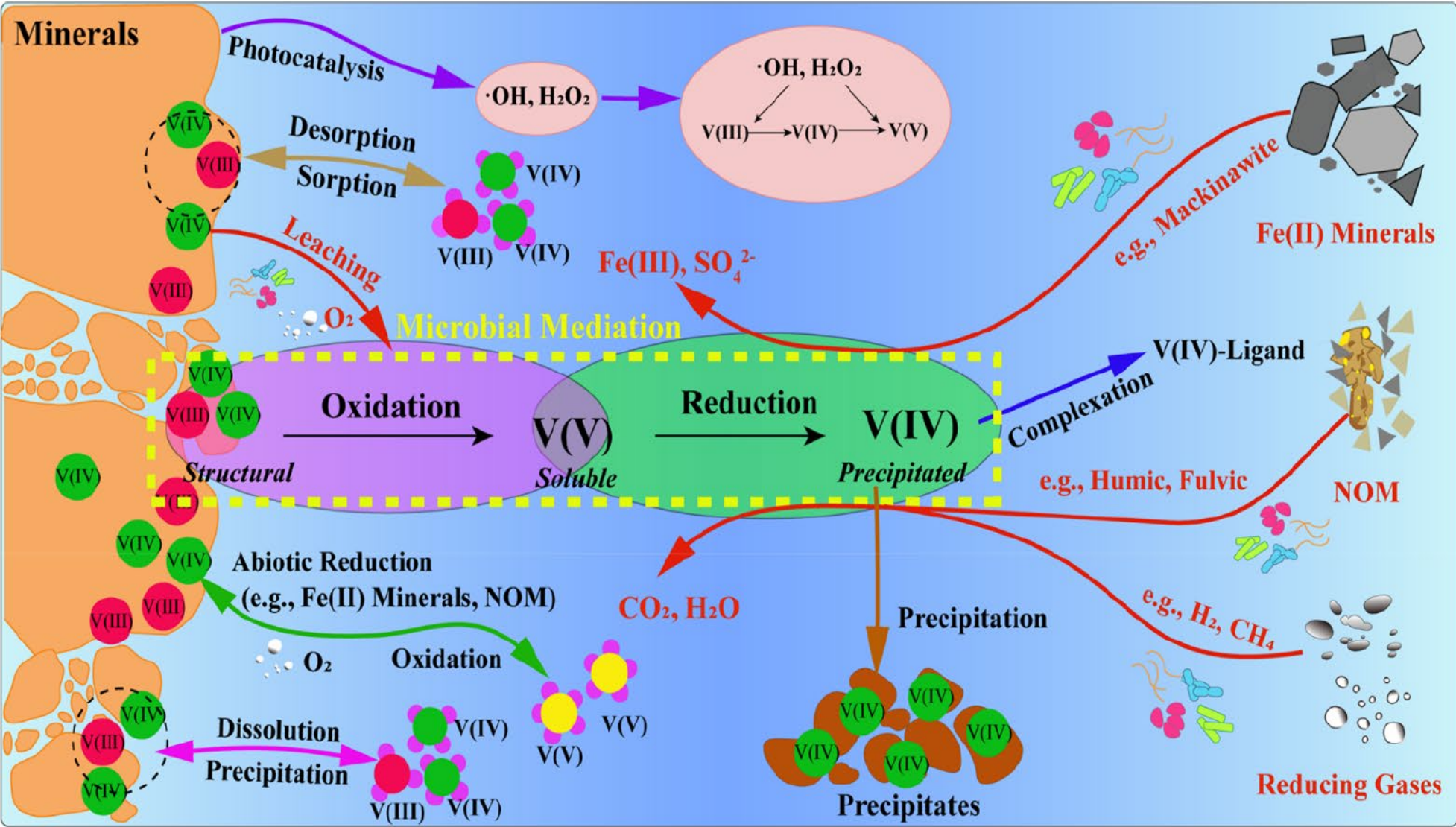
Vanadat V(V) wird von allen Oxyanionen am stärksten von Fe-Hydroxiden adsorbiert

Predicted adsorption of oxyanions to ferrihydrite as a function of pH (Gustafsson, Appl. Geochem. 102, 2019, 1-25)

Vanadate complexation to ferrihydrite
(Larson et al., Environ. Chem. 14, 2017, 141-150)



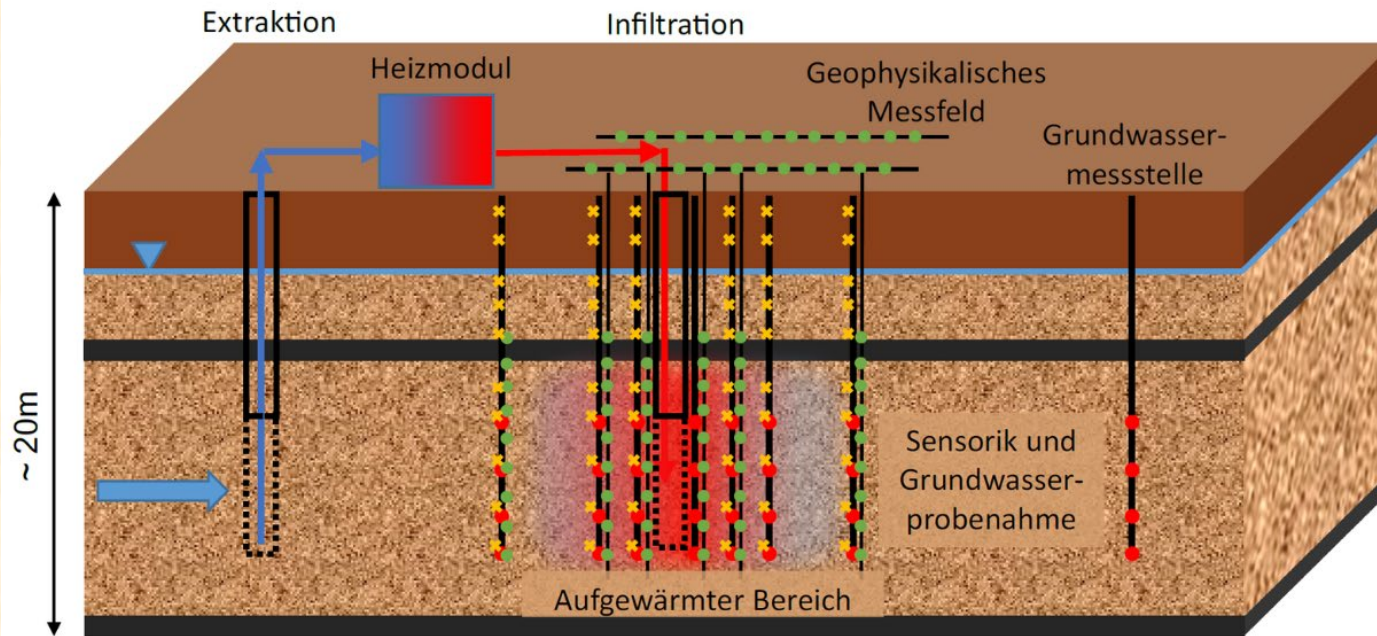
Das 5-wertige Vanadium wird effektiv von Fe-Hydroxiden in Aquiferen adsorbiert



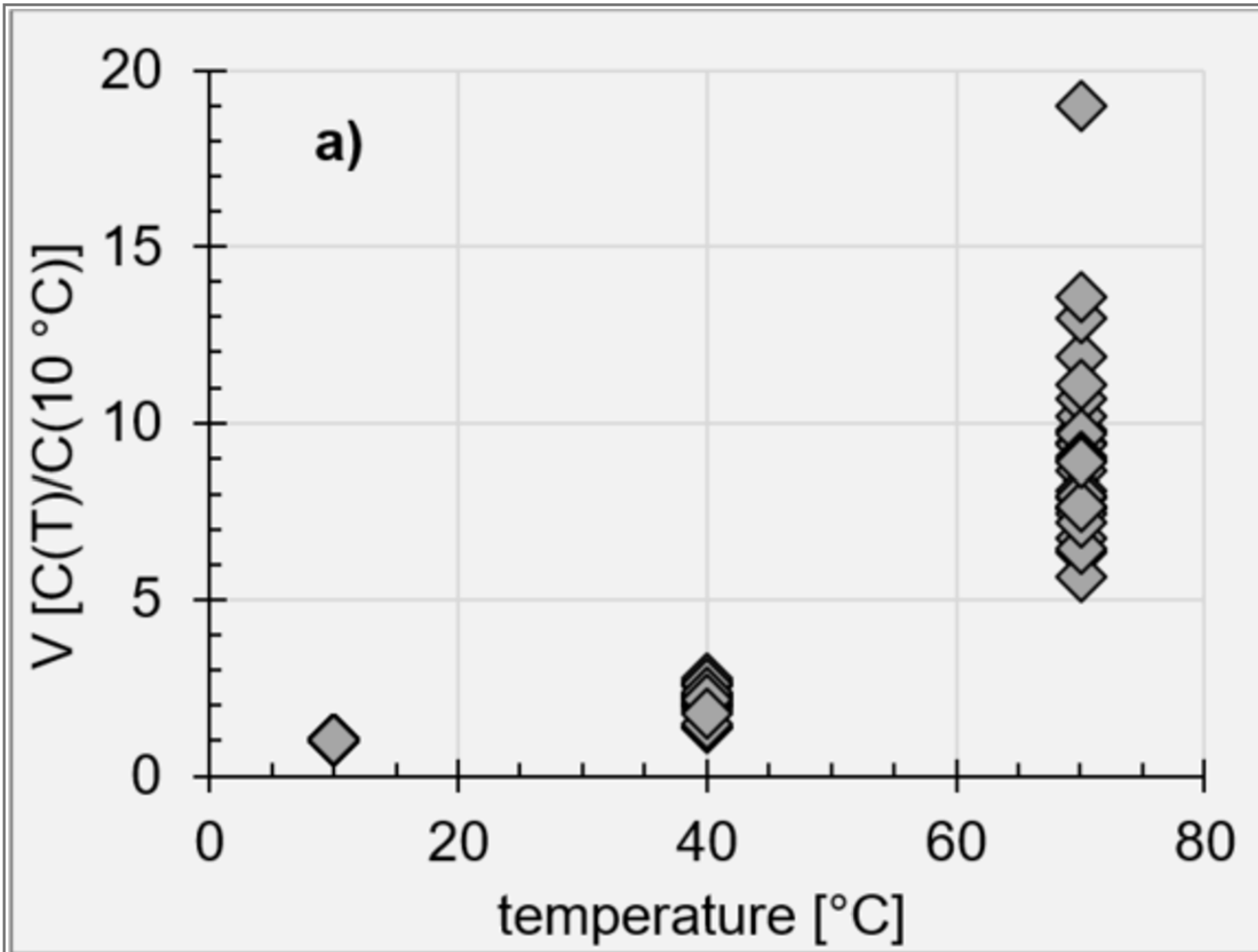


Sichere Energiespeicherung

Unterirdische Wärme- und Gasspeicher könnten bei der Energiewende eine große Bedeutung bekommen. Wie gut die Auswirkungen solcher Nutzungen auf das Grundwasser prognostizierbar sind, untersuchen Forschende der Uni Kiel auf dem CAU-Testfeld TestUM.



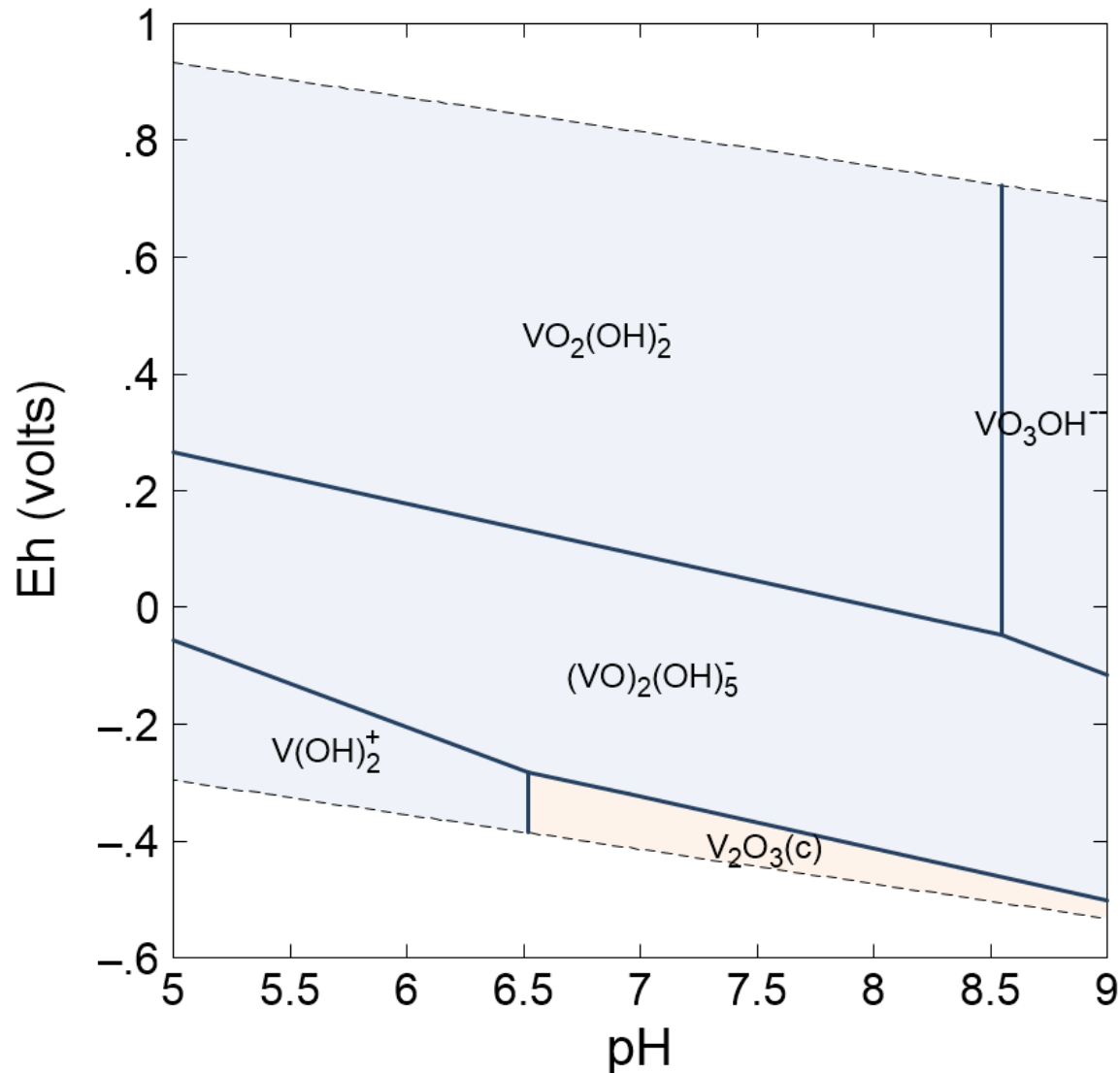
Im Testfeld "TestUM" bei Wittstock in Brandenburg wurde vom GFZ Potsdam ein Aquiferwärmespeicherversuch (ATES-Versuch) durchgeführt.



„maximal expectable temperature-dependent concentration changes for most environmentally relevant ancillary groundwater components”

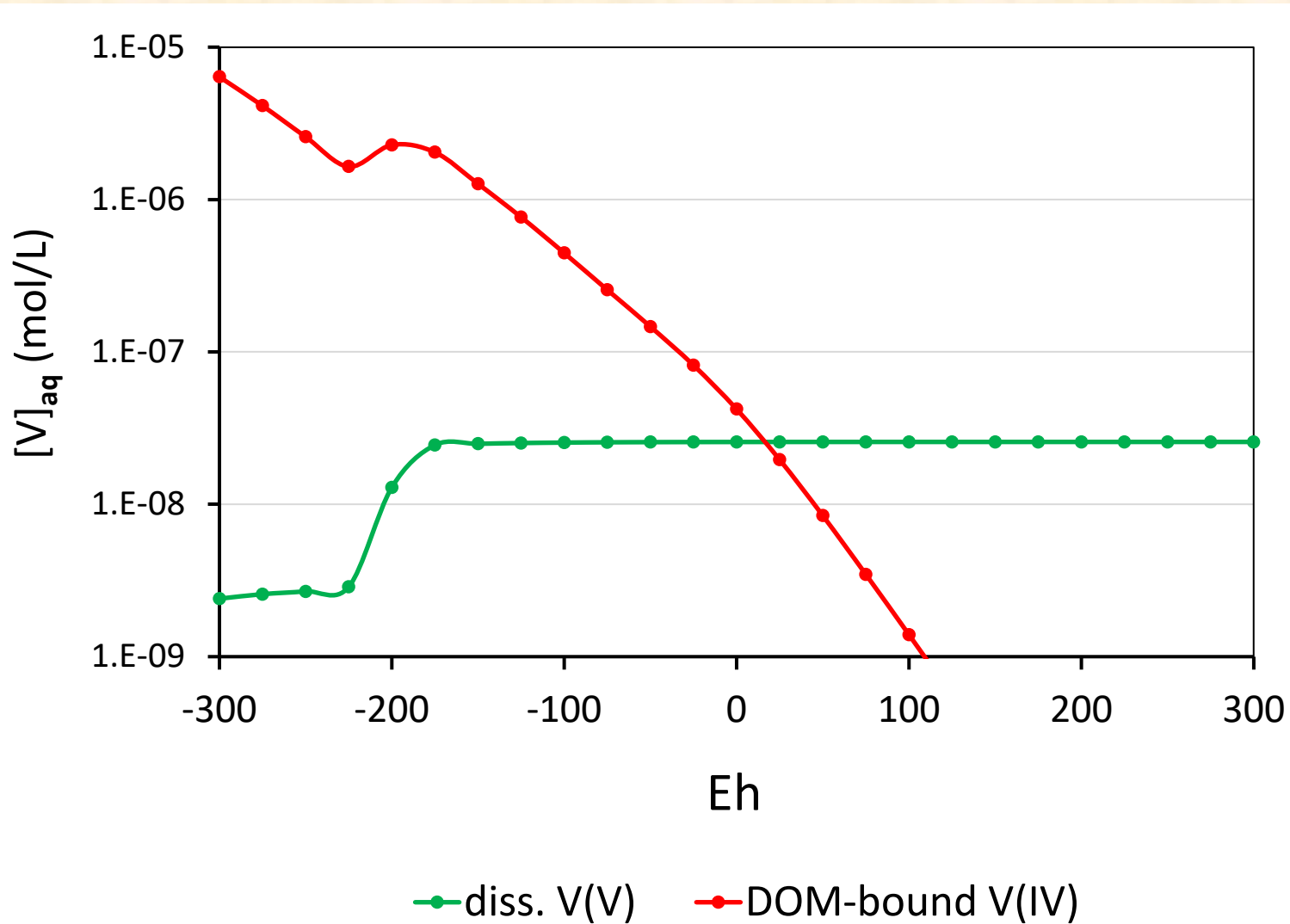
Lüders et al. (2021), *Water Research* X13, 100121

Vanadium-Speziation vs. Eh-pH



Die Vanadium-Speziation ist ziemlich kompliziert und beinhaltet neben dem 5- auch das 4-wertige Vanadium V(IV) mit einem Übergang bei $\text{Eh} < 100 \text{ mV}$

DOM-Komplexierung von V(IV) bei Eh < 0 mV



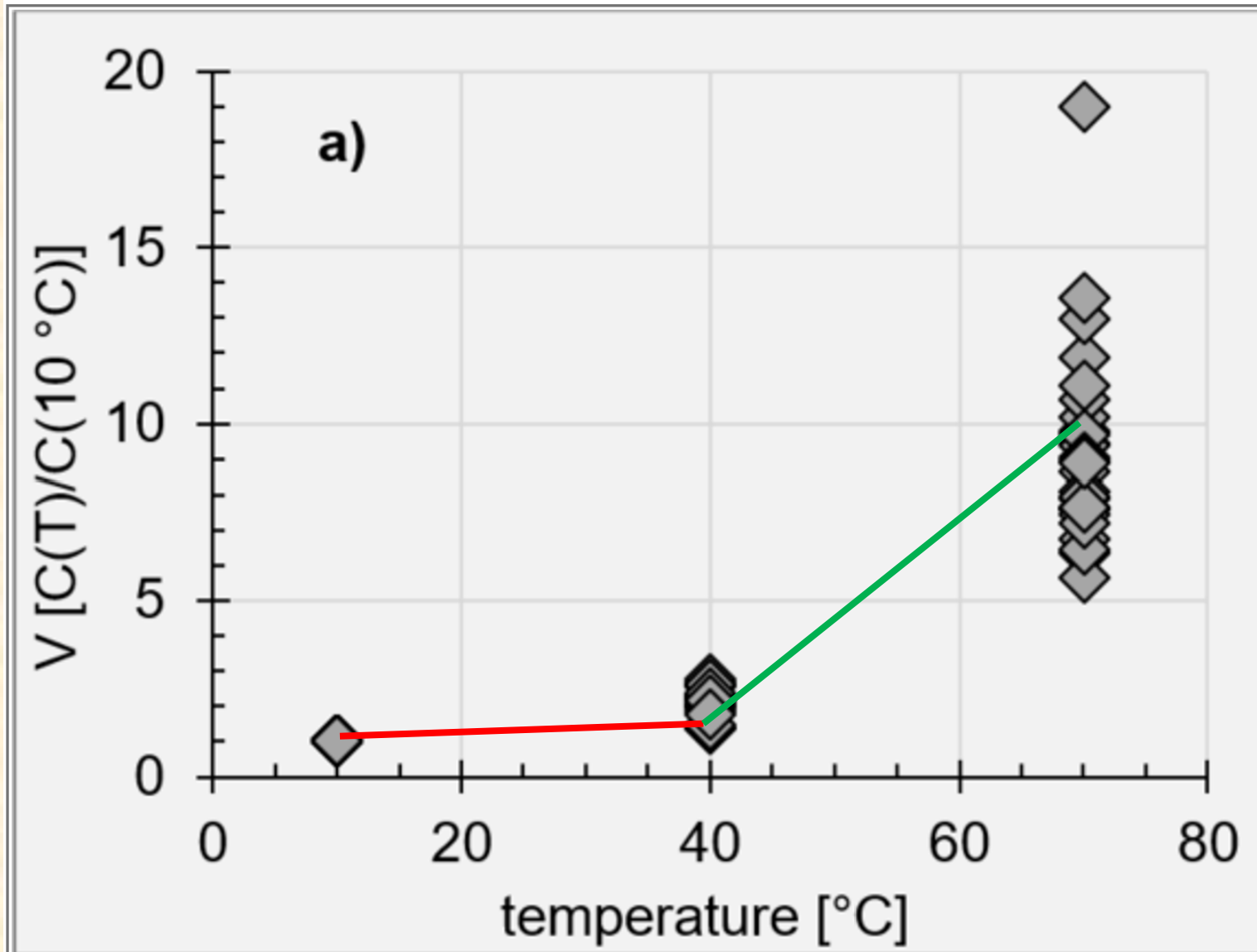
Modellbedingungen:

70°C, pH = 6.5, 10 mg/L DOM,
V(V) adsorbiert durch Fh

Modellresultat:

Desorption von V(IV) infolge
starker Komplexierung durch
DOM bei eH < 0 mV

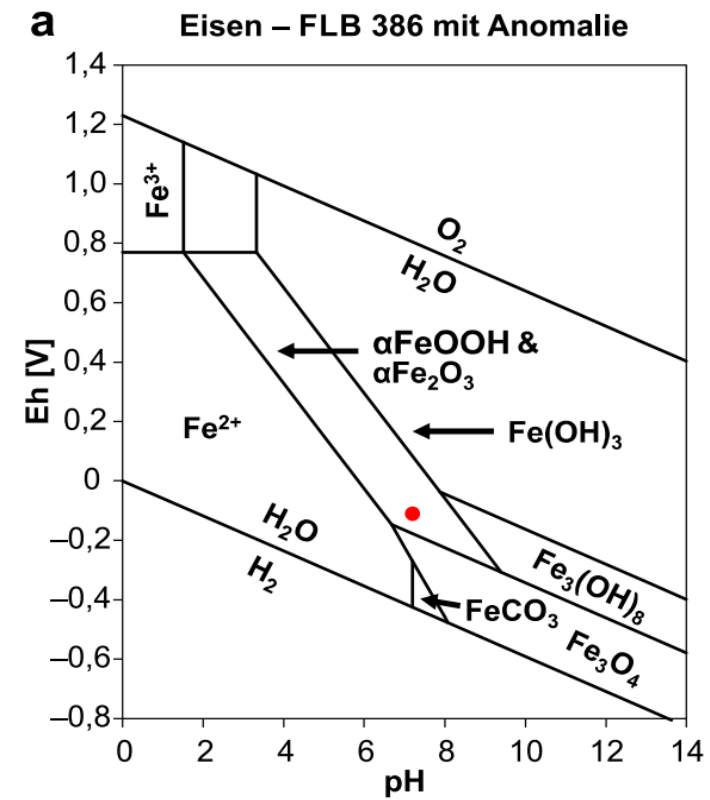
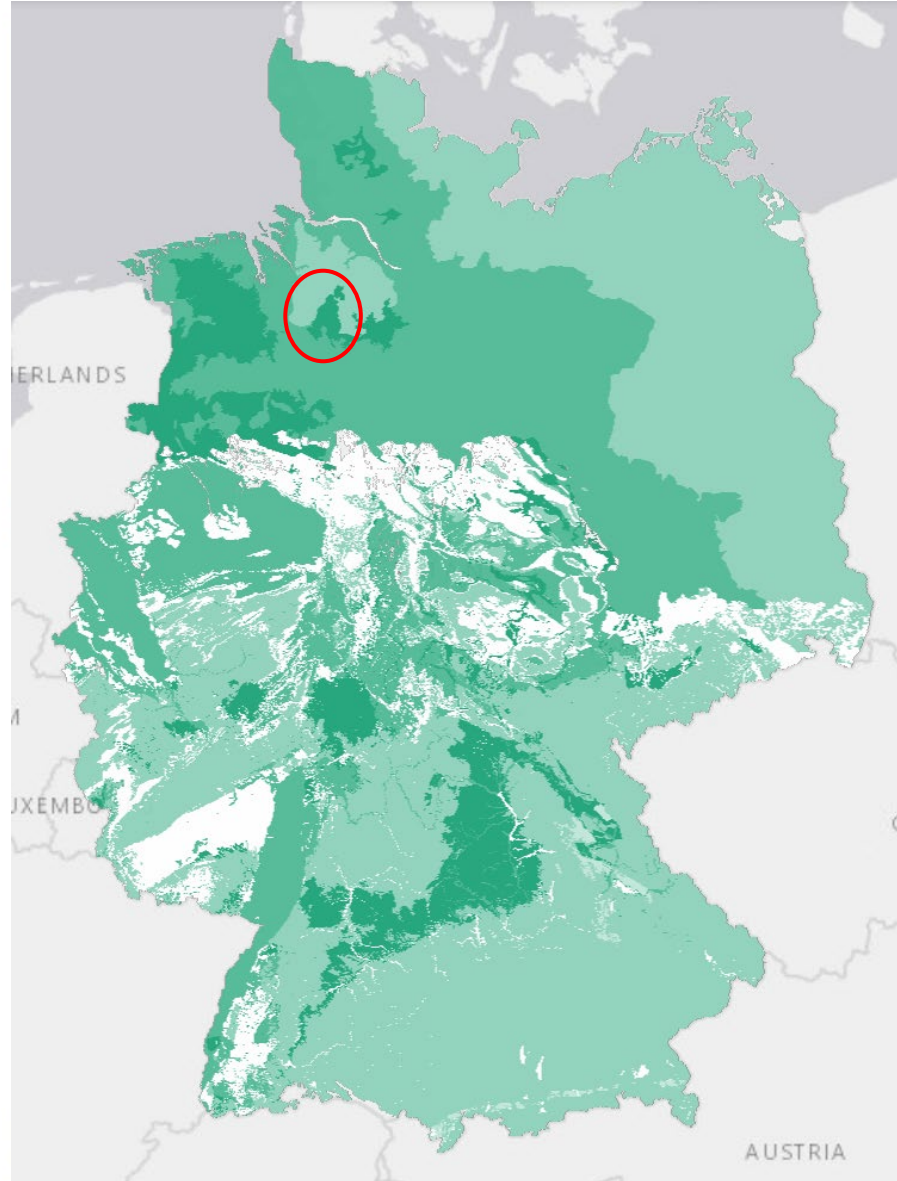
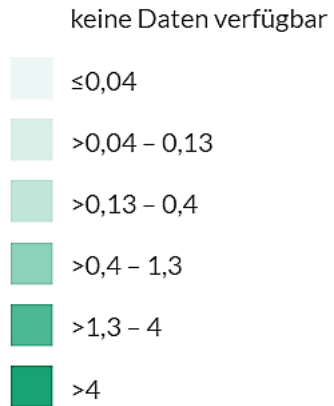
ATES führt zur Mobilisierung von Vanadium



— Desorptionsmodell

— DOM-komplexiertes
V(IV) bei Eh < 0 mV

Vanadium-Gehalte im Grundwasser

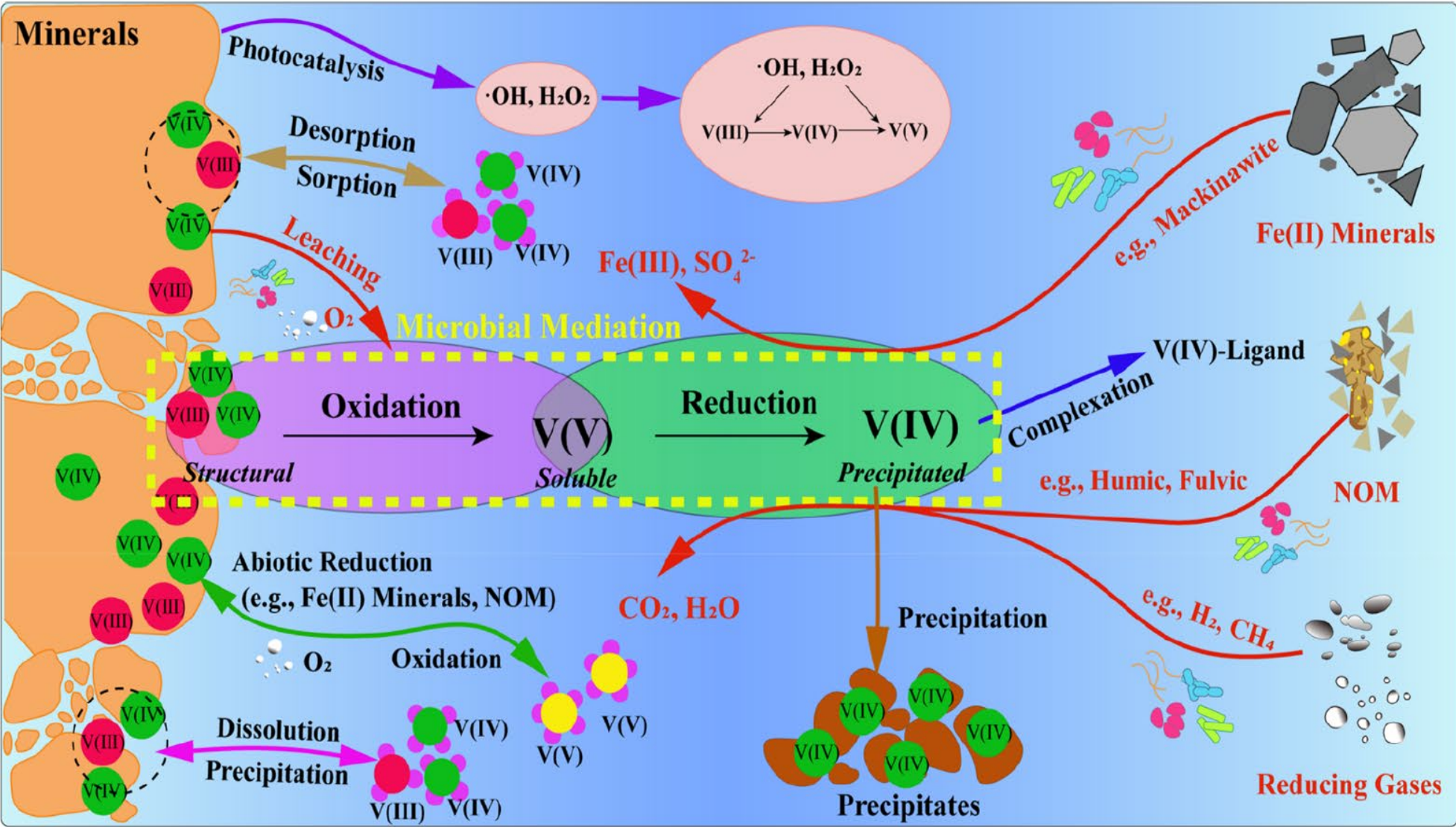


Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie (2020) 25:113–126
<https://doi.org/10.1007/s00767-019-00434-x>

FACHBEITRAG

Eisen-Mangan-Anomalien im Grundwasser – Analyse der beeinflussenden Prozesse

Sarah Koopmann¹ · Henning Fröllje¹ · Kay Hamer¹ · Andreas Kubier¹ · Thomas Pichler¹



- Vanadium kann im Grundwasser über dem GFS auftreten, meist in Vulkangebieten oder in Gebieten anoxischer Aquifere ($Eh < 0$ mV)
- Vanadium tritt in oxischen Aquiferen als 5-wertiges Vanadat auf
- Mikrosonden-Analysen weisen auf Apatit als V-Quelle in Vulkangestein
- Die V-Löslichkeit aus Apatit ist bisher nicht bekannt – Forschungsbedarf
- In anoxischen Aquiferen treten V(IV)-DOM-Komplexe auf, deren Einfluss auf die V-Mobilität und Sorption kaum bekannt ist – Forschungsbedarf
- Eingriffe wie z.B. ATES können erhöhte V-Gehalte im Aquifer verursachen



1. Gustafsson J.P. (2019): Vanadium geochemistry in the biogeosphere – speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity. *Appl. Geochem.* 102, 1-25.
2. Härter L., Kersten M., Riße A., Poppe R., Wieber G. (2020): Vorkommen von Vanadium im Grundwasser der Vulkaneifel. *Grundwasser* 25, 127-136.
3. Dabizha A., Bahr C., Kersten M. (2020): Predicting breakthrough of vanadium in fixed-bed absorbent columns with complex groundwater chemistries: A multi-component granular ferric hydroxide-vanadate-arsenate-phosphate-silicic acid system. *Water Research X* 9, 100061.
4. Zhang B., Zhang H., He J., Zhou S., Dong H., Rinklebe J., Ok Y.S. (2023): Vanadium in the Environment: Biogeochemistry and Bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 57, 14770–14786
5. Kersten M. (2024): Temperature-dependent adsorption by goethite of molybdate and vanadate. *Appl. Geochem.* (submitted)

Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit...😊