

Frank Wisotzky



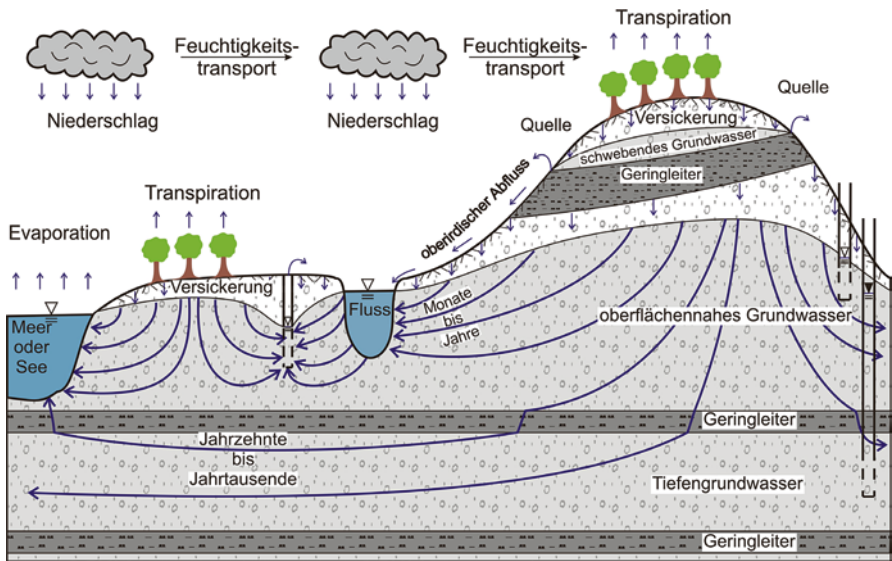
Angewandte Grundwasserchemie, Grundwasser- belastung und Aufbereitung

Grundlagen, Anwendungen
und Problemlösungen

 Springer

Angewandte Grundwasserchemie,
Hydrogeologie und hydrogeochemische
Modellierung

Ein praxisorientiertes Lehrbuch



Frank Wisotzky

Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung

Grundlagen, Anwendungen
und Problemlösungen

Mit Beiträgen von Stephan Lenk und Nils Cremer



Springer

Prof. Dr. Frank Wisotzky
Fakultät für Geowissenschaften,
Angewandte Geologie/Hydrogeologie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum
Deutschland
frank.wisotzky@rub.de

ISBN 978-3-642-17812-2 e-ISBN 978-3-642-17813-9
DOI 10.1007/978-3-642-17813-9
Springer Heidelberg Dordrecht London New York

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

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Einbandentwurf: deblik, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Danksagung

Danken möchte ich allen, die im Rahmen vieler Ausbildungs- und Forschungsprojekte zum Gelingen dieses Buches beigetragen haben.

Bedanken möchte ich mich zudem bei Prof. Dr. Stefan Wohnlich für die guten Arbeitsmöglichkeiten am Lehrstuhl Angewandte Geologie der Ruhr-Universität Bochum.

Mein Dank richtet sich auch an die vielen Projektpartner wie Wasserversorgungsunternehmen, Bergbaufirmen, Wasserwirtschaftsverbände und Behörden, die zum Knowhow beigetragen haben.

Für die redaktionellen Korrekturen gilt mein Dank Frau Dr. Sabine Cremer.

Besonders danken möchte ich meiner Familie, vor allem meiner Frau Dorothea, für ihre Unterstützung.

Inhalt

Teil I Grundwasserchemie und hydrogeochemische Modellierung

1 Wasserinhaltsstoffe, Grundwassertemperatur und Grundwassermessstellentypen	3
1.1 Allgemeines	3
1.2 Grundwasserzusammensetzung	4
1.3 Herkunft und übliche Konzentrationen von anorganischen Wasserinhaltsstoffen	12
1.4 Ionenbilanz und weitere Plausibilitätskontrollen bei Wasserproben	13
1.5 Grundwassertemperatur	16
1.6 Grundwassermessstellentypen	25
Literatur	27
2 Chemische Grundlagen der anorganischen Wasserchemie	31
2.1 Grundlegende Begriffe der Anorganischen Wasserchemie	31
2.2 Grundlagen anorganischer hydrogeochemischer Reaktionen	35
2.2.1 Säure-Base-Reaktionen	36
2.2.2 Redoxreaktionen	46
2.2.3 Lösungs-Fällungs-Reaktionen	55
2.2.4 Komplexbildung und -dissoziation	61
2.2.5 Gas-Wasser-Reaktionen	64
2.2.6 Ionenaustausch und Sorption	65
Literatur	67
3 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	69
3.1 Grundlagen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes	69
3.2 Bestimmung von H_2CO_3^* , HCO_3^- und CO_3^{2-} aus KS- und KB-Werten	75
3.3 Abschätzende Bestimmung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes	77

3.4	Bestimmung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes durch Versuche	82
3.5	pH-Pufferung der Kohlensäurespezies und von Gesteinen	82
3.6	Berechnung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes	85
3.7	Aufbereitung zur Erzielung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes	89
3.8	Veränderung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes durch Kochen oder Kohlendioxidentgasung	91
	Literatur	99
4	Chemische Grundlagen der organischen Hydrochemie und des Verhaltens organischer Stoffe im Untergrund	101
4.1	Grundlagen und Systematik organischer Stoffe	101
4.2	Stoffeigenschaften und daraus resultierendes Verhalten organischer Stoffe im Untergrund	104
4.2.1	Aggregatzustände und Stoffübergänge	104
4.2.2	Wasserlöslichkeit und Dichte, Bildung einer eigenen Flüssigphase	105
4.2.3	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, Sorption und Retardation	108
4.2.4	Verflüchtigung in die Gasphase (Übergang in die Grundluft/Bodenluft)	114
4.2.5	Abbau organischer Stoffe	117
4.3	Beschreibung des Stoffverhaltens ausgesuchter organischer Stoffe	122
4.3.1	Kettenförmige Kohlenwasserstoffe (inkl. MKW, LCKW)	122
4.3.2	Leicht flüchtige chlorierte (kettenförmige) Kohlenwasserstoffe (LCKW, CKW)	125
4.3.3	Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX, PAK)	128
	Literatur	136
5	Entwicklung hydrogeochemischer Modelle in der Hydrogeologie	139
5.1	Allgemeine Einführung	139
5.2	Eingabe einer Wasseranalyse und Speziesberechnungen mit PHREEQC-2	141
5.3	Modellierung von reversiblen Gleichgewichtsreaktionen (homogen und heterogen)	149
	Literatur	153
6	Hydrogeochemie der Wasseraufbereitung und Beispiele der Modellierung	155
6.1	Hydrochemie der Wasseraufbereitung	155
6.2	Hydrogeochemische Modellierung der Prozesse in der Wasseraufbereitung	161
	Literatur	169

Teil II Spezielle Hydrogeologie/Hydrochemie und Wasserwirtschaft

7 Auswirkungen des deutschen Braunkohlenbergbaus auf den Chemismus des Grundwassers – Überblick über die Reviere	173
7.1 Grundwasserverhältnisse im Rheinischen Braunkohlenrevier	177
7.2 Pyritoxidation durch Belüftung eines Aquifersediments über den trocken fallenden Filter einer Grundwassermessstelle bei Absenkung der Grundwasseroberfläche	189
7.3 Einfluss der Außenkippe „Sophienhöhe“ des Tagebaus Hambach auf die Grundwasserbeschaffenheit	191
7.4 Modellierung des Hydrochemismus in Kippengrundwasserleitern und von durch Braunkohlengewinnung beeinflussten Oberflächengewässern	194
7.4.1 Genese des Kippengrundwasserchemismus	194
7.4.2 Entwicklung des Hydrochemismus beim Übertritt von Kippenwässern in einen Tagebaurestsee	202
7.5 Veränderung des Hydrochemismus durch hydraulische Veränderungen	208
7.5.1 Zustrom von chlorierten Kohlenwasserstoffen zu den Brunnen eines Wasserwerks aufgrund eines stümpfungsbedingten Verschwenkens des Einzugsgebiets ...	208
7.5.2 Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit durch bergbaubedingten Wechsel der Zustromrichtung	210
Literatur	212
8 Wassergewinnung durch Uferfiltration und Grundwasseranreicherung (Ruhrtal)	215
Literatur	224
9 Versauerungsprobleme in Grundwasserleitern (Sennesande)	225
Literatur	236
10 Hydrogeochemische Untersuchungen bei der Nutzung von tieferen Grundwässern (Niederrhein)	237
10.1 Untersuchungsgebiet 1: Venloer Scholle	238
10.1.1 Nickelmobilisierung	239
10.1.2 Prognose zur Entwicklung der Nitrat- und Sulfatkonzentration im Tiefengrundwasser des Neurather Sandes	244
10.2 Untersuchungsgebiet 2: Krefelder Scholle	251
Literatur	259
11 Nitrat und weitere durch Düngung/Landwirtschaft eingetragene Stoffe	261
11.1 Stickstoffkreislauf und landwirtschaftliche Einträge in das Grundwasser	261

11.2	Durch landwirtschaftliche Einträge ausgelöste Prozesse in Grundwasserleitern	266
11.3	Bestimmung des Nitratabbauweges und der Abbaukapazität in Säulenversuchen	272
11.4	Nitratbeständigkeit – Dauer eines Nitratdurchbruches in Förderbrunnen	275
11.5	Nitratreduktion und Isotopie	276
11.6	Beispiel 1: Zustrom nitrathaltigen oberflächennahen Grundwassers in das zweite Grundwasserstockwerk über ein „geologisches Fenster“ und Fehlen von Nitratreduktionsprozessen im Grundwasserleiter	277
11.7	Beispiel 2: Zustrom nitrathaltigen oberflächennahen Grundwassers in das zweite Grundwasserstockwerk über den Ausstrich der stockwerkstrennenden Geringleiter und Ausbleiben von Nitratreduktionsprozessen im Grundwasserleiter	280
11.8	Beispiel 3: Nitratdurchbruchskurven an verschiedenen Grundwassermessstellen als Beleg für eine Erschöpfung des Nitratabbaupotenzials	281
11.9	Beispiel 4: Rückgang der Nitratkonzentration durch großräumige Infiltration nitratfreien Wassers	282
	Literatur	285
12	Hydrogeologische Verhältnisse in einem Karst- (Hellweggebiet inklusive der Paderborner Hochfläche) und Kluftgrundwasserleiter (zentrales Münsterland)	289
12.1	Karstgrundwasser der Plänerkalke (Cenoman und Turon)	289
12.2	Kluftgrundwasser im Emschermergel (Coniac)	295
	Literatur	298
13	Hydrogeologisch-wasserwirtschaftliche Verhältnisse im Ruhrgebiet	301
	Literatur	311
14	Der Münsterländer Kiessandzug – ein rinnenförmiger Grundwasserleiter	313
14.1	Verbreitung und Eigenschaften des Kiessandzuges	313
14.2	Hydrochemismus des Kiessandzuges	318
	Literatur	322
15	EDTA-Belastung im Grundwasser zweier Trinkwassereinzugsgebiete durch Uferfiltration	325
15.1	Einführung und Beschreibung des Untersuchungsgebietes	325
15.1.1	Aufbau des Grundwasserleiters	325
15.1.2	EDTA-Belastung der Brunnen des quartären Grundwasserleiters	326

15.2	Durchführung der Untersuchungen	327
15.2.1	Einsatz und Auftreten von EDTA in Gewässern (Literaturauswertung)	327
15.2.2	Strategien zur Untersuchung der EDTA-Belastung im Grundwasser des Untersuchungsgebietes und eingesetzte Methoden	328
15.3	Untersuchungsergebnisse zur EDTA-Belastung	330
15.3.1	Ergebnisse von flachen Grundwassermessstellen und der Güllebeprobung	330
15.3.2	Ergebnisse der tiefenspezifischen Beprobung des Grundwassers von Mehrfachmessstellen und Multi-Level-Messstellen	330
15.3.3	Ergebnisse von tieferen Grundwassermessstellen, des Oberflächengewässers und des Kläranlagenablaufes	333
	Literatur	335
	Organische – Übungsaufgaben – Lösungen	337
	Anorganik – Übungsaufgaben – Lösungen	379
	Sachverzeichnis	445

Verzeichnis der Abbildungen

1.1	Wasserkreislauf der Erde mit dem Schwerpunkt Grundwasser/unterirdisches Wasser	4
1.2	Mögliche Einflussfaktoren auf den Grundwasserchemismus (die Pfeilgröße gibt Hinweise zur typischen Relation des Ausmaßes der Wasserströme in der humiden Klimazone)	7
1.3	Unterschiedliche anthropogene Stoffeinträge in das Grundwasser. <i>Links</i> : Ausbreitung einer gleichzeitigen Grundwasserbelastung mit <i>CKW</i> (chlorierte Kohlenwasserstoffe), <i>BTEX</i> (aromatische Kohlenwasserstoffe) und <i>MKW</i> (Mineralölkohlenwasserstoffe) im Stadtgebiet von Düsseldorf (Quelle: Umweltamt der Stadt Düsseldorf). <i>Rechts</i> : Mögliche „Ursache“ von Stoffeinträgen (Quelle: Westfälische Rundschau)	7
1.4	Schematische Darstellung von Lösungs- und Fällungsreaktionen in einem Grundwasserleiter (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25).....	8
1.5	Schematische Darstellung der Lösung einer organischen Flüssigkeit im Grenzbereich zwischen der organischen Flüssigphase und dem Wasser in einem Grundwasserleiter (hier Toluolbelastung, C_7H_8) (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)	9
1.6	Fotos des Aufbaus zur Messung von pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur, elektrischer Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration im Gelände bei der Grundwasserprobennahme	13
1.7	Temperaturprofile im Untergrund zu verschiedenen Jahreszeiten. (Verändert nach LAWA 1987)	17
1.8	Fotos von Geysiren (Yellowstone Nationalpark, USA) bei der Eruption (<i>links</i>) und die entstehenden Kieselsäureausfällungen durch Temperaturabnahme (Geyserit; <i>rechts</i>)	18
1.9	Temperaturniveau und -schwankungen von Grundwässern in verschiedenen Tiefen	19
1.10	Gegenüberstellung der Temperaturwerte sowie der Chlorid- und Kaliumkonzentrationen des flurnahen Grundwassers aus Abb. 1.9	20
1.11	Gemessene Temperaturveränderung bei exothermen (NaOH) und endothermen Reaktionen (Lösung von KCl und NaCl) bei Becherglasversuchen	21

1.12	Entwicklung der Temperaturen sowie der Eisen- und Ammoniumkonzentrationen eines Grundwassers im Abstrom des Absetzbeckens einer Zuckerfabrik am Niederrhein, die durch Redoxreaktionen beeinflusst werden	22
1.13	Tiefenspezifische Entwicklung der Temperatur in einer Grundwassermessstelle am linken Niederrhein in Abhängigkeit vom Grundwasserstockwerksbau	23
1.14	Entwicklung der Temperaturen sowie der Sulfat-, Chlorid- und Natriumkonzentrationen einer in Störungsnähe in 290 m Tiefe verfilterten Grundwassermessstelle am Niederrhein	24
1.15	Arten von Grundwassermessstellen und vereinfachte hydraulische Situation bei der Probenahme. (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25) ...	26
2.1	Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Ionenstärke eines Wassers. (<i>Links</i> nach Garrels und Christ 1965; <i>rechts</i> nach Hem 1985)	33
2.2	Lage des Neutralpunktes von Wasser und der H^+ -Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur	38
2.3	Darstellung der Speziesverteilung einer schwachen einprotonigen Säure bei einer Gesamtkonzentration von 1 mmol/l in Abhängigkeit vom pH-Wert	41
2.4	Darstellung der Speziesverteilung des Säure-Base-Paares Hydrogensulfat/Sulfat ($(HSO_4^-)/(SO_4^{2-})$) bzw. des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom pH-Wert	42
2.5	Darstellung verschiedener Säure-Base-Paare bzw. des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom pH-Wert (das oben genauer thematisierte Säure-Base-Paar Hydrogensulfat/Sulfat ($HSO_4^-/(SO_4^{2-})$) ist als gestrichelte Linie dargestellt; HAC: Essigsäure; Ac^- : Azetat)	44
2.6	Schematische Darstellung der Wirkung einer Salzlösung auf den pH-Wert von Wässern am Beispiel der Zugabe von Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$), Natriumchlorid (NaCl) und Natriumhydrogenkarbonat ($NaHCO_3$) zu Regenwasser oder destilliertem Wasser	45
2.7	Hydrolysekonstanten der 1. Deprotonierungsstufe verschiedener Metallkationen	46
2.8	(<i>links</i>) Entwicklung der Sauerstoff-, Nitrat-, Sulfat- und Methankonzentration bei einer hydrogeochemischen Modellierung eines quartären Terrassengrundwassers (Mönchengladbach) unter Zugabe von abbaubarer organischer Substanz (als CH_2O) sowie (<i>rechts</i>) Entwicklung des Redoxpotenzials (pe-Wert dargestellt)	52
2.9	E_H -pH-Diagramm für Eisen und Wasser bei verschiedenen Gesamt-Eisen-Aktivitäten. (Verändert nach Hem (1961)	53
2.10	Grenzen verschiedener Redoxpaare (<i>durchgezogene Linien</i>) sowie typische Bereiche in Grundwasserleitern, abgegrenzt durch gestrichelte Linien (1: sauerstoffhaltiges Wasser; 2: der Abbau organischer Substanz hat zu sauerstofffreien Verhältnissen geführt, ohne	

	dass eine Sulfatreduktion eingesetzt hat, Eisen(II) und Mangan(II) sind dabei mobil; 3: Bereich der Sulfatreduktion; 4: vollständig anoxisches System). (Verändert nach Drever 1997)	54
2.11	Hydratation am Beispiel eines NaCl-Salzes (<i>links</i>) und Bildung von Hydrathüllen mit den Partialladungen des Wassers um das Natriumion nach dessen Lösung (<i>rechts</i>)	55
2.12	Abhängigkeit der Löslichkeit unterschiedlicher Minerale (Calcit; Calcit und $\text{PCO}_2=0,01$; $\text{SiO}_2(\text{a})$, Baryt, Gips) bei Temperaturen von 0 bis 100 °C (PHREEQC-Modellierung; Gipslöslichkeit bis 50 °C, da oberhalb von 58 °C die Umwandlung zu Anhydrit stattfindet)	60
2.13	Darstellung der gemessenen Fluorid- und Calciumkonzentration von Grundwässern aus Äthiopien, die durch ihre negative Korrelation einen Hinweis auf eine Begrenzung der Löslichkeit durch die Mineralphase $\text{CaF}_2(\text{s})$ (Fluorit, Flussspat) gibt	61
2.14	Aluminiumlöslichkeit des Gibbsite sowie des freien Aluminiums und der Hydroxidkomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert (Konstanten s. Tab. 2.17)	63
2.15	Graphische Darstellung von Adsorption, Absorption, Desorption und Kationenaustausch. (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)	66
3.1	Bezeichnung und Abhängigkeiten der verschiedenen Kohlendioxidspezies in einer Wasserprobe	70
3.2	Anteil der Kohlensäure (H_2CO_3^*), des Hydrogenkarbonats (HCO_3^-) und des Karbonations (CO_3^{2-}) in einer Wasserprobe in Abhängigkeit vom pH-Wert	71
3.3	Doppeltlogarithmische Darstellung der Verteilung der Kohlendioxidspezies (Kohlensäure (H_2CO_3^*), Hydrogenkarbonat (HCO_3^-), Karbonation (CO_3^{2-})) in einer Wasserprobe in Abhängigkeit vom pH-Wert im geschlossenen System (Beispiel: Gesamtkohlendioxidkonzentration = 1 mmol/l)	74
3.4	Doppeltlogarithmische Darstellung der Verteilung der Kohlendioxidspezies (Kohlensäure (H_2CO_3^*), Hydrogenkarbonat (HCO_3^-), Karbonation (CO_3^{2-})) in einer Wasserprobe in Abhängigkeit vom pH-Wert im offenen System (unter der Annahme von $\text{PCO}_2=0,01$ atm)	75
3.5	Bestimmung der Säurekapazitäten ($\text{KS}_{4,3}$ und $\text{KS}_{8,2}$) sowie der Basenkapazitäten ($\text{KB}_{4,3}$ und $\text{KB}_{8,2}$) bzw. die pH-Pufferkurven der Kohlensäure	76
3.6	Konzentrationen an freiem CO_2 (H_2CO_3^*) und Hydrogenkarbonat im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht für unterschiedliche CO_2 -Gesamtkonzentrationen und Temperaturen sowie Entstehung der Mischungskorrosion, da eine Untersättigung bei Mischung zweier unterschiedlicher Wässer eintritt	79
3.7	Darstellung des zugehörigen, überschüssigen und kalkaggressiven Kohlendioxids bei verschiedenen Temperaturen von 5 bis 15 °C einer Wasseranalyse (<i>Kurven</i> : Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht)	80

3.8	Darstellung von freiem zugehörigen Kohlendioxid und der Hydrogenkarbonatkonzentration bei verschiedenen Temperaturen, ergänzt durch gemessene Wertepaare deutscher Trinkwasseranalysen, die sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden (<i>Quadrate</i>)	80
3.9	Modellierte Speziesverteilung von CO ₂ und Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes in Abhängigkeit vom pH-Wert (T=25 °C)	83
3.10	Relative pH-Pufferkapazität (β) der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit vom pH-Wert	84
3.11	Darstellung berechneter Sättigungsindizes für Calcit in Abhängigkeit vom pH-Wert von Grundwasserproben aus einem quartären Terrassengrundwasserleiter des Niederrheins (<i>links</i>) und zweier Braunkohlenabraumkippen (<i>rechts</i>)	86
3.12	Modellierte Gleichgewichts-pH-Werte (<i>links</i>) sowie Calcium-, CO ₂ gesamt- und CO ₂ frei-Konzentrationen in Abhängigkeit vom vorgegebenen CO ₂ -Partialdruck (für die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes)	87
3.13	Berechnete CO ₂ -Partialdrücke in einer Braunkohlenabraumkippe in Abhängigkeit vom pH-Wert des Grundwassers. (Aus Wisotzky 1994)	87
3.14	Tiefenspezifische Darstellung von wasserchemischen Kennwerten aus einer Multi-Level-Messstelle in einem quartären Porengrundwasserleiter des Niederrheins, die eine Entkalkung bis zu einer Tiefe von ca. 7 m u. GOK erkennen lassen	88
3.15	Durch massive Kalkfällung im Filter verbackene Sandkörner bei der Aufbereitung von tiefem Grundwasser bis 500 m Entnahmetiefe („Filterverblockung“; Stadt Jin Cheng in der Provinz Shan Xi in China)	90
3.16	Fotos der Ergebnisse zweier Kochtests ohne Kalkfällung (<i>links</i> : Bochumer Trinkwasser) und mit starker Kalkfällung (<i>rechts</i> : Gerolsteiner Mineralwasser, mit ausgefälltem Calcitbodenkörper)	91
3.17	Ausfällbare Kalkmenge durch Erhöhung der Wassertemperatur im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (<i>links</i>) sowie bei Wässern mit unterschiedlichen Ausgangs-CO ₂ -Partialdrücken (<i>rechts</i>); alle Ausgangswässer befanden sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht mit SI (Calcit)=0	92
3.18	(<i>links</i>) Moosbewachsene Kalksinterbildung (Travertin) am Wasserfall Dreimühlen, Nohn in der Gemeinde Üxheim-Ahütte, Eifel (Rheinland-Pfalz) und (<i>rechts</i>) Ausschnittfotos, die die Kalkfällung auf den Moosen (Bildbreite: 40 cm, <i>rechts oben</i>) und den gebildeten Travertinkalk (<i>rechts unten</i>) erkennen lassen	92
3.19	Foto der römischen Wasserleitung, die Karstgrundwasser der Eifel als Trinkwasser nach Köln transportierte. Im „Römerkanal“ traten	

	massive Kalkausfällungen auf (<i>links</i> ; maximale Travertindicke ca. 20 cm), die heute noch in Mechernich-Kreuzweingarten und im Klausbrunnen in Mechernich-Kallmuth (<i>rechts</i> ; Travertindicke ca. 1 cm) besichtigt werden können	93
3.20	(<i>links</i>) Kalksinterbildungen von Mammoth-Hot-Springs (Yellowstone-Nationalpark, Wyoming, USA) und (<i>rechts</i>) von Pamukkale (Türkei)	94
3.21	Fotos von Kalkabscheidungen in der Dechenhöhle (NRW). (Fotos: D. Riechelmann)	96
3.22	(<i>links</i>) Fontäne des Kaltwassergeysirs (Wallender Born oder „Brubbel“) in Wallenborn, Rheinland-Pfalz; (<i>rechts</i>) Fontäne des Geysirs in Andernach. (Quelle: Geysir.info gGmbH, Andernach)	97
3.23	(<i>links</i>) Beginnende Kohlendioxidausgasung im Messstellenrohr des Wallenden Borns; (<i>rechts</i>) Mofetten im Uferbereich des Laacher Sees	98
4.1	Systematik organischer Stoffe. (Verändert nach Latscha und Klein 1997)	102
4.2	Benzol, als einfachste aromatische Verbindung mit seinen beiden Grenzstrukturen sowie den Doppelbindungen, als Ring symbolisiert	102
4.3	Verbindungsklassen und funktionelle Gruppen organischer Verbindungen	103
4.4	Begriffe zum Stoffübergang in verschiedene Aggregatzustände sowie die Lösung in Wasser	104
4.5	Kennwerte, die den Übergang in verschiedene Aggregatzustände markieren sowie die Wasserlöslichkeit tangieren	104
4.6	Verteilung von verschiedenen organischen Flüssigkeiten in Laborexperimenten in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit (Ethanol: vollständige Mischbarkeit, übrige Substanzen: geringe Löslichkeit) und der Dichte (Speiseöl, Dieselöl, Benzin < Wasser; Tetrachlorkohlenstoff > Wasser); bei längerem Kontakt oder im Laborexperiment durch Schütteln löst sich Ethanol vollständig im Wasser	107
4.7	Bestimmung des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow})	109
4.8	Schemazeichnung zum Verhalten von Leichtphasen ab der Grundwasser Oberfläche/Wasser Oberfläche (LNAPL; verändert nach Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)	117
4.9	Schemazeichnung zum Verhalten von Schwerphasen ab der Grundwasser Oberfläche/Wasser Oberfläche (DNAPL; verändert nach Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)	118
4.10	Schematische Darstellung der LCKW-(CKW)-Fahnen im Grundwasser sowie der Lage der Trinkwasserschutzzonen von Düsseldorf. (Verändert nach Umweltamt der Stadt Düsseldorf; Stand 1999)	127

4.11	Foto eines Laborsäulenversuches zum reduktiven Abbau einer Tetrachlorethen-Belastung (PCE, Per) durch Zugabe von Nanoeisen (verursacht Schwarzfärbung des Sandes) in ein sandiges Grundwasserleitermaterial. (Foto: Orilski)	128
4.12	Ergebnisse eines Laborsäulenversuches zum reduktiven Abbau einer Tetrachlorethen-Belastung (PCE, Per) durch Zugabe von Nanoeisen in ein sandiges Grundwasserleitermaterial (<i>PCE_{in}</i> PCE-Infiltrationskonzentration, <i>PCE_{out}</i> PCE-Ablaufkonzentration) gegen die Durchflussmenge Q	129
4.13	Vertikale Schemazeichnung zur BTEX-Belastungsfahne in Düsseldorf-Flingern vor Beginn der Sanierung	130
4.14	Logarithmisch abgestufte Isolinien gleicher Benzolkonzentration von Grundwassermessstellen, die im oberen grundwassererfüllten Bereich (5–10 m u. GOK) verfiltert sind (vor Beginn der Sanierung in Düsseldorf-Flingern). (Aus Wisotzky und Eckert 1997)	130
4.15	Isolinien gleicher Sulfatkonzentration von Grundwassermessstellen vor Beginn der Sanierung in Düsseldorf-Flingern, die im oberen grundwassererfüllten Bereich (5–10 m u. GOK) verfiltert sind. (Aus Wisotzky und Eckert 1997)	132
4.16	(<i>links</i>) Tiefenverteilung von BTEX, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ sowie (<i>rechts</i>) mittlere Sulfidschwefelgehalte und Sulfatkonzentrationen vor Beginn der Sanierung in Düsseldorf-Flingern. (Wisotzky 2000)	132
4.17	Verhältnis von CO_2 -Gesamt und Sulfat (<i>links</i>) sowie der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte und der Sulfatkonzentration in Düsseldorf-Flingern. (<i>Links</i> aus Wisotzky 2000; <i>rechts</i> aus Wisotzky et al. 2005)	133
4.18	Fotos des Austrittes von Teerölphasen (<i>links</i>) aus einem Grundwasserleiter in einer Baugrube und Einbau von diesen teerölbelasteten Sanden vom ehemaligen Gaswerksstandort Düsseldorf-Flingern in Säulen (<i>rechts</i>) für Laborversuche	134
4.19	Strukturformeln der 16 PAK_{EPA}	135
5.1	Modellierte Speziesverteilung der Komponenten Sulfat (<i>links</i>) und anorganischer Kohlenstoff (<i>rechts</i>) für das rheinische Kippengrundwasser aus Tab. 5.3	148
5.2	a Modellierte Speziesverteilung des anorganischen Kohlenstoffes in reinem Wasser nach Einstellung des Gleichgewichtes mit $\text{CaCO}_3(\text{s})$ b Modellierte Speziesverteilung des anorganischen Kohlenstoffes in CO_2 -haltigem Wasser ($\lg(p) = -3,5$) nach Einstellung des Gleichgewichtes mit CaCO_3	153
6.1	(<i>links</i>) Foto einer Ölsperre im Sedimentationsteich (Absetzteich) des Wasserwerkes Essen-Burgaltendorf der WEG; (<i>rechts</i>) Foto eines Feinrechens im Zulauf des Verbundwasserwerkes Witten	157
6.2	(<i>links</i>) Foto eines trocken gefallenen offenen Schnellfilters sowie (<i>rechts</i>) eines Langsamsandfilters im Verbundwasserwerk Witten zur Grundwasseranreicherung im Ruhrtal	158

6.3	(<i>links</i>) Foto eines geschlossenen Rieslers (NVV, Mönchengladbach) und (<i>Mitte</i>) des inneren Aufbaues eines geöffneten Rieslers zur Strippung oder Belüftung von Wasser (Verbundwasserwerk Witten) sowie (<i>rechts</i>) alternative Füllkörper	158
6.4	(<i>links</i>) Foto der Entcarbonisierungsreaktoren und (<i>rechts</i>) des Räumerbeckens, das das Filterrückspülwasser von Enteisungsfiltern aufnimmt, im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt	159
6.5	(<i>links</i>) Kaliumpermanganatzugabe in ein Schnellfilterbecken einer Wassergewinnung im Ruhrtal; (<i>rechts</i>) Foto einer Umkehrosmoseanlage (Wasserwerk Löhnen der Stadtwerke Dinslaken)	160
6.6	Schema zur Wirkungsweise einer Umkehrosmoseanlage	160
6.7	Aufbereitungsschema des Wasserwerkes Liedern der BEW in Bocholt. (Wisotzky und Denzig 2005)	162
6.8	Gemessene (<i>dicke Linien</i>) und hydrogeochemisch berechnete (<i>dünne Linien</i>) Veränderung der CO ₂ -Gesamtkonzentration, Calcium- und Natriumkonzentration sowie des pH-Wertes im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt	163
6.9	Berechnete Gasphasen- und Festphasenumsätze sowie NaOH-Menge bei der Aufbereitung im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt	163
6.10	Schemazeichnung zur Nitratentfernung durch Zugabe abbaubarer organischer Substanz. (verändert nach Forschungszentrum Jülich 1991)	165
6.11	Gemessene (<i>dicke Linien</i>) und hydrogeochemisch berechnete (<i>dünne Linien</i>) Veränderung der NO ₃ ⁻ -, Nitrit- (NO ₂ ⁻) und Ammoniumkonzentration (NH ₄ ⁺ ; <i>links</i>) sowie der CO ₂ -Gesamt- und Calciumkonzentration sowie des pH-Wertes (<i>rechts</i>) im Wasserwerk Süchteln der Stadtwerke Viersen (heute NiederrheinWasser GmbH)	166
6.12	Berechnete Veränderung der Gasphasen- (N ₂ , CO ₂) und Festphasenumsätze (CH ₂ O, CaCO ₃) durch oberirdische Denitrifikation und Belüftung im Wasserwerk Süchteln der Stadtwerke Viersen (heute NiederrheinWasser GmbH)	167
6.13	Typische Entwicklung des pH-Wertes und der CO ₂ -Gesamtkonzentration im Jahresverlauf (<i>links</i>) sowie der berechnete Sättigungsindex für Calcit (SI Calcit) und der Gleichgewichts-pH-Wert (<i>rechts</i>) im Rohwasser des Wasserwerkes Roland der AVU	168
6.14	Typische Entwicklung des pH-Wertes und der Calcium- und Chloridkonzentration (<i>links</i>) sowie die berechnete Aluminiumchlorid- und Calciumhydroxidzugabe (<i>rechts</i>) zum Rohwasser des Wasserwerkes Roland der AVU	169

7.1	Die Reviere des deutschen Braunkohlenbergbaus (<i>links</i>) und das Rheinische Braunkohlenrevier mit den verbliebenen Großtagebauen Garzweiler, Inden und Hambach (<i>rechts</i>)	174
7.2	a Geologische Vorräte der deutschen Braunkohlenreviere. b Braunkohlenvorräte der genehmigten/geplanten Abbaufelder deutscher Reviere. (Daten aus DEBRIV 2007)	174
7.3	Framboidale Pyrite aus dem Neurather Sand des Tagebaues Garzweiler. (Fotos: V. Eisenberg)	175
7.4	Schematischer Profilschnitt durch einen Braunkohlentagebau am Beispiel des Tagebaues Garzweiler. (Wisotzky 1994)	178
7.5	Schematischer Profilschnitt durch den Tagebau Inden II und dessen Abraumkippe. (Aus Lenk 2008)	178
7.6	Profilschnitt durch die Niederrheinische Bucht. (Verändert nach Geologisches Landesamt NRW 1988)	179
7.7	a Infiltration von Wasser im Umfeld der Feuchtgebiete zur Stützung der Wasserstände (verändert nach RWE POWER AG 2008). b Sickerschlitzgraben zur Reinfiltration von Grundwasser	180
7.8	Foto des Tagebaues Garzweiler mit der Abbauseite und Kippenseite (<i>links</i>) sowie Schaufelrad eines Baggers	182
7.9	Tiefendarstellung verschiedener Schwefelbindungsformen (Pyritschwefel (S_{pyrite}); organisch gebundener Schwefel (S_{org}), Sulfatschwefel (S_{sulfate}), säurelöslicher Schwefel (S_{avs}) und elementarer Schwefel (S_{elem})) in der Tiefbohrung WWU33 des Tagbaufeldes Garzweiler (die grundwassergeringleitenden Gesteine sind als <i>schwarze</i> Balken hinterlegt). (Aus Bergmann et al. 2003)	183
7.10	Kalksilos zur Lagerung und Dosierung von gemahlenem Kalkstein im rheinischen Tagebau Garzweiler; der Kalk wird zur Erhöhung der pH-Pufferkapazität des Abraumes genutzt	185
7.11	a Prognostizierte Sulfatausbreitung im Abstrom des Tagebaues Inden (Modellrechnungen von Lenk 2008). b Prognostizierte Sulfatausbreitung im Abstrom des Tagebaues Garzweiler. (Modellrechnungen von Brand 1996; Angaben in mg/l)	187
7.12	a Entwicklung der Rohwasserqualität im Brunnen 3 des Wasserwerkes Aldenhoven (seit 2004 beeinflusst durch abströmendes Kippenwasser des Tagebaues Zukunft/West). b Entwicklung der Calcit- und Gipssättigung im Rohwasser des Brunnen 3 (Wasserwerk Aldenhoven)	188
7.13	Lage der Grundwassermessstelle 907771 am Rand des Tagebaus Garzweiler und Grundwassergleichenplan des zweiten lokalen Grundwasserstockwerks (Horizont 6B). (Nach Schneider und Thiele 1965)	190
7.14	Entwicklung der Sulfatkonzentrationen (<i>linke</i> Ordinate) und der Grundwasserstände (<i>rechte</i> Ordinate) einschließlich Darstellung der Filterposition in der Grundwassermessstelle 907771	190

7.15	Entwicklung der Hydrogenkarbonat-, Calcium- und Eisenkonzentrationen (<i>linke</i> Ordinate) sowie der pH-Werte (<i>rechte</i> Ordinate) in der Grundwassermessstelle 907771	191
7.16	Schematisierte Darstellung der hydrogeologischen Situation im Bereich der Außenkippe des Tagebaus Hambach und des Stoffeintrags in das oberflächennahe Grundwasser	192
7.17	Entwicklung der Grundwasserstände in der Grundwassermessstelle 871681 am Rand der Außenkippe des Tagebaus Hambach	193
7.18	Entwicklung der Sulfat-, Calcium- und Magnesiumkonzentrationen in der Grundwassermessstelle 872591 im Abstrom der Außenkippe des Tagebaus Hambach	193
7.19	Sulfatkonzentrationen und Darstellung der von der Außenkippe des Tagebaus Hambach im obersten Grundwasserstockwerk ausgehenden Sulfatfront	194
7.20	a Modellierter Konzentrationsentwicklung von Eisen und Sulfat sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (1. Modell). b Modellierter Anteil von freien Sulfationen und Hydrogensulfat am gesamten gelösten Sulfat (1. Modell)	195
7.21	a Modellierter Konzentrationsentwicklung von Eisen, Sulfat, Calcium und CO ₂ sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (2. Modell). b Modellierter Entwicklung der Calcit- und Gipsgehalte in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (2. Modell)	196
7.22	a Modellierter Konzentrationsentwicklung von Eisen, Sulfat, Calcium und CO ₂ sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (3. Modell). b Modellierter Entwicklung der Calcit-, Siderit- und Gipsgehalte in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (3. Modell)	198
7.23	a Modellierter Konzentrationsentwicklung von Eisen, Sulfat, Calcium, CO ₂ und Aluminium sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (4. Modell). b Modellierter Entwicklung der Calcit-, Siderit- und Gipsgehalte sowie von Kalifeldspat und Kaolinit in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (4. Modell)	199
7.24	a Stark versauertes Wasser des rheinischen Restsees Zieselsmaar See. b Intensive Eisenfällung im Bereich von Kippenwasserzutritten im Uferbereich des Zieselsmaar Sees	203
7.25	Entwicklung der Sulfatkonzentration und der pH-Werte im Zieselsmaar See (Restsee der Altkippe Berrenrath, Rheinisches Braunkohlenrevier)	204
7.26	a pH-Werte von Tagebauseen des Lausitzer Braunkohlenreviers (Daten aus Katzur und Ziegler 1997; n=31). b Eisen- und Aluminiumkonzentrationen in Tagebauseen des Lausitzer Braunkohlenreviers. (Daten aus Katzur und Ziegler 1997; n=31)	205

7.27	Verschwenken des Einzugsgebiets eines Wasserwerks nördlich des Tagebaus Garzweiler und hierdurch bedingter Zustrom chlorierter Kohlenwasserstoffe zu den Wasserwerksbrunnen	209
7.28	Entwicklung der „Per“- und „Tri“-Konzentrationen in einer Vorfeldmessstelle innerhalb der Schadstofffahne	210
7.29	Entwicklung der Hydrogenkarbonat-, Calcium- und Chloridkonzentrationen in der Grundwassermessstelle 805482	211
7.30	Gegenüberstellung der Grundwassergleichenpläne im Horizont 8 (nach Schneider und Thiele 1965) im Bereich der Grundwassermessstelle 805482 für die Jahre 1995, 2000 und 2005 ...	211
8.1	Schematischer Profilschnitt durch das Ruhrtal, der die Bildung von Uferfiltrat, angereichertem Grundwasser und echtem Grundwasser darstellt	216
8.2	Ruhr mit Brunnen und gefluteten Langsamsandfiltern („Anreicherung“) im mittleren Ruhrtal (<i>links</i>); Detailansicht eines Langsamsandfilters (<i>rechts</i>)	216
8.3	Wasserförderung in Nordrhein-Westfalen für das Jahr 1997, gegliedert nach der Herkunft. (BGW Wasserstatistik 1998)	217
8.4	Grundwassergleichenplan eines Ruhrwasserwerkes im August 2005, das neben echtem Grundwasser vor allem Uferfiltrat und angereichertes Grundwasser gewinnt	218
8.5	Temperaturisolinienplan eines Ruhrwasserwerkes im Juli 2007	219
8.6	Grundwassergleichenplan einer Wassergewinnung, die durch den Aufstau der Ruhr einen hohen Uferfiltratanteil gewinnt (gestrichelte Linien im zentralen Bereich: Lage der Sickerleitungen zur Fassung des Grundwassers)	220
8.7	Grundwassergleichenplan mit Messwerten der Wassertemperatur einer Wassergewinnung im Ruhrtal, die Uferfiltrat und echtes Grundwasser gewinnt (Stand: 25.6.2010; Karte ist eingenordet)	221
9.1	Grundwassergleichenplan eines Wasserwerkes, das mit seinen 16 Förderbrunnen (<i>rote Quadrate</i>) Grundwasser aus den Sennesanden gewinnt (<i>blaue Kreise</i> markieren die Lage von Grundwassermessstellen; Wasserstände vom Dezember 2002; Bildbreite 5 km; Plan eingenordet)	226
9.2	Profilschnitt von Nordost nach Südwest im Bereich der Wassergewinnung der Abb. 9.1 (20-fach überhöht)	226
9.3	pH-Wert gegen die Differenz der gemessenen Calcitlösekapazität, unterschieden nach der Entnahmetiefe	227
9.4	Anorganischer (anorg. C) und organischer Kohlenstoffgehalt von zwei Kernbohrungen im Untersuchungsgebiet der Abb. 9.1	227
9.5	Tiefenspezifische Verteilung von pH-Wert, Hydrogenkarbonat- und Calciumkonzentrationen von zwei Multi-Level-Messstellen in den Sennesanden	229

9.6	Tiefenspezifische Darstellung des gemessenen pH-Wertes (<i>links</i>), des berechneten Sättigungsindex für Calcit (<i>Mitte</i>) sowie der bestimmten Calcitlösekapazität (<i>rechts</i>) zweier Multi-Level-Messstellen (<i>ML</i>) im Bereich der Sennesande in Ostwestfalen (<i>ML1</i> : Waldeinzugsgebiet; <i>ML2</i> : Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz)	230
9.7	Zusammenhang von Aluminiumkonzentrationen und pH-Wert im Grundwasser einer Wassergewinnung in den Sennesanden	231
9.8	Tiefenspezifische Verteilung der Nitrat-, Sulfat- und Eisenkonzentrationen von zwei Multi-Level-Messstellen in den Sennesanden	232
9.9	Tiefenspezifische Darstellung der gemessenen Nickelkonzentrationen (<i>links</i>), der gemessenen Eisenkonzentrationen (<i>Mitte</i>) sowie der berechneten Sättigungsindizes für Eisenhydroxid (<i>rechts</i>) zweier Multi-Level-Messstellen (<i>ML</i>) im Bereich der Sennesande in Ostwestfalen (<i>ML1</i> : Waldeinzugsgebiet; <i>ML2</i> : Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz)	235
10.1	Geologische Übersichtskarte des südlichen Niederrheingebietes mit den beiden im Text näher beschriebenen Untersuchungsgebieten (südlich von Mönchengladbach ist das Braunkohlentagebaufeld Garzweiler I markiert)	238
10.2	Hydrogeologischer Süd-Nord-Schnitt durch das Untersuchungsgebiet 1 mit der Lage und dem Ausbau eines Förderbrunnens sowie einer Multi-Level-Messstelle bis zur Hauptkiesserie (Horizont 8). (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)	239
10.3	(<i>links</i>) Abhängigkeit der Nickelkonzentration vom Grundwasser-pH-Wert der Rheinhauptterrasse (aus Cremer et al. 2002); (<i>rechts</i>) Tiefenverteilung von pH-Wert und Nickelkonzentration an einer Multi-Level-Messstelle in Wesel	240
10.4	Zeitliche Entwicklung der Nickelkonzentration (<i>links</i>) sowie der Sulfat-, Chlorid- und Nitratkonzentrationen eines Brunnens in der Hauptkiesserie (Horizont 8). (Aus Cremer et al. 2002)	240
10.5	Tiefenverteilung von Chlorid, Nitrat und Sulfat im Grundwasser einer Multi-Level-Messstelle in der Hauptkiesserie vor den Entnahmebrunnen (GWO: Grundwasseroberfläche; s. Abb. 10.2, aus Cremer et al. (2002); <i>graue</i> Bereiche stellen die Verbreitung der Grundwassergeringleiter dar)	241
10.6	Tiefenverteilung von Eisen, pH-Wert sowie Nickel, Kobalt und Arsen in einer Multi-Level-Messstelle im Vorfeld einer Wassergewinnung. (Aus Cremer et al. 2002)	242
10.7	(<i>links</i>) Tiefenverteilung der Gesamtschwefelgehalte sowie die Nitrattiefenverteilung und die an den Proben in 46 und 55 m bestimmte Bindungsform des Nickels. (Aus Cremer et al. 2002)	243

10.8	Entwicklung relevanter hydrochemischer Parameter im Förderbrunnen BR11 im Horizont Neurather Sand (6D) des Wasserwerkes Rasseln. (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)	245
10.9	Entwicklung der mittleren Chlorid-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser der Hauptkiesserie (8)	247
10.10	Entwicklung der Zumischungsanteile in den Förderbrunnen BR09 bis BR12 und deren Mittelwerte über die Zeit	247
10.11	Entwicklung der Sulfat- (<i>links</i>) und Eisenkonzentrationen (<i>rechts</i>) im Grundwasser der Förderbrunnen in den Neurather Sanden (6D). (Aus Wisotzky et al. 2007)	249
10.12	Tiefenverteilung der Gesamt-Schwefelgehalte (<i>links</i>) sowie der Sulfatkonzentration aus S4-Eluaten (<i>rechts</i> ; Elution 1:10) von Sedimenten aus der Bohrung des Förderbrunnens BR11	250
10.13	Generalisierte geologische Profildarstellung des Bereiches der Krefelder Scholle. (Verändert nach Schneider und Thiele 1965)	252
10.14	Zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentrationen in den Flach- (FB) und Tiefbrunnen (TB) des Wasserwerkes Fellerhöfe von 1989 bis 2007	253
10.15	Hydrogeologisches Nord-Süd-Profil in Strömungsrichtung durch den Nahbereich des Einzugsgebietes der Wassergewinnung Fellerhöfe der Stadtwerke Willich	254
10.16	Schichtenfolge und Ausbau der Multi-Level-Messstelle F/GP/59 im Bereich der Wassergewinnung Fellerhöfe der Stadtwerke Willich. (Aus Mäurer et al. 2009)	255
10.17	In den Lockergesteinen der quartären Terrasse und der tertiären Feinsande bestimmte Pyritschwefelgehalte (S_{pyr}), C_{org} - und C_{anorg} -Gehalte der Multi-Level-Bohrung über die Tiefe (die Tiefenlage der Filterelemente der Brunnen ist ebenfalls schematisch dargestellt)	256
10.18	Berechneter mittlerer Zumischungsanteil von quartärem und tertiärem Grundwasser in den Förderbrunnen der Wassergewinnung Fellerhöfe (mit Hilfe der gemessenen Chloridkonzentration nachgewiesen)	257
10.19	Tiefenspezifische Darstellung des gemessenen Grundwasserchemismus in der Multi-Level-Messstelle im Vorfeld der Tiefbrunnen der Wassergewinnung Fellerhöfe (Q quartäre Terrasse, T tertiäre Meeressande)	258
10.20	Einheitsvolumen zur Berechnung des Nitratdurchbruches in den Tiefbrunnen der Wassergewinnung Fellerhöfe	259
11.1	Die im Stickstoffkreislauf beteiligten N-Spezies und deren Stoffübergänge	262
11.2	(<i>links</i>) Aufwandmenge von Mineraldüngemitteln in Deutschland (Statistisches Bundesamt 2009; Daten vor 1939: http://www.dhm.de/lemo/objekte/statistik/duenger/index.html); (<i>rechts</i>) Entwicklung der Nitrat- und Chloridkonzentration im Rohwasser	

	der Wassergewinnung Mussum der Bocholter Energie- und Wasserversorgung. (Aus Wisotzky et al. 2004)	264
11.3	Darstellung der flächenbezogenen Nitratkonzentration an der Grundwasseroberfläche im Untersuchungsgebiet Bocholt-Mussum (Stand: 12/2001)	266
11.4	Verhältnis der gemessenen Nitratkonzentration im Bereich der Grundwasseroberfläche („Sauglanzenbeprobung“) zum ermittelten Gesamt-Schwefelgehalt der umgebenden Sedimente des Grundwasserleiters im Einzugsgebiet der Wassergewinnung Schüttensteiner Wald der Bocholter Energie- und Wasserversorgung. (Wisotzky und Frentjen 2005)	267
11.5	Tiefenverteilung der gemessenen Nitrat- (a), Sulfat- (b) und Eisenkonzentration (c) im Grundwasser im Bereich einer Wassergewinnung in den Sennesanden in Ostwestfalen (ML1 Waldeinzugsgebiet, ML2 Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz). (Aus Wohnlich et al. 2005)	268
11.6	Verhältnis der gemessenen Nitrat-, Sulfat- und Nickelkonzentration im Grundwasser der tertiären Hauptkiesserie in der Niederrheinischen Bucht (aus Cremer et al. 2003; die <i>Pfeile</i> symbolisieren den Trend bei zunehmender lithotropher Nitratreduktion und Freisetzung von Nickel)	269
11.7	Tiefenverteilung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit als Maß für die Gesamtmineralisation (a), Chlorid- (b) und Kaliumkonzentration (c) im Grundwasser im Bereich einer Wassergewinnung in den Sennesanden in Ostwestfalen (ML1 Waldeinzugsgebiet, ML2 Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz). (Aus Wohnlich et al. 2005)	271
11.8	Aufbau von Kreislaufsäulenversuchen zur Bestimmung des Nitratabbaus in einem Grundwasserleiter. (Aus Wisotzky et al. 2007)	273
11.9	Entwicklung der Nitrat- und Nitrit- (<i>links</i>) und der Sulfatkonzentration (<i>rechts</i>) in einem Kreislaufsäulenversuch mit sulfidhaltigen Gesteinen des Münsterländer Kiessandzugs in NRW (<i>Pfeile</i> symbolisieren eine Nitratzugabe). (Aus Wisotzky et al. 2007)	274
11.10	Berechnete Tiefenverlagerung von Nitrat in einem Grundwasserleiter in Abhängigkeit von der Nitratintragskonzentration und dem Pyritschwefelgehalt des Gesteines (n=0,3, Grundwasserneubildung: 250 mm/a; konservative Nitratverlagerung: 0,83 m/a)	275
11.11	Gemessene Nitrat- und Sulfatdifferenz in einem Durchlaufsäulenversuch gegen das ausgetauschte Porenvolumen (<i>links</i>) sowie die dabei gemessene Veränderung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Restnitrat. (Aus Wisotzky et al. 2005)	277

11.12	Hydrogeologischer Längsschnitt durch das Einzugsgebiet des betrachteten Wasserwerks am linken Niederrhein	278
11.13	Entwicklung verschiedener Anionenkonzentrationen einschließlich Nitrat im Rohwasser eines Brunnens des betrachteten Wasserwerks	278
11.14	Hydrogeologischer Schnitt durch das Einzugsgebiet des Wasserwerks zwischen dem geologischen „Fenster“ und dem oben betrachteten Förderbrunnen	279
11.15	Entwicklung der Nitrat- und Chloridkonzentrationen im Grundwasser einer Messstelle am linken Niederrhein an der Basis des ersten (<i>oben</i>) und innerhalb des zweiten Grundwasserstockwerks (<i>unten</i>)	280
11.16	Nitrat-Durchbruchskurve und Entwicklung der Chlorid-Konzentrationen im Grundwasser einer Messstelle am linken Niederrhein	281
11.17	Gegenläufige Entwicklung der Nitrat- und der Eisenkonzentrationen im Grundwasser der betrachteten Messstelle	282
11.18	Lageplan der Brunnengalerie des betrachteten Wasserwerks mit Lage der Infiltrationsstandorte und der für diesen Standort berechneten Infiltrationswasseranteile im Grundwasser	284
11.19	Entwicklung ausgewählter Anionenkonzentrationen im Rohwasser eines Brunnens ohne Beeinflussung durch Infiltrationswasser (<i>oben</i> , Brunnen 2) und mit Beeinflussung durch Infiltrationswasser (<i>unten</i> , Brunnen 10). Zur Lage der Brunnen s. Abb. 11.18	284
11.20	Nitratprofil durch die Brunnengalerie. Zur Lage der Brunnen s. Abb. 11.18	285
12.1	Schematisches hydrogeologisches Profil (Nord-Süd) durch das Münsterländer Kreidebecken. (Verändert nach Michel 1995)	290
12.2	Schematischer Profilschnitt im östlichen Ruhrgebiet zwischen Fröndenberg und Unna-Mühlhausen. (Verändert nach Hiss et al. 2008)	290
12.3	Fotos der Plänerkalke im Kessebürener Tal östlich von Unna, welche die wassergängigen Trennflächen gut erkennen lassen. (Fotos: Wisotzky)	291
12.4	Schematischer Profilschnitt im östlichen Münsterland zwischen Rüthen und Lippstadt. (Verändert nach Hofmann 1985)	292
12.5	Fotos der artesischen Brunnen in Unna-Mühlhausen. (Fotos: Wisotzky)	293
12.6	Fotos der gleichen (Abb. 12.5), aber trockenen artesischen Brunnen in Unna-Mühlhausen im Herbst 2009. (Fotos: Wisotzky)	293
12.7	Schematischer hydrogeologischer Profilschnitt durch die Paderborner Hochfläche und den Quellbezirk der Paderquellen. (Verändert nach Geyh und Michel 1979)	294

12.8	(<i>links</i>) Verhältnis von Methankonzentration und elektrischer Leitfähigkeit von Grundwasserproben aus dem Emschermergel sowie (<i>rechts</i>) Verhältnis der Methankonzentration zur Sulfatkonzentration im Emschermergel von Grundwasserproben aus dem Münsterländer Kiessandzug. (Strobel und Wisotzky 2009)	297
12.9	Verhältnis der Natrium- und Chloridkonzentration (<i>links</i>) sowie der Calcium- und Fluoridkonzentration (<i>rechts</i>) von Hausbrunnen im Emschermergel. (Aus Wisotzky und Strobel 2006)	298
13.1	Sandsteine, Tonsteine und ein Steinkohlenflöz (Flöz Geitling 3) in einem Steinbruch in Witten (<i>links</i> : Steinbruch Dünkelberg) sowie Flözaufschluss in Sprockhövel (<i>rechts</i> : Flöz Schieferbank) ...	302
13.2	Fotos von Grundwasseraustritten und Erbstollen im Ruhrgebiet, in denen das durch Pyritoxidation gelöste Eisen durch Belüftung ausgefällt wird (<i>links</i> : Edeltraut-Erbstollen in Sprockhövel; <i>rechts</i> : Grundwasseraustritte im Ruhrtal in Bochum-Stiepel)	302
13.3	Fotos des diskordant über gefalteten Oberkarbongesteinen lagernden Essener Grünsandes im Geologischen Garten in Bochum (<i>links</i> : Überblick; <i>rechts</i> : Ausschnitt)	303
13.4	Schematischer Schnitt durch das Ruhrgebiet. (Verändert nach Hahne und Schmidt 1982)	304
13.5	Förderung von Grubenwasser mit sehr leistungsstarken Pumpen auf einer aktiven Schachtanlage der DSK	305
13.6	Foto der durch Eisenausfällung rot gefärbten Grubenwassereinleitung Friedlicher Nachbar in die Ruhr in Bochum-Stiepel (<i>links</i>); Foto der Calcitfällung im Bereich der Grubenwassereinleitung Robert Müser in Bochum-Werne (<i>rechts</i>)	306
13.7	Schemazeichnung zur Bergsenkung und entstandener Senkungsmulde mit Bergsenkungssee	307
13.8	Schemazeichnung zur notwendigen Grundwasserentnahme sowie Eindeichung und Höherlegung von Oberflächengewässern im Bereich von Senkungsmulden	308
13.9	Fotos der eingedeichten Emscher (<i>links</i>) und eines Bergsenkungssees in Gelsenkirchen-Resse (<i>rechts</i>)	308
13.10	Hypothetisches Schemaprofil der Auswirkungen von Bergehalten (heap) der Steinkohlengewinnung und von Abraumkippen der Braunkohlengewinnung (overburden dump) auf die Grundwasserqualität sowie die Oberflächenwasserqualität	310
14.1	Verlauf des Münsterländer Hauptkiessandzuges in NRW. (Kartenbreite ca. 70 km, Karte ist eingenordet, verändert nach Lotze 1954)	314
14.2	Ost-West-Profil durch den Münsterländer Kiessandzug im Bereich der Aldruper Mark, südwestlich der Stadt Greven. Der vermutete Verlauf im Westteil des Profils wurde nach Bauer (1979) extrapoliert (Bildbreite ca. 1,5 km)	315

14.3	Lage der Messstellen und Verbreitung des Münsterländer Kiessandzuges im Untersuchungsgebiet Aldrufer Mark unter Angabe der generellen Fließrichtung im zweiten Grundwasserstockwerk und des Ost-West-Schnittes aus Abb. 14.2	317
14.4	Sedimentanalysen der Multi-Level-Messstelle AM-ML 1 mit Tiefenlage der neun beprobten Filterelemente (<i>gestrichelte Linie</i>) im zweiten Grundwasserstockwerk. <i>Links</i> : Verteilung von organischem (C_{org}) und anorganischem Kohlenstoff (C_{anorg}) in den verschiedenen Entnahmetiefen; <i>rechts</i> : ermittelte Gesamtschwefel- (S_{gesamt}) und Pyritschwefelgehalte ($S_{550^{\circ}C}$) über die Entnahmetiefe (<i>graue</i> Profilbereiche repräsentieren die Lage der Geringleiter, <i>karierte</i> Profilbereiche sind kiesig ausgebildet)	320
14.5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (sekundären?) Pyritmineralen im Münsterländer Kiessandzug. (Fotos: V. Eisenberg)	321
14.6	(<i>links</i>) Gemessene Nitrat- und Sulfatkonzentrationen sowie Schwefelisotopenwerte des Sulfates in den verschiedenen Entnahmetiefen der Multi-Level-Messstelle AM-ML1; (<i>rechts</i>) graphische Darstellung der ermittelten Schwefelisotopendaten in der Multi-Level-Messstelle über die Entnahmetiefe (<i>graue</i> Profilbereiche repräsentieren die Lage der Geringleiter, <i>karierte</i> Profilbereiche sind kiesig ausgebildet)	321
14.7	Darstellung der Sulfatkonzentration gegen die Methankonzentration im Grundwasser des Münsterländer Kiessandzuges sowie im Emschermergel	322
15.1	Grundwassergleichenplan mit der Lage der Multi-Level-Messstellen P37 und PES21 sowie der Mehrfachmessstellen P48 und P49, aus denen tiefenspezifisch entnommene Wasserproben untersucht wurden (Kartenbreite ca. 8 km)	326
15.2	Tiefenspezifische EDTA-Konzentrationsverteilung in der Multi-Level-Messstelle P37 (<i>links</i>) sowie den Mehrfachgrundwasser-Messstellen P48 (<i>Mitte</i>) und P49 (<i>rechts</i>) des größeren, östlichen Trinkwassereinzugsgebietes	331
15.3	Tiefenspezifische EDTA-Konzentrationsverteilung in der Multi-Level-Messstelle PES21 des kleineren, westlicheren Trinkwassereinzugsgebietes	331
15.4	Tiefenspezifische Verteilung von Tritium (3H) und SF_6 in der Multi-Level-Messstelle P37 im größeren, östlichen Einzugsgebiet (<i>links</i>) sowie im kleineren, westlichen Einzugsgebiet (PES21, <i>rechts</i>) und die aus den Messungen und einer Mischungsberechnung abgeleiteten mittleren Verweilzeiten („GW-Alter“)	332
15.5	EDTA-Grundwasserbelastung der im unteren Teil (≥ 13 m u. GOK) verfilterten Grundwassermessstellen sowie von Brunnen beider Einzugsgebiete mit Grundwassergleichen	333

Verzeichnis der Tabellen

1.1	Mögliche Inhaltsstoffe einer Wasserprobe, Beispiele und deren Herkunft.....	5
1.2	Geochemische Prozesse inklusive der Transportprozesse im Grundwasser bzw. Grundwasserleiter, die die Konzentration von Wasserinhaltsstoffen verändern können. (Nach Voigt 1990)	10
1.3	Zusammensetzung von verschiedenen Wasserproben aus dem Wasserkreislauf der Erde	11
1.4	Mögliche Konzentrationsangaben von gelösten Wasserinhaltsstoffen und deren Umrechnung	11
1.5	Molmassen und Wertigkeiten wichtiger ionarer Grundwasserinhaltsstoffe	11
1.6	Herkunft und häufiger Konzentrationsbereich von anorganischen Hauptwasserinhaltsstoffen im Grundwasser sowie Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung (Konzentrationsbereich: DVWK (1996); Konzentrationsbereich (NRW): 50 und 90 Perzentil der Grundwassermessstellen in NRW (LUA 2000))	12
1.7	Typische elektrische Leitfähigkeiten von Wasserproben	14
1.8	Beispiel einer Ionenbilanz einer Grundwasserprobe (gemessene elektrische Leitfähigkeit: 850 $\mu\text{S}/\text{cm}$)	15
1.9	Parameterkombinationen in Wasseranalysen, die sich in der Regel ausschließen	16
1.10	Typischer Temperaturbereich verschiedener Grundwasservorkommen	18
1.11	Reaktionsenthalpien für die Lösung von ausgesuchten Salzen sowie von Redoxreaktionen, die anzeigen, ob eine Reaktion exotherm (ΔH_f° -Werte <0) oder endotherm (ΔH_f° -Werte >0) ist; CH_2O steht dabei stellvertretend für organische Substanzen; thermodynamische Daten aus Sigg und Stumm (1994) für 25 °C	21
2.1	Näherungslösungen für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach verschiedenen Verfahren und bei verschiedenen Ionenstärken (die Koeffizienten A, B können Tab. 2.2 entnommen werden; a_i und b_i können Tab. 2.3 entnommen werden)	34

2.2	Parameter A ($(\text{mol/l})^{-1/2}$) und B ($(\text{cm}^2 \cdot \text{mol/l})^{-1/2}$) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten (Werte $>30^\circ\text{C}$ können entsprechend den Gleichungen in Merkel und Planer-Friedrich (2008) berechnet werden)	34
2.3	Ladung z_i und Koeffizienten a_i und b_i für verschiedene Ionen. (Daten aus Langmuir 1997)	35
2.4	Säure- und Base-Konstanten korrespondierender Säure-Base-Paare in wässriger Lösung bei 25°C ; geordnet nach ihrer Säure- bzw. Basenstärke. (Daten aus Stumm und Morgan 1996)	39
2.5	Typischer pH-Wertbereich verschiedener Wasserproben	40
2.6	Verhältnis von Sulfat zu Hydrogensulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. Dissoziationsgrad (pH-Pufferkurven des Säure-Base-Paares Hydrogensulfat/Sulfat)	42
2.7	Abschätzende pH-Wert-Berechnung von Säuren und Basen	45
2.8	Überschlägige Berechnungsformeln für die pH-Wertveränderung durch Lösung von Salzen (als Ausgangs-pH-Wert wird ein pH-Wert von 7 angenommen und es werden keine pH-puffernden Substanzen berücksichtigt; destilliertes Wasser)	45
2.9	Häufig vorkommende Oxidationszahlen chemischer Elemente in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung. (S. auch DVWK 1996, 1998)	48
2.10	Übersicht wichtiger Reduktions- und Oxidationsreaktionen in Grundwasserleitern. Die $\text{pe}^0(\text{W})$ -Werte besitzen bei gleichen Aktivitäten des Oxidations- und Reduktionsmittels, $\text{pH}=7$ sowie 25°C , Gültigkeit und wurden z. T. aus anderen thermodynamischen Daten berechnet. (Aus Cremer 2002)	51
2.11	Typische E_{H} -Wertbereiche von Wasserproben	53
2.12	Redoxhalbreaktionen und Redoxpotenziale von einigen in der Trinkwasseraufbereitung zugelassenen Oxidations- und Desinfektionsmitteln, sortiert nach dem Redoxpotenzial. (Daten aus Schmidt 2000)	54
2.13	Löslichkeitskonstanten von überwiegend wichtigen hydrogenen Mineralphasen in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung (K_L hat die Einheit mol^n/l^n , Daten aus dem thermodynamischen Datensatz des Programmes PHREEQC, Phreeqc.dat bzw. wateqf.dat)	57
2.14	Aussagen zur Mineralsättigung aus dem Verhältnis von Ionenaktivitätsprodukt (IAP) zur Löslichkeitskonstante (K_L)	58
2.15	Hydrogeochemisch berechnete Gipslöslichkeit in Abhängigkeit der vorgegebenen NaCl-Konzentration einer Wasserprobe	58
2.16	Gesamtlöslichkeiten von verschiedenen gut wasserlöslichen Salzen (mg/kg Lösung bei 20°C). (Daten aus Freier 1976)	59
2.17	Auswahl von Komplexverbindungen von Wasserproben mit ihren Komplexassoziationskonstanten. (K_A -Werte aus Parkhurst und Appelo 1999)	63

2.18	Henry-Konstanten für Gase bei 25 °C. ($pK_H = -\log K_H$; Daten aus Parkhurst und Appelo 1999)	65
2.19	Löslichkeiten von Gasen (mg/l) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 30 °C im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (O_2 : 0,2095 atm; N_2 : 0,7809 atm; CO_2 : 0,00033 atm; CH_4 : 0,000052 atm)	65
2.20	Löslichkeiten von Gasen (mg/l) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 30 °C im Gleichgewicht mit der Reinphase (Partialdruck jeweils 1 atm)	65
3.1	Anteile der Kohlendioxidspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert für $t=25$ °C und $I=0$ mol/l	72
3.2	Bestimmung des freien Kohlendioxids ($H_2CO_3^*$) sowie der gebundenen CO_2 -Spezies ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) in Wasserproben bei verschiedenen pH-Werten	75
3.3	Temperaturabhängigkeit der Tillmann-Konstanten (K_T). (Daten aus Hölting und Coldewey 2009)	78
3.4	Verhältnis von Hydrogenkarbonat zum freien zugehörigen Kohlendioxid bei Temperaturen von 5 bis 15 °C (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht; Annahme $2Ca^{2+} = HCO_3^-$ (mmol/l))	78
3.5	Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante (pK^*). (Daten aus Hölting und Coldewey 2009)	81
3.6	pH-Pufferkapazitäten eines Porengrundwasserleiters (Porenanteil: 0,4) in Abhängigkeit vom Kalkgehalt ($CaCO_3$ -Gehalt; 1 L Grundwasser steht im Reaktionsaustausch mit ca. 3.975 g Feststoff)	84
3.7	Ausgesuchte Kennwerte, die das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Überblick beschreiben (D =Kalklösekapazität (mmol(eq)/l), SI =Sättigungsindex, D_{Ca} =Änderung der Calciumkonzentration während des Marmorlöseversuchs nach Heyer)	85
3.8	Unterschiedliche Verfahren zur Entsäuerung von Wasser, das kalkaggressiv ist	89
3.9	Relevante Reaktionsgleichungen bei der Entsäuerung von Wasser zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes	89
3.10	Zusammensetzung und Ionenbilanz einer Wasserprobe aus einem tiefen Grundwasserleiter, bei dem in der Aufbereitung eine starke Filterverblockung auftrat (s. Abb. 3.15; das Rohwasser ist stark an Calcit übersättigt ($SI=+1,24$))	90
3.11	Wasserqualitätsdaten im Bereich der Travertinbildung des Wasserfalles Dreimühlen und der Karstquelle „Grüner Pütz“, die in die römische Wasserleitung speisten	94
3.12	Wasserqualitätsdaten im Bereich der Kalksinterbildungen von Mammoth-Hot-Springs in den USA	95
3.13	Wasserqualitätsdaten im Bereich der Kalksinterbildungen verschiedener Tropfsteinhöhlen	96

3.14	Wasserqualitätsdaten des Kaltwassergeysirs Wallender Born in Wallenborn („Brubbel“) vom 23.02.2010 und 01.09.2010 sowie des Kaltwassergeysirs in Andernach. (Quelle: Geysir.info gGmbH, Andernach) und einer Mofette im Laacher See	98
4.1	Wasserlöslichkeit und Dichte von organischen Stoffen und Stoffgruppen. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003)	105
4.2	Aufgrund der Wasserlöslichkeit zu unterscheidende Stoffklassen beim Eintrag einer organischen Flüssigkeit in einen Grundwasserleiter. (Verändert nach Wisotzky et al. 2006)	106
4.3	Beispiel zur Berechnung der Molfraktion und der effektiven Wasserlöslichkeit	108
4.4	Eigenschaften von polaren und unpolaren Substanzen und deren Wirkungen	110
4.5	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) in logarithmierter Form (bei 25 °C) ausgesuchter organischer Stoffe, sortiert nach Stoffgruppen. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003)	111
4.6	C_{org} -Gehalte ausgesuchter Grundwasserleiter in NRW	113
4.7	Berechnete Retardationsfaktoren für verschiedene exemplarische organische Substanzen und unterschiedliche typische f_{oc} -Anteile in Grundwasserleitern (typische f_{oc} -Werte siehe Tab. 4.6; für die Berechnungen wurde eine Trockendichte von 1,7 g/cm ³ und eine Porosität von 0,2 genutzt)	114
4.8	Beispiele für Henry-Koeffizienten (H_L) und Sättigungsdampfdrücke für 20 °C. (Daten aus Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1995)	115
4.9	Stoffgruppenspezifische Relevanz von Abbauprozessen unter aeroben und anaeroben Bedingungen für verschiedene organische Stoffe. (Verändert aus LABO 2009)	121
4.10	Homologe Reihe der Alkane mit Siedepunkten und Schmelzpunkten (Daten überwiegend aus Schwarzenbach et al. 2003) sowie Dichten (20 °C; Daten überwiegend aus D’Ans und Lax 1967 oder Vollhardt 1987)	123
4.11	Vorkommen, Name, Wasserlöslichkeit von Kohlenwasserstoffen der Alkan-Reihe. (Vorkommen entsprechend der Angabe aus Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1995; Löslichkeitsangaben aus Schwarzenbach et al. 2003; C_w : Wasserlöslichkeit)	124
4.12	Namen und Eigenschaften von ausgesuchten LCKW-Verbindungen bei 25 °C. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003 oder Grandel und Dahmke 2008)	126
4.13	Namen und Eigenschaften von ausgesuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen bei 25 °C. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003)	129
4.14	Mögliche Abbaureaktionen von BTEX-Aromaten am Beispiel des Benzols (C_6H_6) und von PAK am Beispiel des Naphthalins ($C_{10}H_8$)	131

4.15	Eigenschaften von PAK. (Aus Werner et al. 2008)	136
5.1	Teil 1: Beispiele für PHREEQC-Anwendungen und zugehörige Kennwörter	142
5.2	Teil 2: Beispiele für PHREEQC-Anwendungen und zugehörige Kennwörter	143
5.3	Analysenergebnisse eines typischen rheinischen Kippengrundwassers sowie zugehörige PHREEQC-Eingabedatei	144
5.4	Modellierte Speziesverteilung und Sättigungsindizes eines rheinischen Kippengrundwassers (Auszüge der PHREEQC- Ausgabedatei; Eingabedatei und Wasserchemie s. Tab. 5.3)	146
5.5	Beispielmodellrechnung zur Löslichkeit von Calciumkarbonat in Wasser	152
6.1	Arten von vorherrschend mechanisch-physikalischen Wasseraufbereitungsprozessen und deren Zweck (die Rubrik <i>Technische Durchführung</i> enthält Beispiele)	156
6.2	Arten von vorherrschend chemisch-biologischen Wasseraufbereitungsprozessen und deren Zweck (die Rubrik <i>Technische Durchführung</i> enthält Beispiele)	157
6.3	Beispiele für hydrogeochemische Reaktionen bei der Wasseraufbereitung	159
6.4	Dominante Reaktionstypen bei der Wasseraufbereitung neben der Komplexbildung	160
7.1	Chemische Beschaffenheit ausgewählter Kippengrundwässer des Lausitzer Reviers und des Mitteldeutschen Reviers	176
7.2	Abraum (A) und Kohlemengen (K) von Tagebauen im Rheinischen Braunkohlenrevier (Rheinbraun AG 1992)	177
7.3	Sümpfungswassermengen im Rheinischen Braunkohlenrevier 2004. (Quelle: BUND, Braunkohle und Grundwasser)	179
7.4	Problemrelevante Kennwerte der Tagebausedimente Garzweiler I/II, Hambach I und Inden I/II im Rheinischen Braunkohlenrevier (oxidiert mittlerer S_{pyrit} -Gehalt im Tagebau: oxidiert mittlerer Pyritschwefelgehalt aus der Pyritoxidation an der Abbau- und Kippenseite im Tagebau; C_{CaCO_3} : aciditätsmindernder calcitisch gebundener Kohlenstoffgehalt). (Daten aus Wisotzky 2003)	181
7.5	Unbeeinflusste und durch Pyritoxidation im Rheinischen Braunkohlenrevier beeinflusste beispielhafte Wasseranalysen	184
7.6	Größe ausgewählter Restseen des Rheinischen Braunkohlenreviers sowie des als Vergleich dienenden Chiemsees	202
7.7	Modellierte Entwicklungen des Wasserchemismus beim Übertritt unterschiedlich mineralisierter Kippengrundwässer in einen Restsee (zum Entwicklungsstadium der Kippenwässer s. Abb. 7.23a, b)	206
8.1	Ausgesuchte Trinkwassermedianwerte von Ruhrwasserwerken entlang der Ruhr von Ost (Echthausen) nach West (Mülheim/Ruhr) 2007–2008. (Quelle: Wasserwerke Westfalen, RWW)	222

8.2	Beispiel der Entwicklung der Wasserqualität vom Ruhrzulauf bis zum abgegebenen Trinkwasser einer Wassergewinnung im Ruhrtal ...	223
10.1	Überblick über die Stockwerksgliederung sowie die mittleren Grundwasserqualitäten im Jahr 2004 der einzelnen Horizonte am Wasserwerk Rassel (grau hinterlegte Schichten wirken als Grundwassergeringleiter und führen zur Stockwerkstrennung). (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)	244
10.2	Ermittelte Zumischungsanteile des Grundwassers aus der Hauptkiesserie (Horizont 8) in das Tiefengrundwasser des Neurather Sandes (Horizont 6D). (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)	246
10.3	Mittelwerte der geochemischen Kennwerte der Multi-Level-Bohrung (F/GP/59; Anzahl der Proben aus der quartären Terrasse: 23; Anzahl der Proben aus den tertiären Meeressanden: 55)	255
11.1	Übersicht über das Düngemittelaufkommen (pro Jahr) in der Bundesrepublik Deutschland	263
11.2	Verhalten von anorganischen landwirtschaftlichen Stoffeinträgen in oxischen oder reduzierten Bereichen des Untergrundes bzw. Grundwasserleiters	267
12.1	Hydrochemische Kennwerte von Wasserproben der Sole des Münsterlandes aus den Plänerkalken des Turon und einem Vergleich zu Meerwasser. (Aus Tab. 4 in Michel et al. 1998)	292
12.2	Hydrochemische Kennwerte von Wasserproben aus den Plänerkalken	295
12.3	Mittelwerte, Minimum und Maximum von Wasseranalysen aus dem Emschermagerl von Hausbrunnenanlagen. (Aus Wisotzky und Strobel 2006)	296
13.1	Hydrogeologisch wichtige geologische Einheiten des südlichen und mittleren Ruhrgebiets und ihre hydrogeologische Einstufung. (Einstufung nach Blatt Essen der geologischen Karte (Geologisches Landesamt NRW 1990))	303
13.2	Hydrochemische Analysen des gehobenen Grundwassers („Grubenwassers“) der Schachtanlagen Friedlicher Nachbar in Bochum (Analyse vom 15.05.1987; El. Leitfähigkeit bei 20 °C), Robert Müser in Bochum (Analyse vom 06.05.2009), Heinrich in Essen (Analyse vom 04.08.2008) sowie Haus Aden, die in die Lippe ableitet (Analyse vom 11.08.2009)	306
13.3	Die im Grundwasser im Unterstrom der Halde Norddeutschland sowie im Lysimeter Padberg bestimmte Wasserqualität durch eine Steinkohlenbergehalde	309
14.1	Hydrochemische Parameter im Münsterländer Kiessandzug zwischen Haddorf und Münster (von Nord nach Süd)	318
14.2	Übersicht relevanter hydrochemischer Parameter aus dem zweiten Grundwasserstockwerk des Münsterländer Kiessandzuges im Bereich der Aldrufer Mark (Lage der Grundwassermessstellen s. Abb. 14.3)	319

Einleitung

Das Buch richtet sich an wasserchemisch interessierte **Fachleute** und **Studierende**, die sich mit Grundwasserfragen und -aufgaben beschäftigen.

Mit zunehmender Nutzung und Verschmutzung der aquatischen Umwelt werden **Hydrogeologen, Wasserwirtschaftler, Hydrologen, Wasserchemiker, Geoökologen** und **Umweltwissenschaftler** vermehrt mit grundwasserchemischen Fragen konfrontiert.

Dieses Buch zielt im *ersten Teil* darauf ab, die **anorganische** und **organische Grundwasserchemie** darzustellen. Neben anwendungsrelevanten Grundlagen der Wasserchemie wird das **Verhalten von Wasserinhaltsstoffen im Untergrund** intensiv thematisiert. Grundlagen und Anwendungen der **hydrogeochemischen Modellierung** mit dem Computerprogramm **PHREEQC** vertiefen das Dargestellte und ermöglichen quantitative Berechnungen innerhalb verschiedener hydrochemischer Themen. Anschließend werden hydrochemische Fragen der **Wasseraufbereitung** und deren **Modellierung** vorgestellt.

Im *zweiten Teil* des Buches werden spezielle **hydrogeologisch–hydrochemische** und **wasserwirtschaftliche Aspekte** thematisiert. Dazu gehören **Braunkohlengewinnung** und Grundwasserverhältnisse, **Versauerungsprobleme** in Grundwasserleitern und hydrochemische Aspekte bei der **Nutzung tiefer Grundwasserleiter**. Grundwasserqualitätsfragen in **Porengrundwasserleitern** und **Karstgrundwasserleitern** werden an verschiedenen Beispielen erläutert. Die **Wassergewinnung** durch **Uferfiltration** und künstliche **Grundwasseranreicherung** werden ebenso beleuchtet. Einzelne Kapitel beschäftigen sich speziell mit drängenden Grundwasserqualitätsfragen, z. B. zu den Wasserinhaltsstoffen **Nitrat, Fluor, Sulfat, Spurenmetalle, EDTA, BTEX, PAK, LCKW** und deren Verhalten in Grundwasserleitern. Dort, wo es sinnvoll erscheint, werden die naturwissenschaftlichen Zusammenhänge mit Hilfe hydrogeochemischer Modellrechnungen weiter vertieft.

Teil I
Grundwasserchemie und
hydrogeochemische Modellierung

Kapitel 1

Wasserinhaltsstoffe, Grundwassertemperatur und Grundwassermessstellentypen

1.1 Allgemeines

Wasser kommt auf der Erde im gasförmigen Zustand (Wasserdampf), im flüssigen Zustand und als Festphase (Eis) vor. Im Wasserkreislauf der Erde (Abb. 1.1) bewirkt die Sonneneinstrahlung, dass Wasser verdunstet (Evaporation inklusive Interzeption als Verdunstung von nassen Oberflächen), vor allem von freien Wasserflächen wie von Meeren, Seen und Flüssen oder von befeuchteten Landoberflächen. Wo Pflanzen vorhanden sind, führt deren Transpiration ebenfalls zur Verdunstung von Wasser. Beides zusammen wird auch als Evapotranspiration bezeichnet. Der Anteil des Niederschlags, der nicht verdunstet, kann entweder oberirdisch abfließen oder bildet nach Versickerung durch die Deckschichten Grundwasser. Zusätzlich zu dieser flächigen Grundwasserneubildung kann aus Oberflächengewässern versickerndes Wasser das Grundwasser erreichen und ebenso zur Grundwasserneubildung durch Uferfiltration beitragen. Der Abfluss über das Grundwasser wird als unterirdischer Abfluss bezeichnet. Zu unterscheiden sind meistens nur oberflächennahes und Tiefengrundwasser. Eine Sonderstellung nimmt so genanntes schwebendes Grundwasser ein. Es handelt sich dabei um begrenzte Grundwasserlinsen, die sich auf lokal vorhandenen Geringleitern ausbilden können. Während schwebendes oder oberflächennahes Grundwasser in der humiden Klimazone meist eine Verweilzeit von Monaten bis zu Jahrzehnten aufweist, nimmt Tiefengrundwasser nur über sehr lange Zeiträume am Wasserkreislauf teil (Abb. 1.1).

Auf dem Weg des Wassers vom Niederschlag zum Grundwasser nimmt das Wasser verschiedene Wasserinhaltsstoffe auf. Chemisch reines Wasser kommt daher in der Natur nicht vor. In einer Wasserprobe sind ungelöste, partikuläre Stoffe von den gelösten Stoffen zu unterscheiden. Die Grenze zwischen beiden wird methodisch bedingt (Filtration) meist bei $0,45\text{ }\mu\text{m}$ gezogen (Tab. 1.1).

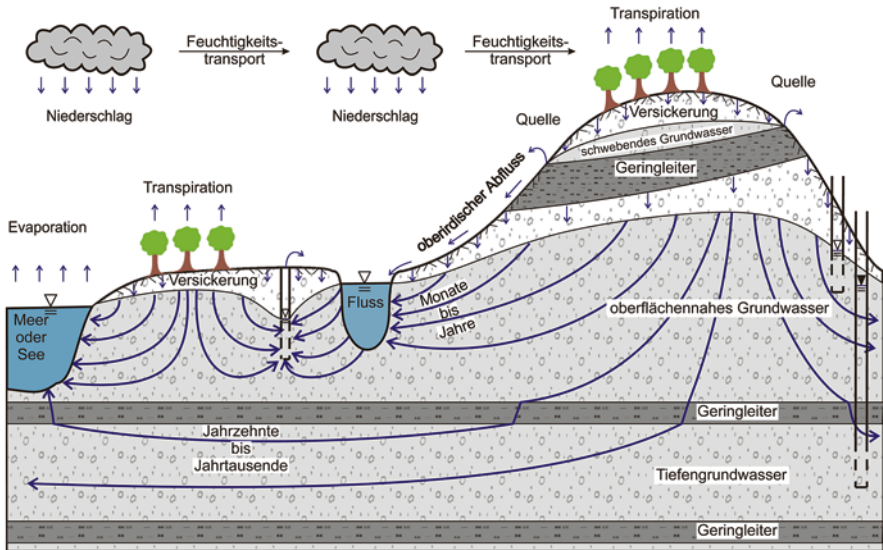


Abb. 1.1 Wasserkreislauf der Erde mit dem Schwerpunkt Grundwasser/unterirdisches Wasser

1.2 Grundwasserzusammensetzung

Der Grundwasserchemismus als Summe der physikochemischen Eigenschaften des Grundwassers wird bestimmt durch die Art und Menge (Konzentration) von Inhaltsstoffen, die im Grundwasser vorkommen. Er wird geprägt durch die Wasserherkunft, durch Stoffeinträge und die Wechselwirkungen im Grundwasserleiter.

Grundwasser ist häufig Ausgangsstoff (Rohwasser) für Lebensmittel oder industrielle Prozesse, der bestimmte Qualitätskriterien erfüllen sollte. So ist für die Nutzung des Wassers als Trinkwasser die Einhaltung von Grenzwerten (Trinkwasserverordnung) nach einer möglichen Aufbereitung zwingend erforderlich. Auch ist bei der Verwendung von Grundwasser als Brauchwasser, z. B. für Kühlzwecke, meist ein Mindestqualitätsstandard Voraussetzung. Auch bei der Nutzung von Grundwasser für landwirtschaftliche Beregnungszwecke, die weltweit eine sehr große Rolle spielt, ist neben der Wassermenge die Wasserqualität von entscheidender Bedeutung.

Der Grundwasserchemismus und seine Veränderung lassen:

- den Eintrag von Stoffen erkennen (Abschn. 11)
- unter Umständen die Herkunft des Wassers erschließen („Tracer“; Abschn. 15)
- ablaufende Prozesse im Untergrund erkennen (Abschn. 7–15):
 - Wechselwirkungen von Wasserinhaltsstoffen untereinander
 - Wechselwirkungen zwischen Gestein (Grundwasserleitermaterial) und Grundwasser
 - Wechselwirkungen der Bodenluft/Grundluft mit dem Grundwasser.

Tab. 1.1 Mögliche Inhaltsstoffe einer Wasserprobe, Beispiele und deren Herkunft

Einteilung	Ungelöste Stoffe (partikuläre Stoffe; $\geq 0,45 \mu\text{m}$)			Gelöste Stoffe ($< 0,45 \mu\text{m}$)		
	Suspendierte und emulgierte Stoffe		Kolloide	Elektrolyte (ionare Stoffe)		Nichteletrolyte und Gase
	Anorg.	Org.	Anorg.	Org.	Nichteletrolyte	Gase
Beispiele	<ul style="list-style-type: none">- Ton- Schluff- Metallhydroxide	<ul style="list-style-type: none">- Bakterien- Protozoen- Viren- Lösungsmittel, Öl	<ul style="list-style-type: none">- Kieselsäure- Metallhydroxide- Tonminerale	<ul style="list-style-type: none">- Bakterien- Huminstoffe	<ul style="list-style-type: none">- dissoz. Huminsäure	<ul style="list-style-type: none">- Kieselsäure- ungeladene Komplexe- BTEX, CKW
				<ul style="list-style-type: none">- Ca^{2+}- Mg^{2+}- Na^{+}- K^{+}- $\text{Fe}^{2+/3+}$- Mn^{2+}- HCO_3^{-}- SO_4^{2-}- NO_3^{-}- Cl^{-}		<ul style="list-style-type: none">- O_2- N_2- CO_2- Ar- CH_4
Herkunft	Gestein, Böden	Belebte Welt, natürlicher und anthropogener Eintrag	Gesteine, Böden	Belebte Welt	Gesteine, Böden, belebte Welt	Atmosphäre, Umsetzungsprozesse

Neben gelösten Wasserinhaltsstoffen können partikuläre Stoffe im Grundwasser vorhanden sein (Tab. 1.1).

Die ungelösten partikulären Stoffe werden in Porengrundwasserleitern jedoch in der Regel durch mechanische Filterung zurückgehalten. In Kluft- und insbesondere Karstgrundwasserleitern ist meist eine nur unvollständige Filtration zu erwarten, aus der eine partikuläre Belastung des Wassers resultiert („Trübstoffproblem“). Neben den rein anorganischen Trübstoffen wird dabei häufig auch eine bakterielle Belastung transportiert, was eine Aufbereitung des Wassers für Trinkwasserzwecke erforderlich macht (Filtration und Desinfektion).

Bei den gelösten Stoffen im Grundwasser sind anorganische Elektrolyte (Ionen) und gelöste Gase grundsätzlich von Bedeutung und werden im Weiteren thematisiert. Bei anthropogenen Grundwasserbelastungen spielen zusätzlich organische Verbindungen (Nichtelektrolyte) wie chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW, LCKW), aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, engl. PAH) und viele weitere Stoffe eine Rolle, die im Abschn. 4 ausführlich dargestellt werden.

Zu den anorganischen Hauptwasserinhaltsstoffen im Grundwasser zählen Kationen (hauptsächlich: Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium, Eisen, Mangan und Ammonium) und Anionen (hauptsächlich: Chlorid, Sulfat, Nitrat, Hydrogencarbonat und Karbonat). Zusätzlich treten gelöste Gase in unterschiedlichen Konzentrationen im Grundwasser auf (O_2 , N_2 , CO_2 , Ar, CH_4).

Der Grundwasserchemismus wird dabei direkt durch die chemische Zusammensetzung des speisenden Wassers (Niederschlag, Bodenwasser, Oberflächenwasser) und die zwischen der Wasser-, Fest- und Gasphase auftretenden Wechselwirkungen geprägt (Abb. 1.2).

Der Hydrochemismus einer Sicker- und Grundwasserprobe wird neben dem Eintrag von Stoffen durch verschiedenste Reaktionen gesteuert (Säure-Base-, Redox-, Lösungs-Fällungs-, Adsorptions-Desorptions-Reaktionen, Komplexbildung-Komplexzerfall, Mischung und Gas-Wasser-Gleichgewichte; s. Abb. 1.2). Diese verschiedenen chemischen Reaktionen werden detailliert im Abschn. 2 („Chemische Grundlagen der anorganischen Wasserchemie“) dargestellt und beschrieben.

In dicht besiedelten und genutzten Gebieten spielt der anthropogene Stoffeintrag eine wichtige Rolle (Abb. 1.3). Dies betrifft sowohl organische Stoffe (Abb. 1.3, CKW) als auch anorganische Stoffe wie Nitrat. Der direkte Stoffeintrag in das Grundwasser über Brunnen wird in Abb. 1.3 als Karikatur dargestellt.

Das Lösungsvermögen von Wasser ist von Stoff zu Stoff verschieden. Die Löslichkeit beschreibt dabei die maximale Menge eines Stoffes, die unter festgelegten Bedingungen (Temperatur und Druck) von einer bestimmten Menge Wasser (allgemein: Lösungsmittel) gelöst werden kann. Bei gut wasserlöslichen Substanzen wird die Löslichkeit als Gesamtlöslichkeit in g/100 g Wasser angegeben. Gleichung 1.1 zeigt die Lösung bzw. Ausfällung der Festphase ($BA_{(s)}$). Die in Abb. 1.4 genutzten Begriffe der Aktivität als chemisch wirksame Konzentration eines Stoffes und die Spezies als die real auftretende Form eines Stoffes wird im Abschn. 2 genauer erläutert. Eine Phase ist im thermodynamischen Sinne ein Bereich, in denen physikalische Parameter und die chemische Zusammensetzung konstant und einheitlich sind.

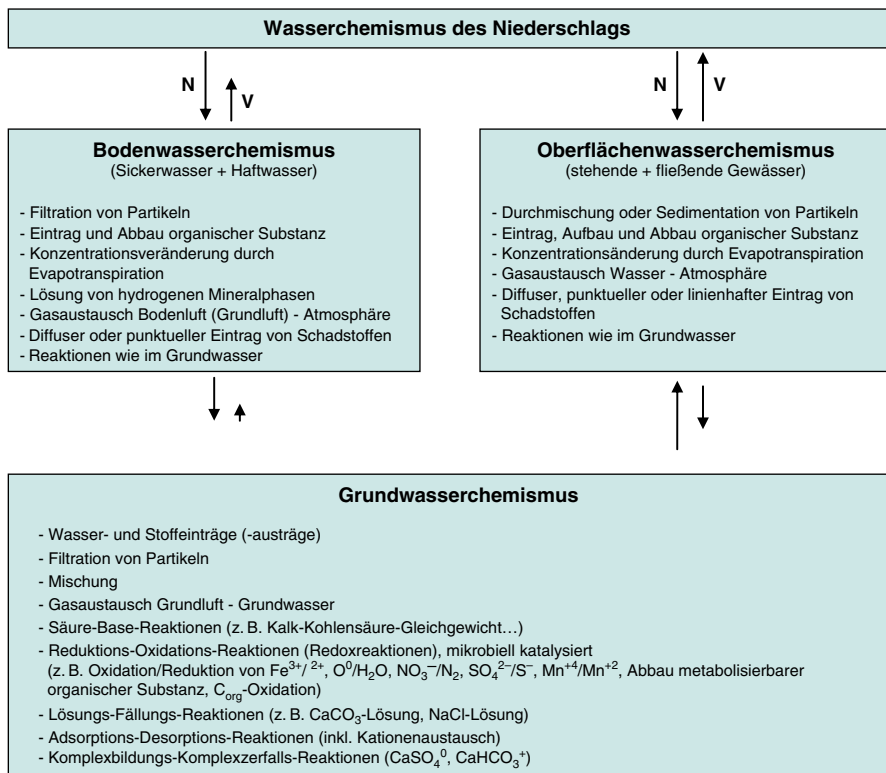


Abb. 1.2 Mögliche Einflussfaktoren auf den Grundwasserchemismus (die Pfeilgröße gibt Hinweise zur typischen Relation des Ausmaßes der Wasserströme in der humiden Klimazone)

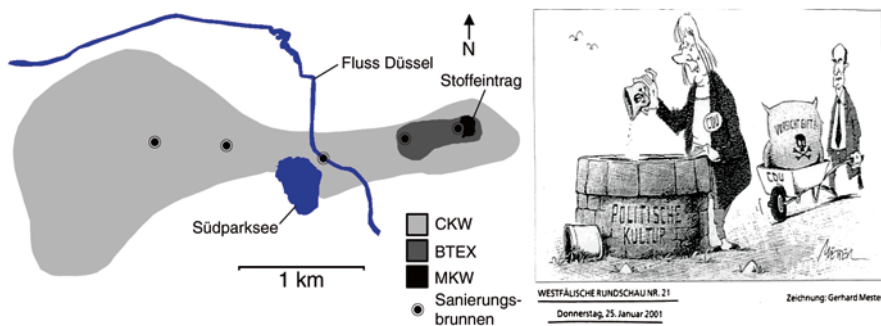


Abb. 1.3 Unterschiedliche anthropogene Stoffeinträge in das Grundwasser. *Links*: Ausbreitung einer gleichzeitigen Grundwasserbelastung mit CKW (chlorierte Kohlenwasserstoffe), BTEX (aromatische Kohlenwasserstoffe) und MKW (Mineralölkohlenwasserstoffe) im Stadtgebiet von Düsseldorf. (Quelle: Umweltamt der Stadt Düsseldorf). *Rechts*: Mögliche „Ursache“ von Stoffeinträgen. (Quelle: Westfälische Rundschau)

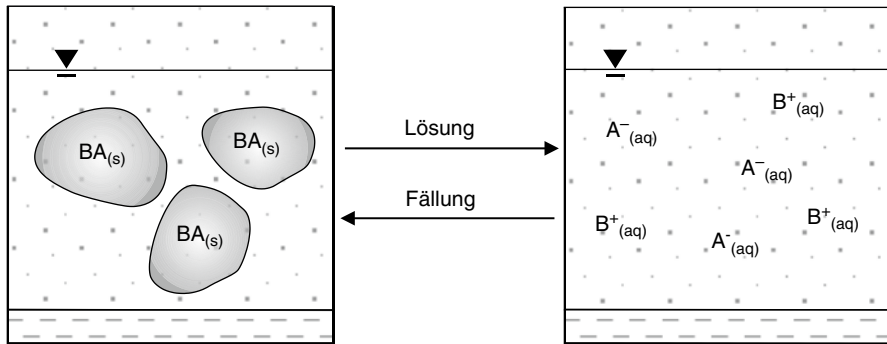


Abb. 1.4 Schematische Darstellung von Lösungs- und Fällungsreaktionen in einem Grundwasserleiter. (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)

Es werden unterschieden: die Festphasen (Abkürzung (s), vom englischen „solid“), die Gasphase (Abkürzung (g)), Flüssigphasen (Abkürzung (l)) sowie in Wasser gelöste Stoffe (Abkürzung (aq)).

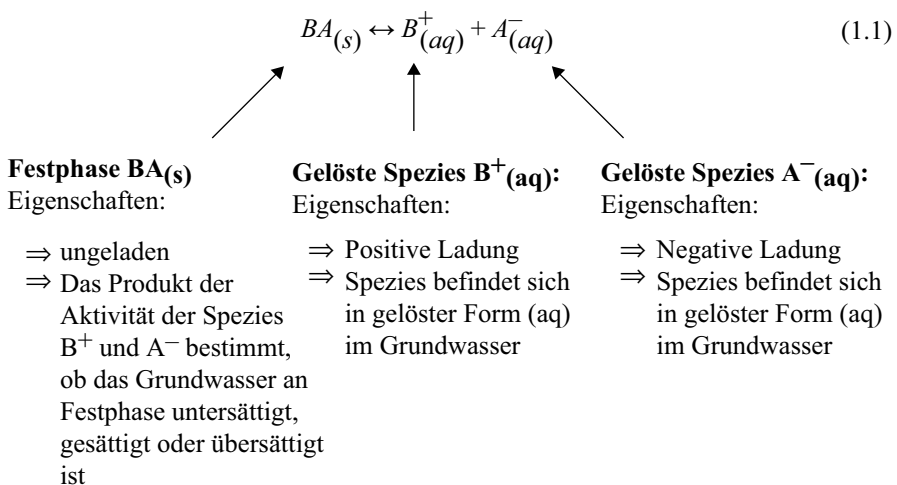


Abbildung 1.4 zeigt schematisch die Lösung einer ionaren Festphase (Salz) bzw. die Fällung aus gelösten Ionen.

Bei schlecht wasserlöslichen Verbindungen wird nicht die Gesamtlöslichkeit, sondern meist das Löslichkeitsprodukt angegeben (K_L), um die Löslichkeit einer Substanz zu beschreiben (Gl. 1.2). Dabei wird für B^{+} und A^{-} deren Aktivität als chemisch wirksame Konzentration eingesetzt.

$$K_L = [B^{+}_{(aq)}] * [A^{-}_{(aq)}] \quad (1.2)$$

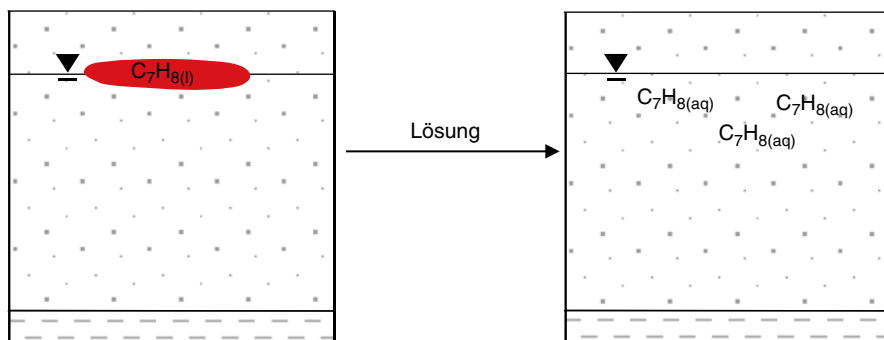


Abb. 1.5 Schematische Darstellung der Lösung einer organischen Flüssigkeit im Grenzbereich zwischen der organischen Flüssigphase und dem Wasser in einem Grundwasserleiter (hier Toluolbelastung, C_7H_8). (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)

Neben der Auflösung von Feststoffen kann bei Schadensfällen mit organischen Flüssigkeiten (Benzin, Öl, C_2Cl_4 , C_7H_8 etc.), die bei entsprechender Eintragsmenge eine eigene flüssige Phase bilden, die Lösung oder Teillösung im Grundwasser vorstatten gehen (Abb. 1.5).

Tabelle 1.2 gibt einen Überblick über die geochemischen Prozesse im Grundwasser bzw. Grundwasserleiter inklusive der Transportprozesse, die den Chemismus des Grundwassers ändern können. Diese Prozesse führen in der Regel zu einer Erhöhung der Konzentration von gelösten Wasserinhaltsstoffen im Grundwasser im Vergleich zum Regenwasser (Tab. 1.3). Dies betrifft alle Wasserinhaltsstoffe. Der pH-Wert des Wassers wird dabei im Vergleich zum Regenwasser-pH-Wert meist angehoben. Da die meisten Oberflächengewässer sowohl aus dem Direktabfluss und dem grundwasserbürtigen Zufluss gespeist werden, nehmen sie bei der Konzentrationshöhe der einzelnen Wasserinhaltsstoffe meist eine Zwischenstellung zwischen Regenwasser und Grundwasser ein. Im Vergleich zu Meerwasser wird die geringe Mineralisation von Regen-, Grund- und Oberflächenwasser deutlich (Tab. 1.3; „Destillation“ des Meerwassers bei der Bildung des schwach mineralisierten Regenwassers). Dies zeigen auch die elektrischen Leitfähigkeiten als Maß für die gesamten gelösten ionaren Bestandteile, die bei Regenwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser deutlich niedriger als bei Meerwasser sind (Tab. 1.3). Durch chemische Verwitterungsprozesse und Lösung kommt es zu einer Aufmineralisation vom Regenwasser zum Grundwasser. In den Meeren reichern sich die gelösten Bestandteile an, wodurch deren meist hohe Konzentration und elektrische Leitfähigkeit erklärt werden können.

Die Konzentrationen von gelösten Wasserinhaltsstoffen werden in unterschiedlichen Einheiten angegeben. Neben mg/l und mg/kg werden zudem molare Konzentrationsangaben in mmol/l, mmol/kg sowie mmol(eq)/l vorgenommen (Tab. 1.4). Bis zu einem Lösungsinhalt von ca. 7.000 mg/l sind Konzentrationsangaben bezogen auf 1 l bzw. 1 kg Lösung näherungsweise identisch.

In Tab. 1.5 sind die wesentlichen ionaren Grundwasserinhaltsstoffe mit ihren Molmassen und Wertigkeiten aufgeführt.

Tab. 1.2 Geochemische Prozesse inklusive der Transportprozesse im Grundwasser bzw. Grundwasserleiter, die die Konzentration von Wasserinhaltsstoffen verändern können. (Nach Voigt 1990)

Transportprozesse	Wechselwirkungsprozesse			Zerfallsprozesse		
	Wasser (phasenintern)	Wasser–Gestein	Wasser–organische Substanz	Wasser–Gas		
1. Konvektiver Transport (einschließlich hydrodynamischer Dispersion)	1. Mischprozesse 2. Fällung 3. Komplexbildung und Zerfall 4. Dissoziation/Rekombination 5. Protolyse 6. Redoxreaktionen	1. Sorption/Desorption 2. Ionenaustausch 3. Protolyse 4. Lösung/Fällung 5. Redoxprozesse 6. Dissoziation/Rekombination 7. Hydratation/Dehydratation	1. Sorption/Desorption 2. Ionenaustausch 3. Mineralisierung organischer Substanz 4. Nährstoffentzug durch Pflanzenwurzeln 5. Protolyse 6. Komplexbildung/-zerfall 7. katalytische Redoxprozesse	1. Lösung/Entgasung 2. Redoxprozesse 3. Komplexbildung/-zerfall	1. radioaktiver Zerfall 2. Absterben der Biomasse durch <ul style="list-style-type: none">• Alterung• Nahrungsmangel• Nahrungskonkurrenz• ungünstige ökologische Bedingungen	3. Koagulation emulgierter Stoffe
2. Diffusionsprozesse						

Tab. 1.3 Zusammensetzung von verschiedenen Wasserproben aus dem Wasserkreislauf der Erde

Parameter	Einheit	Meerwasser	Regenwasser	Grundwasser	Oberflächenwasser	
pH-Wert	(–)	8,22 ^a	4–6	6,7	7,4 ^b	7,85
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	50.600	<100 ^c	796	n. b. ^b	445
TDS	mg/kg	35.078 ^a	2–14,6	478	350 ^b	243
Na ⁺	mg/kg	10.768 ^a	0,2–1	23,4	30 ^b	36,0
K ⁺	mg/kg	399 ^a	0,02–0,3	6,2	3 ^b	4,5
Ca ²⁺	mg/kg	412 ^a	0,02–3	110,4	50 ^b	39,0
Mg ²⁺	mg/kg	1.292 ^a	0,05–0,5	12,0	7 ^b	6,8
Fe ²⁺	mg/kg	0,002 ^a	n. b.	3,0	n. b. ^b	n. b.
Mn ²⁺	mg/kg	0,0002 ^a	n. b.	0,7	n. b. ^b	n. b.
Cl [–]	mg/kg	19.353 ^a	0,2–2	48,1	20 ^b	35,0
SO ₄ ^{2–}	mg/kg	2.712 ^a	1–3	124,3	30 ^b	45,0
HCO ₃ [–]	mg/kg	142 ^a	1,2 ^d	239,8	200 ^b	115,0
NO ₃ [–]	mg/kg	0,3 ^a	0,4–1,3	30,4	n. b. ^b	19,3

Oberflächenwasser: Ruhrwasserprobe (WW Essen 1998; eigene Wasserprobe) und nach Langmuir (1997); Grundwasser bzw. eine „typische“ Grundwasserprobe des ersten Grundwasserstockwerks; Regenwasser nach Walther (2005) (kontinentaler Regen)

TDS Total Dissolved Solids

^a Nordstrom et al. (1979)

^b Nach Langmuir (1997)

^c Aus Hütter (1994) Schätzwert

^d Aus Wedepohl (1967)

Tab. 1.4 Mögliche Konzentrationsangaben von gelösten Wasserinhaltsstoffen und deren Umrechnung

Bezeichnung	Beispiel	Umrechnung
Masse/Lösungsvolumen	mg/l, mg/m ³ , µg/l, etc.	
Masse/Lösungsmasse	mg/kg (ppm)	mg/kg=mg/l: Dichte
Stoffmenge/Lösungsvolumen (Molarität)	mmol/l	mg/l: Molmasse
Stoffmenge/Lösungsmasse (Molalität)	mmol/kg	mmol/kg=mmol/l: Dichte
Ladungsmenge/Lösungsvolumen	mmol(eq)/l (früher: mval/l)	mmol(eq)/l=mmol/l* Wertigkeit

Tab. 1.5 Molmassen und Wertigkeiten wichtiger ionarer Grundwasserinhaltsstoffe

Ion	Molmasse	Wertigkeit	Ion	Molmasse	Wertigkeit
Kationen	(g/mol)	(–)	Anionen	(g/mol)	(–)
Ca ²⁺	40,08	+2	HCO ₃ [–]	61,02	–1
Mg ²⁺	24,31	+2	Cl [–]	35,45	–1
Na ⁺	22,99	+1	SO ₄ ^{2–}	96,07	–2
K ⁺	39,10	+1	NO ₃ [–]	62,01	–1
Fe ^{2+/3+}	55,85	+2 oder +3	NO ₂ [–]	46,01	–1
Mn ²⁺	54,94	+2	CO ₃ ^{2–}	60,00	–2
Al ³⁺	26,98	+3	F [–]	19,00	–1

1.3 Herkunft und übliche Konzentrationen von anorganischen Wasserinhaltsstoffen

In Tab. 1.6 ist die Hauptherkunft von Wasserinhaltsstoffen aufgeführt. Dabei werden sowohl geogene als auch anthropogene Quellen genannt. Zusätzlich wird ein typischer Konzentrationsbereich im Grundwasser angegeben, der im Einzelfall jedoch nicht zutreffend sein kann. Ergänzend sind in Tab. 1.6 die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) angegeben. Oberflächennahes Grundwasser wird

Tab. 1.6 Herkunft und häufiger Konzentrationsbereich von anorganischen Hauptwasserinhaltsstoffen im Grundwasser sowie Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung (Konzentrationsbereich: DVWK (1996); Konzentrationsbereich (NRW): 50 und 90 Perzentil der Grundwassermessstellen in NRW (LUA 2000))

Stoff	Herkunft	Häufiger Konzentrationsbereich (DVWK) (mg/l)	Häufiger Konzentrationsbereich (NRW) (mg/l)	TrinkwV-Grenzwert (mg/l)
HCO_3^-	CO_2 (Atmosphäre, Bodenzone), Kalklösung, Abbauprozesse	50 bis 390	257 und 415	
$\text{CO}_{2\text{frei}}$	CO_2 (Atmosphäre, Bodenzone, Abbauprozesse)	9 bis 50	22 und 62	
SO_4^{2-}	Atmosphäre, Düngung, Sulfidoxidation, Bauschutt, Bodenzone, sulfathaltige Gesteine (Gips, Anhydrit)	7 bis 125	80 und 177	240
NO_3^-	Düngung, Bodenzone, Atmosphäre	0 bis 250	22 und 96	50
Cl^-	Düngung, Atmosphäre, Salzminerale (Lagerstätten, Salzhalden), Streusalz, Tiefengrundwasser, Meerwasserintrusion	10 bis 250	40 und 100	250
Ca^{2+}	Kalklösung, Düngung, Bodenzone, Silikatverwitterung, CaSO_4 -haltige Gesteine	20 bis 130	90 und 172	
Mg^{2+}	Dolomitlösung, Mg-Calcitlösung, Silikatverwitterung	4 bis 40	11 und 25	
Na^+	Atmosphäre, Düngung, Bodenzone, Salzminerale (Lagerstätten, Salzhalden), Streusalz, Tiefengrundwasser, Silikatverwitterung, Meerwasserintrusion	4 bis 40	19 und 59	200
K^+	Düngung, Bodenzone, Silikatverwitterung	0,7 bis 8	3,5 und 15	
Fe^{2+}	Freisetzung durch Fe(III)-Reduktion, Sulfidoxidation	<0,02 bis 3	0,06 und 5,6	0,2
Mn^{2+}	Freisetzung durch Mn(IV)-Reduktion	<0,01 bis 1	0,02 und 0,73	0,05

meist durch hohe Calcium- (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonatkonzentrationen (HCO_3^-) dominiert. Durch intensive landwirtschaftliche Nutzung sind Parameter, die durch Düngemittel beeinflusst werden, meist deutlich erhöht. Dazu zählen Nitrat (NO_3^-), Chlorid (Cl^-) und Kalium (K^+). Erhöhte Eisen- (Fe^{2+}) und Mangankonzentrationen (Mn^{2+}) werden nur unter reduzierenden Bedingungen im Grundwasser gemessen.

1.4 Ionenbilanz und weitere Plausibilitätskontrollen bei Wasserproben

Bei der Probennahme von Grundwasser werden die Parameter pH-Wert, Redoxpotential (E_H -Wert), Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration vor Ort im Förderstrom ohne vorherigen Kontakt zur Atmosphäre gemessen (Abb. 1.6). Für die Grundwasserprobennahme ist ein Klarpumpen erforderlich, um das Standwasser, das durch den Atmosphären- und Messstellenkontakt verändert ist, auszutauschen. Mindestens sollte dabei das 1,5-fache des Volumens des Standrohrs inklusive des Ringraumvolumens gefördert werden bzw. der dreimalige Austausch der Wassermenge im Standrohr durchgeführt werden (DVWK 1997; DIN 38402-13 1985; DVGW 2001). Eine Abschätzung zu den erforderlichen Förderzeiten findet sich im Anhang II in Wisotzky et al. (2006). Nach Erreichen der Konstanz der oben genannten Geländeparameter werden die Flaschen für die Analysen im Labor befüllt und eine Konservierung der Proben für den Transport vorgenommen.

Um einen ersten Eindruck zum ionar gelösten Feststoffgehalt einer Wasserprobe zu erhalten, wird routinemäßig die elektrische Leitfähigkeit der Wasserprobe als Summenparameter gemessen und in den Einheiten ($\mu\text{S}/\text{cm}$) oder (mS/m) angegeben. Um eine Unabhängigkeit von der Wassertemperatur und damit der Viskosität

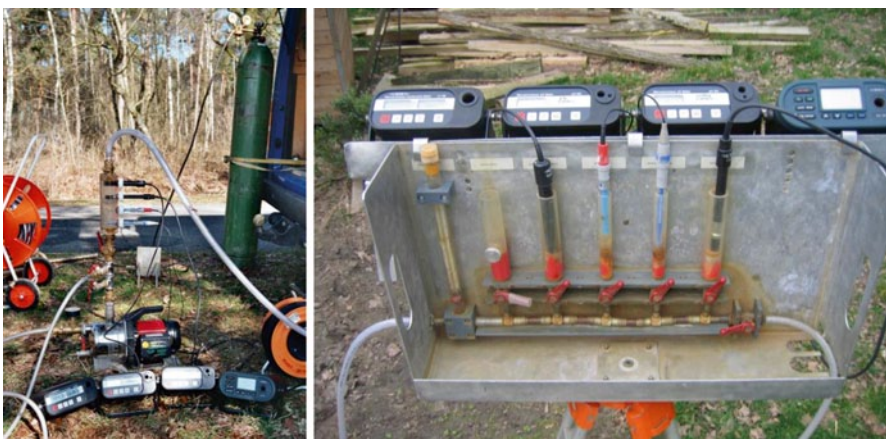


Abb. 1.6 Fotos des Aufbaus zur Messung von pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur, elektrischer Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration im Gelände bei der Grundwasserprobennahme

Tab. 1.7 Typische elektrische Leitfähigkeiten von Wasserproben

Art des Wassers	Elektrische Leitfähigkeit (µS/cm) bei 25 °C
Reinstwasser	0,042
Regenwasser	5 bis 30 ^a
Süßes Grundwasser	30 bis 2.000 ^a
Grenzwert Trinkwasser	2.500
Meerwasser	50.600 ^b
1-molare NaCl-Lösung	74.400
Sole	>100.000
Gesättigte NaCl-Lösung	214.000

^a Hölting und Coldewey (2005)^b Nordstrom et al. (1979)

der Wasserprobe zu erhalten, werden die Werte der elektrischen Leitfähigkeit normalerweise auf 25 °C normiert. Nur für Trinkwasserproben erfolgt eine Angabe/Normierung auf 20 °C. In Tab. 1.7 werden typische Werte der elektrischen Leitfähigkeit von Wasserproben im Vergleich dargestellt.

Während Regenwasser und Reinstwasser geringe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, werden im Grund- und Trinkwasser meist mittlere elektrische Leitfähigkeiten gemessen. Meerwasser, Sole und gesättigte NaCl-Lösungen haben sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten.

Nach Ankunft der Wasserproben aus dem Gelände werden anschließend meist die Haupt- und Nebenwasserinhaltsstoffe analysiert (Tab. 1.5 und 1.6). Darauf wird hier nicht näher eingegangen, sondern auf die folgende Literatur verwiesen (Wasserchemische Gesellschaft und Normenausschuss Wasserwesen 2010; Rump und Krist 1987; Hütter 1994; Höll 2002; Kölle 2001).

Da niemals alle denkbaren Wasserinhaltsstoffe analysiert werden und jedes eingesetzte Verfahren Ungenauigkeiten beinhaltet, folgt daraus zwangsläufig ein Fehler. Um grobe Analysenfehler auszuschließen, sollte immer eine Ionenbilanz erstellt werden. Dabei werden die positiven und negativen Ladungen, die sich aus den Einzelionenladungen ergeben, in einer Wasserprobe ermittelt und vergleichend gegenüber gestellt. Die Summe der positiven Ladungen (Äquivalentkonzentrationen) sollte dabei näherungsweise der Summe der negativen Ladungen (Äquivalentkonzentrationen) entsprechen, da Wasser elektrisch neutral ist. Die Tab. 1.8 zeigt das Ergebnis der Ionenbilanz einer typischen „normal“ mineralisierten Grundwasserprobe.

$$IONENBILANZFEHLER = \left(\frac{(\text{Summe Kationen}) - (\text{Summe Anionen})}{(\text{Summe Kationen}) + (\text{Summe Anionen})} \right) \times 100$$

Der Ionenbilanzfehler der dargestellten Wasseranalyse beträgt 2,47 %. Ionenbilanzfehler bis 5 % werden in der Regel als tolerabel angesehen. Fehler von mehr als 5 % sollten zu einer Überprüfung der Ergebnisse führen. Bei Ionenbilanzfehlerüber-schreitungen wurden entweder nicht alle ionaren Wasserinhaltsstoffe vom Labor

Tab. 1.9 Parameterkombinationen in Wasseranalysen, die sich in der Regel ausschließen

$O_2 > 1 \text{ mg/l}$	$Fe^{2+} > 0,5 \text{ mg/l}$
$O_2 > 1 \text{ mg/l}$	$H_2S > 1 \text{ mg/l}$
$O_2 > 1 \text{ mg/l}$	$NH_4^+ > 2 \text{ mg/l}$
$NO_3^- > 5 \text{ mg/l}$	$Fe^{2+} > 2 \text{ mg/l}$
pH-Wert $< 4,5$	$HCO_3^- > 50 \text{ mg/l}$
pH-Wert $> 6,5$ bis 9	$Al^{3+} > 1 \text{ mg/l}$
pH-Wert $> 6,5$ bis 9	$Fe^{3+} > 1 \text{ mg/l}$
pH-Wert $< 8,5$	$CO_3^{2-} > 10 \text{ mg/l}$

1.5 Grundwassertemperatur

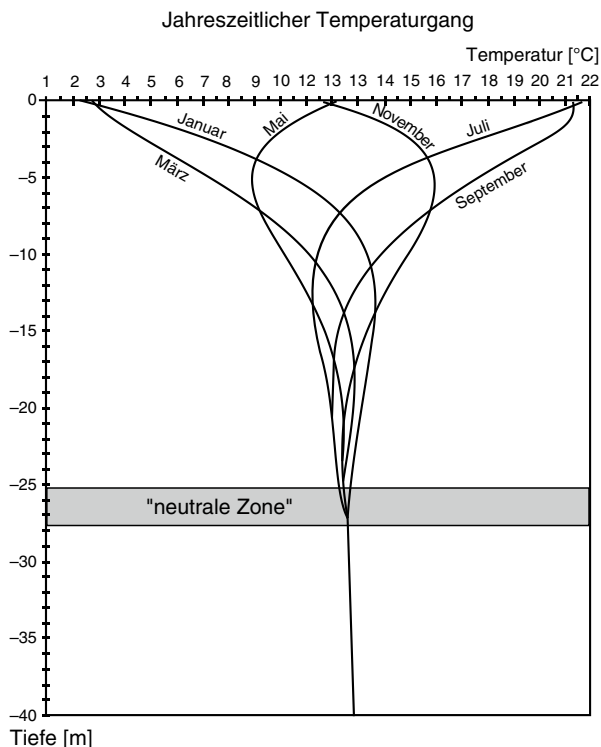
Die Grundwassertemperatur entsteht als Ergebnis von Wärmeumsatz an der Erdoberfläche (Wirkung von Ein- und Ausstrahlung), der Wärmeleitung von der Erdoberfläche und dem Erdinnern und kann auch beeinflusst sein von chemischen und thermonuklearen Prozessen (Matthess 1990). Die von der Sonne im Mittel abgegebene Wärmemenge von bis zu $1.367 \text{ W/m}^2 \cdot \text{a}$ („Solarkonstante“) verteilt sich sehr ungleichmäßig auf der Erde und erreicht in Deutschland mittlere Werte von 100 bis $135 \text{ W/m}^2 \cdot \text{a}$ an der Erdoberfläche. Im Vergleich zur terrestrischen Wärmeenergie, die aus dem Erdinnern mit ca. $0,05$ bis $0,12 \text{ W/m}^2 \cdot \text{a}$ an die Erdoberfläche abgegeben wird (VDI 2010), ist diese mindestens 1.000-fach bedeutender. Die terrestrische Wärme stammt sowohl aus der noch gespeicherten Ursprungsenergie der Erde als auch vom Zerfall radioaktiver Isotope (U^{235} , U^{238} , Th^{232} , K^{40}).

Aufgrund der jahreszeitlichen Schwankungen des Wärmeumsatzes an der Erdoberfläche unterliegen der oberflächennahe Untergrund und damit auch das oberflächennahe Grundwasser charakteristischen Temperaturschwankungen, die in Abb. 1.7 dargestellt sind.

Abbildung 1.7 lässt erkennen, dass die Temperaturschwankungen im Bereich der Erdoberfläche mit Werten von 2 bis ca. 22°C im Mittel am stärksten ausgeprägt sind. Die äußeren Temperaturschwankungen setzen sich gedämpft und zeitlich verschoben in die obersten Meter der Erde fort. Ab einer Tiefe von 25 m beginnt die „neutrale Zone“, ab der praktisch keine Temperaturschwankungen mehr messbar sind. Temperaturschwankungen durch die Jahreszeiten können im Allgemeinen bis zu einer Tiefe zwischen ca. 15 bis 39 m nachgewiesen werden (Matthess 1990). Dieser Tiefenbereich, ab dem die Temperatur konstant wird, wird als neutrale, isotherme oder indifferente Zone bezeichnet. Bei Grundwassertemperaturuntersuchungen in Bayern wurden Temperaturschwankungen jedoch bis maximal 200 m u. GOK gemessen, die vermutlich jedoch durch besondere hydrogeologische Situationen bedingt sind (Bayerisches Landesamt Für Wasserwirtschaft 2001). Unterhalb der neutralen Zone wirkt sich die terrestrische Wärmeenergie dominant aus und führt zur Temperaturzunahme von im Mittel ca. 3°C pro 100 m Tiefe („geothermischer Gradient“).

Oberflächennahes Grundwasser ist von den beschriebenen Temperaturschwankungen am stärksten betroffen. Dennoch werden in den Flachlandporen-

Abb. 1.7 Temperaturprofile im Untergrund zu verschiedenen Jahreszeiten. (Verändert nach LAWA 1987)



grundwasserleitern meist Temperaturen von im Mittel zwischen 8 und 12 °C gemessen. So liegt der 50 %-Perzentilwert von Grundwasserproben aus NRW bei 11 °C (MUNLV & LUA NRW 2002). Da der 90 %-Perzentilwert bei nur 13,4 °C liegt, wird die nur geringe Schwankungsbreite der Temperaturverteilung im oberflächennahen Grundwasser erkennbar. Vergleichbare Temperaturen wurden im Grundwasser in Hessen und Berlin vorgefunden (Tab. 1.10). Im Mittel werden die mittleren Oberflächentemperaturen auch im oberflächennahen Grundwasser wiedergefunden (Tab. 1.10).

Unter städtischer Besiedlung wird meist ein Anstieg der mittleren Temperatur des oberflächennahen Grundwassers beobachtet. So werden im Düsseldorfer Stadtgebiet mittlere Grundwassertemperaturen von 14,2 °C gemessen, wobei mit Annäherung an das Stadtzentrum die Temperaturen tendenziell ansteigen (Tab. 1.10). So zeigt sich der Effekt der städtischen Wärmeinsel nicht nur anhand der Lufttemperaturen, sondern auch an erhöhten Grundwassertemperaturen und setzt sich damit auch in den Untergrund fort.

Bedingt durch den geothermischen Gradienten wird bei Tiefengrundwasser oder aufsteigendem Tiefengrundwasser in Form von Thermalwasseraustritten oder Geysiren eine erheblich höhere Temperatur gemessen (Tab. 1.10, Abb. 1.8). Bei Geysiren hat das Wasser bei der Eruption eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Wassers. In Abhängigkeit von der Höhenlage des Geysirs werden durch die Siede-

Tab. 1.10 Typischer Temperaturbereich verschiedener Grundwasservorkommen

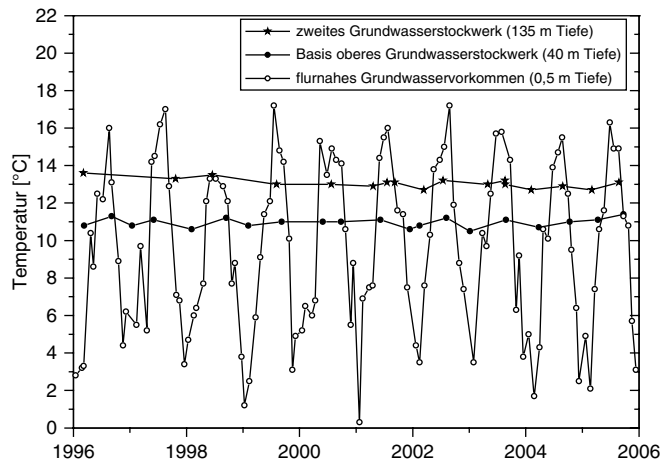
Wasservorkommen	Typischer Temperaturbereich	Quelle
<i>Oberflächennahes Grundwasser (dominante ländliche Flächennutzung)</i>		
NRW	11 °C	MUNLV & LUA NRW (2002) (50 %-Perzentilwert in NRW)
Hessen	7 bis 14 °C	www.hlug.de
Berlin	9 bis 13 °C	www.stadtentwicklung.berlin.de
<i>Oberflächennahes Grundwasser (dominante städtische Flächennutzung)</i>		
Düsseldorf	14,2 °C	www.duesseldorf.de/.../geothermie_broschuere09.pdf
Berlin	12 bis 14 °C	www.stadtentwicklung.berlin.de
<i>Tiefengrundwasser</i>		
Schachtanlagen Ruhrgebiet	10 bis 58 °C	Wedewardt (1995) (200 m bis 1.500 m u. GOK)
Aachener Thermalquellen	36,8 bis 71,5 °C	Herch (1997)
Wiesbadener Thermalwasser („Kochbrunnen“)	65,8 °C	www.wiesbaden.de/.../thermalwasser.php
Baden-Badener Thermalwasser	65,5 °C	www.baden-baden.de/.../indexde.html&nav=966
Geysire	>90 °C	Bezogen auf 0 m ü. NHN > 100 °C

**Abb. 1.8** Fotos von Geysiren (Yellowstone Nationalpark, USA) bei der Eruption (*links*) und die entstehenden Kieselsäureausfällungen durch Temperaturabnahme (Geysirit; *rechts*)

punkterniedrigung mit zunehmender geodätischer Höhe bzw. Luftdruckabnahme Temperaturen >90 °C gemessen.

1. Beispiel: Temperaturniveau und Jahresgang in verschiedenen Tiefen eines Grundwasserleiters am Niederrhein Saisonale Temperatureinflüsse auf das Grundwasser zeigen sich in Porengrundwasserleitern üblicherweise nur bei flurnahen Verhältnissen und dann nur in den obersten Metern des Grundwasservorkommens. In diesen Fällen sind große Temperaturschwankungen von mehr als

Abb. 1.9 Temperatur-niveau und -schwankungen von Grundwässern in verschiedenen Tiefen



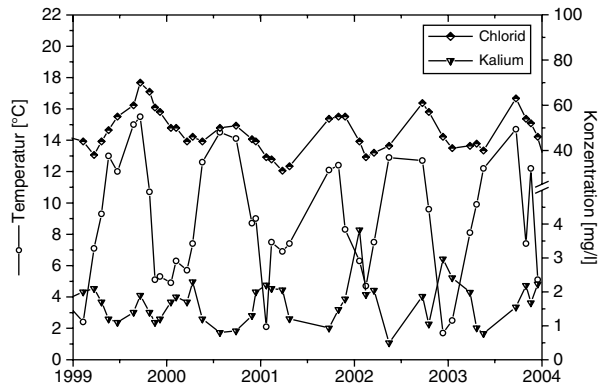
10 °C möglich, wie das Beispiel einer nur einen Meter tiefen Messstelle in einem grundwasserabhängigen Feuchtgebiet zeigt (Abb. 1.9). Dort wurden Temperaturen zwischen ca. 0 °C in den Wintermonaten und ca. 17 °C in den Sommermonaten gemessen, was gut mit dem typischen jahreszeitlichen Temperaturgang im Untergrund zusammen passt (Abb. 1.7). In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass bei Erwartung jahreszeitlicher Einflüsse der für Grundwasserprobenahmen übliche halbjährliche bis jährliche Messturnus auf wöchentliche bis monatliche Untersuchungen verdichtet werden muss.

Im Gegensatz zu diesem Beispiel zeigen die Grundwässer in größeren Tiefen keine nennenswerten Temperaturschwankungen, sondern weisen entsprechend des geothermischen Gradienten mit zunehmender Tiefe unter Geländeniveau höhere Werte auf (Abb. 1.9). So wurde im Bereich der Basis des obersten Grundwasserstockwerkes in 40 m Tiefe eine mittlere Temperatur von ca. 11 °C ohne nennenswerte jahreszeitliche Schwankungen gemessen (Abb. 1.9). In einer Messstelle im zweiten Grundwasserstockwerk in 135 m Tiefe führt der geothermische Gradient zu einer deutlich sichtbaren Temperaturerhöhung auf ca. 13 bis 14 °C ohne jahreszeitliche Schwankungen.

In der Feuchtgebietsmessstelle sind neben der Grundwassertemperatur auch verschiedene Wasserinhaltsstoffe durch deutliche Jahresgänge gekennzeichnet. In benachbarten Messstellen außerhalb des grundwasserabhängigen Feuchtgebietes, die als Zustrommessstellen charakterisiert werden können, zeigen sich hinsichtlich der Grundwasserbeschaffenheit keine saisonalen Schwankungen, sodass von einer annähernd konstanten Stoffzufuhr ausgegangen werden kann. Es handelt sich hier um ein durch landwirtschaftliche Einträge geprägtes nitrathaltiges und sauerstoffreiches Grundwasser. Auf die innerhalb des Feuchtgebietes ablaufenden Prozesse gibt der Temperaturverlauf deutliche Hinweise und trägt somit zum Verständnis des Gesamtsystems bei.

Die Chloridkonzentrationen des Grundwassers sind beispielsweise in den Sommermonaten mit jeweils etwa 60 bis 70 mg/l annähernd doppelt so hoch wie im

Abb. 1.10 Gegenüberstellung der Temperaturwerte sowie der Chlorid- und Kaliumkonzentrationen des flurnahen Grundwassers aus Abb. 1.9



Winter mit einer Spanne zwischen 30 und 40 mg/l (Abb. 1.10). Dies hängt mit der starken Verdunstung in dem Gebiet zusammen, das neben flurnahen Grundwasserständen durch zahlreiche Quellaustritte und offene Wasserflächen gekennzeichnet ist. Durch den physikalisch geprägten Verdunstungsvorgang, bei dem die gelösten Ionen überwiegend im Wasser verbleiben, kommt es zu einer Anreicherung des Chlorids im oberflächennahen Grundwasser, ohne dass nennenswerte hydrochemische Prozesse beteiligt wären.

Im Vergleich dazu erreichen die Kaliumkonzentrationen ihre Maxima im Winter (Abb. 1.10). Hier spielt die Bedeutung des Kaliums als Pflanzennährstoff eine Rolle, was die Aufnahme des Kaliums durch die Pflanzen während der Wachstumsperiode belegt.

Auch durch hydrochemische Reaktionen in Grundwasserleitern können die Temperaturen des umgebenden Wassers verändert werden. Dies geschieht, wenn die ablaufenden Reaktionen exotherm sind und Energie in Form von Wärme abgegeben wird. Dies kann zu einer Temperaturerhöhung führen. Endotherme Reaktionen können umgekehrt durch Energieaufnahme eine Temperaturniedrigung bewirken. Die Wärmetheoretische oder der -entzug können mit Hilfe thermodynamischer Daten berechnet werden. Dabei wird die Differenz gebildet zwischen der Reaktionsenthalpie der Endstoffe und der Ausgangsstoffe (ΔH_f° -Werte). Dies wurde für verschiedenste Reaktionen im Grundwasser berechnet und in Tab. 1.11 dargestellt. Exotherme Reaktionen sind an negativen ΔH_f° -Werten zu erkennen. Endotherme Reaktionen weisen positive ΔH_f° -Werte auf.

Die Gl. A in Tab. 1.11 zeigt, dass die Lösung von Natronlaugeplättchen (NaOH(s)) eine stark exotherme Reaktion ist. Führt man den Versuch real durch, bewirkt die Zugabe von ca. zwei Löffeln Natronlauge zu destilliertem Wasser von Raumtemperatur eine Temperaturzunahme auf ca. 37 °C (Abb. 1.11). Im Gegensatz dazu führen die Auflösung von Natriumchlorid und vor allem Kaliumchlorid gleicher Menge zu einer Temperaturabnahme, da beide Reaktionen endotherm sind (Gl. B und C).

Im Versuch führt die NaCl -Zugabe zu einer geringfügigen Temperaturabnahme von 22 auf ca. 19 °C. Eine stärkere Abkühlung wird bei der Lösung von KCl gemessen (Abb. 1.11). In Grundwasserleitern kann die Temperaturveränderung durch

Tab. 1.11 Reaktionsenthalpien für die Lösung von ausgesuchten Salzen sowie von Redoxreaktionen, die anzeigen, ob eine Reaktion exotherm (ΔH_f° -Werte <0) oder endotherm (ΔH_f° -Werte >0) ist; CH_2O steht dabei stellvertretend für organische Substanzen; thermodynamische Daten aus Sigg und Stumm (1994) für 25 °C

Gleichung	Lösung von Feststoffen	ΔH_f° -Werte (kJ/mol)
A	$\text{NaOH(s)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	-43
B	$\text{NaCl(s)} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	+4
C	$\text{KCl(s)} \Rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	+18
<i>Redoxreaktionen</i>		
D	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+ \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	-99
E	$\text{FeS}_2(\text{s}) + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-1.409
F	$\text{FeS}_{2(\text{s})} + 3\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}(\text{OOH}) + \text{H}^+ + 3/2\text{N}_2$	-1.298
G	$4/5\text{NO}_3^- + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{HCO}_3^- + 2/5\text{H}_2\text{O} + 1/5\text{H}^+ + 2/5\text{N}_2$	-525
H	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	-572

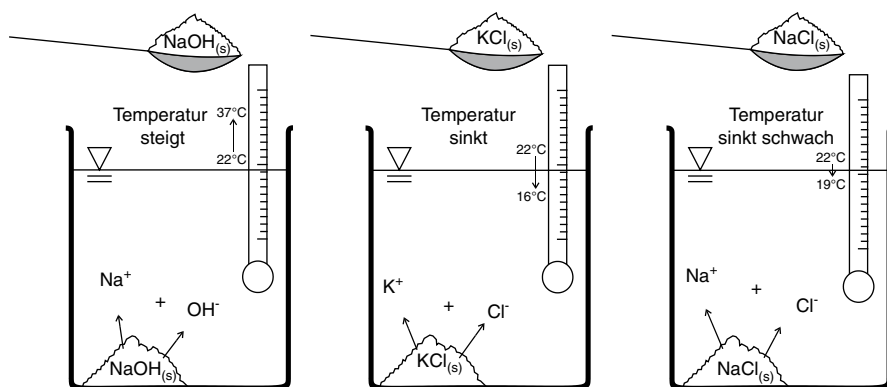


Abb. 1.11 Gemessene Temperaturveränderung bei exothermen (NaOH) und endothermen Reaktionen (Lösung von KCl und NaCl) bei Becherglasversuchen

exotherme und endotherme Lösungsreaktionen nur im Umfeld von Salzlagerstätten oder bei einem Unfall mit austretenden Chemikalien eine Rolle spielen.

Anders ist dies bei Redoxreaktionen, bei denen z. T. eine erhebliche Wärme-freisetzung eintritt. So sind die Reaktionen des Sauerstoffes oder Nitrats mit organischer Substanz (vereinfacht CH_2O) oder Eisendisulfiden (FeS_2) stark exotherm (Tab. 1.11). Dies erklärt die starke Temperaturerhöhung von über 6 °C, die Wisotzky (1994) an Versuchsansättungen pyrithaltiger Nebengesteine bei deren Oxidation mit Luftsauerstoff beobachtete. Ebenso detektierte LENK (2008) erhöhte Grundwassertemperaturen in bereits rekultivierten Braunkohlenabraumkippen von bis zu 18,7 °C, die ebenfalls durch Pyritoxidationsprozesse hervorgerufen wurden. Insgesamt zeigen die Beispiele, dass die Grundwassertemperatur auch durch chemische Reaktionen verändert sein kann. Dies wird auch am nachfolgenden Beispiel erkennbar.

2. Beispiel: Temperaturanstieg durch Redoxreaktionen im Abstrom der Abwasserabsetzbecken einer Zuckerfabrik In Zuckerfabriken fällt beim Verarbeiten der Rüben im Herbst viel Abwasser an, das unter anderem eine hohe organische Belastung mit BSB_5 -Werten in der Größenordnung von 5.000 mg/l aufweist. Die Abwässer wurden in vielen Fällen in Absetzbecken geleitet, aus denen eine Versickerung in das Grundwasser erfolgte. Auf diese Weise wurden den oberflächennahen Aquiferen neben verschiedenen anderen Wasserinhaltsstoffen große Mengen gelösten organischen Kohlenstoffes zugeführt.

Der Stoffeintrag führte im oberflächennahen Grundwasser zu intensiven und exothermen Redoxreaktionen, die neben der chemischen Grundwasserbeschaffenheit auch die Temperatur des Grundwassers beeinflussten. Während der Phase der Aussickerung aus dem Absetzbecken wurde in einer rund 150 m vom Becken entfernt gelegenen und in einer Tiefe von 14 bis 16 m verfilterten Grundwassermessstelle ein Anstieg der Grundwassertemperatur von 10,5 °C auf maximal 17,2 °C beobachtet (Abb. 1.12). Die Ausgangstemperatur ist als regional typisch anzusehen. Die Maximalwerte fallen dabei mit den höchsten gemessenen Eisenkonzentrationen von 99 mg/l und ebenfalls hohen Ammoniumkonzentrationen von ca. 5 mg/l zusammen (Abb. 1.12) und belegen die stark reduzierenden Bedingungen.

Die Intensität der Redoxreaktionen kann darüber hinaus auch anhand der zeitlichen Entwicklung und räumlichen Einordnung der Sulfatkonzentrationen belegt werden. Während die Sulfatwerte im Umfeld der beschriebenen Messstelle ein Konzentrationsniveau zwischen 100 und 200 mg/l aufweisen, sind die Grundwässer im Abstrom der Absetzbecken in den 1970er Jahren aufgrund der ablaufenden bakteriellen Sulfatreduktion phasenweise sulfatfrei (ohne Abbildung).

Mit der Stilllegung der Zuckerfabrik Mitte der 1980er Jahre kommen die Abbaureaktionen zum Erliegen. Dies wird unter anderem an einer deutlichen Verringerung der Eisen- und Ammoniumkonzentrationen sowie einem Temperaturrückgang erkennbar (Abb. 1.12).

Grundwassertemperaturen können auch genutzt werden, um Hinweise zum geologisch-hydrogeologischen Aufbau des Untergrundes oder zum Aufstieg von Tiefgrundwasser zu geben. Dies wird an den nachfolgenden Beispielen aufgezeigt.

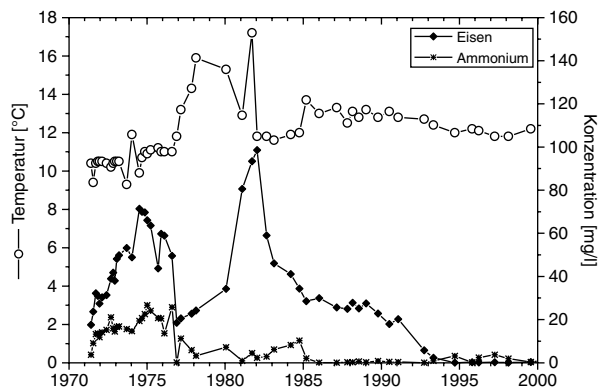


Abb. 1.12 Entwicklung der Temperaturen sowie der Eisen- und Ammoniumkonzentrationen eines Grundwassers im Abstrom des Absetzbeckens einer Zuckerfabrik am Niederrhein, die durch Redoxreaktionen beeinflusst werden

3. Beispiel: Tiefenspezifische Entwicklung der Grundwassertemperaturen in Abhängigkeit vom Grundwasserstockwerksbau Die Temperatur eines typischen oberflächennahen Grundwassers entspricht etwa der Jahresdurchschnittstemperatur an der Erdoberfläche des Zustromgebietes. In den flachen Porengrundwasserleitern in Deutschland werden deshalb Temperaturen von 8 bis 12 °C im Mittel gemessen. Mit zunehmender Tiefe steigt die Grundwassertemperatur entsprechend des geothermischen Gradienten an, wobei in den meisten Regionen Deutschlands eine Zunahme in der Größenordnung von 3 °C pro 100 m Tiefe beobachtet wird. Für ein Beispiel am linken Niederrhein zeigt sich ein Anstieg von etwa 11 °C im oberflächennahen Grundwasser auf etwa 18 °C in einer Tiefe von 200 m (Abb. 1.13), was einem geothermischen Gradienten von 3,5 °C pro 100 m Tiefe entspricht.

Neben dem tiefenbedingten Anstieg zeigt sich eine Abhängigkeit der Temperatur-Tiefenverteilung vom geologischen Aufbau des Untergrundes. Die beiden jeweils etwa fünf Meter mächtigen Braunkohlenflöze wirken nicht nur als in hydraulischer Hinsicht stauend, sondern begrenzen auch einen Temperatúraustausch zwischen den einzelnen Grundwasserstockwerken, wie die erhöhten Temperaturgradienten im Bereich der Flöze belegen (Abb. 1.13). Für das tiefere Flöz deutet die Temperaturverteilung darauf hin, dass die Lage der Schichtgrenze der Braunkohle nicht korrekt aufgenommen bzw. im Bohrprofil abgebildet wurde. Die Verteilung des Temperaturgradienten wird in Tiefen zwischen 156 und 162 m lokalisiert, während das Flöz gemäß Bohrprofil bereits fünf Meter höher in Tiefen zwischen 152 und 157 m angetroffen wurde.

Der in Abb. 1.13 dargestellte Temperaturanstieg im Bereich der Grundwasseroberfläche ist bei einer Tiefe von 36 bis 40 m nicht als flächenhafter Effekt zu be-

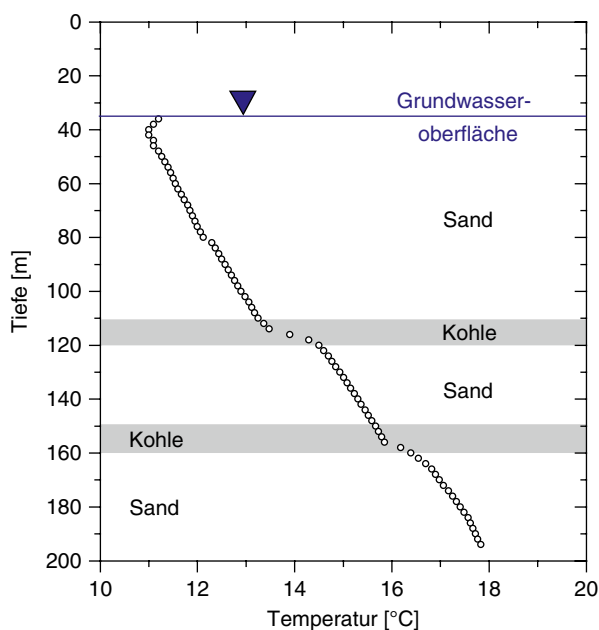


Abb. 1.13 Tiefenspezifische Entwicklung der Temperatur in einer Grundwassermessstelle am linken Niederrhein in Abhängigkeit vom Grundwasserstockwerksbau

werten. Vielmehr hat bei der im August durchgeführten Messung über das verzinkte Stahlrohr der Messstelle oder aus der überlagernden ungesättigten Zone eine Wärmeübertragung stattgefunden und zu einer lokalen Erwärmung des Grundwassers um etwa $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Bereich der Grundwasseroberfläche geführt (Abb. 1.13).

4. Beispiel: Aufstieg warmen Tiefengrundwassers im Bereich einer Störungszone Störungszonen können die Grundwasserströmungssituation nachhaltig beeinflussen. In Gebieten mit Wechsellagerungen von grundwasserleitenden (rolligen) und grundwasserstauenden (bindigen) Sedimenten werden durch die tektonischen Bewegungen häufig Tonpartikel in die Störungszone eingeschleppt. Dadurch kann eine Abdichtung der Störungsfläche über deren gesamte Höhe eintreten, auch wenn beiderseits der Störung ansonsten grundwasserleitende Schichten aneinanderstoßen. Die laterale Grundwasserbewegung wird in diesen Fällen unterbunden oder vermindert, was sich insbesondere in Gebieten mit Grundwasserabsenkungen anhand unterschiedlicher Grundwasserstände diesseits und jenseits von Störungen erkennen lässt. Derselbe Verschleppungsvorgang kann allerdings auch dazu führen, dass sandige oder kiesige Komponenten in die Störungszone eingelagert werden und zu einer erhöhten vertikalen Durchlässigkeit beitragen. Auf diese Weise können hydraulische Wegsamkeiten zwischen tiefen und oberflächennahen Grundwasserleitern geschaffen werden.

Am linken Niederrhein lässt sich der Aufstieg tiefen Grundwassers anhand deutlicher Veränderungen der Temperatur und der Grundwasserbeschaffenheit belegen. Die in unmittelbarer Nähe zweier Störungen gelegene Grundwassermessstelle der Abb. 1.14 ist an der Basis einer Braunkohlenabraumkippe in einer Tiefe von etwa 290 m unter Geländeniveau verfiltert. Die Grundwasserstände sind seit etwa 20 Jahren stabil auf einem Niveau von rund 200 m unter Geländeoberkante, d. h. in der Abraumkippe hat sich ein 90 m mächtiges Kippengrundwasservorkommen eingestellt.

Die Betrachtung der Grundwasserbeschaffenheit zeigt zu Beginn der Untersuchungen Anfang der 1990er Jahre ein typisches Kippengrundwasser, das durch die Phänomene der Pyritoxidation geprägt wird (vgl. Abschn. 7). Dieser Zusammenhang lässt sich exemplarisch anhand hoher Sulfatkonzentrationen von über

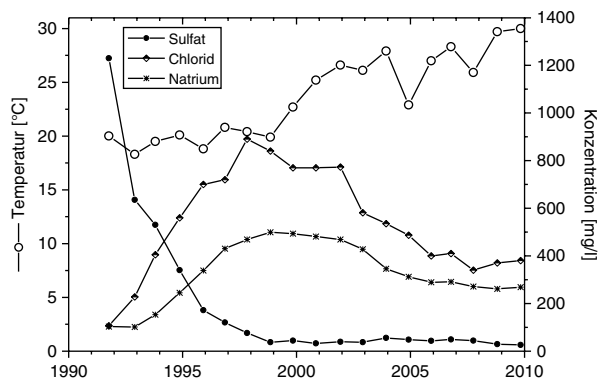


Abb. 1.14 Entwicklung der Temperaturen sowie der Sulfat-, Chlorid- und Natriumkonzentrationen einer in Störungsnähe in 290 m Tiefe verfilterten Grundwassermessstelle am Niederrhein

1.200 mg/l belegen (Abb. 1.14). Bis zum Ende der 1990er Jahre wird das sulfatreiche kippenbeeinflusste Grundwasser durch den Zustrom eines natrium- und chloridreichen Grundwassers verdrängt (Abb. 1.14). Neben der Änderung der chemischen Zusammensetzung weist auch der Temperaturanstieg auf die größere Tiefe des zuströmenden Grundwassers hin. Anhand der Temperaturzunahme von etwa 19 °C auf annähernd 30 °C (Abb. 1.14) kann die Herkunft mindestens 400 m tiefer vermutet werden.

Der Aufstieg des tiefen und warmen Grundwassers wird durch große Potenzialunterschiede zwischen den Grundwasserleitern begünstigt, wie sie beispielsweise durch die Sumpfungsmaßnahmen zur Trockenhaltung der Braunkohlentagebaue auftreten können. Im vorliegenden Fall ist der Grundwasserstand gegenüber dem vorbergbaulichen Ausgangszustand um etwa 190 m abgesenkt.

Außer bei den oben genannten Beispielen, können Temperaturmessungen im Grundwasser auch verwendet werden bei der Untersuchung von Grundwasseranreicherungsprozessen und bei der Uferfiltration, da sich die Temperaturen von Grund- und Oberflächenwässern im Sommer und im Winter deutlich voneinander unterscheiden (s. Abschn. 8).

1.6 Grundwassermessstellentypen

Zur Entnahme von Grundwasser werden in der Praxis überwiegend vier unterschiedliche Arten von Messstellentypen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird, eingesetzt. Es handelt sich hierbei um:

- Grundwassermessstellen, voll verfiltert (vollkommen)
- Grundwassermessstellen, einfach verfiltert (unvollkommen)
- Messstellengruppen/Messstellenbündel
- Multi-Level-Messstellen

Grundwassermessstelle, voll verfiltert (vollkommen) Die voll verfilterten Messstellen (Abb. 1.15) sind über die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters ausgebaut (DVWK 1997). Sie werden bei Grundwasserförderung radial angeströmt. Zum Teil wird versucht, durch den Einsatz von Packern eine tiefenspezifische Probenahme in voll verfilterten Grundwassermessstellen durchzuführen. Für diese Entnahme ist eine abschnittsweise Abpackerung des Filterrohres sowie eine Schutzbeprobung unter- und oberhalb des Beprobungsbereiches erforderlich (DVWK 1997). Bei einer Abpackerung sind jedoch allein in gut durchlässigen Aquiferen und bei sachgerechtem Einbau bzw. sachgerechter Anwendung nur qualitative Ergebnisse zur tiefenspezifischen Verteilung zu erzielen (s. z. B. Dehnert et al. 2001; DIN 38402-13 1985; DVGW 2003; DVWK 1997).

Eine voll verfilterte Messstelle liefert eine Mischprobe über die gesamte, durch die Filterstrecke erfasste Mächtigkeit des Grundwasserleiters.

Grundwassermessstelle, einfach verfiltert (unvollkommen) Die Filterstrecke einfach verfilterter Messstellen (Abb. 1.15) erfasst lediglich einen Teil des Grund-

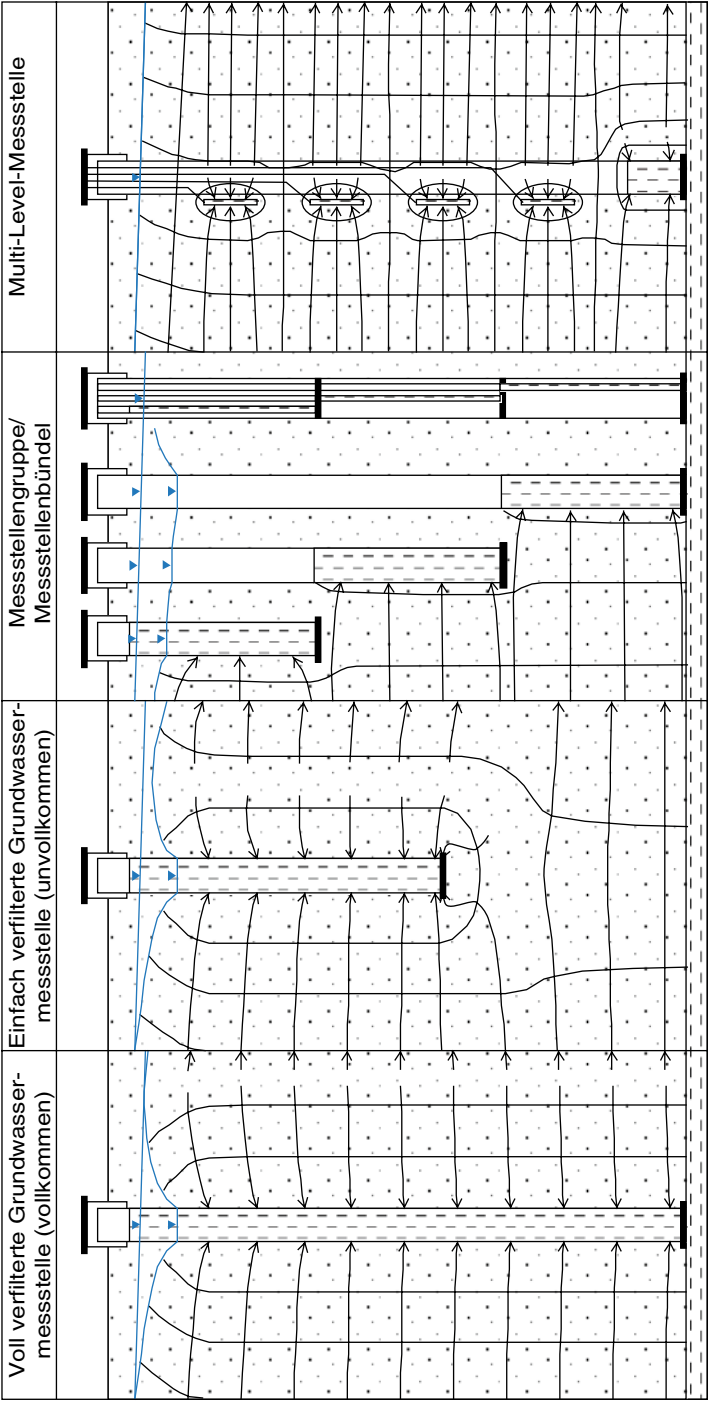


Abb. 1.15 Arten von Grundwassermessstellen und vereinfachte hydraulische Situation bei der Probenahme. (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)

wasserleiters. Bei der Probennahme bildet sich unterhalb der Filterstrecke eine Grenzstromlinie/Wasserscheide aus. Im unteren Teil des Grundwasserleiters bleibt die Grundwasserströmung von der Probennahme nahezu unbeeinflusst.

Die Länge der Filterstrecke kann variabel gestaltet werden. Letztendlich muss diese Information bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Meist werden unvollkommene Messstellen nur im Bereich der Grundwasseroberfläche verfiltert und dienen in erster Linie der Wasserstandsmessung.

Messstellenbündel/Messstellengruppe Das Messstellenbündel besteht aus mehreren, in unterschiedlichen Tiefen verfilterten und in einer Bohrung installierten Messstellen (DVWK 1997). Vergleichbar mit mehrfach verfilterten Messstellen (bestehend aus mehreren, durch Vollwandrohre getrennten Filterstrecken), müssen die einzelnen Entnahmehorizonte bei Vorliegen von mehreren Grundwasserstockwerken durch Dichtungen voneinander hydraulisch getrennt werden.

Bei der Messstellengruppe werden im Vergleich zum Messstellenbündel die einzelnen, tiefenorientiert ausgebauten Messstellen jeweils in separaten Bohrungen installiert. Aus diesem Grunde sind Messstellengruppen zu bevorzugen, da eine ungewollte hydraulische Verbindung über die Bohrung unwahrscheinlicher als bei Messstellenbündeln ist.

Multi-Level-Messstelle Die Multi-Level-Messstelle besteht aus mehreren, variabel über die Tiefe an einem Standrohr angebrachten Filterelementen. Zudem ist das Standrohr am unteren Ende über eine geringe Mächtigkeit verfiltert. Die in unterschiedlichen Tiefen installierten Filterelemente werden mit den für die Probenahme notwendigen Schläuchen am Hauptstrang befestigt. Beim Ausbau der Messstelle selbst müssen lediglich hydraulisch unterschiedliche Horizonte (Stockwerke) durch Dichtungen voneinander abgetrennt werden. Nach Ausbau der Messstelle ist eine nahezu punktuelle, tiefenorientierte Probenahme möglich und liefert als Ergebnis die Verteilung von Wasserinhaltsstoffen bzw. physikochemischen Kennwerten über die Tiefe. Vertiefende Literatur zu Multi-Level-Messstellen finden sich z. B. in Leuchs (1988), Cremer (2002) und Anneser et al. (2008).

Literatur

- ANNESER, B., EINSIEDL, F., MECKENSTOCK, R., RICHTERS, L., WISOTZKY, F., GRIEBLER, C. (2008): High-resolution monitoring of biogeochemical gradients in a tar oil-contaminated aquifer. *Applied Geochemistry*, 23: 1715–1730 S.
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (2001): Grundwassertemperatur – Tiefenprofilmessungen der bayerischen Wasserwirtschaftsverwaltung, Materialien Nr. 103, 24 S.
- CREMER, N. (2002): Schwermetalle im Grundwasser Nordrhein-Westfalens unter besonderer Berücksichtigung des Nickels in tieferen Grundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 60, 178 S.
- DEHNERT, J., KUHN, K., GRISCHEK, T., LANKAU, R., NESTLER, W. (2001): Verschleppung von Wasserinhaltsstoffen durch vertikale Strömungen in voll verfilterten Grundwassermessstellen.

- len. In: DECHEMA e. V. (Hrsg.): 3. Symposium Natural Attenuation – Umsetzung, Finanzierung, Perspektiven, Dechema-Verlag, Frankfurt a. M.
- DIN 38402-13 (1985): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 13: Probennahme aus Grundwasserleitern.
- DVGW (2001): Entnahme von Grundwasser von Wasserproben bei der Erschließung, Gewinnung und Überwachung von Grundwasser. Technische Regeln, W 112.
- DVGW (2003): Bau und Ausbau von Grundwassermessstellen. Technische Regeln, W 121.
- DVWK (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme – Teil 1, Schriften, Bd. 110, 288 S.
- DVWK (1997): Tiefenorientierte Probennahme aus Grundwassermessstellen. Heft 245, 14 S.
- HERCH, A. (1997): Untersuchungen zur hydrogeochemischen Charakteristik der Spurenelemente und Schwefelspezies im Aachener Thermalwasser. Mitteilungen zur Ingenieurgeologie und Hydrogeologie, 64: 164 S.
- HÖLL, K. (2002): Wasser – Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, Walter de Gruyter, Berlin, 955 S.
- HÖLTING, B. & COLDEWEY, W.G. (2005): Hydrogeologie, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, New York, 6. Auflage, 326 S.
- HÜTTER, L.A. (1994): Wasser und Wasseruntersuchungen, Otto Salle Verlag, Frankfurt a. M., 515 S.
- KÖLLE, W. (2001): Wasseranalysen – richtig beurteilen, Wiley-VCH, Weinheim, 357 S.
- LANGMUIR, D. (1997): Aqueous environmental Geochemistry, Prentice-Hall, Upper Saddle River, 600 S.
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (1987): Grundwasser, Richtlinie für Beobachtung und Auswertung, Teil 2, Grundwassertemperatur.
- LENK, S. (2008): Grundwasserbeschaffenheit und hydrogeochemische Prozesse in rheinischen Braunkohlenabraumkippen und in deren Abstrom. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, 13, 133 S.
- LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 52, 106 S.
- LUA (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) (2000): Grundwasserbericht 2000 Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 269 S.
- MUNLV & LUA NRW (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW zusammen mit dem Landesumweltamt NRW) (2002): Grundwasserbericht 2000, 269 S.
- MATTHESS, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 499 S.
- NORDSTROM, D.K., PLUMMER, L.N., WIGLEY, T.M.L., WOLERY, T.J., BALL, J.W., JENNE, E.A., BASSETT, R.L., CRERAR, D.A., FLORENCE, T.M., FRITZ, B., HOFFMAN, M., HOLDREN, G.R., LAFON, G.M., MATTIGOD, S.V., McDUFF, R.E., MOREL, F., REDDY, M.M., SPOSITO, G., THRAILKILL, J. (1979): A comparison of computerized chemical model for equilibrium calculations in aqueous systems. In: JENNE, E.A. (Hrsg.): Chemical modeling in aqueous systems, speciation, sorption, solubility, and kinetics, American Chemical Society, Washington, 857–892 S.
- RUMP, H.H. & KRIST, H. (1987): Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden, Wiley-VCH, Weinheim, 206 S.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie, Verlag der Fachvereine Zürich, Zürich, 498 S.
- VOIGT, H.-J. (1990): Hydrogeochemie, Springer Verlag, Berlin, 310 S.
- WALTHER, J.V. (2005): Essentials of Geochemistry, Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, 704 S.
- WASSERCHEMISCHE GESELLSCHAFT UND NORMENAUSSCHUSS WASSERWESEN (2010): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung.
- WEDEPOHL, K.H. (1967): Geochemie, Walter de Gruyter, Berlin, 220 S.

- WEDEWARDT, M. (1995): Hydrochemie und Genese der Tiefenwässer im Ruhr-Revier. DMT-Institut für Wasser- und Bodenschutz, Baugrundinstitut, 172 S.; Bochum.
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 58, 135 S.; Düsseldorf.
- WISOTZKY, F., EISENBERG, V., MÄURER, D., MIES, B.-M. (2006): Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. Zusammenhänge zwischen Untergrundaufbau, Stoffverhalten, Messstellenausbau und Analyseergebnissen. In: LANDESUMWELTAMT NORD-RHEIN-WESTFALEN (Hrsg.): Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. MALBO, Essen, Heft 25, 113 S.
- VDI (2010): 4640, Blatt 1, Thermische Nutzung des Untergrundes.

Kapitel 2

Chemische Grundlagen der anorganischen Wasserchemie

In diesem Abschnitt werden die chemischen Grundlagen der anorganischen Hydrochemie in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung dargestellt. Vertiefungen des Stoffes oder entsprechende Verweise finden sich u. a. in Langmuir (1997), Stumm und Morgan (1996), Sigg und Stumm (1994), Appelo und Postma (2005), Drever (1997), Deutsch (1997), Merkel und Planer-Friedrich (2008), Van Berk und Hansen (2005) sowie Matthess (1990).

2.1 Grundlegende Begriffe der anorganischen Wasserchemie

- **Der Begriff der Phase**

Unter einer Phase versteht man einen Bereich gleicher physikalischer und chemischer Eigenschaften, der sich klar von Bereichen anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften (anderen Phasen) abgrenzen lässt. Grundlegende Phasen in der Wasserchemie sind beispielsweise die Wasserphase mit den darin gelösten Wasserinhaltsstoffen (Abkürzung (aq)), die Gasphase (Abkürzung (g)) und die Festphase (Abkürzung (s)). Auch zwei Flüssigphasen (Abkürzung (l)) können klar abgrenzbar nebeneinander existieren, wenn zum Beispiel eine Leichtphase wie Öl in Kontakt mit Wasser kommt. Es bildet sich eine scharfe Grenzfläche (Phasengrenze) aus, die die beiden Flüssigkeiten trennt.

- **Homogene und heterogene Reaktionen sowie Geschwindigkeit von Reaktionen**

Chemische Reaktionen, die nur in einer Phase ablaufen, werden homogene Reaktionen genannt. Homogene Reaktionen in der Wasserphase wie Säure-Base-Reaktionen oder Komplexbildungs-Komplexdissoziations-Reaktionen sind in der Regel schnelle Reaktionen, da keine Phasengrenze überwunden werden muss. Hier kann eine thermodynamische Gleichgewichtseinstellung erwartet werden. Chemische Reaktionen, die unter Beteiligung mehrerer Phasen ablaufen, sind heterogene Reaktionen. Bei heterogenen Reaktionen ist neben der Wasserphase eine Gasphase und/oder Festphase(n) an Reaktionen beteiligt. Da dabei eine Phasengrenze überschritten werden muss, führt dies zu einer deutlichen Zeitab-

hängigkeit des Reaktionsfortschrittes. Die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes bei heterogenen Reaktionen ist nicht zwangsläufig gegeben, jedoch bewegen sich solche Reaktionen auch in Richtung auf das Gleichgewicht. Auch viele Redoxreaktionen laufen nur durch bakterielle Katalyse ab. Dies führt dazu, dass die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes u. U. erst nach längerer Reaktionszeit auftritt bzw. der Reaktionsfortschritt auch von der medierenden Tätigkeit der Mikroorganismen abhängig ist.

- **Spezies**

In Wasser kommen die verschiedenen Wasserinhaltsstoffe in verschiedenen Spezies vor („Speziesverteilung“). Die Spezies ist dabei die real auftretende Form eines Stoffes. Dabei sind zu unterscheiden: freie ionare Spezies (z. B.: Na^+ , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) als komplexe Anionen oder Kationen auftretende Spezies (z. B.: HS^- , HCO_3^- , CaHCO_3^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) und nicht-ionare, ungeladene Spezies (z. B.: $\text{CaSO}_4^0(\text{aq})$, $\text{CaCO}_3^0(\text{aq})$, $\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$).

- **Konzentration und Aktivität**

Die Konzentration eines Stoffes ist die analytisch ermittelte Stoffmenge, die in mg/l oder mmol/l angegeben wird. Hydrogeochemische Rechenprogramme arbeiten häufig mit molalen Konzentrationen, bei denen die Stoffmengen in mmol/kg Lösung angegeben werden. Bis zu einem Lösungsinhalt von ca. 7.000 mg/l sind Konzentrationsangaben bezogen auf 1 l bzw. 1 kg Lösung näherungsweise identisch.

Die Aktivität ist die chemisch wirksame Konzentration eines Stoffes. Aktivität und Konzentration sind über den Aktivitätskoeffizienten f_i miteinander gekoppelt. Die Aktivität muss für jeden Stoff einzeln berechnet werden. Generell gilt:

$$\text{Aktivität} = \text{Konzentration} * \text{Aktivitätskoeffizient} \quad \text{oder}$$

$$a_i = c_i * f_i$$

Bei idealen (unendlich verdünnten) Lösungen und als gute Näherung für Nicht-elektrolyte (nicht-ionar gelöste Stoffe) ist der Aktivitätskoeffizient $f_i = 1$. In diesen Fällen sind Stoffkonzentrationen und -aktivitäten identisch. In idealen Lösungen bestehen zwischen den Ionen keine permanenten elektrostatischen Wechselwirkungen, d. h. sie sind in der Lösung statistisch verteilt. Die Hydratation der wenigen Ionen hat insgesamt die Struktur des Wassers nicht verändert. Dies ist in realen Lösungen jedoch nicht der Fall.

Bei realen, verdünnten Lösungen wie Grundwässern ist $f_i < 1$. Für diesen üblichen Fall ist die Aktivität deutlich geringer als die chemisch ermittelte Konzentration. Elektrostatische Wechselwirkungen bei realen Lösungen zwischen Ionen bewirken, dass im zeitlichen Mittel jedes Ion bevorzugt von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist, die seine Reaktionsfähigkeit behindern. Die Konzentration an „frei verfügbaren“ Ionen ist daher kleiner, als es der analytischen Konzentration c_i entspricht.

Diesem Effekt wirkt in stark konzentrierten Lösungen die Tatsache entgegen, dass aufgrund von Hydratation immer mehr Wassermoleküle „verbraucht“ werden; die Hydratation wird schließlich unvollständig. Zum einen ist die Konzentration an „frei verfügbarem“ Wasser kleiner, als es der analytischen Wasserkonzentration entspricht, zum anderen sind unvollständig hydratisierte Ionen viel leichter chemischen Prozessen zugänglich. Folglich wird für die Ionen $a_i > c_i$, damit ist bei hoch konzentrierten Lösungen wie Solen $f_i > 1$.

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten f_i von in Wasser gelösten ionaren Spezies muss zunächst die Ionenstärke der Lösung ermittelt werden. Die Ionenstärke ist dabei ein Maß für die Gesamtkonzentration und Ladungsdichte gelöster ionarer Spezies in einer Lösung. Die Ionenstärke wird entsprechend der nachfolgenden Gleichung als Summe der Konzentrationen und der Ladungen der Einzelionen ermittelt:

$$I = 0,5 * \sum c_i * z_i^2 \text{ (mol/l)}$$

Abbildung 2.1 zeigt die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Ionenstärke. Dabei umfasst die linke Abbildung den gesamten möglichen Ionenstärkenbereich, während die rechte Abbildung für normal mineralisiertes Wasser genutzt werden kann. Meerwasser hat eine Ionenstärke von 0,7 mol/l, die meisten normal

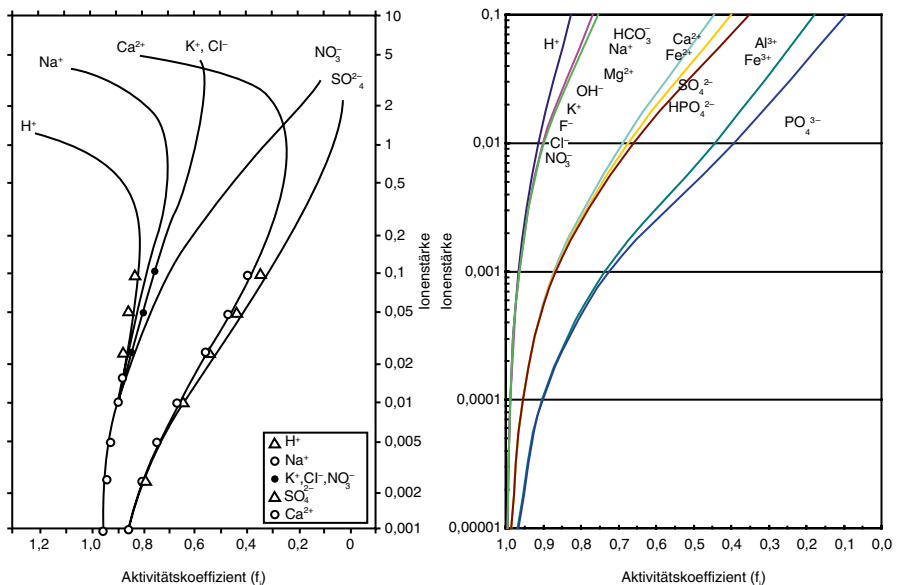


Abb. 2.1 Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Ionenstärke eines Wassers. (Links nach Garrels und Christ 1965; rechts nach Hem 1985)

Tab. 2.1 Näherungslösungen für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach verschiedenen Verfahren und bei verschiedenen Ionenstärken (die Koeffizienten A, B können Tab. 2.2 entnommen werden; a_i und b_i können Tab. 2.3 entnommen werden)

Gl.	Näherung	Gleichung	Anwendungsbereich für Ionenstärke I (mol/kg)
1	Wateq-Debye-Hückel	$\log f_i = \left(\frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1+B \cdot a_i \sqrt{I}} + b_i \cdot I \right)$	<1,0
2	Davies	$\log f_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)$	<0,5
3	Erweiterte Debye-Hückel	$\log f_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \right)$	<0,1
4	Güntelberg	$\log f_i = -0,5Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+1,4\sqrt{I}} \right)$	<0,1
5	Debye-Hückel	$\log f_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$	<0,005

mineralisierten Grundwässer eine Ionenstärke <0,1 mol/l. Sehr hohe Ionenstärken werden in Solen (hochsalinare Tiefengrundwässer) und im Wasser des Toten Meeres (I=9 mol/l) beobachtet (Appelo und Postma 2005).

Abbildung 2.1 zeigt, dass bei geringen Ionenstärken die Aktivitätskoeffizienten nahe bei 1 liegen. Mit zunehmender Ionenstärke werden die Aktivitätskoeffizienten deutlich kleiner, wobei dies besonders für mehrfach geladene Ionen zutrifft. Bei sehr hohen Ionenstärken nehmen die Aktivitätskoeffizienten erneut zu und erreichen in hoch salinaren Wässern auch Werte oberhalb von 1. Die berechnete Ionenstärke kann genutzt werden, um die individuellen Aktivitätskoeffizienten jedes Ions entsprechend den empirischen Näherungslösungen in Tab. 2.1 zu ermitteln.

Zwischen 0 und 30 °C haben die Koeffizienten A und B die in Tab. 2.2 angegebenen Werte.

Tab. 2.2 Parameter A ((mol/l) ^{-1/2}) und B ((cm ² * mol/l) ^{-1/2}) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten (Werte >30 °C können entsprechend den Gleichungen in Merkel und Planer-Friedrich (2008) berechnet werden)	Temperatur (°C)	Parameter A	Parameter B
	0	0,488	0,3241 * 10 ⁸
	2	0,490	0,3244 * 10 ⁸
	4	0,491	0,3248 * 10 ⁸
	6	0,493	0,3251 * 10 ⁸
	8	0,494	0,3254 * 10 ⁸
	10	0,496	0,3258 * 10 ⁸
	12	0,498	0,3262 * 10 ⁸
	14	0,500	0,3265 * 10 ⁸
	16	0,502	0,3268 * 10 ⁸
	18	0,503	0,3272 * 10 ⁸
	20	0,505	0,3276 * 10 ⁸
	22	0,506	0,3280 * 10 ⁸
	24	0,508	0,3284 * 10 ⁸
	26	0,511	0,3288 * 10 ⁸
	28	0,512	0,3292 * 10 ⁸
	30	0,514	0,3297 * 10 ⁸

Tab. 2.3 Ladung z_i und Koeffizienten a_i und b_i für verschiedene Ionen. (Daten aus Langmuir 1997)

Ion	Ladung z_i	a_i [Å]	b_i [Å]
Ca^{2+}	2	4,86	0,15
Mg^{2+}	2	5,46	0,22
Na^+	1	4,0	0,075
K^+	1	3,71	0,01
H^+	1	4,78	0,24
Fe^{2+}	2	5,08	0,16
Al^{3+}	3	6,65	0,19
Mn^{2+}	2	7,04	0,22
Cl^-	1	3,71	0,01
NO_3^- ^a	1	3,0	0
SO_4^{2-}	2	5,0	-0,04
HCO_3^-	1	5,4	0
CO_3^{2-}	2	5,4	0
OH^-	1	10,65	0,21
F^-	1	3,46	0,08

^a Parkhurst und Appelo (1999); a_i -Werte in Ångström \Rightarrow für Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten entsprechend den Gleichungen der Tab. 2.2 wird der Wert in Metern genutzt (10^{-8} -Multiplikationsfaktor)

Die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten notwendigen Parameter a_i , b_i und z_i finden sich in Tab. 2.3.

2.2 Grundlagen anorganischer hydrogeochemischer Reaktionen

In Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung laufen eine große Anzahl von möglichen hydrogeochemischen Reaktionen ab, die nachfolgend einzeln beschrieben werden. Die folgenden Reaktionstypen werden nacheinander mit Beispielen dargestellt:

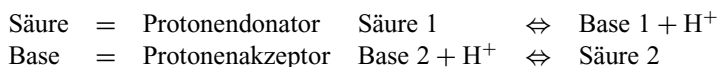
- Säure-Base-Reaktionen
- Redoxreaktionen
- Lösungs-Fällungs-Reaktionen
- Komplexbildung und -dissoziation
- Gas-Wasser-Reaktionen
- Ionenaustausch und Sorption

Eine Unterscheidung von gelösten Ionen und Komplexen (Zusatz: aq; Beispiel $\text{Na}^+(\text{aq})$) von Feststoffen (Zusatz: s; Beispiel $\text{NaCl}(\text{s})$) und gasförmigen Verbindungen (Zusatz: g; Beispiel $\text{O}_2(\text{g})$) wird durch den entsprechenden Zusatz hinter dem Stoff vorgenommen. Dies ist notwendig, da bestimmte Stoffe in verschiede-

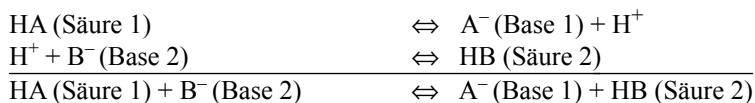
nen Formen bzw. Phasen auftreten können (Beispiel: $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{aq})$, CaCO_3 -Komplex(aq), CaCO_3 -Festphase(s)). Neben Wasser können auch eigene flüssige Phasen auftreten, die dann den Zusatz (l) für „liquid“ bekommen. Gleichgewichtsreaktionen, die üblicherweise in beide Richtungen ablaufen können, werden nachfolgend mit \rightleftharpoons gekennzeichnet. Solche Reaktionen, die meist nur in einer Richtung ablaufen und somit zunächst irreversibel sind, werden mit \Rightarrow als Reaktionspfeil gekennzeichnet.

2.2.1 Säure-Base-Reaktionen

Für die Chemie wässriger Lösungen ist der Säure-Base-Begriff von Brönsted i. A. am zweckmäßigsten, sodass im Folgenden ausschließlich auf diesen Begriff zurückgegriffen wird.



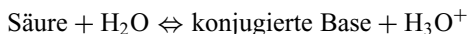
Der Protonentransfer (Protolyse entsprechend den o. g. Reaktionsgleichungen) findet zwischen konjugierten Säure-Base-Paaren statt. Am Protonentransfer sind daher immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt (A^- und B^- stehen hier stellvertretend für beliebige Anionen):



HA und A^- sowie B^- und HB werden jeweils als konjugiertes (oder korrespondierendes) Säure-Base-Paar bezeichnet. HA ist die konjugierte Säure zur Base A^- , B^- ist die konjugierte Base zur Säure HB. Generell sind Säuren und Basen Ampholyte, d. h. sie können sich als Protonendonator gegenüber Basen und als Protonenakzeptor gegenüber Säuren verhalten. Welche Funktion sie ausüben, hängt jeweils von der Säure-Base-Stärke des Reaktionspartners und der Protolysestufe ab (bei mehrprotonigen Säuren oder mehrhydroxidischen Basen); d. h. die saure oder basische Wirkung eines Stoffes ist auch eine Funktion des Reaktionspartners.

Als gemeinsamer Bezug zum Vergleich der Protonenabgabe von Säuren (unter Bildung von H_3O^+ -Ionen (der hydratisierten Form von H^+ -Ionen) oder vereinfacht H^+ -Ionen) und der Protonenaufnahme von Basen (unter Bildung von OH^- -Ionen) dient das amphotere Wasser.

a) *Säurekonstante* (allgemein)



Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$K_S = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot (\text{konj. Base})}{(\text{Säure}) \cdot (\text{H}_2\text{O})} = K_S = \text{Säurekonstante}$$

Für verdünnte Lösungen kann (H_2O) als konstant angesehen werden (Aktivität = 1), sodass folgt:

$$K_S = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{konj. Base})}{(\text{Säure})} = K_S = \text{Säurekonstante}$$

$$\text{p}K_S = -\log K_S$$

b) *Base-Konstante* (allgemein)



$$K_B = \frac{(\text{konj. Säure}) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{konj. Base})} = K_B = \text{Basekonstante}$$

$$\text{p}K_B = -\log K_B$$

Als Maß für die saure oder alkalische Reaktion einer Wasserprobe wird der pH-Wert angegeben.

pH-Wert = negativer Logarithmus der Wasserstoff-Ionen-Konzentration
(genauer: H^+ -Aktivität)

Neben den Säure- und Base-Konstanten ist das Ionenaktivitätsprodukt des Wassers relevant (Ionenprodukt des Wassers; K_w). Das Wasser selbst besitzt eine sehr schwache Eigendissoziation, die in Form des Ionenaktivitätsproduktes des Wassers von $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ (bei 25 °C) quantifiziert wird. Dieses Ionenaktivitätsprodukt des Wassers ist, wie jede Konstante, temperaturabhängig. Bei 25 °C liegt der pH-Wert in reinem Wasser bei pH=7. Die H^+ -Aktivität beträgt $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$. Da die Bedingung einer ausgeglichenen Ladungsbilanz erfüllt sein muss, beträgt die OH^- -Aktivität ebenfalls $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$. Das Ionenprodukt des Wassers (K_w) liegt dabei bei $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Mit steigender Temperatur steigt auch das Ionenprodukt, da die Eigendissoziation des Wassers zunimmt. So beträgt K_w bei 30 °C ca. $1,45 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Der Neutralpunkt liegt dann nicht mehr bei pH=7, sondern bei $\text{pH} = 6,92 \left(= -\log \sqrt{1,45 \cdot 10^{-14}} \right)$.

Abbildung 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur und pH-Wert in reinem Wasser. Zu jeder Temperatur gehört ein Gleichgewichts-pH-Wert, bei dem gilt $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. Der Neutralpunkt des Wassers sinkt mit steigender Temperatur, da die Eigendissoziation und damit die Aktivität freier H^+ -Ionen zunehmen. In einem pH-neutralen Wasser liegt der pH-Wert also nicht unbedingt bei pH=7, sondern die Ak-

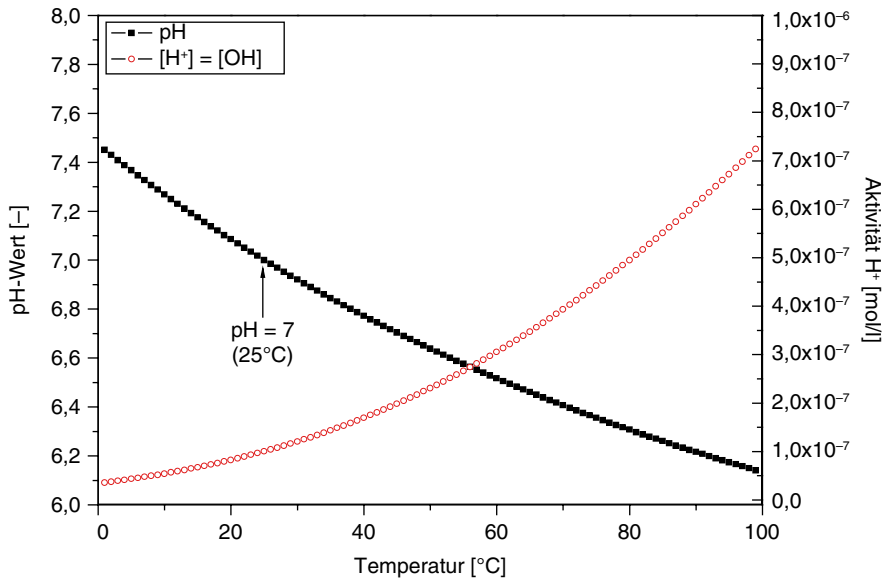


Abb. 2.2 Lage des Neutralpunktes von Wasser und der H⁺-Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur

tivitäten der H⁺-Ionen- und Hydroxidionen entsprechen sich, da ein Wasser niemals elektrisch geladen ist. Reines Wasser ohne gelöste Ionen und Gase ist immer neutral und kann einen pH-Wert zwischen minimal ca. 6,1 und maximal ca. 7,5 aufweisen.

$$K_W = (H^+) * (OH^-) = 10^{-14} \text{ (mol}^2/\text{l}^2\text{), (bei 25 °C)}$$

$$\log K_W = \log H^+ + \log OH^- = -14$$

$$pK_W = -\log K_W$$

$$pH = -\log H^+$$

$$pOH = -\log OH^-$$

$$pK_W = pH + pOH = 14 \quad \text{gilt für jede wässrige Lösung bei 25 °C}$$

für saure wässrige Lösung: $(H^+) > (OH^-)$: $pH < 7$ und $pOH > 7$

neutrale wässrige Lösung: $(H^+) = (OH^-)$: $pH = 7$ und $pOH = 7$

basische wässrige Lösung: $(H^+) < (OH^-)$: $pH > 7$ und $pOH < 7$

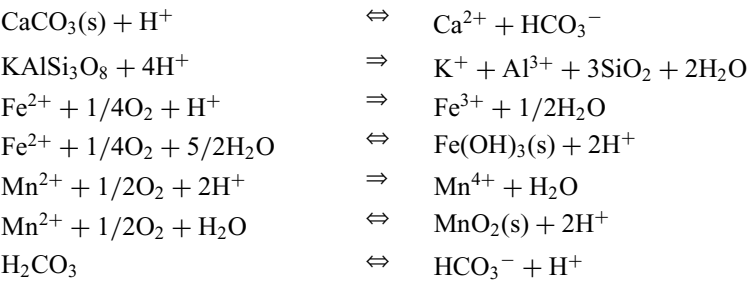
Beispiele für Säure- und Base-Konstanten sind in Tab. 2.4 dargestellt. Viele Oxidationsreaktionen setzen Protonen frei, viele Reduktionsreaktionen binden H⁺-Ionen und können damit eine Veränderung des pH-Wertes verursachen (s. u.).

Tab. 2.4 Säure- und Base-Konstanten korrespondierender Säure-Base-Paare in wässriger Lösung bei 25 °C; geordnet nach ihrer Säure- bzw. Basenstärke. (Daten aus Stumm und Morgan 1996)

Säure	Bezeichnung	−log Säurekonstante (pK _S)	Konjugierte Base	−log Basenkonstante (pK _B)
HClO ₄	Perchlorsäure	−7	ClO ₄ [−]	21
HCl	Salzsäure	~−3	Cl [−]	17
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	~−3	HSO ₄ [−]	17
HNO ₃	Salpetersäure ^a	−1	NO ₃ [−]	15
H ₃ O ⁺	Hydroniumion	0	H ₂ O	14
HSO ₄ [−]	Hydrosulfat	1.9	SO ₄ ^{2−}	12.1
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	2.1	H ₂ PO ₄	11.9
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	Aquo-Eisen(III)-Ion	2.2	[Fe(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	11.8
CH ₃ COOH	Essigsäure	4.7	CH ₃ COO [−]	9.3
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	Aquo-Aluminiumion	4.9	[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	9.1
H ₂ CO ₃ [*]	Kohlensäure ^b	6.3	HCO ₃ [−]	7.7
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	7.1	HS [−]	6.9
H ₂ PO ₄ [−]	Dihydrogenphosphat	7.2	HPO ₄ ^{2−}	6.8
HOCl	Unterchlorige Säure	7.6	OCl [−]	6.4
HCN	Blausäure	9.2	CN [−]	4.8
H ₃ BO ₃	Borsäure	9.3	B(OH) ₄ [−]	4.7
NH ₄ ⁺	Ammoniumion	9.3	NH ₃	4.7
Si(OH) ₄	O-Kieselsäure	9.5	SiO(OH) ₃ [−]	4.5
HCO ₃ [−]	Hydrogenkarbonat	10.3	CO ₃ ^{2−}	3.7
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	−	HO ₂ [−]	2.3
SiO(OH) ₃ [−]	Silikat	12.6	SiO ₂ (OH) ₂ ^{2−}	1.4
NaOH ^c	Natronlauge	13.82	OH [−]	0.18
HS [−]	Hydrosulfid	14	S ^{2−}	0
H ₂ O	Wasser	14	OH [−]	0

^a In Langmuir (1997) pK_S=0
^b Dies ist die zusammengesetzte Aciditätskonstante für die analytische Summe von CO₂(aq) und H₂CO₃ ([H₂CO₃^{*}]=[CO₂(aq)]+[H₂CO₃])
^c Aus Parkhurst und Appelo (1999)

Beispiele für wichtige Säure-Base-Reaktionen in Grundwasserleitern und in der Wasseraufbereitung sind im Folgenden aufgelistet (im Wasser gelöste oder suspendierte organische Verbindungen werden dabei vereinfacht als „CH₂O“ formuliert).



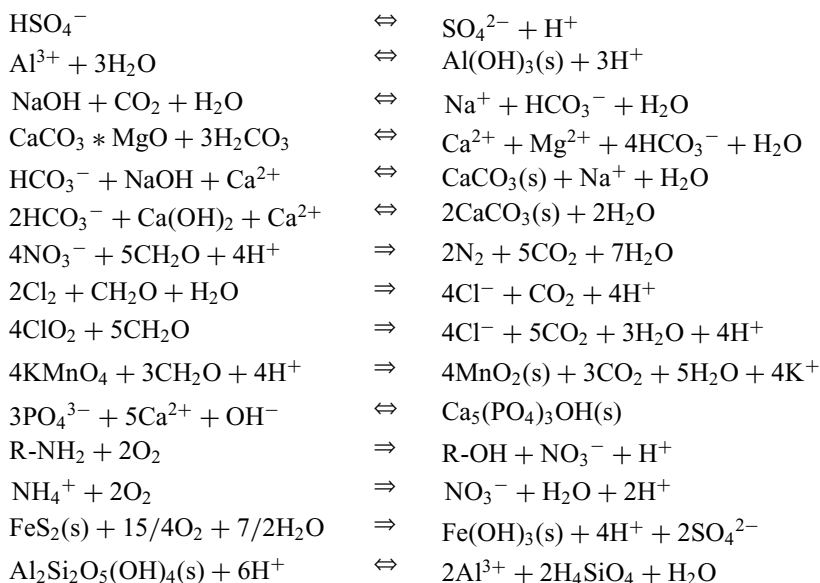


Tabelle 2.5 zeigt typische pH-Wertbereiche von Wasserproben aus dem Wasserkreislauf der Erde sowie von Trink- und Mineralwasser.

Eine häufig in der Wasserchemie verwendete Darstellung ist die von doppelt-logarithmischen Diagrammen. Als Abszisse (x-Achse) wird dabei häufig der pH-Wert genutzt. Abbildung 2.3 zeigt ein Beispiel einer beliebigen schwachen einprotonigen Säure und deren Speziesverteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Am Punkt $\text{pH} = \text{pK}_s$ liegt genau die Hälfte der Säure als undissoziierte Säure HA vor, die andere Hälfte als dissoziierter Säurerest A^- . Wird der pK_s -Wert unterschritten, so wirkt die Substanz als Base unter Bildung von undissoziierter Säure HA (Abb. 2.3).

Tab. 2.5 Typischer pH-Wertbereich verschiedener Wasserproben

Wasservorkommen	Typischer pH-Bereich
Sodaseen	8 bis 10
Meerwasser	7,5 bis 8,4
Trinkwasser (laut TrinkwV)	>6,5 bis <9,5
Mineralwasser (CO_2 -haltig)	4,5 bis 6,7
Kalkhaltiger Grundwasserleiter	6,5 bis 9
Moorwasser	3,5 bis 4,0
Regenwasser und destilliertes Wasser (Gleichgewicht mit CO_2)	5,6
Saurer Regen	3,5 bis <5,6
Sickerwasser Abraumhalde mit Sulfiden	1 bis 7 (abhängig von pH-Puffersubstanzen)
See-pH-Werte von Braunkohlenrestseen	2 bis 7,5 (z. T. Versauerung durch Sulfid- und Eisenoxidation)
Sulfiderzhalden	Bis 0 und darunter (abhängig vom Ausmaß der Sulfidoxidation und pH-Pufferung)

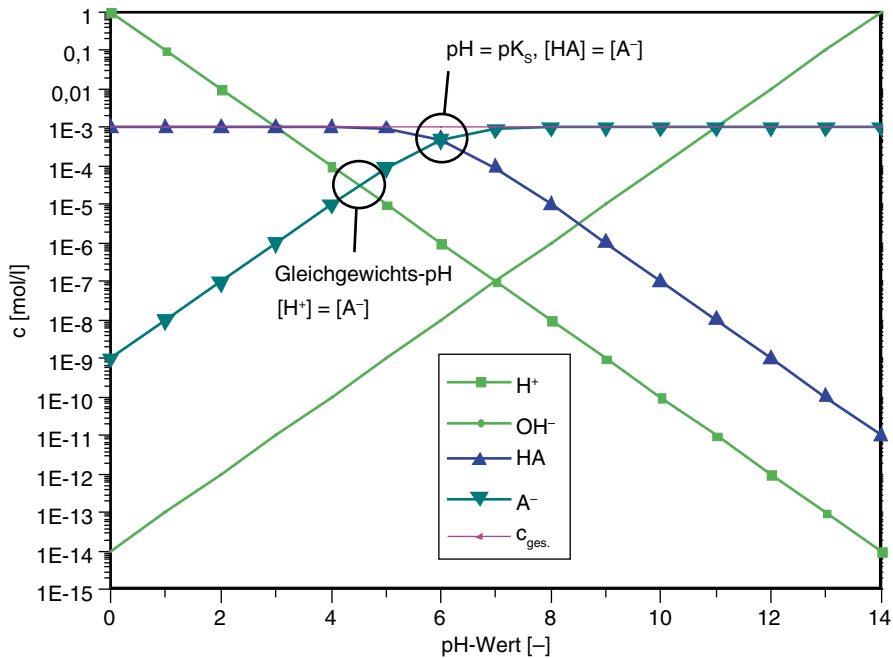


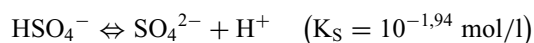
Abb. 2.3 Darstellung der Speziesverteilung einer schwachen einprotonigen Säure bei einer Gesamtkonzentration von 1 mmol/l in Abhängigkeit vom pH-Wert

Oberhalb des pK_s -Wertes liegt die Substanz überwiegend in Form der dissoziierten Säure vor. Sind keine anderen Stoffe im Wasser enthalten, so stellt sich aufgrund der Ladungsneutralität ein pH-Wert von hier ca. 4,5 ein, bei dem die Menge an H^+ -Ionen der Menge der A^- -Ionen entspricht.

Für das allgemeingültige Säure-Base-Paar HA/A^- kann der Dissoziationsgrad (Protolysegrad, α) wie folgt berechnet werden:

$$\alpha = \frac{(A^-)}{(HA) + (A^-)}$$

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung hydrochemischer Reaktionen von Säure-Base-Reaktionen in der Wasserphase sind pH-Pufferkurven in Abhängigkeit vom pH-Wert. Dabei wird die Abhängigkeit von Säure freisetzenden oder Säure bindenden Reaktionen vom pH-Wert genutzt und dargestellt. Erläutert wird dies am Beispiel der Reaktion zwischen Hydrogensulfat (HSO_4^-) und Sulfat (SO_4^{2-}), bei der 1 Proton freigesetzt bzw. gebunden wird.



$$K_S = \frac{(H^+) \cdot (SO_4^{2-})}{(HSO_4^-)} \quad (pK_S = 1,94)$$

Tab. 2.6 Verhältnis von Sulfat zu Hydrogensulfat in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. Dissoziationsgrad (pH-Pufferkurven des Säure-Base-Paares Hydrogensulfat/Sulfat)

Bezeichnung	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$	pKs-Wert	Dissoziationsgrad (α)	pH-Wert
1. Fall	1/100	1,94	0,0099 ($\sim 0,01$)	-0,06
2. Fall	1/10	1,94	0,0909 ($\sim 0,10$)	0,94
3. Fall	1/1	1,94	0,50	1,94
4. Fall	10/1	1,94	0,909 ($\sim 0,90$)	2,94
5. Fall	100/1	1,94	0,9901 ($\sim 0,99$)	3,94

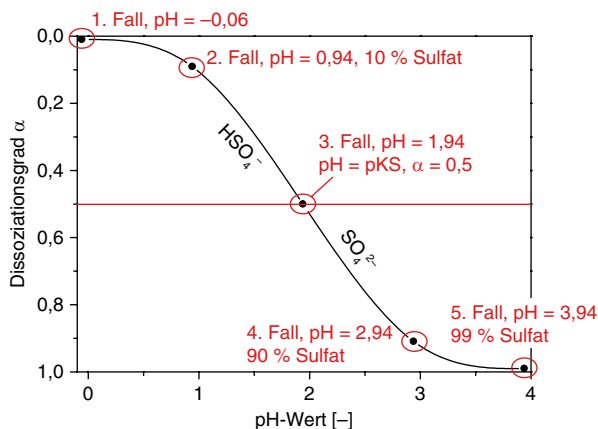
Durch Umstellung ergibt sich:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{HSO}_4^-)}$$

Durch Einsetzen der Verhältnisse von Sulfat zu Hydrogensulfat ergeben sich die in Tab. 2.6 dargestellten Zusammenhänge zwischen dem Dissoziationsgrad (α) und dem pH-Wert des Wassers.

Stellt man die in Tab. 2.6 aufgeführten fünf Wertepaare des Verhältnisses von Sulfat zu Hydrogensulfat bzw. den Dissoziationsgrad gegen den pH-Wert dar, wird die Speziesverteilung des Säure-Base-Paares in Abhängigkeit vom pH-Wert ersichtlich (Abb. 2.4). Zwischen $\text{pH} \approx 0$ und $\text{pH} \approx 4$ wird die Säurebindung (bei Eintrag von Protonen, H^+) oder Säurefreisetzung (bei Eintrag von Hydroxidionen, OH^-) bei Vorhandensein höherer Konzentrationen von Sulfat/Hydrogensulfat damit sichtbar.

Bei Säureeintrag reagiert im betreffenden pH-Bereich das Sulfation zu Hydrogensulfat und puffert damit den pH-Wert. Bei einem Baseeintrag kann das Hydrogensulfat zu Sulfat reagieren und damit den pH-Wert durch Freisetzung des Protons (H^+) ebenso abpuffern. Bei Pyritoxidationsprozessen führt diese Reaktion in sauren Bergbauseen (s. Abschn. 7) unter anderem zu einer pH-Wert-Stabilisierung (pH-Wert-Pufferung) im sauren Bereich, was eine noch stärkere Absenkung des pH-Wertes mindert, jedoch bei Entsäuerungsmaßnahmen eine starke Beharrung des

**Abb. 2.4** Darstellung der Speziesverteilung des Säure-Base-Paares Hydrogensulfat/Sulfat ($(\text{HSO}_4^-)/(\text{SO}_4^{2-})$) bzw. des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH-Wertes zwischen pH 0 und pH 4 mit verursacht. Allgemein tritt die stärkste pH-Pufferung im Bereich des pK_s -Wertes des Säure-Base-Paares auf. Dort wird eine maximale Steigung beobachtet (Abb. 2.4), was bei einem Säure- oder Baseeintrag nur zu geringen pH-Wertveränderungen führt. Oberhalb von pH 4 und unterhalb von pH 0 ist keine pH-Wertpufferung durch das Sulfat/Hydrogensulfat-Paar möglich.

Die in der Wasserphase (manchmal auch Lösungsphase genannt) z. T. relevanten pH-Pufferkurven verschiedener Säure-Base-Paare werden in Abb. 2.5 dargestellt. Neben dem bereits detailliert beschriebenen Säure-Base-Paar Hydrogensulfat/Sulfat sind die im Grund- und Bodenwasser wichtigen Säure-Base-Paare $H_2CO_3^*/HCO_3^-$, NH_4^+/NH_3 sowie HCO_3^-/CO_3^{2-} relevant, da sie z. T. in höheren Konzentrationen in der Wasserphase auftreten können.

Während die pH-Wertpufferung des Paares Hydrogensulfat/Sulfat auf den stark sauren Bereich beschränkt ist, wirkt das Säure-Base-Paar $H_2CO_3^*/HCO_3^-$ zwischen pH 4,3 und pH 8,2 und stabilisiert damit den pH-Wert im Neutralbereich. Genaues dazu findet sich im Abschn. 3 (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht). Im alkalischen Bereich wird die pH-Pufferung vor allem durch das Säure-Base-Paar HCO_3^-/CO_3^{2-} dominiert. Sollten im alkalischen Bereich höhere Konzentrationen an NH_4^+/NH_3 auftreten, so kann dieses Säure-Base-Paar ebenfalls zur pH-Stabilisierung im alkalischen Bereich beitragen. Die übrigen in Abb. 2.5 dargestellten Säure-Base-Paare im pH-Bereich zwischen pH 2 und pH 12 haben überwiegend geringe Relevanz in Grundwässern, da die meist niedrigen Konzentrationen eine intensive pH-Pufferung nicht zulassen.

• pH-Wert-Berechnung von Säuren, Basen und Salzen

Häufig ist es hilfreich, den pH-Wert einer Säure, einer Base oder auch die pH-Wertveränderung durch Zugabe eines Salzes zu einer Wasserprobe zu berechnen. Bei den nachfolgend dargestellten Überslagsrechnungen (Tab. 2.7) wird die Wirkung einer pH-Pufferung der Wasserprobe vernachlässigt, sodass die dargestellten Abschätzungen grundsätzlich uneingeschränkt nur für destilliertes Wasser oder bei sehr geringen Konzentrationen anderer pH-puffernder Substanzen gelten.

Auch die Zugabe bzw. Lösung von Salzen kann den pH-Wert eines Wassers beeinflussen (Tab. 2.8). Da Salze aus einer Säure-Base-Reaktion entstanden sind („Säure + Base \rightleftharpoons Salz + Wasser“), können die gelösten Bestandteile mit dem Wasser reagieren und dabei H^+ - oder OH^- -Ionen freisetzen oder binden. Dies ist der Fall, wenn die Anionen oder die Kationen des Salzes aus einer schwachen Säure oder Base in Kombination mit einer starken Säure oder Base gebildet wurden. So führt die Lösung und die Reaktion eines Salzes mit dem Wasser (z. B. NH_4Cl), das aus einer starken Säure (hier: HCl) und einer schwachen Base (hier: NH_4OH) gebildet wurde, zu einer pH-Wert-Absenkung. In der Wasseraufbereitung ist dies relevant bei der Zugabe von Aluminiumsulfat, Eisen(III)-Chlorid oder Eisen(III)-Sulfat als Flockungsmittel, die eine Säurefreisetzung verursachen. Abbildung 2.6 zeigt die Wirkung von Salzen auf den pH-Wert schematisch. Eine pH-Wert-Anhebung resultiert aus der Lösung eines Salzes (hier z. B. $NaHCO_3$), das aus einer schwachen Säu-

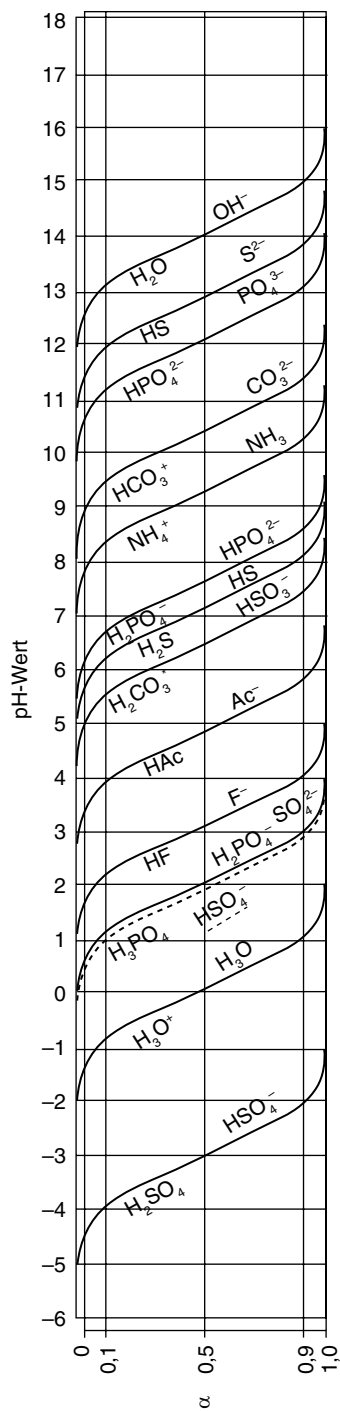


Abb. 2.5 Darstellung verschiedener Säure-Base-Paare bzw. des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom pH-Wert (das oben genauer thematisierte Säure-Base-Paar Hydrogensulfat/Sulfat (HSO_4^-)/(SO_4^{2-}) ist als gestrichelte Linie dargestellt; HAc : Essigsäure; Ac^- : Azetat)

Tab. 2.7 Abschätzende pH-Wert-Berechnung von Säuren und Basen

pH-Wertabschätzung einer	Berechnungsformel
Starken Säure ($pK_S < -2$)	$pH \cong -\log c_S$
Starken Base ($pK_B < -2$)	$pH \cong 14 + \log c_B$
Schwachen Säure ($pK_S > -2$) ($c_S = 0,1 \text{ mol/l}$)	$pH \cong -\log \left(-\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}K_S^2 + K_S \cdot c_S} \right)$
Schwachen Säure ($pK_S > -2$) ($c_S > 0,1 \text{ mol/l}$)	$pH \cong \frac{1}{2} (pK_S - \log c_S)$
Schwachen Base ($pK_B > -2$) ($c_B = 0,1 \text{ mol/l}$)	$pH \cong 14 + \log \left(-\frac{K_B}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}K_B^2 + K_B \cdot c_B} \right)$
Schwachen Base ($pK_B > -2$) ($c_B > 0,1 \text{ mol/l}$)	$pH \cong 14 - \frac{1}{2} (pK_B - \log c_B)$

c_S Gesamtkonzentration der Säure in mol/l, c_B Gesamtkonzentration der Base in mol/l, K_S Säurekonstante, $pK_S = -\log K_S$, K_B Basenkonstante, $pK_B = -\log K_B$

Tab. 2.8 Überschlägige Berechnungsformeln für die pH-Wertveränderung durch Lösung von Salzen (als Ausgangs-pH-Wert wird ein pH-Wert von 7 angenommen und es werden keine pH-puffernden Substanzen berücksichtigt; destilliertes Wasser)

pH-Wertabschätzung eines Salzes aus	Berechnungsformel
Starker Säure und starker Base (Beispiel: NaCl(s))	Fast keine pH-Wertveränderung
Starker Säure und schwacher Base (Beispiele: $NH_4Cl(s)$; $Al_2(SO_4)_3(s)$)	$pH \cong 7 - \frac{1}{2} (pK_B + \log c_{sa})$
Schwacher Säure und starker Base (Beispiel: $NaCH_3COO(s)$)	$pH \cong 7 + \frac{1}{2} (pK_S + \log c_{sa})$
Schwacher Säure und schwacher Base (Beispiel: $NH_4HCO_3(s)$)	$pH \cong 7 + \frac{1}{2} (pK_S - pK_B)$
Schwacher Säure und schwacher Base gleicher Stärke (Beispiel: $NH_4CH_3COO(s)$)	Keine pH-Wertveränderung

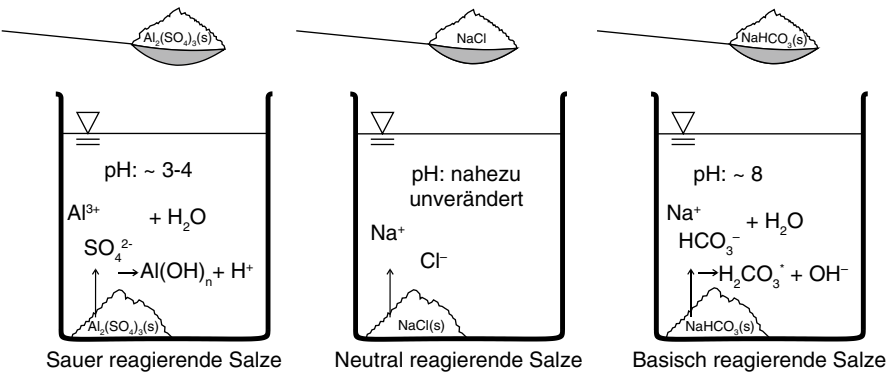
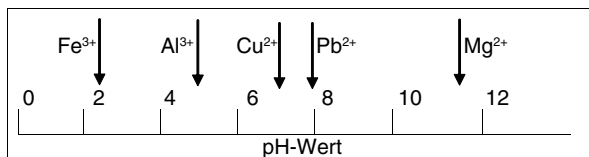


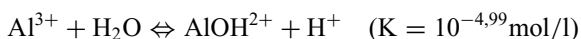
Abb. 2.6 Schematische Darstellung der Wirkung einer Salzlösung auf den pH-Wert von Wässern am Beispiel der Zugabe von Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$), Natriumchlorid (NaCl) und Natriumhydrogenkarbonat ($NaHCO_3$) zu Regenwasser oder destilliertem Wasser

Abb. 2.7 Hydrolysekonstanten der 1. Deprotonierungsstufe verschiedener Metallkationen



re (z. B. Kohlensäure, H_2CO_3^*) mit einer starken Base (hier NaOH) gebildet wurde. Eine Zugabe von NaCl, bei der das Salz aus einer starken Säure (hier HCl) und einer starken Base (hier NaOH) gebildet wurde, verändert den pH-Wert nicht oder nur geringfügig (Abb. 2.6). Tabelle 2.8 zeigt die abschätzende Berechnungsformel einer pH-Wert-Veränderung durch die Lösung und Reaktionen von Salzen im Wasser.

Bei vielen Metallkationen wird eine Säurewirkung im Wasser beobachtet. Grund ist die Bildung von Hydroxokomplexen und/oder festen Hydroxidmineralphasen. So reagieren zum Beispiel Aluminiumionen bei pH-Werten oberhalb von ca. 3,5 sauer durch Bildung von gelösten $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ -, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ -, $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ - und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Komplexen sowie durch die Fällung als $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ -Mineralphase. Dies wird auch als Deprotonierung beschrieben. Maßgebend, ab welchem pH-Wert eine Säurewirkung eintritt, ist der pH-Wert der 1. Hydrolysekonstante. Dies wird am Beispiel des Aluminiums nachfolgend dargestellt.

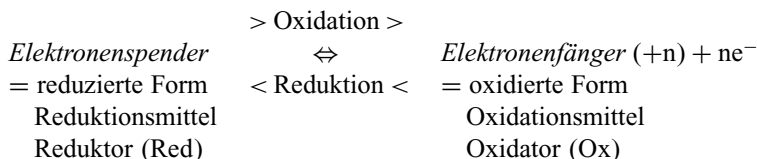


In Abb. 2.7 sind einige Hydrolysekonstanten der 1. Deprotonierungsstufen von Metallkationen in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Es findet keine nennenswerte Bildung von Hydroxokomplexen des Aluminiums bei pH-Werten unterhalb von pH 3,5 und damit auch keine Säurewirkung statt.

Oberhalb von ca. pH 3,5 reagiert das Aluminiumion in Wasser sauer. Eine große Bedeutung hat die beschriebene Säurefreisetzung durch Hydrolyse beim Eisen-III-Ion in Braunkohlenrestseen. Dort kommt es durch den Zustrom eisenhaltigen Grundwassers nach einer Oxidation zur Bildung von Fe^{3+} -Hydroxokomplexen und Fe^{3+} -Hydroxidmineralphasen und damit zur Freisetzung von Protonen, die den pH-Wert absenken und im sauren pH-Wertbereich zwischen pH 1,5 und 4 stabilisieren. Neben der pH-Pufferung des Hydrogensulfat-Sulfat-Puffers führt die Hydrolyse bei gleichzeitig hohen Sulfatkonzentrationen in den Restseen zu einer unerwünschten Stabilisierung des pH-Wertes im stark sauren pH-Bereich (s. Abschn. 7).

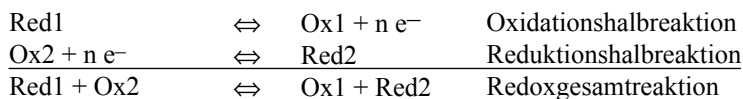
2.2.2 Redoxreaktionen

Redoxreaktionen sind Reaktionen, bei denen Elektronen (e^-) ausgetauscht werden. An jeder Redoxreaktion sind mindestens zwei Redoxpaare beteiligt. Ein Redoxpaar ist die Kombination eines Elektronenspenders (-donator) und eines konjugierten Elektronenfängers (-akzeptor).

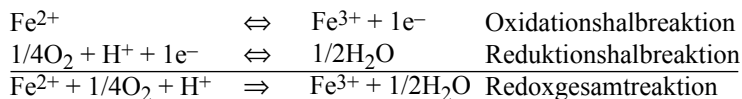


Eine Oxidation ist eine Elektronenabgabe unter Erhöhung der Oxidationszahl des Elektronenspenders bei dem Übergang aus seiner reduzierten in seine oxidierte Form (Oxidationshalbreaktion). Eine Reduktion ist eine Elektronenaufnahme unter Verminderung der Oxidationszahl des Elektronenfängers bei dem Übergang aus seiner oxidierten in seine reduzierte Form (Reduktionshalbreaktion). Oxidation und Reduktion sind stets miteinander gekoppelt (Redoxgesamtreaktion).

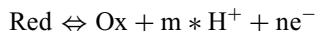
Allgemeines Beispiel:



Reales Beispiel:



Viele Redoxreaktionen sind mit einer Freisetzung oder Bindung von Protonen gekoppelt. Dabei gilt:



Reales Beispiel:



Tabelle 2.9 zeigt die häufig vorkommenden Oxidationszahlen der chemischen Elemente, die in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung relevant sind. Elemente, die nur in einer Oxidationsstufe vorkommen können, nehmen in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung nicht an Redoxreaktionen teil und sind in ihrem Verhalten deshalb nicht von einer Änderung des Redoxzustandes betroffen.

Für Redoxreaktionen können Redoxkonstanten genutzt werden, dabei gilt:

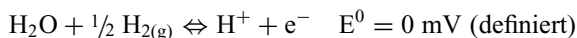
$$\begin{aligned} \text{Redoxkonstante } K_{\text{Ox}} &= \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} & \text{p}K_{\text{Ox}} &= -\log K_{\text{Ox}} \\ \text{Redoxkonstante } K_{\text{Red}} &= \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})} & \text{p}K_{\text{Red}} &= -\log K_{\text{Red}} \end{aligned}$$

Für ein konjugiertes Redoxpaar gilt:

$$\begin{aligned}K_{\text{Ox}} &= 1/K_{\text{Red}} \text{ bzw. } pK_{\text{Ox}} = -pK_{\text{Red}} \\ \log K_{\text{Ox}} &= \log 1 - \log K_{\text{Red}} \\ -\log K_{\text{Ox}} &= -\log 1 + \log K_{\text{Red}} \\ pK_{\text{Ox}} + pK_{\text{Red}} &= 0\end{aligned}$$

Die „Aktivität“ der n Elektronen wird bei diesen Redoxkonstanten nicht berücksichtigt, da in wässriger Lösung beim Elektronenaustausch zwischen mehreren Redoxpaaren keine freien Elektronen als $e^-(aq)$ (bzw. gebunden an H_2O als H_2O^-) vorliegen.

Das Redoxpotenzial ergibt eine den Redoxkonstanten K_{Ox} bzw. K_{red} gleichwertige Möglichkeit zur Angabe von Redoxgleichgewichten. Das Redoxpotenzial einer Redoxhalbreaktion (Halbelement) ist grundsätzlich nicht messbar. Jedoch kann die Differenz von Potenzialen zweier Halbreaktionen (Halbelemente) gemessen werden. Man ist daher gezwungen, einen willkürlichen Bezugspunkt des Potenzials zu wählen, mit dem alle Halbreaktionen verglichen werden. Als Bezugspunkt wird das Potenzial der Standardwasserstoffelektrode herangezogen. Diese besteht aus einem Platinblech, das in eine 1 aktive (=1,153 molare Lösung mit einer Aktivität von 1 mol/l) HCl-Lösung taucht und das von Wasserstoff bei einem Druck von 1 atm umspült wird. Diese Elektrode erhält für alle Temperaturen das Potenzial Null.



Das gegenüber der Standardwasserstoffelektrode bei 25 °C gemessene Potenzial einer 1 aktiven Me^{n+} -Salzlösung, in die das entsprechende Metall taucht, wird als Normal- oder Standardpotenzial E^0 (oder auch E^0_H) bezeichnet.

Die Aktivitätsabhängigkeit des mit einem Halbelement (galvanischen Element) gemessenen Potenzials wird durch die Nernst'sche Gleichung wiedergegeben:

$$E_H = E^0 + \frac{R * T}{n * F} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} \quad \text{für } Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$$

$$\text{Dabei: } 2,302 * \frac{R * T}{F} = 0,059$$

$$E_H = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (\text{Volt}) \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Werden Protonen freigesetzt oder gebunden, gilt:

$$E_H = E^0 + 0,059 \frac{m}{n} * \log H^+ * \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

mit:

R = Gas-Konstante = $1,9855 \text{ (cal/K} \cdot \text{mol)}$

T = absolute Temperatur (Kelvin)

n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen; Änderung der Oxidationszahl (-)

m = Anzahl der freigesetzten Protonen

F = Faraday-Konstante = $23.041 \text{ (cal/V} \cdot \text{Mol)}$

E^0 = Normal- bzw. Standardpotenzial (Volt)

E = Redoxpotenzial einer Halbzelle, eines Halbelementes (Volt)

Das gemessene Redoxpotenzial wird als E_H -Wert in Volt (V) oder Millivolt (mV) angegeben oder in den pe -Wert ($pe = -\log e^-$) umgerechnet ($pe = E_H/59 \text{ mV (-)}$ bei 25°C), der in vielen hydrogeochemischen Rechenprogrammen genutzt wird. Für 10°C ist der Umrechnungsfaktor $pe = E_H/56 \text{ mV}$.

Für das Gleichgewicht eines Redoxpaares mit Normalwasserstoffelektrode gilt:

$$pK_{Ox} = E^0 \cdot n / 0,059 \text{ bzw.}$$

$$E^0 = -\lg K_{Ox} \cdot \frac{0,059}{n}$$

$$pe^0 = 1/n \cdot \log K_{Ox} \text{ und}$$

$$pe = pe^0 + \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Der pe -Wert (E_H -Wert) charakterisiert die Lage des Gleichgewichts und die Speziesverteilung für ein konjugiertes Redoxpaar. Zwar enthalten wässrige Lösungen keine freien Elektronen, aber man kann trotzdem eine relative Elektronenaktivität (pe -Wert) definieren. So wie ein niedriger pH -Wert eine hohe $[H^+]$ -Aktivität und saure Bedingungen anzeigt, bedeutet ein niedriger pe -Wert (oder sogar ein negativer pe -Wert) eine hohe Elektronenaktivität und reduzierende Bedingungen; ein hoher pe -Wert bedeutet eine kleine Elektronenaktivität und oxidierende Bedingungen (Tab. 2.10).

Tabelle 2.10 lässt erkennen, dass – bedingt durch die Abnahme des Redoxpotenziales bei einem Eintrag einer abbaubaren organischen Substanz – zuerst die Sauerstoffreduktion wirksam wird. Ist der Sauerstoff verbraucht, beginnt die organotrophe Nitratreduktion, der eine Eisen(III)-Reduktion folgt. Anschließend beginnt die Sulfatreduktion. Eine CO_2 -Reduktion unter Freisetzung von Methan (CH_4) stellt die stärkste Reduktion dar. Diese Abfolge der Redoxreaktionen wurde in vielen Grundwasserleitern bei einem starken Eintrag abbaubarer organischer Substanz beobachtet (Leuchs 1988; Wisotzky und Eckert 1997). Froelich et al. (1979) und Berner (1980) beschrieben dies vorläufig für den marinen Bereich. Für die Wasserphase wurde eine entsprechende hydrogeochemische Modellierung mit dem Programm PHREEQC durchgeführt und in Abb. 2.8 dargestellt. Bei Zugabe abbaubarer organischer Substanz wird zuerst Sauerstoff vollständig reduziert, bevor eine Nitratreduktion beginnt. Mit der kompletten Entfernung des Nitrates beginnt dann bei rasch sinkenden pe -Werten die Sulfatreduktion, die gegen Ende durch eine Methanbildung abgelöst wird (Abb. 2.8).

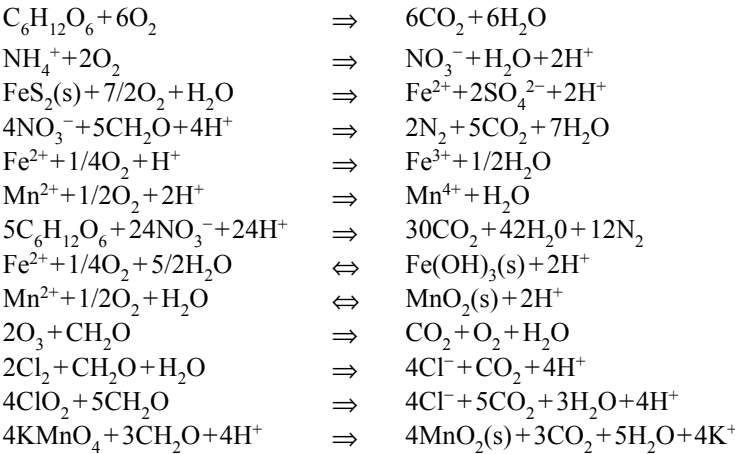
Zwischen der Nitrat- und der Sulfatreduktion würde bei Anwesenheit von reduzierbaren $Fe(III)$ -Hydroxiden eine Eisenreduktion und Freisetzung von Fe^{2+}

Tab. 2.10 Übersicht wichtiger Reduktions- und Oxidationsreaktionen in Grundwasserleitern. Die $pe^0(W)$ -Werte besitzen bei gleichen Aktivitäten des Oxidations- und Reduktionsmittels, $pH=7$ sowie $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gültigkeit und wurden z. T. aus anderen thermodynamischen Daten berechnet. (Aus Cremer 2002)

Gleichung		
<i>Reduktionsreaktion</i>		
A) Sauerstoffreduktion	$\frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$pe^0(W) = \log K(W)$ 13,75
B) Nitratreduktion	$\frac{1}{5}\text{NO}_3^- + \frac{6}{5}\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{10}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{5}\text{H}_2\text{O}$	12,65
C) Mangan(IV)-Reduktion	$\frac{1}{2}\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	6,71
D) Eisen(III)-Reduktion	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-3,13
E) Sulfatreduktion	$\frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8}\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{8}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-3,75
F) CO_2 -Reduktion	$\frac{1}{8}\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{8}\text{CH}_4(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	-4,13
<i>Oxidationsreaktion</i>		
I) Oxidation organischer Substanz	$\frac{1}{4}\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{4}\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$pe^0(W) = -\log K(W)$ -8,20
II) Sulfidoxidation	$\frac{1}{8}\text{HS}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{8}\text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8}\text{H}^+ + \text{e}^-$	-3,75
III) Eisen(II)-Oxidation	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	-3,13
IV) Nitrifikation	$\frac{1}{8}\text{NH}_4^+ + \frac{3}{8}\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{8}\text{NO}_3^- + \frac{5}{4}\text{H}^+ + \text{e}^-$	6,15
V) Mangan(II)-Oxidation	$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	6,71

auftreten. Dies wurde in Abb. 2.8 jedoch nicht dargestellt, da es nicht modelliert wurde. Das modellierte Redoxpotenzial zeigt bei Sauerstoff- sowie Nitratanwesenheit stark positive pe -Werte > 12 . Mit dem Aufbrauch des Nitrates werden schlagartig stark negative Redoxpotenzialwerte mit $pe=-3,8$ berechnet (Abb. 2.8, rechts).

Weitere Beispiele für wichtige Redoxreaktionen in Grundwasserleitern und in der Wasseraufbereitung sind:



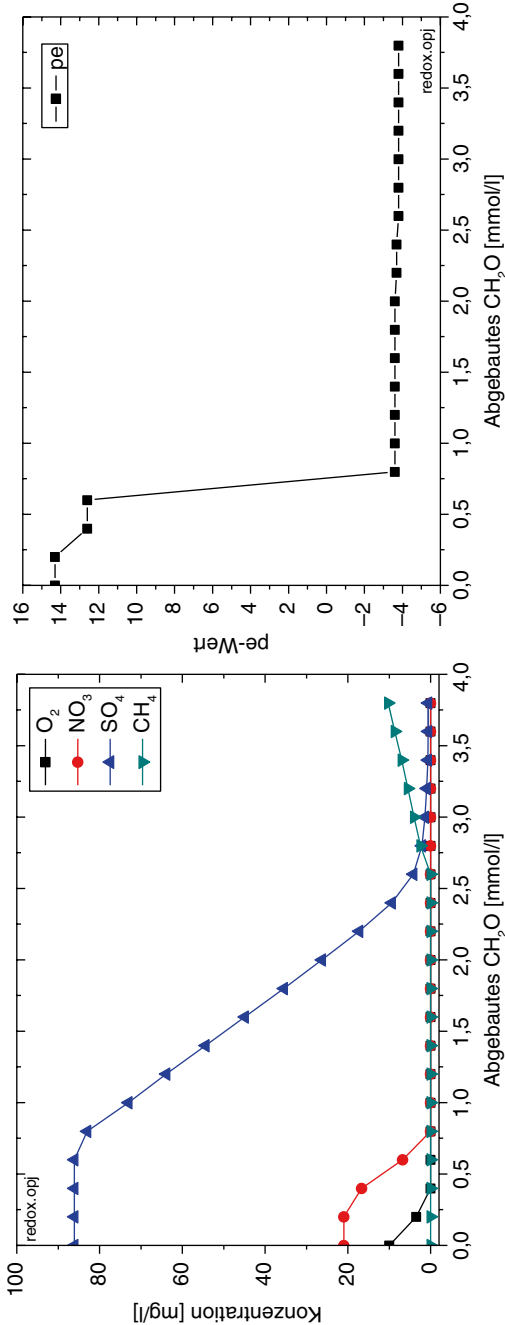


Abb. 2.8 (*links*) Entwicklung der Sauerstoff-, Nitrat-, Sulfat- und Methankonzentration bei einer hydrogeochemischen Modellierung eines quar-
tären Terrassengrundwassers (Mönchengladbach) unter Zugabe von abbaubarer organischer Substanz (als CH_2O) sowie (*rechts*) Entwicklung des
Redoxpotenzials (pe-Wert dargestellt)

Neben dem pH-Wert stellt das Redoxpotenzial eine zweite Hauptvariable dar, die die Zusammensetzung vieler Wässer stark beeinflusst. Aus diesem Grund werden häufig E_H -pH-Diagramme, auch „Stabilitätsdiagramme“ oder „PORBAIX-Diagramme“ genannt, für verschiedene Stoffe und Zusammensetzungen dargestellt. Abbildung 2.9 zeigt dies exemplarisch am Beispiel der Hydrochemie des Eisens.

Bei niedrigem Redoxpotenzial sind Fe(II)-Spezies oder -Phasen stabil. Bei höherem Redoxpotenzial wird das zweiwertige Eisen zu Eisen(III) oxidiert und fällt bei neutralen bis alkalischen pH-Werten als $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ aus, was bei der Aufbereitung eisenhaltiger Wässer genutzt wird (s. Abschn. 6).

Tabelle 2.11 zeigt typische Redoxpotenziale von Wasserproben. Während oxidierende Wässer stark positive Redoxpotenziale aufweisen, besitzen reduzierte Wasserproben niedrige oder sogar negative Redoxpotenziale.

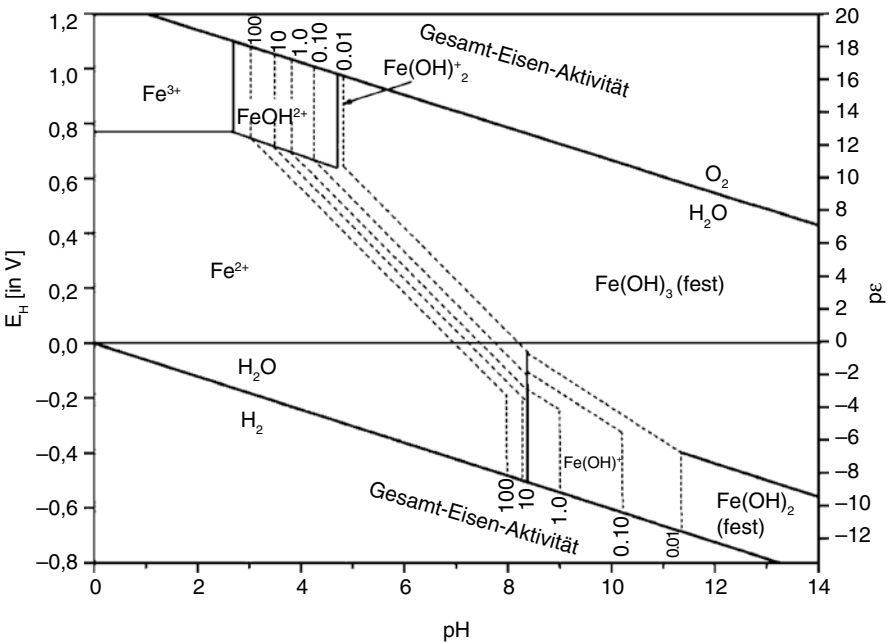


Abb. 2.9 E_H -pH-Diagramm für Eisen und Wasser bei verschiedenen Gesamt-Eisen-Aktivitäten. (Verändert nach Hem (1961))

Wasservorkommen	Typischer E_H -Bereich
Regenwasser (Gleichgewicht mit O_2)	>600 mV (theoretisch)
Trinkwasser	>300 mV
Nitrathaltiges Grundwasser ^a	>200 mV
Stark eisenhaltiges Grundwasser ^a	<200 mV
Stark reduziertes Wasser (H_2S -, CH_4 -haltig)	<-50 mV

^a Daten aus Bergmann (1999)

Tab. 2.12 Redoxhalbreaktionen und Redoxpotenziale von einigen in der Trinkwasseraufbereitung zugelassenen Oxidations- und Desinfektionsmitteln, sortiert nach dem Redoxpotenzial. (Daten aus Schmidt 2000)

Oxidations-/ Desinfektionsmittel	Redoxhalbreaktion	E^0 (mV bei 25 °C)
Ozon (O_3)	$O_3 + 2H^+ \Rightarrow O_2 + H_2O$	2.070
Wasserstoffperoxid (H_2O_2)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H_2O$ (sauer)	1.760
Permanganat (MnO_4^-)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.510
Hypochlorit (OCl^-)	$HOCl + H^+ + 2e^- \Rightarrow Cl^- + H_2O$	1.490
Chlor (Cl_2)	$Cl_2 + 2e^- \Rightarrow 2Cl^-$	1.360
Ozon (O_3)	$O_3 + H_2O + 2e^- \Rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.240
Chlordioxid (ClO_2)	$ClO_2 + e^- \Rightarrow ClO_2^-$	950
Silberionen (Ag^+)	$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag(s)$	800
Permanganat (MnO_4^-)	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \Rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	590
Sauerstoff (O_2)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^-$	400

In der Wasseraufbereitung führt die Zugabe von Oxidationsmitteln zu einer gewünschten Oxidation und z. T. Desinfektion des Wassers. Typische Redoxhalbreaktionen mit in der Wasseraufbereitung genutzten Oxidationsmitteln und deren Redoxpotenziale (E^0) werden in der Tab. 2.12 dargestellt.

Als gängige Oxidations- und Desinfektionsmittel werden in der Trinkwasseraufbereitung vor allem Ozon, Hypochlorit, Chlor und Chlordioxid eingesetzt, die ein hohes Redoxpotenzial initiieren (Tab. 2.12). Für Notfälle ist eine Zugabe von Silberionen zum Trinkwasser möglich.

Abbildung 2.10 enthält Linien, die die Stabilitätsgrenze des jeweiligen Redoxpaares in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom pe-Wert zeigen. Die oberste und die

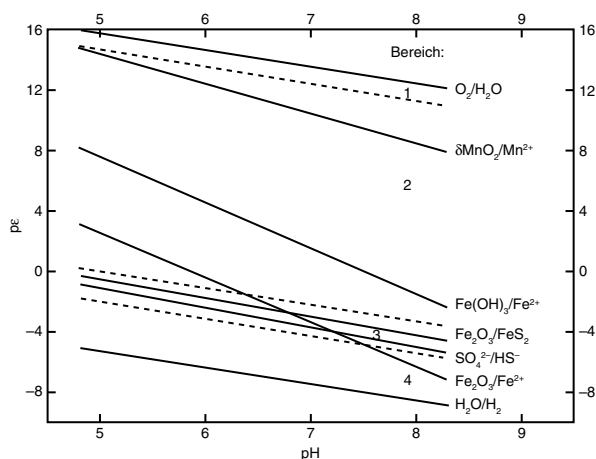


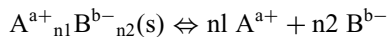
Abb. 2.10 Grenzen verschiedener Redoxpaare (*durchgezogene Linien*) sowie typische Bereiche in Grundwasserleitern, abgegrenzt durch gestrichelte Linien (1: sauerstoffhaltiges Wasser; 2: der Abbau organischer Substanz hat zu sauerstofffreien Verhältnissen geführt, ohne dass eine Sulfatreduktion eingesetzt hat, Eisen(II) und Mangan(II) sind dabei mobil; 3: Bereich der Sulfatreduktion; 4: vollständig anoxisches System). (Verändert nach Drever 1997)

unterste Linie grenzen den Stabilitätsbereich des Wassers ab. Unterhalb des Stabilitätsbereiches von Wasser findet eine Wasserzersetzung unter Wasserstoffbildung statt, oberhalb wird eine Wasserzersetzung unter Sauerstoffbildung beobachtet. Die gestrichelten Linien untergliedern typische Bereiche. Während im Bereich 1 sauerstoffhaltiges Wasser auftritt, wird im Bereich 2 kein freier Sauerstoff mehr angetroffen. Dort sind nacheinander Mangan(II) und Eisen(II) mobil. Im Bereich 3 werden durch Sulfatreduktion Schwefelwasserstoff (Geruch nach faulen Eiern) und z. T. Eisensulfidminerale gebildet. Im Bereich 4 herrschen stark anaerobe Verhältnisse vor (Abb. 2.10).

2.2.3 Lösungs-Fällungs-Reaktionen

Eine Lösung fester Elektrolyte wie Salze oder Minerale in Wasser ist immer verbunden mit Dissoziation und Hydratation. Durch die Dipolwirkung des Wassermoleküls kommt es zu einer Anlagerung des Wassers an die geladenen ionaren Bestandteile eines Salzes („Hydratation“). Dabei lagern sich die Wasserstoffenden aufgrund ihrer positiven Partialladung an die negativ geladenen Ionen des Kristallgitters und die negativ geladene Partialladung der Sauerstoffseiten des Wassers an die Kationen des Salzes (Abb. 2.11). Die Dissoziation – als Zerlegung des Salzes – führt zusammen mit der Hydratation zur Auflösung des Salzkristalles. Beides wird in Abb. 2.11 am Beispiel des NaCl-Salzes dargestellt.

Für das Gleichgewicht zwischen einem festen Elektrolyten (Salz oder Mineral als Bodenkörper) und den Ionen in der gesättigten Lösung gilt allgemein:



oder am Beispiel von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$):

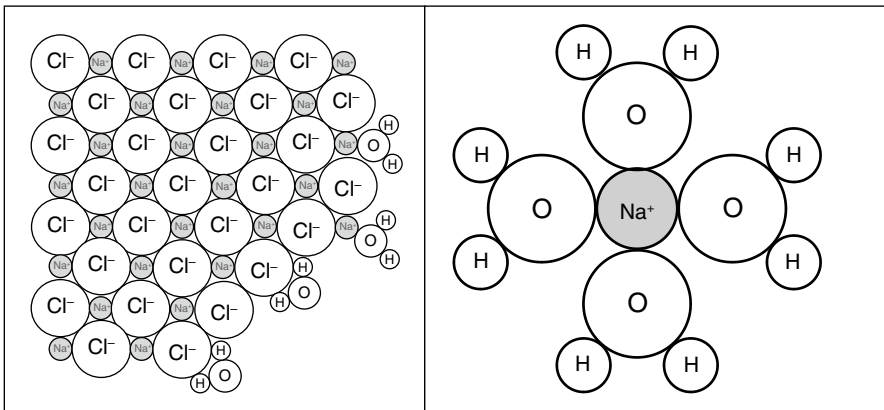


Abb. 2.11 Hydratation am Beispiel eines NaCl-Salzes (*links*) und Bildung von Hydrathüllen mit den Partialladungen des Wassers um das Natriumion nach dessen Lösung (*rechts*)

Im Lösungsgleichgewicht gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Aktivitäten allgemein:

$$K^a = \frac{(A^{a+})^{n1} \cdot (B^{b-})^{n2}}{(A^{a+}_{n1} B^{b-}_{n2}(s))}$$

oder am Beispiel des Gipses:

$$K^a = \frac{(Ca^{2+}) \cdot (SO_4^{2-}) \cdot (H_2O)^2}{(CaSO_4 \cdot 2H_2O(s))}$$

K^a ist dabei eine aktivitätsbezogene Konstante fester Elektrolyte. Das hochgestellte „a“ an der Konstante steht dabei für die Aktivität als chemisch wirksame Konzentration.

Da die Konzentrationen im reinen Feststoff konstant sind, kann man den Nenner des Massenwirkungsgesetzes in die Konstante einbeziehen, die dann Löslichkeitsprodukt (K_L^a) genannt wird.

$$\begin{aligned} \text{Allgemein: } K_L^a &= (A^{a+})^{n1} * (B^{b+})^{n2} * (C^{c-})^{n3} * (D^{d-})^{n4} \\ \text{Beispiel Gips: } K_L^a &= (Ca^{2+}) * (SO_4^{2-}) * (H_2O)^2 = 10^{-4,58} \text{ mol}^4/\text{l}^4 \end{aligned}$$

Tabelle 2.13 enthält die Löslichkeitskonstanten von überwiegend hydrogenen Mineralphasen, die in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung eine Relevanz besitzen.

Das Produkt der aus gemessenen Daten einer Wasseranalyse ermittelten Stoffaktivitäten wird als Ionenaktivitätsprodukt (IAP) bezeichnet. Dieses Ionenaktivitätsprodukt kann mit der Löslichkeitskonstante verglichen werden, um eine Aussage zur Mineralphasensättigung zu erhalten. Grundsätzlich sind dabei drei Fälle zu unterscheiden (Tab. 2.14).

Meist wird der Sättigungsgrad oder, häufiger, der Sättigungsindex angegeben.

$$\begin{aligned} \text{Sättigungsgrad } \Omega &= \frac{\text{IAP}}{K_L^a} \\ \text{Sättigungsindex } SI &= \log \frac{\text{IAP}}{K_L^a} \end{aligned}$$

Für ein beliebiges Salz kann die Löslichkeit aus dem Löslichkeitsprodukt entsprechend den folgenden Gleichungen als Näherungslösung ermittelt werden:

$$\begin{aligned} K_L^a &= (A^{n+})^m * (B^{m-})^n = K_L \\ c_{A_m^{n+} B_n^{m-} \text{ gelöst}} &= \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}} \end{aligned}$$

Tab. 2.13 Löslichkeitskonstanten von überwiegend wichtigen hydrogenen Mineralphasen in Grundwasserleitern und bei der Wasseraufbereitung (K_L hat die Einheit mol^n/l^n , Daten aus dem thermodynamischen Datensatz des Programmes PHREEQC, Phreeqc.dat bzw. wateqf.dat)

Name	Reaktion	Log K_L^*
<i>Karbonate</i>		
Calcit	$\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8,48
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-17,09
Siderit	$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10,89
Aragonit	$\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8,336
Rhodochrosit	$\text{MnCO}_3 = \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-11,13
Strontianit	$\text{SrCO}_3 = \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-9,271
Witherit	$\text{BaCO}_3 = \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,562
<i>Sulfate</i>		
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,58
Anhydrit	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,36
Baryt	$\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-9,97
Melanterit	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 7\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-2,209
Coelestin	$\text{SrSO}_4 = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-6,63
<i>Halogenide</i>		
Fluorit	$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	-10,6
Silberchlorid ^{*12}	$\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	-10,0
Silberbromid ^a	$\text{AgBr} = \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	-12,3
Halit	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	1,582
<i>Hydroxide</i>		
Eisen(III)-Hydroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4,891
Goethit	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1
Hämatit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-4,008
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	8,11
Aluminiumhydroxid	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	10,8
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22,8
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16,84
<i>Sulfide</i>		
Pyrit	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-18,479
FeS(ppt)	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-3,915
Mackinawit	$\text{FeS} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-4,648
Sphalerit	$\text{ZnS} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	-11,618
Cuprit	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+ = 2\text{Cu}^+ + \text{HS}^-$	-34,619
<i>Silikate</i>		
SiO ₂ (amorph)	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2,71
Chalcedon	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3,55
Quarz	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3,98

^a Daten aus Latscha und Klein (1996)

Tab. 2.14 Aussagen zur Mineralsättigung aus dem Verhältnis von Ionenaktivitätsprodukt (IAP) zur Löslichkeitskonstante (K_L)

Vergleich IAP und K_L	Aussage/Einschätzung
$IAP < K_L$	Lösung ist untersättigt an der betreffenden Mineralphase, d. h. eine weitere Lösung ist möglich, eine Ausfällung nicht
$IAP \equiv K_L$	Lösung ist gesättigt an der betreffenden Mineralphase, d. h. das Löslichkeitsgleichgewicht wird durch diese Mineralphase eingestellt. Bei Zugabe der betreffenden Ionen sollte ohne Beachtung kinetischer Effekte eine Ausfällung eintreten. Bei Entzug der betreffenden Ionen aus der Lösung sollte bei Anwesenheit des Minerals eine Auflösung dieses Minerals erfolgen
$IAP > K_L$	Lösung ist übersättigt an der betreffenden Mineralphase. Eine Ausfällung sollte ohne Beachtung kinetischer Effekte eintreten. Real muss häufig eine Übersättigung eintreten, damit eine Ausfällung beginnt. Ein erheblich größeres Ionenaktivitätsprodukt gegenüber der Löslichkeitskonstante weist darauf hin, dass die Mineralphase keine Relevanz im untersuchten System hat

Da dabei kein Unterschied von Aktivität und Konzentration sowie keine Komplexbildungen berücksichtigt werden, wird eine zu geringe Löslichkeit ermittelt. Führt man die Berechnung am Beispiel der Gipslöslichkeit durch, ergibt sich eine Löslichkeit von nur 863 mg/l. Wird in der Berechnung zusätzlich zwischen Aktivität und Konzentration unterschieden, so ergibt sich eine Gipslöslichkeit von 1.740 mg/l durch eine iterative Lösung unter Berechnung der Ionenstärke. Durch Komplexbildung steigt diese Zahl nochmals auf 2.610 mg/l durch die reine Gipslösung an.

Sowohl das Ionenaktivitätsprodukt als auch die Löslichkeitskonstante sind auf Aktivitätsbasis bezogen. Um den Effekt des Unterschiedes zwischen Konzentration und freier Aktivität zu demonstrieren, wurde mit Hilfe des hydrogeochemischen Rechenprogrammes PHREEQC die Gipslöslichkeit in Abhängigkeit einer vorgegebenen NaCl-Konzentration berechnet (Tab. 2.15).

Tabelle 2.15 lässt erkennen, dass die Gipslöslichkeit in Abhängigkeit des Fremdionenanteiles (hier NaCl-Konzentration) durch den Ionenstärkeneffekt erheblich beeinflusst wird. Die Erhöhung der NaCl-Konzentration von 0,001 auf 1 mol/l lässt nahezu eine Verdreifachung der Gipslöslichkeit zu.

Bei gut wasserlöslichen Substanzen wird häufig die Gesamtlöslichkeit der Verbindung/des Salzes und seltener die Löslichkeitskonstante K_L angegeben.

Tab. 2.15 Hydrogeochemisch berechnete Gipslöslichkeit in Abhängigkeit der vorgegebenen NaCl-Konzentration einer Wasserprobe

NaCl-Konzentration (mol/l)	NaCl-Konzentration (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Gipslöslichkeit (mg/l)
1,000	58.440,00	1.589,0	3.767	6.779
0,100	5.844,00	874,0	2.071	3.724
0,010	584,40	658,5	1.562	2.807
0,001	58,44	626,0	1.483	2.665

Tab. 2.16 Gesamtlöslichkeiten von verschiedenen gut wasserlöslichen Salzen (mg/kg Lösung bei 20 °C). (Daten aus Freier 1976)

Halogenide	Gesamtlöslichkeit (mg/kg) bei 20 °C	Sulfate	Gesamtlöslichkeit (mg/kg) bei 20 °C	Nitrate	Gesamtlöslichkeit (mg/kg) bei 20 °C
NaCl	265.000	FeSO ₄	210.000	Ca(NO ₃) ₂	562.000
CaCl ₂	425.000	K ₂ SO ₄	100.000	KNO ₃	240.000
AlCl ₃	316.000	MgSO ₄	258.000	NaNO ₃	520.000
FeCl ₂	386.000	MnSO ₄	387.000	Mg(NO ₃) ₂	415.000
FeCl ₃	480.000	Na ₂ SO ₄	162.000		
KCl	255.000	ZnSO ₄	350.000		
LiCl	450.000				
MgCl ₂	352.000				
MnCl ₂	423.000				
NH ₄ Cl	270.000				
KBr	394.000				
NaBr	475.000				

Tabelle 2.16 enthält exemplarisch Angaben der Gesamtlöslichkeit verschiedener Halogenid-, Sulfat- und Nitratsalze. Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit kommt es nur selten zum Erreichen der Sättigung an entsprechenden Salzen bei Grundwasserproben. Entsprechend hohe gelöste ionare Konzentrationen werden im Grundwasser meist nur im Umfeld von entsprechenden Lagerstätten beobachtet. Bei Nitratsalzen führt deren hohe Wasserlöslichkeit zu einer Belastung des Sicker- und Grundwassers beim Einsatz von Nitratdüngesalzen, da praktisch keine Begrenzung der Löslichkeit gegeben ist (s. Abschn. 11).

Neben dem Fremdioneneinfluss durch Ionenstärkeneffekte und Komplexbildung wird die Wasserlöslichkeit eines Mineralen auch von der Temperatur sowie dem Druck oder Partialdruck bestimmter Gase beeinflusst. Dies ist von Mineral zu Mineral verschieden und muss im Einzelfall bei entsprechender Problemstellung untersucht werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verschiedener Minerale ist in Abb. 2.12 im Bereich von 0 bis 100 °C dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Löslichkeit von Gips und von SiO₂(amorph) mit sinkender Temperatur stark abnimmt. Sollte bei geothermischer Nutzung eines Grundwasserleiters ein Gleichgewicht mit Gips oder SiO₂(amorph) im Reservoir gegeben sein, kann es damit bei Wärmeentzug zu einer erheblichen Ausfällung von Gips sowie SiO₂(amorph) kommen. Die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit von Baryt von der Temperatur ist sehr gering, jedoch wird auch hier bei einer Temperaturabnahme eine deutliche Verminderung der Wasserlöslichkeit eintreten, die zu einer Ausfällung auf dem Wärmetauscher führen kann (Abb. 2.12). Eine Ausfällung von Calcit im größeren Umfang ist hingegen unter geschlossenen Bedingungen nicht zu erwarten, da nur eine geringe Abnahme der Löslichkeit eintritt. Wird die Rechnung mit einem konstanten CO₂-Partialdruck (hier 0,01 atm) durchgeführt, steigt die Löslichkeit sogar an. In offenen Systemen kann jedoch eine starke Ausfällung von Calcit eintreten, wie sie auch bei Austritt von Grubenwasser im Ruhrgebiet beobachtet wird (Abschn. 13).

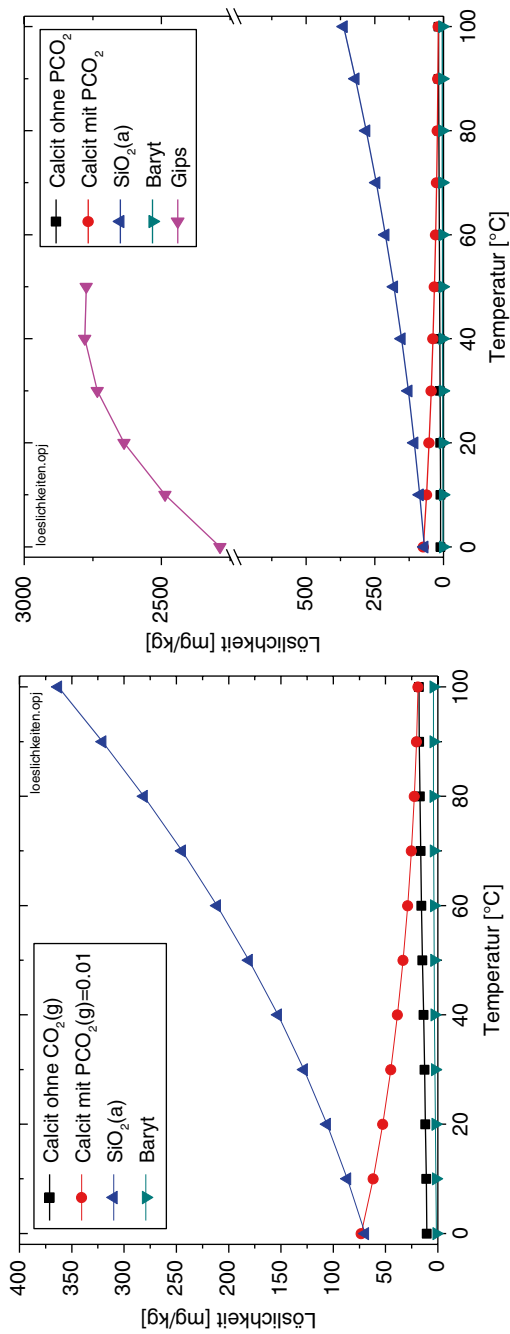
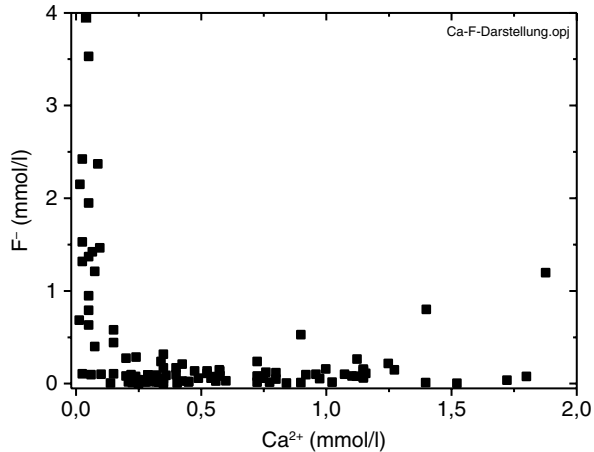


Abb. 2.12 Abhängigkeit der Löslichkeit unterschiedlicher Minerale (Calcit; Calcit und PCO₂=0,01; SiO₂(a), Baryt, Gips) bei Temperaturen von 0 bis 100 °C (PHREEQC-Modellierung; Gipslöslichkeit bis 50 °C, da oberhalb von 58 °C die Umwandlung zu Anhydrit stattfindet)

Abb. 2.13 Darstellung der gemessenen Fluorid- und Calciumkonzentration von Grundwässern aus Äthiopien, die durch ihre negative Korrelation einen Hinweis auf eine Begrenzung der Löslichkeit durch die Mineralphase $\text{CaF}_2(\text{s})$ (Fluorit, Flussspat) gibt



Zur Erkennung der Begrenzung der Konzentration von Wasserinhaltsstoffen durch Lösungs- und Fällungsreaktionen kann neben der Berechnung von Sättigungsindizes auch eine negative Korrelation der Konzentrationen der beteiligten Ionen einer Verbindung (Salz) genutzt werden. Dies wird nachfolgend am Beispiel der gemessenen Calcium- und Fluoridkonzentration von Grundwässern aus Äthiopien illustriert.

In Äthiopien werden vielfach durch Lösung von Fluor aus jungen vulkanischen Gesteinen hohe Fluoridkonzentrationen im Grundwasser und im Trinkwasser beobachtet, die ernste Gesundheitsschäden verursachen können.

Die Fluoridkonzentration wird dabei häufig durch die Einstellung des Löslichkeitsproduktes der Mineralphase Fluorit ($\text{CaF}_2(\text{s})$; auch Flussspat genannt) begrenzt. Trägt man die gemessenen Fluoridkonzentrationen gegen die gemessenen Calciumkonzentrationen auf, so wird eine negative Korrelation beider Wasserinhaltsstoffe erkennbar (Abb. 2.13). Bei Begrenzung der Konzentration von Fluor durch das Löslichkeitsprodukt von Fluorit (Gl. 2.1) führen niedrige Calciumkonzentrationen zu hohen Fluorkonzentrationen und umgekehrt, wodurch eine negative Korrelation beider Parameter eintritt.

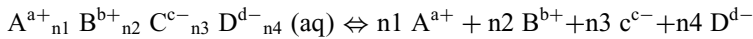
$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{F}^-]^2 = 10^{-10,6} \text{ mol}^3/\text{l}^3 \quad (2.1)$$

Dies ist in vielen Grundwässern Äthiopiens gegeben (Abb. 2.13). Vergleichbares wird in den Grundwässern des Emschermegels im Münsterland beobachtet (s. Abschn. 12).

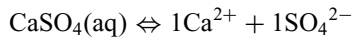
2.2.4 Komplexbildung und -dissoziation

Eine Komplexverbindung in Wasser ist ein gelöster Bestandteil, der sich aus anderen gelösten Bestandteilen zusammensetzt. Ein oder mehrere Kationen (Zentralion)

reagieren dabei mit Anionen (Liganden) und bilden einen Komplex bzw. ein Ionenpaar entsprechend der folgenden generellen Gleichung:



oder am Beispiel des $CaSO_4$ -Komplexes:



$$K_D = \frac{(A^{a+})^{n1} \cdot (B^{b+})^{n2} \cdot (C^{c-})^{n3} \cdot (D^{d-})^{n4}}{(A^{a+}_{n1} B^{b+}_{n2} C^{c-}_{n3} D^{d-}_{n4} (aq))} = \text{Komplexdissoziationskonstante}$$

$$K_A = \frac{1}{K_D} = \text{Komplexassoziationskonstante}$$

oder am Beispiel des Calciumsulfat-Komplexes:

$$K_D = \frac{(Ca^{2+}) \cdot (SO_4^{2-})}{(CaSO_4(aq))} = 10^{-2.3} \text{ mol/l}$$

$$K_A = 10^{2.3} \text{ mol/l}$$

Komplexe können positiv oder negativ geladen sein, oder sie sind ohne Ladung, wie der Calciumsulfatkomplex. Tabelle 2.17 zeigt einige Komplexverbindungen und ihre jeweiligen Komplexassoziationskonstanten.

Da sich Komplexverbindungen aus freien Ionen bilden, diese jedoch nicht in das Löslichkeitsprodukt eingehen, erhöht sich die Wasserlöslichkeit für Mineralphasen durch Komplexbildung. Generell gilt:

$$\text{Gelöste Stoffmenge} = \sum [(\text{freier Ionen}) + (\text{komplex gebundener Ionen})]$$

So beträgt die Löslichkeit von Gips bei 25 °C 2.610 mg/l. Ohne entsprechende Komplexreaktionen ist die Löslichkeit mit ca. 1.740 mg/l Gips deutlich geringer. Ohne die Bildung von Komplexen mit Hydroxiden würde z. B. die Löslichkeit von Gibbsit ($Al(OH)_3(s)$) mit zunehmendem pH-Wert durch Erhöhung der OH^- -Ionenmenge abnehmen. Real wird jedoch bei alkalischen pH-Werten sogar eine Zunahme der Al-Löslichkeit beobachtet (Abb. 2.14). Dies liegt an der Bildung des $Al(OH)_4^-$ -Komplexes, der bei alkalischen pH-Werten die Löslichkeit erneut zunehmen lässt. Beim Einsatz von Aluminiumchlorid als Flockungsmittel (s. Abschn. 6) wird deshalb ein optimaler pH-Wert von ca. 6,5 angestrebt (Abb. 2.14), da dort die Aluminiumlöslichkeit am geringsten ist und das Aluminium praktisch vollständig ausgefällt wird. Ein ähnliches Verhalten wird auch für das Eisen(III)-Hydroxid

(Fe(OH)₃(s)) beobachtet, das auch als Flockungsmittel in Form von FeCl₃- oder Fe₂(SO₄)₃-Zugaben eingesetzt wird. Der optimale pH-Wert liegt für diese Stoffe bei ca. pH 9.

Eine zentrale Aufgabe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes ist es daher, aus der analytisch ermittelten Gesamtkonzentration die Konzentrationen und Aktivitäten der freien und komplex gebundenen Stoffe zu berechnen. Dies nennt man die Ermittlung der Speziesverteilung einer Wasserprobe.

2.2.5 Gas-Wasser-Reaktionen

Die Lösung schwer löslicher Gase (N₂, O₂, Ar etc.) in Wasser ist ein weitestgehend physikalischer Vorgang. Die Lösung leicht löslicher Gase (NH₃, CO₂) in Wasser ist ein physikalischer Lösungsvorgang mit chemischen Reaktionen und führt deshalb zu grundsätzlich erhöhten Werten. Die Löslichkeit kann mit Hilfe des HENRY-Gesetzes entsprechend der nachfolgenden Gleichung ermittelt werden:

$$c_i(\text{aq}) = p_i(\text{g}) \cdot K_H \text{ (Henry-Gesetz)}$$

mit: $c_i(\text{aq})$ in mol/l und $p_i(\text{g})$ in atm

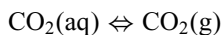
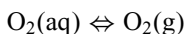
K_H = Henry-Konstante in mol/l atm

Für das Beispiel des Sauerstoffes bei 25 °C für trockene Luft gilt:

$$\begin{aligned} \text{O}_2(\text{aq})[\text{mol/l}] &= 0,2095 \text{ atm} \cdot 1,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l atm} \\ &= 2,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} (= 8,48 \text{ mg/l}) \end{aligned}$$

Bei konstanter Temperatur ist die Löslichkeit des Gases i in Wasser proportional zum Partialdruck des Gases i in der Gasphase. Proportionalitätsfaktor ist die stoffspezifische Henry-Konstante. Die in Tab. 2.18 genannten Henry-Konstanten können zur Berechnung der Gaslöslichkeit genutzt werden.

Der Gasaustausch mit der Atmosphäre wird für die gelösten Gase formal wie folgt und am Beispiel des Sauerstoffs, Kohlendioxids sowie des Tetrachlorethens (C₂Cl₄; „Per“) dargestellt:



Für Temperaturen zwischen 0 und 30 °C wurden die in Tab. 2.19 genannten Konzentrationen im Gleichgewicht mit der Atmosphäre berechnet.

Tab. 2.18 Henry-Kons-
tanten für Gase bei 25 °C.
($pK_H = -\log K_H$; Daten aus
Parkhurst und Appelo 1999)

Gas	K_H (mol/l atm)	pK_H
CO ₂	$34,04 \times 10^{-3}$	1,468
CH ₄	$1,413 \times 10^{-3}$	2,850
N ₂	$0,652 \times 10^{-3}$	3,186
O ₂	$1,265 \times 10^{-3}$	2,898
NH ₃	$15,96 \times 10^{-3}$	1,797

Tabelle 2.19 lässt erkennen, dass die Löslichkeit der aufgeführten Gase mit zunehmender Temperatur generell abnimmt. Die Sauerstofflöslichkeit ist dabei für alle kiemenatmenden Organismen in Oberflächengewässern und in der Wasseraufbereitung von Interesse. Werden höhere gelöste Sauerstoffkonzentrationen benötigt, so wird in der Wasseraufbereitung häufig auf technischen Sauerstoff zurückgegriffen, der bei 10 °C O₂-Konzentrationen von ca. 54 mg/l produzieren kann (Tab. 2.20). Die Löslichkeit des Kohlendioxids ist im Gleichgewicht mit der Atmosphäre sehr gering. Sie wird jedoch im Gleichgewicht mit einem höheren CO₂-Partialdruck der Böden erheblich gesteigert. Bei einem 100-fach höheren CO₂-Partialdruck werden dann bereits 72 mg/l CO₂ gelöst. Ist gleichzeitig CaCO₃ in der Festphase vorhanden, erhöht sich die gelöste CO₂-Gesamtkonzentration (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻) auf ca. 350 mg/l. Als Reinphase sind bei 10 °C ca. 2.300 mg/l Kohlendioxid löslich (Tab. 2.20).

2.2.6 Ionenaustausch und Sorption

Ionenaustausch und Sorption sind oberflächenkontrollierte Reaktionen. Durch Adsorption werden Bestandteile an der Oberfläche von Feststoffen des Grundwasser-

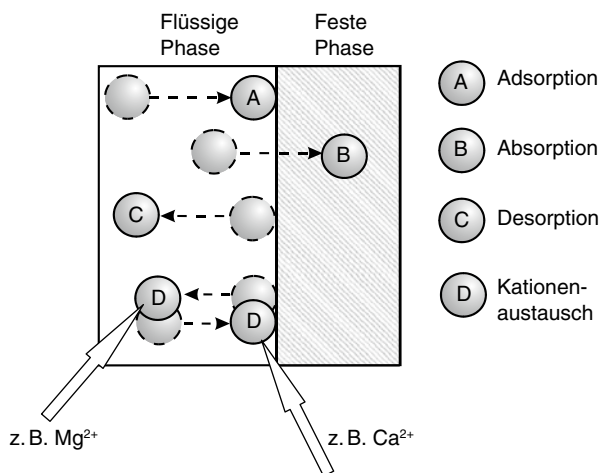
Tab. 2.19 Löslichkeiten von Gasen (mg/l) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 30 °C im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (O₂: 0,2095 atm; N₂: 0,7809 atm; CO₂: 0,00033 atm; CH₄: 0,000052 atm)

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
O ₂	14,58	11,27	9,08	7,53
N ₂	22,46	17,63	14,51	12,40
CO ₂	1,0	0,72	0,51	0,38
CH ₄	0,0021	0,0016	0,0013	0,0011

Tab. 2.20 Löslichkeiten von Gasen (mg/l) in destilliertem Wasser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 30 °C im Gleichgewicht mit der Reinphase (Partialdruck jeweils 1 atm)

Gas	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
O ₂	69,92	54,25	43,98	36,75
N ₂	29,42	23,12	19,01	16,24
CO ₂	3346	2318	1688	1257
CH ₄	41,33	31,50	25,25	21,12

Abb. 2.15 Graphische Darstellung von Adsorption, Absorption, Desorption und Kationenaustausch. (Aus Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)



leiters angelagert. Die Absorption lagert die Stoffe im Inneren der Festphase an. Da die Prozesse meist nicht im Einzelnen lokalisiert werden, spricht man allgemein von Sorptionsprozessen. Stoffe, die sorbiert werden, können bei Nachlassen der gelösten Stoffkonzentrationen erneut in die Wasserphase abgegeben werden (Desorption; Abb. 2.15). Insbesondere Humus, Tonminerale, Oxide oder auch Rußpartikel haben eine hohe spezifische und elektrisch geladene Oberfläche zur Anlagerung. In der Wasseraufbereitung werden dazu häufig Aktivkohle oder Zeolithe eingesetzt, um vor allem unpolare organische Schadstoffe der Wasserphase oder Gasphase zu entziehen.

Kationenaustausch führt zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den Kationen der Bodenlösung/des Grundwassers und dem Kationenbelag der zum überwiegenden Anteil negativ geladenen Bodenteilchen (Tonminerale, Humus, Eisenoxide, Aluminiumoxide). Der Austausch von Kationen an der Grenzfläche feste Phase – flüssige Phase findet daher in äquivalenten Mengen statt (Abb. 2.15). Der Austausch von Calcium gegen Natrium z. B. bei Meerwasserintrusionen in Grundwasserleitern kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden, bei dem das „X“ für die 2-fach negativ geladene, Kationen tauschende Festphase steht:



Die Kationenaustauschkapazität wird in mmol(eq)/kg angegeben. Für sandig-kiesiges Material der Hauptkiesserie in der Niederrheinischen Bucht wurden von Lenk (2008) und Cremer (2002) Kationenaustauschkapazitäten zwischen 4 und ca. 6 mmol(eq)/kg ermittelt. Englert et al. (2000) untersuchten einen sandig-kiesigen Grundwasserleiter der Rurterrasse und ermittelten an 70 Proben eine geometrisch gemittelte Kationenaustauschkapazität von 4,4 mmol(eq)/kg. Houben et al. (2001) konnten für sandige Grundwasserleiter des Bourtanger Moores im Emsland eine

mittlere Kationenaustauschkapazität von ca. 10 mmol(eq)/l nachweisen. Oberböden besitzen eine deutlich höhere Kationenaustauschkapazität, da der bindige Feinkornanteil und der organische Kohlenstoffgehalt (oder Humusgehalt) die Hauptverursacher des Kationenaustausches darstellen (Appelo und Postma 2005; Ad-Hoc-Arbeitsgruppe Boden 2005). Für Böden gibt die AD-Hoc-Arbeitsgruppe Boden (2005) potentielle Kationenaustauschkapazitäten zwischen 20 und 380 mmol(eq)/kg an.

Literatur

- AD-HOC-ARBEITSGRUPPE BODEN (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung, Schweizerbart Sbe Vlgsh., Stuttgart, 438 S.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2. Ausgabe, Balkema Publishers, Rotterdam, 649 S.
- BERGMANN, A. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen anoxischer Redoxprozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht – Im Umfeld des Tagebaues Garzweiler I. Bochumer Geologische und Geotechnische Arbeiten, 51, 167 S.
- BERNER, R.A. (1980): Early diagenesis: A theoretical approach, Princeton University Press, Princeton, 241 S.
- CREMER, N. (2002): Schwermetalle im Grundwasser Nordrhein-Westfalens unter besonderer Berücksichtigung des Nickels in tieferen Grundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 60, 178 S.
- DEUTSCH, W.J. (1997): Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to contaminations, CRC Press, Florida, 221 S.
- DREVER, J.I. (1997): The Geochemistry of natural water: Surface and groundwater environments, Prentice Hall, Lebanon, 436 S.
- DVWK (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme – Teil 1, Schriften, Bd. 110, 288 S.
- DVWK (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme – Teil 2, Schriften, Bd. 111, 397 S.
- ENGLERT, A., HASHAGEN, U., JAEKEL, U., NITSCHKE, O., SCHWARZE, H., VEREECKEN, H. (2000): Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser – Untersuchungen am Testfeld Krauthausen. Grundwasser, 5, 3, 115–124 S.
- FREIER, R.K. (1976): Aqueous solutions. Data for Inorganic and Organic Compounds, 1: 440 S.
- FROELICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L., LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMANN, B., MAYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43: 1075–1090 S.
- GARREL, R.M. & CHRIST, C.L. (1965): Solutions, minerals and equilibria, Freeman Cooper Co, San Francisco.
- HEM, J.D. (1961): Stability field diagrams as aids in iron Chemistry studies, Journal of American Water Works Association, 53, 2, 211–228 S.
- HEM, J.D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. US Geological Survey. Water-Supply Paper, 2254.
- HOUBEN, G., BÄBLER, N., MARTINY, A., LANGGUTH, H.-R., PLÜGER, W.L. (2001): Modellansätze zur langfristigen Entwicklung der Grundwasserqualität im Bourtanger Moor (Emsland). Grundwasser, 3/2001, 103–112 S.
- LANGMUIR, D. (1997): Aqueous environmental Geochemistry, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, 600 S.
- LATSCHA, H.P. & KLEIN, H.A. (1996): Anorganische Chemie, Springer Verlag, Berlin, 453 S.
- LENK, S. (2008): Grundwasserbeschaffenheit und hydrogeochemische Prozesse in Rheinischen Braunkohlenabraumkippen und in deren Abstrom. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, 13, 133 S.

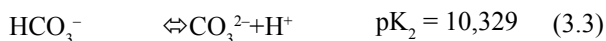
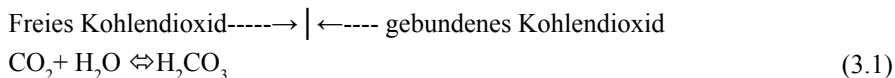
- LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 52, 106 S.
- MATTHESS, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers – Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2, 498 S.
- MERKEL, B. & PLANER-FRIEDRICH, B. (2008): Grundwasserchemie – Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme, Springer Verlag, Berlin, 242 S.
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259; U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 312 S.
- SCHMIDT, W. (2000): Unerwünschte Stoffreaktionen bei der Wasseraufbereitung und Wasserverteilung. In: DVGW (Hrsg.): Intensivschulung, Kurs 5, Wasserchemie, 42 S.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie, Verlag der Fachvereine, Zürich, 388 S.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1996): Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Singapore, 1022 S.
- VAN BERK, W. & HANSEN, C. (2005): Hydrogeochemische Stoffflussmodelle – Leitfaden zur Modellierung der Beschaffenheitsentwicklung von Grund- und Rohwässern, Springer Verlag, Berlin 226 S.
- WISOTZKY, F. & ECKERT, P. (1997): Sulfat-dominiert BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes. Grundwasser, 1: 11–21 S.
- WISOTZKY, F., EISENBERG, V., MÄURER, D., MIES, B.-M. (2006): Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. Zusammenhänge zwischen Untergrundaufbau, Stoffverhalten, Messstellenausbau und Analysenergebnissen. In: LANDESUMWELTAMT NORD-RHEIN-WESTFALEN (Hrsg.): Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. MALBO, Essen, Heft 25, 113 S.

Kapitel 3

Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

3.1 Grundlagen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht umfasst wesentliche Reaktionen in Gewässern. Es beeinflusst die Konzentrationen von Hydrogenkarbonat- (HCO_3^-) und Karbonationen (CO_3^{2-}), die des freien Kohlendioxids (CO_2 und H_2CO_3) sowie zum Teil die Calcium- (Ca^{2+}) und Magnesiumkonzentrationen (Mg^{2+}). Zudem beeinflusst das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht den pH-Wert eines Wassers. Das freie Kohlendioxid beinhaltet das gelöste CO_2 sowie in geringerem Umfang die gebildete Kohlensäure (H_2CO_3). Beides zusammen wird auch als H_2CO_3^* bezeichnet. Das gebundene Kohlendioxid tritt bei pH-Werten zwischen 4,3 und 8,2 in Form des Hydrogenkarbonats (HCO_3^-) und bei pH-Werten oberhalb von 8,2 auch als Karbonation (CO_3^{2-}) im Wasser auf.



Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflusst den pH-Wert und hat entscheidenden Einfluss auf das pH-Puffervermögen eines Wassers, d. h. auf die „Dämpfung“ von pH-Veränderungen bei Zugabe oder Eintrag von Säuren und Basen („pH-Pufferkapazität“). Ein Wasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, wenn es in Kontakt mit Kalk ($\text{CaCO}_3(\text{s})$; Calcit/Aragonit) weder zur Auflösung noch zur Ausfällung von Kalk kommt.

Im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist dem gebundenen Kohlendioxid ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) eine bestimmte Menge freien Kohlendioxids zugehörig, und dieses wird deshalb als freies zugehöriges Kohlendioxid bezeichnet (Abb. 3.1). Die Menge wird stark vom pH-Wert des Wassers beeinflusst (Gl. 3.2 und 3.3). Die freie

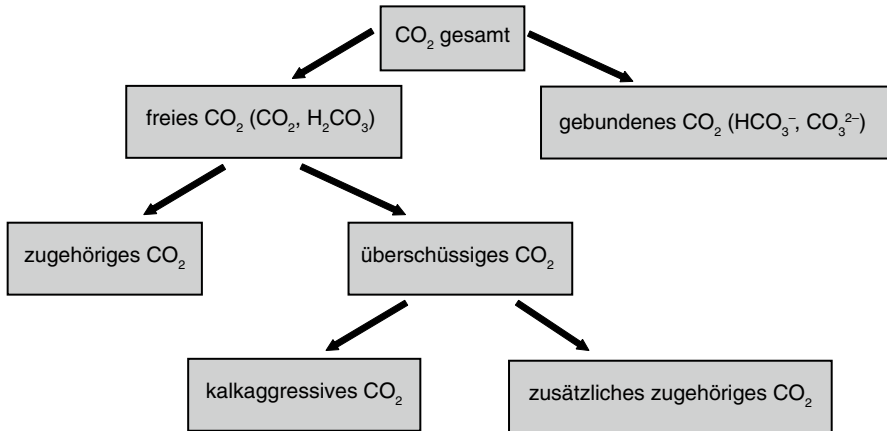
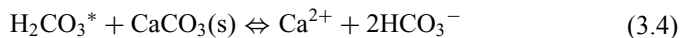


Abb. 3.1 Bezeichnung und Abhängigkeiten der verschiedenen Kohlendioxidspezies in einer Wasserprobe

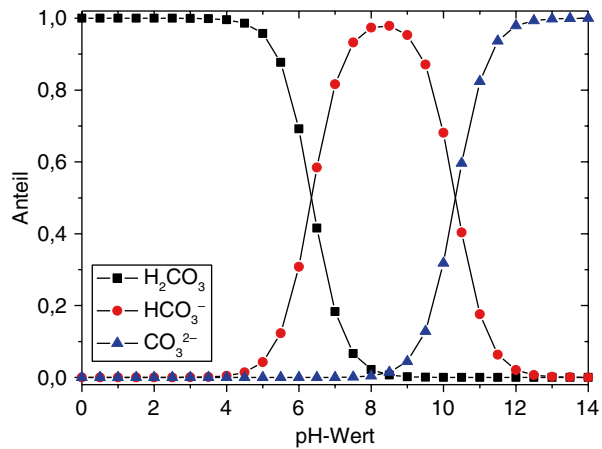
zugehörige CO_2 -Konzentration führt auch bei einem weiteren Angebot an Calciumkarbonat nicht zu dessen Lösung, da sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet. Die freie Kohlendioxidkonzentration, die nicht dem gebundenen Kohlendioxid zugehörig und damit überschüssig ist, wird als freies überschüssiges Kohlendioxid benannt. Ein Teil des freien überschüssigen Kohlendioxids wirkt in Kontakt mit Karbonatmineralen (Calcit, Aragonit) kalkaggressiv und damit lösend („freies kalkaggressives CO_2 “). Bei Anwesenheit von Calcit/Aragonit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) im Gestein erhöht sich damit der Anteil des im HCO_3^- und in den CO_3^{2-} -Ionen gebundenen Kohlendioxids durch Reaktion des überschüssigen kalkaggressiven Kohlendioxids mit den Karbonatmineralen unter Bildung von Calcium- und Hydrogenkarbonationen und Anstieg des pH-Wertes entsprechend der nachfolgenden vereinfachten Gleichung.



Aufgrund der Gl. 3.4 wird aus „geschichtlichen“ Gründen bei der Angabe des gebundenen Kohlendioxids nur die halbe Konzentration der Summe von Hydrogenkarbonat- und Karbonationen auf molarer Basis als Zahlenwert angegeben, da die Hälfte des im Hydrogenkarbonat und Karbonat gebundenen Kohlendioxids aus der Lösung von Karbonatmineralen stammt. Die CO_2 -Gesamtkonzentration wird auf molarer Basis auch als TIC („total inorganic carbon“) bezeichnet.

Das freie kalkaggressive Kohlendioxid kann entweder berechnet (siehe unten) oder durch einen Versuch unter Zugabe von feinem Kalk (Calcit, „Marmor“) bestimmt werden (Gl. 3.4). Dieser Versuch wird als Marmorlösungsversuch oder auch als Heyer-Versuch bezeichnet. Ist eine Wasserprobe kalkaggressiv, so kommt es während des Heyer-Versuches zu einer (Teil-)Lösung des zugegebenen Kalkes und zu einer Freisetzung von Karbonationen. Dadurch steigen der pH-Wert und die Säurekapazität an ($\text{KS}_{4,3}$ nach Zugabe von Kalk, mH-Wert).

Abb. 3.2 Anteil der Kohlensäure (H_2CO_3^*), des Hydrogenkarbonats (HCO_3^-) und des Karbonations (CO_3^{2-}) in einer Wasserprobe in Abhängigkeit vom pH-Wert



Da die Kohlensäure eine zweiprotonige Säure ist, sind die Anteile von Kohlensäure (H_2CO_3^*) sowie der Hydrogenkarbonat- (HCO_3^-) und Karbonationen (CO_3^{2-}) am Gesamtkohlendioxid einer Wasserprobe direkt vom pH-Wert abhängig (Abb. 3.2). Bei pH-Werten unterhalb von 4,3 ist ausschließlich Kohlensäure (H_2CO_3^*) als einzige CO_2 -Spezies im Wasser vorhanden. Karbonationen (CO_3^{2-}) entstehen praktisch erst oberhalb von pH 8,2 (vgl. Abb. 3.2). Bei den häufig auftretenden pH-Werten im Grundwasser zwischen 4,3 und 8,2 treten sowohl Kohlensäure (H_2CO_3^*) als auch Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) im Wasser mit den entsprechenden Anteilen der Abb. 3.2 auf (Zahlenwerte Tab. 3.1).

Bei pH-Werten unterhalb von pH 6,3 ($\text{pH} < \text{pK}_1$) dominiert die undissoziierte Kohlensäure (H_2CO_3^*). Bei pH-Werten zwischen pH 6,3 und pH 10,2 ($\text{pK}_1 < \text{pH} < \text{pK}_2$) dominiert das Hydrogenkarbonat. Erst oberhalb von pH 10,2 ($\text{pH} > \text{pK}_2$) wird das Karbonat dominant (Abb. 3.2). Die jeweiligen Anteile der Spezies „freie Kohlensäure“ ($\text{F}(\text{CO}_2)$), „Hydrogenkarbonat“ ($\text{F}(\text{HCO}_3^-)$) und „Karbonat“ ($\text{F}(\text{CO}_3^{2-})$) an der CO_2 -Gesamtkonzentration sind in Abhängigkeit vom pH-Wert in der nachfolgenden Tab. 3.1 dargestellt.

Häufig wird die CO_2 -Speziesverteilung einer Wasserprobe in Abhängigkeit vom pH-Wert auch im doppeltlogarithmischen Diagramm für ein geschlossenes System dargestellt (Abb. 3.3). In Abb. 3.3 wurde zur Illustration eine Gesamtkohlendioxidkonzentration von 1 mmol/l vorgegeben. Bei anderen Gesamtkohlendioxidkonzentrationen bleibt der Kurvenverlauf der CO_2 -Spezies erhalten, jedoch entsprechend der jeweils realen Gesamtkohlendioxidkonzentration dann vertikal in der Konzentration verschoben.

In einem geschlossenen System, in dem z. B. der Gasaustausch unterbunden ist, wie es vereinfacht im tieferen Grundwasser angenommen werden kann, ist die Kohlendioxidgesamtkonzentration konstant und verteilt sich auf die verschiedenen CO_2 -Spezies. In offenen Systemen des Sickerwasserbereiches oder des oberflächennahen Grundwassers, in dem ein Austausch mit der Atmosphäre besteht, kann die Kohlendioxidgesamtkonzentration variabel sein und ist vom pH-Wert sowie vom jeweils herrschenden CO_2 -Partialdruck abhängig. Geht man von einem bekannten

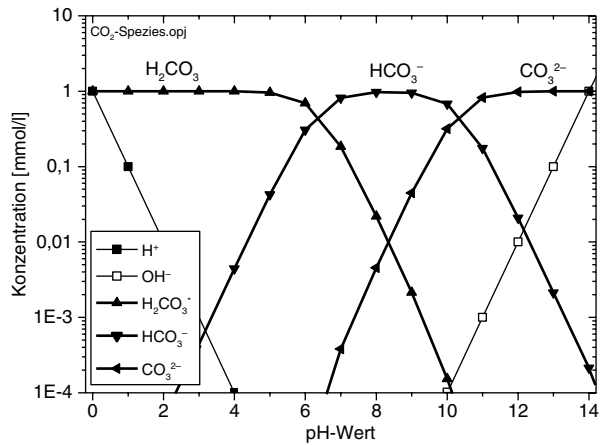
Tab. 3.1 Anteile der Kohlendioxidspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert für $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $I = 0\text{ mol/l}$

pH	$\text{F}(\text{CO}_2)$	$\text{F}(\text{HCO}_3^-)$	$\text{F}(\text{CO}_3^{2-})$	pH	$\text{F}(\text{CO}_2)$	$\text{F}(\text{HCO}_3^-)$	$\text{F}(\text{CO}_3^{2-})$
4,0	0,9957+0	0,4294-2	0,2011-8	8,0	0,2256-1	0,9729+0	0,4555-2
4,1	0,9946+0	0,5400-2	0,3183-8	8,1	0,1798-1	0,9763+0	0,5754-2
4,2	0,9932+0	0,6789-2	0,5038-8	8,2	0,1431-1	0,9784+0	0,7260-2
4,3	0,9915+0	0,8532-2	0,7970-8	8,3	0,1138-1	0,9795+0	0,9150-2
4,4	0,9893+0	0,1072-1	0,1260-7	8,4	0,9041-2	0,9794+0	0,1152-1
4,5	0,9865+0	0,1345-1	0,1992-7	8,5	0,7174-2	0,9738+0	0,1449-1
4,6	0,9831+0	0,1688-1	0,3146-7	8,6	0,5685-2	0,9761+0	0,1819-1
4,7	0,9788+0	0,2116-1	0,4965-7	8,7	0,4500-2	0,9727+0	0,2282-1
4,8	0,9735+0	0,2649-1	0,7826-7	8,8	0,3557-2	0,9679+0	0,2859-1
4,9	0,9669+0	0,3312-1	0,1232-6	8,9	0,2806-2	0,9614+0	0,3576-1
5,0	0,9587+0	0,4134-1	0,1936-6	9,0	0,2210-2	0,9532+0	0,4463-1
5,1	0,9485+0	0,5150-1	0,3036-6	9,1	0,1736-2	0,9427+0	0,5557-1
5,2	0,9360+0	0,6398-1	0,4748-6	9,2	0,1360-2	0,9297+0	0,6899-1
5,3	0,9208+0	0,7923-1	0,7402-6	9,3	0,1062-2	0,9136+0	0,8535-1
5,4	0,9023+0	0,9774-1	0,1150-5	9,4	0,8253-3	0,8940+0	0,1051+0
5,5	0,8800+0	0,1200+0	0,1777-5	9,5	0,6383-3	0,8705+0	0,1289+0
5,6	0,8535+0	0,1465+0	0,2731-5	9,6	0,4907-3	0,8425+0	0,1570+0
5,7	0,8223+0	0,1777+0	0,4171-5	9,7	0,3746-3	0,8096+0	0,1900+0
5,8	0,7861+0	0,2139+0	0,6319-5	9,8	0,2836-3	0,7717+0	0,2280+0
5,9	0,7448+0	0,2552+0	0,9490-5	9,9	0,2127-3	0,7288+0	0,2710+0
6,0	0,6987+0	0,3013+0	0,1411-4	10,0	0,1579-3	0,6810+0	0,3188+0
6,1	0,6481+0	0,3519+0	0,2074-4	10,1	0,1159-3	0,6291+0	0,3708+0
6,2	0,5940+0	0,4060+0	0,3013-4	10,2	0,8397-4	0,5740+0	0,4259+0
6,3	0,5375+0	0,4625+0	0,4321-4	10,3	0,6008-4	0,5170+0	0,4830+0
6,4	0,4800+0	0,5200+0	0,6115-4	10,4	0,4242-4	0,4595+0	0,5404+0

Tab. 3.1 (Fortsetzung)

pH	F(CO ₂)	F(HCO ₃ ⁻)	F(CO ₃ ²⁻)	pH	F(CO ₂)	F(HCO ₃ ⁻)	F(CO ₃ ²⁻)
6,5	0,4230+0	0,5769+0	0,8542-4	10,5	0,2956-4	0,4031+0	0,5969+0
6,6	0,3680+0	0,6319+0	0,1178-3	10,6	0,2043-4	0,3492+0	0,6508+0
6,7	0,3163+0	0,6836+0	0,1604-3	10,7	0,1382-4	0,2988+0	0,7012+0
6,8	0,2687+0	0,7311+0	0,2160-3	10,8	0,9294-5	0,2529+0	0,7471+0
6,9	0,2259+0	0,7728+0	0,2878-3	10,9	0,6186-5	0,2119+0	0,7881+0
7,0	0,1882+0	0,8115+0	0,3799-3	11,0	0,4081-5	0,1760+0	0,8240+0
7,1	0,1555+0	0,8440+0	0,4975-3	11,1	0,2671-5	0,1450+0	0,8550+0
7,2	0,1275+0	0,8718+0	0,6469-3	11,2	0,1737-5	0,1188+0	0,8812+0
7,3	0,1040+0	0,8951+0	0,8362-3	11,3	0,1124-5	0,9669-1	0,9033+0
7,4	0,8442-1	0,9145+0	0,1076-2	11,4	0,7234-6	0,7837-1	0,9216+0
7,5	0,6822-1	0,9304+0	0,1378-2	11,5	0,4639-6	0,6327-1	0,9367+0
7,6	0,5494-1	0,9433+0	0,1758-2	11,6	0,2966-6	0,5092-1	0,9491+0
7,7	0,4412-1	0,9536+0	0,2238-2	11,7	0,1891-6	0,4087-1	0,9591+0
7,8	0,3535-1	0,9618+0	0,2841-2	11,8	0,1203-6	0,3274-1	0,9673+0
7,9	0,2826-1	0,9681+0	0,3601-2	11,9	0,7643-7	0,2618-1	0,9738+0

Abb. 3.3 Doppeltlogarithmische Darstellung der Verteilung der Kohlendioxidspezies (Kohlensäure (H_2CO_3^*), Hydrogenkarbonat (HCO_3^-), Karbonation (CO_3^{2-})) in einer Wasserprobe in Abhängigkeit vom pH-Wert im geschlossenen System (Beispiel: Gesamtkohlendioxidkonzentration = 1 mmol/l)



und konstanten CO_2 -Partialdruck im Reaktionsaustausch mit dem Sicker- oder Grundwasser aus, so führt dies nach dem Henry-Gesetz zu einer entsprechenden gelösten CO_2 -Konzentration im Wasser.

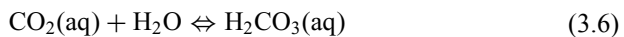
$$\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{PCO}_2 * K_{\text{H-CO}_2} \quad (\text{Henry-Gesetz für CO}_2) \quad (3.5)$$

mit: $\text{CO}_2(\text{aq})$ in mol/l und PCO_2 in atm

$K_{\text{H-CO}_2}$ = Henry-Konstante für CO_2 = $34,04 * 10^{-3}$ mol/l*atm (25 °C)

Wird beispielsweise ein CO_2 -Partialdruck von 0,01 atm genutzt, ergibt sich eine gelöste CO_2 -Konzentration von $3,404 * 10^{-4}$ mol/l bei 25 °C (14,98 mg/l).

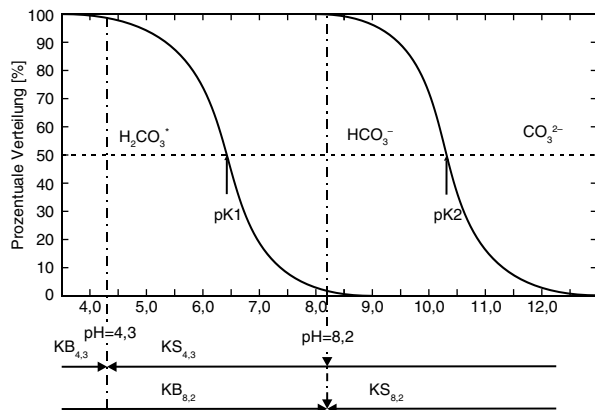
Das gelöste $\text{CO}_2(\text{aq})$ reagiert zu einem kleinen Teil zur echten Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$) entsprechend der Reaktionsgleichung 3.6:



$$K_K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 2 * 10^{-3} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C}) \quad (3.7)$$

Die Reaktionsgleichung 3.7 zeigt, dass nur 0,2 % des gelösten CO_2 als echte Kohlensäure vorliegen. $\text{CO}_2(\text{aq})$ und echte Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$) werden zusammen als H_2CO_3^* bezeichnet. In Abhängigkeit vom pH-Wert wird $\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$ in Hydrogenkarbonat- und Karbonationen umgewandelt (s. Abb. 3.2, 3.3). Addiert man die Konzentration der drei Kohlensäurespezies auf molarer Basis (H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-}), so ergibt sich die gelöste CO_2 -Gesamtkonzentration im Wasser. Während die CO_2 -Gesamtkonzentration im geschlossenen System konstant ist, kann die CO_2 -Gesamtkonzentration im offenen System entsprechend der Darstellung in Abb. 3.4 bei neutralen und vor allem alkalischen pH-Werten stark ansteigen. Diese Löslichkeitssteigerung ab $\text{pH} > \text{ca. } \text{p}K_1$ ist in erster Linie auf die zunehmende Bindung des freien CO_2 in Hydrogenkarbonat- und Karbonationen zurückzuführen. Durch die

Abb. 3.5 Bestimmung der Säurekapazitäten ($KS_{4,3}$ und $KS_{8,2}$) sowie der Basenkapazitäten ($KB_{4,3}$ und $KB_{8,2}$) bzw. die pH-Pufferkurven der Kohlensäure



KS 8,2 = Säurekapazität bis pH 8,2 (früher: „+p-Wert“ wegen des Indikators Phenolphthalein genannt)

KB 8,2 = Basekapazität bis pH 8,2 (früher: „-p-Wert“ wegen des Indikators Phenolphthalein genannt)

Zusätzlich zu den genannten Titrationen kann das kalkaggressive Kohlendioxid durch einen Versuch unter Zugabe von Kalk („Marmorlösungsversuch“, Heyer-Versuch, DIN 38404-C10-M4) bestimmt werden. Dabei wird der so genannte mH-Wert ermittelt (m-Wert beim Heyer-Versuch).

mH-Werte = Säurekapazität bis pH 4,3 nach Zugabe von Kalk („Marmor“; Marmorlösungsversuch)

Die Größe der ersten Konstante in Gl. 3.2 zeigt, dass bei einem pH-Wert von ca. pH 6,3 die Hälfte der Kohlensäure dissoziiert als HCO_3^- vorliegt. Ab $pH \leq 4,3$ kann HCO_3^- nicht mehr existieren, da es aufgrund der geringen Säurestärke der Kohlensäure gänzlich zu $H_2CO_3^*$ protoniert wird (s. Titrationskurve in Abb. 3.5). Dieser Zusammenhang wird genutzt, um die Hydrogencarbonatkonzentration eines Wassers mittels Titrationen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird einem Wasser eine starke Säure (meist HCl) solange zugegeben, bis sämtliches Hydrogencarbonat in freie Kohlensäure überführt ist bzw. ein pH-Wert von pH 4,3 erreicht ist ($H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3^*$). Die entsprechende Säuremenge ist die sog. **Säurekapazität bis pH 4,3** ($KS_{4,3}$). Bei der Interpretation dieses Wertes wird in der Praxis vorausgesetzt, dass nur Kohlensäurespezies und OH^- -Ionen titriert werden:

$$KS_{4,3} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Karbonationen spielen nur bei pH-Werten $\geq pH 8,2$ eine Rolle (Abb. 3.5). Streng genommen müsste man bei der Auswertung der Titration gemäß der in Tab. 3.2 dargestellten Gleichung die Menge an H^+ -Ionen subtrahieren, die für den pH-Wert von 4,3 verantwortlich sind (hier 0,05 mmol/l). Bei einem Start-pH-Wert von pH

7 nimmt der Ausdruck „ $[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ “ einen Wert von ca. 0,05 mmol/l an und verringert sich bei sinkenden Start-pH-Werten. Deshalb kann dieser Term in der Praxis meist vernachlässigt werden, da er im Vergleich zur Hydrogenkarbonatkonzentration (meist 1 bis 10 mmol/l) sehr gering ist. Zudem liegt die Genauigkeit der Titration methodisch bedingt meist deutlich oberhalb von 0,05 mmol/l.

Bei der Titration mit einer starken Lauge bis pH=8,2 wird umgekehrt die gelöste freie Kohlensäure nahezu vollständig in Hydrogenkarbonat überführt ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$). Die verbrauchte Basenmenge heißt **Basenkapazität bis pH=8,2** (Anmerkung: bei hohen gelösten Eisen- oder z. B. Aluminiumkonzentrationen kommt es zu einer Fällung der Hydroxide und damit zu einer Überbestimmung des freien Kohlendioxids):

$$K_{B8,2} = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{CO}_2] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Für die Summe beider Größen gilt:

$$K_S + K_B \text{ (mmol/l)} * 44 \text{ mg/mmol} = \text{CO}_{2\text{gesamt}} \text{ (mg/l)}$$

3.3 Abschätzende Bestimmung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wurde von Tillmans und Heublein (1912) durch die folgende allgemein gültige Gl. 3.8 umschrieben:

$$C_{\text{CO}_2} = K_T * C^2_{\text{HCO}_3} * C_{\text{Ca}} \quad (3.8)$$

C_{CO_2} = freies CO_2 (mmol/l) im Gleichgewicht („freies zugehöriges Kohlendioxid“)

K_T = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante

C_{HCO_3} = Konzentration des Hydrogenkarbonates (mmol(eq)/l)

C_{Ca} = Konzentration Ca^{2+} (mmol(eq)/l)

Tabelle 3.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante im Bereich zwischen 0 und 50 °C. Unter der Annahme, dass die Calciumkonzentration genau die Hälfte der Hydrogenkarbonatkonzentration beträgt, wurden die in Tab. 3.4 dargestellten Werte des freien zugehörigen Kohlendioxids für unterschiedliche Temperaturen berechnet.

Bei realen Lösungen muss zusätzlich der Ionenstärkeneffekt der übrigen Wasserinhaltsstoffe in Form eines Ionenstärkenkorrekturfaktors (f_{TILLMANN}) berücksichtigt werden. Die Gl. 3.8 wird deshalb zur Gl. 3.9 ergänzt.

$$C_{\text{CO}_2} = K_T / f_{\text{TILLMANN}} * C^2_{\text{HCO}_3} * C_{\text{Ca}} \quad (3.9)$$

f_{TILLMANN} = TILLMANN-Ionenstärkenkorrekturfaktor [–]

I = Ionenstärke (mol/l)

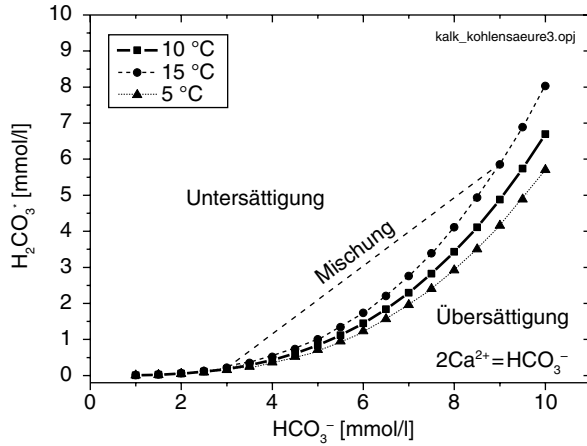
Tab. 3.3 Temperaturabhängigkeit der Tillmann-Konstanten (K_T). (Daten aus Hölting und Colde-
wey 2009)

Temp. (°C)	K_T	Temp. (°C)	K_T	Temp. (°C)	K_T
0	9,371E-3	20	1,926E-2	40	3,889E-2
1	9,700E-3	21	1,999E-2	41	4,025E-2
2	1,004E-2	22	1,000E-2	42	4,176E-2
3	1,039E-2	23	2,074E-2	43	4,423E-2
4	1,076E-2	24	2,227E-2	44	4,486E-2
5	1,114E-2	25	2,311E-2	45	4,643E-2
6	1,156E-2	26	2,387E-2	46	4,804E-2
7	1,199E-2	27	2,459E-2	47	4,986E-2
8	1,244E-2	28	2,539E-2	48	5,162E-2
9	1,291E-2	29	2,617E-2	49	5,356E-2
10	1,339E-2	30	2,703E-2	50	5,544E-2
11	1,389E-2	31	2,804E-2		
12	1,441E-2	32	2,903E-2		
13	1,492E-2	33	3,012E-2		
14	1,548E-2	34	3,117E-2		
15	1,606E-2	35	3,235E-2		
16	1,667E-2	36	3,356E-2		
17	1,729E-2	37	3,482E-2		
18	1,790E-2	38	3,617E-2		
19	1,857E-2	39	3,748E-2		

Tab. 3.4 Verhältnis von Hydrogenkarbonat zum freien zugehörigen Kohlendioxid bei Tempe-
raturen von 5 bis 15 °C (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht; Annahme $2\text{Ca}^{2+}=\text{HCO}_3^-$ (mmol/l))

HCO_3^- (mmol(eq)/l)	CO_2 (10 °C) (mmol(eq)/l)	CO_2 (15 °C) (mmol(eq)/l)	CO_2 (5 °C) (mmol(eq)/l)
1,000	0,007	0,008	0,006
1,500	0,023	0,027	0,019
2,000	0,054	0,064	0,046
2,500	0,105	0,125	0,089
3,000	0,181	0,217	0,154
3,500	0,287	0,344	0,244
4,000	0,428	0,514	0,365
4,500	0,610	0,732	0,519
5,000	0,837	1,004	0,713
5,500	1,114	1,336	0,948
6,000	1,446	1,734	1,231
6,500	1,839	2,205	1,565
7,000	2,296	2,754	1,955
7,500	2,824	3,388	2,405
8,000	3,428	4,111	2,918
8,500	4,112	4,931	3,501
9,000	4,881	5,854	4,155
9,500	5,740	6,885	4,887
10,000	6,695	8,030	5,700

Abb. 3.6 Konzentrationen an freiem CO_2 (H_2CO_3^*) und Hydrogenkarbonat im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht für unterschiedliche CO_2 -Gesamtkonzentrationen und Temperaturen sowie Entstehung der Mischungskorrosion, da eine Untersättigung bei Mischung zweier unterschiedlicher Wässer eintritt



$$\log f_{\text{TILLMANS}} = \frac{3\sqrt{I} + 1,71}{1 + 5,3\sqrt{I} + 5,5I} \quad (3.10)$$

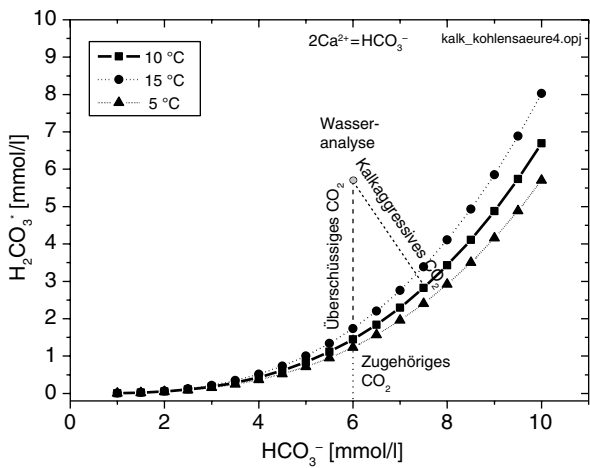
Die Kurven der Abb. 3.6 beschreiben die vereinfachte Gleichgewichtslage nach Tillmans und Heublein (1912), bei der kein überschüssiges Kohlendioxid (Kohlensäure) vorhanden ist und die Wässer damit im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht sind. Wertepaare oberhalb der Kurven zeigen eine Untersättigung an Calcit und damit eine Kalkaggressivität an. Das Wasser kann demnach weiteres $\text{CaCO}_3(\text{s})$ lösen. Wertepaare unterhalb der Kurven zeigen eine Übersättigung an. Das Wasser kann daher in der Natur oder in technischen Installationen Kalk abscheiden. Aufgrund der Krümmung der Kurven erzeugt eine Mischung von zwei Wässern, die einzeln im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht sind, immer ein kalkaggressives Mischwasser. Dies wird aus Abb. 3.6 erkennbar, bei der Wasseranalysen auf der Mischungsgerade immer durch den Bereich der Untersättigung verlaufen. Dies wird auch als „Mischungskorrosion“ bezeichnet und spielt in Grundwasserleitern sowie bei der Mischung von unterschiedlichen Wässern in Rohrleitungen, z. B. bei der Trinkwasserversorgung mit unterschiedlichen Rohwässern, eine Rolle.

Um zu prüfen, ob sich eine Wasserprobe im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, kann man die gemessene Hydrogenkarbonatkonzentration nutzen und die im Gleichgewicht zu fördernde freie zugehörige Kohlendioxidkonzentration aus Tab. 3.4 abschätzend ermitteln. Ist die gemessene freie Kohlendioxidkonzentration größer als der Tabellenwert, so enthält die Wasserprobe überschüssiges freies Kohlendioxid und ist damit nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

$$\begin{aligned} \text{Überschüssiges CO}_2 &= \text{freies CO}_2 - \text{freies zugehöriges CO}_2 \\ &\quad (\text{im Gleichgewicht}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Das überschüssige Kohlendioxid wird auch z. T. als „Rostschutz verhinderndes Kohlendioxid“ bezeichnet, da die Kalkaggressivität des Wassers die Ausbildung

Abb. 3.7 Darstellung des zugehörigen, überschüssigen und kalkaggressiven Kohlendioxids bei verschiedenen Temperaturen von 5 bis 15 °C einer Wasseranalyse (Kurven: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht)



einer karbonatischen Schutzschicht in metallischen Werkstoffen (z. B. Rohrleitungen) verhindert. Nur ein Teil des überschüssigen Kohlendioxids ist kalkaggressiv, da beim Kalklöseprozess zusätzliches zugehöriges CO_2 gebildet wird (Abb. 3.1). Neben der Berechnung des überschüssigen CO_2 aus Tab. 3.4 ist auch eine grafische Ermittlung aus Abb. 3.7 möglich.

Zur Prüfung der tendenziellen Richtigkeit der in Abb. 3.6 wiedergegebenen Zusammenhänge wurden Wertepaare aus Trinkwasseranalysen deutscher Wasserwerke in Abb. 3.8 mit dargestellt. Da Trinkwasser laut Trinkwasserverordnung (2001) sich praktisch im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden muss, was durch eine geringe bis fehlende Calcitlösekapazität von maximal 5 mg/l belegt wird, sollten die Wertepaare den Kurvenverlauf im Gleichgewicht nachzeichnen. Dies ist, wie Abb. 3.8 zeigt, auch grundsätzlich gegeben. Abbildung 3.6 und ihre genutzten Wertepaare aus der Tab. 3.4 sind damit für abschätzende Berechnungen des Verhältnis-

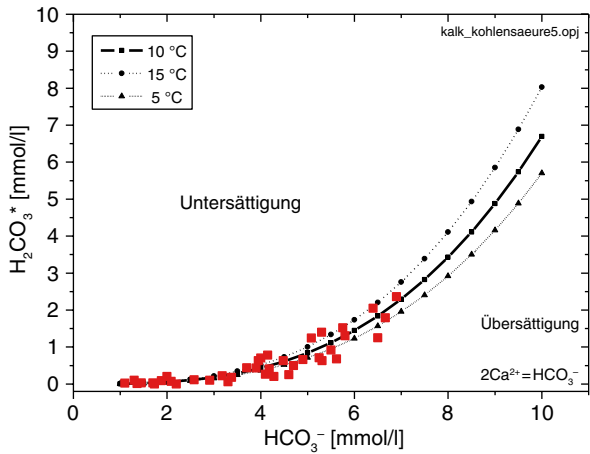


Abb. 3.8 Darstellung von freiem zugehörigen Kohlendioxid und der Hydrogenkarbonatkonzentration bei verschiedenen Temperaturen, ergänzt durch gemessene Wertepaare deutscher Trinkwasseranalysen, die sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden (Quadrate)

ses von zugehörigem Kohlendioxid und Hydrogenkarbonat im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht grundsätzlich geeignet.

Um die Kalkaggressivität einer Wasserprobe zu beurteilen, kann ferner der Sättigungs-pH-Wert überschlägig ermittelt werden (Gl. 3.12). Die Gl. 3.12 besitzt dabei bis pH<9,5 Gültigkeit.

$$pH_{\text{Sättigung}} = pK^* - \log Ca^{2+} - \log HCO_3^- + \log f_L \tag{3.12}$$

- pK^* = negativ dekadischer Logarithmus der temperaturabhängigen Konstante (s. Tab. 3.5)
- $pH_{\text{Sättigung}}$ = Gleichgewichts-pH-Wert der Wasserprobe
- Ca^{2+} = Calciumäquivalentkonzentration (mmol(eq)/l)
- HCO_3^- = Hydrogenkarbonatäquivalentkonzentration (mmol(eq)/l)
- f_L = Ionenstärkenkorrekturfaktor

$$\log f_L = \frac{2,5\sqrt{I}}{1+5,3\sqrt{I}+5,5\cdot I} \tag{3.13}$$

Aus dem gemessenen pH-Wert und dem Sättigungs-pH-Wert ($pH_{\text{Sättigung}}$) kann der LANGELIER-Index (I_L) berechnet werden (Gl. 3.14).

$$I_L = pH\text{-Wert}_{\text{Original}} - pH_{\text{Sättigung}} \tag{3.14}$$

Negative Berechnungswerte des LANGELIER-Index zeigen eine Kalkaggressivität der Wasserprobe an. Werte um Null lassen die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes erkennen. I_L -Indexwerte >0 weisen auf die Übersättigung der Wasserprobe gegenüber Calcit hin.

Da die Komplexbildung bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt wird, stellen die Berechnungsergebnisse eine Abschätzung dar. Genauere Ergebnisse sind nur mit Hilfe eines hydrogeochemischen Computerprogramms zu erzielen (siehe unten).

Tab. 3.5 Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante (pK^*). (Daten aus Hölting und Coldewey 2009)

Temp. (°C)	pK^* (–)	Temp. (°C)	pK^* (–)	Temp. (°C)	pK^* (–)
0	8,901	11	8,614	22	8,354
1	8,878	12	8,589	23	8,33
2	8,851	13	8,565	24	8,311
3	8,825	14	8,540	25	8,288
4	8,798	15	8,515	30	8,196
5	8,771	16	8,492	35	8,100
6	8,745	17	8,468	40	7,996
7	8,718	18	8,445	45	7,923
8	8,692	19	8,422	50	7,844
9	8,665	20	8,400		
10	8,639	21	8,376		

3.4 Bestimmung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes durch Versuche

Zur raschen Ermittlung der Kalkaggressivität kann die Messung der pH-Wertdifferenz aus der Originalwasserprobe und nach Zugabe von Kalk („Mamorlöseversuch“, Heyer-Versuch) verwendet werden. Diese pH-Wertdifferenz wird als ΔpH -Wert bezeichnet.

$$\Delta\text{pH-Wert} = \text{pH-Wert}_{\text{Original}} - \text{pH-Wert}_{\text{CaCO}_3\text{-Zugabe}} \quad (3.15)$$

Ist praktisch kein pH-Wertunterschied zwischen beiden Messwerten vorhanden, der ΔpH -Wert also $<0,1$, so befindet sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Steigt der pH-Wert nach der Zugabe von Kalk im Vergleich zum Originalwert an, ist das Wasser kalkaggressiv und der ΔpH -Wert ist negativ ($<-0,1$). Fällt der pH-Wert nach Zugabe von Kalk im Vergleich zum Originalwert ab, ist das Wasser kalkübersättigt und der ΔpH -Wert ist positiv ($>0,1$). In diesem Fall befindet sich die Lösung in einem metastabilen Zustand. Mit der Zugabe von Kalk stehen Kristallisationskeime zur Verfügung, die zu einer schlagartigen Ausfällung von Kalk bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands führen.

Neben dem ΔpH -Wert kann die Kalklösekapazität (D) ermittelt werden. Dazu wird der mH-Wert ($\text{KS}_{4,3}$ nach Zugabe von CaCO_3) und der m-Wert ($\text{KS}_{4,3}$) gemessen und die Differenz berechnet. Die Multiplikation der Differenz mit einem Faktor von 0,5 ergibt sich aus der Gl. 3.4.

$$D = 1/2(\text{mH-Wert} - \text{m-Wert})(\text{mmol}(\text{eq})/1) \quad (3.16)$$

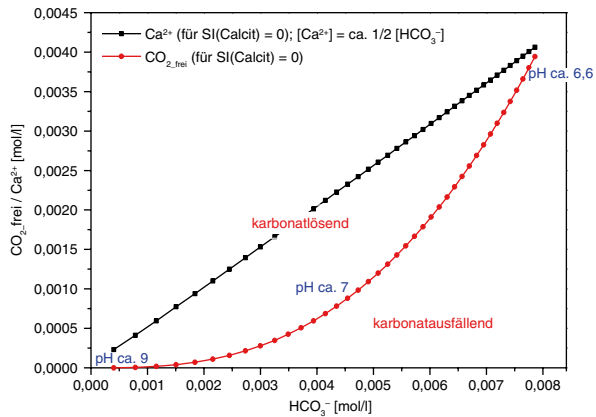
Ist die Kalklösekapazität $D < 0$, so liegt eine Kalkübersättigung vor. Bei Werten um Null befindet sich das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. D-Werte > 0 lassen eine Kalkuntersättigung erkennen. Zusätzlich kann die Veränderung der Calciumkonzentration genutzt werden, um den Sättigungszustand zu beurteilen.

$$D_{\text{Ca}} = \text{Ca}_{\text{CaCO}_3\text{-Zugabe}} - \text{Ca}_{\text{Original}} \quad (3.17)$$

3.5 pH-Pufferung der Kohlensäurespezies und von Gesteinen

Die im Wasser gelösten Kohlensäurespezies sind in der Lage, bei Eintrag einer Säure oder Base den pH-Wert zu puffern. Die pH-Pufferkapazität (β) ist neben der Kohlendioxidgesamtmenge vor allem vom pH-Wert des Wassers abhängig. Als zweiprotonige Säure besitzt die Kohlensäure zwei Maxima der pH-Pufferkapazität. Die pH-Pufferung erreicht im Bereich der beiden Säurekonstanten pK_1 und pK_2 , das heißt im pH-Bereich um pH 6,3 und pH 10,3, ihr Maximum (Abb. 3.10). Kommt es

Abb. 3.9 Modellerte Speziesverteilung von CO_2 und Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes in Abhängigkeit vom pH-Wert ($T=25^\circ\text{C}$)



in diesem pH-Bereich zu einem geringen Säure- oder Baseeintrag, so verändert sich der pH-Wert bei nicht allzu weichen Wässern meist nur geringfügig. Die maximale pH-Pufferkapazität ergibt sich jeweils einzeln entsprechend der Gl. 3.18:

$$\beta_{\max} = 0,576 \cdot \text{CO}_2\text{-gesamt bei pH-Werten von 6,3 und 10,3} \quad (3.18)$$

Die Gl. 3.18 zeigt, dass die maximale pH-Pufferkapazität einer Wasserprobe mit der $\text{CO}_{2\text{gesamt}}$ -Konzentration steigt. Dabei besitzen harte Wässer mit hohen Konzentrationen an gelösten Erdalkalimetallen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht besonders hohe pH-Pufferkapazitäten. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abb. 3.9, in der mit dem hydrogeochemischen Rechenprogramm PHREEQC die Speziesverteilung der Kohlensäure in Abhängigkeit des pH-Wertes modelliert wurde.

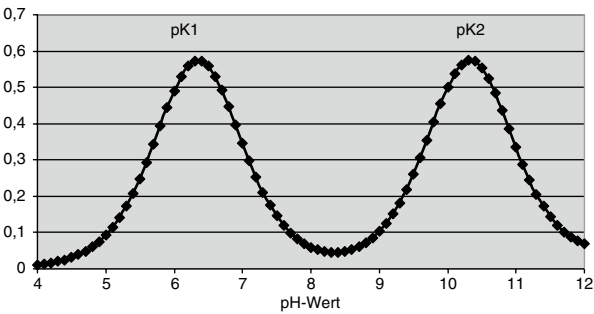
Die Gleichgewichtsfunktion der CO_2 -Spezies in Abb. 3.9 bildet eine Kurve. Zu jedem Punkt auf der Kurve gehört genau ein pH-Wert. Mit steigenden HCO_3^- -Konzentrationen steigen auch die Gleichgewichtskonzentrationen an freiem CO_2 . Gleichzeitig sinkt der Gleichgewichts-pH-Wert mit steigenden HCO_3^- -Konzentrationen (und damit Ca^{2+} -Konzentrationen). Somit weisen harte Wässer im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Vergleich zu weichen Wässern stets deutlich höhere $\text{CO}_{2\text{gesamt}}$ -Konzentrationen und niedrigere pH-Werte bei höheren pH-Pufferkapazitäten auf.

Liegen die Daten einer Wasseranalyse oberhalb der Gleichgewichtskurve, so beinhaltet sie nicht nur freies zugehöriges, sondern auch überschüssiges CO_2 , von dem ein Teil kalklösend wirken kann. Das Wasser ist kalkaggressiv. Liegen die Daten einer Wasseranalyse unterhalb der Kurve, so wirkt die Lösung kalkabscheidend.

Die relative pH-Pufferkapazitätsverteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt Abb. 3.10.

Ist in einem Grundwasserleiter ein Gehalt an Calcium- und/oder Magnesiumkarbonaten enthalten, so haben auch diese Mineralphasen neben der gebundenen

Abb. 3.10 Relative pH-Pufferkapazität (β) der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit vom pH-Wert



CO₂-Spezies des Wassers einen Anteil an der Säurepufferung. Die pH-Pufferkapazität des Grundwasserleiters ist dann entsprechend hoch. Die Gesamt-pH-Pufferkapazität beinhaltet die pH-Pufferkapazität des Grundwassers, ergänzt durch die pH-Pufferkapazität des Gesteines (Grundwasserleiter), durch das das Grundwasser fließt.

$$\begin{aligned} \text{Gesamt-pH-Pufferkapazität} &= (\text{pH-Pufferkapazität Grundwasser}) \\ &+ (\text{pH-Pufferkapazität Grundwasserleiter}) \end{aligned}$$

(3.19)

So hat eine Wasserprobe mit einer hohen Hydrogenkarbonatkonzentration von 7 mmol/l bei einem pH-Wert von ca. 6,3 eine pH-Pufferkapazität bis pH 4 von 7–8 mmol/l. Eine vergleichbare pH-Pufferkapazität weist der Feststoff eines Porengrundwasserleiters auf, der einen reaktiven CaCO₃-Gehalt von nur 0,008 Gew.% besitzt (Tab. 3.6).

Aufgrund der hohen pH-Pufferkapazität eines kalkigen Grundwasserleiters (Tab. 3.6) werden dort trotz Säureeinträgen durch sauren Regen und der Nitrifikation von NH₄-Ionen keine Versauerungserscheinungen beobachtet. Anders ist dies in Grundwasserleitern, die vollständig entkalkt sind (s. Abschn. 9) und somit nur noch über eine silikatische pH-Pufferkapazität verfügen, die in der Regel wenig reaktiv ist. Ebenso tendieren Grundwasserleiter mit nur geringen Kalkgehalten zu einer Absenkung des pH-Wertes bei Säureeinträgen.

Tab. 3.6 pH-Pufferkapazitäten eines Porengrundwasserleiters (Porenanteil: 0,4) in Abhängigkeit vom Kalkgehalt (CaCO₃-Gehalt; 1 L Grundwasser steht im Reaktionsaustausch mit ca. 3.975 g Feststoff)

CaCO ₃ -Gehalt (Gew.%)	C _{anorg} -Gehalt (Gew.%)	CaCO ₃ (mmol)	pH-Pufferkapazität (mmol/l)
0,001	0,00011	0,397	0,79
0,008	0,00100	3,50	7,00
0,01	0,00112	3,97	7,94
0,1	0,0112	39,7	79,4
1,0	0,112	397	794
10	1,112	3.970	7.940
100	11,12	39.700	79.400

3.6 Berechnung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes

Präzise rechnerische Annäherungen zur Beantwortung der Frage, ob eine Wasserprobe sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, sind nur mit Hilfe von hydrogeochemischen Computerprogrammen möglich. Denn es müssen gleichzeitig Säure-Base-Reaktionen und Komplexbildungen sowie der Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration berücksichtigt werden. Zudem ist eine Berechnung der Ionenstärke bei der real gemessenen Temperatur erforderlich. Seit den 1970er Jahren sind dazu verschiedene hydrochemische Computerprogramme verfügbar, die bei wasserchemischen Fragen genutzt werden können (vgl. Abschn. 5). Dazu gehören WATEQ4F (Plummer et al. 1976); PHREEQC (Parkhurst und Apello 1999); EQ3/6 (Wolery 1983) sowie MINTEQ (Allison et al. 1991).

Um die (computergestützte) Berechnung durchführen zu können, müssen möglichst alle Haupt- und Nebenbestandteile, der pH-Wert, das Redoxpotenzial sowie die Temperatur einer Wasserprobe bestimmt werden. Die Messdaten können dann genutzt werden, um den Sättigungsindex für Calcit zu berechnen und auf dieser Basis die Frage der Kalksättigung zu klären. Dabei wird das Ionenaktivitätsprodukt aus freien Calcium- und Karbonationen in Beziehung zur Löslichkeitskonstante für CaCO_3 entsprechend der Gl. 3.20 gesetzt.

$$\text{SI}_{\text{Calcit}} = \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_L}\right)$$

(3.20)

SI-Werte>0 zeigen eine Kalkübersättigung an. SI-Werte um Null lassen die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes erkennen. SI-Werte<0 weisen auf eine Kalkuntersättigung bzw. eine Kalkaggressivität hin. Tabelle 3.7 zeigt ausgesuchte Parameter zur Beschreibung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes im Überblick.

Um Hinweise über in Grundwasserleitern ablaufende Prozesse zu erhalten, ist die Darstellung von SI-Werten gegen eine Mastervariable, z. B. den pH-Wert, für eine größere Anzahl von Wasseranalysen sinnvoll. In Abb. 3.11 (links) sind die berechneten Sättigungsindizes für die Mineralphase Calcit von Grundwasserproben aus dem Einzugsgebiet einer Wassergewinnung am Niederrhein gegen die Mastervariable pH-Wert beispielhaft dargestellt. In diesem Gebiet wurden neben anderen auch Fragen der Grundwasserversauerung bearbeitet. Die Darstellung lässt erkennen, dass eine erwartet starke Abhängigkeit der Calcit-Sättigungsindizes vom pH-Wert auftritt. Grundwasserproben mit pH-Werten ≥ pH 7 haben Calcit-Sättigungsindizes von meis-

Tab. 3.7 Ausgesuchte Kennwerte, die das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Überblick beschreiben (D=Kalklösekapazität (mmol(eq)/l), SI=Sättigungsindex, D_{Ca}=Änderung der Calciumkonzentration während des Marmorlöseversuchs nach Heyer)

Sättigungszustand	D	SI Calcit	ΔpH-Wert	D _{Ca}
Kalkübersättigung	<0	>0	>0	<0
Gleichgewicht	0	0	0	0
Kalkuntersättigung	>0	<0	<0	>0

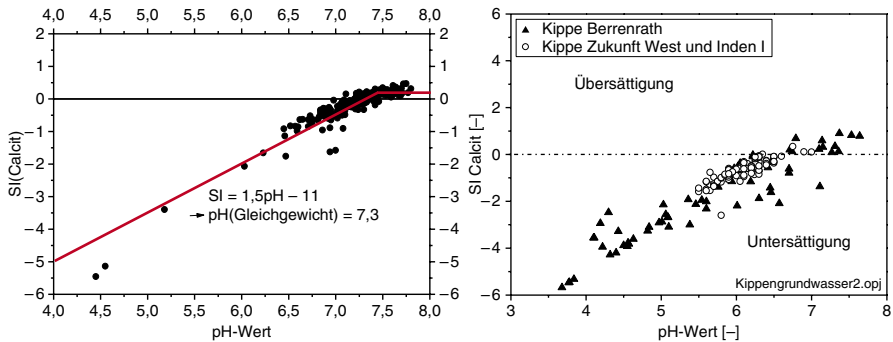


Abb. 3.11 Darstellung berechneter Sättigungsindizes für Calcit in Abhängigkeit vom pH-Wert von Grundwasserproben aus einem quartären Terrassengrundwasserleiter des Niederrheins (*links*) und zweier Braunkohlenabraumkippen (*rechts*)

tens $SI \geq 0$ und sind damit im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und nicht kalkaggressiv. Grundwasserproben mit abnehmenden pH-Werten $pH < 7$ sind durch Abnahme des Calcit-Sättigungsindex und damit zunehmender Kalkaggressivität gekennzeichnet. Der pH-Wert, an dem die Lösung im Mittel kalkaggressiv zu reagieren beginnt (im Beispiel pH 7,3), ist in einem Grundwasserleiter auch vom CO_2 -Partialdruck abhängig. So wurden z. B. in Grundwässern einer Braunkohlenabraumkippe Calcit-Sättigungsindizes $SI \geq 0$ bei pH-Werten meist bereits oberhalb von 6,3 bestimmt (Abb. 3.11, rechts). Dies zeigt, dass die Frage der Abhängigkeit der Kalkaggressivität vom pH-Wert für jeden zu untersuchenden Grundwasserleiter im Einzelnen konkret ermittelt werden muss und nicht pauschal angegeben werden kann.

Um dies exemplarisch zu belegen, wurde mit Hilfe eines hydrogeochemischen Computerprogrammes für unterschiedliche CO_2 -Partialdrücke und destilliertes Wasser ein Gleichgewicht mit der Mineralphase Calcit eingestellt. Die sich in Abhängigkeit der jeweils vorliegenden CO_2 -Partialdrücke einstellenden Gleichgewichts-pH-Werte sowie die Calcium-, CO_2 gesamt- und CO_2 frei-Konzentrationen wurden modelliert und in Abb. 3.12 dargestellt.

Im Gleichgewicht mit dem aktuellen Atmosphären- CO_2 -Partialdruck von ca. 0,038 Vol.% werden ein Gleichgewichts-pH-Wert von pH 8,25 und niedrige Calcium- (27,7 mg/l) und CO_2 gesamt-Konzentrationen (59,4 mg/l) berechnet (Abb. 3.12). Durch den Abbau organischer Substanz in der Bodenzone wird der CO_2 -Partialdruck des Sickerwassers meist erheblich erhöht. So erzeugt ein fast 30-fach erhöhter CO_2 -Partialdruck von 1 Vol.% einen Gleichgewichts-pH-Wert von 7,3 bei realistischen Calcium- (84,2 mg/l) und CO_2 gesamt-Konzentrationen (209,9 mg/l). Ein maximaler CO_2 -Partialdruck von 5 Vol.%, wie er von Apello und Postma (2005) in der Bodenzone beschrieben wird, produziert einen Gleichgewichts-pH-Wert von pH 6,86 bei hohen Calcium- (153,5 mg/l) und CO_2 gesamt-Konzentrationen (455 mg/l) im Sickerwasser. Noch höhere CO_2 -Partialdrücke im Gleichgewicht mit dem Grundwasser sind beim Abbau einer eingetragenen organischen Belastung denkbar oder werden durch Säureeintrag aus der Pyritoxidation in einen karbonathaltigen Grundwasserleiter beobachtet (Abb. 3.13; Wisotzky 1994).

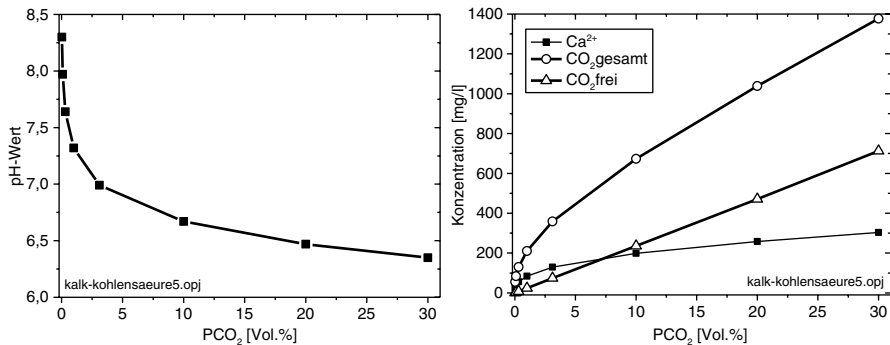
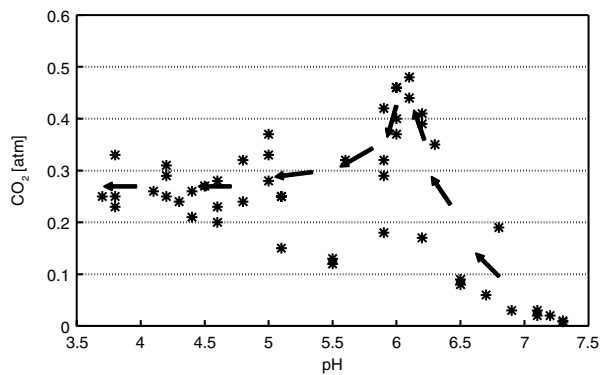


Abb. 3.12 Modellierte Gleichgewichts-pH-Werte (*links*) sowie Calcium-, CO_2 gesamt- und CO_2 frei-Konzentrationen in Abhängigkeit vom vorgegebenen CO_2 -Partialdruck (für die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes)

Abb. 3.13 Berechnete CO_2 -Partialdrücke in einer Braunkohlenabraumkippe in Abhängigkeit vom pH-Wert des Grundwassers. (Aus Wisotzky 1994)



So führte der Schwefelsäureeintrag aus der Pyritoxidation im Grundwasser einer Braunkohlenabraumkippe zu extrem hohen CO_2 -Partialdrücken von bis zu 50 % (0,5 atm). Die Maximalwerte wurden dabei im Bereich der maximalen pH-Pufferkapazität des Wassers bei pH 6,3 beobachtet (vgl. Abb. 3.13 und 3.10). Direkt oberhalb der Grundwasseroberfläche wurden CO_2 -Partialdrücke in der Gasphase von über 20 % gemessen (Wisotzky 1994).

Da eine pH-Wertabsenkung häufig durch einen Säureeintrag aus der ungesättigten Zone angetrieben wird, wurden die Analyseergebnisse einer tiefspezifischen Grundwasserbeprobung (Multi-Level-Messstelle) in einem Porengrundwasserleiter des Niederrheins in Abb. 3.14 dargestellt. Unterhalb des Grundwasserspiegels werden bis zu einer Tiefe von ca. 7 m u. GOK saure pH-Werte (linkes Diagramm) und eine Kalkaggressivität ($\text{SI}_{\text{Calcit}} < 0$, rechtes Diagramm) sowie eine große Differenz zwischen mH-Wert und KS4,3 (m-Wert; mittleres Diagramm) und damit eine große Calcitlösekapazität ermittelt. Unterhalb einer Entnahmetiefe von ca. 7 m ist das Grundwasser hingegen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Die Daten weisen auf einen Säureeintrag aus der ungesättigten Zone und eine verstärkte Kalklösung zwischen 5 und 7 m u. GOK hin (Abb. 3.14, rechts).

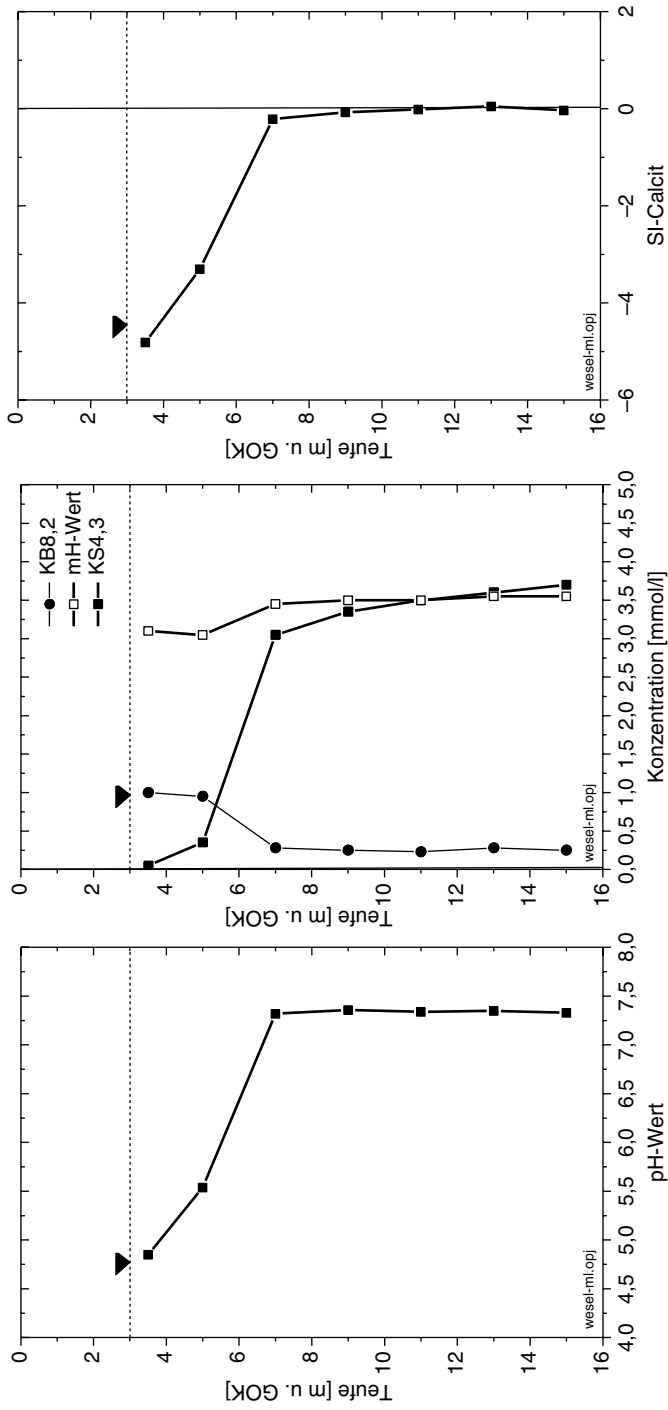


Abb. 3.14 Tiefenspezifische Darstellung von wasserchemischen Kennwerten aus einer Multi-Level-Messstelle in einem quartären Porengrundwasserleiter des Niederrheins, die eine Entkalkung bis zu einer Tiefe von ca. 7 m u. GOK erkennen lassen

3.7 Aufbereitung zur Erzielung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes

Zur Erzielung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes in der Wasseraufbereitung werden verschiedene Verfahren genutzt. Diese Aufbereitung wird auch als physikalische oder chemische Entsäuerung bezeichnet. Tabelle 3.8 gibt dazu einen Überblick.

Bei den unterschiedlichen Entsäuerungsverfahren sind die nachfolgenden, in Tab. 3.9 aufgeführten Reaktionsgleichungen relevant.

Bereitet ein Wasserversorgungsunternehmen ein Wasser auf, das einen hohen CO₂-Partialdruck vor der Aufbereitung besitzt, führt ein Kontakt mit der Atmosphäre bei Belüftung (durch Riesler oder offene Filter) zu einer erheblichen Kohlendioxid-entgasung. Befindet sich das aufzubereitende Wasser zudem im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht oder ist es bereits an Calcit übersättigt, führt diese Entgasung zu einer Verschiebung in den stärker übersättigten und damit Kalk abscheidenden Bereich (s. Abb. 3.7). Wenn diese erstmalige Belüftung in einem Sand- oder Kiesfilter stattfindet, so kann es zu erheblichen Filterverblockungen durch Ausfällung von Calciumkarbonat im Porenraum des Filters kommen.

In diesem Zusammenhang zeigt Tab. 3.10 die Ionenbilanz einer Wasserprobe aus einem tiefen Grundwasserleiter (bis 500 m Entnahmetiefe) in China (Stadt Jin Cheng in der Provinz Shan Xi). Die Wasserprobe besitzt eine starke Calcium-Hydrogenkarbonat-Dominanz. Mit einem berechneten Sättigungsindex für Calcit von SI=+1,24 ist das Wasser an der Mineralphase Calcit stark übersättigt. Durch Gleich-

Tab. 3.8 Unterschiedliche Verfahren zur Entsäuerung von Wasser, das kalkaggressiv ist

Art der Entsäuerung	Verfahren
Physikalische Entsäuerung	CO ₂ -Entgasung durch Verdüsung (Riesler)
Chemische Entsäuerung	Zugabe von Ca(OH) ₂
	Zugabe von NaOH
	Zugabe von NaHCO ₃
	Zugabe von Na ₂ CO ₃ (Soda)
	Filtration über CaCO ₃ (Kalkverrieselung)
	Filtration über CaCO ₃ *MgO (halbgebrannter Dolomit)

Tab. 3.9 Relevante Reaktionsgleichungen bei der Entsäuerung von Wasser zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes

Art der Aufbereitung	Relevante Reaktionsgleichungen
CO ₂ -Entgasung	CO ₂ (aq) ⇌ CO ₂ (g)
Zugabe von Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ + 2H ₂ CO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻ + 2H ₂ O
Zugabe von NaOH	NaOH + H ₂ CO ₃ ⇌ Na ⁺ + HCO ₃ ⁻ + H ₂ O
Zugabe von NaHCO ₃	NaHCO ₃ ⇌ Na ⁺ + HCO ₃ ⁻
Zugabe von Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + H ₂ CO ₃ ⇌ 2Na ⁺ + 2HCO ₃ ⁻
Filtration über CaCO ₃	CaCO ₃ (s) + H ₂ CO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + 2HCO ₃ ⁻
Filtration über CaCO ₃ *MgO	CaCO ₃ *MgO + H ₂ O + 3H ₂ CO ₃ ⇌ Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 4HCO ₃ ⁻ + 2H ₂ O

Tab. 3.10 Zusammensetzung und Ionenbilanz einer Wasserprobe aus einem tiefen Grundwasserleiter, bei dem in der Aufbereitung eine starke Filterverblockung auftrat (s. Abb. 3.15; das Rohwasser ist stark an Calcit übersättigt ($SI=+1,24$))

Stoff	Konzentration (mg/l)	Molmasse (mg/mmol)	Konzentration (mmol/l)	Ladung (-)	Äquivalentkonzentration (mmol(eq)/l)	(%)
<i>Kationen</i>						
Na ⁺	25	22,99	1,087	1	1,09	7,08
K ⁺	0	39,1	0	1	0,00	0,00
Ca ²⁺	286	40,08	7,136	2	14,27	92,90
Mg ²⁺	0	24,31	0	2	0,00	0,00
Fe ²⁺	0,05	55,85	0,0009	2	0,00	0,01
Fe ³⁺	0	55,85	0	3	0,00	0,00
NH ₄ ⁺	0	18,27	0	1	0,00	0,00
Mn ²⁺	0,05	54,94	0,0009	2	0,00	0,01
Summe Kat.	311,1				15,36	100
<i>Anionen</i>						
Cl ⁻	16,9	35,45	0,477	1	0,48	3,10
NO ₃ ⁻	24,8	62,01	0,400	1	0,40	2,60
CO ₃ ²⁻	0,1	60,00	0,002	1	0,00	0,01
SO ₄ ²⁻	80,3	96,07	0,836	2	1,67	10,88
HCO ₃ ⁻	782	61,02	12,815	1	12,82	83,40
Summe An.	904,1				15,37	100
Ionenbilanz-fehler					-0,01	

gewichtseinstellung wird eine fällbare Calcitmenge von 2,6 mmol/l (260 g/m³) für geschlossene Bedingungen berechnet. Da die Filter jedoch offen betrieben werden, ist zudem eine CO₂-Entgasung möglich. Eine hydrogeochemische Modellrechnung liefert für den offenen Betrieb der Filter eine maximal fällbare Calcitmenge von 6 mmol/l (600 g/m³). Abbildung 3.15 lässt die durch ausgefälltes Calcit verbackenen Filterkörner erkennen. In diesem verblockten Filtermaterial wurde ein Kalkgehalt von ca. 50 Gew.% ermittelt, was die berechnete intensive Kalkfällung bestätigt.



Abb. 3.15 Durch massive Kalkfällung im Filter verbackene Sandkörner bei der Aufbereitung von tiefem Grundwasser bis 500 m Entnahmetiefe („Filterverblockung“, Stadt Jin Cheng in der Provinz Shan Xi in China)

3.8 Veränderung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes durch Kochen oder Kohlendioxidentgasung

Wird Wasser für Trinkwasserzwecke genutzt, ist eine Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes vorgeschrieben (Trinkwasserverordnung 2001). Dabei ist aus gesundheitlichen Erwägungen eine hohe Calciumkonzentration bzw. Härte empfehlenswert. Da Trinkwasser zu einem großen Anteil zum Duschen/Baden, Spülen und Wäschewaschen genutzt wird, wird es dazu häufig erwärmt. Als Ergebnis der dabei eintretenden Teilentgasung des freien Kohlendioxids (s. Abschn. 2.2.5 und Tab. 2.19) und der Erwärmung kommt es in der Regel zu einer Kalkübersättigung und nachfolgend zu einer Kalkfällung im Warmwasserbereiter. Dieser Prozess wird allgemein als „Kesselsteinbildung“ bezeichnet. Im technischen Regelwerk des DVGW (2009) wird in der W 235-1 („Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung – Teil 1: Grundsätze und Verfahren“) ein Rechenschema zur Berechnung der Calcitabscheidekapazität sowie ein Kochtest zur Messung der Calcitabscheidung vorgestellt. Der dort beschriebene Kochtest wurde für verschiedene Trink- und Mineralwässer durchgeführt, wobei eine unterschiedlich starke Kalkfällung eintrat (Abb. 3.16). Im Kochtest wird dabei die Minderung der Calciumkonzentration durch Erhitzen und Kochen bestimmt. Besser ist jedoch, neben der alleinigen Calciummessung eine Bestimmung aller Haupt- und Nebenbestandteile vor und nach dem Kochen durchzuführen.

Ohne kinetische Hemmungen kommt es bei einem Ausgangswasser, das sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befunden hat, zu einer Kalkfällung durch die Erwärmung. Bei einer Erwärmung von 10 auf 90 °C kommt es zu einer unvermeidlichen Kalkfällung von 0,455 mmol/l Kalk (45,5 g/m³) aufgrund der Temperaturerhöhung. Tritt daneben eine Entgasung von Kohlendioxid auf, so ist die ausgefällte Kalkmenge deutlich größer (Darstellung in Abhängigkeit vom Ursprungs-CO₂-Partialdruck, s. Abb. 3.17, rechts). Die erhebliche CO₂-Entgasung beim Kochen führt bei Wässern mit hohem Ausgangs-CO₂-Partialdruck zu massiven Kalkausfällungen im Warmwasserbereiter.

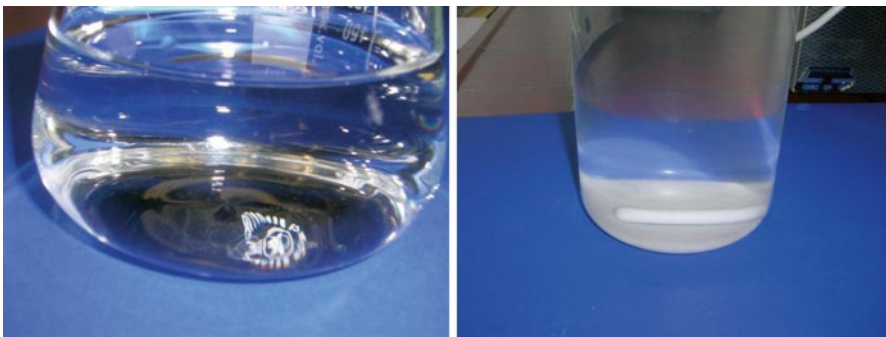


Abb. 3.16 Fotos der Ergebnisse zweier Kochtests ohne Kalkfällung (*links*: Bochumer Trinkwasser) und mit starker Kalkfällung (*rechts*: Gerolsteiner Mineralwasser, mit ausgefälltem Calcitbodenkörper)

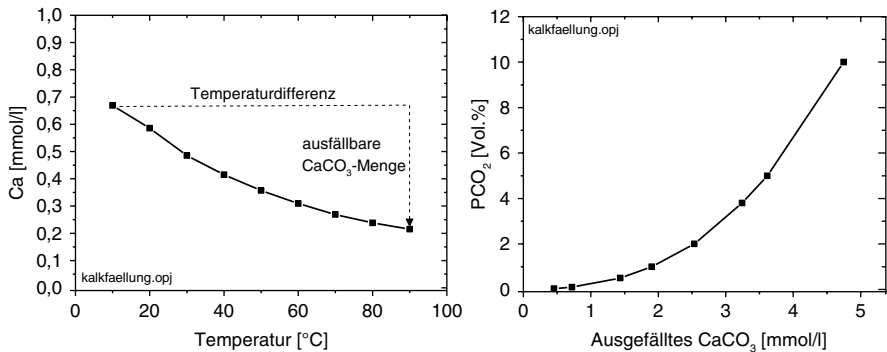


Abb. 3.17 Ausfällbare Kalkmenge durch Erhöhung der Wassertemperatur im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (*links*) sowie bei Wässern mit unterschiedlichen Ausgangs-CO₂-Partialdrücken (*rechts*); alle Ausgangswässer befanden sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht mit SI (Calcit)=0

Auch in der Natur kann durch CO₂-Entgasung eine erhebliche Kalkfällung eintreten. Bei einem Quellaustritt von Karstgrundwasser kann so im Umfeld der Quelle eine Kalksinterbildung eintreten. Abbildung 3.18 zeigt Fotos der Kalksinterbildung (Travertin) im Bereich des Wasserfalles von „Dreimühlen“ (Nohn) in der Eifel. Dort führt der Wasseraustritt aus drei Karstquellen der Hillesheimer Kalkmulde seit dem Ende der letzten Eiszeit zur Bildung einer Sinterbank mit einer Fläche von 300 × 100 m. Durch den Bau einer Eisenbahnlinie im Jahre 1912 wurden die Quellaustritte zu einem künstlichen Bach zusammengeführt und nach Unterquerung der Bahnlinie zur Geländestufe der Sinterbank geführt, wo das Wasser in Form eines



Abb. 3.18 (*links*) Moosbewachsene Kalksinterbildung (Travertin) am Wasserfall Dreimühlen, Nohn in der Gemeinde Üxheim-Ahütte, Eifel (Rheinland-Pfalz) und (*rechts*) Ausschnittfotos, die die Kalkfällung auf den Moosen (*Bildbreite: 40 cm, rechts oben*) und den gebildeten Travertinkalk (*rechts unten*) erkennen lassen

„wachsenden Wasserfalles“ in das Tal des Ahbaches stürzt (Abb. 3.18, links). Durch die CO_2 -Entgasung und den CO_2 -Entzug durch die Moose kommt es zu einer Kalkfällung in einer Größe von ca. 4,5 t pro Jahr, wodurch der Wasserfall ca. 10 cm pro Jahr ins Tal wächst. Inzwischen hat sich eine ca. 12 m lange und ca. 5 m hohe „Kalkmauer“ gebildet.

Durch den CO_2 -Entzug der Moose und die CO_2 -Entgasung fällt auf der Oberfläche der Moose das Calciumkarbonat aus. Dies führt mit der Zeit zu einem Absterben der Moose und zur Bildung von porösem Travertinkalk, der auch als Quelltuff bezeichnet wird (Abb. 3.18, rechts).

Die Kalkfällung kann allerdings auch Wasserleitungen betreffen. So speisten Karstquellen in der Eifel (NRW und Rheinland-Pfalz) eine ca. 95 km lange römische Wasserleitung, die in der zweiten Hälfte des 1. Jh. n. Chr. zur Wasserversorgung von Köln (Colonia Claudia Ara Agrippinensium) erbaut wurde. Darin traten erhebliche Kalkfällungen auf, die den Querschnitt der Wasserleitung in Mechernich-Kreuzweingarten auf 12 cm verringerten (Abb. 3.19; Wasserchemie der Karstwässer in Tab. 3.11). Die akkumulierte Kalkausfällung war so stark, dass im Mittelalter der in den Wasserleitungen gebildete Travertin abgebaut und als Werkstein für Repräsentationsgebäude („Eifelmarmor“) genutzt wurde.

Kalksinterbildungen können auch im Bereich von heißen Quellwasseraustritten auftreten. Dort spielt meistens der hohe CO_2 -Partialdruck eine entscheidende Rolle, der beim Austritt der Wässer zur Kalkfällung durch Entgasung führt. Dies wird

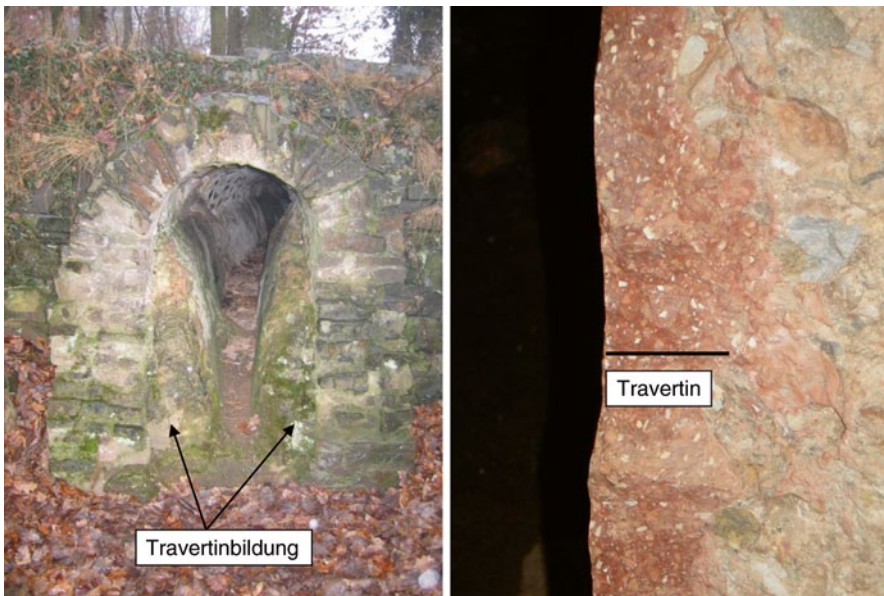


Abb. 3.19 Foto der römischen Wasserleitung, die Karstgrundwasser der Eifel als Trinkwasser nach Köln transportierte. Im „Römerkanal“ traten massive Kalkausfällungen auf (*links*; maximale Travertindicke ca. 20 cm), die heute noch in Mechernich-Kreuzweingarten und im Klausbrunnen in Mechernich-Kallmuth (*rechts*; Travertindicke ca. 1 cm) besichtigt werden können

Tab. 3.11 Wasserqualitätsdaten im Bereich der Travertinbildung des Wasserfalles Dreimühlen und der Karstquelle „Grüner Pütz“, die in die römische Wasserleitung speisten

	Einheit	Karstquelle Dreimühlen	Wasserfall Dreimühlen	Karstquelle Grüner Pütz
Temperatur	(°C)	8,5	8,4	7,7
pH-Wert	(–)	7,56	8,32	7,45
Elektr. Leitfähigkeit	(µS/cm)	598	579	555
Ca ²⁺	(mg/l)	98,1	95,9	66,7
Mg ²⁺	(mg/l)	16,3	15,8	31,4
Na ⁺	(mg/l)	7,2	7,2	5,0
K ⁺	(mg/l)	1,2	1,3	0,7
HCO ₃ [–]	(mg/l)	300,1	311,1	298,9
SO ₄ ^{2–}	(mg/l)	39,1	39,7	38,0
Cl [–]	(mg/l)	19,7	19,4	15,8
NO ₃ [–]	(mg/l)	17,8	18,5	22,0
CO _{2frei}	(mg/l)	26,4	4,4	26,4
SI Calcit	(–)	+0,31	+1,05	+0,02
PCO ₂	(Vol.%)	0,68	0,11	0,83
Fällbare Kalkmenge (für gegenüber CO ₂ geschlossenes System)	(mmol/l)	0,233	0,479	0,013 (1,37 ^a)

^a Bei Gleichgewicht mit der Atmosphäre

z. B. an den Mammoth-Hot-Springs im Yellowstone-Nationalpark (Bundesstaat Wyoming, USA; Abb. 3.20) oder in der Westtürkei im Bereich zwischen den Orten Pamukkale und Karahayit beobachtet.

In der internationalen Literatur sind die Wasserqualitäten der austretenden heißen Quellen, die zu der beschriebenen Kalksinterbildung führen, sowohl für Mammoth-Hot-Springs (US Geological Survey 2004) als auch für Pamukkale beschrieben (Dilsiz 2006). Ausgesuchte Analysen sind in Tab. 3.12 dargestellt. Neben den hohen Wassertemperaturen fallen besonders hohe Calcium-, Hydrogenkarbonat- und Sulfatkonzentrationen in den Wasserproben auf. Mit dem Programm PHREEQC wurden die ebenfalls dargestellten Calcit-Sättigungsindizes (SI Calcit) sowie die



Abb. 3.20 (links) Kalksinterbildungen von Mammoth-Hot-Springs (Yellowstone-Nationalpark, Wyoming, USA) und (rechts) von Pamukkale (Türkei)

Tab. 3.12 Wasserqualitätsdaten im Bereich der Kalksinterbildungen von Mammoth-Hot-Springs in den USA

	Einheit	Mammoth Hot Springs ^a	Pamukkale Probe KC ^b	Pamukkale Probe KC ^c
Temperatur	(°C)	73,0	55,5	55,5
pH-Wert	(–)	6,5	6,77 ⁴	6,32
Elektr. Leitfähigkeit	(µS/cm)	2310	4700	4700
E _H	(mV)	–123	n. b.	n. b.
Ca ²⁺	(mg/l)	342,0	457,3	457,3
Mg ²⁺	(mg/l)	75,8	97,4	97,4
Na ⁺	(mg/l)	230,0	105,1	105,1
K ⁺	(mg/l)	51,4	32,4	32,4
Fe ²⁺	(mg/l)	0,023	n. b.	n. b.
Mn ²⁺	(mg/l)	0,017	n. b.	n. b.
HCO ₃ [–]	(mg/l)	846,0	1435,3	1435,3
SO ₄ ^{2–}	(mg/l)	528,0	763,2	763,2
Cl [–]	(mg/l)	166,0	42,5	42,5
NO ₃ [–]	(mg/l)	0,1	n. b.	n. b.
F [–]	(mg/l)	1,42	n. b.	n. b.
SiO ₂	(mg/l)	52,3	n. b.	n. b.
CO _{2frei}	(mg/l)	n. b.	260,0	260,0
SI Calcit	(–)	+0,85	+1,15	+0,59
PCO ₂	(Vol.%)	58,9	33,1	69,0
Gefällte Kalkmenge	(mmol/l)	7,7	11,2	8,5
Entgaste CO ₂ -Menge	(mmol/l)	15,9	17,0	20,6

^a US Geological Survey (2004)^b Sowie Pamukkale in der Westtürkei (Dilsiz 2006); veränderter pH-Wert und gemessene HCO₃-CO₂-Verteilung^c Original-pH-Wert mit unplausibler HCO₃-CO₂-Verteilung

CO₂-Partialdrücke (PCO₂) berechnet. In einem zweiten Schritt wurden für die einzelnen Wasserproben die fällbaren Calcitmengen nach Gleichgewichtseinstellung mit den atmosphärischen Partialdrücken durch hydrogeochemische Modellierung ermittelt. Für die Wasserprobe aus Pamukkale wurden dabei zwei verschiedene pH-Werte genutzt, da die gemessene Verteilung der Kohlensäurespezies nicht mit dem gemessenen pH-Wert übereinstimmt. So wurde bei der Probe KC² der pH-Wert so angepasst, dass er der gemessenen HCO₃-CO₂-Verteilung entsprach. Bei der Probe KC³ wurde in analoger Weise die Kohlensäurespezies bei unverändertem Original-pH-Wert angepasst. Im Kontakt mit der Atmosphäre sollten durch CO₂-Entgasung die in Tab. 3.12 aufgeführten Calcit-Mengen ausgefällt werden. Durch Entgasung des Kohlendioxids von maximal 15 bis 20 mmol/l sollte eine maximale Kalkfällung von ca. 8 bis 11 mmol/l (800 bis 1.100 g/m³) eintreten, die zur beobachteten Kalksinterbildung führt.

In Karstgebieten kommt es zu einer verstärkten Kalklösung bei hohen CO₂-Partialdrücken. Tritt dieses Wasser z. B. durch Höhlenwände aus und gelangt in Kontakt mit der Atmosphäre der Höhle, kommt es dort durch CO₂-Entgasung meist zu Kalkfällungen und zur Bildung von Kalkstalaktiten, Kalkstalagmiten und Stalagnaten



Abb. 3.21 Fotos von Kalkabscheidungen in der Dechenhöhle (NRW). (Fotos: D. Riechelmann)

(Abb. 3.21). Typische Wasseranalysen von Tropfstellen in Kalksteinhöhlen werden in Tab. 3.13 dargestellt. Die Tropfwässer zeichnen sich durch eine generelle leichte Calcitübersättigung und nur schwach erhöhte CO₂-Partialdrücke aus (Tab. 3.13).

Durch hohe CO₂-Konzentrationen in Grundwässern können nach deren Erbohrung Kaltwassergeysire auftreten. Dabei kommt es durch hohe freie Kohlendioxidkonzentrationen bei einer großen Wassersäule der Bohrung zu einer in Inter-

Tab. 3.13 Wasserqualitätsdaten im Bereich der Kalksinterbildungen verschiedener Tropfsteinhöhlen

	Einheit	B7-Höhle ^a	Attahöhle ^a	Dechenhöhle ^b
Temperatur	(°C)	n. b.	n. b.	11,6
pH-Wert	(–)	7,65	7,94	7,89
Elektr. Leitfähigkeit	(µS/cm)	741	412	385
E _H	(mV)	n. b.	n. b.	n. b.
Ca ²⁺	(mg/l)	109,8	56,2	71,9
Mg ²⁺	(mg/l)	11,8	5,13	3,8
Na ⁺	(mg/l)	7,6	2,6	6,6
K ⁺	(mg/l)	0,45	0,6	0,35
Fe ²⁺	(mg/l)	n. b.	n. b.	0,009
Mn ²⁺	(mg/l)	n. b.	n. b.	n. b.
HCO ₃ [–]	(mg/l)	212,1	210,3	150,6
SO ₄ ^{2–}	(mg/l)	77,4	16,1	61,9
Cl [–]	(mg/l)	48,8	5,2	15,1
NO ₃ [–]	(mg/l)	58,9	11,0	1,0
F [–]	(mg/l)	n. b.	n. b.	0,077
SiO ₂	(mg/l)	n. b.	n. b.	n. b.
CO ₂ ^{frei}	(mg/l)	8,8	4,5	3,5
SI Calcit	(–)	+0,29	+0,38	+0,27
PCO ₂	(Vol.%)	0,37	0,19	0,16
Gefällte Kalkmenge	(mmol/l)	1,2	0,9	0,7
Entgaste CO ₂ -Menge	(mmol/l)	1,4	1,0	0,7

^a Aus Niggemann (2000)

^b Aus Riechelmann et al. (in prep.)



Abb. 3.22 (links) Fontäne des Kaltwassergeysirs (Wallender Born oder „Brubbel“) in Wallenborn, Rheinland-Pfalz; (rechts) Fontäne des Geysirs in Andernach. (Quelle: Geysir.info gGmbH, Andernach)

vallen auftretenden Fontäne bei dann artesischen Verhältnissen durch Gasblasenbildung und Verminderung der Dichte („Ausbruch“ oder „Springen des Geysirs“, Abb. 3.22). Das Treibmittel der Geysire in Thermalgebieten ist der gebildete heiße Wasserdampf und bei Kaltwassergeysiren das durch Entgasung freigesetzte Kohlendioxid.

Der Wallende Born als Kaltwassergeysir (Abb. 3.22) in der Eifel wurde in ca. 35 m Tiefe verfiltert. Die Wassersäule ermöglicht bei gemessenen 7 bis 10 °C eine maximale freie Kohlendioxidkonzentration von ca. 7.000 mg/l (AGA Rommenhölter 1989). Da dieses Grundwasser extrem an Kohlendioxid unter Atmosphärenbedingungen übersättigt ist, tritt beim Aufstieg des Wassers eine massive Gasblasenbildung ein. Im Wasser wurde nach dem Ausbruch eine Kohlendioxidkonzentration von 735 bis ca. 1.000 mg/l bestimmt, die zeigt, dass bei einem Ausbruch über 6.000 mg/l CO_2 entgasen. Die Ausbrüche finden regelmäßig ca. alle 30 Minuten statt und verursachen eine Fontäne von ca. 2 bis 4 m Höhe (Abb. 3.22, links).

Zu Beginn eines Ausbruches wird das beginnende Ausgasen des Kohlendioxids am Kaltwassergeysir Wallender Born beobachtet (Abb. 3.23). Durch In-situ-Messungen konnte festgestellt werden, dass der pH-Wert mit der Tiefe leicht abnimmt. So wurde im September 2010 in 35 m Tiefe ein pH-Wert von 6,03 gemessen. Nach oben nahm der pH-Wert leicht zu und erreichte an der Oberfläche einen Wert von pH 6,06, was als Ergebnis unterschiedlicher freier CO_2 -Konzentrationen gedeutet wird.



Abb. 3.23 (links) Beginnende Kohlendioxidausgasung im Messstellenrohr des Wallenden Borns; (rechts) Mofetten im Uferbereich des Laacher Sees

Das stark CO₂-haltige Grundwasser weist zusätzlich hohe Hydrogenkarbonat-konzentrationen von 1.600 bis ca. 2.100 mg/l auf (Tab. 3.14). Neben einem hohen CO₂-Partialdruck wird eine Übersättigung des Wassers für Calcit berechnet (SI Calcit 0,05 bis 0,43) und führt durch Ausfällung zu einer weißlichen Trübung des Wassers (Abb. 3.23, links).

Tab. 3.14 Wasserqualitätsdaten des Kaltwassergeysirs Wallender Born in Wallenborn („Brubbel“) vom 23.02.2010 und 01.09.2010 sowie des Kaltwassergeysirs in Andernach. (Quelle: Geysir.info gGmbH, Andernach) und einer Mofette im Laacher See

	Einheit	Kaltwassergeysir „Brubbel“		Kaltwassergeysir Andernach		Mofette, Laacher See
		23.02.10	01.09.10	Generell	01.09.10	01.09.10
Temperatur	(°C)	7,2	10,7	18–20	21,3	18,0
pH-Wert	(–)	6,5	6,0	6,6–6,8	6,8	5,83
Elektr. Leitfähigkeit	(µS/cm)	2.340	2.130	Ca. 13.000	12.360	678
Ca ²⁺	(mg/l)	243	184	300	295	59,2
Mg ²⁺	(mg/l)	166	139	340	328	34,9
Na ⁺	(mg/l)	208	155	2.750	2.510	48,6
K ⁺	(mg/l)	15,7	13	100	116	26,6
Fe ²⁺	(mg/l)	n. b.	1,3	n. b.	1,3	<0,1
Mn ²⁺	(mg/l)	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
HCO ₃ [–]	(mg/l)	2.092	1.629	5.700	5.484	384
SO ₄ ^{2–}	(mg/l)	36,3	29,1	n. b.	564	34,4
Cl [–]	(mg/l)	12,8	23,2	2.250	1.970	20,7
NO ₃ [–]	(mg/l)	0,2	0,5	n. b.	3,1	0,3
F [–]	(mg/l)	0,4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
CO ₂ ^{frei}	(mg/l)	735	986	1.500	3.440	224
SI Calcit	(–)	+0,43 ^a	+0,05 ^b	+0,92	+0,40	–0,79 ^c
PCO ₂	(Vol.%)	28,3 ^a	42,7 ^b	63,0	46,0	12,0 ^c

^a pH 6,7 genutzt

^b pH 6,45 genutzt

^c pH 6,45 genutzt

Vergleichbares wird am höchsten Kaltwassergeysir der Welt in Andernach (Eifel, Rheinland-Pfalz) beobachtet. Eine ca. 350 m tiefe Bohrung erschließt diesen Geysir, der bei den Eruptionen eine ca. 60 m hohe Fontäne erzeugt, die in einem zeitlichen Abstand von ca. 100 Minuten erfolgen (s. Abb. 3.22, rechts). Bei der Eruption schießt das Grundwasser mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 km/h aus der Bohrung. Meist wird beginnend eine starke Entgasung beobachtet, die in eine Wasserfontäne übergeht. Aufgrund der Wassersäule von 350 m kann bei einem Druck von ca. 35 bar von einer freien Kohlendioxidlöslichkeit von ca. 44 g CO₂/kg ausgegangen werden. Beim Austritt des Wassers werden davon noch ca. 1,5 bis 3,5 g/l gemessen (Tab. 3.14). Dies weist darauf hin, dass ca. 40 bis 42 g/l freies Kohlendioxid bei der Eruption ausgasen und die Fontäne verursachen. Pro Eruption werden ca. 8 m³ salziges Grundwasser und ca. 170 m³ Kohlendioxid gefördert. Das Wasser weist neben Natrium- und Chloridkonzentrationen hohe Hydrogencarbonatkonzentrationen auf. Als Ergebnis werden stark positive SI-Calcit-Werte berechnet, die eine starke Calcitübersättigung anzeigen. Durch Entgasung der hohen CO₂-Partialdrücke (Tab. 3.14) erfolgt beim Austritt und bei Entgasung des Geysirwassers eine Ausfällung von Calcit im Bereich der Austrittsstelle und trübt das Wasser weiß ein. Durch hydrogeochemische Berechnungen wurde eine ausfällbare Calcitmenge von ca. 7 mmol/l berechnet. Eine geringfügige Ausfällung des ursprünglich gelösten Eisens führt zu einer Rotfärbung der Austrittsstelle. Kohlendioxidentgasungen, wie sie in den Kaltwassergeysiren spektakulär auftreten, werden in vielen Bereichen der Eifel durch aufsteigendes Magma verursacht. So werden im Bereich des Laacher Sees kühle CO₂-Austritte am östlichen Seeufer beobachtet (Abb. 3.23, rechts). Eine entnommene Wasserprobe ließ aufgrund des gelösten Kohlendioxids einen schwach sauren pH-Wert und eine Untersättigung an Calcit mit negativen SI-Calcit-Werten erkennen (Tab. 3.14). Generell werden kühle CO₂-Austritte, die durch vulkanische Aktivität verursacht werden, als Mofetten bezeichnet.

Literatur

- AGA ROMMENHÖLLER (1989): Ideen und Gase – Eigenschaften der Kohlensäure, 36 S.
- ALLISON, J.D., BROWN, D.S., NOVO-GRADAC, K.J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems, U.S. Environmental Protection Agency.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2. Ausgabe, Balkema Publishers, Leiden, 649 S.
- DIN 38404-C10 (1995): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung – C 10 – Calcitsättigung des Wassers.
- DILSIZ, C. (2006): Conceptual hydrodynamic model of the Pamukkale hydrothermal field, southwestern Turkey, based on hydrochemical and isotopic data. *Hydrogeology Journal*, 14, 4, 562–572 S.
- DVGW (2009): W 235-1 Arbeitsblatt – Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung, 34 S.
- HÖLTING, B. & COLDEWEY, W.G. (2009): Hydrogeologie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 383 S.

- NIGGEMANN, S. (2000): Klimabezogene Untersuchungen an spät- und postglazialen Stalagmiten aus Massenkalkhöhlen des Sauerlandes. In: RICHTER, D.K., WURTH, G. (Hrsg.): Bochumer Geologische und Geotechnische Arbeiten, Bd. 55, S. 5–129.
- PARKHURST, D.L. & APELLO, C.A. (1999): PHREEQC – A computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resour. Inv.; Washington D.C.
- PLUMMER, L.N., JONES, B.F., TRUESDELL, A.H. (1976): WATEQF – A Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, U.S. Geological Survey.
- RIEHELMMANN, D.F.C., SCHRÖDER-RITZRAU, A., SCHOLZ, D., SPÖTL, C., RICHTER, D.K., MANGINI, A. (in prep.): Monitoring of the Bunker Cave (NW Germany): Assessing the complexity of cave environmental parameters. *Journal of Hydrology*.
- TILLMANN, J., HEUBLEIN, O. (1912): Über die kohlensauen Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässern. *Ges. Ing.*, 34: 669–677 S.
- US GEOLOGICAL SURVEY (2004): Open-File Report 2004-1316 – Water-chemistry data for selected hot springs, geysers, and streams in Yellowstone National Park, Wyoming, 2001–2002.
- Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung, TrinkwV) vom 21. Mai 2001.
- Wisotzky, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. *Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch*, Düsseldorf, 58, 135 S.
- WOLERY, T.J. (1983): EQ3NR: A computer program for geochemical aqueous speciation – Solubility calculations, Lawrence Livermore Laboratory.

Kapitel 4

Chemische Grundlagen der organischen Hydrochemie und des Verhaltens organischer Stoffe im Untergrund

4.1 Grundlagen und Systematik organischer Stoffe

In diesem Abschnitt werden kurz die chemischen Grundlagen der organischen Hydrochemie sowie das Verhalten organischer Stoffe in Grundwasserleitern dargestellt. Vertiefungen des Stoffes oder entsprechende Verweise finden sich u. a. in Schwarzenbach et al. (2003), Bedient et al. (1997), Fetter (1993), Appelo und Postma (2005). Im Zuge des BMBF-Projektes KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) wurden verschiedenste Leitfäden für Grundwasserbelastungen durch organische Schadstoffe und deren natürlichem Abbau erstellt, die als Quelle für das Stoffverhalten genutzt werden können (Themenverbund 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöle, MTBE: Wabbels und Teutsch 2008; Themenverbund 2: Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung: Werner et al. 2008; Themenverbund 3: LCKW-kontaminierte Standorte: Grandel und Dahmke 2008 sowie daraus abgeleitete Handlungsempfehlungen: Michels et al. 2008).

Ursprünglich umfasste der Begriff „organische Stoffe“ nur solche tierischen und pflanzlichen Ursprungs. Zahlreiche organische Verbindungen haben jedoch nichts mit Lebewesen zu tun, sondern werden rein synthetisch erzeugt. Heute versteht man daher unter organischen Stoffen solche Stoffe, die sich aus Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten ableiten lassen. Die organischen Verbindungen enthalten im Wesentlichen die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel sowie z. T. Phosphor. Die folgenden Kohlenstoffverbindungen werden nicht den organischen Stoffen, sondern den anorganischen Stoffen zugerechnet: CO , CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CN^- und die Carbide.

Typische Eigenschaften von organischen Verbindungen sind ihre C–C-Bindungen, wobei der Kohlenstoff sich an bis zu vier sehr stabilen kovalenten Bindungen zu anderen Kohlenstoffatomen beteiligen kann. Die Kohlenstoffverbindungen können – ähnlich den Eigenschaften des Siliziums – Ketten, Ringe oder Gerüste ausbilden, wobei neben Einfach-C–C-Verbindungen auch Doppel-C=C-Verbindungen und Dreifach-C≡C-Verbindungen möglich sind. Die C–C-Bindungen und die C–H-Bindungen sind kinetisch inert, das bedeutet, dass sie bei Raumtemperatur bestän-

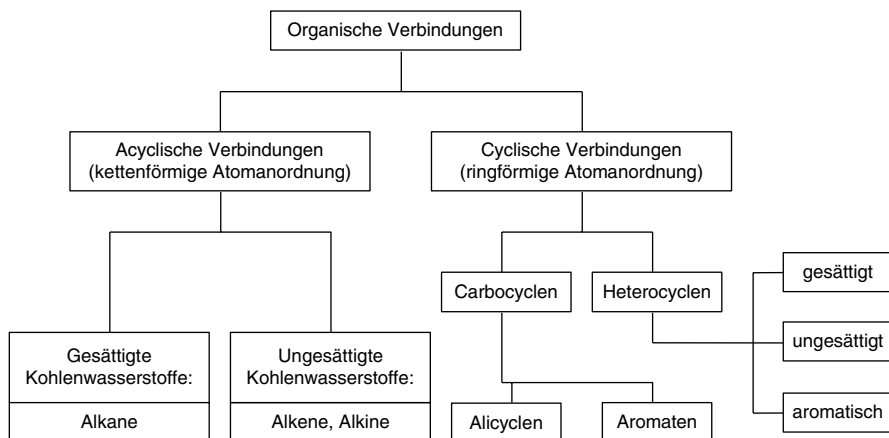


Abb. 4.1 Systematik organischer Stoffe. (Verändert nach Latscha und Klein 1997)

dig sind. Bei Temperaturen $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ setzt jedoch eine Verbrennung oder Verkohlung ein, da organische Verbindungen bei hohen Temperaturen nur gering beständig sind. Die organischen Stoffe werden grob danach untergliedert, ob es sich bei dem Stoff um eine kettenförmige acyclische Verbindung oder um eine ringförmige cyclische Verbindung handelt (Abb. 4.1).

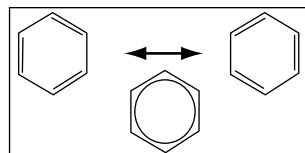
Die acyclischen kettenförmigen organischen Verbindungen werden weiter in die gesättigten Alkane (mit der Endung „-an“) und die ungesättigten Alkene (mit der Endung „-en“) und Alkine (mit der Endung „-in“) untergliedert. Alkane besitzen dabei nur C–C-Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, Alkene haben mindestens eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen ($\text{C}=\text{C}$). Alkine besitzen im Gegensatz dazu mindestens eine Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen ($\text{C}\equiv\text{C}$).

Bei den cyclischen Verbindungen werden die Carbocyclen von den Heterocyclen unterschieden. Während die carbocyclischen Verbindungen ausschließlich Kohlenstoffatome im Ring aufweisen, haben Heterocyclen mindestens ein Nicht-Kohlenstoffatom im Ring.

Die Carbocyclen untergliedern sich in Alicyclen und Aromaten. Aromaten sind solche Ringverbindungen, die das Molekülgerüst des Benzols (C_6H_6) enthalten (Abb. 4.2). Die Kohlenstoffatome sitzen im Benzol immer in den Ecken des Sechsrings. Der aromatische Charakter des Benzols ergibt sich aus dem delokalisierten Π -Elektronensystem, das dem Benzol eine größere Stabilität verleiht und in Abb. 4.2 durch den Kreis im Sechsring angedeutet wird.

Die Alicyclen bestehen hingegen aus Ringverbindungen ohne aromatischen Charakter. Ihre allgemeine Formel lautet C_nH_{2n} .

Abb. 4.2 Benzol, als einfachste aromatische Verbindung mit seinen beiden Grenzstrukturen sowie den Doppelbindungen, als Ring symbolisiert



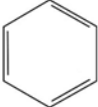
$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$ Alkane	$\begin{array}{c} \diagup & \diagdown \\ C & =C \\ \diagdown & \diagup \end{array}$ Alkene	$-C \equiv C-$ Alkine	 Aromatische Verbindungen
$R-Hal$ Alkylhalogenide (F, Cl, Br, I – z. B. FCKW, LCKW)	$R-NO_2$ Nitroverbindungen	$R-NH_2$ Primäre Amine	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R' \end{array} N-H$ Sekundäre Amine
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R' \end{array} N-R''$ Tertiäre Amine	$R-OH$ Alkohole	$R-O-R'$ Äther	$R-SH$ Mercaptane Thiole
$R-S-R'$ Thioäther Sulfide	$R-SO_3H$ Sulfonsäuren	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-H \end{array}$ Aldehyde	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ R' \end{array} C=O$ Ketone
$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OH \end{array}$ Carbonsäuren	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OR' \end{array}$ Carbonsäureester	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-Cl \end{array}$ Carbonsäurechloride	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-NH_3 \end{array}$ Carbonsäureamide

Abb. 4.3 Verbindungsklassen und funktionelle Gruppen organischer Verbindungen

Die Heterocyclen enthalten neben den Kohlenstoffatomen mindestens ein Nicht-Kohlenstoffatom im Ring (wie z. B. N, S, O, P). Bei den Heterocyclen werden gesättigte, ungesättigte und aromatische Verbindungen voneinander unterschieden.

Zum Teil sind den organischen Verbindungen funktionelle Gruppen angehängt, die die Eigenschaften der Stoffe mitprägen (Abb. 4.3). Dies können z. B. Nitroverbindungen, Amine, Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren sein.

Die Verbindungen werden entweder in Form der Summenformel (chemische Formel) oder der Strukturformel (räumliche Struktur) dargestellt. In einigen Publikationen wird die Verbindung auch in Form der rationellen Formel („Zeilenformel“) angegeben. Dies wird im Folgenden am Beispiel des Ethan (auch Äthan) aufgezeigt:

– Summenformel (chemische Formel): C_2H_6 Ethan (Äthan)

– Strukturformel (räumliche Struktur): $\begin{array}{c} H & H \\ | & | \\ H-C & -C-H \\ | & | \\ H & H \end{array}$ oder $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C- \\ | & | \end{array}$

– rationale Formel („Zeilenformel“): CH_3-CH_3

Nachfolgend werden die Eigenschaften und das resultierende Verhalten organischer Stoffe im Untergrund generell dargestellt. Anschließend werden die für den Grundwasserbereich relevanten Stoffgruppen (aus Abb. 4.1) und ihre Eigenschaften sowie ihr Verhalten im Untergrund nacheinander vorgestellt.

1. Kettenförmige Kohlenwasserstoffe (inkl. Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), leicht flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW))
2. Aromatische Kohlenwasserstoffe (inkl. Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Phenole, Nitrobenzole, polychlorierte Biphenyle (PCB))

4.2 Stoffeigenschaften und daraus resultierendes Verhalten organischer Stoffe im Untergrund

4.2.1 Aggregatzustände und Stoffübergänge

Organische Stoffe können als Festphase (s), als Flüssigkeit (l), im gasförmigen Aggregatzustand (g) oder im Wasser gelöst (aq) auftreten (Abb. 4.4).

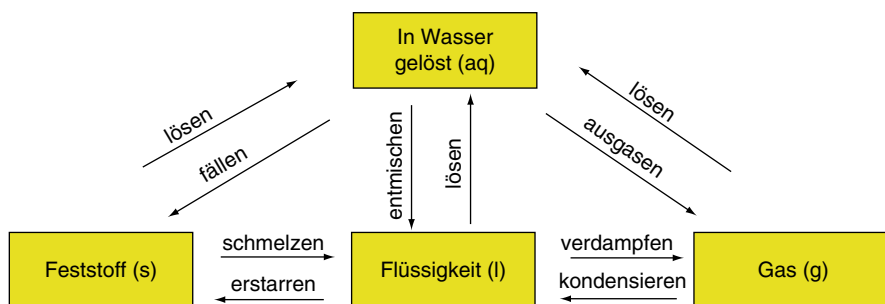


Abb. 4.4 Begriffe zum Stoffübergang in verschiedene Aggregatzustände sowie die Lösung in Wasser

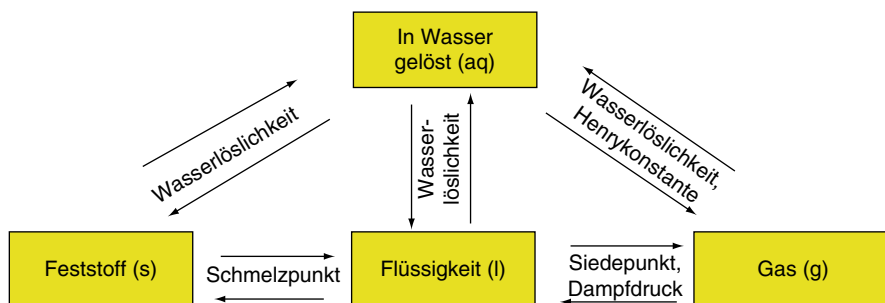


Abb. 4.5 Kennwerte, die den Übergang in verschiedene Aggregatzustände markieren sowie die Wasserlöslichkeit tangieren

Beim Übergang eines Feststoffes in eine Flüssigkeit ist der Schmelzpunkt die ausschlaggebende Stoffeigenschaft (Abb. 4.5). Beim Übergang einer Flüssigkeit in die Gasphase ist der Siedepunkt relevant. Unterhalb des Siedepunktes ist der Dampfdruck von Interesse, da er die Neigung des Stoffes zum Übergang in die Gasphase beschreibt. Leicht flüchtige Substanzen besitzen einen hohen Dampfdruck. Sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten und Gase haben eine tabellierte Wasserlöslichkeit, die bei Grundwasserfragen eine zentrale Stoffgröße ist. Für Gase ist zudem die Henrykonstante (s. u.) relevant.

4.2.2 Wasserlöslichkeit und Dichte, Bildung einer eigenen Flüssigphase

Die Wasserlöslichkeit ist eine der zentralen Stoffeigenschaften einer Substanz, die das Verhalten organischer Stoffeinträge im Untergrund mitbestimmt. Die Wasserlöslichkeit organischer Stoffe variiert in weiten Grenzen, von organischen Substanzen mit unbegrenzter Wasserlöslichkeit bis zu organischen Substanzen mit sehr geringer bis fehlender Wasserlöslichkeit. Tabelle 4.1 vermittelt einen Überblick über die Wasserlöslichkeiten verschiedener organischer Substanzen, sortiert von unbegrenzter Wasserlöslichkeit bis zu nahezu unlöslichen Verbindungen (dabei ist zu beachten, dass je nach zitierten Datenquellen die Wasserlöslichkeiten variieren können).

Tab. 4.1 Wasserlöslichkeit und Dichte von organischen Stoffen und Stoffgruppen. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003)

Stoff oder Stoffgruppe	Wasserlöslichkeit (C_w in mg/l bei 25 °C)	Dichte (g/ml bei 20 °C)
Methanol, Ethanol, 2-Propanol ^a	Unbegrenzt	0,79; 0,79; 0,79 ^f
Aceton ^a	Unbegrenzt	0,79 ^f
Carbonsäuren ^b	80.000 bis unbegrenzt	0,96 bis 1,56
Phenole ^b	92.000 bis 19	1,03 bis 1,97
LCKW ^c	17.000 bis 151	0,91 bis 1,62
(Chlor)-Nitrobenzole und -toluole ^b	1.900 bis 188	1,16 bis 1,57
BTEX ^b	1.780 bis 175	0,86 bis 0,88
Chlorbenzole ^b	488 bis 0,003	1,1 bis 22,08
Harnstoffderivate (Pestizide) ^b	60 bis 42 ^{a, b}	k. A.
S-Triazine ^b	45 bis 5	ca. 1,2
Flüssige Alkane (MKW; C_5 bis C_{18}) ^d	40,6 bis 0,002	0,55 bis 0,78
PAK (EPA) ^e	31 bis <0,000062	0,9 bis 1,35
PCB ^b	0,1432 bis 0,0004	1,18 bis 1,5
Chlordibenzofurane/-dioxine ^b	0,0005 bis 0,0004	1,83

k. A. keine Angaben

^a Bei 25 °C

^b Daten aus LfU (1995) bei 20 °C

^c Tabelle 4.5

^d Tabelle 4.3

^e Tabelle 4.10

^f Daten aus Küster und Thiel (1993)

Tab. 4.2 Aufgrund der Wasserlöslichkeit zu unterscheidende Stoffklassen beim Eintrag einer organischen Flüssigkeit in einen Grundwasserleiter. (Verändert nach Wisotzky et al. 2006)

	Löslichkeit	Dichteeffekt	Beispielsubstanzen
Keine eigene Phase	Vollständige Lösung (bei sehr hoher Wasserlöslichkeit oder geringen Stoffmengen)	Ohne Dichteeffekt	Aceton, Alkohole, MKW ^a , LCKW ^a , PBSM ^a
Eigene Phase	Geringe, unvollständige Lösung	Leichtphasen, LNAPL	BTEX, MKW
		Schwerphasen, DNAPL	PAK, LCKW

^a Bei geringen Eintragskonzentrationen

Liegt ein organischer Stoff als Flüssigkeit vor, geht von ihm aufgrund der Möglichkeit zur Versickerung eine besondere Gefährdung für das Grundwasser aus. Die Ausbreitung der organischen Flüssigkeit im Gestein/Boden wird neben dem Aufbau des Untergrundes und der Eintragsmenge auch von der Wasserlöslichkeit der organischen Flüssigkeit bestimmt. Drei Fälle sind dabei grundsätzlich zu unterscheiden. Eine vollständige Lösung des Stoffes führt zu einer Mischphasenbildung mit dem Grundwasser, ohne dass sich eine eigene flüssige Phase bildet (Tab. 4.2).

Dies trifft z. B. für Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) oder Alkohole wie Methanol (CH_3OH) und Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) zu. Bei geringer Wasserlöslichkeit und hohen Eintragsmengen kann sich eine eigene Flüssigphase neben der des Wassers bilden. Dabei kann es, je nach Dichte der Flüssigkeit, zur Bildung einer Leichtphase (LNAPL, Dichte der organischen Flüssigkeit kleiner als die des Wassers) oder einer Schwerphase (DNAPL, Dichte der organischen Flüssigkeit größer als die des Wassers) kommen. Im englischen Sprachgebrauch wird dies als NAPL-Bildung (non aqueous phase liquids) bezeichnet.

Mit Hilfe von einfachen Laborexperimenten in Reagenzgläsern kann dies illustriert werden (Abb. 4.6). Ethanol ist vollständig mit Wasser mischbar. Dadurch bildet sich eine Mischphase aus Wasser und Ethanol. Bei längerem Kontakt (oder im Laborexperiment durch Schütteln) löst sich das Ethanol vollständig im Wasser. Speiseöl, Dieselöl und Benzin als Beispielsubstanzen für Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit und geringerer Dichte als die des Wassers bilden Leichtphasen auf der Wasseroberfläche (LNAPL – light non aqueous phase liquids). Organische Flüssigkeiten geringer Wasserlöslichkeit und größerer Dichte als die des Wassers bilden Schwerphasen, wie dies am Beispiel des Tetrachlorkohlenstoffes in Abb. 4.6 zu sehen ist (DNAPL – dense non aqueous phase liquids). Damit die Schwerphase nach unten sinken kann, muss sie das Wasser verdrängen. Dazu sind eine bestimmte Schichtdicke und damit Gravitationskraft erforderlich. Als Ergebnis verbleibt real ein Teil der Schwerphase im Bereich der Oberfläche des Wassers (Abb. 4.6). In Porengrundwasserleitern, in denen die Festphase (Mineralkörner) vorhanden ist, wirkt zusätzlich der kapillare Eintrittswiderstand, wodurch eine größere Aufstauhöhe der Schwerphase bis zur beginnenden Durchsickerung der wassergesättigten Zone erforderlich ist. In den meisten Darstellungen zum Verhalten von Schwerphasen wird dies größtenteils nicht berücksichtigt.

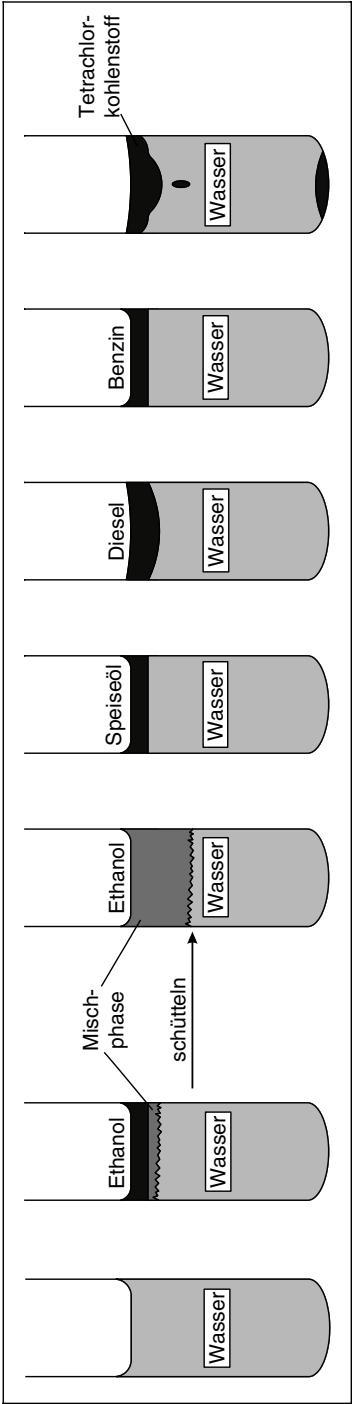


Abb. 4.6 Verteilung von verschiedenen organischen Flüssigkeiten in Laborexperimenten in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit (Ethanol: vollständige Mischbarkeit, übrige Substanzen: geringe Löslichkeit) und der Dichte (Speiseöl, Dieselöl, Benzin < Wasser; Tetrachlorkohlenstoff > Wasser); bei längerem Kontakt oder im Laborexperiment durch Schütteln löst sich Ethanol vollständig im Wasser

Tab. 4.3 Beispiel zur Berechnung der Molfraktion und der effektiven Wasserlöslichkeit

Einzelstoff	NAPL (mg/l)	Molmasse (mg/mmol)	Molfraktion (%)
Benzol	5.800	78,1	70
Toluol	1.600	92,1	16
Xylole	1.300	106,2	12
Ethylbenzol	200	106,2	2
<i>Summe</i>	<i>8.900</i>		<i>100</i>
	<i>Wasserlöslichkeit (mg/l)</i>	<i>Molfraktion (–)</i>	<i>eff. Wasserlöslichkeit (mg/l)</i>
Benzol	1.770–1.780	0,70	1.239–1.246
Toluol	530	0,16	84,8
Xylole	175–198	0,12	21,0–23,8
Ethylbenzol	866	0,02	17,3

Bisher wurde die Wasserlöslichkeit von reinen Substanzen betrachtet. Treten mehrere strukturell ähnliche organische Substanzen im Kontakt mit dem Wasser auf, so gilt das Raoult'sche Gesetz. Dieses setzt die Wasserlöslichkeit der Einzelsubstanzen bei Anwesenheit strukturell ähnlicher Substanzen herab. In Tab. 4.3 wurde das Raoult'sche Gesetz beispielhaft für eine BTEX-NAPL-Phase und die daraus abgeleiteten effektiven Wasserlöslichkeiten angewendet.

$$C_w \cong X \cdot S$$

C_w : effektive Wasserlöslichkeit bei Anwesenheit strukturell ähnlicher Substanzen (mg/l)

X : Molfraktion im NAPL (–)

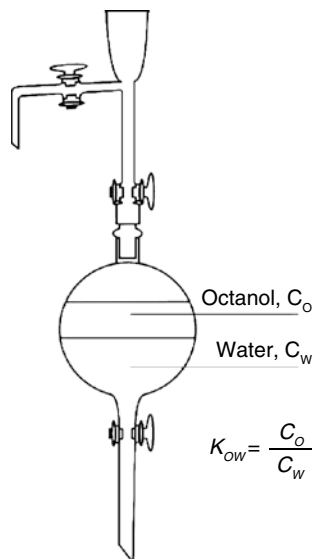
S : Wasserlöslichkeit der Einzelfraktion (mg/l)

Die Wasserlöslichkeiten der BTEX-Einzelsubstanzen werden durch die Anwesenheit weiterer BTEX-Bestandteile erheblich gemindert. So verringert sich die Wasserlöslichkeit von Ethylbenzol bei gegebener NAPL-Zusammensetzung von 866 mg/l auf nur 17,3 mg/l (Tab. 4.3).

4.2.3 Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, Sorption und Retardation

Der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} (engl. Octanol-Water Partition Coefficient, P_{ow}) wird in der analytischen Chemie auch „partition constant“ oder „extraction coefficient“ genannt und ist dimensionslos. Er wird für Einzelsubstanzen ermittelt, in dem der betrachtete Stoff in ein 2-Phasengemisch von n-Oktanol ($CH_3-(CH_2)_6-CH_2OH$) und Wasser in einen Scheidetrichter gegeben wird (Abb. 4.7). Statt Oktanol wird z. T. auch ein anderes organisches Lösungsmittel (Solvent) genutzt, wie z. B. Hexan. Nach Schütteln und damit verbundener Gleichgewichtseinstellung und anschließender Phasentrennung wird die Konzentration des Stoffes in Oktanol

Abb. 4.7 Bestimmung des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW})



sowie in Wasser bestimmt. Das Verhältnis zwischen den beiden Konzentrationen bildet den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten. Allgemein kann damit von einem Verteilungskoeffizienten zwischen einem Solvent (organische Flüssigkeit, Abkürzung: s) und Wasser (K_{SW}) gesprochen werden.

$$K_{SW} = \frac{c_{Solvent}}{c_{Water}} \quad \text{bzw. für}$$

$$K_{OW} = \frac{C_{Oktanol}}{C_{Wasser}} \quad (\text{oder } P_{OW}) \quad \text{Einheit: } \frac{\frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ Oktanol}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ Wasser}}$$

Oktanol und Wasser können dabei als Modellsubstanzen zur Beschreibung des Verhältnisses von Fettlöslichkeit („Lipophilie“) und Wasserlöslichkeit betrachtet werden. Wasser als polares Lösungsmittel und Oktanol als stark unpolares Lösungsmittel lösen die betrachtete Chemikalie in unterschiedlichem Maße. Stark polare Substanzen lösen sich bevorzugt in Wasser und nicht in Oktanol, haben deshalb einen kleinen K_{OW} -Wert und sind sowohl als hydrophil („Wasser liebend“) und lipophob („Fett hassend“) zu bezeichnen. Stark unpolare Substanzen lösen sich bevorzugt in Oktanol und nicht in Wasser. Sie haben deshalb einen hohen K_{OW} -Wert und können als hydrophob („Wasser hassend“) und lipophil („Fett liebend“) bezeichnet werden. Unpolare hydrophobe Substanzen mit hohen K_{OW} -Werten werden stark an organischer Substanz des Untergrundes sorbiert und weisen eine hohe Bioakkumulierbarkeit auf (Tab. 4.4). Feste organische Substanz in Grundwasserleitern verhält sich ähnlich wie Oktanol. Diese Eigenschaft führt zu einer Sorption von gelösten organischen Stoffen an der organischen Festphase aus dem im Kontakt vorbeiströmenden Grundwasser.

Tab. 4.4 Eigenschaften von polaren und unpolaren Substanzen und deren Wirkungen

Stark polare Substanz	Unpolare Substanz
z. B. Wasser	z. B. n-Oktanol
Niedriger K_{OW} -Wert	Hoher K_{OW} -Wert
Hohe Wasserlöslichkeit	Geringe Wasserlöslichkeit
Hydrophil („Wasser liebend“)	Hydrophob („Wasser hassend“)
Lipophob („Fett hassend“)	Lipophil („Fett liebend“)
Geringe bis fehlende Sorption an organischer Substanz von Böden, Grundwasserleitern und suspendierten organischen Partikeln	Bevorzugte Sorption an organischer Substanz von Böden, Grundwasserleitern und suspendierten organischen Partikeln
Geringe Bioakkumulation in Organismen	Starke Bioakkumulation in Organismen

Der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient wird üblicherweise in logarithmierter Form angegeben, da der Wert über mehrere Dekaden von Stoff zu Stoff variieren kann ($\log K_{OW}$). Vertiefende Angaben finden sich in Schwarzenbach et al. (2003), Appelo und Postma (2005) und Fetter (1993). In Tab. 4.5 werden beispielhafte K_{OW} -Werte von einzelnen Stoffen aus verschiedenen organischen Stoffgruppen vergleichend gegenüber gestellt.

Viele organische Stoffe haben einen hohen K_{OW} -Wert, wie z. B. n-Dekan, Fluoranthen, Hexachlorbenzol und PFT-Verbindungen. Diese Substanzen neigen zur Anreicherung in oder an organischer Substanz und besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit. Anders ist dies bei Substanzen mit geringen K_{OW} -Werten wie z. B. dem EDTA, das stark hydrophil ist. Diese Substanz wird nahezu ungehindert durch Grundwasserleiter transportiert und unterliegt praktisch außer durch Dispersion keiner Konzentrationsminderung (s. Abschn. 15).

Wenn keine gemessenen K_{OW} -Werte für eine Substanz vorhanden sind, wird versucht, aus typischen empirischen Beziehungen zur Wasserlöslichkeit der Substanz entsprechende K_{OW} -Werte abzuschätzen (s. Fetter 1993 oder Schwarzenbach et al. 2003). Der K_{OW} -Wert ist stark korreliert mit dem Verteilungskoeffizienten zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser und wird als K_{OC} -Wert bezeichnet. Karickhoff (1981) schlägt beispielhaft dafür die folgende empirische Beziehung vor:

$$\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0,35$$

Weitere empirische Beziehungsgleichungen finden sich in Fetter (1993) und Schwarzenbach et al. (2003) sowie in Wabbels und Teutsch (2008). Diese Beziehungen gelten für eine zu 100 % aus organischem Kohlenstoff bestehende Substanz. Für reale Böden und Grundwasserleitermaterialien muss zusätzlich der Anteil des organischen Kohlenstoffs im Gesamtgestein (f_{OC} ; Werte zwischen 0 und 1) bekannt und verwendet werden, um einen Verteilungskoeffizienten K'_D zu erhalten. Diese Gleichung kann zur Beschreibung der Sorption bei f_{OC} -Anteilen $>0,001$ verwendet werden.

$$K'_D = K_{OC} * f_{OC}$$

Tab. 4.5 Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) in logarithmierter Form (bei 25 °C) ausgesuchter organischer Stoffe, sortiert nach Stoffgruppen. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003)

Stoff bzw. Stoffgruppe	Formel	log K_{OW}
<i>MKW-Bestandteile</i>		
n-Pentan	C_5H_{12}	3,39
n-Oktan	C_8H_{18}	5,15
n-Dekan	$C_{10}H_{22}$	6,25
2-Methyl-Pentan	C_6H_{14}	3,6
<i>LCKW</i>		
Tetrachlorethen (Per, PCE)	$Cl_2C=CCl_2$	2,88
Trichlorethen (Tri, TCE)	$ClHC=CCl_2$	2,42
Cis1,2-Dichlorethen (Cis-DCE)	$ClHC=CHCl$	1,86
Vinylchlorid (VC)	$H_2C=CHCl$	1,27
<i>BTEX-Aromaten</i>		
Benzol	C_6H_6	2,17
Toluol	C_7H_8	2,69
Ethylbenzol	C_8H_{10}	3,20
Xylole	C_8H_{10}	3,16 bis 3,30
<i>PAK^a</i>		
Naphthalin	$C_{10}H_8$	3,36
Acenaphthylen	$C_{12}H_8$	4,07
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	3,92
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	4,5
Fluoranthren	$C_{16}H_{10}$	4,95
Benzo[a]pyren	$C_{20}H_{12}$	5,97
<i>Phenole, Chlorbenzole, Nitrobenzole</i>		
Phenol	C_6H_5OH	1,44
2-Methylphenol (o-Kresol)	C_7H_7OH	2,07
Pentachlorphenol (PCP)	C_6Cl_5OH	5,24
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	2,78
1,2-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	3,40
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	5,80
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	1,85
2-Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	2,3
1,3-Dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$	1,49
2,4,6-Trinitrotoluol	$C_7H_5N_3O_6$	1,98
<i>PCB</i>		
Biphenyl	$C_{12}H_{10}$	4,01
2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB28)	$C_{12}H_7Cl_3$	5,62
<i>Weitere Stoffe</i>		
EDTA ^b	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	-3,86
NTA ^b	$C_6H_9NO_6$	-3,81
PFT-PFOS ^b	$C_8HF_{17}O_3S$	4,67 bis 6,28
PFT-PFOA ^b	$C_8HF_{15}O_2$	6,3

^a Daten aus Werner et al. (2008); weitere Daten s. Tab. 4.5^b <http://www.syrres.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>

Der lineare K'_D -Wert gibt das Verhältnis von sorbierter Konzentration (C_F) zu der in Wasser gelösten Konzentration (C_W) an und kann durch oben genannte Gleichung oder durch Sorptionsversuche (meist Schüttelversuche, auch Batchversuche genannt) ermittelt werden und hat z. B. die Einheit (ml/g). Diese lineare Sorptionsisotherme (da bei einer konstanten Temperatur ermittelt) wird auch als Henry-Isotherme bezeichnet. Sie ist bei niedrigen gelösten Konzentrationen anwendbar. Bei hohen Konzentrationen werden häufig Freundlich- oder Langmuir-Isothermen verwendet.

$$K'_D = \frac{C_F}{C_W} = \left[\frac{\frac{\text{mg}}{\text{g}} \text{ Feststoff}}{\frac{\text{mg}}{\text{ml}}} = \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$$

Neben den K'_D -Werten werden zum Teil auch K_D -Werte angegeben, die wie folgt definiert sind und dann einheitenlos sind:

$$K_D = \frac{C_F}{C_W} = \frac{\text{sorbierte Konz. (Feststoff)}}{\text{gelöste Konz. (Wasser)}} = \frac{\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{ sorbiert} \right]}{\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \text{ gelöst} \right]} = [-]$$

K'_D - und K_D -Werte können durch die folgende Beziehung umgerechnet werden:

$$K_D = K'_D \cdot \frac{\text{Trockendichte (g/cm}^3\text{)}}{\text{Porosität}}$$

Durch Sorptionsprozesse ist der Stofftransport langsamer als die Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers (V_a), was als Retardation bezeichnet wird. Der Retardationsfaktor bei linearer Sorption kann dann wie folgt berechnet werden:

$$R = \frac{V_a}{V_{\text{Organik}}} \quad \text{oder} \quad R = 1 + \left(\frac{\rho_D * K'_D}{n} \right)$$

- V_a : Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers
- $V_{\text{organische Substanz}}$: Abstandsgeschwindigkeit der gelösten organischen Substanz
- ρ_D : Trockendichte
- n : Porosität
- K'_D : linearer Koeffizient

Zur Bestimmung der K'_D -Werte sind neben den jeweiligen K_{OW} -Werten der Substanz die C_{org} -Gehalte des Grundwasserleiters von Bedeutung. Da nur wenige Institutionen entsprechende Untersuchungen durchführen, wurden Daten der eigenen Untersuchungen in NRW zusammengetragen und in Tab. 4.6 zusammenfassend dargestellt.

Wenn die Sorptionsbeziehung nicht linear verläuft, so kann der nachfolgend aufgezeigte Retardationskoeffizient nach Freundlich oder Langmuir genutzt werden (s. Fetter 1993):

Tab. 4.6 C_{org}-Gehalte ausgesuchter Grundwasserleiter in NRW

Zeitalter	Gestein	Korngröße	C _{org} (Gew.%)	Anzahl	Quelle
Quartär	Terrasse	S, G	0,021	6	Wisotzky (1994)
	Nieder- und Mittelterrasse	S, G	0,05	70	Eigene Daten
	Terrasse Rhein und Maas	S, G	0,09	23	Mäurer et al. (2009)
	Münsterländer Kiessandzug	S, G, U	0,14	25	Eigene Daten
	Sennesande	S	0,25	38	Eigene Daten
Tertiär	Hauptkiesserie	S, G	0,44	25	Wisotzky (1994)
	Neurather Sande	S	0,33	70	Wisotzky (1994)
	Frimmersdorfer Sande	S	1,10	25	Wisotzky (1994)
	Grafenberger Sande	S	0,22	55	Mäurer et al. (2009)
Kreide	Halterner Sande, Coesfeld	S	0,41	36	Eigene Daten
	Halterner Sande, Nordvelen	S	0,27	60	Eigene Daten
	Halterner Sande, Haltern	S	0,04	50	Eigene Daten

$$R = \frac{V_a}{V_{Organik}} \quad \text{oder} \quad R = 1 + \left(\frac{\rho_D * K * N * C^{N-1}}{n} \right)$$

Freundlich-Retardationsfaktor

$$R = \frac{V_a}{V_{Organik}} \quad \text{oder} \quad R = 1 + \frac{\rho_D}{n} \left(\frac{\alpha * \beta}{(1 + \alpha * C)^2} \right)$$

Langmuir-Retardationsfaktor

Um die Wirkung von Sorptionsprozessen in Grundwasserleitern exemplarisch zu zeigen, wurden von sieben typischen organischen Verbindungen mit zunehmenden K_{OW}-Werten vom EDTA über Phenol bis zum Biphenyl die linearen Retardationsfaktoren berechnet. Da auch der organische Kohlenstoffgehalt der Grundwasserleiter dabei wichtig ist, wurden gemessene und typische foc-Werte in die Berechnung einbezogen (Tab. 4.7).

Tabelle 4.7 lässt erkennen, dass Grundwasserleiter mit geringen organischen Kohlenstoffgehalten, wie z. B. die quartären Terrassensedimente am Niederrhein, bei organischen Substanzen mit geringen K_{OW}-Werten durch Sorption nahezu unbehindert transportiert werden. EDTA wird aufgrund des niedrigen K_{OW}-Wertes praktisch unretardiert transportiert. Vom Phenol bis zum Per (Tetrachlorethen) ist nur eine geringe Retardation gegenüber der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers zu beobachten. So ist es nicht überraschend, dass bei vielen LCKW-Schäden (s. Abb. 4.10) aufgrund der geringen Sorption und dauerhafter Infiltration aus der

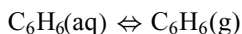
Tab. 4.7 Berechnete Retardationsfaktoren für verschiedene exemplarische organische Substanzen und unterschiedliche typische f_{oc} -Anteile in Grundwasserleitern (typische f_{oc} -Werte siehe Tab. 4.6; für die Berechnungen wurde eine Trockendichte von $1,7 \text{ g/cm}^3$ und eine Porosität von 0,2 genutzt)

Substanz	K_{OW}	K_{OC}	R				
			$f_{oc}=0,001$	$f_{oc}=0,002$	$f_{oc}=0,0035$	$f_{oc}=0,01$	$f_{oc}=0,02$
EDTA	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Phenol	28	12,3	1,1	1,2	1,4	2,0	3,1
Benzol	148	66	1,6	2,1	3,0	6,6	12,2
Per (PCE)	759	339	3,9	6,8	11,1	29,8	58,6
Naphthalin	2.291	1.023	9,7	18,4	31,4	88,0	174,9
n-Pentan	2.455	1.096	10,3	19,6	33,6	94,2	187,3
Biphenyl	10.233	4.571	39,9	78,7	137,0	389,5	778,1

Quelle lange Belastungsfahnen im Grundwasser ermittelt werden. Substanzen mit hohen K_{OW} -Werten sowie Grundwasserleiter mit hohen organischen Kohlenstoffanteilen führen zu einer erheblichen sorptiven Retardation gegenüber der Transportgeschwindigkeit des Grundwassers. Alkanische MKW-Bestandteile (z. B. n-Pentan) werden in Grundwasserleitern mit höheren Anteilen organischer Substanz stark sorptiv retardiert. Je nach Anteil organischer Verbindungen im Grundwasserleiter wurden Retardationskoeffizienten zwischen minimal 10 und maximal ca. 190 berechnet (Tab. 4.7). Die sorptive Retardation verhindert in stark mit organischer Substanz angereicherten Grundwasserleitern bei hohen K_{OW} -Werten die Ausbreitung von Belastungsfahnen. Gleichzeitig verhindert eine lang anhaltende Desorption die Sanierung solcher Grundwasserleiter nach Quellsanierung.

4.2.4 Verflüchtigung in die Gasphase (Übergang in die Grundluft/Bodenluft)

Wird organische Substanz über oder in die ungesättigte Zone eingetragen, so kann es auch zu einem Stoffübergang in die Gasphase kommen. Dies ist ebenso nach der Bildung einer Leichtphase in der gesättigten Zone durch Übertritt in die ungesättigte Zone möglich. Die Flüchtigkeit einer Substanz beschreibt die Neigung, in die Gasphase überzugehen. Formal wird der Stoffübergang einer organischen Substanz (hier Flüssigkeit, Abkürzung „l“ für liquid) in die Gasphase (Abkürzung „g“) mit der nachfolgenden Gleichung am Beispiel des Benzols dargestellt. Wenn die organische Substanz gelöst im Grundwasser vorliegt, ist die untere Gleichung relevant.



Die Flüchtigkeit der reinen Substanz wird dabei über den stoffspezifischen Dampfdruck quantifiziert. Der Dampfdruck gibt dabei den im Gleichgewicht vorhandenen Partialdruck der Substanz bei vorgegebener Temperatur an. Der Dampfdruck steigt

mit zunehmender Temperatur und wird in den Einheiten (atm), (Pa) oder (hPa) angegeben. Im Gleichgewicht entspricht der Dampfdruck dem maximal möglichen Sättigungsdampfdruck. Je höher der Sättigungsdampfdruck ist, umso stärker geht eine Flüssigkeit (oder Festphase) in die Dampfphase (Gasphase) über. Der Gesamtluftdruck der Atmosphäre bei 0 m ü. NHN beträgt dabei 101.325 Pa oder 1013,25 hPa. Tabelle 4.8 beinhaltet die Sättigungsdampfdrücke ausgesuchter organischer Stoffe.

Tab. 4.8 Beispiele für Henry-Koeffizienten (H_L) und Sättigungsdampfdrücke für 20 °C. (Daten aus Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1995)

Stoffgruppe	Einzelstoffe	H_L , 20 °C [(Pa * m ³)/mol]	Dampfdruck (Pa) bei 20 °C
MKW	Pentan	124.657 ^a	67.608 ^b
	Hexan	139.867 ^a	19.953 ^b
	Oktan	299.031 ^a	1.820 ^b
	Dekan	654.209 ^a	174 ^b
BTEx	Benzol	557	10.000
	Toluol	668	2.900
	Xylol	366–512	500–860
	Ethylbenzol	881	920
	Cumol (Isopropylbenzol)	1.519	500
	Trimethylbenzol	1.511	2.900
PAK	Naphthalin	47	7,2
	Acenaphthen	12,9	0,31 (bei 25 °C)
	Fluoren	2,03	0,1
	Phenanthren	2,9	0,014
	Anthracen	4,5	0,001
	Pyren	0,9	0,0007
	1,2-Benzpyren	0,033	0,000007
	Phenole		
Phenole	Phenol	0,084	45
	Kresol (ortho)	0,153	35
	Pentachlorphenol (PCP)	0,128	0,0011
Nitrobenzole	Nitrobenzol	2,4	26
LCKW	Dichlormethan	304	47.300–48.100
	Trichlormethan	486	20.600–21.100
	Tetrachlormethan	2.330	12.000–12.300
	Dichlorethan	99,3	8.530
	Trichlorethan	1.823	12.800–14.000
	Tetrachlorethen (Per, PCE)	841	1.870–1.900
	Chlorethen (VC)	1.850–2.800 (15 °C)	309.200–340.000
	1,2-cis-Dichlorethen	536	22.000–23.400
	Trichlorethen (Tri)	1.013	7.700–8.000
PCB		3,2–26,7	1,2–1,2 * 10 ^{-4b}
Pestizide	Atrazin	0,0013 (25 °C)	0,04–0,001
	Simazin	0,0003	8,2 * 10 ⁻⁷
	Lindan	0,285	0,003
	Dioron		2,7 * 10 ⁻⁵ (30 °C)

^a Daten aus Schwarzenbach et al. (1993) für 25 °C

^b Daten aus Schwarzenbach et al. (2003) für 25 °C

fe bzw. Stoffgruppen. Von den dargestellten Stoffgruppen der Tab. 4.7 haben nur Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), BTEX-Aromaten und die leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) einen hohen Sättigungsdampfdruck, der eine starke Neigung zum Übergang in die Gasphase anzeigt. Die dargestellten PAK, Phenole, Nitrobenzole, PCB und Pestizide neigen nicht zu einem starken Übergang in die Gasphase, da sie nur geringe Sättigungsdampfdrücke besitzen.

Liegen bei einer organischen Belastung Stoffgemische und nicht Reinsubstanzen vor, so ist der Dampfdruck bzw. Partialdruck der Komponente auch eine Funktion ihres Anteiles im Gemisch entsprechend dem Raoult'schen Gesetz.

$$\text{Raoult'sches Gesetz: } p_x = X \cdot p_{x,\text{rein}}$$

p_x : Partialdruck des Gases im Kontakt mit einem Stoffgemisch

X : Molfraktion im Stoffgemisch (–)

$p_{x,\text{rein}}$: Partialdruck der Reinphase

Eine weitere Möglichkeit, die Flüchtigkeit einer Substanz zu beschreiben und zu berechnen, ist das Henry-Gesetz. Dieses gilt aber nur für gelöste Substanzen im Wasser, nicht für eine eigene organische Phase. Es beschreibt die lineare Beziehung zwischen Partialdruck eines Gases über dem Wasser und der Molfraktion (mol/m³ Wasser) des Gases, gelöst in Wasser. Der Henry-Koeffizient beschreibt das Verhältnis des Partialdruckes in Luft (Gas) zur gelösten Konzentration im Wasser.

$$H_L = \frac{p_{x,\text{Gas}}}{c_{x,\text{Wasser}}}$$

H_L = Henry-Koeffizient (atm * m³/mol)

p_x = Partialdruck des Gases (atm)

c_x = Konzentration des Gases im Wasser (mol/m³ Wasser)

K_H = Henry-Konstante (mol/l * atm)

$$c_X = \frac{p_X}{H_L} = K_H \cdot p_X$$

$$K_H = \frac{1}{H_L}$$

Neben dem Henry-Koeffizienten H_L wird auch ein dimensionsloser Henry-Koeffizient H'_L genutzt.

$$H'_L = \frac{c_a}{c_w} \quad \text{Konz. in Luft [mol/l}_{\text{Luft}}] \text{ / Konz. in Wasser [mol/l}_{\text{Wasser}}]$$

dabei ist:

$$H'_L = \frac{H_L}{R \cdot T}$$

R = allgemeine Gaskonstante (8,314 Pa * m³/mol * K)

T = absolute Temperatur (K)

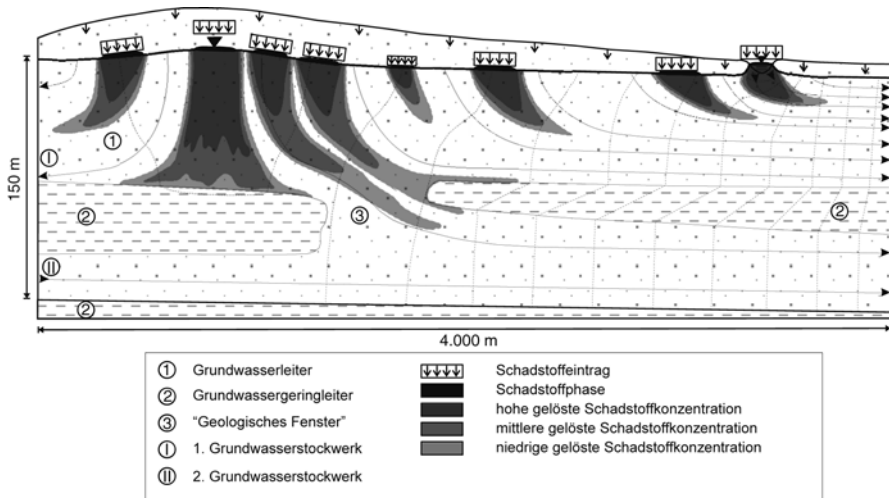


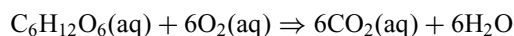
Abb. 4.8 Schemazeichnung zum Verhalten von Leichtphasen ab der Grundwasseroberfläche/Wasseroberfläche (LNAPL; verändert nach Wisotzky et al. 2006; MALBO 25)

Tabelle 4.8 zeigt neben den Sättigungsdampfdrücken die Henry-Koeffizienten H_L , die den Stoffübergang zwischen der Gasphase und der Gaslösung in Wasser beschreiben. Auch hier wird die Flüchtigkeit bei MKW, BTEX und LCKW sichtbar.

Von einer Verflüchtigung kann nur bei einer Phase oder Quelle in der ungesättigten Zone oder aus einer LNAPL-Phase ausgegangen werden. Im Nahbereich der Quelle kann sich die organische Substanz ebenso aus dem belasteten Grundwasser, also aus der Belastungsfahne, verflüchtigen. Da die Belastungsfahne mit zunehmender Entfernung zum Eintragsbereich auf der Fließstrecke durch die Grundwasserneubildung mit unbelastetem Grundwasser überschichtet wird, ist nur von einer geringen Bedeutung der Verflüchtigung in diesem Bereich auszugehen (s. Abb. 4.8, 4.9).

4.2.5 Abbau organischer Stoffe

Abbau führt zu einer Verkleinerung des Kohlenstoffgerüsts eines organischen Moleküls und/oder zur Verminderung der Komplexität einer organischen Verbindung. Die dabei entstehenden Zwischenabbauprodukte werden auch Metabolite genannt. Der vollständige Abbau einer organischen Substanz wird Mineralisierung genannt, wobei anorganische Endstoffe wie Kohlendioxid und Wasser gebildet werden. Dies wird nachfolgend am Beispiel der Oxidation eines Kohlenhydrats ($C_6H_{12}O_6$) mit Sauerstoff gezeigt.



bezeichnet (Adam et al. 2000). Alle biologischen Stoffwechselprozesse laufen nur in wässrigen Lösungen ab. Organische Stoffe, die nur gering wasserlöslich sind, werden deshalb nur langsam aus dem Untergrund entfernt (Griebler und Mösslacher 2003).

Grundvoraussetzungen für den Abbau organischer Stoffe im Untergrund sind:

- Die Substanz ist grundsätzlich mikrobiologisch abbaubar.
- Oxidationsmittel (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} etc. als terminale Elektronenakzeptoren) sind vorhanden.
- Nährstoffe sind vorhanden (C, O, N, P, S, Fe, K etc.).
- Die Substanz ist bioverfügbar (in der Regel in Wasser gelöst vorliegend).
- Die Konzentration der Substanz darf nicht toxisch wirken.

Zu beachten ist, dass andere organische Stoffe die Abbaugeschwindigkeit beeinflussen können. Weitere Hinweise zum Abbau organischer Stoffe oder Schadstoffe finden sich in Griebler und Mösslacher (2003), Wabbels und Teutsch (2008), Fetter (1993) und Schwarzenbach et al. (2003).

Bei natürlichen Minderungsprozessen organischer Stoffe im Untergrund (NA: Natural Attenuation) spielen destruktive Abbauprozesse eine dominante Rolle. Als NA-Indikatoren werden folgende Punkte genutzt (Wabbels und Teutsch 2008; Wisotzky 1999; Wisotzky et al. 2001, 2005; Wiedemeier et al. 1999):

- Die Konzentration der organischen Grundwasserbelastung nimmt im Abstrom ab (die Konzentrationsabnahme darf dabei nicht durch Verdünnung zu erklären sein; dies kann neben Modellrechnungen durch den Nachweis einer Konzentrationsminderung gegenüber einem internen nicht-reaktiven Standard geschehen).
- Verringerung der Konzentration von Oxidationsmitteln in der Belastungsfahne (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-})
- Erhöhung der Konzentration von Produktstoffen in der Belastungsfahne (CO_2 , Mn^{2+} , N_2 , NO_4^+ , Fe^{2+} , S^{2-} , CH_4)
- Nachweis von Zwischenabbauprodukten in der Belastungsfahne
- Stabile Isotopensignaturen der organischen Stoffe oder von Oxidationsmitteln sind beeinflusst.
- In-situ oder Laborversuche belegen den mikrobiellen Abbau der organischen Belastung.

Zur Kontrolle von NA-Prozessen an einem Standort kann MNA (Monitored Natural Attenuation) eingesetzt werden. Dabei werden bodenschutzrechtlich natürliche Schadstoffminderungsprozesse als beurteilungserhebliche Standortgegebenheiten eingestuft, die jedoch keine Sanierung oder Schutz- und Beschränkungsmaßnahme darstellen (LUA 2005). Ein detailliertes Beispiel dazu ist im Abschn. 4.3.3.1 zu finden. Zur Anwendung von MNA empfiehlt die LABO (2005) folgende drei Kriterien (Michels et al. 2008):

- Die Schadstoffmenge in oder der Austrag von organischen Schadstoffen aus der Quelle sollte reduziert werden, was eine Quellsanierung oder Teilquellsanierung voraussetzt.

- Die Gesamtheit der frachtreduzierenden Prozesse (biologischer Abbau, chemische Transformation und Sorption) sollte gegenüber verdünnenden Prozessen (Dispersion) einen sehr viel größeren Anteil haben.
- Die Untersuchungsergebnisse sollten eine Prognose der Fahnenentwicklung ermöglichen, die aussagt, ob die Fahne „quasi-stationär“ oder schrumpfend und NA auf lange Sicht wirksam ist.

Nach LABO (2009) enthält ein MNA-Konzept folgende Regelungsbestandteile, die enthalten sein müssen:

- Festlegung von nachprüfbaren Zielvorgaben in Raum und Zeit
- Festlegung von Überwachungsmaßnahmen zur Kontrolle der Wirksamkeit und Berichtspflichten
- Vorbehalt weiterer Maßnahmen, sofern sich die Prognose nachträglich als unzutreffend erweist.

Die angesprochene notwendige Prognose des Fahnenverhaltens (gelöste Schadstoffe) kann auf Basis konventioneller Überlegungen oder modellgestützt erfolgen. Die konventionellen Überlegungen können sich z. B. auf Zeitreihenanalysen und deren Extrapolation beziehen. Die alternative Modellierung zur Prognose sollte neben der Strömungsberechnung den Transport und die ablaufenden Reaktionen beinhalten (LABO 2009).

Zur Berechnung der Wirkung des mikrobiellen Abbaus (Prognose) werden z. T. Abbauraten bzw. Halbwertszeiten genutzt, da der Abbau sich in Annäherung z. B. als Reaktion 1. Ordnung beschreiben lässt. Dabei ist die Abbaurrate proportional der Konzentration des abbaubaren organischen Stoffes (UBA 1999).

$$\begin{aligned} dC/dt &= -\lambda * C_0 \\ C_t &= C_0 * e^{-\lambda * t} \\ \lambda &= 0,693/T_{1/2} \quad \text{entspricht} \quad \lambda = \ln 2/T_{1/2} \\ C_x &= C_0 * e^{-(\lambda * x/Va)} \end{aligned}$$

C = Konzentration

C₀ = Anfangskonzentration

t = Zeit (Tage)

λ = Abbaukonstante 1. Ordnung (1/Tag)

T_{1/2} = Halbwertszeit (Tage)

C_x = Konzentration auf dem Fließweg

x = zurückgelegte Fließstrecke (m)

Va = Grundwasserabstandsgeschwindigkeit (m/Tag)

Obwohl die Zusammenhänge streng genommen nur für den radioaktiven Zerfall gelten, können die Berechnungsergebnisse als gute Abschätzung interpretiert werden. Bei manchen Grundwasserschäden werden neben den abbaubaren Bestandteilen auch nicht oder nur gering abbaubare Substanzen mit freigesetzt. Haben diese Stoffe ähnliche Stoffeigenschaften wie die abbaubaren Substanzen (betrifft vor al-

lem Dispersion, Diffusion, Verflüchtigung und Sorption), so kann aus deren Konzentrationsentwicklung auf der Fließstrecke ein Minderungsfaktor ermittelt werden, der auf rein verdünnenden (Dispersion und Diffusion) oder umverteilenden Prozessen (Verflüchtigung und Sorption) beruht, ohne dass Abbauprozesse wirksam sind. Nutzt man diesen Faktor und wendet ihn auf eine Stoffminderung der abbaubaren Substanzen an, so zeigt die Differenz zwischen den gemessenen und den aus der beschriebenen Stoffminderung berechneten Konzentrationen die abgebauten Stoffkonzentrationen. Der Abbau ist damit sicherer quantifizierbar (Wiedemeier et al. 1999; Wisotzky 1999).

Zur Quantifizierung des Abbaues von Schadstoffen können auch Isotopenuntersuchungen der Schadstoffmoleküle beitragen. Ursache ist die meist auftretende relative Anreicherung der schweren Isotope (^{13}C , ^2H etc.) in der verbliebenen Restbelastung bei mikrobiellem Abbau („Isotopenfraktionierung“). Andere konzentrationsmindernde Prozesse wie z. B. Dispersion und Sorption führen im Gegensatz dazu nicht zu einer signifikanten Isotopenfraktionierung. Unter Einbindung von im Labor bestimmten Fraktionierungsfaktoren der verschiedenen Schadstoffe kann dann der biologische Abbau quantifiziert werden (Meckenstock et al. 2004; Schmidt et al. 2004).

Für verschiedene organische Stoffe wird in der Literatur die in Tab. 4.9 dargestellte Relevanz von mikrobiellen Abbauprozessen beschrieben. Bei Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), monoaromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kann sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen von einer Relevanz des Abbaues gesprochen werden (Tab. 4.9). Bei hochchlorierten, leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) ist nur unter anaeroben Bedingungen ein Abbau von Relevanz.

Zum Teil wird versucht, die natürliche Schadstoffminderung zu verstärken oder durch Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln zu beschleunigen. Dies wird als Enhanced Natural Attenuation (ENA) bzw. als In-situ-Sanierung bezeichnet. Die Oxidation kann initiiert werden durch die Zugabe eines Oxidationsmittels

Tab. 4.9 Stoffgruppenspezifische Relevanz von Abbauprozessen unter aeroben und anaeroben Bedingungen für verschiedene organische Stoffe. (Verändert aus LABO 2009)

Stoffgruppe	Abbau	
	Aerob	Anaerob
MKW	++++	+++
BTEX	++++	+++
MTBE	++	+
LCKW	+ (außer VC)	++++ (außer VC)
PAK	+++	+++
NSO-Heterozyklen	+++	k. A.
++++: sehr relevant		
+++ : relevant		
++ : weniger relevant		
+ : i. d. R. nicht relevant		
k. A. keine Angaben		

wie z. B. Sauerstoff (O_2), Nitrat (NO_3^-), $KMnO_4$ -Lösung, Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Ozon (O_3) oder Persulfat ($S_2O_8^{2-}$). Dies wird auch als in-situ chemische Oxidation (ISCO) bezeichnet. Um einen reduktiven Abbau einzuleiten, kann eine Infiltration eines Reduktionsmittels wie z. B. Melasse (leicht abbaubare organische Substanz), Nanoeisen (Fe^0) oder Fentons Reagenz ($Fe^{2+} + H_2O_2$) vorgenommen werden.

4.3 Beschreibung des Stoffverhaltens ausgesuchter organischer Stoffe

Nachfolgend wird das Stoffverhalten ausgesuchter organischer Stoffe dargestellt, die besonders häufig zu einer Grundwasserbelastung geführt haben und für die ein Sanierungsbedarf festgestellt wurde. Nach einer Untersuchung der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (zitiert in Wabbels und Teutsch 2008) betrifft dies besonders leicht flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW, mit ca. 32 %), Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW, mit ca. 18 %), Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX, ca. 16 %) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, mit ca. 15 %). Diese Stoffgruppen werden nachfolgend vorgestellt. Da die übrigen organischen Stoffbelastungen im Grundwasser mit Sanierungsbedarf weniger als 10 % der bearbeiteten Schadensfälle ausmachen, werden diese Stoffe oder Stoffgruppen (Phenole, PCB, Kampfmittel/Explosivstoffe und weitere) nachfolgend nicht genauer thematisiert.

4.3.1 Kettenförmige Kohlenwasserstoffe (inkl. MKW, LCKW)

4.3.1.1 Alkane

Die Alkane, auch Paraffine oder gesättigte Kohlenwasserstoffe genannt, bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und besitzen keine Mehrfachbindung. Das einfachste Beispiel ist das Methan (CH_4). Durch das Einfügen von Methylgruppen (CH_3) gelangt man zu allen kettenförmigen Molekülen der homologen Reihe. Die allgemeine Summenformel der Alkane lautet C_nH_{2n+2} . In Tab. 4.10 sind die ersten 20 der geradkettigen Alkane, ihre Schmelz- und Siedepunkte sowie deren Dichten dargestellt.

Von Methan bis Butan liegen die Alkane bei 10 °C gasförmig vor oder sind entsprechend im Grundwasser als gelöste Gase vorhanden. Methan wird dabei durch Entgasung von Lagerstätten aus Kohle, Öl oder als Erdgas sowie unter stark reduzierenden Bedingungen z. B. in Deponien freigesetzt. Ethan kann bei vollständiger Dechlorierung von LCKW in belasteten Grundwasserleitern auftreten. Propan und Butan werden als Flüssiggas eingesetzt.

Tab. 4.10 Homologe Reihe der Alkane mit Siedepunkten und Schmelzpunkten (Daten überwiegend aus Schwarzenbach et al. 2003) sowie Dichten (20 °C; Daten überwiegend aus D'Ans und Lax 1967 oder Vollhardt 1987)

Zustand	Name	Formel	Siedepunkt (°C)	Schmelzpunkt (°C)	Dichte (g/ml)
Gasförmig	1 Methan	CH ₄	-164,0	-182,5	0,466 (bei -164 °C)
	2 Ethan	CH ₃ CH ₃	-88,6	-183,3	0,572 (bei -100 °C)
	3 Propan	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42,1	-189,7	0,5853 (bei -45 °C)
	4 Butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0,5	-138,4	0,5787
Flüssig	5 Pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36,1	-129,7	0,5572
	6 Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	69,0	-95,0	0,6603
	7 Heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98,4	-90,6	0,6837
	8 Oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	125,7	-56,8	0,7026
	9 Nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150,8	-51,0	0,7177
	10 Dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174,1	-29,7	0,7299
	11 Undekan	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195,8	-25,6	0,7402
	12 Dodekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216,3	-9,6	0,7487
	13 Tridekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235,4	-5,5	0,7564
	14 Tetradekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃	253,7	5,9	0,7628
Fest	15 Pentadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	270,6	10,0	0,7685
	16 Hexadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	287,0	18,2	0,7733
	17 Heptadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	301,8	22,0	0,7780
	18 Oktadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃	316,1	28,2	0,7768
	19 Nonadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃	329,7	32,1	0,7855
	20 Icosan	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343,0	36,8	0,7886

Ab dem Pentan sind die Alkane flüssig und die höheren Alkane fest. Die flüssigen Alkane können aufgrund ihres Aggregatzustandes in Grundwasserleiter eindringen und bilden durch ihre geringe Wasserlöslichkeit und Dichte (Tab. 4.1) eine eigene Leichtphase (LNAPL), die auf dem geschlossenen Kapillarsaum aufschwimmt (Abb. 4.6, 4.8). Neben Aromaten, Alkenen und Alkinen sind Alkane Hauptbestandteile von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW). Belastungen des Untergrundes durch MKW werden neben Verunreinigungen durch LCKW, BTEX und PAK (s. u.) am häufigsten vorgefunden (LUBW 2008).

Die Alkane ab dem Pentan sind neben Alkenen, Cycloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Benzin enthalten. Grundsätzlich nimmt die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts bei den Alkanen ab (Tab. 4.11). Die Angaben zu den enthaltenen Alkanen von Benzin, Petroleum, Gasölen und leichten Schmierölen variiert von Autor zu Autor (z. B. Breitmaier und Jung 2009). In Tab. 4.11 wurde den Angaben aus Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995) gefolgt.

Aufgrund der meist geringen Wasserlöslichkeit der MKW-Bestandteile bildet sich in Grundwasserleitern bei einem Eintrag größerer Mengen von Mineralölkohlenwasserstoffen eine Leichtphase (LNAPL) aus, die oberhalb der gesättigten Zone auf dem Grundwasser aufschwimmt (Abb. 4.8). Abbildung 4.8 beschreibt mehrere

Tab. 4.11 Vorkommen, Name, Wasserlöslichkeit von Kohlenwasserstoffen der Alkan-Reihe. (Vorkommen entsprechend der Angabe aus Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1995; Löslichkeitsangaben aus Schwarzenbach et al. 2003; C_w : Wasserlöslichkeit)

Vorkommen	Name	Formel	Löslichkeit C_w (mg/l)	$-\log C_w$	Molmasse (g)
Benzin	Pentan	C_5H_{12}	40,60	3,25	72,2
	Hexan	C_6H_{14}	12,75	3,83	86,2
	Heptan	C_7H_{16}	3,10	4,51	100,2
	Oktan	C_8H_{18}	0,72	5,20	114,2
	Nonan	C_9H_{20}	0,15	5,94	128,3
	Dekan	$C_{10}H_{22}$	0,038	6,57	142,3
Petroleum (C_{11} – C_{12})	Dodekan	$C_{12}H_{26}$	0,005	7,52	170,3
Gasöl (C_{13} – C_{17})	Hexadekan	$C_{16}H_{34}$	0,004	7,80	226,4
Leichte Schmieröle (C_{18} – C_{25})	Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	0,021	8,08	254,4

Szenarien eines hypothetischen Leichtphaseneintrags bei unterschiedlichen hydro-geologischen Randbedingungen. Von der Leichtphase ausgehend werden MKW-Bestandteile gelöst und mit dem Grundwasser verfrachtet, wodurch sich Belastungsfahnen im Grundwasserleiter ausbilden, die über lange Zeiträume Bestand haben können. Grund ist das Reservoir der Leichtphase, das eine lang anhaltende Lösung der MKW-Bestandteile ermöglicht.

Obwohl die Wasserlöslichkeit der Alkane gering ist (Tab. 4.1, 4.11), können bereits Spuren von Kohlenwasserstoffen die Nutzung des belasteten Grundwassers als Rohstoff für die Trinkwasserversorgung beeinträchtigen, da der Grenzwert für gelöste oder emulgierte Kohlenwasserstoffe bei 0,01 mg/l liegt. Auch ist eine Überschreitung des Geruchsschwellenwertes möglich, was ebenfalls eine Nutzung als Trinkwasser ausschließt.

Aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit sind andere Benzininhaltsstoffe wie BTEX-Aromaten oder der Kraftstoffzusatz MTBE in dieser Hinsicht jedoch als kritischer einzuschätzen. MTBE (Methyl-tert-Butyl-Ether) wird in Deutschland seit Beginn der 80er Jahre Kraftstoffen als Antiklopffmittel zugesetzt. Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit von 42.000 mg/l bei gleichzeitig niedriger Geruchs- und Geschmacksschwelle von 20 bis 40 µg/l ist MTBE problematisch bei MKW-Grundwasserschadensfällen (s. Wabbels und Teutsch 2008). In den Bereichen eines Grundwasserleiters, in dem eine Durchsickerung mit Mineralölen stattgefunden hat, verbleiben zwischen ca. 5 l/m³ (Kies) und ca. 40 l/m³ (Feinsand) als Residual- oder Restsättigung (entsprechend der stoffspezifischen Rückhaltekapazität) im Gestein (Schwille 1971), von denen eine weitere, oft lang andauernde Wasserbelastung ausgehen kann.

In Deutschland substituiert zunehmend ETBE (Ethyl-tert-Butyl-Ether) den Zusatzstoff MTBE, weil die Ethyl-Gruppe der Verbindung ETBE im Gegensatz zu der Methyl-Gruppe von MTBE mit Ethanol aus nachwachsenden Rohstoffen dargestellt werden kann.

Alkene mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n} und Alkine mit der allgemeinen Summenformel C_nH_{2n-2} werden nicht genauer betrachtet, da sie im Grundwasser bei oberflächennahen Grundwasserleitern und bei anthropogenen Stoffeinträgen in der Regel keine zusätzliche Relevanz besitzen.

Im Rahmen des KORA-Forschungsverbundprojektes (KORA: Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) wurden an sieben Standorten unter anderem MKW-Belastungen mit dem Fokus auf natürlichen Schadstoffminderungsprozessen untersucht. Dabei wurden die nachfolgend genannten Hauptergebnisse erzielt (Wabbels und Teutsch 2008).

Für MKW-belastete Standorte stellt der biologische Abbau den wesentlichen Prozess der natürlichen Schadstoffminderung dar (NA, Natural Attenuation). Dabei nimmt die Abbaubarkeit von MKW-Bestandteilen inklusive MTBE in folgender Reihenfolge ab: geradkettige Kohlenwasserstoffe > verzweigte Kohlenwasserstoffe > Aromaten > zyklische Aliphate (Alicyclen) > MTBE. Da mineralölbürtige Boden- und Grundwasserbelastungen in der Regel einem ausgeprägten natürlichen Abbau unterliegen, erscheinen derart belastete Standorte für die Implementierung eines MNA-Konzeptes (MNA: Monitored Natural Attenuation) besonders geeignet. Dies hat dazu geführt, dass mineralölbürtige Schadensfälle in den USA überwiegend durch ein entsprechendes MNA-Konzept gesichert werden. Der Anteil des aeroben und anaeroben Abbaus ist dabei vergleichbar. Die Mehrzahl der MKW-Fahnen ist aufgrund des Abbaus weniger als 300 m lang.

4.3.2 Leicht flüchtige chlorierte (kettenförmige) Kohlenwasserstoffe (LCKW, CKW)

Die leicht flüchtigen chlorierten (kettenförmigen) Kohlenwasserstoffe werden auch kurz als LCKW oder CKW (chlorierte Kohlenwasserstoffe) bezeichnet. Grundwasserschäden mit LCKW sind häufig. So sind als Beispiel mehr als 50 % der Schadensfälle in Baden-Württemberg Grundwasserschäden mit LCKW (Teutsch et al. 2001). Dies gilt in ähnlicher Größenordnung auch für Gesamtdeutschland. Die hohe Umweltrelevanz resultiert aus dem weit gefächerten Einsatz von LCKW bei metallverarbeitenden Betrieben, im Maschinenbau, in Gießereien, in chemischen und pharmazeutischen Betrieben, in chemischen Reinigungen, in der Textil-, Papier- und Zellstoffindustrie, bei der Lack- und Farbenherstellung, in Druckereien, Tierkörperverwertungsbetrieben und Privathaushalten. In Tab. 4.12 werden ausgesuchte LCKW mit ihren wichtigsten Eigenschaften vorgestellt.

Die meisten LCKW werden in flüssiger Form verwendet (Ausnahme sind Vinylchlorid und Chlormethan). Sie können beim unsachgemäßen Gebrauch oder durch Unfälle/Kriegseinwirkung als eigene flüssige Phase in den Untergrund eindringen. Besonders kritisch ist in diesem Zusammenhang die geringe kinematische Viskosität der meisten LCKW. Diese Stoffe können auch gering poröse Festkörper (beispielsweise Beton) durchdringen, die für Wasser oder Öl undurchlässig sind. Die

Tab. 4.12 Namen und Eigenschaften von ausgesuchten LCKW-Verbindungen bei 25 °C. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003 oder Grandel und Dahmke 2008)

Stoff	Abk.	Formel	Löslich- keit (mg/l)	Dichte (g/cm ³)	log K _{ow}	Dampf- druck (kPa)
<i>Chlorethene</i>						
Tetrachlorethen	PCE, Per	Cl ₂ C=CCl ₂	151	1,62	2,88	2,5
Trichlorethen	TCE, Tri	ClHC=CCl ₂	1.198	1,46	2,42	9,9
Cis1,2-Dichlorethen	Cis-DCE	ClHC=CHCl	800 ^a	1,28	1,86	28,2
Trans1,2-Dichlorethen	trans-DCE	HCIC=CHCl	600 ^a	1,26	2,09	40,7
Vinylchlorid	VC	H ₂ C=CHCl	1.600	0,91 ^a	1,27	354,8
<i>Chlorethane</i>						
1,1,2,2-Tetrachlor Ethan		Cl ₂ H ₂ C–CH ₂ Cl ₂	3.055	1,6	2,39	0,9
1,1,1-Trichlorethan	1,1,1-TCA	Cl ₃ C–CH ₃	870 ^a	1,35	2,49	16,6
1,1-Dichlorethan	1,1-DCA	Cl ₂ HC–CH ₃	4.962	1,18	1,79	30,6
1,2-Dichlorethan	1,2-DCA	ClH ₂ C–CH ₂ Cl	8.600 ^a	1,25	1,46	11,2
Chlorethan	CA	H ₃ C–CH ₂ Cl	5.700 ^a	0,92 ^a	1,40	1,342 ^a
<i>Chlormethane</i>						
Tetrachlorkohlen-stoff	TC	CCl ₄	8.100 ^a	1,59	2,77	14,4
Chloroform	CF	HCCl ₃	8.300 ^a	1,48	1,95	25,1
Dichlormethan	DCM	H ₂ CCl ₂	17.000 ^a	1,33	1,31	57,5
Chlormethan	CM	H ₃ CCl	7.200 ^a	0,92 ^a	0,91	575,4

^a Bei 20 °C

meisten LCKW besitzen eine deutlich größere Dichte als Wasser. Dies führt bei größeren Inputmengen in den Untergrund zur Bildung einer Schwerphase (DNAPL), wie dies in der Schemazeichnung Abb. 4.9 dargestellt wird.

Die Schwerphasen können als eigene Phase den Grundwasserleiter durchsickern und sich auf der Oberfläche der unterlagernden Grundwassergeringleiter sammeln, da ein Eindringen in den engen wassergefüllten Porenraum der Geringleiter nur bei sehr hohen Phasenmächtigkeiten möglich ist. Dort bilden sie unter Umständen große zusammenhängende Lachen („Pools“). Im Bereich des durchsickerten Grundwasserleiters verbleiben Reste der eigenen Flüssigphase als Tröpfchen („Blops“). Dies wird auch mit dem Begriff der Residualsättigung umschrieben. In Abb. 4.9 sind diese Bereiche mit verteilten Tröpfchen als eigene Flüssigphase ebenso dargestellt. Durch Umströmung der Schadstoffphasen um Lachen und Tröpfchen oder länger anhaltenden Kontakt mit Wasser gelangen z. T. hohe Schadstoffkonzentrationen in das mobile Grundwasser. Aufgrund der erheblichen Wasserlöslichkeit der LCKW von >151 mg/l (Tab. 4.12) können sich in belasteten Grundwasserleitern lange Schadstofffahnen mit gelösten LCKW ausbilden. Für Deutschland geben Grandel und Dahmke (2008) LCKW-Fahnenlängen von 30 bis 7.000 m an. So überrascht es nicht, dass im Stadtgebiet von Düsseldorf mit seinen hoch durchlässigen Terrassen-Porengrundwasserleitern lange LCKW-Schadstofffahnen detektiert wurden (Abb. 4.10), die meist durch aktive Sanierung entfernt werden. Die Sanierung wird als Entnahme und Aufbereitung des belasteten Grundwassers („pump and

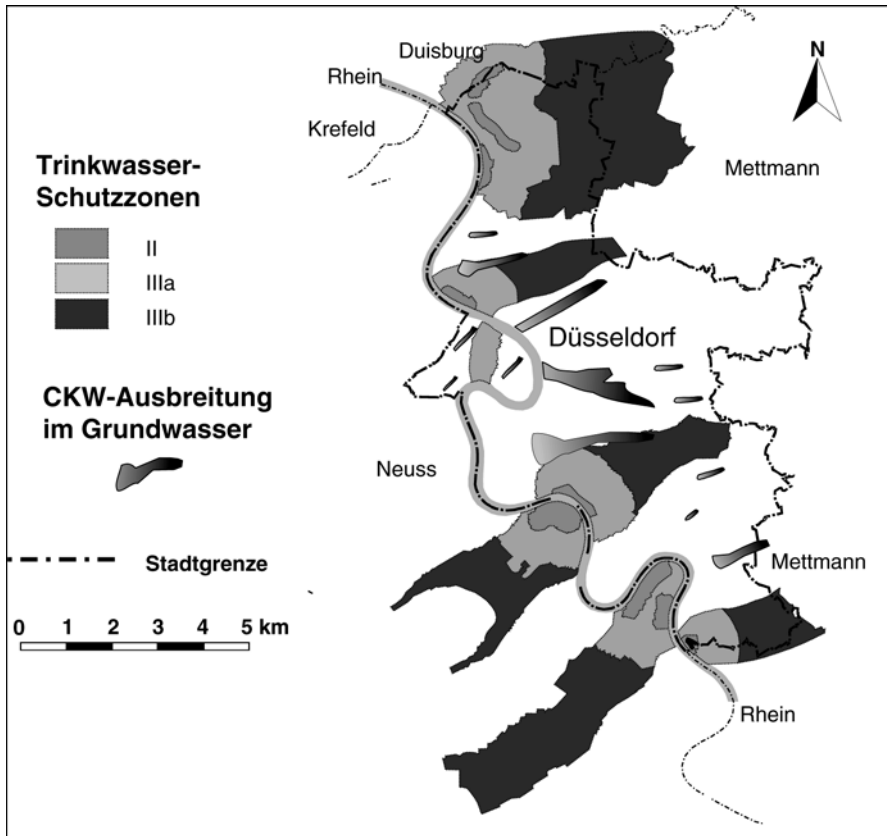


Abb. 4.10 Schematische Darstellung der LCKW-(CKW)-Fahnen im Grundwasser sowie der Lage der Trinkwasserschutzzonen von Düsseldorf. (Verändert nach Umweltamt der Stadt Düsseldorf; Stand 1999)

trat“) ausgeführt. Eine natürliche LCKW-Minderung ist vor allem in anaeroben Grundwasserleitern durch dechlorierende Abbaureaktionen möglich.

Eine zusammenfassende Darstellung von Schadstoffminderungsprozessen bei LCKW-Grundwasserbelastungen findet sich in Grandel und Dahmke (2008).

Die reduktive Dechlorierung kann durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie z. B. Nanoeisen (Fe^0) oder den Zusatz von Melasse eingeleitet werden. Das Nanoeisen wird dabei über Infiltrationslanzen oder Brunnen als Suspension von Fe^0 in die belastete Quelle infiltriert. Das gebundene Chlor wird dadurch reduktiv durch Wasserstoff ersetzt und als Chloridion in das Grundwasser abgegeben. Das zugegebene Reduktionsmittel wirkt dabei entweder direkt auf die organischen Schadstoffe ein oder führt zur Ausbildung eines reduzierenden Milieus im Grundwasserleiter.

Um die reduktive Wirkung einer Nanoeiseninfiltration im Labor zu untersuchen, wurde ein sandiges Grundwasserleitermaterial in eine Säule eingebaut und mit Nanoeisen beaufschlagt. Abbildung 4.11 zeigt den Aufbau des Säulenversuches, bei

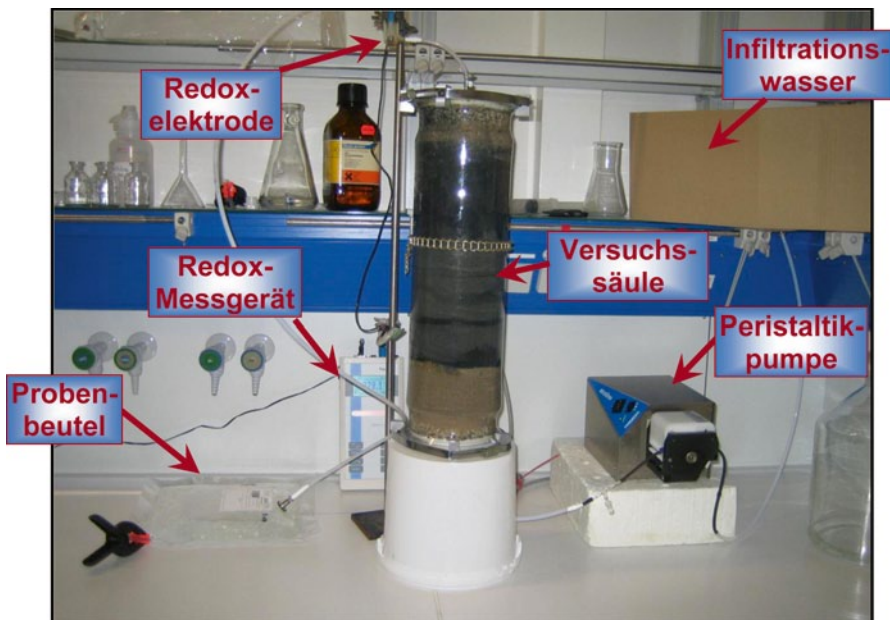


Abb. 4.11 Foto eines Laborsäulenversuches zum reduktiven Abbau einer Tetrachlorethen-Belastung (PCE, Per) durch Zugabe von Nanoeisen (verursacht Schwarzfärbung des Sandes) in ein sandiges Grundwasserleitermaterial. (Foto: Orilski)

dem Tetrachlorethen (PCE, Per) aus Polyvinylfluoridbeuteln (keine Sorption oder Ausgasung) in eine Versuchssäule infiltriert und nach Durchlauf am Ende aufgefangen und analytisch bestimmt wurde (Abb. 4.11). Abbildung 4.12 zeigt die Minderung der Tetrachlorethenkonzentration (PCE, Per) von der Infiltration (PCEin) zum Ablauf der Säule (PCEout), aufgetragen gegen die Durchflussmenge Q . Während die Infiltrationskonzentration meist zwischen 150.000 und 350.000 $\mu\text{g/l}$ betrug, wurden im Säulenablauf erheblich niedrigere Konzentrationen von meist ca. 50.000 $\mu\text{g/l}$ gemessen (Abb. 4.12). Abbildung 4.12 lässt erkennen, dass Nanoeisen eine starke reduktive Minderung der Tetrachlorethenkonzentration (PCE, Per) verursachte.

4.3.3 Aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX, PAK)

4.3.3.1 BTEX

Monoaromatische Kohlenwasserstoffe, d. h. aromatische Kohlenwasserstoffe mit nur einem Benzolring, sind in vielen Erdölprodukten (Kraftstoffe, Lösungsmittel) enthalten. Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole werden als Schadstoffe im Grundwasser häufig im Bereich von Kokereien, ehemaligen Gaswerken, Tankstellen und Raffinerien beobachtet.

BTEX-Aromaten besitzen eine begrenzte Wasserlöslichkeit und eine geringere Dichte als Wasser (Tab. 4.13), was bei einem Eintrag von größeren Mengen der

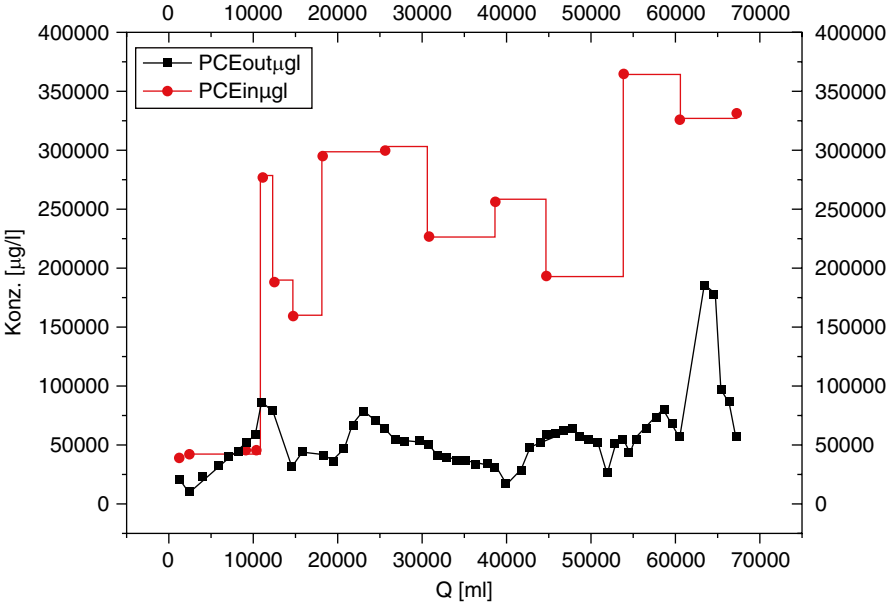


Abb. 4.12 Ergebnisse eines Laborsäulenversuches zum reduktiven Abbau einer Tetrachlorethen-Belastung (PCE, Per) durch Zugabe von Nanoeisen in ein sandiges Grundwasserleitermaterial (*PCEin* PCE-Infiltrationskonzentration, *PCEout* PCE-Ablaufkonzentration) gegen die Durchflussmenge Q

organischen Flüssigkeiten zur Bildung einer Leichtphase (LNAPL) führt. Von der Leichtphase ausgehend bildet sich eine BTEX-Grundwasserbelastungsfahne (Abb. 4.13).

Von der ehemaligen Benzolfabrik des Gaswerkes in Düsseldorf-Flingern ausgehend, wurden seit spätestens 1965 vor allem BTEX-Aromaten und untergeordnet polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in das Grundwasser des quartären Terrassengrundwasserleiters eingetragen (Abb. 4.13). Der sandig-kiesige Grundwasserleiter (k_f -Wert: 10^{-3} bis 10^{-4} m/s; Werner et al. 2008) wird von tertiären Feinsanden unterlagert (k_f -Wert: $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$ m/s; Geologisches Landesamt NRW 1982), die die Basis des quartären Grundwasserleiters bilden. Trotz einer Ab-

Tab. 4.13 Namen und Eigenschaften von ausgesuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen bei 25 °C. (Daten aus Schwarzenbach et al. 2003)

Stoff	Abk.	Formel	Löslich-keit (mg/l)	Dichte (g/cm ³)	log K _{OW}	Dampf-druck ^a (kPa)
Benzol	B	C ₆ H ₆	1.748	0,88	2,17	10
Toluol (Methylbenzol)	T	C ₇ H ₈	556	0,87	2,69	2,9
Ethylbenzol	E	C ₈ H ₁₀	168	0,86	3,2	0,92
Xylole (Dimethylbenzol)	X	C ₈ H ₁₀	161–188	0,86–0,88	3,16 ^b	0,5–0,86
Isopropylbenzol		C ₉ H ₁₂	56	0,86	3,66	0,5

^a Daten aus LfU (1995)

^b Werte für o-Xylol

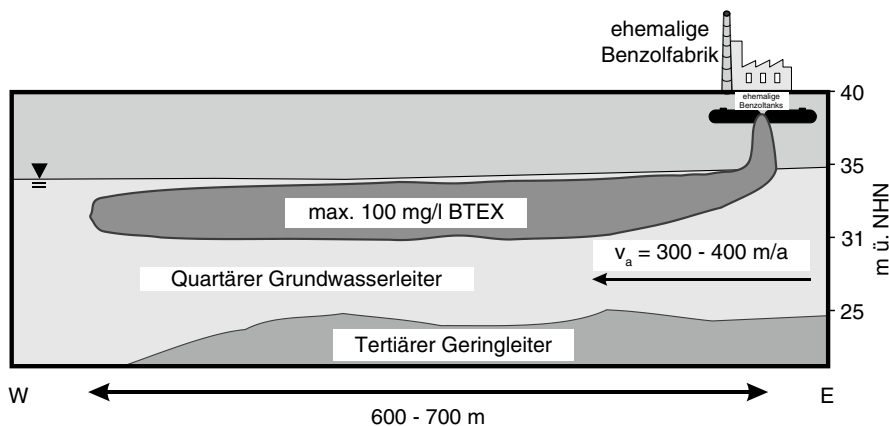


Abb. 4.13 Vertikale Schemazeichnung zur BTEX-Belastungsfahne in Düsseldorf-Flingern vor Beginn der Sanierung

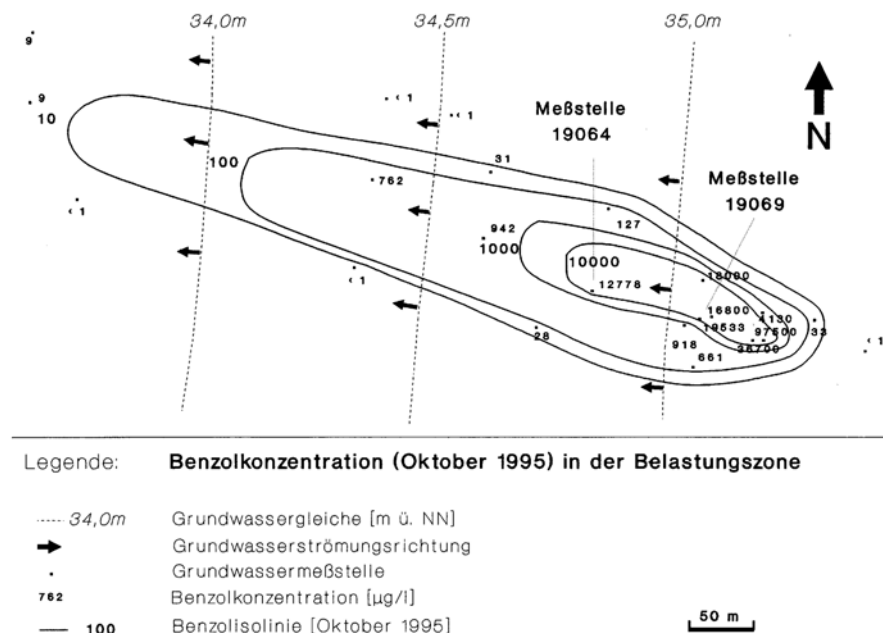


Abb. 4.14 Logarithmisch abgestufte Isolinien gleicher Benzolkonzentration von Grundwassermessstellen, die im oberen grundwassererfüllten Bereich (5–10 m u. GOK) verfiltert sind (vor Beginn der Sanierung in Düsseldorf-Flingern). (Aus Wisotzky und Eckert 1997)

standsgeschwindigkeit des Grundwassers (v_a) von im Mittel 300 bis 400 m im Jahr erreicht die BTEX-Fahne nur eine maximale Ausdehnung von ca. 700 m (Abb. 4.13, 4.14), was auf Schadstoffminderungsprozesse hinweist. Der Hauptbelastungsstoff war vor Beginn der Sanierung das Benzol. Im Eintragsbereich der ehemaligen Benzolfabrik wurden Maximalkonzentrationen von ca. 100.000 µg/l gemessen.

Tab. 4.14 Mögliche Abbaureaktionen von BTEX-Aromaten am Beispiel des Benzols (C_6H_6) und von PAK am Beispiel des Naphthalins ($C_{10}H_8$)

O_2 -Reduktion	$7,5O_2 + C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$ $12O_2 + C_{10}H_8 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O$
Mn(IV)-Reduktion	$15MnO_2(s) + C_6H_6 + 30H^+ \rightarrow 6CO_2 + 18H_2O + 15Mn^{2+}$ $24MnO_2(s) + C_{10}H_8 + 48H^+ \rightarrow 10CO_2 + 28H_2O + 24Mn^{2+}$
NO_3^- -Abbau	$6NO_3^- + C_6H_6 + 6H^+ \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3N_2$ $9,6NO_3^- + C_{10}H_8 + 9,6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 8,8H_2O + 4,8N_2$
Fe(III)-Reduktion	$30Fe(OH)_3(s) + C_6H_6 + 60H^+ \rightarrow 6CO_2 + 78H_2O + 30Fe^{2+}$ $48Fe(OH)_3(s) + C_{10}H_8 + 96H^+ \rightarrow 10CO_2 + 124H_2O + 48Fe^{2+}$
SO_4^{2-} -Reduktion	$3,75SO_4^{2-} + C_6H_6 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O + 3,75S^{2-}$ $6SO_4^{2-} + C_{10}H_8 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O + 6S^{2-}$
CH_4 -Fermentation	$4,5H_2O + C_6H_6 \rightarrow 2,25CO_2 + 3,75CH_4$ $8H_2O + C_{10}H_8 \rightarrow 4CO_2 + 6CH_4$

In Strömungsrichtung wurde eine erhebliche Minderung der gelösten Benzolkonzentration beobachtet, sodass nach ca. 700 m Fließstrecke sehr geringe Benzolkonzentrationen $<10 \mu g/l$ gemessen wurden (Abb. 4.14). Tabelle 4.14 zeigt mögliche Benzolabbaureaktionen mit gelösten (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) und feststoffgebundenen Oxidationsmitteln (Mn(IV)- und Fe(III)-Reduktion). Die genannten Abbaureaktionen sind typische Redoxreaktionen, die durch Mikroorganismen genutzt und katalysiert werden (s. Abschn. 2.2.2). Am Standort in Düsseldorf-Flingern konnte vor Beginn der Sanierung ein natürlicher Abbau von BTEX-Aromaten mit allen genannten Oxidationsmitteln bis zum Sulfat nachgewiesen werden (Wisotzky und Eckert 1997). Aufgrund der hohen Sulfatkonzentration im Oberstrom der Belastung war jedoch die Sulfatreduktion dominant und führte zu einer Sulfatabreicherungszone im Grundwasserleiter im Umfeld der BTEX-Belastung (Abb. 4.15).

Ausgehend von Sulfatkonzentrationen $>200 \text{ mg/l}$ im Oberstrom der Belastung, führt der BTEX-Abbau vor allem durch das Oxidationsmittel Sulfat zu einer Minderung der BTEX-Belastung und der Sulfatkonzentrationen im Grundwasser. Im Schadenszentrum werden deshalb Sulfatkonzentrationen $<100 \text{ mg/l}$ im Grundwasser vorgefunden (Abb. 4.14, 4.15). Dies zeigt, dass bereits vor Beginn der Sanierung ein Schadstoffabbau durch natürliche Schadstoffminderungsreaktionen im Grundwasserleiter aktiv war. Dies wird heute unter dem Begriff „Natural Attenuation (NA)“ oder „Monitored Natural Attenuation (MNA)“ als Sanierungsoption angesehen (Werner et al. 2008; Wisotzky und Eckert 1997; Wabbels und Teutsch 2008; Wiedemeier et al. 1999).

Die Tiefenverteilung von gelösten BTEX-Komponenten im Schadenszentrum (Abb. 4.16) vor Beginn der Sanierung zeigt, dass BTEX nur im oberen Bereich des Grundwasserleiters präsent ist. Dort wird auch ein Minimum der Sulfatkonzentration beobachtet. Als Reaktionsprodukt hat sich im Grundwasserleiter Sulfidschwefel durch Sulfatreduktion und Ausfällung als Eisensulfidmineral akkumuliert (Abb. 4.16, rechts), was ebenso auf natürliche Abbaureaktionen hinweist.

Dass Sulfat durch sulfatreduzierende Bakterien als Oxidationsmittel genutzt wird, kann auch durch eine Anreicherung der schweren Isotope (^{34}S und ^{18}O) im

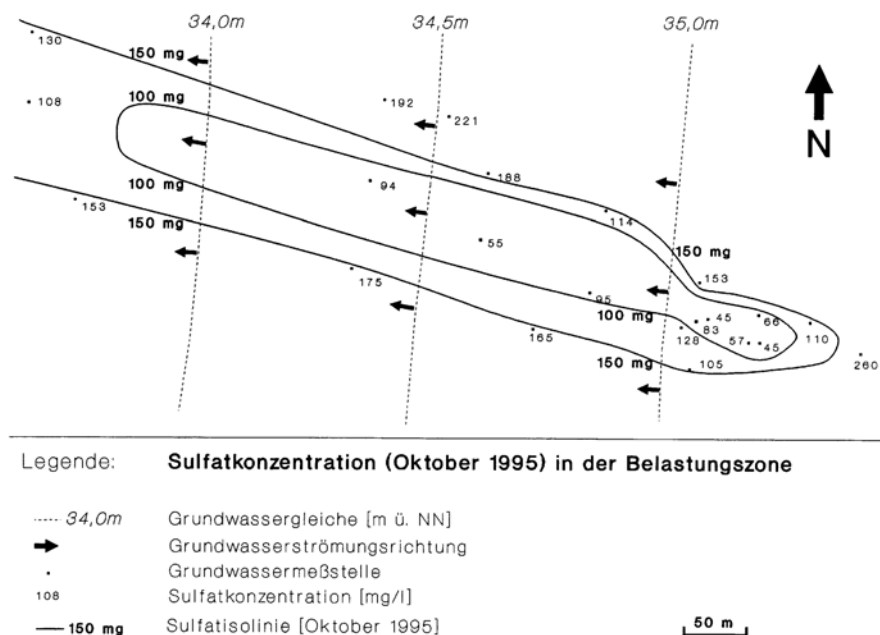


Abb. 4.15 Isolinien gleicher Sulfatkonzentration von Grundwassermessstellen vor Beginn der Sanierung in Düsseldorf-Flingern, die im oberen grundwassererfüllten Bereich (5–10 m u. GOK) verfiltert sind. (Aus Wisotzky und Eckert 1997)

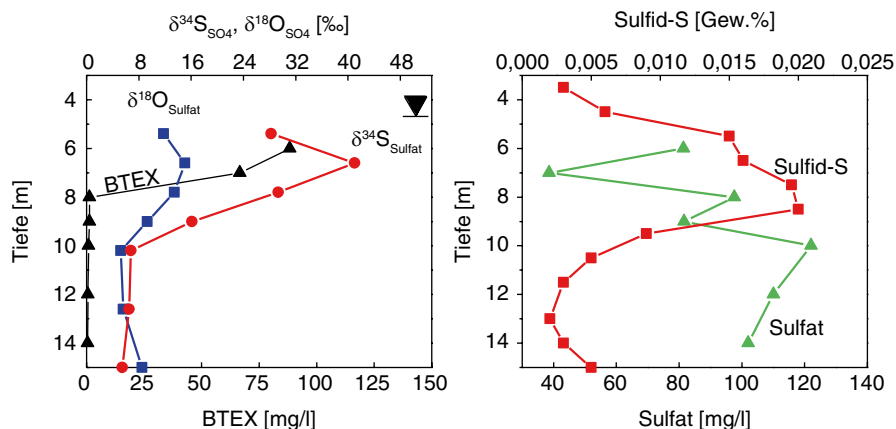


Abb. 4.16 (links) Tiefenverteilung von BTEX, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ sowie (rechts) mittlere Sulfidschwefelgehalte und Sulfatkonzentrationen vor Beginn der Sanierung in Düsseldorf-Flingern. (Wisotzky 2000)

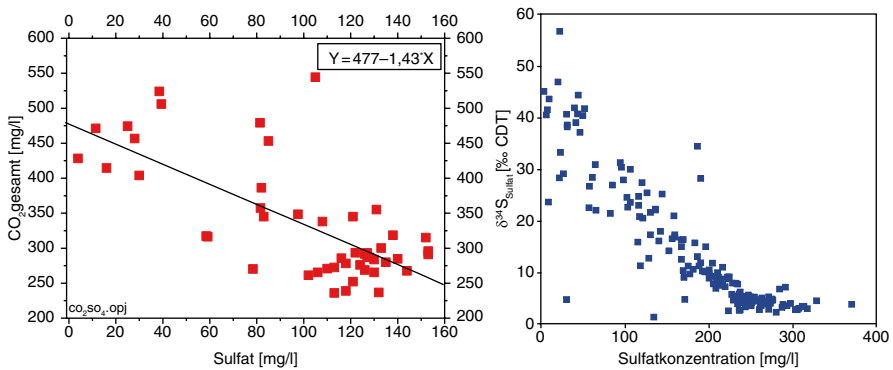


Abb. 4.17 Verhältnis von CO_2 -Gesamt und Sulfat (links) sowie der $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte und der Sulfatkonzentration in Düsseldorf-Flingern. (Links aus Wisotzky 2000; rechts aus Wisotzky et al. 2005)

Restsulfat belegt werden. Dies führt zu einer Zunahme der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Restsulfat, wie sie auch am Standort in Düsseldorf beobachtet wurde (Abb. 4.16, links).

Im Zuge des KORA-Projektes am Standort in Düsseldorf wurde nach einer unvollständigen Quellsanierung der natürliche Schadstoffabbau eingehend untersucht. Dabei wurde die Anreicherung des ^{34}S im Restsulfat an ca. 150 Wasserproben nachgewiesen (Abb. 4.17, rechts). Die angewandten Grundsätze der Isotopennomenklatur werden nachfolgend am Beispiel des Schwefels kurz vorgestellt.

Schwefel kommt stabil mit Atommassen von 32, 33, 34 und 36 g/mol vor. Die beiden häufigsten Isotope ^{32}S und ^{34}S und deren Verhältnis zueinander können genutzt werden, um Sulfidoxidaions- und Sulfatreduktionsprozesse zu identifizieren. Die Isotopenzusammensetzung einer Substanz wird generell als Verhältnis des schweren Isotops (^{34}S) zum leichteren Isotop (^{32}S) gemessen und in der so genannten delta-Notierung im Vergleich zu einem Standard angegeben.

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} = \left(\frac{\left[\frac{^{34}\text{S}_{\text{Probe}}}{^{32}\text{S}_{\text{Probe}}} \right]}{\left[\frac{^{34}\text{S}_{\text{Standard}}}{^{32}\text{S}_{\text{Standard}}} \right]} - 1 \right) * 1000 \quad [‰]$$

Da alle vollständigen Abbaureaktionen mit einer Freisetzung von CO_2 -Spezies gekoppelt sind (Tab. 4.14), muss bei intensivem Schadstoffabbau auch eine Zunahme der CO_2 -Gesamtkonzentration im Grundwasser resultieren. Dies konnte ebenso am Standort in Düsseldorf-Flingern nachgewiesen werden (Abb. 4.17, links). Insgesamt können sechs Indikatoren zum Nachweis von Schadstoffminderungsprozessen (NA bzw. MNA) bei einer Abbaudominanz genutzt werden (Abschn. 4.2.5). Fünf Punkte von diesen sechs konnten am Standort in Düsseldorf-Flingern sicher nachgewiesen werden, sodass MNA an diesem Standort als zielführende Strategie im Anschluss an die erfolgreiche Hauptquellsanierung angesehen wird.

4.3.3.2 PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)

Die Gruppe der PAK-Bestandteile (engl. PAH) ist sehr umfangreich (>10.000 Verbindungen; Werner et al. 2008) und beinhaltet kondensierte Benzolringsysteme, wobei mindestens zwei Benzolringe in den Verbindungen vorkommen. Die einfachste PAK-Verbindung ist das Naphthalin. Die PAK entstehen beim Erhitzen und unvollständiger Verbrennung (Pyrolyse) von organischer Substanz. Hydrogeologisch relevant sind PAK-Verunreinigungen aus Teerölen, die in ehemaligen Gaswerken, Kokereien, in Teeröl verarbeitenden Betrieben sowie Holzimprägnierwerken erzeugt oder genutzt werden (Abb. 4.18). PAK werden zudem in Erdölprodukten und Asphalten in großen Mengen vorgefunden und sind deshalb auch im Bereich von Raffinerien anzutreffen.

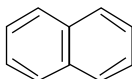
Die PAK umfassen eine große Anzahl von Verbindungen, wobei für die meisten Fragestellungen sechs PAK nach der Trinkwasserverordnung (PAK_{TVO}) oder 16 PAK (PAK_{EPA}) nach einer Liste prioritärer Stoffe der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA) analysiert werden (EPA 1982). Abbildung 4.19 zeigt die Strukturformeln der 16 PAK_{EPA}.

An PAK-kontaminierten Standorten können jedoch noch weitere, dann z. T. in höheren Konzentrationen vorkommende PAK, wie z. B. Methylnaphthaline oder bizyklische Verbindungen wie Indan und Inden, relevant sein (Werner et al. 2008).

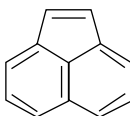
Charakteristisch für die dargestellten PAK der Tab. 4.15 sind die im Vergleich zu anderen organischen Stoffen geringen Wasserlöslichkeiten der Verbindungen (vgl. Tab. 4.1). Da die 5- und 6-Ring-PAK nur noch sehr geringe Wasserlöslichkeiten besitzen, sind diese Verbindungen in der Regel von untergeordneter Bedeutung für den Grundwasserbelastungspfad.



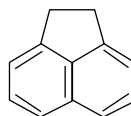
Abb. 4.18 Fotos des Austrittes von Teerölphasen (*links*) aus einem Grundwasserleiter in einer Baugrube und Einbau von diesen teerölbelasteten Sanden vom ehemaligen Gaswerksstandort Düssel-dorf-Flingern in Säulen (*rechts*) für Laborversuche



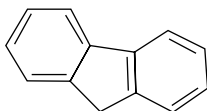
Naphthalin



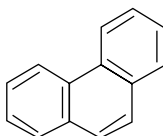
Acenaphthylen



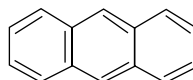
Acenaphthen



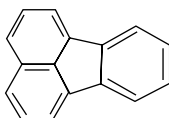
Fluren



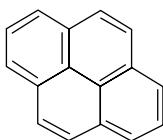
Phenanthren



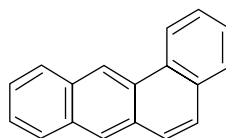
Anthracen



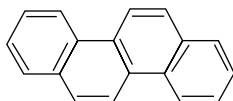
Fluoranthen



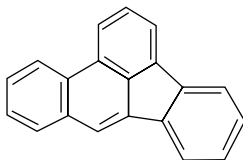
Pyren



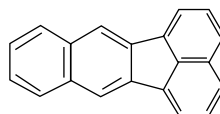
Benzo(a)anthracen



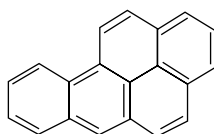
Chrysen



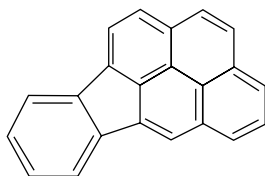
Benzo(b)fluoranthen



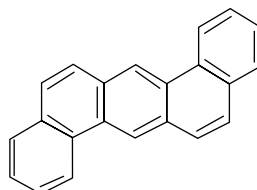
Benzo(k)fluoranthen



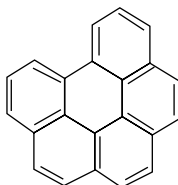
Benzo(a)pyren



Indeno(123cd)pyren



Dibenzo(ah)anthracen



Benzo(ghi)perylene

Abb. 4.19 Strukturformeln der 16 PAK_{EPA}

Tab. 4.15 Eigenschaften von PAK. (Aus Werner et al. 2008)

Stoff	Ringe	Formel	Löslich-keit (mg/l)	Dichte ^a (g/cm ³)	log K _{OW}	Dampfdruck ^a (kPa)
Naphthalin	2	C ₁₀ H ₈	31	1,15	3,36	7,2 * 10 ⁻³
Acenaphthylen	3	C ₁₂ H ₈	16,1	0,9 ^b	4,07	k. A.
Acenaphthen	3	C ₁₂ H ₁₀	3,57	1,19	3,92	3,1 * 10 ⁻⁴
Fluoren	3	C ₁₂ H ₁₀	1,98	1,2	4,18	1 * 10 ⁻⁴
Phenanthren	3	C ₁₄ H ₁₀	1,15	0,98–1,18	4,5	1,4 * 10 ⁻⁶
Anthracen	3	C ₁₄ H ₁₀	0,043	1,24	4,45	1 * 10 ⁻⁶
Fluoranthren	4	C ₁₆ H ₁₀	0,26	1,18	4,95	0,7 * 10 ⁻⁶
Benzo[a]anthracen	4	C ₁₈ H ₁₂	0,014	1,28–1,35	5,61	25 * 10 ⁻⁹
Chrysen	4	C ₁₈ H ₁₂	0,0063	1,28 ^b	5,66	8 * 10 ⁻⁵
Pyren	4	C ₁₆ H ₁₀	0,135	1,27	4,88	0,7 * 10 ⁻⁶
Benzo[b]fluoranthren	5	C ₂₀ H ₁₂	0,001	k. A.	6,57	0,063 * 10 ⁻⁶
Benzo[k]fluoranthren	5	C ₂₀ H ₁₂	0,001	k. A.	6,84	0,067 * 10 ⁻⁶
Benzo[a]pyren	5	C ₂₀ H ₁₂	0,000003	k. A.	5,97	0,067 * 10 ⁻⁶
Dibenzo[a,h]anthracen	5	C ₂₂ H ₁₄	0,001	k. A.	6,84	13 * 10 ⁻¹²
Benzo[g,h,i]perylen	5	C ₂₂ H ₁₂	0,002	k. A.	7,23	1 * 10 ⁻¹⁰
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	6	C ₂₂ H ₁₂	<0,000062	k. A.	7,7	k. A.

^a Bei 20 °C: aus Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995)

^b Aus Schwarzenbach et al. (2003)

Durch die insgesamt geringe Wasserlöslichkeit konnte bei Technikumsexperimenten für eine vollständige Auflösung einer Teerölbelastung eine Zeitskala zwischen 10 und 100 Jahren ermittelt werden. Bei zusammenhängenden Teerölphasen wurde auf der Basis der Experimente eine Belastungszeit von 100 bis über 1.000 Jahren prognostiziert (Eberhardt und Grathwohl 2002).

Literatur

- ADAM, C., GLÄBER, W., HÖLTING, B. (2000): Hydrogeologisches Wörterbuch, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 311 S.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, Balkema Publishers, Rotterdam, 2. Ausgabe, 649 S.
- BEDIENT, P.B., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J. (1997): Ground water contamination, Prentice Hall, Upper Saddle River, 604 S.
- BREITMAIER, E. & JUNG, G. (2009): Organische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1025 S.
- D'ANS, J. & LAX, E. (1967): Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, Berlin, Bd. 1–2.
- EBERHARDT, C. & GRATHWOHL, P. (2002): Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: Coal tar pools vs. blobs. Journal of Contaminat Hydrology, 59, 1–2, 45–66 S.
- EPA (Environmental protection agency) (1982): Test-method: Polynuclear aromatic hydrocarbons, EPA-Method 610,07, USA.

- FETTER, C.W. (1993): Contaminant hydrogeology, Macmillian Publishing Company, New York, 458 S.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1982): Ingenieurgeologische Karte 1:25.000, Blatt 4706, Düsseldorf.
- GRANDEL, S. & DAHMEKE, A. (2008): Leitfaden – Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten, 364 S.
- GRIEBLER, C. & MÖSSLACHER, F. (2003) Grundwasser-Ökologie, Facultas Universitätsverlag, 495 S.
- KARICKHOFF, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10: 833–846 S.
- KÜSTER, F.W. & THIEL, A. (1993): Rechentafeln für die chemische Analytik, Walter de Gruyter, Berlin, 385 S.
- LABO – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (2005): Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. http://www.labo-deutschland.de/documents/MNA-Positionspapier_Stand_10-12-2009_e51.pdf.
- LABO – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (2009): Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung. http://www.labo-deutschland.de/documents/MNA-Positionspapier_Stand_10-12-2009_e51.pdf.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1995): Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, 16, 390 S.
- LATSCHA, H.P. & KLEIN, H.A. (1997): Organische Chemie, Springer Verlag, Berlin, 627 S.
- LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (1995): Materialien zur Altlastenbearbeitung, 16, Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle – Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren, 390 S.
- LUA (2005): Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung 2004/2005. MALBO, Essen, Heft 20, 829 S.
- LUBW (Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg) (2008): Altlastenstatistik 2007, 32 S.
- MÄURER, D., WISOTZKY, F., BECKE, N. (2009): Ausbau und Nutzung einer tiefen Multi-Level-Messstelle am Niederrhein. Wasser und Abfall, 2009, 7–8, 10–15 S.
- MECKENSTOCK, R., MORASCH, B., GRIEBLER, C., RICHNOW, H. (2004): Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75: 215–255 S.
- MICHELS, J., STUHRMANN, M., FREY, C., KOSCHITZKY, H.P. (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung – Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten, 363 S.
- SCHMIDT, T.C., ZWANK, L., ELSNER, M., BERG, M., MECKENSTOCK, R., HADERLEIN, S.B. (2004): Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the art, prospects, and future challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378: 283–300 S.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. (1993): Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, Hoboken, 681 S.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. (2003): Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, Hoboken, 1313 S.
- SCHWILLE, F. (1971): Die Migration von Mineralöl in porösen Medien. *Gas- und Wasserfach*, 112: 307–311, 331–339, 465–472 S.
- TEUTSCH, G., RÜGNER, H., GRATHWOHL, P., KOHLER, W. (2001): Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbaureaktionen in Grundwasserleitern für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. LAG 00-05/0460.
- UBA (1999): Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für Militärische Tanklager, UBA-Text 18/99.
- VOLLHARDT, K.P.C. (1987): Organic chemistry, W.H. Freeman and Company, New York, 1275 S.

- WABELS, D. & TEUTSCH, G. (2008): Leitfaden – Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten, 222 S.
- WERNER, P., BÖRKE, P., HÜSERS, N. (2008): Leitfaden – Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten, KORA-Themenverbund 2, 244 S.
- WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J., WILSON, J.T. (1999): Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface, John Wiley & Sons, New York.
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 58: 135 S. (Düsseldorf).
- WISOTZKY, F. (1999): Natural Bioattenuation – Neuer Ansatz in der Grundwassersanierung. In: JESSBERGER, H.L., RUBITEC (Hrsg.): Flächenrecycling und Grundwassersanierung, Verlag Schürmann & Klages, Bochum, 61–75 S.
- WISOTZKY, F. (2000): Redox reactions, multi-component stability diagrams and isotopic investigations in sulfur- and iron-dominated groundwater systems. In: SCHÜRING, J., SCHULZ, H.D., FISCHER, W.R., BÖTTCHER, J., DUIJNISVELD, W.H.M. (Hrsg.): Redox – Fundamentals, processes and measuring techniques, Springer Verlag, Berlin, 175–188 S.
- WISOTZKY, F. & ECKERT, P. (1997): Sulfat-dominiert BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie in der DGG, 1997, 1, 11–21 S.
- WISOTZKY, F., KRACHT, O., ECKERT, P., STRAUSS, H. (2001): Nachweismöglichkeiten von Natural Bioattenuation durch Untersuchung stabiler Isotope an einem BTEX-belasteten Grundwasserleiter. In: DECHEMA (Hrsg.): Natural Attenuation – Neue Erkenntnisse, Konflikte, Anwendungen, Dechema, Frankfurt a. M., 97–110 S.
- WISOTZKY, F., SCHULTE, U., FRENTJEN, H., EISENBERG, V., KLUGE, M., MICKE, D. (2005): Hydro- und isotopengeochemische Untersuchungen sowie Indikatoren von (E)NA-Prozessen an einem ehemaligen Gaswerksstandort. In: WISOTZKY, F., WOHNLICH, S., BENDER, S. (Hrsg.): Bochumer Grundwassertag: Natürliche Schadstoffminderung (NA) im Grundwasser, 6, 24–34 S., Bochum.
- WISOTZKY, F., EISENBERG, V., MÄURER, D., MIES, B.-M. (2006): Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. Zusammenhänge zwischen Untergrundaufbau, Stoffverhalten, Messstellenausbau und Analysenergebnissen. In: LANDESUMWELTAMT NORD-RHEIN-WESTFALEN (Hrsg.): Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. MALBO, Essen, Heft 25, 113 S.

Kapitel 5

Entwicklung hydrogeochemischer Modelle in der Hydrogeologie

5.1 Allgemeine Einführung

Eine qualitativ hochwertige Annäherung der aquatischen Speziesverteilung oder der Lösungskapazität eines Grund- oder Oberflächenwassers gegenüber Mineralen und Gasen erfordert den Einsatz eines hydrogeochemischen Rechenprogramms. Ebenso ist der Einsatz eines Rechenprogramms beispielsweise für die Beschreibung von Stofftransport- und Reaktionsvorgängen in einem Grundwasserleiter notwendig, um mögliche hydrogeochemische Veränderungen auf dem Fließweg des Grundwassers nachvollziehen zu können. Erst wenn es möglich ist, die Beobachtung in der Natur mit Hilfe eines hydrogeochemischen Modells ausreichend angenähert nachzubilden, können zuverlässige Prognosen zur zukünftigen Entwicklung der Grundwasserqualität auf dem Fließweg erstellt werden (Wisotzky 2010; Lenk und Wisotzky 2010).

Hydrogeochemische Rechenprogramme sind Computerprogramme, mit denen chemische Zustände und Prozesse im gesättigten Boden- und Grundwasserraum auf Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik berechnet werden können. Die mit diesen Programmen erstellten Modelle fanden in den letzten zwei Jahrzehnten ähnlich wie Strömungs- und Transportmodelle verstärkt Anwendung in der Wasserforschung und der Wasserqualitätswirtschaft. Sie dienen dabei in erster Linie als Interpretationshilfe und Plausibilitätskontrolle von Wasseranalysen, der Überprüfung von Modellvorstellungen, die über einen anderen Weg gefunden wurden („Rückwärtsmodellierungen“), sowie der Berechnung von Wechselwirkungen der im Grundwasser gelösten Stoffen untereinander und mit den reaktiven Phasen des ortsfesten Grundwasserleiters. Komplexere Programme wie PHREEQC gestatten es darüber hinaus, eindimensionale Stofftransport- und Reaktionsmodellierungen durchzuführen und auf dieser Basis die Konzentrationsentwicklung von Wasserinhaltsstoffen auf dem Fließweg des Grundwassers entlang von Stromlinien zu simulieren bzw. zu prognostizieren. PHREEQC (Parkhurst und Appelo 1999), MINTEQ (Allison et al. 1991), WATEQ4F (Ball und Nordstrom 1991) und EQ3/6 (Wolery 1983) sind die in Deutschland am häufigsten für hydrogeologische Fragestellungen eingesetzten hydrogeochemischen Rechenprogramme.

Alle gängigen hydrogeochemischen Rechenprogramme benötigen als Eingangsdaten eine möglichst vollständige Wasseranalyse und thermodynamische Daten (z. B. Komplexbildungskonstanten, Löslichkeitsprodukte etc.). Zur Erfassung zeitabhängiger Reaktionen sind gegebenenfalls kinetische Daten erforderlich. Während die thermodynamischen Daten für die einzelnen Programme in der Regel in Form von Standarddatensätzen zur Verfügung stehen, sind Wasseranalysen oft unvollständig, fehlerhaft oder für das jeweilige Grundwassersystem wenig repräsentativ. Diese Einschränkungen stellen Fehlerquellen dar und müssen bei der Interpretation von Modellergebnissen berücksichtigt werden. Kinetische Daten müssen häufig in eigenen Experimenten ermittelt oder der Literatur entnommen werden.

Die mithilfe der Software entwickelten hydrogeochemischen Modelle können zwar komplexe Probleme lösen helfen, die von Hand kaum oder gar nicht berechenbar wären. Dennoch ist stets eine kritische Überprüfung der Ergebnisse notwendig, da die Programme nicht die naturwissenschaftliche Richtigkeit der Eingabedatei überprüfen können. Abgesehen von Verstößen gegen die Programmiersprache liefern die Programme nahezu immer Ergebnisse, selbst wenn die Berechnungen auf fehlerhaften Ausgangsdaten (wasserchemische Analyse) oder falschen physikalisch-chemischen Annahmen basieren. Die Anwendung hydrogeochemischer Programme, so vorteilhaft sie auch ist, birgt ein sehr großes Potenzial von Fehlerquellen und erfordert ein entsprechendes Fachwissen in der anorganischen und organischen Wasserchemie sowie der Bodenchemie.

• **Einige bekannte hydrogeochemische Rechenprogramme**

Mit dem Modellierungsprogramm WATEQ4F können lediglich Speziesberechnungen durchgeführt werden. Das Programm MINTEQA2 ermöglicht es darüber hinaus, die Verteilung gelöster und sorbierter Spezies zu ermitteln. MINTEQA2 wird durch die amerikanische Umweltbehörde US-EPA genutzt und weiterentwickelt. Dieses Programm beinhaltet eine große Anzahl thermodynamischer Daten für organische (Schad-) Stoffe, wobei diese Datenbank auch für PHREEQC zur Verfügung steht und kostenfrei mit PHREEQC über die Internetadresse des US Geological Survey (http://www.wr.ccr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/) bezogen werden kann.

Im Jahre 1995 wurde das Modell PHREEQC entwickelt, das in der Programmiersprache C geschrieben ist. Im Vergleich zu den meisten anderen Programmen ist es wesentlich bedienerfreundlicher und umfasst ein umfangreiches Anwendungsspektrum sowie nahezu alle chemischen Reaktionsarten, die Einfluss auf die chemische Qualität von Grund- und Oberflächenwässern ausüben können. Mit der zur Zeit der Drucklegung dieses Buchs aktuellen Version PHREEQC-2 (ab 1999) können u. a. Redoxreaktionen, Lösungs- und Fällungsreaktionen, Ionenaustauschprozesse, Gas-Wasser-Reaktionen sowie zeitabhängige Reaktionsfortschritte modelliert werden. Der implementierte 1D-Transport-Algorithmus umfasst die Wirkung der longitudinalen Dispersion und Diffusion und kann praktisch mit allen im Programm eingebundenen Reaktionstypen gekoppelt werden (reaktive 1D-Modellierung). Zudem ist es für benutzerspezifische Fragestellungen möglich, einen Basic-Code zu

verwenden und das selbst geschriebene Programm in die Eingabedatei einzubinden. Im Falle von komplexeren Modellierungen, bei denen große Datenmengen in der Ausgabedatei anfallen, können die Ausgabedateien beliebig verkürzt und auf die gewünschten Informationen reduziert werden.

Vor diesem Hintergrund im Folgenden einige typische Problemstellungen für die Anwendung von PHREEQC in der Hydrogeologie:

- Berechnung von Ionenstärken, Ionenbilanzfehlern, Aktivitätskoeffizienten, Speziesverteilungen und Sättigungsindizes
- Mischung unterschiedlich mineralisierter Wässer
- Gleichgewichtseinstellungen mit Mineral- und Gasphasen
- Auswirkungen verschiedener Randbedingungen (z. B. pH-Wert, Temperatur, Redoxmilieu, Gasdrücke, Ionenstärken) auf die Lage von Mineral-, Gas- und Ionenaustauschgleichgewichten
- Ermittlung von Reaktionspfaden (inverse Modellierung) und Prognose der Wasserbeschaffenheit nach Reaktion mit verschiedenen Mineral- und Gasphasen (Vorwärtsmodellierung)
- Retardation von Stoffen durch Kationenaustausch und Oberflächenkomplexierung oder durch Redoxreaktionen, die zum Abbau von im Grundwasser gelösten Stoffen (z. B. NO_3^- , SO_4^- , DOC...) führen
- 1D-Stofftransport- und Reaktionsmodellierungen zur Prognose der Grundwasserqualität entlang von Stromlinien.

Eine Übersicht wichtiger Anwendungen findet sich in Tab. 5.1 und 5.2, in der auch die zur jeweiligen Problemstellung gehörenden Programmbefehle (Kennwörter) und Identifier aufgeführt sind. Empfehlenswerte Lehrbücher zum Thema „Hydrogeochemische Modellierung“ sind Appelo und Postma (2005), Merkel und Planer-Friedrich (2002), Parkhurst und Appelo (1999), Van Berk (2000) sowie Van Berk und Hansen (2006).

5.2 Eingabe einer Wasseranalyse und Speziesberechnungen mit PHREEQC-2

Eine in der hydrogeologischen Praxis wichtige Anwendung für hydrogeochemische Rechenprogramme ist die Prüfung der Plausibilität einer Wasseranalyse. Mit solchen Berechnungen ist es bereits möglich, die Güte einer Laboranalyse anhand der Ionenbilanz zu beurteilen. Darüber hinaus berechnet das Programm automatisch alle relevanten aquatischen Komplexe. Sättigungsindizes und Partialdrücke von Mineralen und Gasen werden ebenso berechnet wie Aktivitätskoeffizienten und die Ionenstärke der Wasserprobe. Bei fehlenden oder fehlerhaften Messungen des Redoxpotenzials ist es möglich, die Verteilung redoxsensitiver Wasserinhaltsstoffe mit verschiedenen Methoden zu modellieren. Auf diese Weise können Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Redoxpotenzials umgangen werden.

Tab. 5.1 Teil 1: Beispiele für PHREEQC-Anwendungen und zugehörige Kennwörter

Hydrogeochemische Fragestellung / Hydrogeochemischer Reaktionstyp	Beispiel im Gewässer und im Untergrund	PHREEQC-Keyword	Wichtige zugehörige PHREEQC Identifier
Vollständige Wasseranalyse vorhanden:			
<ul style="list-style-type: none">• Definition der Beschaffenheit einer Wasseranalyse• Speziesberechnungen, Komplexbildung• Ionenbilanzfehler• Ionenstärke• Berechnung von Aktivitäten/Aktivitätskoeffizienten• SI-Werte	HCO_3^- (aq), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (aq), CaSO_4 (aq) etc. Ermittlung der chemisch wirksamen Konzentrationen aus der analytisch bestimmten Gesamtkonzentration SI (Calcit, Siderit, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ etc.)	SOLUTION SOLUTION_SPREAD	units, temp, pH (charge), pe(+Phase), density, redox (+Redoxpaar)
Wasseranalyse mit fehlenden oder falschen Daten: <ul style="list-style-type: none">• Erzeugung einer hydrochemisch widerspruchsfreien Wasseranalyse• Ausgleich der Ladungsbilanz• Berechnung des Gleichgewichts-pe-Wertes• Berechnung korrigierter pH-Werte			
Ausgleich z. B. mit Cl^- pe in Abhängigkeit der Konzentrationen- verhältnisse von Redoxpaaren wie $\text{O}(-2)/\text{O}(0)$, $\text{Fe}(2)/\text{Fe}(3)$, $\text{S}(-2)/\text{S}(6)$ z. B. anhand des Kalk-Kohlensäure-GG		EQUILIBRIUM_PHASES REACTION_TEMPERATURE	
Lösungs-Fällungs-Reaktionen inkl. Mineralneubildungen (reversibel; Gleichgewichte und Ungleichgewichte; Temperaturabhängigkeit)		$\text{CaCO}_3(\text{s}) \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{Fe}^{3++} \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	
Gas-Wasser-Austauschreaktionen (geschlossene Systeme ohne Gasaustausch; offene Systeme mit unbegrenztem Gaspartialdruck; Einstellung beliebiger Partialdrücke; Temperaturabhängigkeit)		$\text{O}_2(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{O}_2(\text{g})$ $\text{CO}_2(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	
Prognose der Wasserqualität in Abhängigkeit von geochemischen Randbedingungen und des Lösemittel-Feststoff-Verhältnisses (Vorwärtsmodellierung)		Auswirkungen von Belüftung, Stoffzugaben, Gleichgewichtseinstellungen mit Gasen und Mineralen etc.	
Gas-Wasser-Austauschreaktionen (geschlossene Systeme mit begrenzten Gasvolumina oder Maximaldrücken)		$\text{O}_2(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{O}_2(\text{g})$ $\text{CO}_2(\text{aq}) \Leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	fixed_pressure, fixed_volume, temperature, volume, equilibrium
		GAS_PHASE	

Tab. 5.2 Teil 2: Beispiele für PHREEQC-Anwendungen und zugehörige Kennwörter

Hydrogeochemische Fragestellung / Hydrogeochemischer Reaktionstyp	Beispiel im Gewässer und im Untergrund	PHREEQC-Keyword	Wichtige zugehörige PHREEQC-Identifier
Redoxreaktionen (irreversibel)	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \Rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ $FeS_2(s) + 7/2 O_2 + H_2O \Rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	REACTION INCREMENTAL_REACTION	
Säure-Base-Reaktionen (reversibel, irreversibel)	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ \Rightarrow K^+ + Al^{3+} + 3SiO_2 + 2H_2O$ $H_2SO_{4(aq)} \Leftrightarrow HSO_4^- + H^+ \Leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	EQUILIBRIUM_PHASES REACTION INCREMENTAL_REACTION	
Ionenaustausch/Sorption	$Na^+ + 1/2 Ca-X \Leftrightarrow Na-X + 1/2 Ca^{2+}$	EXCHANGE EXCHANGE_MASTER_ SPECIES	exchange
Mischung verschiedener Wässer	Mischungskorrosion, Karsthöhlenbildung, Mineralausfällungen durch Mischung etc.	EXCHANGE_SPECIES MIX	
Reaktiver Stofftransport (1D)	Stofftransport im Grundwasserleiter entlang von Stromlinien oder in Laborsäulen	TRANSPORT	cells, shifts, time_step, boundary_conditions, dispersivities, diffc
Zeitabhängigkeit chemischer Reaktionen (irreversibel)	Zeitabhängigkeit von i. V. zur Verweilzeit lang- samen Mineralisationsreaktionen oder Organikoxidationen	KINETICS RATES	formula, m, m0, parms, tol, steps, start, end
Ermittlung von Reaktionswegen und Stoffumsätzen bei der Ent- stehung von Wässern („Aus- gangs“wässer → „End“wässer)	Entstehung von Grund- und Oberflächenwässern, Kippenwässern etc.	INVERSE_MODELING	solutions, uncertainty, phases, isotopes, tolerance
Auswahl bestimmter Modellergeb- nisse bei Batch-Reaktionen und Transportmodellierungen (Aus- züge der OUTPUT-Datei)		SELECTED_OUTPUT	file, reset, solution, time, step, pH, pe, reaction, temperature, equilibrium_ phases, totals, molalities, saturation_indices

Tab. 5.3 Analysenergebnisse eines typischen rheinischen Kippengrundwassers sowie zugehörige PHREEQC-Eingabedatei

Parameter	Einheit	Messwert
Probenahmeort	Abraumkippe Inden I	
Anmerkungen	Grundwasser	
Datum	25.09.2000	
Temperatur	[°C]	14,3
pH-Wert	[-]	6,5
Elektr. Leitfähigkeit	[µS/cm]	2870
K _{S4,3}	[mmol/l]	6,24
K _{B8,2}	[mmol/l]	4,80
O ₂	[mg/l]	0,7
Calcium	[mg/l]	625,6
Magnesium	[mg/l]	103,6
Natrium	[mg/l]	20,3
Kalium	[mg/l]	12,6
Fe _{gesamt}	[mg/l]	38
Fe ²⁺	[mg/l]	37,9
Mn _{gesamt}	[mg/l]	24,5
Sulfat	[mg/l]	1610
Chlorid	[mg/l]	36
Al	[mg/l]	0,63

```

File Edit View Calculations Help
[Icons]
Input Database Grid Chart

TITLE GW-M8 868202
Kippe Inden I, 25.09.2000
SOLUTION 1
temp 14.3
units mg/l
density 1.002
pe 4.0
pH 6.5
redox Fe(2)/Fe(3)
Ca 15.61 mmol/l
Mg 103.6
Na 20.3; K 12.6; Mn 24.5
Fe(2) 38
Fe(3) 0.01 Fe(OH)3(a)
C(4) 486 as CO2
#alternativ:
#C 132 as C, oder
#Alkalinity 312
Cl 36 #charge
S(6) 1610
Al 0.63
END

```

Im folgenden Beispiel wird eine Modellierung zur Eingabe und Überprüfung einer realen Wasseranalyse aus einer rheinischen Braunkohlenabraumkippe durchgeführt. Die gemessene Beschaffenheit der Wasserprobe ist neben der zugehörigen PHREEQC-Eingabedatei in Tab. 5.3 dargestellt. Das Kippengrundwasser ist in typischer Weise durch deutlich erhöhte Sulfat- und Eisenkonzentrationen aus der Pyritoxidation gekennzeichnet. Ein nahezu neutraler pH-Wert sowie erhöhte Ca²⁺, Mg²⁺- und CO₂-Gesamt-Konzentrationen belegen eine intensive Lösung von Karbonatmineralen infolge der Pyritoxidation. Das Aluminium dürfte zum überwiegenden Anteil aus der säureinduzierten Verwitterung von Feldspäten stammen.

Mit dem Kennwort „TITLE“ wird der Modellierung zu Beginn der Eingabedatei zunächst ein Titel zugeordnet (Tab. 5.3, rechts). Unter dem Kennwort „SOLUTION“ folgt dann die eigentliche Eingabe der Wasseranalyse mit Konzentrationsangaben in der Einheit „mg/l“ (Identifizier: „units“). Für die Calciumkonzentration wird abweichend die Einheit „mmol/l“ verwendet. Die Konzentrationen der einzelnen Wasserinhaltsstoffe werden grundsätzlich in separaten Zeilen angegeben, allerdings können auch mehrere Parameter in einer speziellen Syntax gemeinsam in einer Zeile aufgeführt werden (hier am Beispiel der Na⁺, K⁺- und Mn-Konzentrationen demonstriert).

Zwar wurden die Parameter E_H-Wert und Fe(III)-Konzentration nicht gemessen. Das Verhältnis von Fe²⁺ zu Fe_{gesamt} zeigt jedoch, dass sämtliches Eisen in zweiwertiger Form auftritt und damit von einem reduzierten Redoxmilieu auszugehen ist (Tab. 5.3, links). Da es sich insgesamt um ein deutlich eisenhaltiges Grundwasser handelt, kann ferner davon ausgegangen werden, dass das Redoxpotenzial in erster Linie durch das Verhältnis Fe(II)/Fe(III) bestimmt wird. Deshalb soll dieses Ver-

hältnis bei der Modellierung genutzt werden, um die Redoxbedingungen über den entsprechenden Gleichgewichts-pe-Wert zu definieren und die Verteilung anderer Redoxpaare (hier Mn(II)/Mn(III)) auf dieser Basis zu berechnen. PHREEQC wird diese Absicht über den Identifier „redox“ unter Angabe des Redoxpaares Fe(2)/Fe(3) mitgeteilt. Damit PHREEQC das Redoxgleichgewicht berechnen kann, müssen der Lösung Spuren von Fe(3) hinzugefügt werden, die hier als im Gleichgewicht mit $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ angenommen werden. Wie der Output-File in Tab. 5.4 zeigt, entstehen dadurch kleinste Spuren gelösten dreiwertigen Eisens. Für die Spezierung des redoxsensitiven Mangans ist der zunächst nur geschätzte Input-pe-Wert ($\text{pe}=4$ als Standardeinstellung, was bei der gegebenen Temperatur ca. 230 mV entspricht) nun nicht mehr relevant. Im Modellsystem herrscht nun wie in der Abraumkippe ein deutlich reduziertes Redoxmilieu. (Anmerkung: Bei den gemessenen 0,7 mg/l Sauerstoff dürfte es sich unter Berücksichtigung der hohen Eisen- und Mangankonzentrationen im Kippenwasser um Spuren eingetragenen Sauerstoffs bei der Probenahme handeln, weshalb der gemessene Sauerstoff in der Eingabedatei ignoriert wird.)

Die Sulfatkonzentration von 1610 mg/l (Tab. 5.3) kann in der Form „S(6) 1610“ unter direkter Angabe der Schwefelwertigkeit in die Eingabedatei geschrieben werden (alternative Schreibweise „S(6) 1610 as SO_4 “ oder „S 1610 as SO_4 “). Diese Festlegung verhindert, dass PHREEQC den Schwefel auf die möglichen Oxidationsstufen S(-2) und S(6) aufteilt. Sämtlicher Schwefel liegt im Modell als Sulfat vor, da die Wertigkeit des Schwefels festgelegt ist.

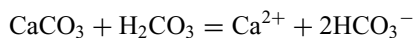
Die über Titrationen bestimmten Werte für $K_{\text{S4},3}$ (Hydrogenkarbonat) und $K_{\text{B8},2}$ (freie Kohlensäure) ergeben die Gesamtkonzentration an gelöstem CO_2 (Tab. 5.3). Diese gemessene Verteilung der Kohlensäurespezies kann auf verschiedenen Wegen in die Eingabedatei übertragen werden.

Zunächst ist es möglich, das CO_2 als Kohlenstoff ohne Angabe der Wertigkeit zu definieren („C 132 as C“; $132 = (K_{\text{S}} + K_{\text{B}}) * 12 \text{ mg/mmol}$). In diesem Fall nimmt das Programm eine Aufteilung auf die möglichen Oxidationsstufen C(4) für CO_2 und C(-4) für CH_4 vor und stellt ein Redoxgleichgewicht entsprechend der Eisenpezierung ein (Bezug auf den Identifier „redox“). Da nur schwach reduzierende Bedingungen herrschen (Gleichgewichts-pe-Wert für das Redoxpaar Eisen ca. 2,4; s. Tab. 5.4), berechnet das Modell keine Methankonzentrationen. Sämtlicher Kohlenstoff liegt in Form von Kohlensäurespezies als C(4) vor. Läge der Gleichgewichts-pe-Wert allerdings im negativen Bereich, so würde PHREEQC bei dieser Konstellation einen Teil des vorhandenen Kohlenstoffes in Methan umwandeln. Mit weiter fallenden pe-Werten würden steigende Methankonzentrationen resultieren, da das Programm für Redoxpaare immer eine Gleichgewichtsverteilung vornimmt. Die zweite Möglichkeit einer Wiedergabe der Titrationsergebnisse ist die explizite Angabe der Kohlenstoffwertigkeit analog zur Vorgehensweise beim Sulfat. Bei der Eingabe „C(4) 486 as CO_2 “; $486 = (K_{\text{S}} + K_{\text{B}}) * 44 \text{ mg/mmol}$) wird durch die Angabe der Wertigkeit in Klammern hinter dem Element die Spezierung des Kohlenstoffes in Methan im Gegensatz zur ersten Möglichkeit explizit ausgeschlossen. Eine dritte Möglichkeit ist, das durch Titration bestimmte Hydrogenkarbonat in Form von Alkalinität vorzugeben. Eine Angabe der Alkalinität erfolgt in PHREEQC stets

Tab. 5.4 Modellierte Speziesverteilung und Sättigungsindizes eines rheinischen Kippengrundwassers (Auszüge der PHREEQC-Ausgabedatei; Eingabedatei und Wasserchemie s. Tab. 5.3)

-----Description of solution-----				
pH = 6.500				
pe = 4.000				
Ionic strength = 5.533e-02				
Temperature (deg C) = 14.300				
Electrical balance (eq) = 1.853e-03				
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = 3.10				
-----Redox couples-----				
Redox couple		pe	Eh (volts)	
Fe(2)/Fe(3)		2.3798	0.1357	
-----Distribution of species-----				
	Species	Molality	Activity	log Gamma
C(4)	1.108e-02			
	HCO3-	6.191e-03	5.111e-03	-0.083
	CO2	4.245e-03	4.299e-03	0.006
	CaHCO3+	3.261e-04	2.692e-04	-0.083
	FeHCO3+	1.235e-04	1.011e-04	-0.087
	MgHCO3+	9.983e-05	8.170e-05	-0.087
	MnHCO3+	7.300e-05	5.974e-05	-0.087
	MnCO3	6.087e-06	6.165e-06	0.006
	CaCO3	4.205e-06	4.258e-06	0.006
	FeCO3	2.773e-06	2.808e-06	0.006
	NaHCO3	2.011e-06	2.037e-06	0.006
	CO3-2	1.274e-06	5.918e-07	-0.333
	MgCO3	6.695e-07	6.780e-07	0.006
	NaCO3-	5.451e-09	4.461e-09	-0.087
Ca	1.566e-02			
	Ca+2	1.087e-02	5.072e-03	-0.331
	CaSO4	4.453e-03	4.510e-03	0.006
	CaHCO3+	3.261e-04	2.692e-04	-0.083
	CaCO3	4.205e-06	4.258e-06	0.006
	CaOH+	3.250e-09	2.660e-09	-0.087
Fe(2)	6.824e-04			
Fe(3)	2.649e-08			
Mn(2)	4.473e-04			
Mn(3)	1.167e-27			
S(6)	1.681e-02			
	SO4-2	1.088e-02	4.943e-03	-0.343
	CaSO4	4.453e-03	4.510e-03	0.006
	MgSO4	1.216e-03	1.232e-03	0.006
	FeSO4	1.401e-04	1.419e-04	0.006
	MnSO4	9.210e-05	9.328e-05	0.006
	NaSO4-	1.999e-05	1.636e-05	-0.087
	KSO4-	9.424e-06	7.713e-06	-0.087
	AlSO4+	8.800e-07	7.202e-07	-0.087
	HSO4-	1.486e-07	1.216e-07	-0.087
	Al(SO4)2-	1.307e-07	1.069e-07	-0.087
	FeHSO4+	3.534e-10	2.892e-10	-0.087
	FeSO4+	1.277e-13	1.045e-13	-0.087
	AlHSO4+2	4.160e-14	1.866e-14	-0.348
	Fe(SO4)2-	1.323e-14	1.083e-14	-0.087
	FeHSO4+2	2.019e-19	9.057e-20	-0.348
-----Saturation indices-----				
	Phase	SI	log IAP	log KT
	Al(OH)3(a)	0.70	12.22	11.52 Al(OH)3
	Calcite	-0.10	-8.52	-8.43 CaCO3
	CO2(g)	-1.04	-19.23	-18.19 CO2
	Dolomite	-0.77	-17.60	-16.83 CaMg(CO3)2
	Gypsum	-0.02	-4.60	-4.59 CaSO4·2H2O
	Rhodochrosite		0.98	-10.11 -11.09 MnCO3
	Siderite	0.89	-9.93	-10.82 FeCO3

als CaCO_3 -Äquivalente. Für deren Ermittlung ist die folgende Reaktionsstöchiometrie maßgebend (vgl. auch Abschn. 3.1 und Gl. 3.4):



Definitionsgemäß stammt somit nur die Hälfte des im Wasser gemessenen Hydrogenkarbonats aus der Lösung von Calcit, die andere Hälfte aus der Kohlensäure. Wenn das Hydrogenkarbonat also in Form von Alkalinität ausgedrückt wird, muss deshalb die sich auf Basis von $K_{\text{S}4,3}$ ergebende äquivalente Calcitmenge durch 2 dividiert werden.

Im Beispiel des Kippenwassers (Tab. 5.3) wurden 6,24 mmol/l Hydrogenkarbonat durch Titration ermittelt. Somit gilt: $(6,24 * 100,089 \text{ (M CaCO}_3)) / 2 = 312 \text{ mg/l}$ für die Alkalinität. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man den K_{S} -Wert mit 50 multipliziert. Werden in der Eingabedatei die Möglichkeiten 2 und 3 kombiniert, d. h. die CO_2 -Gesamtkonzentration gemeinsam mit der Alkalinität vorgegeben, so wird das Programm gegebenenfalls gezwungen, den pH-Wert so zu justieren, dass dieser zu der festgelegten Verteilung der Kohlensäurespezies passt. Für das Beispiel des Kippengrundwassers würde der gemessene pH-Wert von pH 6,5 dadurch auf pH 6,4 geringfügig absinken. Dies zeigt, dass sowohl die Titrationen als auch die Messung des pH-Wertes sehr genau durchgeführt worden sind, da die gemessene Spezisierung der Kohlensäure gut zum gemessenen pH-Wert passt.

Die Ausgabedatei der PHREEQC-Modellrechnung ist in Auszügen in Tab. 5.4 dargestellt. Bei einer berechneten Ionenstärke von 55,33 mmol/l ist das Kippengrundwasser vergleichsweise hoch mineralisiert. Verantwortlich für die erhöhte Mineralisierung sind in erster Linie die Pyritoxidationsprodukte Sulfat und Eisen sowie Calcium-, Magnesium- und Hydrogenkarbonationen, die aus der Karbonatlösung stammen. Der Ionenbilanzfehler beträgt 3,1 % und liegt damit im tolerablen Bereich. Die nahezu ausgeglichene Ladungsbilanz spricht für eine weitestgehend vollständige und korrekte Laboranalyse.

Für weitergehende Modellierungen auf Basis der Wasseranalyse wäre es möglich, die Ladungsbilanz beispielsweise mit Chlorid auszugleichen. Dazu muss in der Eingabedatei das Kommentarzeichen „#“ vor dem Identifier „charge“ entfernt werden (vgl. Eingabedatei in Tab. 5.3). Chlorid ist zum Ausgleich der Ladungsbilanz in vielen Fällen besonders geeignet, da es sich bei chemischen Reaktionen und weiteren Modellschritten konservativ verhält und somit auch keine Auswirkungen auf die Redoxverhältnisse im Modellgrundwasser hätte.

Im zweiten Teil der Ausgabedatei ist die Speziesverteilung der Wasserinhaltsstoffe in Auszügen aufgeführt. Für jede Spezies werden Konzentration und Aktivität sowie die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten angegeben. So beträgt die analytisch messbare Gesamtkonzentration an Calciumionen im Kippenwasser 15,66 mmol/l. Durch die Bildung von Calciumkomplexen reduziert sich die Konzentration freier Ca^{2+} -Ionen jedoch auf 10,87 mmol/l. Damit liegen knapp 31 % des gelösten Calciums in Komplexen gebunden vor. Der komplexierte Calciumanteil steht für eine Gleichgewichtseinstellung mit calciumhaltigen Mineralen nicht mehr unmittelbar zur Verfügung, weshalb das Kippenwasser schwach an Gips untersät-

tigt ist ($SI_{Gips} = -0,02$; Tab. 5.4), obwohl aus dem Produkt der Gesamtkonzentrationen an Calcium und Sulfat eine rechnerische Übersättigung an Gips resultieren würde.

Der Aktivitätskoeffizient für freie Ca^{2+} -Ionen beträgt aufgrund der zwischenionaren Wechselwirkungen im hoch mineralisierten Kippengrundwasser ca. 0,47 ($\lg \gamma = -0,331$, Tab. 5.4). Dadurch kommt es zu einer erheblichen Differenz zwischen Aktivität und Konzentration, sodass sich die chemisch wirksame Konzentration (Aktivität) der freien Ca^{2+} -Ionen von 10,87 mmol/l auf 5,07 mmol/l reduziert. Demgegenüber gibt es für ungeladene aquatische Komplexe nur sehr geringe Unterschiede zwischen Konzentration und Aktivität, da diese kaum elektrostatischen Wechselwirkungen unterliegen. So beträgt der Aktivitätskoeffizient für den ungeladenen $CaSO_4$ -Komplex beispielsweise ca. 1,01, weshalb sich die Werte von Konzentration und Aktivität praktisch entsprechen (jeweils ca. 4,5 mmol/l).

Die Summe der Konzentrationen aller gelösten aquatischen Komplexe ergibt zusammen mit den freien Ionen die Gesamtkonzentration einer Komponente. So zeigt Abb. 5.1 exemplarisch die modellierte Speziesverteilung für die Komponenten Sulfat und CO_2 . Aufgrund der hohen Calcium- und Magnesiumkonzentrationen sind erhebliche Anteile der insgesamt gelösten 16,81 mmol/l Sulfat in Calcium- (26,5 %) und Magnesiumkomplexen (7,24 %) gebunden. Kleinere Anteile sind zudem in Eisen-, Mangan- und Natriumkomplexen fixiert (Abb. 5.1, links). Sulfatkomplexe mit anderen Kationen spielen quantitativ keine Rolle (Tab. 5.4). Da der pH-Wert des Kippengrundwassers bei pH 6,5 und damit oberhalb der ersten Säurekonstante der Kohlensäure ($pK_1 = 6,35$, s. Gl. 3.2) liegt, ist Hydrogencarbonat mit knapp 56 % die dominierende CO_2 -Spezies. 38,4 % des anorganischen Kohlenstoffes liegen als freie Kohlensäure vor. Darüber hinaus werden nennenswerte Anteile des Hydrogencarbonates in Calcium-, Eisen-, Magnesium- und Mangankomplexen gebunden (Abb. 5.1, rechts). Karbonationen spielen unter den gegebenen pH-Bedingungen keine Rolle. Deren Konzentration liegt in einer Größenordnung von 10^{-6} mol/l (Tab. 5.4).

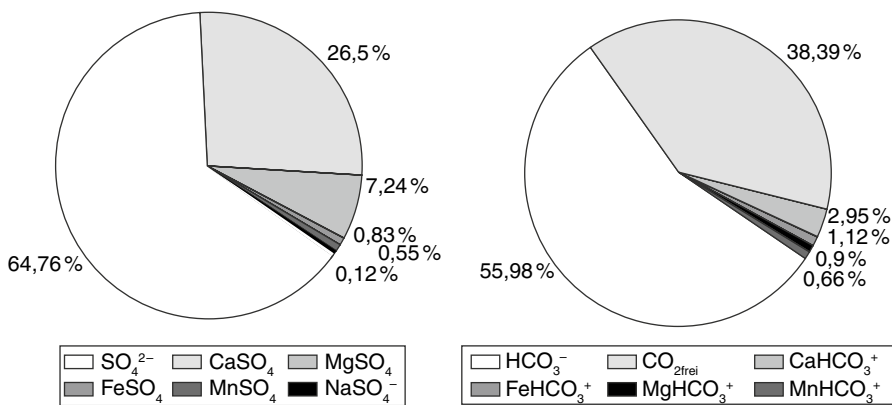


Abb. 5.1 Modellierter Speziesverteilung der Komponenten Sulfat (*links*) und anorganischer Kohlenstoff (*rechts*) für das rheinische Kippengrundwasser aus Tab. 5.3

Am Ende der Ausgabedatei stehen Sättigungsindizes (SI) für diverse Mineralphasen, die in der Datenbank des Programms vorhanden sind und aus den gelösten Wasserinhaltsstoffen gebildet werden könnten. Für gelöste Gase entspricht der angegebene Wert dem dekadischen Logarithmus des Partialdruckes.

Bei einer hohen $\text{CO}_{2\text{gesamt}}$ -Konzentration von 486 mg/l weist das Grundwasser einen stark erhöhten CO_2 -Partialdruck von 0,091 atm auf (Tab. 5.4). Da der CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre bei nur ca. 0,00038 atm ($\lg(p) = -3,42$) liegt, würde ein Teil des gelösten Kohlendioxids nach der Förderung des Wassers aus einer Grundwassermessstelle rasch entweichen. Das Kippengrundwasser würde „sprudeln“, vergleichbar mit einer stark CO_2 -haltigen Mineralwasserflasche, die geöffnet wird.

Obwohl das Kippengrundwasser stark erhöhte Calcium- (626 mg/l) und Magnesiumkonzentrationen (104 mg/l) aufweist, ist es aufgrund des leicht sauren pH-Milieus und den damit verbundenen, extrem niedrigen Karbonatkonzentrationen dennoch an Calcit und Dolomit untersättigt. So betragen die SI-Werte $-0,1$ für Calcit und $-0,77$ für Dolomit (Tab. 5.4). Eine geringfügige Anhebung des pH-Wertes auf pH 6,6 würde allerdings schon ausreichen, um das Grundwasser ins Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zu bringen und den SI-Wert für Calcit in den leicht positiven Bereich anzuheben. Dies verdeutlicht zweierlei Aspekte: Zum einen belegt die nur geringe Kalkaggressivität bei einem nahezu neutralen pH-Wert, dass die im Abraummaterial ursprünglich vorhandenen Kalkgehalte (in Form der Minerale Calcit oder Aragonit) im Wesentlichen ausreichen, die durch Pyritoxidation freigesetzte Schwefelsäure praktisch vollständig zu neutralisieren. Zum anderen ist mit einer Ausfällung von Calciumkarbonat zu rechnen, wenn das Kippengrundwasser über Quellen austritt und dabei Acidität in Form gelöster Kohlensäure durch Ausgasung verloren geht.

5.3 Modellierung von reversiblen Gleichgewichtsreaktionen (homogen und heterogen)

Minerale und Gase können sich in Wasser in teilweise sehr unterschiedlichen Mengen lösen und damit den Stoffbestand und die physikochemischen Eigenschaften des Wassers verändern. Je mehr Stoffe in einem Wasser gelöst sind und desto mehr Minerale und Gase am Drei-Phasen-System Feststoff–Wasser–Gas beteiligt sind, desto komplexer sind die möglichen Wechselwirkungen und desto schwieriger ist es, eine belastbare Prognose der realen Mineral- oder Gaslöslichkeit zu erstellen. So kann die Löslichkeit eines Minerals in reinem Wasser noch relativ zuverlässig durch händische Berechnungen abgeschätzt werden, während entsprechende Berechnungen für das reale Multikomponenten- und Multiphasen-System Aquifer praktisch nur noch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogramms durchgeführt werden können.

Grundsätzlich gibt es je nach Fragestellung und geforderter Genauigkeit verschiedene Möglichkeiten, die Löslichkeit eines festen Elektrolyten (Mineralsalz-

phase) in Wasser zu berechnen, wobei die berechneten Löslichkeiten ebenso wie die Genauigkeit von a) nach d) größer werden:

- a) Abschätzung aus K_L -Werten
→ kein Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration, keine Berücksichtigung von aquatischen Komplexen
- b) Iterative Lösung aus K_L -Werten
→ Aktivität ungleich Konzentration, keine Berücksichtigung von aquatischen Komplexen
- c) Iterative Lösung aus K_L -Werten
→ Aktivität ungleich Konzentration, Berücksichtigung von aquatischen Komplexen
- d) Berechnung mit einem hydrogeochemischen Rechenprogramm.

berechnete Löslichkeit und Genauigkeit steigen ↓

Eine Auswahl von in der Hydrogeologie wichtigen Mineralphasen und deren Löslichkeitskonstanten enthält Tab. 2.13 (Abschn. 2.2.3).

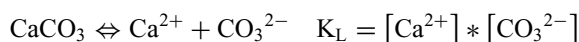
Lösungs-Fällungs-Reaktionen sowie Gas-Wasser-Reaktionen können mit dem Kennwort EQUILIBRIUM_PHASES simuliert werden. Zu diesem Zweck wird die in Reaktionskontakt mit einem Liter Lösung stehende Mineral- oder Gasmenge in der Regel vorgegeben. Für Mineralphasen werden die Reaktionsmengen in [mol/l] angegeben, für Gase entsprechen die Angaben dem dekadischen Logarithmus des Partialdruckes [atm]. Darüber hinaus ist es möglich, einen beliebigen Ziel-SI-Wert vorzugeben, der durch Lösung oder Fällung einer Mineralphase angestrebt wird (somit sind die mit diesem Befehl verbundenen Reaktionen grundsätzlich reversibel). Dabei können sowohl Gleichgewichte (Ziel-SI-Wert=0) als auch Ungleichgewichte modelliert werden (Ziel-SI-Wert \neq 0). Eine komplette Auflösung einer Phase ist ebenfalls möglich, wenn die vorhandene Stoffmenge nicht ausreicht, den Ziel-SI-Wert zu erreichen. Analoges gilt für Gasphasen, deren Reaktionsverhalten durch einen vorgegebenen Partialdruck (und nicht den SI-Wert) definiert wird.

Gleichgewichte (bzw. Ungleichgewichte) lassen sich allgemein auf zwei Wegen erreichen:

1. Die Phase selbst löst sich auf oder wird gefällt, um den geforderten SI-Wert der gleichen Phase einzustellen (bzw. einen bestimmten Partialdruck bei Gasen).
2. Eine andere Mineral- oder Gasphase reagiert so weit, bis der gewünschte SI-Wert der Phase erreicht ist (sofern die Stoffmenge dazu ausreicht).

Beispielmodellierung: Berechnung der Löslichkeit von Calciumkarbonat in reinem Wasser

Das Löslichkeitsprodukt von Calciumkarbonat beträgt laut PHREEQC-Datensatz ca. $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ (Tab. 2.13). Die Gleichung der Auflösung oder Ausfällung ist:



Ohne Berücksichtigung aquatischer Komplexe und der Tatsache, dass Konzentration und Aktivität voneinander verschieden sind, ergeben sich für die Ionen folgende Aktivitäten im dynamischen Gleichgewicht mit der Festphase als Bodenkörper:

$$\begin{aligned}
 &\rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (Konzentrationsvergleich)} \\
 &\Rightarrow \sqrt{K_L} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,0575 \text{ mmol/l} \\
 &\Rightarrow 0,0575 \text{ mmol/l} * 60 \text{ mg/mmol} = 3,45 \text{ mg/lCO}_3^{2-} \\
 &\Rightarrow 0,0575 \text{ mmol/l} * 40,07 \text{ mg/mmol} = 2,30 \text{ mg/l Ca}^{2+}
 \end{aligned}$$

Bei der auf diese Weise von Hand berechneten Löslichkeit von Calciumkarbonat handelt es sich allerdings um aktivitätsbezogene Angaben und nicht um Konzentrationen, da ins Massenwirkungsgesetz Aktivitäten eingehen. Nur die Ionenaktivitäten sind hier maßgebend für die Gleichgewichtseinstellung mit der Mineralphase. Die analytisch messbaren Gesamtkonzentrationen der beiden Ionen im Gleichgewicht mit Calciumkarbonat sind damit zunächst unbekannt und liegen wesentlich höher als $5,75 \cdot 10^{-2}$ mmol/l. Nötig wäre also eine genauere Berechnung unter Berücksichtigung von Komplexbildungsreaktionen, da sich ein Teil der gelösten Ionen mit anderen Ionen entgegengesetzter Ladung zu Komplexen verbindet. Dieser in Komplexen gebundene Anteil an Karbonat- und Calciumionen steht nicht mehr unmittelbar für eine Gleichgewichtseinstellung mit der Festphase zur Verfügung, was die Minerallöslichkeit erheblich erhöhen kann. Dieser Sachverhalt wird im Folgenden anhand einer Beispielmmodellrechnung weiter erörtert.

Im ersten Teil der Beispielmmodellierung (Tab. 5.5) wird bei 25 °C und pH=7 das Gleichgewicht mit Calciumkarbonat in reinem Wasser eingestellt. Dazu stehen maximal 10.000 mmol/l Feststoff zur Verfügung (Standardeinstellung). In den Daten der Ausgabedatei wird deutlich, dass bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes 0,1227 mmol/l Calciumkarbonat gelöst wurden. Im Vergleich zur einfachen Handrechnung entspricht dies bereits einer Löslichkeitssteigerung von 88 %. Die modellierte Löslichkeitssteigerung ist in erster Linie auf die Bildung von ca. 0,083 mmol/l Hydrogenkarbonationen zurückzuführen, die einen erheblichen Teil der CO_2 -Gesamtkonzentration darstellen. So übersteigt die im Hydrogenkarbonat gebundene Kohlenstoffmenge (ca. 68 %) die Menge freier Karbonationen (ca. 32 %; s. Abb. 5.2a), was bei der Handrechnung vollständig vernachlässigt wurde. Zudem assoziiert ein kleiner Teil der Calciumionen zu CaCO_3^0 -Komplexen, was die Calcitlöslichkeit zusätzlich leicht erhöht.

Darüber hinaus zeigt die Modellrechnung (Tab. 5.5), dass die Karbonatlösung Einfluss auf den pH-Wert nimmt. So steigt dieser von pH=7 zu Beginn der Modellierung auf pH=9,9 nach Einstellung des Gleichgewichtes an. Die Karbonatlösung lieferte also Alkalinität in Form von Karbonationen, welche freie Protonen binden und sich mit diesen zu HCO_3^- -Komplexen verbinden. Auch dieser Umstand blieb bei der Handrechnung unberücksichtigt und wird vom Programm automatisch berechnet.

Unter den realen Bedingungen im Labor stünde ein offenes Becherglas zur Messung der Calciumkarbonatlöslichkeit möglicherweise im Gleichgewicht mit der Atmosphäre. In diesem Fall wäre Kohlendioxid im Wasser gelöst. Im zweiten Teil

Tab. 5.5 Beispielmodellrechnung zur Löslichkeit von Calciumkarbonat in Wasser

Title 1 Lösung von Calciumkarbonat in reinem Wasser SOLUTION 1 pH 7;temp 25 EQUILIBRIUM_PHASES Calcite 0.0 END	Ausgabedatei (Auszüge) -----Phase assemblage----- Moles in assemblage Phase SI log IAP Initial Final Delta Calcite 0.00 -8.48 1.000e+01 1.000e+01 -1.227e-04 -----Description of solution----- pH = 9.910 Charge balance pe = -3.597 Adjusted to redox equilibrium -----Distribution of species----- Species Molality Activity Log Molality Log Activity Log Gamma C(4) 1.227e-04 HCO3- 8.315e-05 8.132e-05 -4.080 -4.090 -0.010 CO3-2 3.386e-05 3.098e-05 -4.470 -4.509 -0.039 CaCO3 5.564e-06 5.565e-06 -5.255 -5.255 0.000 CaHCO3+ 1.134e-07 1.109e-07 -6.945 -6.955 -0.010 CO2 2.251e-08 2.251e-08 -7.648 -7.648 0.000 Ca 1.227e-04 Ca+2 1.169e-04 1.069e-04 -3.932 -3.971 -0.039 CaCO3 5.564e-06 5.565e-06 -5.255 -5.255 0.000 CaOH+ 1.474e-07 1.441e-07 -6.831 -6.841 -0.010 CaHCO3+ 1.134e-07 1.109e-07 -6.945 -6.955 -0.010 -----Saturation indices----- Phase SI log IAP log KT Calcite 0.00 -8.48 -8.48 CaCO3 CO2(g) -6.18 -24.33 -18.15 CO2
Title 2 Lösung von Calciumkarbonat u. CO ₂ in reinem Wasser SOLUTION 1 pH 7;temp 25 EQUILIBRIUM_PHASES Calcite 0.0 CO2(g) -3.42 END	-----Phase assemblage----- Moles in assemblage Phase SI log IAP Initial Final Delta Calcite 0.00 -8.48 1.000e+01 9.999e+00 -5.249e-04 CO2(g) -3.42 -21.65 1.000e+01 9.999e+00 -5.214e-04 -----Description of solution----- pH = 8.27 Charge balance pe = -1.915 Adjusted to redox equilibrium -----Distribution of species----- Species Molality Activity Log Molality Log Activity Log Gamma C(4) 1.046e-03 HCO3- 1.013e-03 9.702e-04 -2.994 -3.013 -0.019 CO2 1.294e-05 1.294e-05 -4.888 -4.888 0.000 CO3-2 9.115e-06 7.668e-06 -5.040 -5.115 -0.075 CaHCO3+ 5.584e-06 5.348e-06 -5.253 -5.272 -0.019 CaCO3 5.563e-06 5.565e-06 -5.255 -5.255 0.000 Ca 5.249e-04 Ca+2 5.137e-04 4.320e-04 -3.289 -3.364 -0.075 CaHCO3+ 5.584e-06 5.348e-06 -5.253 -5.272 -0.019 CaCO3 5.563e-06 5.565e-06 -5.255 -5.255 0.000 CaOH+ 1.263e-08 1.208e-08 -7.899 -7.918 -0.019 -----Saturation indices----- Phase SI log IAP log KT Calcite 0.00 -8.48 -8.48 CaCO3 CO2(g) -3.42 -21.57 -18.15 CO2

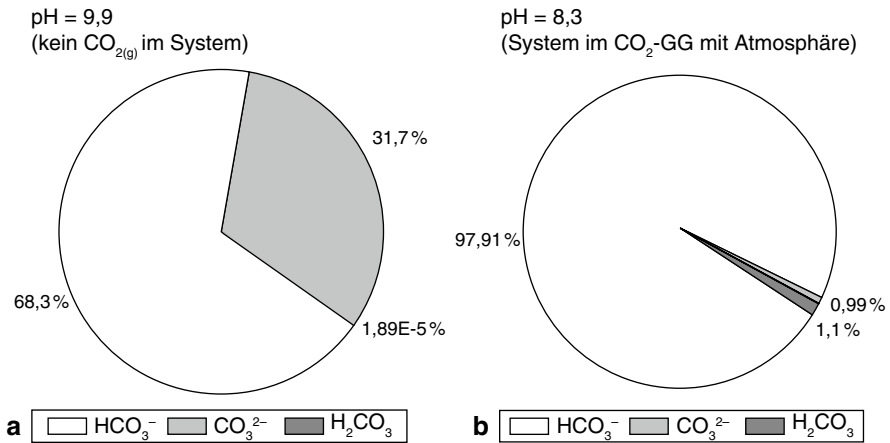


Abb. 5.2 **a** Modellierter Speziesverteilung des anorganischen Kohlenstoffes in reinem Wasser nach Einstellung des Gleichgewichtes mit CaCO₃(s) **b** Modellierter Speziesverteilung des anorganischen Kohlenstoffes in CO₂-haltigem Wasser (lg(p) = -3,5) nach Einstellung des Gleichgewichtes mit CaCO₃

der Beispielmmodellierung wurde deshalb noch ein Gleichgewicht mit atmosphärischem CO₂ bei entsprechendem Partialdruck eingestellt (lg(p)CO₂ = -3,42).

Das Modellierungsergebnis zeigt zunächst, dass die nun vorhandene Kohlensäure den pH-Wert der Lösung von 9,9 auf 8,3 absinken lässt. Dadurch wird das für die Calcitlöslichkeit maßgebende Karbonatanion sogar zur untergeordneten CO₂-Spezies und es kommt zu einer weiteren Vervierfachung der Calcitlöslichkeit (die so berechnete Löslichkeit dürfte der realen Löslichkeit in destilliertem Wasser nun sehr nahe kommen). Die chemisch wirksame Konzentration des Karbonations (Aktivität) liegt mit 0,008 mmol/l weit unterhalb der analytisch messbaren Gesamtkonzentration an CO₂-gesamt von knapp 1 mmol/l. Nur noch 1 % des CO₂-gesamt liegen als Karbonation vor, der Rest ist praktisch vollständig im Hydrogenkarbonat gebunden (Abb. 5.2b).

Die große Differenz zwischen obiger Handrechnung und den Modellierungen liegt darin begründet, dass die Löslichkeit eines Elektrolyten durch die Gesamtkonzentrationen der beteiligten Ionen und nicht durch deren Aktivitäten bestimmt wird. Dieses einfache Beispiel verdeutlicht so bereits eindrucksvoll, wie komplex eine sorgfältig angenäherte chemische Beschreibung aquatischer Systeme ist und wie limitiert entsprechende Aussagen ohne hydrogeochemische Modelle sind.

Literatur

- ALLISON, J. D., BROWN, D. S., NOVO-GRADAC, K. J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems, U.S. Environmental Protection Agency.
- APPELO, C. A. J., POSTMA, D. (2005): Geochemistry, Groundwater and Pollution, Balkema Publishers, Leiden, London, New York, Philadelphia, Singapore, 649 S.

- BALL, J. W., NORDSTROM, D. K. (1991): User's manual for WATEQ4F – US Geological Survey Open-File Report, 91–183 S.
- LENK, S., WISOTZKY, F. (2010): Chemical modelling of the groundwater composition in aquifers affected by lignite mine dumps discharge (surface mine Inden, Germany), *Environmental Earth Sciences*, 62: 581–591 S.
- MERKEL, B. J., PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): Grundwasserchemie – Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 219 S.
- PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. – Water-Resources Investigations Report 99-4259; U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 312 S.
- VAN BERK, W. (2000): Hydrogeochemische Modellierung als Instrument zur Wirkungsanalyse hydrogeochemischer Prozesse. – Berichte aus der Geowissenschaft, Aachen, 270 S.
- VAN BERK, W., HANSEN, C. (2006): Hydrogeochemische Stoffflussmodelle. – Leitfaden zur Modellierung der Beschaffenheitsentwicklung von Grund- und Oberflächenwässern, Springer, Berlin, 226 S.
- WISOTZKY, F. (2010): Einsatz hydrogeochemischer Modelle bei Grundwasserfragen und in der Wasseraufbereitung. In: LENK, S., WISOTZKY, F., ENGLERT, A., WOHNLICH, S. [Hrsg.] Bochumer Grundwassertag 2010: Hydraulische und Hydrogeochemische Modellierung. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten Heft 16, 10–20 S.
- WOLERY, T. J. (1983): EQ 3/6, A software package for geochemical modelling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Ver. 7.0). – UCRL – MA – 110662 Pt I Lawrence; Livermore Natl. Lab.

Kapitel 6

Hydrogeochemie der Wasseraufbereitung und Beispiele der Modellierung

6.1 Hydrochemie der Wasseraufbereitung

In diesem Abschnitt wird die Wasseraufbereitung mit dem Schwerpunkt *Hydrogeochemie der Wasseraufbereitung* kurz dargestellt, gefolgt von einer Beschreibung zur hydrogeochemischen Modellierung der Prozesse, die während der Wasseraufbereitung aus Grund- und Oberflächenwasser ablaufen. Weitere Informationen zum Thema finden sich in Hanke und Wilhelm (2003); DVGW (1993); Merkel (2008); Grombach et al. (2000).

Wenn die Beschaffenheit des zur Verfügung stehenden Rohwassers (Oberflächenwasser, Grundwasser, Meerwasser) nicht den Güteanforderungen der Nutzung entspricht, dann muss diese Güteabweichung korrigiert werden. Diese Korrektur der Wasserqualität wird allgemein als Wasseraufbereitung bezeichnet. Güteanforderungen ergeben sich aus der Nutzung des Wassers z. B. für Trinkwasserzwecke (Trinkwasserverordnung in der gültigen Fassung), aus technischen Notwendigkeiten (z. B. Korrosionsschutz) und den Wünschen der Wassernutzer, die z. B. weiches Wasser mit niedrigen Calcium- und Magnesiumkonzentrationen bevorzugen. Dabei werden meistens drei grundlegende Ziele bei der Wasseraufbereitung verfolgt:

1. Entfernung organischer oder anorganischer Störstoffe,
2. Stabilisierung, die einen nicht korrosiven, sedimentationsfreien Transport in Rohrleitungen gewährleisten soll, und
3. Entkeimung/Desinfektion des Wassers.

Die Wasseraufbereitung kann nach den vorherrschenden Mechanismen untergliedert werden in eine mechanisch-physikalische und eine chemisch-biologische Wasseraufbereitung (Tab. 6.1, 6.2).

Eine Abtrennung von Ölen kann durch dessen Phasenbildung und geringerer Dichte gegenüber Wasser mit Hilfe einer Ölsperre durchgeführt werden (Abb. 6.1, links). Grobpartikel und Feststoffe (Äste, Wasserpflanzen, Müll etc. bei Oberflächenwassernutzung) werden meist durch Rechen oder Siebe zurückgehalten (Abb. 6.1, rechts).

Feinere Partikel können unter Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit in Absetzbecken, Absetzteichen oder in einem Sandfang abgesetzt werden (Abb. 6.1,

Tab. 6.1 Arten von vorherrschend mechanisch-physikalischen Wasseraufbereitungsprozessen und deren Zweck (die Rubrik *Technische Durchführung* enthält Beispiele)

Art der Aufbereitung	Technische Durchführung	Zweck
Ölabtrennung	Ölsperre	Verhinderung von Ölzufüssen bei Oberflächenwassernutzung
Siebung	Rechen, Trommelsieb	Entfernung von groben Schwebstoffen und Feststoffen bei Oberflächenwassernutzung
Sedimentation/Absetzen	Sandfang, Absetzbecken	Entfernung von groben Schwebstoffen
Flotation	Flotationsbecken	Entfernung von flotierbaren Bestandteilen
Filtration	Schnellfiltration, Langsamsandfiltration, Mikro- bis Nanofiltration	Entfernung von feinen Schwebstoffen
Sorption	Aktivkohlefiltration	Anlagerung von unpolaren organischen Stoffen an Aktivkohle
Belüftung/Strippung/ Gasaustausch	Einleitung von Luft oder technischem Sauerstoff, Verriesler	Anreicherung mit Sauerstoff oder Entgasung von leicht flüchtigen Wasserinhaltsstoffen
Physikalische Entsäuerung/ Strippung	Verdüsung von Wasser	Minderung des freien Kohlendioxids zur Verminderung der Kalkaggressivität durch Entgasung
Vollentsalzung	Austauscherharze, Destillation oder Umkehrosmose	Entfernung aller ionaren Wasserinhaltsstoffe bzw. aller Stoffe (Umkehrosmose)
Physikalische Desinfektion	UV-Bestrahlung	Verhinderung der Vermehrung von Mikroorganismen

links). Sehr feine Schwebstoffe können schließlich durch Filtrationen entfernt werden. In der Trinkwasseraufbereitung haben sich dabei insbesondere offene oder geschlossene Schnellfilter und Langsamsandfilter etabliert (Abb. 6.2). Die Langsamsandfilter dienen – wenn sie mit Oberflächenwasser beschickt werden – neben einer Partikelentfernung auch zur Anreicherung des Grundwassers (s. Abschn. 8). Ergänzt wird die Schnell- und Langsamsandfiltration durch Feinfiltrationen, die nach der Abscheidung der Partikelgröße in Mikro-, Ultra- und Nanofiltration unterschieden werden (Hanke und Wilhem 2003).

Zur Entfernung von gelösten, unpolaren organischen Substanzen wie CKW, PAK, MKW, Pestiziden etc. kann eine Aktivkohlefiltration durch Sorption der organischen Stoffe genutzt werden. Leicht flüchtige Bestandteile wie freies CO₂, CKW etc. können durch Belüftung/Strippung aus dem Rohwasser entfernt werden (Abb. 6.3; Tab. 6.1). Neben der Entfernung von gelösten, leicht flüchtigen Bestandteilen können Riesler auch zum Eintrag von Sauerstoff/Luft in das Rohwasser z. B. im Gegenstrom zum Wasserfluss genutzt werden. Nach demselben Prinzip arbeitet die physikalische Entsäuerung durch Strippung des freien Kohlendioxids aus dem Wasser (Abb. 6.3), was zur Anhebung des pH-Wertes führt (s. u.).

Eine Vollentsalzung entfernt nahezu alle ionaren Wasserinhaltsstoffe z. B. bei der Meerwasserentsalzung oder zur Erzeugung von destilliertem Wasser (Tab. 6.1).

Tab. 6.2 Arten von vorherrschend chemisch-biologischen Wasseraufbereitungsprozessen und deren Zweck (die Rubrik *Technische Durchführung* enthält Beispiele)

Art der Aufbereitung	Technische Durchführung	Zweck
Flockung	Zugabe von Flockungsmitteln und anschließender Partikelabscheidung (Filtration)	Entfernung von feinen Schwebstoffen, Kolloiden sowie von Spurenstoffen durch Mitfällung („Kollektorfällung“)
Fällung/Lösung	Ausfällung von gelösten Wasserinhaltsstoffen; Lösung von Feststoffen	Entfernung von gelösten Wasserinhaltsstoffen durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes; Lösung von Feststoffen bis zum Erreichen des Löslichkeitsproduktes
Oxidation/ Ozonierung	Einleitung von Luft, technischem Sauerstoff oder Ozon	Zugabe eines Oxidationsmittels zur Oxidation reduzierter Wasserinhaltsstoffe
Chemische Entsäuerung	Erhöhung des pH-Wertes durch Zugabe einer Base oder Filtration über alkalisch wirkende Feststoffe	Verminderung des kalkaggressiven Kohlendioxids durch chemische Bindung
Enthärtung	Z. B. Ausfällung von CaCO_3	Minderung der Calcium- und/oder Magnesiumkonzentration bzw. der Härte
Entcarbonisierung	Ausfällung von CaCO_3 durch Zugabe von NaOH oder Ca(OH)_2	Verringerung der Härte und der CO_2 -Gesamtkonzentration
Denitrifikation	Anregung der mikrobiellen Reduktion von Nitrat durch Zugabe eines Reduktionsmittels	Entfernung von Nitrat
Chemische Desinfektion	Zugabe eines starken Oxidationsmittels	Beseitigung einer mikrobiellen Belastung oder Verhinderung der Vermehrung von Mikroorganismen im Verteilungsnetz („Wiederverkeimung“)
Phosphatdosierung und Silikatzugabe	Ausfällung auf der Oberfläche von Rohrleitungen	Bildung von Schutzschichten in Rohrleitungen

**Abb. 6.1** (links) Foto einer Ölsperre im Sedimentationsteich (Absetzteich) des Wasserwerkes Essen-Burgaltendorf der WEG; (rechts) Foto eines Feinrechs im Zulauf des Verbundwasserwerkes Witten



Abb. 6.2 (*links*) Foto eines trocken gefallenen offenen Schnellfilters sowie (*rechts*) eines Langsandsfilters im Verbundwasserwerk Witten zur Grundwasseranreicherung im Ruhrtal



Abb. 6.3 (*links*) Foto eines geschlossenen Rieslers (NVV, Mönchengladbach) und (*Mitte*) des inneren Aufbaues eines geöffneten Rieslers zur Strippung oder Belüftung von Wasser (Verbundwasserwerk Witten) sowie (*rechts*) alternative Füllkörper

Enthaltene Krankheitserreger werden schließlich durch die UV-Lichtbehandlung von partikelfreiem Wasser unschädlich gemacht.

Neben den mechanisch-physikalischen Wasseraufbereitungsprozessen werden chemisch-biologische Aufbereitungsschritte zur Aufbereitung des Rohwassers genutzt (Tab. 6.2). Neben einer Flockung, Fällung oder Lösung von Feststoffen werden Oxidationsprozesse, chemische Entsäuerung, Entcarbonisierung, Denitrifikation und chemische Desinfektion in der chemisch-biologischen Wasseraufbereitung genutzt (Tab. 6.2).

Bei der chemisch-biologischen Wasseraufbereitung werden hydrogeochemische Reaktionstypen genutzt, die auch in Grundwasserleitern ablaufen. Tabelle 6.3 enthält Beispiele der Reaktionen, die beim jeweiligen Aufbereitungsschritt ablaufen können.

Tab. 6.3 Beispiele für hydrogeochemische Reaktionen bei der Wasseraufbereitung

Bezeichnung:	Beispiele der Reaktionen:		
Flockung	$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	\Leftrightarrow	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	\Leftrightarrow	$2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$
Fällung/Lösung (nach Oxidation)	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	\Leftrightarrow	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O}$	\Leftrightarrow	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{H}^+$
	$\text{Mn}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\Leftrightarrow	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+$
Oxidation	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + \text{H}^+$	\Rightarrow	$\text{Fe}^{3+} + 1/2\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Mn}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	\Rightarrow	$\text{Mn}^{4+} + \text{H}_2\text{O}$
Entsäuerung (phys.)	$\text{CO}_2(\text{aq})$	\Leftrightarrow	$\text{CO}_2(\text{g})$
Entsäuerung (chem.)	$\text{CO}_2 + \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	\Leftrightarrow	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
	$\text{NaOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\Leftrightarrow	$\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} + 3\text{H}_2\text{CO}_3$	\Leftrightarrow	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
Entcarbonisierung/ Enthärtung	$\text{HCO}_3^- + \text{NaOH} + \text{Ca}^{2+}$	\Leftrightarrow	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
	$2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+}$	\Leftrightarrow	$2\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$
Denitrifikation (org.)	$4\text{NO}_3^- + 5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	\Rightarrow	$2\text{N}_2 + 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
Belüftung/Strippung	$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	\Leftrightarrow	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{N}_2(\text{aq})$
Ozonierung:	$2\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	\Rightarrow	$\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Desinfektion (chem.)/ (Oxidation)	$2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	\Rightarrow	$4\text{Cl}^- + \text{CO}_2 + 4\text{H}^+$
	$4\text{ClO}_2 + 5\text{CH}_2\text{O}$	\Rightarrow	$4\text{Cl}^- + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$
	$4\text{KMnO}_4 + 3\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}^+$	\Rightarrow	$4\text{MnO}_2(\text{s}) + 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}^+$
Phosphatierung/ Silikatzugabe	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Fe}^{3+}$	\Leftrightarrow	$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(\text{aq})$
	$3\text{PO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	\Leftrightarrow	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$

Abbildung 6.4 zeigt Fotos von Entcarbonisierungsreaktoren sowie des eisenhaltigen Rückspülwassers von Enteisungsstufen eines Wasserwerkes. Abbildung 6.5 zeigt ein Foto der Zugabe von Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel.

Umkehrosmoseanlagen führen zu einer meist kompletten Entmineralisierung des Wassers (Abb. 6.6, 6.5, rechts). Das aufzubereitende Wasser wird durch eine semipermeable Membran gepresst. Dabei werden die gelösten Wasserinhaltsstoffe

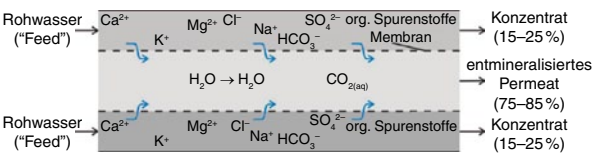


Abb. 6.4 (links) Foto der Entcarbonisierungsreaktoren und (rechts) des Räumbeckens, das das Filterrückspülwasser von Enteisungsfiltern aufnimmt, im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt



Abb. 6.5 (links) Kaliumpermanganatzugabe in ein Schnellfilterbecken einer Wassergewinnung im Ruhrtal; (rechts) Foto einer Umkehrosmoseanlage (Wasserwerk Löhnen der Stadtwerke Dinslaken)

Abb. 6.6 Schema zur Wirkungsweise einer Umkehrosmoseanlage



komplett im zurückbleibenden Konzentrat angereichert. Das Permeat ist vollständig entmineralisiert und muss anschließend durch Zumischung oder Aufhärtung in das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gebracht werden. Das Konzentrat, das ca. 15 bis 25 % der Rohwassermenge umfasst, enthält neben den primären anorganischen und organischen Inhaltsstoffen noch zugegebene Antiscaling-Mittel, die eine Ausfällung auf der Membran verhindern sollen, und muss entsorgt werden.

Bei der Wasseraufbereitung sind vier hydrogeochemische Reaktionstypen neben der Bildung wasserlöslicher Komplexverbindungen dominant (Tab. 6.4, Abschn. 2.2):

Bezeichnung	Säure-Base-Reaktion	Redox-Reaktion	Lösungs-Fällungs-Reaktion	Gas-Wasser-Austausch-reaktion
Flockung	X		X	
Fällung/Lösung	(X)		X	
Oxidation (Enteisenung)	X	X	X	X
Oxidation (Entmanganung)	X	X	X	X
Entsäuerung (phys.)	X			X
Entsäuerung (chem.)	X		X	
Entcarbonisierung	X		X	
Denitrifikation	X	X		
Belüftung	(X)			X
Ozonierung		X		X
Desinfektion (chem.)	X	X	(X)	X

1. Säure-Base-Reaktionen
2. Redoxreaktionen
3. Lösungs-Fällungs-Reaktionen
4. Gas-Wasser-Austauschreaktionen.

6.2 Hydrogeochemische Modellierung der Prozesse in der Wasseraufbereitung

Nachfolgend werden drei Beispiele der hydrogeochemischen Veränderungen durch verschiedene Wasseraufbereitungsmaßnahmen und deren Modellierung vorgestellt.

1. Beispiel: Enteisenung, Entsäuerung und Schnellentcarbonisierung im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt Das Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt bezieht Wasser aus drei verschiedenen Wassergewinnungen. Während die Wassergewinnung (WW Mussum) ihr Wasser eigenständig aufbereitet und zur Erzeugung einer einheitlichen Trinkwasserqualität nur in die Reinwasserbehälter Liedern einspeist, ist die Aufbereitung der übrigen zwei Wassergewinnungen im Wasserwerk Liedern zusammengefasst. Dabei wird neben dem kombinierten Prozess der Minderung der gelösten Eisenkonzentration mit gleichzeitiger Nitrifizierung sowie einer physikalischen Entsäuerung über Riesler vor allem eine Schnellentcarbonisierung durch Zugabe von Natronlauge zur Minderung der Härte durchgeführt (Abb. 6.7).

Das zu enthärtende Wasser durchströmt die konischen Reaktoren von unten nach oben, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers durch die zunehmende Querschnittsfläche abnimmt. Im Reaktor befindet sich feinkörniger Kalksteinsand mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,6 mm als Kontaktmasse („Impfsand“). Das aufströmende Wasser hält diesen Sand in Schwebelage. Durch die Zugabe von kleinen Mengen Natronlauge kommt es zu einer Kalkabscheidung auf dem Impfsand unter Bildung von Kalkpellets, die von Zeit zu Zeit abgezogen werden (Formel s. Tab. 6.3). Das Wasser benötigt für die Durchströmung der Reaktoren etwa sechs bis zehn Minuten. Bis dahin muss die Enthärtungsreaktion abgeschlossen sein, damit im nachfolgenden Trübstofffilter (zweite Filterstufe in Abb. 6.7) keine Probleme durch Kalkverblockungen oder starke Filterbeanspruchungen durch einen übermäßigen Partikelaustrag auftreten.

Ein guter Betrieb der Entcarbonisierungsreaktoren kann durch einen erniedrigten pH-Wert und eine geringe Trübung im Ablauf erkannt werden (Wisotzky und Denzig 2005). Die Schnellentcarbonisierungsreaktoren bereiteten in der Vergangenheit bei längerem Betrieb Probleme durch nachlassende Enthärtung und vermehrtem Partikelaustrag. Dieses Problem wurde durch hydrochemische Untersuchungen des Reaktorzu- und -ablaufwassers, durch Laborversuche mit unterschiedlichen Kontaktmaterialien, durch Siebung der Pellets sowie eine Umsetzung der Ergebnisse in den technischen Maßstab untersucht (Wisotzky und Denzig 2005). Letztlich wurde der ursprünglich genutzte Quarzsand durch Kalksteinsand ersetzt. Seit 2002 wird der geänderte Betrieb ohne größere Störungen erfolgreich im Wasserwerk Liedern praktiziert.

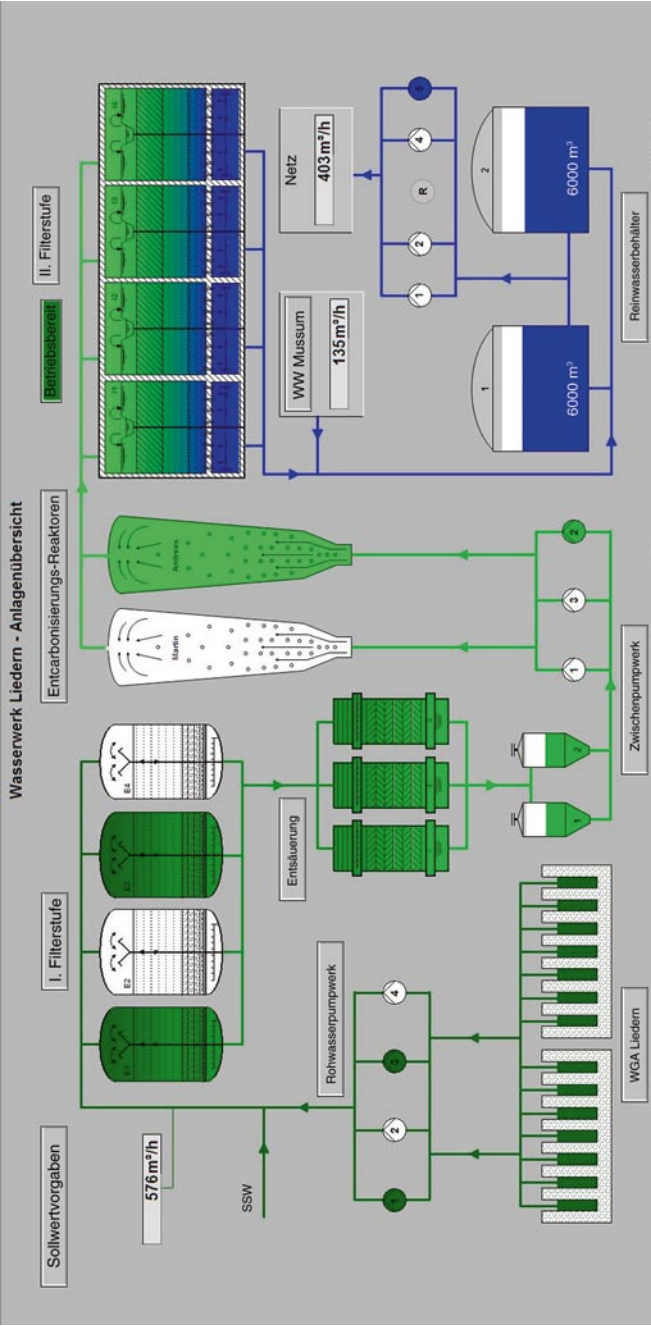
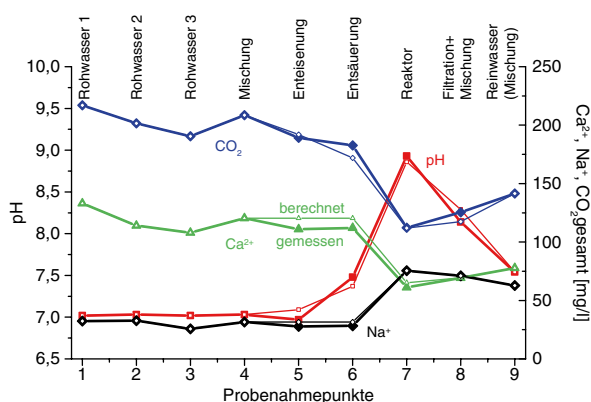


Abb. 6.7 Aufbereitungsschema des Wasserwerkes Liedern der BEW in Bocholt. (Wisotzky und Denzig 2005)

Abb. 6.8 Gemessene (*dicke Linien*) und hydrogeochemisch berechnete (*dünne Linien*) Veränderung der CO_2 -Gesamtkonzentration, Calcium- und Natriumkonzentration sowie des pH-Wertes im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt



Ergänzend wurde eine hydrogeochemische Modellierung der Wasserqualität durch die o. g. Aufbereitung mit Hilfe des Computerprogrammes PHREEQC realisiert (Parkhurst und Appelo 1999), um mögliche Ursachen des Problems weiter einzugrenzen. Die berechneten Ergebnisse wurden den gemessenen hydrochemischen Daten gegenübergestellt (Abb. 6.8) und ließen eine gute Anpassung erkennen. Sowohl die Mischung der Rohwässer als auch die Enteisung und physikalische Entsäuerung und die beschriebene Schnellentcarbonisierung in Reaktoren konnten mit Hilfe des Computermodells sehr gut nachvollzogen werden (Abb. 6.8). Das Computermodell ist zudem in der Lage, die Gasphasen- sowie Festphasenumsätze in den Reaktionsprodukten zu berechnen (Abb. 6.9).

Positive Werte in Abb. 6.9 lassen die in die Reaktion eingegangenen Sauerstoff- und Natronlaugemengen erkennen. Negative Werte zeigen den CO_2 -Austrag und die ausgefällte Eisenhydroxid- und CaCO_3 -Menge durch die Wasseraufbereitung.

2. Beispiel: Oberirdische Denitrifikation und anschließende Belüftung im Wasserwerk Süchteln der NiederrheinWasser GmbH (ehemals Stadtwerke Viersen) In vielen Wassergewinnungen wird seit der Nachkriegszeit mit der Intensivierung der Landwirtschaft eine Zunahme der Nitratkonzentrationen im Rohwas-

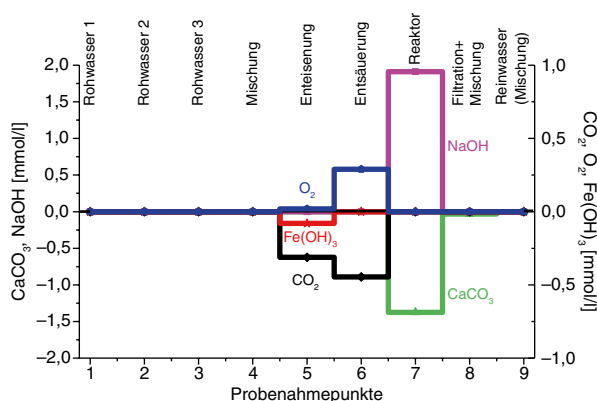


Abb. 6.9 Berechnete Gasphasen- und Festphasenumsätze sowie NaOH -Menge bei der Aufbereitung im Wasserwerk Liedern der BEW in Bocholt

ser beobachtet (z. B. Obermann 1982). Um diese hohen Nitratkonzentrationen zu mindern, sind verschiedene technische und naturnahe Verfahren möglich. Eines dieser Verfahren ist der Abbau von Nitrat unter Einsatz von pflanzlichen Abfallstoffen mit Hilfe eines Wasserpflanzen-Bodenfilters (WBF) bzw. eines Strohreaktors und einer nachgeschalteten Reinfiltration in den Untergrund (DENIPLANT; Abb. 6.10; Forschungszentrum Jülich 1991). Die DENIPLANT-Anlage im Wasserwerk Süchteln der NiederrheinWasser GmbH wurde zwischen 1985 und 1998 mit einem Durchsatz von maximal 22 m³/h betrieben.

Abbildung 6.10 lässt erkennen, dass das geförderte nitratbelastete Grundwasser oberirdisch nach Zugabe abbaubarer organischer Substanz durch eine Strohfilteranlage und einen nachgeschalteten Wasserpflanzen-Bodenfilter geleitet wird (Abb. 6.11). Während dieser Passage wird die Nitratkonzentration des Rohwassers erheblich verringert. Dieses Wasser wird anschließend nach einer Belüftung in den Grundwasserleiter reinfiltriert und strömt den Brunnen mit dann geringerer Nitratkonzentration zu, wo es für die Wasserversorgung gefördert wird.

Die Veränderungen der Wasserqualität wurden gemessen und anschließend hydrogeochemisch modelliert. Bei den gemessenen Nitrat-, CO₂- und Calciumkonzentrationen sowie dem pH-Wert konnte eine gute Übereinstimmung zu den berechneten Daten ermittelt werden (Abb. 6.11).

Anhand des angepassten Modells wurde die Veränderung der abgebauten organischen Substanz (im Modell als CH₂O genutzt) durch Strohfilter und WBF berechnet (Abb. 6.12). Zusätzlich wurden die durch die oberirdische Wasseraufbereitung erzeugten bzw. ausgegasten N₂- und CO₂-Mengen bestimmt. Eine kleine Menge von CaCO₃ wurde durch die nachgeschaltete Belüftung ausgefällt (hier durch physikalische Entsäuerung).

3. Beispiel: Aluminiumchlorid-Zugabe zur Flockung und Kalkmilchzugabe zur Anhebung des pH-Wertes im Wasserwerk Roland der AVU (Gevelsberg) Die AVU betreibt das Wasserwerk Roland, das sein Rohwasser aus der Ennepetalsperre, einem Nebenfluss der Ruhr, bezieht. Insgesamt werden pro Jahr ca. 8,2 Mio. m³ Trinkwasser vom Wasserwerk Roland zur Nutzung im Ennepe-Ruhr-Kreis abgegeben. Aufgrund der Nutzung von Oberflächenwasser im Bereich des Ausstriches silikatischer Festgesteine ist das Wasser sehr gering mineralisiert. So wurde als Mittelwert für das Jahr 2008 eine elektrische Leitfähigkeit von nur 157 µS/cm (bei 20 °C) angegeben (AVU 2009). Das Rohwasser wird zunächst belüftet. Anschließend wird Aluminiumchlorid als Flockungsmittel zudosiert, um Algen und feine Trübstoffe zu koagulieren und anschließend als größere Partikel abzufiltrieren. Nach Lösung des Aluminiumchlorids fällt Aluminium als Aluminiumhydroxid (Al(OH)₃) aus. Zusammen mit der zweistufigen, offenen Filtration (jeweils Hydroanthrazit über Quarzkies) wird damit eine sichere Entfernung von Partikeln gewährleistet. Zur Anhebung des pH-Wertes und Erreichung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes wird zwischen der ersten und zweiten Filterstufe Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) zugegeben.

Im Gegensatz zu einem Wasserwerk, das Grundwasser aufbereitet, wird im Rohwasser des Wasserwerkes Roland, das Oberflächenwasser als Rohstoff nutzt, ein

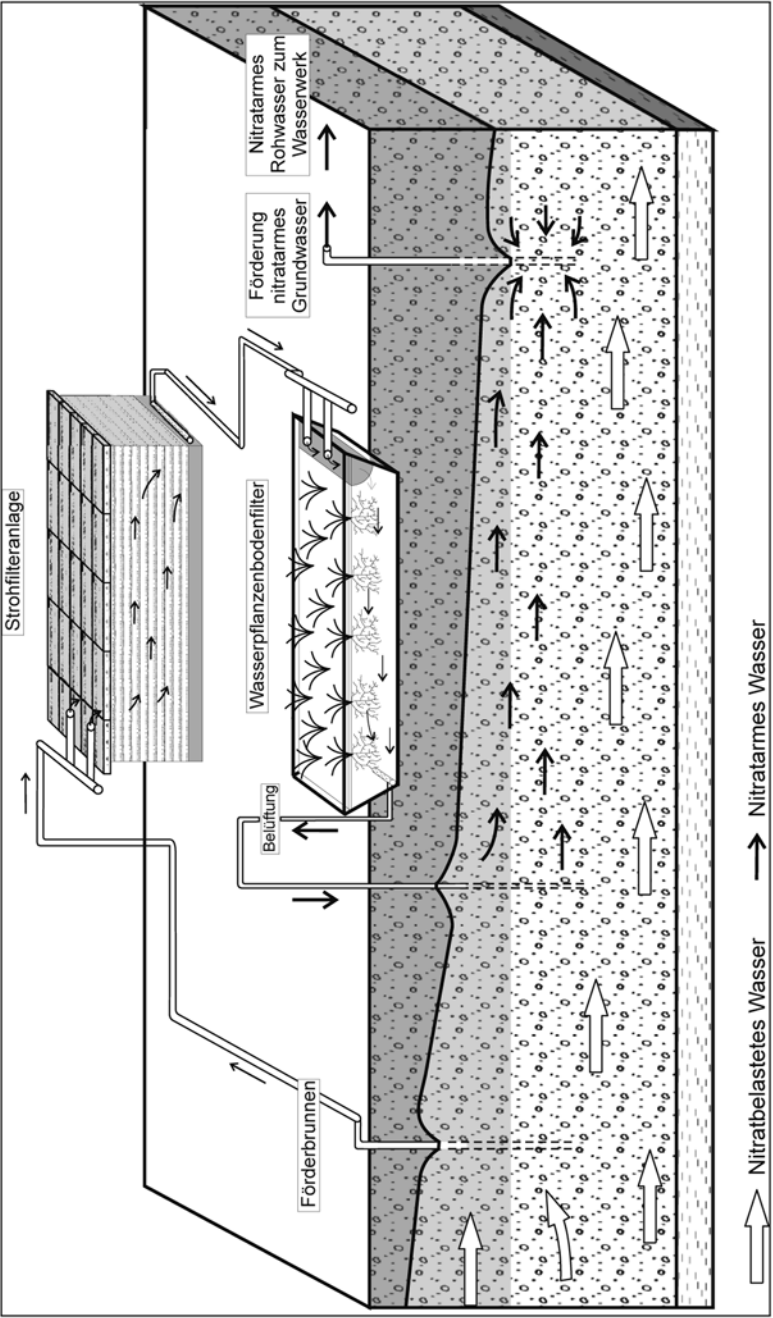


Abb. 6.10 Schemazeichnung zur Nitratrentfernung durch Zugabe abbaubarer organischer Substanz. (verändert nach Forschungszentrum Jülich 1991)

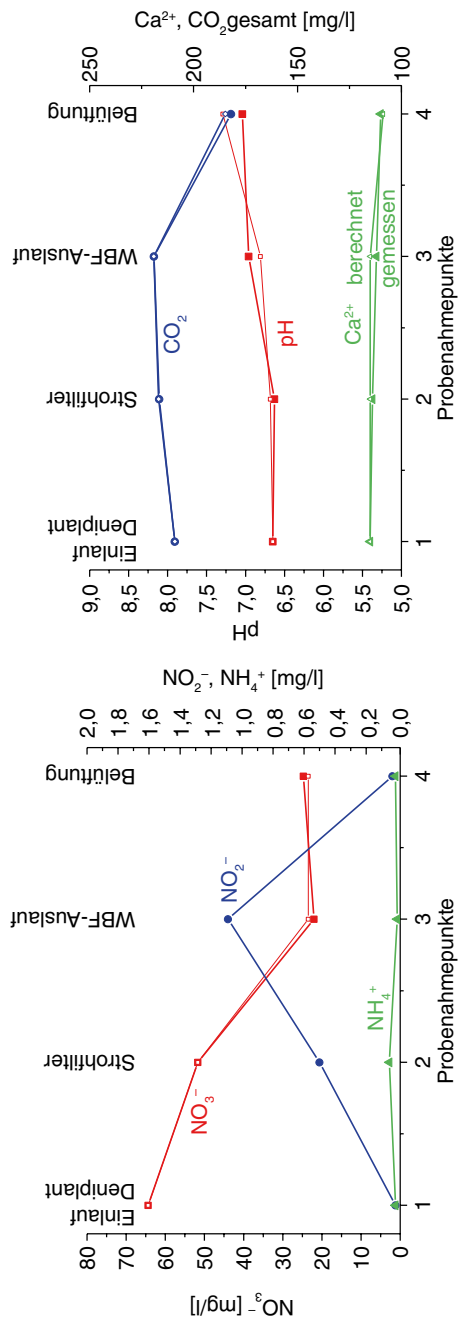
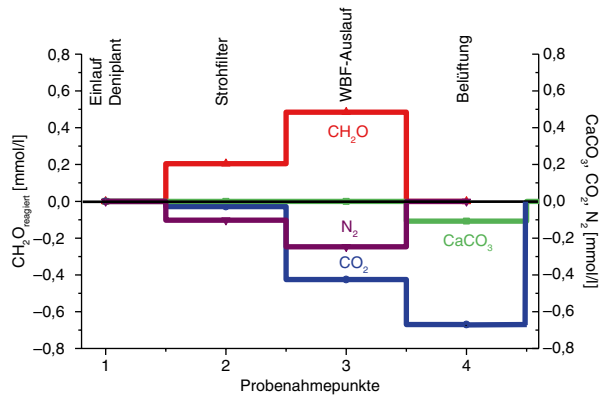


Abb. 6.11 Gemessene (*dicke Linien*) und hydrogeochemisch berechnete (*dünne Linien*) Veränderung der NO_3^- , Nitrit- (NO_2^-) und Ammoniumkonzentration (NH_4^+ ; *links*) sowie der CO_2 -Gesamt- und Calciumkonzentration und des pH-Wertes (*rechts*) im Wasserwerk Süchteln der Stadtwerke Viersen (heute NiederrheinWasser GmbH)

Abb. 6.12 Berechnete Veränderung der Gasphasen- (N_2 , CO_2) und Festphasenumsätze (CH_2O , CaCO_3) durch oberirdische Denitrifikation und Belüftung im Wasserwerk Süchteln der Stadtwerke Viersen (heute Niederrhein-Wasser GmbH)



deutlicher Jahresgang des Rohwasserchemismus erkennbar (Abb. 6.13). So wird im Jahresgang im Frühjahr ein Konzentrationsminimum an Gesamtkohlendioxid mit Werten von ca. 0,4 mmol/l sichtbar. In den Sommer- und Herbstmonaten steigen die CO_2 -Gesamtkonzentrationen durch den Abbau organischer Substanz im Talsperrenwasser an und erreichen Ende September mit ca. 1 mmol/l ihren Maximalwert (Abb. 6.13, links). Gegenläufig verhält sich der pH-Wert, der meist Werte zwischen pH 7,1 und pH 7,4 aufweist und im Herbst minimale Werte von ca. pH 6,6 erreicht. Da der Gleichgewichts-pH-Wert zwischen pH 8 und pH 9 liegt, ist das Wasser im gesamten Jahresverlauf kalkuntersättigt. Deshalb werden auch ausschließlich negative Sättigungs-Indizes für Calcit mit Werten zwischen -1 und $-2,3$ berechnet (Abb. 6.13, rechts).

Bei der Flockungsfiltration mit Aluminiumchloridzugabe ist zu erkennen (Abb. 6.14 links), dass die Ausfällung des Aluminiums als $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit einer geringfügigen Absenkung des pH-Wertes verbunden ist. Parallel dazu steigen die Chloridkonzentrationen leicht an. Mit dem Aluminiumchlorid wird dem Rohwasser bewusst ein Stoff zugeführt, der im Trinkwasser eigentlich unerwünscht ist (der Trinkwassergrenzwert für Aluminium liegt bei 0,2 mg/l). Da das Aluminiumsalz jedoch bei pH-Werten von ca. pH 6,7 (Abb. 6.14, links) und damit im Bereich der minimalen Aluminiumlöslichkeit zugegeben wird (s. Abb. 2.14 im Abschn. 2.2.4), wird das Aluminium sehr schnell in hydroxidischer Form ausgefällt und damit dem Wasser praktisch wieder vollständig entzogen. Wie Abb. 2.14 aber auch zeigt, kommt der richtigen Einstellung des pH-Wertes vor Zugabe des Aluminiumchlorids eine entscheidende Bedeutung zu, da die Aluminiumlöslichkeit mit sinkenden oder steigenden pH-Werten rasch ansteigt.

Vor der zweiten Filterstufe wird dem Wasser eine kleine Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zugegeben, was zu einem Anstieg des pH-Wertes auf $\text{pH} > 8$ und eine Erhöhung der Calciumkonzentration von ca. 20 auf ca. 27 mg/l führt. Das Wasser ist damit nahezu im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, wie die Ergebnisse des imaginären Aufbereitungsschrittes 4 in Abb. 6.14 zeigen.

Die drei Beispiele lassen erkennen, welche hydrogeochemischen Veränderungen bei den jeweiligen Wasseraufbereitungsschritten ablaufen. Zudem werden durch

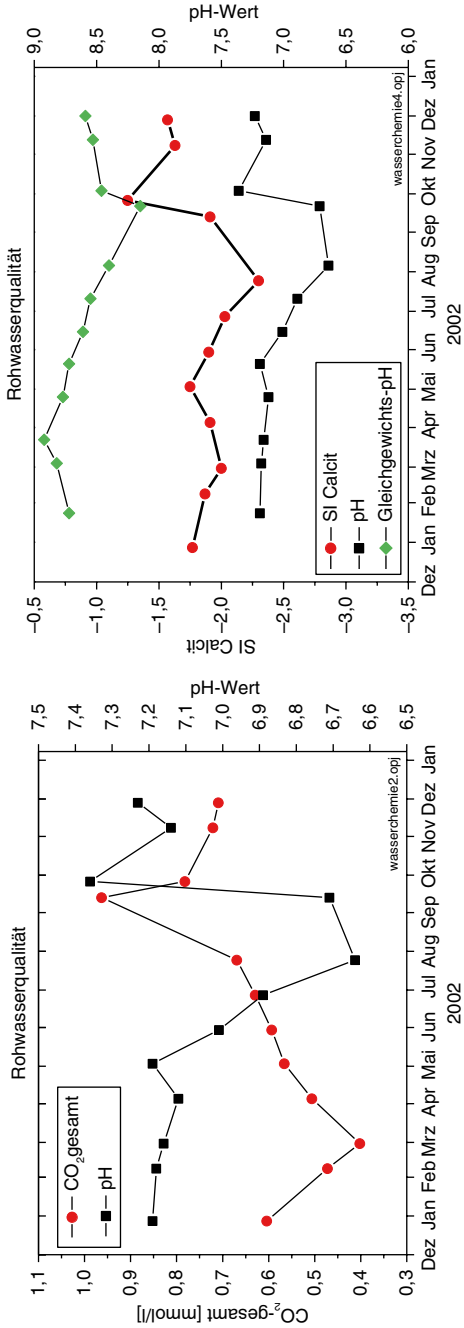


Abb. 6.13 Typische Entwicklung des pH-Wertes und der CO₂-Gesamtkonzentration im Jahresverlauf (*links*) sowie der berechnete Sättigungsindex für Calcit (SI Calcit) und der Gleichgewichts-pH-Wert (*rechts*) im Rohwasser des Wasserwerkes Roland der AVU

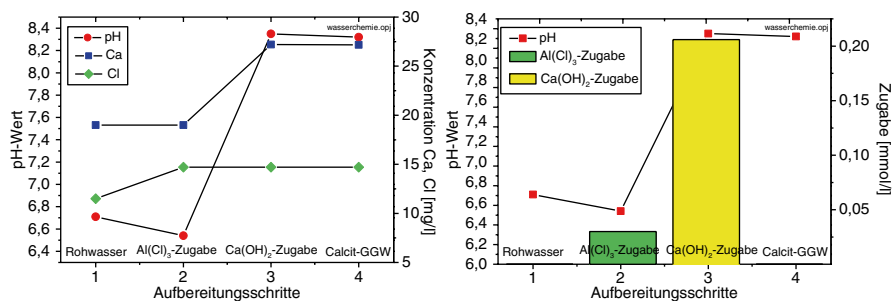


Abb. 6.14 Typische Entwicklung des pH-Wertes und der Calcium- und Chloridkonzentration (*links*) sowie die berechnete Aluminiumchlorid- und Calciumhydroxidzugabe (*rechts*) zum Rohwasser des Wasserwerkes Roland der AVU

die gute hydrogeochemische Nachbildung der Prozesse, wie z. B. Mischung, Entsäuerung/Belüftung, Enteisenung, Schnellentcarbonisierung, Denitrifikation und Flockung, die Möglichkeiten des Einsatzes der hydrogeochemischen Modellierung in der Wasseraufbereitung sichtbar.

Literatur

- AVU (2009): AVU-Trinkwasseranalysen – Jahresmittelwerte 2008 (https://www.avu.de/quantum_cms/_media/e2ab57ac8672ee23.trinkwasseranalyse2006.pdf; Zugriff 10.08.2009).
- DVGW (1993): Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 5 Wasserchemie für Ingenieure, Oldenbourg Industrieverlag, München, 175–187 S.
- GROMBACH, P., HABERER, K., MERKEL, G., TRÜEB, E.U. (2000): Handbuch der Wasserversorgungstechnik, Oldenbourg Industrieverlag, München, 498 S.
- HANKE, K. & WILHELM, S. (2003): Wasseraufbereitung – Chemie und chemische Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin, 350 S.
- FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH (1991): DENIPLANT – ein naturnahes Wasseraufbereitungsverfahren, Berichte aus der ökologischen Forschung, Forschungszentrum Jülich, Jülich, Bd. 5, 153 S.
- MERKEL, G. (2008): Technik der Wasserversorgung, Oldenbourg Industrieverlag, München, 680 S.
- OBERMANN, P. (1982): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. Bes. Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 42, 217 S.
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. – Water-Resources Investigations Report 99-4259; U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 312 S.
- WISOTZKY, F. & DENZIG, D. (2005): Optimierung eines Schnellentcarbonisierungsreaktors in Bocholt – bbr, 3/05, 54–59.

Teil II
Spezielle Hydrogeologie/Hydrochemie
und Wasserwirtschaft

Kapitel 7

Auswirkungen des deutschen Braunkohlenbergbaus auf den Chemismus des Grundwassers – Überblick über die Reviere

Die deutsche Braunkohle wird in drei Regionen abgebaut, die sich hinsichtlich ihrer heutigen wirtschaftlichen Bedeutung deutlich voneinander unterscheiden: das Rheinische Revier, das Mitteldeutsche und Helmstedter Revier sowie das Lausitzer Revier (Abb. 7.1). In allen drei Regionen sind die Braunkohlenvorkommen an flach einfallende Sedimente des Miozäns gebunden. Da die miozäne Braunkohle oberflächennah bis in maximal wenigen hundert Metern Tiefe lagert, kann diese im Tagebau gewonnen werden.

Das gesamte Braunkohlenvorkommen in Deutschland beträgt etwa 77 Mrd. t. Davon lagern rund 55 Mrd. t im Rheinischen Revier, womit es die größte zusammenhängende europäische Braunkohlenlagerstätte ist. Die Lagerstätte des Lausitzer Reviers beinhaltet ca. 12 Mrd. t und die Lagerstätten des Mitteldeutschen und Helmstädter Reviers zusammen rund 10 Mrd. t (Abb. 7.2a). Davon lagern in den bereits erschlossenen und genehmigten Abbaufeldern ca. 3,7 Mrd. t im Rheinland, 2 Mrd. t in der Lausitz und 0,6 Mrd. t in Mitteldeutschland (Abb. 7.2b). Mit diesen Mengen kann das heutige Förderniveau ca. 35 bis 40 Jahre aufrechterhalten werden.

Im Laufe des Miozäns verlagerte sich die Küstenlinie der Nordsee im Bereich der heutigen Braunkohlenlagerstätten mehrmals. In der Folge wurde die Torfakkumulation vielerorts unterbrochen, und es kam zu mehrmaligen Wechseln zwischen marin, fluviatil und limnisch dominierten Sedimentationsbedingungen (z. B. Gliese 1968, 1977; Hager 1977, 1981). Die Braunkohlenlagerstätten der deutschen Reviere sind deshalb durch eine Wechsellagerung von tonig-schluffigen und sandig-kiesigen Schichten geprägt, die sich in die Braunkohle einschalten und diese in Teilflöze aufspalten (Abb. 7.4, 7.5, 7.6). Bei der Gewinnung der Braunkohle müssen diese Nebengesteine (Abraum) abgebaggert und anschließend auf Abraumhalden (Abraumkippen genannt) verstürzt werden. Dabei liegt der Abraum auf der Abbau- und Kippenseite oft mehrere Monate offen und ist dem Luftsauerstoff ausgesetzt.

Insbesondere die im flachmarinen Milieu abgelagerten feinsandigen oder schluffigen Sedimente weisen hohe Eisendisulfidgehalte bis über 1 Gew.% auf (z. B. Lenk 2008). Die Eisendisulfide bildeten sich syngedimentär in einem stark reduzierten, an organischen Stoffen reichen Milieu, ähnlich wie es heute im Wattenmeer anzutreffen ist. Bei der Freilegung dieser Ablagerungen im Tagebau sowie der damit verbundenen Belüftung kommt es zu einer partiellen Oxidation der nur

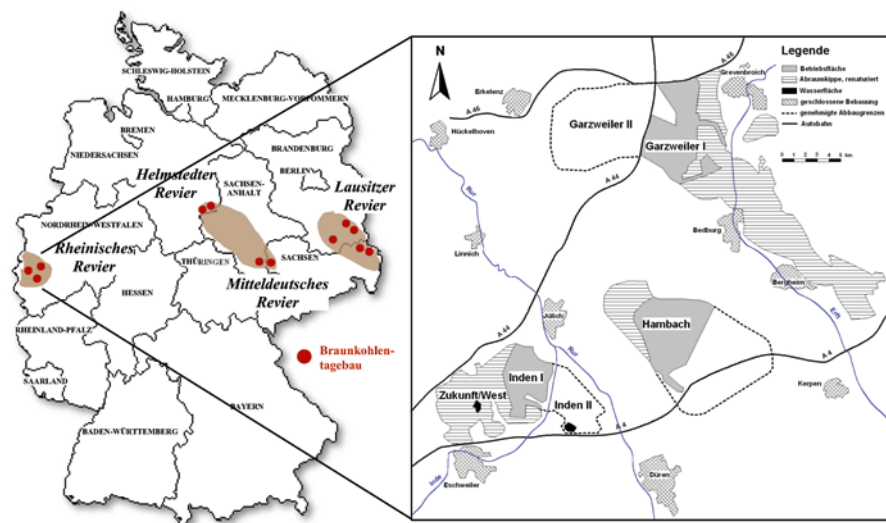


Abb. 7.1 Die Reviere des deutschen Braunkohlenbergbaus (*links*) und das Rheinische Braunkohlenrevier mit den verbliebenen Großtagebauen Garzweiler, Inden und Hambach (*rechts*)

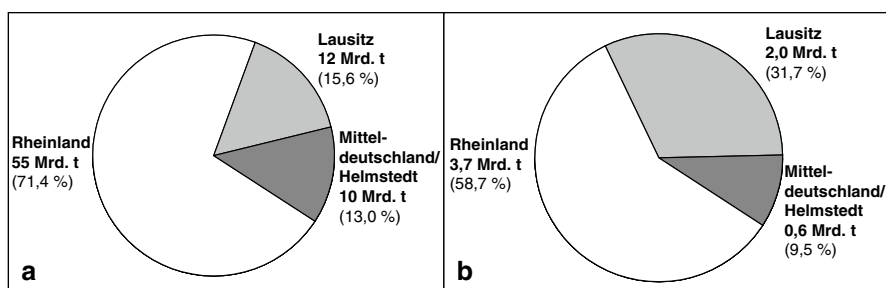


Abb. 7.2 a Geologische Vorräte der deutschen Braunkohlenreviere. **b** Braunkohlenvorräte der genehmigten/geplanten Abbaufelder deutscher Reviere. (Daten aus DEBRIV 2007)

unter anaeroben Bedingungen thermodynamisch stabilen Eisendisulfide (im Weiteren als Pyrite bezeichnet; Abb. 7.3). Daneben verursacht bereits die Entwässerung der Braunkohlennebangesteine durch die vorbereitende Grundwasserabsenkung (Sümpfung genannt) und die damit verbundene Auffüllung des Porenraumes mit Luft eine geringfügige Pyritoxidation (Abb. 7.14, 7.15).

Die beschriebenen Oxidationsprozesse sind mit einer Freisetzung großer Mengen eisenhaltiger Schwefelsäure verbunden (Gl. 7.1–7.6). In den Abraumkippen kann die Säure mit ebenfalls im Abraum vorhandenen Karbonatmineralen (Gl. 7.7–7.9) und Aluminiumsilikaten reagieren und diese auflösen. Die nach Auskohlung der Abbaufelder entstehenden Kippengrundwässer sind deshalb im Vergleich zu den unbeeinflussten Grundwässern der angrenzenden Gebirge deut-

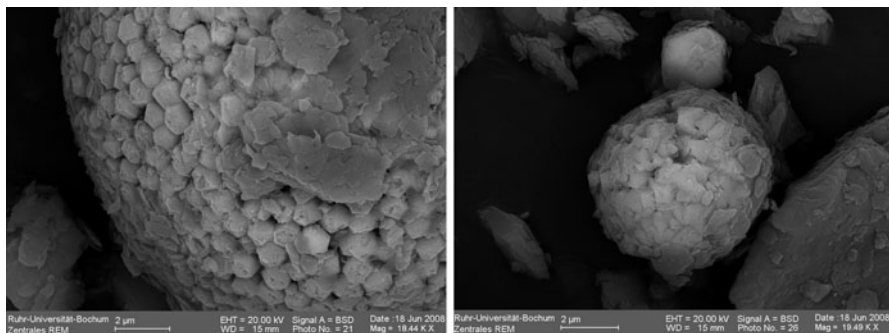


Abb. 7.3 Framboidale Pyrite aus dem Neurather Sand des Tagebaues Garzweiler. (Fotos: V. Eisenberg)

lich höher mineralisiert und teilweise versauert. Die Grundwasserqualität in einer Braunkohlenabraumkippe wird dabei vor allem durch den mittleren oxidierten Pyritschwefelgehalt der Abraumsedimente sowie deren Säureneutralisationskapazität bestimmt, wobei die effektive Säureneutralisationskapazität der meisten Kippen im Wesentlichen aus dem Calcit- und Dolomitgehalt resultiert.

Übersteigt die Säurefreisetzung der Pyritoxidation die natürliche reaktive pH-Pufferkapazität der Nebengesteine, so tritt eine Versauerung der Kippen ein. Eine zunehmende Versauerung des Kippengrundwassers ist dabei meist mit steigenden Schwermetall- und Aluminiumkonzentrationen gekoppelt. Damit stellt ein Braunkohlentagebau nicht nur einen massiven Eingriff in den Wasserhaushalt einer Region dar, sondern ist ebenfalls mit lang andauernden Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit verbunden.

Tabelle 7.1 zeigt einige charakteristische Analysen von Kippengrundwässern des Lausitzer und Mitteldeutschen Reviers. Entsprechende Analysen aus dem Rheinischen Revier finden sich in Tab. 7.5. Als direkte Folge der Pyritverwitterung prägen zunächst deutlich erhöhte Sulfat- und Eisenkonzentrationen alle aufgeführten Kippengrundwässer. Die durch die Säurefreisetzung angetriebene Lösung von Karbonatmineralen (Calcit, Dolomit) verursacht ebenso einen Anstieg der Calcium-, Magnesium- und CO_2 -Gesamt- bzw. HCO_3^- -Konzentrationen. Zudem ist eine Verwitterung von Silikatmineralen mit einem Anstieg der Kalium- und Aluminiumkonzentrationen sowie von Kieselsäure gekoppelt.

Die in den Abraumkippen gemessenen Sulfatkonzentrationen können als Maß für die unterschiedliche Intensität der Pyritoxidation verwendet werden. Ganz im Gegensatz dazu lässt sich die Säurefreisetzung durch die Pyritoxidation nur bedingt in einem Zusammenhang mit den zugehörigen pH-Werten bringen (Tab. 7.1). So liegen die mittleren Sulfatkonzentrationen im Kippenwasser des Tagebaues Sedlitz beispielsweise etwa 10-fach höher als im Tagebau Heide, woraus insgesamt auch eine entsprechend höhere Säurefreisetzung im Tagebau Sedlitz resultiert. Trotzdem wurden in beiden Kippenwässern mit pH 5,4 bzw. pH 5,2 nahezu identische pH-Werte gemessen. Dieser Umstand ist in erster Linie auf die wesentlich intensivere

Tab. 7.1 Chemische Beschaffenheit ausgewählter Kippengrundwässer des Lausitzer Reviers und des Mitteldeutschen Reviers

	Lausitzer Revier										Mitteldeutsches und Helmstedter Revier			
	Tagebau Heide-Baufeld 6	Tagebau Koschen	Tagebau Sedlitz	Tagebau Bärwalde	Tagebau Skado	Tagebau Seese	Tagebau Greifenhein	Tagebau Schlabendorf-Süd	Tagebau Schlabendorf-Nord	Tagebau Wulfersdorf	Tagebau Golpa-Nord	Tagebau Witznitz		
pH-Wert	5,2	4,4	5,4	6,2	5,6	6,2	6,3	5,6	6,5	6,0	6,1	5,8		
Ca ²⁺ (mg/l)	67,1	1.040	520	423	428	513	536	331	153	275	655	511		
Mg ²⁺ (mg/l)	4,2	78,0	208	146	k. A.	k. A.	k. A.	22,7	19,0	40	k. A.	145		
Na ⁺ (mg/l)	11,2	9,9	17,5	15	k. A.	k. A.	k. A.	7,7	8,0	358	k. A.	25		
K ⁺ (mg/l)	4,2	9,8	18,4	13,9	k. A.	k. A.	k. A.	20,4	8,7	5,9	k. A.	15,9		
Fe _{ges.} (mg/l)	45,8	98,8	1.242	223	300	227	126	566	71,3	85	k. A.	103		
Mn _{ges.} (mg/l)	0,6	1,1	18,4	2,83	5,1	k. A.	k. A.	9,8	1,02	0,77	k. A.	3,5		
Al (mg/l)	0,33	1,94	0,10	0,60	0,89	k. A.	k. A.	0,68	0,0	0,93	k. A.	5,7		
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	400	2.974	4.220	1.730	1.500	1.501	1.260	1.929	737	819	1.540	2.130		
Cl ⁻ (mg/l)	21	35,8	10,3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	21,3	28,4	49	k. A.	16		
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	10	3,6	22,4	60,0	36,6	436	603	94,6	79,3	k. A.	760	k. A.		
Quelle	Koch (2000)	Bilek (2004)	Bilek (2004)	Müller (2004)	Schöpke (2006)	Wurl et al. (1998)	Wurl et al. (1998)	Gast und Katzur (1996)	Gast und Katzur (1996)	Sigma Umwelttechnik (1999)	Frenzel et al. (1998)	Cortes (2000)		

Calcitlösung im Tagebau Sedlitz zurückzuführen (pH-Pufferung). Dafür sprechen die Calciumkonzentrationen von 520 mg/l in Sedlitz, denen nur 67 mg/l im Tagebau Heide gegenüberstehen. Abgesehen vom Tagebau Koschen verhindert die Karbonatlösung bei allen der in Tab. 7.1 aufgeführten Tagebaue eine starke Versauerung des Kippengrundwassers, trotz teilweise intensiver Pyritoxidation.

7.1 Grundwasserverhältnisse im Rheinischen Braunkohlenrevier

Im Rheinischen Braunkohlenrevier im Städtedreieck Köln, Aachen und Mönchengladbach befindet sich mit rd. 55 Mrd. t das größte zusammenhängende Braunkohlenvorkommen Westeuropas, 35 Mrd. t gelten dabei als wirtschaftlich gewinnbar. Derzeit wird Braunkohle in den drei verbliebenen Großtagebauen Garzweiler, Hambach und Inden abgebaut (Abb. 7.1). Bis zum geplanten Ende der Braunkohlengewinnung im Jahre 2045 werden insgesamt 7,2 Mrd. t Braunkohle gefördert und dabei 40,9 Mrd. m³ Abraum bewegt (Tab. 7.2). Die Entfernung des hangenden oder eingeschalteten Abraumes/Grundwasserleiters zwischen den Braunkohlenflözen ist notwendig, um an die Braunkohle zu gelangen (Abb. 7.4, 7.5, 7.6).

Abbildung 7.1 zeigt die Lage des Rheinischen Braunkohlenreviers mit den drei Großtagebauen Garzweiler, Hambach und Inden. Die Braunkohle im Rheinischen Braunkohlenrevier lagert in der im Tertiär eingebrochenen Senkungsstruktur der Niederrheinischen Bucht, die neben der Braunkohle große Grundwasservorkommen beinhaltet. Dabei wechseln sich grundwasserleitende Schichten aus Sanden und Kiesen mit grundwassergeringleitenden Schichten aus Tonen und Braunkohlenflözen miteinander ab, sodass häufig mehrere Grundwasserstockwerke übereinander existieren. Die verschiedenen Schichten wurden von Schneider und Thiele (1965) vom Hangenden zum Liegenden nummeriert. Im Tagebau Garzweiler bilden die Terrassensedimente (Horizont 16) z. T. mit den Gesteinen der Hauptkiesserie (Horizont 8) das erste Grundwasserstockwerk (Abb. 7.4). Ist der geringleitende Reuverton (Horizont 11) zwischengeschaltet, bildet die Hauptkiesserie das lokal

Tab. 7.2 Abraum (A) und Kohlemengen (K) von Tagebauen im Rheinischen Braunkohlenrevier. (Rheinbraun AG 1992)

Tagebau	Abraum (Mio. m ³)	Kohle (Mio. t)	A: K-Verhältnis (m ³ /t)
Garzweiler I	2.330	675	3,5:1
Garzweiler II	6.500	1.300	5,0:1
Fortuna-Garsdorf+ Bergheim	204	146	1,4:1
Inden I/II	3.015	805	3,7:1
Hambach I	13.251	2.302	5,8:1
Hambach II	15.613	2.015	7,7:1
Gesamt	40.913	7.243	5,6:1

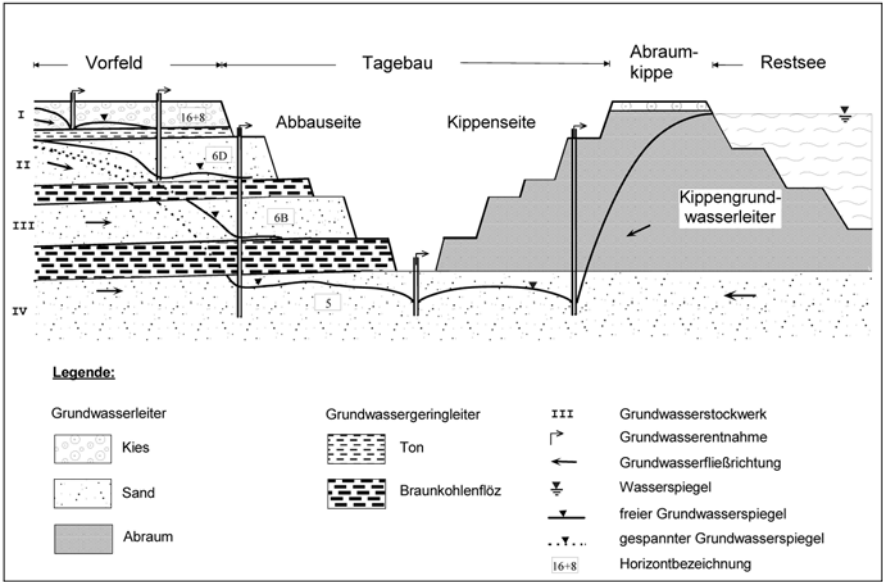


Abb. 7.4 Schematischer Profilschnitt durch einen Braunkohlentagebau am Beispiel des Tagebaues Garzweiler. (Wisotzky 1994)

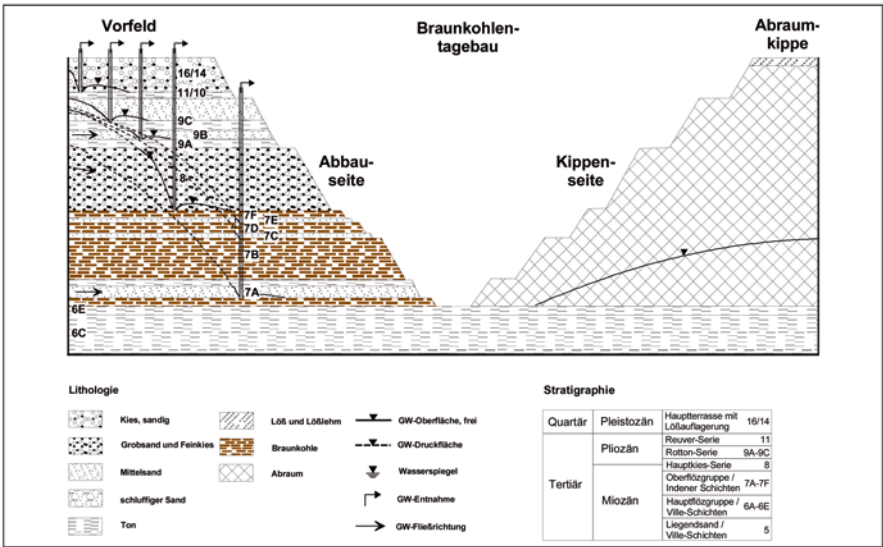


Abb. 7.5 Schematischer Profilschnitt durch den Tagebau Inden II und dessen Abraumkippe. (Aus Lenk 2008)

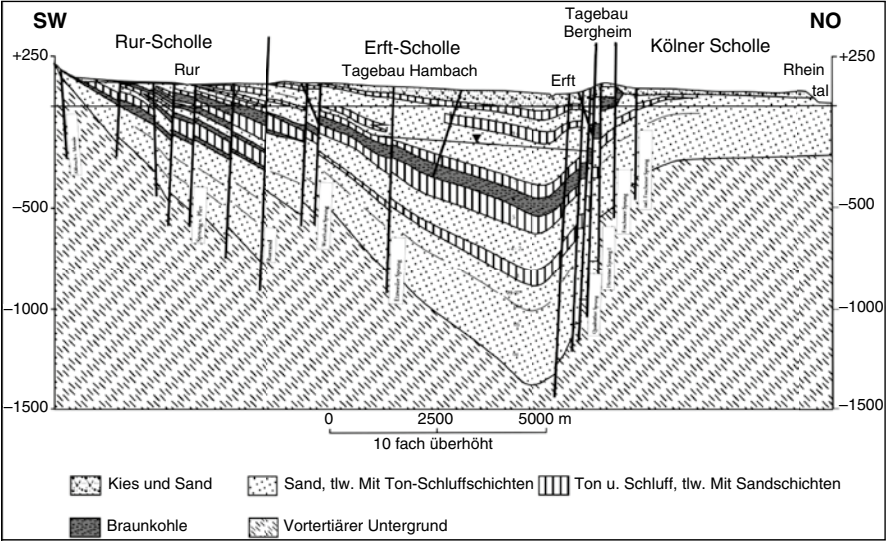


Abb. 7.6 Profilschnitt durch die Niederrheinische Bucht. (Verändert nach Geologisches Landesamt NRW 1988)

zweite Grundwasserstockwerk. Darunter folgt als Grundwasserleiter der Neurather Sand (Horizont 6D) sowie der Frimmersdorfer Sand (Horizont 6B), die durch eingelagerte Braunkohlenflöze der Hauptflözgruppe (Flöz Garzweiler, Horizont 6E; Flöz Frimmersdorf, Horizont 6C; Flöz Morken, Horizont 6A) untergliedert werden. Um die Braunkohle trocken gewinnen zu können, müssen die hangenden Grundwasserleiter entwässert und die liegenden Grundwasserleiter z. T. druckentspannt werden (Abb. 7.4). Im Jahr 2004 wurden dazu im Rheinischen Braunkohlenrevier insgesamt ca. 520 Mio. m³ Grundwasser entnommen (Tab. 7.3). Vergleichbar große Wassermengen wurden im Mitteldeutschen und Lausitzer Braunkohlenrevier gefördert (Berkner 2006). Die maximale Sumpfungwassermenge im Rheinischen Revier betrug 1966 1,4 Mrd. m³. Das gesümpfte Tiefengrundwasser ist in Bezug auf anthropogene Einflüsse weitestgehend unbelastet (Tab. 7.5).

Um die Tagebaue herum breitet sich in den verschiedenen Grundwasserleitern durch die Entwässerung ein Absenkungstrichter aus (Abb. 7.4). Für das Jahr 2003/2004 ergibt sich ein aktuelles aufsummiertes Grundwasserdefizit von 26,2 Mrd. m³ im Rheinischen Braunkohlenrevier. Deutlich kleiner sind die Grund-

Tab. 7.3 Sumpfungswassermengen im Rheinischen Braunkohlenrevier 2004. (Quelle: BUND, Braunkohle und Grundwasser)

Tagebau	Gesümpfte Wassermenge (Mio. m ³)
Garzweiler	113
Inden	91,4
Hambach	310
Gesamt	514,4

wasserdefizite in Mitteldeutschland (1,7 Mrd. m³) sowie im Lausitzer Braunkohlenrevier (3,3 Mrd. m³; Berkner 2006).

Im Tagebau Inden bilden bis zur Basis der abgebauten Braunkohlenflöze die Gesteine der Hauptterrasse (Horizont 16), der sandige Bereich der Rottonserie (Horizont 9C), die Hauptkiesserie (Horizont 8) sowie die sandigen Zwischenmittel innerhalb der Oberflözgruppe (Horizont 7A bis 7F) die grundwasserleitenden Schichten (Abb. 7.5).

Die Niederrheinische Bucht wird in 5 Großschollen untergliedert (Rurscholle, Erftscholle, Kölner Scholle, Venloer Scholle, Krefelder Scholle). Die Großschollen werden durch NW-SO-verlaufende Störungen begrenzt. Ein von Südwest nach Nordost verlaufendes Profil zeigt die Störungen im südlichen Bereich der Niederrheinischen Bucht sowie einige der genannten Großschollen (Abb. 7.6).

Nördlich des Tagebaues Garzweiler befinden sich schützenswerte Feuchtgebiete im Bereich der kleineren Flüsse Schwalm und Nette. Um diese Feuchtgebiete zu erhalten, wird seit ca. 1998 aufbereitetes Sumpfungswasser nördlich des Tagebaues in den Untergrund eingeleitet. So wurden 2006 ca. 64 Mio. m³ Wasser, meist über Sickerschlitzzgräben im Umfeld der Feuchtgebiete, infiltriert (RWE Power AG 2008; Abb. 7.7). Dieses Wasser wird auch als „Ökowasser“ bezeichnet, da es hauptsächlich zum Erhalt der Feuchtgebiete dient.

Die Nebengesteine der Tagebaue enthalten unterschiedliche Pyritschwefelgehalte. Während der Tagebau Garzweiler im Mittel einen Pyritschwefelgehalt von 0,258 Gew.% aufweist, sind die Gehalte im Tagebau Hambach (0,075 Gew.%) sowie im Tagebau Inden I/II (0,04 Gew.%) deutlich niedriger (Tab. 7.4). Aufgrund der kinetischen Hemmung der Pyritoxidation und eines Mangels an Sauerstoff oxidiert nur ein Teil der Pyritminerale durch den Tagebaubetrieb und setzt dabei eisenhaltige Schwefelsäure frei (Gl. 7.1 bis 7.6).

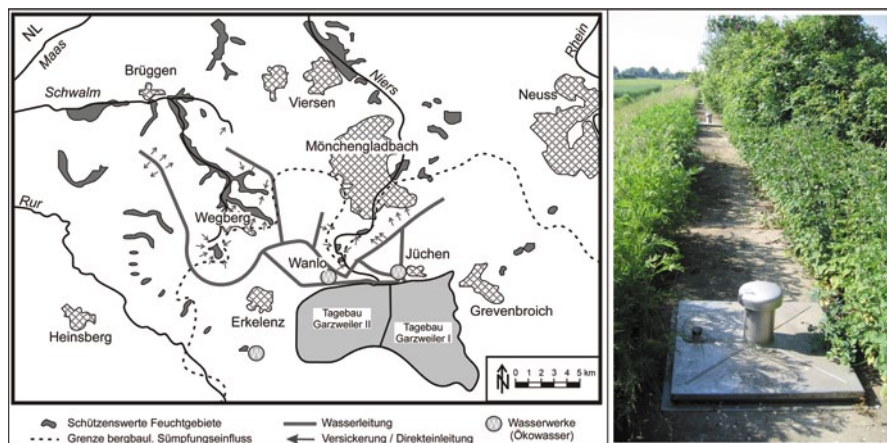
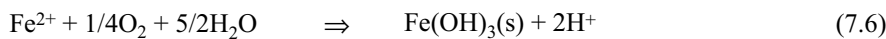
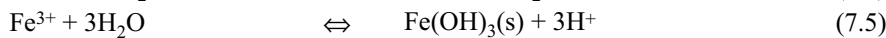
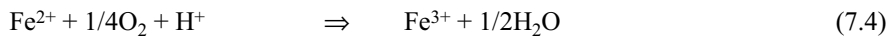
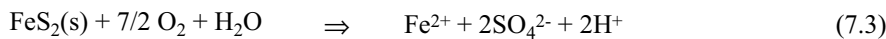
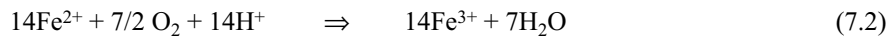
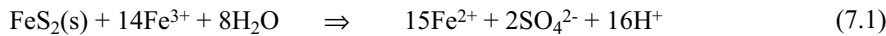


Abb. 7.7 a Infiltration von Wasser im Umfeld der Feuchtgebiete zur Stützung der Wasserstände (verändert nach RWE POWER AG 2008). b Sickerschlitzzgraben zur Reinfiltration von Grundwasser

Tab. 7.4 Problemrelevante Kennwerte der Tagebausedimente Garzweiler I/II, Hambach I und Inden I/II im Rheinischen Braunkohlenrevier (oxidierter mittlerer S_{Pyrit} -Gehalt im Tagebau: oxidierter mittlerer Pyritschwefelgehalt aus der Pyritoxidation an der Abbau- und Kippenseite im Tagebau; C_{CaCO_3} : aciditätsmindernder calcitisch gebundener Kohlenstoffgehalt). (Daten aus Wisotzky 2003)

	Einheit	Garzweiler I/II	Hambach I	Inden I/II
Gesamtabraummenge	Mio. m ³	8.830	13.251	3.015
Mittlerer S_{Pyrit} -Gehalt	Gew. %	0,258	0,075	0,04
Mittlerer Pyritgehalt	mmol/kg	40,625	11,719	6,250
Oxidierter mittlerer S_{Pyrit} -Gehalt im Tagebau	Gew. %	0,0362	0,012	0,009
Oxidierter mittlerer Pyritgehalt (Pyrit _{ox}) im Tagebau	mmol/kg	5,625	1,885	1,406
Mittlerer C_{anorg} -Gehalt	Gew. %	0,017	0,014	0,008
Mittlerer C_{CaCO_3} -Gehalt	Gew. %	ca. 0,008	ca. 0,007	ca. 0,004
Mittlerer CaCO_3 -Gehalt	mmol/kg	ca. 6,67	ca. 5,83	ca. 3,33
Mittleres Calcit-Pyrit _{ox} -Verhältnis	$\frac{\text{mmol/kg}}{\text{mmol/kg}}$	ca. 1,19	ca. 3,09	ca. 2,37



Kommt es dabei nur zu einer Oxidation des reduzierten Schwefels (Gl. 7.1 bis 7.3), so werden pro Mol Pyrit 2 Mol Protonen freigesetzt. Dies wird als Sulfidacidität bezeichnet. Wird zusätzlich das reduzierte, zweiwertige Eisen oxidiert und als Eisen(III)-Hydroxid ausgefällt, so werden zwei weitere Mol Protonen pro Mol Pyrit freigesetzt (Gl. 7.4 bis 7.6). Dies wird als Eisenacidität bezeichnet. Insgesamt werden damit pro Mol oxidierten Pyrits 4 Mol Protonen freigesetzt. Die freigesetzte Schwefelsäure kann mit dem geogenen Calcitgehalt des Gesteines reagieren und dabei neutralisiert werden. Auf molarer Basis wird dazu die 2,18-fache Calcitmenge benötigt (Wisotzky 2003). Für den Tagebau Inden I/II sowie für den Tagebau Hambach reichen die geogenen Calcitgehalte aus, um eine Versauerung zu verhindern (Tab. 7.4). Der Tagebau Garzweiler hingegen hat einen zu geringen geogenen Calcitgehalt, um die entstehende Säure vollständig zu neutralisieren. Deshalb wird den Nebengesteinen seit 1998 vor der Verkipfung eine kleine Menge Kalk zugegeben. Im Mittel waren dies 0,069 Gew.%. Für den Zeitraum 1999 bis 2004 wurden 73.300 t Kalk zusammen mit 112 Mio. t Abraum verkippt. Dabei wurde nur ein Teil des pyrithaltigen Abraumes vor der Verkipfung gekalkt. Mit Beginn des Tagebaues



Abb. 7.8 Foto des Tagebaues Garzweiler mit der Abbauseite und Kippenseite (*links*) sowie Schaufelrad eines Baggers

Garzweiler II im Jahre 2006 wird der gesamte pyritthaltige Abraum des Tagebaues – so notwendig – gekalkt.

Die Verteilung von feststoffgebundenem Schwefel wurde für das Tagebaufeld Garzweiler (Abb. 7.8) von Wisotzky (1994) und Bergmann (1999) untersucht und dargestellt. Abbildung 7.9 zeigt beispielhaft die Verteilung der in den Nebengesteinen enthaltenen Schwefelbindungsformen. Neben Spuren von elementarem, säurelöslichem und sulfatisch gebundenem Schwefel enthalten die untersuchten Neurather Sande (6D) sowie die Frimmersdorfer Sande (6B) vor allem pyritisch gebundenen Schwefel. Besonders reich an Pyriten ist dabei der untere, schluffige Teil des Neurather Sandes (Abb. 7.9). Zu einem kleineren Anteil ist zudem organisch gebundener Schwefel in den Schichten 6D und 6B enthalten.

Durch Oxidation der im Sediment enthaltenen Pyrite werden der Hydrogeochemismus der Gesteine sowie das Grundwasser charakteristisch verändert. So kommt es u. a. zu einer Senkung des pH-Wertes. Während unbeeinflusste Grundwasserproben gewöhnlich einen pH-Wert um 7,0 aufweisen, können Wasserproben unter Pyritoxidationseinfluss im pH-Wert deutlich niedriger sein. In Extremfällen wurden dabei z. B. im Sickerwasser des Tagebaues Garzweiler pH-Werte um pH 2 gemessen. Meist sind die gemessenen pH-Werte jedoch deutlich höher. Dies liegt an einem niedrigeren Pyritoxidationsanteil oder an erhöhten Calcit- oder Dolomitgehalten der Nebengesteine. Daher weisen Wasseranalysen der Tagebaukippen Zukunft/West und Inden I trotz Pyritoxidationseinfluss nur schwach saure pH-Werte auf. Die Wasserproben sind jedoch durch erhöhte Sulfatkonzentrationen von ca. 1.500 mg/l deutlich als durch Pyritoxidation beeinflusst erkennbar (Gl. 7.1 bis 7.3). Grundwasserproben der Kippe Berrenrath wiesen Sulfatkonzentrationen bis zu ca. 6.000 mg/l auf (Tab. 7.5). Noch höhere Sulfatkonzentrationen wurden im Sickerwasser des Tagebaues Garzweiler mit Werten bis zu ca. 25.000 mg/l gemessen. Unter Pyritoxidationseinfluss werden meist auch deutlich erhöhte Eisen- und Spurenelementkonzentrationen ermittelt (Tab. 7.5). Aufgrund der hohen Sulfatfreisetzung und eines niedrigen Grenzwertes für Sulfat im Trinkwasser (240 mg/l) stellt die Pyritoxidation eine erhebliche Gefährdung des Grundwassers im Umfeld der Tagebaue dar, da es meist als Rohwasser der Wasserversorgung genutzt wird.

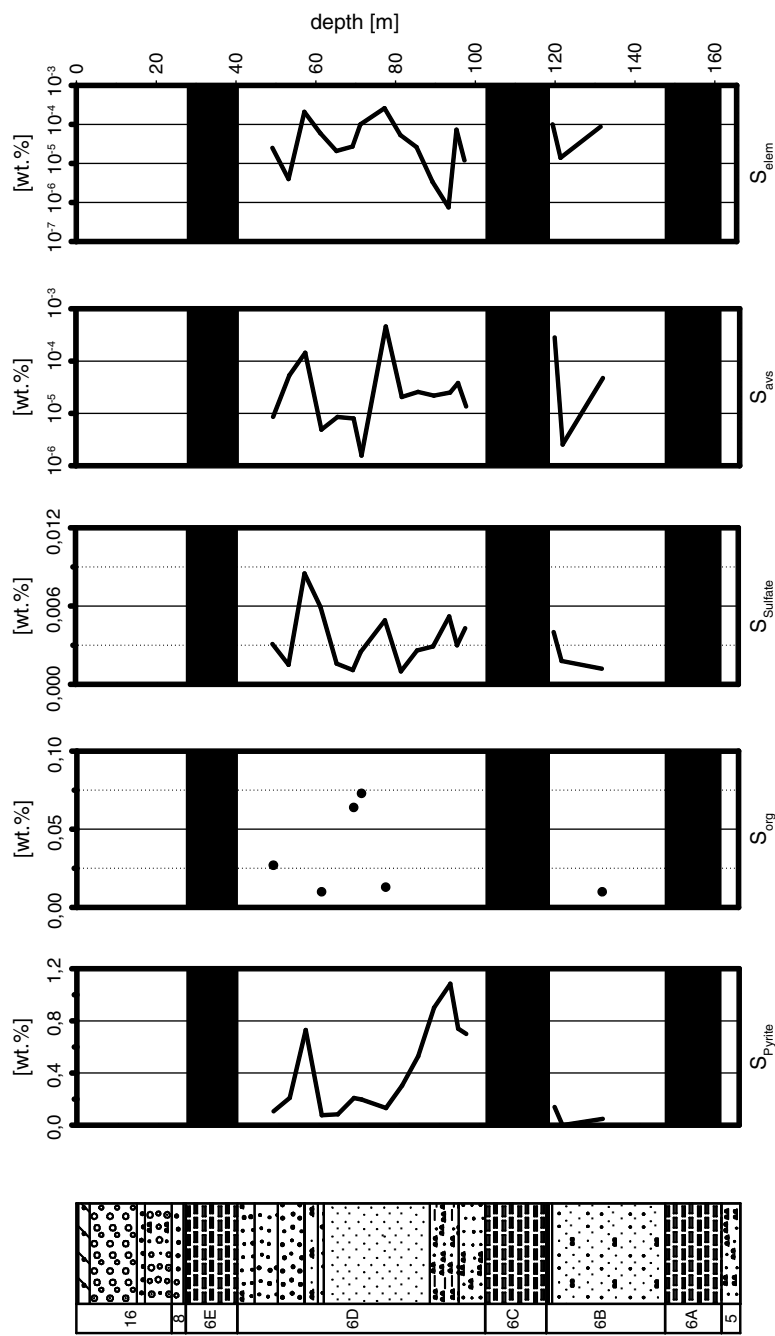
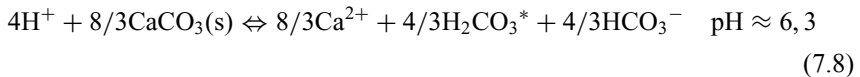
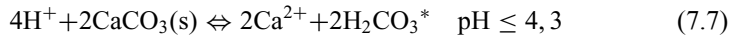


Abb. 7.9 Tiefendarstellung verschiedener Schwefelbindungsformen (Pyritschwefel (S_{pyrite}); organisch gebundener Schwefel (S_{org}), Sulfatschwefel ($S_{sulfate}$), säurelöslicher Schwefel (S_{avs}) und elementarer Schwefel (S_{elem})) in der Tiefbohrung WWU33 des Tagbaufeldes Garzweiler (die grundwassergeringleitenden Gesteine sind als schwarze Balken hinterlegt). (Aus Bergmann et al. 2003)

Tab. 7.5 Unbeeinflusste und durch Pyritoxidation im Rheinischen Braunkohlenrevier beeinflusste beispielhafte Wasseranalysen

Einstufung	Unbeeinflusst	Unbeeinflusst	Unbeeinflusst	Unbeeinflusst	Unbeeinflusst	Beeinflusst	Beeinflusst	Beeinflusst	Beeinflusst
Art des Wassers	Grundwasser Horizont 8	Grundwasser, Horizont 6D	Grundwasser, Horizont 6B	Grundwasser, Horiz. 8, 7A, 6D	Grundwasser	Grundwasser	Grundwasser	Grundwasser	Sickenwasser
Ort	Tagebau Garzweiler	Tagebau Garzweiler	Tagebau Garzweiler	Tagebau Inden I	Kippe Berrenrath	Kippe Zukunft/ West	Kippe Inden I	Tagebau Garzweiler	
Pyritoxida- tionsindi- katoren	PH	–	6,9	6,9	4,4	6,1	6,3	2,2	
	Fe _{ges}	mg/l 1,5	3,0	5,1	3,210	91,0	121,5	5,600	
	SO ₄ ²⁻	mg/l 47,4	14,5	4,1	6,003	1.578	1,484	24.779	
	Ca ²⁺	mg/l 93,9	86,1	63,8	58,4	414	504,4	423	
	Mg ²⁺	mg/l 14,5	14,5	17,9	13,3	190	101,8	72,7	348
Kationen (übrige)	Mn _{ges.}	mg/l 0,17	0,15	0,21	n. b.	15	n. b.	120	
	Na ⁺	mg/l 9,2	8,4	41,7	9,9	36	15,1	38	
	K ⁺	mg/l 1,4	2,1	9,6	3,4	30	7,9	8	
	Al _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	<0,05	70	0,6	656	
	HCO ₃ ⁻	mg/l 314,7	351,4	365,8	233,1	<10	398,8	0	
Anionen (übrige)	Cl ⁻	mg/l 27,0	11,1	6,4	17,4	77	72,3	19	
	NO ₃ ⁻	mg/l 5,8	1,6	0,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
	Ni _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2,75	n. b.	42,2	
	Zn _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	4,41	n. b.	81,0	
	Cd _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,29	
Spuren	Pb _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	<0,2	
	Co _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	9,58	n. b.	11,7	
	As _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2,72	n. b.	9,8	
	Cu _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
	Cl _{ges.}	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
Literatur	SiO ₂	mg/l n. b.	n. b.	n. b.	10,7	33,9	n. b.	n. b.	
		Bergmann (1999)	Bergmann (1999)	Bergmann (1999)	Wisotzky und Lenk (2007)	Wisotzky (1994)	Wisotzky und Lenk (2007)	Wisotzky und Lenk (2007)	Wisotzky (1994)

Durch die Säureneutralisation in den Abraumkippen entstehen entsprechend den Gl. 7.7 bis 7.9 in Abhängigkeit auch vom pH-Wert hohe Konzentrationen von Calcium und Gesamt- CO_2 in den Grundwässern der Abraumkippen. Erhöhte Magnesiumkonzentrationen stammen dabei aus der Lösung von magnesiumhaltigen Karbonatmineralen. In die Gl. 7.7 bis 7.9 wurden vier Protonen eingesetzt, da pro Mol oxidierten Pyrits maximal 4 Mol Protonen freigesetzt werden (addierte Gl. 7.3 und 7.6).



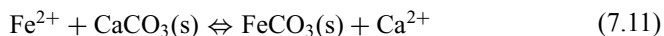
Diese säureneutralisierende Wirkung von Ca–Mg-Karbonatmineralen wird im Tagebau Garzweiler in Form einer Kalkzugabe (CaCO_3) zum Abraum vor dessen Verkipfung genutzt. Zu diesem Zweck wird fein gemahlener Wülfrather Kalkstein mit Lastkraftwagen im Tagebau angeliefert, mit Druckluft in große Kalksilos gefüllt und dort zwischengelagert. Der Kalk wird aus den Silos direkt auf den Abraum dosiert, der über Förderbänder von der Abbauseite kommend auf die Kippe verbracht wird (Abb. 7.10). Die zugegebene Kalkmenge ist abhängig vom Pyritschwefelge-



Abb. 7.10 Kalksilos zur Lagerung und Dosierung von gemahlenem Kalkstein im rheinischen Tagebau Garzweiler; der Kalk wird zur Erhöhung der pH-Pufferkapazität des Abraumes genutzt

halt und Oxidationsgrad des zu verkippenden Abraumes sowie von dessen geogener pH-Pufferkapazität in Form von Calcit und Dolomit.

Die Säureneutralisation in den Abraumkippen und die damit verbundene Erhöhung der Calciumkonzentration kann zur Ausfällung von Gips führen, wenn dessen Löslichkeitsprodukt erreicht oder überschritten wird (Gl. 7.10). Die Erhöhung der Karbonatkonzentrationen kann zusätzlich zu einer Ausfällung von Eisenkarbonat (Siderit) entsprechend der Gl. 7.11 führen.



Nach Auskohlung der Abbaufelder werden die zur Trockenhaltung der Tagebaue betriebenen Sumpfungsb Brunnen schrittweise abgeschaltet, wodurch sich allmählich die unbeeinflusste Grundwasserströmung wieder einstellt und es zu einer Aufsättigung des Porenvolumens der Kippen durch Wasser kommt. Die in den Kippen Grundwässern enthaltenen Hauptkomponenten SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2CO_3^* , Fe^{2+} und H^+ (Säure) können dann mit dem Abstrom des Kippengrundwassers in das angrenzende unverritzte Gebirge gelangen.

Der Abstrom hoch mineralisierter Kippenwässer stellt in Deutschland ein großes (zukünftiges) wasserwirtschaftliches Problem dar, da die an vielen Tagebauen angrenzenden tertiären Sande und Kiese ergiebige Porengrundwasserleiter darstellen und zur Trinkwassergewinnung genutzt werden. So liegen im Rheinischen Revier zahlreiche Wasserwerke im unmittelbaren Einflussbereich zukünftig abströmender Kippenwässer. Diese Wasserwerke sind potenziell gefährdet, da meist mehrere der in den Kippenwässern gelösten ionaren Bestandteile die TrinkwV-Grenzwerte überschreiten (Tab. 7.1, 7.5). Eines der Hauptprobleme in den Braunkohlenrevieren Deutschlands stellt dabei das Sulfat dar, da dieses im Gegensatz zu Eisen und anderen Schwermetallen praktisch konservativ transportiert wird (abgesehen von einer an einigen Orten eintretenden temporären Zwischenspeicherung in Form von Gips) und auch ein reduktiver Abbau meist ausgeschlossen ist.

Lenk (2008) untersuchte in diesem Zusammenhang den Abstrom von Kippen Grundwasser nördlich des rheinischen Tagebaues Inden. Brand (1996) modellierte den Eintrag von Kippenwasser in das unverritzte Gebirge für den Abstrom des Tagebaues Garzweiler. Abbildung 7.11a, b zeigen die prognostizierte Sulfatausbreitung nördlich der beiden Abbaufelder für das Jahr 2200, nachdem hoch mineralisierte Kippenwässer ca. 150 Jahre lang in das gewachsene Gebirge eingetragen worden sind.

Die Modellrechnungen zeigen für beide Abbaufelder anhand der zu erwartenden Sulfatkonzentrationen, dass zukünftig einige Quadratkilometer der wasserwirtschaftlich genutzten Abstromgebiete durch einströmende Kippenwässer belastet werden. In dem prognostizierten hydrochemischen Einflussbereich der Abraumkippen Inden und Zukunft/West (Abb. 7.11a) befinden sich heute drei Wasserwerke, die zukünftig mit steigenden Sulfatkonzentrationen rechnen müssen.

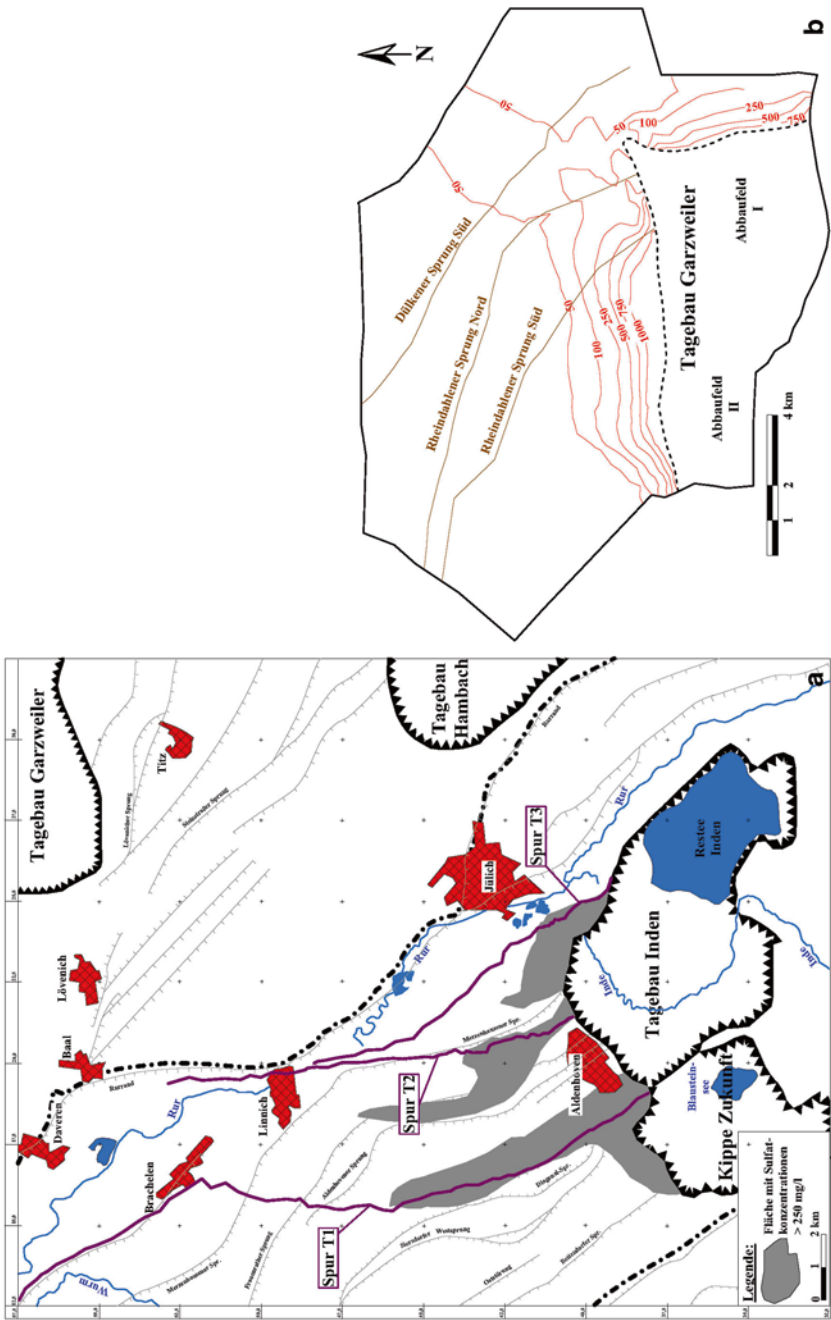


Abb. 7.11 a Prognostizierte Sulfatausbreitung im Abstrom des Tagebaues Inden (Modellrechnungen von Lenk 2008). b Prognostizierte Sulfatausbreitung im Abstrom des Tagebaues Garzweiler. (Modellrechnungen von Brand 1996; Angaben in mg/l)

Auf Basis der Modellrechnungen sind die höchsten Sulfatkonzentrationen im Nahbereich der Abraumkippen zu erwarten. Mit dem weiteren Fließweg der Kippenwässer findet dann eine strömungsbedingte Verdünnung und Abnahme der Sulfatkonzentrationen statt. Durch den kontinuierlichen Einstrom kalkaggressiver Kippengrundwässer kommt es darüber hinaus zu einer fortschreitenden Entkalkung der Grundwasserleiter, sodass im Jahre 2.200 nördlich der Abbaufelder Inden und Garzweiler eine mehrere hundert Meter breite Zone vollständig entkalkt sein wird. Eine solche Entkalkung ist eine typische Wirkung abströmender Kippenwässer. Durch die Entkalkung verlieren die Grundwasserleitersedimente ihre Fähigkeit, gelöste Pyritoxidaionsprodukte zu retardieren, sodass der Hydrochemismus in den entkalkten Bereichen dem Hydrochemismus innerhalb der Abraumkippe oft weitestgehend entspricht – mit in typischer Weise stark erhöhten Konzentrationen der Hauptkomponenten SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2CO_3^* , Fe^{2+} und H^+ (Säure).

Schon heute findet ein Abstrom von Kippengrundwasser aus der renaturierten Abraumkippe Zukunft/West statt (vgl. Abb. 7.11a), da die Sumpfungmaßnahmen in diesem Bereich bereits eingestellt worden sind. Im Jahre 2004 erreichte das abströmende Kippenwasser erstmalig das Wasserwerk Aldenhoven, dessen Förderbrunnen sich nur wenige hundert Meter entfernt vom ehemaligen Tagebaurand befinden. Das eintreffende Kippenwasser machte sich zuerst in Form stark ansteigender Sulfatkonzentrationen im Rohwasser des Brunnens 3 bemerkbar (Abb. 7.12a).

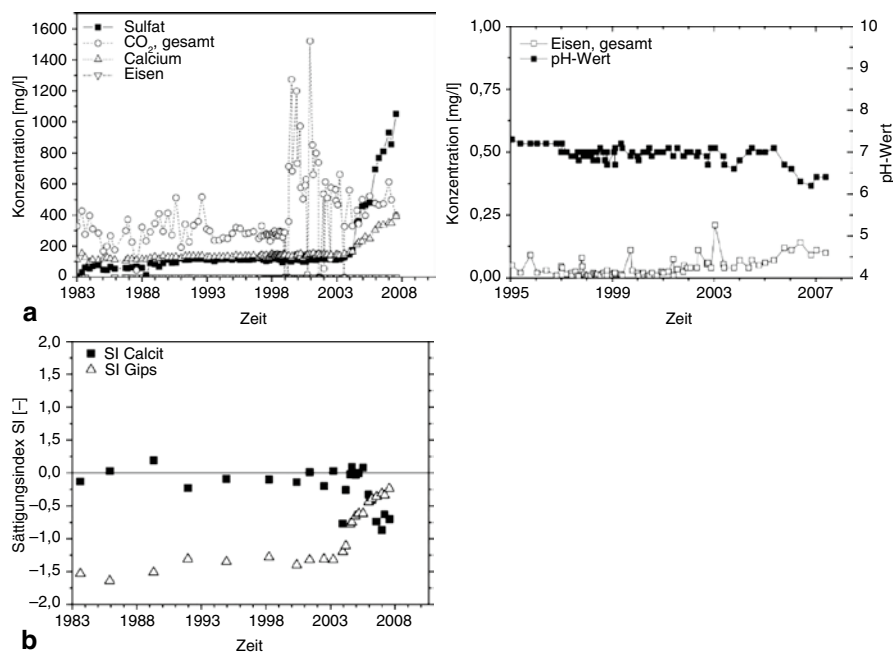


Abb. 7.12 a Entwicklung der Rohwasserqualität im Brunnen 3 des Wasserwerkes Aldenhoven (seit 2004 beeinflusst durch abströmendes Kippenwasser des Tagebaues Zukunft/West). b Entwicklung der Calcit- und Gipssättigung im Rohwasser des Brunnens 3 (Wasserwerk Aldenhoven)

Mittlerweile liegen die Sulfatkonzentrationen mit über 1.000 mg/l weit oberhalb des TrinkwV-Grenzwertes, womit das hier geförderte Grundwasser für die Trinkwasserproduktion nun ungeeignet ist. Nach Erhöhung der Sulfatkonzentrationen stiegen zeitlich etwas verzögert auch die Calciumkonzentrationen an und es wurde eine Absenkung des pH-Wertes beobachtet (Abb. 7.12a). Obwohl die Eisenkonzentrationen im Rohwasser bislang nur geringfügig erhöht sind, dürften diese zukünftig ebenfalls deutlicher ansteigen, da die Eisenkonzentrationen im Kippengrundwasser des Tagebaues Zukunft/West bei ca. 100 mg/l liegen und die Fähigkeit des Aquifers zum Rückhalt des Eisens begrenzt ist.

Die Erhöhung der Calcium- und Sulfatkonzentrationen bewirkt stark ansteigende Sättigungsindizes für Gips, während die Absenkung des pH-Wertes eine zunehmende Kalkaggressivität des Rohwassers im Wasserwerk Aldenhoven verursacht. So näherte sich das Rohwasser im Jahre 2008 der Gipssättigung. Der SI-Wert für Calcit lag zu diesem Zeitpunkt bereits bei ca. -1, während sich das bis zum Jahre 2004 geförderte, vom Tagebau unbeeinflusste Grundwasser stets etwa im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befand (Abb. 7.12b).

Bereits die Trockenlegung der Grundwasserleiter im Vorfeld eines Tagebaues kann zu einer geringfügigen Pyritoxidation und damit Veränderung der Wasserqualität führen. Dies wird am nachfolgenden Beispiel anhand der Pyritoxidation im Nahbereich einer Grundwassermessstelle erläutert.

7.2 Pyritoxidation durch Belüftung eines Aquifersediments über den trocken fallenden Filter einer Grundwassermessstelle bei Absenkung der Grundwasseroberfläche

Am Nordostrand des Tagebaus Garzweiler I befindet sich in etwa 600 m Entfernung vom Rand des Abbaufeldes die Grundwassermessstelle 907771 (Abb. 7.13). Die Messstelle ist im zweiten lokalen Grundwasserstockwerk verfiltert (Horizont 6B nach Schneider und Thiele 1965). Dem Gleichenplan dieses Horizonts ist zu entnehmen, dass die Grundwasserströmung auf das Abbaufeld bzw. die Abraumkippe hin gerichtet ist (Abb. 7.13), wo sich der Sumpfungstrichter befindet. Ein Abstrom von abraumkippenbeeinflusstem Grundwasser in das unverritzte Lockergestein außerhalb des Abbaugebietes ist demzufolge in der dargestellten Situation ausgeschlossen.

Der Grundwasserleiter setzt sich aus überwiegend sandigen pyrithaltigen Sedimenten zusammen. Die Absenkung der Grundwasseroberfläche infolge der Sumpfungmaßnahmen zur Trockenhaltung des Tagebaus umfasst seit Mitte der 1980er Jahre etwa 14 m (Abb. 7.14). Im Jahr 1998 ist die Grundwasseroberfläche erstmals unter die Oberkante des Filters gefallen, sodass Sauerstoff über das Messrohr direkt in Kontakt mit dem Sediment des Grundwasserleiters kommen konnte.

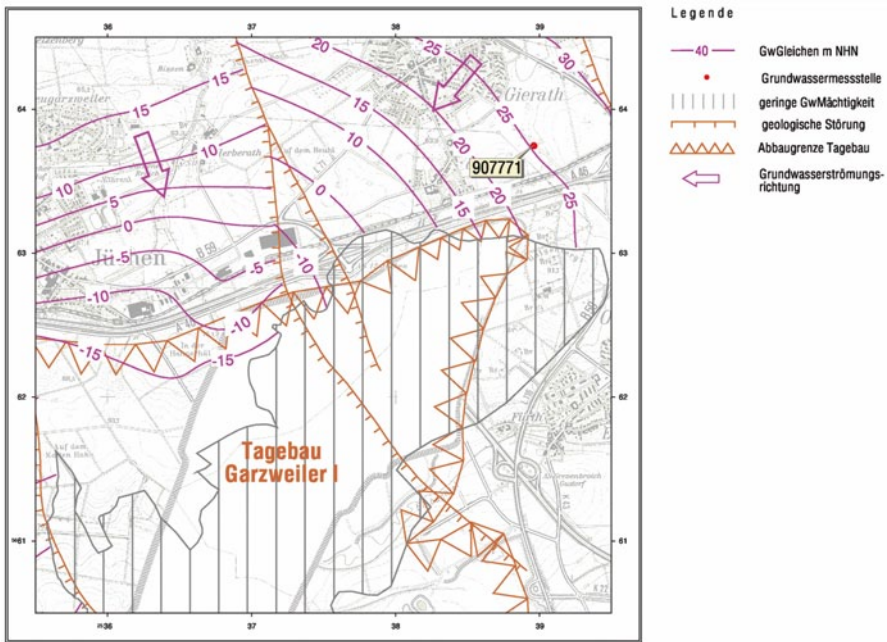
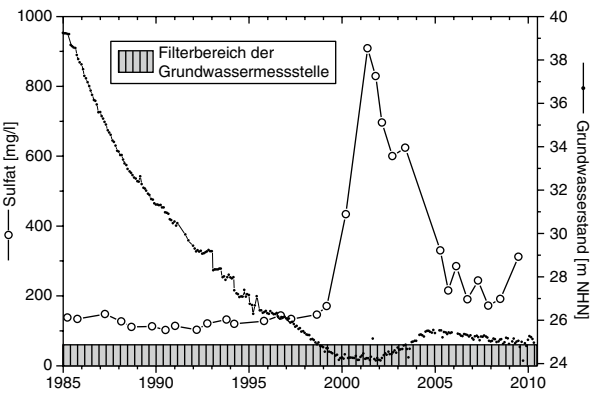


Abb. 7.13 Lage der Grundwassermessstelle 907771 am Rand des Tagebaus Garzweiler und Grundwassergleichenplan des zweiten lokalen Grundwasserstockwerks (Horizont 6B). (Nach Schneider und Thiele 1965)

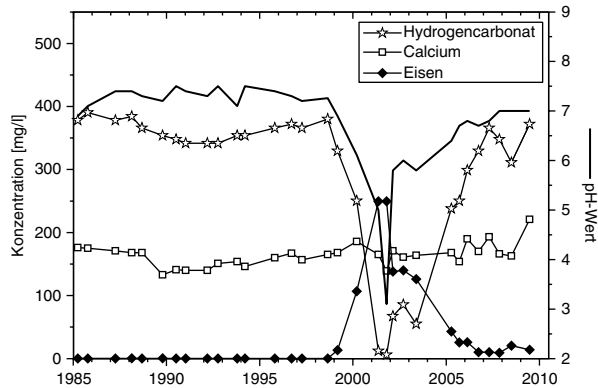
Abb. 7.14 Entwicklung der Sulfatkonzentrationen (*linke* Ordinate) und der Grundwasserstände (*rechte* Ordinate) einschließlich Darstellung der Filterposition in der Grundwassermessstelle 907771



Die direkte Belüftung des Sediments bewirkt eine Pyritoxidation, die sich u. a. in einem sofortigen Anstieg der Sulfatkonzentrationen äußert (Abb. 7.14). Mit dem Wiederanstieg der Grundwasserstände über die Filteroberkante hinaus im Jahr 2004 kommt auch die Pyritoxidation wieder zum Erliegen und die Sulfatwerte sinken nahezu auf das Konzentrationsniveau ab, das vor der Belüftung beobachtet wurde.

Neben den Sulfatkonzentrationen findet ein zeitgleicher Anstieg der Eisenkonzentrationen statt (Abb. 7.15). Die Maximalkonzentration von 250 mg/l Eisen und

Abb. 7.15 Entwicklung der Hydrogencarbonat-, Calcium- und Eisenkonzentrationen (*linke Ordinate*) sowie der pH-Werte (*rechte Ordinate*) in der Grundwassermessstelle 907771



900 mg/l Sulfat (Abb. 7.14) entsprechen dem stöchiometrischen Eisen-Schwefel-Verhältnis von 1:2 im Kristallgitter des Pyrits.

Dieser Zusammenhang ist im Grundwasser am Niederrhein ungewöhnlich, weil die tertiären Sedimente üblicherweise eine hohe Pufferkapazität in Form von Calciumkarbonat enthalten. Die Lösung von CaCO_3 führt in der Regel zu einer vollständigen Neutralisation der gebildeten Säure, sodass aus den nahezu pH-neutralen Verhältnissen dann eine verminderte Eisenmobilität resultiert. Im vorliegenden Beispiel ist das Sediment allerdings offensichtlich karbonatfrei, wie das Absinken der pH-Werte auf minimal pH 3,1 bei konstanten Calciumkonzentrationen und hohen Eisenwerten belegt (Abb. 7.15).

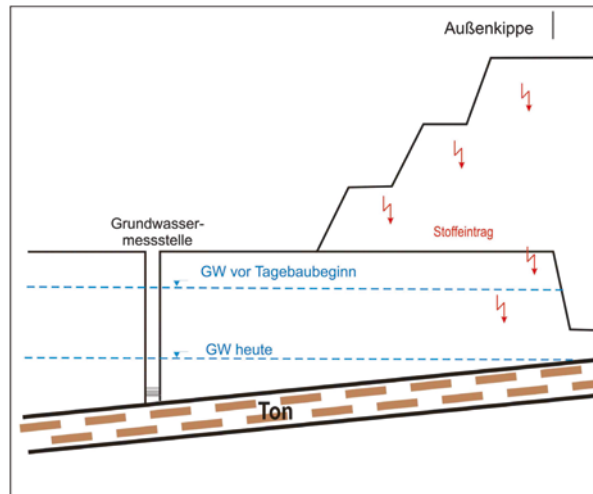
Die Änderung der Grundwasserbeschaffenheit kommt nur durch das Vorhandensein der Grundwassermessstelle und den Direkteintrag von Sauerstoff zustande. Da die Sauerstoffzufuhr ausschließlich über das 2"-Messrohr möglich ist und nur wenige Dezimeter der Filterstrecke trocken gefallen sind, ist die räumliche Auswirkung der Pyritoxidation begrenzt. Durch das Klarpumpen der Messstelle vor der Probenahme wird ein Großteil der gebildeten und im Wasser gelösten Pyritoxidationsprodukte aus dem System entfernt, was durch den schnellen Wechsel der hydrochemischen Bedingungen belegt wird.

Auch sogenannte Außenkippen eines Tagebaues können die Grundwasserqualität nachteilig verändern, wie nachfolgend am Beispiel der Sophienhöhe des Tagebaues Hambach gezeigt wird.

7.3 Einfluss der Außenkippe „Sophienhöhe“ des Tagebaus Hambach auf die Grundwasserbeschaffenheit

Da es sich beim Auffahren des Tagebaus Hambach im Jahr 1978 um einen Neuaufschluss und nicht um einen Anschluss an ein bestehendes Abbaufeld handelte, wurde der anfallende Abraum auf einer sogenannten Außenkippe neben dem Tagebau verstürzt. Bei bestehenden Tagebauen wird der gewonnene Abraum zur Teil-

Abb. 7.16 Schematisierte Darstellung der hydrogeologischen Situation im Bereich der Außenkippe des Tagebaus Hambach und des Stoffeintrags in das oberflächennahe Grundwasser



füllung des Hohlraumvolumens verwendet. Dies nennt man dann eine Innenkippe, die in der Regel bis zur ehemaligen Geländeoberkante verkippt wird, sodass sie im Gegensatz zur Außenkippe morphologisch nicht in Erscheinung tritt. Die beim Auffahren des Tagebaues Hambach entstandene „Sophienhöhe“ (Außenkippe) erhebt sich am Nordwestende des Tagebaus um bis zu 200 m über das umgebende Gelände. Im Tagebaubereich wird der Kippenkörper als (über das ursprüngliche Gelände) überhöhte Innenkippe fortgeführt, d. h. der Abraum wird höher als das ursprüngliche Geländeniveau aufgeschüttet (Abb. 7.16).

Das abgelagerte Braunkohlennebenengestein setzt sich überwiegend aus tertiären Sanden mit mittleren Pyrit-Schwefelgehalten von 0,087 Gew.% zusammen (vgl. Tab. 7.4), von denen ein geschätzter Anteil um 20 % oxidiert. Ein Stoffaustrag aus der Außenkippe entsteht, indem Niederschlagswasser die bewaldete Außenkippe durchsickert, die gebildeten Pyritoxidaionsprodukte löst und in das oberflächennahe Grundwasser verlagert. Die gelösten Oxidationsprodukte werden dann mit der Grundwasserströmung weitertransportiert. Der Abraum selbst wird im Bereich der Außenkippe auch zukünftig vollständig oberhalb des Grundwasserniveaus liegen.

Das oberste Grundwasserstockwerk besteht aus hoch durchlässigen quartären Terrassensedimenten, deren Basis ein mehrere Meter mächtiger Tonhorizont der Tegelen- und Reuver-Serie bildet (Horizont 13/11 nach Schneider und Thiele 1965). Am Nordrand des Tagebaus steigt die Tonoberfläche zum Tagebau hin an, bildet hier eine Überlaufkante und schützt den Grundwasserleiter vor weiteren Absenkungen und einer vollständigen Entleerung (Abb. 7.16).

Unter diesen geologischen Rahmenbedingungen ist die Entwicklung der Grundwasserstände der Messstelle 871681, die sich in etwa 200 m Entfernung vom Fuß der Außenkippe entfernt befindet, als typisch anzusehen (Abb. 7.17). Mit der Absenkung auf etwa 63 m NHN um das Jahr 1994 ist die maximale Absenkung erreicht, weil das oben beschriebene Relief der Tonoberfläche die weitere Entleerung des Aquifers verhindert. Der Flurabstand beträgt rund 25 m.

Abb. 7.17 Entwicklung der Grundwasserstände in der Grundwassermessstelle 871681 am Rand der Außenkippe des Tagebaus Hambach

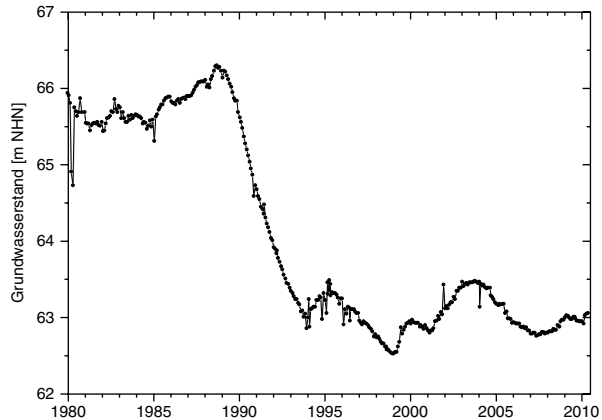
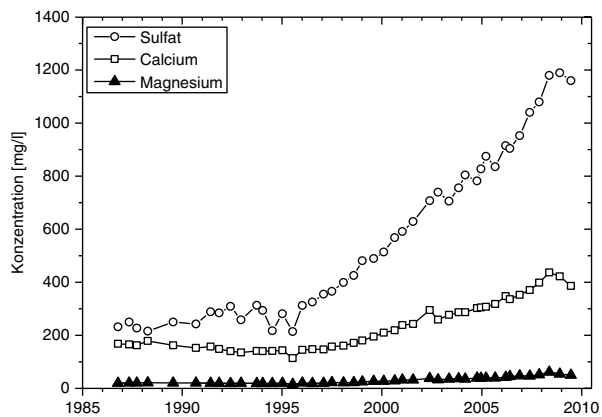


Abb. 7.18 Entwicklung der Sulfat-, Calcium- und Magnesiumkonzentrationen in der Grundwassermessstelle 872591 im Abstrom der Außenkippe des Tagebaus Hambach



Eine Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit durch Stoffeinträge aus der Sophienhöhe wird im Abstrom der Außenkippe seit etwa Mitte der 1990er Jahre festgestellt (Abb. 7.18).

Von den im Zusammenhang mit der Pyritoxidation freigesetzten Stoffen zeigt Sulfat das konservativste Verhalten ohne nennenswerte Beeinflussung durch Abbau- oder Sorptionsprozesse. Da Sulfat gleichzeitig die höchsten Ausgangskonzentrationen aufweist, sind Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit zuerst anhand der Sulfatwerte erkennbar. Im vorliegenden Beispiel belegt der seit 1995 kontinuierlich fortgesetzte Konzentrationsanstieg den Eintrag von Pyritoxidationsprodukten (Abb. 7.18). Der nahezu zeitgleiche Anstieg der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen resultiert aus der Neutralisationsreaktion zwischen der bei der Pyritoxidation gebildeten Säure und den Karbonatmineralen. Die sich ausbildende Sulfatfront zeigt im Vergleich mit anderen Wasserinhaltsstoffen außerdem die maximale räumliche Ausdehnung der Beeinflussung an (Abb. 7.19).

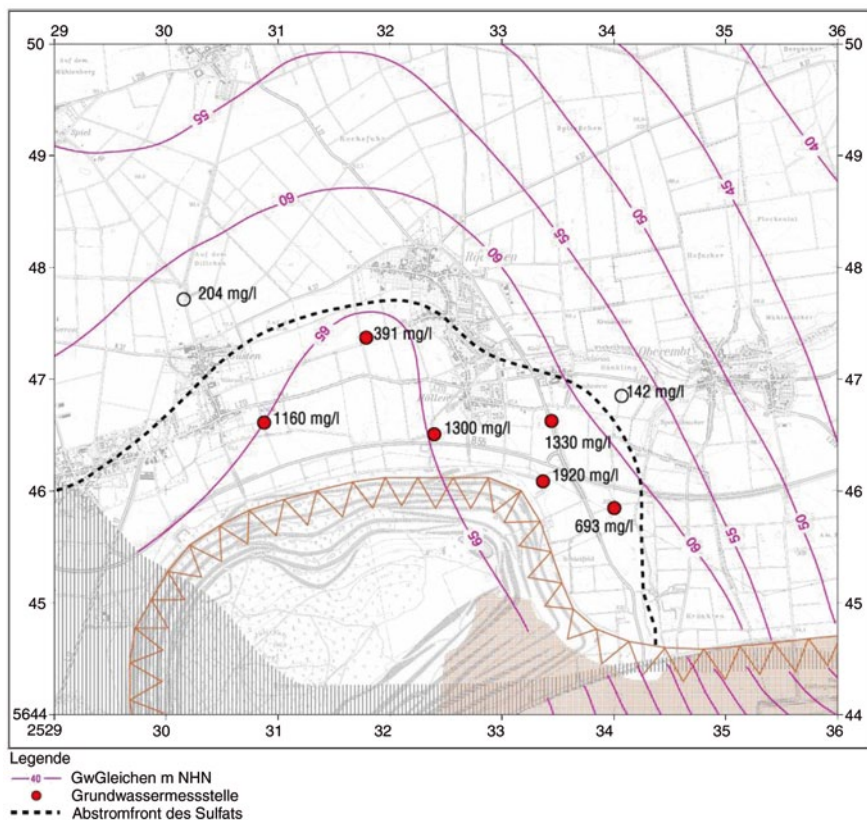


Abb. 7.19 Sulfatkonzentrationen und Darstellung der von der Außenkippe des Tagebaus Ham-bach im obersten Grundwasserstockwerk ausgehenden Sulfatfront

7.4 Modellierung des Hydrochemismus in Kippengrundwasserleitern und von durch Braunkohlengewinnung beeinflussten Oberflächengewässern

7.4.1 Genese des Kippengrundwasserchemismus

Ausgelöst durch den Betrieb eines Braunkohlentagebaues wird ein großer Teil der tertiären, meist reduzierten Abraumsedimente der oxidativen Verwitterung ausgesetzt. In den wasserungesättigten Kippensedimenten werden die Pyritoxida-tionsprodukte Eisen (II/III), Sulfat und Säure zunächst im Haftwasser oder in Form von leicht löslichen Mineralneubildungen gespeichert. In dieser Phase der chemischen Entwicklung einer Braunkohlenabraumkippe lagern stark versauerte Bereiche neben nicht oder kaum versauerten Bereichen, wobei sich die Folgereaktionen Kar-

bonatlösung und Silikatverwitterung im Wesentlichen auf die versauerten Abschnitte beschränken. Mit dem Wiederanstieg des Grundwassers nach Auskohlung eines Abbaufeldes werden die Oxidationsprodukte gelöst. Das ansteigende Grundwasser erweitert im Vergleich zum Haftwasser den möglichen Reaktionsraum, sodass weitere Karbonat- und Silikatphasen mit den gelösten ionaren Stoffen der oxidierten Bereiche reagieren können. Bei diesen Prozessen werden zusätzlich zu den Produkten der Pyritverwitterung vor allem Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Aluminiumionen sowie CO_2 -Spezies in das Kippengrundwasser eingetragen. In der Regel steigen die Konzentrationen der genannten Wasserinhaltsstoffe mit sinkenden pH-Werten an.

Zur weiteren Verdeutlichung der hydrogeochemischen Entwicklung einer Braunkohlenabraumkippe und der dabei ablaufenden chemischen Prozesse werden im Folgenden hydrogeochemische Modellierungen durchgeführt. Das reaktive Stoffinventar wird dabei schrittweise um die für die Grundwassergenese wichtigsten Minerale und Gase ergänzt. Als Bezugsgröße für die wasserchemische Entwicklung und als Maß für die durch Pyritoxidation freigesetzte Schwefelsäuremenge dient in den Abb. 7.20, 7.21, 7.22 und 7.23 der oxidierte Pyritgehalt des Abraumes. Auf

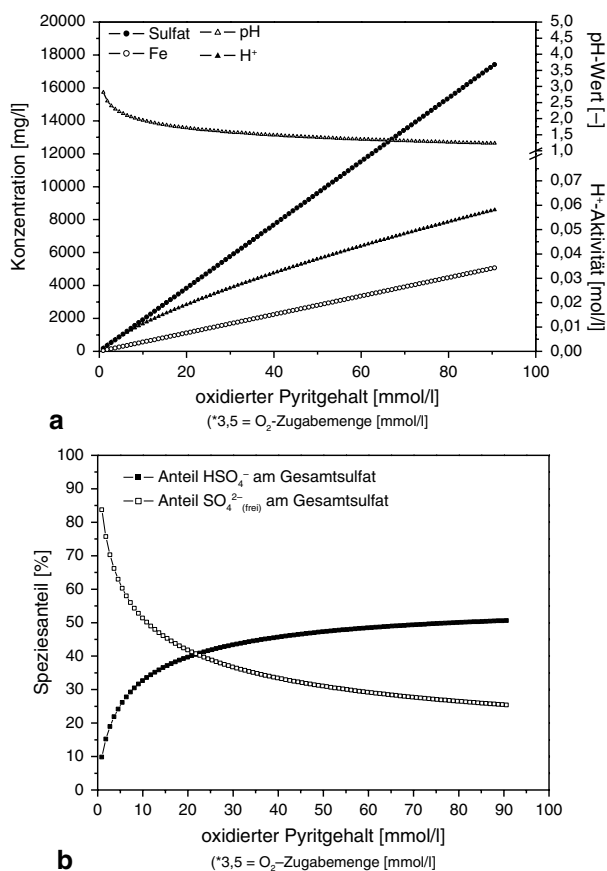
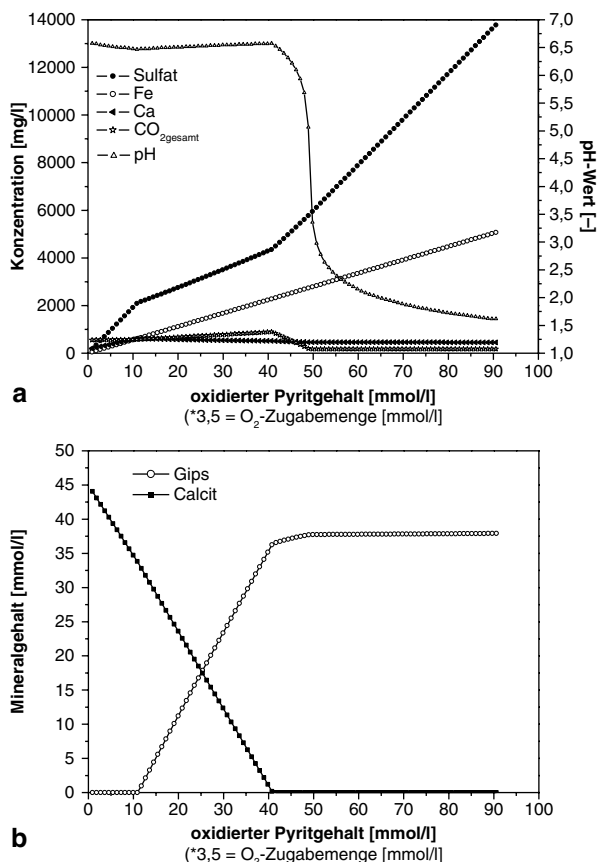


Abb. 7.20 a Modellierte Konzentrationsentwicklung von Eisen und Sulfat sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (1. Modell).

b Modellierter Anteil von freien Sulfationen und Hydrogensulfat am gesamten gelösten Sulfat (1. Modell)

Abb. 7.21 a Modellierter Konzentrationsentwicklung von Eisen, Sulfat, Calcium und CO_2 sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (2. Modell). **b** Modellierter Entwicklung der Calcit- und Gipsgehalte in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (2. Modell)



diese Weise kann die Grundwassergenese in Abhängigkeit der insgesamt freigesetzten Säuremengen sowie der in der Folge umgesetzten Mineralgehalte untersucht werden.

Das reaktive Mineralinventar des ersten, stark vereinfachten Modellgrundwasserleiters besteht nur aus Pyrit. Bei einem Massenverhältnis von Wasser zu Feststoff von 1:4,145 beträgt der Pyritschwefelgehalt 1 Gew.% bzw. 1.292 mmol/l, wie es für den unteren schluffigen Teil des Neurather Sandes typisch ist (Abb. 7.9). Durch die Zugabe von 317 mmol/l Sauerstoff in 100 Schritten wird im Modell die Pyritoxidation an den Tagebauoberflächen in unterschiedlicher Intensität nachgebildet. Im letzten Zugabeschritt werden somit insgesamt 14 % des Pyritgesamtgehaltes von einer Oxidation erfasst. Damit simulieren die hier aufgeführten Modelle mit den letzten Zugabeschritten zur Verdeutlichung der ablaufenden Prozesse extreme wasserchemische Verhältnisse in stark pyrithaltigen Teilbereichen einer Braunkohlenabraumkippe, so wie diese im Rheinischen Revier nicht beobachtet werden. Im SELECTED_OUTPUT-Datenblock am Ende der Eingabedatei werden

schließlich noch die für die Auswertung der Modellierungen wichtigen Parameter definiert.

```

Eingabedatei zur Modellierung der wasserchemischen Entwicklung einer Braunkohlenabraumkippe
TITLE Wasserchemismus in Abhängigkeit des Pyritoxidationsgrades

SOLUTION 1 reines Wasser

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Pyrite      0.0 0.646      # 1. Modell
Calcite     0.0 0.04918    # 2. Modell
Gypsum      0.0 0.0        # 2. Modell
CO2(g)     -0.92         # 2. Modell
Siderite    1.0 0.00259    # 3. Modell
K-feldspar  0.0 0.298      # 4. Modell
Kaolinite   0.0 0.0        # 4. Modell

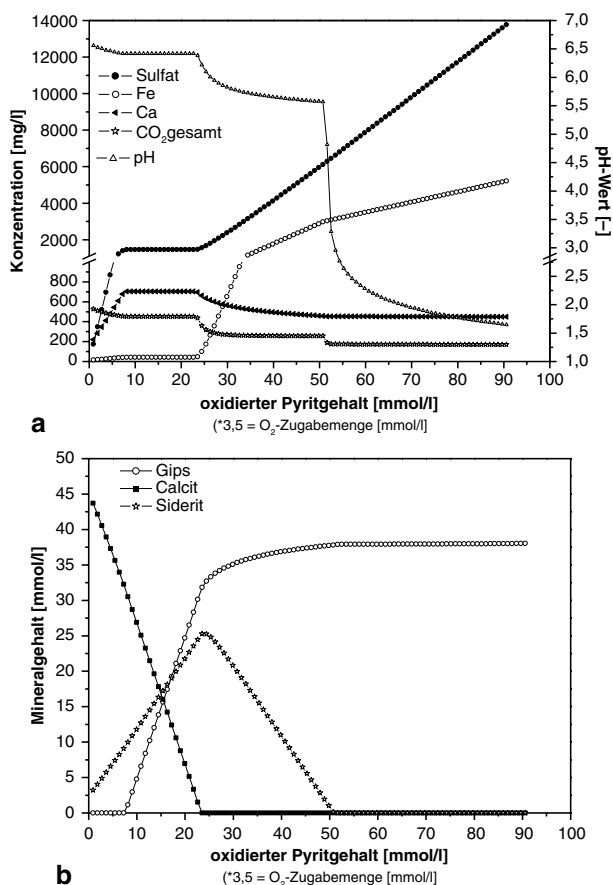
REACTION 1
O2(g) 1.0
317 mmols in 100 steps
SELECTED_OUTPUT
-file Entwicklung_Wasserchemismus.csv
-reset false
-reaction
-step
-totals S(6) Fe Ca C(4) Al
-pH
-pe
-equilibrium_phases pyrite gypsum calcite siderite k-feldspar kaolinite
-molalities HSO4- HCO3- SO4-2

END

```

Bereits nach einer geringfügigen Sauerstoffzugabe von 3,2 mmol/l (ca. 0,91 mmol/l oxidierter Pyritgehalt) im ersten Schritt sinkt der pH-Wert des Wassers durch die Schwefelsäureentstehung von pH 7 auf pH 2,8 ab (Abb. 7.20a), da es sich bei dem Ausgangswasser um reines Wasser ohne pH-Pufferkapazität handelt und auch der Feststoff (die Festphase) keine pufferwirksamen Mineralphasen beinhaltet. Mit fortschreitender Pyritoxidation sinkt der pH-Wert immer weiter, um nach Abschluss der Sauerstoffzugabe Werte um pH 1,25 zu erreichen. Im Gegensatz zur linearen Konzentrationszunahme von Sulfat und Eisen weist der Graph der H^+ -Aktivität und damit der pH-Wert einen geschwungenen Verlauf auf. Unter dem Einfluss des stark sauren pH-Milieus ist das HSO_4^- - SO_4^{2-} -Puffersystem wirksam ($pK_s(HSO_4^-) = \text{ca. } 1,99$). So werden mit steigender Säurefreisetzung durch Pyritoxidation gerade im pH-Bereich um den pK_s -Wert zunehmend freie Protonen in Form von Hydrogensulfat gebunden, womit diese den pH-Wert nicht mehr unmittelbar beeinflussen können. Damit verbunden steigt der Anteil des im Hydrogensulfat gebundenen Sulfates stetig an, während bei geringer Pyritoxidation nach dem ersten Zugabeschritt noch knapp 85 % des Gesamtsulfates als freie SO_4^{2-} -Ionen vorliegen (Abb. 7.20b). Sulfat und Eisen hingegen gehen entsprechend den molaren Verhältnissen im Pyritkristall stöchiometrisch in Lösung. Deren Konzentrationen werden im Modell der ersten Entwicklungsstufe (erstes Modell) nicht durch Mineralgleichgewichte

Abb. 7.22 a Modellierter Konzentrationsentwicklung von Eisen, Sulfat, Calcium und CO_2 sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (3. Modell). **b** Modellierter Entwicklung der Calcit-, Siderit- und Gipsgehalte in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (3. Modell)

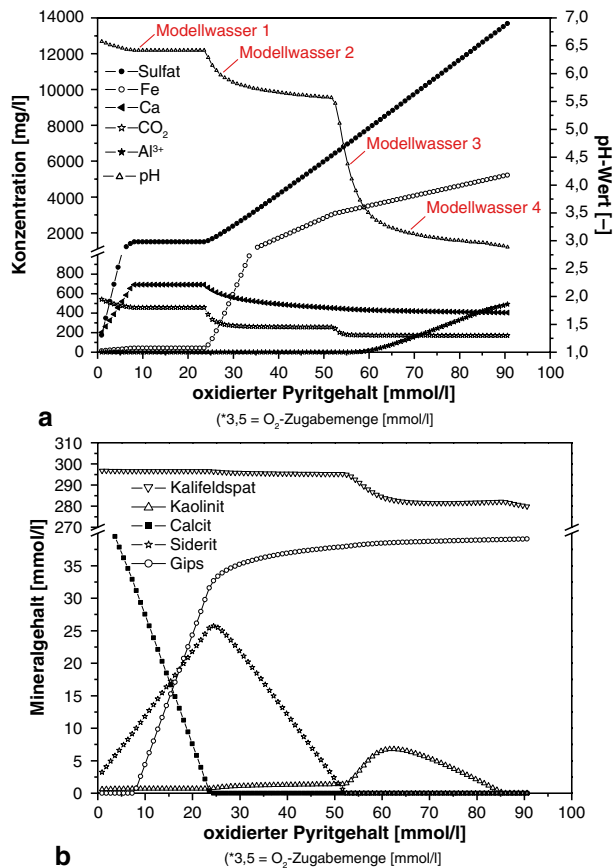


limitiert, sodass deren Konzentrationen bis auf ca. 17,4 g/l für Sulfat und ca. 5 g/l für Eisen ansteigen können.

In den realen Grundwässern der in den Tab. 7.1 und 7.5 dargestellten Abraumkippen werden stöchiometrische Eisen-Sulfat-Konzentrationsverhältnisse in der Regel nicht beobachtet, da in den Kippen neben Pyrit weitere Mineralphasen reagieren. Durch diese Folgereaktionen werden mit steigender Pyritoxidation zunächst weitere Stoffe in das Grundwasser freigesetzt. Andererseits können dem Wasser aber auch durch Mineralneubildungen Stoffe entzogen werden, die zuvor durch die Oxidation der Eisendisulfide mobilisiert wurden. Für eine Annäherung an die realen Verhältnisse wird das erste hydrogeochemische Modell deshalb um die Mineralphasen Calcit und Gips sowie um CO_2 -Gas erweitert (s. Eingabedatei oben).

Das reaktive Mineralinventar des zweiten Modellgrundwasserleiters (zweites Modell) beinhaltet neben Pyrit nun auch 142,5 mg/kg anorganischen Kohlenstoff in Form von Calcit. Gips ist in den Modellsedimenten zu Beginn der Modellierung nicht vorhanden, kann jedoch ausfallen, wenn dessen Löslichkeitsprodukt im Zuge der sich intensivierenden Pyritoxidation und der damit verbundenen Karbonatlö-

Abb. 7.23 a Modellierte Konzentrationsentwicklung von Eisen, Sulfat, Calcium, CO_2 und Aluminium sowie des pH-Wertes in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (4. Modell).
b Modellierte Entwicklung der Calcit-, Siderit- und Gipsgehalte sowie von Kalifeldspat und Kaolinit in Abhängigkeit vom oxidierten Pyritgehalt (4. Modell)



sung überschritten wird. Zudem ist eine Entgasung von CO_2 ab einem erhöhten Partialdruck von ca. 0,12 atm möglich. Mit diesem Partialdruck können die rezenten wasserchemischen Verhältnisse in der bereits gesättigten Abraumkippe Zukunft/West gut nachmodelliert werden (Lenk und Wisotzky 2007). Ansonsten bleibt die Eingabedatei des ersten Modells unverändert. Die Ergebnisse der zweiten Modellentwicklungsstufe sind in den Abb. 7.21a, b zusammengefasst.

Bei nur geringer Pyritoxidation liefert das zweite Modell im Vergleich zum ersten Modell identische Konzentrationen für Sulfat und Eisen bis zu einem Gehalt an oxidiertem Pyrit von etwa 11 mmol/l (vgl. Abb. 7.20a, 7.21a). Die aus der Calcitlösung stammenden Calciumionen ermöglichen nun jedoch eine Ausfällung von Gips, welche oberhalb eines oxidierten Pyritgehaltes von 11 mmol/l einsetzt und den Anstieg der Sulfatkonzentration stark abschwächt. Gleichzeitig stabilisiert die Karbonatpufferung den pH-Wert im neutralen Bereich und verhindert eine Versauerung des Kippengrundwassers. Oberhalb eines oxidierten Pyritgehaltes von ca. 40 mmol/l ist die Säurefreisetzung durch Pyritoxidation dann so stark, dass sämtlicher Kalk vollständig aufgezehrt wird (Abb. 7.21b). Dieser Punkt ist mit einer

erneuten Intensivierung des Sulfatanstiegs verbunden, die das Ende der Gipsfällung markiert.

Gleichzeitig beginnt der pH-Wert drastisch zu fallen. Ein Teil der feststoffgebundenen karbonatischen Pufferkapazität wurde jedoch in die Wasserphase überführt und kann durch homogene Reaktionen erneut pH-puffernd wirksam werden (Protonierung von Hydrogenkarbonat zu freiem CO_2). Dadurch wird die weitere Versauerung des Kippenwassers zunächst verlangsamt. So entfaltet das Hydrogenkarbonat seine stärkste pH-Pufferwirkung um den pK_s -Wert der Kohlensäure bei ca. pH 6,3 (s. Abschn. 3.1). Deshalb erfolgt die pH-Wert-Absenkung in einem Bereich zwischen ca. pH 6,5 bis pH 6,0 zunächst deutlich verlangsamt, obwohl der Calcitvorrat bereits erschöpft ist (vgl. Abb. 7.21a, b). In diesem Teil der pH-Kurve sinkt die HCO_3^- -Konzentration mit der Säurezugabe zwar schnell ab, die Absenkung des pH-Wertes ist aber relativ gering (wie in der Eingabedatei definiert, entspricht jeder Punkt des Graphen einer identischen Säurezugabemenge). Bei weiterer Säurezufuhr und mit Annäherung an pH 4,3 (Erschöpfung des hydrogenkarbonatischen Puffersystems) fällt die pH-Kurve dann nahezu senkrecht ab. Eine vollständige Erschöpfung des karbonatischen pH-Puffersystems sowohl in der Fest- als auch in der Wasserphase ist in einer Braunkohlenabraumkippe bei weiterer Säurezufuhr dementsprechend häufig mit einer intensiven Versauerung verbunden und sollte möglichst verhindert werden.

Solange Calcit im Sediment vorhanden ist, steigen die CO_2 -Gesamtkonzentrationen mit zunehmender Säurefreisetzung zunächst stetig und nahezu linear bis auf knapp 900 mg/l an (Abb. 7.21a, b). Die Erschöpfung des Calcitvorrates und die dann folgende Versauerung des Modellwassers sind mit einem kontinuierlichen Rückgang der CO_2 -Gesamtkonzentrationen verbunden. Das entsprechende Konzentrationsminimum von ca. 170 mg/l wird erreicht, sobald sämtliches Hydrogenkarbonat zu freiem CO_2 bei ca. pH 4,3 umgewandelt worden ist (entspricht einem Pyritumsatz von ca. 50 mmol/l). Trotz eines konstanten CO_2 -Partialdruckes von 0,12 atm können mit fallendem pH-Wert also immer größere CO_2 -Mengen entgasen, da zunehmend CO_2 -Gas aus der Protonierung des Hydrogenkarbonats entsteht. Aus diesem Grunde sinken die CO_2 -Gesamtkonzentrationen nach Erschöpfung der calcitischen pH-Pufferkapazität stark ab, um sich ab pH 4,3 bei weiterer Versauerung auf einem Konzentrationsniveau von 170 mg/l zu stabilisieren (Abb. 7.21a). Nachdem im Kippenwasser pH-Werte von etwa 3 unterschritten sind, wird zunehmend Hydrogensulfat gebildet, und das HSO_4^- – SO_4^{2-} -Puffersystem dominiert erneut die weitere Entwicklung des pH-Milieus. Zur weiteren Annäherung an die Realität wird das Modell der zweiten Entwicklungsstufe erneut erweitert.

Der dritte Modellgrundwasserleiter beinhaltet neben den Mineralen und Gasen des zweiten Modells 7,5 mg/kg anorganischen Kohlenstoff in Form von Eisenkarbonat (Siderit). Damit liegen 5 % des Gesamtkarbonatgehaltes in Form von Eisenkarbonat gebunden vor. Da in den realen Kippengrundwässern des Rheinischen Reviers stets eine starke Übersättigung gegenüber Siderit gemessen wurde (Wisotzky 1994; Lenk 2008), wurde eine solche Übersättigung auch in das Modell der dritten Entwicklungsstufe implementiert. Eine Sideritfällung kann erst ab einem SI-Wert von 1 einsetzen, was die Eisenkonzentrationen bis zur einsetzenden Fällung

zwangsläufig ansteigen lässt. Mit den Phasen Pyrit, Calcit, Siderit, Gips und CO_2 -Gas beinhaltet dieses Modell bereits alle wesentlichen Stoffe, welche den Grundwasserchemismus neutraler bis mäßig versauerter Braunkohlenabraumkippen unter reduzierenden Bedingungen in erster Linie prägen (neben Kationenaustauschern und Silikatmineralen).

Abbildung 7.22a zeigt, dass nun ein zweites pH-Pufferplateau neben der Calcitlösung durch die Lösung der Eisenkarbonate entsteht. Eine intensive Absenkung des pH-Wertes tritt erst verzögert ab einem Gehalt an oxidiertem Pyrit von ca. 50 mmol/l ein. Dieser Punkt markiert den vollständigen Aufbrauch von Calcit und Siderit. Da die pH-Pufferung durch Sideritlösung im Vergleich zur Calcitlösung erst bei etwas tieferen pH-Werten einsetzt, liegt der Gleichgewichts-pH-Wert zum Zeitpunkt der Sideriterschöpfung bereits deutlich unterhalb von pH 6,0. Dieser Umstand bewirkt, dass das hydrogenkarbonatische pH-Puffersystem im Wasser bereits ebenfalls weitestgehend erschöpft ist und der pH-Wert nach Erschöpfung der feststoffgebundenen karbonatischen pH-Pufferkapazität im Vergleich zum zweiten Modell umgehend steil absinkt (vgl. Abb. 7.21a, 7.22a). Die treppenförmige Entwicklung des pH-Wertes als Resultat der verschiedenen pH-Pufferplateaus überträgt sich in entsprechender Weise auf die Entwicklung der gelösten CO_2 -Gesamtkonzentration.

Solange Calcit im Sediment vorhanden ist, wird das durch Pyritoxidation mobilisierte Eisen zu einem großen Anteil als Eisenkarbonat gefällt. Gelöste zweiwertige Eisenionen treten deshalb im Grundwasser bis zu einem Gehalt an oxidiertem Pyrit von ca. 25 mmol/l nur in geringen Konzentrationen auf. Unter diesen hydrogeochemischen Bedingungen wird Siderit aus der Umbildung von Calcit stets neu gebildet. Eine darüber hinausgehende Freisetzung von Schwefelsäure ist dann mit einer Erschöpfung der calcitischen pH-Pufferkapazität verbunden, wodurch eine zunehmende Auflösung des zuvor neu gebildeten Siderites einsetzt (Abb. 7.22a, b). Zwar bedingt der zusätzliche Alkalinitätsgewinn durch die Sideritlösung im Vergleich zum zweiten Modell eine deutliche Verzögerung der einsetzenden Kippenwasser- versauerung. Die Neubildung von Siderit aus Calcit ist aber mit einem wesentlich schnelleren Aufbrauch der 49,18 mmol/l Calcit verbunden.

Dies zeigt, dass in einer Braunkohlenabraumkippe zwei wesentliche Prozesse den Calcitgehalt des Abraumes verringern können: Calcitlösung durch Schwefelsäure und Umwandlung von Calcit in Siderit (Bindung des zweiwertigen Eisens). Gleichzeitig intensiviert die damit verbundene stärkere Calciumfreisetzung die Ausfällung von Gips im Modell, sodass die Sulfatkonzentrationen in einem Bereich zwischen ca. 7–20 mmol/l oxidierten Pyritys nicht ansteigen und bei ca. 1.500 mg/l verbleiben.

Neben der oben dargestellten Reaktionsabfolge führt die Pyritoxidation in zahlreichen Bergbauregionen zur Verwitterung von Silikatmineralen, insbesondere von Feldspäten (z. B. Peiffer et al. 1997; Bilek 2004; Ferreira et al. 2006; Lenk 2008; Van Berk und Wisotzky 1995). In den jüngeren Braunkohlenabraumkippen des Rheinischen Reviers spielt die Silikatverwitterung bei nahezu pH-neutralen Bedingungen im Vergleich zur Wirkung der Karbonatlösung eine hydrochemisch untergeordnete Rolle (Lenk und Wisotzky 2007). Unter stärker sauren Bedingungen können jedoch

erhebliche Silikatmengen umgesetzt werden. Deshalb wird das vierte Modell um Kalifeldspat (2 Gew.%) sowie die Möglichkeit einer Kaolinitneubildung erweitert.

Während die pH-Werte des dritten Modells in den Bereichen intensiver Pyritoxidation noch deutlich unterhalb von pH 2 lagen, verhindert die bei einer Erschöpfung der karbonatischen pH-Pufferkapazität verstärkt einsetzende Verwitterung von Kalifeldspat eine derartige Versauerung des Kippengrundwassers. Diese Lösungsreaktion stabilisiert den pH-Wert bei etwa pH 3 (Abb. 7.23a, b). Der größte Teil des freigesetzten Aluminiums wird zunächst in Form von Kaolinit ausgefällt und damit dem Grundwasser entzogen. Unterhalb von pH 3,5 wird das Tonmineral jedoch mit weiter steigender Säurezufuhr aus der Pyritoxidation zunehmend instabil und gelöst. Damit beginnen die Aluminiumkonzentrationen ebenfalls zunehmend anzusteigen (Abb. 7.23a; ab ca. 60 mmol/l oxidierten Pyrits), sodass unter stark sauren pH-Bedingungen an vielen Standorten wie im Modell stark erhöhte Aluminiumkonzentrationen gemessen werden. Erhöhte Aluminiumkonzentrationen sind dabei meist mit erhöhten Kalium- und Kieselsäurekonzentrationen verbunden (z. B. Basset et al. 1992; Charoenchamratcheep 1987; Frempong und Yanful 2006). Daneben wird im Vergleich der Abb. 7.22a, 7.23a deutlich, dass der mit der Feldspatverwitterung verbundene geringfügige Alkalinitätsgewinn zu einer etwas langsameren Erschöpfung der karbonatischen Pufferkapazität führt.

7.4.2 *Entwicklung des Hydrochemismus beim Übertritt von Kippenwässern in einen Tagebaurestsee*

Während die Abraumsedimente zur Wiederverfüllung eines Braunkohlentagebaues genutzt werden, wird die Braunkohle entnommen und zur Stromerzeugung in Kraftwerken verbrannt. Durch die Entnahme der Braunkohle verbleiben Restlöcher, die sich in den meisten Fällen nach Auskohlung eines Abbaufeldes mit Grund- und Oberflächenwasser füllen. Am Niederrhein werden auf diese Weise Mitte des 21. Jahrhunderts bis zu 250 m tiefe Restseen entstehen, die hinsichtlich ihrer Flächen und Volumina zu den größten Seen Deutschlands gehören werden (Tab. 7.6).

Da die Restseen in der Regel an die Abraumkippen angrenzen oder vollständig innerhalb der Abraumkippen liegen, werden diese nicht nur durch natürliches Grundwasser, sondern auch durch Kippengrundwasser gespeist. Der Übertritt anoxischer, hochmineralisierter Kippenwässer in Tagebaurestseen kann mit einer ne-

Tab. 7.6 Größe ausgewählter Restseen des Rheinischen Braunkohlenreviers sowie des als Vergleich dienenden Chiemsees

Gewässer	Fläche (km ²)	Maximale Tiefe (m)	Volumen (Mio. m ³)
Restsee Hambach	40	250	4.600
Restsee Garzweiler	23	185	2.000
Restsee Inden	11	180	810
Chiemsee (im Vergleich)	80	73	2.048

gativen Beeinflussung der Seewasserqualität verbunden sein, insbesondere wenn die Kippenwässer eisenreich und bereits versauert sind. Die Eignung der Restseen als potenzielle Naherholungsgebiete wird durch den aggressiven Charakter des Wassers deutlich infrage gestellt.

So führt der Austritt von Kippengrundwasser in einen Restsee zur Belüftung des anoxischen Grundwassers, wodurch sich oxidierende Redoxbedingungen im Bereich der Gewässeroberfläche einstellen. Diese Belüftung bewirkt eine weitgehende Oxidation und Ausfällung des gelösten zweiwertigen Eisens in hydroxidischer Form. Mit der Oxidation, Hydrolyse und anschließenden Ausfällung des Eisens ist eine Umwandlung der Eisenacidität in freie Protonen und damit eine weitere Säurefreisetzung verbunden (2. Stufe der Pyritoxidation). Im Vergleich zum Kippengrundwasser kann dieser Prozess den pH-Wert eines Tagebaurestsees weiter absenken, insbesondere wenn die karbonatische bzw. hydrogenkarbonatische pH-Pufferkapazität des Kippengrundwassers bereits erschöpft ist.

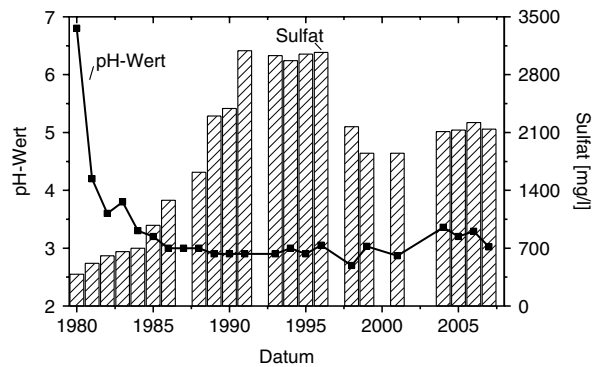
In diesem Zusammenhang werden in der im Rheinischen Revier gelegenen Altkippe Berrenrath minimale pH-Werte um 4 erreicht, die von maximalen Sulfatkonzentrationen um 6.000 mg/l begleitet werden. Das saure pH-Mileu verhindert eine Refixierung von Eisen in der Kippe, sodass auch stark erhöhte Eisenkonzentrationen von ca. 3.000 mg/l gemessen wurden (Wisotzky 1994). Dieses hoch mineralisierte und bereits stark versauerte Grundwasser strömt dem im südöstlichen Teil der Kippe gelegenen Zieselsmaar See zu, der aufgrund der Aciditätszufuhr und der im See einsetzenden Eisenfällung weiter bis auf pH 2,5 bis 3 versauert. Das Eisen färbt das Seewasser sowie den Gewässerboden intensiv rotbraun (Abb. 7.24a, b).

Der nach Abschaltung der Sumpfungsb Brunnen verstärkter Zustrom von Kippengrundwasser führte zu Beginn der 1980er Jahre zunächst zu einem deutlichen Anstieg der Sulfatkonzentrationen im Zieselsmaar See. Diese erreichten Mitte der 90er Jahre Maximalkonzentrationen von über 3.000 mg/l (Abb. 7.25). Mit dem Zustrom des Kippenwassers sanken die pH-Werte des Restsees schnell auf unter



Abb. 7.24 **a** Stark versauertes Wasser des rheinischen Restsees Zieselsmaar See. **b** Intensive Eisenfällung im Bereich von Kippenwasserzutritten im Uferbereich des Zieselsmaar Sees

Abb. 7.25 Entwicklung der Sulfatkonzentration und der pH-Werte im Zieselsmaar See (Restsee der Altkippe Berrenrath, Rheinisches Braunkohlenrevier)



F:\Originaldaten\RBW\Zieselsmar2.orj

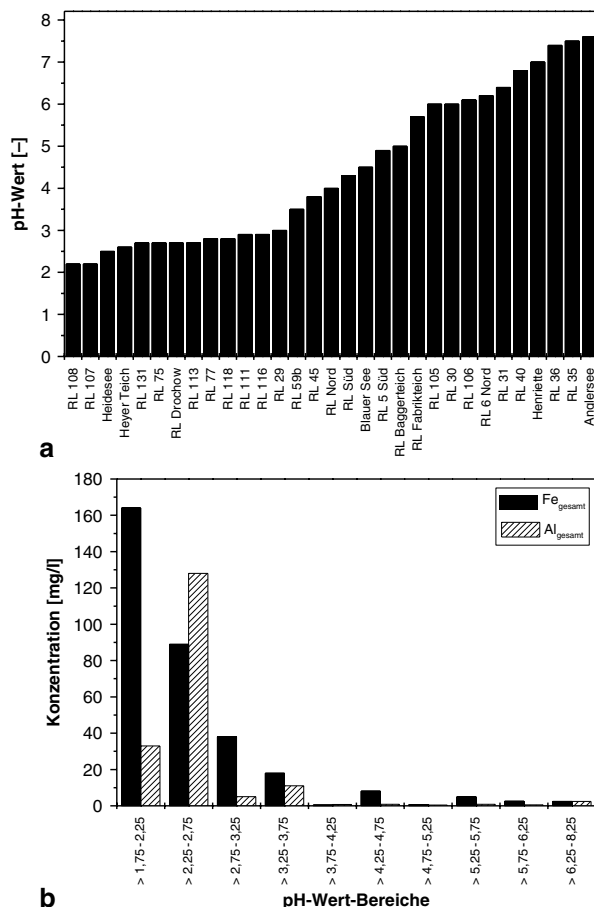
pH 4 ab, um sich Mitte der 80er Jahre um pH 3 zu stabilisieren (Abb. 7.25). Damit liegen die Konzentrationen freier Protonen (Säure) im Zieselsmaar See aufgrund der im See einsetzenden Eisenhydroxidfällung etwa eine Größenordnung oberhalb der entsprechenden Konzentrationen im einströmenden Kippengrundwasser.

Der Zustrom von Kippengrundwasser in den Restsee und die damit verbundene Veränderung des Wasserchemismus war zu Beginn der 1980er Jahre mit einem vollständigen Absterben der Fischpopulation verbunden. Trotz der starken Versauerung des Sees wird dieser jedes Jahr von vielen tausend Menschen als Badegewässer genutzt, und viele Badegäste schreiben dem Wasser eine heilende Wirkung bei diversen Hautkrankheiten zu. Um eine Nutzung des Zieselsmaar Sees als Badegewässer zu ermöglichen und aufrecht zu erhalten, wird dieser zweimal jährlich mit mehreren Tonnen Kalkmilch (alkalische Suspension aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und H_2O) beaufschlagt, wodurch der pH-Wert des Seewassers für einige Monate auf ca. pH 3,1 angehoben werden kann. Aufgrund der ständigen Aciditätszufuhr durch das einströmende Kippengrundwasser wird die Alkalinität der Kalkmilch jedoch rasch aufgezehrt und der pH-Wert des Seewassers sinkt erneut auf unter pH 3 ab.

Während die Restseen der derzeit noch in Betrieb befindlichen rheinischen Großtagebaue Garzweiler, Inden und Hambach aufgrund von Gegenmaßnahmen (Kalkung der Abraumkippe in Garzweiler) oder der hohen geogenen karbonatischen pH-Pufferkapazität (Inden, Hambach) voraussichtlich nicht versauern werden, wird eine starke Versauerung vieler kleinerer Restseen im Lausitzer und Mitteldeutschen Revier beobachtet. Insgesamt gibt es in Deutschland etwa 500 Seen, deren Entstehung in direktem Zusammenhang mit der (ehemaligen) Gewinnung von Braunkohle steht (Nixdorf et al. 2001).

Katzur und Ziegler (1997) untersuchten 73 Tagebaurestseen der Niederlausitz. Viele dieser Seen weisen einen hohen Zustrom von Grundwasser aus angrenzenden Abraumkippen auf und sind aufgrund der hohen Säurefreisetzung durch Pyritoxidation sowie der niedrigen geogenen pH-Pufferkapazität stark versauert. In extremen Fällen wurden pH-Werte um pH 2 gemessen, und zahlreiche Seen weisen pH-Werte $<\text{pH } 4$ auf (Abb. 7.26a). Bei einer intensiven Versauerung treten zudem hohe Eisen- und Aluminiumkonzentrationen im Wasser der Restseen aufgrund der stark

Abb. 7.26 a pH-Werte von Tagebauseen des Lausitzer Braunkohlenreviers (Daten aus Katzur und Ziegler 1997; n=31). **b** Eisen- und Aluminiumkonzentrationen in Tagebauseen des Lausitzer Braunkohlenreviers. (Daten aus Katzur und Ziegler 1997; n=31)



eingeschränkten Ausfällung der Metalle in hydroxidischer Form auf. So wurden in den untersuchten Seen bei pH-Werten < pH 3 mittlere Eisenkonzentrationen von 40 bis oberhalb von 160 mg/l gemessen. Gleichzeitig erreichten die in erster Linie aus einer Verwitterung von Silikatmineralen stammenden Aluminiumkonzentrationen Werte von bis zu 130 mg/l (Abb. 7.26b).

In Abhängigkeit des Chemismus des einströmenden Kippengrundwassers sowie der Entgasungsmöglichkeiten von CO_2 treten in einem Tagebaurestsee sehr unterschiedliche pH-Werte und Eisenkonzentrationen auf (Abb. 7.26a, b). Wie die hydrogeochemischen Modellrechnungen zur Genese des Kippenwasserchemismus in diesem Abschnitt gezeigt haben, ist der Kippenwasserchemismus selbst wiederum eine Funktion des Ausmaßes der Pyritoxidation sowie der in der Folge einsetzenden pH-Pufferreaktionen in Form von Karbonatlösung und Silikatverwitterung (z. B. Abb. 7.23).

Diese Zusammenhänge werden im Folgenden anhand von Modellrechnungen verdeutlicht, indem unterschiedliche Entwicklungsstadien eines Kippenwassers –

ausgehend von pH-neutralen bis hin zu stark versauerten Grundwässern – entsprechend der Vorgänge beim Übertritt in ein Oberflächengewässer belüftet werden. Exemplarisch für die Verschiedenartigkeit der in Deutschland vorhandenen Braunkohlenabraumkippen wurden hierfür vier Modellkippenwässer ausgewählt, die auf Basis des vierten hydrogeochemischen Modells berechnet wurden (die Wässer sind in Abb. 7.23a im Graph des pH-Wertes markiert). In Tab. 7.7 sind die Beschaffenheiten der Ausgangswässer, d. h. der einströmenden Kippengrundwässer, sowie des resultierenden Hydrochemismus der Restseen zusammenfassend dargestellt.

Tab. 7.7 Modellierte Entwicklungen des Wasserchemismus beim Übertritt unterschiedlich mineralisierter Kippengrundwässer in einen Restsee (zum Entwicklungsstadium der Kippenwässer s. Abb. 7.23a, b)

<i>Kippengrundwasser 1 – Calcitpuffer</i> (Ausgangswasser)			<i>Entstehendes Seewasser 1</i> ($\log 10(pO_2) = -0,67$; $\log 10(pCO_2) = -2,5$)
pH	–	6,42	7,2
Pe	–	–1,81	13,4
Ca ²⁺	mg/l	691	617
Fe _{gesamt}	mg/l	42	0,0
SO ₄ ^{2–}	mg/l	1.492	1.492
CO ₂ _{gesamt}	mg/l	456	51
HCO ₃ [–]	mg/l	353	60
<i>Kippengrundwasser 2 – Sideritpuffer</i> (Ausgangswasser)			<i>Entstehendes Seewasser 2</i> ($\log 10(pO_2) = -0,67$; $\log 10(pCO_2) = -2,5$)
pH	–	5,98	3,2
Pe	–	–1,23	17,43
Ca ²⁺	mg/l	598	598
Fe _{gesamt}	mg/l	306	149
SO ₄ ^{2–}	mg/l	1.928	1.928
CO ₂ _{gesamt}	mg/l	292	5
HCO ₃ [–]	mg/l	129	0
<i>Kippengrundwasser 3 – Erschöpfung der karbonatischen pH-Pufferkapazität</i> (Ausgangswasser)			<i>Entstehendes Seewasser 3</i> ($\log 10(pO_2) = -0,67$; $\log 10(pCO_2) = -2,5$)
pH	–	4,38	2,9
Pe	–	0,71	17,7
Ca ²⁺	mg/l	441	441
Fe _{gesamt}	mg/l	3.236	2.275
SO ₄ ^{2–}	mg/l	6.955	6.955
CO ₂ _{gesamt}	mg/l	179	5
HCO ₃ [–]	mg/l	3,5	0
<i>Kippengrundwasser 4 – intensivierte Silikatverwitterung</i> (Ausgangswasser)			<i>Entstehendes Seewasser 4</i> ($\log 10(pO_2) = -0,67$; $\log 10(pCO_2) = -2,5$)
pH	–	3,14	2,9
Pe	–	2,14	17,7
Ca ²⁺	mg/l	421	421
Fe _{gesamt}	mg/l	4.001	2.897
SO ₄ ^{2–}	mg/l	9.529	9.529
CO ₂ _{gesamt}	mg/l	172	5
HCO ₃ [–]	mg/l	0,0	0

Das *Kippengrundwasser 1* ist nicht versauert und befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Trotzdem sind bereits deutliche Schwefelsäuremengen durch die Oxidation der Eisendisulfide freigesetzt worden, was die erhöhten Sulfatkonzentrationen von knapp 1.500 mg/l erkennen lassen. Aufgrund des Restbestandes an festem Calciumkarbonat sind die gelösten Eisenkonzentrationen gering (42 mg/l). Gelöstes Aluminium tritt in dieser kalkhaltigen Abraumkippe praktisch nicht auf, und der überwiegende Anteil des gesamten CO_2 liegt in Hydrogenkarbonat gebunden vor. Die große Härte des Grundwassers ($\text{Ca}^{2+}=691$ mg/l) sowie die hohe Kohlensäurekonzentration sind das Resultat einer intensiven Lösung von Calcit unter zunächst geschlossenen Bedingungen innerhalb der Abraumkippe. Bei einem Übertritt dieses anoxischen Grundwassers in den Tagebaurestsee wird es belüftet, wodurch sich oxidierende Redoxbedingungen im Bereich der Gewässeroberfläche einstellen ($\text{pe}=13,4$). Diese Belüftung ($\log_{10}(\text{pO}_2)=-0,67$) bewirkt eine praktisch vollständige Ausfällung des zuvor gelösten zweiwertigen Eisens als Eisen(III)-Hydroxidmineralphase. Trotz der damit verbundenen zusätzlichen Säurefreisetzung ist dieser Prozess nicht mit einer Absenkung des pH-Wertes verbunden. Vielmehr steigt der pH-Wert aufgrund der CO_2 -Entgasung ($\log_{10}(\text{pCO}_2)=-2,5$) auf pH 7,2 an. Die CO_2 -Entgasung verursacht eine Ausfällung von Calcit, was mit einer geringfügigen Enthärtung des Seewassers und einer zusätzlichen Verringerung der CO_2 -Gesamtkonzentration einhergeht. Insgesamt beschränken sich die hydrochemischen Probleme im Restsee dieser Abraumkippe auf erhöhte Sulfatkonzentrationen (Tab. 7.7). Die fehlende Absenkung des pH-Wertes ist einerseits eine Konsequenz der hohen hydrogenkarbonatischen Pufferkapazität des einströmenden Kippenwassers. Andererseits sind die im Kippenwasser gelösten Eisenkonzentrationen gering, sodass die mit der Eisenfällung verbundene Säurefreisetzung ebenfalls nur moderat auftritt.

Das *Kippengrundwasser 2* ist typisch für eine Braunkohlenabraumkippe, in der die Säurefreisetzung durch Pyritoxidation so groß ist, dass der gesamte Calcitvorrat bei der Entstehung des Kippenwassers aufgezehrt wird und bereits eine Lösung von Eisenkarbonaten einsetzt. Die Eisenkarbonate können aber noch pH-puffernd wirksam werden, sodass sich das Grundwasser im Lösungsgleichgewicht mit Siderit befindet und nur schwach versauert ist. Dennoch überschreiten die Eisenkonzentrationen bereits 300 mg/l. Trotz der im einströmenden Kippenwasser immer noch vorhandenen hydrogenkarbonatischen pH-Pufferkapazität führt die intensive Eisenfällung im Restsee deshalb zu einer starken Absenkung des pH-Wertes auf pH 3,2 und zu einer nahezu vollständigen CO_2 -Entgasung. Das stark saure pH-Milieu verhindert zudem eine vollständige Ausfällung des gelösten Eisens in hydroxidischer Form, sodass hohe Eisenkonzentrationen von ca. 150 mg/l im Seewasser auftreten. In dem stark sauren Wasser dieses Restsees sind daneben hohe Spurenmetall- und Aluminiumkonzentrationen zu erwarten.

In der *Abraumkippe 3* sind bei der Kippengrundwassergenese sämtliche Karbonatminerale gelöst worden. Zudem ist bereits ein praktisch vollständiger Aufbrauch der hydrogenkarbonatischen pH-Pufferkapazität eingetreten ($\text{HCO}_3^-=3,5$ mg/l), sodass der pH-Wert auf pH 4,4 absinkt und praktisch keine Bindung des durch Pyritoxidation freigesetzten Eisens mehr möglich ist. In der Folge treten im Kippengrundwasser Eisenkonzentrationen über 3.000 mg/l auf, die durch Sulfatkonzentrationen von ca. 7.000 mg/l begleitet werden. Die intensive Eisenfällung beim

Übertritt in den Restsee lässt den pH-Wert weiter bis auf pH 2,9 absinken. Obwohl dabei große Eisenmengen in hydroxidischer Form ausfallen, verbleiben aufgrund des stark sauren Milieus ca. 2.300 mg/l Eisen in dreiwertiger Form im Seewasser gelöst. Dieses hydrochemische Milieu entspricht ungefähr den Verhältnissen, die sich im Zieselsmaar See entwickelt haben (Abb. 7.24, 7.25). Die Fauna und Flora solcher Restseen ist auf wenige säureresistente Arten beschränkt. Die Gewässerböden und die Wässer selbst sind in typischer Weise rotbraun oder gelblich gefärbt.

Der Hydrochemismus des *Kippengrundwassers 4* ist durch eine bereits eingetretene starke Versauerung und einer damit verbundenen, intensivierten Silikatverwitterung geprägt. Unter diesen Bedingungen treten erstmalig stark erhöhte Aluminiumkonzentrationen um 150 mg/l im Kippenwasser selbst auf. Im Vergleich zum Modellrestsee der Abraumkippe 3 intensivieren sich die Eisenfällung und die damit verbundene Säurefreisetzung. Dennoch fällt der pH-Wert im See nicht weiter ab, wofür in erster Linie die sehr hohen Sulfatkonzentrationen von über 9.500 mg/l verantwortlich sind (Wirkung des HSO_4^- – SO_4^{2-} -Puffersystems).

Neben den beschriebenen hydrochemischen Veränderungen durch Reaktionen (Pyritoxidation, Karbonatlösung etc.) können hydrochemische Veränderungen in einem Grundwasserleiter auch bereits durch eine Veränderung der Strömungssituation eintreten, wie nachfolgend an den beiden Beispielen gezeigt wird.

7.5 Veränderung des Hydrochemismus durch hydraulische Veränderungen

7.5.1 *Zustrom von chlorierten Kohlenwasserstoffen zu den Brunnen eines Wasserwerks aufgrund eines sumpfbedingten Verschwenkens des Einzugsgebiets*

Im Umfeld der Braunkohlentagebaue am Niederrhein haben die Sumpfbungsmaßnahmen regional sowohl zu einem Absinken der Grundwasserstände als auch zu Veränderungen der Grundwasserströmungssituation geführt. Nördlich des Tagebaus Garzweiler resultierte hieraus das Verschwenken des Einzugsgebiets eines Wasserwerks (Abb. 7.27).

Im bergbauunbeeinflussten Zeitraum – hier repräsentiert durch die Situation des Jahres 1955 – wurden die Brunnen des Wasserwerks aus südlicher Richtung angeströmt (Abb. 7.27). Durch die bergbaubedingte Änderung der Grundwasserströmungssituation verschwenkte das Einzugsgebiet der Brunnen in westliche Richtung, sodass seit mehr als 20 Jahren – exemplarisch dargestellt für das Jahr 2006 – zwei Altlastenstandorte innerhalb des Einzugsgebietes liegen (Abb. 7.27).

Seit Anfang der 1990er Jahre wurde in den westlichen Brunnen eine Belastung mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen festgestellt. Bei den Schadstoffen handelt es sich im Wesentlichen um Tetrachlorethen („Per“) und 1,

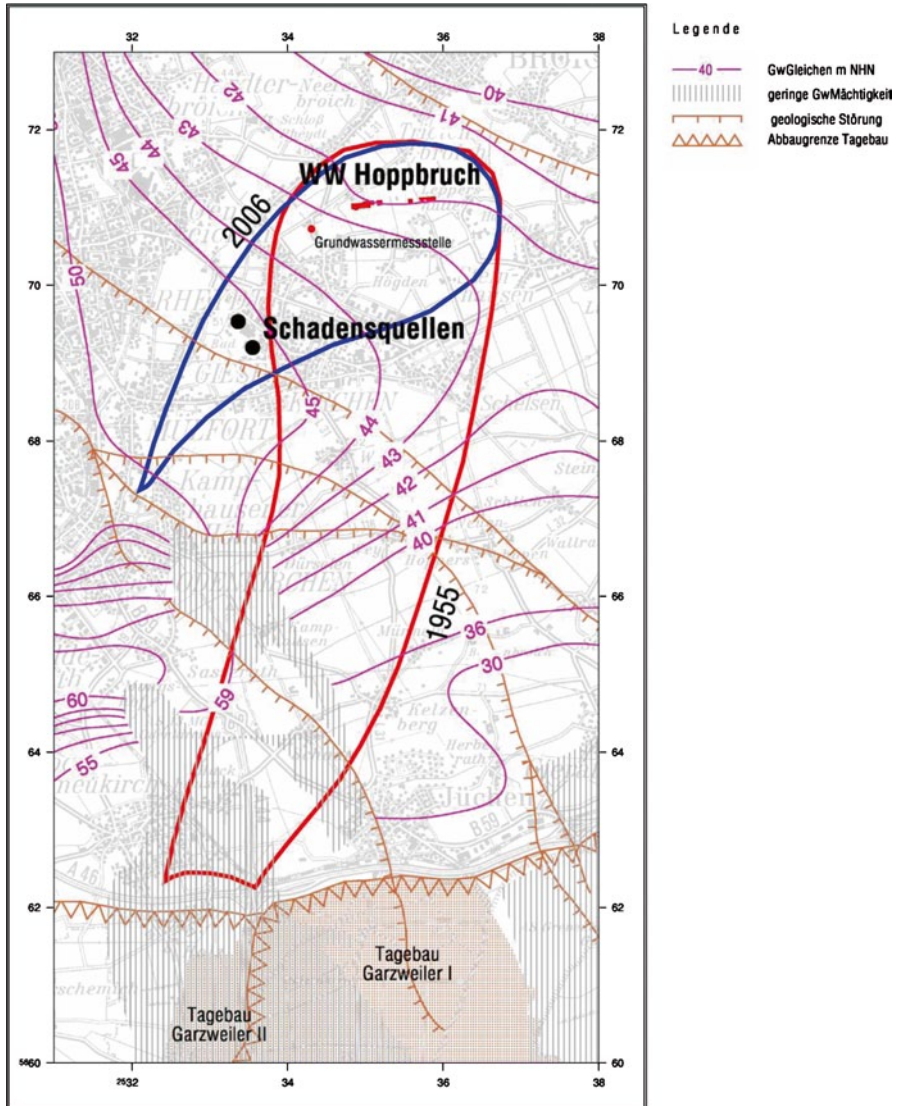
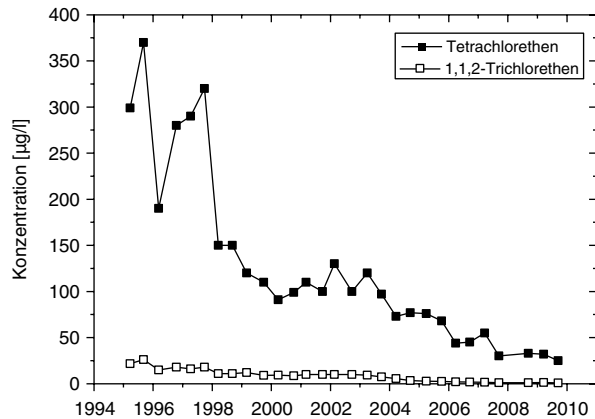


Abb. 7.27 Versinken des Einzugsgebiets eines Wasserwerks nördlich des Tagebaus Garzweiler und hierdurch bedingter Zustrom chlorierter Kohlenwasserstoffe zu den Wasserwerksbrunnen

1, 2-Trichlorethen („Tri“), die u. a. als Reinigungs- und Entfettungsmittel dienen (s. Abschn. 4). In diesem Zusammenhang wurden sie auch in chemischen Reinigungen bzw. Wäschereien eingesetzt.

Als Belastungsherde konnten zwei inzwischen sanierte Altstandorte von Reinigungen bzw. Wäschereien lokalisiert werden, die sich etwa 2,5 km südwestlich des Wasserwerks befinden. Von diesen Standorten breitet sich eine Schadstoff-

Abb. 7.28 Entwicklung der „Per“- und „Tri“-Konzentrationen in einer Vorfeldmessstelle innerhalb der Schadstofffahne



fähne in nordöstliche Richtung bis zu den Förderbrunnen des Wasserwerks aus. Das Konzentrationsniveau des Tetrachlorethens als Hauptbelastungsparameter im Rohwasser der beiden betroffenen Brunnen ist seit Jahren bei mittleren Werten um 45 µg/l nahezu konstant. In einigen Vorfeldmessstellen werden dagegen deutliche Konzentrationsrückgänge festgestellt (Abb. 7.28, Lage der Messstelle s. Abb. 7.27), die zumindest anteilig als Sanierungserfolg zu werten sind, teilweise aber auch auf weitere Änderungen der Grundwasserhydraulik zurückgeführt werden müssen.

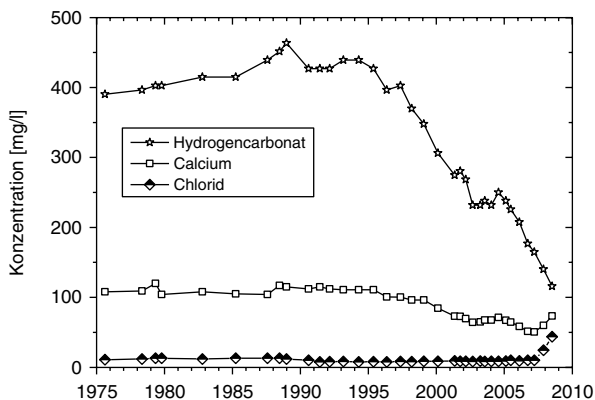
7.5.2 Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit durch bergbaubedingten Wechsel der Zustromrichtung

In der etwa 5 km nördlich des Tagebaus Garzweiler II gelegenen und im lokalen zweiten Grundwasserstockwerk (Horizont 8 nach Schneider und Thiele 1965) verfilterten Grundwassermessstelle 805482 haben sich seit Anfang der 1990er Jahre deutliche Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit ergeben (Abb. 7.29).

Zwischen 1990 und 2007 haben sich die Konzentrationen des Calciums und des Magnesiums halbiert, während die Hydrogenkarbonatwerte sogar auf ein Viertel der Anfangskonzentration zurückgegangen sind (Abb. 7.29, ohne Darstellung der Magnesiumkonzentrationen). Die in dem betrachteten Zeitraum sehr geringen Chloridkonzentrationen um 10 mg/l (Abb. 7.29) sowie ebenfalls niedrige Sulfatwerte um 15 mg/l bei Abwesenheit von Nitrat (jeweils ohne Darstellung) weisen unabhängig von der beschriebenen Entwicklung auf ein anthropogen unbeeinflusstes Wasser hin.

Innerhalb des Grundwasserleiters zeigt sich im Umfeld der Messstelle ein deutlicher Gradient bei den Magnesium- und den Hydrogenkarbonatwerten aufgrund der geologischen Situation. Östlich und südlich der Grundwassermessstelle 805482 dominieren calcium- und hydrogenkarbonatreiche Wässer, die sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden (vgl. Abschn. 3). In westliche Richtung nimmt der

Abb. 7.29 Entwicklung der Hydrogenkarbonat-, Calcium- und Chloridkonzentrationen in der Grundwassermessstelle 805482



Karbonatgehalt der Sedimente ab und es herrschen calcium- und magnesiumärmere Grundwässer vor, die deutlich versauert sind und demzufolge auch niedrigere Hydrogenkarbonatkonzentrationen aufweisen (vgl. Abschn. 3).

Durch den Einfluss der Sumpfungsmaßnahmen sind in den letzten Jahren nicht nur die Grundwasserstände um etwa 15 m gefallen, sondern gleichzeitig hat auch eine Änderung der Strömungsrichtung stattgefunden (Abb. 7.30). Noch im Jahr 1995 wurde die Messstelle aus südsüdwestlicher Richtung angeströmt (Abb. 7.30). In den Folgejahren schwenkte die Strömungsrichtung zunehmend in westliche Richtung, bis 2005 ein Zustrom direkt aus Westen zu beobachten war (Abb. 7.30).

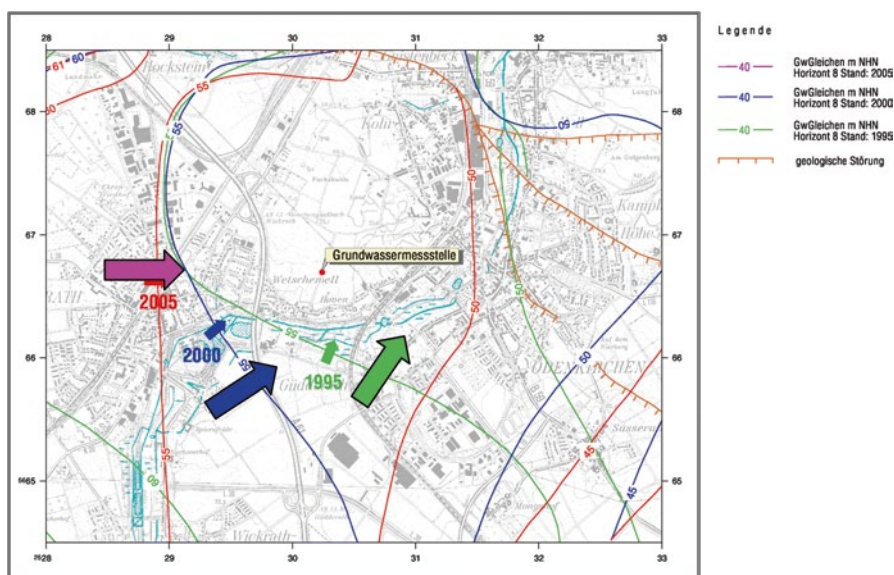


Abb. 7.30 Gegenüberstellung der Grundwassergleichenpläne im Horizont 8 (nach Schneider und Thiele 1965) im Bereich der Grundwassermessstelle 805482 für die Jahre 1995, 2000 und 2005

Mit dieser Veränderung der hydraulischen Situation erfolgte ein Grundwasserzu-
strom zur betrachteten Messstelle aus einem geologisch und hydrochemisch unter-
schiedlichen Zustromgebiet.

Seit 2008 geben steigende Chloridkonzentrationen im Grundwasser Hinweise auf
einen Zustrom hoch mineralisierten oberflächennahen Grundwassers (Abb. 7.29),
das dem Beobachtungshorizont im Bereich von geologischen Fenstern und an Aus-
strichgrenzen des stockwerksbildenden Tonhorizonts zuströmt. Auch der leichte
Anstieg der Calciumkonzentrationen seit 2008 muss als Einfluss auf anthropogene
Stoffeinträge gewertet werden (Abb. 7.29). Gleichzeitig sind die Sulfat- und die
Nitratkonzentrationen deutlich gestiegen (ohne Abbildung), sodass sich außerdem
die Redoxbedingungen von reduzierenden zu oxidierenden Verhältnissen geändert
haben.

Literatur

- BASSET, R.L., MILLER, W.R., McHUGH, J. (1992): Simulation of natural acid sulfate weather-
ing in an alpine watershed. *Water Resources Research*, 28, 9, 2197–2209 S.
- BERGMANN, A. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen anoxischer Redoxprozesse in tie-
fen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht – im Umfeld des Tagebaus Garz-
weiler I. *Bochumer Geolog. und Geotech. Arbeiten*, 51, 167 S.; Bochum, Germany.
- BERGMANN, A., WISOTZKY, F., OBERMANN, P. (2003): Biogeochemistry of deep aquifer-
systems I: Hydrogeochemistry. In: SCHULZ, H.-D., HARDELER, A. (Hrsg.): *Geochemical
processes in soil and groundwater*, Wiley-VCH, Weinheim, 485–497 S.
- BERKNER, A. (2006): Braunkohle im Osten Deutschlands. *TEC 21 Fachzeitschrift für Architek-
tur, Ingenieurwesen und Umwelt*, 2006, 3–4, 4–7 S.
- BILEK, F. (2004): Beschaffenheitsprognose für den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tage-
baukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charak-
terisierten Sedimenten. In: *Dresdner Grundwasserforschungszentrum (Hrsg.): Proceedings des
DGFZ*, 26, 144 S.; Dresden.
- BRAND, T. (1996): Numerische Simulation dreidimensionaler Strömungs-, Transport- und hydro-
geochemischer Reaktionsprozesse im Grundwasserabstrom von Braunkohlentagebaukippen.
Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 59, 112 S.; Essen.
- BUND – Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (2005): Braunkohle und Grundwasser -
Ein Bodenschatz wird geplündert, 20 S.
- CHAROENCHAMRATCHEEP, D.E., SMITH, C.J., SATAWATHANONT, S., PATRICK, W.H.
(1987): Reduction and oxidation of acid sulfate soils of Thailand. *Soil Science Society of
America – Journal*, 51: 630–634 S.
- CORTES, I.M.A. (2000): Hydrogeochemische Untersuchungen und Bestimmung der exothermen
Reaktionen in Sedimenten im Tagebau Witznitz-Sachsen: Ein Versuch der Erkennung von Ei-
sendisulfidverwitterungsprozessen in Kippen. Dissertation am Fachbereich 9 „Bauingenieur-
wesen und Angewandte Geowissenschaften“ der TU Berlin, Online-Ressource.
- DEBRIV – Deutscher Braunkohlen-Industrie-Verein (2007): Braunkohle in Deutschland. Profil
eines Industriezweigs, 76 S.; Köln.
- FERREIRA DA SILVA, E., PATINHA, C., REIS, P., CARDOS FONSECA, E., MATOS, J.X.,
BARROSINHO, J., SANTOS OLIVEIRA, J.M. (2006): Interaction of acid mine drainage with
waters and sediments of the Corona stream, Lousal mine (Iberian Pyrite Belt, Southern Portu-
gal). *Environmental Geology*, 20: 1001–1013 S.
- FREMPONG, E.M., YANFUL, E.K. (2006): Chemical and mineralogical transformations in three
tropical soils due to permeation with acid mine drainage. *Bulletin of Engineering Geology and
the Environment*, 65, 3, 253–271 S.

- FRENZEL, H., GRÜTZMACHER, G., KESSELS, W. (1998): Modellrechnungen zur Prognose der Grundwassergüteentwicklung – Reaktiver Transport entlang von Bahnlinien am Beispiel Golpa-N. In: Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder, GBL-Heft 5, Stuttgart.
- GAST, M., KATZUR, J. (1996): Strukturtypen der Bodendecken auf den Abschlußkippen und ihre Auswirkungen auf die Beschaffenheit des Kippengrundwassers im Bereich der Schlabendorfer und Seeser Felder. In: Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder, GBL-Heft 3, Stuttgart.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1988): Geologie am Niederrhein. Krefeld.
- GLIESE, J. (1968): Sedimentologische Beobachtungen in den Liegend- und Hangendschichten des rheinischen Braunkohlen-Hauptflözes. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, 16: 111–120 S.
- GLIESE, J. (1977): Die Ablagerung klastischer Sedimente während der Entstehung der rheinischen Braunkohleflöze. Braunkohle, 4: 121–124 S.
- HAGER, H. (1977): Zur geologischen Gliederung der Schichtenfolge im rheinischen Braunkohlenrevier. Braunkohle, 4: 116–120 S.
- HAGER, H. (1981): Das Tertiär des Rheinischen Braunkohlenreviers, Ergebnisse und Probleme. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, 29: 529–563 S.
- KATZUR, J., ZIEGLER, H.-D. (1997): Acidität und Metallgehalte der Tagebaustillgewässer im Südwesten des Niederlausitzer Braunkohlenreviers. Wasser und Boden, 49: 30–35 S.
- KOCH, R. (2000): Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebaurestseen – TP 1: Laborative Parameterermittlung (BTU Cottbus). Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 5a, 170 S.; Cottbus.
- LENK, S. (2008): Grundwasserbeschaffenheit und hydrogeochemische Prozesse in Rheinischen Braunkohlenabraumkippen und in deren Abstrom. Bochumer Geowiss. Arbeiten, 13, 133 S.; Bochum, Germany.
- LENK, S., WISOTZKY, F. (2007): Chemische Beschaffenheit und modellierte Genese von Grundwässern in Braunkohlenabraumkippen des Tagebaues Inden. Grundwasser, 12, 4, 301–313 S.
- MÜLLER, M. (2004): Modellierung von Stofftransport und Reaktionen mit einem neuentwickelten, gekoppelten Grund- und Oberflächenwassermodell am Beispiel eines Tagebaurestsees. In: Dresdner Grundwasserforschungszentrum (Hrsg.): Proceedings des DGFZ, 25, 165 S.; Dresden.
- NIXDORF, B., HEMM, M., SCHLUNDT, A., KAPFER, M., KRUMBECK, H. (2001): Tagebauseen in Deutschland – ein Überblick. Umweltbundesamt, UBA-Texte 35/01, 71 S.; Berlin.
- PEIFFER, S., BEIERKUHNLEIN, C., SANDHAGE-HOFMAN, A., KAUPENJOHAN, M., BÄR, S. (1997): Impact of high aluminium loadings on a small catchment area (Thuringia Slate Mining Area) – Geochemical transformations and hydrological transport. Water, Air and Soil Pollution, 94: 401–416 S.
- RHEINBRAUN AG (1992): Braunkohle – Beitrag zur Energieversorgung der Bundesrepublik Deutschland, 36 S.; Köln.
- RWE POWER AG (2008): Wasser für die Feuchtgebiete, Köln.
- SCHÖPKE, R. (2006): Beschaffenheitsmodellierung des Kippengrundwassers von der Entstehung bis zur Sanierung. In: WITTMANN, J., MÜLLER, M. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften, Workshop Leipzig, Berichte aus der Umweltinformatik, Shaker Verlag, Aachen.
- SIGMA UMWELTTECHNIK INGENIEURGESELLSCHAFT mbH (1999): Wasseraufbereitung/Leitungsbau der Wasseraufbereitungsanlage im Tagebau Wulfersdorf. <http://www.sigma-uwv.de/>. Zugriff am 18.02.2010.
- SCHNEIDER, H., THIELE, S. (1965): Geohydrologie des Erftgebietes. Schriftenr. Min. f. Ern. Landw. u. Forsten NRW, 185 S.; Düsseldorf.
- VAN BERK, W., WISOTZKY, F. (1995): Sulfide oxidation in brown coal overburden and chemical modeling of reactions in aquifers influenced by sulfide oxidation. Environmental Geology, 26: 192–196 S.

- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 58, 135 S.; Düsseldorf, Germany.
- WISOTZKY, F. (2003): Saure Bergbauwässer (Acid Mine Drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum – Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 61, 167 S.; Düsseldorf, Germany.
- WISOTZKY, F., LENK, S. (2007): Grundwasserchemie und hydrogeochemische Reaktionen in den Braunkohleabraumkippen des Tagebaues Inden. In: MERKEL, B., SCHAEUBEN, H., WOLKERSDORFER, C., HASCHKE-BERGER, A. (Hrsg.): Behandlungstechnologie für bergbaubeeinflusste Wässer. Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie, Heft 35, 107–116 S.
- WURL, J., MÜNCH, U., SCHIRRMESTER, W., THOMAS, L. (1998): Charakterisierung der bergbaubeeinflussten Reaktionsräume und die Ableitung des Versauerungspotenzials in den Testgebieten Schlabendorf/Seese und Greifenhain/Gräbendorf. In: Grundwassergüteentwicklung in den Braunkohlegebieten der neuen Länder, GBL-Heft 5, Stuttgart.

Kapitel 8

Wassergewinnung durch Uferfiltration und Grundwasseranreicherung (Ruhrtal)

Entlang der etwa 220 km langen Ruhr befinden sich 26 Wassergewinnungen, die die Ruhr und das ihr zuströmende Grundwasser als Rohwasserquelle nutzen. Die Ruhr entspringt im Rothaargebirge auf einer Höhe von ca. 667 m ü. NHN und mündet bei Duisburg-Ruhrort auf einer Höhe von 20,2 m ü. NHN in den Rhein. Der Fluss hat sich ca. 60 bis 100 m in die gefalteten Festgesteine des Devons und vor allem des Karbons eingeschnitten. Aus dem steilen Relief resultiert ein erheblicher Oberflächenabfluss zum Ruhrtal. Die sedimentären Festgesteine des Devons und Karbons, die die Flanken und den Untergrund des Ruhrtals bilden, besitzen selbst eine nur geringe Wasserdurchlässigkeit und Wasserführung (Abb. 8.1) auf nur teilweise untereinander verbundenen Trennflächen. Der Grundwasserstrom konzentriert sich auf die jüngere Talfüllung mit Lockersedimenten. Eine Wassergewinnung aus den Festgesteinen ist deshalb nur für einzelne Hausbrunnen oder kleinere Siedlungen möglich. Für die Wasserversorgung größerer Städte sind diese Kluftgrundwasserleiter ungeeignet.

Das Ruhrtal selbst ist vorwiegend mit Sanden und Kiesen der Eiszeiten gefüllt, die sich durch eine hohe Wasserdurchlässigkeit auszeichnen (Mittelwert im Essener Ruhrtal: $k_f = 3,5 \cdot 10^{-3}$ m/s). Dieser Porengrundwasserleiter wird meist durch geringer durchlässigen Auenlehm überlagert und hat im Raum Essen eine mittlere Mächtigkeit von 4 bis 6 m, im Maximum wurden 9 m erbohrt (Geologisches Landesamt NRW 1990). Aufgrund der geringen Breite des Ruhrtals von wenigen hundert Metern ist die natürlich vorkommende Grundwassermenge in diesem Porengrundwasserleiter begrenzt. Für die Wasserversorgung wird deshalb neben echtem Grundwasser Wasser verwendet, das durch Uferfiltration aus der Ruhr gewonnen wird. Die Brunnen stehen dabei in unmittelbarer Nähe zur Ruhr (Abb. 8.1, 8.2 sowie Abb. 8.4 bis 8.6). In vielen der Wassergewinnungen wird zusätzlich zur Uferfiltration das Grundwasser über Langsandsandfilter mit direkt gewonnenem Ruhrwasser angereichert. Die meist rechteckigen Infiltrationsbecken (Abb. 8.2) sind häufig mehrere hundert Meter lang und mehrere 10er Meter breit. Bei dieser Anreicherungstechnik wird der Auenlehm entfernt und der sandig-kiesige Grundwasserleiter mit einer geringmächtigen Sandschicht, die als Feinfilter wirkt, bedeckt. Das Oberflächenwasser der Ruhr wird meist nach einer Schnellfiltration in die Langsandsandfilterbecken gepumpt, wo es versickert und das Grundwasser anreichert (Abb. 8.1, 8.2 und 8.4 bis 8.6).

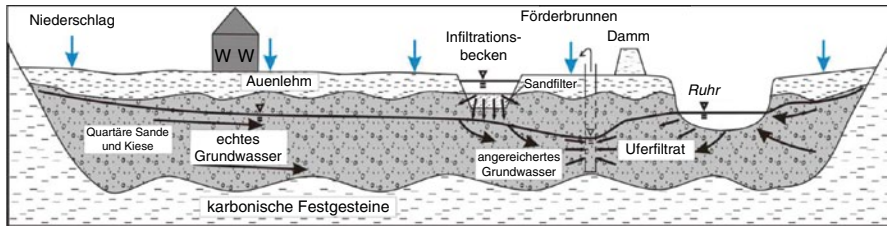


Abb. 8.1 Schematischer Profilschnitt durch das Ruhrtal, der die Bildung von Uferfiltrat, angereichertem Grundwasser und echtem Grundwasser darstellt



Abb. 8.2 Ruhr mit Brunnen und gefluteten Langsandsfiltern („Anreicherung“) im mittleren Ruhrtal (*links*); Detailansicht eines Langsandsfilters (*rechts*)

Im Mittel wird nach Grombach et al. (2000) eine Filtrationsleistung in Langsandsfiltern von ca. $1,4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ beobachtet. Sinkt deren Leistung unter $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, ist eine Entfernung der obersten Sandschicht erforderlich (Merkel 2008).

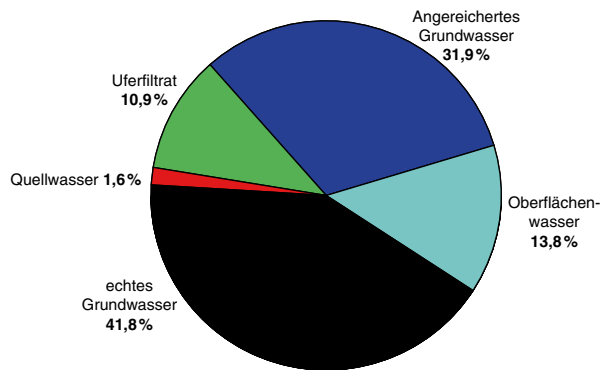
Durch den Betrieb der Langsandsfilter kommt es neben einer Partikel- und Keimentfernung auch zu einem Abbau organischer Stoffe durch mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen unter meist aeroben Bedingungen. Neben den Langsandsfiltern sind in einigen Wasserwerken auch Sickerschlitzgräben und/oder Versickerungsbrunnen zur Grundwasseranreicherung im Einsatz.

Nach meist mehrtägiger Untergrundpassage wird das angereicherte Grundwasser zusammen mit Uferfiltrat und echtem Grundwasser gefördert. Neben Vertikalbrunnen kommen dabei Horizontalbrunnen und Sickerleitungen zum Einsatz. Die oberste Schicht des Sandes der Sickerbecken muss in regelmäßigen Abständen entfernt und gereinigt werden, um die hydraulische Leistungsfähigkeit der Sickerbecken zu erhalten.

Die intensive Gewinnung von künstlich angereichertem Grundwasser entlang der Ruhr ist nicht zuletzt dafür mitverantwortlich, dass der Anteil von Uferfiltrat und angereichertem Grundwasser an der Wasserförderung in Nordrhein-Westfalen deutlich über 40 % liegt (Abb. 8.3).

Durch die zahlreichen Wasserwerke entlang der Ruhr und die Gewinnung von Uferfiltrat kommt es zu einem erheblichen Eingriff in den Wasserhaushalt des Flus-

Abb. 8.3 Wasserförderung in Nordrhein-Westfalen für das Jahr 1997, gegliedert nach der Herkunft. (BGW 2003)



ses. So haben allein die acht Wasserwerke der Wasserwerke Westfalen GmbH im Jahre 2008 insgesamt 105,7 Mio. m³ Trinkwasser aus uferfiltriertem Ruhrwasser produziert. Um eine Mindestwasserführung der Ruhr auch in Trockenzeiten zu gewährleisten, betreibt der Ruhrverband im Oberlauf der Ruhr sieben größere Talsperren mit insgesamt 474 Mio. m³ Speichervolumen. Die größten von ihnen (Sorpe- und Biggetalsperre) können mehr als 100 Mio. m³ Wasser speichern. Die Zwischenspeicherung und Abgabe von Wasser sorgen für eine Vergleichmäßigung der Wasserführung der Ruhr und sind damit Voraussetzung für eine sichere Trinkwasserversorgung des südlichen Ruhrgebietes. Insgesamt werden von den Ruhrwasserwerken ca. 5,2 Mio. Einwohner versorgt. Ohne die Zwischenspeicherung und Pufferung in den Talsperren würde die Wasserführung der Ruhr in weiten Grenzen schwanken. Der Abfluss im Mündungsbereich würde dann zwischen 3 m³/s in Niedrigwasserzeiten und über 2.000 m³/s bei Hochwasserereignissen variieren (Rww 2000).

Abbildung 8.4 zeigt die Situation einer typischen Wassergewinnung im Ruhrtal (vgl. auch Abb. 8.2). In einer Entfernung von 50 bis ca. 100 m von der Ruhr befinden sich die 30 Vertikalbrunnen der Wassergewinnung. Die Brunnen werden von Süden (ruhrseitig) mit uferfiltriertem Grundwasser angeströmt. Landseitig strömt den Brunnen aus nordöstlicher Richtung echtes Grundwasser und vor allem angereichertes Grundwasser aus den Versickerungsbecken zu. Die Förderbrunnen erhalten in unterschiedlichen Anteilen echtes Grundwasser, Uferfiltrat und angereichertes Grundwasser (Abb. 8.1, 8.4).

Die Grundwassergleichen in Abb. 8.4 lassen einen großen hydraulischen Gradienten zwischen der Ruhr und den ersten Grundwassermessstellen erkennen, was auf eine Kolmation (Selbstdichtung) des Ruhrufers hindeutet (s. auch Rww 2007). Die Kolmation wird häufig bei der Gewinnung von Uferfiltrat beobachtet. Der Wasserstand der Infiltrationsbecken liegt in diesem Beispiel deutlich oberhalb der unterlagernden Grundwasseroberfläche, was auf eine ungesättigte Infiltration hinweist.

Um den Zustrombereich zu den einzelnen Brunnen des Wasserwerkes besser differenzieren zu können, kann neben Wasserstandsmessungen auch die Temperatur des Grundwassers als Indikatorgröße genutzt werden (Abb. 8.5). Dies ist z. B. in den Sommermonaten möglich, in denen die Wassertemperatur der Ruhr deut-

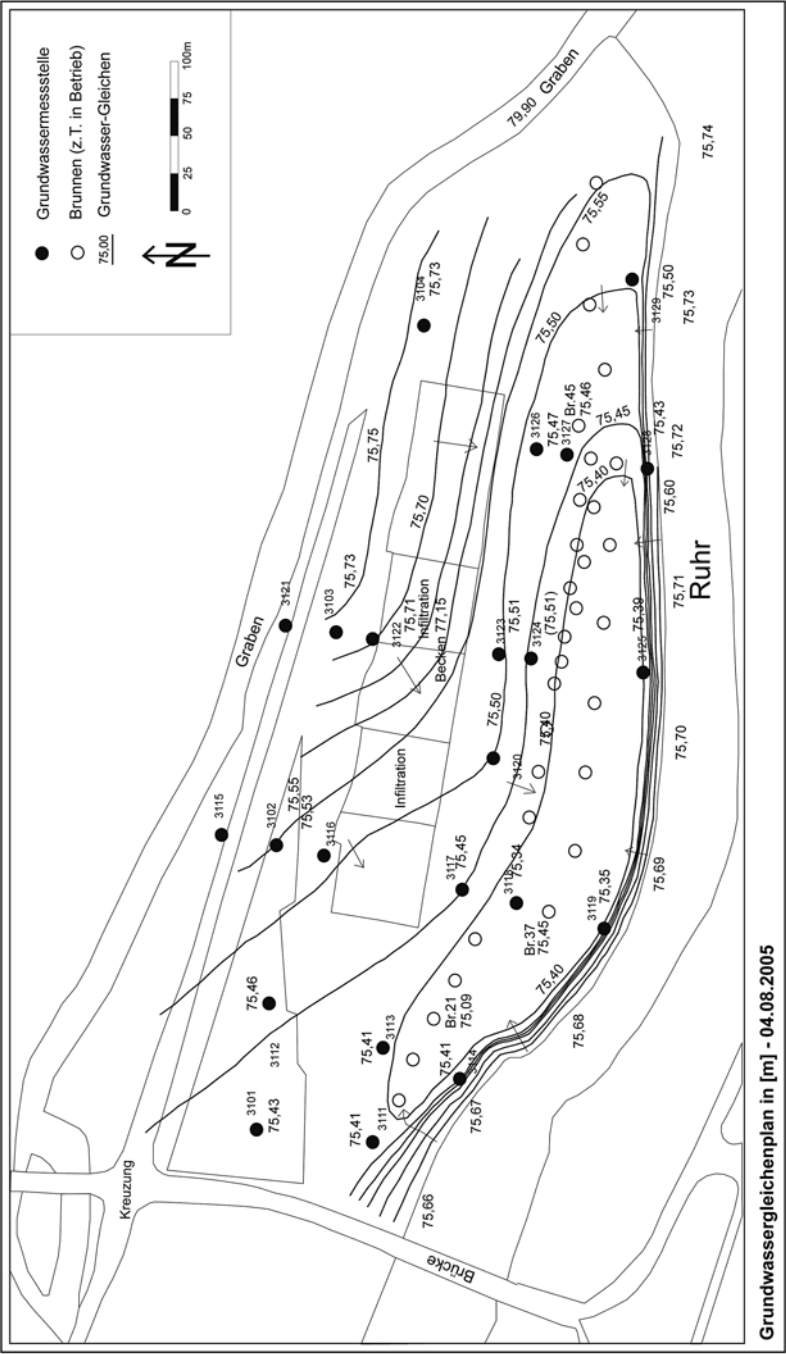
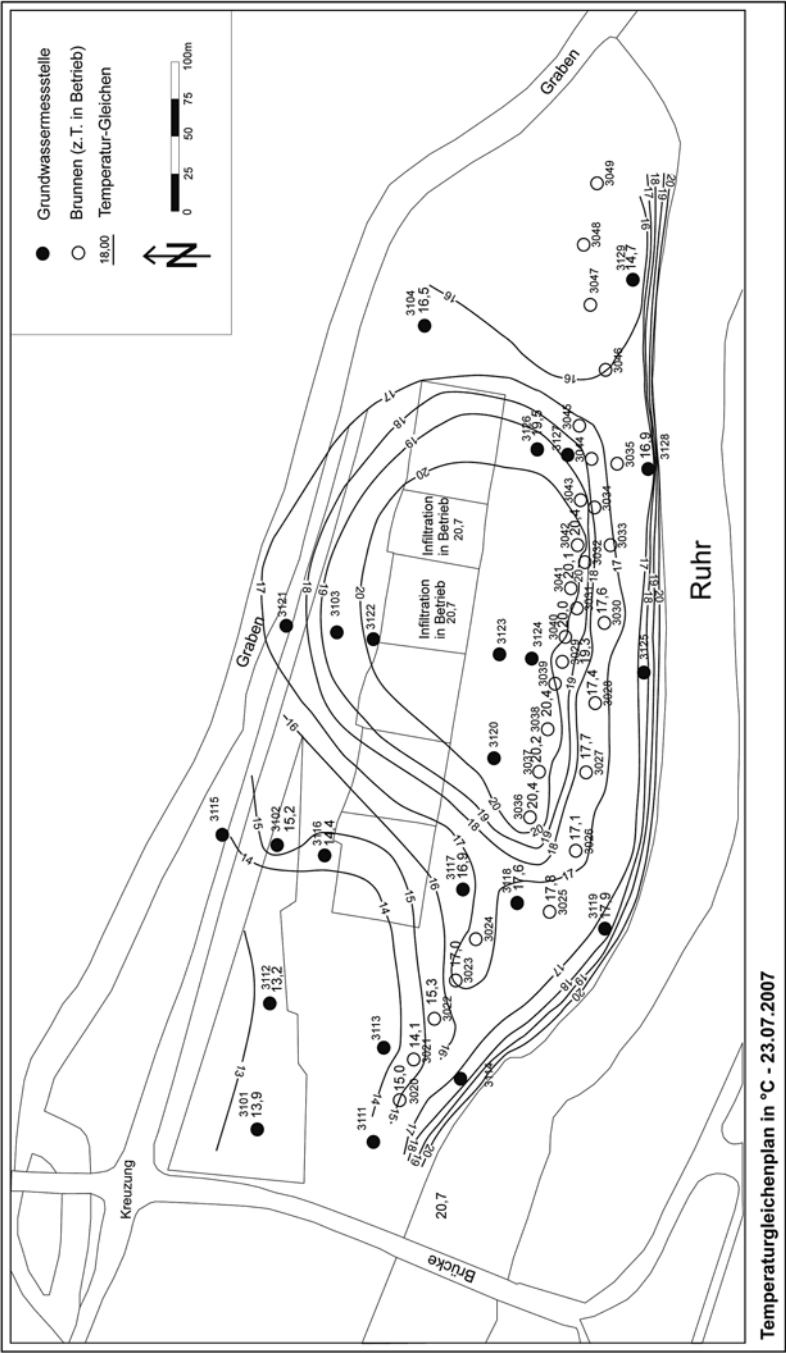


Abb. 8.4 Grundwassergleichenplan eines Ruhrwasserwerkes im August 2005, das neben echtem Grundwasser vor allem Uferfiltrat und angereichertes Grundwasser gewinnt



lich oberhalb der Grundwassertemperatur liegt. So wies das echte Grundwasser im westlichen Teil der dargestellten Wassergewinnung im Juli 2007 eine Temperatur von ca. 13 °C auf (Abb. 8.5). Das Ruhrwasser und damit auch das in die Becken infiltrierte Wasser wiesen hingegen Temperaturen von über 20 °C auf. In der Umgebung der Infiltrationsbecken wird dadurch die Grundwassertemperatur deutlich angehoben. Anhand der erhöhten Temperatur lassen die mittleren Brunnen der Wassergewinnung einen hohen Anteil an infiltriertem Wasser sowie an Uferfiltrat erkennen. Die östlichen Brunnen sind hingegen durch eine reine Uferfiltration geprägt. Die westlichen Brunnen erhalten neben Uferfiltrat auch echtes Grundwasser, welches von Norden der Wassergewinnung zuströmt und eine Mischtemperatur von ca. 15 °C erzeugt (Abb. 8.5).

Vergleichbare Erkenntnisse können auch in den Wintermonaten gewonnen werden, in denen die Temperatur des Oberflächenwassers und damit des uferfiltrierten und angereicherten Grundwassers deutlich niedriger ist (≤ 8 °C) als die des echten Grundwassers (9 bis 12 °C).

Anhand der Grundwassergleichenpläne und Temperaturisolinienpläne kann für die dargestellte Wassergewinnung in den Sommermonaten (Abb. 8.4, 8.5) ein Anteil des angereicherten Grundwassers von ca. 70 %, des echten Grundwassers von ca. 10 % und des Uferfiltrates von ca. 20 % an der Wasserförderung ermittelt werden.

Zum Teil wird im Bereich einiger Ruhrwasserwerke die Uferfiltration durch Aufstau des Flusswassers erhöht. Abbildung 8.6 zeigt den Grundwassergleichenplan

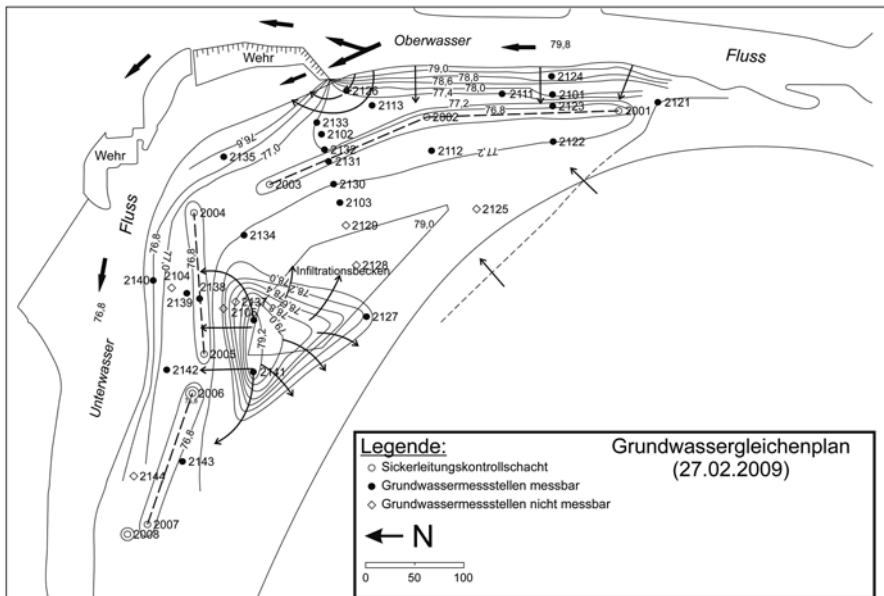


Abb. 8.6 Grundwassergleichenplan einer Wassergewinnung, die durch den Aufstau der Ruhr einen hohen Uferfiltratanteil gewinnt (gestrichelte Linien im zentralen Bereich: Lage der Sickerleitungen zur Fassung des Grundwassers)

einer Wassergewinnung, die durch ein Wehr einen starken Uferfiltratanteil an der Förderung gewinnt. Durch den erzeugten Aufstau des Wehres wird im Oberwasser das Flusswasser in den Grundwasserleiter infiltriert. Nach kurzer Untergrundpassage von ca. 60 bis 100 m wird dieses uferfiltrierte Wasser in einer parallel zur Ruhr liegenden Sickerleitung gefasst (Abb. 8.6). Dabei wird ein großer hydraulischer Gradient zwischen Ruhr und der Sickerleitung mit einer Standrohrspiegeldifferenz von ca. 3 m gemessen. Das Wehr führt gleichzeitig zu einer Umströmung und damit zu infiltrierenden und anschließend exfiltrierenden Prozessen im Nahbereich des Wehres (Abb. 8.6).

Im Unterwasser ist durch das geringe Gefälle nahezu keine Uferfiltration möglich. Das dort in den beiden Sickerleitungen gewonnene Grundwasser stammt überwiegend aus einer Grundwasseranreicherung, von der eine radiale Grundwasserströmung induziert wird. Aus dem südwestlichen Hangbereich strömt dieser Wassergewinnung ein sehr kleiner Anteil von echtem Grundwasser zu.

Eine geringere Anzahl von Wassergewinnungen im Ruhrtal verzichtet auf die Grundwasseranreicherung über Langsandsandfilter und gewinnt das Grundwasser ausschließlich durch Uferfiltration und aus echtem Grundwasser. Abbildung 8.7 zeigt den Grundwassergleichenplan einer solchen Wassergewinnung.

Die 19 Vertikalbrunnen der betrachteten Brunnengalerie sind parallel zum Ruhrverlauf in ca. 100 m Entfernung vom Flussverlauf angeordnet (Abb. 8.7). Von Brun-

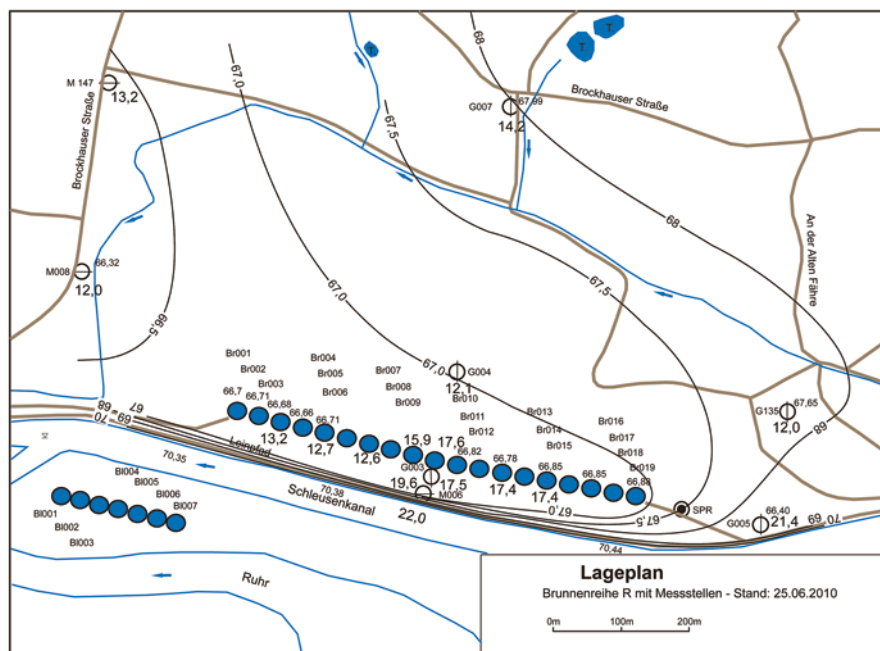


Abb. 8.7 Grundwassergleichenplan mit Messwerten der Wassertemperatur einer Wassergewinnung im Ruhrtal, die Uferfiltrat und echtes Grundwasser gewinnt (Stand: 25.6.2010; Karte ist eingenordet)

nen zu Brunnen wird jeweils eine Entfernung von ca. 25 m eingehalten. Durch die Grundwasserförderung wird der Grundwasserstand in den Brunnen im Mittel um ca. 1 m abgesenkt. Dies führt zu einer Anströmung von uferfiltriertem Wasser aus der Ruhr. Durch Kolmation des Gewässerbetts tritt der stärkste hydraulische Gradient direkt in Ufernähe auf. Dort wird eine Neigung der Grundwasseroberfläche von ca. 3 m auf einer Entfernung von ca. 10 m beobachtet.

Landseitig strömt echtes Grundwasser den Vertikalbrunnen aus nördlicher Richtung zu. Der Anteil von Uferfiltrat und echtem Grundwasser in den Brunnen kann aus dem Grundwassergleichenplan allein nur abschätzend ermittelt werden. Wieder müssen die gemessenen Grundwassertemperaturen ausgewertet werden, um den jeweiligen Anteil besser einzugrenzen. Im Sommer 2010 wurden in der Ruhr Temperaturen meist oberhalb von 20 °C gemessen. Dies ist typisch für die Ruhr im Bereich von Hattingen im Sommer (Ruhrverband 2009). In den landseitigen Grundwassermessstellen wurden im Gegensatz dazu im Juni 2010 Temperaturen zwischen 12 und ca. 14 °C im Grundwasser gemessen. Dies sind die Temperaturen des echten Grundwassers (Abb. 8.7) zu diesem Zeitpunkt, wie sie auch im weiter von der Wassergewinnungsanlage entfernten Anstrom gemessen wurden. In den Jahren 2008 und 2009 wurden beispielsweise im Hochsommer vergleichbare, aber leicht höhere Temperaturen bis ca. 16 °C im nachweislich echten, landseitigen Grundwasser gemessen.

Das Brunnenwasser selbst wies im Juni 2010 Temperaturen von 12,7 bis zu 17,4 °C auf. Das Wasser der westlichsten Brunnen hatte dabei Temperaturen zwischen 12 und 14 °C, was auf einen dominanten Zustrom von echtem Grundwasser in diesen Brunnen hinweist. Die östlichen Brunnen der Galerie wiesen zu diesem Zeitpunkt hingegen Temperaturen zwischen 17 und 18 °C auf, was auf eine Mischung aus uferfiltriertem und echtem Grundwasser in diesen Brunnen hindeutet.

Die Grundwasserqualität des geförderten Wassers der Wassergewinnungen an der Ruhr wird entscheidend von der Ruhrwasserqualität mitgeprägt, da meist ein hoher Uferfiltratanteil oder ein hoher Anteil von angereichertem Grundwasser gefördert werden. Um einen Überblick über die auftretende Wasserqualität zu geben, sind in Tab. 8.1 wichtige Kennwerte des Trinkwasserchemismus entlang des Ruhrverlaufes vom Wasserwerk Echthausen bis zum Wasserwerk Mülheim dargestellt.

Tab. 8.1 Ausgesuchte Trinkwassermedianwerte von Ruhrwasserwerken entlang der Ruhr von Ost (Echthausen) nach West (Mülheim/Ruhr) 2007–2008. (Quelle: Wasserwerke Westfalen, RWW)

Parameter	Echthausen	Halingen	Witten	Essen-Horst	Mülheim
El. Leitfähigkeit (µS/cm)	321	344	324	357	457
Calcium (mg/l)	42	44	36	37	43,7
Magnesium (mg/l)	5,1	5,2	5,8	6,3	7,5
Natrium (mg/l)	18	21	23	29	43,3
Kalium (mg/l)	2,1	2,6	2,9	3,5	4,2
Chlorid (mg/l)	27	25	28	34	49
Nitrat (mg/l)	13,5	14,4	13,5	12,5	12,9
Sulfat (mg/l)	31	34	34	38	46
Hydrogenkarbonat (mg/l)	113	126	104	114	142

Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten lassen die relativ geringe Mineralisation des Trinkwassers in allen Ruhr-Wasserwerken erkennen (Tab. 8.1). Dies spiegelt den hohen Anteil des Oberflächenwassers bei der Wasserförderung und die geringe Löslichkeit silikatischer Mineralphasen der Festgesteine im Ruhreinzugsgebiet wider. Der Gesamtlösungsgehalt nimmt durch geklärte Abwassereinleitungen des Ruhrverbandes und z. T. durch Grubenwassereinleitungen der Ruhrkohle AG generell im Ruhrverlauf von Osten nach Westen geringfügig zu. So steigen die Natriumkonzentrationen kontinuierlich von 18 mg/l im Wasserwerk Echthausen (Wasserwerke Westfalen) bis zu den Wasserwerken in Mülheim/Ruhr (RWW) auf 43 mg/l an. Ein Konzentrationsanstieg wird ebenso bei Magnesium, Kalium, Chlorid und Sulfat beobachtet (Tab. 8.1). Die Calcium- und Hydrogenkarbonatkonzentrationen werden hingegen auch durch die Wasseraufbereitung in den verschiedenen Wasserwerken mit beeinflusst.

Durch die Wasseraufbereitung wird die Qualität des Wassers überprägt und an die Bedürfnisse der Trinkwasserversorgung angepasst. So nimmt die Trübung und mit ihr die Anzahl von coliformen Keimen vom Ruhrwasser zum Trinkwasser stark ab (Tab. 8.2). Eine abschließende Chlor- oder Chlordioxidzugabe oder UV-Desinfektion verhindert oder vermindert eine Wiederverkeimung im Rohrnetz und sorgt für den hygienisch einwandfreien Zustand bis zum Endverbraucher. Durch den Abbau organischer Substanzen kommt es im Schnellfilter und im Grundwasserleiter bis zu den Brunnen zu einer Zunahme der CO_2 -Gesamtkonzentration und einer entsprechenden Minderung des pH-Wertes durch das dabei eingetragene freie

Tab. 8.2 Beispiel der Entwicklung der Wasserqualität vom Ruhrzulauf bis zum abgegebenen Trinkwasser einer Wassergewinnung im Ruhrtal

Parameter	Zulauf Ruhr	Nach Schnellfilter	Im Infiltrations- becken	Brunnen	Trinkwasser ^a
Trübung (FNU)	6,51	0,18	n. b.	0,10	0,12
Coliforme Keime	2.667	90	n. b.	2	0
pH	7,5	7,3	7,72	7,6	7,85
Pe	9,9	7,9	9,0	4,4	n. b.
Ca^{2+} (mg/l)	42	50	53	51	39
Mg^{2+} (mg/l)	6,5	7,5	7,8	7,5	6,8
Na^+ (mg/l)	32	50	50	48	36
K^+ (mg/l)	5,0	6,5	6,5	6,1	4,5
$\text{Fe}_{\text{ges.}}$ (mg/l)	0,2	0,44	0,21	0,90	<0,05
$\text{Mn}_{\text{ges.}}$ (mg/l)	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,05
Cl^- (mg/l)	47	59	59	58	35
$\text{CO}_{2\text{ges.}}$ (mg/l)	70,4	101,2	96,4	98,6	115
SO_4^{2-} (mg/l)	59	78	78	79	45
NO_3^- (mg/l)	18	17	18	16	19,3
$\text{Si}_{\text{ges.}}$ (mg/l)	1,6	1,8	1,6	3,2	n. b.
SI Calcit (–)	–0,49	–0,47	–0,04	–0,12	–0,14
PCO_2 (Vol.%)	0,25	0,56	0,21	0,30	0,13

^a Trinkwasserwerte sind Mittelwerte für das Jahr 1998 und damit nicht direkt mit den übrigen Messwerten vergleichbar; PCO_2 : CO_2 -Partialdruck; pe: Redoxpotenzial

Kohlendioxid. Gleichzeitig sinkt das Redoxpotenzial (pe-Wert) durch die mit dem Abbau der organischen Stoffe verbundene Sauerstoffzehrung ab. Die berechneten CO_2 -Partialdrücke steigen damit im Schnellfilter und im Grundwasserleiter bis zu den Brunnen entsprechend an (Tab. 8.2). Der Kontakt mit der Atmosphäre führt durch CO_2 -Entgasung zu einer Minderung des CO_2 -Partialdruckes in den Infiltrationsbecken.

Der Sättigungsindex für Calcit (SI Calcit) steigt in den Infiltrationsbecken auf Werte nahe Null an (vgl. Tab. 8.2) und erreicht praktisch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, während im Ruhrwasser und im Schnellfilter noch eine Untersättigung ermittelt wurde. Im Trinkwasser wird (auf Basis der Mittelwerte) eine schwache Kalkaggressivität mit einem SI-Wert von $-0,14$ berechnet. Durch den Abbau organischer Substanz nimmt das Redoxpotenzial (pe) in den Schnellfiltern und bei der Untergrundpassage charakteristisch ab (vgl. Tab. 8.2).

Literatur

- BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN GAS- UND WASSERWIRTSCHAFT e. V. [Hrsg.] (2003): 109. BGW-Wasserstatistik. Bundesrepublik Deutschland. Berichtsjahr 2002, Bonn.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1990): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000 – Blatt 4508 Essen mit Erläuterungen.
- GROMBACH, P., HABERER, K., MERKL, G., TRÜEB, E. U. (2000): Handbuch der Wasserversorgungstechnik, Oldenbourg Industrieverlag, München, 1342 S.
- MERKL, G. (2008): Technik der Wasserversorgung, Oldenbourg Industrieverlag, München, 680 S.
- RUHRVERBAND (2009): Ruhrgütebericht 2008.
- RWW (2000): Das Mülheimer Verfahren zur Flusswasseraufbereitung.
- RWW (2007): Nachhaltige Ertüchtigung der Langsandsandfilter im Bereich des Wasserwerkes Styrum-Ost in Mülheim an der Ruhr.

Kapitel 9

Versauerungsprobleme in Grundwasserleitern (Sennesande)

Im südwestlichen und westlichen Vorland des Teutoburger Waldes und des Eggegebirges befinden sich die Ablagerungen der Sennesande mit regional wichtigen Grundwasservorkommen. Im Süden wird der Bereich der Sennesande durch die Talaue der Lippe begrenzt. Die Lockergesteine der Senne bestehen aus sandigen, z. T. kiesigen und bis zu 40 m mächtigen Schmelzwasserablagerungen der Saale-Kaltzeit (NLfB 2005). Die Hauptgrundwasserströmung in den Sennesanden erfolgt der Geländeneigung folgend von Nordost bzw. Ost nach Südwest bzw. West (Abb. 9.1).

Unterlagert werden die Sennesande vom grundwassergeringleitenden Emschermergel, der die Basis des quartären Grundwasserleiters bildet. Aus den Sennesanden fördern z. B. die Stadtwerke Bielefeld sowie die Wasserwerke Mühlgrund GmbH (Gelsenwasser und Stadtwerke Bielefeld) Grundwasser für die Wasserversorgung.

Abbildung 9.1 lässt anhand des Grundwassergleichenplanes einer Wassergewinnung die Grundwasserströmung von Nordost nach Südwest erkennen. Außerhalb der Absenkungstrichter der Förderbrunnen strömt Grundwasser auch den Oberflächengewässern und den Sennebächen zu. Durch den Betrieb der Förderbrunnen wird die Grundwasseroberfläche im Nahbereich der Brunnen abgesenkt, wodurch die Bäche ihre Vorfluterfunktion dort verlieren und Oberflächenwasser in den Grundwasserleiter reinfiltiert (influente Verhältnisse, Abb. 9.1). Abbildung 9.2 zeigt einen Profilschnitt in Grundwasserströmungsrichtung von Nordost nach Südwest durch das dargestellte Untersuchungsgebiet (Abb. 9.1). Das Profil lässt die Geländeneigung und die folgende Grundwasserströmung von Nordost nach Südwest erkennen. Der sandige Grundwasserleiter ist hier zwischen 25 und 30 m mächtig. Der Flurabstand bei fehlender Wasserentnahme ist meist sehr gering (meist ≤ 3 m).

Ein typisches hydrochemisches Problem der Sennesande ist eine oberflächennahe Versauerung des Grundwassers. So ließen oberflächennahe Grundwassermessstellen niedrige pH-Werte bis zu pH 4,5 und eine Kalkaggressivität erkennen (Calcitlösekapazität; Abb. 9.3). Im tieferen Bereich der Sennesande verfiltrierte Grundwassermessstellen sind hingegen durch neutrale pH-Werte und eine fehlende Kalkaggressivität gekennzeichnet. Kernbohrungen ließen Kalkgehalte anhand des

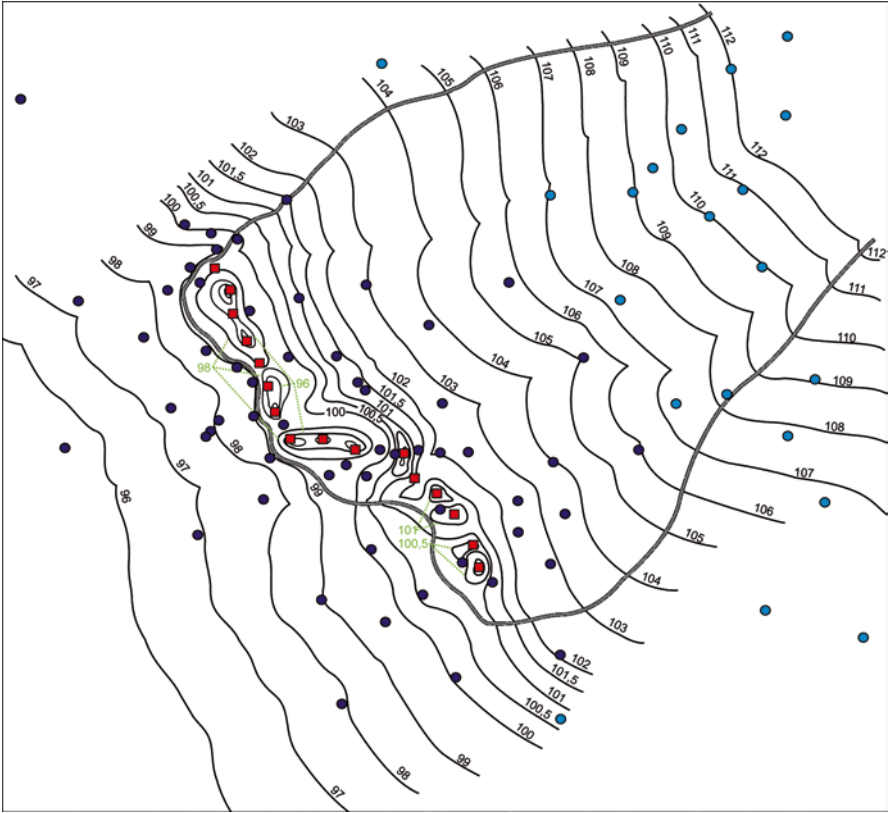


Abb. 9.1 Grundwassergleichenplan eines Wasserwerkes, das mit seinen 16 Förderbrunnen (rote Quadrate) Grundwasser aus den Sennesanden gewinnt (blaue Kreise markieren die Lage von Grundwassermessstellen; Wasserstände vom Dezember 2002; Bildbreite 5 km; Plan eingependet)

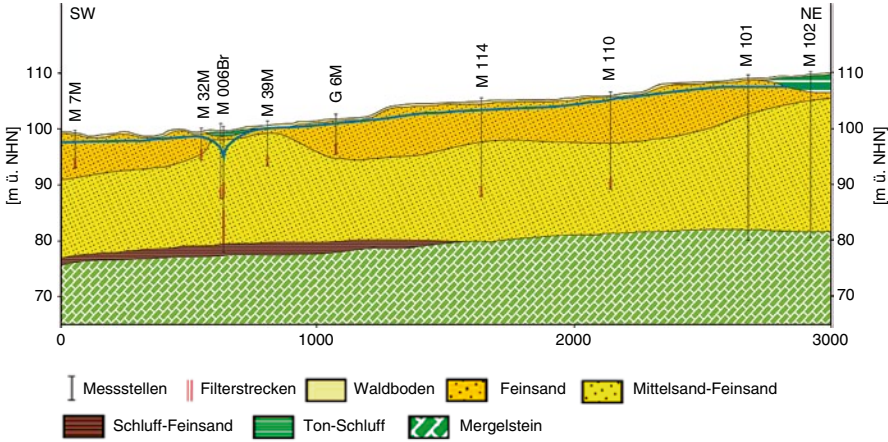


Abb. 9.2 Profilschnitt von Nordost nach Südwest im Bereich der Wassergewinnung der Abb. 9.1 (20-fach überhöht)

Abb. 9.3 pH-Wert gegen die Differenz der gemessenen Calcitlösekapazität, unterschieden nach der Entnahmetiefe

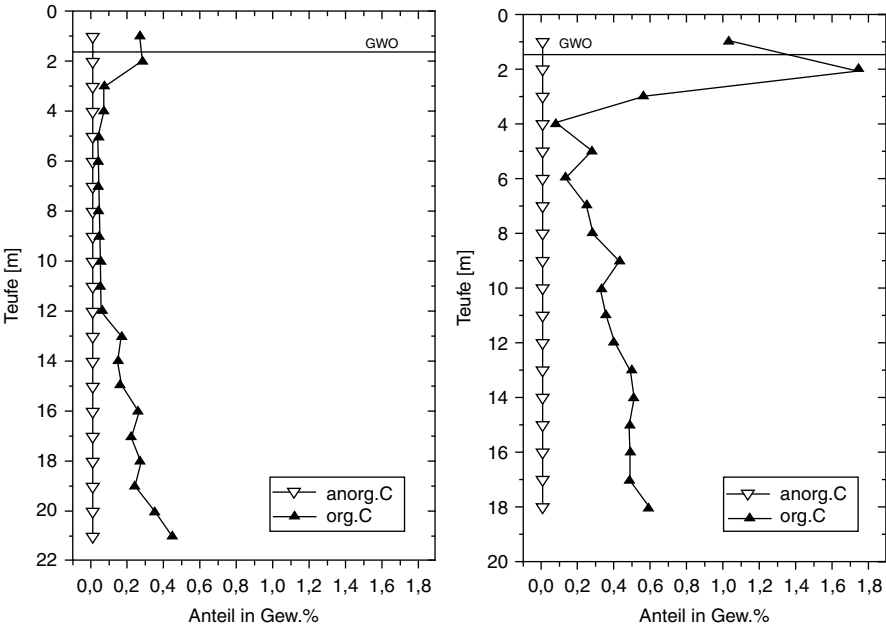
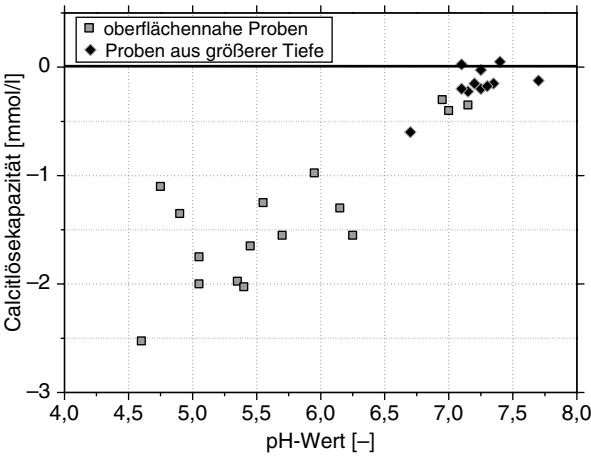


Abb. 9.4 Anorganischer (anorg. C) und organischer Kohlenstoffgehalt von zwei Kernbohrungen im Untersuchungsgebiet der Abb. 9.1

anorganischen Kohlenstoffgehaltes unterhalb der Nachweisgrenze (0,02 Gew.%) in der erbohrten gesamten Schichtenfolge erkennen (Abb. 9.4). Mit dem Niederschlag werden in der Regel niedrige pH-Werte von 5,6 (natürlicher pH-Wert) oder darunter (saurer Regen) eingetragen. Diese niedrigen pH-Werte können nur geringfügig durch den geringen natürlich enthaltenen Kalkgehalt in den Sennesanden neu-

tralisiert werden. Im Gegensatz zum anorganischen Kohlenstoffgehalt enthielten alle Feststoffproben der untersuchten Kernbohrungen einen messbaren organischen Kohlenstoffgehalt, der insbesondere im Bereich der Grundwasseroberfläche und in der Tiefe zunahm.

Ein Säureeintrag mit der Grundwasserneubildung sollte in den Sennesanden zu einer messbaren Versauerungsfront führen. Tiefenspezifische Untersuchungen der Grundwasserqualität in den Sennesanden mit Hilfe von Multi-Level-Grundwassermessstellen ließen bis zu einer Tiefe zwischen 5 und 7 m unter Geländeoberkante eine Versauerung erkennen (Abb. 9.5). In dieser Zone sind der pH-Wert sowie die Hydrogenkarbonat- und die Calciumkonzentration des Grundwassers deutlich erniedrigt. Unterhalb dieser Zone nehmen die pH-Werte sowie die Hydrogenkarbonat- und Calciumkonzentrationen deutlich zu; dies weist auf eine Neutralisationsfront durch Lösung von Karbonatmineralen unterhalb der Versauerungszone hin. Die Tiefe und die Intensität der Versauerung sind im Bereich der Multi-Level-Messstelle 1 mit einem Waldeinzugsgebiet deutlich stärker ausgeprägt als in der Multi-Level-Messstelle 2 mit einem landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebiet. Tiefenspezifische Untersuchungen der Grundwasserqualität in anderen Wassergewinnungsgebieten der Sennesande bestätigen die vorher genannten Untersuchungsergebnisse (LWA-NRW 1994). Die berechneten Calcitsättigungsindizes (Abb. 9.6, Mitte) zeigen eine starke Untersättigung bis in 7 m Teufe. Darunter steigen die Sättigungsindizes an, um bei ca. 10 m Teufe die Sättigung für Calcit zu erreichen, die bis zur Basis des Grundwasserleiters in ca. 21 m Tiefe erhalten bleibt. Der Säureeintrag aus der ungesättigten Zone führt folglich zu einer Versauerung des Grundwasserleiters und ist im Bereich der Messstelle ML 1 mit einer Entkalkung bis in eine Teufe von ca. 7 m verbunden. Zwischen 7 und 10 m u. GOK führt eine aus den Daten abgeleitete Kalklösung zur Entsäuerung des Grundwassers, die mit einem Anstieg des pH-Wertes und einer Zunahme der Sättigungsindizes für Calcit verbunden ist. Ebenfalls bestimmte Calcitlösekapazitäten (Abb. 9.6, rechts) führen zu einer vergleichbaren Aussage. In der Versauerungszone wurden Calcitlösekapazitäten bis ca. 1,5 mmol/l bestimmt. Entnommene Lockergesteinsproben aus Kernbohrungen ließen bei insgesamt 40 untersuchten Proben nur geringe Karbonatgehalte ausschließlich unterhalb der Nachweisgrenze erkennen ($C_{\text{anorg}} < 0,005$ Gew.%). Die tiefenspezifisch entnommenen Grundwasserproben sind damit insgesamt sensitiver als die Ergebnisse der Feststoffanalytik. Beide Methoden weisen in jedem Fall die starke Versauerungsgefährdung der Sennesande, speziell im oberen Bereich, nach.

Aus Baden-Württemberg (LfU 1997), Rheinland-Pfalz (LfW 2005), Niedersachsen (www.umwelt.niedersachsen.de) und NRW (Cremer 2002; Cremer et al. 2002) sind niedrige Grundwasser-pH-Werte in kalkarmen Gesteinen wie Kristallingesteinen (Granite, Gneise), Buntsandsteinen, Quarziten sowie in silikatischen Lockergesteinen in Geestgebieten des Elbe-Urstromtales (LfU 1997; LfW 2005; LUA 2007) sowie der Rhein-Hauptterrasse (LUA-NRW 2000; Cremer 2002; Cremer et al. 2002) ebenfalls bekannt.

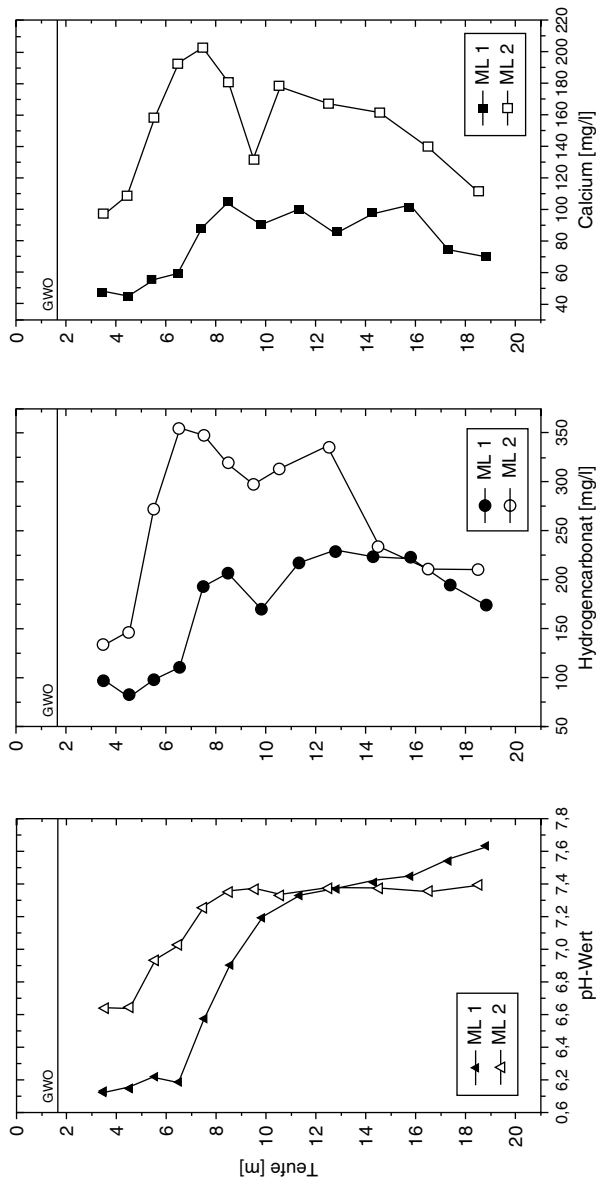


Abb. 9.5 Tiefenspezifische Verteilung von pH-Wert, Hydrogencarbonat- und Calciumkonzentrationen von zwei Multi-Level-Messstellen in den Sennesanden

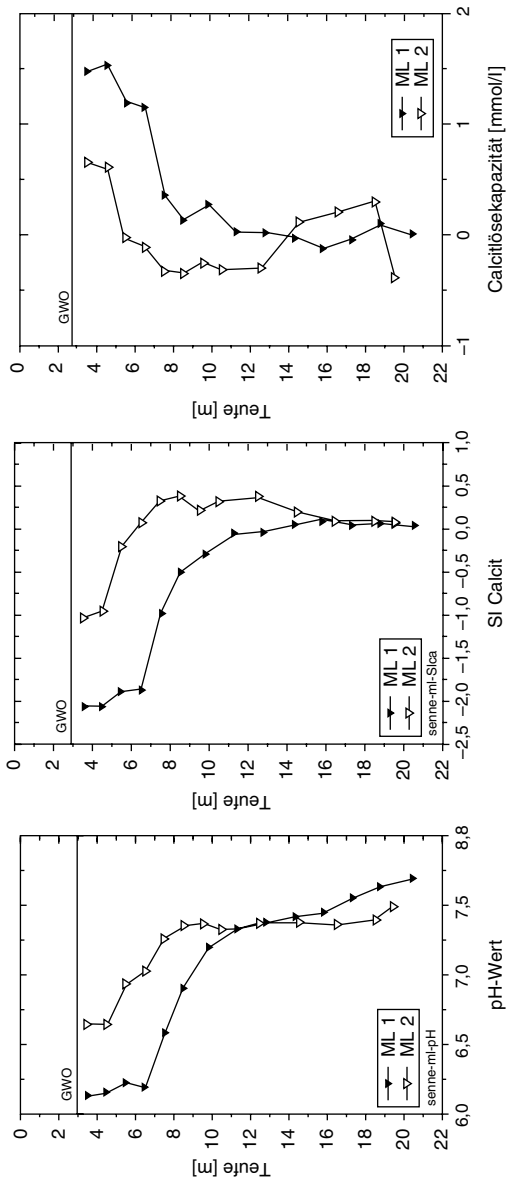
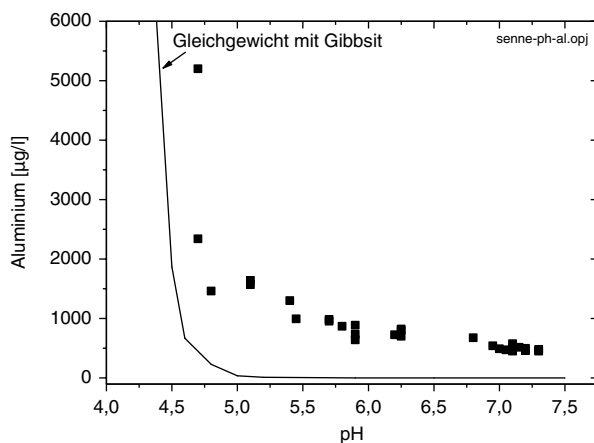


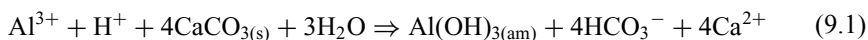
Abb. 9.6 Tiefenspezifische Darstellung des gemessenen pH-Wertes (*links*), des berechneten Sättigungsindex für Calcit (*Mitte*) sowie der bestimmten Calcitösekazität (*rechts*) zweier Multi-Level-Messstellen (ML) im Bereich der Sennesande in Ostwestfalen (ML1: Waldenzugsgebiet; ML2: Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz)

Abb. 9.7 Zusammenhang von Aluminiumkonzentrationen und pH-Wert im Grundwasser einer Wassergewinnung in den Sennesanden



Verbunden mit der Versauerung des Grundwassers kommt es zu einer Silikatverwitterung, bei der Aluminium in die Wasserphase mobilisiert werden kann. Wasserproben der Sennesande mit pH-Werten $<5,5$ ließen deshalb Aluminiumkonzentrationen von über $1.000 \mu\text{g/l}$ erkennen (Abb. 9.7). In Abb. 9.7 wurden zusätzlich berechnete Aluminiumkonzentrationen im Gleichgewicht mit Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$) eingetragen. Der Vergleich zwischen den gemessenen Daten und der Gleichgewichtslinie mit Gibbsit lässt erkennen, dass die gemessenen Aluminiumkonzentrationen diesem Trend folgen, jedoch real höhere Konzentrationen bestimmt werden, die auf eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung schließen lassen. Eine Übersättigung der Grundwässer an Gibbsit in den Sennesanden kann damit erwartet werden.

Weißer Ausfällungen von Aluminiumsulfatverbindungen oder Aluminiumhydroxid mit sorbiertem Sulfat im Quellbereich von Bächen und Förderbrunnen wurden in den Sennesanden beschrieben (Lükewille et al. 1984, 1992; LWA-NRW 1994). Eine Aufbereitung zur Erhöhung des pH-Wertes und eine Verminderung des gelösten Aluminiums durch Fällung von Aluminiumhydroxid (Gl. 9.1) ist einfach durch eine Filtration z. B. über gebrochenem Kalkstein möglich.



Neben sauren Einträgen mit dem Sickerwasser kommt es auch im Bereich der Sennesande z. T. zu einem Eintrag von Düngemittelbestandteilen in das Grundwasser. Tiefenspezifisch entnommene Wasserproben an einer Multi-Level-Messstelle mit landwirtschaftlich genutztem Einzugsgebiet ließen Nitratkonzentrationen bis ca. 150 mg/l erkennen (ML2; Abb. 9.8).

Unterhalb von 8 m tritt eine Verminderung der Nitratkonzentration in der Multi-Level-Messstelle 2 ein (ML2). Eine solche Konzentrationsverteilung im Profil kann entstehen, wenn in der Vergangenheit geringere Nitratmengen in das Grundwas-

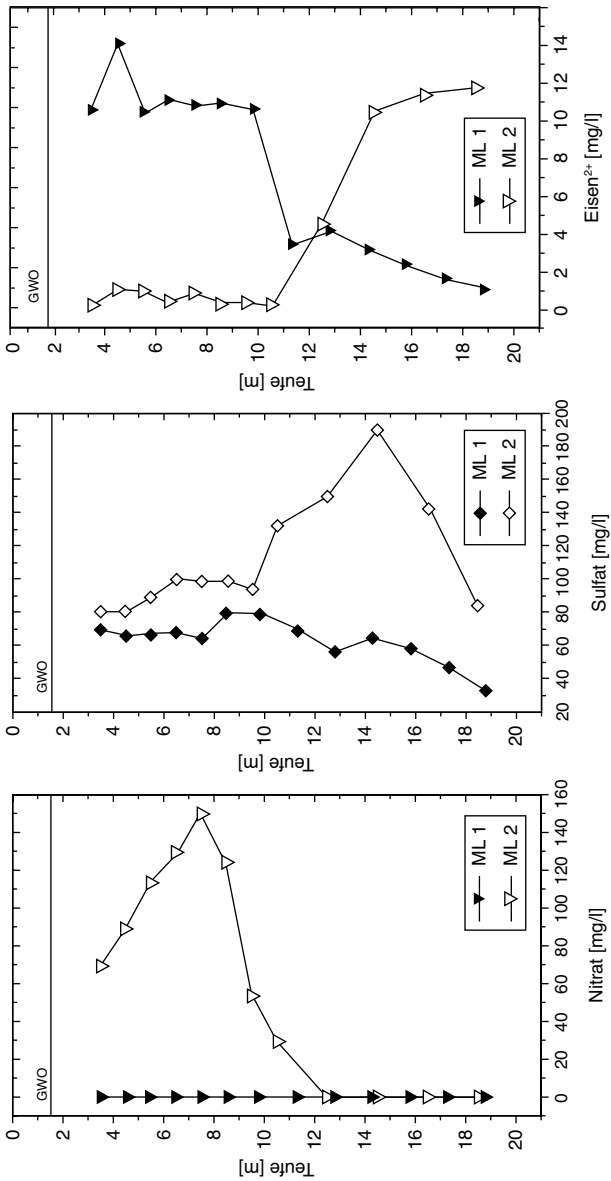
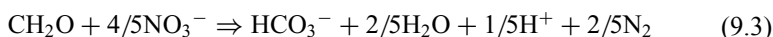
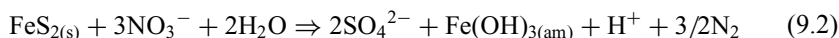


Abb. 9.8 Tiefenspezifische Verteilung der Nitrat-, Sulfat- und Eisenkonzentrationen von zwei Multi-Level-Messstellen in den Sennesanden

ser eingetragen worden sind (älteres Grundwasser im unteren Teil des Profils mit niedrigen Konzentrationen) und danach ein Anstieg des Nitratreintrages stattfand (jüngeres Grundwasser mit hohen Nitratkonzentrationen im oberen Teil des Profils). Daneben könnten Nitratreduktionsprozesse im Boden und Grundwasserleiter eine solche Verteilung hervorrufen (Gl. 9.2 und 9.3). Die Nitratreduktion kann entweder bei gleichzeitiger Oxidation von Sulfidmineralen (lithotrophe Denitrifikation; Gl. 9.2) oder reduzierter organischer Substanz (organotrophe Denitrifikation; Gl. 9.3) stattfinden.



Die Gl. 9.2 zeigt, dass im Gegenzug zur Verminderung der Nitratkonzentration bei autotroph-chemolithotropher Denitrifikation eine Freisetzung von Sulfat in das Grundwasser eintritt. Dies konnte im Grundwasser über die Tiefe in der Multi-Level-Messstelle 2 (ML2) beobachtet werden. Dort ist die Nitratminderung von einer intensiven Sulfatfreisetzung begleitet. So steigen die in 9 m Tiefe gemessenen Sulfatkonzentrationen (von ca. 90 mg/l) um ca. 100 auf maximal ca. 190 mg/l in 15 m Tiefe an (Abb. 9.8). Entsprechend der Reaktionsgleichung 9.2 sollte dies mit einer Nitratkonzentrationsminderung von ca. 97 mg/l gekoppelt sein. Dies stimmt gut mit der real beobachteten Nitratminderung zwischen 70 und 150 mg/l überein. Das bei der Sulfidoxidation ebenfalls freigesetzte zweiwertige Eisen wird überwiegend oxidiert und entsprechend der Reaktionsgleichung 9.2 als Eisen(III)-Hydroxid ausgefällt. Ein kleinerer Teil verbleibt als Eisen(II)-Ion in Lösung unterhalb von 11 m u. GOK (Abb. 9.8). Die Nitrat- und Eisenkonzentrationsentwicklungen verlaufen also reaktionsbedingt gegensätzlich in diesem Grundwasserleiter. Dass eine Nitratminderung mit einer Sulfatfreisetzung gekoppelt sein kann, wurde auch in anderen Grundwasserleitern nachgewiesen. So beschreiben Kölle et al. (1983) dies im Grundwasserleiter des Fuhrberger Feldes, Van Beek et al. (1989) für einen Grundwasserleiter in den Niederlanden, Postma et al. (1991) dies in Cremer et al. (2003) für einen tertiären Grundwasserleiter in der Niederrheinischen Bucht. Dort wird bei einer Minderung der Nitratkonzentration von ca. 100 mg/l eine mittlere Sulfatkonzentrationserhöhung von ebenfalls ca. 100 mg/l beobachtet, wie man sie auch stöchiometrisch entsprechend der Gl. 9.2 erwarten müsste. Als sekundäre Reaktion wurde dabei zusätzlich eine Freisetzung von Nickel und Kobalt in das Grundwasser beobachtet. Das Nitratproblem verlagert sich damit zu einem Sulfat- und Schwermetallproblem für die betroffenen Wasserversorgungsunternehmen, die dieses Grundwasser für die Wasserversorgung als Rohwasser nutzen.

Die Multi-Level-Messstelle 1 (ML1) hat ein rein forstwirtschaftlich genutztes Einzugsgebiet („Waldeinzugsgebiet“). Auch aufgrund reduzierender Verhältnisse in der Bodenzone (Gleyböden) werden im Grundwasser ausschließlich Nitratkon-

zentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (0,2 mg/l) über alle Tiefen bestimmt (Abb. 9.8).

Neben Versauerungserscheinungen wurde in diesem Grundwasserleiter die Mobilität von Spurenmetallen, insbesondere die des Nickels, genauer untersucht. In den beiden Multi-Level-Messstellen wurde die in Abb. 9.9 (links) dargestellte Tiefenverteilung des gelösten Nickels bestimmt. Während die Nickelkonzentrationen in der Multi-Level-Messstelle 2 in allen Entnahmetiefen sehr geringe Konzentrationen erkennen ließ, wurden in der Multi-Level-Messstelle 1 bis in eine Tiefe von 10 m Nickelkonzentrationen zwischen 5 und ca. 65 µg/l bestimmt. Da der Nickelgrenzwert für Trinkwasser bei 20 µg/l liegt, sind die ermittelten erhöhten Nickelkonzentrationen von Relevanz für den untersuchten Grundwasserleiter, der zur Wassergewinnung genutzt wird. Die Nickeltiefenverteilung im Grundwasser der Multi-Level-Messstelle 1 (Abb. 9.9, links) lässt vermuten, dass die Nickelfreisetzung aus der überlagernden ungesättigten Zone angetrieben wird. In der mit gelöstem Nickel belasteten Zone im Grundwasserleiter bis ca. 10 m u. GOK der Multi-Level-Messstelle 1 wurden hohe Eisenkonzentrationen von über 10 mg/l im Grundwasser gemessen, während im tieferen Bereich und in der Multi-Level-Messstelle 2 im oberflächennahen Bereich nur niedrigere Eisenkonzentrationen bestimmt wurden (Abb. 9.9, Mitte).

Die gemessenen Wasserqualitätsdaten wurden auch genutzt, um den Sättigungszustand des Grundwassers für Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$) zu bestimmen. Die berechneten Sättigungszustände wurden ebenso über die Entnahmetiefe in Abb. 9.9 (rechts) dargestellt. Alle Wasserproben aus Entnahmetiefen >12 m in beiden Multi-Level-Messstellen zeigen einen konstanten SI-Wert von +1. Obwohl dieser Wert eine rechnerische Übersättigung anzeigt, wird aufgrund der konstanten Werte im tieferen Bereich beider Messstellen von einem Gleichgewicht mit Eisenhydroxid bei einem SI-Wert von +1 ausgegangen. Zwischen einer Tiefe von 4 bis 7 m u. GOK werden deutlich niedrigere Sättigungszustände in Bezug auf die Mineralphase Eisenhydroxid in der Multi-Level-Messstelle 1 berechnet, die als Untersättigung des Grundwassers an Eisenhydroxid interpretiert werden. In diesem Bereich werden neben einer gleichzeitigen Calcituntersättigung erhöhte Nickelkonzentrationen im Grundwasser bestimmt. Eine Ausnahme bildet die oberste Entnahmetiefe, in der trotz Gleichgewicht mit Eisenhydroxid (Abb. 9.9, rechts) hohe Nickelkonzentrationen bestimmt wurden. In Ergänzung wurden an entnommenen Linerproben aus dem Grundwasserleiter sequentielle Extraktionen in Säulenversuchen durchgeführt (Wisotzky und Cremer 2003a, b). Dabei wurde eine dominante karbonatische und hydroxidische Bindung des Nickels bestimmt. Eine Auflösung beider Mineralphasen oder eine nicht erfolgende Ausfällung von Eisenhydroxid zwischen ca. 4 und 7 m u. GOK in der Multi-Level-Messstelle 1 sollte somit die beobachtete Nickelfreisetzung verursachen.

Eine Nickelmobilisierung durch Versauerungseffekte in karbonatarmen Grundwasserleitern sowie durch Nitratreduktion an Sulfidmineralen wird von Cremer (2002) und Cremer et al. (2002, 2003) beschrieben.

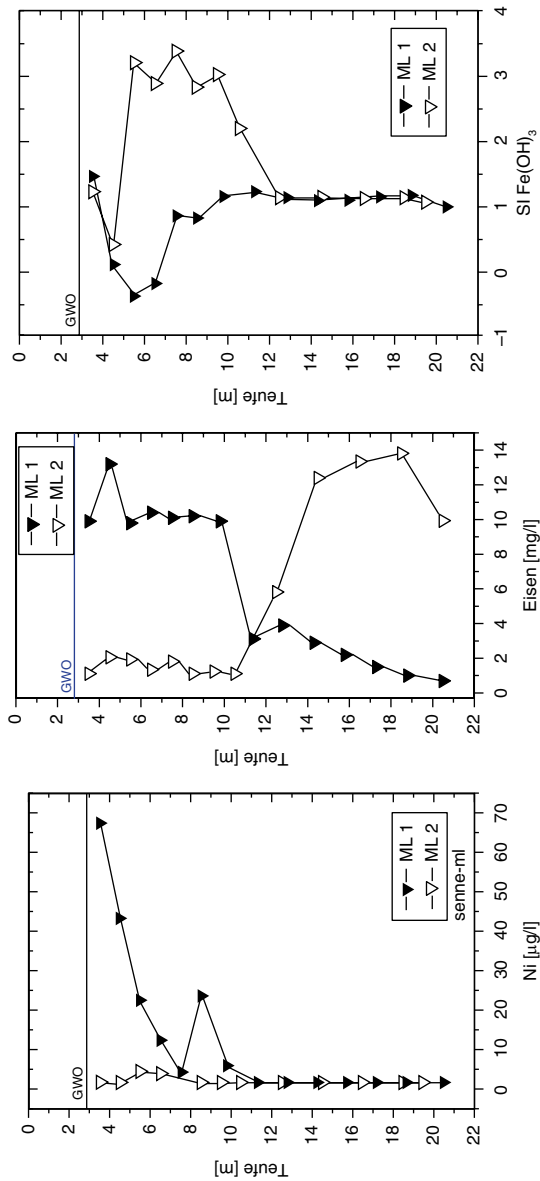


Abb. 9.9 Tiefenspezifische Darstellung der gemessenen Nickelkonzentrationen (*links*), der gemessenen Eisenkonzentrationen (*Mitte*) sowie der berechneten Sättigungsindizes für Eisenhydroxid (*rechts*) zweier Multi-Level-Messstellen (*ML*) im Bereich der Sennesande in Ostwestfalen (*ML1*: Waldenzugsgebiet; *ML2*: Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz)

Literatur

- CREMER, N. (2002): Schwermetalle im Grundwasser Nordrhein-Westfalens unter besonderer Berücksichtigung des Nickels in tieferen Grundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht. Besondere Mitteilungen zum Dtsch. Gewässerkl. Jb., 60.
- CREMER, N., WISOTZKY, F., BERGMANN, A., DÖRDELMANN, O., STETTER, D. (2002): Die Novelle der Trinkwasserverordnung: Senkung des Grenzwertes für Nickel – Ursachen des Auftretens im und Verfahren zur Entfernung aus Rohwasser – Teil XI. BBR, 11, 35–46.
- CREMER, N., OBERMANN, P., WISOTZKY, F. (2003): Mobilization of nickel, cobalt and arsenic in a multi-aquifer formation of the Lower Rhine valley: Identification and modeling of the processes controlling metal mobility. In: SCHULZ, H.-D., HARDELER, A. (Hrsg.): Geochemical Processes in Soil and Groundwater, Wiley-VCH, Weinheim, 485–497 S.
- KÖLLE, W., WERNER, P., STREBEL, O., BÖTTCHER, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierten Grundwasserleiter, Vom Wasser, 61, 127–147 S.
- LfU (1997): Bodenversauerung – Ursachen, Auswirkungen, Maßnahmen (Literaturstudie).
- LfW (2005): Hydrologischer Atlas Rheinland-Pfalz.
- LUA (2007): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg für den Zeitraum 2001 bis 2005.
- LUA-NRW (2000): Umwelt NRW – Daten und Fakten.
- LÜKEWILLE, A., SPÄH, H., THESING, U. (1984): Aluminiumhydroxidausflockungen in Quellbächen der Senne (Teutoburger Wald) als Folge saurer Niederschläge. In: UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): Gewässerversauerung in der Bundesrepublik Deutschland, Materialien 1/84, 106–120 S.
- LÜKEWILLE, A. & VAN BREMEN, N. (1992): Aluminium precipitates from groundwater of an aquifer affected by acid atmospheric deposition in the Senne, Northern Germany, Water, Air and Soil Pollution, 63, 411–416 S.
- LWA-NRW (1994): Grundwasserbericht 1993.
- NLfB – Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (2005): Bericht 2005 – Grundwasser, Anhang 2 – Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume im Flussgebiet Ems.
- POSTMA, D., BOESEN, C., KRISTIANSEN, H., LARSEN, F. (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling, Water Resources Research, 27, 2027–2045 S.
- VAN BEEK, C.G.E.M., HETTINGA, F.A.M., STRAATMAN, R. (1989): The effect of manure spreading and acid deposition upon groundwater quality in Vierlingsbeek, IAHS Pub., The Netherlands, 185, 155–162 S.
- WISOTZKY, F. & CREMER, N. (2003a): Sequential extraction procedure in columns – Part 1: Development and description of a new method, Environmental Geology, 44, 799–804 S.
- WISOTZKY, F. & CREMER, N. (2003b): Sequential extraction procedure in columns – Part 2: Application of a new method, Environmental Geology, 44, 805–810 S.
- WWW.Umwelt.niedersachsen.de/vmaster/C24145074_N23066604_L20_D0_I598.html (Zugriff 23.02.2009).

Kapitel 10

Hydrogeochemische Untersuchungen bei der Nutzung von tieferen Grundwässern (Niederrhein)

Der Niederrhein ist eine im Tertiär eingebrochene Senkungsstruktur (Graben) im Rheinischen Schiefergebirge, die mit unterschiedlichen Lockergesteinen (Sand, Kies, Ton und Schluff sowie Braunkohle) tertiären und quartären Alters gefüllt ist (Abb. 10.1; s. auch Abschn. 7). Die Mächtigkeit der sedimentären Lockergesteine beträgt bis zu ca. 1.500 m. Aufgrund der Mächtigkeit und z. T. hohen Durchlässigkeit dieser Sedimente ist der Niederrhein eine Region mit ergiebigen Porengrundwasserleitern. In der Rangfolge noch vor den Halterner Sanden enthalten die verschiedenen Grundwasserleiter die ergiebigsten Grundwasservorkommen Nordrhein-Westfalens. Aufgrund der flachen Landschaft und der fruchtbaren Lößauflagen wird der Niederrhein auch landwirtschaftlich intensiv genutzt; dies führt z. T. zu sehr hohen Nitratkonzentrationen im Grundwasser des ersten Stockwerkes. Nitratkonzentrationen von ca. 100 mg/l werden häufig erreicht oder sogar überschritten. Im Nitratbericht des Landesumweltamtes NRW (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW und LUA-NRW 2003) wird der Bereich des linken Niederrheines als Region beschrieben, in der oberflächennahe Grundwassermessstellen besonders häufig Nitratkonzentrationen >50 mg/l aufweisen. Da die maximal zulässige Nitratkonzentration im Trinkwasser bei 50 mg/l liegt, fördern viele Wasserversorgungsunternehmen auch Grundwasser aus tieferen Stockwerken und vermischen dieses nitratarme oder nitratfreie Grundwasser mit dem Grundwasser des ersten Grundwasserstockwerkes. Die nachfolgend dargestellten Untersuchungen wurden im Bereich der Venloer Scholle zwischen Viersen und Mönchengladbach sowie der Krefelder Scholle zwischen Krefeld und Mönchengladbach durchgeführt (Abb. 10.1).

Der südliche Niederrhein wird durch fünf Großschollen repräsentiert, die z. T. sehr unterschiedliche Ablagerungsgeschichten erlebt haben. In Großschollen untergliedert werden die Rurscholle, die Erftscholle sowie die Kölner Scholle am südlichen Niederrhein. Weiter im Norden sind dies zusätzlich die Venloer Scholle und die Krefelder Scholle (Abb. 10.1). Im dargestellten Gebiet werden auch die im Tertiär abgelagerten Braunkohlevorkommen im Tagebau gewonnen.

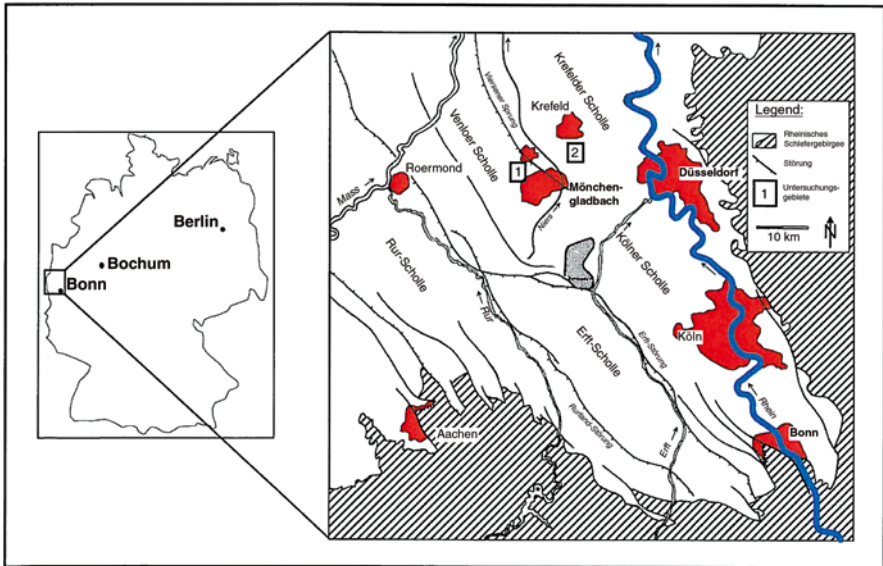


Abb. 10.1 Geologische Übersichtskarte des südlichen Niederrheingebietes mit den beiden im Text näher beschriebenen Untersuchungsgebieten (südlich von Mönchengladbach ist das Braunkohlentagebaufeld Garzweiler I markiert)

10.1 Untersuchungsgebiet 1: Venloer Scholle

Das erste Untersuchungsgebiet liegt nordwestlich des Stadtgebietes von Mönchengladbach auf der Venloer Scholle. Das Gebiet ist gekennzeichnet durch eine Wechselfolge von Grundwasserleitern und Grundwassergeringleitern. Seit 1965 werden die einzelnen Gesteinsschichten auch durch Nummern repräsentiert (Schneider und Thiele 1965). Aus den im Profilschnitt 10.2 dargestellten sandig-kiesigen Schichten wird Trinkwasser gewonnen (Abb. 10.2). Neben den quartären Terrassen (Horizont 16) sind dies der Reuverkies (Horizont 11D), die Hauptkiesserie (Horizont 8) sowie der Neurather Sand (Horizont 6D), aus denen Grundwasser gefördert wird. Das Charakteristikum dieses Gebietes ist die nur lückenhafte Verbreitung der Grundwassergeringleiter („Fenstergeologie“), die zu einer von Ort zu Ort veränderlichen hydraulischen Verbindung oder hydraulischen Trennung der einzelnen Grundwasserleiter führt (Abb. 10.2). So sind im Norden des Profilschnittes vier Grundwasserstockwerke ausgebildet, während im Süden nur zwei Grundwasserstockwerke existieren. Die Grundwasserströmung ist dabei generell von Süden nach Norden gerichtet.

Die hydraulische Kopplung des Reuverkieses und der Hauptkiesserie mit der quartären Hauptterrasse im Süden des Profiles führt zu einem Transport von Grundwasser und damit auch dessen gelösten Wasserinhaltsstoffen vom Neubildungsgebiet im Süden in tiefere Grundwasserleiter im Norden und löst dort eine Reihe

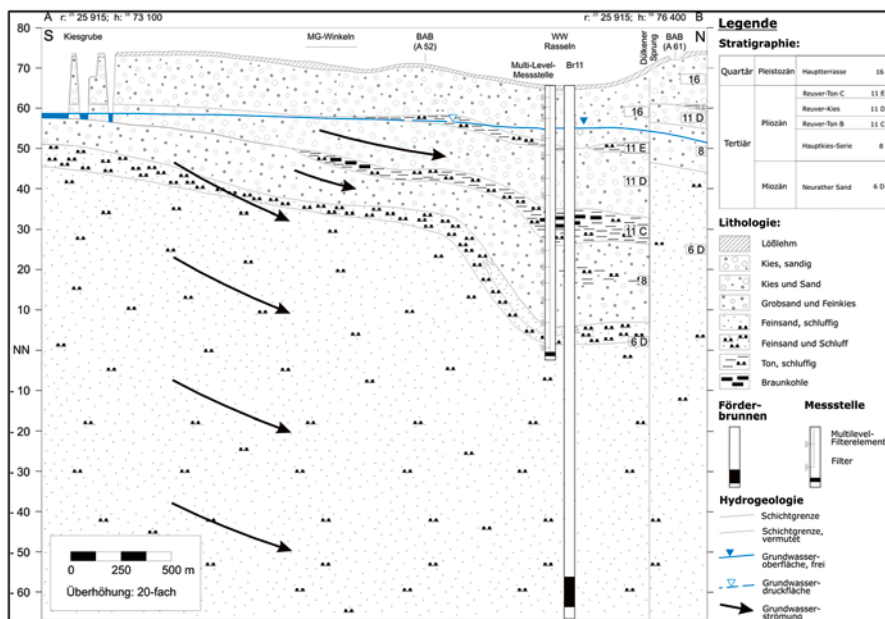


Abb. 10.2 Hydrogeologischer Süd-Nord-Schnitt durch das Untersuchungsgebiet 1 mit der Lage und dem Ausbau eines Förderbrunnens sowie einer Multi-Level-Messstelle bis zur Hauptkiesserie (Horizont 8). (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)

hydrogeochemischer Reaktionen wie z. B. eine Nitratreduktion sowie eine damit verbundene Nickelmobilisierung aus.

10.1.1 Nickelmobilisierung

Erhöhte Nickelkonzentrationen im Grundwasser können außer durch anthropogenen Eintrag durch Versauerungsprozesse oder eine Veränderung des Redoxmilieus ausgelöst werden. Dies soll nachfolgend am Beispiel der Venloer Scholle dargestellt werden. Grundwasserproben aus den quartären Terrassenschottern von Rhein und Maas lassen z. T. deutliche Versauerungserscheinungen erkennen. Im Grundwasser wurden minimale pH-Werte um pH 4 gemessen (Abb. 10.3). Dies führt zu einer Mobilisierung von Nickel durch Desorption von Tonmineralen und Eisen- und Manganoxiden, wobei Nickelkonzentrationen bis zu maximal 60 µg/l beobachtet werden. Untersuchungen der Grundwasserverhältnisse in Wesel ließen dort eine oberflächennahe Grundwasserversauerung bis zu einer Tiefe von 7 m u. GOK erkennen (Abb. 10.3, rechts). Auch dort wurde eine Freisetzung von Nickel mit einer Maximalkonzentration bis zu ca. 70 µg/l im Grundwasser beobachtet.

Die versauerungsbedingte Mobilisierung von Nickel betrifft meist flache Grundwasservorkommen. Erhöhte Nickelkonzentrationen werden in Mönchen-

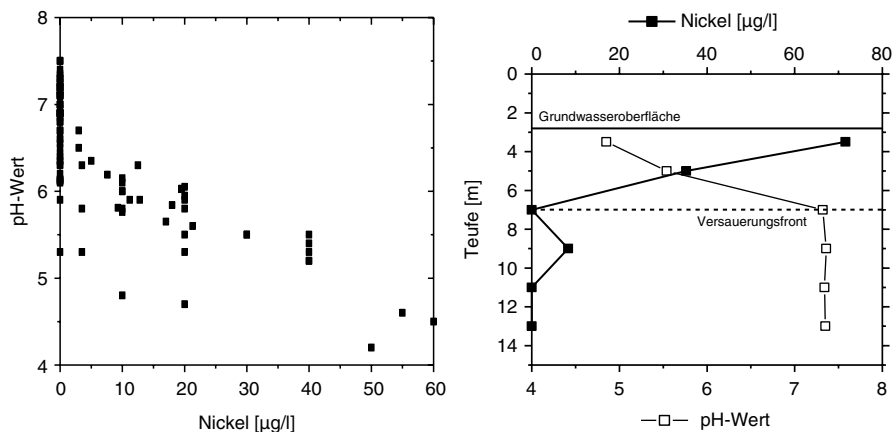


Abb. 10.3 (links) Abhängigkeit der Nickelkonzentration vom Grundwasser-pH-Wert der Rheinhauptterrasse (aus Cremer et al. 2002); (rechts) Tiefenverteilung von pH-Wert und Nickelkonzentration an einer Multi-Level-Messstelle in Wesel

gladbach-Rasseln jedoch im tieferen Grundwasser beobachtet (Abb. 10.4, links). Dort strömt oberflächennahes Grundwasser von Süden kommend unter den Reuverten (Horizont 11C; Abb. 10.2) in die Hauptkiesserie (Horizont 8) und wird im Wasserwerk Rasseln des lokalen Wasserversorgers Niederrheinische Versorgung und Verkehr (NVV) als Rohwasser gefördert. Die Zunahme der Nickelkonzentration bis zu 140 µg/l (Abb. 10.4, links) wurde dort von einem erheblichen Anstieg der Sulfatkonzentration von rund 80 mg/l auf ca. 180 mg/l begleitet (Abb. 10.4, rechts). Aus dem gleichzeitigen Anstieg des konservativ transportierten Chlorids konnte auf eine umsetzungsfrei verlagerte Sulfatkonzentration von ca. 125 mg/l geschlossen werden (Cremer et al. 2002). Die weitergehende Sulfatkonzentrationserhöhung auf ca. 180 mg/l wird auf Pyritoxidationsprozesse (FeS_2) durch oberflächennah eingetragenen Sauerstoff und vor allem Nitrat zurückgeführt (Gl. 10.1 und 10.2). Oberstromig zum Brunnen wurden dabei in einer Grundwassermessstelle eine Sauerstoffkonzentration von 7,5 mg/l und eine Nitratkonzentration von

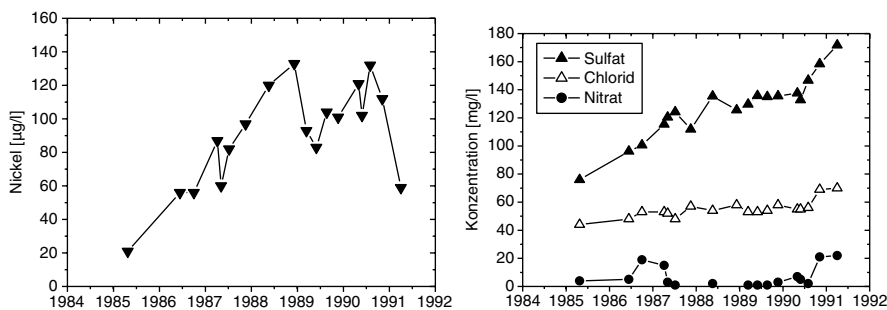
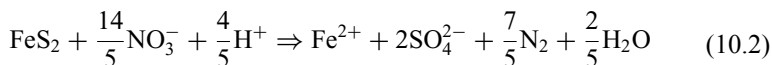
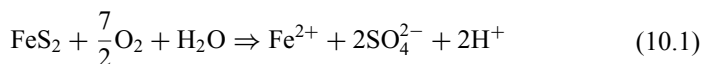


Abb. 10.4 Zeitliche Entwicklung der Nickelkonzentration (links) sowie der Sulfat-, Chlorid- und Nitratkonzentrationen eines Brunnens in der Hauptkiesserie (Horizont 8). (Aus Cremer et al. 2002)

105 mg/l gemessen. Beide Wasserinhaltsstoffe wirken als Oxidationsmittel für die geogen enthaltenen Sulfidminerale. Bei vollständiger Oxidation sollte sich daraus eine Sulfatmobilisierung von 129 mg/l ergeben. In Verbindung mit dem konservativ transportierten Anteil werden damit maximal ca. 240 mg/l Sulfat im Grundwasser erwartet.



In einer den Brunnen vorgelagerten Multi-Level-Messstelle wurden ebenfalls Sulfatkonzentrationen von ca. 240 mg/l festgestellt. Abbildung 10.5 lässt erkennen, dass das oberflächennah eingetragene Oxidationsmittel Nitrat innerhalb der Hauptkiesserie vollständig durch Reaktion mit Pyritmineralen reduziert und dabei Sulfat entsprechend der Gl. 10.2 freigesetzt wird.

Das bei der Pyritoxidation freigesetzte zweiwertige Eisen wird nicht in so hohen Konzentrationen im Grundwasser des Förderbrunnens bzw. der Multi-Level-Messstelle beobachtet, als es anhand der Stöchiometrie der Gl. 10.1 und 10.2 zu erwarten wäre. Ein Großteil des Eisens wird durch Oxidation und Fällung als Eisenhydroxid entsprechend der Gl. 10.3 aus der Lösung entfernt. An diese Reaktion ist eine Freisetzung von Protonen gekoppelt, die bei schwach-pH-gepufferten Grundwasserlei-

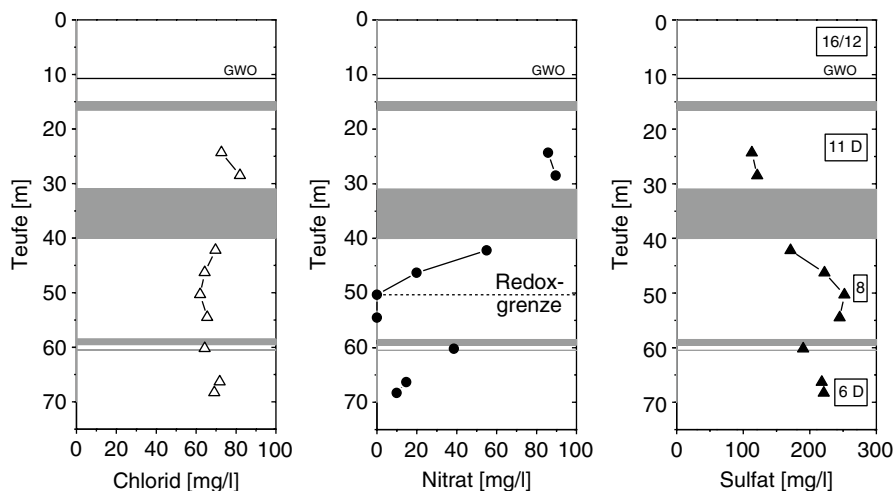


Abb. 10.5 Tiefenverteilung von Chlorid, Nitrat und Sulfat im Grundwasser einer Multi-Level-Messstelle in der Hauptkiesserie vor den Entnahmebrunnen (GWO: Grundwasseroberfläche; s. Abb. 10.2, aus Cremer et al. (2002); graue Bereiche stellen die Verbreitung der Grundwassergeringleiter dar)

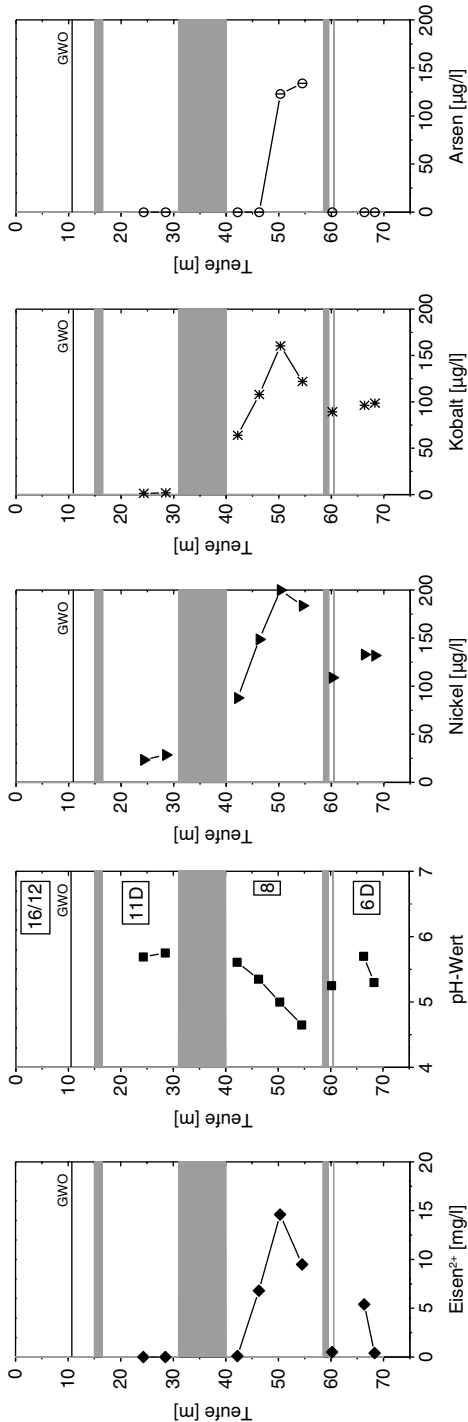
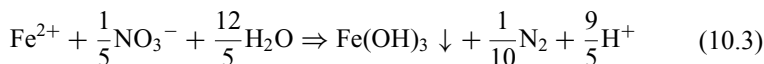


Abb. 10.6 Tiefenverteilung von Eisen, pH-Wert sowie Nickel, Kobalt und Arsen in einer Multi-Level-Messstelle im Vorfeld einer Wassergewinnung. (Aus Cremer et al. 2002)

tern zu einer Abnahme des pH-Wertes führt. Dies wird im Grundwasser der Hauptkiesserie (Horizont 8) auch beobachtet (vgl. Abb. 10.6).



Durch Pyritoxidation werden in der Hauptkiesserie zudem erhöhte Spurenelementkonzentrationen an Nickel, Kobalt und Arsen in das Grundwasser freigesetzt (Abb. 10.6). So wurden in der Multi-Level-Messstelle Nickelkonzentrationen bis zu 200 µg/l ermittelt. Damit verbunden ist eine Konzentrationserhöhung von Kobalt auf bis zu 170 µg/l sowie von Arsen auf bis zu ca. 150 µg/l (Abb. 10.6). Aus Säulenextraktionsversuchen konnte Cremer (2002) für die Tiefe von 55 m die folgende summarische Pyritformel mit als Begleitstoffen eingebautem Nickel, Kobalt und Arsen ableiten:

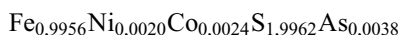


Abbildung 10.6 lässt erkennen, dass neben Eisen und Sulfat ebenso Nickel, Kobalt und Arsen als Pyritoxidationsprodukte durch den Zustrom der Oxidationsmittel Sauerstoff und vor allem Nitrat freigesetzt werden.

Abbildung 10.7 zeigt auf der linken Seite die in den Sedimenten des Grundwasserleiters detektierte Verteilung des Gesamtschwefels, der sich hauptsächlich aus dem pyritgebundenen Schwefel herleitet. Während der obere Bereich bis in

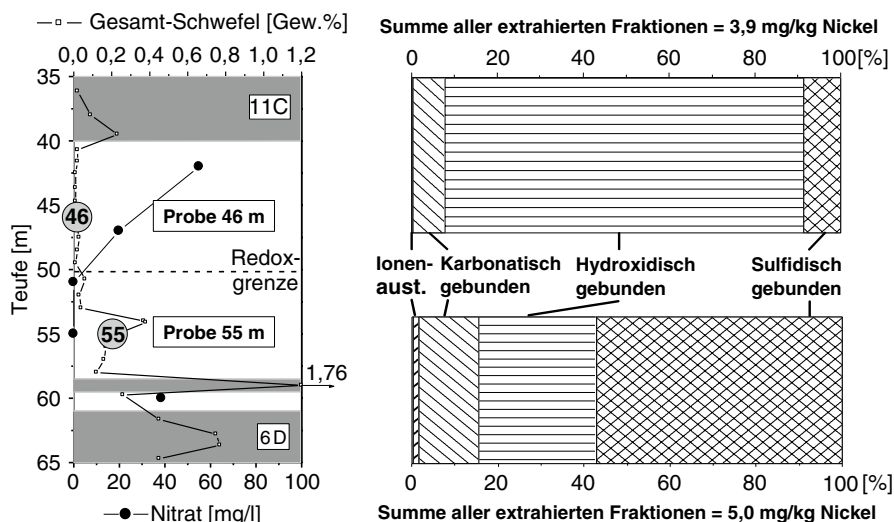


Abb. 10.7 (links) Tiefenverteilung der Gesamtschwefelgehalte sowie die Nitrattiefenverteilung und die an den Proben in 46 und 55 m bestimmte Bindungsform des Nickels. (Aus Cremer et al. 2002)

ca. 50 m Tiefe nahezu schwefelfrei ist, werden unterhalb von 50 m deutlich messbare Schwefelgehalte im Gestein bestimmt. Der Schwefelgehalt führt zu einer intensiven Nitratreduktion im unteren Bereich der Hauptkiesserie, die mit einer Freisetzung von Sulfat und Spurenelementen gekoppelt ist. Während Nickel oberhalb der Redoxgrenze in ca. 50 m Teufe vor allem hydroxidisch gebunden ist (Abb. 10.7, rechts), wird es unterhalb dieser Redoxgrenze bevorzugt sulfidisch gebunden. Dieser Anteil ist durch den Eintrag von Oxidationsmitteln mobilisierbar. Durch Säurefreisetzung z. B. in Folge einer Eisenoxidation (Gl. 10.3) kann zudem karbonatisch gebundenes Nickel durch Kalklösung in das Grundwasser mobilisiert werden. Beide Prozesse führen zu den beobachteten hohen Nickelkonzentrationen im Grundwasser der Multi-Level-Messstelle im Vorfeld der Brunnen in der Hauptkiesserie.

10.1.2 Prognose zur Entwicklung der Nitrat- und Sulfatkonzentration im Tiefengrundwasser des Neurather Sandes

Neben der Grundwasserförderung aus der Hauptkiesserie wird im Wasserwerk Rasseln seit 1986 ebenso tieferes Grundwasser aus den Neurather Sanden (Horizont 6D), zunächst in zwei Brunnen (BR09 und BR10), gefördert. Später wurden zwei weitere Tiefbrunnen erstellt, die seit 1992 durchgehend betrieben wurden (BR11 und BR12). Während die oberflächennahen Grundwasserleiter der Hauptterrassenschotter, des Reuverkieses und der Hauptkiesserie Nitratkonzentrationen im Mittel oberhalb von 50 mg/l aufweisen, ist das Rohwasser aus dem Bereich der Neurather Sande nitratärmer (oberer Bereich) oder derzeit noch nitratfrei (unterer Bereich; Tab. 10.1).

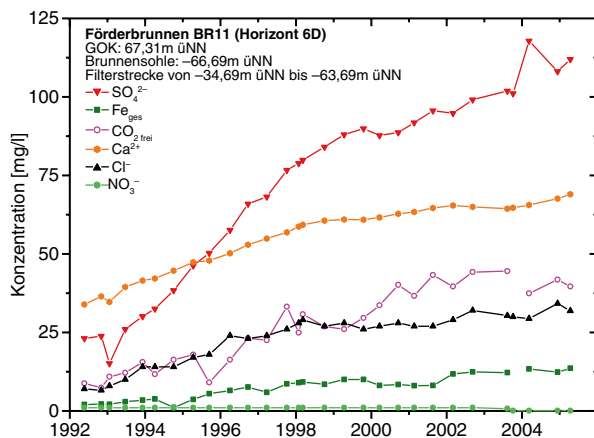
Die lückenhafte Verbreitung der stockwerkstrennenden Grundwassergeringleiter sowie die Förderung von Tiefengrundwasser (Neurather Sand, 6D) führt zu

Tab. 10.1 Überblick über die Stockwerksgliederung sowie die mittleren Grundwasserqualitäten im Jahr 2004 der einzelnen Horizonte am Wasserwerk Rasseln (grau hinterlegte Schichten wirken als Grundwassergeringleiter und führen zur Stockwerkstrennung). (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)

Zeitalter		Schichtbezeichnung	Horizont	Cl ⁻ [mg/l]	NO ₃ ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]
Quartär	Pleistozän	Hauptterrassenschotter	16 [n=7]	66,5	50,8	82,0
Tertiär	Pliozän	Reuver-C-Ton	11 E	-	-	-
		Reuver-Kies	11D [n=7]	55,5	82,7	117,6
		Reuver-B-Ton	11C	-	-	-
		Hauptkies-Serie	8 [n=8]	58,5	56,0	136,5
	Miozän	Neurather-Sand	6D [n=2] ^[1]	34,3	39,8	85,3
			6D [n=4] ^[2]	25,9	<0,1	79,0

[n] Anzahl der Grundwassermessstellen der einzelnen Horizonte
^[1] Grundwassermessstellen sind im oberen Bereich des Horizontes 6D verfiltert
^[2] Grundwassermessstellen sind im unteren Bereich des Horizontes 6D verfiltert

Abb. 10.8 Entwicklung relevanter hydrochemischer Parameter im Förderbrunnen BR11 im Horizont Neurather Sand (6D) des Wasserwerkes Rassel. (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)



einem Transport von Grundwasser aus höheren Schichten über oder aus der Hauptkiesserie (8) in den tiefen Neurather Sand (s. Abb. 10.2). Dabei wird neben dem konservativen Chlorid auch reaktives Nitrat in den Neurather Sand transportiert. Der Zustrom von oberflächennäherem Grundwasser in den Förderhorizont in den Neurather Sanden (6D) führt zu einer Zunahme der Gesamtmineralisation des tiefen Grundwassers. Erkennbar wird dies unter anderem an steigenden Chloridkonzentrationen in den Förderbrunnen (Abb. 10.8). So stiegen die Chloridkonzentrationen zwischen 1992 von unter 10 mg/l auf aktuell über 30 mg/l im Förderbrunnen BR11 an.

Im Vergleich mit Chlorid als konservativ transportiertem Wasserinhaltsstoff lässt sich aufgrund der geringen bis fehlenden Nitratkonzentrationen eine Nitratreduktion im Neurather Sand (6D) nachweisen (Abb. 10.8). Um eine Prognose der zukünftigen Entwicklung der Nitratkonzentrationen geben zu können, ist es als Erstes notwendig, den Zustrom von Grundwasser aus der Hauptkiesserie (8) in den Neurather Sand zu quantifizieren. Dazu können grundsätzlich Grundwassermodelle oder eine Auswertung der Veränderung des Hydrochemismus genutzt werden. Aufgrund der nur lückenhaften Verbreitung der Grundwassergeringleiter müssen die Grundwassermodellrechnungen für diesen Fall dreidimensional aufgebaut sein. Zudem erfordert die Veränderung des Hydrochemismus (Abb. 10.8) eine instationäre Transportmodellierung. Aufgrund des großen Aufwandes für eine instationäre 3D-Transportmodellierung wurde in diesem Fall die Veränderung des Hydrochemismus genutzt, um den Zustrom von Grundwasser aus der hangenden Hauptkiesserie in den Neurather Sand abschätzend zu quantifizieren. Die Auswertung wird nachfolgend dargestellt.

Aus dem konservativen Transport der Chloridkonzentration können über die Ermittlung der Mischungsanteile (Gl. 10.4) die Stoffflüsse quantifiziert werden (Balke et al. 2000; Küster 1993). Hierzu werden die Konzentrationen in den beiden Horizonten 8 (c_{oGWL}) und 6D (c_{uGWL}) jeweils zu einem Startzeitpunkt t_0 (1985

Tab. 10.2 Ermittelte Zumischungsanteile des Grundwassers aus der Hauptkiesserie (Horizont 8) in das Tiefengrundwasser des Neurather Sandes (Horizont 6D). (Aus Mäurer und Wisotzky 2008)

Brunnen	Beschreibung	Jahr	Horizont	Chloridkonzentration (mg/l)	Mischungsanteile (%)
BR 09	Aktueller Zustand	2005	8	67	30
	Ausgangskonzentration	1985	6D	9	
	Aktueller Zustand	2005	6D	26,6	70
BR 10	Aktueller Zustand	2005	8	67	39
	Ausgangskonzentration	1985	6D	9	
	Aktueller Zustand	2005	6D	31,5	61
BR 11	Aktueller Zustand	2005	8	67	42
	Ausgangskonzentration	1992	6D	6,8	
	Aktueller Zustand	2005	6D	31,9	58
BR 12	Aktueller Zustand	2005	8	67	19
	Ausgangskonzentration	1992	6D	8,8	
	Aktueller Zustand	2005	6D	20	81
Mittlerer Mischungsanteil aus Horizont 8					33 %
Mittlerer Mischungsanteil aus Horizont 6D					67 %

bzw. 1992) und einem Beobachtungszeitpunkt t_1 (zum Beispiel 2005) herangezogen (Tab. 10.2).

$$x[\%] = \frac{c_{uGwLt_1} - c_{uGwLt_0}}{c_{oGwLt_1} - c_{uGwLt_0}} \cdot 100$$

(10.4)

- x
- c_{uGwLt_0}
- c_{uGwLt_1}
- c_{oGwLt_1}
- Mischungsanteil aus dem oberen Grundwasserleiter (Horizont 8, c_{oGwL})
- Chloridkonzentration im tiefen Grundwasserleiter (Horizont 6D) zum Startzeitpunkt t_0
- Chloridkonzentration im tiefen Grundwasserleiter (Horizont 6D) zum Zeitpunkt t_1
- Chloridkonzentration im oberen Grundwasserleiter (Horizont 8) zum Zeitpunkt t_1

Die Gl. 10.4 setzt voraus, dass die für die Betrachtung genutzte Chloridkonzentration im oberen Grundwasserleiter über die Zeit nur geringen Änderungen unterliegt und damit als näherungsweise konstant angenommen werden kann. Dass dies in guter Annäherung gegeben ist, zeigt Abb. 10.9.

Mit der Gl. 10.4 wurden die Mischungsanteile in den Brunnen BR09 bis BR12 beispielhaft für das Jahr 2005 quantifiziert (Tab. 10.2).

Der ermittelte Zumischungsanteil von Grundwasser aus der Hauptkiesserie (8) liegt dabei je nach Brunnen zwischen 19 und 42 % für das Jahr 2005; im Mittel wurde ein Zumischungsanteil von 33 % ermittelt (Tab. 10.2). Die dargestellte Methodik wurde für die vier Tiefbrunnen für Zeitpunkte zwischen 1986 und 2005 angewandt; die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 10.10 zusammenfassend dargestellt.

Abbildung 10.10 lässt erkennen, dass der Zumischungsanteil aus der Hauptkiesserie (8) in die Förderbrunnen bis zum Jahr 1992 gering ist und erst durch Inbetrieb-

Abb. 10.9 Entwicklung der mittleren Chlorid-, Nitrat- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser der Hauptkiesserie (8)

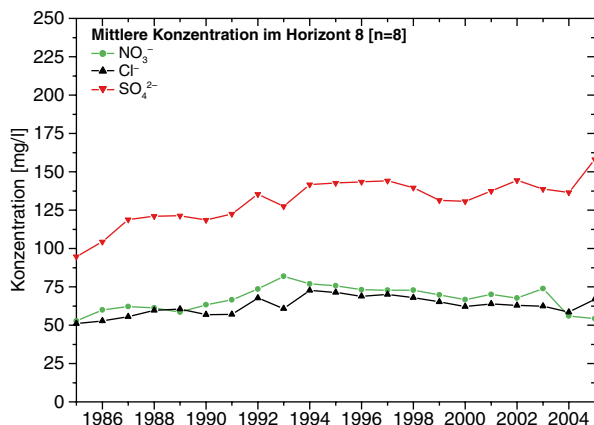
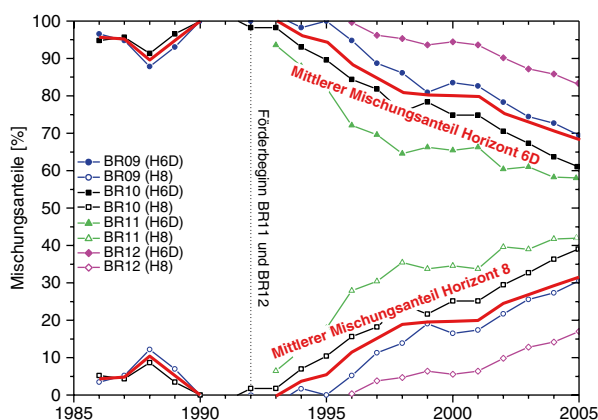


Abb. 10.10 Entwicklung der Zumischungsanteile in den Förderbrunnen BR09 bis BR12 und deren Mittelwerte über die Zeit



nahme der Brunnen BR11 und BR12 ab 1992 deutlich ansteigt. Die Zumischung von Grundwasser aus der Hauptkiesserie steigt kontinuierlich an, ohne dass bis zum Jahr 2005 ein stabiler Endwert erreicht wurde. Der Transport von nitrathaltigem Grundwasser der Hauptkiesserie in den unterlagernden Neurather Sand (6D) nimmt damit bisher kontinuierlich zu. Dies führt zu einem Anstieg der Sulfatkonzentration in den Förderbrunnen (Abb. 10.8). Zu dem konservativ aus der Hauptkiesserie in den Neurather Sand transportierten Sulfat (Tab. 10.1) addieren sich Sulfatanteile aus einer lithotropen Nitratreduktion (Gl. 10.2). So kann im Brunnen BR11 bei einem aktuellen Zumischungsanteil von ca. 42 % mit einer Sulfatkonzentrationserhöhung durch konservativen Transport aus der Hauptkiesserie (8) von ca. 57 mg/l gerechnet werden. Zusammen mit dem Ausgangswert von ca. 25 mg/l im Grundwasser des Neurather Sands (Anteil 58 %) kann damit mit einer Gesamtsulfatkonzentration von ca. 82 mg/l gerechnet werden. Tatsächlich werden im Brunnen ca. 110 mg/l Sulfat gemessen. Diese nicht konservative Sulfaterhöhung von ca. 28 mg/l (0,3 mmol/l) sollte entsprechend der Gl. 10.2 aus einer Reduktion von ca. 26,0 mg/l

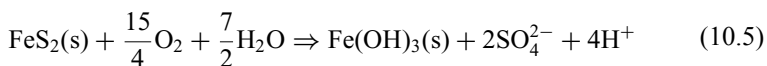
Nitrat (0,42 mmol/l) stammen. Dies stimmt gut mit der gemessenen mittleren Konzentration an Nitrat von 56 mg/l (Tab. 10.1; Zumischungsanteil 42 %) und einem zu erwartenden Nitratzustrom von ca. 24 mg/l überein.

Ein Anstieg der Sulfatkonzentration, auch durch die lithotrophe Nitratreduktion, wird in allen Brunnen der Wassergewinnung aus dem Förderhorizont Neurather Sand beobachtet (Abb. 10.11, links). Den geringsten Anstieg der Sulfatkonzentration zeigt der Brunnen BR12, der deutlich nördlicher als die übrigen drei Brunnen liegt. Der Brunnen befindet sich in Fließrichtung also weiter entfernt vom Auskeilen der Geringleiter und hat deshalb auch den geringsten Zumischungsanteil der vier Tiefbrunnen (Tab. 10.2 und Abb. 10.10).

Neben einem Anstieg der Sulfatkonzentration wird in allen vier Tiefbrunnen eine Zunahme der Eisenkonzentration beobachtet (Abb. 10.11, rechts). Dies kann durch die mit der lithotropen Nitratreduktion verbundenen Freisetzung von zweiwertigem Eisen hergeleitet werden (Gl. 10.2). Da die Eisenkonzentration für Trinkwasserzwecke entsprechend den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung auf unter 0,2 mg/l gesenkt werden muss, ist die Prognose der Eisenkonzentration im Rohwasser auch in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Enteisungsanlagen in der Wasseraufbereitung relevant.

Durch den Bau der neuen Förderbrunnen 1994 konnten die angetroffenen Sedimente des Grundwasserleiters – nach Lagerung an der Luft – im Rahmen dieser Studie untersucht werden. Ein mittlerer Gesamtschwefelgehalt von 0,15 Gew.% in den Proben des Neurather Sandes (6D) ließ erkennen, dass die Sedimente ursprünglich Eisensulfidminerale wie Pyrit (FeS_2) enthalten, wie dies auch im südlich gelegenen Tagebau Garzweiler typisch ist (Wisotzky 1994, 2003, Abb. 10.12, links). Diese Sulfidminerale sind in der Lage, entsprechend der Gl. 10.2 Nitrat lithotroph zu reduzieren. Leider konnten nur Sedimentproben aus Teufen von 105 bis ca. 130 m im Bereich der Filterstrecke des Brunnens innerhalb des Neurather Sandes (6D) untersucht werden. Vom höheren Teil der Neurather Sande existieren damit keine gesicherten Erkenntnisse zum Sulfidgehalt der Gesteine in diesem Bereich.

Durch die zehnjährige Lagerung der Sedimente in Kontakt mit Luftsauerstoff sind die primär enthaltenen Sulfidminerale vollständig oxidiert (Gl. 10.5). Eluierte Sulfatkonzentrationen bis ca. 1.250 mg/l in Proben, die entsprechend DIN 38414-Teil 4 (1984) bearbeitet und analysiert wurden, ließen dies erkennen. Abbildung 10.12 (rechts) gibt durch Darstellung der eluierten Sulfatkonzentration der Bodenproben einen Hinweis auf die durch Sauerstoffkontakt in Gang gesetzte Pyritoxidation (Abb. 10.12, rechts).



Im Grundwasserleiter ist Pyritoxidation durch Sauerstoff durch den Mangel an diesem Oxidationsmittel nur unwesentlich von Bedeutung (10 mg/l O_2 produzieren ca. 17 mg/l SO_4^{2-}). Jedoch kann das Nitrat der oberflächennahen Grundwasserleiter bei seinem Weg in die Tiefe intensiv durch Kontakt mit den Sulfidmineralen reduziert werden (Gl. 10.2 und 10.3). In den Sedimenten der quartären Terrasse

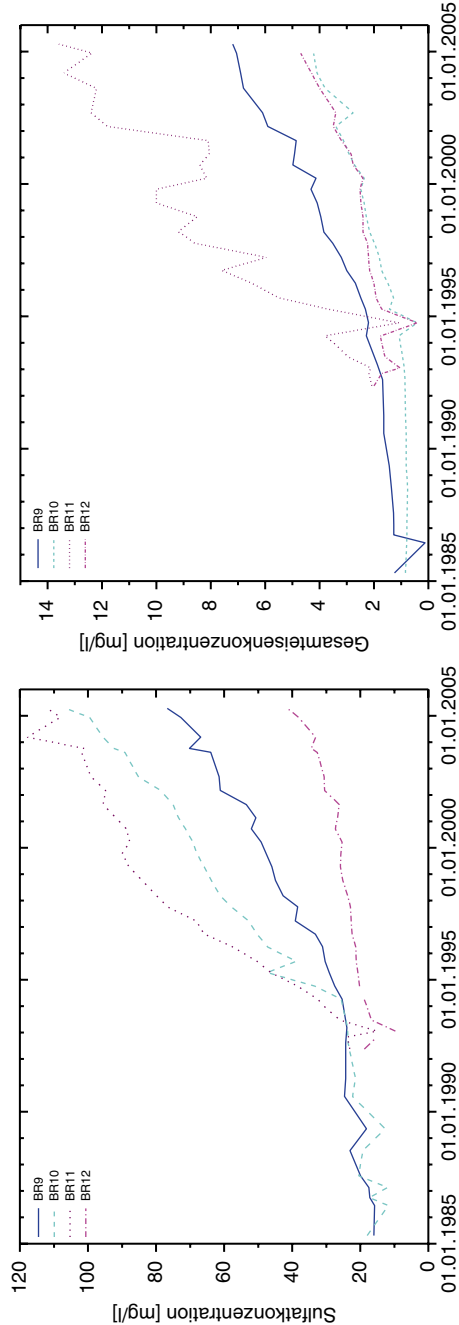


Abb. 10.11 Entwicklung der Sulfat-*(links)* und Eisenkonzentrationen *(rechts)* im Grundwasser der Förderbrunnen in den Neurather Sanden (6D). (Aus Wisotzky et al. 2007)

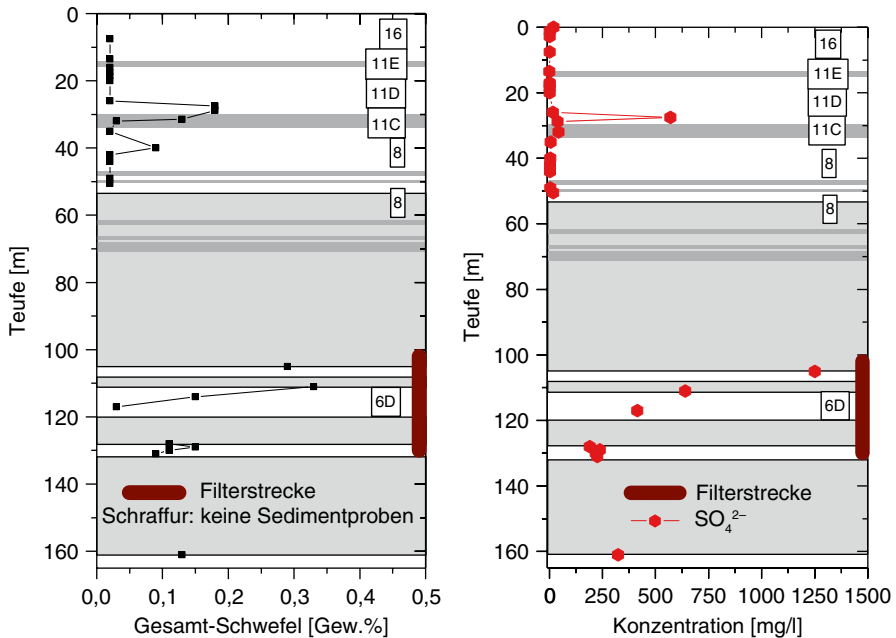


Abb. 10.12 Tiefenverteilung der Gesamt-Schwefelgehalte (*links*) sowie der Sulfatkonzentration aus S4-Eluat (*rechts*; Elution 1:10) von Sedimenten aus der Bohrung des Förderbrunnens BR11

(16), der Reuverkiese (11D) sowie dem oberen Teil der Hauptkiesserie (8) wurden nur geringe Sulfatkonzentrationen im Eluat bestimmt. Nur der untere Bereich der Reuverkiese (11D) wies etwas erhöhte Sulfatkonzentrationen im Eluat bzw. einen höheren Gesamtschwefelgehalt auf, der auf eine geringe Nitratreduktionskapazität dort hinweist.

Zur Erstellung einer Prognose für die Entwicklung der Nitratkonzentration im Förderhorizont 6D wurde die nachfolgende Abschätzung vorgenommen. Die Prognose wird unter der Annahme getroffen, dass der anhand der Sedimentproben bestimmte Gesamtschwefelgehalt von 0,15 Gew.% im betrachteten Horizont 6D vollständig in Form von pyritgebundenem Schwefel vorliegt und repräsentativ für den gesamten Horizont ist. Bezogen auf ein Einheitsvolumen von 1 m³ (1.590 kg Feststoff pro m³) und den für dieses Sediment typischen Gesamtporenanteil n von 0,4 können ca. 2,385 kg/m³ (37,3 mol FeS₂ pro m³) pyritgebundener Schwefel oxidiert werden. Bei der lithotropen Pyritoxidation (Gl. 10.2) können diese 2,385 kg/m³ Pyritschwefel durch 6,475 kg/m³ Nitrat reduziert werden. Da im Durchschnitt aus dem Horizont 8 maximal 100 mg/l Nitrat in den Horizont 6D strömen, kann in dem Einheitsvolumen das Porenwasser ca. 161 Mal ausgetauscht werden, bis die Gesamtkonzentration des Nitrats ungehindert durchströmen könnte („konservativer Transport des Nitrats“). Aus dem maximalen vertikalen hydraulischen Gradienten zwischen der Hauptkiesserie (8) und dem Neurather Sand (6D) von 0,075 m/m wurde bei einem k_f -Wert von 3,0E-6 m/s eine vertikale Verlagerungsgeschwindig-

keit von ca. 35 m pro Jahr für konservative Stoffe berechnet. Da Nitrat jedoch an Sulfiden reduziert wird, beträgt die berechnete mittlere Nitrattiefenverlagerung ca. 4,6 Jahre pro Meter bei einer angenommenen gleichmäßigen Verteilung der Pyrite und einem mittleren Pyritschwefelgehalt von 0,15 Gew.%. Bei einer Mächtigkeit von 60 m im Horizont 6D bis zur Filterstrecke der Brunnen kann damit rechnerisch mit einer Verlagerungszeit von ca. 280 Jahren gerechnet werden, bis das Nitrat in die Filterstrecke durchbricht. Im Ruhezustand der Brunnen ist der vertikale hydraulische Gradient deutlich niedriger, was zu einer geringeren Nitratverlagerung in die Tiefe führt. Insgesamt kann damit weiterhin über lange Zeiträume die Förderung von nitratfreiem Grundwasser erwartet werden. Da die Pyritgehalte und deren Verteilung im Horizont 6D für die Aussage von zentraler Bedeutung sind, wurde das Niederbringen einer entsprechenden Erkundungsbohrung am Standort Mönchengladbach Rasseln angeregt, um dies genauer zu untersuchen (Wisotzky et al. 2007).

10.2 Untersuchungsgebiet 2: Krefelder Scholle

Das zweite Untersuchungsgebiet liegt ca. 5 km südlich von Krefeld auf der Krefelder Hochscholle (Abb. 10.1). Die quartären sandig-kiesigen Terrassenablagerungen (untere Mittelterrasse) lagern dabei direkt den marinen, oligozänen Meeressanden auf, die fein- bis grobsandig ausgebildet sind (Abb. 10.13). Im Vergleich zur südwestlich angrenzenden Venloer Scholle (Untersuchungsgebiet 1) ist in der Krefelder Scholle keine Stockwerkstrennung durch geringleitende Ton- oder Schluffhorizonte ausgebildet. Beide Horizonte bilden dadurch einen gemeinsamen Grundwasserleiter, auch wenn die unterschiedlichen k_f -Werte die Durchströmung der höher durchlässigen quartären Terrassensedimente begünstigen. Während der k_f -Wert der quartären Terrassensedimente bei $2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ m/s liegt (Grabert 1998), ist der k_f -Wert der oligozänen Meeressande mit einem durch Pumpversuche im Untersuchungsgebiet bestimmten Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ m/s deutlich niedriger (Mäurer und Wisotzky 2007). In der ingenieurgeologischen Karte von Düsseldorf (Blatt 4706, 1:25000) wird für die oligozänen Meeressande ein vergleichbarer oder niedrigerer k_f -Wert von $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$ m/s angegeben (Geologisches Landesamt NRW). Die Durchlässigkeit der quartären Terrasse ist nach DIN 18130-Teil 1 (1989) als stark durchlässig zu bezeichnen. Die oligozänen Meeressande sind nur als durchlässig bis schwach durchlässig zu klassifizieren. Die Grundwasserströmung ist im Untersuchungsgebiet generell von Süden nach Norden auf die Brunnen der Wassergewinnung zu gerichtet (Abb. 10.15).

Im Untersuchungsgebiet fördert die Wassergewinnung Fellerhöfe der Stadtwerke Willich im Mittel ca. 0,58 Mio. m³ pro Jahr Grundwasser aus vier Flachbrunnen (ca. 40 m Tiefe), die in den sandig-kiesigen Terrassenablagerungen des Quartärs verfiltert sind. Vier ergänzende Tiefbrunnen (ca. 160 m Teufe) fördern ca. 1,06 Mio. m³ Grundwasser aus den oligozänen Meeressanden und stellen zusammen mit den Flachbrunnen die Wasserversorgung sicher.

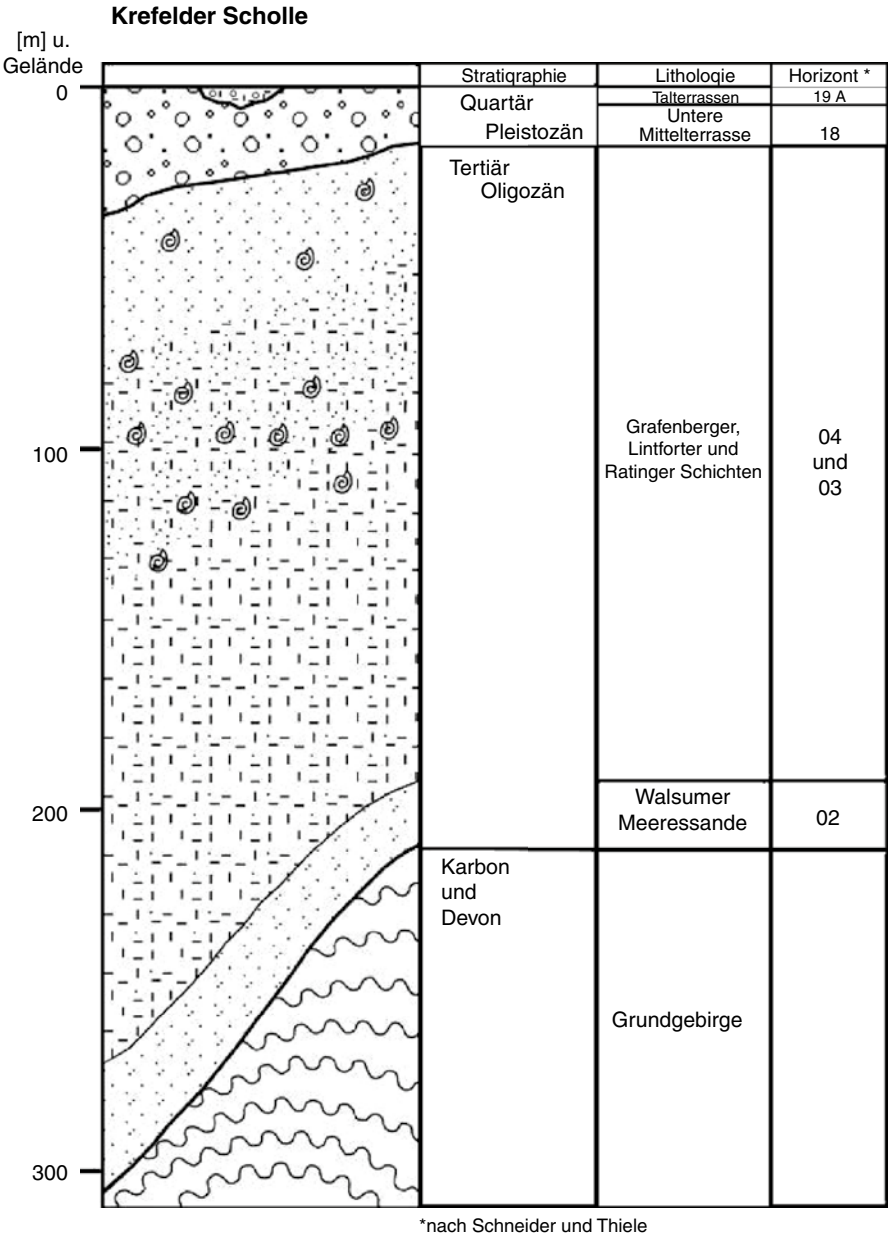
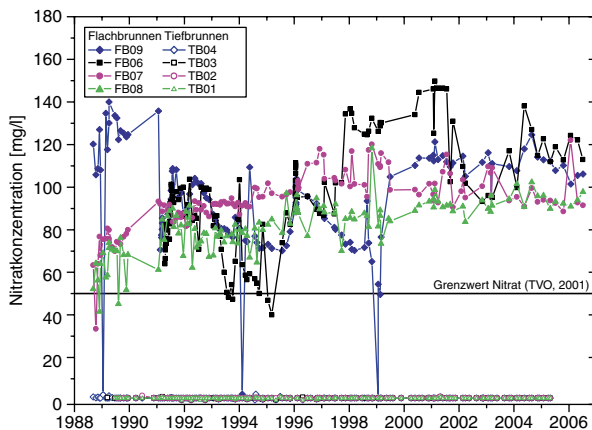


Abb. 10.13 Generalisierte geologische Profildarstellung des Bereiches der Krefelder Scholle. (Verändert nach Schneider und Thiele 1965)

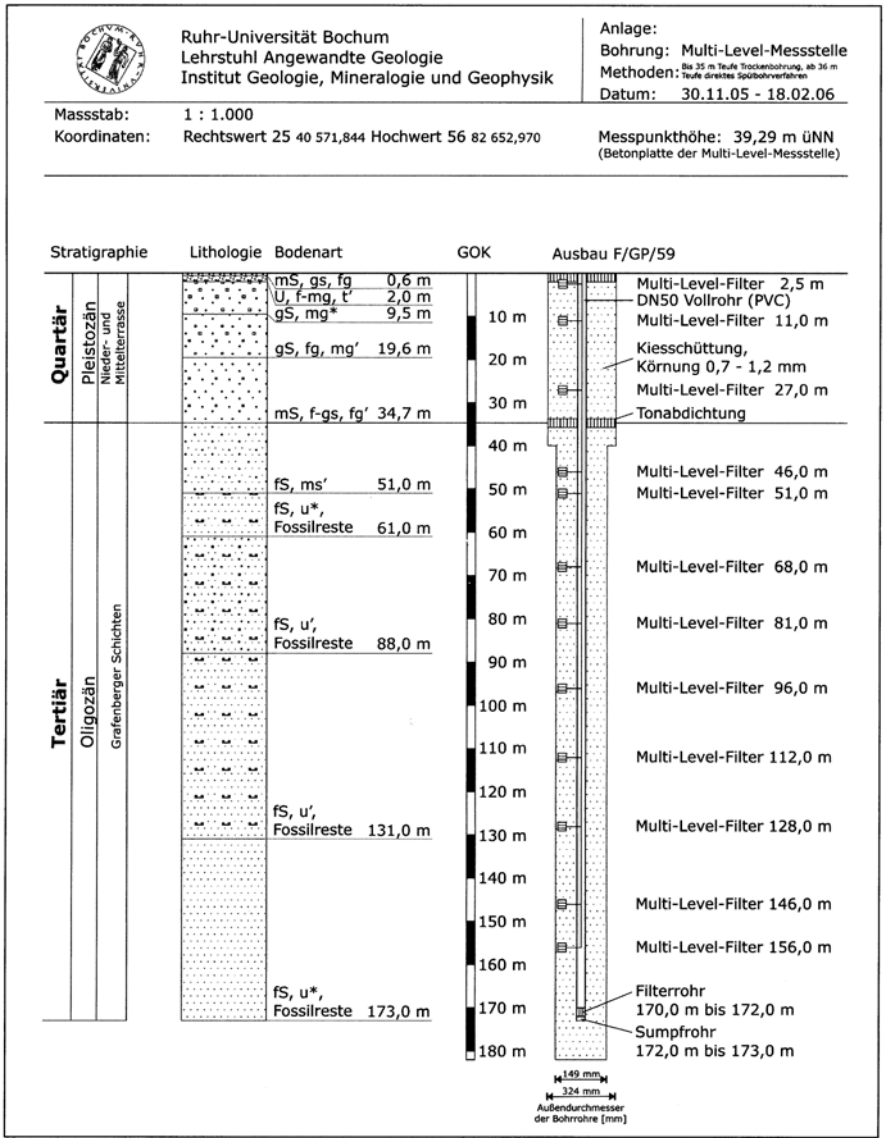
Abb. 10.14 Zeitliche Entwicklung der Nitratkonzentrationen in den Flach- (FB) und Tiefbrunnen (TB) des Wasserwerkes Fellerhöfe von 1989 bis 2007



Während die Nitratkonzentrationen der Tiefbrunnen seit Beginn der Förderung 1989 unterhalb der Bestimmungsgrenze (1 mg/l NO_3^-) für Nitrat liegen, werden in den Flachbrunnen hohe Nitratkonzentrationen von zuletzt zwischen 90 mg/l und ca. 120 mg/l gemessen (Abb. 10.14). Im Mittel kann von ca. 105 mg/l Nitrat im Grundwasser der quartären Terrassen im Untersuchungsgebiet ausgegangen werden. Diese hohen Nitratkonzentrationen oberhalb des TrinkwV-Grenzwertes von 50 mg/l treten im Grundwasser der quartären Terrassensedimente in NRW relativ häufig auf (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW und LUA-NRW 2003). In Mischungen der Wässer der Flach- und Tiefbrunnen wird der TrinkwV -Grenzwert für Nitrat im Trinkwasser der Wassergewinnung Fellerhöfe bis heute sicher unterschritten.

Im Vorfeld einer Wasserrechtsbeantragung stellte sich die zentrale Frage zur zukünftigen Entwicklung der Wasserqualität, insbesondere im Hinblick auf den Erhalt der Nitratfreiheit der Tiefbrunnen. Dazu ist es notwendig, den Zumischungsanteil von oberflächennahem Grundwasser im Zustrom der Tiefbrunnen abzuschätzen (Methode s. Abb. 10.10) und die Nitratabbauleistung des tiefen Grundwasserleiters zu quantifizieren. Dazu wurden neben hydrochemischen Untersuchungen hydraulische Untersuchungen durchgeführt und ausgewertet.

Ein Nord-Süd-Profil in Strömungsrichtung zeigt in Abb. 10.15 den Nahbereich der Wassergewinnung. Die Absenkung des Wasserstandes im tertiären Teil des Grundwasserleiters führt zur Ausbildung eines tiefen Absenkungstrichters um die Tiefbrunnen. Die dadurch induzierte Standrohrspiegeldifferenz zum flachen Terrassengrundwasserleiter führt zu einem verstärkten Transport oberflächennahen Grundwassers in die oligozänen Meeressande (Abb. 10.15). Aufgrund der k_f -Wertverteilung ist ein verstärkter Zustrom aus dem Quartär zu den Tiefbrunnen im Nahbereich der Brunnen zu erwarten. Die Mächtigkeit des oligozänen Teiles des Grundwasserleiters ist mit Werten bis zu 250 m sehr hoch. Um Sedimentproben zu gewinnen und den Hydrochemismus des tertiären Teils des Grundwasserleiters genauer zu untersuchen, wurde im Nahbereich der Förderbrunnen unter anderem



Stratigraphie		Lithologie	Bodenart	GOK	Ausbau F/GP/59
Quartär	Pleistozän Nieder- und Mittelterrasse		mS, gs, fg 0,6 m		
			U, f-mg, t 2,0 m		
			gS, mg* 9,5 m	10 m	Multi-Level-Filter 2,5 m DN50 Vollrohr (PVC) Multi-Level-Filter 11,0 m
		gS, fg, mg' 19,6 m	20 m	Kiesschüttung, Körnung 0,7 - 1,2 mm	
		mS, f-gs, fg' 34,7 m	30 m	Multi-Level-Filter 27,0 m Tonabdichtung	
Tertiär	Oligozän Grefenberger Schichten		fS, ms' 51,0 m	40 m	Multi-Level-Filter 46,0 m
			fS, u*, Fossilreste 61,0 m	50 m	Multi-Level-Filter 51,0 m
				60 m	
			fS, u', Fossilreste 88,0 m	70 m	Multi-Level-Filter 68,0 m
				80 m	Multi-Level-Filter 81,0 m
				90 m	
				100 m	Multi-Level-Filter 96,0 m
				110 m	Multi-Level-Filter 112,0 m
				120 m	
				fS, u', Fossilreste 131,0 m	130 m
			140 m		
			150 m	Multi-Level-Filter 146,0 m	
			160 m	Multi-Level-Filter 156,0 m	
		fS, u*, Fossilreste 173,0 m	170 m	Filterrohr 170,0 m bis 172,0 m	
			180 m	Sumpfrohr 172,0 m bis 173,0 m	

149 mm

324 mm

Außendurchmesser
der Bohrröhre [mm]

Abb. 10.16 Schichtenfolge und Ausbau der Multi-Level-Messstelle F/GP/59 im Bereich der Wassergewinnung Fellerhöfe der Stadtwerke Willich. (Aus Mäurer et al. 2009)

Tab. 10.3 Mittelwerte der geochemischen Kennwerte der Multi-Level-Bohrung (F/GP/59; Anzahl der Proben aus der quartären Terrasse: 23; Anzahl der Proben aus den tertiären Meeressanden: 55)

	S _{Pyr} (Gew.%)	S _{ges} (Gew.%)	C _{anorg} (Gew.%)	C _{org} (Gew.%)
Quartäre Terrasse	<0,02	<0,02	0,07	0,09
Tertiäre Meeressande	0,09	0,12	0,49	0,22

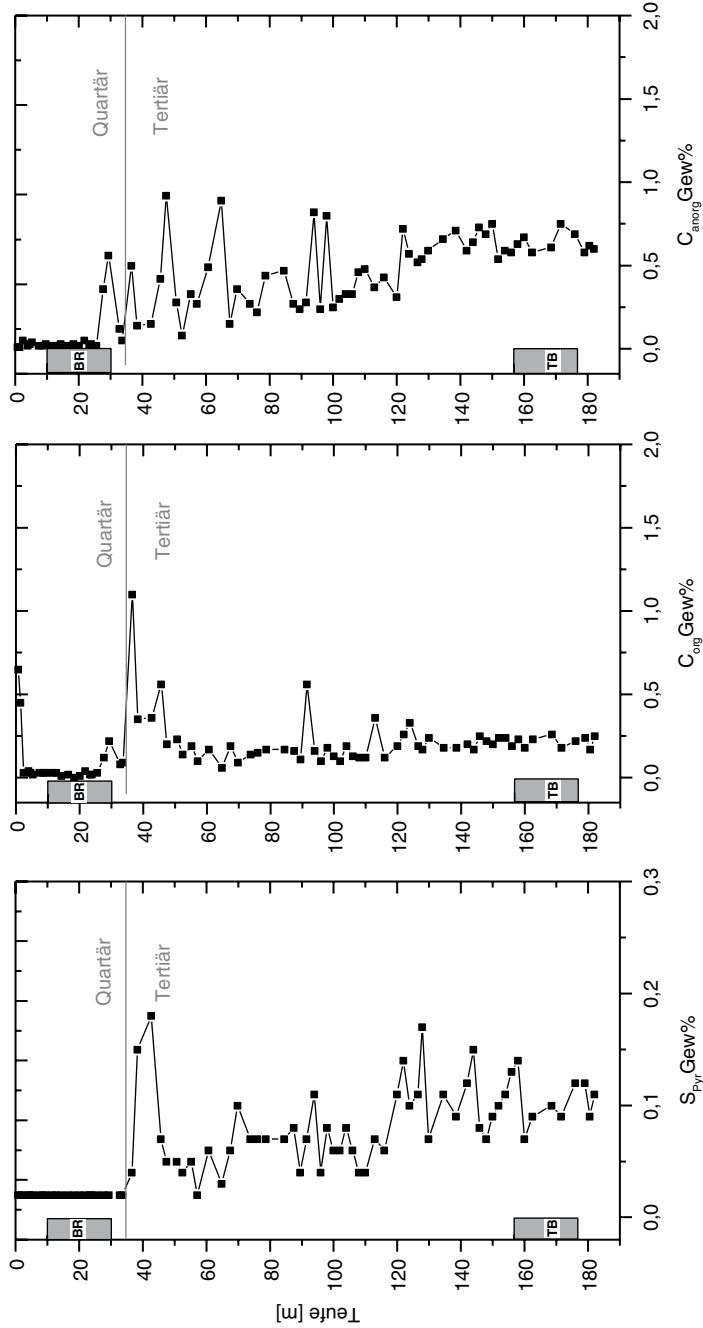


Abb. 10.17 In den Lockergesteinen der quartären Terrasse und der tertiären Feinsande bestimmte Pyritschwefelgehalte (S_{Pyr}), C_{org} - und C_{anorg} -Gehalte der Multi-Level-Borung über die Tiefe (die Tiefenlage der Filterelemente der Brunnen ist ebenfalls schematisch dargestellt)

Abb. 10.18 Berechneter mittlerer Zumischungsanteil von quartärem und tertiärem Grundwasser in den Förderbrunnen der Wassergewinnung Fellerhöfe (mit Hilfe der gemessenen Chloridkonzentration nachgewiesen)

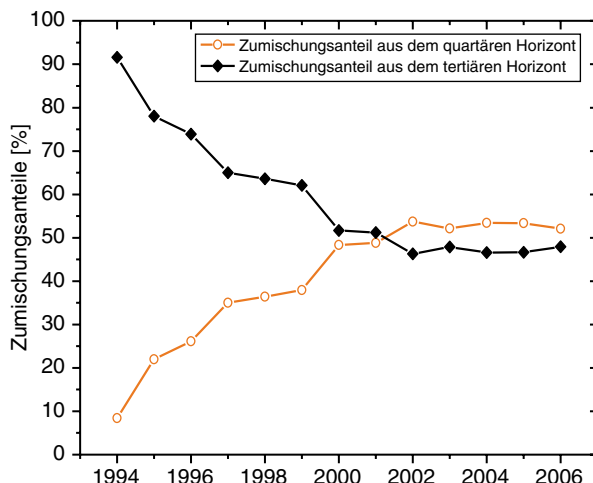


Abbildung 10.17 zeigt die Tiefenverteilung der sedimentchemischen Kennwerte. In den Kennwerten ist die Quartär-Tertiär-Grenze deutlich erkennbar. Am Top der Meeressande werden die höchsten Pyritschwefel- und C_{org} -Gehalte gemessen, die dort die stärkste Nitratabbauleistung erkennen lassen.

Aus der Auswertung der hydrochemischen Daten der Förderbrunnen wurde der Zumischungsanteil des quartären Grundwassers in den Tiefbrunnen entsprechend Abb. 10.10 auch für die Wassergewinnung Fellerhöfe bestimmt (Abb. 10.18). Die gemessenen Chloridkonzentrationen der Förderbrunnen zeigen seit 1994 einen Anstieg. Während zu Beginn (1994) in den Tiefbrunnen zwischen 16 und 21 mg/l gemessen wurden, erreichen die heute gemessenen Chloridkonzentrationen Werte zwischen 39 und 49 mg/l. Durch die Zumischung von oberflächennahem Grundwasser mit einer gemittelten Chloridkonzentration von ca. 61 mg/l steigen die Konzentrationen in den Tiefbrunnen somit an. Aus der Chloridkonzentrationsentwicklung der Tiefbrunnen wurde der Zumischungsanteil einzeln und im Mittel berechnet und in Abb. 10.18 gegen die Zeit aufgetragen.

Während der Zumischungsanteil des quartären Grundwassers vor 1994 noch unter 10 % lag, stieg er bis zum Jahr 2002 auf ca. 50 % an. Der Zumischungsanteil der beiden inneren Tiefbrunnen (TB02 und TB03) ist erwartungsgemäß mit Werten zwischen 65 und 85 % deutlich erhöht, während die beiden äußeren Tiefbrunnen (TB01 und TB04) deutlich niedrigere Anteile von 30 bis 40 % zeigen. Seit 2002 wird ein nahezu konstanter mittlerer Anteil von ca. 50 % beobachtet (Abb. 10.18). Dies wird als Hinweis auf eine dann folgende stationäre Strömungssituation verstanden.

Nutzt man die aktuellen Mischungsanteile, so wäre bei einem konservativen Transport – wie beim Chlorid zu erwarten – die Nitratkonzentration auf ca. 50 mg/l angestiegen. Bis heute liegen die Nitratkonzentrationen im Grundwasser der Tiefbrunnen jedoch nur unterhalb der Bestimmungsgrenze (Abb. 10.14). Dies weist eindeutig auf eine Nitratreduktion in den oligozänen Meeressanden hin.

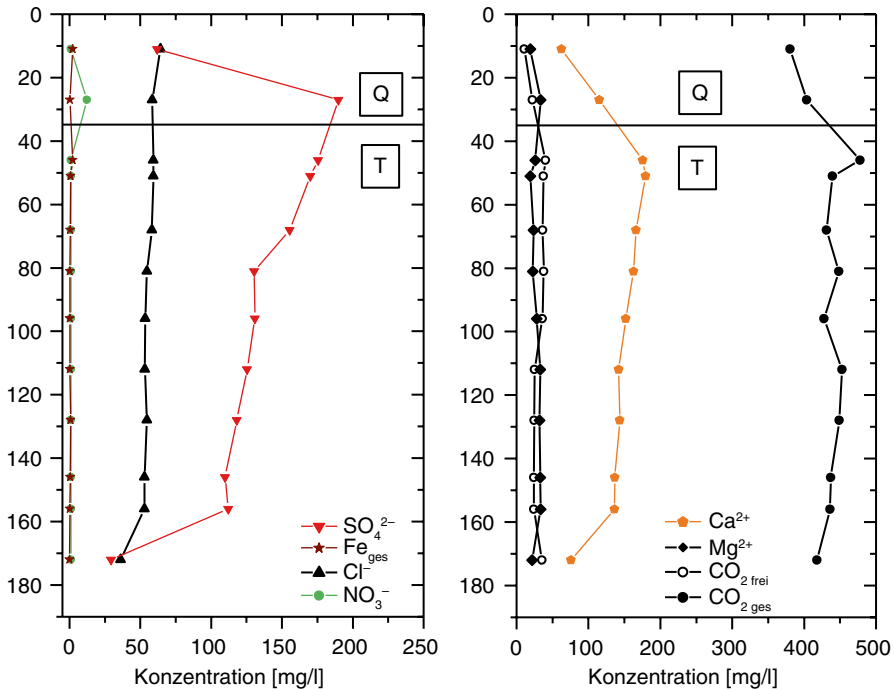
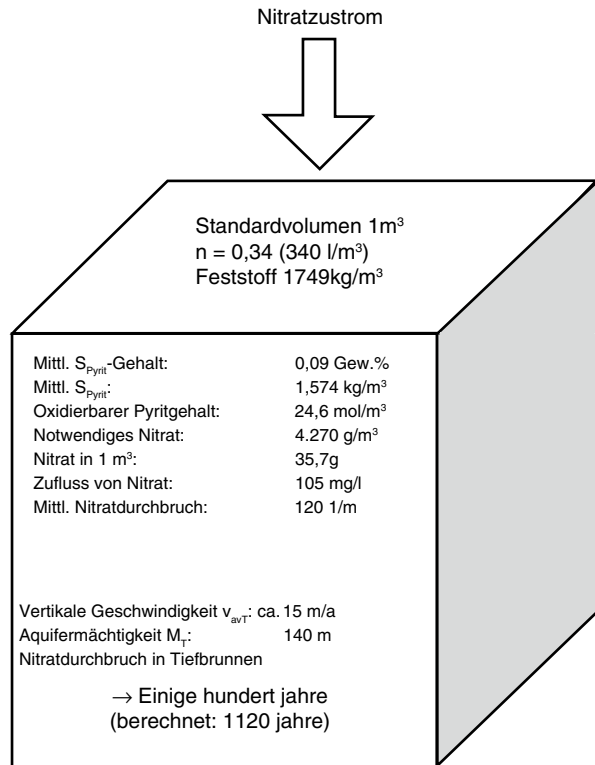


Abb. 10.19 Tiefspezifische Darstellung des gemessenen Grundwasserchemismus in der Multi-Level-Messstelle im Vorfeld der Tiefbrunnen der Wassergewinnung Fellerhöfe (Q quartäre Terrasse, T tertiäre Meeressande)

Die tiefspezifische Darstellung in Abb. 10.19 lässt erkennen, dass nur im quartären Bereich messbare Nitratkonzentrationen auftreten. Im Bereich der Tertiärgrenze nehmen die Nitratkonzentrationen bis unterhalb der Bestimmungsgrenze ab, wobei die gemessenen Sulfatkonzentrationen stark ansteigen. Dies wird als Hinweis auf eine lithotrophe Nitratreduktion im Bereich der Quartär-Tertiär-Grenze gewertet. Durchgeführte Laborsäulenversuche zur Nitratreduktion ließen bei den tertiären Gesteinen eine Nitratreduktion erkennen. Nitrat wurde dabei sowohl organotroph (dominant) als auch lithotroph abgebaut. Maximale CO_2 -Gesamtkonzentrationen im obersten tertiären Filterelement (Abb. 10.19), die durch eine organotrophe Nitratreduktion erhöht werden können, deuten ebenso auf eine Nitratreduktion im Bereich der Quartär-Tertiär-Grenze hin.

Für die Erstellung einer Prognose wird das Modell eines Standardvolumens von 1 m^3 genutzt (Abb. 10.20). Dabei stehen 340 l Grundwasser im Reaktionsaustausch mit 1.749 kg Feststoff des Grundwasserleiters. Die bestimmten mittleren Pyritgehalte stehen dabei für eine lithotrophe Nitratreduktion von ca. 4.300 g/m^3 bereit. Real strömen 536 g/m^3 Nitrat bei einer vertikalen Abstandsgeschwindigkeit von ca. 15 m/a , die sich aus einem Retardationskoeffizienten von 8 für Nitrat ergibt, dem Standardvolumen von oben zu. Bei einer mittleren Aquifermächtigkeit bis zur mittleren Filterstrecke der Tiefbrunnen von ca. 140 m kann damit mit dem Erhalt

Abb. 10.20 Einheitsvolumen zur Berechnung des Nitratudurchbruches in den Tiefbrunnen der Wassergewinnung Fellerhöfe



einer Nitratreduktion über die nächsten Jahrhunderte gerechnet werden. Da nur der Pyritschwefelgehalt für eine Nitratprognose genutzt wurde, real jedoch die organische Substanz des Grundwasserleiters ebenso an Nitratabbauprozessen beteiligt ist, ist mit noch längeren Zeiten für die Fortsetzung der Nitratreduktion im tertiären Bereich zu rechnen.

Literatur

- BALKE, K.-D., BEIMS, F.W.H., HÖLTING, B., HOMRINGHAUSEN, R., MATTHESS, G. (2000): Grundwassererschließung. Gerb. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 740 S.
- CREMER, N. (2002): Schwermetalle im Grundwasser Nordrhein-Westfalens unter besonderer Berücksichtigung des Nickels in tieferen Grundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 60, 178 S.
- CREMER, N., WISOTZKY, F., BERGMANN, A., DÖRDELMANN, O., STETTER, D. (2002): Die Novelle der Trinkwasserverordnung: Senkung des Grenzwertes für Nickel. Ursachen des Auftretens im und Verfahren zur Entfernung aus Rohwasser – Teil XI. bbr Fachmagazin für Wasser und Leistungstiefbau, 11, 35–46 S.
- DIN 38414-Teil 4 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 4, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. 4 S.

- DIN 18130-Teil 1 (1989): Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts. 17 S.
- GRABERT, H. (1998): Abriss der Geologie von Nordrhein-Westfalen. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- KÜSTER, F.W. (1993): Rechentafeln für die chemische Analytik. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 385 S.
- MÄURER, D. & WISOTZKY, F. (2007): Zukünftige Entwicklung des Tiefengrundwassers am Standort eines Wasserwerkes am Niederrhein. In: BENDER, S., WOHNLICH, S., WISOTZKY, F. (Hrsg.): Bochumer Grundwassertag: Bewirtschaftung tiefer Grundwässer. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, Heft 11, 60–70 S.
- MÄURER, D. & WISOTZKY, F. (2008): Prognose zur Entwicklung der Nitrat- und Sulfatkonzentration in einem tiefen Grundwasserleiter durch hydrogeochemische Untersuchungen. Grundwasser, Heft 13-2008, 208–219 S.
- MÄURER, D., WISOTZKY, F., BECKE, N. (2009): Ausbau und Nutzung einer tiefen Multi-Level-Messstelle am Niederrhein. Wasser und Abfall, 11, Heft 7–8, 10–15 S.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NRW & LUA-NRW (2003): Nitratbelastung des Grundwassers in Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf.
- SCHNEIDER, H. & THIELE, S. (1965): Geohydrologie des Erftgebietes. Schriftenreihe des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 185 S.
- WISOTZKY, F. (1994): Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, Düsseldorf, 58, 135 S.
- WISOTZKY, F. (2003): Saure Bergbauwässer (Acid Mine Drainage) und deren Qualitätsverbesserung durch Zugabe von alkalisch wirkenden Zuschlagstoffen zum Abraum – Untersuchungen im Rheinischen Braunkohlenrevier. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, Düsseldorf, 61, 167 S.
- WISOTZKY, F., MÄURER, D., KRAFT, C. (2007): Angewandte Beispiele zur Hydrochemie tiefer Grundwässer. In: BENDER, S., WOHNLICH, S., WISOTZKY, F. (Hrsg.): Bochumer Grundwassertag: Bewirtschaftung tiefer Grundwässer. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, Heft 11, 17–25 S.

Kapitel 11

Nitrat und weitere durch Düngung/ Landwirtschaft eingetragene Stoffe

11.1 Stickstoffkreislauf und landwirtschaftliche Einträge in das Grundwasser

Um die Bodenfruchtbarkeit langfristig zu erhalten, müssen den landwirtschaftlich genutzten Flächen, denen Nährstoffe über die Ernte von Nutzpflanzen im Ackerbau und die Beweidung bei Tierhaltung entzogen werden, Nährstoffe durch Düngung erneut zugeführt werden. Dazu werden im Wesentlichen heute entweder Mineral- oder Wirtschaftsdünger (Gülle, Festmist und Jauche) aufgebracht. Diese Düngemittel enthalten neben Phosphat vor allem Stickstoffverbindungen. Der Stickstoff in den Mineraldüngern wird dabei in Form von Ammonium oder Nitrat auf die Nutzflächen aufgebracht. Das Ammonium wird durch Sauerstoff und mit Hilfe von Mikroorganismen (*Nitrosomonas* und *Nitrobacter*) im Boden über Nitrit zum Nitrat oxidiert (Gl. 11.4). Dies wird als Nitrifikation im Stickstoffkreislauf bezeichnet. Eine Mineralisation der in Böden befindlichen organischen Substanz führt ebenso zur Freisetzung von Ammonium oder Nitrat. Allgemein geht man von einer jährlichen Mineralisation bei Ackerböden oder als Grünland genutzten Böden von ca. 1 bis 2 % des organisch gebundenen Stickstoffes aus (Walther 1999). Bei Gesamtstickstoffgehalten der Mineralböden von 0,1 bis 0,25 Gew.% (Trockenmasse) werden damit jährlich zwischen 45 und 220 kg N/ha mineralisiert (Walther 1999). Besonders hohe Mineralisationsraten der organischen Substanz in Böden werden nach einem Grünlandumbruch gemessen (Scheffer und Walther 1988).

Abbildung 11.1 zeigt den Stickstoffkreislauf mit den verschiedenen Stickstoffspezies bzw. Redoxzuständen des Stickstoffs. Ähnlich dem Kohlenstoff und dem Schwefel kann der Stickstoff starken Veränderungen des Redoxzustandes unterliegen, wobei maximal acht Elektronen auf- oder abgegeben werden können. So werden Oxidationszahlen des Stickstoffs von minimal $-III$ (im NH_3 , NH_4^+) über 0 (im N_2), $+III$ (im NO_2^-) bis zu maximal $+V$ (im NO_3^-) beobachtet. Zu den Grundlagen der Redoxreaktionen s. Abschn. 2.2.2.

Ammonium und Nitrat können von Pflanzen durch Assimilation aufgenommen und zu organischen N-Verbindungen umgesetzt werden (assimilatorische Nitratreduktion). In Symbiose mit einigen Pflanzen – Schmetterlingsblütengewächsen (Le-

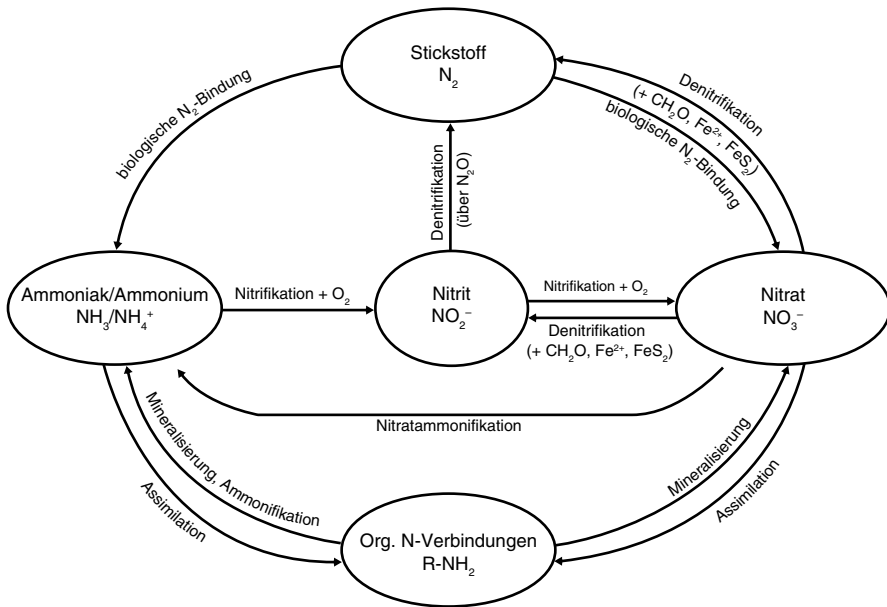


Abb. 11.1 Die im Stickstoffkreislauf beteiligten N-Spezies und deren Stoffübergänge

guminosen, Fabales) oder Erlen – lebende Mikroorganismen sind zusätzlich in der Lage, Stickstoff der Luft durch biologische N_2 -Bindung zu fixieren. Durch Mineralisierung abgestorbener organischer Substanz kann vorher gebundenes Ammonium und Nitrat erneut in der Bodenzone oder aus Wirtschaftsdüngern freigesetzt werden.

Die in Böden oder Grundwasserleitern eingetragenen Nitrate können bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels (CH_2O , Fe^{2+} , FeS und FeS_2) und mit Hilfe von Mikroorganismen denitrifiziert werden, wobei Nitrit und Lachgas (N_2O) sowie NO als Zwischenabbauprodukte zum Stickstoff (N_2) gebildet werden können (Abb. 11.1). Der Beginn der Denitrifikation ist an sauerstoffarme oder sauerstofffreie Bedingungen gebunden (<2 mg/l; Obermann 1982), da eine Nutzung von Sauerstoff gegenüber Nitrat als Oxidationsmittel thermodynamisch begünstigt ist. Unter stark reduzierenden Bedingungen kann Nitrat zu Ammonium umgesetzt werden, was als Nitratammifikation bezeichnet wird. Im Gegensatz zu Ammonium, das durch Kationenaustausch in der Bodenzone gehalten werden kann, kann Nitrat mit dem Sickerwasser stark ausgetragen werden, da es bei den üblichen Bedingungen nicht an die Festphase sorbiert vorliegt. Eine entsprechend starke Nitratbelastung des oberflächennahen Grundwassers ist meist die Folge.

Weiterführende Angaben finden sich u. a. in Rohmann und Sontheimer (1985), Obermann (1982, 1985), Leuchs (1988), Environmental Agency (2005), Kölle et al. (1983, 1985), Appelo und Postma (2005), Obermann et al. (2004).

Für das Jahr 2001 fiel in der Bundesrepublik Deutschland ein Gesamtaufkommen an Wirtschaftsdüngern von 204,9 Mio. t an, die auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen aufgebracht wurden (Umweltbundesamt 2005). Der Wirtschaftsdünger

Tab. 11.1 Übersicht über das Düngemittelaufkommen (pro Jahr) in der Bundesrepublik Deutschland

Düngemittel	Einheit	Zeit	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
Mineraldünger	(Mio. t)	2007/2008	1,81	0,32	0,51	2,20
Wirtschaftsdünger	(Mio. t)	1999	1,16	0,67	1,39	?
Gesamtmenge (ca.)	(Mio. t)	Jährlich	2,97	0,99	1,90	>2,20

beinhaltet nach der Zusammenstellung des Umweltbundesamtes 1,16 Mio. t Stickstoff, 0,67 Mio. t Phosphat und 1,39 Mio. t Kalium für das Jahr 1999 (Umweltbundesamt 2005).

Im Zeitraum 2007/2008 betrug der Inlandsabsatz von Mineraldüngern in Bezug auf Stickstoff 1,81 Mio. t, für Phosphat (P₂O₅) 0,32 Mio. t, für Kalium 0,51 Mio. t K₂O und für CaO 2,20 Mio. t pro Jahr (Statistisches Bundesamt 2009). Eine Gesamtzusammenstellung zeigt Tab. 11.1. Angaben zu den übrigen ionaren Bestandteilen aus den Düngemitteln wie Chlorid, Sulfat, Magnesium, Natrium und weitere, die in Mineraldüngern oder Wirtschaftsdüngern z. T. enthalten sind, fehlen meist. Eine von Brumm (1991) durchgeführte Untersuchung zum Transportverhalten von gelösten anorganischen Gülleinhaltstoffen in einem Säulenversuch zeigte, dass die eingesetzte Schweinegülle hohe Konzentrationen an Kalium, Natrium, Ammonium, Chlorid und Phosphat enthielt. Diese durch die Landwirtschaft diffus ins Grundwasser eingetragenen Stoffe werden auch durch andere Emittenten wie z. B. die Industrie, undichte Abwasserleitungen und den Straßenverkehr (Streusalz) ins Grundwasser freigesetzt, wodurch eine eindeutige Zuweisung erschwert ist.

Die aufgebrauchten Düngemittel ersetzen den Nährstoffentzug durch landwirtschaftliche Nutzung und gelangen bei Überschuss durch Auswaschung auch in das Grundwasser. Allgemeine Angaben dazu fehlen. Jedoch vermitteln Daten von Oberflächengewässern für das Jahr 2000 einen Eindruck der Gewässerbelastung durch landwirtschaftliche Aktivität. So stammen 0,395 Mio. t Stickstoff (48 %) und 0,005 Mio. t Phosphat (15 %) in Oberflächengewässern aus diffusen landwirtschaftlichen Einträgen, die über das Grundwasser in die oberirdischen Gewässer gelangen (Umweltbundesamt 2005). Zudem wird für die landwirtschaftlich genutzten Flächen und das Jahr 2006 ein mittlerer Flächenbilanzüberschuss an Stickstoff von 107 kg/ha angegeben (Umweltbundesamt 2009), der überwiegend über Grund- und Oberflächenwasser in die Meere ausgetragen wird. Die Untersuchungen der Gewässerbelastung durch landwirtschaftliche Aktivität konzentrieren sich meist auf Fragen zum Nährstoffeintrag (Oberflächengewässer: N und P; Grundwasser: N). Bezogen auf das Grundwasser steht meist die Nitratbelastung im Zentrum der Betrachtung, da stickstoffhaltige Düngemittel in großen Mengen eingesetzt werden (s. Tab. 11.1) und der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (50 mg/l Nitrat) vergleichsweise geringe Nitratkonzentrationen im Trinkwasser zulässt. Auch bei Werten unter 50 mg/l wird noch eine erhebliche Eutrophierung beim Eintrag in Oberflächengewässern und Meeren beobachtet.

Die Belastung des Grundwassers mit Nitrat wird dadurch sichtbar, dass ca. 60 % der 152 Messstellen im Rahmen des „EU-Nitratmessnetzes“ (Umweltbundesamt

2005) in Deutschland Nitratkonzentrationen oberhalb von 50 mg/l aufweisen. Da die untersuchten Messstellen jedoch aufgrund ihrer bekannt hohen Nitratkonzentrationen („bereits vor 1995 deutlich erhöhter Nitratgehalt“) ausgewählt wurden, können sie nicht als repräsentativ angesehen werden. Jedoch zeigen zahlreiche Untersuchungen (z. B. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW (2002, 2003) sowie Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1995)), dass die Nitratbelastung des Grundwassers nach wie vor ein flächenhaft auftretendes Problem ist. So wird bei ca. 22 % der untersuchten Grundwassermessstellen in Nordrhein-Westfalen eine Überschreitung der Nitratkonzentration von 50 mg/l beobachtet. Werte im Bereich von 100 bis 200 mg/l sind dabei keine Seltenheit und verdeutlichen ebenfalls die Problemlage. Betrachtet man nur die Rohwassermessstellen in NRW, so zeigen etwa 9 % Nitratwerte über 50 mg/l (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW 2002). Vergleichbare Resultate zeigen die Ergebnisse der bundesweiten Untersuchungen in den 730 Messstellen des EUA-Grundwassermessnetzes. Dort werden bei 14,4 % der im Jahr 2002 untersuchten Grundwässer Nitratkonzentrationen oberhalb von 50 mg/l vorgefunden (Umweltbundesamt 2005). Im Rahmen der EU-Wasserrahmenrichtlinie erhobene Daten lassen für 52 % der Grundwasserkörper in Deutschland erkennen, dass sie entweder „unsicher“ oder sogar „unwahrscheinlich“ den guten chemischen Zustand erreichen. Als Hauptbelastungen für die Grundwasserkörper werden Nährstoffeinträge (insbesondere Nitrat) aus landwirtschaftlich genutzten Flächen genannt (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 2005).

Schaut man sich allein den Mineraldüngereinsatz auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen in Deutschland an, so lässt Abb. 11.2 (links) die starke Zunahme des Stickstoffdüngereinsatzes seit 1950 erkennen. Wurden 1950 und davor maximal nur 25 kg N/ha aufgewandt, liegen die Werte aktuell bei ca. 100 kg N/ha, bei zwischenzeitlichen Maximalmengen von ca. 134 kg N/ha. Neben Stickstoff werden durch die Landwirtschaft vor allem Phosphor, Kalium und Calcium auf die Nutzflä-

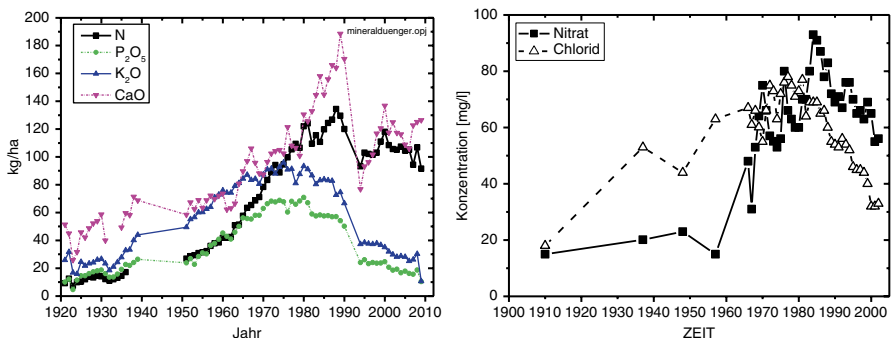


Abb. 11.2 (links) Aufwandmenge von Mineraldüngemitteln in Deutschland (Statistisches Bundesamt 2009; Daten vor 1939: <http://www.dhm.de/lemo/objekte/statistik/duenger/index.html>); (rechts) Entwicklung der Nitrat- und Chloridkonzentration im Rohwasser der Wassergewinnung Mussum der Bocholter Energie- und Wasserversorgung. (Aus Wisotzky et al. 2004)

chen aufgebracht (Abb. 11.2, links). Dies führt neben einem Nitratanstieg häufig zu einer Zunahme der Kalium-, Calcium- (Härte) und Chloridkonzentration im Grundwasser. Untersuchungen von Houben et al. (2001) in einem Grundwasserleiter im Emsland zeigten eine starke Kaliumbelastung im oberflächennahen Grundwasser.

Durch den hohen Düngemittleinsatz in der Landwirtschaft wurden auch im Wasserwerk Mussum der Bocholter Energie- und Wasserversorgung (BEW) nach 1960 hohe Nitratkonzentrationen im Grundwasser (Rohwasser) der Wassergewinnung gemessen (Abb. 11.2, rechts). Dort wurden bis ca. 1960 deutlich geringere Nitratkonzentrationen unterhalb von ca. 20 mg/l ermittelt. Mit der Intensivierung der Landwirtschaft ging ein starker Anstieg der Nitratkonzentrationen im Rohwasser einher (Obermann 1982, 1985; Leuchs 1988). Das Maximum wurde Mitte der 80er Jahre mit ca. 95 mg/l Nitrat beobachtet. Durch Extensivierung der die Brunnengalerie umgebenden ehemals intensiv genutzten landwirtschaftlichen Flächen konnte seitdem die Nitratkonzentration gesenkt werden. Heute werden Nitratkonzentrationen im Rohwasser der Wassergewinnung von unter 50 mg/l gemessen.

Neben den Nitratkonzentrationen stellt Abb. 11.2 (rechts) auch die Entwicklung der Chloridkonzentrationen im Grundwasser dieser Wassergewinnung dar. Es ist zu erkennen, dass vorlaufend zu dem Nitratkonzentrationsanstieg ein Anstieg der Chloridkonzentration im Rohwasser stattfand. Chlorid zeigt im Allgemeinen ein konservatives Transportverhalten im Grundwasser und wird meist gleichzeitig über die Düngemittel in den Untergrund eingetragen. Nitrat hingegen kann unter reduzierenden Bedingungen einer Reduktion unterliegen, die die Konzentration bis unter die Bestimmungsgrenze mindern kann (s. u., z. B. Gl. 11.1 und 11.2). Der stärkere Anstieg der Nitrat- gegenüber der Chloridkonzentration könnte auch auf einen „Nitratdurchbruch“ durch Erschöpfung oder erhebliche Minderung der Nitratabbaukapazität hindeuten. Vergleichbares wurde von Rohmann und Sontheimer (1985) für das Wasserwerk Bruchsal beschrieben. Die Abnahme der Nitratkonzentration im Wasserwerk Mussum in den letzten 20 Jahren wird durch eine noch stärkere relative Minderung der Chloridkonzentration begleitet (Abb. 11.2, rechts). Die Entwicklung beider Parameter deutet im Wasserschutzgebiet Bocholt-Mussum auf eine eintragsbedingte Prägung der Nitrat- und Chloridkonzentrationen hin.

Da in der Bodenzone eine starke Veränderung der mineralisierten N-Gehalte durch Pflanzenentzug, Mineralisierung, Denitrifikation und Auswaschung möglich ist, sollte in Bezug auf den Grundwasserschutz vor allem der Nitrateintrag in das Grundwasser überwacht werden. Zur Quantifizierung dieses Nitratintrages in das Grundwasser können Proben aus dem Bereich der Grundwasseroberfläche gewonnen und untersucht werden. Dabei ist die Beprobung mit Hilfe einer Sauglanze oder durch Elution an Bodenproben möglich (Wisotzky et al. 2004). Abbildung 11.3 zeigt die flächenbezogene (schlagbezogene) Nitratkonzentration im Bereich der Grundwasseroberfläche im Wasserschutzgebiet Bocholt-Mussum. Insgesamt wurden dazu ca. 450 Sondierbohrungen abgeteuft und zu ca. 90 Mischproben vereinigt (ca. 5 Proben pro Fläche/Schlag) und die Bodenproben anschließend eluiert und analysiert.

Im Untersuchungsgebiet Bocholt-Mussum entnommene und eluierte Bodenproben ließen Nitratkonzentrationen zwischen ca. 2 und 314 mg/l im Bereich der

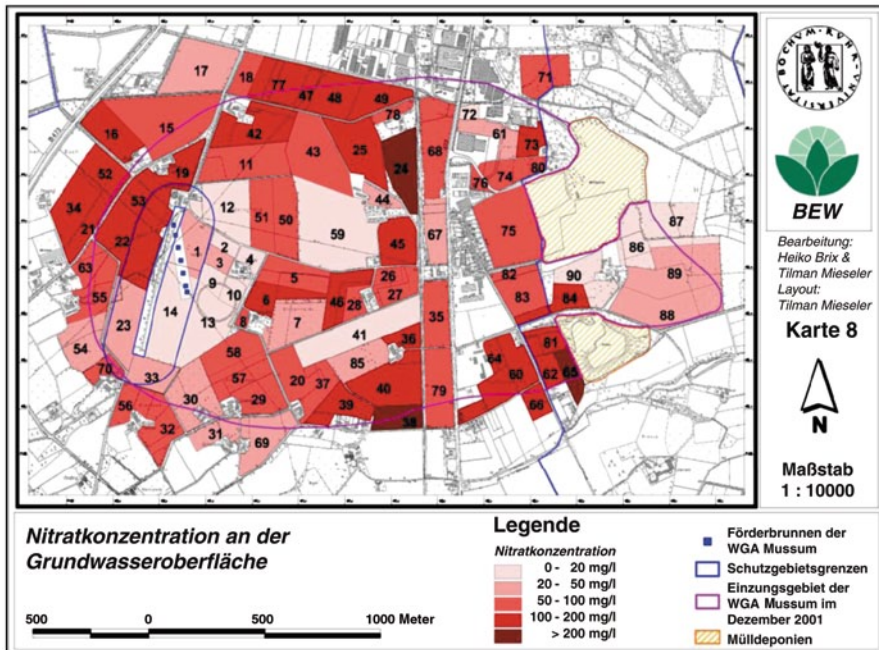


Abb. 11.3 Darstellung der flächenbezogenen Nitratkonzentration an der Grundwasseroberfläche im Untersuchungsgebiet Bocholt-Mussum (Stand: 12/2001)

Grundwasseroberfläche erkennen (Abb. 11.3). Das über die Flächengröße gewichtete Mittel zeigte mit 77 mg/l einen immer noch zu hohen Nitratreintrag in das Grundwasser im Wasserschutzgebiet.

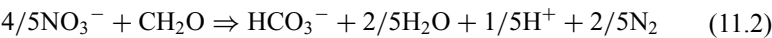
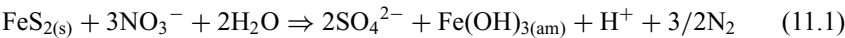
11.2 Durch landwirtschaftliche Einträge ausgelöste Prozesse in Grundwasserleitern

Neben dem durch landwirtschaftliche Einträge verursachten Anstieg der Konzentrationen im Grundwasserleiter („Zunahme der Gesamtmineralisation“) können reaktive Prozesse durch den Stoffeintrag im Grundwasserleiter ausgelöst werden. In Tab. 11.2 sind die durch Landwirtschaft verstärkt eingetragenen anorganischen Stoffe unterschieden nach ihrer Hauptwirkung im Grundwasserleiter dargestellt. Die Tabelle ist untergliedert in die Wirkung der landwirtschaftlichen Stoffeinträge in oxischen Grundwasserleiterbereichen und die Wirkung in reduzierten Bereichen. Die eingetragenen Stoffe wurden unterschieden in Ionen, die sich überwiegend konservativ, d. h. vorwiegend entsprechend der Wasserbewegung ausbreitend verhalten. Dazu zählen Chlorid und in oxischen Grundwasserleitern ohne Abbaukapazität auch Nitrat und Sulfat. Nitrat und Sulfat können jedoch bei einem Eintrag in reduzierte Untergrundbereiche mit entsprechender Abbaukapazität als Oxidationsmittel wirksam werden und dabei selbst entsprechend den Gl. 11.1 bis 11.3 reduziert werden.

Tab. 11.2 Verhalten von anorganischen landwirtschaftlichen Stoffeinträgen in oxischen oder reduzierten Bereichen des Untergrundes bzw. Grundwasserleiters

Hauptwirkung	Verhalten in oxischen Bereichen	Verhalten in reduzierten Bereichen
Konservative Stoffe	Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	Cl^-
Oxidationsmittel		NO_3^- , SO_4^{2-}
Reduktionsmittel	NH_4^+	
Säure- o. Basenbildner	NH_4^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-}	HCO_3^- , CO_3^{2-}
Kationentauscher	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Nitrat ist in der Lage, Eisendisulfidminerale wie Pyrit oder Markasit (FeS_2) sowie organische Verbindungen (vereinfacht CH_2O) im Grundwasserleiter zu oxidieren (Gl. 11.1 und 11.2). Die Reduktion des Nitrats durch Reaktion mit Eisensulfidmineralen (Gl. 11.1) wird als autotrophe-chemolithotrophe Denitrifikation und die durch Reaktion mit organischer Substanz (Gl. 11.2) als heterotrophe-chemoorganotrophe Denitrifikation bezeichnet (Abb. 11.1). Ein weiterer Hinweis auf eine ablaufende Denitrifikation ist meist das Auftreten einer geringen Konzentration von vorübergehend gebildetem Nitrit.



Die denitrifizierende Wirkung von reduzierenden Schwefelverbindungen in einem Grundwasserleiter kann beispielhaft an Ergebnissen von flächendeckenden Sauglanzenbeprobungen aus dem Bereich der Grundwasseroberfläche im Verhältnis zum Gesamt-Schwefelgehalt der umgebenden Sedimente im Einzugsgebiet der Wassergewinnung Schüttensteiner Wald der Bocholter Energie- und Wasserversorgung (BEW) aufgezeigt werden (Abb. 11.4).

Abb. 11.4 Verhältnis der gemessenen Nitratkonzentration im Bereich der Grundwasseroberfläche („Sauglanzenbeprobung“) zum ermittelten Gesamt-Schwefelgehalt der umgebenden Sedimente des Grundwasserleiters im Einzugsgebiet der Wassergewinnung Schüttensteiner Wald der Bocholter Energie- und Wasserversorgung. (Wisotzky und Frentjen 2005)

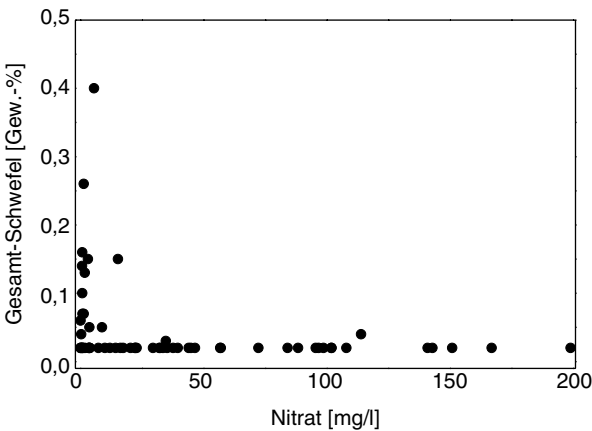


Abbildung 11.4 zeigt, dass Nitratkonzentrationen im Grundwasser oberhalb von 20 mg/l ausschließlich in Wasserproben gemessen wurden, bei denen nur geringe Gesamt-Schwefelgehalte (<0,05 Gew.%) im umgebenden Sediment des Grundwasserleiters bestimmt wurden. Der Gesamt-Schwefelgehalt der Sedimente liegt dabei überwiegend als reduzierter Sulfid-Schwefel der Sedimente vor. Im Gegensatz dazu zeichnen sich Wasserproben aus Sedimentbereichen mit Gesamt-Schwefelgehalten >0,05 Gew.% durch niedrige Nitratkonzentrationen aus. Im Untersuchungsgebiet Schüttensteiner Wald sind demnach niedrige Nitratkonzentrationen nicht eintragsbedingt, sondern abbaubedingt.

Der negative Zusammenhang beider Parameter kann entsprechend der Gl. 11.1 für das Gebiet Schüttensteiner Wald eindeutig belegt werden. Dort ist von einer in Teilbereichen auftretenden Nitratreduktion im Bereich der Grundwasseroberfläche auszugehen. Die Gl. 11.1 zeigt ebenso, dass im Gegenzug zur Verminderung der Nitratkonzentration bei autotroph-chemolithotropher Denitrifikation eine Freisetzung von Sulfat in das Grundwasser eintritt. Dies konnte im Grundwasser einer Wassergewinnung in den Sennesanden in Ostwestfalen über die Tiefe beobachtet werden und ist in Abb. 11.5 dargestellt. Die Multi-Level-Messstelle 1 (ML1) hat ein rein forstwirtschaftlich genutztes Einzugsgebiet („Waldeinzugsgebiet“). Im Grundwasser werden deshalb und aufgrund reduzierender Verhältnisse in der Bodenzone ausschließlich Nitratkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,2 mg/l) über alle Tiefen nachgewiesen (Abb. 11.5a). Im Gegensatz dazu wird die Multi-Level-Messstelle 2 (ML2) von Grundwasser angeströmt, das vorwiegend unter landwirtschaftlich genutzten Flächen gebildet wird. Dort werden in den oberen 9 m durch landwirtschaftliche Stoffeinträge Nitratkonzentrationen zwischen 70 und ca. 150 mg/l gemessen (Abb. 11.5a). Zwischen 9 m und 12 m u. GOK sinkt

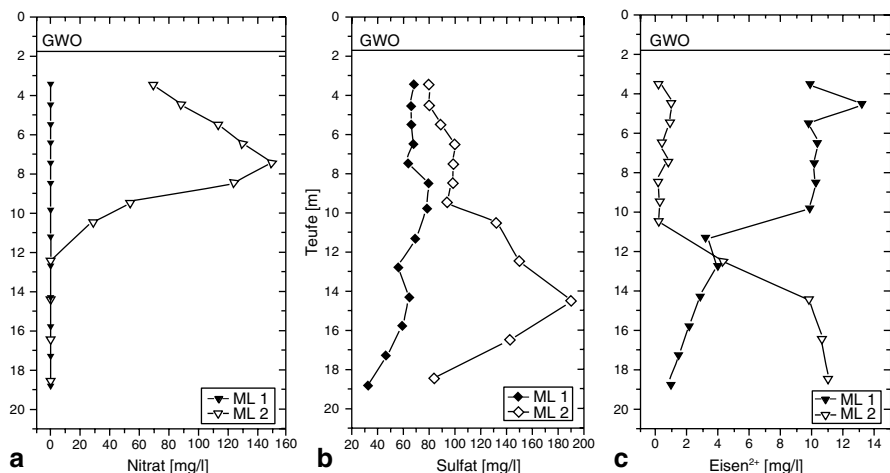
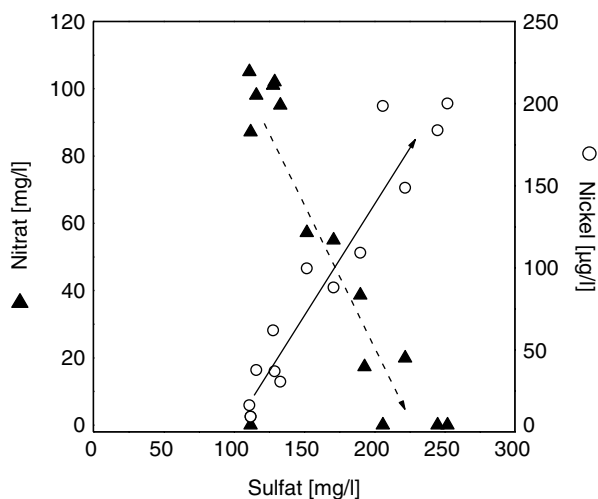


Abb. 11.5 Tiefenverteilung der gemessenen Nitrat- (a), Sulfat- (b) und Eisenkonzentration (c) im Grundwasser im Bereich einer Wassergewinnung in den Sennesanden in Ostwestfalen (ML1 Waldeinzugsgebiet, ML2 Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz). (Aus Wohnlich et al. 2005)

die Nitratkonzentration bis auf Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze ab. Diese Nitratminderung ist von einer intensiven Sulfatfreisetzung begleitet. So steigen die in 9 m Tiefe gemessenen Sulfatkonzentrationen (von ca. 90 mg/l) um annähernd 100 mg/l auf maximal 190 mg/l in ungefähr 15 m Tiefe an (Abb. 11.5b). Entsprechend der Reaktionsgleichung 11.1 sollte dies mit einer Nitratkonzentrationsminderung von ca. 97 mg/l gekoppelt sein. Dies stimmt gut mit der real beobachteten Nitratminderung zwischen 70 und 150 mg/l überein. Das bei der Sulfidoxidation ebenfalls freigesetzte zweiwertige Eisen wird überwiegend oxidiert und entsprechend der Reaktionsgleichung 11.1 als Eisen(III)-Hydroxid ausgefällt. Ein kleinerer Teil verbleibt als Eisen(II)-Ion in Lösung unterhalb von 11 m u. GOK (Abb. 11.5c). Die Nitrat- und Eisenkonzentrationsentwicklung verlaufen also reaktionsbedingt gegensätzlich in diesem Grundwasserleiter. Dies wird bei vielen Grundwasservorkommen beobachtet.

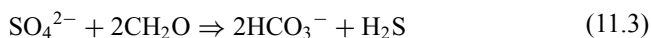
Dass eine Nitratminderung mit einer Sulfatfreisetzung gekoppelt sein kann, wurde auch in anderen Grundwasserleitern nachgewiesen. So beschreiben Kölle et al. (1983) dies im Grundwasserleiter des Fuhrberger Feldes, van Beek (1989) für einen Grundwasserleiter in den Niederlanden, Postma et al. (1991) dies in Dänemark und Cremer et al. (2003) für einen tertiären Grundwasserleiter in der Niederrheinischen Bucht (Abb. 11.6). Dort wird bei einer Minderung der Nitratkonzentration von ca. 100 mg/l eine mittlere Sulfatkonzentrationserhöhung von ebenfalls ca. 100 mg/l beobachtet, wie man sie auch stöchiometrisch entsprechend der Gl. 11.1 erwarten müsste. Als sekundäre Reaktion wurde dabei zusätzlich eine Freisetzung von Nickel und Kobalt in das Grundwasser beobachtet (Abb. 11.6). Das Nitratproblem verlagert sich damit zu einem Sulfat- und Schwermetallproblem für die betroffenen Wasserversorgungsunternehmen, die dieses Grundwasser für die Wasserversorgung als Rohwasser nutzen. Nickel- und Kobaltfreisetzungen wurden ebenso von Broers (2005) in Niederländischen Grundwasserleitern in der Provinz Brabant beschrieben.

Abb. 11.6 Verhältnis der gemessenen Nitrat-, Sulfat- und Nickelkonzentration im Grundwasser der tertiären Hauptkiesserie in der Niederrheinischen Bucht (aus Cremer et al. 2003; die Pfeile symbolisieren den Trend bei zunehmender lithotropher Nitratreduktion und Freisetzung von Nickel)



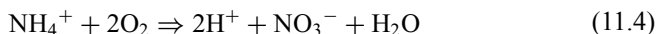
Eine mögliche Oxidation von Sulfiden muss ebenso in organisch belasteten Grundwasserleitern (BTEX, PAK), in denen zur Oxidation bzw. zum Abbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe Nitrat als Oxidationsmittel zugeführt wird, beachtet werden. So ließen Labor- und Geländeversuche an einem ehemaligen Gaswerksstandort die bevorzugte Oxidation der Sulfide gegenüber BTEX- und PAK-Verbindungen erkennen (Wisotzky et al. 2005). Diese Sulfide hatten sich über 30 Jahre durch natürliche Schadstoffabbaureaktion in dem mit BTEX und PAK belasteten Grundwasserleiter unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen gebildet.

Sulfat kann bei Anwesenheit von abbaubarer organischer Substanz ebenso als Oxidationsmittel wirksam werden (Gl. 11.3). Dies erfordert ein stark reduzierendes Milieu und die völlige vorhergehende Reduktion von Sauerstoff und Nitrat (Gl. 11.2).

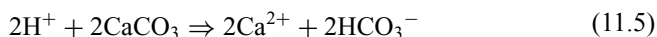


Unter oxidierenden Verhältnissen wird Sulfat dagegen meist wie Chlorid konservativ durch den Grundwasserleiter transportiert (Tab. 11.2).

Das über die Düngung ebenfalls eingetragene Ammonium (NH_4^+) kann als Reduktionsmittel wirksam werden, wobei es selbst zum Nitrat oxidiert wird. Dabei führt diese Nitrifikation unter oxidierenden Bedingungen zu einer Säurefreisetzung (Gl. 11.4).



Ohne weitere pH-Pufferreaktionen mit den Festphasen des Grundwasserleiters kann daraus eine erhebliche pH-Wertabnahme („Versauerung“) resultieren. Das NH_4^+ ist deshalb in Tab. 11.2 unter oxidierenden Bedingungen als Säurebildner aufgeführt. Da jedoch in den meisten Grundwasserleitern Karbonatminerale wie Calcit (CaCO_3) zumindest in geringen Gehalten vorhanden sind oder durch die Landwirtschaft zugegeben werden, kann die durch die Nitrifikation verursachte Säurefreisetzung (Gl. 11.4) abgepuffert werden (Gl. 11.5).



Dies führt in den davon betroffenen Grundwasserleitern zu einer vielfach beobachteten Aufhärtung durch Zunahme der gelösten Calciumkonzentration sowie zu einem Anstieg der Hydrogenkarbonatkonzentration durch Säurepufferung (Gl. 11.5). Unter stark reduzierenden Bedingungen, unter denen das Ammonium nicht oxidiert wird, tritt jedoch keine Säurefreisetzung ein (Tab. 11.2). Das Hydrogenkarbonat sowie das Karbonat werden in Tab. 11.2 als Basenbildner sowohl unter oxidierenden als auch reduzierenden Bedingungen genannt.

Mineral- und Wirtschaftsdünger enthalten z. T. erhebliche Anteile an leicht wasserlöslichen Kationen wie z. B. Kalium, Ammonium und Calcium. Diese werden

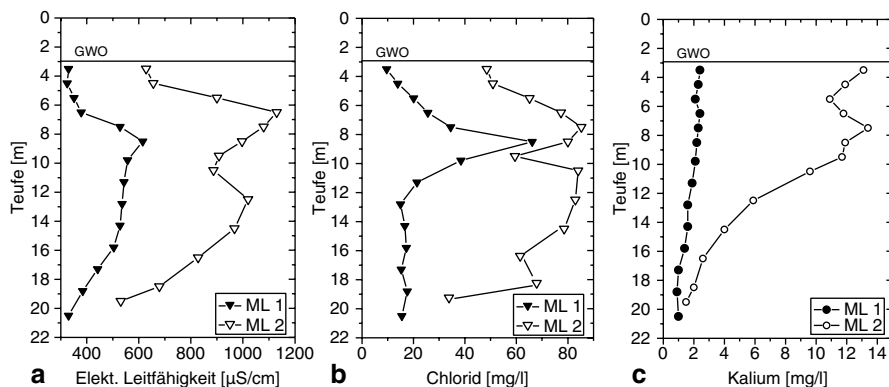
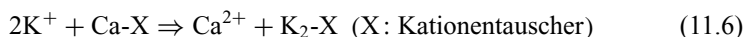


Abb. 11.7 Tiefenverteilung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit als Maß für die Gesamtmineralisation (a), Chlorid- (b) und Kaliumkonzentration (c) im Grundwasser im Bereich einer Wassergewinnung in den Sennesanden in Ostwestfalen (ML1 Waldeinzugsgebiet, ML2 Einzugsgebiet mit landwirtschaftlicher Dominanz). (Aus Wohnlich et al. 2005)

mit den Düngemitteln auf den Boden aufgebracht und können ebenso wie Chloride, Nitrate und Sulfate in das Grundwasser eingetragen werden. Dies führt zu der oben bereits beschriebenen Aufmineralisation des Grundwassers (Abb. 11.2, rechts für Nitrat und Chlorid). Diese Aufmineralisation durch landwirtschaftliche Stoffeinträge kann exemplarisch durch die elektrische Leitfähigkeit des Grundwassers in Abb. 11.7a gezeigt werden. Während alle Wasserproben des Waldeinzugsgebietes der Multi-Level-Messstelle ML1 elektrische Leitfähigkeiten mit Werten $<620 \mu\text{S/cm}$ aufweisen, sind die Wasserproben der Multi-Level-Messstelle ML2 mit landwirtschaftlich geprägtem Einzugsgebiet durch elektrische Leitfähigkeiten der Grundwasserproben $>620 \mu\text{S/cm}$ gekennzeichnet (Abb. 11.7a). In diesen Grundwasserproben (ML2) werden im Bereich der Grundwasseroberfläche auch erheblich höhere Kaliumkonzentrationen ($>10 \text{ mg/l}$) gemessen als im forstwirtschaftlich dominierten Einzugsgebiet der Messstelle ML1 ($<3 \text{ mg/l}$; Abb. 11.7c). Der erhöhte landwirtschaftlich dominierte Stoffeintrag kann auch aus dem sich konservativ verhaltenden Chlorid in den Multi-Level-Messstellen im Mittel hergeleitet werden (Abb. 11.7b). Die von oben nach unten abnehmende Kaliumkonzentration in der Multi-Level-Messstelle 2 geht wahrscheinlich auf Kationenaustauschprozesse zurück, die zu einer Retardation der sorbierten Kationen (hier K^+) führt (Gl. 11.6).



Bei Kationenaustausch wird eine äquivalente Kationenmenge entsprechend der Gl. 11.6 in das Grundwasser freigesetzt. Alle Kationen aus landwirtschaftlichen Stoffeinträgen können einen Kationenaustausch bewirken und werden deshalb in Tab. 11.2 entsprechend eingestuft.

11.3 Bestimmung des Nitratabbauweges und der Abbaukapazität in Säulenversuchen

Zur Bestimmung des Nitratabbauweges (lithotroph oder organotroph) in Einzugsgebieten kann die gemessene Veränderung der Grundwasserqualität von Brunnen und Messstellen sowie gemessene sedimentchemische Parameter genutzt werden (s. Abschn. 10 und Abb. 11.5). Dies kann ebenso mit Säulenversuchen erreicht werden, wobei zusätzlich die Nitratabbaukapazität des Gesteines bestimmt werden kann. Der Vorteil von Säulenversuchen besteht darin, dass sie unter geschlossenen Bedingungen durchgeführt werden und damit vollständig bilanzierbar sind.

Abbildung 11.8 zeigt den Aufbau eines Kreislaufsäulenversuches zur Bestimmung des Nitratabbauweges und der Nitratabbaukapazität von Gesteinen eines Grundwasserleiters. Die Gesteine des Grundwasserleiters werden dabei durch eine Trockenbohrung mit Kerngewinn entnommen, mit einem Inertgas (Argon) begast und bis zum Säuleneinbau unter sauerstofffreien Verhältnissen tiefgefroren gelagert. Nach dem Einbau in die Säule wird das System vollständig mit dem Originalgrundwasser des Untersuchungsgebietes gefüllt und das Wasser im Kreislauf von unten nach oben geführt. Ist das Wasser nitratarm oder -frei, wird dem Wasser Nitrat zugeführt, um die gewünschte Nitratkonzentration einzustellen (Abb. 11.9). In regelmäßigen Abständen werden Wasserproben entnommen und durch Argongas ersetzt. Das entnommene Wasser wird mindestens auf Nitrat, Nitrit, Sulfat, Eisen, CO_2 -gesamt, pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Die Abnahme der Nitratkonzentration und die Bildung von Reaktionsprodukten (Sulfatanstieg, CO_2 -gesamt-Anstieg) sowie die häufig temporär beobachtete Bildung von Nitrit zeigen den Nitratabbau in der Säule (Abb. 11.9). Zusätzlich lassen die Reaktionsprodukte den Abbauweg erkennen. Wird der Versuch bis zur Erschöpfung des Nitratabbaues durchgeführt, so kann ebenso die Nitratabbaukapazität des eingebauten Lockergesteines angegeben werden.

Abbildung 11.9 zeigt die Ergebnisse eines Kreislaufsäulenversuches mit Lockergesteinen des Münsterländer Kiessandzuges in NRW. Die im Wasser anfänglich enthaltenen hohen Nitratkonzentrationen von ca. 120 mg/l werden rasch reduziert, wobei temporär Nitrit freigesetzt wird. Als Reduktionsmittel für das Nitrat dienten vorwiegend im Gestein enthaltene Sulfidminerale, die dabei zu Sulfat oxidiert wurden. Bedingt dadurch stiegen die gemessenen Sulfatkonzentrationen an (Abb. 11.9, rechts). Nach vollständiger Denitrifikation wurde dem Wasser erneut Nitrat zugeetzt und ebenfalls eine erneute vollständige Entfernung des Nitrats abgewartet. Diese Zyklen aus Nitratzugabe und -abbau wurden bei dem betreffenden Lockergestein viermal durchgeführt. Als Hauptreduktionsmittel diente, wie eine Bilanz zeigte, zu 83 % Pyritschwefel. Die übrigen 13 % wurden organotroph reduziert. Durchgeführte Kreislaufsäulenversuche mit Lockergesteinen des Münsterländer Kiessandzuges und der Halterner Sande ließen eine unterschiedliche Nitratabbaukinetik erkennen. In Säulen mit deutlich messbarer Nitratminderung wurden zwischen 0,21 und 0,82 mg/l Nitrat pro Kilogramm und Tag reduziert. Dies entspricht einer Stickstoffminderung von 0,05 bis 0,18 mg N pro Kilogramm, Liter und Tag.

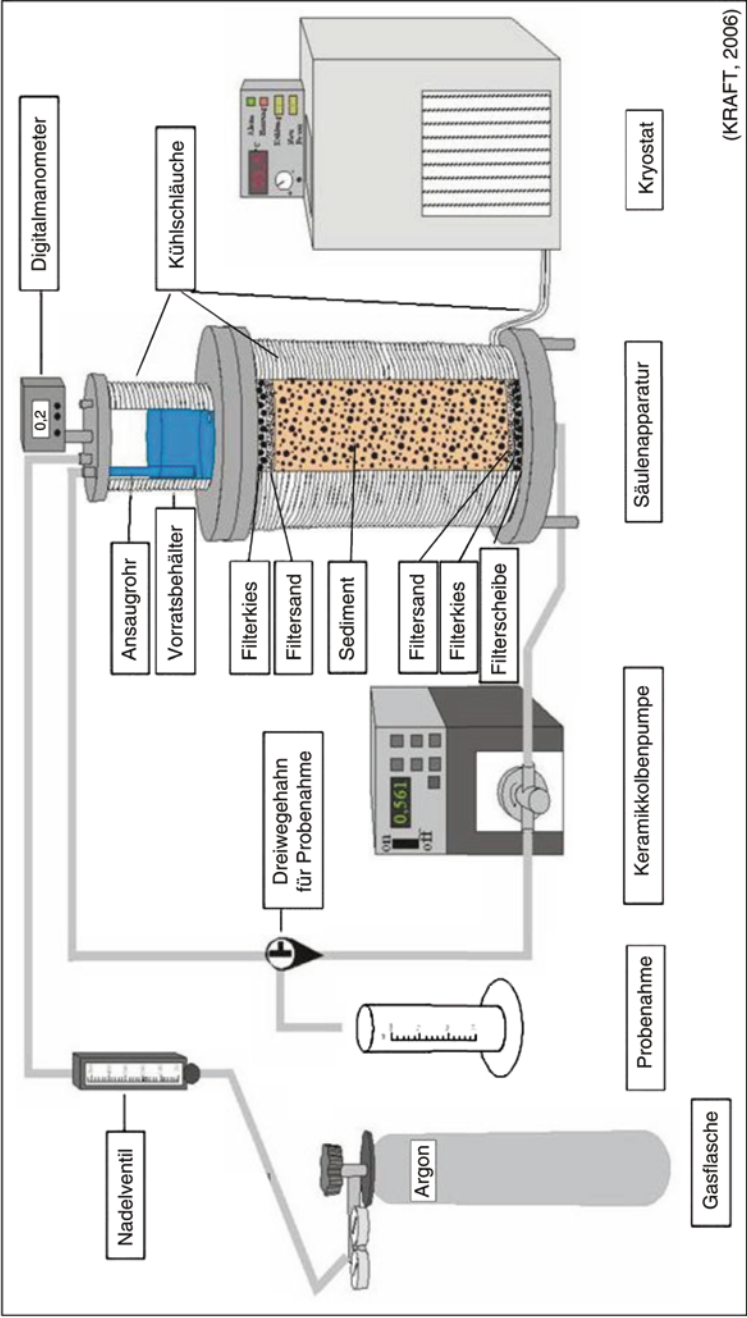


Abb. 11.8 Aufbau von Kreislaufsäulenversuchen zur Bestimmung des Nitratabbaus in einem Grundwasserleiter. (Aus Wisotzky et al. 2007)

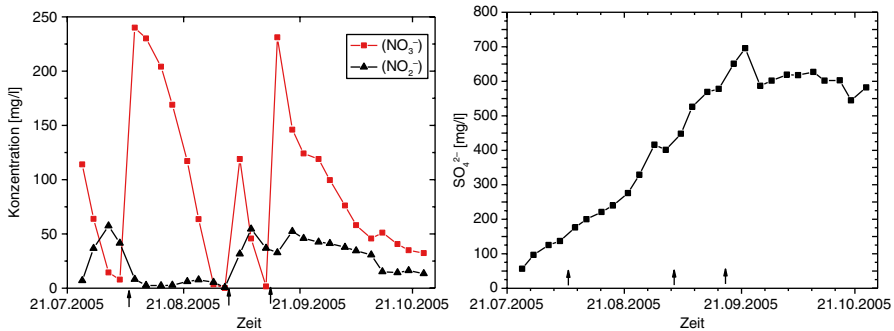


Abb. 11.9 Entwicklung der Nitrat- und Nitrit- (*links*) und der Sulfatkonzentration (*rechts*) in einem Kreislaufsäulenversuch mit sulfidhaltigen Gesteinen des Münsterländer Kiessandzugs in NRW (*Pfeile* symbolisieren eine Nitratzugabe). (Aus Wisotzky et al. 2007)

Korom (1992), der ein Review zu publizierten Denitrifikationsraten erstellte, gibt Daten zur Rate in der gesättigten Zone von 0,01 bis maximal 1,16 mg N/kg l Tag an. Die gemessenen Daten aus dem Münsterländer Kiessandzug sowie den Halterner Sanden liegen innerhalb der genannten Spannweiten.

Die ermittelten Daten können zusammen mit sedimentchemischen Daten (Pyritschwefelgehalt, C_{org} -Gehalt) zur Abschätzung der Nitratabbaukapazität in einem Grundwasserleiter genutzt werden. Dazu sollte die Nitratreintragsfracht in das Grundwasser abschätzend bekannt sein. Dies kann durch eine Beprobung der Grundwasseroberfläche (Abb. 11.3) zusammen mit der Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate oder durch Konzentrationsmessungen flacher Grundwassermessstellen erfolgen. Bei geringmächtigen Grundwasserleitern kann der so ermittelte Nitratinput direkt mit der bestimmten Nitratabbaukapazität bilanziert werden, um so eine Abschätzung zur Nitratabbaubeständigkeit zu erhalten. Besitzt der Grundwasserleiter eine hohe Mächtigkeit oder sind mehrere Grundwasserstockwerke vorhanden (s. Abschn. 10), so muss der Grundwasserzustrom bis zur Betrachtungstiefe durch hydraulische oder hydrochemische Untersuchungen im Vorfeld ermittelt werden.

Niedrige Nitratkonzentrationen in einem Grundwasserleiter können allgemein folgende drei Ursachen haben:

1. Geringe bis **fehlende Nitratreintragsmengen** (in reduzierenden Böden oder fehlende oder geringe Düngung/Extensivierung)
2. **Hohe Nitratabbaukapazität** des Grundwasserleiters (lithotroph oder organotroph)
3. **Altersbedingt** bisher nicht vorhandene Nitratkonzentrationen in der Fördertiefe bei mächtigen Grundwasserleitern oder bei Stockwerksbau und Förderung aus tieferen Stockwerken.

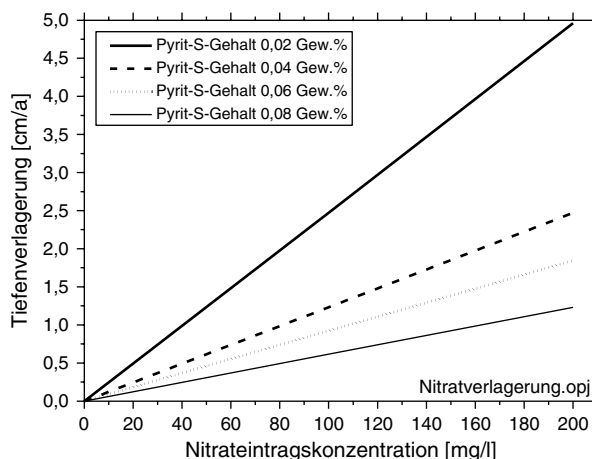
Insgesamt ist jedoch erst die Hauptursache für niedrige Nitratkonzentrationen in einem Untersuchungsgebiet zu ermitteln, bevor eine abschätzende Prognose zur weiteren Entwicklung der Nitratkonzentrationen im Förderwasser einer Wassergewinnung möglich wird.

11.4 Nitratbeständigkeit – Dauer eines Nitratdurchbruches in Förderbrunnen

Zur Bestimmung der Nitratbeständigkeit bzw. der Dauer eines Nitratdurchbruches in Förderbrunnen ist neben dem Nitratinput vor allem der Nitratabbau in einem Grundwasserleiter von Bedeutung. Um dies zu untersuchen, ist es notwendig, Gesteinsproben aus verschiedenen Entnahmetiefen zu gewinnen und abbaurelevante Eigenschaften wie die Verteilung der Sulfidschwefelgehalte (Pyrit-S-Gehalt) und der C_{org} -Gehalte zu bestimmen.

Anhand der gemessenen Pyritschwefelgehalte kann dann die zu erwartende reaktive Tiefenverlagerung von Nitrat berechnet werden. Für verschiedene geringe Pyritgehalte wurde die Nitrat-tiefenverlagerung in einem hypothetischen Grundwasserleiter in Abhängigkeit von der Nitratreintragskonzentration an der Grundwasseroberfläche berechnet und in Abb. 11.10 dargestellt. Es wird deutlich, dass bereits sehr geringe Pyritschwefelgehalte von 0,02 Gew.% einen erheblichen Einfluss auf die reaktive Nitratverlagerung in einem Grundwasserleiter haben. So führt ein Zustrom von 100 mg/l Nitrat mit dem Sickerwasser nur zu einer Tiefenverlagerung der Nitratbelastung von ca. 2,5 cm pro Jahr. Ohne die Denitrifikation bewegt sich die Nitratbelastungszone mit ca. 0,8 m pro Jahr in die Tiefe (Abb. 11.10). Bei stark pyrithaltigen Grundwasserleitern, wie sie in der Niederrheinischen Bucht beobachtet werden (s. Abschn. 10), kann deshalb von sehr hohen erwarteten Nitratdurchbruchsaltern in der Größenordnung von Jahrhunderten bis Jahrtausenden ausgegangen werden, da sich die Nitratbelastungsfront nur wenige Millimeter pro Jahr bei Pyritschwefelgehalten >0,1 Gew.% nach unten verschiebt. Dort besitzen die Grundwasserleiter somit eine lang anhaltende Nitratabbaukapazität, die jedoch unweigerlich bei anhaltend hoher Nitratbelastung der Grundwasserneubildung aufgebraucht wird.

Abb. 11.10 Berechnete Tiefenverlagerung von Nitrat in einem Grundwasserleiter in Abhängigkeit von der Nitratreintragskonzentration und dem Pyritschwefelgehalt des Gesteines ($n=0,3$, Grundwasserneubildung: 250 mm/a; konservative Nitratverlagerung: 0,83 m/a)



11.5 Nitratreduktion und Isotopie

Elemente, die mit unterschiedlichen Atommassen vorkommen, ermöglichen neben der herkömmlichen Bestimmung der Konzentration auch eine Messung der isotopischen Zusammensetzung. Mikrobiell katalysierte Reduktionsreaktionen führen bei einer generellen Bevorzugung der leichteren Isotope zu einer Anreicherung schwerer Isotope im verbliebenen Ausgangsstoff, was als Isotopenfraktionierung bezeichnet wird. Dies ermöglicht es, eine Unterscheidung zwischen mischungsbedingten und reduktionsbedingten Minderungsprozessen, z. B. beim Nitrat, treffen zu können. Mischungsbedingte Konzentrationsminderungen sollten bei einer einheitlichen Nitratquelle zu keiner Veränderung der Isotopenzusammensetzung führen. Anders ist dies bei reduktionsbedingten Minderungsprozessen, bei der eine erhebliche Veränderung der Isotopenzusammensetzung eintritt. Zur weiteren Hintergrundvertiefung s. Faure (1986), Clark und Fritz (1997), Hoefs (1997) sowie Kendall und McDonnell (2000) und Schulte (2004).

Stickstoff kommt stabil als ^{15}N - und ^{14}N -Isotop in der Natur vor. Die Isotopenzusammensetzung einer Substanz wird generell als Verhältnis des schweren Isotops (^{15}N) zum leichteren Isotop (^{14}N) gemessen und in der so genannten delta-Notierung im Vergleich zu einem Standard angegeben (Gl. 11.7).

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} = \left(\frac{\left[\frac{^{15}\text{N}_{\text{Probe}}}{^{14}\text{N}_{\text{Probe}}} \right]}{\left[\frac{^{15}\text{N}_{\text{Standard}}}{^{14}\text{N}_{\text{Standard}}} \right]} - 1 \right) * 1000 \text{ [‰]} \quad (11.7)$$

Um die isotopischen Effekte einer Nitratreduktion zu zeigen, werden nachfolgend Ergebnisse eines Säulenversuches bei Zugabe von Nitrat zu einem sulfidhaltigen und BTEX- und PAK-belasteten Grundwasserleiter illustriert (Wisotzky et al. 2005). Die Ergebnisse des Versuches werden gegen das ausgetauschte Porenvolumen aufgetragen. Ein ausgetauschtes Porenvolumen entspricht der Wassermenge, die zwischen Einlauf und Auslauf der Säule bei Markierung eines Wasserteilchens gemessen wird. Das Ergebnis zeigt, dass das zugegebene Nitrat im Durchlaufsäulenversuch stark gemindert wird (Abb. 11.11). Die Bilanz des Säulenversuches lässt eine Gesamtnitratminderung von 48 mmol Nitrat erkennen. Zu Beginn des Versuches wird neben der intensiven Nitratminderung eine starke Sulfatfreisetzung beobachtet, die eine lithotrophe Nitratreduktion in der Säule anzeigt. Aus der gemessenen Sulfatfreisetzung kann die alleinige Nitratminderung durch Pyritoxidation berechnet werden (vgl. Abb. 11.11). An ausgesuchten Wasserproben wurde zusätzlich nach Passage der Säule die Stickstoffisotopie im Restnitrat gemessen und in der rechten Darstellung der Abb. 11.11 ebenso dargestellt. Die starke Nitratminderung ist mit einer Zunahme der $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ -Werte von ca. 3 ‰ auf maximal 30 ‰ verbunden.

Die im Säulenversuch später beobachtete Nitratminderung ohne Sulfatfreisetzung kann auf eine organotrophe Nitratreduktion durch PAK-Zugabe des Wassers zurückgeführt werden. Auch dabei wurde eine Verschiebung der $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ -Werte zu

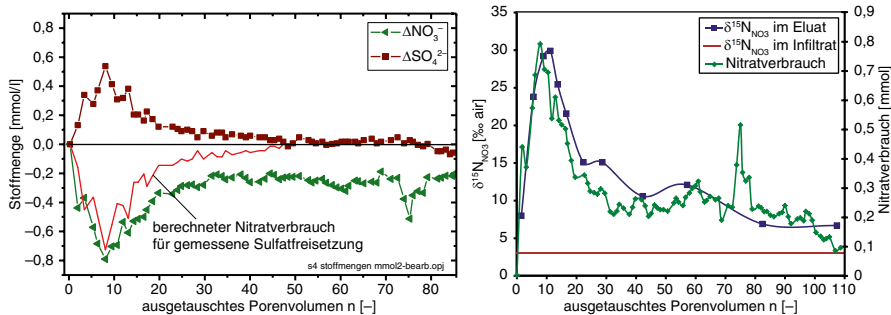


Abb. 11.11 Gemessene Nitrat- und Sulfatdifferenz in einem Durchlaufsäulenversuch gegen das ausgetauschte Porenvolumen (*links*) sowie die dabei gemessene Veränderung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Restnitrat. (Aus Wisotzky et al. 2005)

schwereren, positiveren Isotopendaten beobachtet. Das Beispiel zeigt, dass mikrobiell katalysierte Nitratreduktionsprozesse (Denitrifikation) sich damit auch anhand von Isotopenuntersuchungen nachweisen lassen. Dies wird von vielen Arbeiten zur Denitrifikation in Grundwasserleitern ebenso belegt und genutzt (z. B. Leuchs 1988; Kendall et al. 2000; Böttcher et al. 1990; Environmental Agency 2005).

Im Folgenden werden einige weitere Beispiele zum Verhalten von Nitrat in Grundwasserleitern dargestellt.

11.6 Beispiel 1: Zustrom nitrathaltigen oberflächennahen Grundwassers in das zweite Grundwasserstockwerk über ein „geologisches Fenster“ und Fehlen von Nitratreduktionsprozessen im Grundwasserleiter

Die Grundwasserförderung eines Wasserversorgungsunternehmens am linken Niederrhein wurde in den 1980er Jahren aus dem ersten in das zweite Grundwasserstockwerk verlagert, weil im oberflächennahen Grundwasser hohe Nitratkonzentrationen über 100 mg/l gemessen wurden. Die beiden Grundwasserstockwerke sind durch einen etwa fünf Meter mächtigen Tonhorizont hydraulisch voneinander getrennt (Abb. 11.12). Im Liegenden der Tonschicht lag zu Beginn der Förderung (1983) im zweiten Grundwasserstockwerk ein nitratreies Grundwasser vor (Abb. 11.13). Die zeitgleich analysierten niedrigen Chlorid- und Sulfatwerte um jeweils 10 mg/l zeigen darüber hinaus an, dass es sich um ein anthropogen gänzlich unbeeinflusstes Grundwasser handelte.

Im Nahbereich der Brunnen befindet sich ein „geologisches Fenster“, d. h. eine Fehlstelle in der Tonverbreitung, die einen direkten hydraulischen Kontakt des flachen und tieferen Grundwassers ermöglicht (Abb. 11.14). Die Aufnahme der Förderung im zweiten Grundwasserstockwerk führte zu einer Erhöhung des

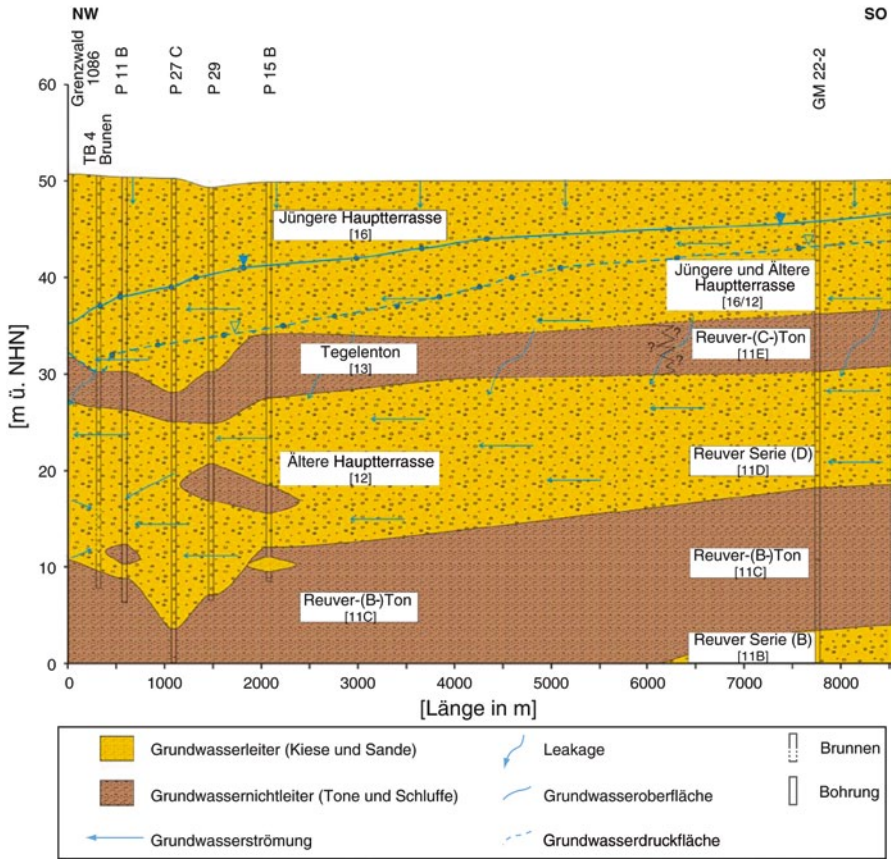


Abb. 11.12 Hydrogeologischer Längsschnitt durch das Einzugsgebiet des betrachteten Wasserwerks am linken Niederrhein

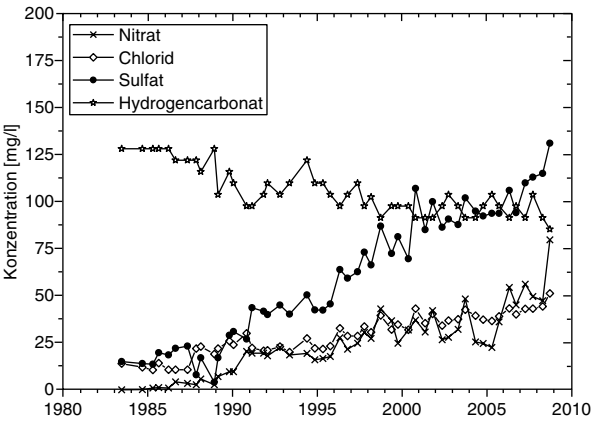


Abb. 11.13 Entwicklung verschiedener Anionenkonzentrationen einschließlich Nitrat im Rohwasser eines Brunnens des betrachteten Wasserwerks

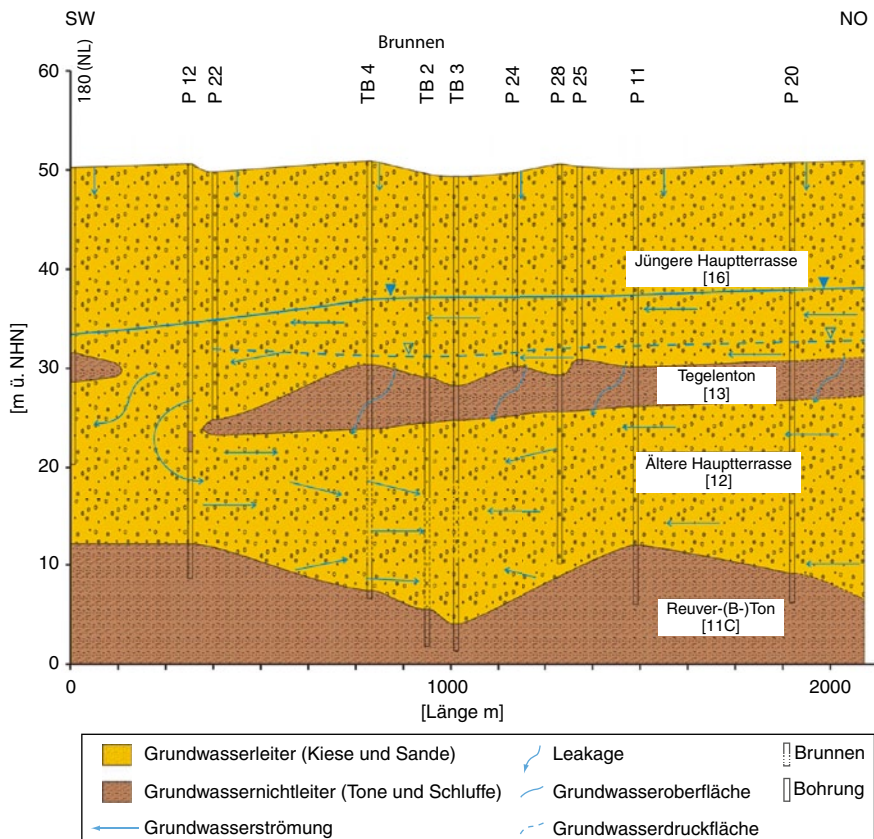


Abb. 11.14 Hydrogeologischer Schnitt durch das Einzugsgebiet des Wasserwerks zwischen dem geologischen „Fenster“ und dem oben betrachteten Förderbrunnen

Potenzialgefälles zwischen den beiden Grundwasserstockwerken. Somit verstärkte sich der Zustrom oberflächennahen Grundwassers, das durch hohe Nitratkonzentrationen von über 100 mg/l sowie einer höheren Gesamtmineralisation gekennzeichnet ist, durch das „Fenster“ in den Förderhorizont. Der daraus resultierende Anstieg der Nitratkonzentrationen im Rohwasser setzt wenige Jahre nach Beginn der Förderung ein und findet zeitgleich mit zunehmenden Chlorid- und Sulfatwerten statt (Abb. 11.13). Diese zeitliche Parallelität belegt einen gleichzeitigen Transport dieser Wasserinhaltsstoffe und damit ein fehlendes Nitratabbauvermögen des Grundwasserleiters, weil bei einer Nitratreduktion ein zeitverzögerter Anstieg der Nitratwerte im Vergleich zu den konservativen Ionen Chlorid und Sulfat zu erwarten wäre. Außerdem hätte sich ein Anstieg der beim Nitratabbau anfallenden Reaktionsprodukte (Gl. 11.1 und 11.2), d. h. entweder der CO_2 -gesamt- oder der Sulfatkonzentrationen ergeben müssen. Dies wurde jedoch nicht beobachtet, womit das Ausbleiben der Reaktionen unterstrichen wird (Abb. 11.13).

11.7 Beispiel 2: Zustrom nitrathaltigen oberflächennahen Grundwassers in das zweite Grundwasserstockwerk über den Ausstrich der stockwerkstrennenden Geringleiter und Ausbleiben von Nitratreduktionsprozessen im Grundwasserleiter

Im nächsten Beispiel ist der oberflächennahe Grundwasserleiter zusätzlich durch lokale Toneinschaltungen mit geringer räumlicher Verbreitung untergliedert. Die hydraulische Trennung des ersten und zweiten Hauptgrundwasserstockwerks ist hiervon nicht betroffen. Betrachtet werden Analysen von Proben aus zwei Messrohren eines Messstellenbündels.

Die lokalen Toneinschaltungen und die hydrochemische Schichtung des Grundwassers sorgen dafür, dass an der Basis des ersten Grundwasserstockwerks in den 1980er Jahren keine anthropogenen Einflüsse erkennbar sind (Abb. 11.15 oben). Sowohl die niedrigen Chlorid- als auch die fehlenden Nitratwerte belegen diese Einschätzung. Im Jahr 1990 kann ein deutlicher Anstieg der Chlorid- und der Nitratkonzentrationen beobachtet werden. Wie im Fall des Zustroms nitratreichen Grundwassers durch ein „Tonfenster“ zu den Brunnen eines Wasserwerks (Abb. 11.13) belegt die zeitliche Parallelität des Chlorid- und Nitratdurchbruchs auch hier das vollständige Fehlen eines Nitratabbaupotenzials im Grundwasserleiter. Reduktionsreaktionen hätten ansonsten zu einem verzögerten Anstieg des Nitrats im Vergleich zum Chlorid geführt (vorheriges Beispiel im Abschn. 11.6, Abb. 11.15).

Während die Analysen der Proben aus dem zweiten Grundwasserstockwerk bis 2006 ebenfalls keine anthropogenen Einträge erkennen ließen, ist in den Jahren 2007/2008 auch hier ein Konzentrationssprung aufgetreten (Abb. 11.15 unten). Da die beiden Stockwerke durch ein etwa 15 m mächtiges Tonpaket getrennt werden,

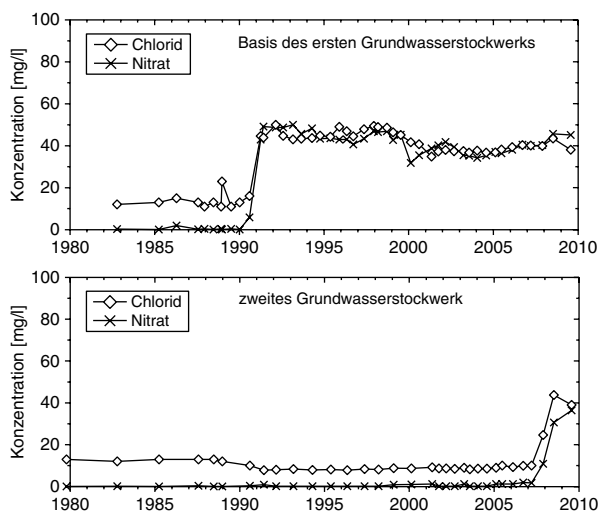


Abb. 11.15 Entwicklung der Nitrat- und Chloridkonzentrationen im Grundwasser einer Messstelle am linken Niederrhein an der Basis des ersten (*oben*) und innerhalb des zweiten Grundwasserstockwerks (*unten*)

ist von einem Zustrom oberflächennahen Grundwassers vom Rand der Tonverbreitung auszugehen. Auch hier findet keine Nitratreduktion statt, sodass erneut beide betrachteten Parameter (Nitrat und Chlorid) zeitgleich ansteigen und ein Konzentrationsniveau erreichen, das nahezu dem des ersten Grundwasserstockwerks entspricht.

11.8 Beispiel 3: Nitratdurchbruchskurven an verschiedenen Grundwassermessstellen als Beleg für eine Erschöpfung des Nitratabbaupotenzials

Durch das Ausstreichen von Tonhorizonten bestehen am Niederrhein an zahlreichen Stellen Wegsamkeiten zwischen ansonsten hydraulisch getrennten Grundwasserstockwerken. An solchen Ausstrichgrenzen kann oberflächennahes Grundwasser in das zweite Grundwasserstockwerk einströmen (s. vorheriges Beispiel im Abschn. 11.7). Diese Entwicklung wird oft durch Entnahmen aus den tieferen Leitern verstärkt, die z. B. im Zusammenhang mit den Sumpfungsmaßnahmen des Braunkohlenbergbaus oder der Grundwasserförderung zur Trinkwasserversorgung stehen.

Im dargestellten Beispiel zeigt sich in einem tieferen Leiter bereits seit Beginn der Analysen in den 1980er Jahren ein deutlicher anthropogener Einfluss, erkennbar an Chloridkonzentrationen um 70 mg/l und niedrigen, aber nachweisbaren Nitratkonzentrationen (Abb. 11.16).

Vergleicht man diese Messwerte mit den Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe im ersten Grundwasserstockwerk, so liegen dort ebenfalls Chloridkonzentrationen um 70 mg/l vor. Dieses Konzentrationsniveau des nicht von Abbau- oder Retardationsprozessen beeinflussten Parameters Chlorid ist typisch für das Grundwasser unter den umliegenden landwirtschaftlich genutzten Flächen und belegt den Zustrom des oberflächennahen Grundwassers in den tieferen Grundwasserleiter,

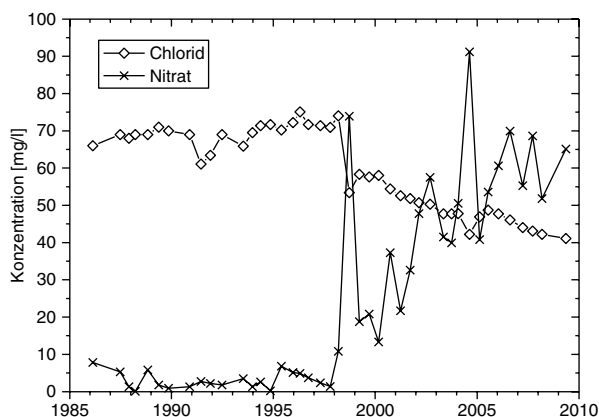
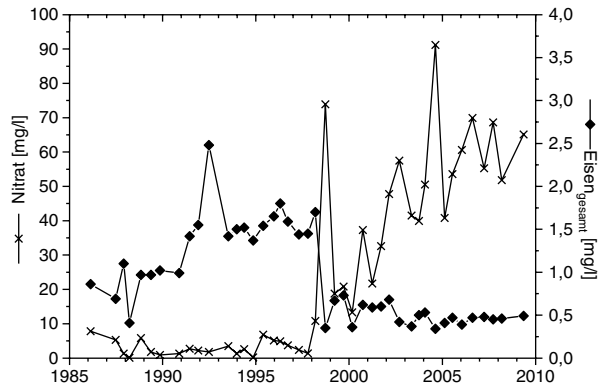


Abb. 11.16 Nitrat-Durchbruchskurve und Entwicklung der Chlorid-Konzentrationen im Grundwasser einer Messstelle am linken Niederrhein

Abb. 11.17 Gegenläufige Entwicklung der Nitrat- und der Eisenkonzentrationen im Grundwasser der betrachteten Messstelle



dessen Chloridkonzentrationen an Standorten ohne anthropogene Einflüsse bei etwa 10 mg/l liegen würden (s. Abb. 11.13).

Da im oberflächennahen Grundwasser Nitratkonzentrationen von bis zu 150 mg/l auftreten, ist bis Mitte der 1990er Jahre von einer Nitratreduktion im zweiten Grundwasserstockwerk auszugehen. Im Jahr 1998 zeigt der beginnende Durchbruch hoher Nitratkonzentrationen die Erschöpfung des Nitratabbaupotenzials des Grundwasserleiters an. Der mit dieser Entwicklung verbundene Wechsel der Redoxbedingungen von reduzierenden zu oxidierenden Verhältnissen lässt sich neben den Nitratwerten auch durch die Abnahme der Eisen_{gesamt}-Konzentrationen belegen (Abb. 11.17). Während das Grundwasser vor 1998 meist Eisenkonzentrationen >1 mg/l aufweist, wird mit Beginn des Nitratdurchbruches eine deutliche Abnahme der Eisenkonzentration auf ca. 0,5 mg/l beobachtet. Die Jahre vor dem Nitratdurchbruch sind von tendenziell steigenden Eisenkonzentrationen begleitet (Abb. 11.17). Nach diesem Milieuwechsel kann von einem weiteren Anstieg der Nitratkonzentrationen entsprechend des Zustroms aus dem ersten Stockwerk ausgegangen werden.

11.9 Beispiel 4: Rückgang der Nitratkonzentration durch großräumige Infiltration nitratfreien Wassers

Mit den Sumpfungsmaßnahmen zur Trockenhaltung der Braunkohlentagebaue am Niederrhein sind großräumige Grundwasserabsenkungen verbunden. Im Gebiet nördlich des Tagebaus Garzweiler werden an annähernd 200 Einzelstandorten jährlich über 50 Mio. m³ Wasser in verschiedene Grundwasserleiter infiltriert, um die negativen Auswirkungen sinkender Grundwasserstände für die angrenzenden Feuchtgebiete und für die ansässigen Wasserversorgungsunternehmen zu minimieren (vgl. Abschn. 7).

Bei dem infiltrierten Wasser handelt es sich um Sumpfungswasser des Tagebaus Garzweiler, das nach einer Enteisung und Entmanganung über große Rohrleitungsnetze zu den Infiltrationsstandorten (Sickerschlitze, Brunnen) transportiert

wird. Da es sich überwiegend um Grundwasser aus tieferen Leitern bis 220 m unter Geländeniveau handelt, weist es geringe Konzentrationen anthropogen geprägter Inhaltsstoffe auf. Folgende gleichbleibende Anionenkonzentrationen werden analysiert:

Nitrat:	0 mg/l
Chlorid:	25 mg/l
Sulfat:	50 mg/l
Hydrogenkarbonat:	340 mg/l

Mit den Infiltrationsmaßnahmen wurde in großem Umfang Anfang der 1990er Jahre begonnen. Seitdem breitet sich das Wasser ausgehend von den Infiltrationsanlagen mit der Grundwasserströmung aus. Die Ausbreitung wird mit Hilfe des Parameters Hydrogenkarbonat überwacht, weil hier die Konzentrationsunterschiede zwischen dem natürlichen Grundwasser mit 20 bis 140 mg/l und dem Infiltrationswasser mit 340 mg/l HCO_3^- am größten sind. Durch den Vergleich der Hydrogenkarbonat-Hintergrundwerte mit den vom Infiltrationswasser beeinflussten Konzentrationen lässt sich für die einzelnen Messstellen ein prozentualer Mischungsanteil berechnen. Die Ergebnisse dieser Berechnung werden über ein KRIGING-Verfahren flächenhaft dargestellt (Abb. 11.18).

Im vorliegenden Beispiel betreibt ein Wasserversorgungsunternehmen eine Brunnengalerie mit elf Brunnen im ersten Grundwasserstockwerk, die annähernd senkrecht zur Grundwasserströmungsrichtung angeordnet sind (Abb. 11.18). Im Einzugsgebiet der Brunnen werden über zwei Sickerschlitze insgesamt etwa 1 Mio. m³ Wasser pro Jahr in den oberflächennahen Grundwasserleiter infiltriert. Das Infiltrationswasser strömt auf die Galerie zu und beeinflusst die Rohwasserbeschaffenheit vor allem in den nordöstlichsten Brunnen 6 bis 11 (Abb. 11.18).

Betrachtet man die Rohwasserbeschaffenheit außerhalb des vom Infiltrationswasser beeinflussten Bereichs, liegen beispielsweise im Brunnen 2 gleichbleibend hohe Nitratkonzentrationen um 80 mg/l vor (Abb. 11.19 oben). Über den gesamten Betrachtungszeitraum ergeben sich keine nennenswerten Veränderungen der Rohwasserbeschaffenheit. Demgegenüber ist im infiltrationswasserbeeinflussten Brunnen 10 seit 2001 eine deutliche Veränderung der Rohwasserbeschaffenheit zu beobachten. Die Ganglinien lassen einen Rückgang der Nitratwerte von etwa 80 mg/l auf unter 10 mg/l erkennen (Abb. 11.19 unten). Während die Sulfat- und Chloridkonzentrationen entsprechend deren geringen Werten im Infiltrationswasser (s. o.) ebenfalls deutlich gesunken sind, hat sich ein starker Anstieg der Hydrogenkarbonatwerte ergeben. Hydrogeochemische Prozesse spielen hier praktisch keine Rolle. Es handelt sich bei den beobachteten Veränderungen um eine nahezu konservative Zumischung des Infiltrationswassers zum natürlichen Grundwasser, die im Nahbereich der Infiltrationsstandorte einer vollständigen Verdrängung gleichkommt (Abb. 11.18).

Stellt man für den Parameter Nitrat die aktuellen Konzentrationen den langjährig gemittelten Hintergrundwerten gegenüber, lassen sich sowohl die absoluten Konzentrationsabnahmen als auch die Erstreckung der Infiltrationswasserfahne innerhalb der Brunnengalerie erkennen (Abb. 11.20). Während die Brunnen 1 bis 3 keine

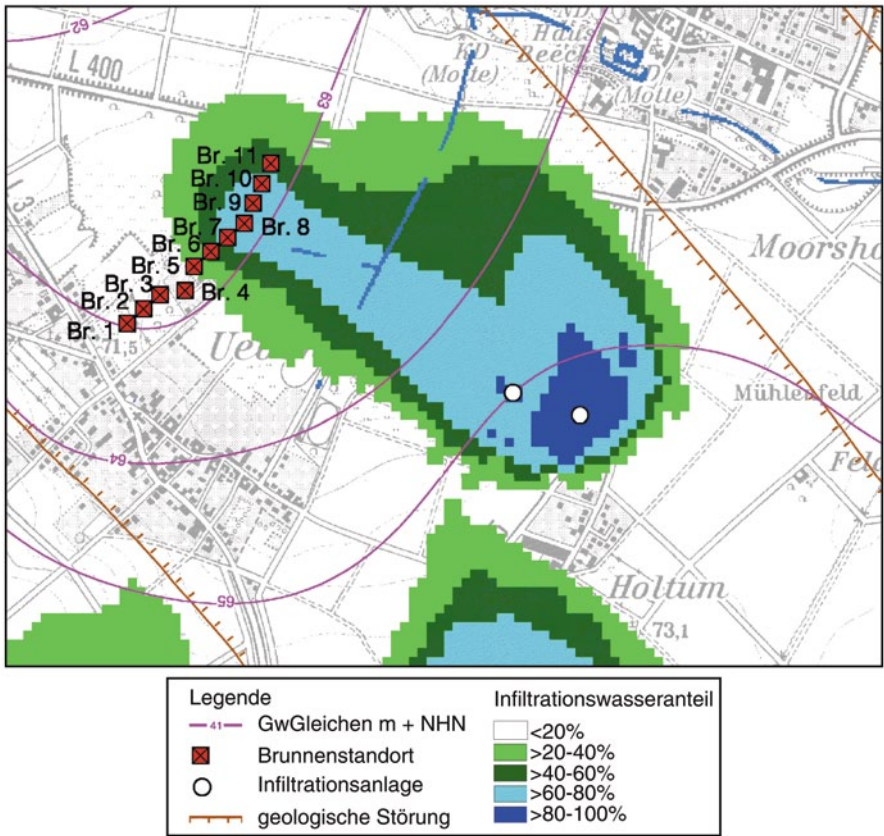


Abb. 11.18 Lageplan der Brunnengalerie des betrachteten Wasserwerks mit Lage der Infiltrationsstandorte und der für diesen Standort berechneten Infiltrationswasseranteile im Grundwasser

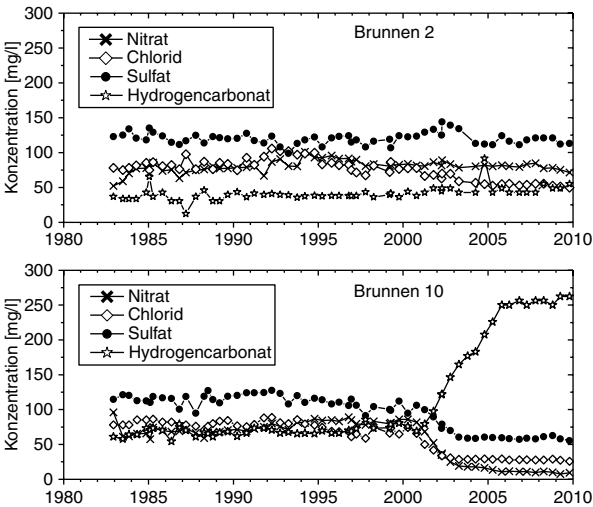
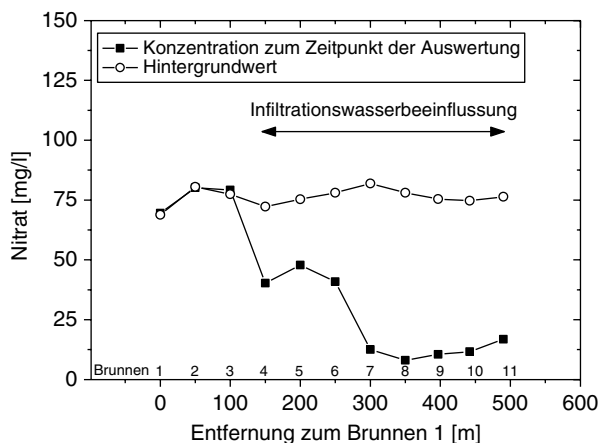


Abb. 11.19 Entwicklung ausgewählter Anionenkonzentrationen im Rohwasser eines Brunnens ohne Beeinflussung durch Infiltrationswasser (*oben*, Brunnen 2) und mit Beeinflussung durch Infiltrationswasser (*unten*, Brunnen 10). Zur Lage der Brunnen s. Abb. 11.18

Abb. 11.20 Nitratprofil durch die Brunnengalerie. Zur Lage der Brunnen s. Abb. 11.18



Infiltrationswasserbeeinflussung zeigen, ist in allen anderen Brunnen eine deutliche Konzentrationsabnahme festzustellen. Die Brunnen 7 bis 11 liegen im Fahnenzentrum, sodass die Rohwasserproben nur noch Nitratkonzentrationen um 10 mg/l aufweisen (Abb. 11.18).

Literatur

- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2. Ausgabe, Balkema Publishers, Leiden, 649 S.
- BÖTTCHER, J., STREBEL, O., VOERKELIS, S., SCHMIDT, H.-L. (1990): Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114, 413–424 S.
- BROERS, H.P. (2005): Nitrate reduction and pyrite oxidation in the Netherlands. In: RAZWSKA-JAWOREK, L., SADURSKI, A. (Hrsg.): Nitrates in groundwater, Balkema Publishers, Leiden, 141–147 S.
- BRUMM, A. (1991): Untersuchungen zum Transportverhalten von gelösten anorganischen Gülleinhaltsstoffen in wassergesättigtem Sand. *Meyniana*, 43, 33–57 S.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (2005): Die Wasserrahmenrichtlinie – Ergebnisse der Bestandsaufnahme 2004 in Deutschland, 121 S., Berlin.
- CLARK, I. & FRITZ, P. (1997): Environmental isotopes in hydrogeology, Lewis Publishers, Boca Raton, 328 S.
- CREMER, N., OBERMANN, P., WISOTZKY, F. (2003): Mobilization of nickel, cobalt and arsenic in a multi-aquifer formation of the Lower Rhine valley: Identification and modeling of the processes controlling metal mobility. In: SCHULZ, H.-D., HARDELER, A. (Hrsg.): Geochemical processes in soil and groundwater, Wiley-VCH, Weinheim, 485–497 S.
- ENVIRONMENTAL AGENCY (2005): Attenuation of nitrate in the sub-surface environment. Science report SC030155/SR2, 100 S.
- FAUER, G. (1986): Principles of isotope geology, John Wiley & Sons, New York, 589 S.
- HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry, Springer Verlag, Berlin, 201 S.
- HOUBEN, G., BÄBLER, N., MARTINY, A., LANGGUTH, H.-R., PLÜGER, W.-L. (2001): Modellansätze zur langfristigen Entwicklung der Grundwasserqualität im Bourtanger Moor (Emsland). *Grundwasser*, 6, 3, 103–112 S.

- KENDALL, C. & McDONNELL, J.J. (2000): Isotope tracers in catchment hydrology, Elsevier Science Publishers, 839 S.
- KÖLLE, W., STREBEL, O., BÖTTCHER, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierten Grundwasserleiter. *Vom Wasser*, 61, 125–147 S.
- KÖLLE, W., STREBEL, O., BÖTTCHER, J. (1985): Formation of sulphate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Water Supply*, 3, 35–40 S.
- KOROM, S.F. (1992): Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resources Research*, 28, 6, 1657–1668 S.
- LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1995): Arbeitskreis Grundwasserbeschaffenheit Nitrat, Berlin.
- LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter. *Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch*, 52, 106 S.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NRW (2002): Grundwasserbericht 2000, 269 S.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NRW (2003): Die Nitratbelastung des Grundwassers in Nordrhein-Westfalen, 118 S.
- OBERMANN, P. (1982): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. *Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch*, 42, 217 S.
- OBERMANN, P. (1985): Die Belastung des Grundwassers aus landwirtschaftlicher Nutzung aus heutiger Sicht. In: NIEDER, H., KUNTZE, H., HEYNS, K., OBERMANN, P., KOHLMAYER, M. (Hrsg.): *Nitrat im Grundwasser*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 53–64 S.
- OBERMANN, P., ZEPP, H., WISOTZKY, F., MIESELER, T., BRIX, H. (2004): Weiterentwicklung einer Methode zur Messung des Stickstoffaustrages landwirtschaftlich genutzter Flächen – Teil 1 und 2. In: ATV-DVWK (Hrsg.): *ATV-DVWK-Themen*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, 177 S.
- POSTMA, D., BOESEN, C., KRISTIANSEN, H., LARSEN, F. (1991): Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research*, 27, 2027–2045 S.
- ROHMANN, U. & SONTHEIMER, H. (1985): Nitrat im Grundwasser – Ursachen, Bedeutung, Lösungswege. *Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe*, 468 S.
- SCHEFFER, B. & WALTHER, W. (1988): Stickstoffumsetzungen im Boden und Folgen für die Nitrat auswaschung. *Gas- und Wasserfach, Wasser, Abwasser*, 129, 451–456 S.
- SCHULTE, U. (2004): Identifizierung von Stickstoffquellen über Isotopenuntersuchungen. In: BENDER, S., WISOTZKY, F., WOHLNICH, S. (Hrsg.): *Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten – Nitrat im Grundwasser*, 5, 38–47, Bochum.
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2009): Produzierendes Gewerbe – Düngemittelversorgung.
- UMWELTBUNDESAMT (2005): Umweltdaten online unter www.env-it.de/umweltdaten/jsp/document.do?event=download. Zugriff am 14.2.05 und www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/ow_s5_2.htm. Zugriff am 17.10.05
- UMWELTBUNDESAMT (2009): *Fakten zur Umwelt*, Ausgabe 2009.
- VAN BEEK, C.G.E.M., HETTINGA, F.A.M., STRAATMAN, R. (1989): The effect of manure spreading and acid deposition upon groundwater quality in Vierlingsbeek, the Netherlands. *IAHS Pub.*, 185, 155–162 S.
- WALTHER, W. (1999): Diffuser Stoffeintrag in Böden und Gewässer. *Teubner-Reihe Umwelt*, 310 S.
- WISOTZKY, F. & FRENTJEN, H. (2005): Hydrogeologische Effizienzkontrolle einer Kooperation zwischen Wasser- und Landwirtschaft – Schüttensteiner Wald, Bocholt. Unveröffentl. Bericht, Ruhr-Universität Bochum, 45 S., Bochum.
- WISOTZKY, F., MIESELER, T., BRIX, H., ZEPP, H., OBERMANN, P., DENZIG, D. (2004): Beprobung der Kapillarzone – Eine neue Methode zur Bestimmung des Nitratreintrages in das Grundwasser. In: BENDER, S., WISOTZKY, F., WOHLNICH, S. (Hrsg.): *Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten – Nitrat im Grundwasser*, 5, 32–37 S., Bochum.

- WISOTZKY, F., SCHULTE, U., FRENTJEN, H., EISENBERG, V., KLUGE, M., MICKE, D. (2005): Hydro- und isotopengeochemische Untersuchungen sowie Indikatoren von (E)NA-Prozessen an einem ehemaligen Gaswerksstandort. In: WISOTZKY, F., WOHNLICH, S. BENDER, S. (Hrsg.): Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten – Natürliche Schadstoffmin- derung (NA) im Grundwasser, 6, 24–34 S., Bochum.
- WISOTZKY, F., MÄURER, D., KRAFT, C. (2007): Angewandte Beispiele zur Hydrochemie tiefer Grundwässer. In: BENDER, S., WOHNLICH, S., WISOTZKY, F. (Hrsg.): Bochumer Grundwassertag: Bewirtschaftung tiefer Grundwässer. Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, Heft 11, 17–25 S.
- WOHNLICH, S., WISOTZKY, F., KRAMER, M. (2005): Hydrogeologische, bodenkundliche und hydrogeochemische Untersuchungen zur Nickelmobilität im Grundwasser im Einzugsgebiet einer Wassergewinnungsanlage im Bereich der Sennesande. Unveröffentl. Bericht, Ruhr-Uni- versität Bochum, 112 S., Bochum.
- <http://www.dhm.de/lemo/objekte/statistik/duenger/index.html>

Kapitel 12

Hydrogeologische Verhältnisse in einem Karst- (Hellweggebiet inklusive der Paderborner Hochfläche) und Kluftgrundwasserleiter (zentrales Münsterland)

12.1 Karstgrundwasser der Plänerkalke (Cenoman und Turon)

Das Hellweggebiet ist der südliche Teil des Münsterländer Kreidebeckens, das im Osten an die Paderborner Hochfläche angrenzt. Der Name „Hellweg“ geht auf die Bezeichnung eines Teilstücks eines alten Handels- und Pilgerwegs zurück, der sich wahrscheinlich seit vorgeschichtlicher Zeit entlang des südlichen Randes des Ruhrgebiets und weiter entlang des Höhenrückens des Haarstrangs in ostwestlicher Richtung erstreckt.

Unterhalb des alten Hellweges treten Kluft-/Karstgrundwasserleiter der Oberkreide an der Erdoberfläche auf (Plänerkalke des Turons). Die ursprünglich horizontal abgelagerten Schichten der Oberkreide wurden durch die Heraushebung des Rheinischen Schiefergebirges („Grundgebirge“) leicht schräg gestellt und fallen heute am Haarstrang mit 1° bis maximal 4° nach Norden ein (Unna 1985). Der Ausstrich der kalkigen Grundwasserleiter an der Erdoberfläche ermöglicht durch den Zutritt von Niederschlagswasser eine Neubildung von Grundwasser, das dem Gefälle des Leiters und der unterlagernden Gesteine nach Norden folgend abfließt. Die unterlagernden Cenomangesteine wie auch die gefalteten Gesteine des Devons und Karbons wirken überwiegend als Grundwassergeringleiter. Die gefalteten Gesteine des Devons und Karbons werden in den Abb. 12.1, 12.2 zusammenfassend als Grundgebirge bezeichnet.

Der Turongrundwasserleiter unterliegt aufgrund der CO₂-Gehalte der meteorischen Wässer einer intensiven Verkarstung. Überlagert werden die Cenoman- und Turongesteine von dem bis zu 800 m mächtigen Emschermergel, der den zentralen Grundwassergeringleiter des Münsterlandes bildet (k_f -Wert 10⁻⁹ bis 10⁻¹² m/s; Geologisches Landesamt NRW 1995; Abb. 12.1).

Aufgrund der Beckenstruktur der Münsterländer Kreidebucht und der darin enthaltenen Grundwasserfüllung mit Süßwasser und Sole kommt es zu einem Aufstau und zur Bildung von Stauquellen (Richter und Lillich 1975) im Bereich der durch den Emschermergel überlagerten Plänerkalke (Abb. 12.1). Die linienhafte Aufreihung der Stauquellen wird auch als Westfälische Quellenlinie am Hellweg bezeichnet (Abb. 12.1).

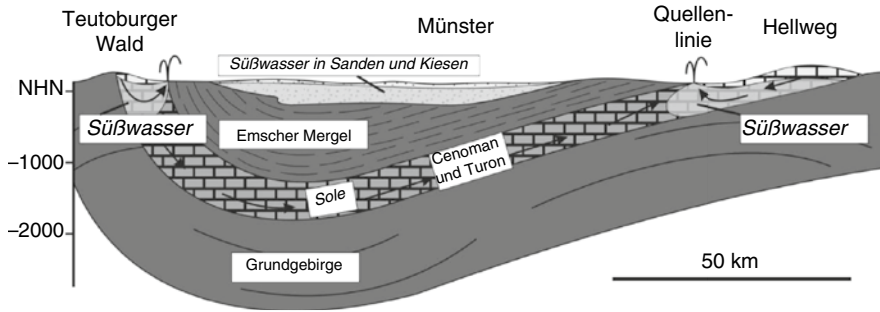


Abb. 12.1 Schematisches hydrogeologisches Profil (Nord-Süd) durch das Münsterländer Kreidebecken. (Verändert nach Michel 1995)

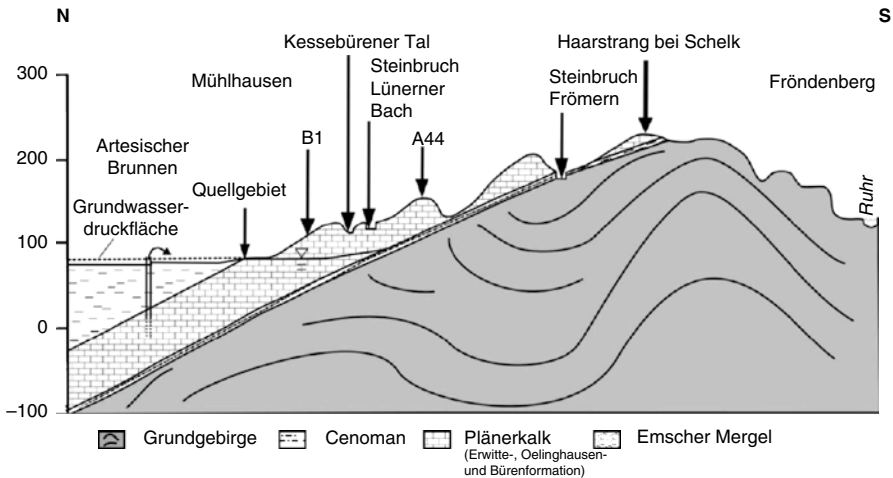


Abb. 12.2 Schematischer Profilschnitt im östlichen Ruhrgebiet zwischen Fröndenberg und Unna-Mühlhausen. (Verändert nach Hiss et al. 2008)

Der tiefere Bereich des Turongrundwasserleiters („Plänerkalke“) ist im zentralen Bereich des Münsterlandes mit hochsalinarem Grundwasser (Sole) erfüllt. Im Bereich der Emschermergelüberdeckung liegen Süßwasser und Sole nahe nebeneinander (Abb. 12.1, 12.2).

Im Bereich des Hellweges sind die Plänerkalke des Turons nur an wenigen Punkten im Münsterland aufgeschlossen. Einer dieser Punkte ist das Kessebürener Tal östlich von Unna zwischen Kessebüren und Mühlhausen (Abb. 12.3).

Im zentralen Münsterland ist der Turongrundwasserleiter mit stark Natriumchlorid-haltigem Grundwasser gefüllt. Das salzhaltige Grundwasser wird bei hohen NaCl-Konzentrationen auch als Sole bezeichnet und die Ionenkonzentration dann z. T. in Prozent angegeben (1 % = 10 g/kg gelöstes NaCl; Michel (1995) und Geologisches Landesamt NRW (1995)). Die Sole fließt in einigen Quellen sowie in



Abb. 12.3 Fotos der Plänerkalke im Kessebürener Tal östlich von Unna, welche die wassergängigen Trennflächen gut erkennen lassen. (Fotos: Wisotzky)

Bohrungen am Süd- und Nordrand des Münsterländer Beckens aus. Im Jahr 1855 beschrieb Huyssen noch über 130 natürliche und künstliche Soleaustritte, die heute als Folge der bergbaulichen Wasserhaltung im Ruhrgebiet weitgehend versiegt sind. Ein natürlicher Salzwasseraustritt wird heute noch südlich des Stadtgebietes von Salzkotten im östlichen Münsterland beobachtet (Solequelle Sültsoid). Die Salzproduktion aus Sole war die älteste Industrie Westfalens.

Heute wird die Sole des Münsterlandes in verschiedenen Heilbädern/Solebädern genutzt. Dazu zählen Rheine, Bad Laer, Bad Rothenfelde, Salzkotten, Bad Westerkotten, Bad Waldliesborn und Bad Sassendorf (Michel 1983; Harnischmacher 2007). Um einen Überblick über die Zusammensetzung der Sole zu geben, werden ausgesuchte Analysen in Tab. 12.1 dargestellt. Es wird erkennbar, dass die Natrium- und Chloridkonzentrationen der Sole meist oberhalb der Meerwasserkonzentration liegen. Durch die calcitische Zusammensetzung des Grundwasserleiters werden auch sehr hohe Konzentrationen an Calcium und an Hydrogenkarbonat sowie $\text{CO}_2^{\text{gesamt}}$ in den Solewässern vorgefunden.

Abbildung 12.4 zeigt das hydrogeologische Profil im südöstlichen Münsterland zwischen dem Möhnetal und Lippstadt. Auch dort werden die oben beschriebenen geologisch/hydrogeologischen Verhältnisse angetroffen. Im Bereich der Emschermergelüberdeckung werden nebeneinander Süßwasserquellen und meist nördlicher gelegene Solequellen oder Solebohrungen angetroffen.

Durch das Abtauchen der Kalkgesteine unter den Emschermergel herrschen dort subartesische bis artesische Verhältnisse (Abb. 12.2). Im Bereich von Unna-Mühlhausen ist eine größere Anzahl von nicht genutzten artesischen Brunnen angelegt worden, in denen Grundwasser der Plänerkalke frei austritt (Abb. 12.5). Meist wurden diese Brunnen nur angelegt, um örtlich den Grundwasserdruckspiegel abzusenken und damit eine Vernässung landwirtschaftlicher Nutzflächen zu verhindern. In den Sommer- und Herbstmonaten fallen die artesischen Brunnen z. T. trocken (Abb. 12.6).

Am Südostrand der Münsterländer Kreidebucht bauen die Plänerkalke des Cenomans und vor allem des Turons die Paderborner Hochfläche auf. In ihr treten die Plänerkalke ohne nennenswerte Überdeckung an der Geländeoberkante auf,

Tab. 12.1 Hydrochemische Kennwerte von Wasserproben der Sole des Münsterlandes aus den Plänerkalken des Turon und einem Vergleich zu Meerwasser. (Aus Tab. 4 in Michel et al. 1998)

	Bad Sassendorf ^a	Bad Westernkotten ^c	Hamm ^d	Meerwasser ^e
pH-Wert (–)	6,15 ^b	5,8 ^b	6,1 ^b	8,22
Elektr. Leitfähigkeit (µS/cm)	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Temperatur (°C)	14,6	20,2	30	25,0
Ca ²⁺ (mg/l)	1.048	1.783	1.787	412
Mg ²⁺ (mg/l)	191	239	248	1.292
Na ⁺ (mg/l)	17.755	28.800	29.631	10.768
K ⁺ (mg/l)	250	390	494	399
Fe ²⁺ (mg/l)	n. b.	20,1	25,5	0,002
Mn ²⁺ (mg/l)	n. b.	n. b.	n. b.	0,0002
NH ₄ ⁺ (mg/l)	n. b.	n. b.	n. b.	0,03
HCO ₃ [–] (mg/l)	1.355	1.760	1.736	142
SO ₄ ^{2–} (mg/l)	671	1.333	1.490	2.712
Cl [–] (mg/l)	28.895	47.000	47.998	19.353
NO ₃ [–] (mg/l)	n. b.	n. b.	n. b.	0,29
CO _{2ges.} (mg/l)	1.807	2.970	1.980	96
SI Calcit (–)	+0,05	0,11	+0,52	+0,76

^a Sole-Bohrung B18
^b Berechnet aus CO_{2frei} und HCO₃[–]
^c Solequelle 1
^d Haus Werries
^e Aus Nordstrom et al. 1979

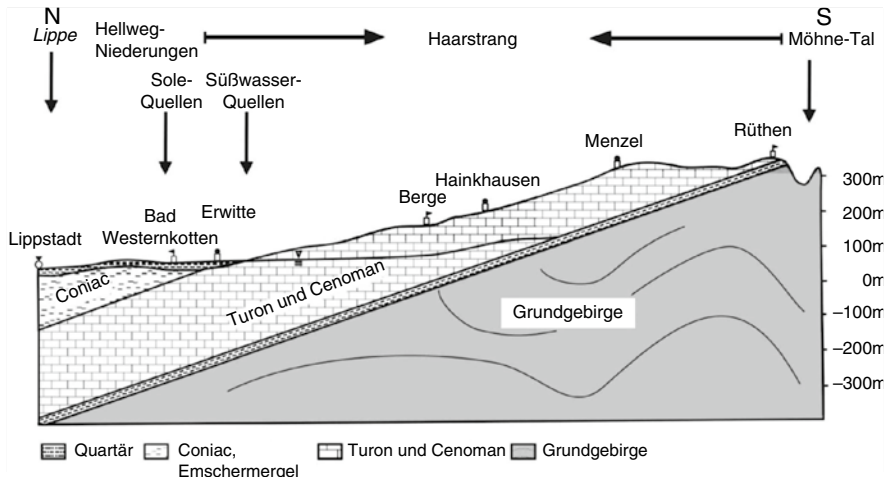


Abb. 12.4 Schematischer Profilschnitt im östlichen Münsterland zwischen Rüthen und Lippstadt. (Verändert nach Hofmann 1985)



Abb. 12.5 Fotos der artesischen Brunnen in Unna-Mühlhausen. (Fotos: Wisotzky)



Abb. 12.6 Fotos der gleichen (Abb. 12.5), aber trockenen artesischen Brunnen in Unna-Mühlhausen im Herbst 2009. (Fotos: Wisotzky)

woraus typische Karsterscheinungen wie Trockentäler, Dolinen (Erdfälle) sowie Bachschwinden und Karstquellen mit großer Schüttung resultieren. Die 350 bis 400 m mächtigen Kalk- und Kalkmergelsteine des Cenomans und Turons treten in einer 10 bis 25 km breiten Zone auf, die nach NW geneigt ist. Die an der Basis liegenden ca. 45 m mächtigen Cenoman-Grünsande und Cenoman-Mergel können im Vergleich zu den überlagernden Plänerkalcken als gering durchlässig angesehen werden und bilden die Basis des Karstgrundwasserleiters. Auch hier treten im Bereich der beginnenden Überdeckung durch den gering leitenden Emschermergel verstärkt Stauquellen mit z. T. großer Quellschüttung auf. Dies gilt für Bereiche der Lippe- und Jordanquelle in Bad Lippspringe, der Paderquellen in Paderborn sowie der kleineren Hederquelle in Salzkotten bzw. Upsprünge (Feige und Otto 2007; Grabert 1998; Abb. 12.7).

Aus dem Bereich des überdeckten Karstes fördern die Stadtwerke Paderborn sowie Bielefeld Grundwasser für die Trinkwasserversorgung. Aufgrund des Grundwassertransportes auf durch Lösung erweiterten Trennflächen werden innerhalb

Tab. 12.2 Hydrochemische Kennwerte von Wasserproben aus den Plänerkalken

	Tiefengrundwasser Paderborn, WW Diebesweg ^a	Jordan- Quelle, Bad Lippspringe ^b	Brunnen in den Labiatus-Schichten in Essen-Kray ^c	Unna- Mülhau- sen, Paschquelle, 25.04.09
pH-Wert (–)	7,38	6,7	6,9	7,04
El. Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	411	n. b.	1.085	1.114
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	11,8	9,9	13	11,1
Ca^{2+} (mg/l)	93	111	210	156
Mg^{2+} (mg/l)	2,3	2	24	3,7
Na^{+} (mg/l)	8,15	7	27	10,9
K^{+} (mg/l)	1,35	1	7	2,2
Fe^{2+} (mg/l)	<0,01	n. b.	0,1	n. b.
Mn^{2+} (mg/l)	<0,005	n. b.	0,01	n. b.
NH_4^{+} (mg/l)	<0,05	n. b.	n. b.	n. b.
HCO_3^{-} (mg/l)	254	244	353	360
SO_4^{2-} (mg/l)	25	59	245	49,3
Cl^{-} (mg/l)	13	14	33	33,2
NO_3^{-} (mg/l)	12	19	33	37,3
$\text{CO}_{2\text{ges}}$ (mg/l)	203	258	330	313
SI Calcit (–)	+0,1	–0,59	0	+0,06
PCO_2 (Vol.%)	0,88	3,7	3,5	2,5

^a Nach Belüftung; aus www.wasserwerke-paderborn.de; Zugriff 07.04.09

^b Geologisches Landesamt NRW 1984

^c Geologisches Landesamt NRW 1990

des Karstgrundwasserleiters hohe Fließgeschwindigkeiten von bis zu ca. 450 m pro Stunde beobachtet (Grabert 1998).

Der Hydrochemismus des Grundwassers der Plänerkalke wird nachfolgend anhand einer Darstellung von ausgesuchten Standorten beschrieben (Tab. 12.2).

Bei den dargestellten Grundwässern aus dem Bereich der Plänerkalke (Turon) in Ostwestfalen wird der typische Wasserchemismus eines calcitischen Karstgrundwasserleiters erkennbar (Tab. 12.2). Bei neutralen pH-Werten sind die Wässer durch dominierende Calcium- und Hydrogenkarbonatkonzentrationen bei meist hohen CO_2 -Partialdrücken geprägt. Der Sättigungsindex für Calcit wurde mit dem Programm PHREEQC (Parkhurst und Appelo 1999) berechnet und liegt, wie zu erwarten, bei Werten um Null. Einzig beim Grundwasser der Jordanquelle wird eine deutliche Untersättigung berechnet (Tab. 12.2).

12.2 Kluftgrundwasser im Emschermergel (Coniac)

Der Emschermergel wirkt generell als Grundwassergeringleiter. Er kann jedoch oberflächennah bis zu einer Tiefe von ca. 50 m geklüftet sein und enthält dann Kluftgrundwasser (Hahne und Schmidt 1982). Im zentralen Münsterland gibt es eine große Anzahl von Einzelgehöften, die aufgrund ihrer isolierten Lage nicht mit

Trinkwasser einer zentralen Wasserversorgung, sondern mit eigenen Hausbrunnen versorgt werden. Dort wird meist Grundwasser aus dem oberen, geklüfteten Bereich des Emschermergels gefördert.

Dieses Kluftgrundwasser enthält z. T. erhöhte Konzentrationen an Fluor, Bor, Strontium und Methan. Seit 1997 sind hohe Fluorkonzentrationen im Trinkwasser von Eigenwasserversorgungsanlagen im Münsterland ein bekanntes Problem. Aufmerksam auf das Problem machte ein Zahnarzt, der bei einem Kind Dentalfluorose diagnostizierte. Hervorgerufen wird die Erkrankung durch übermäßige Aufnahme von Fluor. Bekannt ist diese Erkrankung aus Ländern im Bereich des ostafrikanischen Riftsystems wie Kenia und Äthiopien, wo das Fluor vulkanischen Ursprungs ist. In Westafrika und Indien stammen hohe Fluorkonzentrationen im Trinkwasser meist von fluorhaltigen Mineralen und verursachen Zahn- und Skelettprobleme (Appelo und Postma 2005). Die daraufhin untersuchte Grundwasserqualität der Hausbrunnenanlage im Emschermergel ließ erkennen, dass die Fluorkonzentration bei 14,8 mg/l lag.

Der Geologische Dienst NRW sammelt seit dieser Zeit Hauswasseranalysen aus dem Emschermergel. Bei einem kooperativen Projekt des Geologischen Dienstes mit der Ruhr-Universität Bochum wurden alle Analysen (Anzahl: 156) gesichtet, elektronisch aufbereitet und ausgewertet. Bei neutralen pH-Werten, die auf die Auflösung von Calcitmineralen aus den Mergeln zurückgehen, werden meist deutlich erhöhte elektrische Leitfähigkeiten von mehr als 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen und ein Sättigungsindex für Calcit häufig um Null berechnet (Tab. 12.3). Die im Vergleich

Tab. 12.3 Mittelwerte, Minimum und Maximum von Wasseranalysen aus dem Emschermergel von Hausbrunnenanlagen. (Aus Wisotzky und Strobel 2006)

	Mittelwert	Minimum	Maximum	Anzahl
pH-Wert	7,63	6,72	8,80	142
El. Leitf. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1.871	129	7.430	149
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	14,5	6,2	23,1	149
Na^+ (mg/l)	399	11,6	1.200	156
K^+ (mg/l)	4,6	0,05	107	156
Ca^{2+} (mg/l)	41,5	0,4	206	156
Mg^{2+} (mg/l)	8,7	0,09	38,4	156
$\text{Fe}_{\text{ges.}}$ (mg/l)	0,1	0,0	3,7	156
$\text{Mn}_{\text{ges.}}$ (mg/l)	0,05	0,001	1,9	156
NH_4^+ (mg/l)	1,17	0,03	8,24	135
Cl^- (mg/l)	264	5	1.583	156
SO_4^{2-} (mg/l)	27,6	0,2	154	156
HCO_3^- (mg/l)	740	30,6	1.257	156
NO_3^- (mg/l)	1,5	0,0	42,3	156
Sr^{2+} (mg/l)	5,3	0,02	25,9	156
B (mg/l)	4,3	0,04	13,1	156
F^- (mg/l)	2,6	0,1	9,2	156
CH_4 (ml/l)	13,1	0,1	45,3	35
SI Calcit (–)	+0	–2,0	+0,85	156
SI Fluorit (–)	–1,12	–3,7	+0,11	156
PCO_2 (%)	1,29	0,008	16,2	156

zu oberflächennahem Grundwasser (s. Abschn. 8 und 9) erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten resultieren aus erhöhten Konzentrationen an Natrium, Hydrogencarbonat und Chlorid. Vorherrschend sind deshalb Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Wassertypen.

Neben diesen Hauptbestandteilen enthalten die Wasserproben in der Regel deutlich erhöhte Konzentrationen an Strontium, Bor, Fluor und Methan (Tab. 12.3). Im Mittel wurden ca. 5 mg/l Strontium, ca. 4 mg/l Bor und 2,6 mg/l Fluor analysiert. Im Vergleich zu den Grenzwerten der bei Drucklegung gültigen Trinkwasserverordnung (Bundesregierung 2001) werden im Grundwasser des Emschermergels, das zur Wasserversorgung der Hausbrunnen genutzt wird, zu hohe Konzentrationen an Ammonium, Fluorid, Chlorid, Bor und Natrium gemessen. Aufgrund nicht vorhandener Alternativen wird dieses Wasser bis heute genutzt. Mineralwasseranalysen von Wasserproben aus dem Emschermergel des Ruhrgebietes lassen dort auch häufig erhöhte Strontium- und Fluorkonzentrationen erkennen, was auf ein generelles Auftreten der Belastungsstoffe hinweist (Alberts et al. 1982; Michel et al. 1998). Bor und Methan werden in der Regel bei Mineralwasseranalysen nicht bestimmt.

Wasserproben aus dem Emschermergel mit elektrischen Leitfähigkeiten $> 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ zeichnen sich meist auch durch deutlich erhöhte Methankonzentrationen aus (Abb. 12.8, links). Tendenziell nehmen die gemessenen Methankonzentrationen mit der elektrischen Leitfähigkeit zu. Die Herkunft des Methans ist bisher nicht vollständig bekannt, jedoch vermuten Strobel und Wisotzky (2009) eine Entstehung aus den kohlehaltigen unterlagernden Gesteinen des produktiven Oberkarbons. Grundwasserproben aus dem Emschermergel und dem Münsterländer Kiessandzug südwestlich von Greven zeigen, dass hohe Methankonzentrationen und hohe Sulfatkonzentrationen sich ausschließen (Abb. 12.8, rechts). Das eingetragene Methan führt dort zu einer Sulfatreduktion im Grundwasserleiter des Emschermergels und des Münsterländer Kiessandzuges, weshalb sich stark methanhaltige Wasserproben durch sehr geringe bis fehlende Sulfatkonzentrationen auszeichnen.

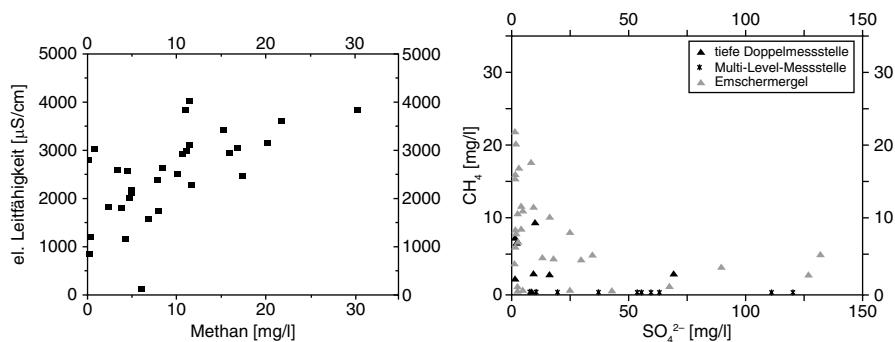


Abb. 12.8 (links) Verhältnis von Methankonzentration und elektrischer Leitfähigkeit von Grundwasserproben aus dem Emschermergel sowie (rechts) Verhältnis der Methankonzentration zur Sulfatkonzentration im Emschermergel von Grundwasserproben aus dem Münsterländer Kiessandzug. (Strobel und Wisotzky 2009)

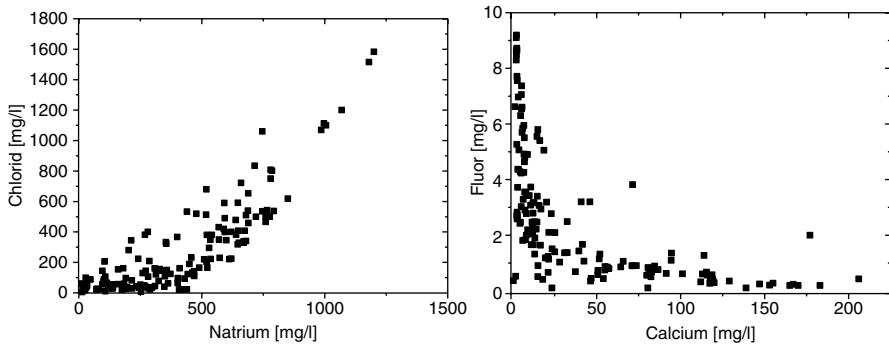


Abb. 12.9 Verhältnis der Natrium- und Chloridkonzentration (*links*) sowie der Calcium- und Fluorkonzentration (*rechts*) von Hausbrunnen im Emschermergel. (Aus Wisotzky und Strobel 2006)

Grundwasserproben aus dem Emschermergel weisen z. T. sehr hohe Natrium- und Chloridkonzentrationen auf, wobei eine positive Korrelation beider Parameter beobachtet wird (Abb. 12.9, links). Die hohen Natrium- und Chloridkonzentrationen stammen aus der Sole des unterlagernden Cenoman/Turon-Grundwasserleiters im Münsterland.

Trägt man die gemessenen Calcium- und Fluorkonzentrationen gegeneinander auf, so wird die negative Korrelation beider Parameter erkennbar (Abb. 12.9, rechts). Obwohl die berechneten Sättigungsindizes für das Mineral Fluorid meist schwach negative Werte erkennen lassen, deutet die negative Korrelation darauf hin, dass die Fluorkonzentration durch ein Gleichgewicht mit der Mineralphase Fluorit ($\text{CaF}_2(\text{s})$) entsprechend der Gl. 12.1 begrenzt wird.

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{F}^-]^2 = 10^{-10,6} \text{ mol}^3 / \text{l}^3 \quad (12.1)$$

Zum Erreichen des Löslichkeitsproduktes führen niedrige Calciumkonzentrationen zu hohen Fluorkonzentrationen und umgekehrt, wodurch eine negative Korrelation beider Parameter eintritt. Vergleichbares wie im Grundwasser des Emschermergels (Abb. 12.9, rechts) wird in vielen Grund- und Trinkwasserproben Äthiopiens beobachtet (s. Abschn. 2).

Literatur

- ALBERTS, B., FUNK, G. & MICHEL, G. (1982): Mineralwasser-Nutzung im Ruhrgebiet. Der Mineralbrunnen, 32, 294–315.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd Edition, Balkema Publisher, Leiden.
- BUNDESREGIERUNG (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001.

- FEIGE, W. & OTTO, K.H. (2007): Quellschwemmkegel – eine Sonderform temporärer Karstquellen auf der Paderborner Hochfläche. Aus http://www.lwl.org/LWL/Kultur/Westfalen_Regional/Naturraum/Geologie_Relief/Quellschwemmkegel (Zugriff 16.3.2009).
- GEYH, M.A. & MICHEL, G. (1979): Hydrochemische und isotonenphysikalische Entwicklung des Grundwassers im Paderborner Aquifer. – GWF Wasser/Abwasser, 120, 576–582 S.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1984): Hydrogeologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:50000, Blatt 4318 Paderborn mit Erläuterungen, Krefeld.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1990): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Blatt 4508 Essen mit Erläuterungen, Krefeld.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1995): Geologie im Münsterland, Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen – Landesbetrieb, Krefeld, 1995 S.
- GRABERT, H. (1998): Abriss der Geologie von Nordrhein-Westfalen, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- HAHNE, C. & SCHMIDT, R. (1982): Die Geologie des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes.
- HARNISCHMACHER, S. (2007): Salzgewinnung in Westfalen. Aus https://www.lwl.org/LWL/Kultur/Westfalen_Regional/Wirtschaft/Salzgewinnung (Zugriff 16.3.2009).
- HISS, M., MUTTERLOSE, J. & KAPLAN, U. (2008): Die Kreide des östlichen Ruhrgebiets zwischen Unna und Haltern. In: OBERRHEINISCHER GEOLOGISCHER VEREIN (Hrsg.): Geologische Exkursionen im Ruhrgebiet, 187–222 S.
- HOFMANN, M. (1985): Südliche westfälische Bucht: Von der Ems zur Möhne. In: FEIGE, W. & SCHÜTTLER, A. (Hrsg.): Westfalen in Profilen. Ein geographisch-landeskundlicher Exkursionsführer, Aschendorff, Münster, 115–131 S.
- HUYSEN, A. (1855): Die Soolquellen des Westfälischen Kreidegebirges, ihr Vorkommen und mutmasslicher Ursprung. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 7, 17–252 S.
- KREIS UNNA (1985): Geologischer Wanderführer – Rad- und Wanderwege zu den geologischen Naturdenkmälern im Kreis Unna., 53 S.
- MICHEL, G. (1983): Die Sole des Münsterländer Kreidebeckens. Neues Jahrbuch der Paläontologischen und Geologischen Abhandlungen, 166, 139–159 S.
- MICHEL, G. (1995): Grundwasser – Dargebot, Nutzung und Gefährdung. In GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1995): Geologie im Münsterland, Krefeld, 118–127 S.
- MICHEL, G., ADAMS, U. & SCHOLLMAYER, G. (1998): Mineral- und Heilwässervorkommen in Nordrhein-Westfalen und angrenzenden Gebieten. Geologisches Landesamt NRW, Krefeld.
- NORDSTROM, D.K., PLUMMER, L.N., WIGLEY, T.M.L., WOLERY, T.J., BALL, J.W., JENNE, E.A., BASSETT, R.I., CRERAR, D.A., FLORENCE, T.M., FRITZ, B., HOFFMAN, M., HOLDREN, G.R., LAFON, G.M., MATTIGOD, S.V., McDUFF, R.E., MOREL, F., REDDY, M.M., SPOSITO, G. & THRAIKILL, J. (1979): A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In: JENNE, E.A. (Hrsg.): Chemical modeling in aqueous systems, speciation, sorption, solubility and kinetics. Series 93, American chemical society, Washington, 857–892.
- PARKHURST, D.L. & APPELO, C.A.J. (1999): PHREEQC2 – A computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey water resources investigation report, Vol. 99-4259, Denver, Colorado, 312 S.
- RICHTER, W. & LILLICH, W. (1975): Abriss der Hydrogeologie, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 281 S.
- STROBEL, M. & WISOTZKY, F. (2009): Einfluss von Methaneinträgen auf die Hydrochemie des Münsterländer Kiessandzuges. – Grundwasser, 14, 33–45 S.
- WISOTZKY, F. & STROBEL, M. (2006): Geogene Grundwasserbelastungen im Emschermärgel des Münsterlandes. Unveröffentlichte Arbeit der Ruhr-Universität Bochum.

Kapitel 13

Hydrogeologisch-wasserwirtschaftliche Verhältnisse im Ruhrgebiet

Die hydrogeologischen Verhältnisse im zentralen Ruhrgebiet ähneln denen der Hellwegzone (s. Abschn. 12). Auf den gefalteten Festgesteinen des Karbons lagern Gesteine der Kreide diskordant auf, deren Mächtigkeit nach Norden zunimmt. Die Kreideüberlagerung beginnt zusammenhängend nördlich der Linie Mülheim–Essen–Bochum–Dortmund. Die Oberfläche der oberkarbonischen Gesteine fällt im Mittel mit ca. 3° nach Norden ein, sodass im Bereich der Lippe bereits Deckgebirgsmächtigkeiten von ca. 1.000 m erreicht werden. Die Oberkreidegesteine fallen ebenfalls mit wenigen Grad nach Norden ein. Die gefalteten Gesteine des Karbons (Abb. 13.1) wirken hydrogeologisch überwiegend als Grundwassergeringleiter. Jedoch führen die Sandsteine entlang ihrer Trennflächen sowie in Störungszonen Kluftgrundwasser, was sich an Namen wie „Flöz Wasserbank“ widerspiegelt. Oberflächennah kann zusätzlich eine Grundwasserführung in den durch Verwitterung und Bergbau entstandenen Auflockerungszonen auftreten. Die geklüfteten Gesteine des Karbons wurden in historischer Zeit oberflächennah für Einzelwasserversorgungen in Hausbrunnen lokal genutzt. Durch die tiefer bauenden Schachtanlagen wurden vor allem durch die aufgefahrenen Strecken, Schächte sowie nach Verbruch der ausgekohnten Steinkohlenflöze neue Wasserwegsamkeiten im Steinkohlengebirge geschaffen.

Die im austreichenden Oberkarbon früher betriebenen Schachtanlagen zur Steinkohlengewinnung wurden durch die Grundwasserführung der Gesteine in ihrem Abbau behindert, da z. T. ein direkter Zufluss der Niederschläge in die Grubenbaue möglich war. So beschreiben Hahne und Schmidt (1982) Grubenwasserzuflüsse bis zu 40 m³/min (Gesamtzufluss) für diese Schachtanlagen. In Abb. 13.4 werden diese ehemaligen Schachtanlagen als Typ „a“ bezeichnet.

Im Ausstrichbereich der Steinkohlenflöze begann der Steinkohlenbergbau in Pingen und flachen Schachtanlagen. Bis zur Einführung der Dampfmaschine zur Entwässerung der Bergwerke wurde das Grundwasser dort durch Erbstollen gefasst und dem natürlichen Gefälle folgend zum nächsten Oberflächengewässer abgeleitet. Eine Entwässerung der frühen Bergwerke war damit maximal bis zum Erreichen des Niveaus benachbarter Fließgewässer möglich. Die vom Wasser „befreiten“ angeschlossenen Bergwerke mussten dem Besitzer der Erbstollen ein Neuntel ihrer Steinkohlenförderung als Gegenleistung bezahlen („Stollenneuntel“).



Abb. 13.1 Sandsteine, Tonsteine und ein Steinkohlenflöz (Flöz Geitling 3) in einem Steinbruch in Witten (*links*: Steinbruch Dünkelberg) sowie Flözaufschluss in Sprockhövel (*rechts*: Flöz Schieferbank)

Die Fassung und Ableitung des Grundwassers auf einem Niveau, das knapp über dem Wasserspiegel eines benachbarten Oberflächengewässers liegt, hat bereits in den Anfängen des Bergbaus zum Versiegen von Quellen und Trockenfallen von Hausbrunnen geführt, die im Einzugsgebiet der Wasserhaltungsmaßnahmen des frühen Bergbaus liegen.

Durch den direkten Kontakt mit den einsickernden Niederschlägen ist die Wasserführung der Erbstollen starken jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Die in den karbonischen Gesteinen z. T. enthaltenen Pyritminerale werden durch die Belüftung des Gebirges z. T. oxidiert (s. Abschn. 7). In den austretenden Grundwässern der Erbstollen macht sich dies meist durch die Ausfällung des gelösten zweiwertigen Eisens als Eisen(III)-Hydroxidmineral an der Austrittsstelle mit entsprechender Rotfärbung bemerkbar (Abb. 13.2).

Die dem Karbon diskordant auflagernden Cenoman- und Turongesteine enthalten neben dem Grundwassergeringleiter Essener Grünsand (Abb. 13.3) die kalkigen Labiatus-Schichten, die als Kluftgrundwasserleiter wirksam werden. Im Geo-



Abb. 13.2 Fotos von Grundwasseraustritten und Erbstollen im Ruhrgebiet, in denen das durch Pyritoxidation gelöste Eisen durch Belüftung ausgefällt wird (*links*: Edeltraut-Erbstollen in Sprockhövel; *rechts*: Grundwasseraustritte im Ruhrtal in Bochum-Stiepel)



Abb. 13.3 Fotos des diskordant über gefalteten Oberkarbongesteinen lagernden Essener Grünsandes im Geologischen Garten in Bochum (*links*: Überblick; *rechts*: Ausschnitt)

logischen Garten in Bochum ist der Transgressionshorizont der Kreide über den gefalteten Gesteinen des Oberkarbons aufgeschlossen (Abb. 13.3). Überlagernd führen der Bochumer Grünsand und vor allem der Emschermergel zu einer starken Begrenzung der vertikalen Grundwasserflüsse in die betroffenen Bergwerke. Der Emschermergel wirkt im Ruhrgebiet als zentraler Grundwassergeringleiter und trennt hydraulisch die überlagernden und unterlagernden Gesteine (Tab. 13.1). Die auflagernden quartären Grundwasserleiter des Ruhrtals werden im Abschn. 8 beschrieben.

Der Emschermergel kann eine Gesamtmächtigkeit von 800 m erreichen, ist aber oberflächennah meist geklüftet und wirkt in diesen Bereichen als Kluftgrundwasserleiter (s. Abschn. 12). In der geologischen Karte des Blattes Essen von NRW (Geologisches Landesamt NRW 1990) wird der Emschermergel deshalb als Grundwasserleiter mit mäßiger bis geringer, örtlich wechselnder Trennfugendurchlässigkeit angegeben. Der größere Teil des mächtigen Schichtpakets ist jedoch als Grundwassergeringleiter ausgebildet und trennt oberflächennahe und tiefere Grundwasserstockwerke hydraulisch wirksam voneinander.

Tab. 13.1 Hydrogeologisch wichtige geologische Einheiten des südlichen und mittleren Ruhrgebiets und ihre hydrogeologische Einstufung. (Einstufung nach Blatt Essen der geologischen Karte (Geologisches Landesamt NRW 1990))

Geologische Einheit	Hydrogeologische Einstufung
Quartäre Sande und Kiese	Porengrundwasserleiter (Ruhrtal, Castroper Höhenschotter etc.)
Emscher-Mergel	Grundwassergeringleiter, der in den obersten Metern geklüftet ist (dort Kluftgrundwasserleiter)
Bochumer Grünsand	Grundwassergeringleiter
Labiatus-Schichten	Kluftgrundwasserleiter
Essener Grünsand	Grundwassergeringleiter
Gefaltetes Karbon	Grundwassergeringleiter, z. T. Kluftgrundwasserleiter

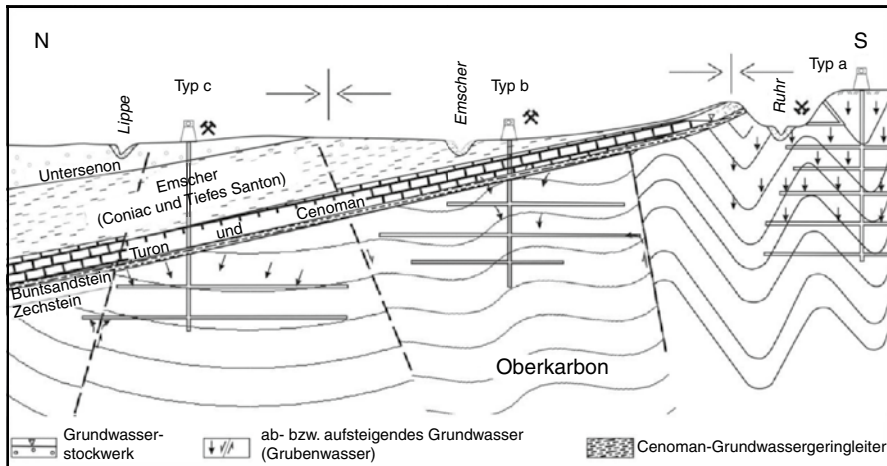


Abb. 13.4 Schematischer Schnitt durch das Ruhrgebiet. (Verändert nach Hahne und Schmidt 1982)

Im mittleren Ruhrgebiet bis etwa zur Emschermulde und einer Deckgebirgsmächtigkeit von bis zu 400 m werden Grubenwasserzuflüsse zwischen 0,5 und 10 m³/min als Gesamtzufluss zu den Schachtanlagen beobachtet (Hahne und Schmidt 1982). In Abb. 13.4 werden diese aktiven oder ehemaligen Schachtanlagen als Typ „b“ bezeichnet. Im nördlichen Ruhrgebiet mit Deckgebirgsmächtigkeiten von über 400 m werden wechselnde Zuflüsse von rund 1 m³/min in den einzelnen Schachtanlagen beobachtet (Hahne und Schmidt 1982). In der Schemazeichnung (Abb. 13.4) werden diese Schachtanlagen als Typ „c“ bezeichnet. Auch unter dem Einfluss von Bergsenkungen wird der Emschermergel trotz der mechanischen Verformungen bei Mächtigkeiten >100 m als hydraulische Barriere betrachtet (Jäger et al. 1990).

Das Grundwasser, das den stillgelegten und aktiven Schachtanlagen als Grubenwasser zufließt, wird gehoben und in die meist nächsten Hauptfließgewässer Ruhr, Emscher oder Lippe abgeleitet, um die aktiven Bergwerke vom Grundwasser zu befreien. Insgesamt werden ca. 90 Mio. m³ Grubenwasser pro Jahr gehoben und in die Oberflächengewässer abgegeben (Geopark Ruhrgebiet E. V. 2007). Dabei entfallen ca. 36 Mio. m³ auf die Ruhr, ca. 23 Mio. m³ auf die Emscher und ca. 19 Mio. m³ auf die Lippe sowie der Rest auf Direkteinleitungen in den Rhein. Im Bereich der Ruhr leiten die ehemaligen Bergwerke Heinrich (ca. 18,1 Mio. m³ für das Jahr 2005), Friedlicher Nachbar (ca. 8,3 Mio. m³ für das Jahr 2005) und Robert Müser (10,0 Mio. m³ für das Jahr 2005) in die Ruhr ein, ohne dass dadurch die Qualität des Ruhrwassers stark nachteilig beeinflusst wird. So steigen die als Indikatoren nutzbaren Konzentrationen von Natrium und Chlorid vom Wasserwerk Echthausen (oberstromig zur Grubenwassereinleitung; Na⁺: 18 mg/l; Cl⁻: 27 mg/l) bis zum Wasserwerk in Mülheim/Ruhr (unterstromig zur Grubenwassereinleitung;



Abb. 13.5 Förderung von Grubenwasser mit sehr leistungsstarken Pumpen auf einer aktiven Schachtanlage der DSK

Na^+ : 43,3 mg/l; Cl^- : 49 mg/l) nur geringfügig an (s. Abschn. 8). Im Gegensatz dazu erhöhen die Einleitungen die Mineralisation der betreffenden Hauptfließgewässer Emscher und Lippe (s. u.).

Im zentralen Ruhrgebiet wird der Wasserstand in den stillgelegten Bergwerken durch die zentrale Wasserhaltung meist auf ein Niveau von –445 m u. NHN bis –950 m u. NHN abgepumpt (Grigo et al. 2007). Abbildung 13.5 zeigt Fotos von leistungsstarken Pumpen, die auf einer Schachtanlage zur Entwässerung des Bergwerkes genutzt werden.

Die in Tab. 13.2 in ihrer chemischen Zusammensetzung dokumentierten Grubenwässer lassen bei neutralen pH-Werten den Einfluss der Entnahme aus größerer Tiefe durch erhöhte Wassertemperaturen von ca. 20 °C und darüber erkennen. Bei der Einleitung des Grubenwassers von Haus Aden in die Lippe wurde eine Temperatur von über 29 °C gemessen (Tab. 13.2). Aufgrund der Wassertemperaturen von meist mehr als 20 °C handelt es sich bei den gehobenen Grubenwässern definitionsgemäß um Thermalwässer. Die elektrischen Leitfähigkeiten von mehr als 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zeigen die deutlich erhöhte Mineralisation dieser Grundwasserproben. Die Mineralisation wird vor allem durch erhöhte Natrium- und Hydrogenkarbonat- sowie Chlorid- und Sulfatkonzentrationen verursacht.

Das gehobene Grubenwasser der Schachtanlagen Friedlicher Nachbar, Robert Müser und Heinrich wird direkt oder indirekt in die Ruhr abgeleitet. Im Vergleich zum Oberlauf der Ruhr, wo elektrische Leitfähigkeiten meist zwischen 300 und 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen werden (s. Abschn. 8) führen die Grubenwassereinleitungen zu einer Erhöhung der Mineralisation des Ruhrwassers, die aber insgesamt als gering angesehen werden kann.

Das Wasser der Schachtanlage Haus Aden wird in die Lippe eingeleitet. Der Sättigungsindex für Calcit lässt eine deutliche Übersättigung der Wasserproben erkennen (Tab. 13.2). Der sehr hohe CO_2 -Partialdruck führt an den Einleitstellen zu einer CO_2 -Entgasung und einer auch daran gekoppelten weißen Calciumkarbonat-ausfällung im Bereich der Grubenwassereinleitung Robert Müser und Haus Aden (Abb. 13.6, rechts).

Tab. 13.2 Hydrochemische Analysen des gehobenen Grundwassers („Grubenwassers“) der Schachtanlagen Friedlicher Nachbar in Bochum (Analyse vom 15.05.1987; El. Leitfähigkeit bei 20 °C), Robert Müser in Bochum (Analyse vom 06.05.2009), Heinrich in Essen (Analyse vom 04.08.2008) sowie Haus Aden, die in die Lippe ableitet (Analyse vom 11.08.2009)

	Friedlicher Nachbar	Robert Müser	Heinrich	Haus Aden
pH	7,6	7,1	7,1	7,15
Temperatur (°C)	22,0	19,6	21,6	29,3
El. Leitf. (µS/cm)	2.388	4.550	2.710	19.450
Geruch	H ₂ S	H ₂ S	ohne	H ₂ S
Ca ²⁺ (mg/l)	103	138	n. b.	453
Mg ²⁺ (mg/l)	50	46,5	n. b.	136
Na ⁺ (mg/l)	455	856	446	3.800
K ⁺ (mg/l)	20	38,3	22,0	38,3
Fe _{ges.} (mg/l)	110	1,9	13	0,4
Mn _{ges.} (mg/l)	n. b.	<0,1	0,77	n. b.
Cl ⁻ (mg/l)	219	1.130	432	6.420
CO _{2ges.} (mg/l)	610	655,6	n. b.	455,4
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	395	188	440	188
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	846	872	n. b.	592
NO ₃ ⁻ (mg/l)	22	2	n. b.	<0,2
SI Calcit (-)	+0,72	+0,34	n. b.	+0,69
PCO ₂ (Vol. %)	1,9	5,0	n. b.	3,2

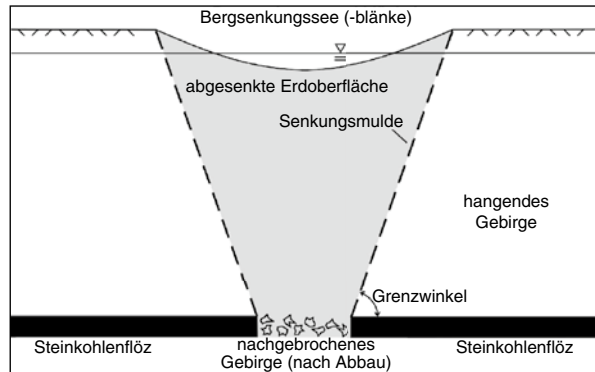


Abb. 13.6 Foto der durch Eisenausfällung rot gefärbten Grubenwassereinleitung Friedlicher Nachbar in die Ruhr in Bochum-Stiepel (*links*); Foto der Calcitfällung im Bereich der Grubenwassereinleitung Robert Müser in Bochum-Werne (*rechts*)

Das Grubenwasser der Schachtanlage Robert Müser besitzt eine gemessene und berechnete Calcitabscheidkapazität von ca. 60 mg/l. Das Wasser der Schachtanlage Haus Aden hat eine gemessene und berechnete Calcitabscheidkapazität von ca. 100 mg/l.

Die Grubenwässer enthalten z. T. auch deutlich erhöhte Eisenkonzentrationen, die nach Belüftung überwiegend als gelblich-rötliche Fe(III)-Hydroxid-Mineral-

Abb. 13.7 Schemazeichnung zur Bergsenkung und entstandener Senkungsmulde mit Bergsenkungssee



phasen ausgefällt werden. Vor der Einleitung in die Ruhr wird das Grubenwasser der Schachthanlage Friedlicher Nachbar deshalb durch Absetzbecken geleitet, um den Austrag der gelblich-rötlichen Ausfällungen in das Oberflächengewässer zu vermindern. Eine Resttrübung verbleibt jedoch im Wasser und markiert die Einleitstelle in die Ruhr im Bereich von Bochum-Stiepel (Abb. 13.6, links).

Vor allem durch den flächigen Abbau der Steinkohlenflöze und der ungenügenden Verfüllung der ausgekohlten Bereiche („Bruchbau“) kommt es im zentralen Ruhrgebiet zu intensiven Bergsenkungen, die bis ca. 20 m betragen können. Das hangende nachbrechende Gebirge führt zur Bildung einer Senkungsmulde über den abgebauten Steinkohlenflözen (Abb. 13.7). Da die Lage der Grundwasseroberfläche dadurch meist nicht verändert wird, kann es auch zur Bildung von Seen oder Grundwasserblänken innerhalb der Senkungsmulde kommen. Das Gelände vernässt zu Beginn, bevor es ohne Gegenmaßnahmen überflutet wird (Abb. 13.7 und 13.9, rechts). Im Ruhrgebiet gibt es rund 130 Bergsenkungsgewässer auf über 2.100 ha Fläche, von denen mehr als die Hälfte als Naturschutzgebiete ausgewiesen sind (Regionalverband Ruhr 2005).

Durch das Absinken der Erdoberfläche kann es vor allem bei ungleichmäßiger Setzung auch zu Beeinträchtigungen oder Zerstörungen von Gebäuden und Infrastrukturanlagen kommen, was im Weiteren jedoch nicht näher thematisiert wird. In Abb. 13.8 wird dies anhand einer übertriebenen Schrägstellung eines Wohngebäudes schematisch dargestellt. Im Bereich der Senkungsmulde verlaufende Oberflächengewässer müssen eingedeicht und ihr Gewässerbett angehoben werden, um einen Abfluss ohne flächige Überflutung zu gewährleisten (Abb. 13.8). Im Ruhrgebiet ist deshalb am 14. Dezember 1899 in Bochum der erste deutsche Wasserwirtschaftsverband, die Emscher-genossenschaft, gegründet worden. Neben einer Abwasserreinigung, der Gewässerunterhaltung und dem Hochwasserschutz ist die Sicherung des Abflusses eine zentrale Aufgabe der Emscher-genossenschaft. Der später gegründete Lippeverband hat vergleichbare Aufgaben für das Lippe-einzugsgebiet übernommen (www.eglv.de).

Der Wasserspiegel in den angehobenen Gewässern liegt dabei häufig über dem Niveau der angrenzenden Bereiche, was im Foto aus dem Bereich von Gelsenkir-

Abb. 13.8 Schemazeichnung zur notwendigen Grundwasserentnahme sowie Eindeichung und Höherlegung von Oberflächengewässern im Bereich von Senkungsmulden

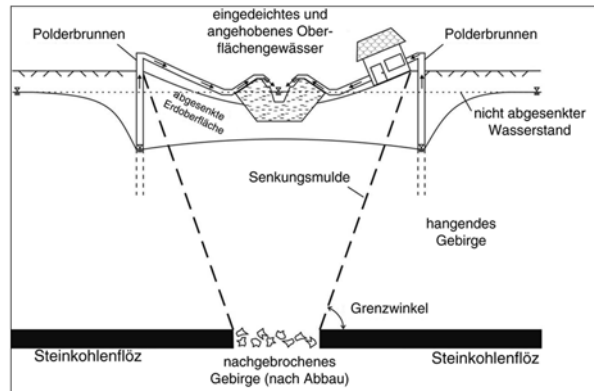


Abb. 13.9 Fotos der eingedeichten Emscher (*links*) und eines Bergsenkungssees in Gelsenkirchen-Resse (*rechts*)

chen-Resse gut sichtbar ist (Abb. 13.9). Um zudem eine weitflächige Überflutung durch das Grundwasser im Bereich der Senkungsmulden zu verhindern, wird von den genannten Wasserwirtschaftsverbänden auch eine umfangreiche Grundwasserentnahme betrieben, die entsprechend dem niederländischen Vorbild als Polderung bezeichnet wird. Das entnommene Grundwasser wird dabei überwiegend direkt in die angrenzenden Oberflächengewässer abgeleitet (Abb. 13.8). Im Emschergebiet werden dazu von der Emschergenossenschaft 103 Entwässerungs- und so genannte Vorflutpumpwerke betrieben (Stand: Anfang 2009). Insgesamt werden dabei 37,8 % der Fläche des Emschereinzugsgebietes entwässert (www.eglv.de/wir/eg_text.html). Im Lippegebiet werden zur Polderung des Gebietes 74 Entwässerungs- und Vollpumpwerke betrieben, die insgesamt einen Flächenanteil von 15,7 % des Einzugsgebietes entwässern (www.eglv.de/wir/lv_text.html). In den Senkungsbereichen werden vom Emscher- und Lippeverband zusammen im Mittel

Tab. 13.3 Die im Grundwasser im Unterstrom der Halde Norddeutschland sowie im Lysimeter Padberg bestimmte Wasserqualität durch eine Steinkohlenbergehalde

	Halde Norddeutschland	Lysimeter Padberg
	Unterstromiges Grundwasser	Sickerwasser
pH-Wert	7,2	n. b.
Fegesamt (mg/l)	5,0	0,3
Ca ²⁺ (mg/l)	237	882
Mg ²⁺ (mg/l)	100	137
Na ⁺ (mg/l)	1.500	8.400
K ⁺ (mg/l)	27	43
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	654	714
Cl ⁻ (mg/l)	1.025	10.142
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1.939	5.066
NO ₃ ⁻ (mg/l)	6	110
Zitat	van Berk (1987)	Düngelhoff et al. (1983)

608 Mio. m³/Jahr gefördert und abgeleitet. Diese Grundwasserentnahme und die damit verbundenen Kosten sind von der Bevölkerung zu tragen, so lange die Bereiche von Menschen genutzt werden und größere Überflutungen vermieden werden müssen („Ewigkeitskosten“).

Das auf den Schachtanlagen anfallende Nebengestein wird gefördert und überwiegend im Umfeld der Schachtanlagen zu Steinkohlenbergehalden aufgehaldet. Das Material besteht aus Tonsteinen, Siltsteinen und Sandsteinen mit Resten von Steinkohle. Da es überwiegend in Kontakt mit dem hoch salinaren Tiefengrundwasser stand, kommt es zu einem primären Austrag von Natrium- und Chloridionen aus den Bergehalden. Im Ablauf des Lysimeters Padberg wurden entsprechend hohe Natriumkonzentrationen von ca. 8.400 mg/l und Chloridkonzentrationen >10.000 mg/l analysiert (Tab. 13.3). Unterstromig zu den Bergehalden werden deshalb erhöhte NaCl-Konzentrationen (Beispiel: Unterstrom der Halde Norddeutschland) gemessen (Tab. 13.3). In der Schemazeichnung der Abb. 13.10 ist deshalb der Abstrom der Bergehalde mit hohen NaCl- und Sulfatausträgen dargestellt.

Neben den NaCl-Austrägen wird durch die Belüftung des Gesteins eine Teiloxidation der enthaltenen Sulfide verursacht, wodurch vor allem hohe Sulfatkonzentrationen im Abstrom der Bergehalden beobachtet werden. Aufgrund der z. T. hohen Karbonatgehalte des Abraumes der Bergehalden wird die durch Pyritoxidation freigesetzte Schwefelsäure in der Regel neutralisiert, was an neutralen pH-Werten oder hohen Hydrogencarbonatkonzentrationen sichtbar wird (Tab. 13.3). Aufgrund dieses starken Stoffaustrages ist das Grundwasser im Abstrom einer Bergehalde meist nicht mehr als Rohstoff für eine Wassergewinnung geeignet.

Abbildung 13.10 zeigt ein hypothetisches Schemaprofil, das die genannten Auswirkungen der Stein- und Braunkohlegewinnung (s. auch Abschn. 7) beschreibt.

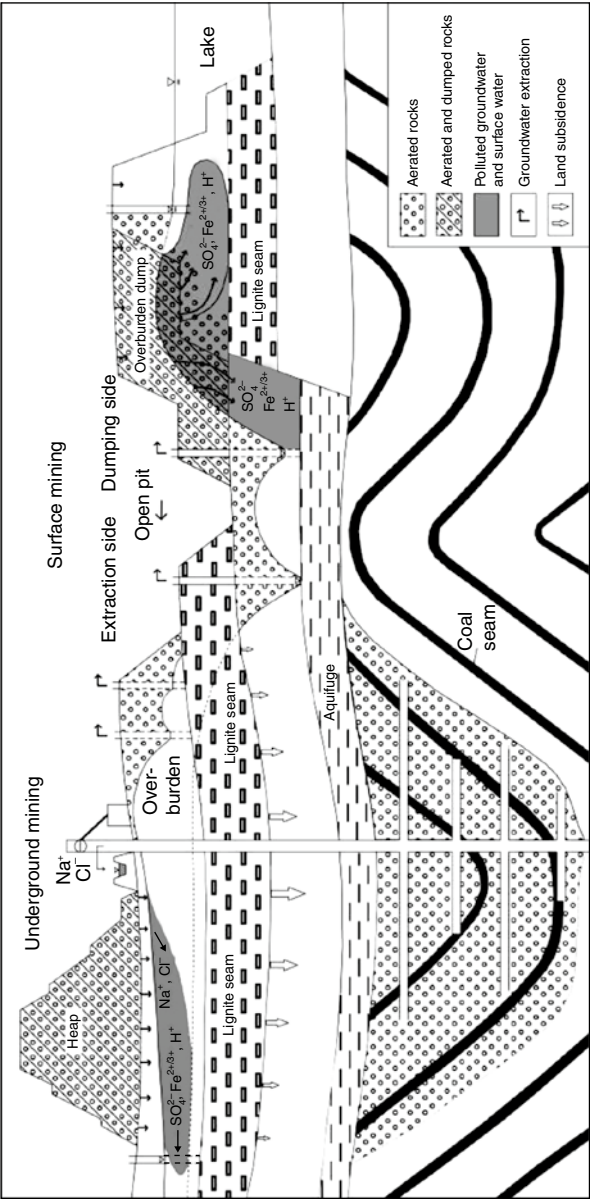


Abb. 13.10 Hypothetisches Schemaprofil der Auswirkungen von Bergehalten (heap) der Steinkohlengewinnung und von Abraumkippen der Braunkohlengewinnung (overburden dump) auf die Grundwasserqualität sowie die Oberflächenwasserqualität

Literatur

- DÜNGELHOFF, J.M., LENGEMANN, A., PLANKERT, M., SCHLIMM, W., SCHMIDT, W., WILDER, H. (1983): Bergehalden und Grundwasser, Geologisches Landesamt NRW.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (1990): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Blatt 4508 Essen mit Erläuterungen, Krefeld.
- GEOPARK RUHRGEBIET E. V. (2007): GeoPark Themen: Nr. 4 – Grundwasser im Ruhrgebiet.
- GRIGO, W., HEITFELD, M., ROSNER, P., WELZ, A. (2007): Ein Konzept zur Überwachung der Auswirkungen des Grubenwasseranstiegs im Ruhrgebiet. In: MEIER, G., SROKA, A., LÖBEL, K.-H., KLAPPERICH, H., TONDERA, D., BUSCH, W., MAAS, K. (Hrsg.): 7. Altbergbau-Kolloquium.
- HAHNE, C. & SCHMIDT, R. (1982): Die Geologie des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes. Verlag Glückauf, Essen.
- JÄGER, B., OBERMANN, P., WILKE, F.L. (1990): Zur Eignung von Steinkohlenbergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlenbezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen. Unveröffentlichtes Gutachten.
- REGIONALVERBAND RUHR (2005): Das Ruhrgebiet – Zahlen, Daten und Fakten.
- VAN BERK, W. (1987): Hydrochemische Stoffumsetzungen in einem Grundwasserleiter – beeinflusst durch eine Steinkohlenbergehalde. Bes. Mitt. Deutsch. Gewässerk. Jb., 49.

Kapitel 14

Der Münsterländer Kiessandzug – ein rinnenförmiger Grundwasserleiter

14.1 Verbreitung und Eigenschaften des Kiessandzuges

Der Münsterländer Kiessandzug ist eine etwa 80 km lange und durchschnittlich 1,5 km breite Kiessandrinne aus der Saale-Eiszeit, die sich kolkartig bis zu 42 m tief in den Grundwasser nur gering leitenden kreidezeitlichen Emschermergel eingeschnitten hat. Er beginnt im westfälischen Tiefland bei Schüttorf (Niedersachsen), läuft in südöstlicher Richtung durch Nordrhein-Westfalen auf Ahlntel zu, durchzieht das Stadtgebiet von Münster nahezu mittig von Nord nach Süd und verläuft dann Richtung Osten über Albersloh nach Sendenhorst, um östlich von Ennigerloh zu enden (Abb. 14.1, Lotze 1954; Bauer 1979).

Der Münsterländer Kiessandzug stellt ein wichtiges Grundwasserreservoir dar, das für die Trinkwasserversorgung im Münsterland regionale Bedeutung hat. In seinem Verlauf liegen heute zehn Wasserschutzgebiete, aus denen zahlreiche Wasserwerke fördern. Im nördlichen Teil fördern die Wasserwerke Offlum, Neuenkirchen, Haddorf, St. Arnold und Steinfurt ihr Rohwasser aus der Kiesrinne und decken damit vollständig den Bedarf der Städte Ochtrup, Rheine, Neuenkirchen, Wettringen und Steinfurt. Für die Stadt Münster reicht das begrenzte Grundwasserdargebot aus dem Münsterländer Kiessandzug allerdings nicht aus. Die Stadtwerke Münster fördern einen kleinen Teil ihres Rohwassers aus dem Münsterländer Kiessandzug und einen größeren Teil aus der Uremsrinne sowie durch Infiltration angereichertes Grundwasser. Damit ist der Bedarf der Stadt Münster erst zu 60 % gedeckt. Der Rest wird von der Gelsenwasser AG als Produkt des Wasserwerks Haltern hinzugekauft. Früher förderte das Wasserwerk Sendenhorst ebenfalls aus dem Münsterländer Kiessandzug und versorgte mit dem gewonnenen Trinkwasser die Gemeinden Sendenhorst und Hoetmar. Im Jahre 1958 mussten jedoch zwei Förderbrunnen des Wasserwerkes stillgelegt werden, da eine nahe gelegene Tiefentsandung (Baggersee) die Grundwasserqualität negativ beeinflusste (Bauer 1979).

Die Nutzung als Grundwasserreservoir und als Lagerstätte für Sand und Kies stehen in Konkurrenz zueinander. An diesem Beispiel wird die konkurrierende Nutzung des Münsterländer Kiessandzuges deutlich. In großen Bereichen der Wasserschutzgebiete werden auch heute noch Kies und Sand gefördert. Die hoch quarzhaltigen Sande und Kiese werden für die Baustoffindustrie (Bausand und Betonkies),

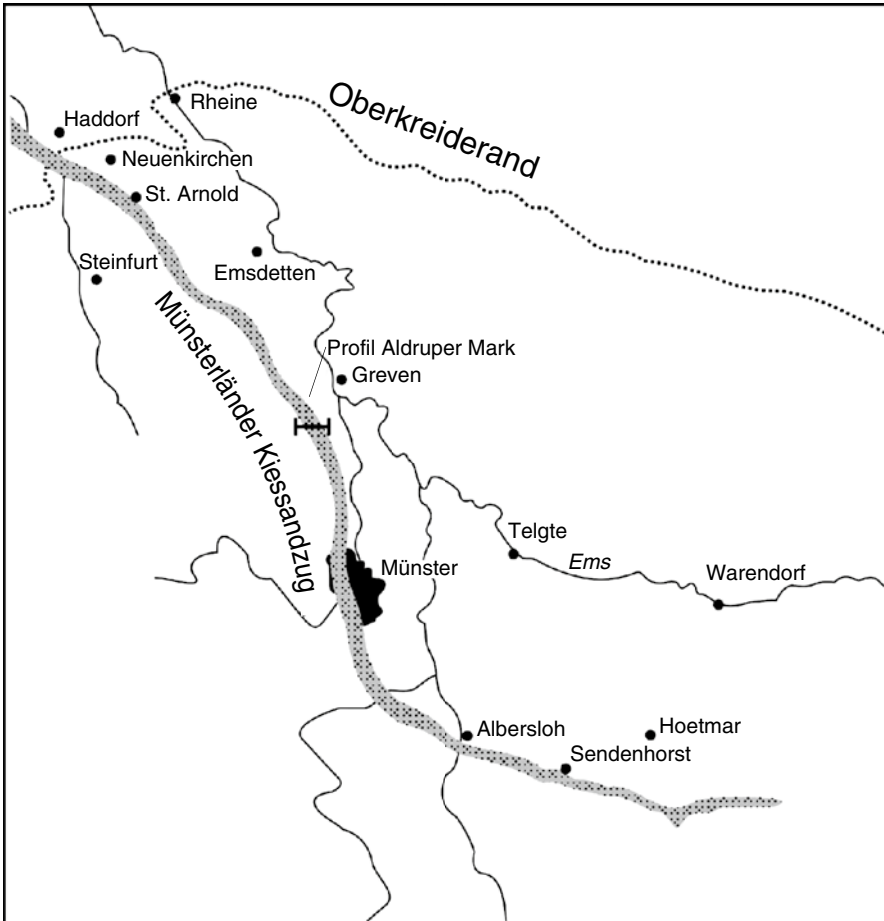


Abb. 14.1 Verlauf des Münsterländer Hauptkiessandzuges in NRW. (Kartenbreite ca. 70 km, Karte ist eingenordet, verändert nach Lotze 1954)

aber auch für die Emaille-, Glas- und Siliziumherstellung (z. B. für Mikrochips und Solarzellen) genutzt. Der Verlauf des Kiessandzuges lässt sich anhand dieser Kies- und Sandbaggereien, die sich perlschnurartig im Verlauf der Kiesrinne aneinanderreihen, im Satellitenbild/Luftbild gut nachvollziehen.

Da das Münsterland eine ländlich geprägte Region ist, gibt es außerdem zahlreiche Gehöfte und auch Betriebe, die nicht an die zentrale Wasserversorgung angeschlossen sind. Sie verfügen über hauseigene Brunnen, die in der Regel außerhalb des Kiessandzuges in dem kreidezeitlichen Emschermergel gründen und deren Ergiebigkeit aufgrund dessen grundwassergeringleitenden Charakters stark begrenzt ist.

Der Münsterländer Kiessandzug gehört nach Bauer (1979) zu den großen Destruktionszonen der Saale-Eiszeit. Er ist überwiegend aus Sanden und Kiesen des Mittelpleistozäns aufgebaut, in die in unregelmäßiger Art und Mächtigkeit Schluffe eingeschaltet sind (Abb. 14.2). Die inhomogene quartäre Rinne ist in die unterla-

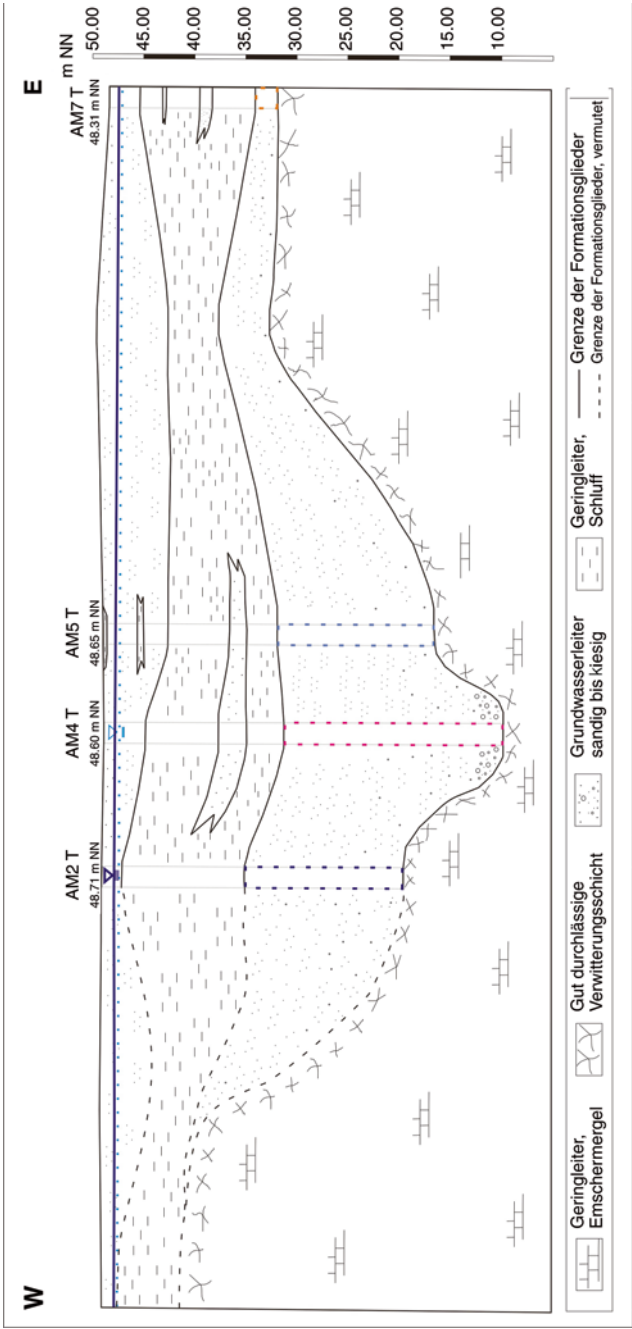


Abb. 14.2 Ost-West-Profil durch den Münsterländer Kiessandzug im Bereich der Aldruher Mark, südwestlich der Stadt Greven. Der vermutete Verlauf im Westteil des Profils wurde nach Bauer (1979) extrapoliert (Bildbreite ca. 1,5 km)

gernden Tonmergelsteine der Oberkreide eingeschnitten und vertieft sich Richtung Norden mit einem Gefälle von etwa 1,5 ‰. Daneben ist die Rinnenbasis – vermutlich durch herabstürzende Schmelzwässer aus großer Höhe – z. T. kolkartig vertieft (Bauer 1979; Greving 1999). Die Schüttungsrichtung der Kiessandzone war von NW nach SO gerichtet. Der Kern des Kiessandzuges, eine oftmals nur 50 m breite Fließrinne, unterscheidet sich vom hangenden Teil durch kiesige Mittel- bis Grobsande mit kopfgroßen Geschieben aus nordischem und einheimischem Material und zerfallenen Tongeröllen. Stellenweise sind auch Fein- und Mittelsande eingeschaltet. Zum Hangenden und zu den Rändern hin ist eine Abnahme des grobkörnigen Materials erkennbar (Papatryphonos 1978; Bauer 1979). Außerdem wird die Sedimentfüllung – entsprechend der Transportrichtung – nach Süden hin feinkörniger und enthält auffallend viel Bernstein und Geröll aus Braunkohle und Holz (Thome 1997). Die häufigste Sedimentstruktur ist die Kreuzschichtung mit dem für Schmelzwässer charakteristischen schnellen horizontalen und vertikalen Materialwechsel (Bauer 1979).

Örtlich hebt sich der Kiessandzug wallartig aus der Sandebene heraus, in anderen Bereichen ist er eingeebnet. An nur wenigen Stellen seines Verlaufes beißt er inselartig für wenige Kilometer an der Oberfläche aus, so z. B. südwestlich der Städte Rheine und Emsdetten, großräumig im Norden und Süden des Stadtgebietes von Münster, in östlicher Richtung im Bereich der Hohen Ward bis Albersloh sowie kleinräumig zwischen Albersloh und Sendenhorst und südöstlich von Sendenhorst.

Zum überwiegenden Teil wird der Münsterländer Kiessandzug von 1–2 m mächtigen Sedimenten überdeckt, die in einer landwirtschaftlich geprägten Region als eine wichtige Schutzschicht über dem Grundwasserleiter fungieren. Im nördlichen Teil besteht die Überdeckung meist aus oberen Niederterrassensedimenten, im südlichen Teil aus äolischen Feinsanden wie Dünen und Flugsanden (Papatryphonos 1978; Staude 1986; Thiermann 1987; Driesen et al. 1990). Die Sedimente der oberen Niederterrasse wurden fluviatil gebildet und deutlich zweigegliedert. Der jüngere Teil besteht aus einem Sandhorizont und wird zum Liegenden hin schluffiger. Der Sandhorizont besteht meist aus schluff- und/oder mittelsandhaltigen Feinsanden, der untere Horizont aus schluffigen Feinsanden bis feinsandigen Schluffen (Bauer 1979).

Im Bereich der Aldrufer Mark ist der sandig-kiesige Kiessandzug ca. 800 m breit und wird von geringleitenden Schluffen überdeckt (Abb. 14.2). Der Porengrundwasserleiter ist insgesamt als „durchlässig“ bis „stark durchlässig“ (Deutscher Normenausschuss 1998) (DIN 18130, Tl. 1) zu bezeichnen und durch seine Filterwirkung für eine Förderung zur Trinkwasserversorgung gut geeignet. In drei bereits intensiv untersuchten Gebieten der Aldrufer Mark (Wisotzky et al. 2004, 2005, 2007; Strobel und Wisotzky 2009), Münster-Kinderhaus (Greving 1999) und im Bereich der Wasserschutzgebiete Emsdetten, Herbern und Wenstrup liegen die k_f -Werte zwischen 10^{-3} m/s an der Basis und 10^{-5} m/s in weniger tiefen Bereichen, in denen der Feinsandanteil zunimmt (Papatryphonos 1978; Bauer 1979; Greving 1999; Wisotzky et al. 2007). Soweit bekannt, ist der überwiegende Teil des Münsterländer Kiessandzuges als ein zusammenhängender Grundwasserleiter mit mehr oder weniger heterogener Zusammensetzung ausgebildet. In einem Bereich zwischen Münster und Greven wurden während eines ausgeprägten Periglazial-Klimas zur Zeit des Warthe-Stadiums schluffige Feinsande und graue Schluffe abgelagert

(Bauer 1979). Diese sonst eher lückenhaft verteilte, gering durchlässige Schicht mit k_f -Werten von 10^{-7} – 10^{-9} m/s ist südwestlich von Greven besonders großflächig verbreitet und führt dort zur Ausbildung von zwei Grundwasserstockwerken innerhalb des Kiessandzuges (Abb. 14.2). Die mittlere Durchlässigkeit des zweiten Grundwasserstockwerkes im Bereich der Aldrufer Mark liegt bei $7,4 \cdot 10^{-4}$ m/s. Die größte erbohrte Mächtigkeit des Münsterländer Kiessandzuges beträgt dort 21,45 m (Wisotzky et al. 2007). In Münster-Kinderhaus wird eine mittlere Mächtigkeit von 35 m und ein Maximum von 42 m Mächtigkeit erreicht. Die mittlere Durchlässigkeit unterscheidet sich in Kinderhaus mit $5,4 \cdot 10^{-4}$ m/s kaum von der der Aldrufer Mark (Greving 1999).

Da es sich bei dem Münsterländer Kiessandzug um einen Grundwasserleiter handelt, der sich über eine große Länge erstreckt, ist die Bestimmung der Grundwasserfließrichtung entsprechend komplex. In seinem Verlauf wird er von mehreren Oberflächengewässern gekreuzt, an denen sich je nach Wasserstand mal effluente und mal influente Verhältnisse einstellen können (Bauer 1979). Die Hauptfließrichtung in

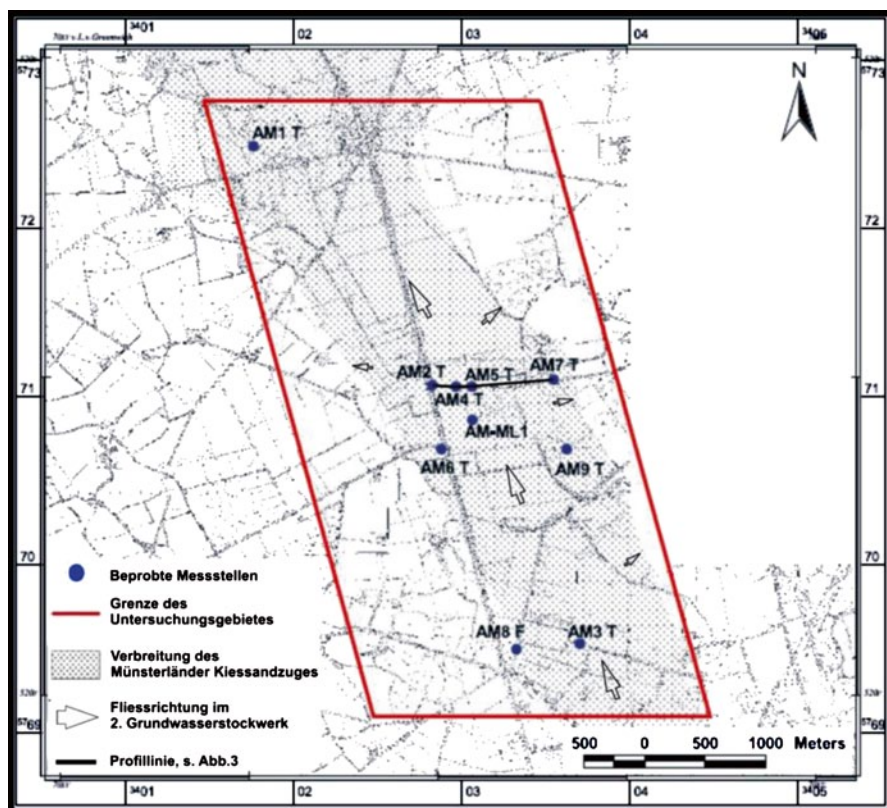


Abb. 14.3 Lage der Messstellen und Verbreitung des Münsterländer Kiessandzuges im Untersuchungsgebiet Aldrufer Mark unter Angabe der generellen Fließrichtung im zweiten Grundwasserstockwerk und des Ost-West-Schnittes aus Abb. 14.2

dem halbgespannten zweiten Grundwasserstockwerk der Aldruper Mark ist der Morphologie entsprechend von SO nach NW entlang der Kiesrinne gerichtet (Abb. 14.3). Dort sowie in Münster-Kinderhaus finden untergeordnet auch Fließbewegungen nach Osten und Westen zu den Rändern der Kiesrinne statt. Im ersten Grundwasserstockwerk hingegen ist das Gefälle in SW-NO-Richtung auf die Oberflächengewässer Münstersche Aa bzw. Ems zu gerichtet (Staudé 1986; Greving 1999; Wisotzky et al. 2007). Zwischen Greven und Emsdetten entspricht die Hauptfließrichtung der Erstreckung des ehemaligen Max-Clemens-Kanals (SO–NW) bis zum Emsdettener Mühlenbach, der eine Wasserscheide darstellt. Untergeordnet finden auch hier Fließbewegungen nach Osten und Westen statt. Der Flurabstand liegt bei den meisten Messstellen zwischen 2–3,5 m (Papatriphonos 1978). Im Bereich der Aldruper Mark liegt der Flurabstand nach Staudé (1986) bei 1–2 m. Zu den Einzugsgebieten des Grundwassers im Münsterländer Kiessandzug ist nur wenig bekannt, da die hydraulischen Verhältnisse einschließlich der Randbereiche noch weitgehend ungeklärt sind. Anhand der hydrogeologischen Karten scheint das Grundwasser in seinem Verlauf aus sehr unterschiedlichen Richtungen zuzuströmen (Papatriphonos 1978; Bauer 1979; Staudé 1986; Thiermann 1985, 1987; Driesen et al. 1990).

14.2 Hydrochemismus des Kiessandzuges

Wie unterschiedlich die Einzugsgebiete im Verlauf der Kiesrinne sind, zeigt sich auch in der hydrochemischen Zusammensetzung des Grundwassers. In Tab. 14.1 sind Mittelwerte von Rohwasseranalysen aus dem Münsterländer Kiessandzug des Jahres 2008 dargestellt. Die Analysen sind entgegen der vermutlichen Fließrichtung von Norden nach Süden sortiert. Es ist jedoch in keiner Hinsicht ein Trend zu erkennen. Die Analysen können wie die Sedimentzusammensetzung nur als heterogen bezeichnet werden. Neben der bereits erwähnten konkurrierenden Nutzung als Trinkwasserreservoir und als Sand- und Kieslagerstätte hat auch die intensive landwirtschaftliche Nutzung der Region Münsterland einen Einfluss auf den Hydrochemismus, was sich vor allem durch z. T. hohe Nitratkonzentrationen zeigt. Die gemessenen häufig erhöhten Eisenkonzentrationen deuten auf überwiegend reduzierende Verhältnisse hin (Tab. 14.1).

Besondere hydrochemische Verhältnisse zeigen sich im zweiten Grundwasserstockwerk des Untersuchungsgebietes Aldruper Mark. Auffällig sind dort geringe

Tab. 14.1 Hydrochemische Parameter im Münsterländer Kiessandzug zwischen Haddorf und Münster (von Nord nach Süd)

ELF (μS7 cm)	pH (-)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Fe _{ges} (mg/l)	Mn (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
456	6,5	15,2	6,6	7,0	53,8	16,0	0,82	38,2	119,5	2,4	87,0
433	7,0	19,0	11,2	8,2	67,5	1,2	0,16	50,9	139,2	25,6	65,2
406	6,5	18,7	9,2	8,5	56,3	1,2	0,27	52,4	107,7	22,5	62,2
370	6,5	19,0	7,1	8,1	45,0	7,7	0,61	55,5	99,4	10,3	64,7
586	7,3	18,0	3,8	7,0	100,0	1,5	0,17	29,8	190,0	3,1	97,9
434	6,9	29,6	1,1	2,9	54,7	4,9	0,20	24,0	220,5	3,0	6,2
924	7,7	15,2	4,5	12,9	144,0	0,1	0,01	25,3	250,3	68,9	47,8

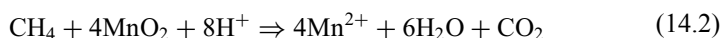
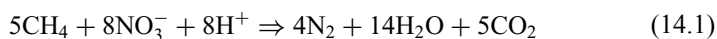
Tab. 14.2 Übersicht relevanter hydrochemischer Parameter aus dem zweiten Grundwasserstockwerk des Münsterländer Kiessandzuges im Bereich der Aldrufer Mark (Lage der Grundwassermessstellen s. Abb. 14.3)

Messstelle	ELF ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH (-)	EH (mV)	DOC (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (‰CDT)	CH ₄ (mg/l)
AM 1T	475	6,6	170	4,8	n. b.	n. b.	<0,1	68,5	n. b.	2,5
AM 2T	356	6,7	65	8,5	2,7	155	0,2	15,5	+21,1	2,4
AM 3T	405	7,0	89	5,5	2,8	189	0,4	8,5	+18,3	2,5
AM 4T	394	6,5	57	8,5	5,5	167	1,9	7,8	+38,3	<0,3
AM 5T	364	6,9	76	9,7	3,4	173	1,8	0,9	n. b.	1,8
AM 6T	666	7,2	105	3,2	3,7	314	0,3	0,8	n. b.	6,7
AM 7T	365	6,4	91	13,6	5,9	282	10,0	9,3	n. b.	9,5
AM 9T	488	7,2	67	6,5	3,1	262	6,4	0,4	n. b.	7,4
AM-ML 1										
Tiefe 23,5	352	6,8	117	5,4	4,3	171	<0,1	3,4	n. b.	<0,3
Tiefe 25,0	354	6,9	108	3,5	3,5	165	<0,1	7,4	n. b.	<0,3
Tiefe 26,5	382	7,0	121	2,8	3,4	153	<0,1	18,9	+26,9	<0,3
Tiefe 28,0	428	7,4	88	0,3	3,3	153	<0,1	36,6	+18,9	<0,3
Tiefe 29,5	453	7,2	103	3,5	3,9	148	<0,1	53,2	+13,5	<0,3
Tiefe 31,5	468	7,1	109	3,5	3,7	150	<0,1	59,4	+11,4	<0,3
Tiefe 34,0	487	7,0	116	5,4	3,9	150	<0,1	54,7	+11,1	<0,3
Tiefe 37,0	505	7,0	116	3,1	3,6	153	<0,1	58,8	+9,4	<0,3
Tiefe 39,5	526	7,0	119	5,4	3,5	156	<0,1	62,6	+9,7	<0,3

bis fehlende Nitratkonzentrationen, z. T. geringe Sulfatkonzentrationen und erhöhte Eisen(II)-Konzentrationen, trotz einer intensiven landwirtschaftlichen Nutzung dieses Gebietes (Tab. 14.2). Die Ursache für die geringen bis fehlenden Nitratkonzentrationen könnte eine lithotrophe oder eine organotrophe Nitratreduktion sein (s. Abschn. 11). Die lithotrophe Nitratreduktion kann aufgrund häufig sehr geringer Sulfatkonzentrationen im zweiten Grundwasserstockwerk nahezu ausgeschlossen werden. Bei einer lithotropen Nitratreduktion würde Sulfat als Reaktionsprodukt in hohen Konzentrationen entstehen. Eine Sedimentanalyse ergab daneben geringe Gehalte an organischem Kohlenstoff (Abb. 14.4), was eine organotrophe Nitratreduktion ebenfalls unwahrscheinlich macht.

Bei weiteren Untersuchungen des Wasserchemismus wurde allerdings im Grundwasser gelöstes Methan (CH₄) bis zu 9,5 mg/l detektiert (Tab. 14.2). Dieses kann neben anderen organischen Substanzen (gemessen als DOC) ebenfalls als Elektronendonator für eine organotrophe Nitratreduktion dienen, sodass dieser Prozess als Ursache für die reduzierenden Bedingungen in Frage kommt (Strobel und Wisotzky 2009; Strobel 2008).

Weitere unter reduzierenden Bedingungen mit Methan (CH₄) als Reduktionsmittel ablaufende Reaktionen sind, neben der Nitratreduktion, die Reduzierung von Mangan- und Eisenoxiden sowie von Sulfat (Gl. 14.1–14.4).



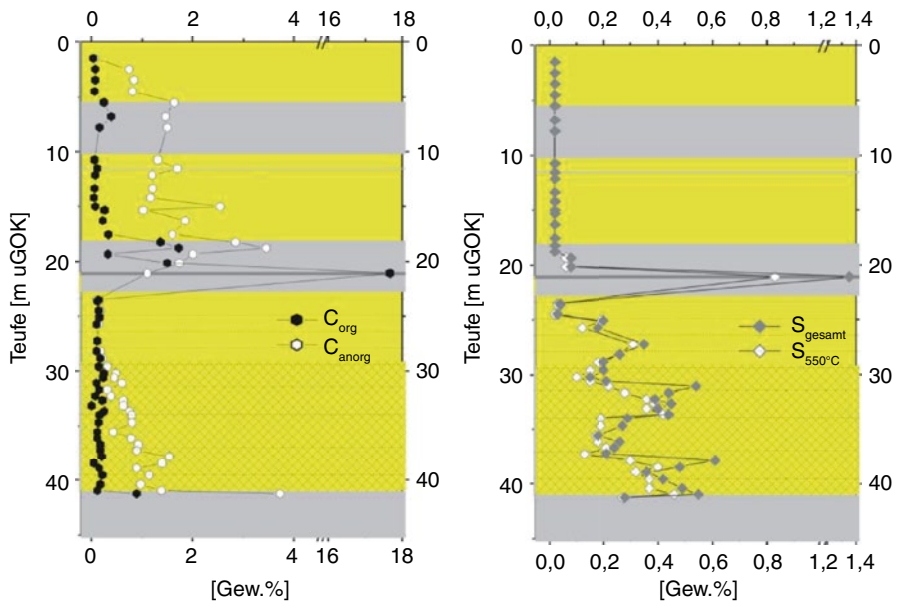
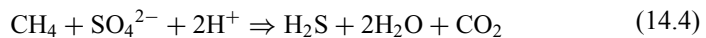
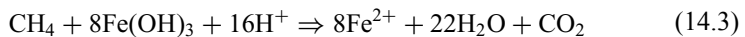
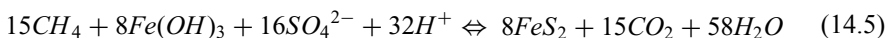


Abb. 14.4 Sedimentanalysen der Multi-Level-Messstelle AM-ML 1 mit Tiefenlage der neun beprobten Filterelemente (*gestrichelte Linie*) im zweiten Grundwasserstockwerk. *Links*: Verteilung von organischem (C_{org}) und anorganischem Kohlenstoff (C_{anorg}) in den verschiedenen Entnahmetiefen; *rechts*: ermittelte Gesamtschwefel- (S_{gesamt}) und Pyritschwefelgehalte ($S_{550^\circ C}$) über die Entnahmetiefe (*graue* Profilbereiche repräsentieren die Lage der Geringleiter, *karierte* Profilbereiche sind kiesig ausgebildet)



Im Sediment analysierter Pyritschwefel (Abb. 14.4 und 14.5) verstärkt die Vermutung einer aktuell im Grundwasserleiter ablaufenden Sulfatreduktion. Werden unter reduzierenden Bedingungen in einem System sowohl Eisen(III) als auch Sulfat reduziert, kann daraus resultierend Pyrit ausgefällt werden. Die genauen Schritte der Pyritentstehung sind jedoch trotz intensiver Untersuchungen noch nicht vollständig bekannt. Bis heute ist nicht sicher, ob eine sekundäre Pyritbildung ausschließlich über eine Eisenmonosulfid-Fällung mit anschließender diagenetischer Umwandlung zu Pyrit stattfindet oder eine direkte Pyritausfällung möglich ist. Die sekundäre Pyritbildung durch Reduktion mit Hilfe von Methan kann mit Gl. 14.5 beschrieben werden.



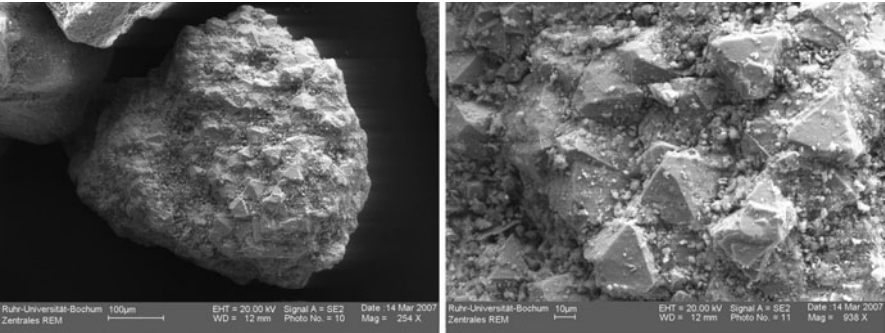


Abb. 14.5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von (sekundären?) Pyritmineralen im Münsterländer Kiessandzug. (Fotos: V. Eisenberg)

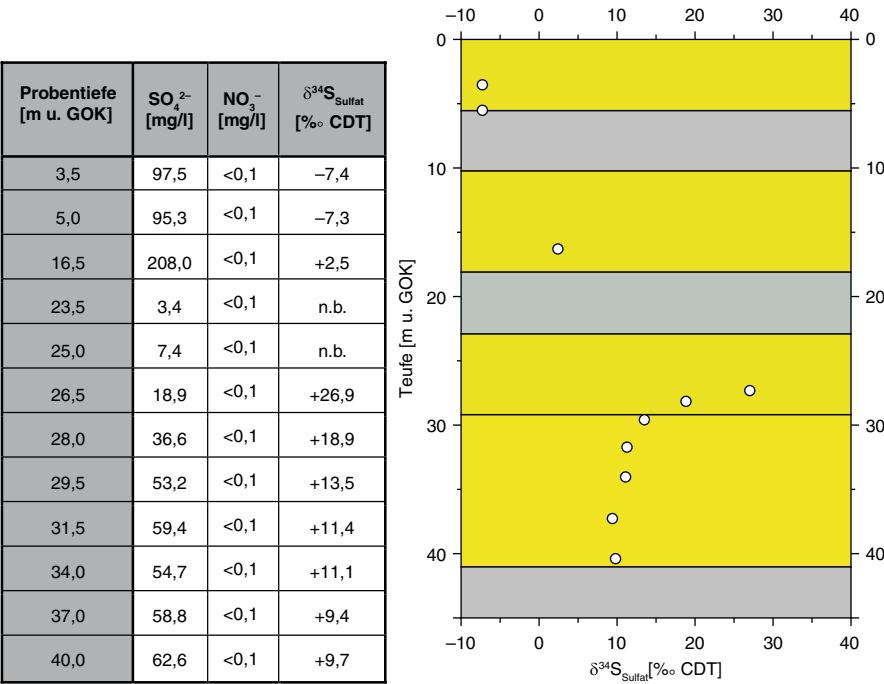
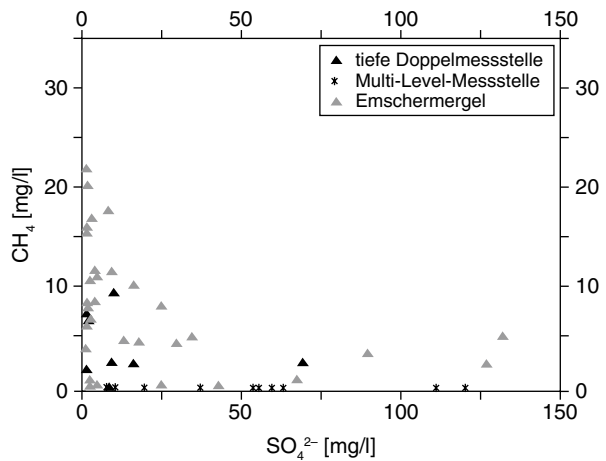


Abb. 14.6 (links) Gemessene Nitrat- und Sulfatkonzentrationen sowie Schwefelisotopenwerte des Sulfates in den verschiedenen Entnahmetiefen der Multi-Level-Messstelle AM-ML1; (rechts) graphische Darstellung der ermittelten Schwefelisotopenenden in der Multi-Level-Messstelle über die Entnahmetiefe (graue Profilbereiche repräsentieren die Lage der Geringleiter, karierte Profilebereiche sind kiesig ausgebildet)

Neben den geringen Sulfatkonzentrationen ergaben Schwefelisotopenuntersuchungen schwere, im positiven Bereich liegende Isotopenverhältnisse ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$), die auf eine im Grundwasserleiter ablaufende Sulfatreduktion hinweisen (Abb. 14.6). Zudem sind erhöhte Methankonzentrationen im Grundwasser des Münsterländer Kiessandzuges sowie im umgebenden Emschermangel meist mit niedrigen bis fehlenden

Abb. 14.7 Darstellung der Sulfatkonzentration gegen die Methankonzentration im Grundwasser des Münsterländer Kiessandzuges sowie im Emschermergel



Sulfatkonzentrationen gekoppelt (Abb. 14.7). Hohe Methan- und Sulfatkonzentrationen schließen sich somit in der Regel aus, was ebenfalls als Hinweis auf eine durch Methan hervorgerufene Sulfatreduktion betrachtet werden kann.

Das im Grundwasser analysierte Methan stammt vermutlich aus dem Flöz-führenden Steinkohlengebirge, welches die Münsterländer Kreideschichten unterlagert. Der Chemismus des Grundwassers und die Verteilung der Methankonzentrationen im Grundwasserleiter geben Hinweise auf einen gasförmigen Methaneintrag in den Münsterländer Kiessandzug. In den in Abschn. 12.2 erwähnten Hausbrunnenanlagen auf Einzelgehöften im Emschermergel sind Methankonzentrationen im Grundwasser schon häufiger festgestellt worden (Strobel und Wisotzky 2009; Melchers 2009).

Die anaerobe Methanoxidation bei gleichzeitiger Sulfatreduktion wurde in zahlreichen Arbeiten im marinen Bereich untersucht und beobachtet (z. B. Iversen und Jorgensen 1985; Dale et al. 2008). Für einen Grundwasserleiter ist dies der bisher erste beschriebene Fall. Das eingetragene Methan führt im Bereich der Aldruper Mark somit neben einer Eisen- und Nitrat- auch zu einer Sulfatreduktion im Grundwasserleiter.

Literatur

- BAUER, H.-J. (1979): Der Münsterländer Kiessandzug; Geologie, Hydrologie, Hydrochemie und Wasserwirtschaft; Berliner geowissenschaftliche Abhandlungen (A); 10; Berlin.
- DALE, A.W., REGNIER, P., KNAB, N.J., JORGENSEN, B.B., VAN CAPPELLEN, P. (2008): Anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments from the Skagerrak (Denmark): II. Reaction-transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 12, 2880–2894.
- DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS [Hrsg.] (1998): DIN 18130-1, Baugrund – Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts – Teil 1: Laborversuche.
- DRIESEN, B. (1990): mit Beitr. von KOCH, M., MICHEL, G., STEHN, O., WREDE, V.: Erläuterungen zu Blatt C 4310 Münster; Geol. Kt. Nordrh.-Westf. 1:100000; Erl.; C 4310 Münster; 64 S.; 15 Abb.; 5 Tab.; Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen; Krefeld.

- GREVING, C. (1999): Analyse der hydrogeologischen Gegebenheiten der Wasserwerke Kin-de-raus/Westfalen mittels GIS-gestützter Grundwassermodellierung; Mitteilungen zur Ingenieur-geologie und Hydrogeologie; Heft 73; 199 S.; 75 Abb.; 44 Tab.; 10 Anl.; Diss. RWTH Aachen.
- IVERSEN, N., JORGENSEN, B.B. (1985): Anaerobic methane oxidation rates at the sulphate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnology and Oceanography*, 30, 5, 944–955.
- LOTZE, F. (1954): Der Münsterländer Hauptkiessandzug und seine Entstehung. *Natur und Heimat*, 14, 3–12.
- MELCHERS, C. (2009): Methan im südlichen Münsterland – Genese, Migration und Gefahrenpotential, 164 S.
- PAPATRYPHONOS, S. (1978): Hydrogeologie und Hydrochemie des Gebietes zwischen Greven und Emsdetten; 126 S.; Dissertation der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.
- STAUDE, H. (1986): mit Beitr. von ADAMS, U., DUBBER, H.-J., KOCH, M., REHAGEN, H.-W., VOGLER, H.: Erläuterungen zu Blatt 3911 Greven; Geol. Kt. Nordrhein-Westf. :25000; Erl.; 3911 Greven; 137 S.; 15 Abb.; 8 Tab.; 2 Taf.; Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen; Krefeld.
- STROBEL, M. (2008): Methan im Grundwasser im Bereich der Aldruer Mark; 129 S.; unveröff. Masterarbeit; Ruhr-Universität Bochum.
- STROBEL, M., WISOTZKY, F. (2009): Einfluss von Methaneinträgen auf die Hydrochemie des Münsterländer Kiessandzuges; Grundwasser, 14, 1, 33–45.
- STRUCKMEIER, W. (1990): Wasserhaushalt und Hydrologische Systemanalyse des Münsterländer Beckens; LWA Schriftenreihe; 45; 72 S.; 21 Abb.; 13 Tab.; 5 Karten; Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen [Hrsg.], Düsseldorf.
- THIERMANN, A. (1985): mit Beitr. Von DUBBER, H.-J., KOCH, M., VOGLER, H.: Erläuterungen zu Blatt 3811 Emsdetten; Geol. Kt. Nordrh.-Westf. 1:25000; Erl.; 3811 Emsdetten; 90 S.; 3 Abb.; 5 Tab.; 2 Taf.; Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen; Krefeld.
- THIERMANN, A. (1987): mit einem Beitrag von KOCH, M.: Erläuterungen zu Blatt C 3910 Rheine; Geol. Kt. Nordrh.-Westf. 1:100000; Erl.; C 3910 Rheine; 68 S.; 14 Abb.; 2 Tab.; Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen; Krefeld.
- THOME, K.N. (1997): Einführung in das Quartär, Das Zeitalter der Gletscher; 1 Tafel; 205 Abb.; 22 Tab.; Springer, Berlin.
- WISOTZKY, F., KRAFT, C., STERKENBURGH, E. (2004): Hydrogeologische Untersuchungen des Münsterländer Kiessandzuges im Bereich der geplanten Neuerschließung Aldruer Mark der Stadtwerke Greven GmbH; Projektbericht, Ruhr-Universität Bochum.
- WISOTZKY, F., KRAFT, C., RIEGER, M. (2005): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Rahmen einer geplanten Trinkwassergewinnung im Münsterländer Kiessandzug (Aldruer Mark, Greven); Projektbericht, Ruhr-Universität Bochum.
- WISOTZKY, F., KRAFT, C., LESON, M. (2007): Untersuchungen zum Einzugsgebiet/Zustromgebiet im Bereich der geplanten Neuerschließung Aldruer Mark der Stadtwerke Greven GmbH; Projektbericht, Ruhr-Universität Bochum.

Internetliteratur

- <http://www.stadtwerke-muenster.de/privatkunden/trinkwasser/gewinnung.html> (Zugriff 23.02.09)
- http://www.stadtwerke-rheine.de/p_wasser.0.html (Zugriff 23.02.09)
- <http://www.stadtwerke-steinfurt.de/page.php?page=/steinfurt/wasser/wasser.html> (Zugriff 23.02.09)
- [http://www.euroquarz.de/lagerstaette_salzbergen.html?&L=0&no_cache=1&sword_list\[\]=M%CfCnsterl%E4nder&sword_list\[\]=Kiessandzug](http://www.euroquarz.de/lagerstaette_salzbergen.html?&L=0&no_cache=1&sword_list[]=M%CfCnsterl%E4nder&sword_list[]=Kiessandzug) (Zugriff 23.02.09)

Kapitel 15

EDTA-Belastung im Grundwasser zweier Trinkwassereinzugsgebiete durch Uferfiltration

15.1 Einführung und Beschreibung des Untersuchungsgebietes

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im nordöstlichen Bereich der Niederrheinischen Bucht in NRW in der Nähe der Grenze zu den Niederlanden. Es umfasst zwei Trinkwassereinzugsgebiete. Während das größere, östliche Trinkwassereinzugsgebiet eine Fläche von ca. 15,5 km² umfasst, ist das westlichere Einzugsgebiet mit einer Fläche von ca. 5 km² deutlich kleiner (Abb. 15.1). Das größere Einzugsgebiet weist mit 87 % eine starke landwirtschaftliche Nutzung auf, Wohngebiete (10,8 %) und Gewerbegebiete nehmen eine deutlich geringere Fläche von zusammen ca. 12 % ein. Das kleinere, westlichere Einzugsgebiet wird ebenfalls überwiegend landwirtschaftlich genutzt. Ein Viertel der Einzugsgebietsfläche um die drei Förderbrunnen ist bewaldet. Am Nordrand beider Einzugsgebiete durchfließt ein Oberflächengewässer mit einem mittleren Abfluss von ca. 2,7 m³/s das Untersuchungsgebiet und entwässert zur IJssel. Zwei Stauwehre führen in beiden Einzugsgebieten zu infiltrierenden Abflussverhältnissen (Uferfiltration). Das Stauwehr im größeren Einzugsgebiet wird ganzjährig betrieben. Das Oberflächenwasser im kleineren Einzugsgebiet wird jedoch nur während der Vegetationsperiode aufgestaut („Kulturstau“). Dort erfolgt die Oberflächenwasserinfiltration nur bei gesetztem Wehr im Sommerhalbjahr. Die Landschaft ist eben, mit nur geringen Höhenunterschieden zwischen ca. +16 ü. NHN und ca. +24 m ü. NHN, und leicht in westlicher Richtung zum Rhein geneigt. Das Wasserentnahmerecht der größeren, östlich gelegenen Wassergewinnung beträgt 4,9 Mio. m³/a, in der kleineren, westlich gelegenen Gewinnung dürfen bis zu 1 Mio. m³/a gefördert werden.

15.1.1 Aufbau des Grundwasserleiters

Der quartäre Porengrundwasserleiter wird aus einer ca. 20 bis 50 m mächtigen Wechselfolge aus Sanden und Kiesen pleistozänen Alters aufgebaut. Die Mächtigkeit des Grundwasserleiters nimmt von Osten nach Westen zu. Krefelder Rinnenschichten,

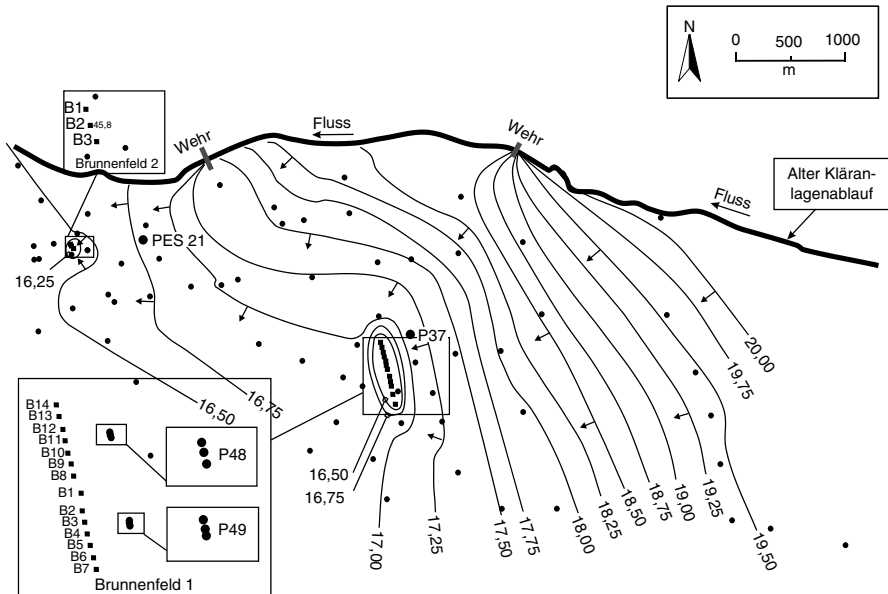


Abb. 15.1 Grundwassergleichenplan mit der Lage der Multi-Level-Messstellen P37 und PES21 sowie der Mehrfachmessstellen P48 und P49, aus denen tiefspezifisch entnommene Wasserproben untersucht wurden (Kartenbreite ca. 8 km)

Untere Mittelterrasse und Niederterrasse des Rheines gehen ohne durchgehende Trennung ineinander über und bilden zusammen ein Grundwasserstockwerk. Der Durchlässigkeitsbeiwert des Grundwasserleiters schwankt zwischen 10^{-3} m/s und 10^{-5} m/s. Für die Wassergewinnungen werden die Untere Mittelterrasse und die Niederterrasse des Rheines mit dominierenden k_f -Werten von 10^{-3} m/s bis 10^{-4} m/s genutzt, die entsprechend der DIN 18130 (Deutsches Institut für Normung 1989) als stark durchlässig einzustufen sind. Die Grundwasserströmung erfolgt generell von Osten nach Westen (Abb. 15.1). Unterlagert wird der Grundwasserleiter durch den tertiären Dingdener Glimmertone, der die Basis des Grundwasserleiters darstellt. Überlagert wird der Grundwasserleiter stellenweise durch Decksande bzw. durch Hochflutablagerungen des Holozän.

15.1.2 EDTA-Belastung der Brunnen des quartären Grundwasserleiters

Von den untersuchten 150 organischen Wasserinhaltsstoffen (PBSM, CKW, PAK, Komplexbildner (EDTA, NTA, DTPA), MKW, Sprengstoffe und TNT-Abbauprodukte, perfluorierte Verbindungen, Arzneimittel und deren Abbauprodukte sowie Röntgenkontrastmittel) lagen alle Parameter im Trinkwasser unterhalb der Nachweisgrenze. Nur der Komplexbildner EDTA konnte nachgewiesen werden. Die

untersuchten Wasserproben ließen für EDTA eine Konzentration von 21,2 µg/l im Trinkwasser des Wasserversorgungsunternehmens erkennen. Das Trinkwasser ist eine Mischung aus Grundwässern verschiedener Gewinnungsgebiete. Das Ergebnis der Bestimmung von EDTA in den einzelnen Gewinnungsanlagen zeigte das Auftreten des Komplexbildners im Rohwasser zweier benachbarter Gewinnungsgebiete. Daraufhin vorgenommene Beprobungen der 17 Einzelbrunnen beider Wassergewinnungen wiesen EDTA-Konzentrationen zwischen 5 und 55 µg/l im Brunnenwasser nach, wobei meist Konzentrationen zwischen 20 und 40 µg/l bestimmt wurden (Abb. 15.5). Die genannten Konzentrationen liegen damit im oberen Bereich der für Grundwasser in der Literatur (s. u.) angegebenen Werte. Laut Trinkwasserverordnung besteht kein Grenzwert für EDTA.

Ziel der hier dargestellten Untersuchung war es, die Herkunft der erhöhten EDTA-Konzentrationen in den Brunnen zu bestimmen sowie den Eintragspfad und eine Abschätzung der zu erwartenden Dauer der Rohwasserbelastung in den beiden Wassergewinnungsgebieten zu ermitteln.

15.2 Durchführung der Untersuchungen

15.2.1 *Einsatz und Auftreten von EDTA in Gewässern* (Literaturauswertung)

Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA) und dessen Salze (z. B. Na_2EDTA , Na_4EDTA) sind synthetisch erzeugte Komplexbildner, die z. B. in der Europäischen Union in großen Mengen produziert und veräußert werden. So wurden im Jahr 1999 innerhalb der EU 34.546 t EDTA und davon in Deutschland 3.894 t verkauft (European chemical bureau 2004). EDTA wird im privaten Bereich in Reinigungsmitteln (7,6 %), in verschiedenen industriell eingesetzten Mitteln zur Reinigung und zum Waschen (31 %), in der Fotoindustrie (12 %), Textilindustrie (1,8 %), Druck- und Papierindustrie (12 %), Metallverarbeitung (1,4 %) sowie zur Kosmetikerstellung (2,2 %) verwendet. Ein weiterer wichtiger Nutzer von EDTA ist die Landwirtschaft (17 %), die neben Wasch- und Reinigungsmitteln z. B. EDTA-haltige Spurenelementdünger verwendet. Der Einsatz des EDTA ist weit gefächert; dies zeigt, dass eine große Anzahl von potenziellen Emittenten für eine Grundwasserbelastung in Frage kommt. EDTA ist mit einer Wasserlöslichkeit von 500 mg/l als gut wasserlöslich einzustufen. Die Substanz ist weder flüchtig noch zersetzt sie sich und sie besitzt eine hohe Stabilität, woraus eine fehlende oder sehr geringe Abbaubarkeit resultiert (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen 2003). Aufgrund dieser Eigenschaften ist EDTA der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet.

EDTA wird, da es biologisch schwer abbaubar ist und Kläranlagen in der Regel ungehindert passiert, meist über das Abwasser in Oberflächengewässer eingetragen. In den Jahren 1994 bis 1995 ließen 25 von 55 untersuchten öffentlichen Kläranla-

genabläufen in Deutschland EDTA-Konzentrationen von 60 bis 600 µg/l erkennen; 5 Kläranlagenabläufe zeigten Werte oberhalb von 600 µg/l (European chemical bureau 2004). Im gleichen Zeitraum untersuchte 143 deutsche Oberflächengewässer zeigten vor allem durch die Abwassereinleitungen eine deutliche Belastung mit EDTA. Der überwiegende Anteil (62,9 %) wies EDTA-Konzentrationen zwischen 6 und 60 µg/l auf. Immerhin 21 % der untersuchten Oberflächengewässer zeigten EDTA-Konzentrationen zwischen >60 µg/l und 500 µg/l. 1,4 % wiesen Werte oberhalb von 500 µg/l auf. Nur 14,7 % der untersuchten Oberflächengewässer waren mit Konzentrationen unterhalb von 6 µg/l geringfügig belastet. Die höchsten EDTA-Belastungen wurden dabei in kleineren Flüssen bestimmt (European chemical bureau 2004; Schullerer-Jagiella 1993). Für das Jahr 2003 wurde im Rheinwasser bei Düsseldorf-Flehe ein 90 %-Perzentilwert von 10 µg/l EDTA ermittelt (Brauch 2004). Insgesamt wurde im Rhein für das Jahr 2002 im Übergang zu den Niederlanden eine Gesamt-EDTA-Fracht von 530 t bestimmt (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen 2003). In der Schweiz untersuchte Abwasserproben ließen generell EDTA-Konzentrationen im Bereich zwischen 10 und 500 µg/l erkennen, wobei die Maximalwerte zwischen 1.000 und 5.000 µg/l lagen (Kari 1994).

Im Grundwasser werden höhere EDTA-Konzentrationen meist in Verbindung mit Abwasserinfiltrationen genannt. So wiesen im Stadtgebiet von Hannover 30 von den untersuchten 73 Grundwassermessstellen EDTA-Konzentrationen oberhalb von 1 µg/l auf, wobei ein Maximalwert von 12 µg/l ermittelt wurde (Umweltdezernat der Stadt Hannover 2007). Die Autoren schlussfolgern, dass sich der erwartete Zusammenhang zwischen diffusen Emissionen aus dem im engeren Sinn städtischen Gebiet und der Verteilung von EDTA im Grundwasser abzeichnet. In Darmstadt untersuchte Grundwasserproben ließen im Zustrom zum Stadtgebiet EDTA-Konzentrationen unterhalb von 1 µg/l erkennen, während im Stadtgebiet meist geringere Konzentrationen von 1 bis 5 µg/l nachweisbar waren (Beier 2008). Vergleichbare Messwerte wurden auch im Grundwasser von Karlsruhe (Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1999) und Rastatt (Wolf 2006) ermittelt. Höhere EDTA-Konzentrationen wurden im Grundwasser bei Torgau durch Uferfiltration aus der Elbe mit Werten bis zu 15 µg/l gemessen und konnten dort zum Nachweis von Infiltrationszonen aus der Elbe genutzt werden (Grischek et al. 2006).

15.2.2 Strategien zur Untersuchung der EDTA-Belastung im Grundwasser des Untersuchungsgebietes und eingesetzte Methoden

Da der Einsatz von EDTA in der Industrie und privaten Haushalten weit verbreitet ist, sind mögliche Eintragspfade aus Altlasten, Altablagerungen sowie durch Abwasserinfiltrationen in das Grundwasser denkbar. Daher wurde eine Recherche zu Altablagerungen und Altlastenstandorten im Untersuchungsgebiet durchgeführt.

Als weiterer möglicher Eintragspfad kann ein landwirtschaftlicher Einsatz von Spurennährstoffdüngern, die EDTA als Komplexbildner enthalten, auch zu einer denkbaren EDTA-Belastung des Grundwassers führen. Da beide Einzugsgebiete überwiegend landwirtschaftlich genutzt werden, ist dies grundsätzlich möglich. Durch den Einsatz von EDTA-haltigen Reinigungsmitteln zur Säuberung von z. B. Milchständen kann das entstandene Abwasser auch EDTA enthalten. Dieses Abwasser wird im Untersuchungsgebiet meist in die Güllebehälter überführt und diese Gülle von Zeit zu Zeit auf die landwirtschaftlich genutzten Flächen als Wirtschaftsdünger aufgebracht. Dies könnte ebenso zu einer EDTA-Grundwasserbelastung in den beiden Einzugsgebieten führen und wurde durch eine Entnahme und Untersuchung von zwei Gülleproben überprüft. Am Nordrand beider Einzugsgebiete durchfließt ein Oberflächengewässer das Untersuchungsgebiet. Aufgrund von ganzjährigen oder temporären Wehren kommt es dort zu einer Oberflächenwasserinfiltration in den angrenzenden Grundwasserleiter durch Uferfiltration. Auch dies kann zu einer EDTA-Belastung des Grundwassers führen.

Aufgrund der in allen Brunnen gemessenen EDTA-Grundwasserbelastung kommt ein punktueller Eintrag in das Grundwasser im Untersuchungsgebiet nicht in Betracht. Vielmehr muss von einem flächigen oder linienhaften Eintrag in das Grundwasser ausgegangen werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Grundwassermessstellen im gesamten Einzugsgebiet beider Wassergewinnungen beprobt. Um den Eintragspfad auch über die Tiefe genauer zu lokalisieren, wurden flache und tiefe Grundwassermessstellen, Mehrfachgrundwassermessstellen sowie zwei Multi-Level-Grundwassermessstellen in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Zusätzlich wurde eine Altersdatierung von Grundwasserproben aus den beiden Multi-Level-Messstellen in Auftrag gegeben, um zusammen mit den EDTA-Ergebnissen eine Altersabschätzung der Grundwasserbelastung zu erhalten. In Rücksprache mit dem Untersuchungslabor der Firma Hydroisotop wurden 20 tiefspezifisch entnommene Wasserproben auf Tritium (^3H) sowie 10 Wasserproben auf Schwefelhexafluorid (SF_6) analysiert (Hydroisotop 2008). In Deutschland wurde SF_6 bei der Untersuchung der Grundwasserverhältnisse im Vogelsbergbasalt (Zoellmann et al. 2001) sowie in einem Karstgrundwasserleiter der Schwäbischen Alb genutzt (Fulda und Kinzelbach 1997). Da sich SF_6 konservativ verhält und nach 1970 in deutlich messbaren Konzentrationen in der Atmosphäre bei bis heute ansteigenden Konzentrationen eingetragen wird, kann es zur Altersdatierung junger Wässer genutzt werden (Kazemi et al. 2006). Die Nutzung von Tritium zur Altersdatierung von Wässern ist weit verbreitet, was letztlich aus der starken Erhöhung der ^3H -Konzentration durch oberirdische Atomwaffenversuche mit einem Tritiummaximum im Jahr 1963 zurückgeht. In der Literatur wird der Einsatz dieses Parameters intensiv beschrieben (z. B. Michel 2007; Clark und Fritz 1997).

Um den Einfluss des Oberflächengewässers auf das Grundwasser zu bestimmen, wurde eine Wasserprobe aus dem Fluss entnommen sowie der Kläranlagenablauf bei Trockenwetter beprobt. Der Ablauf der Kläranlage erfolgt heute ohne mögliche Beeinflussung auf die Einzugsgebiete. Bis 1996 entwässerte die Kläranlage jedoch in das Oberflächengewässer am nördlichen Rand der Trinkwassereinzugsgebiete (Abb. 15.1).

15.3 Untersuchungsergebnisse zur EDTA-Belastung

15.3.1 *Ergebnisse von flachen Grundwassermessstellen und der Güllebeprobung*

In beiden Trinkwassereinzugsgebieten wurden insgesamt 13 flache Grundwassermessstellen (<10 m u. GOK verfiltert) und Einzelwasserversorgungen bzw. flache Teiche, die über das gesamte Einzugsgebiet verteilt sind, beprobt und analysiert. Die EDTA-Konzentrationen schwankten mit Werten zwischen $<0,2$ $\mu\text{g/l}$ und $9,9$ $\mu\text{g/l}$. Insgesamt wurden damit im flachen Grundwasser deutlich niedrigere Konzentrationen bestimmt als im Trinkwasser ($21,2$ $\mu\text{g/l}$). Ein hoher flächiger Eintrag aus der ungesättigten Zone durch Düngemittel (Mikronährstoffdünger) oder durch Gülleaufbringung lässt sich im Untersuchungsgebiet damit nahezu ausschließen. Ergänzend zu den Untersuchungen des flachen Grundwassers wurden zwei Gülleproben auf EDTA analysiert. Im Mittel wurde in den Gülleproben eine EDTA-Konzentration von ca. 70 $\mu\text{g/l}$ nachgewiesen. Dies zeigt, dass Gülle EDTA-belastet sein kann, auch wenn der Eintrag insgesamt aufgrund der niedrigen Konzentrationen im flachen Grundwasser des Untersuchungsgebietes als gering angesehen werden muss. Eine Sichtung der Unterlagen des Altlastenkatasters erbrachte ebenfalls keine Hinweise auf eine potenzielle Belastung des Grundwassers aus Altlasten bzw. Altablagerungen.

15.3.2 *Ergebnisse der tiefenspezifischen Beprobung des Grundwassers von Mehrfachmessstellen und Multi-Level-Messstellen*

Abbildung 15.2 zeigt das Ergebnis der tiefenspezifischen Beprobung des Grundwassers im größeren, östlicheren Trinkwassereinzugsgebiet. Die genutzten Grundwasser-Messstellen befinden sich im Nahfeld des Zustromes zu den Entnahmebrunnen (Abb. 15.1). Alle tiefenspezifisch entnommenen Grundwasserproben zeigen einen vergleichbaren Tiefenverteilungstrend. Wie in den flachen Grundwassermessstellen zeigen auch die tiefenspezifisch entnommenen Grundwasserproben in Entnahmetiefen bis zu 10 m u. GOK mit Werten unterhalb von 10 $\mu\text{g/l}$ eine nur geringe Belastung des oberflächennahen Grundwassers. Dies belegt, dass der EDTA-Eintrag aus der ungesättigten Zone in das Grundwasser insgesamt als gering angesehen werden muss.

Abbildung 15.2 zeigt weiterhin, dass die EDTA-Konzentrationen nahezu linear mit der Entnahmetiefe zunehmen. In größerer Entnahmetiefe werden EDTA-Konzentrationen >10 $\mu\text{g/l}$ bis zu maximal ca. 45 $\mu\text{g/l}$ analysiert. Dies zeigt, dass die Haupt-EDTA-Belastung älteren Ursprungs sein muss bzw. die EDTA-Belastung in größerer Entfernung von den Mehrfachmessstellen in das Grundwasser eingetragen wurde.

Abbildung 15.3 zeigt die an einer Multi-Level-Messstelle ermittelte EDTA-Konzentrationsverteilung im kleineren Trinkwassereinzugsgebiet. Auch diese Mess-

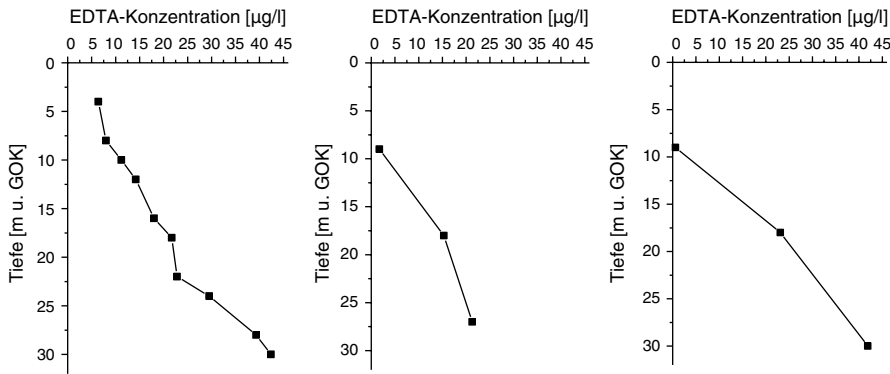


Abb. 15.2 Tiefenspezifische EDTA-Konzentrationsverteilung in der Multi-Level-Messstelle P37 (*links*) sowie den Mehrfachgrundwasser-Messstellen P48 (*Mitte*) und P49 (*rechts*) des größeren, östlichen Trinkwassereinzugsgebietes

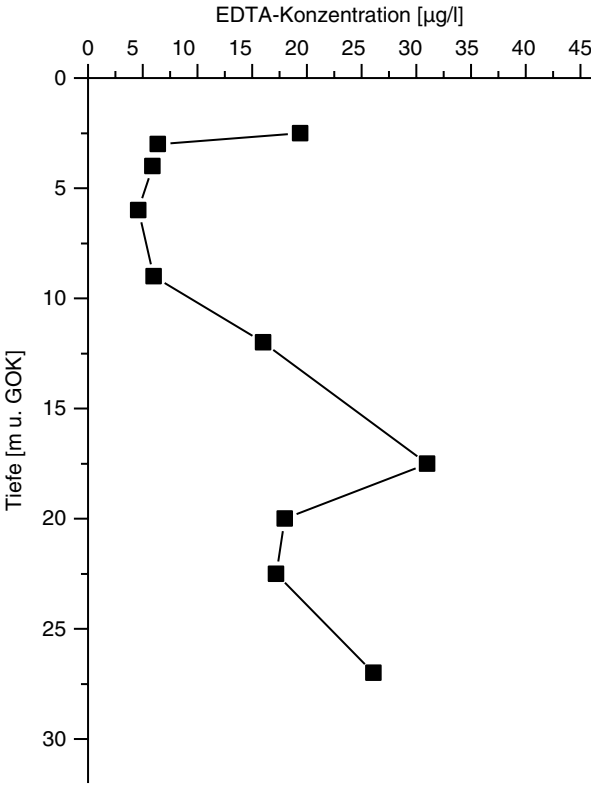


Abb. 15.3 Tiefenspezifische EDTA-Konzentrationsverteilung in der Multi-Level-Messstelle PES21 des kleineren, westlicheren Trinkwassereinzugsgebietes

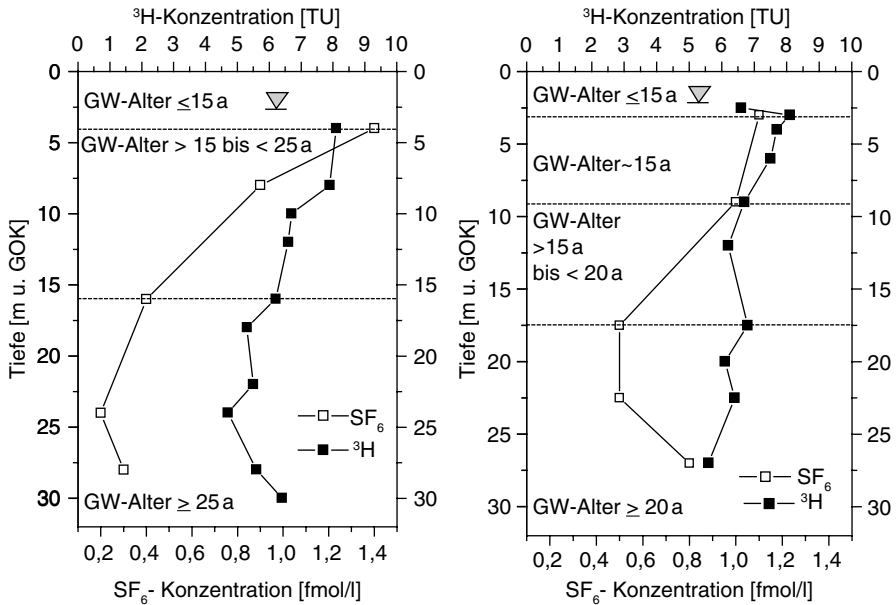


Abb. 15.4 Tiefspezifische Verteilung von Tritium (^3H) und SF_6 in der Multi-Level-Messstelle P37 im größeren, östlichen Einzugsgebiet (*links*) sowie im kleineren, westlichen Einzugsgebiet (PES21, *rechts*) und die aus den Messungen und einer Mischungsberechnung abgeleiteten mittleren Verweilzeiten („GW-Alter“)

stelle lässt eine generelle Tendenz zu höheren EDTA-Konzentrationen mit zunehmender Tiefe erkennen, auch wenn die oberste Entnahmetiefe davon abweicht. Auch hier weist die ermittelte Tiefenverteilung auf einen älteren Ursprung der Haupt-EDTA-Belastung bzw. auf einen EDTA-Haupteintrag aus größerer Entfernung zur Wassergewinnung hin.

Zur Altersbestimmung der EDTA-Belastung wurden die tiefspezifisch entnommenen Grundwasserproben der Multi-Level-Messstellen P37 und PES21 auf Tritium und SF_6 untersucht. Die Tritiumkonzentrationen aller Entnahmetiefen zeigten Werte zwischen 5 und 8 TU, wobei mit zunehmender Tiefe generell eine Abnahme der Tritiumkonzentrationen nachgewiesen wurde (Abb. 15.4). Aktuelle Niederschlagswässer weisen Tritiumkonzentrationen zwischen ca. 8 und 10 TU auf (Hydroisotop 2008). Die Messwerte lassen erkennen, dass in den Messstellen mit zunehmender Tiefe verstärkt alte, tritiumfreie Grundwasseranteile eingemischt werden. Abweichend von diesem generellen Trend nehmen die Tritiumkonzentrationen in der Messstelle P37 ab einer Tiefe von 25 m wieder geringfügig zu.

Die SF_6 -Untersuchungen lieferten Ergebnisse zwischen 0,2 und 1,4 fmol/l und sind im Vergleich zu jungen Grundwässern mit Konzentrationen zwischen 2,5 und 3,0 fmol/l (Hydroisotop 2008) auffallend niedrig (s. Abb. 15.4). Dies weist auf erhöhte bis hohe mittlere Verweilzeiten der Grundwässer (ca. 15 bis 40 Jahre) bzw. auf erhöhte Anteile von alten spurengas(tracer)-freiem Grundwasser hin. In

Abb. 15.4 wurden die ermittelten mittleren Verweilzeiten mit in den Diagrammen dargestellt. Während das flache Grundwasser ein geringes Grundwasseralter ≤ 15 Jahre aufweist, lassen die tieferen Bereiche ein Grundwasseralter zwischen ca. 15 Jahren und z. T. ≥ 25 Jahren erkennen. Da das EDTA-belastete Grundwasser in den tiefspezifisch entnommenen Proben vor allem unterhalb von 10 m u. GOK auftritt (Abb. 15.2 und 15.3) und diese Wasserproben eine mittlere Verweilzeit > 15 Jahre aufweisen, ist damit auch von einer alten EDTA-Belastung im Grundwasser beider Gewinnungen anhand der Tritium- und SF_6 -Bestimmungen auszugehen.

15.3.3 Ergebnisse von tieferen Grundwassermessstellen, des Oberflächengewässers und des Kläranlagenablaufes

Neben den Multi-Level-Messstellen und Mehrfachmessstellen wurden aus weiteren 17 im tieferen Bereich verfilterten Grundwassermessstellen (> 10 m u. GOK) Wasserproben entnommen und auf ihre EDTA-Belastung untersucht. Dabei wurden EDTA-Konzentrationen zwischen 1,6 und ca. 35 $\mu\text{g/l}$ bestimmt (Abb. 15.5). Der Grundwassergleichenplan beider Einzugsgebiete lässt im Oberstrom der Wehre eine Infiltration von Oberflächenwasser in den Grundwasserleiter sowie im Unterstrom eine Exfiltration erkennen. Eine entsprechende Belastung im Oberflächengewässer kann damit zu einer induzierten sekundären Grundwasserbelastung im Untersuchungsgebiet durch Uferfiltration führen. Entnommene Wasserproben aus dem Flusswasser ließen jedoch aktuell mit Werten von ca. 3 $\mu\text{g/l}$ EDTA keine relevante Belastung erkennen. Die Kläranlage der östlich gelegenen Stadt speiste das

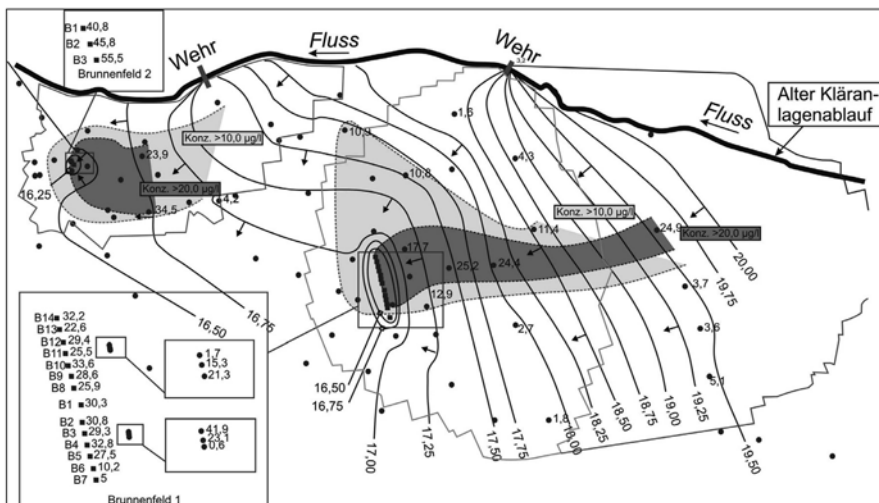


Abb. 15.5 EDTA-Grundwasserbelastung der im unteren Teil (≥ 13 m u. GOK) verfilterten Grundwassermessstellen sowie von Brunnen beider Einzugsgebiete mit Grundwassergleichen

gereinigtes Abwasser bis 1996 in das Oberflächengewässer im Oberlauf des ersten Wehres ein (Abb. 15.1). Um zu erkennen, ob der Kläranlagenablauf heute nennenswert EDTA-belastet ist, wurde bei Trockenwetter der Ablauf der Kläranlage beprobt und ließ eine EDTA-Belastung mit ca. $42 \mu\text{g/l}$ erkennen. Es erscheint somit sehr wahrscheinlich, dass auch die alte Kläranlage EDTA-belastetes Wasser bis 1996 in den Fluss abgegeben hat, da Kläranlagenabläufe häufig die Ursache von EDTA-Belastungen darstellen (European chemical bureau 2004; Schullerer-Jagiella 1993).

Neben den meisten Förderbrunnen sind die im östlichen Zustrom liegenden tiefen Grundwassermessstellen beider Einzugsgebiete mit EDTA-Konzentrationen $>10 \mu\text{g/l}$ z. T. belastet. Der übrige Bereich weist EDTA-Konzentrationen $<10 \mu\text{g/l}$ auf (Abb. 15.5). Die Belastung vor allem im größeren Einzugsgebiet erfolgt nicht durchgehend flächig, sondern ist auf einen relativ schmalen Zustrombereich konzentriert. Verfolgt man diese ca. 2,2 km lange Belastungsfahne anhand des Grundwassergleichenplanes rückwärts, so endet man im Bereich des Flusses im Umfeld des alten Kläranlagenablaufes (Abb. 15.5). Deshalb wird davon ausgegangen, dass das Flusswasser unterstromig des ehemaligen Kläranlagenablaufes früher EDTA-belastet war. Durch die beiden Wehre wurde dieses Wasser im Oberlauf der Stauanlagen in den Grundwasserleiter infiltriert und führte durch Uferfiltration wahrscheinlich zu einer sekundären EDTA-Belastung im Grundwasser, die heute noch vorhanden ist. Bestätigt wird dieser Befund durch die Messung einer geringen EDTA-Belastung ($5 \mu\text{g/l}$) im südlichsten Brunnen, dessen Zustrom oberhalb des alten Kläranlagenablaufes im Fluss beginnt. Die flussnahen, nördlichen Bereiche um die Wehre im Grundwasserleiter sind heute nur gering belastet, da das infiltrierte Wasser nach Umströmung der Wehre z. T. erneut in das Oberflächengewässer zurückströmt (Abb. 15.5) und damit die wahrscheinlich auch dort ursprünglich vorhandene EDTA-Belastung entfernt wurde.

Geht man davon aus, dass die Belastungsfahne im größeren Einzugsgebiet wie dargestellt endet und seit 1996 keine erhebliche EDTA-Belastung im Flusswasser mehr auftritt, so können die Daten zur Berechnung des effektiven k_f -Wertes im Bereich der Belastungsfahne genutzt werden. Unter den genannten Rahmenbedingungen wurde ein mittlerer k_f -Wert von $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ bestimmt, der durchaus realistisch ist (s. o.). Verwendet man alle Informationen zur Fließzeitberechnung vom Fluss bis zur Multi-Level-Messstelle P37, so ergibt sich ein Grundwasseralter von ca. 44 Jahren, ohne Beachtung einer Zumischung jüngerer Wassers durch Grundwasserneubildung. Gemessen wurde in dem tieferen Bereich der Messstelle P37 ein Grundwasseralter von ≥ 25 Jahren (Abb. 15.4, links), was als plausibel angesehen wird. Nutzt man den mittleren Durchlässigkeitsbeiwert und den gemessenen hydraulischen Gradienten bei einem angenommenen durchflusswirksamen Porenanteil ($n_f=0,2$), so ergibt sich eine zu erwartende weitere Dauer der EDTA-Belastung ($>10 \mu\text{g/l}$) im größeren Einzugsgebiet von ca. 30 Jahren.

Für das kleinere, westlichere Einzugsgebiet wurde vom Fluss bis zur Multi-Level-Messstelle PES21 ohne Zumischung von jungem Grundwasser durch Grundwasserneubildung ein Alter von ca. 40 Jahren abschätzend berechnet. Gemessen wurden in den tieferen belasteten Bereichen Alter von ca. 18 Jahren bis ≥ 20 Jahren (Abb. 15.4, rechts), was ebenfalls als plausibel angesehen wird. Um die zu erwar-

tende Dauer der EDTA-Belastung im tieferen Grundwasser abschließend klären zu können, soll nachfolgend ein 3D-Grundwassertransportmodell erstellt und anhand der gemessenen EDTA-Belastung und der Altersbestimmung kalibriert werden.

Literatur

- BEIER, M. (2008): Urbane Beeinflussung des Grundwassers: Stoffemissionen und -immissionen am Beispiel von Darmstadt. Dissertation Universität Darmstadt, 291 S.
- BRAUCH, H.J. (2004): Bericht der Wasserversorgung auf dem Komplexbildner-Fachgespräch beim Umweltbundesamt am 18. November 2004 auf der Internetseite: www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/.../Top3-5Bericht.pdf (Zugriff 30.07.09).
- CLARK, I.A. & FRITZ, P. (1997): Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers, Boca Raton, 328 S.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1989): DIN 18130, Teil 1, Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes.
- EUROPEAN CHEMICAL BUREAU (2004): European Union risk assessment report tetrasodium ethylenediaminetetraacetate PL-1, Bd. 51.
- FULDA, C. & KINZELBACH, W. (1997): Datierung junger Grundwässer im Gebiet Sindelfingen-Stuttgart mit Hilfe eines neuen Tracers – Schwefelhexafluorid. In: Amt für Umweltschutz in Stuttgart (Hrsg.): Die Stuttgarter Mineralwasser-Herkunft und Genese. Amt für Umweltschutz, Stuttgart.
- GRISCHEK, T., NEITZEL, P., ANDRUSCH, T., LAGOIS, U., NESTLER, W. (1997): Verhalten von EDTA bei der Untergrundpassage und Ausweisung von Infiltrationszonen an der Elbe. Vom Wasser, 89: 261–282 S.
- HYDROISOTOP (2008): Unveröffentlichter Kurzbericht zu den Bestimmungen der Grundwasseraltersstruktur an den Messstellen P37 und PES21.
- KARI, F.G. (1994): Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus. Dissertation ETH Zürich, Nr. 10698.
- KAZEMI, G., LEHR, J.H., PERROCHET, P. (2006): Groundwater age. Wiley-Interscience, Hoboken, 325 S.
- LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1999): Pilotprojekt Karlsruhe. Änderung der Grundwasserbeschaffenheit auf dem Fließweg unter der Stadt: Auswertung und Ergebnisse. Grundwasserschutz 7, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 83 S.
- MICHEL, R.L. (2007): Tritium in the hydrologic cycle. In: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Frohlich, K.F.O. (Hrsg.): Isotopes in the water cycle. Springer Verlag, Berlin, 381 S.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (2003): EDTA in Nordrhein-Westfalen – ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt, 285 S.
- SCHULLERER-JAGIELLA, S. (1993): Komplexbildende Substanzen: Persistenz und Trinkwasserrelevanz. In: DVGW: Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 5 Wasserchemie für Ingenieure, 175–187 S.
- UMWELTDEZERNAT DER STADT HANNOVER (2007): Kommunales Grundwassermonitoring Hannover.
- WOLF, L. (2006): Grundwasserbeeinflussung durch defekte Abwasserkanäle im Gebiet der Stadt Rastatt. Dissertation, Universität Karlsruhe, Schr. Angew. Geol., Karlsruhe 75, 205 S.
- ZOELLMANN, K., KINZELBACH, W., FULDA, C. (2001): Environmental tracer transport (^3H and SF_6) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management. Journal of Hydrology, 240: 187–205 S.

Organische – Übungsaufgaben – Lösungen

Aufgabe 1 (organische Chemie)

- a) Nennen Sie generelle Eigenschaften organischer Stoffe.
- b) Was sind CKW und in welchen Betrieben werden sie eingesetzt? Zeichnen Sie eine typische Untergrundbelastung in einem Porengrundwasserleiter beim Eintrag von CKW.
- c) Zeichnen Sie die Strukturformel sowie die rationelle Formel folgender organischer Verbindungen:
 - n-Pentan (C_5H_{12})
 - iso-Pentan (C_5H_{12})
 - Toluol (Methylbencen, C_7H_8)
 - Tetrachlorethen (Per, C_2Cl_4)
 - 1,3 Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)
 - Methan (CH_4)
- d) Welchen Oxidationszustand hat der Kohlenstoff in diesen Verbindungen (einzeln und im Durchschnitt)?

Aufgabe 2 (organische Hydrochemie):

Durch einen Unfall kam es zu einer gleichmäßigen Verteilung von Benzol (C_6H_6) auf einer unbefestigten Strecke von 50 m Länge und einer Breite von 3 m auf ebenem Gelände, wobei eine Gesamtmenge von ca. 500 l aus einem Transportfahrzeug austrat. Bei und nach dem Unfall herrschte schlechtes Wetter mit starkem Regen (3 Stunden mit einer Niederschlagshöhe von 10 mm/h) bei einer Temperatur von 20 °C. Der Untergrund besteht aus Sanden ($k_f = 1E-5$ m/s; Wassergehalt bei Feldkapazität = 7 Vol.%) und war bis zum Unfall durch eine lange Trockenperiode bis zu einer Tiefe von 60 cm praktisch trocken. Eine in der Nähe befindliche Grundwassermessstelle zeigte einen Flurabstand von 2,02 m. Aus einem Nachschlagewerk konnten Sie folgende Eigenschaften des Benzols rasch gewinnen:

molare Masse: 78,11 g/mol
Schmelzpunkt: 5,53 °C
Siedepunkt: 80 °C
Dichte: 0,879 g/cm³
Wasserlöslichkeit: 1.780 mg/l (20 °C)
Erkennungsmerkmal: aromatischer Geruch

Folgende Fragen stellen Sie sich um die weitere Vorgehensweise schnell zu klären:

- Welche Menge des Benzols wurde gelöst (konservative Annahme: keine Verdampfung von Benzol und Wasser ist wirksam!)?
- Gibt es eine nicht gelöste Benzolmenge und wie groß ist sie?
- Bis zu welcher Tiefe ist das Benzol in den Untergrund eingedrungen, bzw. wie lässt sich dieses bestimmen?
- Wie kann kurzfristig und langfristig der Eintrag des Benzols in das Grundwasser verhindert werden oder ist es bereits belastet?
- Wer zahlt die anfallenden Kosten des Unfalls?
- Welche Behörde sollte über den Unfall informiert werden bzw. wer sollte auch informiert werden?

Aufgabe 3 (organische Hydrochemie):

Der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol (C_6H_6) sowie das PAK Naphthalin ($C_{10}H_8$) werden im Bereich eines alten Gaswerkes aus einem defekten Tank gleichmäßig und in geringen Konzentrationen direkt in das Grundwasser eingetragen. Das belastete Grundwasser strömt in zwei Lockergesteinsschichten zu gleichen Teilen ab, die sich nur durch ihren Organikanteil (organischer Kohlenstoffgehalt) unterscheiden, ohne dass eine Vermischung durch vertikal-transversale Dispersivität eintritt. Die folgenden Kennwerte liegen Ihnen vor:

Stoff	Molmasse (g/mol)	$\log K_{ow}$ [–]	$-\log C_w$ [mol/l]
Benzol	78,1	2,13	1,64
Naphthalin	128,2	3,36	3,06

Der kiesige Grundwasserleiter hat folgende mittlere Kennwerte:

- k_f : 10^{-3} m/s
- n_f : 0,2
- ρ_b : $1,6$ g/cm³
- C_{org} : Schicht a: n.n.
Schicht b: 0,3 Gew.%

Direkt am Eintragsort werden 1.500 mg/l Benzol und 28 mg/l Naphthalin im Grundwasser vorgefunden, dass einen konstanten hydraulischen Gradienten von 0,003 aufweist. Unter der Annahme, dass keine gegenseitige Beeinflussung von Benzol und Naphthalin im Grundwasser eintritt, sollen folgende Punkte zur Einschätzung der Situation bearbeitet werden:

- a) Vergleichen Sie die tabellierten K_{ow} -Werte mit denen aus der empirischen Beziehung ($\log K_{ow} = -0,862 \cdot \log C_w + 0,71$) ermittelbaren K_{ow} -Werten und interpretieren Sie das Ergebnis.
- b) Wie weit wurde das Grundwasser seit dem Beginn der Leckage vor 2 Jahren transportiert?
- c) Wie weit wurde das Benzol und das Naphthalin transportiert unter den beiden Annahmen
 - nur Sorption ist konzentrationsmindernd wirksam
 - das Verhalten kann durch eine Henry-Sorptionsisotherme beschrieben werden?
- d) Was kann aus der gemeinsamen Anwesenheit von Benzol und Naphthalin im Grundwasser in Bezug auf das Transportverhalten beider Stoffe resultieren?
- e) Berechnen Sie die K_D -Werte beider Gesteinsschichten.
- f) Berechnen Sie die Retardationskoeffizienten bei linearer Sorption für beide Substanzen.
- g) Ermitteln Sie die Abstandsgeschwindigkeiten beider Substanzen im Grundwasserleiter.
- h) Erstellen Sie einen schematischen Profilschnitt, der die Situation darstellt.

Aufgabe 4 (organische Hydrochemie):

Das Grundwasser im Bereich einer ehemaligen Tankstelle ist überwiegend durch Benzol (C_6H_6) belastet. Im Grundwasser wurden mittlere Konzentrationen von 100 mg/l (Benzol) von der Grundwasseroberfläche bis in 2 m Tiefe in der gesättigten Zone bei einem Flurabstand von 5 m gemessen. Für die Ausführung von Sanierungsarbeiten ist die zu erwartende (maximale) Konzentration von Benzol in der Grundluft von Bedeutung. Der betrachtete Bereich befindet sich unterstromig zur Belastungsquelle (ehemalige Tanks). Folgende Angaben liegen Ihnen vor (Temperatureinfluss soll vernachlässigt werden):

Benzol:	C_6H_6
Molmasse:	78 g/mol
negativer log Partialdruck bei Sättigung:	0,9 atm
Wasserlöslichkeit:	1.780 mg/l

Bearbeiten Sie zur Einschätzung der Situation folgende Punkte/Fragen:

- Liegt im betrachteten Bereich eine eigene Benzolphase vor?
- Bestimmen Sie den Henrykoeffizienten H_L [atm · l/mol] für Benzol, da Sie diesen Koeffizienten in Tabellenwerken nicht finden können.
- Wie hoch ist der Benzolpartialdruck direkt oberhalb der Grundwasseroberfläche (Angaben in den Einheiten atm und Pa).
- Welche Benzolkonzentration enthält das Bodenwasser direkt oberhalb der Kapillarzone im Gleichgewicht mit der Bodenluft?
- Wie hoch ist die Benzolkonzentration in den Einheiten mg/m³ bzw. ppm in der Grundluft direkt oberhalb des belasteten Grundwassers?
- Vergleichen Sie die Gesamtmengen an Benzol im Grundwasser und in der Grundluft bei einem betrachteten Volumen von jeweils 1 m³ bei Annahme homogener Verhältnisse ($n_{\text{gesamt}} = 0,37$; $n_{\text{Gas unges.}} = 0,30$; $n_{\text{Wasser unges.}} = 0,07$).

Aufgabe 5 (organische Hydrochemie):

Auf dem Gelände eines ehemaligen Militärflughafens kam es im Bereich der ehemaligen Tanklager zu einer Belastung des Grundwassers vor allem mit o-Xylol (C_8H_{10}). Als Maximalwert wurde eine Konzentration von 70 mg/l im Grundwasser gemessen. Aus Literaturangaben ist Ihnen bekannt, dass Xylole mit Sauerstoff, Nitrat bzw. Sulfat als Oxidationsmittel mikrobiell abbaubar sind. In einer oberstromig zur Belastung gelegenen Grundwassermessstelle wurden die folgenden Kennwerte ermittelt:

pH-Wert:	6,81
E_H -Wert:	310 mV
Temperatur:	12 °C
el. Leitfähigkeit:	700 μ S/cm
O_2 :	6 mg/l
Ca^{2+} :	109 mg/l
Mg^{2+} :	11,6 mg/l
Na^+ :	44,5 mg/l
K^+ :	7,4 mg/l
Fe^{2+} :	0,01 mg/l
Mn^{2+} :	0,3 mg/l
Cl^- :	49,3 mg/l
SO_4^{2-} :	255 mg/l
HCO_3^- :	160 mg/l
NO_3^- :	71,5 mg/l
CO_2 frei:	24,5 mg/l

Zur Vorbereitung eines Untersuchungsprogrammes stellen Sie sich folgende Fragen:

- Welches ist der jeweilige und mittlere Oxidationszustand des Kohlenstoffes im o-Xylol?
- Wie lauten die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen bei einem vollständigen Abbau von Xylole mit Sauerstoff, Nitrat bzw. Sulfat?
- Reichen die im oberstromigen Grundwasser gemessenen Oxidationsmittelkonzentrationen aus, um einen vollständigen Abbau des Xylols zu ermöglichen?
- Welche Veränderungen in den oben genannten Kennwerten des Grundwassers sind bei den Abbaureaktionen zu erwarten?
- Welche Kennwerte des Grundwassers sollten folglich untersucht werden, um Hinweise auf Abbaureaktionen zu erhalten?

Aufgabe 6 (organische Hydrochemie):

- a) Nennen Sie Unterschiede zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Alicyclen, Aromaten und Heterocyclen.
- b) Bei welchen Stoffen werden Grundwasserbelastungen beobachtet?
- c) Nennen Sie Kriterien zur Beurteilung einer eingetretenen Grundwasserbelastung.
- d) Was bestimmt die Ausbreitung/Mobilität einer eingetragenen Substanz im Untergrund?

Aufgabe 7 (organische Hydrochemie):

Auf dem ehemaligen Gelände einer chemischen Reinigung befinden sich im Untergrund drei in Grundwasserströmungsrichtung parallel liegende Tanks in denen Aceton, Tetrachlorethen (Per, PCE) sowie Dieseldieselkraftstoff in der ungesättigten Zone gelagert wurden. Der quartäre, kiesige Grundwasserleiter ist 10 m wassererfüllt und wird durch tertiäre Glimmertone unterlagert. Die 3 m mächtige ungesättigte Zone besteht aus quartärem Flugsand. Unterstromig zu den Lagertanks wurden die drei Substanzen in unterschiedlichen vollständig verfilterten Grundwassermessstellen vorgefunden.

In einem Nachschlagewerk finden Sie zu den Stoffen folgende Angaben:

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dichte (g/ml)	Siedepunkt (°C)	Schmelzpunkt (°C)
Aceton	Vollständig mischbar	0,791	56	k. A.
Per	150	1,626	121,4	-22,7
Diesel	5–20	0,845	150–360	k. A.

k. A. keine Angaben

Zur Einschätzung der Situation bearbeiten Sie folgende Punkte:

- Skizzieren Sie die Situation in Profilschnitten.
- Mit welcher Verteilung der Stoffe im Untergrund müssen Sie rechnen?
- Wie gehen Sie vor, um die Situation weiter zu untersuchen?
- Erscheint Ihnen eine Sanierung zum derzeitigen Stand der Erkenntnisse möglich?

Aufgabe 8 (organische Hydrochemie):

Unterstromig eines ehemaligen Firmengeländes zur Produktion von Insektiziden wurden Chlorbenzolkonzentrationen bis 135 mg/l (Chlorbenzol: 100 mg/l; 1,2 Dichlorbenzol: 35 mg/l) im Grundwasser einer Grundwasser-Messstelle analysiert. In Grundwasserfließrichtung befindet sich eine Kleingartenanlage. Der Eintrag erfolgt im Bereich einer Grundwasserkuppe. Entnommene sandig-kiesige Lockergesteinsproben aus dem Bereich der ehemaligen Produktionsstätte ließen im Mittel eine Monochlorbenzolkonzentration von 377,5 mg/kg sowie 1,2 Dichlorbenzolkonzentration von 320 mg/kg erkennen. Auf Grund des geringen Feinkornanteils der Sedimentproben gehen sie als erste Annahme davon aus, dass die analysierten Chlorbenzolgehalte ausschließlich dem Haftwassergehalt (0,07 g/g) des Bodens entstammen.

In einem Nachschlagewerk finden Sie zu den Stoffen folgende Angaben:

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dichte (g/ml)	Viskosität (Pa * s)
Chlorbenzol	488	1,1	56
1,2 Dichlorbenzol	123–154	1,306	keine Angaben

Zur Einschätzung der Situation bearbeiten Sie folgende Punkte:

- Skizzieren Sie die Situation in einem Profilschnitt.
- Liegt eine eigene Chlorbenzolphase vor? Begründen Sie Ihre Meinung.
- Wenn ja, welche Zusammensetzung hat sie?
- Ist Handlungsbedarf gegeben oder ist die Belastung als unproblematisch einzustufen? Begründen Sie Ihre Meinung.

Aufgabe 9 (organische Hydrochemie):

Auf dem ehemaligen Gelände einer Braunkohleverschwelung wurden zwei verschiedene Phenole (Phenol, Pentachlorphenol) als Abfallstoffe produziert und in eine Hohlform (Mulde) in eine sonst ebene Landschaft eingespeist. Die Hohlform hatte eine Tiefe von 12 m und war durch Auskiesung entstanden. Eine Kernbohrung ließ den folgenden Aufbau erkennen, der für das gesamte Gebiet charakteristisch ist:

0 bis 0,29 m Mutterboden

0,3 bis 12 m Feinsand (k_f -Wert: $1 \cdot 10^{-5}$ m/s; $n_f=0,2$)

> 12 m Braunkohlenton

Die Hohlform hat eine quadratische Form bei einer Länge und Breite von ca. 100 m. Der Wasserspiegel im Phenolsee lag in der Regel bei 70 m ü NHN und damit 2 m u GOK. Eine 100 m oberstromig und westlich gelegene Grundwassermessstelle zeigte einen mittleren Grundwasserstand von 70,50 m ü NHN, eine 100 m abstromig und östlich gelegenen Grundwassermessstelle einen mittleren Grundwasserstand von 69,50 m ü NHN. Die in den Phenolsee eingeleitete Wassermenge war insgesamt gering. Entnommene Wasserproben zeigten Phenolkonzentrationen von ca. 50.000 mg/l und Pentachlorphenolkonzentrationen von ca. 19 mg/l. Die Einleitung begann 1985 und endete im Jahr 2000.

In einem Nachschlagewerk finden Sie zu den Stoffen folgende Angaben:

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dichte (g/ml)	Siedepunkt (°C)	Schmelzpunkt (°C)
Phenol	92.000	1,07	182	3
Pentachlorphenol	19	1,97	310	189

Zur Einschätzung der Situation bearbeiten Sie folgende Punkte:

- Skizzieren Sie die Situation in einer Aufsicht inklusive Grundwassergleichen und als Profilschnitt in Fließrichtung.
- Mit welcher Verteilung der Stoffe im Untergrund müssen Sie rechnen?
- Berechnen Sie die maximale Entfernung, bis zu der die gelöste Grundwasserbelastung geströmt sein kann.
- Erscheint Ihnen eine Sanierung zum derzeitigen Stand der Erkenntnisse möglich und wie sollte Sie betrieben werden? Bei Pump and Treat-Maßnahme geben Sie die Anzahl und Lage von möglichen Brunnen an.

Aufgabe 10 (organische Hydrochemie):

Um den Sanierungserfolg einer MNA-Maßnahme im Abstrombereich einer ehemaligen chemischen Fabrik abschätzen zu können, wurden im Abstrom des Fabrikgeländes Wasserproben entnommen. Die Analysen ergaben eine konstante Benzolkonzentration von 12.000 µg/l sowie 8 mg/l O₂.

- a) Wieviel Benzol kann mit der vorhandenen Sauerstoffmenge theoretisch abgebaut werden? Geben Sie dazu die stöchiometrische Formel an (Formel prüfen auf Elektronenbilanz, Massenbilanz und Ladungsbilanz).
- b) Zur Ermittlung einer potentielle „Opferstrecke“, soll unter Berücksichtigung des mikrobiellen Abbaus abgeschätzt werden, mit welchen abstromigen Benzolkonzentrationen in 100 m Entfernung zu rechnen ist. Die hydrogeologischen Kenndaten sind wie folgt bekannt: hydraulischer Gradient: 0,003; kf-Wert: 0,007 m/s; n_f: 0,2. Die Interpretation der Laboruntersuchungen deutet auf eine Halbierung der Benzolkonzentration nach 5 Tagen hin.
- c) Hinsichtlich eines stimulierten mikrobiellen Abbaus ist geplant, an obiger Messstelle 25 mg/l Nitrat-Lösung zuzugeben. Durch die Nitratzugabe wird eine mikrobiologische Halbierung der Benzolkonzentration nach 2 Tagen erreicht. Unter der Annahme einer vollständigen Durchmischung sollen im Abstrom in 50, 100 und 200 m Entfernung die Benzolkonzentrationen berechnet werden. Geben Sie dazu auch die stöchiometrische Formel an (Formel prüfen auf Elektronenbilanz, Massenbilanz und Ladungsbilanz).

Lösung Aufgabe 1 (organische Hydrochemie):

a) Nennen Sie generelle Eigenschaften organischer Stoffe.

Lösung:

Organische Stoffe...

- bestehen hauptsächlich aus C und H (\rightarrow „Kohlenwasserstoffe“)
- können als weitere wichtige Elemente O, N, S, P, Fe und K („Elemente des Lebens“) enthalten
- sind thermisch nicht stabil, bei Außentemperaturen jedoch „kinetisch stabil“ (hohe Aktivierungsenergie) \rightarrow metastabil
- sind in der Regel brennbar
- sind Verbindungen des Kohlenstoffs (Ausnahmen: CO_2 , $\text{CN}\dots$)
- dabei können sich die Kohlenstoffatome unbegrenzt mit weiteren C-Atomen durch Atombindungen zu Ketten, Ringen oder Netzen verbinden.

b) Was sind LCKW und in welchen Betrieben werden sie eingesetzt? Zeichnen Sie eine typische Untergrundbelastung beim Eintrag von LCKW in einem Porengrundwasserleiter.

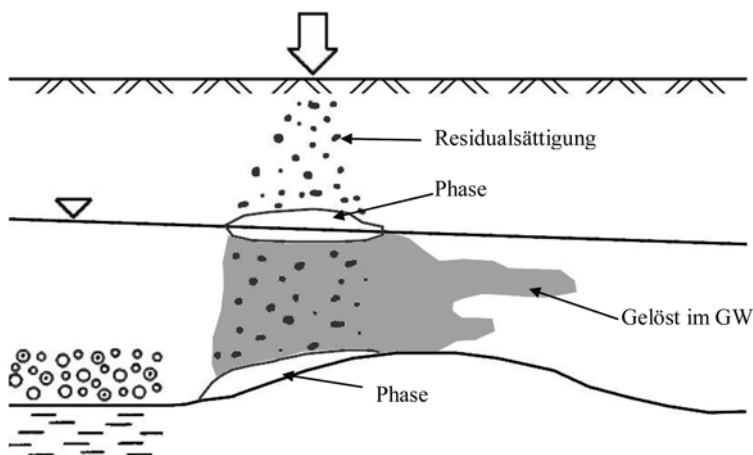
Lösung:

LCKW sind chlorierte Alkane und Alkene; sie werden eingesetzt: Metallverarbeitende Betriebe, Maschinenbau, Gießereien, chemischen Betrieben und Reinigungen, Raffinerien, pharmazeutischen Betrieben, Textilindustrie, Papierherstellung, KFZ-Betrieben, Lack- und Farbherstellung, Druckereien, ... etc.

Wichtige Verbindungen sind:

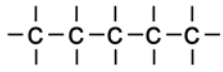
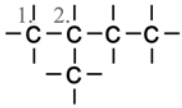
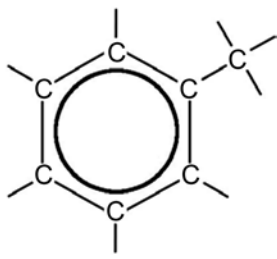
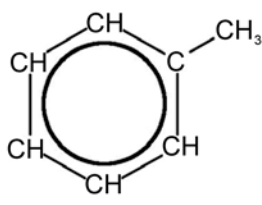
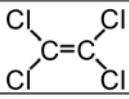
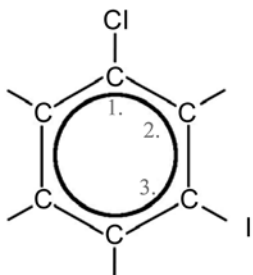
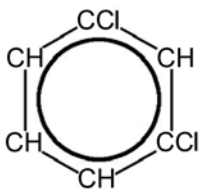

PCE (Perchlorethen/Tetrachlorethen), DCE, Tri (Trichlorethen)...

Typische Fahnenbildung bei LCKW-Eintrag:



c) Zeichnen Sie die Strukturformeln sowie die rationelle Formel folgender organischer Verbindungen:

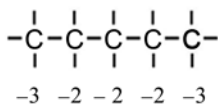
Lösung:

Verbindung	Strukturformel	Rationelle Formel
n-Pentan (C_5H_{12}) (n = normal)		$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$
Iso-Pentan (C_5H_{12}) z.B. „2-Methyl-Butan“	z.B. 	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH_3$
Toluol (Methylbencen, C_7H_8)		
Tetrachlorethen (Per, C_2Cl_4)		CCl_2-CCl_2
1,3 Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)		
Methan (CH_4)		CH_4

d) Welchen Oxidationszustand hat der Kohlenstoff in diesen Verbindungen?

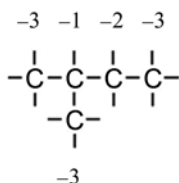
Lösung:

- n-Pentan (C_5H_{12}):
(H: +1)



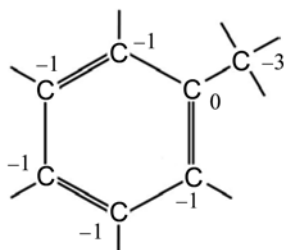
$$\rightarrow C = -3; -2 \quad \emptyset = -2, 4$$

- Iso-Pentan (C_5H_{12}):



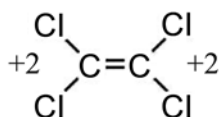
$$\rightarrow C = -3; -2; -1 \quad \emptyset = -2, 4$$

- Toluol (C_7H_8):



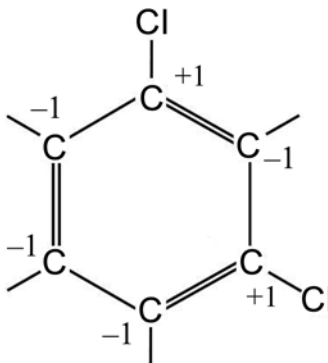
$$\rightarrow C = -3; 0; -1 \quad \emptyset = -1, 14$$

- Tetrachlorethen (C_2Cl_4):
(Cl: -1)



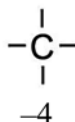
$$\rightarrow C = +2 \qquad \emptyset = +2$$

- 1,3 Dichlorbenzol ($C_6H_4Cl_2$)



→ C = +1; -1 $\bar{O} = -0,33$

- Methan (CH_4)



→ C = -4

Regeln für Oxidationszahlen (gelten mit wenigen Ausnahmen):

1. Alle Metalle müssen positive Oxidationszahlen haben
2. Bor und Silizium erhalten positive Oxidationszahlen
3. Fluor erhält die Oxidationszahl -1
4. Wasserstoff erhält meist die Oxidationszahl +1
5. Sauerstoff erhält meist die Oxidationszahl +2

Die Reihenfolge bestimmt die Priorität der einzelnen Regeln.

Lösung Aufgabe 2 (organische Hydrochemie):

Durch einen Unfall kam es zu einer gleichmäßigen Verteilung von Benzol (C_6H_6) auf einer unbefestigten Strecke von 50 m Länge und einer Breite von 3 m auf ebenem Gelände, wobei eine Gesamtmenge von ca. 500 l aus einem Transportfahrzeug austrat. Bei und nach dem Unfall herrschte schlechtes Wetter mit starkem Regen (3 Stunden mit einer Niederschlagshöhe von 10 mm/h) bei einer Temperatur von 20 °C. Der Untergrund besteht aus Sanden ($k_f = 1E-5$ m/s; Wassergehalt bei Feldkapazität = 7 Vol.%) und war bis zum Unfall durch eine lange Trockenperiode bis zu einer Tiefe von 60 cm praktisch trocken. Eine in der Nähe befindliche Grundwassermessstelle zeigte einen Flurabstand von 2,02 m. Aus einem Nachschlagewerk konnten Sie folgende Eigenschaften des Benzols rasch gewinnen:

molare Masse: 78,11 g/mol
 Schmelzpunkt: 5,53 °C
 Siedepunkt: 80 °C
 Dichte: 0,879 g/cm³
 Wasserlöslichkeit: 1.780 mg/l (20 °C)
 Erkennungsmerkmal: aromatischer Geruch

Folgende Fragen stellen Sie sich um die weitere Vorgehensweise schnell zu klären:

- a) Welche Menge des Benzols wurde gelöst (konservative Annahme: keine Verdampfung von Benzol und Wasser ist wirksam!)?

Lösung:

Insgesamt vorhandene Benzolmenge:	500 l
Dichte von Benzol:	0,879 g/cm ³ \triangleq 879 g/l
Vorhandene Benzolmenge in Gramm:	500 l · 879 g/l = 439.500 g \triangleq 439.500.000 mg
Eintragsfläche:	50 m · 3 m = 150 m ² (Fläche)
Wassermenge aus Niederschlag pro m ² :	3 h · 10 mm/h = 30 mm Wassersäule \triangleq 30 l/m ²
Wassermenge aus Niederschlag gesamt:	150 m ² · 30 l/m ² = 4.500 l Wasser (auf belasteter Fläche) \triangleq Schichthöhe = 30 mm
Gelöste Benzolmenge: (im oberen Bereich des Bodens und im Niederschlagswasser)	4.500 l · 1.780 mg/l = 8.010.000 mg Benzol gelöst (\triangleq 8,014 g \triangleq 9,11 l Benzol \triangleq 1,8 % der gesamten Benzolmenge)

b) Gibt es eine nicht gelöste Benzolmenge und wie groß ist sie?

Lösung:

Nicht gelöste Benzolmenge: $439.500.000 \text{ mg} - 8.010.000 \text{ mg}$
 (oberer Teil des Bodens) $= 431.490.000 \text{ mg} \pm 431.490 \text{ g}$
 $(\pm 431,490 \text{ kg} \pm 98,2 \%)$

Höhe der nicht gelösten Benzolmenge: $431.490 \text{ g} : 0,879 \text{ g/cm}^3 = 490.887 \text{ cm}^3 \pm 490,89 \text{ l}$
 (Bei einer Fläche von 150 m^2 verbleiben $3,27 \text{ l}$ Benzol pro Quadratmeter ungelöst; dies entspricht einer Schichthöhe von $(1 \text{ mm} \pm 1 \text{ l/m}^2)$
 $3,27 \text{ l/m}^2 = 3,27 \text{ mm})$

c) Bis zu welcher Tiefe ist das Benzol in den Untergrund eingedrungen, bzw. wie lässt sich dieses bestimmen?

Lösung:

Tiefe der Wasserfront (Wasser ist die benetzende Phase):
 Wassergehalt bei Feldkapazität: $7 \text{ Vol.}\%$
 $\rightarrow 30 \text{ l/m}^2 : 0,07 \text{ m}^3/\text{m}^3 (\rightarrow 70 \text{ l/m Tiefe})$
 $\pm 428,6 \text{ l/m}^2 \pm 0,4286 \text{ m}^3/\text{m}^2$
 $\pm 0,4286 \text{ m Tiefe pro m}^2$

\rightarrow Bis in eine Tiefe von $42,86 \text{ cm}$ muss mindestens mit gelöstem Benzol im neu versickerten Wasser gerechnet werden.

Tiefe der Benzolphase im ungünstigsten Fall:

Die nicht gelöste Benzolmenge ($3,27 \text{ l/m}^2$) wird vor der Wasserbenetzungsfront hergeschoben. Unterhalb dieser Zone benetzt das Benzol die Körner. Der dafür mögliche Bereich liegt zwischen $0,4286 \text{ m}$ u. GOK und $0,60 \text{ m}$ u. GOK.

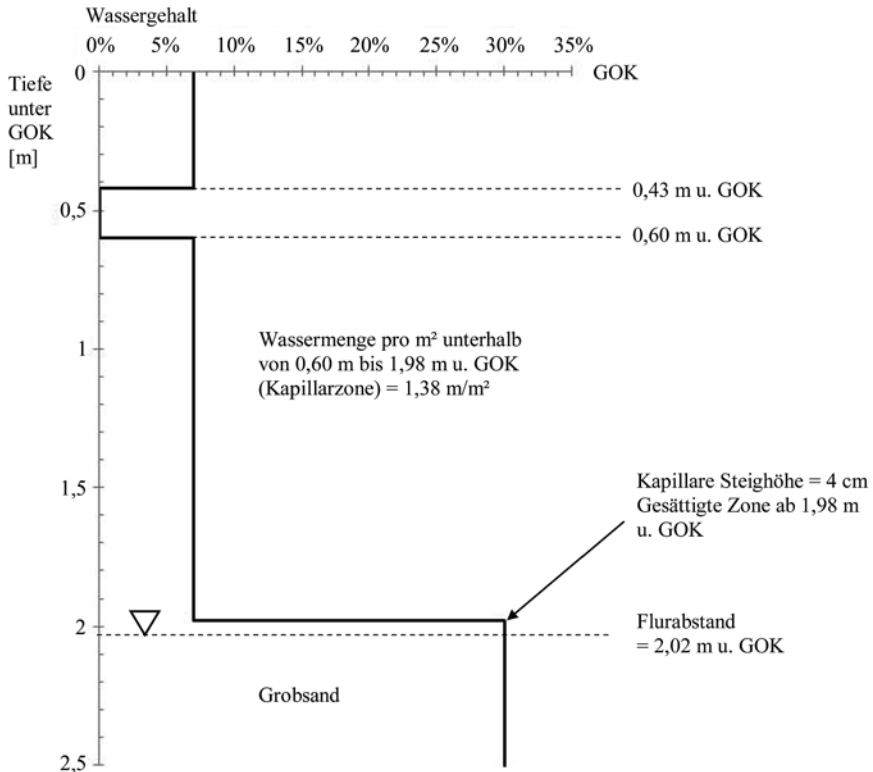
$0,60 \text{ m} - 0,4286 \text{ m} \approx 0,17 \text{ m}$
 $(\pm 0,17 \text{ m}^3/\text{m}^2 \pm 170 \text{ l/m}^2)$
 $\rightarrow 3,27 \text{ l Benzol} : 170 \text{ l Gesamtvolumen}$
 $= 0,019 \text{ m}^3/\text{m}^3 \rightarrow \pm 1,9 \text{ Vol.}\% \text{ Benzol}$

Wie groß ist Haftbenzolanteil, der im Boden zurückgehalten wird?

Bestimmung durch – Durch organoleptische Ansprache (Geruch).
 Flachbohrungen: – Durch die Analyse von Bodenproben.

Wenn der Haftanteil des Benzols kleiner als $0,019 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ($1,9 \%$) ist, geschieht eine Versickerung bis in den Bereich unterhalb von $0,60 \text{ m}$ u. GOK.

Ist der Haftanteil größer $1,9 \%$, geschieht keine Versickerung bis unterhalb $0,60 \text{ m}$ u. GOK.



Kapillare Steighöhe (aus Wörterbuch zu Lexikon der Hydrogeologie, S. 177):

Grobsand: 4 cm

Feinsand: 40 bis 70 cm

Wassermenge von 0,6 m bis 1,98 m u. GOK:

1,38 m³/m² Fläche mit einem Wassergehalt von 7 % ($0,07 \text{ m}^3/\text{m}^3$)

$0,07 \text{ m}^3 \cdot 1,38 \text{ m} = 0,0966 \text{ m}^3 \text{ Wasser} \triangleq 96,6 \text{ l/m}^2$

Gesamtwassermenge (bei 150 m^2 Fläche) = $96,6 \text{ l/m}^2 \cdot 150 \text{ m}^2 = 14.490 \text{ l Wasser}$

Gelöste Benzolmengen:

Gelöst zwischen 0,60 m u. 1,98 m u. GOK: $14.490 \text{ l} \cdot 1.780 \text{ mg/l} = 25.792.200 \text{ mg}$

Gelöst zwischen 0,00 m u. 0,42 m u. GOK (s. Aufgabenteil a)): $8.010.000 \text{ mg}$

Restliche Benzolmenge:

$439.500.000 \text{ mg Benzol gesamt} - (8.010.000 \text{ mg} + 25.792.200 \text{ mg})$

$= 405.697.800 \text{ mg}$

→ Bildung einer LNAPL-Phase, wenn im Bereich zwischen 0,42 m und 0,60 m u. GOK keine größere Benzolmenge zurückgehalten wird.

(Weiterführende Frage: Ist die unbekannt verbliebende eigene Phase fein verteilt im Porenraum oder ist sie zusammenhängend?)

- d) Wie kann kurzfristig und langfristig der Eintrag des Benzols in das Grundwasser verhindert werden oder ist es bereits belastet?

Lösung:

Eine Benzolbelastung des Grundwassers liegt eventuell bereits vor.

Kurzfristige Gegenmaßnahme:	Verhindern des weiteren Einsickerns durch neuen Niederschlag, z. B. durch Aufbringen einer Kunststofffolienabdeckung (dabei ist zu beachtenob der Kunststoff benzollöslich oder benzolbeständig ist).
Langfristige Gegenmaßnahme:	Förderung der LNAPL-Phase und des belasteten Grundwassers. Entfernen (Auskofern) des belasteten Lockergesteins. Sanierung: Benzol ist leicht flüchtig und aerob gut abbaubar. Organoleptische Beschreibung/Einstufung des zu behandelnden belasteten Bodens.

- e) Wer zahlt die anfallenden Kosten des Unfalls?

Lösung:

Die Kosten müssen vom Verursacher bezahlt werden. Dem Verursacher muss die Möglichkeit gegeben werden, den Schaden in angemessener Zeit zu beheben.

- f) Welche Behörde sollte über den Unfall informiert werden bzw. wer sollte auch informiert werden?

Lösung:

Zuständige Behörde:

Untere Wasserbehörde	– der Stadt (Kreisfreie Stadt) – des Kreises (Kreis)
----------------------	---

Desweiteren zu benachrichtigen:

- Gegebenenfalls Feuerwehr zur technischen Hilfe
- Eventuelle Besitzer von Hausbrunnen im unmittelbaren Umfeld
- Wasserversorgungsunternehmen, falls Wasserwerke oder Wasserschutzgebiete betroffen sein könnten

Lösung Aufgabe 3 (organische Hydrochemie):

Der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol (C_6H_6) sowie das PAK Naphthalin ($C_{10}H_8$) werden im Bereich eines alten Gaswerkes aus einem defekten Tank gleichmäßig und in geringen Konzentrationen direkt in das Grundwasser eingetragen. Das belastete Grundwasser strömt in zwei Lockergesteinsschichten zu gleichen Teilen ab, die sich nur durch ihren Organikanteil (organischer Kohlenstoffgehalt) unterscheiden, ohne dass eine Vermischung durch vertikal-transversale Dispersivität eintritt. Die folgenden Kennwerte liegen Ihnen vor:

Stoff	Molmasse (g/mol)	$\log K_{ow}$ (-)	$-\log C_w$ (mol/l)
Benzol	78,1	2,13	1,64
Naphthalin	128,2	3,36	3,06

Der kiesige Grundwasserleiter hat folgende mittlere Kennwerte:

k_f :	10^{-3} m/s
n_f :	0,2
ρ_b :	$1,6$ g/cm ³
C_{org} :	Schicht a: n.n. Schicht b: 0,3 Gew.%

Direkt am Eintragsort werden 1.500 mg/l Benzol und 28 mg/l Naphthalin im Grundwasser vorgefunden, das einen konstanten hydraulischen Gradienten von 0,003 aufweist. Unter der Annahme, dass keine gegenseitige Beeinflussung von Benzol und Naphthalin im Grundwasser eintritt, sollen folgende Punkte zur Einschätzung der Situation bearbeitet werden:

- a) Vergleichen Sie die tabellierten K_{ow} -Werte mit denen aus der empirischen Beziehung ($\log K_{ow} = -0,862 \cdot \log C_w + 0,71$) ermittelbaren K_{ow} -Werten und interpretieren Sie das Ergebnis.

Lösung:

Berechnung der $\log K_{ow}$ von Benzol und Naphthalin nach gegebener empirischer Beziehung:

$$-\log C_{w \text{ Benzol}} = 1,64$$

$$-\log C_{w \text{ Naphthalin}} = 3,06$$

$$\log K_{ow \text{ Benzol}} = -0,862 \cdot (-1,64) + 0,71 = 2,12$$

$$\log K_{ow \text{ Naphthalin}} = -0,862 \cdot (-3,06) + 0,71 = 3,35$$

	Tabelle (gegeben)	Formel
$\log K_{ow \text{ Benzol}}$	2,13	2,12
$\log K_{ow \text{ Naphthalin}}$	3,36	3,35

Vergleich:

Interpretation: Die Werte weichen nur gering voneinander ab und sind gut vergleichbar.

b) Wie weit wurde das Grundwasser seit dem Beginn der Leckage vor 2 Jahren transportiert?

Lösung:

Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers:

$$v_a \text{ (m/s)} = v_f / n_f$$

$$v_f \text{ (m/s)} = -k_f * \Delta h / \Delta l$$

Gegeben:

$$k_f = 1 * 10^{-3} \text{ m/s};$$

$$I = \Delta h / \Delta l = 0,003 \text{ m/m}$$

$$n_f = 0,2$$

$$t = 2 \text{ Jahre} = 730 \text{ Tage} = 17.520 \text{ h} = 63.072.000 \text{ s}$$

$$v_f \text{ (m/s)} = -k_f * \Delta h / \Delta l = 10^{-3} \text{ m/s} * 0,003 \text{ m/m} = 3 * 10^{-6} \text{ m/s}$$

$$v_a \text{ (m/s)} = v_f / n_f = 3 * 10^{-6} \text{ m/s} / 0,2 = 1,5 * 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$\rightarrow x = v_a * t = 1,5 * 10^{-5} \text{ m/s} * 63.072.000 \text{ s} = 946,08 \text{ m (Lösung Aufg. b))}$$

$$v_a \text{ organik} = v_a / R = v_a / (1 + K_D) = v_a / (1 + (\rho_b / \epsilon) * K_D') \quad (\epsilon = n_f)$$

c) Wie weit wurde das Benzol und das Naphthalin transportiert unter den beiden Annahmen

- nur Sorption ist konzentrationsmindernd wirksam
- das Verhalten kann durch eine Henry-Sorptionsisotherme beschrieben werden?

Lösung:

Berechnung der K_{OC} -Werte (Vergleich mit Tabellenwerten) – $K_{OC} = C_{org} / C_w$

$$\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0,35$$

$$\log K_{OC \text{ Benzol}} = 2,13 - 0,35 = 1,78 \text{ (Tabellenwert} = 1,78)$$

$$\log K_{OC \text{ Naphthalin}} = 3,36 - 0,35 = 3,01 \text{ (Tabellenwert} = 2,94)$$

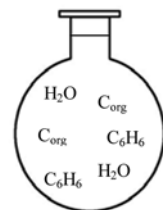
$$\rightarrow K_{OC \text{ Benzol}} = 60,26 \text{ (} \log K_{OC} = 1,78)$$

$$K_{OC \text{ Naphthalin}} = 1.023,3 \text{ (} \log K_{OC} = 3,01)$$

d) Was kann aus der gemeinsamen Anwesenheit von Benzol und Naphthalin im Grundwasser in Bezug auf das Transportverhalten beider Stoffe resultieren?

Lösung:

Da Benzol löslicher ist als Naphthalin, kann das Benzol lösungsvermittelnd wirken. Das gelöste Naphthalin verteilt sich quasi auf den natürlichen organischen Kohlenstoff und das Benzol. Dies führt zu einer realen Abstandsgeschwindigkeit des Naphthalins, die wahrscheinlich größer ist, als die berechnete (Aufgabe c)).



e) Berechnen Sie die K_D' -Werte beider Gesteinsschichten.

Lösung:

Berechnung der K_D' -Werte:

$$K_D' = K_{OC} * f_{OC} \quad f_{OC} = C_{Org} \text{ (Gew.\%)} / 100$$

Fall a) $C_{Org} = 0 \text{ Gew.\%} \rightarrow f_{OC} = 0$

Fall b) $C_{Org} = 0,3 \text{ Gew.\%} \rightarrow f_{OC} = 0,003$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Fall a)} \quad K_{D \text{ Benzol}}' &= K_{OC} * f_{OC} = 60,26 * 0 = 0 \\ K_{D \text{ Naphthalin}}' &= 1.023,3 * 0 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Fall b)} \quad K_{D \text{ Benzol}}' &= 60,23 * 0,003 = 0,1808 \text{ ml/g } (\triangleq 0,18 \text{ cm}^3/\text{g}) \\ K_{D \text{ Naphthalin}}' &= 1.023,3 * 0,003 = 3,07 \text{ ml/g } (\triangleq 3,07 \text{ cm}^3/\text{g}) \end{aligned}$$

f) Berechnen Sie die Retardationskoeffizienten bei linearer Sorption für beide Substanzen.

Lösung:

Berechnung von R (Retardationskoeffizient):

$$R = 1 + (\rho_b / \epsilon) * K_D' \quad (\triangleq 1 + K_D)$$

$$\begin{aligned} \text{Fall b)} \quad R_{\text{Benzol}} &= 1 + (1,6 \text{ g/cm}^3 / 0,2) * K_{D \text{ Benzol}}' \\ &= 1 + 8 \text{ g/cm}^3 * 0,1808 \text{ cm}^3/\text{g} \\ &= 2,4464 \\ R_{\text{Naphthalin}} &= 1 + (1,6 \text{ g/cm}^3 / 0,2) * K_{D \text{ Naphthalin}}' \\ &= 1 + 8 \text{ g/cm}^3 * 3,07 \text{ cm}^3/\text{g} = 25,56 \end{aligned}$$

$$\text{Fall a)} \quad R_{\text{Benzol}} = R_{\text{Naphthalin}} = 1 + 0 = 1$$

g) Ermitteln Sie die Abstandsgeschwindigkeiten beider Substanzen im Grundwasserleiter.

Lösung:

Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit der Organik ($v_{a \text{ Organik}}$, Lösung für Aufgabenteil c)).

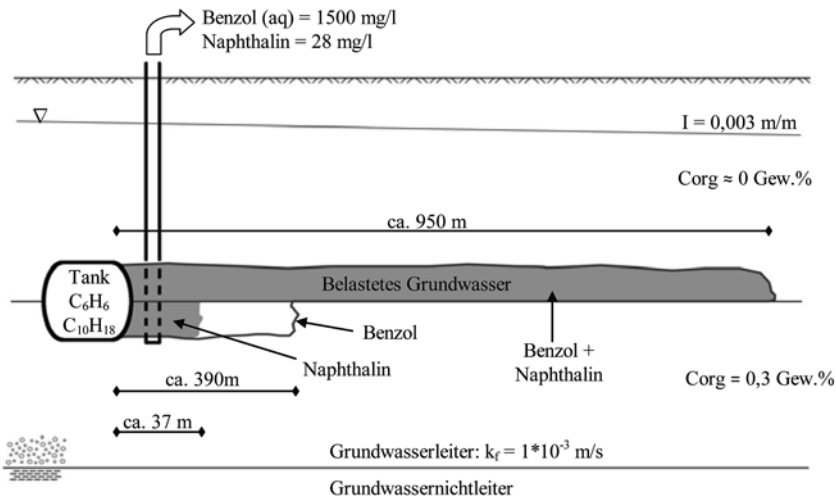
$$V_{a \text{ Organik}} = v_a / R$$

$$\text{Fall b)} \quad v_{a \text{ Benzol org}} = (946,08 \text{ m/2 Jahre}) / 2,4464 = 386,7 \text{ m/2 Jahre}$$

$$\begin{aligned} v_{a \text{ Naphthalin org}} &= (946,08 \text{ m/2 Jahre}) / 25,56 \\ &= 37,01 \text{ m/2 Jahre} \end{aligned}$$

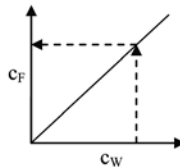
$$\text{Fall a)} \quad R = 1 \rightarrow v_{a \text{ Organisch}} = v_{a \text{ Grundwasser}} = 946,08 \text{ m/2 Jahre}$$

h) Machen Sie einen schematischen Profilschnitt, der die Situation darstellt.



Generelle Anmerkungen

- Es soll die HENRY-Isotherme gelten $\rightarrow c_{\text{Feststoff}} = K_D \cdot c_{\text{Wasser}}$ (lineare Beziehung)



- Da K_D eine Stoffkonstante ist und nur vom Organikgehalt der Sedimente abhängig und dieser Wert konstant ist, ist auch K_D eine Konstante.
- Da c_W einen konstanten Wert hat und K_D eine Konstante ist, muss c_F im Gleichgewicht auch konstant sein.

\rightarrow Der Boden sorbiert solange den organischen „Schadstoff“ in einer Zelle (Betrachtungsvolumen), bis c_F „aufgefüllt“ ist und organische Stoffe in die nächste Zelle transportiert werden.

Dieser Ansatz gilt nur, wenn:

- c_W konstant ist
- Die Sorptionsgeschwindigkeit höher als die Transportgeschwindigkeit ist ($\hat{=}$ Gleichgewicht in den Zellen)

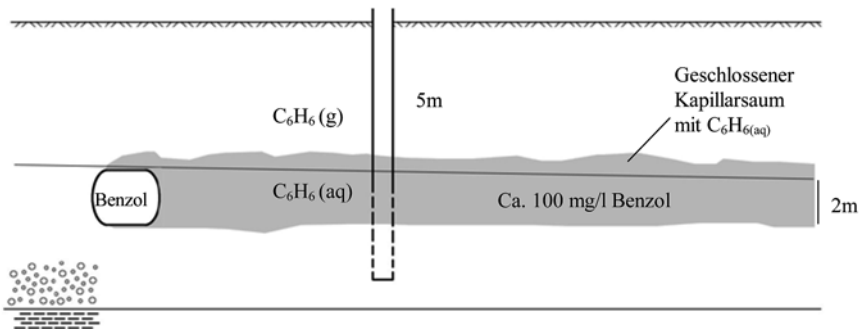
Lösung Aufgabe 4 (organische Hydrochemie):

Das Grundwasser im Bereich einer ehemaligen Tankstelle ist überwiegend durch Benzol (C_6H_6) belastet. Im Grundwasser wurden mittlere Konzentrationen von 100 mg/l (Benzol) von der Grundwasseroberfläche bis in 2 m Tiefe in der gesättigten Zone bei einem Flurabstand von 5 m gemessen. Für die Ausführung von Sanierungsarbeiten ist die zu erwartende (maximale) Konzentration von Benzol in der Grundluft von Bedeutung. Der betrachtete Bereich befindet sich unterstromig zur Belastungsquelle (ehemalige Tanks). Folgende Angaben liegen Ihnen vor (Temperatureinfluss soll vernachlässigt werden):

Benzol:	C_6H_6
Molmasse:	78 g/mol
negativer log Partialdruck bei Sättigung:	0,9 atm
Wasserlöslichkeit:	1.780 mg/l

Bearbeiten Sie zur Einschätzung der Situation folgende Punkte/Fragen:

Skizze:



a) Liegt im betrachteten Bereich eine eigene Benzolphase vor?

Lösung:

Berechnung der Sättigungskonzentration:

$$-\log c_w = 1,64 \text{ mol/l} \triangleq 0,0229 \text{ mol/l} \triangleq 1.787 \text{ mg/l} (\triangleq 1,64 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3)$$

Gemessene Konzentration:

$$c_{\text{gemessen}} = 100 \text{ mg/l} (\triangleq 1,282 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$$

Da die gemessene Konzentration geringer ist als die Sättigungskonzentration, liegt im betrachteten Bereich keine eigene Benzolphase vor, sondern nachgewiesen nur eine gelöste Phase.

b) Bestimmen Sie den Henrykoeffizienten H_L (atm * l/mol) für Benzol, da Sie diesen Koeffizienten in Tabellenwerken nicht finden können.

Lösung:

$H_L \text{ (atm} \cdot \text{l/mol)} = p_x \text{ (atm)} / c_x \text{ (mol/l}_{\text{Wasser}})$ bei Sättigung

$-\log p_x = 0,9 \text{ atm} \rightarrow p_x = 0,126 \text{ atm} (\triangleq 12.767 \text{ Pa})$

\rightarrow Einstufung nach EPA: Substanz ist gut flüchtig ($>70 \text{ Pa}$)

$-\log c_x = 1,64 \text{ mol/l} \triangleq 0,0229 \text{ mol/l}$

$H_L \text{ (atm} \cdot \text{l/mol)} = 0,126 \text{ atm} / 0,0229 \text{ mol/l} = 5,502 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} (\log H_L = 0,7405)$

Vergleich zu Tabellenwerk:

$\log H_L = \log K_H = 0,74 \leftrightarrow \log H_{L \text{ errechnet}} = 0,7405$

\rightarrow Die Werte stimmen gut überein

- c) Wie hoch ist der Benzolpartialdruck direkt oberhalb der Grundwasseroberfläche (Angaben in den Einheiten atm und Pa).

Lösung:

$H_L = p_x / c_x \rightarrow p_x = H_L \cdot c_x$

$100 \text{ mg/l Benzol} \triangleq 1,282 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$p_x \text{ (atm)} = 5,502 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} \cdot 1,282 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
 $= 7,054 \cdot 10^{-3} \text{ atm} (\triangleq 0,7054 \%)$

$p_x \text{ (Pa)} = 7,054 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot 101.325 \text{ Pa/atm}$
 $= 714,7 \text{ Pa}$

- d) Welche Benzolkonzentration enthält das Bodenwasser direkt oberhalb der Kapillarzzone im Gleichgewicht mit der Bodenluft?

Lösung:

Im Gleichgewicht mit der Bodenluft, welche wiederum im Gleichgewicht mit dem Grundwasser steht $\rightarrow 100 \text{ mg/l}$

oder:

$c_x \text{ (mol/l)} = p_x / H_L = 7,054 \cdot 10^{-3} \text{ atm} / 5,502 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} = 1,282 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
 $\triangleq 100 \text{ mg/l}$

- e) Wie hoch ist die Benzolkonzentration in den Einheiten mg/m^3 bzw. ppm in der Grundluft direkt oberhalb des belasteten Grundwassers?

Lösung:

$22,41 \text{ l Gas} \triangleq 1 \text{ mol}$ (Annahme von idealem Gas)

$\rightarrow 1.000 \text{ l Gas} \triangleq 1.000 \text{ mol} / 22,41 \text{ l} = 44,62 \text{ mol Gas/m}^3$

1 m^3 enthält $22,41 \text{ l/mol Gas}$ mit einem Gesamtdruck von 1 atm

$\rightarrow 1 \text{ atm} \triangleq 44,62 \text{ mol Gas}$

$$\begin{aligned}
 7,054 \cdot 10^{-3} \text{ atm} & \triangleq 44,62 \text{ mol/atm} \cdot \text{m}^3 \cdot 7,054 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \\
 & \triangleq 0,315 \text{ mol/m}^3 \\
 & \triangleq 24.550 \text{ mg C}_6\text{H}_6/\text{m}^3 \text{ Bodenluft}
 \end{aligned}$$

1 m³ Luft enthält 0,78 atm N₂, 0,21 atm O₂ und ca. 0,01 atm Ar (= 44,62 mol/m³)
 $\rightarrow 0,78 \text{ atm} \cdot 28 \text{ g/mol} + 0,21 \text{ atm} \cdot 32 \text{ g/mol} + 0,01 \text{ atm} \cdot 39,9 \text{ g/mol} = 28,959 \text{ mol/m}^3$

$$\begin{aligned}
 28,959 \text{ mol/m}^3 \cdot 44,62 \text{ mol/m}^3 &= 1.292,2 \text{ g/m}^3 \\
 \rightarrow 24,50 \text{ g/m}^3 \text{ Benzol} / 1.292,2 \text{ g/m}^3 \text{ Luft} &= 0,019 \text{ g/g} = 19 \text{ mg/g} = 19.000 \text{ } \mu\text{g/g} = \text{ppm}
 \end{aligned}$$

- f) Vergleichen Sie die Gesamtmengen an Benzol im Grundwasser und in der Grundluft bei einem betrachteten Volumen von jeweils 1 m³ bei Annahme homogener Verhältnisse ($n_{\text{gesamt}} = 0,37$; $n_{\text{Gas unges.}} = 0,30$; $n_{\text{Wasser unges.}} = 0,07$).

Lösung:

$$\begin{aligned}
 \text{Grundluft } n_{\text{Gas}} &= 0,3 \rightarrow 24.550 \text{ mg/m}^3 \cdot 0,3 = 7.365 \text{ mg/m}^3 \text{ Boden} \\
 \text{Grundwasser } n_{\text{gesamt}} &\rightarrow 370 \text{ l Wasser/m}^3 \rightarrow 370 \cdot 100 \text{ mg/l} = 37.000 \text{ mg/m}^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Verhältnis Luft/Wasser} &= 7.365 \text{ mg/m}^3 / 37.000 \text{ mg/m}^3 \\
 &\rightarrow 19,9 \% \text{ in der Luft} \\
 &\rightarrow 80,1 \% \text{ im Wasser}
 \end{aligned}$$

Meist liegt die größere Stoffmenge gelöst vor.

Anmerkungen:

Ideales Gasgesetz:

$$\begin{aligned}
 p \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\
 p_x &= 7,054 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \triangleq 714,7 \text{ Pa} \\
 T &= 273 \text{ K} \\
 V &= 1 \text{ m}^3 \\
 R &= 0,082057 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,3144 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n &= p \cdot V / (R \cdot T) = 714,7 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K} / (8,3144 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot 273 \text{ K}) \\
 &= 0,3148 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Molmasse = 78 g/mol \triangleq 24,55 g/m³ Grundluft

Luft:

$$n = 101.325 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{K} / (8,3144 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot 273 \text{ K}) = 44,64 \text{ mol/l m}^3$$

1 mol Luft

$$\begin{aligned}
 &= 0,21 \cdot M(\text{O}_2) \cdot 1 \text{ mol} + 0,78 \cdot M(\text{N}_2) \cdot 1 \text{ mol} + 0,01 \cdot M(\text{CO}_2) \cdot 1 \text{ mol} \\
 &= 0,21 \cdot 32 \text{ g} + 0,78 \cdot 28 \text{ g} + 0,01 \cdot 39,9 \text{ g} \\
 &= 6,72 \text{ g} + 21,84 \text{ g} + 0,399 \text{ g} \\
 &= 28,959 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

$$28,959 \text{ g Luft/mol} \cdot 44,64 \text{ mol/m}^3 = 1.292,7 \text{ g}$$

Lösung Aufgabe 5 (organische Hydrochemie):

Auf dem Gelände eines ehemaligen Militärflughafens kam es im Bereich der ehemaligen Tanklager zu einer Belastung des Grundwassers vor allem mit o-Xylol (C_8H_{10}). Als Maximalwert wurde eine Konzentration von 70 mg/l im Grundwasser gemessen. Aus Literaturangaben ist Ihnen bekannt, dass Xylole mit Sauerstoff, Nitrat bzw. Sulfat als Oxidationsmittel mikrobiell abbaubar sind. In einer oberstromig zur Belastung gelegenen Grundwassermessstelle wurden die folgenden Kennwerte ermittelt:

pH-Wert:	6,81
E_H -Wert:	310 mV
Temperatur:	12 °C
el. Leitfähigkeit:	700 μ S/cm
O_2 :	6 mg/l
Ca^{2+} :	109 mg/l
Mg^{2+} :	11,6 mg/l
Na^+ :	44,5 mg/l
K^+ :	7,4 mg/l
Fe^{2+} :	0,01 mg/l
Mn^{2+} :	0,3 mg/l
Cl^- :	49,3 mg/l
SO_4^{2-} :	255 mg/l
HCO_3^- :	160 mg/l
NO_3^- :	71,5 mg/l
CO_2 frei:	24,5 mg/l

Zur Vorbereitung eines Untersuchungsprogrammes stellen Sie sich folgende Fragen:

- a) Welches ist der jeweilige und mittlere Oxidationszustand des Kohlenstoffes im o-Xylol?

Lösung:

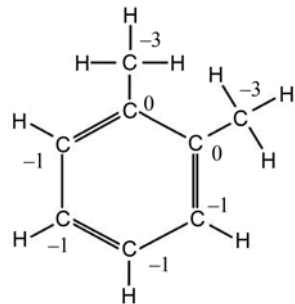


Oxidationszustände von C: 0, -1, -3

Mittlerer Wert von C (Oxidationszahl):

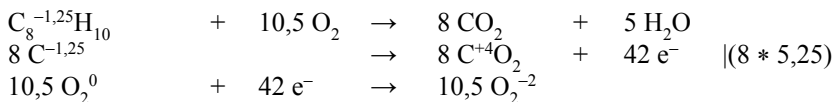
$$(4 \cdot -1 + 2 \cdot -3 + 2 \cdot 0) / 8 = -1,25$$

Molmasse = 106 g/mol

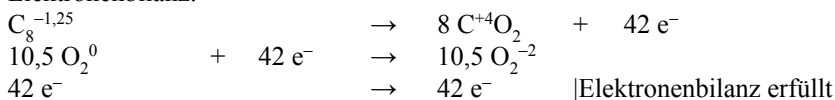


- b) Wie lauten die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen bei einem vollständigen Abbau von Xylolen mit Sauerstoff, Nitrat bzw. Sulfat?

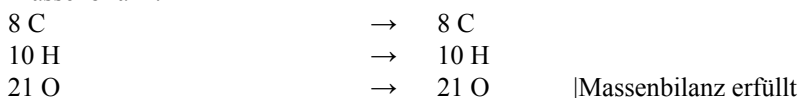
Lösung:

Abbau mit Sauerstoff:

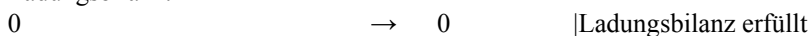
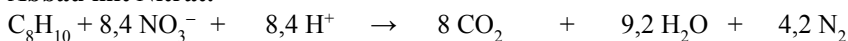
Elektronenbilanz:



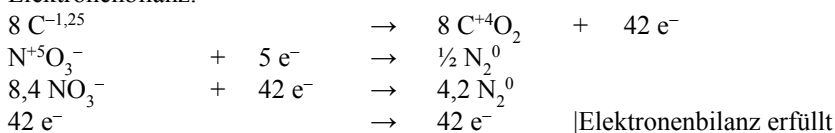
Massenbilanz:



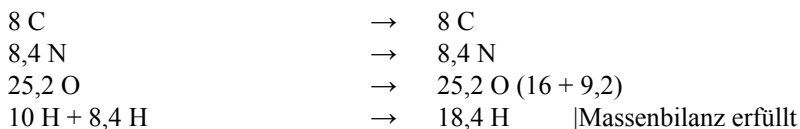
Ladungsbilanz:

**Abbau mit Nitrat:**

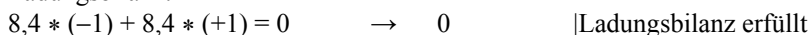
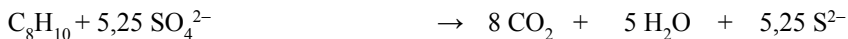
Elektronenbilanz:



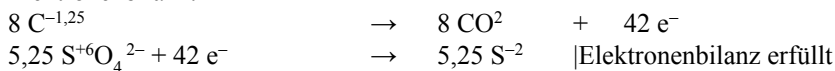
Massenbilanz:



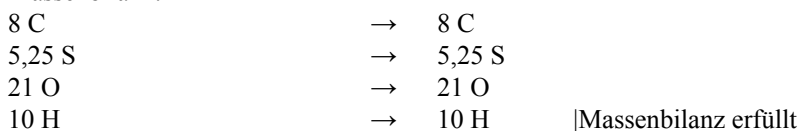
Ladungsbilanz:

**Abbau mit Sulfat:**

Elektronenbilanz:



Massenbilanz:

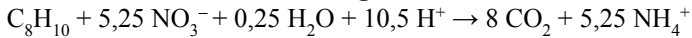


Ladungsbilanz:

$$5,25 * (-2) = 10,5 \quad \rightarrow \quad 5,25 * (-2) = 10,5$$

|Ladungsbilanz erfüllt

Abbau mit Nitrat unter Bildung von Ammonium:



Elektronenbilanz:

$$\begin{array}{ll} 8 \text{C}^{-1,25} & \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 42 \text{e}^- \\ 5,25 \text{N}^{+5} \text{O}_3^- + 42 \text{e}^- & \rightarrow 5,25 \text{N}^{-3} \text{H}_4^+ \\ 42 \text{e}^- & \rightarrow 8 * 5,25 \text{e}^- = 42 \text{e}^- \end{array}$$

|Elektronenbilanz erfüllt

Massenbilanz:

$$\begin{array}{ll} 8 \text{C} & \rightarrow 8 \text{C} \\ 5,25 \text{N} & \rightarrow 5,25 \text{N} \\ 15,75 \text{O} + 0,25 \text{O} & \rightarrow 16 \text{O} \\ 10 \text{H} + 10,5 \text{H} + 0,5 \text{H} & \rightarrow 21 \text{H} \end{array}$$

|Massenbilanz erfüllt

Ladungsbilanz:

$$5,25 * (-1) + 10,5 * (+1) = 5,25 \quad \rightarrow \quad 5,25 * (+1) \quad | \text{Ladungsbilanz erfüllt}$$

- c) Reichen die im oberstromigen Grundwasser gemessenen Oxidationsmittelkonzentrationen aus, um einen vollständigen Abbau des Xylols zu ermöglichen?

Lösung:

Berechnung der Konzentrationen in mol/l:

$$\begin{aligned} (6 \text{ mg/l O}_2) / (32 \text{ mg/mol O}_2) &= 0,1875 \text{ mmol/l O}_2 \\ (71,5 \text{ mg/l NO}_3^-) / (62 \text{ mg/mmol NO}_3^-) &= 1,153 \text{ mmol NO}_3^- \\ (255 \text{ mmol SO}_4^{2-}) / (96 \text{ mg/mmol SO}_4^{2-}) &= 2,656 \text{ mmol/l SO}_4^{2-} \end{aligned}$$

Berechnung des Abbaupotentials anhand der stöchiometrischen Faktoren:

$$\begin{aligned} 0,1875 \text{ mmol/l O}_2 / 10,5 &= 0,0179 \text{ mmol/l C}_8\text{H}_{10} \text{ mit O}_2 \text{ abbaubar} \\ 1,153 \text{ mmol/l NO}_3^- / 8,4 &= 0,1373 \text{ mmol/l C}_8\text{H}_{10} \text{ mit NO}_3^- \text{ abbaubar (unter Bildung von N}_2\text{)} \\ 2,656 \text{ mmol/l SO}_4^{2-} / 5,25 &= 0,5060 \text{ mmol/l C}_8\text{H}_{10} \text{ mit SO}_4^{2-} \text{ abbaubar} \end{aligned}$$

$$\Sigma (\text{Abbaupotential O}_2, \text{NO}_3^- (\text{Bildung von N}_2), \text{SO}_4^{2-}) = 0,6612 \text{ mmol/l}$$

Maximal im Grundwasser vorhandene C₈H₁₀-Konzentration:

$$(70 \text{ mg/l C}_8\text{H}_{10}) / (100 \text{ g/mol C}_8\text{H}_{10}) = 0,6602 \text{ mmol/l C}_8\text{H}_{10}$$

→ Sauerstoff, Nitrat und Sulfat reichen gerade aus, um 70 mg/l C₈H₁₀ abzubauen (rein stöchiometrisch → Abbaupotential!)

Zusatz:

Abbau von C₈H₁₀ unter Bildung von NH₄⁺

Abbaupotential NO₃⁻ bei Bildung von Ammonium

$$1,153 \text{ mmol/l NO}_3^- / 5,25 = 0,2196 \text{ mmol/l C}_8\text{H}_{10} \text{ mit NO}_3^- \text{ abbaubar (unter Bildung von NH}_4^+)$$

$$\Sigma (\text{Abbaupotential } \text{O}_2, \text{NO}_3^- (\text{Bildung von } \text{NH}_4^+), \text{SO}_4^{2-}) = 0,6612 \text{ mmol/l}$$

Auch unter Bildung von NH_4^+ ist stöchiometrisch ein vollständiger Abbau möglich.

- d) Welche Veränderungen in den oben genannten Kennwerten des Grundwassers sind bei den Abbaureaktionen zu erwarten?

Lösung:

- Verminderung der Xylol-Konzentration in Fließrichtung
- Verminderung der Konzentration an Oxidationsmitteln (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-})
- Erhöhung der Konzentration von CO_2 -Spezies ($\Sigma (\text{HCO}_3^-; \text{CO}_2\text{-frei}, \text{CO}_3^{2-})$)
- Verminderung des Redoxpotentials
- Eventuell eine Veränderung des pH-Wertes (Bindung von Protonen und Freisetzung einer schwachen Säure)

- e) Welche Kennwerte des Grundwassers sollten folglich untersucht werden, um Hinweise auf Abbaureaktionen zu erhalten?

Lösung:

- C_8H_{10} -Verteilung, Verteilung von O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , E_H -Wert, pH-Wert, CO_2^- Spezies, NH_4^+
- (Fe^{2+} , Mn^{2+} aus Festphasenoxidationsmitteln)
- Eigentlich Schadstoffe, Haupt- und Nebenbestandteile (anorganisch)

Lösung Aufgabe 6 (organische Hydrochemie):

- a) Nennen Sie Unterschiede zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Alicyclen, Aromaten und Heterocyclen.

Lösung:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe:	– ausschließlich C-C-Einfachbindungen
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe:	– C=C-Doppel- und C≡C-Dreifachbindungen
Alicyclen (=Cycloalkane):	– zyklische Kohlenstoffbindungen ohne aromatischen Charakter, farb- und geruchlos
Aromaten:	– zyklische Ringe mit Aromatencharakter (Doppelbindungen)
Heterozyklen:	– zyklische Kohlenstoffverbindungen mit anderen Elementen im Ring (Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff etc.)

- b) Bei welchen Stoffen werden Grundwasserbelastungen beobachtet?

Lösung:

Folgende Stoffgruppen werden häufig bei Grundwasserbelastung beobachtet:

Metalle (z. B. Ni, Pb, Hg, Fe, Zn, Cu...)

Nichtmetalle (z. B. H^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- ...)

Organische Stoffe (z. B. CKW (LHKW), BTEX, PAK, Phenole, MKW...)

Organismen (z. B. Typhusbakterien, Cholera, giardia lamblia,...)

Die häufigsten Grundwasserbelastungen werden durch organische Stoffe verursacht.

Gründe dafür sind die hohe Stoffvielfalt (es gibt mehr als sieben Millionen verschiedene organische Verbindungen) und die großen Mengen, die produziert, transportiert, ge- und verbraucht werden.

Nichtmetalle führen häufig zu flächigen Belastungen, organische Stoffe häufig zu punktförmigen Belastungen.

- c) Nennen Sie Kriterien zur Beurteilung einer eingetretenen Grundwasserbelastung.

Lösung:

Um welchen Stoff (bzw. welche Stoffe) handelt es sich? (Giftigkeit, Kanzerogenität...)

Welche Mengen liegen vor?

- Konzentration im Grundwasser (mg/l)
- Belastete Wassermenge
 - Volumen
 - Masse

- Fracht: Konzentration (mg/l) * Wassermenge (l)
 - Fahnenlänge (longitudinal)
 - Fahnenbreite (transversal-horizontal)
 - Fahnenmächtigkeit (transversal-vertikal)

Welche Eigenschaften hat der Stoff/haben die Stoffe?

- Wasserlöslichkeit
- Sorptionsfähigkeit
- Abbaubarkeit/Persistenz
- Flüchtigkeit
- Mobilität

Wie ist die Rechtslage bezüglich der Stoffe?

- Prüfwerte der Bundesbodenschutz und Altlastenverordnung (BBodSchV)
- Wassergefährdungsklasse (WGK 1 bis WGK 3)
- Sind Grenzwerte vorhanden?
- Sind Schutzgüter betroffen oder können Schutzgüter betroffen werden?
 - Personen (durch Direktkontakt, Wasserentnahme oder Exposition)
 - Wassergewinnungsanlagen (Brunnen, Quellen, Talsperren etc.)
 - Oberflächengewässer (Einfluss auf Organismen und Pflanzen)
 - Gebäude
- Welche Wirkungspfade kommen infrage?

d) Was bestimmt die Ausbreitung einer eingetragenen Substanz im Untergrund?

Lösung:

a) Die Eigenschaften des Stoffes:

- Aggregatzustand unter den herrschenden Bedingungen (Temperatur, Druck...)
- Wasserlöslichkeit: Bildet der Stoff eine eigene Phase oder wird er gelöst?
- K_{ow} -Wert: Wird der Stoff an organischen Partikeln sorbiert?
- Henry-Konstante, Dampfdruck: Geht der Stoff in die Gasphase über?

b) Hydrologisches Umfeld:

- Lage der Belastung
 - in gesättigter Zone
 - in ungesättigter Zone
- Hydraulik
 - Wieviel Wasser bewegt sich um oder durch die Belastung?

c) Verhältnis von Stoffmenge (gelöst und gesamt) zur belasteten Bodenmenge:

- Sorptionskapazität (mg/kg)

d) Verhältnis von Stoff zu Wasser (Grund- und Bodenwasser):

- Vollständige Lösung
- Bildung einer eigenen Phase

e) Gesamtschadstoffmenge und deren Verteilung:

- Menge
- Löslichkeit
- Zugänglichkeit
 - Tröpfchenbildung („blobs“), Residualsättigung, Kohärenz

f) Grenzfläche zwischen Schadstoff (in eigener Phase oder gelöst in belastetem Wasser) und Luft oder zu Wasser:

- Geschwindigkeit des Phasenübergangs

g) Geologie/Eigenschaften des Untergrundes:

- Durchlässigkeit (k_F , n_F bzw. n_{eff} , n_s)
- Sorptionskapazität (f_{OC} , spezifische Oberfläche des Bodens)
- Oxidationskapazität (Gehalt an Fe^{3+} , Mn^{4+} und reaktiven Mineralphasen)
- Reduktionskapazität (Gehalt und Verteilung von C_{Org} , Fe^{2+} und Fe^{2+} -haltigen Mineralen, FeS , FeS_2 , Sulfide, S^0)

h) Eigenschaften des Wassers:

- Gelöste Oxidationskapazität/Gehalt an Oxidationsmitteln (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2)
- Gelöste Reduktionskapazität/Gehalt an Reduktionsmitteln (DOC , $\Sigma S^{-1/-2}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , $NO_2^- \dots$)

i) Thermodynamische Stabilität:

- Möglichkeit des Stoffes als Abbausubstrat zu wirken
- (potentielle) Abbaubarkeit des organischen Schadstoffes
 - durch direkte Verwertung
 - durch kometabolischen Abbau als Nebeneffekt des Abbaus anderer (geo-gener) organischer Substanzen

j) Eigenschaften des Umfelds (sind meist annähernd konstant):

- Temperatur
- Druck

k) Zeit:

- Kinetik der Stoffübertragung und -veränderung
 - Transport
 - Sorption und Desorption
 - Abbau
 - Lösung
 - Verdampfen

Lösung Aufgabe 7 (organische Hydrochemie):

Auf dem ehemaligen Gelände einer chemischen Reinigung befinden sich im Untergrund drei in Grundwasserströmung parallel liegende Tanks in denen Aceton, Tetrachlorethen (Per, PCE) sowie Dieselkraftstoff in der ungesättigten Zone gelagert wurden. Der quartäre, kiesige Grundwasserleiter ist 10 m wassererfüllt und wird durch tertiäre Glimmertone unterlagert. Die 3 m mächtige ungesättigte Zone besteht aus quartärem Flugsand. Unterstromig zu den Lagertanks wurden die drei Substanzen in unterschiedlichen vollständig verfilterten Grundwassermessstellen vorgefunden.

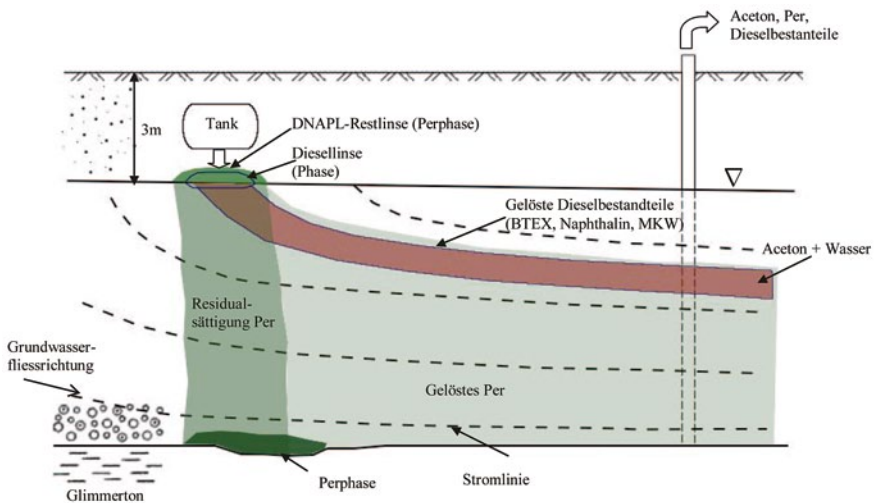
In einem Nachschlagewerk finden Sie zu den Stoffen folgende Angaben:

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dichte (g/ml)	Siedepunkt (°C)	Schmelzpunkt (°C)
Aceton	Vollständig mischbar	0,791	56	keine Angaben
Per	150	1,626	121,4	-22,7
Diesel	5–20	0,845	15–360	Keine Angaben

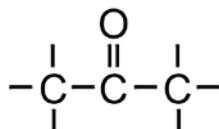
Zur Einschätzung der Situation bearbeiten Sie folgende Punkte:

a) Skizzieren Sie die Situation in Profilschnitten.

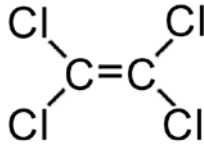
Lösung:



- Aceton: Vollständig mit Wasser mischbar (Lösungsmittel)



- Tetrachlorethen (Per): $c_w = 150 \text{ mg/l}$ (Lösungsmittel, Textilreinigung)



-Diesel: hauptsächlich C_{13} - bis C_{17} -Alkane, $c_w \sim 5 - 20 \text{ mg/l}$; z. T. BTEX und Naphthalin

b) Mit welcher Verteilung der Stoffe im Untergrund müssen Sie rechnen?

Lösung:

- Aceton:
 - Versickert unterhalb des Tanks in der ungesättigten Zone.
 - Löst sich vollständig.
 - Bildet eine geringmächtige Belastungsfahne (Wird die Dichte des Wassers erheblich verändert? Dies ist abhängig von der versickernden Acetonmenge.).
- Tetrachlorethen (Per, PCE):
 - Hat eine relativ geringe Löslichkeit ($c_w = 150 \text{ mg/l}$).
 - Die Substanz hat eine höhere Dichte als Wasser ($1,626 \text{ g/ml} \gg 1,0 \text{ g/ml}$).
 - Ein Teil der Substanz löst sich im Sicker- und Grundwasser.
 - Der Rest bildet eine eigene Phase (z. T. im Bereich/oberhalb der gesättigten Zone)
 - Ist die Phase zusammenhängend und mächtig, sinkt sie durch den Grundwasserleiter bis auf die Basis ab und bildet dort eine eigene Perphase an der tiefsten Stelle im GWL
 - Schwerphase/DNAPL
 - Gelöstes Per kann sich aus zusammenhängender Phase und Tröpfchen (Residualsättigung) über den gesamten unteren Teil des Grundwasserleiter verteilen.
- Diesel:
 - Sehr geringe Löslichkeit der aliphatischen Kohlenwasserstoffe
 - Diesel enthält auch BTEX und Naphthalin, welche besser löslich sind.
 - Diesel hat eine geringere Dichte als Wasser ($0,845 \text{ g/ml} \ll 1,0 \text{ g/ml}$).
 - Ein Teil des Diesels (vor allem BTEX und Naphthalin) löst sich im Sicker- und Grundwasser
 - Der Rest bildet im Bereich der Grundwasseroberfläche/geschlossene Kapillarzone eine eigene Phase (Diesellinse, Leichtphase/LNAPL)
 - Die gelösten Bestandteile des Diesels (BTEX, Naphthalin, MKW) bilden eine geringmächtige Belastungsfahne.

c) Wie gehen Sie vor, um die Situation weiter zu untersuchen?

Lösung:

- Informationen zu den Quellen (Tanks):
 - Lage der Tanks bestimmen
 - Pläne einsehen
 - Historische Recherche
 - Wann wurden die Tanks gebaut?
 - Welches Fassungsvermögen haben die Tanks, wie oft wurden sie befüllt?
 - Wo liegen die Zu- und Ableitungen?
- Hydrogeologische Informationen sammeln:
 - Grundwasserfließrichtung (Grundwassergleichenplan), Hydraulischer Gradient
 - k_f -Wert (Schwankungsbereich), k_f -Verteilung
 - Art und Konzentration gelöster organischer Stoffe ermitteln
 - Gib es eine eigene Phase?
- Mögliche Verdichtung der hydrogeologischen Informationen:
 - Neue Grundwasserproben nehmen
 - Weitere Bohrungen abteufen
 - Neue Messstellen erstellen (tiefenspezifisch?)
 - Quelle lokalisieren, Phasen lokalisieren Fahne detaillierter erfassen

d) Erscheint Ihnen eine Sanierung zum derzeitigen Stand der Erkenntnisse möglich?

Das Ziel der Sanierung ist eine Verringerung der Belastung des Untergrundes und speziell des Grundwassers.

Mögliche Maßnahmen:

- Quellsanierung:
 - Sichern und Entfernen der Tanks (vor dem Entfernen „Leerpumpen“).
 - Entfernen des belasteten Bodens in der ungesättigten Zone.
- Entfernen der Phase:
 - Diesel (aufschwimmend, „Phasenschöpfen“)
 - Per (auf Aquiferbasis, ist Entfernen möglich?)
- Sanierung des belasteten Grundwassers:
 - Fördern des belasteten Grundwassers
 - Diesel/Aceton: geringmächtiger Bereich
 - Per: Belastetes Grundwasser im gesamten unteren Aquiferbereich

Lösung Aufgabe 8 (organische Hydrochemie):

Unterstromig eines ehemaligen Firmengeländes zur Produktion von Insektiziden wurden Chlorbenzolkonzentrationen bis 135 mg/l (Chlorbenzol: 100 mg/l; 1,2 Dichlorbenzol: 35 mg/l) im Grundwasser einer Grundwasser-Messstelle analysiert. In Grundwasserfließrichtung befindet sich eine Kleingartenanlage. Der Eintrag erfolgt im Bereich einer Grundwasserkuppe. Entnommene sandig-kiesige Lockergesteinsproben aus dem Bereich der ehemaligen Produktionsstätte ließen im Mittel eine Monochlorbenzolkonzentration von 377,5 mg/kg sowie 1,2 Dichlorbenzolkonzentration von 320 mg/kg erkennen. Auf Grund des geringen Feinkornanteils der Sedimentproben gehen sie als erste Annahme davon aus, dass die analysierten Chlorbenzolgehalte ausschließlich dem Haftwassergehalt (0,07 g/g) des Bodens entstammen.

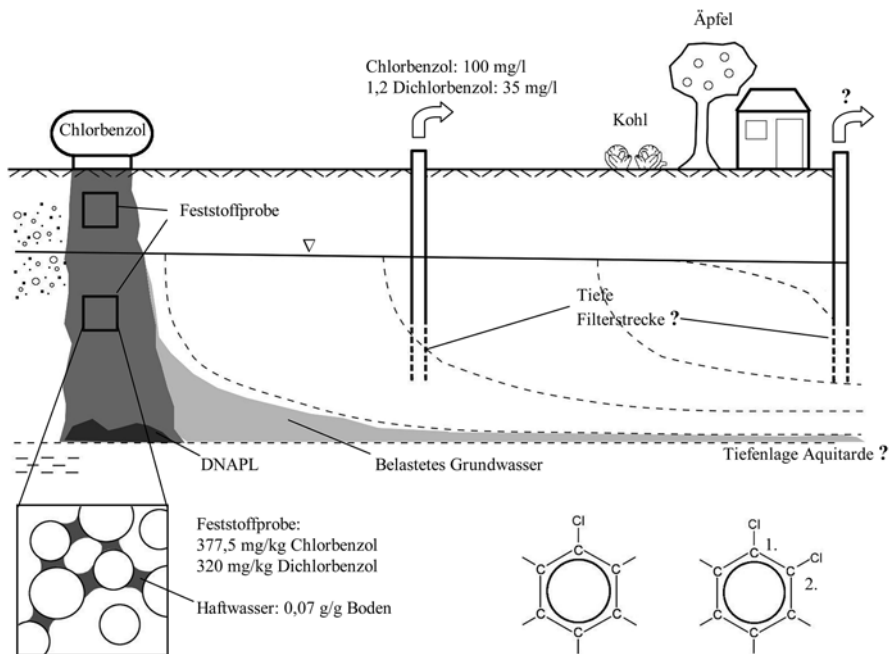
In einem Nachschlagewerk finden Sie zu den Stoffen folgende Angaben:

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dichte (g/ml)	Viskosität (Pa * s)	Molmassen (g/mol)
Chlorbenzol	488	1,1	56	112,5
1,2 Dichlorbenzol	123–154	1,306	keine Angaben	148,0

Zur Einschätzung der Situation bearbeiten Sie folgende Punkte:

a) Skizzieren Sie die Situation in einem Profilschnitt.

Lösung:



b) Liegt eine eigene Chlorbenzolphase vor? Begründen Sie Ihre Meinung.

Lösung:

Haftwasser: 0,07 g/g Boden

→ 1 kg Boden enthält 70 g $\hat{=}$ 70 ml Haftwasser

→ 377,5 mg Chlorbenzol und 320 mg Dichlorbenzol in 70 ml Wasser

→ Umrechnung auf einen Liter Wasser: $1.000 \text{ ml}/70 \text{ ml} = 14,29$

→ $\hat{=}$ 5.392,8 mg/l Chlorbenzol und 4.571,4 mg/l Dichlorbenzol im Haftwasser

(Wasserlöslichkeiten:

$c_w \text{ Chlorbenzol} = 488 \text{ mg/l}$

$c_w \text{ Dichlorbenzol} = 123 - 154 \text{ mg/l}$)

Die gemessenen Konzentrationen übersteigen die Löslichkeiten bei weitem, es muss also eine eigene Phase vorliegen ($c \gg c_w$).

Berechnung der nicht gelösten Mengen pro Kilogramm Boden:

Chlorbenzol: $(5.392,8 \text{ mg/l} - 488 \text{ mg/l})/14,29 = 4.904,8 \text{ mg}/14,29 \text{ kg Boden}$

Dichlorbenzol: $(4.571,4 \text{ mg/l} - 123 \text{ bis } 154 \text{ mg/l})/14,29 \text{ kg Boden} = 4.448,4 \text{ bis } 4.417,4 \text{ mg}/14,29 \text{ kg Boden}$ ($\hat{=}$ Durchschnittlich 4.432,5 mg/l)

c) Wenn ja, welche Zusammensetzung hat sie?

Lösung:

Berechnung der Molfraktion:

Chlorbenzol: $(4.904,8 \text{ mg/l}) : (112,5 \text{ mg/mmol}) = 43,598 \text{ mmol/l}$ (59,28 %)

Dichlorbenzol: $(4.432,5 \text{ mg/l}) : (148 \text{ mg/mmol}) = 29,95 \text{ mmol/l}$ (40,72 %)

Die Chlorbenzolphase besteht etwa zu 60 % aus Chlorbenzol (59,28 %) und zu ca. 40 % aus Dichlorbenzol (40,72 %).

d) Ist Handlungsbedarf gegeben oder ist die Belastung als unproblematisch einzustufen? Begründen Sie Ihre Meinung.

Lösung:

Der Handlungsbedarf ist aus folgenden Gründen gegeben:

- Es handelt sich um giftige Insektizide („Killersubstanzen“)
- Die Kleingartenanlage im Unterstrom ermöglicht die Wirkungspfade Grundwasser-Nutzpflanze-Mensch und aufgrund möglicherweise vorhandener Kleinbrunnen, Grundwasser-Mensch
- Eine Nutzungsbeschränkung ist durch die zuständige Behörde zu verhängen, bis die Situation weiter erkundet worden ist
- Im Grundwasser ist bereits eine sehr hohe Chlorbenzolkonzentration vorhanden
- Der Boden ist ebenfalls stark belastet

Übungsaufgabe 9:

Auf dem ehemaligen Gelände einer Braunkohleverschwelung wurden zwei verschiedene Phenole (Phenol, Pentachlorphenol) als Abfallstoffe produziert und in eine Hohlform (Mulde) in eine sonst ebene Landschaft eingespeist. Die Hohlform hatte eine Tiefe von 12 m und war durch Auskiesung entstanden. Eine Kernbohrung ließ den folgenden Aufbau erkennen, der für das gesamte Gebiet charakteristisch ist:

0 bis 0,29 m Mutterboden

0,3 bis 12 m Feinsand (k_f -Wert: $1 \cdot 10^{-5}$ m/s; $n_f=0,2$)

>12 m Braunkohlenton

Die Hohlform hat eine quadratische Form bei einer Länge und Breite von ca. 100 m. Der Wasserspiegel im Phenolsee lag in der Regel bei 70 m ü NHN und damit 2 m u GOK. Eine 100 m oberstromig und westlich gelegene Grundwassermessstelle zeigte einen mittleren Grundwasserstand von 70,50 m ü NHN, eine 100 m abstromig und östlich gelegenen Grundwassermessstelle einen mittleren Grundwasserstand von 69,50 m ü NHN. Die in den Phenolsee eingeleitete Wassermenge war insgesamt gering. Entnommene Wasserproben zeigten Phenolkonzentrationen von ca. 50.000 mg/l und Pentachlorphenolkonzentrationen von ca. 19 mg/l. Die Einleitung begann 1985 und endete im Jahr 2000.

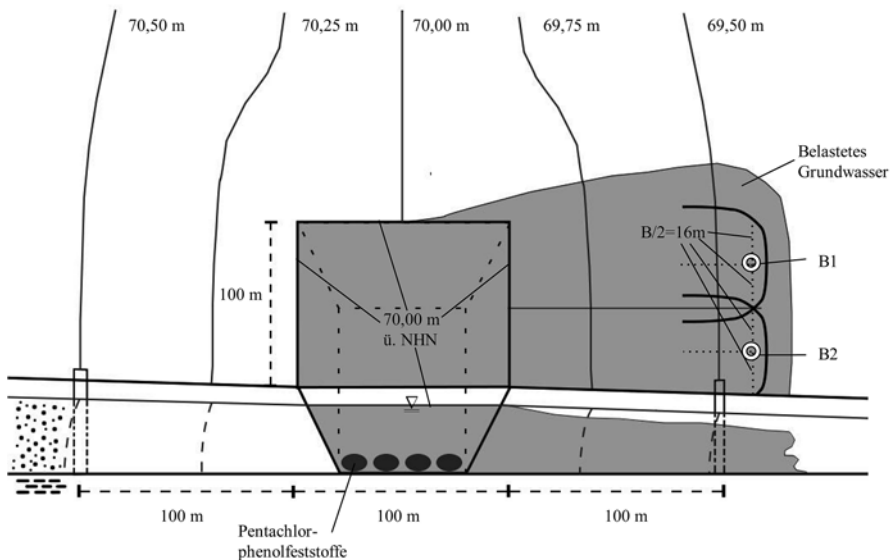
In einem Nachschlagewerk finden Sie zu den Stoffen folgende Angaben:

Stoff	Wasserlöslichkeit (mg/l)	Dichte (g/ml)	Siedepunkt (°C)	Schmelzpunkt (°C)
Phenol	92.000	1,07	182	3
Pentachlorphenol	19	1,97	310	189

Zur Einschätzung der Situation bearbeiten Sie folgende Punkte:

- Skizzieren Sie die Situation in einer Aufsicht inklusive Grundwassergleichen und als Profilschnitt in Fließrichtung.

Lösung:



b) Mit welcher Verteilung der Stoffe im Untergrund müssen Sie rechnen?

Lösung:

Pentachlorphenol liegt als Festphase vor.

c) Berechnen Sie die maximale Entfernung, bis zu der die gelöste Grundwasserbelastung geströmt sein kann.

Lösung:

$$I = 0,5 \text{ m} / 100 \text{ m} = 0,005$$

$$v_f = k_f \cdot I = 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 0,005 = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ m/s} = 0,00432 \text{ m/Tag} = 1,5768 \text{ m/Jahr}$$

$$v_a = v_f / n_f = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m/s} : 0,2 = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s} = 0,0216 \text{ m/Tag} = 7,884 \text{ m/Jahr}$$

Dauer seit Beginn der Belastung:

$$2010 - 1985 = 25 \text{ Jahre}$$

$$\rightarrow 7,884 \text{ m/Jahr} \cdot 25 \text{ Jahre} = 197,1 \text{ m}$$

Das belastete Grundwasser ist maximal 197,1 m in Grundwasserfließrichtung geströmt.

d) Erscheint Ihnen eine Sanierung zum derzeitigen Stand der Erkenntnisse möglich und wie sollte Sie betrieben werden? Bei Pump and Treat-Maßnahme geben Sie die Anzahl und Lage von möglichen Brunnen an.

- Unterbindung des Wasserflusses in und aus der Hohlform durch Dicht- oder Spundwände

- Entnahme des belasteten Wassers und möglicher Pentachlorophenolfeststoffe aus der Hohlform
- Bohren von Abfangsbrunnen am Ende der Belastungsfahne
 - Frage: Wie hoch ist die nötige Förderung der Brunnen und die notwendige Entnahmebreite?

Volumenstrom von Wasser durch die Hohlform (entspricht dem belasteten Wasser):

$$Q = 100 \text{ m} \cdot 10 \text{ m} \cdot 1,5768 \text{ m/Jahr} = 1576,8 \text{ m}^3/\text{Jahr}$$

Abschätzung der Fördermenge – 1. Ansatz:

Geschätzte Brunnenzahl: 2

$$\rightarrow (1.600 \text{ m}^3/\text{a})/2 = 800 \text{ m}^3/\text{a pro Brunnen} (\hat{=} 2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s})$$

Breite des Einzugsgebietes:

$$B/2 = Q / (2 \cdot k_f \cdot M \cdot I_0) = (2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}) / (2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 10 \text{ m} \cdot 0,005) = 25,4 \text{ m}$$

$$\rightarrow B = 50,8 \text{ m} \quad \text{Wird die Fahne gefasst?}$$

Abschätzung der Fördermenge – 2. Ansatz:

Geschätzte Brunnenzahl: 2

$$\rightarrow (2.000 \text{ m}^3/\text{a})/2 = 1.000 \text{ m}^3/\text{a pro Brunnen} (\hat{=} 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s})$$

Breite des Einzugsgebietes:

$$B/2 = (3,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}) / (2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} \cdot 10 \text{ m} \cdot 0,005) = 31,7 \text{ m}$$

$$\rightarrow B = 63,4 \text{ m} \quad \text{Wird die Fahne sicher gefasst?}$$

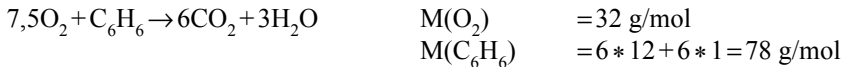
Die Förderung beträgt im Mittel lediglich 0,03 l/s, daher wäre eine diskontinuierliche Förderung besser geeignet.

Lösung Aufgabe 10 (organische Hydrochemie):

Um den Sanierungserfolg einer MNA-Maßnahme im Abstrombereich einer ehemaligen chemischen Fabrik abschätzen zu können, wurden im Abstrom des Fabrikgeländes Wasserproben entnommen. Die Analysen ergaben eine konstante Benzolkonzentration von 12.000 µg/l sowie 8 mg/l O₂.

- a) Wieviel Benzol kann mit der vorhandenen Sauerstoffmenge theoretisch abgebaut werden? Geben Sie dazu die stöchiometrische Formel an (Formel prüfen auf Elektronenbilanz, Massenbilanz und Ladungsbilanz).

Lösung:



O₂ im Wasser: 8 mg/l \pm 0,25 mmol/l

0,25 mmol/l / 7,5 = 0,033 mmol/l Benzol abbaubar \pm 2,6 mg/l

→ Benzol ohne O₂-Abbau: 12 mg/l (\pm 0,1538 mmol/l)

Restbenzol mit O₂-Abbau: 12 – 2,6 mg/l = 9,4 mg/l (\pm 0,1205 mmol/l)

- b) Zur Ermittlung einer potentiellen „Opferstrecke“, soll unter Berücksichtigung des mikrobiellen Abbaus abgeschätzt werden, mit welchen abstromigen Benzolkonzentrationen in 100 m Entfernung zu rechnen ist. Die hydrogeologischen Kenndaten sind wie folgt bekannt: hydraulischer Gradient: 0,003; kf-Wert: 0,007 m/s; n_p: 0,2. Die Interpretation der Laboruntersuchungen deutet auf eine Halbierung der Benzolkonzentration nach 5 Tagen hin.

Lösung:

$$v_f = n_f \cdot I$$

$$v_f = 0,007 \text{ m/s} \cdot 0,003 \text{ m/m} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$v_a = v_f / n_f = (2,1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}) / 0,2 = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$T_{1/2} = 5 \text{ Tage}$$

$$\lambda = 0,693 / T_{1/2}$$

$$\lambda = 0,693 / 5 \text{ d} = 0,1386 / \text{d}$$

Zeit für 100 m Fließstrecke:

$$v_a = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$100 \text{ m} / (1,05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}) = 952.380,9 \text{ s} \pm 11,02 \text{ Tage}$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} = 12 \text{ mg/l} \cdot e^{-0,1386 \cdot 11,02} = 2,605 \text{ mg/l}$$

$$\text{Oder: } C_t = 9,4 \text{ mg/l} \cdot e^{-0,1386 \cdot 11,02} = 2,04 \text{ mg/l}$$

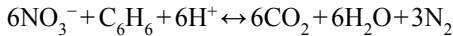
Alternative Gleichung:

$$N(d) = N_0 \cdot 1/2^{t/(T/2)}$$

$$\text{Hier: } N(d) = 12 \text{ mg/l} \cdot 1/2^{(11,02 \text{ d} / 5 \text{ d})}$$

- c) Hinsichtlich eines stimulierten mikrobiellen Abbaus ist geplant, an obiger Messstelle 25 mg/l Nitrat-Lösung zuzugeben. Durch die Nitratzugabe wird eine mikrobiologische Halbierung der Benzolkonzentration nach 2 Tagen erreicht. Unter der Annahme einer vollständigen Durchmischung sollen im Abstrom in 50, 100 und 200 m Entfernung die Benzolkonzentrationen berechnet werden. Geben Sie dazu auch die stöchiometrische Formel an (Formel prüfen auf Elektronenbilanz, Massenbilanz und Ladungsbilanz).

Lösung:



Molmassen: $M(\text{NO}_3^-) = 62 \text{ g/mol}$ $M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78 \text{ g/mol}$

25 mg/l $\text{NO}_3^- \triangleq 0,403 \text{ mmol/l}$

$(0,403 \text{ mmol/l } \text{NO}_3^-) / 6 = 0,06717 \text{ mmol/l Benzol abbaubar} \triangleq 5,239 \text{ mg/l}$

$\rightarrow 12 \text{ mg/l } \text{C}_6\text{H}_6 - 2,6 \text{ mg/l} - 5,239 \text{ mg/l} = 4,161 \text{ mg/l Benzol}$

Sauerstoffabbau

Nitratabbau

Berechnung der Zeit bis zum Erreichen von 50 m, 100 m, 200 m Fließstrecke:

$$\begin{aligned} t_{50 \text{ m}} &= 50 \text{ m} / (1,05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}) = 476.190,4 \text{ s} &= 5,51 \text{ Tage} \\ t_{100 \text{ m}} &= &= 11,02 \text{ Tage} \\ t_{200 \text{ m}} &= &= 22,04 \text{ Tage} \end{aligned}$$

Annahme: O_2 -Reaktion mit Benzol erfolgt sofort:

Ausgangskonzentration C_6H_6 (12 mg/l) – O_2 -Abbau (2,6 mg/l)
= Restkonzentration 9,4 mg/l C_6H_6

Anschließend erfolgt die Reaktion mit Nitrat.

Berechnung der Konzentrationen:

$$\begin{aligned} C_t &= C_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} & T_{1/2} &= 2 \text{ Tage} \rightarrow \lambda = 0,693/2 \text{ d} = 0,3465/\text{d} \\ & & C_0 &= 9,4 \text{ mg/l} \\ & & \lambda &= 0,3465/\text{d} \\ & & t_{50 \text{ m}} &= 5,51 \text{ Tage} \\ & & t_{100 \text{ m}} &= 11,02 \text{ Tage} \\ & & t_{200 \text{ m}} &= 22,04 \text{ Tage} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{t(50 \text{ m})} &= 9,4 \cdot e^{-(0,3465 \cdot 5,51)} = 9,4 \cdot e^{-1,909} = 1,39 \text{ mg/l} \\ C_{t(100 \text{ m})} &= 9,4 \cdot e^{-(0,3465 \cdot 11,02)} = 9,4 \cdot e^{-3,818} = 0,206 \text{ mg/l} \\ C_{t(200 \text{ m})} &= 9,4 \cdot e^{-(0,3465 \cdot 22,04)} = 9,4 \cdot e^{-7,637} = 0,0045 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

Weitere Annahme: Es wird keine Dispersion berücksichtigt.

Anorganik – Übungsaufgaben – Lösungen

Aufgabe 1:

Ein 15 m mächtiger Karstgrundwasserleiter enthält die Mineralphasen Calcit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sowie Spuren von $\text{SiO}_2(\text{a})$. Zehn Meter dieser Mächtigkeit sind mit Grundwasser gefüllt.

- Machen Sie eine Skizze der Situation und beschreiben Sie diese Verhältnisse im Sinne eines (thermodynamischen) Systems.
- Nennen Sie die Phasen, Komponenten und die in diesem System möglichen Spezies.
- Beschreiben Sie mögliche hydrogeochemische Reaktionen.

Aufgabe 2:

In zwei Lösungen (je 1 l) sind folgende Salze gelöst:

- | | | | |
|----|----------------------------------|----|----------------------------------|
| 1. | 50 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 2. | 1 g MgSO_4 |
| | 50 mg Na_2SO_4 | | 5 g NaCl |
| | 50 mg CaCl_2 | | 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |

2.1 Berechnen Sie die Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C der in beiden Lösungen enthaltenen Ionen nach folgenden Formeln:

a) $\lg \gamma_i = -\frac{A \cdot Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B d_i \sqrt{I}}$

b) $\lg \gamma = -0,51 Z_i^2 \sqrt{I}$

2.2 Nach welcher Formel sollten die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden?

3.3 Berechnen Sie die Aktivitätskoeffizienten auch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogramms (PHREEQC).

Aufgabe 3:

Berechnen Sie für eine wässrige Lösung mit dem pH-Wert 7, die ausschließlich Calcium (nur als Ca^{2+} -Ion mit einer Konzentration von 7,81 mg/l) und Fluor (nur als F^- -Ion mit einer Konzentration von 7,41 mg/l) bei 25 °C enthält.

Geben Sie:

- die Reaktionsgleichung zur Auflösung von $\text{CaF}_2(\text{s})$ und die Formel des Löslichkeitsproduktes an.
- die Konzentrationen der beiden genannten Ionen in mol/l an.
- die Ionenstärke an.
- die Aktivitätskoeffizienten für Ca^{2+} und F^- bei 25 °C nach den Beziehungen von DAVIES und DEBYE-HÜCKEL (erweitert) an.
- Die Aktivitäten der Ca^{2+} und F^- -Ionen in mol/l (nach der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung).
- Sind die DAVIES-und/oder DEBYE-HÜCKEL-Gleichungen (erweitert) geeignet für die Aktivitätsberechnung?
- den Sättigungsgrad und den Sättigungsindex für $\text{CaF}_2(\text{s})$ und interpretieren Sie das Ergebnis ($\log K_L^a = -10,6$ in dieser Lösung bei 25 °C.)
- Führen Sie die Berechnungen auch mit einem hydrogeochemischen Computerprogramm aus. Geben Sie die Eingabeparameter für die Berechnung an.

Aufgabe 4:

4.1 Führen Sie folgende Berechnungen zur Lösung von $\text{CaF}_2(\text{s})$ in Wasser aus.

Vereinfachte Annahme: Konzentration=Aktivität

Löslichkeitsprodukt $\text{CaF}_2(\text{s}) = 10^{-10,57} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

Molmasse von Fluor = 19 g/mol

- a) Ca^{2+} -Konzentrationsberechnung bei gegebener F^- -Konzentration von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
 - b) Ca^{2+} -Konzentrationsberechnung bei gegebener F^- -Konzentration von $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
 - c) Ca^{2+} -Konzentrationsberechnung bei gegebener F^- -Konzentration entsprechend dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 1,5 mg/l
 - d) Ca^{2+} -Konzentrationsberechnung bei gegebener F^- -Konzentration von $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- 4.2 Tragen Sie die Punkte in eine Graphik ein und skizzieren Sie die Gleichgewichtslinie. Wo liegen die Bereiche mit Übersättigung bzw. Untersättigung?
- 4.3 Was passiert, wenn man die Wässer aus den Aufgabenteilen 1b und 1c zu gleichen Teilen mischt?
- 4.4 Lösen Sie die Aufgabe 1 auch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogramms (PHREEQC).
- 4.5 Warum sind die mit PHREEQC und die von Hand berechneten Werte unterschiedlich?

Aufgabe 5:

- a) Das Löslichkeitsprodukt von Coelestin ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) beträgt bei 10°C $10^{-6,63} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ und das von Baryt $\text{BaSO}_4(\text{s})$ $10^{-10,25} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Berechnen Sie die Konzentrationen von Ba^{2+} , Sr^{2+} und SO_4^{2-} in einer Lösung, die für beide Mineralphasen gesättigt ist. (Vereinfachung: Aktivitäten=Konzentrationen)
- b) Berechnen Sie die Konzentration von Barium bzw. Strontium im Gleichgewicht mit jeweils Baryt bzw. Coelestin. Vergleichen Sie anschließend diese Ergebnisse mit denen des Aufgabenteils a).
- c) Nach den Handrechnungen benutzten Sie ein hydrogeochemisches Rechenprogramm um diese Aufgabe zu lösen und vergleichen die beiden Ergebnisse miteinander und begründen Sie die Unterschiede.

Aufgabe 6:

- a) Welche Konzentrationen von $\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{N}_2(\text{aq})$ und $\text{CO}_2(\text{aq})$ in mg/l sind im Gasaustauschgleichgewicht zwischen reinem Wasser von 25 °C und der trockenen Luft (Luftdruck: 1013,25 hPa; PO_2 : 0,21 atm; N_2 : 78 Vol.%; CO_2 : 0,03 Vol.%) im Wasser zu messen? (Geben Sie den Rechenweg der Berechnungen jeweils an).
- b) Wie verändert sich die Gaslöslichkeit der genannten Gase im Grundwasser bei 10 °C? (Grundwasser steht im direkten Austausch mit der Atmosphäre; offenes System; $K_{\text{H}} \text{O}_2$: $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$; $K_{\text{H}} \text{N}_2$: $8,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$; $K_{\text{H}} \text{CO}_2$: $0,045 \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$).
- c) Berechnen Sie den Aufgabenteil a) und b) auch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Computerprogramms.
- d) Wie verändert sich die Gaslöslichkeit der genannten Gase aus b), wenn durch die Probenahme ein Unterdruck von 0,3 atm angelegt wird?
- e) Ein anaerobes Grundwasser soll durch Zugabe/Reaktion mit Sauerstoff in einem Riesler aufbereitet werden (Temperatur: 12 °C). Für die nachfolgenden Aufbereitungsschritte haben Sie einen Sauerstoffbedarf von 14 mg/l $\text{O}_2(\text{aq})$ berechnet. Bei Abgabe in das Leitungsnetz des Wasserversorgungsunternehmens ist zusätzlich aus korrosionschemischer Sicht eine Sauerstoffkonzentration $> 6 \text{ mg/l}$ einzuhalten. Beschreiben Sie, wie das Grundwasser aufbereitet werden soll, um diese Zielvorgaben sicher zu erreichen.

Aufgabe 7:

Folgende Parameter einer Wasseranalyse liegen Ihnen vor:

pH-Wert:	7,0
Ca^{2+} :	400,5 mg/l
SO_4^{2-} :	960,0 mg/l
Temperatur:	10 °C

Sie werden gefragt, ob die Wasserprobe sich im Gleichgewicht mit der Mineralphase Gips befindet ($\log K_L: -4,59$).

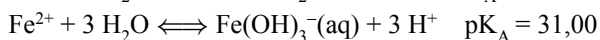
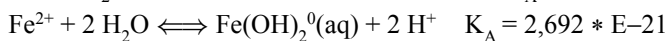
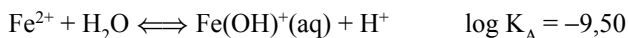
- Welchen Kennwert müssen Sie berechnen, um diese Frage beantworten zu können?
- Lösen Sie die Aufgabe durch eine Handrechnung und mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes. Berechnen Sie neben dem relevanten Kennwert des Aufgabenteiles a)
 - die Ionenstärke und
 - den Ionenbilanzfehler.
- Welche Komplexverbindungen treten neben den freien Ionen auf und welche Aktivität und welche Aktivitätskoeffizienten haben diese? Führen Sie Ihre Handrechnung unter Berücksichtigung des CaSO_4 -Komplexes aus $K_A = 10^{2,3} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.
- Stellen Sie das Gleichgewicht mit der Mineralphase Gips ein und berechnen Sie die dabei auftretenden Konzentrationen an Calcium, Sulfat sowie die zusätzlich gelöste oder gefällte Gipsmenge in einer Handrechnung und mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes.

Aufgabe 8:

- a) Berechnen Sie die Verteilung der Fe-Spezies sowie die Gesamtkonzentration von Fe (Fe-gesamt) im Löslichkeitsgleichgewicht mit $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH 4 bis 14) in einer reinen wässrigen Lösung bei 25 °C.



Der Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration soll dabei vernachlässigt werden. Es gelten folgende Konstanten:



- b) Stellen Sie die Verteilung der Fe-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert im doppellogarithmischen Diagramm dar (pFe (Konz. 10^4 bis 10^{-10}) gegen pH (4 bis 14)).

Aufgabe 9:

Berechnen Sie die elektrische Leitfähigkeit (ELF in $\mu\text{S}/\text{cm}$) von zwei wässrigen Lösungen mit 25 °C, die

- a) 0,001; 0,01; 0,1 und 1 mol/l NaCl(s) und
- b) 0,001; 0,01; 0,1 und 1 mol/l KCl(s)

enthalten. Neben Na^+ -und Cl^- -bzw. K^+ -und Cl^- -Ionen sollen keine anderen Spezies (z. B. komplexe Spezies) in relevanten Konzentrationen ($> 10^{-5}$ mol/l) vorhanden sein. Berücksichtigen Sie jedoch den Unterschied von Aktivität und Konzentration.

- c) Stellen Sie Ihre Ergebnisse grafisch dar (x-Achse: Konzentration (mol/l); y-Achse: elektr. Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)).
- d) Benutzen Sie zur Aktivitätsberechnung auch ein hydrogeochemisches Computerprogramm und berechnen anschließend die elektrische Leitfähigkeit.

Aufgabe 10:

Der pH-Wert einer schwachen einprotonigen Säure HA wurde bei einer Konzentration von 0,15 mol/l zu 2,35 ermittelt. Berechnen Sie den pKs-Wert für die Säure HA.

Aufgabe 11:

Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α einer 0,5 mol Lösung von

a) einer Säure HA ($K_{s,A} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

b) einer Säure HB ($K_{s,B} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Wird der Dissoziationsgrad α_{HA} bzw. α_{HB} verändert, wenn man die Säuren HA und HB mischt?

Stellen Sie dazu die Speziesverteilung beider Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert in einem doppellogarithmischen Diagramm dar.

Aufgabe 12:

Berechnen Sie den pH-Wert folgender Lösungen von Hand und mit einem hydro-geochemischen Rechenprogramm und vergleichen Sie die erzielten Ergebnisse:

- a) 0,01 m CH_3COOH (schwache Säure)
- b) 0,01 m HCl
- c) 0,01 m H_2SO_4

Stellen Sie auch die Reaktionsgleichungen dar.

Aufgabe 13:

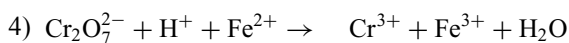
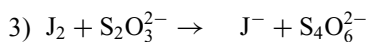
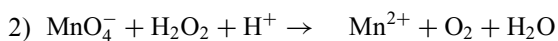
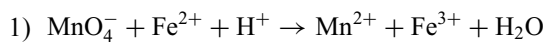
Berechnen Sie den pH-Wert von Hand und mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes einer

- a) 0,1 m CH_3COONa -Lösung
- b) 0,1 m NH_4Cl -Lösung
- c) 0,1 m $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung
- d) 0,1 m NaCl -Lösung

Stellen Sie auch die Reaktionsgleichungen dar.

Aufgabe 14:

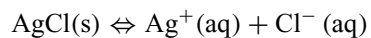
Ergänzen Sie in folgenden Redoxgleichungen die Koeffizienten:



Erstellen Sie jeweils eine **Elektronenbilanz**, **Massenbilanz** und **Ladungsbilanz** um die Richtigkeit ihrer Formeln zu belegen.

Aufgabe 15:

In eine reine, gesättigte Silberchloridlösung



bei 25 °C taucht eine Silberelektrode ein. Gegen die Normalwasserstoffelektrode wird eine Spannung von $E=0,51 \text{ V}$ gemessen.

Aufgabe:

Bestimmen Sie den pK_L -Wert des Silberchlorids.

Lösung Aufgabe 1:

Ein 15 m mächtiger Karstgrundwasserleiter enthält die Mineralphasen Calcit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) sowie Spuren von $\text{SiO}_2(\text{am})$. 10 m dieser Mächtigkeit sind mit Grundwasser gefüllt.

- a) Machen Sie eine Skizze dieser Situation und beschreiben Sie die Verhältnisse im Sinne eines (thermodynamischen) Systems:

Ungesättigte Zone: Eher offenes System

Gesättigte Zone: Von oben (eher offen) nach unten (eher geschlossenes System)

- b) Nennen Sie die Phasen, Komponenten und die in diesem System möglichen Spezies:

Phasen: Ungesättigte Zone:

- 1 Gasphase (O_2 , N_2 , CO_2 und Ar)
- 3 Festphasen (Calcit, Gips und $\text{SiO}_2(\text{am})$)
- 1 Wasserphase (Haft-und Sickerwasser)

Gesättigte Zone:

- 3 Festphasen (Calcit, Gips und $\text{SiO}_2(\text{am})$)
- 1 Wasserphase (Grundwasser mit gelösten Stoffen)

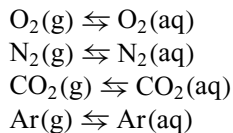
Komponenten: O_2 , N_2 , Ar, H_2O , CaCO_3 , SO_4^{2-} und SiO_2

Spezies: $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{Ar}(\text{g})$ (nur ungesättigte Zone)

$\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{N}_2(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{Ar}(\text{aq})$, H_2O , H^+ , OH^- , $\text{CaCO}_3^0(\text{aq})$, $\text{CaHCO}_3^+(\text{aq})$, $\text{CaOH}^+(\text{aq})$, Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , $\text{CaSO}_4^0(\text{aq})$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$, $\text{CaHSO}_4^+(\text{aq})$, SO_4^{2-} , $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$, H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-}

- c) Beschreiben Sie mögliche hydrogeochemische Reaktionen:

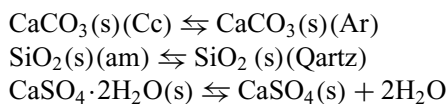
Gaslöslichkeiten:

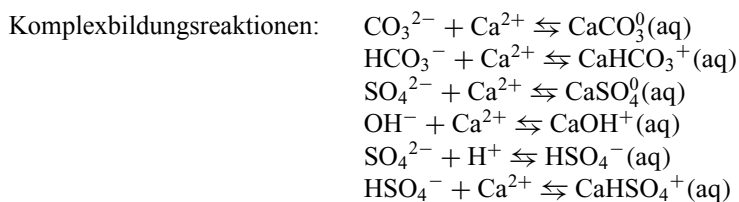
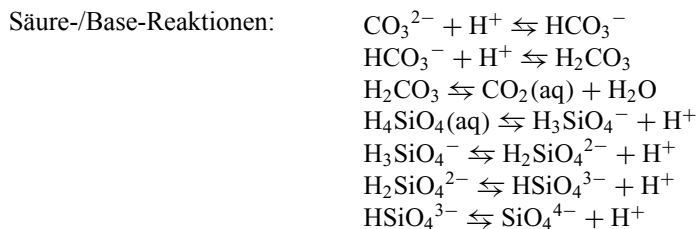
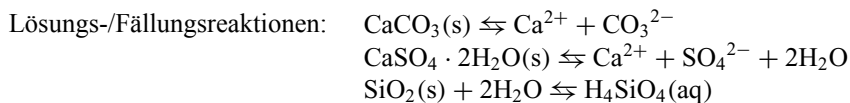


Ionenprodukt H_2O :



Mineralumbildungen:





Lösung Aufgabe 2:

In zwei Lösungen (je 1 l) sind folgende Salze gelöst:

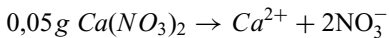
1. 50 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 50 mg Na_2SO_4
 50 mg CaCl_2

2. 1 g MgSO_4
 5 g NaCl
 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

2.1. Berechnen Sie die Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C der in beiden Lösungen enthaltenen Ionen nach folgenden Formeln:

a) $\lg \gamma_i = \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot d \cdot \sqrt{I}}$ erweiterte DEBYE – HÜCKEL

b) $\lg \gamma_i = -0,51 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I}$ DEBYE – HÜCKEL

2.1 Lösung 1

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 164,1 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{m}{M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{0,05 \text{ g}}{164,1 \text{ g/mol}} = 3,05 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

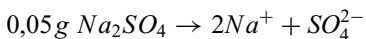
$$n(\text{Ca}^{2+}) = 3,05 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$c = \frac{n}{V} \text{ mit } V = 1 \text{ l}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 3,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{NO}_3^-) = 6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$



$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,1 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,05 \text{ g}}{142,1 \text{ g/mol}} = 3,52 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

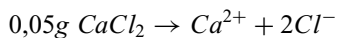
$$n(\text{Na}^+) = 7,04 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = 3,52 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$c = \frac{n}{v} \text{ mit } V = 1l$$

$$c(\text{Na}^+) = 7,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 3,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$



$$M(\text{CaCl}_2) = 111,1 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{CaCl}_2) = \frac{m}{M(\text{CaCl}_2)} = \frac{0,05 \text{ g}}{111,1 \text{ g/mol}} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ g/mol}$$

$$c = \frac{n}{v} \text{ mit } V = 1l$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ion	Konzentration c_i (mg/l)	Atomgewicht (g/mol)	Konzentration (mmol/l)	z_i^2	$c_i \cdot z_i^2$ (mmol/l)	Ionendurchmesser (Å = 10^{-8} m)
Ca^{2+}	30,25	40,08	0,755	4	3,02	4,86
NO_3^-	37,80	62,00	0,610	1	0,61	3,0
Na^+	16,20	23,00	0,704	1	0,704	4,0
SO_4^{2-}	33,80	96,07	0,352	4	1,408	5,0
Cl^-	31,95	35,45	0,901	1	0,901	3,71
Σ					6,643	

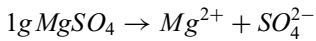
$$\text{Ionenstärke: } I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 3,322 \text{ mmol/l} = 3,322 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$A_{25^\circ\text{C}} = 0,5092 (\text{mol/l})^{\frac{1}{2}}$$

$$B_{25^\circ\text{C}} = 0,33286 \cdot 10^8 (\text{cm}^2 \cdot \text{mol/l})^{\frac{1}{2}}$$

	erw. DEBYE-HÜCKEL (a)	DEBYE-HÜCKEL (b)	PHREEQC
γ_{Nitrat}	0,938	0,934	0,939
γ_{Natrium}	0,939	0,934	0,941
γ_{Calcium}	0,785	0,762	0,785
γ_{Sulfat}	0,778	0,762	0,784
γ_{Chlorid}	0,939	0,934	0,939

2.1 Lösung 2



$$M(\text{MgSO}_4) = 120,4\text{ g/mol}$$

$$n(\text{MgSO}_4) = \frac{m}{M(\text{MgSO}_4)} = \frac{1\text{ g}}{120,4\text{ g/mol}} = 8,31 \cdot 10^{-3}\text{ g/mol}$$

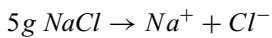
$$n(\text{Mg}^{2+}) = 8,31 \cdot 10^{-3}\text{ g/mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = 8,31 \cdot 10^{-3}\text{ g/mol}$$

$$c = \frac{n}{v} \text{ mit } V = 1\text{ l}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 8,31 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 8,31 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$$



$$M(\text{NaCl}) = 58,5\text{ g/mol}$$

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m}{M(\text{NaCl})} = \frac{5\text{ g}}{58,5\text{ g/mol}} = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{ g/mol}$$

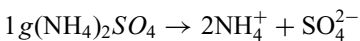
$$n(\text{Na}^+) = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{ g/mol}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{ g/mol}$$

$$c = \frac{n}{v} \text{ mit } V = 1\text{ l}$$

$$c(\text{Na}^+) = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$$

$$c(\text{Cl}^-) = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$$



$$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132,1\text{ g/mol}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = \frac{1\text{ g}}{132,1\text{ g/mol}} = 7,58 \cdot 10^{-3}\text{ g/mol}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ g/mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = 7,58 \cdot 10^{-3} \text{ g/mol}$$

$$c = \frac{n}{V} \text{ mit } V = 1 \text{ l}$$

$$c(\text{NH}_4^+) = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 7,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Ion	Konzentration c_i (g/l)	Atomgewicht (g/mol)	Konzentration (mol/l)	z_i^2	$c_i z_i^2$ (mol/l)	Ionendurchmesser (Å = 10^{-8} m)
Mg^{2+}	0,202	24,31	0,0083	4	0,0332	5,46
SO_4^{2-}	1,525	96,07	0,0158	4	0,0635	5,0
Na^+	1,970	23,00	0,0857	1	0,0857	4,0
Cl^-	3,030	35,45	0,0855	1	0,0855	3,71
NH_4^+	0,273	18,00	0,0151	1	0,0151	3,0
Σ					0,2829	

$$\text{Ionenstärke: } I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot Z_i^2 = 0,1415 \text{ mol/l}$$

$$A_{25^\circ\text{C}} = 0,5092 (\text{mol/l})^{\frac{1}{2}}$$

$$B_{25^\circ\text{C}} = 0,33286 \cdot 10^8 (\text{cm}^2 \cdot \text{mol/l})^{\frac{1}{2}}$$

	erw. DEBYE-HÜCKEL (a)	DEBYE-HÜCKEL (b)	PHREEQC
$\gamma_{\text{Magnesium}}$	0,412	0,171	0,380
γ_{Sulfat}	0,307	0,171	0,340
γ_{Natrium}	0,748	0,643	0,767
γ_{Chlorid}	0,725	0,643	0,744
γ_{Ammonium}	0,714	0,643	0,721

2.2. Nach welcher Formel sollten die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden?

Für die erste Lösung mit einer Ionenstärke von $3,322 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ können alle Näherungsformel inklusive der DEBYE-HÜCKEL-Formel zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwendet werden. Bei der zweiten Lösung mit einer Ionenstärke von $0,1415 \text{ mol/l}$ sollte die DAVIES-Formel oder die WATEQ-DEBYE-HÜCKEL-Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten benutzt werden.

3. Berechnen Sie die Aktivitätskoeffizienten auch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogramms (PHREEQC).

1. Lösung

Lösung 1

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
Pe	4.0
Density	1.000
Temp	25.0
Ca	30.25
Na	16.2
S(6)	33.8
N(+5)	37.8 as NO ₃
Cl	31.95

Ionenstärke $I = 3,205 \cdot 10^{-3}$ mol/l (Handrechnung $I = 3,322 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

2. Lösung

Lösung 2

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
Pe	4.0
Density	1.005
Temp	25.0
Mg	202.0
Na	1970.0
S(6)	1525.0
Cl	3030.0
Amm*	273.0

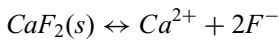
Ionenstärke $I = 1,292 \cdot 10^{-1}$ mol/l (Handrechnung $I = 1,415 \cdot 10^{-1}$ mol/l)

*Ammonium oder NH₄⁺ je nach PHREEQC-Version

Lösung Aufgabe 3:

Berechnen Sie für eine wässrige Lösung mit dem pH-Wert 7, die ausschließlich Calcium (nur als Ca^{2+} -Ion mit einer Konzentration von 7,81 mg/l) und Fluor (nur als F^- -Ion mit einer Konzentration von 7,41 mg/l) bei 25 °C enthält, folgende Parameter:

- a) Geben Sie die Reaktionsgleichung zur Auflösung von $\text{CaF}_2(\text{s})$ und die Formel des Löslichkeitsproduktes an:



$$K_L^a = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 10^{-10,6} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

- b) Die Konzentration der beiden genannten Ionen in mol/l:

$$M_{\text{Ca}^{2+}} = 40,08 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{F}^-} = 19,0 \text{ g/mol}$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{7,81 \text{ mg/l}}{40,08 \text{ g/mol}} = 0,194 \text{ mmol/l} = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$C_{\text{F}^-} = \frac{7,41 \text{ mg/l}}{19,0 \text{ g/mol}} = 0,39 \text{ mmol/l} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- c) Die Ionenstärke:

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot ((1,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}) \cdot 4 + (3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}) \cdot 1) \\ = 5,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{PHREEQC: } I = 5,849 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- d) Die Aktivitätskoeffizienten für Ca^{2+} und F^- bei 25 °C nach den Beziehungen von DAVIES und DEBYE-HÜCKEL(erweitert):

DAVIES-Gleichung (f_i : Aktivitätskoeffizient):

$$\lg f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right); A \cong 0,509$$

$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -0,509 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}} - 0,3 \cdot 5,83 \cdot 10^{-4} \right) \\ = -2,036 \cdot \left(\frac{0,024}{1 + 0,024} - (1,749 \cdot 10^{-4}) \right) \\ = -2,036 \cdot (0,0234 - 1,749 \cdot 10^{-4}) \\ = -0,047$$

$$PHREEQC: \log f_{Ca^{2+}} = -0,047$$

$$f_{Ca^{2+}} = 0,897$$

$$\begin{aligned} \lg f_{F^-} &= -0,509 \cdot 1 \cdot \left(\frac{\sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}} - 0,3 \cdot 5,83 \cdot 10^{-4} \right) \\ &= -0,509 \cdot \left(\frac{0,024}{1 + 0,024} - (1,749 \cdot 10^{-4}) \right) \\ &= -0,509 \cdot (0,0234 - 1,749 \cdot 10^{-4}) \\ &= -0,0118 \end{aligned}$$

$$PHREEQC: \log f_{F^-} = -0,012$$

$$f_{F^-} = 0,973$$

DEBYE-HÜCKEL-Gleichung

$$\lg f_i = -A \cdot Z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} \right); A \cong 0,509; B \cong 0,3286;$$

$$a_{Ca^{2+}} = 4,86; a_{F^-} = 3,46$$

$$\begin{aligned} \lg f_{Ca^{2+}} &= -0,509 \cdot 4 \cdot \left(\frac{\sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}}{1 + 0,3286 \cdot 4,86 \cdot \sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}} \right) \\ &= -0,047 \end{aligned}$$

$$PHREEQC: \log f_{Ca^{2+}} = -0,047$$

$$f_{Ca^{2+}} = 0,897$$

$$\begin{aligned} \lg f_{F^-} &= -0,509 \cdot 1 \cdot \left(\frac{\sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}}{1 + 0,3286 \cdot 3,46 \cdot \sqrt{5,83 \cdot 10^{-4}}} \right) \\ &= -0,0119 \end{aligned}$$

$$PHREEQC: \log f_{F^-} = -0,012$$

$$f_{F^-} = 0,973$$

e) Die Aktivitäten der Ca^{2+} -und F^- Ionen in mol/l (nach der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung):

$$a = c \cdot f$$

$$\begin{aligned} a_{Ca^{2+}} &= 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 0,897 = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; PHREEQC: a_{Ca^{2+}} \\ &= 1,746 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$a_{F^-} = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 0,973 = 3,795 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; \text{PHREEQC: } a_{F^-} \\ = 3,794 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- f) Sind die DAVIES- und DEBYE-HÜCKEL (erweitert)-Gleichungen für die Aktivitätsberechnung geeignet?

Die Berechnung der Aktivitäten dieser wässrigen Lösung ist sowohl mittels der Beziehung nach DAVIES als auch mit Hilfe der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung zulässig. Die Ionenstärke dieser Lösung liegt mit $I = 5,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ im Geltungsbereich beider Gleichungen.

- g) Den Sättigungsgrad und den Sättigungsindex für $\text{CaF}_2(\text{s})$ und interpretieren Sie das Ergebnis. In dieser Lösung beträgt der $\log K_L^a = -10,6$ bei 25°C .

$$\Omega = \frac{IAP}{K_L^a} = \frac{[1,74 \cdot 10^{-4}] \cdot [3,795 \cdot 10^{-4}]^2}{10^{-10,6}} = \frac{2,50595 \cdot 10^{-11}}{2,5118 \cdot 10^{-11}} = 0,995$$

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_L^a} \right) = 0,002$$

Die Berechnung des Sättigungsgrades sowie des Sättigungsindex zeigen, dass die Lösung praktisch mit $\text{CaF}_2(\text{s})$ gesättigt, beziehungsweise mit $\text{CaF}_2(\text{s})$ nahezu im Gleichgewicht ist.

- h) Führen Sie die Berechnung auch mit einem hydrogeochemischen Rechenprogramm aus. Geben Sie die Eingabeparameter für die Berechnung an.

Übungsaufgabe 3

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	7.81
F	7.41

Lösung Aufgabe 4:

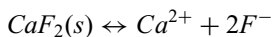
4.1. Führen Sie folgende Berechnungen zur Lösung von $\text{CaF}_2(\text{s})$ in Wasser aus.

Vereinfachte Annahme: Aktivität=Konzentration

Löslichkeitsprodukt $\text{CaF}_2(\text{s}) = 10^{-10,57} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

Molmasse von Fluor = 19 g/mol

- Ca^{2+} -Konzentration bei einer gegebenen F^- -Konzentration von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
- Ca^{2+} -Konzentration bei einer gegebenen F^- -Konzentration von $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
- Ca^{2+} -Konzentration bei einer gegebenen F^- -Konzentration entsprechend dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 1,5 mg/l ($7,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)
- Ca^{2+} -Konzentration bei einer gegebenen F^- -Konzentration von $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

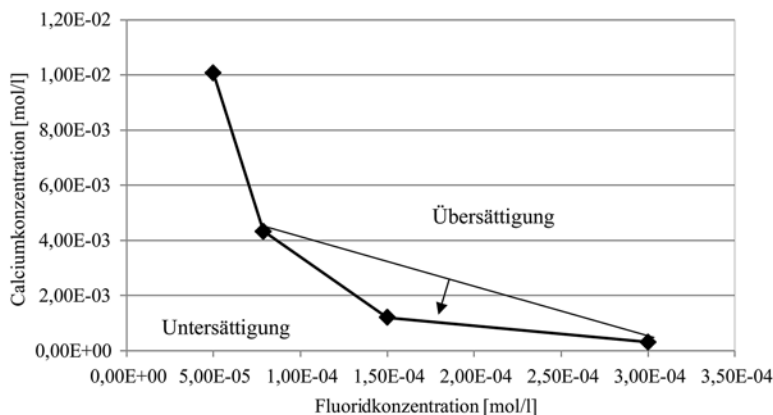


$$K_L^a = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 10^{-10,57} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{10^{-10,57}}{[\text{F}^-]^2}$$

Aufgabenteil	$[\text{F}^-]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	
		Handrechnung	PHREEQC
a)	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	$1,196 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$	$1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
b)	$3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	$2,991 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$	$3,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
c)	$7,89 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$	$4,324 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
d)	$5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$	$1,077 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$

4.2. Tragen Sie die Punkte in eine Graphik ein und skizzieren Sie die Gleichgewichtslinie. Wo liegen die Bereiche mit Übersättigung bzw. Untersättigung?



4.3. Was passiert, wenn man die Wässer aus dem Aufgabenteil 1b und dem Aufgabenteil 1c zu gleichen Teilen mischt?

$$[F_{Misch}^-] = \frac{3,0 \cdot 10^{-4} + 7,89 \cdot 10^{-5}}{2} = 1,9845 \cdot 10^{-4}$$

$$[Ca_{Misch}^{2+}] = \frac{2,991 \cdot 10^{-4} + 4,324 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,312 \cdot 10^{-3}$$

$$IAP = [Ca_{Misch}^{2+}] \cdot [F_{Misch}^-]^2 = [2,312 \cdot 10^{-3}] \cdot [1,9845 \cdot 10^{-4}]^2 = 8,298 \cdot 10^{-11}$$

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_L} \right) = \log \left(\frac{8,298 \cdot 10^{-11}}{10^{-10,57}} \right) = \log \left(\frac{8,298 \cdot 10^{-11}}{2,69 \cdot 10^{-11}} \right) \\ = \log 3,08 = 0,49$$

$SI \gg 0 \rightarrow \text{Übersättigung (siehe Zeichnung)}$

4.4. Führen Sie die Aufgabe auch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes aus.

Übungsaufgabe 4 Aufgabenteil a

Solution 1

Units	mol/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	0.00165
F	0.00015

Übungsaufgabe 4 Aufgabenteil b

Solution 1

Units	mol/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	0.00034
F	0.0003

Übungsaufgabe 4 Aufgabenteil c

Solution 1

Units	mol/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	0.01
F	0.0000789

Übungsaufgabe 4 Aufgabenteil d

Solution 1

Units	mol/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	0.1
F	0.00005

Übungsaufgabe 4 Aufgabenteil 3

Solution 1 # Aufgabenteil 1b

Units	mol/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	0.00034
F	0.0003

Solution 2 # Aufgabenteil 1c

Units	mol/l
pH	7.0
pe	0.0
Temp	25.0
Ca	0.01
F	0.0000789

MIX 1

1 0.5

2 0.5

Equilibrium_phases 1

Fluorite 0.0

Lösung Aufgabe 5:

Das Löslichkeitsprodukt von Coelestin ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) beträgt bei 10°C $10^{-6,63} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ und das von Baryt ($\text{BaSO}_4(\text{s})$) $10^{-10,25} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Berechnen Sie die Konzentrationen von Barium-, Strontium und Sulfationen in einer Lösung, die für beide Mineralphasen gesättigt ist. (Vereinfachung: Aktivitäten=Konzentrationen)

Zur Lösung dieses Problems sind drei verschiedene Gleichungen notwendig, da in der Fragestellung die Konzentration der drei Ionen unbekannt ist.

$$\text{Gleichung 1: } K_{L\text{Coelestin}}^a = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6,63}$$

$$\text{Gleichung 2: } K_{L\text{Baryt}}^a = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10,25}$$

$$\text{Gleichung 3: } [\text{Ba}^{2+}] + [\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

Durch Umstellen von Gleichung 1 und Gleichung 2 ergibt sich:

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10^{-6,63}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-10,25}}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Durch Einsetzen dieser umgestellten Gleichungen in die dritte Gleichung ergibt sich:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{10^{-6,63}}{[\text{SO}_4^{2-}]} + \frac{10^{-10,25}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]^2 = 10^{-6,63} + 10^{-10,25}$$

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= \sqrt{10^{-6,63} + 10^{-10,25}} = \sqrt{5,62 \cdot 10^{-11} + 2,3442 \cdot 10^{-7}} \\ &= \sqrt{2,3448 \cdot 10^{-7}} = 4,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10^{-6,63}}{4,84 \cdot 10^{-4}} = 4,843 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-10,25}}{4,84 \cdot 10^{-4}} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- a) Berechnen Sie die Konzentration von Barium bzw. Strontium im Gleichgewicht mit jeweils Baryt bzw. Coelestin. Vergleichen Sie anschließend diese Ergebnisse mit denen des Aufgabenteiles a).

$$K_{L\text{Coelestin}}^a = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6,63}$$

$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[Sr^{2+}]^2 = 10^{-6,63}$$

$$[Sr^{2+}] = \sqrt{10^{-6,63}}$$

$$[Sr^{2+}] = 4,8417 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$K_{L\text{Baryt}}^a = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{-10,25}$$

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}]^2 = 10^{-10,25}$$

$$[Ba^{2+}] = \sqrt{10^{-10,25}}$$

$$[Ba^{2+}] = 7,4989 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Tab. 1 Vergleich der Ergebnisse der Berechnung sowohl als Gesamt- wie auch als Einzellösung

Parameter	Einheit	Gesamtlösung	Einzellösung
Strontiumionen	mol/l	$4,843 \cdot 10^{-4}$	$4,8417 \cdot 10^{-4}$
Bariumionen	mol/l	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$7,4989 \cdot 10^{-6}$

Gleichioniger Zusatz führt durch die Auflösung der leichter löslichen Phase $SrSO_4(s)$ zu einer Verringerung der Löslichkeit der schwerer wasserlöslichen Mineralphase $BaSO_4(s)$ $[Ba^{2+}] = 7,4989 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} > 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bei einem Gleichgewicht mit beiden Mineralphasen.

Die Strontium-Konzentration ändert sich im Gegensatz dazu praktisch nicht.

$$[Sr^{2+}] = 4,843 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cong 4,8417 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

- b) Nach den Handrechnungen benutzen Sie ein hydrogeochemisches Rechenprogramm um diese Aufgabe zu lösen und vergleichen die beiden Ergebnisse miteinander und begründen Sie die Unterschiede.

Aufgabe 5, Aufgabenteil a)

Solution 1

Temp 10.0

Equilibrium_Phases

Celestite 0.0

Barite 0.0

Übungsaufgabe 5 Aufgabenteil b) für Coelestin

Solution 1

Temp 10.0

Equilibrium_Phases

Celestite 0.0

Übungsaufgabe 5 Aufgabenteil b) für Baryt

Solution 1

temp 10.0

Equilibrium_Phases

Barite 0.0

Tab. 2 Vergleich der Ergebnisse der Handrechnung sowie der Berechnung mit dem hydrogeochemischen Rechenprogramm

Parameter	Einheit	Gesamtlösung		Einzellösung	
		Handrechnung	PHREEQC	Handrechnung	PHREEQC
Strontium	mol/l	$4,843 \cdot 10^{-4}$	$6,322 \cdot 10^{-4}$	$4,8417 \cdot 10^{-4}$	$6,320 \cdot 10^{-4}$
Barium	mol/l	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$7,4989 \cdot 10^{-6}$	$7,758 \cdot 10^{-6}$

Der Unterschied zwischen der Handrechnung und der PHREEQC-Rechnung beruht auf dem Unterschied zwischen Konzentration und Aktivität sowie der Berücksichtigung (PHREEQC) oder der Nichtberücksichtigung (Handrechnung) von Komplexverbindungen.

Lösung Aufgabe 6:

- a) Welche Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff, gelöstem Stickstoff und gelöstem Kohlenstoffdioxid in mg/l sind im Gasaustauschgleichgewicht zwischen reinem Wasser von 25 °C und der trockenen Luft (Luftdruck: 1013,25 hPa; P_{O_2} : 0,21 atm; N_2 : 78 Vol.%; CO_2 : 0,03 Vol.%) im Wasser zu messen? (Geben Sie den Rechenweg der Berechnungen jeweils an).

$$K_{H\ O_2\ 25^\circ C} = 1,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$$

$$K_{H\ N_2\ 25^\circ C} = 0,652 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$$

$$K_{H\ CO_2\ 25^\circ C} = 34,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$$

$$P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,78 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 0,0003 \text{ atm}$$

$$O_{2(aq)}[\text{mol/l}] = 1,265 \cdot 10^{-3} \cdot 0,21 = 2,657 \cdot 10^{-4} \hat{=} 8,50 \text{ mg/l} O_{2(aq)}$$

$$N_{2(aq)}[\text{mol/l}] = 6,652 \cdot 10^{-3} \cdot 0,78 = 5,0856 \cdot 10^{-4} \hat{=} 14,24 \text{ mg/l} N_{2(aq)}$$

$$CO_{2(aq)}[\text{mol/l}] = 34,34 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0003 = 1,0212 \cdot 10^{-5} \hat{=} 0,449 \text{ mg/l} CO_{2(aq)}$$

- b) Wie verändert sich die Gaslöslichkeit der genannten Gase im Grundwasser bei 10 °C? (Grundwasser steht im direkten Austausch mit der Atmosphäre; offenes System; $K_H\ O_2$: $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$; $K_H\ N_2$: $8,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$; $K_H\ CO_2$: $0,045 \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$)

$$K_{H\ O_2\ 10^\circ C} = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$$

$$K_{H\ N_2\ 10^\circ C} = 8,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$$

$$K_{H\ CO_2\ 10^\circ C} = 0,045 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{atm}$$

$$P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,78 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 0,0003 \text{ atm}$$

$$O_{2(aq)}[mol/l] = 1,67 \cdot 10^{-4} \cdot 0,21 = 3,507 \cdot 10^{-4} \hat{=} 11,22 \text{ mg/l}O_{2(aq)}$$

$$N_{2(aq)}[mol/l] = 8,07 \cdot 10^{-4} \cdot 0,78 = 6,2946 \cdot 10^{-4} \hat{=} 17,63 \text{ mg/l}N_{2(aq)}$$

$$CO_{2(aq)}[mol/l] = 0,045 \cdot 0,0003 = 1,35 \cdot 10^{-5} \hat{=} 0,594 \text{ mg/l}CO_{2(aq)}$$

Die Gaslöslichkeit der genannten Gase zeigt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Der Zusammenhang lässt sich wie folgt beschreiben: Mit steigenden Temperaturen nimmt die Löslichkeit der Gase ab.

- c) Berechnen Sie die Aufgabenteile a) und b) auch mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes.

Übungsaufgabe 6 Aufgabenteil a)

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
pe	4.0
Density	1.0
Temp	25.0

Equilibrium_Phases 1

O ₂ (g)	-0.67882
CO ₂ (g)	-3.52

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
pe	4.0
Density	1.0
Temp	25.0

Equilibrium_Phases 1

CO ₂ (g)	-3.52
N ₂ (g)	-0.1079

Übungsaufgabe 6 Aufgabenteil b)

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
pe	4.0
Density	1.0
Temp	10.0

Equilibrium_Phases 1

O ₂ (g)	-0.67882
CO ₂ (g)	-3.52

Übungsaufgabe 6 Aufgabenteil b)

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
pe	4.0
Density	1.0
Temp	10.0

Equilibrium_Phases 1

CO ₂ (g)	-3.52
N ₂ (g)	-0.1079

Vergleich der Berechnungsergebnisse:

	Temperatur 25 °C		Temperatur 10 °C	
	Handrechnung (mg/l)	PHREEQC (mg/l)	Handrechnung (mg/l)	PHREEQC (mg/l)
O ₂ (aq)	8,50	8,60	11,22	11,49
N ₂ (aq)	14,24	14,10	17,63	18,60
CO ₂ (aq)	0,449	0,441	0,594	0,71

- d) Wie verändert sich die Löslichkeit der genannten Gase aus dem Aufgabenteil b), wenn durch die Probennahme ein Unterdruck von 0,3 atm angelegt wird?

$$O_{2(aq)}[mol/l] = 1,67 \cdot 10^{-4} \cdot (0,21 \cdot 0,7) = 2,46 \cdot 10^{-4} \hat{=} 7,86 \text{ mg/l } O_{2(aq)}$$

$$N_{2(aq)}[mol/l] = 8,07 \cdot 10^{-4} \cdot (0,78 \cdot 0,7) = 4,406 \cdot 10^{-4} \hat{=} 12,34 \text{ mg/l } N_{2(aq)}$$

$$CO_{2(aq)}[mol/l] = 0,045 \cdot (0,0003 \cdot 0,7) = 9,45 \cdot 10^{-6} \hat{=} 0,42 \text{ mg/l } CO_{2(aq)}$$

Bei einer Verminderung des Drucks nimmt die Gaslöslichkeit ab. Dies führt bei vorheriger Sättigung zu einer Entgasung

- e) Ein anaerobes Grundwasser (Temperatur 12 °C) soll durch die Zugabe und Reaktion mit Sauerstoff in einem Riesler aufbereitet werden. Für die nachfolgenden Aufbereitungsschritte haben Sie einen Sauerstoffbedarf von 14 mg/l O₂(aq) berechnet. Bei Abgabe in das Leitungsnetz des Wasserversorgungsunternehmens ist aus korrosionschemischer Sicht eine Sauerstoffkonzentration von zusätzlich über 6 mg/l einzuhalten. Beschreiben Sie, wie das Grundwasser aufbereitet werden soll, um diese Zielvorgaben sicher zu erreichen.

10 °C	11,22 mg/l O ₂ (aq)
12 °C	10,86 mg/l O ₂ (aq)
25 °C	8,50 mg/l O ₂ (aq)

Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen Gaslöslichkeit und Temperatur ergibt sich bei einer Temperatur von 12 °C und im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (P_{O_2} : 0,21 atm) können maximal 10,86 mg/l $O_2(aq)$ gelöst werden.

10 °C 54,25 mg/l $O_2(aq)$

12 °C 52,19 mg/l $O_2(aq)$

20 °C 43,98 mg/l $O_2(aq)$

Da ein Sauerstoffbedarf im Reinwasser von mindestens 20 mg/l benötigt wird, muss im Riesler mit reinem Sauerstoff (P_{O_2} : 1 atm) gearbeitet werden. In diesem Fall kann maximal 52,19 mg/l Sauerstoff gelöst werden.

Technische Realisierung:

- Circa die Hälfte des Grundwassers wird durch einen Riesler beschickt, der mit reinem Sauerstoff betrieben wird. Dies führt zu einer Sauerstoffkonzentration im Wasser von über 40 mg/l.
- Dieses Wasser wird nach dem Riesler mit dem Bypass-Wasser (0 mg/l Sauerstoff) gemischt, wodurch im gesamten Wasser eine Sauerstoffkonzentration von über 20 mg/l, die benötigt wird, entsteht.

Lösung Aufgabe 7:

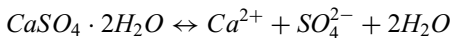
Folgende Parameter einer Wasseranalyse liegen vor:

pH-Wert:	7,0
Calcium:	400,5 mg/l ($1,001 \cdot 10^{-2}$ mmol/l)
Sulfat:	960,0 mg/l ($1,001 \cdot 10^{-2}$ mmol/l)
Temperatur:	10 °C

Sie werden gefragt, ob die Wasserprobe sich im Gleichgewicht mit der Mineralphase Gips ($\log K_L: -4,59$) befindet.

a) Welchen Kennwert müssen Sie berechnen, um diese Frage zu beantworten?

Vereinfachungen: $a=c$ und Komplexe werden nicht berücksichtigt



$$K_L = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [H_2O]^2 = 10^{-4,59} = 2,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^4 / l^4$$

$$IAP = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [H_2O]^2 = [1,001 \cdot 10^{-2}] \cdot [1,001 \cdot 10^{-2}] \\ = 1,002 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^4 / l^4$$

$$SI = \log \frac{IAP}{K_L} = \log \frac{1,002 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^4 / l^4}{2,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^4 / l^4} = 0,59$$

Die Wasserprobe ist an der Mineralphase Gips übersättigt.

b) Lösen Sie die Aufgabe durch eine Handrechnung und mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes. Berechnen Sie neben dem relevanten Kennwert des Aufgabenteils a) auch die Ionenstärke und den Ionenbilanzfehler.

Vereinfachungen: Komplexe werden nicht berücksichtigt.

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot ((1,001 \cdot 10^{-2} \cdot 4) + (1,001 \cdot 10^{-2} \cdot 4)) \\ = 0,04004 \text{ mol/l}$$

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right)$$

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0,5092 \cdot 2^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,04004}}{1 + \sqrt{0,04004}} \right) = -0,3396$$

$$f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,458$$

$$a_i = c_i \cdot f_i$$

$$a_{Ca^{2+}} = 1,001 \cdot 10^{-2} \cdot 0,458 = 4,585 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$a_{\text{so}_4^{2-}} = 1,001 \cdot 10^{-2} \cdot 0,458 = 4,585 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$SI = \log \frac{(4,585 \cdot 10^{-3})^2}{2,57 \cdot 10^{-5}} = \log \frac{2,09 \cdot 10^{-5}}{2,57 \cdot 10^{-5}} = \log 0,816 = -0,09$$

$$IBF = \frac{\sum \text{kationen} - \sum \text{Anionen}}{0,5 \cdot (\sum \text{kationen} + \sum \text{Anionen})} = 0,0 \text{ mmol/l} \hat{=} 0,0\%$$

Übungsaufgabe 7

Solution 1

Units	mg/l
pH	7.0
Temp	10.0
Ca	400.5
S(+6)	960
Equilibrium_Phases 1	
Gypsum	0.0

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Handrechnung und der Berechnung mit dem hydrogeochemischen Rechenprogramm. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde bei den Ergebnissen der Handrechnung die Werte für den Ionenbilanzfehler aus dem Aufgabenteil b) genommen. Die restlichen Daten der Handrechnung stammen aus dem Aufgabenteil c).

	Einheit	Handrechnung	PHREEQC
Calcium	(mmol/l)	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$4,002 \cdot 10^{-3}$
Sulfat	(mmol/l)	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$3,948 \cdot 10^{-3}$
Ionenstärke	(mol/l)	0,0322	0,0292
Ionenbilanzfehler	(mmol/l)	0,0	$-1,543 \cdot 10^{-6}$
Ionenbilanzfehler	(%)	0,0	0,01
Sättigungsindex	(-)	-0,22	-0,21

- c) Welche Komplexverbindungen treten neben den freien Ionen auf und welche Aktivitäten und welche Aktivitätskoeffizienten haben diese? Führen Sie Ihre Handrechnung unter Berücksichtigung des $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ -Komplexes ($K_A: 10^{2,3} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) aus.

Komplex	Aktivität (mmol/l)	Aktivitätskoeffizient (-)
CaSO_4^0	$2,72 \cdot 10^{-3}$	1,007
CaOH^+	$6,64 \cdot 10^{-9}$	0,855
HSO_4^-	$2,83 \cdot 10^{-8}$	0,855

Folgend: f_i : Aktivitätskoeffizient

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = [CaSO_4^0(aq)] = 10^{2,3}$$

$$K_A = \frac{[CaSO_4^0(aq)]}{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]} = 10^{2,3}$$

$$[CaSO_4^0(aq)] = 10^{2,3} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{2,3} \cdot 4,585 \cdot 10^{-3} \cdot 4,585 \cdot 10^{-3} = 4,19 \cdot 10^{-3}$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca_{gesamt}] - [Ca_{CaSO_4^0}] = 1,001 \cdot 10^{-2} - 4,19 \cdot 10^{-3} = 5,82 \cdot 10^{-3} = [SO_4^{2-}]$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot ((5,82 \cdot 10^{-3} \cdot 4) + (5,82 \cdot 10^{-3} \cdot 4)) = 0,0233 \text{ mol/l}$$

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right)$$

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0,5092 \cdot 2^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,0233}}{1 + \sqrt{0,0233}} \right) = -0,2697$$

$$f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,537$$

$$a_i = c_i \cdot f_i$$

$$a_{Ca^{2+}} = 5,82 \cdot 10^{-3} \cdot 0,537 = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = a_{SO_4^{2-}}$$

$$SI = \log \frac{(3,125 \cdot 10^{-3})^2}{2,57 \cdot 10^{-5}} = \log \frac{9,76 \cdot 10^{-6}}{2,57 \cdot 10^{-5}} = \log 0,779 = -0,42$$

$$[CaSO_4^0(aq)] = 10^{2,3} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 10^{2,3} \cdot 3,125 \cdot 10^{-3} \cdot 3,125 \cdot 10^{-3} = 1,95 \cdot 10^{-3}$$

$$[Ca^{2+}] = [Ca_{gesamt}] - [Ca_{CaSO_4^0}] = 1,001 \cdot 10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-3} = 8,06 \cdot 10^{-3} = [SO_4^{2-}]$$

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 = 0,5 \cdot ((8,06 \cdot 10^{-3} \cdot 4) + (8,06 \cdot 10^{-3} \cdot 4)) = 0,0322 \text{ mol/l}$$

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right)$$

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0,5092 \cdot 2^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{0,0322}}{1 + \sqrt{0,0322}} \right) = -0,309$$

$$f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}} = 0,49$$

$$a_i = c_i \cdot f_i$$

$$a_{Ca^{2+}} = 8,06 \cdot 10^{-3} \cdot 0,49 = 3,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = a_{SO_4^{2-}}$$

$$SI = \log \frac{(3,95 \cdot 10^{-3})^2}{2,57 \cdot 10^{-5}} = \log \frac{1,56 \cdot 10^{-5}}{2,57 \cdot 10^{-5}} = \log 0,607 = -0,22$$

- d) Stellen Sie das Gleichgewicht mit der Mineralphase Gips ein und berechnen Sie die dabei auftretenden Konzentrationen an Calcium und Sulfat sowie die zusätzlich gelöste oder gefällte Gipsmenge in einer Handrechnung und mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes.

Zusätzliche gelöste Menge Gips:

$$SI = 0$$

$$IAP = K_L$$

$$\Delta_{Gips} = \sqrt{K_L - IAP} = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-5} - 1,56 \cdot 10^{-5}} = 3,178 \text{ mmol/l}$$

$$C_{Ca^{2+}_{Gleichgewicht}} = C_{Ca^{2+}_{\text{Beginn}}} + C_{Ca^{2+}_{\Delta Gips}} = 13,19 \text{ mmol/l} = C_{SO_4^{2-}_{Gleichgewicht}}$$

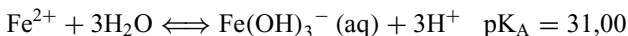
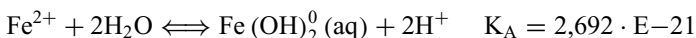
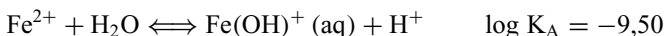
	Einheit	Handrechnung	PHREEQC
Calcium	(mmol/l)	13,19	14,44
Sulfat	(mmol/l)	13,19	14,44
Gelöste Gipsmenge	(mmol/l)	3,178	4,435

Lösung Aufgabe 8:

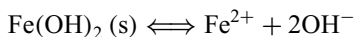
- a) Berechnen Sie die Verteilung der Fe-Spezies sowie die Gesamtkonzentration von Fe (Fe_{gesamt}) im Löslichkeitsgleichgewicht mit $Fe(OH)_2(s)$ in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH 4 bis 14) in einer reinen wässrigen Lösung bei 25 °C.



Der Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration soll dabei vernachlässigt werden. Es gelten folgende Konstanten:



Berechnung der pH-Wert-Abhängigkeit der Konzentration von Fe^{2+} :



$$K_L = 1,65 \cdot 10^{-15} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2}{1}$$

$$[Fe]^{2+} = \frac{1,65 \cdot 10^{-15}}{[OH^-]^2}$$

Einsetzen von pH-Werten:

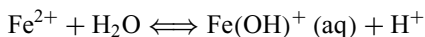
$$pH = 4 \Rightarrow pOH = 10$$

$$[Fe]^{2+} = \frac{1,65 \cdot 10^{-15}}{[10^{-20}]} = 165000 \text{ mol/l}$$

$$pH = 6 \Rightarrow pOH = 8$$

$$[Fe]^{2+} = \frac{1,65 \cdot 10^{-15}}{[10^{-16}]} = 16,5 \text{ mol/l}$$

Berechnung der pH-Wert-Abhängigkeit der Konzentration des $Fe(OH)^+(aq)$ -Komplexes:



$$K = 10^{-9,50} = \frac{[Fe(OH)^+] \cdot [H^+]}{[Fe^{2+}] \cdot [H_2O]} = \frac{[Fe(OH)^+] \cdot [H^+]}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe(OH)^+] = \frac{10^{-9,50} \cdot [Fe^{2+}]}{[H^+]}$$

Einsetzen von pH-Werten:

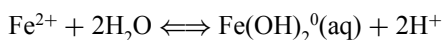
$$pH = 4 \Rightarrow [H^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}; [Fe^{2+}] = 165000 \text{ mol/l}$$

$$[Fe(OH)^+] = \frac{10^{-9,50} \cdot [165000]}{[10^{-4}]} = 0,52 \text{ mol/l}$$

$$pH = 6 \Rightarrow [H^+] = 10^{-6} \text{ mol/l}; [Fe^{2+}] = 16,5 \text{ mol/l}$$

$$[Fe(OH)^+] = \frac{10^{-9,50} \cdot [16,5]}{[10^{-6}]} = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Berechnung der pH-Wert-Abhängigkeit der Konzentration des $Fe(OH)_2^0(aq)$ -Komplexes:



$$K = 2,692 \cdot 10^{-21} = \frac{[Fe(OH)_2^0] \cdot [H^+]^2}{[Fe^{2+}] \cdot [H_2O]^2} = \frac{[Fe(OH)_2^0] \cdot [H^+]^2}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe(OH)_2^0] = \frac{2,692 \cdot 10^{-21} \cdot [Fe^{2+}]}{[H^+]^2}$$

Einsetzen von pH-Werten:

$$pH = 4 \Rightarrow [H^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}; [Fe^{2+}] = 165000 \text{ mol/l}$$

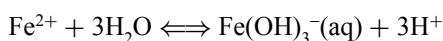
$$[Fe(OH)_2^0] = \frac{2,692 \cdot 10^{-21} \cdot [165000]}{[10^{-8}]} = 4,44 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$pH = 6 \Rightarrow [H^+] = 10^{-6} \text{ mol/l}; [Fe^{2+}] = 16,5 \text{ mol/l}$$

$$[Fe(OH)_2^0] = \frac{2,692 \cdot 10^{-21} \cdot [16,5]}{[10^{-12}]} = 4,44 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

\Rightarrow Konzentration des $Fe(OH)_2^0(aq)$ -Komplexes ist pH-unabhängig

Berechnung der pH-Wert-Abhängigkeit der Konzentration des $Fe(OH)_3^-(aq)$ -Komplexes:



$$K = 10^{-31} = \frac{[Fe(OH)_3^-] \cdot [H^+]^3}{[Fe^{2+}] \cdot [H_2O]^3} = \frac{[Fe(OH)_3^-] \cdot [H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

$$[Fe(OH)_3^-] = \frac{10^{-31} \cdot [Fe^{2+}]}{[H^+]^3}$$

Einsetzen von pH-Werten:

$$pH = 4 \Rightarrow [H^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}; [Fe^{2+}] = 165000 \text{ mol/l}$$

$$[Fe(OH)_3^-] = \frac{10^{-31} \cdot [165000]}{[10^{-12}]} = 1,65 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$$

$$pH = 6 \Rightarrow [H^+] = 10^{-6} \text{ mol/l}; [Fe^{2+}] = 16,5 \text{ mol/l}$$

$$[Fe(OH)_3^-] = \frac{10^{-31} \cdot [16,5]}{[10^{-18}]} = 1,65 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

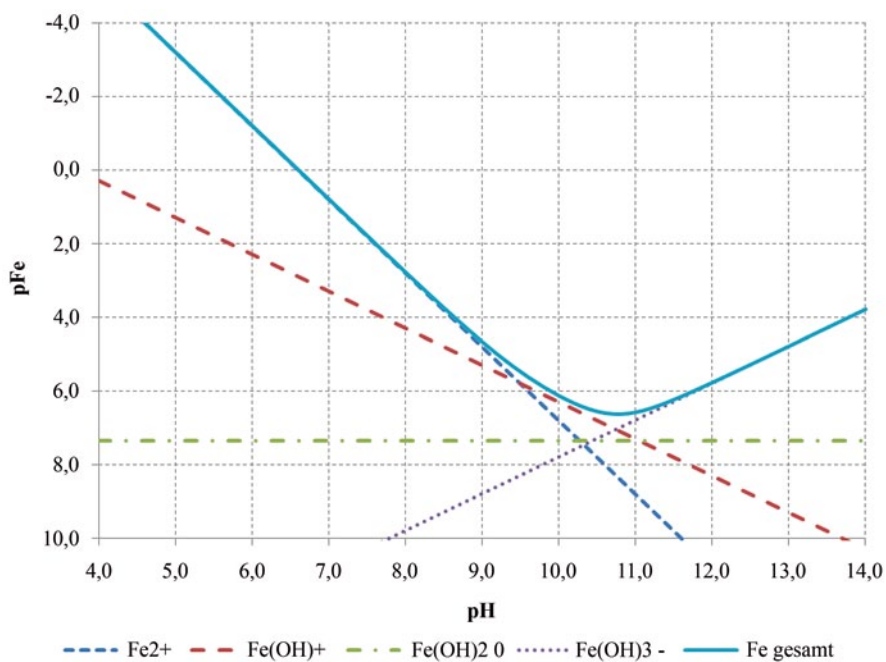
pH (-)	pOH (-)	Fe ²⁺ (mol/l)	Fe(OH) ⁺ (mol/l)	Fe(OH) ₂ ⁰ (mol/l)	Fe(OH) ₃ ⁻ (mol/l)	Fe _{gesamt} (mol/l)
4,0	10,0	1,65E+05	5,22E-01	4,44E-08	1,65E-14	1,65E+05
4,2	9,8	6,57E+04	3,29E-01	4,44E-08	2,62E-14	6,57E+04
4,4	9,6	2,62E+04	2,08E-01	4,44E-08	4,14E-14	2,62E+04
4,6	9,4	1,04E+04	1,31E-01	4,44E-08	6,57E-14	1,04E+04
4,8	9,2	4,14E+03	8,27E-02	4,44E-08	1,04E-13	4,14E+03
5,0	9,0	1,65E+03	5,22E-02	4,44E-08	1,65E-13	1,65E+03
5,2	8,8	6,57E+02	3,29E-02	4,44E-08	2,62E-13	6,57E+02
5,4	8,6	2,62E+02	2,08E-02	4,44E-08	4,14E-13	2,62E+02
5,6	8,4	1,04E+02	1,31E-02	4,44E-08	6,57E-13	1,04E+02
5,8	8,2	4,14E+01	8,27E-03	4,44E-08	1,04E-12	4,15E+01
6,0	8,0	1,65E+01	5,22E-03	4,44E-08	1,65E-12	1,65E+01
6,2	7,8	6,57E+00	3,29E-03	4,44E-08	2,62E-12	6,57E+00
6,4	7,6	2,62E+00	2,08E-03	4,44E-08	4,14E-12	2,62E+00
6,6	7,4	1,04E+00	1,31E-03	4,44E-08	6,57E-12	1,04E+00
6,8	7,2	4,14E-01	8,27E-04	4,44E-08	1,04E-11	4,15E-01
7,0	7,0	1,65E-01	5,22E-04	4,44E-08	1,65E-11	1,66E-01
7,2	6,8	6,57E-02	3,29E-04	4,44E-08	2,62E-11	6,60E-02
7,4	6,6	2,62E-02	2,08E-04	4,44E-08	4,14E-11	2,64E-02
7,6	6,4	1,04E-02	1,31E-04	4,44E-08	6,57E-11	1,05E-02
7,8	6,2	4,14E-03	8,27E-05	4,44E-08	1,04E-10	4,23E-03

pH (–)	pOH (–)	Fe ²⁺ (mol/l)	Fe(OH) ⁺ (mol/l)	Fe(OH) ₂ ⁰ (mol/l)	Fe(OH) ₃ [–] (mol/l)	Fe _{gesamt} (mol/l)
8,0	6,0	1,65E–03	5,22E–05	4,44E–08	1,65E–10	1,70E–03
8,2	5,8	6,57E–04	3,29E–05	4,44E–08	2,62E–10	6,90E–04
8,4	5,6	2,62E–04	2,08E–05	4,44E–08	4,14E–10	2,82E–04
8,6	5,4	1,04E–04	1,31E–05	4,44E–08	6,57E–10	1,17E–04
8,8	5,2	4,14E–05	8,27E–06	4,44E–08	1,04E–09	4,98E–05
9,0	5,0	1,65E–05	5,22E–06	4,44E–08	1,65E–09	2,18E–05
9,2	4,8	6,57E–06	3,29E–06	4,44E–08	2,62E–09	9,91E–06
9,4	4,6	2,62E–06	2,08E–06	4,44E–08	4,14E–09	4,74E–06
9,6	4,4	1,04E–06	1,31E–06	4,44E–08	6,57E–09	2,40E–06
9,8	4,2	4,14E–07	8,27E–07	4,44E–08	1,04E–08	1,30E–06
10,0	4,0	1,65E–07	5,22E–07	4,44E–08	1,65E–08	7,48E–07
10,2	3,8	6,57E–08	3,29E–07	4,44E–08	2,62E–08	4,65E–07
10,4	3,6	2,62E–08	2,08E–07	4,44E–08	4,14E–08	3,20E–07
10,6	3,4	1,04E–08	1,31E–07	4,44E–08	6,57E–08	2,52E–07
10,8	3,2	4,14E–09	8,27E–08	4,44E–08	1,04E–07	2,35E–07
11,0	3,0	1,65E–09	5,22E–08	4,44E–08	1,65E–07	2,63E–07
11,2	2,8	6,57E–10	3,29E–08	4,44E–08	2,62E–07	3,39E–07
11,4	2,6	2,62E–10	2,08E–08	4,44E–08	4,14E–07	4,80E–07
11,6	2,4	1,04E–10	1,31E–08	4,44E–08	6,57E–07	7,14E–07
11,8	2,2	4,14E–11	8,27E–09	4,44E–08	1,04E–06	1,09E–06
12,0	2,0	1,65E–11	5,22E–09	4,44E–08	1,65E–06	1,70E–06
12,2	1,8	6,57E–12	3,29E–09	4,44E–08	2,62E–06	2,66E–06
12,4	1,6	2,62E–12	2,08E–09	4,44E–08	4,14E–06	4,19E–06
12,6	1,4	1,04E–12	1,31E–09	4,44E–08	6,57E–06	6,61E–06
12,8	1,2	4,14E–13	8,27E–10	4,44E–08	1,04E–05	1,05E–05
13,0	1,0	1,65E–13	5,22E–10	4,44E–08	1,65E–05	1,65E–05
13,2	0,8	6,57E–14	3,29E–10	4,44E–08	2,62E–05	2,62E–05
13,4	0,6	2,62E–14	2,08E–10	4,44E–08	4,14E–05	4,15E–05
13,6	0,4	1,04E–14	1,31E–10	4,44E–08	6,57E–05	6,57E–05
13,8	0,2	4,14E–15	8,27E–11	4,44E–08	1,04E–04	1,04E–04
14,0	0,0	1,65E–15	5,22E–11	4,44E–08	1,65E–04	1,65E–04

pH (–)	pOH (–)	pFe ²⁺ (–)	pFe(OH) ⁺ (–)	pFe(OH) ₂ ⁰ (–)	pFe(OH) ₃ [–] (–)	pFe _{gesamt} (–)
4,0	10,0	–5,2175	0,2825	7,3528	13,7825	–5,2175
4,2	9,8	–4,8175	0,4825	7,3528	13,5825	–4,8175
4,4	9,6	–4,4175	0,6825	7,3528	13,3825	–4,4175
4,6	9,4	–4,0175	0,8825	7,3528	13,1825	–4,0175
4,8	9,2	–3,6175	1,0825	7,3528	12,9825	–3,6175
5,0	9,0	–3,2175	1,2825	7,3528	12,7825	–3,2175
5,2	8,8	–2,8175	1,4825	7,3528	12,5825	–2,8175

pH (–)	pOH (–)	pFe ²⁺ (–)	pFe(OH) ⁺ (–)	pFe(OH) ₂ ⁰ (–)	pFe(OH) ₃ [–] (–)	pFe _{gesamt} (–)
5,4	8,6	–2,4175	1,6825	7,3528	12,3825	–2,4175
5,6	8,4	–2,0175	1,8825	7,3528	12,1825	–2,0175
5,8	8,2	–1,6175	2,0825	7,3528	11,9825	–1,6176
6,0	8,0	–1,2175	2,2825	7,3528	11,7825	–1,2176
6,2	7,8	–0,8175	2,4825	7,3528	11,5825	–0,8177
6,4	7,6	–0,4175	2,6825	7,3528	11,3825	–0,4178
6,6	7,4	–0,0175	2,8825	7,3528	11,1825	–0,0180
6,8	7,2	0,3825	3,0825	7,3528	10,9825	0,3817
7,0	7,0	0,7825	3,2825	7,3528	10,7825	0,7811
7,2	6,8	1,1825	3,4825	7,3528	10,5825	1,1803
7,4	6,6	1,5825	3,6825	7,3528	10,3825	1,5791
7,6	6,4	1,9825	3,8825	7,3528	10,1825	1,9771
7,8	6,2	2,3825	4,0825	7,3528	9,9825	2,3739
8,0	6,0	2,7825	4,2825	7,3528	9,7825	2,7690
8,2	5,8	3,1825	4,4825	7,3528	9,5825	3,1612
8,4	5,6	3,5825	4,6825	7,3528	9,3825	3,5493
8,6	5,4	3,9825	4,8825	7,3528	9,1825	3,9309
8,8	5,2	4,3825	5,0825	7,3528	8,9825	4,3031
9,0	5,0	4,7825	5,2825	7,3528	8,7825	4,6623
9,2	4,8	5,1825	5,4825	7,3528	8,5825	5,0040
9,4	4,6	5,5825	5,6825	7,3528	8,3825	5,3241
9,6	4,4	5,9825	5,8825	7,3528	8,1825	5,6193
9,8	4,2	6,3825	6,0825	7,3528	7,9825	5,8873
10,0	4,0	6,7825	6,2825	7,3528	7,7825	6,1263
10,2	3,8	7,1825	6,4825	7,3528	7,5825	6,3321
10,4	3,6	7,5825	6,6825	7,3528	7,3825	6,4953
10,6	3,4	7,9825	6,8825	7,3528	7,1825	6,5994
10,8	3,2	8,3825	7,0825	7,3528	6,9825	6,6283
11,0	3,0	8,7825	7,2825	7,3528	6,7825	6,5797
11,2	2,8	9,1825	7,4825	7,3528	6,5825	6,4692
11,4	2,6	9,5825	7,6825	7,3528	6,3825	6,3189
11,6	2,4	9,9825	7,8825	7,3528	6,1825	6,1460
11,8	2,2	10,3825	8,0825	7,3528	5,9825	5,9611
12,0	2,0	10,7825	8,2825	7,3528	5,7825	5,7696
12,2	1,8	11,1825	8,4825	7,3528	5,5825	5,5747
12,4	1,6	11,5825	8,6825	7,3528	5,3825	5,3777
12,6	1,4	11,9825	8,8825	7,3528	5,1825	5,1795
12,8	1,2	12,3825	9,0825	7,3528	4,9825	4,9806
13,0	1,0	12,7825	9,2825	7,3528	4,7825	4,7813
13,2	0,8	13,1825	9,4825	7,3528	4,5825	4,5818
13,4	0,6	13,5825	9,6825	7,3528	4,3825	4,3820
13,6	0,4	13,9825	9,8825	7,3528	4,1825	4,1822
13,8	0,2	14,3825	10,0825	7,3528	3,9825	3,9823
14,0	0,0	14,7825	10,2825	7,3528	3,7825	3,7824

- b) Stellen Sie die Verteilung der Fe-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert im doppellogarithmischen Diagramm dar (pFe(-4 bis 10) gegen pH(4 bis 14)).



Lösung Aufgabe 9:

Berechnen Sie die elektrische Leitfähigkeit (ELF in $\mu\text{S}/\text{cm}$) von zwei wässrigen Lösungen mit 25 °C, die

- a) 0,001; 0,01; 0,1 und 1 mol/l NaCl(s) und
 b) 0,001; 0,01; 0,1 und 1 mol/l KCl(S)

enthalten. Neben den Na^+ - und Cl^- - bzw. K^+ - und Cl^- - Ionen sollen keine anderen Spezies (z. B. komplexe Spezies in relevanten Konzentrationen ($>10^{-5}$ mol/l)) vorhanden sein. Berücksichtigen Sie jedoch den Unterschied von Aktivität und Konzentration.

- c) Stellen Sie Ihre Ergebnisse grafisch dar (x-Achse: Konzentration (mol/l); y-Achse: elektr. Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)).
 d) Benutzen Sie zur Aktivitätsberechnung auch ein hydrogeochemisches Computerprogramm und berechnen Sie anschließend die elektrische Leitfähigkeit.

Formeln zur Lösung der Übungsaufgabe als Handrechnung (f_i =Aktivitätskoeffizient):

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i$$

$$\log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad \text{oder} \quad \log f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right)$$

$$a_i = c_i \cdot f_i$$

$$\sum K_i = \sum_{i=1}^n \Omega_{eqi}^{\infty} \cdot z_i \cdot a_i$$

Eingabedatei für PHREEQC zur Lösung der Übungsaufgabe:

Übungsaufgabe 9

Units	mol/l
Temp	25.0

Reaction 1

NaCl	#für Aufgabenteil b KCl
0.001	0.01 0.1 1.0

Handrechnung NaCl

Konzentration (mol/l)	Ionenstärke (mol/l)	Aktivität Natrium (mol/l)	Aktivität Chlorid (mol/l)	Elektr. Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0,001	0,001	0,00096	0,00096	121,4
0,01	0,01	0,00902	0,00902	1141,03
0,1	0,1	0,0782	0,0782	9892,3
1	1	0,791	0,791	100061,5

Berechnung NaCl mit PHREEQC

Konzentration (mol/l)	Ionenstärke (mol/l)	Aktivität Natrium (mol/l)	Aktivität Chlorid (mol/l)	Elektr. Leitfähigkeit (μS/cm)
0,001	0,001	0,00096	0,00096	149,7
0,01	0,01	0,0090	0,0090	1121,0
0,1	0,1	0,0783	0,0783	9603
1	1	0,7159	0,7159	80260

Handrechnung KCl

Konzentration (mol/l)	Ionenstärke (mol/l)	Aktivität Natrium (mol/l)	Aktivität Chlorid (mol/l)	Elektr. Leitfähigkeit (μS/cm)
0,001	0,001	0,00096	0,00096	143,9
0,01	0,01	0,00902	0,00902	1352
0,1	0,1	0,0782	0,0782	11272,5
1	1	0,791	0,791	118570,9

Berechnung KCl mit PHREEQC

Konzentration (mol/l)	Ionenstärke (mol/l)	Aktivität Natrium (mol/l)	Aktivität Chlorid (mol/l)	Elektr. Leitfähigkeit (μS/cm)
0,001	0,001	0,00096	0,00096	143,9
0,01	0,01	0,0090	0,0090	1350
0,1	0,1	0,0783	0,0783	11456
1	1	0,7159	0,7159	89910

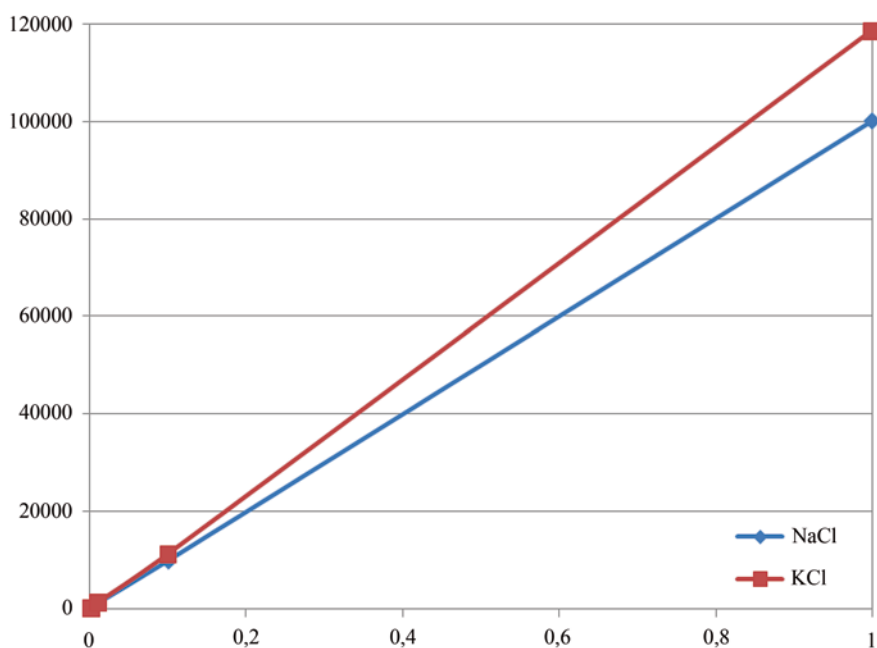
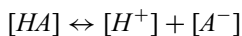


Abb. 1 x-Achse = Konzentration (mol/l); y-Achse = elektrische Leitfähigkeit (μS/cm)

Lösung Aufgabe 10:

Der pH-Wert einer schwachen einprotonigen Säure HA wurde bei der Konzentration von 0,15 mol/l zu 2,35 ermittelt. Berechnen Sie den pK_s-Wert für die Säure HA.



$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Massenbilanz:

$$c_0 = [A^-] + [HA] = 0,15 \text{ mol/l}$$

$$pH_{GGW} = 2,35 \rightarrow [H^+] = 4,467 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Ladungsbilanz:

$$[H^+] = [A^-] = 4,467 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \text{ } ([OH^-] \text{ vernachlässigbar})$$

$$c_0 = [A^-] + [HA] = 0,15 \text{ mol/l}$$

$$[HA] = 0,15 - 4,467 \cdot 10^{-3} = 0,1455 \text{ mol/l}$$

Einsetzen in K_s-Gleichung:

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[4,467 \cdot 10^{-3}]^2}{0,1455} = 1,371 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$pK_S = -\log K_S = -\log 1,371 \cdot 10^{-4} = 3,86$$

Lösung Aufgabe 11:

Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α einer 0,5 molaren Lösung von

a) Einer Säure HA ($K_{S,A} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

b) Einer Säure HB ($K_{S,B} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Wird der Dissoziationsgrad α_{HA} bzw. α_{HB} verändert, wenn man die Säuren HA und HB mischt?

Stellen Sie die Speziesverteilung beider Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert in einem doppellogarithmischen Diagramm dar.

a) Dissoziationsgrad der Säure HA

$$\alpha_{HA} = \frac{K_S}{2 \cdot c_0} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot c_0}{K_S}} - 1 \right) = \frac{1,77 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0,5} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,5}{1,77 \cdot 10^{-4}}} - 1 \right) = 0,0186$$

b) Dissoziationsgrad der Säure HB

$$\alpha_{HB} = \frac{K_S}{2 \cdot c_0} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot c_0}{K_S}} - 1 \right) = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,5} \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot 0,5}{1,76 \cdot 10^{-5}}} - 1 \right) = 0,0059$$

c) Mischung der Säuren HA und HB

Ladungsneutralpunkt:

$$[H^+] = [A^-] + [B^-]$$

$$pH \cong 2 \rightarrow [H^+] = 0,01 \text{ mol/l}$$

Für $[A^-]$ gilt:

$$pH = pK_S + \log \frac{A^-}{HA}$$

$$pH - pK_S = \log \frac{A^-}{HA}$$

$$2 - 3,75 = \log \frac{A^-}{HA}$$

$$10^{-1,75} = \frac{A^-}{HA}$$

$$10^{-1,75} = \frac{A^-}{0,5}$$

$$A^- = 8,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Für $[B^-]$ gilt:

$$pH = pK_S + \log \frac{B^-}{HB}$$

$$pH - pK_S = \log \frac{B^-}{HB}$$

$$2 - 4,75 = \log \frac{B^-}{HB}$$

$$10^{-2,75} = \frac{B^-}{HB}$$

$$10^{-2,75} = \frac{B^-}{0,5}$$

$$B^- = 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Überprüfen der Ladungsbilanz:

$$[H^+] = [A^-] + [B^-]$$

$$1,0 \cdot 10^{-2} \cong 8,89 \cdot 10^{-3} + 8,89 \cdot 10^{-4}$$

$$1,0 \cdot 10^{-2} \cong 9,78 \cdot 10^{-3}$$

Berechnung der Dissoziationsgrade bei Mischung der Säuren:

$$\alpha_{HA} = \frac{[A^-]}{c_0} = \frac{8,89 \cdot 10^{-3}}{0,5} = 0,018$$

$$\alpha_{HB} = \frac{[B^-]}{c_0} = \frac{8,89 \cdot 10^{-4}}{0,5} = 0,0018$$

α_{HA} bleibt \pm konstant, α_{HB} wird wesentlich kleiner.

d) Speziesverteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert:

$$[A^-] = \frac{c_T \cdot K_S}{K_S + [H^+]}$$

$$[HA] = \frac{c_T \cdot [H^+]}{K_S + [H^+]}$$

Formeln analog für HB und B⁻.

pH	[H ⁺]	pOH	[A ⁻]	p[A ⁻]	[HA]	p[HA]
1,000	1,000E-01	13,000	8,834E-04	3,054	4,991E-01	0,302
1,200	6,310E-02	12,800	1,399E-03	2,854	4,986E-01	0,302
1,400	3,981E-02	12,600	2,213E-03	2,655	4,978E-01	0,303
1,600	2,512E-02	12,400	3,499E-03	2,456	4,965E-01	0,304
1,800	1,585E-02	12,200	5,522E-03	2,258	4,945E-01	0,306
2,000	1,000E-02	12,000	8,696E-03	2,061	4,913E-01	0,309
2,200	6,310E-03	11,800	1,364E-02	1,865	4,864E-01	0,313
2,400	3,981E-03	11,600	2,128E-02	1,672	4,787E-01	0,320
2,600	2,512E-03	11,400	3,291E-02	1,483	4,671E-01	0,331
2,800	1,585E-03	11,200	5,023E-02	1,299	4,498E-01	0,347
3,000	1,000E-03	11,000	7,519E-02	1,124	4,248E-01	0,372
3,200	6,310E-04	10,800	1,095E-01	0,960	3,905E-01	0,408
3,400	3,981E-04	10,600	1,539E-01	0,813	3,461E-01	0,461
3,600	2,512E-04	10,400	2,067E-01	0,685	2,933E-01	0,533
3,800	1,585E-04	10,200	2,638E-01	0,579	2,362E-01	0,627
4,000	1,000E-04	10,000	3,195E-01	0,496	1,805E-01	0,744
4,200	6,310E-05	9,800	3,686E-01	0,433	1,314E-01	0,881
4,400	3,981E-05	9,600	4,082E-01	0,389	9,181E-02	1,037
4,600	2,512E-05	9,400	4,379E-01	0,359	6,214E-02	1,207
4,800	1,585E-05	9,200	4,589E-01	0,338	4,109E-02	1,386
5,000	1,000E-05	9,000	4,733E-01	0,325	2,674E-02	1,573
5,200	6,310E-06	8,800	4,828E-01	0,316	1,721E-02	1,764
5,400	3,981E-06	8,600	4,890E-01	0,311	1,100E-02	1,959
5,600	2,512E-06	8,400	4,930E-01	0,307	6,996E-03	2,155
5,800	1,585E-06	8,200	4,956E-01	0,305	4,437E-03	2,353
6,000	1,000E-06	8,000	4,972E-01	0,303	2,809E-03	2,551
6,200	6,310E-07	7,800	4,982E-01	0,303	1,776E-03	2,751
6,400	3,981E-07	7,600	4,989E-01	0,302	1,122E-03	2,950
6,600	2,512E-07	7,400	4,993E-01	0,302	7,086E-04	3,150
6,800	1,585E-07	7,200	4,996E-01	0,301	4,473E-04	3,349
7,000	1,000E-07	7,000	4,997E-01	0,301	2,823E-04	3,549
7,200	6,310E-08	6,800	4,998E-01	0,301	1,782E-04	3,749
7,400	3,981E-08	6,600	4,999E-01	0,301	1,124E-04	3,949
7,600	2,512E-08	6,400	4,999E-01	0,301	7,095E-05	4,149
7,800	1,585E-08	6,200	5,000E-01	0,301	4,477E-05	4,349
8,000	1,000E-08	6,000	5,000E-01	0,301	2,825E-05	4,549
8,200	6,310E-09	5,800	5,000E-01	0,301	1,782E-05	4,749
8,400	3,981E-09	5,600	5,000E-01	0,301	1,125E-05	4,949
8,600	2,512E-09	5,400	5,000E-01	0,301	7,096E-06	5,149
8,800	1,585E-09	5,200	5,000E-01	0,301	4,477E-06	5,349
9,000	1,000E-09	5,000	5,000E-01	0,301	2,825E-06	5,549
9,200	6,310E-10	4,800	5,000E-01	0,301	1,782E-06	5,749
9,400	3,981E-10	4,600	5,000E-01	0,301	1,125E-06	5,949

pH	[H ⁺]	pOH	[A ⁻]	p[A ⁻]	[HA]	p[HA]
9,600	2,512E-10	4,400	5,000E-01	0,301	7,096E-07	6,149
9,800	1,585E-10	4,200	5,000E-01	0,301	4,477E-07	6,349
10,000	1,000E-10	4,000	5,000E-01	0,301	2,825E-07	6,549
10,200	6,310E-11	3,800	5,000E-01	0,301	1,782E-07	6,749
10,400	3,981E-11	3,600	5,000E-01	0,301	1,125E-07	6,949
10,600	2,512E-11	3,400	5,000E-01	0,301	7,096E-08	7,149
10,800	1,585E-11	3,200	5,000E-01	0,301	4,477E-08	7,349
11,000	1,000E-11	3,000	5,000E-01	0,301	2,825E-08	7,549
11,200	6,310E-12	2,800	5,000E-01	0,301	1,782E-08	7,749
11,400	3,981E-12	2,600	5,000E-01	0,301	1,125E-08	7,949
11,600	2,512E-12	2,400	5,000E-01	0,301	7,096E-09	8,149
11,800	1,585E-12	2,200	5,000E-01	0,301	4,477E-09	8,349
12,000	1,000E-12	2,000	5,000E-01	0,301	2,825E-09	8,549
12,200	6,310E-13	1,800	5,000E-01	0,301	1,782E-09	8,749
12,400	3,981E-13	1,600	5,000E-01	0,301	1,125E-09	8,949
12,600	2,512E-13	1,400	5,000E-01	0,301	7,096E-10	9,149
12,800	1,585E-13	1,200	5,000E-01	0,301	4,477E-10	9,349
13,000	1,000E-13	1,000	5,000E-01	0,301	2,825E-10	9,549

pH	[H ⁺]	pOH	[B ⁻]	p[B ⁻]	[HB]	p[HB]
1,000	1,000E-01	13,000	8,798E-05	4,056	4,999E-01	0,301
1,200	6,310E-02	12,800	1,394E-04	3,856	4,999E-01	0,301
1,400	3,981E-02	12,600	2,209E-04	3,656	4,998E-01	0,301
1,600	2,512E-02	12,400	3,501E-04	3,456	4,996E-01	0,301
1,800	1,585E-02	12,200	5,546E-04	3,256	4,994E-01	0,302
2,000	1,000E-02	12,000	8,785E-04	3,056	4,991E-01	0,302
2,200	6,310E-03	11,800	1,391E-03	2,857	4,986E-01	0,302
2,400	3,981E-03	11,600	2,201E-03	2,657	4,978E-01	0,303
2,600	2,512E-03	11,400	3,479E-03	2,459	4,965E-01	0,304
2,800	1,585E-03	11,200	5,491E-03	2,260	4,945E-01	0,306
3,000	1,000E-03	11,000	8,648E-03	2,063	4,914E-01	0,309
3,200	6,310E-04	10,800	1,357E-02	1,867	4,864E-01	0,313
3,400	3,981E-04	10,600	2,117E-02	1,674	4,788E-01	0,320
3,600	2,512E-04	10,400	3,274E-02	1,485	4,673E-01	0,330
3,800	1,585E-04	10,200	4,997E-02	1,301	4,500E-01	0,347
4,000	1,000E-04	10,000	7,483E-02	1,126	4,252E-01	0,371
4,200	6,310E-05	9,800	1,091E-01	0,962	3,909E-01	0,408
4,400	3,981E-05	9,600	1,533E-01	0,815	3,467E-01	0,460
4,600	2,512E-05	9,400	2,060E-01	0,686	2,940E-01	0,532
4,800	1,585E-05	9,200	2,631E-01	0,580	2,369E-01	0,625
5,000	1,000E-05	9,000	3,188E-01	0,496	1,812E-01	0,742
5,200	6,310E-06	8,800	3,681E-01	0,434	1,319E-01	0,880
5,400	3,981E-06	8,600	4,078E-01	0,390	9,224E-02	1,035

pH	[H ⁺]	pOH	[B ⁻]	p[B ⁻]	[HB]	p[HB]
5,600	2,512E-06	8,400	4,376E-01	0,359	6,245E-02	1,204
5,800	1,585E-06	8,200	4,587E-01	0,338	4,131E-02	1,384
6,000	1,000E-06	8,000	4,731E-01	0,325	2,688E-02	1,571
6,200	6,310E-07	7,800	4,827E-01	0,316	1,730E-02	1,762
6,400	3,981E-07	7,600	4,889E-01	0,311	1,106E-02	1,956
6,600	2,512E-07	7,400	4,930E-01	0,307	7,036E-03	2,153
6,800	1,585E-07	7,200	4,955E-01	0,305	4,462E-03	2,350
7,000	1,000E-07	7,000	4,972E-01	0,303	2,825E-03	2,549
7,200	6,310E-08	6,800	4,982E-01	0,303	1,786E-03	2,748
7,400	3,981E-08	6,600	4,989E-01	0,302	1,128E-03	2,948
7,600	2,512E-08	6,400	4,993E-01	0,302	7,126E-04	3,147
7,800	1,585E-08	6,200	4,996E-01	0,301	4,498E-04	3,347
8,000	1,000E-08	6,000	4,997E-01	0,301	2,839E-04	3,547
8,200	6,310E-09	5,800	4,998E-01	0,301	1,792E-04	3,747
8,400	3,981E-09	5,600	4,999E-01	0,301	1,131E-04	3,947
8,600	2,512E-09	5,400	4,999E-01	0,301	7,135E-05	4,147
8,800	1,585E-09	5,200	5,000E-01	0,301	4,502E-05	4,347
9,000	1,000E-09	5,000	5,000E-01	0,301	2,841E-05	4,547
9,200	6,310E-10	4,800	5,000E-01	0,301	1,792E-05	4,747
9,400	3,981E-10	4,600	5,000E-01	0,301	1,131E-05	4,947
9,600	2,512E-10	4,400	5,000E-01	0,301	7,136E-06	5,147
9,800	1,585E-10	4,200	5,000E-01	0,301	4,502E-06	5,347
10,000	1,000E-10	4,000	5,000E-01	0,301	2,841E-06	5,547
10,200	6,310E-11	3,800	5,000E-01	0,301	1,792E-06	5,747
10,400	3,981E-11	3,600	5,000E-01	0,301	1,131E-06	5,947
10,600	2,512E-11	3,400	5,000E-01	0,301	7,136E-07	6,147
10,800	1,585E-11	3,200	5,000E-01	0,301	4,503E-07	6,347
11,000	1,000E-11	3,000	5,000E-01	0,301	2,841E-07	6,547
11,200	6,310E-12	2,800	5,000E-01	0,301	1,792E-07	6,747
11,400	3,981E-12	2,600	5,000E-01	0,301	1,131E-07	6,947
11,600	2,512E-12	2,400	5,000E-01	0,301	7,136E-08	7,147
11,800	1,585E-12	2,200	5,000E-01	0,301	4,503E-08	7,347
12,000	1,000E-12	2,000	5,000E-01	0,301	2,841E-08	7,547
12,200	6,310E-13	1,800	5,000E-01	0,301	1,792E-08	7,747
12,400	3,981E-13	1,600	5,000E-01	0,301	1,131E-08	7,947
12,600	2,512E-13	1,400	5,000E-01	0,301	7,136E-09	8,147
12,800	1,585E-13	1,200	5,000E-01	0,301	4,503E-09	8,347
13,000	1,000E-13	1,000	5,000E-01	0,301	2,841E-09	8,547

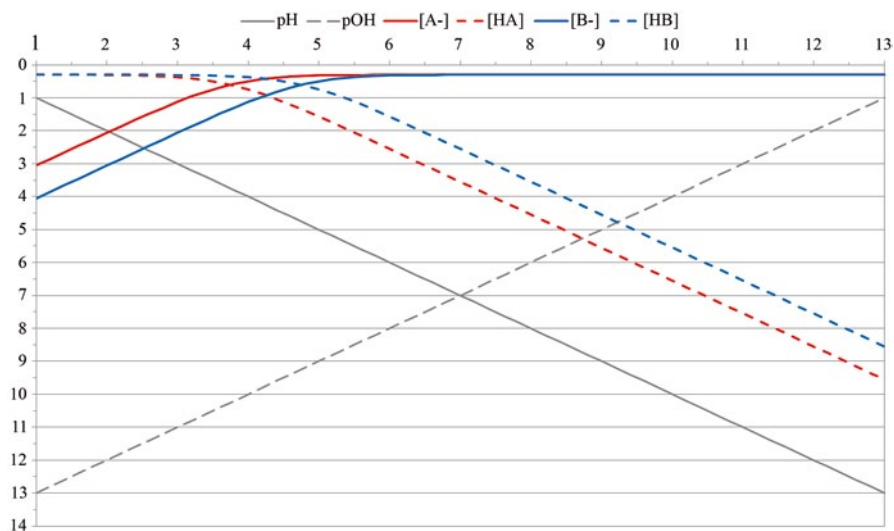


Abb. 2 x-Achse=pH-Wert; y-Achse= $-\log$ Konzentration

Lösung Aufgabe 12:

Berechnen Sie den pH-Wert folgender Lösungen von Hand und mit Hilfe eines hydrochemischen Rechenprogrammes und vergleichen Sie die erzielten Ergebnisse:

- a) 0,01 m CH_3COOH
- b) 0,01 m HCl
- c) 0,01 m H_2SO_4

Stellen Sie auch die Reaktionsgleichungen dar.

A. pH-Wert einer 0,01 molaren CH_3COOH -Lösung

Gesamtreaktion:



Berechnung:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot c_S} = -\frac{10^{-4,74}}{2} + \sqrt{\frac{(10^{-4,74})^2}{4} + 10^{-4,74} \cdot 0,01}$$

$$= 4,176 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 3,38$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,01 molaren CH_3COOH -Lösung

Solution 1

pH	7.0
Temp	25.0

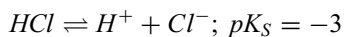
Reaction 1

H(Acetate)	1
0.01	moles

pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 3,39

B. pH-Wert einer 0,01 molaren HCl -Lösung

Gesamtreaktion:



Berechnung:

$$pH = -\log c_S = -\log 0,01 = 2$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,01 molaren HCl-Lösung

Solution 1

pH	7.0
Temp	25.0

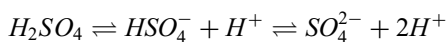
Reaction 1

HCl	1
0.01	moles

pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 2,04

C. pH-Wert einer 0,01 molaren H_2SO_4 -Lösung

Gesamtreaktion:



1. Dissoziationsstufe:

$$K_{S1} = \frac{[HSO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_2SO_4]} = 10^3$$

$$[H^+] = [HSO_4^-] = 0,01$$

2. Dissoziationsstufe:

$$K_{S2} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSO_4^-]} = 10^{-1,9}$$

$$[H^+] = -\frac{K_{S2}}{2} + \sqrt{\frac{K_{S2}^2}{4} + K_{S2} \cdot c_S} = 6,57 \cdot 10^{-3}$$

Berechnung:

$$[H_{gesamt}^+] = [H_{K_{S1}}^+] + [H_{K_{S2}}^+] = 0,01 + 6,57 \cdot 10^{-3} = 0,0165$$

$$pH = 1,78$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,01 molaren H_2SO_4 -Lösung

Solution 1

pH	7.0
Temp	25.0

Reaction 1

H_2SO_4	1
0.01	moles

pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 1,87

Lösung Aufgabe 13:

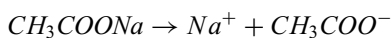
Berechnen Sie den pH-Wert von Hand und mit Hilfe eines hydrogeochemischen Rechenprogrammes einer

- d) 0,1 m CH_3COONa -Lösung
- e) 0,1 m NH_4Cl -Lösung
- f) 0,1 m $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung
- g) 0,1 m NaCl -Lösung.

Stellen Sie auch die Reaktionsgleichungen dar.

A. Salz einer schwachen Säure und einer starken Base

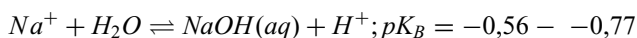
Gesamtreaktion:



Säurereaktion:



Basereaktion:



Berechnung:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(pK_S + \log c_S) = 7 + \frac{1}{2}(4,74 + \log 0,1) = 8,87$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,1 molaren CH_3COONa -Lösung

Solution 1

Pure water

pH	7.0
Temp	25.0

Reaction 1

Acetate	0.1 moles
Na	0.1 moles

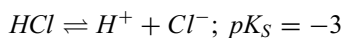
pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 8,76

B. Salz einer schwachen Base und einer starken Säure

Gesamtreaktion:



Säurereaktion:



Basereaktion:



Berechnung:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_B + \log c_S) = 7 - \frac{1}{2}(4,7 + \log 0,1) = 5,15$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,1 molaren NH_4Cl -Lösung

Solution 1

Pure water

pH	7.0
Temp	25.0

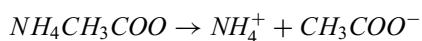
Reaction 1

Cl	0.1 moles
NH_4^+	0.1 moles

pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 5,24

C. Salz einer schwachen Säure und einer schwachen Base

Gesamtreaktion:



Säurereaktion:



Basereaktion:



Berechnung:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_S - pK_B) = 7 + \frac{1}{2}(4,74 - 4,7) = 7,02$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,1 molaren $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung

Solution 1

Pure water

pH 7.0

Temp 25.0

Reaction 1

Acetate 0.1 moles

NH_4^+ 0.1 moles

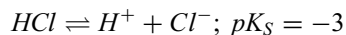
pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 7,01

D. Salz einer starken Säure und einer starken Base

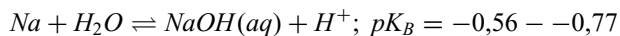
Gesamtreaktion:



Säurereaktion:



Basereaktion:



Berechnung:

$$pH = 7$$

PHREEQC-Berechnung:

pH-Wert einer 0,1 molaren NaCl-Lösung

Solution 1

Pure water

pH 7.0

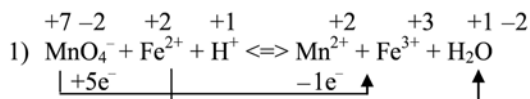
Temp 25.0

Reaction 1

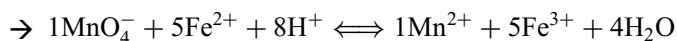
Cl 0.1 moles

Na 0.1 moles

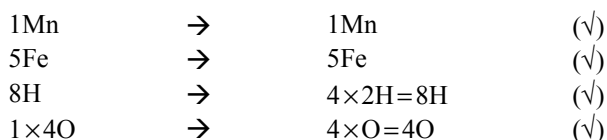
pH-Wert der PHREEQC-Berechnung: 6,98

Lösung Aufgabe 14:

a) Elektronenbilanz

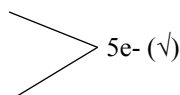
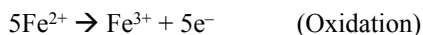
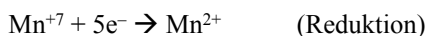


b) Massenbilanz

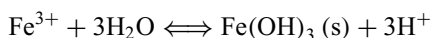
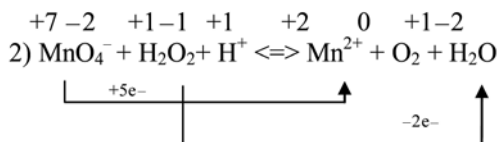


c) Ladungsbilanz

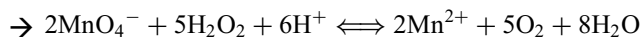
17 positive (1-; 10+; 8+) → 17 positive (2+; 15+)

Zu a) *Test der Elektronenbilanz:*

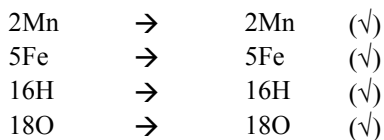
Folgereaktionen:

Im GWL → oben: Mn^{2+} ($\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s})$); unten: Fe^{2+} 

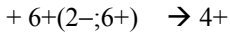
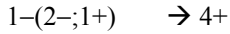
a) Elektronenbilanz



b) Massenbilanz

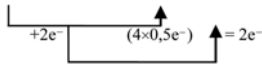
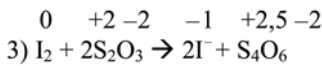
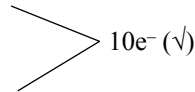
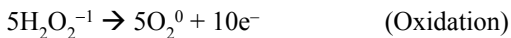
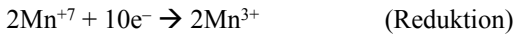


c) Ladungsbilanz



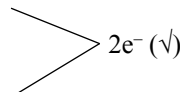
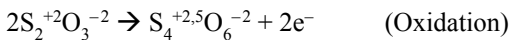


Zu a) Test der Elektronenbilanz:

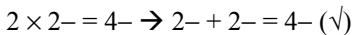


a) Elektronenbilanz

b) Massenbilanz

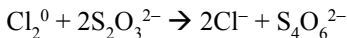


c) Ladungsbilanz



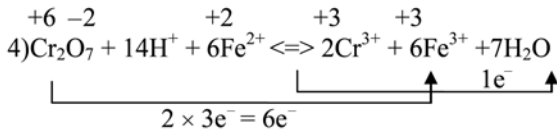
Anmerkung 1:

Reaktion vergleichbar zu:

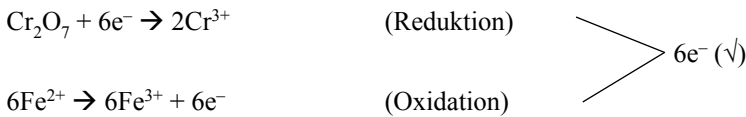
*Leitungsneuerlegung*

1. Leitung wird neu verlegt
2. Druckprobe + Zugabe von Cl_2^0 als Oxidationsmittel
→ Keime wurden oxidiert
3. mikrobiologische Probe (e. coli, coliforme Keime, Keimzahl)
4. Cl_2^0 -Reduktion von Thiosulfat
5. Ableitung als Abwasser

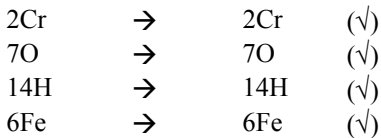
Anmerkung 2: Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) wird genutzt, um starke Oxidationsmittel (Cl_2^0) zu reduzieren (damit das Wasser gefahrlos abgeleitet werden kann).



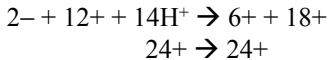
a) Elektronenbilanz (Test):



b) Massenbilanz



c) Ladungsbilanz



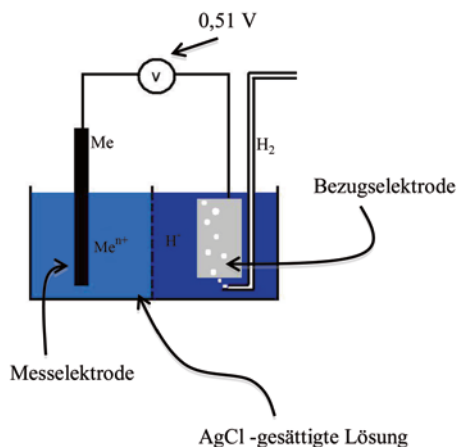
Wo hat diese Reaktion eine Bedeutung?

Solingen:

- Nutzen von Dichromat zum Verchromen
- Reduktion der Restl#x00F6sung notwendig
- Folgereaktion:

$$\begin{array}{l}
 \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3\text{H}^+ \\
 \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+
 \end{array}$$

Anmerkung: Dichromat (Cr_2O_7) wird genutzt um möglichst alle reduzierten Wasserinhaltsstoffe zu oxidieren („chemischer Sauerstoffbedarf“, CSBChromat)

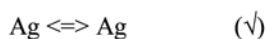
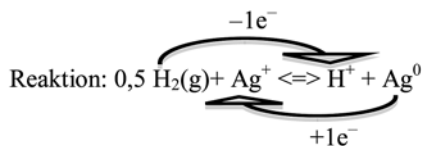
Lösung Aufgabe 15:-----
Halbreaktionen

Red

Ox



$$\Delta E = 0,80 \text{ V}$$



Nernst-Gleichung für Normal-Wasserstoff-Elektrode

$$E_{\text{H}} = E^0 + \frac{2,303 * R * T}{n * F} * \log \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$$

Bei 25 °C gilt : $E_H = E^0 + \frac{0,0591}{n} * \log \frac{Ag^+}{1} \quad | - E^0$

$$E_H = +0,51$$

$$E^0 = 0,80 \text{ V}$$

$$n = 1$$

$$\rightarrow E_H - E^0 = \frac{0,0591}{n} * \log Ag^+ \quad | * \frac{n}{0,0591}$$

$$(E_H - E^0) * \frac{n}{0,0591} = \log Ag^+$$

$$(0,51 \text{ V} - 0,80 \text{ V}) * \frac{1}{0,0591} = -4,90694 = \log Ag^+$$

$$\rightarrow [Ag^+] = 1,2389 * 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow K_{L \text{ AgCl}} &= [Ag^+] * [Cl^-] = [1,2389 * 10^{-5} \text{ mol/l}]^2 \\ &= 1,535 * 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \end{aligned}$$

Literatur

MATTHESS $K_L = 1,82 * 10^{-10}$; KÜSTER... $K_L = 1,78 * 10^{-10}$

Aus $\Delta G_r : 1,82 * 10^{-10}$

Sachverzeichnis

A

Abbau, 101, 117–122, 164, 223, 301, 326
 aerob, 118, 121, 216
 anaerob, 118, 121, 174
 biologisch, 118–121, 125, 327
 mikrobiell, 119–121, 216
 -prozesse, 119–121, 174, 281
 -quantifizierung, 121
 -rate, 120
 -reaktionen, 22, 127, 216, 279
Abfluss, 3, 215, 307, 325
 oberirdisch, 3
 unterirdisch, 3
Abraum, 149, 173–175, 177
Abraumhalde, 173
Abraumkippe, 21, 86, 144, 173–175
Absorption, 66
Adsorption, 6, 65
Aktivität, 32, 147, 197, 263
Aktivitätskoeffizient, 32–35, 141, 147
Alicyclen, 102, 125
Alkane, 102, 122–124
 Dichte, 122, 123
 Löslichkeit, 123, 124
 Schmelzpunkte, 122
 Siedepunkte, 122
Altersdatierung, 329
Aluminium, 43, 144, 174, 231
Ammonium, 22, 261–263, 297
Ampholyt, 36
Anionen, 6, 32, 283
Antiscaling, 160
Äquivalentkonzentration, 14, 15
Arsen, 243
Assimilation, 118, 261
Aufbereitung, 4, 89, 155, 231

B

Bachschwinde, 293
Base-Konstante (K_B -Wert), 37, 38
Batchversuche, 112
Belastung, 59, 208–210, 262–265, 325–335
Belastungsfähne, 114, 334
Belastungszone, 275
Belüftung/Strippung, 156
Benzinhaltsstoffe, 124
Benzol, 102, 110, 128–131
Bergbauseen, 42
Bergehalde, 309
Bergsenkung, 304, 307
Bodenwasser, 6, 43
Bor, 296, 297
Braunkohle, 23, 173, 237, 309, 316
Braunkohlenabraumkippe, 21, 86, 144, 175, 194–196, 200
Braunkohlenbergbau, 173, 281
Braunkohlennebengestein, 174, 192
Braunkohlenrestseen, 46
Braunkohlentagebau, 25, 175, 194, 208, 282
BTEX (BTX), 104, 121–124, 128–131, 270
 Dampfdruck, 116, 117
 Dichte, 123, 128
 Löslichkeit, 108, 124, 128

C

Calcit, 59, 147, 270, 305
Chlorid, 43, 125, 210, 263
CKW, 104, 121–123, 125–127, 156, 326
CO₂, 32, 69–71, 101, 175, 223, 272
 -Entgasung, 90–93, 199, 224, 305
 -Entzug, 93
 frei, 69, 79, 272
 gebunden, 69, 70, 83

CO₂ (*Continued*)

- gesamt, 153, 272, 279, 291
- Partialdruck, 59, 71, 114, 149, 224, 295, 305

D

- Dampfdruck, 105, 114–117
- DENIPLANT-Anlage, 164
- Denitrifikation, 158, 262, 272
 - lithotroph, 233, 267, 268
 - organotroph, 233, 267
- Deprotonierungsstufe, 46
- Desinfektion, 54, 155, 158, 223
- Desinfektionsmittel, 54
- Desorption, 66, 114, 239
- Dipolwirkung, 55
- Direktabfluss, 9
- Dissimilation, 118
- Dissoziationsgrad (Protolysegrad), 41, 42
- DNAPL, 106, 126
- Doline, 293

E

- EDTA, 110, 113, 325–335
- E_H-Wert (Redoxpotenzial), 13, 50, 144
- Eisen, 43, 77, 118, 144, 233, 269, 302, 318
- Eisendisulfid, 21, 173, 267
- Eisenhydroxid, 163, 204, 234, 241
- Elektrische Leitfähigkeit, 13–15, 164, 271, 296, 305
- Elektrolyte, 6, 32, 149
- Enhanced Natural Attenuation (ENA), 121
- Entcarbonisierung (Enthärtung), 158, 169
- Enteisenung, 159, 248, 282
- Entkalkung (der Grundwasserleiter), 188, 228
- Entsäuerung, 42, 89, 156, 228
- Erbstollen, 301, 302
- ETBE (Ethyl-tert-Butyl-Ether), 124
- Ethan, 103, 122
- Eutrophierung, 263
- Evaporation, 3
- Evapotranspiration, 3
- Exfiltration, 333

F

- Fällung, 46, 77, 200, 305
- Festphase, 31, 104, 163, 262
- Filter, 25, 89, 156, 189–191, 254
- Filtration, 3, 25, 156, 215, 231
- Flockung, 43, 158
- Flöz, 23, 173, 301, 322
- Fluor, 61, 296–298
- Fluorid, 61, 128, 297, 329
- Freundlich-Retardationsfaktor, 113

G

- Gas
- Gas-Wasser-Gleichgewicht, 6
- Gas-Wasser-Reaktion, 35, 64, 140, 150
- Geländeparameter, 13
- Geologisches Fenster, 277
- Gesamtlöslichkeit, 8, 58, 59
- Gesamtlösungsinhalt (siehe TDS)
- Geysir, 17, 96, 97, 99
- Gipslöslichkeit, 58
- Gleichgewichtsreaktionen, 36, 149
- Grubenwasser, 59, 223, 301, 304–307
- Grundwasser, 34, 71, 101, 139, 155, 179, 215, 225, 237, 261, 289, 301, 313, 325
 - echtes, 217, 220, 222
 - oberflächennahes, 3, 12, 16, 240, 281
- Grundwasseranreicherung, 25, 215, 216
- Grundwasserbelastung, 119, 122, 327
- Grundwasserchemismus, 4, 6, 201
- Grundwassergeringleiter, 126, 238, 289, 301–303
- Grundwassergleichenplan, 220–222, 225, 333
- Grundwasserinhaltsstoffe, 9
- Grundwasserleiter, 215, 225, 237, 262, 289, 303, 313
- Grundwassermessstellen, 12, 189, 217, 264, 328–330
- Grundwasserneubildung, 3, 117, 228, 275, 334
- Grundwasserstockwerk, 19, 177, 317–319, 326
- Grundwassertemperatur, 3, 16, 220
- Grundwasserzusammensetzung, 4

H

- Haftwasser, 194, 195
- HENRY-Gesetz, 64, 74, 116
- HENRY-Koeffizient, 116, 117
- HENRY-Konstante, 64, 74, 116
- Heterocyclen, 102, 103
- HEYER-Versuch, 70, 76, 82
- Hydratation, 32, 33, 55
- Hydrogenkarbonat, 69–71, 145, 200, 223, 270, 291, 305
- Hydrogensulfat, 41–43, 197, 200
- Hydrogeochemische Rechenprogramme, 32, 139–141
- Hydrolysekonstante, 46

I

- Infiltration, 113, 215, 282, 325
- In-situ-Sanierung, 121
- Interzeption, 3
- Ionen, 6, 32–38, 70, 147
- Ionenaktivitätsprodukt (IAP), 37, 56, 58, 85

Ionenaustausch, 35, 65–67, 140
Ionenbilanz, 13–15, 89, 141
Ionenstärke, 33, 58, 85, 141
Isotopen, 119, 277, 321
Isotopenfraktionierung, 121, 276
Isotopennomenklatur, 133
Isotopenzusammensetzung, 133, 276

K
Kalium, 20, 175, 263–265
Kaliumpermanganat, 159
Kalkfällung, 90–93, 95
Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, 43, 69
Kalklösekapazität (D), 82
Kalklösung, 87, 228, 244
Kalksättigung (SI_{Calcit} -Wert), 84
Kalksinter, 92
Kalkverblockung, 161
Kaltwassergeysire, 96
Karbonat, 6, 69, 149, 186, 228, 244, 309
Karsterscheinungen, 293
Karstgrundwasserleiter, 6, 289, 329
Karstquelle, 92, 293
Karstwasser, 93
Katalyse, 32
Kationen, 6, 32, 148, 270
 -austausch, 66, 141, 201, 262
 -austauschkapazität, 66
Kesselstein, 91
Kiessandzug, 272, 297, 313
Kippengrundwasser, 24, 144, 174
Kippengrundwasserleiter, 194
Kluftgrundwasserleiter, 215, 289, 302
Kobalt, 233, 243, 269
Kochtest, 91
Kohlensäure, 46, 69, 147, 160, 189, 224
 echte⁷⁴
 frei, 71, 145
 kalkaggressiv, 79, 82
Kohlensäurespezies, 74, 145
Kohlenstoff, 22, 67, 101, 145, 198, 227
Kohlenwasserstoffe, 6, 101, 208, 270
 aromatische, 6, 104, 270
 chlorierte, 6, 104, 116, 208
 polyzyklische aromatische (PAK), 6, 104, 122
Kolmation, 217, 222
Komplex, 6, 31, 81, 140
Komplexassoziationskonstante, 62
Komplexbildung, 6, 31, 81, 140
Komplexdissoziation, 31
Komplexdissoziationskonstante, 62
Komplexverbindungen, 15, 58, 62, 160

Komplexzerfall, 6
Konservativer Transport, 250
Konzentration, 4, 32, 69, 108–110, 139, 155, 175, 223, 237, 263, 290, 304, 318, 327
Kreislaufsäulenversuche, 272

L

Landwirtschaftliche Stoffeinträge, 268, 271
LANGELIER-Index I_L , 81, 82
LANGMUIR-Retardationsfaktor, 113
Langsandsandfilter, 156, 215, 221
LCKW, 6, 101, 121–123, 125–127
 Dampfdruck, 105, 114–117
 Dichte, 33, 97, 105, 155
 Fahnen, 126
Löslichkeit, 105
Leitfähigkeit (elektrische), 164, 271, 297
LNAPL, 106, 117, 129
Löslichkeitsprodukt (K_L^a), 8, 56, 150, 186
Löslichkeit, 6, 56, 149, 223
 Gesamt-, 6, 58
Löslichkeitskonstante K_L , 56, 85
Lösungsreaktion, 202

M

Magnesium, 6, 147, 175, 223, 263
Mangan, 6, 55, 148
Marmorlösungsversuch, 70
Meerwasser, 9, 33
Methan, 50, 118, 145, 297, 319
Methanoxidation, 322
mH-Wert (siehe HEYER-Versuch)
Mineralisation, 9, 223, 261, 305
Mineralisierung, 117, 147, 262
Mineral(phasen)sättigung, 58
Mineralwasser, 40, 91
Mischung, 6, 79, 141, 163, 222
Mischungskorrosion, 79
MKW (Mineralölkohlenwasserstoffe), 104, 156, 326
MNA (Monitored Natural Attenuation), 119
Modelle, 139, 196
Modellierung, 50, 95, 120, 139, 155, 198
Mofette, 99
Molalität, 11
Molmasse, 11, 90, 108
Monitored Natural Attenuation (MNA), 119, 125, 131
Moorwasser, 40
MTBE (Methyl-tert-Butyl-Ether), 101, 124
Multi-Level-Messstelle, 27, 87, 137, 228, 241, 268, 330

N

Nanoeisen (Fe^0), 122, 127-129
 Natrium, 6, 66, 99, 263, 297, 304
 Natural Attenuation (NA), 119
 Nickel, 233, 269
 Niederschlagswasser/Regenwasser, 9, 192, 289, 332
 Nitrat, 7, 118, 240, 261
 Nitratabbauleistung, 253, 257
 Nitratbeständigkeit, 275
 Nitratdurchbruch, 265, 282
 Nitratreduktion, 50, 233, 276, 319
 lithotroph, 233, 276
 organotroph, 50, 233, 276
 Nitratreduktionskapazität, 250, 254

O

Oberflächenwasser, 139, 155, 202, 220
 Oberflächenwasserchemismus, 7
 Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}), 108–110
 Ölsperre, 155
 Organische Stoffe, 101, 104, 110
 Oxidation, 21, 47, 117, 173
 Oxidationsmittel, 54, 118, 241
 Oxidationszahlen, 47, 261
 Ozonierung, 157, 159, 160

P

PAK, 104, 116, 134
 Dampfdruck, 116
 pe-Wert (siehe E_{H} -Wert), 50, 224
 Phase, 6, 31
 Festphase, 31, 36, 104
 Flüssigphase, 31, 105, 126
 Gasphase, 31, 105, 114
 Phasenbildung, 155
 Phosphatdosierung, 157
 pH-Pufferkapazität (β), 82, 185
 pH-Pufferkurven der Kohlensäure, 76
 PHREEQC, 50, 83, 139, 163, 295
 Ausgabedatei, 141, 147, 149, 151
 Identifizier, 141, 145, 147
 Keyword, 142, 143
 pH-Wert, 9, 37, 69, 144, 164, 199, 228
 pH-Wert-Berechnung, 43
 Plausibilitätskontrolle, 139
 Polderung, 308
 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (siehe PAK)
 Porengrundwasserleiter, 87, 186, 215, 325
 Protolysegrad (Dissoziationsgrad), 41

Prozesse

 geochemische, 10
 Transport, 9, 10
 Wechselwirkungs, 10
 Zerfalls, 10
 Pufferkapazität, 191, 200
 Pyrit, 196, 248, 275, 320
 Pyritbildung, 320
 Pyritoxidation, 24, 86, 144, 174, 189
 Pyritschwefelgehalt, 175, 251, 259, 274

Q

Quellenlinie, 289

R

RAOULT'sches Gesetz, 108, 116
 Reaktion
 Adsorption-Desorption, 6
 endotherme, 20
 exotherme, 20
 heterogene, 31
 homogene, 31, 200
 hydrogeochemische, 35, 158
 Komplexbildung-Komplexdissoziation, 31, 35, 61, 85, 151
 Lösung-Fällung, 35, 55, 150, 160
 Reduktion-Oxidation (Redox), 21, 35, 46, 118, 141
 Säure-Base, 35, 36–44, 85
 Reaktionsenthalpie, 20
 Redoxpotenzial, 49, 85, 141, 244
 Redoxreaktion, 21, 35, 46, 118, 141
 Reduktion, 38, 47, 118, 131, 267, 319
 Regenwasser-Leitfähigkeit, 14
 Residualsättigung, 126
 Retardationsfaktor, 112
 Retardationskoeffizient R, 112, 114, 258
 Riesler, 89, 156, 161
 Rohwasser, 4, 155–169, 188, 215, 264, 283
 Ruhrtal, 215, 303

S

Salze, 43, 327
 Sättigungsdampfdruck, 115–116
 Sättigungsdampfdrücke organischer Stoffe/
 Stoffgruppen, 115
 Sättigungsgrad, 56
 Sättigungsindex (SI), 56, 85, 224, 295–296, 305
 Sättigungs-pH-Wert, 81
 Sauerstoff, 13, 52, 117, 145, 156, 173, 224, 240, 261

Säulenversuche, 127, 234, 258, 272
Säureeintrag, 42, 84, 228
Säurefreisetzung, 42, 175, 244, 270
Säurekapazität, 70, 75–76
Saurer Regen, 40, 227
Schadstoffminderungsprozesse, 119, 125, 127
Schwebendes Grundwasser, 3
Schwefel, 133, 145, 181, 243, 267
Sickerwasser, 71, 86, 182
Siderit, 186, 200
Silikat, 157, 195, 201, 205,
Sodasee, 40
Sole, 14, 33, 289–298
Solvent, 108, 109
Sorption, 65–66, 108–114, 120–121, 156
Spezies, 32–33, 140
Speziesverteilung, 32, 42, 40, 64, 139
Stabilitätsdiagramm, 53
Steinkohle, 301, 307
Stickstoff, 261–264, 276
Stickstoffkreislauf, 261
Stoffe
 anorganische, 6
 gelöste, 8, 32
 ionare, 9, 32, 186, 263
 organische, 6, 101
suspendierte, 39
Stoffeintrag, 4, 22, 105, 266
 anthropogen, 6, 125, 212, 239, 280
Stoffmenge, 32, 62
Strippung/Belüftung, 156
Sulfat, 6, 41, 144, 182–212, 244, 266, 319
Sulfatabreicherungszone, 131
Sulfatfreisetzung, 182, 233, 269, 276
Sulfatreduktion, 50, 118, 131, 320
Sulfid, 132, 233, 241, 270
Sulfidexhalation, 40
Sulfidschwefel, 131, 268, 275
Sümpfung (Grundwasserabsenkung), 24, 174,
 188, 208, 281

T
Tagebaurestsee, 202–205, 207
TDS = Total Dissolved Solids, 11
Teeröl, 134
Temperaturanstieg, 22
Temperaturisolinienplan, 219–220
Tetrachlorethen (PER), 64, 113, 128, 208

Thermalwasser, 17, 305
Thermodynamik, 139
TIC (Total Inorganic Carbon), 70
Tiefengrundwasser, 3, 34, 179, 244, 246, 309
TILLMANN-Konstanten (KT), 77–78
Tracer, 4, 332
Transpiration, 3
Transportprozesse, 9–10
Trinkwasser, 1, 54, 80, 124, 164, 182, 217,
 234, 237, 296, 313, 326–327
Trübstoffe, 164

U

Übersättigung, 79, 148, 200, 231, 305
Uferfiltration/Uferfiltrat, 3, 215, 325
Umkehrosmose, 159–160
Untergrundpassage, 216
Untersättigung, 79, 224, 228, 295

V

Verbindungen, 6, 35, 101, 261, 326
 acyclisch, 102
 cyclisch, 102
Verdunstung, 3
Versauerung, 40, 84, 175, 225, 239
Verwitterungsprozesse, 9
Vollentsalzung, 156
Vorfluter, 225

W

Wasseraufbereitung, 31, 89, 155, 223, 248
 Prozesse, 156–158
Wasserchemie, 31, 93, 140
Wasserinhaltsstoffe, 3, 31, 77, 139, 156, 193,
 238, 279
 anorganisch, 12, 267
 organisch, 326
Wasserkreislauf, 3, 40
Wasserlöslichkeit, 59, 105, 136, 327
 effektiv (CW-Wert), 108
 organischer Stoffe, 105, 134
Wasserpflanzen-Bodenfilter, 164
Wasserscheide, 27, 318
Wasserstoff, 37, 101

Z

Zerfallsprozesse, 10