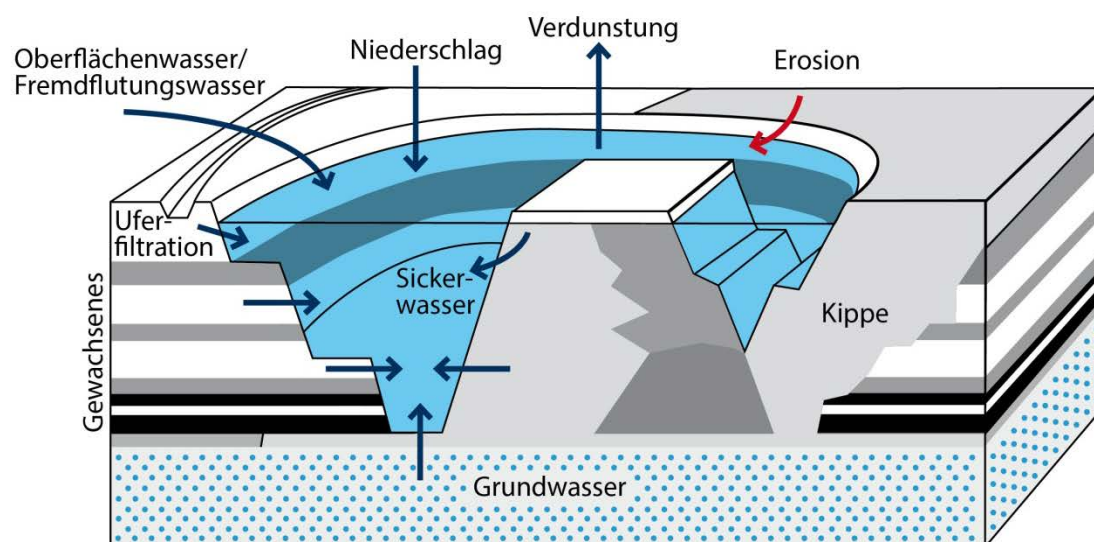


# MERKBLATT

## Montanhydrologisches Monitoring der LMBV mbH



Stand 2019



## Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>5</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>5</b>
<b>Anlagenverzeichnis.....</b>	<b>5</b>
<b>Verzeichnis der Anhänge.....</b>	<b>6</b>
<b>Präambel .....</b>	<b>9</b>
<b>1      Geltungsbereich .....</b>	<b>10</b>
<b>1.1      Sachlicher Geltungsbereich.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2      Örtlicher Geltungsbereich.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3      Zeitlicher Geltungsbereich.....</b>	<b>10</b>
<b>2      Grundsätze.....</b>	<b>11</b>
<b>3      Strukturierung der Überwachungsobjekte und Festlegung der Messpunkte.....</b>	<b>13</b>
<b>4      Grundwasser.....</b>	<b>14</b>
<b>4.1      Planung des montanhydrologischen Grundwassermonitorings .....</b>	<b>14</b>
<b>4.2      Anforderungen an die konstruktive Gestaltung der montanhydrologischen             Grundwassermessstellen .....</b>	<b>15</b>
4.2.1 Vorhandene Grundwassermessstellen .....	15
4.2.2 Errichtung neuer Grundwassermessstellen.....	17
<b>4.3      Anforderungen an die Entnahme von Grundwasserproben.....</b>	<b>19</b>
<b>4.4      Rückbau von Grundwassermessstellen .....</b>	<b>19</b>
<b>5      Seewasser .....</b>	<b>20</b>
<b>5.1      Planung des montanhydrologischen Seewassermonitorings.....</b>	<b>20</b>
<b>5.2      Anforderungen an die montanhydrologischen Seemessstellen .....</b>	<b>21</b>
5.2.1 Seewasserspiegelmessstellen .....	21
5.2.2 Seewasserbeschaffenheitsmessstellen .....	21
<b>5.3      Anforderung an die Entnahme von Seewasserproben .....</b>	<b>21</b>
<b>5.4      Rückbau von Seemessstellen.....</b>	<b>22</b>
<b>6      Fließgewässer .....</b>	<b>23</b>
<b>6.1      Planung des montanhydrologischen Fließgewässermonitorings.....</b>	<b>23</b>
<b>6.2      Anforderungen an die montanhydrologischen Fließgewässermessstellen .....</b>	<b>23</b>
6.2.1 Durchflussmessstellen .....	23
6.2.2 Beschaffenheitsmessstellen .....	23
<b>6.3      Anforderungen an die Entnahme von Fließgewässerproben .....</b>	<b>24</b>

<b>6.4</b>	<b><i>Rückbau von Fließgewässermessstellen.....</i></b>	<b>24</b>
<b>7</b>	<b>Bodenwasser / Bodenluft.....</b>	<b>25</b>
<b>7.1</b>	<b><i>Planung des montanhydrologischen Bodenwasser-/Bodenluftmonitorings .....</i></b>	<b>25</b>
<b>7.2</b>	<b><i>Anforderungen an die konstruktive Gestaltung der montanhydrologischen Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen .....</i></b>	<b>25</b>
<b>7.3</b>	<b><i>Anforderungen an die Entnahme von Bodenwasser- und Bodenluftproben .....</i></b>	<b>26</b>
<b>7.4</b>	<b><i>Rückbau von Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen .....</i></b>	<b>26</b>
<b>8</b>	<b>Feststoff .....</b>	<b>27</b>
<b>8.1</b>	<b><i>Entnahme von Feststoffproben.....</i></b>	<b>27</b>
<b>8.2</b>	<b><i>Erosionsmessstellen.....</i></b>	<b>28</b>
<b>8.2.1</b>	Planung des montanhydrologischen Erosionsmonitorings .....	28
<b>8.2.2</b>	Anforderungen an die konstruktive Gestaltung der montanhydrologischen Erosionsmessstellen.....	29
<b>8.2.3</b>	Anforderungen an die Entnahme von Proben aus Erosionsmessstellen .....	29
<b>8.2.4</b>	Rückbau von Erosionsmessstellen .....	29
<b>9</b>	<b>Klimadaten und atmogene Stoffdepositionen .....</b>	<b>30</b>
<b>10</b>	<b>Auswertung von Beschaffenheitsdaten.....</b>	<b>30</b>
<b>11</b>	<b>Automatisierung des Montanhydrologischen Monitorings .....</b>	<b>32</b>
<b>12</b>	<b>Quellenverzeichnis .....</b>	<b>35</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 8-1:	Aufschlussverfahren zur Entnahme von Feststoffproben aus der Bodenzone und dem Grundwasserbereich .....	27
Tabelle 8-2:	Aufschlussverfahren zur Entnahme von Sedimentproben aus Oberflächengewässern .....	27
Tabelle 8-3:	Probenbehandlung und Konservierung von Feststoffproben.....	28
Tabelle 10-1:	Farbliche Zuordnung der Klasseneinteilung (RGB-Farben).....	30
Tabelle 10-2:	Bewertungsklassen Grundwasser.....	31
Tabelle 10-3:	Bewertungsklassen Oberflächenwasser .....	31

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Ablaufplan für die Entscheidungsfindung zur Notwendigkeit der Automatisierung des MHM und ggf. dafür erforderliche Hauptbearbeitungsschritte .....	34
--------------	--	----

## Anlagenverzeichnis

Anlage I	Stratigraphie und Nomenklatur der Grundwasserleiter des Tertiärs im Niederlausitzer Braunkohlerevier (ab Oligozän) und des Tertiärs und Quartärs im Nord- und Südraum des Mitteldeutschen Braunkohlereviere (Stand 2018)
Anlage II	Vorgehensweise bei der Erstellung eines Betreiberplanes zum Erreichen der Sanierungsziele und Sanierungszielwerte
Anlage III	Übersicht der Unterlagen zum MHM-Merkblatt (Stand 2019)
Anlage IV	Übersicht der MHM-Analysenprogramme (Stand 2018)
Anlage V	Abkürzungsverzeichnis (Stand 2018)
Anlage VI	Methodenlisten
	Anlage VI-a Methodenliste Wasser (Stand 2018)
	Anlage VI-b Methodenliste Feststoff (Stand 2018)
Anlage VII	Glossar (Stand 2018)

## Verzeichnis der Anhänge

### Anhang 1 Grundwasser

#### Anhang 1.1 LB Errichtung und Abnahme von Grundwassermessstellen (Stand 2019)

Anlage 1: Vorgaben zur Errichtung von Grundwassermessstellen

Anlage 2: Varianten Geländeabschluss/Messstellenköpfe

Anlage 3: Muster-Messstellenpass

#### Anhang 1.2 LB Wartung, Reparatur und Regenerierung von Grundwassermessstellen (Stand 2019)

Anlage 1: Vorgaben zur Wartung, Reparatur und Regenerierung

Anlage 2: Varianten Geländeabschluss/Messstellenköpfe

#### Anhang 1.3 LB Grundwasserprobennahme und -analytik (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben der Grundwasserprobennahme und -analytik

Anlage 2: Grundwasseranalytik – Analysenprogramm

Anlage 3: Probennahmeprotokoll Grundwasser

Anlage 4: Probenübergabeprotokoll Grundwasser

Anlage 5: Auswertung der Grundwasserprobennahmedaten

#### Anhang 1.4 LB Grundwasserstandsmessung (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben zur Grundwasserstandsmessung (Stand 2018)

#### Anhang 1.5 Prüfprotokoll für die Vor-Ort-Kontrolle der Grundwasserprobennahme (Stand 2018)

### Anhang 2 Oberflächenwasser

#### Anhang 2.1 LB Errichtung und Abnahme von Oberflächenwassermessstellen (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben zur Errichtung von Oberflächenwassermessstellen

#### Anhang 2.2 LB Wartung und Reparatur von Oberflächenwassermessstellen (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben zur Wartung und Reparatur

#### Anhang 2.3 LB Seewasserprobennahme und -analytik (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben der Seewasserprobennahme und -analytik

Anlage 2: Seewasseranalytik – Analysenprogramm

Anlage 3: Probennahmeprotokoll Seewasser

Anlage 4: Probenübergabeprotokoll Seewasser

#### Anhang 2.4 LB Fließgewässerprobennahme und -analytik (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben der Fließgewässerprobennahme und -analytik (Stand 2018)

Anlage 2: Fließgewässeranalytik –

Anlage 3: Probennahmeprotokoll Fließgewässer

## Anlage 4: Probenübergabeprotokoll Fließgewässer

Anhang 2.5 LB Wasserstandsmessung an Lattenpegeln, Durchfluss- bzw. Zu- und Abflussbestimmung (Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben zur Wasserstandsmessung an Lattenpegeln, Durchfluss-, Zu- und Abflussbestimmung (Stand 2018)

Anhang 2.6 Prüfprotokoll für die Vor-Ort-Kontrolle der Seewasserprobennahme (Stand 2018)

Anhang 2.7 Prüfprotokoll für die Vor-Ort-Kontrolle der Fließgewässerprobennahme (Stand 2018)

## Anhang 3 Bodenwasser / Bodenluft

Anhang 3.1 LB Errichtung und Abnahme von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen – Horizontaler Einbau (Stand 2007)

Anlage 1: Schema horizontaler Einbau (Stand 2007)

Anhang 3.2 LB Errichtung und Abnahme von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen – Vertikaler Einbau (Stand 2007)

Anhang 3.3 LB Eignungsprüfung vorhandener Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen (Stand 2007)

Anhang 3.4 LB Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen (Stand 2007)

Anlage 1: Vorgaben zur Wartung, Reparatur und Regenerierung

Anhang 3.5 LB Betrieb von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen, Bestimmung des Bodenwassergehaltes, Probenahme von Bodenluft und Bodenwasser, Laboranalytik (Stand 2007)

Anlage 1: Vorgaben der Bodenwassergehaltsbestimmung

Anlage 2: Vorgaben der Bodenwasserprobennahme

Anlage 3: Bodenwasseranalytik

Anlage 4: Vorgaben der Bodenluftprobennahme

Anlage 5: Bodenluftanalytik

## Anhang 4 Feststoff

Anhang 4.1 LB Errichtung und Abnahme von Erosionsmessstellen (Stand 2007)

Anhang 4.2 LB Wartung und Reparatur von Erosionsmessstellen (Stand 2007)

Anlage 1: Vorgaben zur Wartung und Reparatur

Anhang 4.3 LB Betrieb von Erosionsmessstellen (Stand 2007)

Anlage 1: Vorgaben der Probennahme an Erosionsmessstellen

Anlage 2: Laboranalytik an Erosionsmessstellen

Anhang 4.4 LB Probennahme und Analytik von Feststoffen aus der Bodenzone und dem Grundwasserbereich (Stand 2014)

Anlage 1: Vorgaben der Linerkernprobennahme und Analytik

Anlage 2: Analytik Linerkernproben – Analysenprogramm

Anhang 4.5 LB Probennahme und Analytik von Sedimenten aus Oberflächengewässern  
(Stand 2018)

Anlage 1: Vorgaben der Sedimentprobennahme aus Oberflächengewässern und Analytik

Anlage 2: Analytik Sedimente aus Oberflächengewässern – Analysenprogramm



## Präambel

Das Merkblatt Montanhydrologisches Monitoring der LMBV dient der Qualitätssicherung in der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbauverwaltungs-gesellschaft mbH (LMBV) bei der Vorbereitung, Planung und Durchführung der Überwachung der wasserwirtschaftlichen Prozesse und Maßnahmen in den vom Bergbau beeinflussten Flächen.

Ziel des Monitorings ist einerseits die Überwachung geotechnischer Randbedingungen und andererseits die Ableitung wasserwirtschaftlicher Maßnahmen um einen sich weitgehend selbst regulierenden Wasserhaushalt in der Bergbaufolgelandschaft zu ermöglichen. Dazu wurden wasserwirtschaftliche Maßnahmen eingeleitet, deren Erfolg durch das Monitoring nachgewiesen werden soll.

Rechtliche Grundlagen für das Monitoring bilden die Forderungen aus den Bergrechtlichen Betriebsplänen, den wasserrechtlichen Anordnungen/Genehmigungen oder aus Plan-genehmigungs- bzw. Planfeststellungsbeschlüssen. Die LMBV ist als Bergwerkseigentümerin verpflichtet, die Wiedernutzbarmachung der Oberfläche in der vom einzustellenden Betrieb in Anspruch genommenen Fläche sicherzustellen. Dazu zählen auch die neu geschaffenen Gewässer. Die LMBV ist ferner verpflichtet, den Nachweis zu erbringen, dass gemeinschädliche Einwirkungen der Stilllegung der Tagebaue auf den Wasserhaushalt nicht zu erwarten sind. Deshalb ist die LMBV zu zeitlich und räumlich begrenzten Untersuchungen verpflichtet.

Die im Merkblatt getroffenen Aussagen zur Überwachung dienen dem unternehmensweiten, einheitlichen Handeln bei der Planung der Messstellen, der Probennahmen und der Analysen-programme. Die darin formulierten Standards haben orientierenden Charakter unter Beachtung der bergbaulichen Spezifik vor Ort. Der wasserwirtschaftlich notwendige Beobachtungsumfang ist im Einzelfall objekt-, schutzgut- und nutzungsspezifisch für das jeweilige Gewässer, die zu untersuchenden Kennwerte/Parameter, die Messstellen und den einzuhaltenden Messzyklus festzulegen und zu begründen. Damit konkretisiert die LMBV die Überwachung von bergbaulich beeinflussten Gewässern, einschließlich Umfang und Dauer der Nachsorge.

Im Rahmen des Montanhydrologischen Monitorings (MHM) kann die LMBV nur Maßnahmen durchführen, die hinsichtlich des Mess- und Analysenaufwandes orientiert auf das vorgegebene Ziel und zeitlich, räumlich und inhaltlich den Grundsätzen der Verhältnismäßigkeit gerecht werden. Damit ist bei kurzfristigen maßnahmenbezogenen Monitorings zur Baustellenüber-wachung und zur Gewährleistung der geotechnischen Sicherheit zu prüfen, ob und in welchem Umfang die Anwendung des Montanhydrologischen Monitoring (MHM) verhältnismäßig ist.

Mit dem objektkonkreten Erkenntnisgewinn im Verlauf des Montanhydrologischen Monitorings kann der Überwachungsaufwand optimiert werden. Das Montanhydrologische Monitoring ist dabei jederzeit transparent und nachprüfbar zu führen.

# 1 Geltungsbereich

Das Merkblatt Montanhydrologisches Monitoring der LMBV hat die nachfolgend benannten und definierten Geltungsbereiche.

## 1.1 Sachlicher Geltungsbereich

Der sachliche Geltungsbereich des Merkblattes beinhaltet die Überwachung der Sanierung der wasserwirtschaftlichen Verhältnisse im hydrologisch/hydrogeologisch bestimmten Einflussbereich ehemaliger Braunkohlentagebaue und -veredlungsanlagen unter Einbeziehung der Wasserhaushaltselemente Niederschlag, Verdunstung, Bodenwasser, Grundwasser, Seen und Fließgewässer.

Bei kurzfristigen maßnahmenbezogenen Monitorings zur Baustellenüberwachung und zur Gewährleistung der geotechnischen Sicherheit ist die Verhältnismäßigkeit des Montanhydrologischen Monitorings (MHM) zu prüfen.

## 1.2 Örtlicher Geltungsbereich

Das Merkblatt gilt in den Ländern Brandenburg, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen für die im Rahmen der Sanierung der wasserwirtschaftlichen Verhältnisse im Bereich des ehemaligen Braunkohlebergbaus durch die LMBV durchzuführenden Arbeiten. Die Überwachung des Grundwasserwiederanstieges erfolgt in den Bereichen der ehemaligen Absenkungsreichweite bezogen auf das Ende der Kohlegewinnung. Die Ausdehnung ist objekt-, schutzgut- und nutzungsspezifisch zu begründen.

## 1.3 Zeitlicher Geltungsbereich

Der zeitliche Geltungsbereich endet mit der Beendigung aus der Bergaufsicht, es sei denn, dass andere Verpflichtungen bzw. Rechtsverpflichtungen einen anderen zeitlichen Geltungsbereich festlegen.

## 2 Grundsätze

Die Überwachung der wasserwirtschaftlichen Sanierung in der Bergbaufolgelandschaft bildet einen Sonderbereich der Umweltüberwachung, der sich örtlich, zeitlich und verantwortungsrechtlich sowie finanziell von der ländergetragenen Umweltüberwachung abgrenzt. Der Standort der Messstellen während der zeitlich begrenzten Phase der Existenz dieses Sonderbereiches bedarf der vorsorglichen Regelung bereits in der Phase der Sanierungsplanung. Dabei sind die sich künftig einstellenden Fließbedingungen zu berücksichtigen. Seitens der Länder sollten deshalb auch von Beginn an die Überwachungsmessstellen des Sanierungsbergbaus als problemorientiertes (prozessorientiertes) Sondermessnetz betrachtet werden. In diesem Sinne fasst das Merkblatt die durch DIN, DVWK, DVGW und LAWA vorgegebenen allgemeingültigen Regeln für die montanhydrologische Aufgabenstellung zusammen und findet an ihrer statt Anwendung.

Mit der Organisation des Datentransfers gilt es auch zu sichern, dass Daten, die in der ländergetragenen Umweltüberwachung ermittelt werden, im Programm des montanhydrologischen Monitorings nicht erneut erhoben werden müssen.

Die Überwachungsplanung, -durchführung und -auswertung der wasserwirtschaftlichen Sanierung im Verantwortungsbereich des Sanierungsbergbaus ist berg- und wasserrechtlich sowie gegebenenfalls durch weitere Rechtsverpflichtungen bzw. Verpflichtungen bestimmt. Sie ist notwendig, um das sichere Erreichen der Ziele des Sanierungsbergbaus:

- die Abwehr von Gefahren für die Sanierung sowie für die öffentliche Sicherheit,
- die Wiedernutzbarmachung des Bergbaugebietes unter Beachtung der öffentlichen Interessen und
- die Wiederherstellung eines ausgeglichenen, sich weitgehend selbst regulierenden Wasserhaushaltes

für den Sanierungspflichtigen realisierbar, überprüfbar und steuerbar zu halten.

Verantwortlich für die Planung, Durchführung und Auswertung der Überwachung (einschließlich Bau der hierfür erforderlichen Anlagen) der wasserwirtschaftlichen Sanierung im Bereich des Sanierungsbergbaus ist die LMBV. Sie kann hierfür Dritte beauftragen, ohne dabei jedoch ihre Verantwortung zu verlieren. Die behördliche Aufsichtspflicht für die Überwachung der wasserwirtschaftlichen Sanierungsaufgaben fällt in der Regel den Landesbehörden zu.

Die Planung, Durchführung und Auswertung des montanhydrologischen Monitorings bedarf der sachkundigen Prüfung und Überwachung. Dabei kann die LMBV durch externe Fachleute unterstützt werden.

Wenn möglich, ist die Überwachung im Geltungsbereich dieser Richtlinie modellgestützt zu planen (einschließlich der Errichtung der hierfür erforderlichen Anlagen), durchzuführen und auszuwerten, um der Komplexität der Prozessabläufe adäquat Rechnung tragen zu können.

Die hierfür zu nutzenden Wasser- und Stoffhaushalts-/Stofftransportmodelle müssen die Komponenten des Wasserhaushaltes mit zuverlässigen Modellstrukturen reflektieren, die so einfach wie möglich und so detailliert wie notwendig zu gestalten sind. Die prozessbeschreibenden Modelle sollten dabei wissenschaftlich gestützt und anschaulich aufgebaut sein sowie dem Stand von Wissenschaft und Technik entsprechen. Ihre Struktur ist für die Strukturierung der Überwachungsobjekte maßgebend.

Die modellgestützte Überwachung der Entwicklung der wasserwirtschaftlichen Verhältnisse im Sanierungsgebiet erfolgt auf der Grundlage des in der Anlage II enthaltenen Messnetzbetreiberplanes. Dabei ist, wenn möglich gestützt durch modellbasierte Szenarioanalysen (Modellfallanalysen), über maßgebende (wesentliche) und zu vernachlässigende (unwesentliche) Komponenten zu entscheiden.

Messdaten des montanhydrologischen Monitorings müssen zum einen gestatten, modellunabhängig den erreichten Stand der wasserwirtschaftlichen Sanierung im Sinne einer Erfolgskontrolle der eingeleiteten oder abgeschlossenen Sanierungsmaßnahmen zumindest punktuell (bzw. stichprobenartig) einschätzen zu können. Zum anderen müssen sie der Modellverifikation dienen, um die Festlegung oder Präzisierung der Sanierungsmaßnahmen flächendeckend iterativ zu verbessern.

In der Regel dürfen zur Qualitäts- und Beweissicherung nur Personen die Feldarbeiten im Rahmen der Umsetzung des montanhydrologischen Monitorings ausführen, die von der LMBV nachweislich über die betrieblichen Sicherheits- und Meldevorschriften unterwiesen wurden sowie ein Zertifikat über die erfolgreiche Teilnahme an einer Weiterbildung zur Durchführung und Auswertung der im Bereich des montanhydrologischen Monitorings erforderlichen Leistungen besitzen.

Für die Entnahme und Analyse von Wasser-, Sediment- bzw. Bodenproben muss der Auftragnehmer (AN) nach der DIN EN ISO/IEC 17025 für alle Leistungen akkreditiert sein. Das gilt auch für alle Nachauftragnehmer (NAN) des ANs. Ist der AN/NAN für die betreffende Probenahme gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 nicht akkreditiert, so genügt der Nachweis, dass sein einzusetzendes Personal als externer Mitarbeiter in das Qualitätsmanagementsystem des für die jeweilige Probennahme akkreditierten Labors aufgenommen, in das betreffende Qualitätsmanagement-Handbuch (QMH) mit Standardarbeitsanweisungen eingewiesen wird und in diesem Bereich der Weisungsbefugnis des akkreditierten Labors unterliegt. In begründeten Ausnahmefällen kann von der Forderung der Akkreditierung der Probennahme abgewichen werden.

Die matrixspezifische Anpassung der Probenpräparation ist im Rahmen der aufgabenspezifischen Inbetriebnahme des jeweiligen Messnetzes festzulegen. Die Ergebnisse sind in die messnetzspezifischen Ausschreibungsunterlagen aufzunehmen.

Die praktische Umsetzung der Forderungen dieses Merkblattes wird durch die jeweiligen Leistungsbeschreibungen (siehe Anhänge) geregelt.

### **3 Strukturierung der Überwachungsobjekte und Festlegung der Messpunkte**

Gemäß der Struktur der Wasser- und Stoffhaushaltsmodelle untergliedert man den Betrachtungsraum in den Boden- und Grundwasserraum (-zone) sowie in die Teilräume, die die Stand- und die Fließgewässer einnehmen. Die an den Messstellen zu erfassenden Daten müssen in diesen Räumen die repräsentative Ermittlung der gespeicherten Wasser- oder Stoffmenge bzw. einen der maßgebenden Wasser- oder Stoffflüsse ermöglichen.

Das montanhydrologische Monitoring umfasst die Wasserhaushaltselemente für das Bodenwasser, das Grundwasser, die Seen (ggf. einschließlich deren oberirdischen Zufluss über Böschungen) und die Fließgewässer nach Menge und Beschaffenheit. Vor der Festlegung der Messpunkte ist hierzu eine umfassende Kenntnisstands- und Prozessanalyse für das zu betrachtende Überwachungsobjekt durchzuführen.

Die Struktur des montanhydrologischen Monitorings sowie der Verbindung seiner einzelnen Elemente untereinander ist in der Anlage III dargestellt.

Im Rahmen des montanhydrologischen Monitorings ist ein für alle Wasserhaushaltskomponenten einheitliches und aufeinander abgestimmtes Mess- und Analysenprogramm zu garantieren. Dieses muss sowohl den Anforderungen einer Qualitätssicherung (u. a. Ionenbilanz) als auch einer modellgestützten Entscheidungsfindung genügen, d. h. es müssen alle für den Vergleich zwischen modellgestützter Prognose und Ist-Zustand erforderlichen Kennwerte bzw. Parameter erfasst werden. Die aufeinander abgestimmten Analysenprogramme des montanhydrologischen Monitorings sind in der Anlage IV zusammengestellt.

Die Probennahmeintervalle sind zunächst prozessbezogen festzulegen. Eine hinsichtlich Probennahmeintervall und Analysenprogramm angestrebte Optimierung des Messnetzbetriebes ist durch einen Messnetzbetreiberplan zu begründen (siehe Anlage II). Im Ergebnis der Auswertung der bisher vorliegenden Daten erfolgt eine Anpassung/Optimierung des Untersuchungsumfanges im Hinblick auf die Analysenprogramme, Messstellen und Probennahmeintervalle.

## 4 Grundwasser

Im Bereich der Grundwasserüberwachung sind die im Merkblatt und seinen Leistungsbeschreibungen fixierten Festlegungen in folgenden Regelwerken enthalten:

- DVGW W 108 (2003) „Messnetze zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit in Wassergewinnungsgebieten“,
- DVGW W 112 (2011): „Grundlagen der Wasserprobennahme“,
- DVGW W 129 (2012): „Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen“ und
- BWK M5 (2014): „Erarbeitung von Leistungsbeschreibungen und Leistungsverzeichnissen zur Grundwasserprobennahme bei Altlasten im Lockergestein“.

### 4.1 Planung des montanhydrologischen Grundwassermonitorings

Die Planung des montanhydrologischen Grundwassermonitorings erfolgt auf der Grundlage des in der Anlage II enthaltenen Messnetzbetreiberplans in Verantwortung der LMBV.

Das montanhydrologische Monitoring erfordert Grundwassermessstellen (GWM), die zum einen den Grundwasserstand in den Hauptgrundwasserleitern im Einflussbereich der bergbaubedingten Grundwasserabsenkung bzw. des Grundwasserwiederanstiegs und zum anderen die Grundwasserbeschaffenheit in Verbindung mit der Wechselwirkung mit den Seen sowie anderen Schutzgütern flächendeckend widerspiegeln. In der MarkscheBergV Teil 1 heißt es hierzu unter Pkt. 7: "Der Grundwasserriss muss die Linien gleicher Veränderungen des Grundwasserstandes, getrennt nach den Grundwasserleitern, und die zugehörige Tagessituation enthalten".

Die zu überwachenden Grundwasserleiter ergeben sich aus den hydrogeologischen Regel- bzw. Idealprofilen der Braunkohlenreviere bzw. deren lokalen Ausbildungen. Anlage I enthält diese Profile für das Mitteldeutsche und Lausitzer Revier.

GWM, die ein repräsentatives Monitoring des Grundwasserhaushaltes nach Menge und Beschaffenheit ermöglichen, sind auf der Grundlage des geohydraulischen Strukturmodells entsprechend der Grundwasser-Bilanzgebiete strömungspfadorientiert zu positionieren und am hydrogeologischen Regelprofil des Reviers zu orientieren. Sie sind primär im Umfeld der Seen und nach Möglichkeit auch in den Innenkippen zu installieren, wenn diese nicht ständig überstaut werden. Die Anzahl der Messstellen sollte sich nach der Anzahl und Größe der Grundwasser-Bilanzgebiete richten. Deren Abstand zueinander bzw. zum See wird in Abhängigkeit von der Abstandsgeschwindigkeit (auch als Porenwassergeschwindigkeit bezeichnet) festgelegt.

Die Festlegung der Probennahmeintervalle erfolgt auf der Grundlage der zeitlichen Entwicklung der Analysendaten in Bezug zu der zwischen zwei Monitoringpunkten wirkenden Abstandsgeschwindigkeit. Erfahrungsgemäß liegen die Probennahmeintervalle zwischen sechs Monaten und zwei Jahren.

Die Aufnahme der Probennahmekennwerte bzw. -parameter erfolgt im Echtzeitbetrieb. Dadurch ist es u. a. möglich, die Alterung von GWM frühzeitig zu erkennen und daraus entsprechende Maßnahmen für die Regenerierung der betreffenden GWM zu begründen und zu planen.

## 4.2 Anforderungen an die konstruktive Gestaltung der montanhydrologischen Grundwassermessstellen

Die Anforderungen, die an die konstruktive Gestaltung von GWM für die Messung des Grundwasserstandes oder die Entnahme von Grundwasserproben gestellt werden, unterscheiden sich grundsätzlich nicht.

Prinzipiell ist durch die Installation und den Betrieb der GWM der zu überwachende Untergrund so gering wie möglich zu stören sowie sicherzustellen, dass eine repräsentative Messung des Grundwasserstandes bzw. eine repräsentative Entnahme von Grundwasserproben ermöglicht wird.

### 4.2.1 Vorhandene Grundwassermessstellen

Bei der Eignungsprüfung vorhandener GWM ist zuerst eine formale Prüfung erforderlich, ob in dem modellgestützt ausgegrenzten Überwachungsgebiet GWM vorhanden sind (zukünftig zu überwachende Grundwasserleiter, die bisher noch kein Wasser führen, sind zu berücksichtigen), die:

- über eine Dokumentation verfügen (Lage, geprüfte Ausbauzeichnungen, Schichtenverzeichnis, Datenreihen),
- nicht zerstört, überbaggert oder verwahrt sind und
- in den letzten 10 Jahren genutzt wurden.

Die daran anschließende Prüfung, ob eine vorhandene Messstelle als Grundwasserstandsmessstelle oder/und als Grundwasserbeschaffenheitsmessstelle in das Messnetz der LMBV Aufnahme findet, ist nach dem nachfolgendem Ablaufschema durchzuführen.

Die Untersetzung der auszuführenden Leistungen erfolgt in der Leistungsbeschreibung „Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung von Grundwassermessstellen“ (siehe Anhang 1.2).

**Ablaufplan für die Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen**

<b>I Vorauswahl</b> (Auswertung der verfügbaren Bestandsunterlagen)	<b>Ja</b>	<b>Nein</b>
1. Liegen die Messstelle und ihre Filterstrecke an einem zu überwachenden Punkt?	↓	⇒
2. Beträgt der Ausbaudurchmesser <u>mindestens</u> 2 Zoll und für Filtertiefen >50 m u. GOK <u>mindestens</u> 4 Zoll?	↓	⇒
3. Garantiert die Lage der Dichtung eine eindeutige Zuordnung der zu entnehmenden GW-Probe zu dem zu überwachenden Punkt?	↓	⇒
4. Erlauben die Eigentumsrechte die sichere Nutzung bzw. sind solche Rechtsverhältnisse mit angemessenem Aufwand herstellbar?	↓	⇒
<b>II Visuelle Bewertung vor Ort</b>		
5. Ist die GWM angemessen zugänglich bzw. sind vorhandene Hindernisse ausräumbar?	↓	⇒
6. Ist das Ausbaumaterial für die Zielstellung der Untersuchung geeignet? (Beschaffenheitsmessstellen: nur PE-HD, PVC-U oder ein vergleichbarer Kunststoff)	↓	⇒
7. Ist die GWM äußerlich intakt und stimmt das visuelle Erscheinungsbild mit den Bestandsdaten überein? (Abschluss des Schutzrohres zur Geländeoberfläche (Setzungen, Risse, Klüfte, ...), Deformationen am Schutz- bzw. Vollrohr, Abweichungen des Schutz- bzw. Vollrohres von der Lotrechten, undichte bzw. fehlende Verschlusskappe, Ablagerungen im Bereich der GWM)	↓	⇒
8. Stimmt die gelotete Teufe mit der angegebenen Teufe auf $\pm 0,5$ m überein und ist das Ein- und Ausfahren eines Dummys (z. B. Dummy der später einzusetzenden Messtechnik bzw. Pumpe) problemlos möglich?	↓	⇒
<b>III Technische Überprüfung vor Ort</b>		
9. Sind Lage und Wirksamkeit der Dichtung z. B. durch eine geophysikalische GR-/GG-/NN-Prüfung nachweisbar?	↓	⇒
10. Ermöglicht der mittels Kamerabefahrung festgestellte innere Zustand von Filter- und Vollrohr eine repräsentative Ermittlung hydraulischer Kennwerte?	↓	⇒**
11. Ist die Dichtigkeit des Vollrohres durch einen WD-Test in dem über dem Filterrohr abgepackerten Aufsatzrohr nachweisbar?	↓	⇒
12. Ist der Filter nach dem Klarpumpen hydraulisch ausreichend mit dem zu überwachenden GW-Leiter verkoppelt (Pump- oder Infiltrationstest)?	↓	⇒
13. Ist die Erstbeprobung* positiv?	↓	⇒
Für die GW-Überwachung <b>geeignete</b> Messstelle		
Messstellenpass mit Grunddaten und Prüfprotokoll ausfertigen		
Für die GW-Überwachung <b>nicht geeignete</b> Messstelle		

\* Die Erstbeprobung bzw. Erstmessung dient der Überprüfung der Repräsentativität der Messstelle. Abweichungen vom Erwartungsbild bedürfen der hydrogeologischen bzw. geochemischen Erklärung.

\*\* Es ist zu prüfen, ob die Mängel zu beseitigen sind (z. B. Regenerierung).



#### **4.2.2 Errichtung neuer Grundwassermessstellen**

Neu zu errichtende GWM sind prinzipiell als Einzelmessstellen oder Messstellengruppen auszubauen. In hydraulisch gering ergiebigen Grundwasserleitern (z. B. Kippenbereich oder tertiäre Grundwasserleiter) sollten GWM bevorzugt mit Edelstahlwickeldrahtfiltern ausgebaut werden. Sondermessstellen (z. B. Messstellengruppen mit stationärem Packer/Pumpensystem, Multilevelfilter oder gleichwertiges Produkt) werden bei besonderen Aufgabenstellungen, wie der Verhinderung des Sauerstoffeintrages in den zu beprobenden Grund- bzw. Kippenwasserbereich eingesetzt.

Die Errichtung neuer GWM darf nur durch Bohrfirmen durchgeführt werden, die gemäß DVGW W 120 zertifiziert sind.

Entsprechend dem Stand der Regelwerke sind zwischen den durchbohrten Grundwasserleitern Dichtungen zu setzen. Das zu verwendende Bohrverfahren muss folgende aufgabenspezifische Forderungen erfüllen:

- Gewährleistung eines konstanten Bohrdurchmessers (verrohrte Bohrung),
- Gewinnung von Substratproben aus dem auszubauenden Filterbereich (bei Bedarf ungestörte Substratprobennahme mit Linerkerngewinnung) und
- eine Schichtauflösung bei der Ansprache im Bereich von ca. 50 cm.

Bei einer zusätzlichen Nutzung der Bohrung zur Gewinnung von geologischen Informationen, Mess-/Analysenwerten und Parametern sind nachfolgende Forderungen einzuhalten:

- Gewinnung von ungestörten und unverfälschten Substratproben über den relevanten Teufenbereich ggf. vollständig und
- eine Schichtauflösung im dm-Bereich.

Folgende weitere Anforderungen werden an den Neubau von GWM gerichtet. Der Ausbau temporärer Rammpegel kann in begründeten Fällen von diesen Vorgaben abweichen.

Ausbaudurchmesser:	Rohrinnendurchmesser DN 65 (2,5") bis DN 125 (5")
Filtermaterial:	geschlitzter Filter aus PE-HD bzw. PVC-U; in hydraulisch gering ergebnigen Bereichen: Edelstahlwickeldrahtfilter
Ausbaumaterial:	PE-HD bzw. PVC-U PE-HD oder PVC-U (starkwandig bei entsprechenden Erddrücken)
Länge der Filterstrecke:	1 - 4 m (im begründeten Fall auch länger)
Filterschlitzweite und Filterschüttung:	gemäß DIN 4924:2014-07; die Verwendung von Kiesklebfiltern wird ausgeschlossen; prinzipiell muss die Verfüllung der GWM mittels Schüttrohr erfolgen
Länge der Filterkies-schüttung:	mindestens 0,5 m oberhalb der Filteroberkante und unterhalb der Filterunterkante
Länge des Gegenfilters:	mindestens 0,5 m beidseitig im unmittelbaren Anschluss an die obere und untere Filterkiesschüttung
Abdichtungen im Ringraum:	≥ 1 m (mittels geophysikalischer Methoden lokalisierbar) beidseitig im unmittelbaren Anschluss an den Gegenfilter bzw. vollständige Dichtung durchteufter stauender Schichten
Sumpfrohr (gem. LfUG 2002):	i.d. R. 2 m mit Bodenplatte
Geländeabschluss:	Schutzrohrkonstruktion als Messstellenkopf; sicherer Kappenverschluss
Einbau:	mit Abstandshaltern und Schüttrohr (ist beim Einbau mitzuführen)

Die GWM werden einer Prüfung durch den die Maßnahme betreuenden Geologen unterzogen. Damit wird gewährleistet, dass die Messstellen die technischen Voraussetzungen für eine repräsentative Messwerterfassung bzw. Probennahme erfüllen. Die Prüfung der GWM beinhaltet den Soll-Ist-Vergleich zwischen den Planungsgrundlagen und den Bohrmeisterausbaudaten/-darstellungen sowie die Ergebnisse der technischen Abnahmeprüfung gemäß dem Ablaufplan für die Eignungsprüfung für GWM (siehe Kapitel 4.2.1 Ablaufplan: Teilschritte II-7. II-8. und III-9. bis III-13.). Erfolgt die Abnahme der GWM, so wird ein Messstellenpass (siehe Anhang 1.1, Anlage 3) erstellt. Die GWM kann in die turnusmäßige Grundwasserüberwachung überführt werden.

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung "Errichtung und Abnahme von Grundwassermessstellen" im Anhang 1.1 zu entnehmen.

### 4.3 Anforderungen an die Entnahme von Grundwasserproben

Grundsätzlich wird zwischen einer Erstbeprobung und einer Routinebeprobung von GWM unterschieden. Eine Erstbeprobung erfolgt nach der Installation oder Umwidmung (veränderte Zielstellung) bzw. Übernahme von GWM aus Messnetzen, die bisher nicht im Rahmen des MHM betrieben wurden.

Die Erstbeprobung einer GWM ist die Voraussetzung für die Festlegung der Vorgaben und deren Prüfung für die Routinebeprobung.

Für die Vorgaben der Routinebeprobung kann es in Bereichen des MHM mit stark schwankenden Grundwasserständen erforderlich sein, das vor der Probennahme abzupumpende Grundwasservolumen als Funktion des Grundwasserstandes vorzugeben.

Sonderprobennahmen betreffen Grundwasserprobennahmen aus:

- mehrfach verfilterten GWM,
- lang verfilterten GWM und
- Sondermessstellen.

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung "Grundwasserprobennahme und -analytik" im Anhang 1.3 zu entnehmen.

### 4.4 Rückbau von Grundwassermessstellen

Ein Rückbau von GWM kann erforderlich werden, wenn durch Sanierungs- bzw. Regenerierungsmaßnahmen deren Funktionsfähigkeit nicht mehr hergestellt werden kann bzw. wenn durch eine Optimierung des Messnetzes oder aus anderen Gründen entschieden wird, dass diese nicht mehr benötigt werden.

Der Rückbau von GWM erfolgt gemäß der aktuellen Arbeitsanweisung der LMBV „Verwahrung bzw. Sicherung von Brunnen und Grundwassermessstellen“.

Die Rückbauarbeiten sind zu dokumentieren.

## 5 Seewasser

### 5.1 Planung des montanhydrologischen Seewassermonitorings

Die Planung des montanhydrologischen Seewassermonitorings erfolgt auf der Grundlage des in der Anlage II enthaltenen Messnetzbetreiberplans in Verantwortung der LMBV.

Das montanhydrologische Monitoring erfordert Seemessstellen, die folgende Zielstellung ermöglichen:

- Ermittlung der Seetiefe und Sichttiefe,
- Aufnahme von Vertikalprofilen für die Kennwerte: elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Sauerstoffsättigung, Temperatur, Trübung und Redoxspannung,
- schichtenorientierte Entnahme von Seewasserproben und
- Entnahme von Substratproben aus dem Bereich der Seesedimente.

Die Messstelle ist im Bereich der tiefsten Stelle des Sees anzuordnen. In Ausnahmefällen (z. B. bei unzugänglichen, sehr flachen Gewässern oder nach behördlichen Vorgaben) kann über die Zulässigkeit von Uferproben entschieden werden.

Seen, die durch Flachwasserbereiche (z. B. über Innenkippen, pflanzenbestandene Uferzonen (Litoral) und Seeausbuchtungen) geprägt sind, erfordern ggf. zusätzliche Seemessstellen in diesen Bereichen, da diese einen wesentlichen Anteil am Stoffhaushalt des Gesamtsystems bilden.

Untergliedert sich der See in Teilbecken, die durch Flachwasserbereiche oder Fließe verbunden sind, ist in jedem der Teilbecken eine Seemessstelle zu errichten und zu betreiben. Nach Auswertung der Untersuchungen der Teilbeckenmessstellen hinsichtlich Redundanz kann das Monitoring ggf. auf das Hauptbecken eingeschränkt werden.

In bedeutendem Maße beeinflussen auch die hydromechanische Böschungsabflachung, Böschungsrutschungen, Setzungsfließen, der Landoberflächenabfluss bei Extremniederschlägen und die Wellenerosion die Seewasserbeschaffenheit.

Eine Untergliederung des Epilimnions ist vorzunehmen, wenn die windgetriebene Durchmischung nicht eine etwa gleiche Wasserbeschaffenheit an jedem Punkt des Epilimnions erzielt, sondern die von Zu- und Abflüssen bewirkte Seedurchströmung eine hydraulische Fragmentierung verursacht.

Der Seewasserkörper ist unter limnologischen Gesichtspunkten in wenige Teilkörper zu untergliedern, die als 0-dimensionale Mischreaktoren eine etwa einheitliche Wasserbeschaffenheit und einheitliche Stoffumsatzraten erwarten lassen. Eine feinere Strukturierung ist nur bei adäquater Beschreibungsmöglichkeit der Austauschstoffströme zwischen den Teilkörpern sinnvoll. Für dimiktische Seen ist eine Zonierung des Seekörpers in Epilimnion, Metalimnion und Hypolimnion während einer Zeit von etwa 6 bis 7 Monaten im Jahr gegeben. Monimolimnische Seen gliedern sich in Mixolimnion und Monimolimnion. Dabei teilt sich das Mixolimnion während der Sommerstagnationsphase in Epilimnion, Metalimnion und Hypolimnion auf.

In der Regel sollte die gemäß der oben benannten Kriterien begründete Anzahl von Messstellen pro See durch festgelegte Koordinaten und ggf. durch verankerte und gut sichtbare Bojen definiert sein. Die Profilaufnahme und Probennahme erfolgt in der Regel mit Booten durch zwei

Personen. Besteht die Gefahr von Böschungsrutschungen und Fließrutschungen, die das Betreten der Böschungsbereiche und das Befahren der Seen (d. h. den Personenverkehr) arbeitsschutzrechtlich nicht gestatten, so können Hubschrauber eingesetzt werden.

## 5.2 Anforderungen an die montanhydrologischen Seemessstellen

### 5.2.1 Seewasserspiegelmessstellen

Für die Überwachung der Wasserstände sind Lattenpegel, regelmäßige Einmessungen oder registrierenden Wasserstandsmessgeräte, wie Schreibpegel, Schwimmer mit Winkelkodierer oder Drucksonden mit Datenlogger und ggf. Datenfernübertragung zu verwenden. Um den Einfluss von Wellen und Wind zu vermeiden, sind alle registrierenden Wasserstandsmessgeräte in einem Tauchrohr zu installieren. Die Überprüfung bzw. Kalibrierung der Seewasserpegel sollte jährlich mit einem zweiten, von dem bei der Routinemessung verwendeten unabhängigen Messsystem erfolgen.

### 5.2.2 Seewasserbeschaffenheitsmessstellen

Für die Überwachung der Seewasserbeschaffenheit ist die Lage der Probennahmestelle durch Koordinaten eindeutig zu bestimmen. Bei gefahrfreier Befahrbarkeit ist eine festverankerte Boje zu installieren oder bei jeder Probennahme eine Standortbestimmung (z. B. GPS, bei kontinuierlicher Tiefenlotung und anschließender Verankerung des Bootes) zur Einhaltung der vorgegebenen Koordinaten durchzuführen.

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung "Errichtung und Abnahme von Oberflächenwassermessstellen" im Anhang 2.1 zu entnehmen.

## 5.3 Anforderung an die Entnahme von Seewasserproben

Die Seen werden i. d. R. viermal pro Jahr beprobt. Objektspezifisch kann dies angepasst werden. So kann z. B. bei kleinen Seen eine Beprobungshäufigkeit von einmal pro Jahr (vorzugsweise zum Ende der Sommerstagnation) festgelegt werden.

Prinzipiell erfolgt die Probennahme von Seewasser schichtenorientiert. Abweichend davon kann in speziellen Fällen die Probennahme für die chemischen Parameter auch tiefenorientiert erfolgen.

Die aktuellen Seewasserstände werden dem AN vor Beginn der Probennahme zur Verfügung gestellt. Die Entnahmetiefen sind dem steigenden Wasserstand, der Ausbildung thermischer Schichtungen und dem Grundwasserzustrom anzupassen.

Für die Beprobung im November/Dezember und März muss grundsätzlich die Vollzirkulation eingesetzt haben. Zu diesem Zeitpunkt soll eine Mischprobe hergestellt werden, die aus mindestens 2-3 Teilproben bestehen soll, verteilt über die oberen 10 m des Seewasserkörpers. Zusätzlich kann die Probenentnahme aus dem grundnahen Bereich (über-Grund-Probe) erfolgen (siehe Anhang 2.3 Anlage 1).

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist in der Leistungsbeschreibung „Seewasserprobennahme und -analytik“ im Anhang 2.3 detailliert beschrieben.

## 5.4 Rückbau von Seemessstellen

Ein Rückbau von Seemessstellen kann im Ergebnis eines aktualisierten Messnetzbetreiberplans (Optimierung des Messnetzes) oder aus anderen Gründen erforderlich werden.

Der Rückbau von Seemessstellen umfasst die vollständige Entfernung aller technischen Einrichtungen, die für den Betrieb der Messstelle erforderlich waren.

Die Rückbauarbeiten sind zu dokumentieren.

## 6 Fließgewässer

### 6.1 Planung des montanhydrologischen Fließgewässermonitorings

Die Planung des montanhydrologischen Fließgewässermonitorings erfolgt auf der Grundlage des in der Anlage II enthaltenen Messnetzbetreiberplans in Verantwortung der LMBV.

Im Rahmen des Monitorings sind qualifizierte Stichproben zur Bestimmung der Fließgewässerbeschaffenheit zu entnehmen. Weiterhin ist die messtechnische Erfassung des Durchflusses zur Ermittlung der maßgebenden Volumenströme erforderlich.

Sie dienen dazu, die maßgebenden Volumen- und Stoffströme, vor allem im Sinne einer Ein- und Ausgangskontrolle (in bergrechtlicher Verantwortung), zu quantifizieren, die dem betroffenen Objekt zugehen bzw. von ihm in das Umfeld abgegeben werden.

Die Anzahl der Messstellen sollte sich nach den Zu- und Abflüssen im zu betrachtenden Überwachungsgebiet richten. Die Messstellen sollten darüber hinaus witterungs- und abflussunabhängig nutzbar sein.

Der Betrieb dauerhafter automatischer Messstationen, die Wasserstände und Milieukennwerte (elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur, ggf. Sauerstoff und Redoxspannung) messen, sind im Einzelfall zu begründen (siehe Kapitel 11).

### 6.2 Anforderungen an die montanhydrologischen Fließgewässermessstellen

#### 6.2.1 Durchflussmessstellen

Bei der Wahl des Messpunktes ist ein Bereich mit geringstmöglichen Veränderlichkeiten im Gewässer (z. B. Nutzung von Brückenbauwerken) und in unmittelbarer Nähe zur Probenahmestelle anzustreben.

Für die Messung der Wasserstände gelten die gleichen Bedingungen und Empfehlungen wie für die Seewasserstandsmessstellen.

Durchflussmessungen sollen sich auf den gesamten Bereich zwischen Niedrig- und Hochwasser erstrecken, d. h. die Lage der Messstelle muss dies ermöglichen können.

Es wird eine Verifikation der funktionellen Abhängigkeit  $Q = f(h)$  unter Nutzung gegebenenfalls vorhandener Landesmessstellen empfohlen:

- mindestens alle 3 Jahre,
- nach Hochwasserereignissen mit einem mittleren Wiederkehrintervall von 10 Jahren und
- vor und nach jeder baulichen Maßnahme im Gewässerbett.

#### 6.2.2 Beschaffenheitsmessstellen

Die Wasserprobennahme aus Fließgewässern dient u. a. der Ermittlung der Stofffrachten der Zu- und Abflüsse in bzw. aus dem zu bilanzierenden See sowie der Einhaltung von Ausleitkriterien. Dementsprechend sind Mess- und Probennahmestellen so zu positionieren,

dass diese repräsentativ für das zu überwachende Objekt sind, z. B. Zu- und Abflüsse von Seen, Mündungsbereiche übergeordneter Vorfluter.

### 6.3 Anforderungen an die Entnahme von Fließgewässerproben

Die Entnahme der Wasserprobe erfolgt möglichst aus dem Hauptstrom unter der Wasseroberfläche, im oberen Drittel der Gesamttiefe des Gewässers. Der Gehalt der Probe an suspendierten Stoffen muss dem im Gewässer entsprechen. Verfälschungen der Wasserprobe durch unerwünschte Reaktionen mit Metallteilen sind auszuschließen. Der Probennehmer darf durch seinen Standort die Wasserprobe nicht verfälschen. Vor jeder Probennahme ist der Durchfluss zu ermitteln.

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung „Fließgewässerprobennahme und -analytik“ im Anhang 2.4 zu entnehmen.

### 6.4 Rückbau von Fließgewässermessstellen

Ein Rückbau von Fließgewässermessstellen kann im Ergebnis eines aktualisierten Messnetzbetreiberplans (Optimierung des Messnetzes) oder aus anderen Gründen erforderlich werden.

Der Rückbau von Fließgewässermessstellen umfasst die vollständige Entfernung aller technischen Einrichtungen, die für den Betrieb der Messstelle erforderlich waren sowie alle mit der Geländeanpassung in Zusammenhang stehenden Maßnahmen.

Die Rückbauarbeiten sind zu dokumentieren.



## 7 Bodenwasser / Bodenluft

### 7.1 Planung des montanhydrologischen Bodenwasser-/Bodenluftmonitorings

Die Planung des montanhydrologischen Bodenwasser-/ Bodenluftmonitorings erfolgt auf der Grundlage des in der Anlage II enthaltenen Messnetzbetreiberplans in Verantwortung der LMBV.

In der Regel sind Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen zur punktuellen (stichprobenhaften) Überwachung der Nachversauerung und des daraus resultierenden Stofftransportes in den Grundwasserbereich erforderlich. Um dies zu ermöglichen, ist die Entnahme von Bodenwasser- und Bodenluftproben sowie die Messung des Wassergehaltes erforderlich. Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen und Analysen gehören nicht zum Standardmonitoring und erfordern eine prozessbezogene Begründung.

Die Festlegung der Anzahl und Verteilung von Messstellen erfolgt modellgestützt. Jede Bodenwasser-/Bodenluftmessstelle sollte mit mindestens drei vertikal differenziert angeordneten Mess-/Probennahmesystemen geplant, errichtet und betrieben werden. Ihre Positionierung muss sich sowohl an der hydrogeologischen Struktur im Bereich des Absenkungstrichters bzw. den abraumtechnologisch bedingten Kippenstrukturen und der zeitlichen Wiederanstiegsentwicklung des Grundwassers orientieren (eine dynamische Anpassung an die geohydraulischen Bedingungen und den Sanierungsfortschritt ist zu gewährleisten). Die Beprobung der Messstellen sollte in Abhängigkeit der Aufgabenstellung erfolgen, so z. B. bei der Bodenwasserbeprobung in Abhängigkeit des Bodenwassergehaltes.

### 7.2 Anforderungen an die konstruktive Gestaltung der montanhydrologischen Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen

Die Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen werden als Einzelmessstellen, Messstellengruppen oder Messschächte installiert. Einzeln bzw. in Gruppen angeordnete Messstellen sind zu bevorzugen.

Vor- und Nachteile der einzelnen Bodenwassermessstellen sind in den Typenblättern der Fachinformation des Landesamtes für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz; Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg, Nr. 18 „Qualitätssicherungsmaßnahmen bei innovativen direkten/indirekten Probennahmeverfahren für Boden, Grund-, Sickerwasser, Schadstoffphase und Bodenluft im Rahmen der Altlastenbearbeitung“ 2011 enthalten (LfU Brandenburg, 2011).

Die Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung "Errichtung und Abnahme von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen" (siehe Anhang 3.1) zu entnehmen.

Die repräsentative Ermittlung des Bodenwassergehaltes ist eine wesentliche Voraussetzung für die repräsentative Bodenluftprobennahme und die Prognose der Wasser- und Bodenluftbewegung und des daran gekoppelten Stofftransportes in der Bodenzone. Dementsprechend erfolgt die Wassergehaltsbestimmung stets unmittelbar vor der Bodenluft- bzw. Bodenwasserprobennahme.

An den Ausbau von Bodenluft- und Bodenwassermessstellen werden folgende Anforderungen gestellt:

Ausbaumaterial:	PE-HD- oder PVC-U-Vollrohr
Sensortypen:	Tensiometer, Time Domain Reflectometry (TDR), Frequency Domain Sensor (FD-Sensor) oder ähnliche Systeme, <u>außer</u> Gipsblöcke
Ausbaudurchmesser:	1 cm größer als der Messkopf
Verfüllung:	Mit dem Bohrgut von der Einbaustelle des Messkopfes; Vom Bohrgut wird die Fraktion $\leq 2$ mm nass abgesiebt und mittels Schüttrohr zwischen Messkopf und Bohrlochwandung verfüllt. Darüber sind Dichtungen zu setzen.
Geländeabschluss:	Schutzrohrkonstruktion als Messstellenkopf sicherer Kappenverschluss

### 7.3 Anforderungen an die Entnahme von Bodenwasser- und Bodenluftproben

Die Entnahme von Bodenwasserproben erfolgt kapillardruckgesteuert. Dadurch wird stets nur das Sickerwasser beprobt, dass in den Grundwasserbereich infiltriert.

Vor der Entnahme von Bodenluftproben ist der Wassergehalt zu ermitteln. Um stets vergleichbare Entnahmebereiche zu ermöglichen, wird das vor der Probenabfüllung abzupumpende Bodenluftvolumen (Porenvolumen – Porenwasservolumen) analog der Grundwasserprobenahme berechnet.

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung "Betrieb von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen" im Anhang 3.5 zu entnehmen.

### 7.4 Rückbau von Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen

Ein Rückbau von Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen kann im Ergebnis eines aktualisierten Messnetzbetreiberplans (Optimierung des Messnetzes) oder aus anderen Gründen erforderlich werden.

Der Rückbau von Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen erfolgt analog zu den GWM gemäß der aktuellen Arbeitsanweisung der LMBV „Verwahrung bzw. Sicherung von Brunnen und Grundwassermessstellen“.

Die Rückbauarbeiten sind zu dokumentieren.

## 8 Feststoff

### 8.1 Entnahme von Feststoffproben

Die bei der gestörten oder ungestörten Entnahme, Konservierung und Analyse von Feststoffproben aus der Bodenzone, dem Grundwasserbereich sowie den Oberflächengewässersedimenten einzuhaltenden Qualitätssicherungsmaßnahmen sind in den betreffenden Leistungsbeschreibungen (Anhang 4.4 und Anhang 4.5) enthalten.

Für die Entnahme von Feststoffproben sind die in Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2 genannten Aufschlussverfahren zu verwenden.

Tabelle 8-1: Aufschlussverfahren zur Entnahme von Feststoffproben aus der Bodenzone und dem Grundwasserbereich

Aufschlussverfahren	Tiefenbereich	Entnahme der Proben	
		gestört	ungestört
Bohrung/ Drucksondierungen	≥ 1 m	Becher-/Beutelp Proben; beachte: verfahrensbedingter Verlust an Feinkorn bei der Beprobung feinkörniger Grundwasserleiter und im Grundwasserbereich liegender Kippenkörper	Kernprobengewinnung mittels Kunststoffliner, ggf. unter Verwendung von Kolben zur Vermeidung von Porenwasserverlusten
Schurf	0 - 2 m	Becher-/Beutelp Proben	Kernproben mittels Stechzylinder
ohne	0 - 0,2 m	Becher-/Beutelp Proben	Kernproben mittels Stechzylinder

Tabelle 8-2: Aufschlussverfahren zur Entnahme von Sedimentproben aus Oberflächengewässern

Aufschlussverfahren	Tiefenbereich	Entnahme der Proben	
		gestört	ungestört
Sedimentgreifer	0 - 0,2 m	Abfüllung in Kunststoff- bzw. Glasflaschen; beachte: verfahrensbedingter Verlust an Porenwasser, geeignet für Übersichtsanalysen	-
Sedimentstecher	0 - 1,5 m	-	Kernproben in Linern

Entsprechend der Zielstellung sind die Boden- bzw. Substratproben gemäß Tabelle 8-3 zu konservieren.

Tabelle 8-3: Probenbehandlung und Konservierung von Feststoffproben

Zielstellung	Konservierung/Probenbehandlung
Gewinnung von Porenwasser aus dem Grundwasserbereich sowie dem Sedimentbereich von Oberflächengewässern	Nicht erforderlich bei der Gewinnung von Kernproben aus bindigen Schichten bzw. Verwendung von Kolben zur Vermeidung von Porenwasserverlusten bei der Gewinnung von Kernproben aus rolligen Schichten.
Gewinnung von Porenwasser im Labor aus dem Grundwasserbereich sowie dem Sedimentbereich von Oberflächengewässern  Gewinnung unbelüfteter Boden-/Substratproben aus dem Grundwasserbereich sowie dem Sedimentbereich von Oberflächengewässern	nicht erforderlich bei der Gewinnung von Kernproben aus bindigen Schichten bzw. Verwendung von Kolben zur Vermeidung von Porenwasserverlusten bei der Gewinnung von Kernproben aus rolligen Schichten und Gewinnung des Porenwassers innerhalb von 24 Stunden; sonst Einfrieren der Bohrkerne;  Erfolgt die Analyse nicht innerhalb von 4 Wochen, so sind die gefrorenen Bohrkerne unter Schutzgas zu lagern.
Gewinnung unbelüfteter Boden-/Substratproben aus dem Bodenwasserbereich	Verschließen der Stirnseiten der Kernproben mit einer Bentonitsuspension.  Erfolgt die Analyse auf verwitterungsrelevante Parameter nicht innerhalb von einer Woche, so sind die Bohrkerne einzufrieren und unter Schutzgas zu lagern.
Gewinnung gestörter Boden-/Substratproben aus dem Boden-, Grundwasser und Oberflächenwasserbereich	Erfolgt die Analyse auf verwitterungsrelevante Parameter nicht innerhalb von einer Woche, so sind die Becher- bzw. Beutelpollen einzufrieren und unter Schutzgas zu lagern.

## 8.2 Erosionsmessstellen

### 8.2.1 Planung des montanhydrologischen Erosionsmonitorings

Erosionsmessstellen sind Sondermessstellen und werden sowohl zur Erfassung des flächenhaften Sedimentabtrages als auch des Oberflächenabflusses verwendet (Sedimentfalle mit Wasserleit- und -speichersystem). Ihre Lage muss im Rahmen der Böschungskartierung begründet werden. Die Erosionsmessflächen sind jährlich zu vermessen und zu kartieren (siehe hierzu DVWK-Merkblatt 239). Die Erosionsmessstellen sind so anzulegen, dass die zu erfassenden Proben eindeutig der zu untersuchenden Fläche zuordenbar sind. Eine Beeinflussung der Sediment- und Wasserproben durch das Grundwasser ist auszuschließen. Der Flächenwasserabfluss ist mit einem Durchflusssystem im Anschluss an die Sedimentationsfalle zu erfassen.

Grundsätzlich gilt, dass die Vermeidung der starkniederschlagsbedingten Böschungserosion Vorrang vor deren messtechnischen Erfassung haben muss.

### **8.2.2 Anforderungen an die konstruktive Gestaltung der montanhydrologischen Erosionsmessstellen**

Die Erosionsmessstelle muss folgende Anforderungen erfüllen:

- Der Einbau der Erosionsrinne muss so erfolgen, dass eine Hinterspülung ausgeschlossen wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Böschung nicht aufgelockert werden darf.
- Die Mess- und Probennahmetechnik ist wasserdicht einzubauen. Dazu gehört auch die Messung der Bodenfeuchte.
- Registrierung der prozessbeeinflussenden meteorologisch-hydrologischen Parameter.
- Registrierung des Beginns und der Intensität des Oberflächenabflusses.
- Automatische Intervallprobennahme von Abfluss und Sediment für die anschließende Analyse mit entsprechend der Abflussintensität und der zu erwartenden Sedimentkonzentration abgestufter Probennahmefrequenz.

### **8.2.3 Anforderungen an die Entnahme von Proben aus Erosionsmessstellen**

Die in der Sedimentfalle und der Sedimentrinne enthaltenen Feststoffproben werden gemischt und daraus mittels eines Teilungskreuzes eine Laborprobe hergestellt, in ein Probenglas mit Schraubverschluss abgefüllt und gekühlt in das Labor transportiert.

Für die Entnahme von Wasserproben wird ein automatisiert betriebener Probensammler verwendet. Die darin enthaltenen Probengefäße werden für die Laborproben verwendet und entsprechend durch leere Probengefäße ausgetauscht.

Die detaillierte Umsetzung der Forderungen ist der Leistungsbeschreibung "Betrieb von Erosionsmessstellen" im Anhang 4.3 zu entnehmen.

### **8.2.4 Rückbau von Erosionsmessstellen**

Ein Rückbau von Erosionsmessstellen kann erforderlich werden, wenn deren Betrieb nicht mehr notwendig ist. Die Rückbauarbeiten sind zu dokumentieren.

Der Rückbau von Erosionsmessstellen umfasst die vollständige Entfernung aller technischen Einrichtungen, die für den Betrieb der Messstelle erforderlich waren sowie alle mit der Geländeanpassung in Zusammenhang stehenden Maßnahmen.






## 9 Klimadaten und atmogene Stoffdepositionen

Als repräsentative atmogene Stoffdepositions- und Klimadaten sind in der Regel die Daten und Gutachten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) zu verwenden. In begründeten Ausnahmefällen können andere vorhandene Daten verwendet oder eigene sanierungsobjektbezogene Klimadaten und atmogene Stoffdepositionen erhoben werden (Beispiel Erosionsmessstellen: Niederschlag und Verdunstung).

## 10 Auswertung von Beschaffenheitsdaten

Die ermittelten Beschaffenheitsdaten sind gemäß der folgenden Klasseneinteilung einschließlich deren farblichen Zuordnung (gemäß Tabelle 10-1) in Kartendarstellungen im Bereich des MHM auszuwerten. Die Bewertung erfolgt parameterspezifisch, d. h. es soll keine pauschale Bewertung eines Datensatzes auf Basis des Parameters mit der höchsten Klassenzuordnung vorgenommen werden.

Tabelle 10-1: Farbliche Zuordnung der Klasseneinteilung (RGB-Farben)

Klasse	Farbzurordnung	Farbdarstellung (RGB)		
		R	G	B
Klasse I		0	112	255
Klasse II		85	255	0
Klasse III		255	255	0
Klasse IV		255	161	0
Klasse V		204	0	0

Die Klasseneinteilung wurde auf der Grundlage sowohl technischer Kriterien, wie der Betonaggressivität (bei pH-Wert und Sulfat), als auch mathematischer Faktoren (ca. 3-fach bei Eisen-gesamt und  $ACI_{pot}$  bzw. 10-fach bei Eisen-gelöst) festgelegt. Für den pH-Wert erfolgt die Bewertung anhand der vor Ort gemessenen Werte. Da es Oberflächengewässer gibt, für die bislang keine Eisen-gesamt-Konzentrationen erhoben wurden, sollen diese rückwirkend und vorübergehend anhand der Eisen-gelöst-Konzentrationen gemäß den Klassengrenzen für Eisen-gesamt bewertet werden, wobei eine diesbezügliche Kennzeichnung bzw. Erläuterung zwingend notwendig ist.

Ammonium ist kein bergbautypischer Parameter und wird daher nicht in diese Auswertung integriert.

Tabelle 10-2: Bewertungsklassen Grundwasser











Klassen	Farbzuordnung	pH-Wert (vor Ort)	Sulfat [mg/L]	Eisen-gelöst [mg/L]	ACI <sub>pot.</sub> (ber.) [mmol/L]
Klasse I		> 6,5	< 240	< 10	< 0
Klasse II		> 4,5 ... 6,5	240 ... < 600	10 ... < 30	0 ... < 1
Klasse III		> 3,5 ... 4,5	600 ... < 1.400	30 ... < 100	1 ... < 3
Klasse IV		> 2,8 ... 3,5	1.400 ... < 3.000	100 ... < 1.000	3 ... < 10
Klasse V		≤ 2,8	≥ 3.000	≥ 1.000	≥ 10

Tabelle 10-3: Bewertungsklassen Oberflächenwasser

Klassen	Farbzuordnung	pH-Wert (vor Ort)	Sulfat [mg/L]	Eisen-gesamt [mg/L]	ACI <sub>pot.</sub> (ber.) [mmol/L]
Klasse I		> 6,5	< 100	< 1	< 0
Klasse II		> 5,5 ... 6,5	100 ... < 250	1 ... < 3	0 ... < 1
Klasse III		> 4,5 ... 5,5	250 ... < 600	3 ... < 10	1 ... < 3
Klasse IV		> 3,5 ... 4,5	600 ... < 1.400	10 ... < 100	3 ... < 10
Klasse V		≤ 3,5	≥ 1.400	≥ 100	≥ 10

Eine Bezeichnung der Klassen in bergbauliche Beeinflussungsklassen wird abgelehnt, da dies nur im Rahmen von Gutachten belastbar bewertet werden kann. Dementsprechend sollen die in den Leistungsbeschreibungen geforderten Berichte folgenden Inhalt enthalten:

- 1) Darstellung und Bewertung von hydraulischen Änderungen (Wasserstände, Fließrichtungen, hydraulische Gradienten),
- 2) Darstellung und Bewertung von Änderungen der in den Tabellen benannten Parameter durch Trendanalysen,
- 3) Qualitative Bewertung der Auswirkungen der Änderungen auf Schutzgüter (z. B. Beachtung der Betonaggressivität oder Zunahme der effektiven Acidität) und
- 4) Empfehlungen zur Notwendigkeit der Aktualisierung limnologischer Gutachten.

## 11 Automatisierung des Montanhydrologischen Monitorings

Die im Rahmen der seit 2000 erfolgten Anwendung des Montanhydrologischen Monitorings erzielten prozessbezogenen Ergebnisse bildeten eine wesentliche Grundlage bei der Bearbeitung des DWA-Themenpapiers T3/ 2014: „Automatisierung der Gewässerbeobachtung“. Folgende Zitate wurden daraus entnommen:

*Der Planung einer Automatisierung der Gewässerüberwachung muss stets eine Prüfung der fachlichen Notwendigkeit und der Wirtschaftlichkeit vorangehen. Bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit sind nicht nur die Investitionskosten, die Abschreibung und die Kosten für Betrieb und Instandhaltung zu vergleichen, sondern auch ein möglicher Gewinn an Informationen durch einen engeren Messturnus, eine größere Aktualität durch Datenfernübertragung und automatisierte Datenaufbereitung sowie eine höhere Betriebssicherheit der Messeinrichtungen und damit eine Steigerung der Datensicherheit und -qualität.*

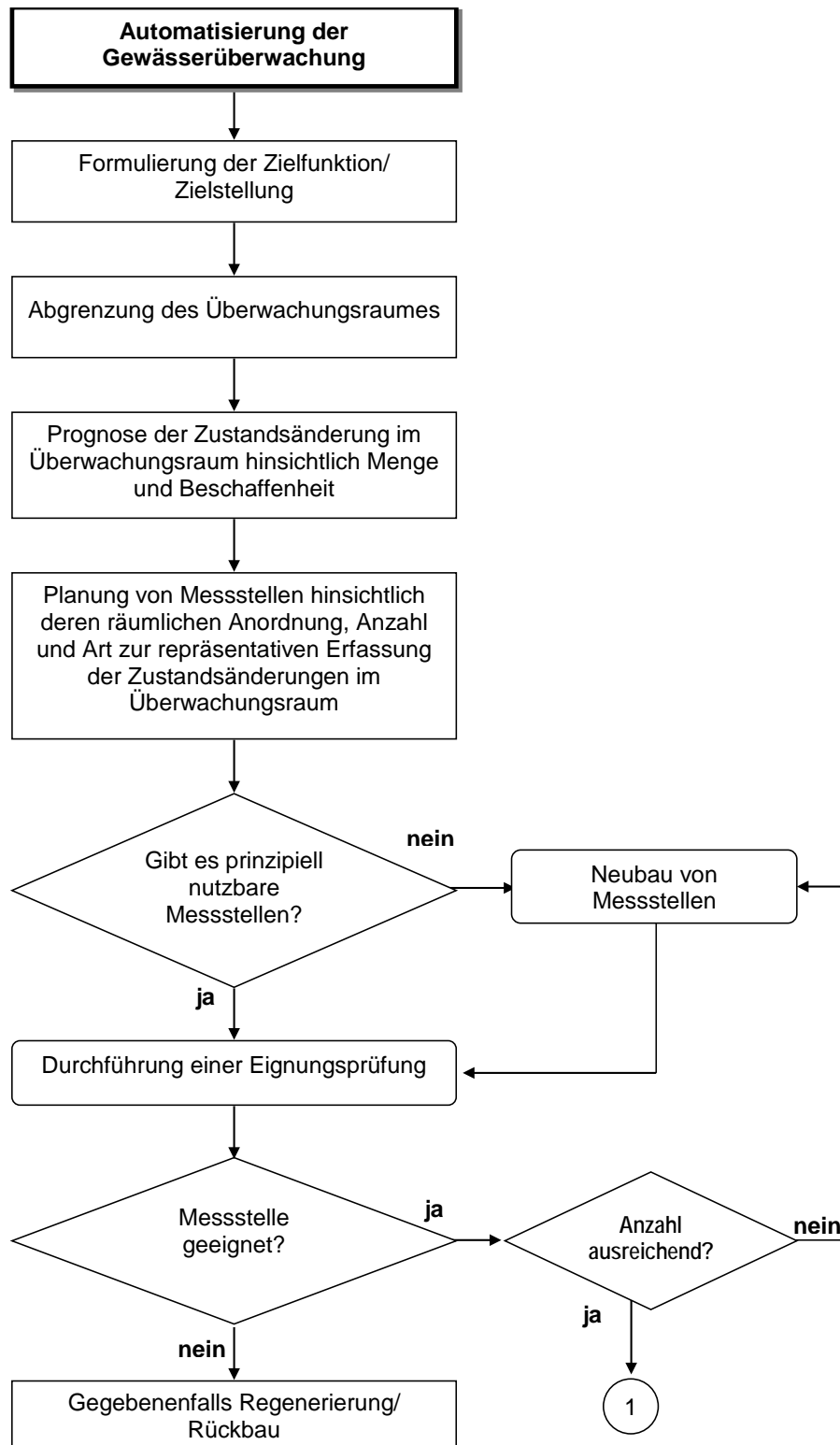
*Die Daten werden sowohl informations- als auch entscheidungsorientiert verarbeitet. Die informationsorientierte Datenverarbeitung dient vorrangig dem allgemeinen Erkenntnisgewinn, der Dokumentation der Entwicklung der Gewässer nach Menge und Beschaffenheit (z. B. Landesmessnetze) und der Beweissicherung. Demgegenüber stehen im Mittelpunkt der entscheidungsorientierten Datenverarbeitung die Überwachung von Prozessen und die daraus abzuleitenden Entscheidungen in Abhängigkeit von den erhaltenen Informationen, insbesondere von den sich ergebenden Soll-Ist-Abweichungen (z. B. Hochwasserschutz, Gefahrenabwehr infolge von Schadstoffeinträgen, Wasserhaltung bei Baumaßnahmen und Monitored Natural Attenuation).*

Der in Abbildung 1 dargestellte Ablaufplan umfasst alle im Rahmen der Prüfung der fachlichen Notwendigkeit und Wirtschaftlichkeit einer Automatisierung der Gewässerüberwachung erforderlichen Bearbeitungsschritte sowie die zur Umsetzung der Automatisierung erforderlichen Schritte. Diese sollen letztlich zur Beantwortung der folgenden Fragen dienen:

*Warum, was, wann, wo, womit und mit wem soll automatisiert werden?*

Hierbei spielen in den Braunkohlenbergbaugebieten geotechnische Belange eine entscheidende Rolle.





(Fortsetzung der Abbildung auf der nächsten Seite)

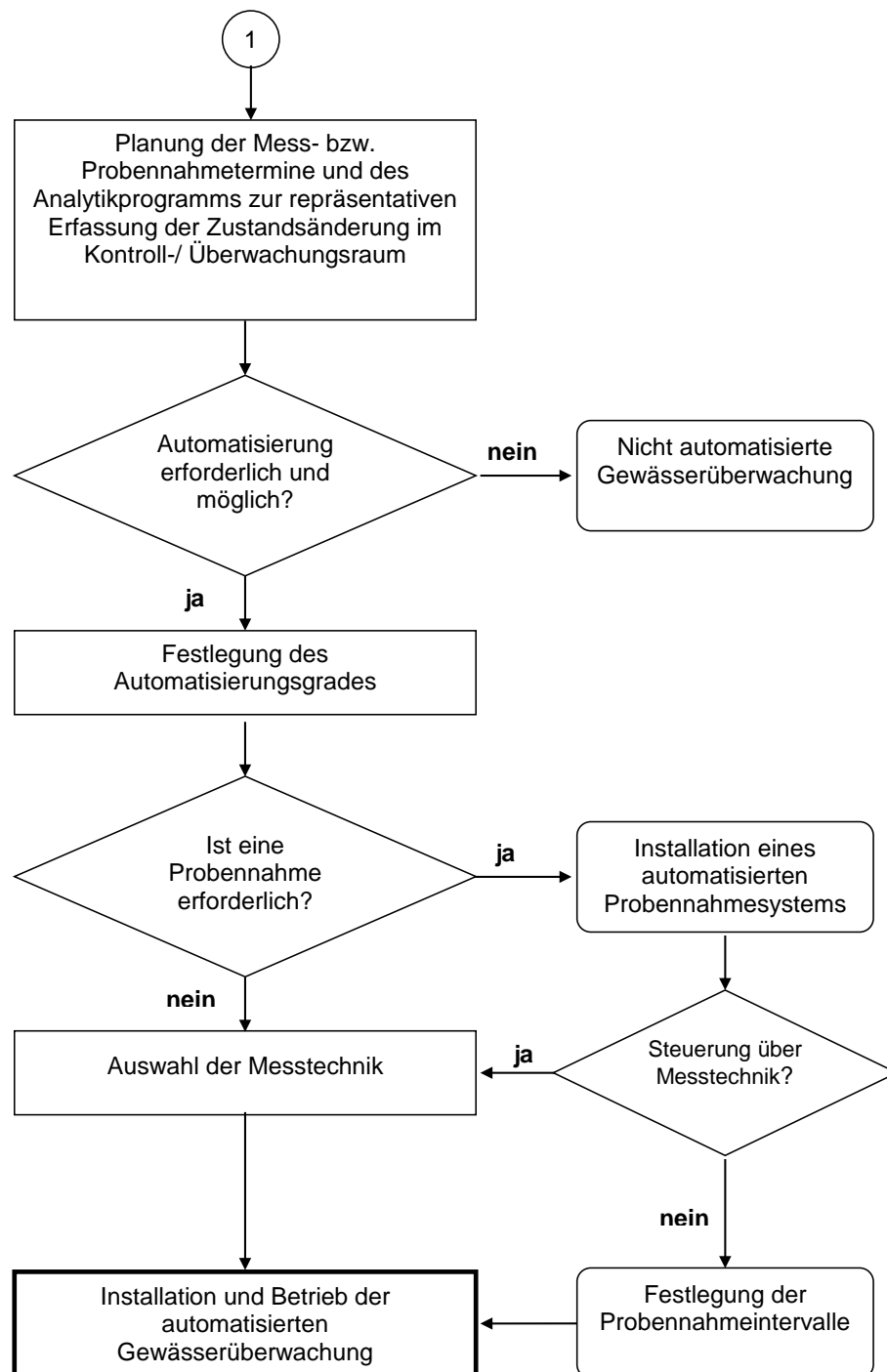
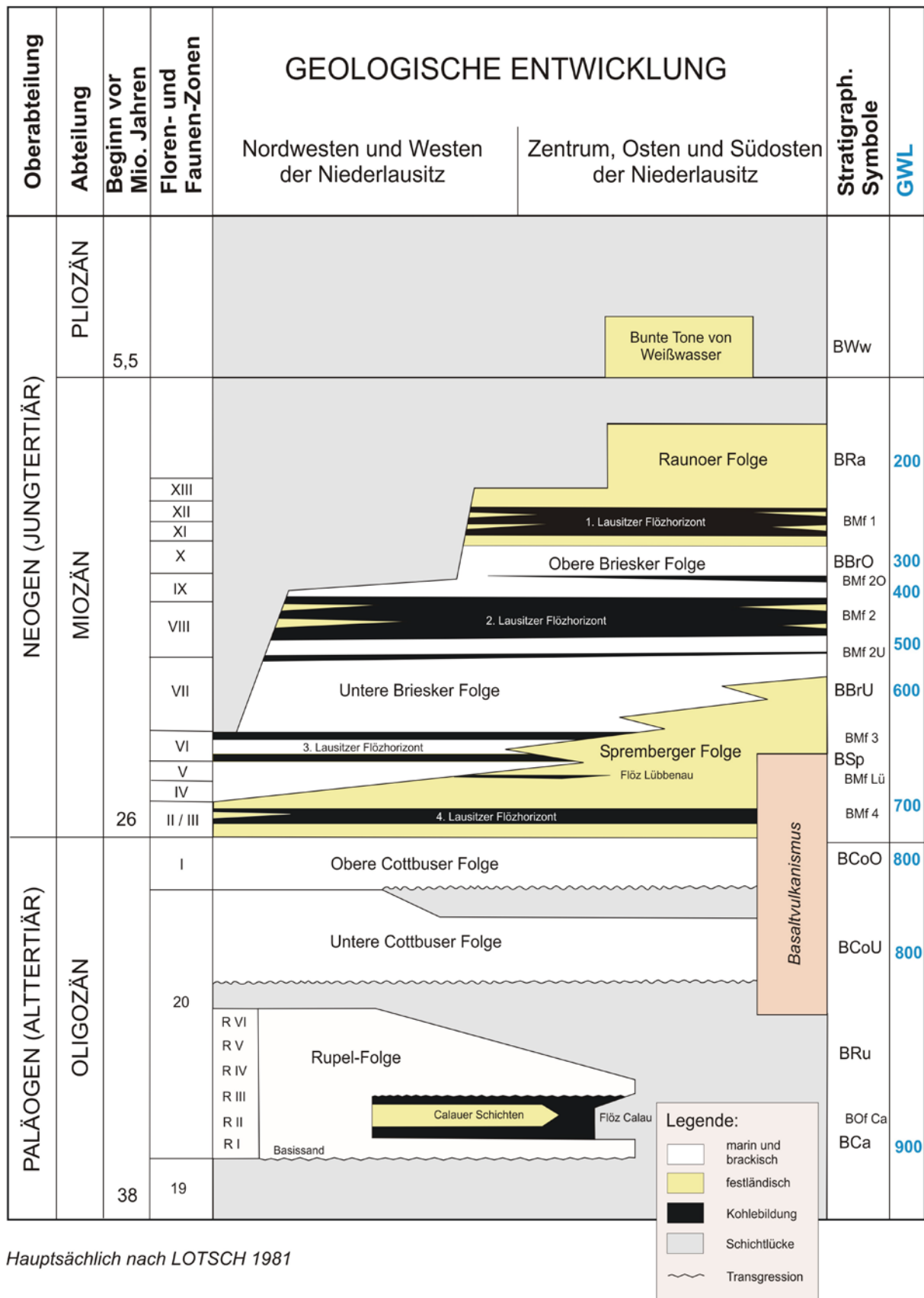


Abbildung 1: Ablaufplan für die Entscheidungsfindung zur Notwendigkeit der Automatisierung des MHM und ggf. dafür erforderliche Hauptbearbeitungsschritte

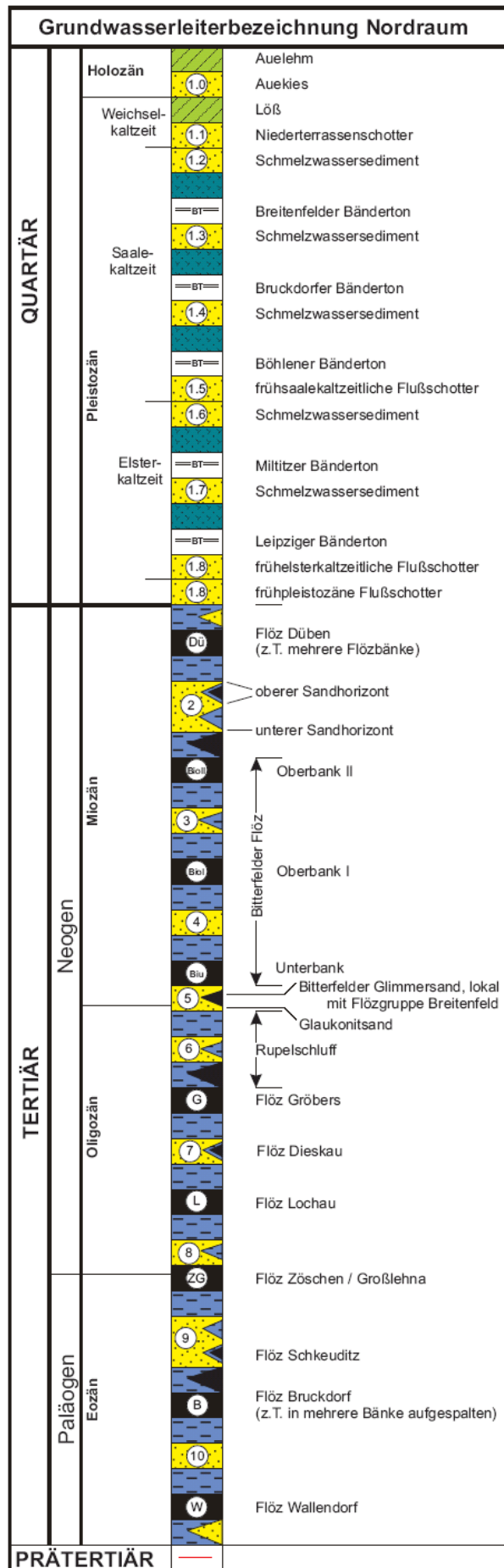
## 12 Quellenverzeichnis

- BWK M5 (2014): „Erarbeitung von Leistungsbeschreibungen und Leistungsverzeichnissen zur Grundwasserprobennahme bei Altlasten im Lockergestein“, Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft und Kulturbau (BWK) e.V. Sindelfingen, 2014.
- DIN EN ISO/IEC 17025 (2005): „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“, 2005.
- DIN 4924 (2014): „Sande und Kiese für den Brunnenbau - Anforderungen und Prüfverfahren“, 2014.
- DWA-Themenpapier T3/2014: „Automatisierung der Gewässerbeobachtung“, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, 2014.
- DVGW W 108 (2003): „Messnetze zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit in Wassergewinnungsgebieten“, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, 2003.
- DVGW W 112 (2011): „Grundlagen der Wasserprobennahme“, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, 2011.
- DVGW W 120 (2012): „Qualifikationsanforderungen für die Bereiche Bohrtechnik, Brunnenbau, -regenerierung, -sanierung und -rückbau“, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, 2012.
- DVGW W 129 (2012): „Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen“, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn, 2012.
- DVWK-Merkblatt 239 (1996): „Bodenerosion durch Wasser – Kartieranleitung zur Erfassung aktueller Erosionsformen“, 1996.
- LfU Brandenburg (2011): Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg – Nr. 18: Qualitätssicherungsmaßnahmen bei innovativen direkten/indirekten Probennahmeverfahren für Boden, Grund-, Sickerwasser, Schadstoffphase und Bodenluft im Rahmen der Altlastenbearbeitung, 2011 (<http://www.mugv.brandenburg.de/cms/detail.php/bb1.c.235644.de>).
- LfUG Sachsen (2002): Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Messstellenausbau und repräsentative Grundwasserprobennahme aus Grundwassermessstellen im Grundmessnetz Beschaffenheit des Freistaates Sachsen, Teilthema 2: Untersuchungen zum Einfluss von Sumpfrohren auf die Grundwasserprobennahme“, 2002.
- MarkschBergV (1986): „Markscheider-Bergverordnung - Verordnung über markscheiderische Arbeiten und Beobachtungen der Oberfläche“, 1986.
- LMBV (2017): „Verwahrung bzw. Sicherung von Brunnen bzw. Grundwassermessstellen“, Arbeitsanweisung T/A/1/17 Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH, 2017.




# 1. Vereinfachte Stratigraphie und Nomenklatur der Grundwasserleiter des Tertiärs im Niederlausitzer Braunkohlerevier (ab Oligozän)

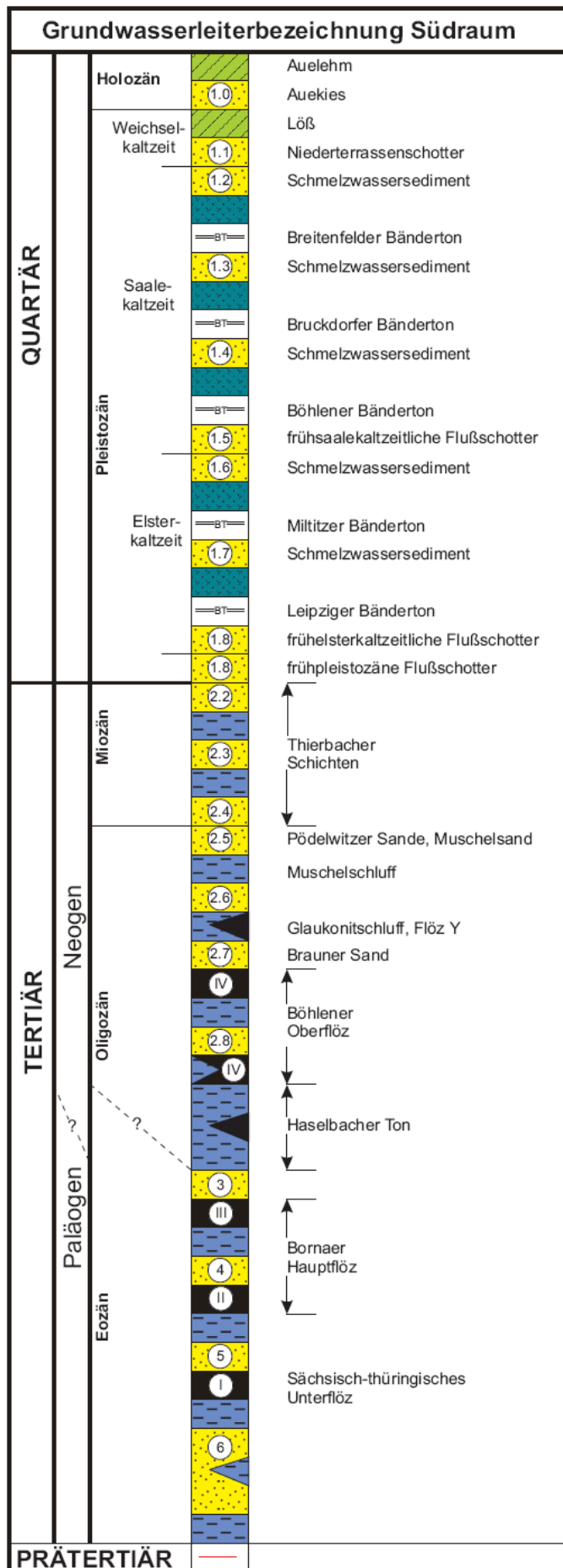


## 2. Stratigraphie und Nomenklatur der Grundwasserleiter des Tertiärs und Quartärs im Nord- und Südraum des Mitteldeutschen Braunkohlereviers







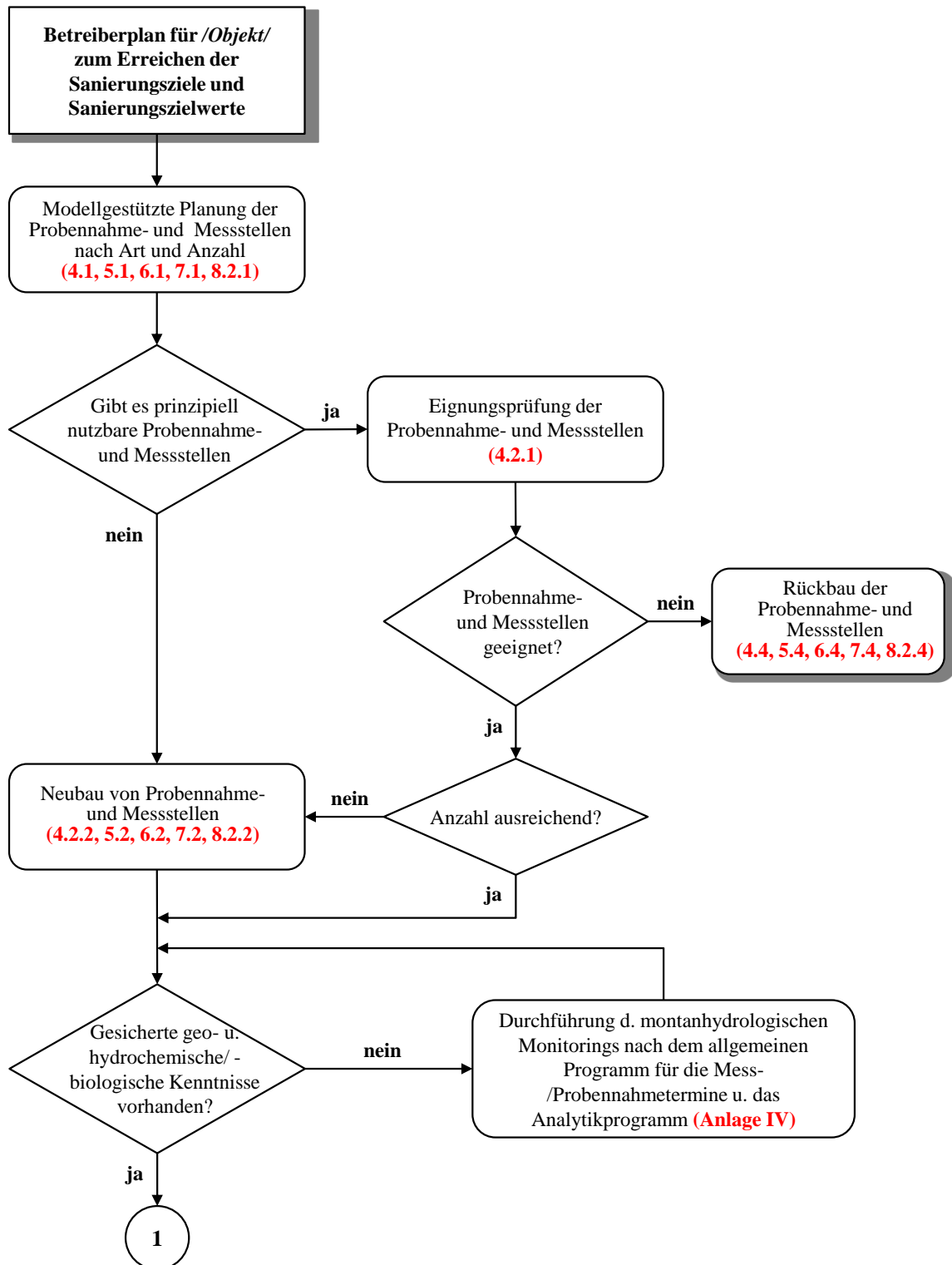
### Legende

-  Grundwasserleiter mit Bezeichnung
-  Schluffe und Tone
-  Braunkohle mit Flözbezeichnung
-  Geschiebemergel / Geschiebelehm

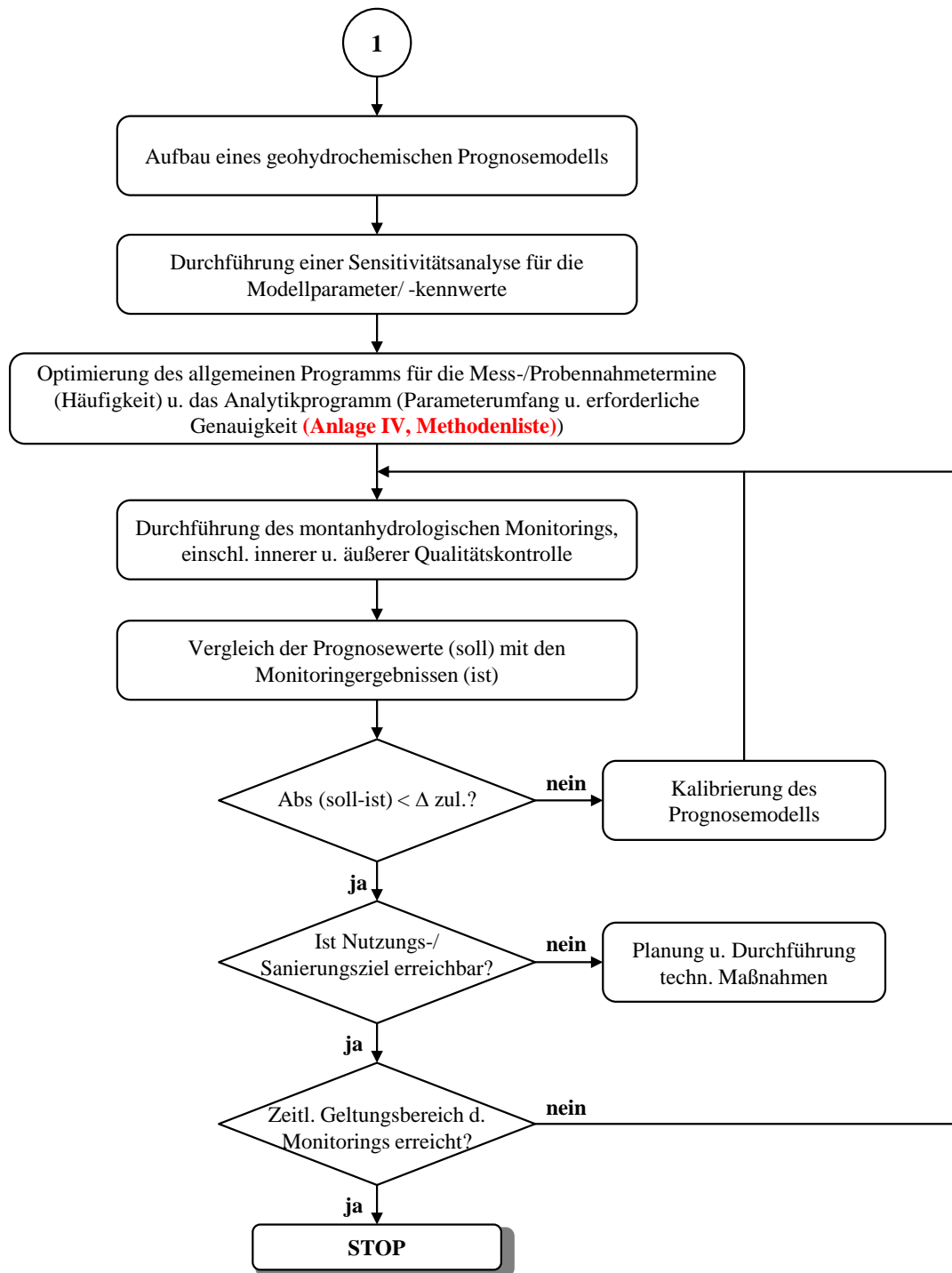


### Legende

-  Grundwasserleiter mit Bezeichnung
-  Schluffe und Tone
-  Braunkohle mit Flözbezeichnung
-  Geschiebemergel / Geschiebelehm



Die in Klammern gesetzten Zahlen stehen für die entsprechenden Kapitel bzw. Anlagen des Merkblattes



Die in Klammern gesetzten Zahlen stehen für die entsprechenden Kapitel bzw. Anlagen des Merkblattes



## Übersicht der Unterlagen zum MHM-Merkblatt

MHM-Merkblatt		MHM-Merkblatt (Textteil)									
		Anlage I: Stratigraphie									
		Anlage II: Vorgehensweise bei der Erstellung eines Betreiberplanes zum Erreichen der Sanierungsziele und Sanierungszielwerte									
		Anlage III: Übersicht der Unterlagen zum MHM-Merkblatt									
		Anlage IV: Übersicht der MHM-Analysenprogramme									
		Anlage V: Abkürzungsverzeichnis									
		Anlage VI-a: Methodenliste Wasser									
		Anlage VI-b: Methodenliste Feststoff									
		Anlage VII: Glossar									
		Anhang 1: Grundwasser		Anhang 2: Oberflächengewässer		Anhang 3: Bodenwasser/Bodenluft		Anhang 4: Feststoff			
		Titel		Titel Seen		Titel Fließgewässer		Titel			
Errichtung und Instandhaltung von Messstellen	Errichtung/Abnahme	Anhang 1.1: Errichtung und Abnahme von Grundwassermessstellen		Anhang 2.1: Errichtung und Abnahme von Oberflächenwassermessstellen				Anhang 3.1: Errichtung und Abnahme von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen - Horizontaler Einbau		Anhang 4.1: Errichtung und Abnahme von Erosionsmessstellen	
		Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung				Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung	
		Anlage 1: Vorgaben zur Errichtung von Grundwassermessstellen		Anlage 1: Vorgaben zur Errichtung und Abnahme von Oberflächenwassermessstellen				Anlage 1: Schema horizontaler Einbau			
		Anlage 2: Varianten Geländeabschluss/ Messstellenköpfe						Anhang 3.2: Errichtung und Abnahme von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen - Vertikaler Einbau			
	Anlage 3: Muster-Messstellenpass		Leistungsbeschreibung								
	Eignung							Anhang 3.3: Eignungsprüfung vorhandener Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen			
								Leistungsbeschreibung			
	Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung von Messstellen	Anhang 1.2: Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung von GWM		Anhang 2.2: Wartung und Reparatur von Oberflächenwassermessstellen				Anhang 3.4: Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung von Bodenwasser-/Bodenluftmessstellen		Anhang 4.2: Wartung und Reparatur von Erosionsmessstellen	
		Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung				Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung	
		Anlage 1: Vorgaben zur Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung		Anlage 1: Vorgaben zur Wartung und Reparatur				Anlage 1: Vorgaben zur Wartung, Reparatur bzw. Regenerierung von Bodenwasser- und Bodenluftmessstellen		Anlage 1: Vorgaben zur Wartung und Reparatur von Erosionsmessstellen	
		Anlage 2: Varianten Geländeabschluss/ Messstellenköpfe									
	Probennahme und Analytik, quantitative Messungen	Probennahme und Analytik	Anhang 1.3: Grundwasserprobennahme und -analytik		Anhang 2.3: Seewasserprobennahme und -analytik		Anhang 2.4: Fließgewässerprobennahme und -analytik		Anhang 3.5: Betrieb von Bodenwasser-Messstellen Bestimmung des Bodenwassergehaltes, Probenahme von Bodenluft und Bodenwasser, Laboranalytik		Anhang 4.3: Erosionsmessstellen: Entnahme von Wasser- und Sedimentproben, Laboranalyse der Wasser- und Sedimentproben
Leistungsbeschreibung			Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung		Leistungsbeschreibung		
Anlage 1: Vorgaben der Grundwasserprobennahme und -analytik			Anlage 1: Vorgaben der Seewasserprobennahme und -analytik		Anlage 1: Vorgaben der Fließgewässerprobennahme und -analytik		Anlage 1: Vorgaben der Bodenwassergehaltsbestimmung		Anlage 1a/1b: Vorgaben der Probennahme an Erosionsmessstellen		
Anlage 2: Grundwasseranalytik - Analysenprogramm			Anlage 2: Seewasseranalytik - Analysenprogramm		Anlage 2: Fließgewässeranalytik - Analysenprogramm		Anlage 2a/2b: Vorgaben der Bodenwasserprobennahme		Anlage 2a/2b: Laboranalytik an Erosionsmessstellen		
Anlage 3: Probennahmeprotokoll Grundwasser			Anlage 3: Probennahmeprotokoll Seewasser		Anlage 3: Probennahmeprotokoll Fließgewässer		Anlage 3a/3b: Bodenwasseranalytik		Anhang 4.4: Probennahme und Analytik von Feststoffen aus der Bodenzone und dem Grundwasserbereich		
Anlage 4: Probenübergabeprotokoll Grundwasser			Anlage 4: Probenübergabeprotokoll Seewasser		Anlage 4: Probenübergabeprotokoll Fließgewässer		Anlage 4a/4b: Vorgaben der Bodenluftprobennahme		Leistungsbeschreibung		
Anlage 5: Auswertung der Grundwasserprobennahmedaten							Anlage 5a/5b: Bodenluftanalytik		Anlage 1: Vorgaben der Linerkernprobennahme und -analytik		
quantitative Messungen		Anhang 1.4: Grundwasserstandsmessung				Anhang 2.5: Wasserstandsmessung an Lattenpegeln, Durchfluss- bzw. Zu- und Abflussbestimmungen					
						Leistungsbeschreibung					
						Anlage 1: Vorgaben zur Durchfluss-, Zu- und Abflussbestimmung					
								Anlage 2: Analytik Linerkernproben - Analysenprogramm			
								Anhang 4.5: Probennahme und Analytik von Sedimenten aus Oberflächengewässern			
								Leistungsbeschreibung			
								Anlage 1: Vorgaben der Probennahme und Analytik von Sedimenten aus Oberflächengewässern			
								Anlage 2: Analytik der Sedimente aus Oberflächengewässern - Analysenprogramm			
Anlage 3: Probennahme- und Probenübergabeprotokoll Sedimente aus Oberflächengewässern											
Qualitäts-sicherung		Anhang 1.5: Prüfprotokoll für die Vor-Ort-Kontrolle der Grundwasserprobennahme		Anhang 2.6: Prüfprotokoll für die Vor-Ort-Kontrolle der Seewasserprobennahme		Anhang 2.7: Prüfprotokoll für die Vor-Ort-Kontrolle der Fließgewässerprobennahme					

# Übersicht MHM-Analysenprogramme

## Anlage IV zum MHM-Merkblatt

[illegible]

Abkürzung	Bedeutung
ACI	Acidität
ALK	Alkalinität
AG	Auftraggeber
AN	Auftragnehmer
BLS	Blattschnitt
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
$d_{BL}$	Durchmesser der Bohrung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DN	Rohr-Innendurchmesser (Nenndurchmesser)
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.
DWD	Deutscher Wetterdienst
e	Epilimnion (Probe)
ET	Entnahmetiefe = Einbautiefe GW-Probennahmetechnik
FD	Frequency Domain
$F_F$	Filterflächenfaktor
FOK	Filterrohroberkante
FUK	Filterrohrunterkante
FW	Wasserprobe aus einem Fließgewässer
g	grundnah, über Grund (Probe)
GG-Messung	Gamma-Gamma-Dichtemessung (GG-Dichte-Log): radiometrisches Verfahren mit radioaktiver Quelle z. B. zur Filterkieskontrolle
GOK	Geländeoberkante
GP	Grundprogramm (Analytik)
GPS	Global Positioning System (Globales Positionsbestimmungssystem)
GR-Messung	Gammamessung (Gamma-Ray-Log): radiometrisches Verfahren z. B. Ermittlung der Lage von Tonsperren
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
h	Hypolimnion (Probe)
HW	Hochwert
i	Mischprobe
IBF	Ionenbilanzfehler
IC	Ion Chromatography (Ionenchromatographie)
ICP	Inductively Coupled Plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
$K_B$	Basekapazität
$k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert (hydraulische Leitfähigkeit)
KP	Kurzprogramm (Analytik)
$K_S$	Säurekapazität
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LB	Leistungsbeschreibung
$L_F$	Länge der Filterkiesschüttung einer GWM
$L_{FR}$	Länge des Filterrohres einer GWM
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquids (Leichtphase)
LMBV	Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH
LV	Leistungsverzeichnis
m	Metalimnion (Probe)
MB	Monitoringbereich
MHM	Montanhydrologisches Monitoring
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
mo	Monimolimnion (Probe)
MP	Messpunkt
MS	Messstelle
NAN	Nachauftragnehmer
NHN	Normalhöhen Null
NN-Messung	Neutron-Neutron-Log: radiometrisches Verfahren z. B. zur Bestimmung des Wasseranteils im Ausbau (GW-Spiegel)
NP	Neutralisationspotential
o	oberflächennah, Oberfläche (Probe)
OW	Oberflächenwasser
QMH	Qualitätsmanagement-Handbuch
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
PE-HD/HDPE	Polyethylen-High Density (deutsch: Polyethylen mit hohem Härtegrad)
PN	Probennahme

Abkürzung	Bedeutung
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-U	Polyvinylchlorid hart
q	messstellenspezifische Ergiebigkeit
Q <sub>p</sub>	Pumpenförderstrom
RL	Restloch
ROK	Rohroberkante
RW	Rechtswert
S	Sedimentanalyse
s	Grundwasserspiegelabsenkung (Hydrogeologie)
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SFV	Säurefreisetzungsversuch
SM	Schwermetalle
SP	Sonderprogramm (Analytik)
s <sub>p</sub>	Prognostizierte Grundwasserspiegelabsenkung
t <sub>AP</sub>	Zeitaufwand für das Abfüllen und Präparieren der Grundwasserprobe
TDR	Time Domain Reflectometry
t <sub>EA</sub>	Zeitaufwand für den Ein- und Ausbau der Probennahme- und Messtechnik
TIC	Total Inorganic Carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TK	Topographische Karte
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TP	Tiefenprofil
t <sub>PN</sub>	Gesamtzeit für die Entnahme einer Grundwasserprobe
t <sub>VA</sub>	Zeitaufwand für die Vor-Ort-Analytik
UG	Redoxspannung/Redoxpotential, gemessen mit Referenzelektrode (z. B. Ag/AgCl)
UH	Redoxspannung/Redoxpotential, bezogen auf Normal-Wasserstoffelektrode
UK	Unternehmenskontrolleur der LMBV
VD-Test	Vollrohr-Dichtheits-Test
V <sub>F</sub>	abzupumpendes Fördervolumen
V2A	nichtrostender Stahl / Edelstahl
z <sub>epi</sub>	Tiefe des Epilimnions
z <sub>eu</sub>	Tiefe der euphotischen Zone
z <sub>p</sub>	Lage des Packers, bezogen auf die halbe Länge des Packers in m u. MP
ZPA	Zusatzprogramm Altlasten
ZPB	Zusatzprogramm Biologie
ZPBA	Zusatzprogramm Betonaggressivität
ZPIa	Zusatzprogramm In-Lake-Maßnahme Programm a
ZPIb	Zusatzprogramm In-Lake-Maßnahme Programm b
ZPK	Zusatzprogramm Kontrolluntersuchungen
ZPN	Zusatzprogramm neutrale Wässer pH > 7
ZPO	Zusatzprogramm geringe Sauerstoffkonzentration: O <sub>2</sub> (OW) < 3 mg/L; O <sub>2</sub> (GW) < 1 mg/L
ZPV	Zusatzprogramm Versauerung: pH < 5
Z <sub>w</sub>	Grundwasserspiegellage (Grundwasserstand)

## Methodenliste Wasseranalytik (einschließlich Eluate)

1	Übersicht der Bestimmungsmethoden .....	2
2	Ergänzende Verfahrensvorschriften.....	10
2.1	TIC-Analytik .....	10
2.1.1	TIC-Analytik bei Grundwasserproben.....	10
2.1.2	TIC-Analytik bei Seewasserproben .....	10
2.1.3	TIC-Analytik bei Fließgewässerproben.....	10
2.2	Ionenbilanzfehler.....	10
2.3	Verfahrensvorschrift: Effektive Acidität ( $ACI_{eff,pH}$ ) .....	11
2.3.1	Allgemeines .....	11
2.3.2	Geräte .....	12
2.3.3	Chemikalien .....	12
2.3.4	Durchführung der Bestimmung.....	12
2.3.5	Berechnung.....	13
2.3.6	Störungen, Bestimmungsgrenze und Messunsicherheit des Verfahrens .....	13
2.4	Verfahrensvorschrift: Potenzielle Acidität ( $ACI_{pot}$ ) .....	14
2.4.1	Grundlagen .....	14
2.4.2	Näherungsrechnung.....	14
2.4.3	Modellgestützte Berechnung mit PHREEQC .....	15
2.4.4	Fazit .....	17
2.5	Verfahrensvorschrift: pH-Wert nach Belüftung ( $pH_{ox}$ ) .....	18
2.5.1	Grundlagen .....	18
2.5.2	Berechnung.....	18
2.5.3	Beispiel .....	22
2.5.4	Fazit .....	25
2.6	Verfahrensvorschrift: Ammoniakberechnung ( $NH_3$ ) .....	25
2.6.1	Grundlagen .....	25
2.6.2	Berechnung.....	26
2.7	Quellenverzeichnis.....	26

Stand 2018

# 1 Übersicht der Bestimmungsmethoden

(Die Gleichwertigkeit alternativer Bestimmungsmethoden ist vom Labor (AN) nachzuweisen)

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
<u>Feld-Untersuchungen</u>		
pH-Wert	DIN EN ISO 10523:2012-04	-
Elektrische Leitfähigkeit (25 °C)	DIN EN 27888:1993-11	-
Wassertemperatur	DIN 38404-4:1976-12	-
Sauerstoff	DIN EN ISO 5814:2013-02	-
Redoxspannung $U_H$	DIN 38404-6:1984-05	-
Trübung (Tiefenprofil)	DIN EN ISO 7027:2000-04: Verfahren mit 90°-Streulichtmessung (Weißlicht oder Infrarot-Anregung) anzugebende Einheit: NTU oder FNU	-
Sichttiefe	DIN EN ISO 7027:2000-04	-
<u>Labor-Untersuchungen</u>		
Geruch nach Ansäuern	DIN 4030-2:2008-06	-
Gesamt trockenrückstand	DIN 38409-1:1987-01	1 mg/L
Filtrattrockenrückstand°	DIN 38409-1:1987-01	1 mg/L
abfiltrierbare Stoffe	DIN 38409-2:1987-03	1 mg/L
Säurekapazität $K_{S\ 4,3}$ (pH 4,3)	DIN 38409-H7-2	0,01 mmol/L
Säurekapazität $K_{S\ 8,2}$ (pH 8,2)	DIN 38409-H7-1	0,01 mmol/L
Basekapazität $K_{B\ 8,2}$ (pH 8,2)	DIN 38409-H7-4-1:2005-12 <sup>1)</sup>	0,01 mmol/L
Basekapazität $K_{B\ 4,3}$ (pH 4,3)	DIN 38409-H7-3:2005-12 <sup>1)</sup>	0,01 mmol/L
Gesamthärte	DIN 38409-6:1986-01	0,1 mmol/L
Carbonathärte	DIN EN ISO 9963-2:1996-02 bzw. aus Hydrogencarbonatbestimmung (DIN 38409-7:2005-12)	0,1 mmol/L
Nichtcarbonathärte	DIN 4030-2:2008-06	-

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
TIC <sup>16)</sup>	analog DIN EN 1484:1997-08	1 mg/L
TOC	DIN EN 1484:1997-08	0,5 mg/L
DOC°	DIN EN 1484:1997-08	0,5 mg/L
Stickstoff-gesamt	DIN EN 12260:2003-12 DIN EN 25663:1993-11+Nitrat-N+Nitrit-N	0,3 mg/L
Stickstoff-gesamt-gelöst°	DIN EN 12260:2003-12 DIN EN 25663:1993-11+Nitrat-N+Nitrit-N	0,3 mg/L
Ammonium-Stickstoff°	DIN 38406-5:1983-10 (fotometrisch) DIN EN ISO 11732:2005-05 (FIA) DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC) <sup>2)</sup>	0,04 mg/L
Nitrat-Stickstoff°	DIN 38405-29:1994-11 (fotometrisch) DIN EN ISO 10304-1:2009-07 (IC) DIN EN ISO 13395:1996-12 (FIA) DIN 38405-9:2011-09 (Rundküvettest)	0,2 mg/L
Nitrit-Stickstoff°	DIN EN 26777:1993-04 (fotometrisch) DIN EN ISO 10304-1:2009-07 (IC) DIN EN ISO 13395:1996-12 (FIA)	0,03 mg/L
Σ anorganischer Stickstoff	rechnerisch: Ammonium-N + Nitrat-N + Nitrit-N	0,3 mg/L
Ammoniak	siehe Kap. 2.6	-
o-Phosphat-Phosphor°	DIN EN ISO 6878:2004-09 (fotometrisch) DIN EN ISO 15681-1:2005-05 (FIA)	0,005 mg/L
Phosphor-gesamt <sup>3)</sup>	DIN EN ISO 6878:2004-09 (fotometrisch) DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP) DIN EN ISO 15681:2005-05	0,010 mg/L
Calcium°	DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP) DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC)	0,5 mg/L
Magnesium°	DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP) DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC)	0,5 mg/L
Natrium°	DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP) DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC)	0,5 mg/L

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
Kalium°	DIN EN ISO 11885:2009-09 (ICP) DIN EN ISO 14911:1999-12 (IC)	0,5 mg/L
Chlorid°	DIN EN ISO 10304-1:2009-07	10 mg/L
Fluorid-gesamt	DIN 38405-4: 1985-07 DIN EN ISO 10304-1:2009-07	0,2 mg/L
Fluorid-gelöst°	DIN 38405-4: 1985-07 DIN EN ISO 10304-1:2009-07	0,2 mg/L
Sulfat°	DIN EN ISO 10304-1:2009-07	20 mg/L
Sulfid, leicht freisetzbar	DIN 38405-27:2017-10	0,1 mg/L
Silizium°	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,5 mg/L
Aluminium-gesamt	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Aluminium-gelöst°	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Eisen-gesamt	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Eisen-gelöst°	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Eisen(II)° 4)	DIN 38406-1:1983-05	0,1 mg/L
Mangan-gesamt	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Mangan-gelöst°	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Chlorophyll a / Phaeophytin	DIN 38412-16:1985-12	0,1 µg/L
Effektive Acidität ( $ACI_{eff,pH}$ )	siehe Kap. 2.3	0,01 mmol/L
Potenzielle Acidität ( $ACI_{pot}$ )	siehe Kap. 2.4	-
pH <sub>ox</sub>	siehe Kap. 2.5	-
Hydrogencarbonat	DIN 38409-7:2005-12 bzw. analog DIN EN 1484:1997-08	-
CO <sub>2</sub> , gelöstes Kohlendioxid	DIN 38409-7:2005-12 bzw. analog DIN EN 1484:1997-08	-
CO <sub>2</sub> , kalklösend	DIN 4030-2:2008-06	-
KMnO <sub>4</sub> -Verbrauch°	DIN 4030-2:2008-06	-



Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
<i>Schwermetalle / Metalle</i>		
Arsen°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,005 mg/L
Blei°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,005 mg/L
Cadmium°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,25 µg/L
Chrom°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,05 mg/L
Kupfer°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,02 mg/L
Nickel°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,02 mg/L
Zink°	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,3 mg/L
<i>Altlastenparameter</i>		
KW-Index (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	DIN EN ISO 9377-2:2001-07	0,1 mg/L
BTEX <sup>5)</sup>	DIN EN ISO 17943:2016-10 DIN 38407-43:2014-10	0,5 µg/L (einzeln)
PAK (EPA) <sup>6)</sup>	DIN EN ISO 17993:2004-03 DIN 38407-39:2011-09	GW: 0,005 µg/L (einzeln) OW: 0,01 µg/L
Phenolindex	DIN EN ISO 14402:1999-12 DIN 38409-16:1984-06	0,01 mg/L
Alkylphenole <sup>7)</sup>	DIN 38407-27:2012-10	0,1 µg/L (einzeln)
Triazine <sup>8) 15)</sup>	DIN EN ISO 10695:2000-11	0,05 µg/L (einzeln)
Chlorpestizide <sup>9)</sup>	DIN EN ISO 6468:1997-02	0,1 µg/L (einzeln)
LHKW <sup>10)</sup>	DIN EN ISO 10301:1997-08	0,5 µg/L (einzeln)
AOX	DIN EN ISO 9562:2005-02	0,01 mg/L

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
Cyanide, gesamt	DIN 38405-13:2011-04 DIN EN ISO 14403:2012-10	0,01 mg/L
Chlorbenzene	DIN EN ISO 10301:1997-08 DIN EN ISO 6468 1997-02 DIN EN 16693-2015-12 DIN 38407-37:2013-11	-
CSB	DIN 38409-41:1980-12 DIN 38409-44:1992-05 DIN ISO 15705:2003-01	15 mg/L 5 mg/L 15 mg/L
BSB <sub>5</sub>	DIN EN 1899-1:1998-05 DIN EN 1899-2:1998-05	-
PCB <sup>11)</sup>	entspr. DIN 38407-3:1998-07 DIN EN ISO 6468:1997-02	0,05 µg/L (Summe)
Quecksilber <sup>13)</sup>	DIN EN ISO 12846:2012-08 DIN EN ISO 17852:2008-04	0,1 µg/L
Cobalt <sup>13)</sup>	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,005 mg/L
Barium <sup>13)</sup>	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,1 mg/L
Thallium <sup>13)</sup>	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,01 mg/L
Bor <sup>13)</sup>	DIN EN ISO 11885:2009-09	0,01 mg/L
Uran <sup>13)</sup>	DIN EN ISO 11885:2009-09 DIN EN ISO 17294-2:2017-01	0,001 mg/L
Dibutylzinn (DBT)	DIN EN ISO 17353:2005-11	<sup>12)</sup>
Tributylzinn (TBT)	DIN EN ISO 17353:2005-11	<sup>12)</sup>
Carbamazepin <sup>14)</sup>	DIN 38407-47:2017-07	0,025 µg/L
Propyphenazon <sup>14)</sup>	DIN 38407-47:2017-07	0,025 µg/L
Primidon <sup>14)</sup>	DIN 38407-47:2017-07	0,025 µg/L
Acetylaminoantipyrin <sup>14)</sup>	DIN 38407-47:2017-07	0,025 µg/L
SAK 254 (Spektraler Absorptionskoeffizient)	DIN 38404-3:2005-07	-
Toxizitätstests (Daphnientest, Grünalgentest)	DIN 38412-30:1989-03, DIN 38412-33:1991-03	-

Parameter	Methode	Bestimmungsgrenze
<i>Bakterien</i>		
Intestinale Enterokokken	<u>für alle Untersuchungen außer TrinkwV</u> DIN EN ISO 7899-1:1999-07 DIN EN ISO 7899-2:2000-11	12)
	<u>für Untersuchung gemäß TrinkwV 2011:</u> DIN EN ISO 7899-2:2000-11 <i>Alternativ:</i> Chromocult®-Enterokokken-Agar Enterolert®-DW/Quanti-Tray	12)
Escherichia coli	<u>für alle Untersuchungen außer TrinkwV</u> DIN EN ISO 9308-1:2017-09 DIN EN ISO 9308-3:1999-07 DIN EN ISO 9308-2:2014-06 DIN 38411-6:1991-06	12)
	<u>für Untersuchung gemäß TrinkwV 2011:</u> DIN EN ISO 9308-1: 2017-09 <i>Alternativ:</i> Colilert®-18/Quanti-Tray®a	12)

- ° Verwendung der membranfiltrierten Proben (0,45 µm). Alle anderen Analysen werden an der unfiltrierten Probe durchgeführt.
- 1) Begrenzung der Anwendbarkeit auf Wasser, in dem eine Störung durch Ausfällung von Schwermetallhydroxiden, -carbonaten und Calciumcarbonaten nicht auftritt, entfällt. Infolgedessen wird die Titration grundsätzlich ohne Zusatz von Tartrat-Citrat-Lösung durchgeführt.
- 2) Bei hoher Eisenkonzentration und geringer Ammoniumkonzentration zu bevorzugen (keine DIN-Methode!).
- 3) Bei Grundwasseranalysen Phosphor-gesamt aus der filtrierten Probe bestimmen.
- 4) Für die Eisen(II)-Bestimmung ist die Probe unbedingt vor Ort zu filtrieren und anzusäuern (alternativ für Proben mit bis zu 10-facher Verdünnung: Schnelltest auf Konzentrationsbereich; filtrierte, ggf. verdünnte Probe in Ammoniumacetatpuffer-Lösung geben und den Inhalt eines HACH-Reagenzpackchen zusetzen, fotometrische Messung im Labor, bei höherer als 10-facher Verdünnung: Analyse im Labor aus der gasdicht verschlossenen TIC-Flasche)
- 5) Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m,p-Xylol, o-Xylol
- 6) Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylene

- 7) Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 2,3-Dimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2,5-Dimethylphenol, 2,6-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol
- 8) Desisopropylatrazin, Desethylatrazin, Desethylterbuthylazin, Simazin, Atrazin, Propazin, Terbuthylazin, Sebuthylazin, Desmetryn, Metribuzin, Ametryn, Prometryn, Terbutryn, Cyanazin, Hexazinon
- 9) alpha-Hexachlorcyclohexan, beta-Hexachlorcyclohexan, gamma-Hexachlorcyclohexan, delta-Hexachlorcyclohexan, epsilon-Hexachlorcyclohexan, Heptachlor, Aldrin, Isodrin, Dieldrin, Endrin, Endosulfan I, Endosulfan II, o,p'-Dichlordiphenyldichlorethen, p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen, o,p'-Dichlordiphenyldichlorethan, p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan, o,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan, p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan, Heptachlor-epoxid, cis-Chlordan, trans-Chlordan, Hexachlorbenzol
- 10) Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, cis-1,2-Dichlorethen
- 11) 2,4,4'-Trichlorbiphenyl, 2,2'.5.5'-Tetrachlorbiphenyl, 2,2'.4.5.5'-Pentachlorbiphenyl, 2,2'.3.4.4.5'.5-Hexachlorbiphenyl, 2,2'.4.4'.5.5'-Hexachlorbiphenyl, 2,2'.3.4.4'.5.5'-Heptachlorbiphenyl
- 12) ist entsprechend Anwendungsfall festzulegen
- 13) Bestimmung Parameter-gelöst: Verwendung der filtrierten Probe,  
Bestimmung Parameter-gesamt: Verwendung der unfiltrierten Probe (ist die Trübung >1,5 FNU: Analyse nach Aufschluss)
- 14) Probenflasche muss vollständig gefüllt sein
- 15) Bei Vorhandensein von suspendierten Stoffen Verwendung der filtrierten Probe sonst Verwendung der unfiltrierten Probe
- 16) Anwendung der unter Kap. 2.1 vorgegebenen Vorgehensweise bei der TIC-Analytik

Folgende Verordnungen bzw. Richtlinien sind bei der Analytik und der Bewertung der Ergebnisse zu berücksichtigen:

für Oberflächenwässer:

- Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), 20.06.2016
- RAKON-Liste (LAWA-AO Rahmenkonzeption Monitoring, Teil B: Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier II: Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalisch-chemische Qualitätskomponenten zur unterstützenden Bewertung von Wasserkörpern entsprechend EG-WRRL.
- RICHTLINIE 2008/105/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG.

- RICHTLINIE 2013/39/EU DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik.

für Grundwasser:

- Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV), Nov. 2010.

für Abwasser:

- Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV), März 1997.

## **2 Ergänzende Verfahrensvorschriften**

### **2.1 *TIC-Analytik***

#### **2.1.1 TIC-Analytik bei Grundwasserproben**

Proben für die TIC-Analyse müssen noch am Tag der Grundwasserprobennahme bzw. spätestens 24 h nach der Probennahme analysiert werden, wobei eine manuelle Probenaufgabe zu erfolgen hat (Vermeidung von Verfälschungen der TIC-Konzentration durch Standzeit des nicht gasdichten Probengefäßes im Autosampler). Wird die TIC-Analyse erst am Tag nach der Probennahme durchgeführt, sind durch das Labor Maßnahmen zu ergreifen, die bis zum Beginn der Analytik den Gasaustausch der Wasserprobe mit der Atmosphäre minimieren. Dies können z. B. die kühle Lagerung der Schliffflaschen unter Wasser bei ca. 4-10°C unter Verwendung von Klemmen, welche ein Lösen des Schliffstopfens aus dem Schliffflaschenhals verhindern, sein.

#### **2.1.2 TIC-Analytik bei Seewasserproben**

Proben für die TIC-Analyse müssen noch am Tag der Seewasserprobennahme bzw. spätestens 24 h nach der Probennahme analysiert werden, wobei mindestens für die über-Grund-Proben eine manuelle Probenaufgabe zu erfolgen hat (Vermeidung von Verfälschungen der TIC-Konzentration durch Standzeit des nicht gasdichten Probengefäßes im Autosampler). Wird die TIC-Analyse erst am Tag nach der Probennahme durchgeführt, sind durch das Labor Maßnahmen zu ergreifen, die bis zum Beginn der Analytik den Gasaustausch der Wasserprobe mit der Atmosphäre minimieren. Dies können z. B. die kühle Lagerung der Schliffflaschen unter Wasser bei ca. 4-10°C unter Verwendung von Klemmen, welche ein Lösen des Schliffstopfens aus dem Schliffflaschenhals verhindern, sein.

#### **2.1.3 TIC-Analytik bei Fließgewässerproben**

Proben für die TIC-Analyse müssen noch am Tag der Fließgewässerprobennahme bzw. spätestens 24 h nach der Probennahme analysiert werden. Wird die TIC-Analyse erst am Tag nach der Probennahme durchgeführt, sind durch das Labor Maßnahmen zu ergreifen, die bis zum Beginn der Analytik den Gasaustausch der Wasserprobe mit der Atmosphäre minimieren. Dies können z. B. die kühle Lagerung der Schliffflaschen unter Wasser bei ca. 4-10°C unter Verwendung von Klemmen, welche ein Lösen des Schliffstopfens aus dem Schliffflaschenhals verhindern, sein.

### **2.2 *Ionenbilanzfehler***

Die Bestimmung der Ionenbilanzen erfolgt unter Berücksichtigung der möglichen Komplexbildungen (speziiert) mit Hilfe eines geochemischen Programms (z. B. MINTQA2, PHREEQC oder gleichwertig). Dabei ist die Art und Weise der Bestimmung des Hydrogencarbonats (aus  $K_S$ -Wert, aus TIC/pH-Wert, ionenchromatographisch) anzugeben.

Der auszuweisende Ionenbilanzfehler ( $\Delta IB$ ) wird aus den Summen der Äquivalentkonzentrationen der Kationen [ $\Sigma K(eq)$ ] und der Anionen [ $\Sigma A(eq)$ ] wie folgt berechnet:

$$\Delta IB = \frac{\{\Sigma K(eq) - \Sigma A(eq)\}}{\{\Sigma K(eq) + \Sigma A(eq)\}} \cdot 100\%$$

## 2.3 **Verfahrensvorschrift: Effektive Acidität ( $ACI_{eff,pH}$ )**

Laborative Bestimmungsmethode: Die effektive Acidität kann analytisch bestimmt werden, indem die Probe nach vollständiger Elimination der Carbonat-Alkalinität durch Kochen mit  $H_2O_2$  vollständig oxidiert wird und dadurch sämtliche Protonen in Lösung gebracht werden. Diese werden anschließend mit Natronlauge bis zu einem vorgegebenen Referenz-pH-Wert (pH 4,3, pH 7,0 oder pH 8,2) titriert. Die Auswertung berücksichtigt die in der Probe vorhandene Alkalinität und die bis zum Abschluss aller Oxidationsreaktionen freigesetzte Acidität.

Das Verfahrensprinzip folgt der international anerkannten Bestimmungsmethode der „Hot Acidity“, welche die tatsächliche Netto-Acidität eines Wassers für den Referenzzustand im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (unter der Voraussetzung vollständiger Oxidation aller reduzierten Inhaltsstoffe) bestimmt [Kirby & Cravotta 2005; Eaton et al. 1995].

Dieses laborative Verfahren ist zur Bestimmung der effektiven (Netto-)Acidität von bergbaulich beeinflussten Grundwässern, die in Kontakt mit Oberflächenwasser bzw. mit der Atmosphäre gelangen, besonders gut geeignet, wobei negative Werte als solche korrekt dokumentiert werden müssen, denn es gilt:  $(-ACI_{eff,pH7}) = (ALK_{eff,pH7})$  [mmol/L].

### 2.3.1 Allgemeines

Erfasst wird die freie Acidität ( $H^+$ -Ionen,  $HSO_4$ -Ionen; praktisch relevant nur bei  $pH < 3,5$ ) und die potentielle Acidität der gelösten Metalle. Dies sind im Bereich des MHM im Wesentlichen das zwei- und dreiwertige Eisenion sowie das dreiwertige Aluminiumion, in Einzelfällen auch das zweiwertige Manganion.

Durch den Säurezusatz und das anschließende Kochen wird vorhandenes Hydrogencarbonat als Kohlendioxid vollständig aus der Probe entfernt. Dadurch wird eine Unterbestimmung der potentiellen Acidität des zweiwertigen Eisens in anoxischen Wässern insbesondere bei merklichen Konzentrationen an Hydrogencarbonat unterbunden. Der Zusatz von Wasserstoffperoxid im deutlichen Überschuss bewirkt eine vollständige Oxidation des vorhandenen zweiwertigen Eisens. Hierbei bildet sich Ferroxhyhit ( $\delta$ - $FeOOH$ ), das stöchiometrisch zur gleichen freigesetzten Acidität wie natürlich entstehendes Ferrihydrit ( $5 Fe_2O_3 \cdot 9 H_2O$ ), und Goethit ( $\alpha$ - $FeOOH$ ) führt. Die gleichzeitig auftretende Oxidation gelöster organischer Verbindungen (Fentons Reagenz) stört die Aciditätsbestimmung nicht. Durch das Kochen wird neben dem Kohlendioxid auch nicht umgesetztes Peroxid entfernt.

Die Titration sollte dynamisch erfolgen (langsam in der Nähe des Endpunktes) und der Endpunkt nicht in weniger als 10 Minuten erreicht sein. Die Bedeutung einer langsamen Annäherung an den Endpunkt der Titration nimmt zu, wenn dieser statt auf den pH-Wert 8,2 auf den pH-Wert 7,0 festgelegt wird. Ein Zusatz einer die Metallionen maskierenden Lösung

(Natriumcitrat-Kaliumnatriumtartrat-Lösung) analog DIN 38409-7:2005-12 erfolgt selbstverständlich nicht.

### 2.3.2 Geräte

- Titriersystem
- pH-Elektrode und Temperaturfühler
- 150 ml-Becherglas
- Pipette oder Dosierer (5 mL)
- Messzylinder 100 mL
- Heizplatte
- Pasteurpipetten und Uhrgläser (zum Abdecken des Becherglases)

### 2.3.3 Chemikalien

- 0,1 M (0,01 M) Natriumhydroxidlösung, NaOH, (fertige Lösung, eingestellt auf Titer 1,000)
- 0,01 M Schwefelsäure (fertige Lösung, eingestellt auf Titer 1,000)
- ca. 30 % Wasserstoffperoxid-Lösung, p. a. (Bei Einsatz der konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösung sind Schutzbrille und Schutzhandschuhen zu tragen!)
- Kaliumhydrogenphthalat,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (als primärer Standard), Molmasse 204,228 g/mol

### 2.3.4 Durchführung der Bestimmung

- 100 mL der homogenisierten Probe (Messzylinder) in das Titriergefäß geben,
- **Beachte: Die Titration erfolgt bei Proben mit sandigen oder schluffigen Ablagerungen nach Dekantieren.**
- pH-Wert messen,
- wenn  $\text{pH} > 4$ : durch wiederholte Zugabe von genau 5 mL 0,01 M Schwefelsäure pH-Wert unter pH 4 senken, zugegebenes Volumen protokollieren,
- Sensoren entfernen, Probe vom Magnetrührer nehmen und fünf Tropfen der 30 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugeben,
- Pasteurpipette als Siedekapillare dazu, mit Uhrglas abdecken und Probe 2-5 min auf Heizplatte kochen [alternativ: auf 35 °C erwärmt und 15 min mit ca. 30 L/h belüften],
- im Wasserbad abkühlen auf Raumtemperatur (Uhrglas muss nicht abgespült werden),
- dynamische Titration (langsam bei Annäherung an den Endpunkt) mit 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung bis zum vorgegebenen pH-Wert, Gesamtdauer mindestens 10 min,
- ist vor Beginn der Titration der pH-Wert  $> 6$  oder die Acidität  $< 1 \text{ mmol/L}$ , wird die Titration mit 0,01 M NaOH-Lösung wiederholt.



### 2.3.5 Berechnung

$$ACI_{eff,pH} = \left( \frac{V_{NaOH}}{V_{Probe}} * c_{NaOH} \right) - \left( \frac{V_{H^+}}{5ml} * 1 \frac{mmol}{L} \right)$$

mit:  $ACI_{eff,pH}$  effektive Acidität bis zum Ziel-pH-Wert [mmol/L]

$V_{NaOH}$  titriertes Volumen der NaOH-Lösung [mL]

$V_{Probe}$  eingesetztes Probenvolumen [mL]

$c_{NaOH}$  Molarität der NaOH-Lösung

$V_{H^+}$  zugegebenes Volumen der 0,01 M Schwefelsäure [mL]

mit 5 mL 0,01 M  $H_2SO_4$  = 0,1 mmol<sub>eq</sub>  $H^+$ ; eine einmalige Zugabe zu 0,1 L Probe entspricht daher 1 mmol<sub>eq</sub>/L  $H^+$

Berechnungserläuterung:

0,01 M  $H_2SO_4$  = 0,01 mol/L  $H_2SO_4$  = 0,02 mol<sub>eq</sub>  $H^+$  = 20 mmol<sub>eq</sub>  $H^+$   
(bezogen auf 1 L  $H_2SO_4$ , aber nur Zugabe von 5 mL  $H_2SO_4$   
(Faktor 200)) => 0,01 mmol<sub>eq</sub>  $H^+$  / 100 mL Probe = 1 mmol<sub>eq</sub>/L  $H^+$

Somit entsteht beim Einsatz einer 1 M  $H_2SO_4$  auf nur 25 mL Probe ein Faktor von 400 mmol<sub>eq</sub>/L  $H^+$

Je nach Fragestellung kann die Probe auf unterschiedliche pH-Werte titriert werden. In der Regel werden dies die pH-Werte 7,0 ( $ACI_{eff,7,0}$ ) oder 8,2 ( $ACI_{eff,8,2}$ ) sein. Grundsätzlich sind aber auch anderen Ziel-pH-Werte möglich. Da der zusätzliche Aufwand für die Titration einer Probe auf mehrere Ziel-pH-Werte für dieselbe Probe gering ist, können auch mehrere  $ACI_{eff}$ -Werte bestimmt werden.

Nach Berücksichtigung der Alkalinität durch Subtraktion der zugesetzten Schwefelsäuremenge kann sich ein negativer Wert für die effektive Acidität ergeben. In diesem Fall enthält die Probe mehr Alkalinität als Acidität, der Wert ist unbedingt mit dem negativen Vorzeichen anzugeben. Ergänzend dazu gilt für die effektive Alkalinität:

$$ALK_{eff,pH7} = -ACI_{eff,pH7} \quad [mmol/L]$$

### 2.3.6 Störungen, Bestimmungsgrenze und Messunsicherheit des Verfahrens

Die Bestimmung der gesamten wirksamen Acidität wird anders als bei der Bestimmung der Alkalinität (Säurekapazität,  $K_{S4,3}$ -Wert) nicht durch eine vorherige Oxidation der Probe, damit verbundener Ausgasung von Kohlendioxid, einer Absenkung des pH-Werts infolge der Hydrolyse des gebildeten Eisen(III) oder durch eine Umsetzung vorhandenen Hydrogencarbonats gestört. Unzureichendes Auskochen des Kohlendioxids führt zur Überbestimmung. Deshalb sollte durch die Säurezugabe im ersten Schritt pH 4 stabil unterschritten werden.

Die Bestimmungsgrenze für dieses Verfahren wird in Anlehnung an die Bestimmung von  $K_S$ - und  $K_B$ -Werten [DIN 38409-7:2005-12] auf 0,01 mmol/L festgelegt.

## 2.4 Verfahrensvorschrift: Potenzielle Acidität ( $ACI_{pot}$ )

### 2.4.1 Grundlagen

Der sich unter atmosphärischen Bedingungen (oxisches Milieu) einstellende potentielle Acidität  $ACI_{pot}$  ist eine unverzichtbare Kenngrößen zur Interpretation des Versauerungspotentials bergbaulich beeinflusster Grundwässer. Die Berechnung von  $ACI_{pot}$  kann entweder über eine Näherungsrechnung oder mit einem thermodynamischen Speziationsprogramm (z. B. PHREEQC) erfolgen. Die Berechnungsergebnisse entsprechen in etwa dem Ergebnis der laborativ bestimmten effektiven Acidität (siehe oben) und können daher mit dieser plausibilisiert werden.

### 2.4.2 Näherungsrechnung

Die potentielle Acidität  $ACI_{pot}$  eines anoxischen Grundwassers kann näherungsweise aus den Äquivalentkonzentrationen der Inhaltsstoffe berechnet werden. Das Ergebnis entspricht in diesem Fall der Basenkapazität  $K_{B4,3}$  der zuvor vollständig oxidierten Probe bzw. der effektiven Acidität bis pH 4,3 ( $ACI_{eff,4,3}$ ).

Für die Näherungsrechnung im Rahmen des MHM wird die modifizierte Methode von BTU/IWB [BTU & IWB 2012] mit Hinzunahme der vollständigen Oxidation von  $Mn^{2+}$  und anschließender Hydrolyse verwendet.

$$ACI_{pot} \approx [H^+] + [HSO_4^-] + 2 [Fe^{2+}] + 3 [Fe^{3+}] + 3 [Al^{3+}] + 2 [Mn^{2+}] - [HCO_3^-] \quad [mmol/L],$$

wobei  $[HCO_3^-]$  gemäß DIN 38409-H7-1/2 ermittelt wird. Diese Gleichung ist gültig für Wasserproben mit  $pH \leq 8,2$ . Bei Wasserproben mit initialem  $pH < 3,5$  ist das Hydrogensulfation  $HSO_4^-$  als Protonenlieferant zu berücksichtigen, wobei der relative Anteil des Hydrogensulfats ( $r_{HSO_4^-}$ ) an der analytisch nachgewiesenen Sulfatkonzentration näherungsweise mit folgender Gleichung als Funktion des pH-Wertes berechnet werden kann [BTU & IWB 2012]:

$$r_{HSO_4^-} = -0,036 (pH)^3 + 0,452 (pH)^2 - 1,905 (pH) + 2,678$$

Dieses Näherungsverfahren gewährleistet eine gute Vergleichbarkeit mit der laborativen Bestimmungsmethode für die effektive Acidität  $ACI_{eff,4,3}$ , wobei adäquat gilt:

$$ALK_{pot} = -ACI_{pot} \quad [mmol/L]$$

Bei Wasserproben mit  $pH > 8,2$  müssten zusätzlich als Alkalinitätsträger  $2 [CO_3^{2-}]$  und  $[OH^-]$  subtrahiert werden. In solchen Fällen sind ausschließlich negative  $ACI_{pot}$ -Werte plausibel.

### 2.4.3 Modellgestützte Berechnung mit PHREEQC

Alternativ zur Bilanzierung nach der Gleichung gem. Kap. 2.4.2 kann die potentielle Acidität  $ACI_{pot}$  mithilfe von PHREEQC [Parkhurst & Appelo 1999] berechnet werden.

Die Berechnung der  $ACI_{pot}$  mit PHREEQC setzt einen Mindestumfang der analysierten chemischen Kennwerte voraus. Zwingend müssen der pH-Wert, das Redoxpotential bzw. der pe-Wert sowie die Konzentrationen des anorganischen Kohlenstoffs (gesamter anorganischer Kohlenstoff oder Hydrogenkarbonat), des Eisens und des Calciums bekannt sein (Tabelle 1). Es wird jedoch grundsätzlich empfohlen, die Berechnung der  $ACI_{pot}$  für Vollanalysen des Monitorings zu berechnen, da nur in diesem Fall eine eindeutige Interpretation des  $ACI_{pot}$  im Kontext der Gesamtanalyse möglich ist. Zweitens gibt der für die Vollanalysen berechnete Ionenbilanzfehler einen Hinweis auf die Plausibilität der Analyse bzw. auf mögliche Minder- oder Überbestimmungen einzelner Ionen.

Tabelle 1: Mindestuntersuchungsumfang für die standardisierte Berechnung des  $ACI_{pot}$  einer Grundwasseranalyse mit PHREEQC

Kennwert / Kennwertkombination	Ergänzung / Kommentar
Wassertemperatur	Standard +10 °C
pH / $K_{S4,3} > 0$	bei pH > 4,5 zu bevorzugen
alternativ: pH / TIC	bei pH < 4,5 zu bevorzugen oder bei fehlendem $K_{S4,3}$
pe / Fe-gelöst	zu bevorzugen, weil Redoxpotential (pe-Wert) und Eisen-gelöst vergleichsweise robust zu messen sind:  $pe = UH \cdot 5,03886 / (273,15 + Temp)$ UH - Redoxpotential bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode
alternativ: Fe(II)-gelöst / Fe(III)-gelöst	bei fehlendem pe-Wert:  Die Eisen(III)-Konzentration ist jedoch besonders bei hohen Eisenkonzentrationen oft stark fehlerbehaftet, weil sie aus der Differenz aus Eisen-gelöst und Eisen(II)-gelöst berechnet und nicht direkt analysiert wird.
Al	Aluminium nur bei pH < 5 relevant
Ca	

In PHREEQC wird dafür die Ausgangsanalyse über den Anweisungsblock [EQUILIBRIUM\\_PHASES](#) ins Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Partialdruck für Sauerstoff sowie Kohlendioxid gesetzt und die Ausfällung von amorphem Eisenhydroxid (Ferrihydrit) und Aluminiumhydroxid vereinbart. Die Titration wird durch die Definition einer Gleichgewichtsphase *Fix\_pH* abgebildet. Je nach Reaktion der Analyse wird als Titer

Natronlauge (für die basische Titration) oder Salzsäure (für die saure Titration) eingestellt (Abbildung 1).

<b>PHASES</b>				
Fix_pH				
H+ = H+				
log_k	0.0			
<b>USE Solution 1</b>				
<b>REACTION_TEMPERATURE</b>				
	10.0			# Standardtemperatur in °C
<b>EQUILIBRIUM_PHASES</b>				
Fix_pH	-4.30	NaOH	10.0	# basische Titration zum pH = 4,3
# Fix_pH	-4.30	HCl	10.0	# saure Titration zum pH = 4,3
O2(g)	-0.68		10.0	# log PO2 = log 0.2095 bar
CO2(g)	-3.40		10.0	# log PCO2 = log 0.00039 bar
Fe(OH)3(a)	0.0		0	# Vorrat = 0 → nur Ausfällung
Al(OH)3(a)	0.0		0	# dito
<b>END</b>				

Abbildung 1: PHREEQC-Notation für die standardisierte Berechnung der potentiellen Acidität bzw. Alkalinität einer Grundwasseranalyse

Anders als bei der Berechnung des  $pH_{ox}$  (vgl. Kap. 2.5) wird bei der Berechnung von  $ACI_{pot}$  nach Abbildung 1 auf die Vereinbarung des Calcitgleichgewichtes verzichtet. Der Grund hierfür ist, dass das vordergründige Ziel der Berechnung die Vergleichbarkeit des Versauerungs- bzw. Pufferpotentials verschiedener Grundwässer (z. B. im Anstrom eines Bergbaufolgesees) unter standardisierten Randbedingungen ist. Die Oxidationsreaktionen laufen beim Kontakt mit Sauerstoff in den Zeitskalen der Betrachtungen praktisch vollständig ab. Die Gleichgewichtsvereinbarungen für Ferrihydrit und amorphes Aluminiumhydroxid können deshalb als hinreichend genau betrachtet werden. Die Verwendung des Calcitgleichgewichtes in Verbindung mit der Einstellung des atmosphärischen  $CO_2$ -Partialdrucks führt dagegen für hydrogencarbonatgepufferte Grundwässer, z. B. Grundwässer im Kontakt mit quartären Geschiebemergeln, ggf. zu einer Unterschätzung der resultierenden Pufferpotentials, weil dem Grundwasser durch die CalcitAusfällung ein Teil der Alkalinität entzogen wird, siehe Gleichung Kap. 2.4.2. Beim Zustrom eines solchen Grundwassers in einen Bergbaufolgensee würde jedoch die Sättigung gegenüber Calcit nicht zwangsläufig erreicht. Zum einen mischt sich das Grundwasser in ein vergleichsweise großes Seewasservolumen ein. Zum anderen muss das an der Einstromstelle in den See vorherrschende  $CO_2$ -Fließgleichgewicht nicht den atmosphärischen Gleichgewichtsbedingungen entsprechen, z. B. im Tiefenwasser eines geschichteten Sees oder wenn das Gewässer infolge der seeinternen Respiration und/oder anderer Zuflüsse einen generell höheren  $CO_2$ -Partialdruck aufweist. Die bei Verwendung des Calcitgleichgewichtes ausgefällte Alkalinität wäre also ggf. wirksam geworden.

#### 2.4.4 Fazit

Die sich unter atmosphärischen Bedingungen (oxisches Milieu) einstellende potentielle Acidität  $ACI_{pot}$  ist eine unverzichtbare Kenngrößen zur Interpretation des Versauerungspotentials bergbaulich beeinflusster Grundwässer.

Beide Berechnungsmethoden für  $ACI_{pot}$ , die Bilanzierung nach Gleichung gem. Kap. 2.4.2 und die modellgestützte Berechnung mit PHREEQC, liefern vergleichbare und robuste Ergebnisse (Abbildung 2). Voraussetzung dafür sind die Vollständigkeit und die Plausibilität der Laborbefunde.

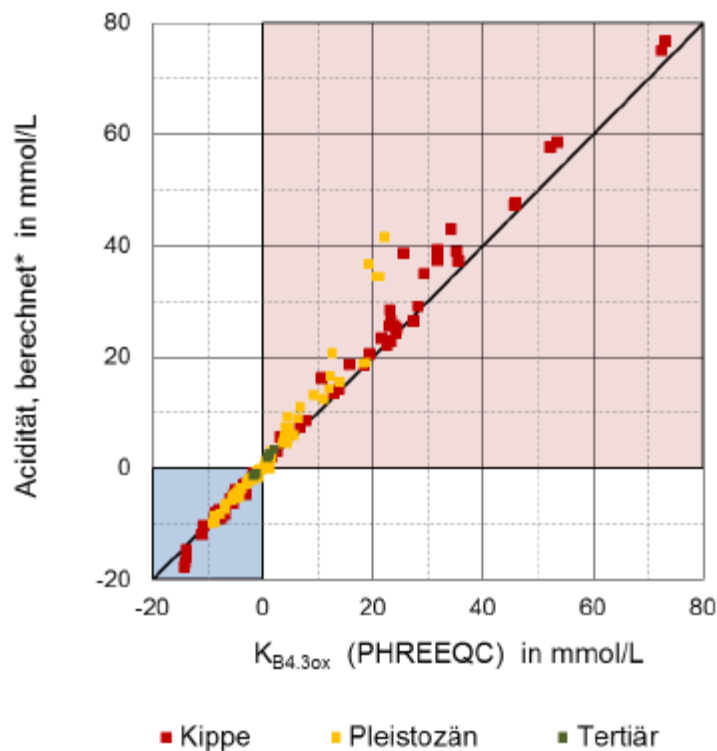


Abbildung 2: Korrelation zwischen der mit PHREEQC berechneten Basenkapazität  $KB_{4,3ox}$  und der aus den Äquivalentenkonzentration berechneten Acidität (Näherungsrechnung), Grundwasseranalysen der LMBV 2014-2015 im Monitoringbereich Schlabendorf/Seese (B1), roter Bereich: Analysen mit Versauerungspotential, blauer Bereich: Analysen mit Pufferpotential [Uhlmann 2016 unveröffentl. Daten]

Die Methodik der modellgestützten Berechnung von  $ACI_{pot}$  mit PHREEQC setzt beim Anwender Kenntnisse der aquatischen Chemie und ausreichend Erfahrung bei der Bewertung bergbaulich beeinflusster Wässer voraus. Sie darf deshalb im Rahmen des MHM nur vom Controller oder von einem Gutachter vorgenommen werden.

## 2.5 Verfahrensvorschrift: pH-Wert nach Belüftung ( $pH_{ox}$ )

### 2.5.1 Grundlagen

Anoxische Wässer können im Bodenbereich (Grund- und Sickerwässer) und im Hypolimnion von Standgewässern auftreten. Bei der Förderung, Hebung oder beim Einströmen von Grundwasser in das oxische Milieu eines Oberflächengewässers oder beim Einsetzen der Vollzirkulation im Standgewässer findet eine Belüftung mit atmosphärischem Sauerstoff statt. Gleichzeitig entweicht Kohlendioxid.

Durch den Kontakt mit Sauerstoff wird reduziertes Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert. Das Eisen(III) hydrolysiert durch die Reaktion mit Wasser und wird z. T. in Form unlöslicher Eisenhydroxidverbindungen ausgefällt. In der Folge der vorbeschriebenen Prozesse ändern sich sowohl der pH-Wert als auch die Alkalinität und Acidität des Wassers. Die Charakterisierung dieses oxischen Zustandes eines Wassers ist für die Bewertung von Versauerungsgefährdungen an grundwasserbeeinflussten Oberflächengewässern (Fließgewässer, Bergbaufolgeseen) von zentraler Bedeutung.

Der standardisierte Parameter  $pH_{ox}$  soll den pH-Wert eines anoxischen Wassers nach vollständiger Oxidation unter Beachtung bestimmter Randbedingungen angeben. Diese Randbedingungen sollen im Folgenden erläutert und das Vorgehen bei der Ermittlung des Parameters beschrieben werden.

### 2.5.2 Berechnung

Im Folgenden werden die Randbedingungen, welche zum Zweck der Vergleichbarkeit des Parameters  $pH_{ox}$  zu vereinheitlichen sind, am Beispiel einer Grundwasserprobe erläutert.

Üblicherweise besitzt Grundwasser eine Temperatur von circa 10 °C. Dieser Wert sollte demnach als Reaktionstemperatur im verwendeten Modell PHREEQC [Parkhurst & Appelo 1999] definiert werden. Bereits die Veränderung der Temperatur von 10 °C  $\pm$  5 °C kann zu Abweichungen bei der Berechnung von  $pH_{ox}$  führen. Wird dagegen der Parameter  $pH_{ox}$  einer Oberflächenwasserprobe oder Sickerwasserprobe ermittelt, dann sollte die aktuelle (gemessene) Temperatur verwendet werden.

Der Kontakt des Grundwassers mit der Atmosphäre wird mittels der atmosphärischen Gaspartialdrücke für Sauerstoff und Kohlendioxid abgebildet. Dazu wird der Anweisungsblock [EQUILIBRIUM\\_PHASES](#) verwendet.

Der Luftdruck bzw. die Partialdrücke der in der Luft befindlichen Gase sind entscheidende Faktoren bei der Belüftung anoxischen Wassers, da durch die Aufnahme/Abgabe von Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Für die Partialdrücke sollten daher die Werte trockener Luft unter Normalbedingungen auf Meereshöhe verwendet werden (Abbildung 3).

Die Art der ausgefallten Eisenminerale ist maßgeblich vom pH-Wert abhängig. Unter neutralen bis schwach sauren Bedingungen ( $pH > 4,8$ ) bildet sich Ferrihydrit. Im sauren bis stark sauren Milieu ( $2,8 < pH < 4,8$ ) bildet sich bevorzugt das Eisenoxyhydroxysulfat Schwertmannit [Uhlmann & Arnold 2003]. Unter extrem sauren Bedingungen ( $pH < 2,8$ )

können sich auch weitere Eisenhydroxosulfate, wie zum Beispiel Jarosit und Copiapit bilden [BTU & IWB 2012]. Die im Anweisungsblock [EQUILIBRIUM\\_PHASES](#) getroffene Vereinbarung der Festphasen hat Auswirkungen auf den berechneten  $pH_{ox}$ .

Für die standardisierte Berechnungsmethode des  $pH_{ox}$  wird die Beschränkung auf die relevanten Festphasen amorphes Eisen- und Aluminiumhydroxid sowie Calcit vereinbart (Abbildung 3).

USE Solution 1			
REACTION_TEMPERATURE			
	10.0		# Standardtemperatur bei GW in °C
EQUILIBRIUM_PHASES			
O2(g)	-0.68	10.0	# log PO2 = log 0.2095 bar
CO2(g)	-3.40	10.0	# log PCO2 = log 0.00039 bar
Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	# Vorrat = 0 → nur Ausfällung
Al(OH)3(a)	0.0	0.0	# Vorrat = 0 → nur Ausfällung
Calcite	0.0	0.0	# Vorrat = 0 → nur Ausfällung
END			

Abbildung 3: PHREEQC-Notation für die standardisierte Berechnung des  $pH_{ox}$  einer Grundwasseranalyse (Solution 1)

Die Berechnung des  $pH_{ox}$  mit PHREEQC setzt einen Mindestumfang der analysierten chemischen Kennwerte voraus. Zwingend müssen der pH-Wert, das Redoxpotential bzw. der pe-Wert sowie die Konzentrationen des anorganischen Kohlenstoffs (gesamter anorganischer Kohlenstoff oder Hydrogenkarbonat), des Eisens und des Calciums bekannt sein (Tabelle 2). Es wird jedoch grundsätzlich empfohlen, die Berechnung des  $pH_{ox}$  für Vollanalysen des Monitorings zu berechnen, da nur in diesem Fall eine eindeutige Interpretation des  $pH_{ox}$  im Kontext der Gesamtanalyse möglich ist. Zweitens gibt der für die Vollanalysen berechnete Ionenbilanzfehler einen Hinweis auf die Plausibilität der Analyse bzw. auf mögliche Minder- oder Überbestimmungen einzelner Ionen.

PHREEQC bietet die Möglichkeit, den Ionenbilanzfehler einer Analyse über die Konzentration eines ionaren Inhaltsstoffes auszugleichen. Für die standardisierte Berechnung des  $pH_{ox}$  wird der Ionenbilanzfehler aus folgenden Gründen nicht rechnerisch ausgeglichen:

- Erstens bleibt so der berechnete Sekundärwert  $pH_{ox}$  mit den Primäresultaten konsistent.
- Zweitens beruht die Veränderung der Konzentration eines Ions i. d. R. auf subjektiven Annahmen (IBF > 0%: Kationenüberbestimmung oder Anionenunterbestimmung? bzw. IBF < 0%: Kationenunterbestimmung oder Anionenüberbestimmung?). Nicht in jedem Fall sind die Indizien für eine mögliche Korrektur eindeutig.

- Drittens führt PHREEQC den Ionenbilanzfehler als konservative Komponente in allen weiteren Berechnungen mit. Die Auswirkungen auf die homogenen Gleichgewichte in der Lösung (Hydrolyse, Komplexverbindungen) sind damit am geringsten.

Tabelle 2: Mindestuntersuchungsumfang für die standardisierte Berechnung des  $pH_{ox}$  einer Grundwasseranalyse mit PHREEQC

Kennwert / Kennwertkombination	Ergänzung / Kommentar
Wassertemperatur	Standard +10 °C
pH / $K_{S4,3} > 0$ alternativ: pH / TIC	bei pH > 4,5 zu bevorzugen  bei pH < 4,5 zu bevorzugen oder bei fehlendem $K_{S4,3}$
pe / Fe-gelöst	zu bevorzugen, weil Redoxpotential (pe-Wert) und Eisen-gelöst vergleichsweise robust zu messen sind:  $pe = UH \cdot 5,03886 / (273,15 + Temp)$ UH - Redoxpotential bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode
alternativ: Fe(II)-gelöst / Fe(III)-gelöst	bei fehlendem pe-Wert:  Die Eisen(III)-Konzentration ist jedoch besonders bei hohen Eisenkonzentrationen oft stark fehlerbehaftet, weil sie aus der Differenz aus Eisen-gelöst und Eisen(II)-gelöst berechnet und nicht direkt analysiert wird.
Al	Aluminium nur bei pH < 5 relevant
Ca	

Von der Pyritoxidation beeinflusstes Grundwasser ist in der Regel sauerstofffrei. Geringe Konzentrationsmesswerte für den gelösten **Sauerstoff** sind größtenteils Artefakte der Probennahme. Da die Redoxreaktionen des Eisens und des Stickstoffs im Standarddatensatz *phreeqc.dat* als Gleichgewichtsreaktionen vereinbart sind, sollte der Sauerstoffmesswert bei der Definition der Ausgangsanalyse (*initial\_solution*) grundsätzlich unberücksichtigt bleiben. Andernfalls berechnet PHREEQC automatisch neue Gleichgewichte zwischen den einzelnen Oxidationsstufen aller redoxrelevanten Wasserinhaltsstoffe. Das führt ggf. zu unkontrollierten Auswirkungen auf den Gleichgewichts-pH-Wert und die Alkalinität.

Bei einer Berechnung des  $pH_{ox}$  bei Oberflächengewässern wird hingegen der gemessene Sauerstoffgehalt verwendet.

Im bergbaulich beeinflussten Grund- und Oberflächengewässern ist **Ammonium** in der Regel der dominierende Redoxzustand des Stickstoffs N(-3). Nitrat N(+5) ist oft nur in



vernachlässigbaren Konzentrationen enthalten. Die Oxidation des Ammoniums über Nitrit zu Nitrat (Nitrifikation) sowie die Umwandlung von Nitrat zu molekularem Stickstoff  $N_2$  (Denitrifikation) sind Redoxreaktionen mit einer starken Säure-Base-Beeinflussung, die unter natürlichen Bedingungen nicht chemisch spontan, sondern unter Beteiligung von Mikroorganismen ablaufen.

In der Standardkonfiguration der Datenbank *phreeqc.dat* sind diese Reaktionen als thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen definiert. Eine unkritische Verwendung von Eingangsdaten für die Stickstoffkomponenten und des thermodynamischen Datensatzes von PHREEQC kann unrealistische Reaktionen zur Folge haben.

Zum Beispiel wird Ammonium beim Übergang vom anaeroben Grundwasser in einen aeroben Bergbaufolgesee nicht spontan oxidiert, sondern findet sich i. d. R. auch dort in der Lösungskonzentration wieder.

Für die standardisierte Berechnung des  $pH_{ox}$  im Rahmen des MHM wird deshalb die Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammonium und Nitrat unterbunden. Dazu ist im verwendeten thermodynamischen Datensatz die **SOLUTION\_MASTER\_SPECIES** *N(-3)* durch *Amm* zu ersetzen und die unter **SOLUTION\_SPECIES** formulierte Reaktion zwischen Ammonium und Nitrat auszublenden (Abbildung 4).

SOLUTION_MASTER_SPECIES				
# N(-3)	NH4+	0	N	14.007
Amm	AmmH+	0	AmmH	18.039
SOLUTION_SPECIES				
AmmH+ = AmmH+				
	log_k	0.0		
	-gamma	2.5	0.0	
AmmH+ = Amm + H+				
	log_k	-9.252		
	delta_h	12.48	kcal	
AmmH+ + SO4-2 = AmmHSO4-				
	log_k	1.11		
# NO3- + 10 H+ + 8 e- = NH4+ + 3 H2O				
#	log_k	119.077		
#	delta_h	-187.055	kcal	
#	-gamma	2.5000	0.0000	
# NH4+ + SO4-2 = NH4SO4-				
#	log_k	1.11		

Abbildung 4: Datenbank-Modifikation zur konservativen Behandlung des Ammoniums

Hinter der spezifischen Verwendung von *N(-3)* bzw. *Amm* verbergen sich folglich keine unterschiedlichen Formulierungen, sondern sich im Wesen unterscheidende hydrochemische Konzepte. Beim Download jüngerer Software-Versionen von PHREEQC wird ein entsprechend modifizierter thermodynamischer Datensatz mit der Bezeichnung

*Amm.dat* bereits mitgeliefert. Auch geeignet ist die Datenbank *wateq4f.amm* der ebenfalls vom USGS veröffentlichten Software WATEQ4F [Ball & Nordstrom 1991].

### 2.5.3 Beispiel

Das nachfolgende Beispiel einer Eingabe-Textdatei zeigt die Berechnung des  $\text{pH}_{\text{ox}}$  für ein stark eisen- und aluminiumhaltiges Kippengrundwasser aus dem Sanierungstagebau Schlabendorf-Nord (Abbildung 5). Die im [SELECTED\\_OUTPUT](#) definierte Ergebnisausgabe der Berechnung ist in der Tabelle 3 transponiert dargestellt.

```

TITLE Berechnung pHox

SELECTED_OUTPUT
-file Gw_ox.xls
-totals C(4) Cl S(6) Na K Ca Mg Fe Fe(2) Fe(3) Si Al Mn Amm N(5)
-alkalinity true
-charge_balance true
-percent_error true
-saturation_indices O2(g) CO2(g) Fe(OH)3(a) Al(OH)3(a)
-equilibrium_phases O2(g) CO2(g) Fe(OH)3(a) Al(OH)3(a) Gypsum Calcite

END

SOLUTION 1 * Schlabendorf Nord * 1074(111)* 30.08.11 * Originalanalyse
Temp 14.90
# pH 3.96 # pH Labor
pH 4.03 # pH Feld
pe 7.30 # Messwert UH = +416 mV
# redox Fe(2)/Fe(3) # bei Verwendung Fe(2) und Fe(3)
density 1.000
units mg/l
Na 10.30
K 15.80
Mg 95.70
Ca 493.00
# Alkalinity 0.00 as HCO3 # KS4,3 * 61.015 g/mol
C(4) 126.00 as C # TIC
Cl 11.90
S(6) 4920.00 as SO4
N(5) 0.05
Amm 22.50 as AmmH # NH4 konservativ
P 0.04 as PO4
Si 12.35 as SiO2
Al 248.00
Mn 12.30
Fe 1290.00
# Fe(2) 992.00
# Fe(3) 298.00

END

USE Solution 1
REACTION_TEMPERATURE 1
10.0 #Standard
EQUILIBRIUM_PHASES 1
O2(g) -0.68 10.0
CO2(g) -3.4 10.0
Fe(OH)3(a) 0.0 0.0
Al(OH)3(a) 0.0 0.0
Calcite 0.0 0.0

END

```

Abbildung 5: PHREEQC-Eingabe für die Berechnung des pH<sub>ox</sub> einer Grundwasseranalyse

Tabelle 3: Ergebnisausgabe (selected\_output) für die in der Abbildung 5 gezeigte Beispielrechnung, Ergebnisse transponiert, Konzentrationen in mol/L

state	i_soln	react	
soln	1	1	
step	-99	1	
pH	4,03	<b>2,92</b>	<b>pH<sub>ox</sub></b>
pe	7,3	19,0162	
Alk	-0,00010	-0,03143	
charge	0,00617	0,00617	Kat – An in mol/L
pct_err	5,08458	6,20004	IBF in %
C(4)	0,01057	2,1E-05	
Cl	0,00034	0,00034	
S(6)	0,05159	0,05126	
Na	0,00045	0,00045	
K	0,00041	0,00041	
Ca	0,01239	0,01205	
Mg	0,00397	0,00397	
Fe	0,02327	0,01522	
Fe(2)	0,02327	0	
Fe(3)	0	0,01522	
Si	0,00021	0,00021	
Al	0,00926	0,00926	
Mn	0,00023	0,00023	
Amm	0,00126	0,00126	
N(5)	3,6E-06	3,6E-06	
O2(g)	0	9,99392	
d_O2(g)	0	-0,00608	Lösung in mol/L
CO2(g)	0	10,01055	
d_CO2(g)	0	0,01055	Ausgasung in mol/L
Fe(OH)3(a)	0	0,00805	
d_Fe(OH)3(a)	0	0,00805	Ausfällung in mol/L
Al(OH)3(a)	0	0	
d_Al(OH)3(a)	0	0	
si_O2(g)	-41,3129	-0,68	
si_CO2(g)	-0,6285	-3,4	
si_Al(OH)3(a)	-3,1716	-6,7209	
si_Fe(OH)3(a)	-1,0269	0	
si_Gypsum	0,0283	0,0133	
si_Calcite	-4,8767	-9,8738	

## 2.5.4 Fazit

Bei Beachtung einer einheitlichen Vorgehensweise bei der Berechnung von  $\text{pH}_{\text{ox}}$  ist diese Methodik grundsätzlich zielführend und liefert ein hydrogeochemisches Modell-ergebnis. Sie setzt jedoch fundierte Anwenderkenntnisse (PHREEQC) und eine Plausibilitätsprüfung der Wasseranalyse gemäß MHM voraus, um nicht überprüfbare Fehlergebnisse zu verhindern.

Für die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die natürlichen Gegebenheiten sind die reale Beschaffenheit der Wässer und die gebildeten Minerale einer Einzelfallprüfung zu unterziehen.

Die Notwendigkeit der gutachterlichen Bewertung eines anoxischen Wassers und dessen Wirkung auf Oberflächengewässer ist durch eine standardisierte Bestimmung von  $\text{pH}_{\text{ox}}$  nicht zu ersetzen.

Der sich unter atmosphärischen Bedingungen (oxisches Milieu) einstellende pH-Wert ( $\text{pH}_{\text{ox}}$ ) ist eine unverzichtbare Kenngrößen zur Interpretation des Versauerungspotentials bergbaulich beeinflusster Grundwässer. Die Methodik ihrer (modellgestützten) Berechnung setzt beim Anwender Kenntnisse der aquatischen Chemie und ausreichend Erfahrung bei der Bewertung bergbaulich beeinflusster Wässer voraus. Sie sollte deshalb im Rahmen des MHM nur vom Controller oder von einem Gutachter vorgenommen werden.

## 2.6 *Verfahrensvorschrift: Ammoniakberechnung ( $\text{NH}_3$ )*

### 2.6.1 Grundlagen

Unter naturnahen Bedingungen tritt Ammonium in Gewässern in der Regel nur in geringen Mengen auf. Ammonium kommt natürlich u. a. im Mineral Salmiak (Ammoniumchlorid) und im Feldspat vor und kann über Lösungsprozesse in die Gewässer gelangen. Ammonium kann durch Abbau von organischen N-Verbindungen (insbesondere Proteine, Harnstoff) oder Nitratammonifikation gebildet werden. Ammonium steht im chemischen Gleichgewicht mit Ammoniak. Steigt die Temperatur und/oder der pH-Wert stark an, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Ammoniaks und die Ammoniakkonzentration im Gewässer nimmt zu.

Ammoniak (oder: nicht ionisiertes Ammonium) besitzt im Gegensatz zu Ammonium eine hohe Toxizität für Fische. Gemäß der aktuellen Fassung der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer [OGewV 2016] sind für die Anforderungen an einen sehr guten ökologischen Zustand und das höchste ökologische Potenzial von Seen und Fließgewässern die Umweltqualitätsnormen  $\leq 0,04 \text{ mg/L NH}_4^+\text{-N}$  ( $\leq 0,05 \text{ mg/L NH}_4^+$ ) bzw.  $< 2 \text{ µg/L NH}_3\text{-N}$  ( $< 2,6 \text{ µg/L NH}_3$ ) einzuhalten. Für die Anforderungen an den guten ökologischen Zustand und das gute ökologische Potenzial von Seen und Fließgewässern gelten die Umweltqualitätsnormen  $\leq 0,1 \text{ mg/L NH}_4^+\text{-N}$  ( $\leq 0,12 \text{ mg/L NH}_4^+$ ) bzw. ebenfalls  $\leq 2 \text{ µg/L NH}_3\text{-N}$  ( $\leq 2,6 \text{ µg/L NH}_3$ ).

## 2.6.2 Berechnung

Da eine analytische Bestimmung von Ammoniak nicht möglich ist, kann dieser bei bekanntem Ammonium, pH-Wert und Wassertemperatur nach folgenden Formeln vom Umweltbundesamt Österreich (1996) berechnet werden:

$$NH_3 = \frac{0,94412 * NH_4^+}{1 + 10^{pK_A - pH}} \quad \text{mit } pK_A = 0,0925 + \frac{2728,795}{t + 273,15}$$

mit:  $NH_4^+$  Gesamtammoniumgehalt (aus analytischer Bestimmung) [mg/L]  
 $NH_3$  Ammoniakgehalt [mg/L]  
 t Temperatur [°C]  
 pH pH-Wert [-]

## 2.7 Quellenverzeichnis

- ARNOLD & UHLMANN (2002): Arnold, I. & W. Uhlmann: Eisenausfällungen im Lausitzer Braunkohlerevier. Teil 1: Wasserhebung und -ableitung im Tagebau Nochten, Hydrochemie der Sumpfungswässer. Surface Mining. Braunkohle & Other Minerals 54 (3): 232-241.
- BALL & NORDSTROM (1991): James W. Ball & D. Kirk Nordstrom: Users manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculation speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. . U.S.G.S. Open-File Report 91-183, USA, Menlo Park, California, 1991.
- BTU & IWB (2012): „Perspektive See“ Zum Stand der Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in den Lausitzer Bergbaufolgeseen. Abschlussbericht Projektzeitraum 2008-2012 im wissenschaftlich-technischen Projekt 112 „Gewässergüte Tagebauseen Lausitz“ im Auftrag der LMBV, Cottbus 2012, 131 S.
- DIN 38409-7:2005-12: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7).
- EATON ET AL. (1995): Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Franson, M. A. H.: Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC, American Public Health Association.
- KIRBY & CRAVOTTA (2005A): Kirby, Carl S. & Cravotta Charles A.: Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical consideration. Applied Geochemistry 20 (2005): 1920-1940.
- KIRBY & CRAVOTTA (2005B): Kirby, Carl S. & Cravotta Charles A.: Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. Appl. Geochem. 20, 1941-1964.

- LAWA (2015): LAWA-AO. Rahmenkonzeption (RaKon) Monitoring. Teil B. B. Arbeitspapier II. Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen. Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalisch-chemische Qualitätskomponenten zur unterstützten Bewertung von Wasserkörpern entsprechend EG-WRRL. Stand 09.01.2015.
- LUA (2001): Uhlmann, W., C. Nitsche, V. Neumann, I. Guderitz, D. Leßmann, B. Nixdorf & M. Hemm: Tagebauseen: Wasserbeschaffenheit und wassergütewirtschaftliche Sanierung - Konzeptionelle Vorstellungen und erste Erfahrungen. Studien und Tagungsberichte des Landesumweltamtes Brandenburg Bd. 35, Potsdam, 2001.
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)
- PARKHURST & APPELO (1999): Parkhurst, D.L. & C.A.J. Appelo: Users guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water Resources Investigations Report 99-4259, USA, Denver, Colorado, 1999.
- Richtlinie 2000/60/EG: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.
- Richtlinie 2006/44/EG: Richtlinie 2006/44/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 6. September 2006 über die Qualität von Süßwasser, das schutz- und verbesserungsbedürftig ist, um das Leben von Fischen zu erhalten.
- UMWELTBUNDESAMT ÖSTERREICH (1996): Ammoniak in Wasser – Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wässrigen Lösungen, UBA-BE-076, Wien.

## Methodenliste Feststoffanalytik

1	Übersicht der Bestimmungsmethoden .....	2
2	Ergänzende Verfahrensvorschriften.....	4
2.1	Säurefreisetzungsversuch (SFV).....	4
2.2	Acidität (BNC <sub>8,2</sub> ) und Alkalinität (ANC <sub>4,3</sub> ) in Feststoffen .....	5
2.3	Quellenverzeichnis.....	6

Stand 2019



# 1 Übersicht der Bestimmungsmethoden

(Die Gleichwertigkeit alternativer Bestimmungsmethoden ist vom Labor (AN) nachzuweisen)

Parameter	Methode
pH-Wert (Aufschlämmung)	DIN ISO 10390:2005-12
Schwermetall-Aufschluss mittels Königswasser (SMA)	Aufschluss nach DIN ISO 11466:1997-06 bzw. DIN EN 13346:2001-04 (Verfahren A)
Eluat (Massenverhältnis 1 : 2,5)	analog DIN 38414-4:1984-10
Trockensubstanz	DIN ISO 11465:1996-12
Trockensiebung / Nasssiebung	DIN 18123:2011-04
Glühverlust	DIN EN 12879:2001-02, DIN 18128:2002-12
Trockensiebung	DIN 18123:2011-04
Nasssiebung	DIN 18123:2011-04
k <sub>f</sub> -Wert	nach BEYER
Trockendichte	DIN ISO 11272:2001-01
spezifische Oberfläche	BET-Verfahren
Porosität	DIN ISO 11272:2001-01
Elementgehalte (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, P) im Königswasser-Auszug (s. unter SMA)	DIN EN ISO 11885:2009-09
Gesamter, organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	DIN EN 1484:1997-08
Gesamter, anorganisch gebundener Kohlenstoff (TIC)	DIN EN 1484:1997-08
Kohlenstoff-gesamt (TC)	DIN EN 1484:1997-08
Schwefel, disulfidisch (CRS*)	DIN 51724-2:1999-06
getrennte Bestimmung von AVS / CRS* (Monosulfide, Disulfide)	entspr. DIN 51724-2:1999-06
Schwefel-gesamt	DIN 51724-1:2012-07 bzw. DIN ISO 15178:2001-02
Wasser- und Säurelösliches Sulfat	DIN ISO 11048:1997-05

Parameter	Methode
Stickstoff-gesamt	DIN EN 25663:1993-11 DIN EN 16168:2012-11
Effektive Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{eff}$ ) und austauschbare Kationen (Ca, Mg, Na, K, Al, Fe)	DIN EN ISO 11260:2011-09 und ICP-Analyse nach DIN EN ISO 11885:2009-09
Säurefreisetzungsversuch (SFV)	Merkblatt MHM, siehe unten
Alkalinität/Acidität	Merkblatt MHM, siehe unten
P-Fraktionierung	nach PSENNER (1984), modifiziert nach HUPFER & GÄCHTER (1995)
Reindichte	DIN EN 1936:2007-02

\*AVS acid volatile sulphur = Monosulfide

\*CRS chromium reducible sulphur = Summe aus Mono- und Disulfiden sowie elementarem Schwefel

## 2 Ergänzende Verfahrensvorschriften

### 2.1 Säurefreisetzungsversuch (SFV)

Um qualitative Aussagen über das Vorliegen noch unverwitterten Pyrits zu bekommen, werden Eluate mit Wasserstoffperoxid versetzt (Methodik nach REICHEL (1991)):

- 20 g des feuchten Substrats mit 100 mL Leitungswasser suspendieren, pH-Wert messen,
- 3 mL Wasserstoffperoxid (35%ig) zusetzen,
- nach 1, 3, 24 und 48 h den pH-Wert messen,
- Doppelansatz bei bindigen Anteilen in der Probe sinnvoll,
- Kontrollversuch mit 100 mL Leitungswasser.

#### Hinweis:

Der Versuch sollte möglichst schnell (max. 1 Woche) nach der Probenahme durchgeführt werden, da nicht auszuschließen ist, dass während der üblichen Lagerung (4 °C, z. B. Beutelp Proben) bereits Pyritverwitterung einsetzt oder voranschreitet. Es ist stets ein Kontrollversuch (Blindwert) nur mit Leitungswasser (ohne Boden) durchzuführen.

#### Auswertung:

Die Geschwindigkeit der pH-Wert-Abnahme ist ein Maß für die Reaktivität des vorhandenen Disulfids (z. B. Pyrit, Markasit). Die Auswertung erfolgt grafisch (siehe Abbildung 1).

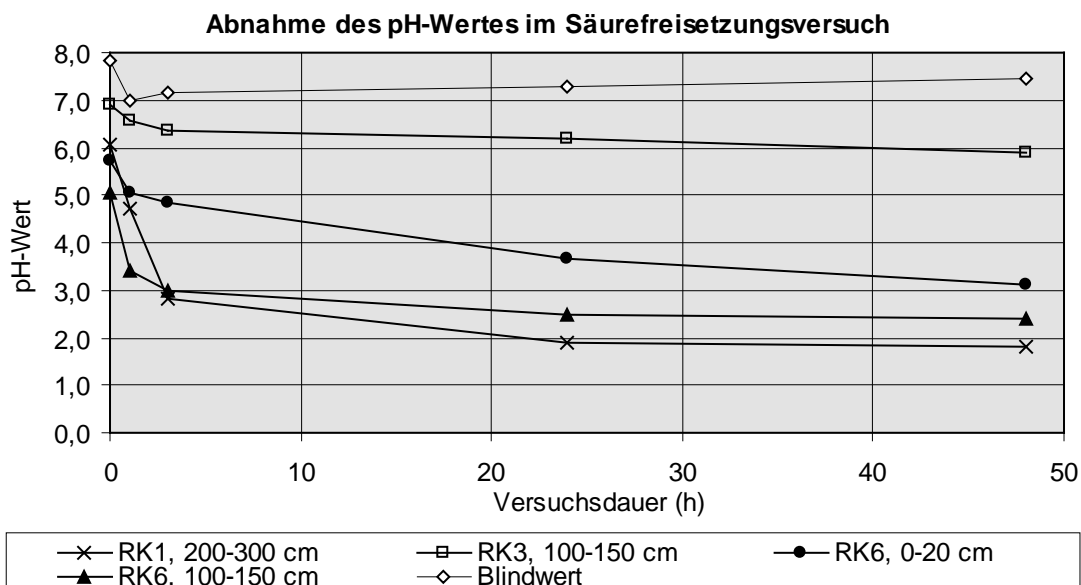


Abbildung 1 Beispiel für die grafische Auswertung des Säurefreisetzungsversuchs

## 2.2 Acidität ( $BNC_{8,2}$ ) und Alkalinität ( $ANC_{4,3}$ ) in Feststoffen

Für die direkte Bestimmung von Acidität, auch Basenneutralisationskapazität ( $BNC_{8,2}$  - base neutralisation capacity) genannt und für die direkte Bestimmung der Alkalinität auch Säureneutralisationskapazität ( $ANC_{4,3}$  - acid neutralisation capacity) an den Feststoffen (z. B. Sedimentproben) sind folgende Einstellungen erforderlich:

Versuchsgefäß	Erlenmeyerkolben (300 mL bis 500 mL) mit Laborgummistopfen mit Bohrungen für Elektroden, Spülgas, Gasauslass etc. (oder vergleichbare Glasgefäße)
Einwaage	Feuchteinwaage entsprechend 5 g Trockensubstanz (< 2 mm, bei bindigen Proben Aggregate zerteilen); Anfangsmischungsverhältnis muss eingehalten werden
Vorlage	150 g destilliertes oder deionisiertes Wasser
Säure/ Base	0,01 M HCl bzw. 0,01 M NaOH  Bei Proben extrem hoher Acidität bzw. Alkalinität erfolgt die Titration mit 0,1 M-Reagenzien.
Titriergeschwindigkeit	0,01 M:        0,5 mL min <sup>-1</sup> 0,1 M:         0,05 mL min <sup>-1</sup>
Versuchsbedingungen	Raumtemperatur, Rühren ohne Turbulenz, gleiche Drehzahl für alle Proben
Abbruchkriterium	pH 3 bzw. pH 9

Die Bestimmung der Säurekapazität ( $ANC_{4,3}$ ) wird im *geschlossenen* Gefäß im Gasstrom von N<sub>2</sub>-(technisch) durchgeführt, um eine Absorption Oxidation von evtl. vorhandenem Pyrit während der Titration zu verhindern. Das Gas muss die Suspension durchperlen.

Die Bestimmung der Acidität ( $BNC_{8,2}$ ) wird im *geschlossenen* Gefäß im Gasstrom von N<sub>2</sub>-(technisch) durchgeführt, um eine Absorption Oxidation von evtl. vorhandenem Pyrit während der Titration zu verhindern. Das Gas muss die Suspension durchperlen:

- Einfüllen der Probe, Suspendieren mit 150 mL CO<sub>2</sub>-freiem, destilliertem oder deionisiertem Wasser
- Vorspülen des Reaktionsgefäßes durch Durchperlen mit CO<sub>2</sub>-freier Luft (etwa fünffacher Austausch des überstehenden Luftvolumens),
- Beginn der Titration mit NaOH bei einem Gasstrom von ca. 100 ml min<sup>-1</sup> (bitte an die Probengefäße und Bedingungen anpassen).

Zur Kontrolle werden Standards (z. B. CaCO<sub>3</sub> bzw. FeSO<sub>4</sub>-Salz) in zweckmäßigen Abständen titriert (p.a.-Qualität). Eine Abweichung kleiner als 5 % gegenüber dem theoretischen Wert (Sollwert) ist tolerierbar.

Gemessen wird der pH-Wert in Abhängigkeit vom Reagenzienverbrauch. Es soll der gesamte Verlauf der Titration dicht aufgezeichnet werden. Es wird bewusst übertitriert, um anhand der Titrationskurven (Steilheit) die Reaktion der Substanz und qualitativ die Güte der Bestimmung feststellen zu können. Aus der aufgenommenen Kurve wird der Säure- bzw. Baseverbrauch bis zum pH-Wert von 4,3 bzw. 8,2 bestimmt.

Berechnung:

$$\text{ANC}_{4,3} = (\text{mmol H}^+_{\text{Verbrauch HCl bis 4,3}} - \text{mmol H}^+_{\text{Blindwert}}) / \text{Trockeneinwaage} \quad [\text{mmol kg}^{-1}]$$

$$\text{BNC}_{8,2} = (\text{mmol OH}^-_{\text{Verbrauch NaOH bis 4,3}} - \text{mmol OH}^-_{\text{Blindwert}}) / \text{Trockeneinwaage} \quad [\text{mmol kg}^{-1}]$$

Erforderlichenfalls ist das Ergebnis auf die Gesamtprobe unter Berücksichtigung des Masseanteils < 2 mm umzurechnen.

## 2.3 Quellenverzeichnis

HUPFER, M., GÄCHTER, R.(1995): Einfluß der hypolimnischen Belüftung auf die P-Immobilisierung im Sediment des Sempachersees; In: Jaeger, D., Koschel, R. (Hrsg.); Verfahren zur Sanierung und Restaurierung stehender Gewässer, S. 99-113, Fischer Verlag Stuttgart (Limnologie aktuell, Bd. 8).

PSENNER, R., PUCSKO, R., SAGER, M. (1984): Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten – Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen; Arch. Hydrobiol./Suppl. 70 (1984), 111-155.

REICHEL, F. (1991): Geologische Verhältnisse sowie chemisch/mineralogische Veränderungen bei Braunkohlenebengesteinen im Bereich der Tagebaue Garzweiler I und II der Rheinbraun AG; Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum.

## Glossar

<b>Bestimmungsgrenze .....</b>	<b>2</b>
<b>Erfassungsgrenze .....</b>	<b>2</b>
<b>Nachweisgrenze .....</b>	<b>2</b>
<b>Effektive Acidität (<math>ACI_{eff,pH}</math>, vorher Gesamt Wirksame Acidität) .....</b>	<b>3</b>
<b><math>K_{B4,3}</math> gemäß DIN 38409-H7-3 (MHM-Methode) .....</b>	<b>3</b>
<b><math>K_{B8,2}</math> gemäß DIN 38409-H7-4-1 (MHM-Methode, oft als „Acidität“ bezeichnet) .....</b>	<b>3</b>
<b><math>K_{B8,2}</math> gemäß DIN 38409-H7-4-2 .....</b>	<b>4</b>
<b><math>K_{S,pH}</math> gemäß DIN 38409-H7-1/2 (MHM-Methode, oft als „Alkalinität“ oder „Alkalität“ bezeichnet) .....</b>	<b>4</b>
<b>Netto-Acidität (<math>ACI_{net}</math>) .....</b>	<b>6</b>
<b>Netto-Alkalinität (auch Netto-Alkalität) (<math>ALK_{net}</math>) .....</b>	<b>7</b>
<b>Neutralisationspotenzial (NP) .....</b>	<b>7</b>
<b>Potenzielle Acidität - vereinfacht (<math>ACI_{ox}</math>) .....</b>	<b>8</b>
<b>Potenzielle Acidität - erweitert (<math>ACI_{pot}</math>) .....</b>	<b>8</b>
<b>Filtergeschwindigkeit/Porenwassergeschwindigkeit (<math>v_f</math>) .....</b>	<b>9</b>
<b>Abstandsgeschwindigkeit (<math>v_a</math>) .....</b>	<b>10</b>
<b>Quellenverzeichnis .....</b>	<b>10</b>

Stand 2018

## Bestimmungsgrenze

Dieser Begriff wurde für die chemische Analytik in der DIN 32645:2008-11 definiert und die Methode zu ihrer Ermittlung unter Wiederholbedingungen innerhalb eines Laboratoriums beschrieben. Für andere Gebiete gelten andere Definitionen.

Die Bestimmungsgrenze ist der Gehalt, bei dem unter Zugrundelegung einer (durch den Analytiker selbst!) festgelegten Wahrscheinlichkeit  $\alpha$  ( $\alpha$ : Signifikanzniveau, d. h. Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art: die untersuchte Probe enthält den Bestandteil nicht, obwohl das Analysenergebnis positiv ist (falsch positives Ergebnis)) die relative Ergebnisunsicherheit einen vorgegebenen Wert annimmt. Sie ist eine reine Präzisionsgrenze. Unterhalb der Bestimmungsgrenze kann der Bestandteil nur noch nachgewiesen, aber nicht mehr quantitativ bestimmt werden. Die Bestimmungsgrenze ist daher matrixabhängig, aber eine quantitative Größe.

Eine Schnellabschätzung der Bestimmungsgrenze für eine relative Ergebnisunsicherheit von 1/3 wird durch Multiplizieren der Nachweisgrenze mit dem Faktor 3 erhalten.

## Erfassungsgrenze

Dieser Begriff wurde für die chemische Analytik in der DIN 32645:2008-11 definiert und die Methode zu ihrer Ermittlung unter Wiederholbedingungen innerhalb eines Laboratoriums beschrieben. Für andere Gebiete gelten andere Definitionen.

Die Erfassungsgrenze ist der kleinste Gehalt einer gegebenen Probe, bei dem mit der Wahrscheinlichkeit von  $1-\beta$  ( $\beta$ : Wahrscheinlichkeit für den Fehler 2. Art: die untersuchte Probe enthält den Bestandteil, obwohl das Analysenergebnis negativ ist (falsch negatives Ergebnis)) ein Nachweis nun immer möglich ist. Sie gibt somit den Mindestgehalt an, der mit hoher (vorgegebener) Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Als statistische Definition ist die Erfassungsgrenze ohne die Nachweisgrenze nicht existenzfähig, da die Wahrscheinlichkeit, einen Fehler 2. Art zu begehen, nur an letzterer gemessen wird. Sie ist daher ebenso matrixabhängig und rein qualitativ. Sie wird vor allem für jene Fälle benötigt, bei denen das Ergebnis unterhalb der Nachweisgrenze liegt und eine Qualitätsgarantie für den möglichen Höchstgehalt eines Bestandteiles in der untersuchten Probe erforderlich ist (die Trefferquote bei der Nachweisgrenze liegt nur bei 50 %).

## Nachweisgrenze

Dieser Begriff wurde für die chemische Analytik in der DIN 32645:2008-11 definiert und die Methode zu ihrer Ermittlung unter Wiederholbedingungen innerhalb eines Laboratoriums beschrieben. Für andere Gebiete gelten andere Definitionen.

Die Nachweisgrenze ist derjenige Gehalt (Konzentration), der unter Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem kritischen Wert der Messgröße zuzuordnen ist. Dieser ist derjenige Messwert, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit erkannt wird, dass der Gehalt eines Bestandteils in der Analysenprobe in 50 % der Fälle größer ist als derjenige in der Leerprobe. Die Nachweisgrenze ist

damit eine matrixabhängige Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Bestandteiles und eine rein qualitative Größe.

### Effektive Acidität ( $ACI_{\text{eff,pH}}$ , vorher Gesamt Wirksame Acidität)

Laborative Bestimmungsmethode: Die effektive Acidität kann mit dem bereits im MHM (2007) beschriebenen Verfahren der „Gesamt Wirksamen Acidität“ analytisch bestimmt werden, indem die Probe nach vollständiger Elimination der Carbonat-Alkalinität durch Kochen mit  $H_2O_2$  vollständig oxidiert wird und dadurch sämtliche Protonen in Lösung gebracht werden. Diese werden anschließend mit Natronlauge bis zu einem vorgegebenen Referenz-pH-Wert (pH 7,0 oder pH 8,2) titriert. Die Auswertung berücksichtigt die in der Probe vorhandene Alkalinität und die bis zum Abschluss aller Oxidationsreaktionen freigesetzte Acidität. Die vollständige Verfahrensvorschrift zur analytischen Bestimmung der effektiven Acidität ist in der Anlage VIa (Methodenliste Wasser) zum MHM-Merkblatt enthalten.

### $K_{B4,3}$ gemäß DIN 38409-H7-3 (MHM-Methode)

Die Basekapazität  $K_{B4,3}$  eines Wassers ist die Menge an Base (mmol/L), die einem Wasser mit  $pH < 4,3$  zugegeben werden muss, um einen Ziel-pH-Wert von 4,3 einzustellen. Gemäß DIN 38409-H7-3 wird der Wasserprobe kein Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung) zugesetzt. Mit dieser Titration werden praktisch nur die Protonen starker Mineralsäuren und aus der Eisen(III)-Hydrolyse erfasst. Gemäß DIN 38409-H7-3 soll gelöstes  $CO_2$  durch Rühren bei der Titration zur Gleichgewichtseinstellung mit der Luft ausgetrieben werden. Damit wird gelöstes  $CO_2$  bei dieser Methode nicht erfasst. Enthält die Wasserprobe gelöstes  $Fe^{2+}$ , wird dieses im Zuge seiner Oxidation zu  $Fe^{3+}$  und anschließenden Hydrolyse-Reaktionen in der Regel unvollständig erfasst, da die Oxidation mit eingetragenem Luftsauerstoff relativ langsam abläuft.

### $K_{B8,2}$ gemäß DIN 38409-H7-4-1 (MHM-Methode, oft als „Acidität“ bezeichnet)

Die Basekapazität  $K_{B8,2}$  eines Wassers ist die Menge an Base (mmol/L), die einem Wasser mit  $pH < 8,2$  zugegeben werden muss, um einen Ziel-pH-Wert von 8,2 einzustellen. Gemäß DIN 38409-H7-4-1 wird der Wasserprobe kein Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung) zugesetzt, weshalb bei bergbaulich beeinflussten Wässern die aktuell vorhandenen Protonen und die bei der Hydrolyse von Metallionen freiwerdenden Protonen erfasst werden, ohne dass Oxidationsreaktionen vollständig abgeschlossen sein müssen. Die gelöste Kohlensäure ( $H_2CO_3$  und  $CO_{2aq}$ ) wird vollständig titriert, sofern bei der Probennahme keine Verluste auftraten. Die nach dieser Methode bestimmte Basekapazität wird deshalb als (aktuelle) Acidität bezeichnet und im MHM angewendet. Bei Grundwasserproben ist die Anwendung der Methoden vor Ort unmittelbar nach der Probennahme durchzuführen.

Mitunter wird angefragt,  $K_{B6,0}$  oder  $K_{B7,0}$  zu bestimmen:



Bei der Titration bis pH 6,0 werden hauptsächlich Hydrolyse-Reaktionen von Eisen und Aluminium als protonenliefernde Prozesse erfasst; Mangan sowie bestimmte organische Säuren bleiben weitgehend unberücksichtigt, Hydrolyse-Spezies des Aluminium und die gelöste Kohlensäure werden eventuell unvollständig erfasst. Demgegenüber werden bei der Titration bis pH 8,2 zwar sämtliche protonenliefernden Prozesse erfasst und gelöstes  $\text{CO}_2$  vollständig in  $\text{HCO}_3^-$  überführt, aus kinetischen Gründen sind Oxidationsreaktionen aber meist unvollständig (Unterbestimmung der Acidität). Zudem kann es ab pH > 7,6 zu einer Ausfällung von Calcit kommen, wodurch eine zu hohe Acidität vorgetäuscht werden kann. Die Titration bis pH 7,0 markiert den Protonenverbrauch bis zum aktuellen Neutralpunkt unter den vorliegenden Umgebungsbedingungen, wobei jedoch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht nicht eingestellt wird.

### **$K_{B8,2}$ gemäß DIN 38409-H7-4-2**

Die Basekapazität  $K_{B8,2}$  eines Wassers ist die Menge an Base (mmol/L), die einem Wasser mit pH < 8,2 zugegeben werden muss, um einen Ziel-pH-Wert von 8,2 einzustellen. Gemäß DIN 38409-H7-4-2 wird der Wasserprobe ein Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung) zugesetzt. Ziel der Titration mit Natronlauge ist die Bestimmung des in Form von gelöstem Kohlendioxid ( $\text{CO}_{2aq}$ ) vorliegenden anorganischen Kohlenstoffs. Das Verfahren ist anwendbar auf Probenwasser, in dem Störungen durch Ausfällungen von Schwermetallhydroxiden und –carbonaten oder Calciumcarbonat auftreten. Da bei dieser Methode nicht vorhersehbar ist, ob der vorgegebene Zusatz von Maskierungsreagenz (Tartrat-Citrat-Lösung) ausreicht, um Ausfällungen zu verhindern, ist das Verfahren im MHM nicht anwendbar. Grundsätzlich ist bei der Probenvorbereitung und der Titration darauf zu achten, dass die Ausgasung von  $\text{CO}_2$  verhindert wird. Aus diesem Grund ist die Probe sehr schonend zu vermischen. Näherungsweise (ohne Berücksichtigung von Komplexbildungsreaktionen) ergibt sich die  $\text{CO}_2$ -Konzentration aus dem Basenverbrauch wie folgt:

$$[\text{CO}_{2aq}] \approx K_{B8,2}$$

[jeweils in mmol/L].

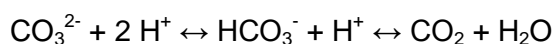
⇒ Die Methode wird nicht im MHM angewendet, da sie keine zuverlässige Bestimmungsmethode ist.

### **$K_{S,pH}$ gemäß DIN 38409-H7-1/2 (MHM-Methode, oft als „Alkalinität“ oder „Alkalität“ bezeichnet)**

Die Säurekapazität  $K_{S,pH}$  eines Wassers ist die Menge an Säure (mmol/L), die einem Wasser mit pH > 8,2 oder pH > 4,3 zugegeben werden muss, um einen Ziel-pH-Wert von 8,2 oder 4,3 einzustellen. Dabei gilt in wässrigen Lösungen für die Titration des Baseverbrauchs  $K_{B,pH}$  mit einer Lauge

$$K_{S,pH} = - K_{B,pH}$$

Ziel der Titration mit Salzsäure ist die Bestimmung der Carbonat-Alkalinität durch Verschieben des anorganischen Kohlenstoffgleichgewichtes



auf die Seite des gelösten Kohlendioxids ( $\text{CO}_{2\text{aq}}$ ), welches durch kräftiges Rühren ausgetrieben wird.

Wenn die Wasserprobe anfänglich einen pH-Wert  $> 8,2$  aufweist, lässt sich aus dem Säureverbrauch bis zum Ziel-pH-Wert 8,2 ( $K_{\text{S}8,2}$ ) die Carbonat-Konzentration abschätzen:

$$[\text{CO}_3^{2-}] \approx K_{\text{S}8,2} \quad [\text{jeweils in mmol/L}].$$

Gemäß DIN 38409-H7-1 wird die Säurezugabe fortgesetzt bis zum Ziel-pH-Wert 4,3 ( $K_{\text{S}4,3}$ ). Anhand beider titrierten Werte ergibt sich die Hydrogencarbonat-Konzentration näherungsweise (ohne Berücksichtigung von Komplexbildungsreaktionen) wie folgt:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx K_{\text{S}4,3} - 2 K_{\text{S}8,2} - 0,05 \quad [\text{jeweils in mmol/L}].$$

Wenn die Wasserprobe anfänglich einen pH-Wert  $\leq 8,2$  aufweist, werden gemäß DIN 38409-H7-2 durch die zugefügte Säure bis pH 4,3 alle Hydrogencarbonat-Ionen zu gelöstem  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  umgesetzt. Näherungsweise (ohne Berücksichtigung von Komplexbildungsreaktionen) berechnet sich die Hydrogencarbonat-Konzentration wie folgt:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx K_{\text{S}4,3} - F_{\text{korr}} \quad [\text{jeweils in mmol/L}].$$

Ein Korrekturfaktor  $F_{\text{korr}}$  ist abzuziehen für die zusätzliche Zugabe von Protonen, um den pH-Wert von 7,0 auf 4,3 zu senken. Für Proben mit initialem pH-Wert von  $4,3 < \text{pH} \leq 7,0$  sind in Abhängigkeit vom pH-Wert der Probe folgende Korrekturfaktoren anzuwenden:

Tabelle 1: Korrekturfaktoren

Initialer pH-Wert	Korrekturfaktor $F_{\text{korr}}$ [mmol/L]
$\geq 5,8$	0,050
5,3	0,045
5,0	0,040
4,8	0,034
4,7	0,030
4,6	0,025
4,5	0,018
4,4	0,010

Der titrimetrisch bestimmte  $K_{S4,3}$  kann unter Voraussetzung eines vollständigen Gasaustausches mit der Atmosphäre zur Plausibilitätsprüfung der analysierten TIC-Konzentration herangezogen werden. Allerdings ist diese Plausibilitätsprüfung nur anwendbar, wenn Beiträge anderer schwacher Säuren als Kohlensäure und anderer schwacher Basen als die Anionen der Kohlensäure zur Pufferungskapazität vernachlässigbar sind (DIN 38409-7:2004-03). Diese Randbedingung ist bei bergbaulich beeinflussten Grundwässern nur selten erfüllt. Außerdem eignet sich diese Plausibilitätsprüfung nicht für Wässer mit  $\text{pH} < 6$ , da in diesen der Anteil des Hydrogencarbonates am TIC sehr klein ist und damit der Einfluss der Messunsicherheit sehr groß wird. Aus diesem Grund ist die im MHM geforderte Direktbestimmung des TIC mittels Handaufgabe die Vorzugsmethode, die jedoch größte Sorgfalt bei der Probennahme und im Labor erfordert. Die Hydrogencarbonat-Konzentration lässt sich dann als Funktion des pH-Wertes berechnen.

Bei bergbaulich beeinflussten Proben wird in der Regel ein nicht eindeutig definierbarer Augenblickszustand resultierend aus verschiedenen nicht abgeschlossenen Reaktionen erfasst. Insbesondere kommt es durch das kräftige Rühren an der Luft zu einem Eintrag von Luftsauerstoff, wodurch reduzierte gelöste Metall-Ionen teilweise oxidiert werden und infolge von Hydrolyse zusätzliche Säure generieren, welche einen nicht quantifizierbaren Anteil des Hydrogencarbonats umsetzt. Um diese Störung auszuschließen, müsste unter Stickstoff-begasung titriert werden.

⇒ Die Methode zur Bestimmung der Säurekapazität  $K_{S4,3}$  (pH 4,3) ist Bestandteil des MHM. Sie ist jedoch für bergbaulich beeinflusste Grundwässer nur begrenzt aussagefähig.

## Netto-Acidität ( $\text{ACI}_{\text{net}}$ )

Der Begriff der Netto-Acidität war in der Vergangenheit oft uneinheitlich oder missverständlich definiert. Dies lag vor allem daran, dass oft nicht erkennbar war, ob die Netto-Acidität laborativ bestimmt oder berechnet wurde. Eine Wasserprobe weist eine positive Netto-Acidität auf, wenn Protonen-generierende Reaktionen in Summe *mehr* Protonenäquivalente liefern als gleichzeitig Protonen-konsumierende Reaktionen zu neutralisieren vermögen. Da hierbei mehrere Puffersysteme bei unterschiedlichen pH-Wert-Bereichen wirksam werden, müssen eindeutige Referenzzustände definiert und dazu geeignete Methoden gewählt werden. Entscheidend sind dabei die Vorgaben des Partialdruckes von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ , die bisher nicht im MHM enthalten sind.

In der MHM-Praxis wurde die Netto-Acidität  $\text{ACI}_{\text{net}}$  oft folgendermaßen bestimmt:

$$\text{ACI}_{\text{net}} \approx K_{B8,2} - K_{S4,3} > 0 \quad [\text{jeweils in mmol/L}].$$

Dabei wurden die Parameter  $K_{B8,2}$  gemäß DIN 38409-H7-4-1 und  $K_{S4,3}$  gemäß DIN 38409-H7-2 bestimmt. Da bei der Anwendung beider Titrationsverfahren sowohl vor Ort als auch im Labor ein Referenzzustand weder für die in-situ Gaspartialdrücke des beprobten Grundwassers noch jener der Atmosphäre vollständig erreicht wird, charakterisieren die Messergebnisse lediglich einen von den Messbedingungen abhängigen Augenblickszustand der Säure-/ Pufferbilanz resultierend aus verschiedenen nicht abgeschlossenen Reaktionen.

⇒ Dieses Verfahren zur Bestimmung der Netto-Acidität ist für bergbaulich beeinflusste Grundwässer nicht aussagefähig und findet deshalb im MHM keine Anwendung.

## Netto-Alkalinität (auch Netto-Alkalität) ( $ALK_{\text{net}}$ )

Für die Netto-Alkalinität (auch Netto-Alkalität) gelten dieselben Einschränkungen wie für die Netto-Acidität, nur mit umgekehrtem Vorzeichen bei der Bilanzierung. Eine Wasserprobe weist eine positive Netto-Alkalinität auf, wenn Protonen-generierende Reaktionen in Summe *weniger* Protonenäquivalente liefern als gleichzeitig Protonen-konsumierende Reaktionen zu neutralisieren vermögen, so dass das Wasser einen Überschuss an Protonen-Pufferungskapazität aufweist.

In der MHM-Praxis wurde die Netto-Alkalinität  $ALK_{\text{net}}$  oft folgendermaßen bestimmt:

$$ALK_{\text{net}} \approx K_{\text{S4,3}} - K_{\text{B8,2}} > 0 \quad [\text{jeweils in mmol/L}].$$

⇒ Dieses Verfahren zur Bestimmung der Netto-Alkalinität ist für bergbaulich beeinflusste Grundwässer nicht aussagefähig und findet deshalb im MHM keine Anwendung.

Unabhängig von diesen methodischen Einschränkungen gilt jedoch allgemein:

$$(-ACI_{\text{net}}) = (ALK_{\text{net}}) \quad \text{sowie} \quad (-ALK_{\text{net}}) = (ACI_{\text{net}})$$

## Neutralisationspotenzial (NP)

Das ebenfalls rechnerisch ermittelte Neutralisationspotenzial (NP) nach Schöpke (1999) berücksichtigt die maßgeblichen Hauptkomponenten bergbaulicher Beeinflussung, allerdings mit „umgekehrtem Vorzeichen“. Durch Einsetzen der in der Dissertation von Schöpke (1999) genannten Gl. 3.2-7 in Gl. 3.2-8 folgt:

$$NP \approx -(1,18 + 0,024 [\text{SO}_4^{2-}]) 10^{3-\text{pH}} - 3 [\text{Fe}^{3+}] - 3 [\text{Al}^{3+}] - 2 [\text{Fe}^{2+}] - 2 [\text{Mn}^{2+}] + [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{mmol/L}]$$

Dies bedeutet:

$NP < 0$ , wenn  $\Sigma \text{starke Säuren} > \Sigma \text{starke Basen}$ ;

$NP > 0$ , wenn  $\Sigma \text{starke Basen} > \Sigma \text{starke Säuren}$ .

Somit gilt:

$$NP \approx -ACI_{\text{ox}} \quad (\text{anwendbar für Wässer mit } \text{pH} < 8,2) \quad [\text{mmol/L}]$$

Obwohl bei der Berechnung des NP im Unterschied zu der von  $ACI_{ox}$  die Oxidation von  $Mn^{2+}$  und anschließende Hydrolyse berücksichtigt sind, handelt es sich um ein Näherungsverfahren, bei dem die Konzentration von  $HSO_4^-$  anders berechnet wird als bei  $ACI_{ox}$ . Die  $CO_2$ -Acidität ist wie bei  $ACI_{ox}$  nicht berücksichtigt.

⇒ Grundsätzlich sinnvoller Parameter, jedoch keine direkte Vergleichbarkeit mit  $ACI_{eff,pH}$ , da unter anderem negatives Vorzeichen und Abweichungen im Vergleich zu  $ACI_{ox}$  bei sehr sauren Wässern, deshalb keine Verwendung im MHM.

### Potenzielle Acidität - vereinfacht ( $ACI_{ox}$ )

Die vollständige Aciditätsbilanz einer (Grund-)Wasserprobe im Vergleich zu einem Referenzwert im neutralen Bereich, wobei in Anlehnung an das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht üblicherweise der pH 8,2 verwendet wird, lautet gemäß BTU-IWB [BTU-IWB, 2012]:

$$ACI_{ox} \approx [H^+] + [HSO_4^-] + 2 [Fe^{2+}] + 3 [Fe^{3+}] + 3 [Al^{3+}] - K_{S4,3} \quad [mmol/L]$$

Diese Gleichung ist gültig für Wasserproben mit  $pH < 8,2$ . Bei Wasserproben mit  $pH < 3,5$  ist das Hydrogensulfat-Ion  $HSO_4^-$  als Protonenlieferant zu berücksichtigen, wobei der relative Anteil des Hydrogensulfats ( $r_{HSO_4^-}$ ) an der analytisch nachgewiesenen Sulfatkonzentration näherungsweise mit folgender Gleichung als Funktion des pH-Wertes berechnet werden kann [BTU-IWB, 2012]:

$$r_{HSO_4^-} = -0,036 (pH)^3 + 0,452 (pH)^2 - 1,905 (pH) + 2,678$$

Die Oxidation von  $Mn^{2+}$  und anschließende Hydrolysereaktionen sowie die  $CO_2$ -Acidität (schwach saure Reaktion von  $CO_2$  mit Wasser) sind in dieser Berechnungsmethode nicht berücksichtigt. Hierzu ist anzumerken, dass im Neutralbereich die Oxidation von  $Mn^{2+}$  durch gelösten Sauerstoff thermodynamisch stattfinden sollte, aber meist kinetisch gehemmt ist, sofern keine katalytischen Oberflächen oder Mikroorganismen vorhanden sind.

⇒ Im MHM ist lediglich ein analytisches Bestimmungsverfahren für die effektive Acidität  $ACI_{eff,pH}$  enthalten. Berechnungsmethoden für Aciditätsparameter wurden bisher im MHM nicht berücksichtigt.

### Potenzielle Acidität - erweitert ( $ACI_{pot}$ )

Für exakte Berechnungen des Basebedarfs für die Neutralisation, Mischungsrechnungen oder die Prognose des pH-Wertes von Wässern, die Kontakt zur Atmosphäre bekommen oder haben, ist die Nutzung thermodynamischer Speziationsprogramme (z. B. PhreeqC) eine

Grundvoraussetzung, die bereits im MHM enthalten ist. Zum Zweck einer schnellen Plausibilitätsprüfung der laborativ bestimmten effektiven Acidität eignet sich als Näherungsverfahren die modifizierte Methode von BTU-IBW [BTU-IWB, 2012] mit Hinzunahme der vollständigen Oxidation von  $Mn^{2+}$  und anschließender Hydrolyse:

$$ACI_{pot} \approx [H^+] + [HSO_4^-] + 2 [Fe^{2+}] + 3 [Fe^{3+}] + 3 [Al^{3+}] + 2 [Mn^{2+}] - [HCO_3^-] \quad [mmol/L],$$

Diese Gleichung ist gültig für Wasserproben mit  $pH \leq 8,2$ . Bei Wasserproben mit initialem  $pH < 3,5$  ist das Hydrogensulfation  $HSO_4^-$  als Protonenlieferant zu berücksichtigen, wobei der relative Anteil des Hydrogensulfats ( $r_{HSO_4^-}$ ) an der analytisch nachgewiesenen Sulfatkonzentration näherungsweise mit folgender Gleichung als Funktion des pH-Wertes berechnet werden kann [BTU-IWB, 2012]:

$$r_{HSO_4^-} = -0,036 (pH)^3 + 0,452 (pH)^2 - 1,905 (pH) + 2,678$$

Dieses Näherungsverfahren gewährleistet eine gute Vergleichbarkeit mit der laborativen Bestimmungsmethode für die effektive Acidität  $ACI_{eff,pH7}$ , wobei adäquat gilt:

$$(-ACI_{pot}) = (ALK_{pot}) \quad [mmol/L]$$

Bei Wasserproben mit  $pH > 8,2$  müssten zusätzlich als Alkalinitätsträger  $2 [CO_3^{2-}]$  und  $[OH^-]$  subtrahiert werden. In solchen Fällen sind ausschließlich negative  $ACI_{pot}$ -Werte plausibel.

## Filtergeschwindigkeit/Porenwassergeschwindigkeit ( $v_f$ )

Die Filtergeschwindigkeit ergibt sich aus dem Verhältnis des Grundwasservolumenstroms zu dem durchflossenen Filter-Querschnitt. Anhand von Versuchen entwickelte Darcy die Gesetzmäßigkeit (Darcy-Gesetz), dass der Durchfluss durch ein poröses Medium proportional zum hydraulischen Gradienten und umgekehrt proportional zur Länge des Fließweges ist. Durch Umstellung dieser Gleichung (in seiner einfachsten Form) kann die Filtergeschwindigkeit (Darcy-Geschwindigkeit) nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$v_f = k_f * i$$

mit:	$v_f$	Filtergeschwindigkeit [m/a]
	$k_f$	hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert [m/a]
	$i$	mittlerer Gradient [-] ( $i = \Delta h / \Delta z$ )
	$\Delta h$	Druckhöhenunterschied [m]
	$\Delta z$	Fließlänge [m]

## Abstandsgeschwindigkeit ( $v_a$ )

Die Abstandsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit des strömenden Grundwassers und damit die tatsächliche Geschwindigkeit, die ein Wasserteilchen auf direktem Weg bei einer definierten Entfernung aufweist. Bei der Berechnung der Abstandsgeschwindigkeit wird (im Gegensatz zur Filtergeschwindigkeit) der durchflusswirksame nutzbare bzw. hydraulisch wirksame Porenanteil berücksichtigt.

Die Abstandsgeschwindigkeit errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$v_a = \frac{v_f}{n_{eff}}$$

mit:  $v_a$       Abstandsgeschwindigkeit [m/a]  
       $v_f$       Filtergeschwindigkeit [m/a]  
       $n_{eff}$      hydraulisch wirksame Porosität [-]

## Quellenverzeichnis

BTU & IWB (2012): „Perspektive See“ Zum Stand der Entwicklung der Wasserbeschaffenheit in den Lausitzer Bergbaufolgeseeen. Abschlussbericht Projektzeitraum 2008-2012 im wissenschaftlich-technischen Projekt 112 „Gewässergüte Tagebauseen Lausitz“ im Auftrag der LMBV, Cottbus 2012, 131 S.

DIN 38409-7:2005-12: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7).

DIN 32645:2008-11: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung