

Karl Höll

Wasser

Karl Höll

Wasser

Nutzung im Kreislauf
Hygiene, Analyse und Bewertung

herausgegeben von
Reinhard Nießner

9., völlig neu bearbeitete Auflage

DE GRUYTER

Herausgeber

Prof. Dr. Reinhard Nießner
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie
Technische Universität München
Marchioninistraße 17
81377 München
reinhard.niessner@ch.tum.de

Das Buch enthält 105 Abbildungen und 144 Tabellen.

ISBN 978-3-11-022677-5
e-ISBN 978-3-11-022678-2

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Höll, Karl, 1901- Wasser : Nutzung im Kreislauf : Hygiene, Analyse und Bewertung / Karl Höll ; [edited] by Reinhard Nießner. -- [9. Aufl.] p. cm. ISBN 978-3-11-022677-5 1. Water--Analysis. I. Niessner, Reinhard. II. Title. QD142.H6 2020 628.1'61--dc22 2010028402
--

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

© Copyright 2010 by Walter de Gruyter & Co. KG, Berlin/New York
Printed in Germany.

Satz: Tutte Druckerei GmbH, Salzweg-Passau. Druck und Bindung: Druckhaus „Thomas Müntzer“ GmbH, Bad Langensalza.

Vorwort zur 9. Auflage

Wasser besitzt eine zentrale Bedeutung nicht nur in der täglichen Praxis von Wasserwerken und Universitätsinstituten, sondern auch im internationalen Kontext. Klimakatastrophen lassen die Verwundbarkeit einer Trinkwasserversorgung schnell spüren. Aber auch neue Herausforderungen sind in der Wasserforschung bemerkbar: Ob Medikamentenrückstände, Nanopartikel oder Noroviren, überall weltweit wenden sich Praktiker, Ingenieure und Wissenschaftler den gewaltigen Herausforderungen einer sicheren Trinkwasserversorgung zu.

Längst sind modernste Analytik, Explorationstechniken und Aufbereitungsverfahren auch im Gebiet der Wassertechnologie angekommen.

Die Überarbeitung der 8. Auflage ist nach nunmehr 8 Jahren dringend notwendig geworden. Es war mir ein wichtiges Anliegen, den „Höll“ auch in der Zeit des Datenbankzugriffs per Computer nicht sterben zu lassen. Der rasche Griff zum vertrauten Standardwerk ist durch nichts zu ersetzen. Geschrieben von namhaften Praktikern und Wissenschaftlern aus Industrie, Behörde und Universität stellt dies wohl den besten Garant für kompetente und umfassende Information dar.

Die vorliegende, nunmehr 9. Auflage, wurde unter dem Aspekt der Aktualisierung in der bewährten Struktur belassen. Der Leser darf versichert sein, dass es dem Verlag und dem Herausgeber ein Anliegen ist, dieses wichtige Kompendium auch weiterhin der Wasserwelt in aktuellster Form für eine umfassende Information zur Verfügung zu stellen.

Ich darf mich daher sehr herzlich bei den bisherigen sowie den neu hinzugetretenen Autoren bedanken, dass sie die Mühe der Revision klaglos auf sich genommen haben. Auch danke ich dem Verlag de Gruyter für den Mut zur Neuauflage, ohne Abstriche im Umfang vorzunehmen. Da die Erkenntnisse und Probleme auf dem Gebiet des Wasserkreislaufs und seiner Nutzung nicht weniger, sondern vielmehr umfangreicher und komplizierter geworden sind, ist dies auch die einzig richtige Vorgehensweise.

Den Damen Dr. Dawson, Pfitzner und Reindlmeier sei an dieser Stelle für hoch-effiziente Kooperation und das Ausräumen manchmal unvermeidlicher „Fließwiderstände“ im Manuskriptfluss ebenfalls herzlichst gedankt.

München, November 2010

Reinhard Nießner

Autorenverzeichnis

Dr. Hartmut Bartel
Umweltbundesamt
Schichauweg 58
12307 Berlin
hartmut.bartel@uba.de

PD Dr. Thomas Baumann
Institut für Wasserchemie und Chem.
Balneologie
Technische Universität München
Marchioninstr. 17
81377 München
thomas.baumann@ch.tum.de

Prof. Dr. Konrad Botzenhart
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Wilhelmstr. 31
72074 Tübingen
konrad.botzenhart@med.uni-
tuebingen.de

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch
DVGW-Technologiezentrum Wasser
(TZW)
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe
heinz-juergen.brauch@tzw.de

Prof. Prof. Dr. med. Sven Carlson[†]

Dr. Ingrid Chorus
Umweltbundesamt
Corrensplatz 1
14195 Berlin
ingrid.chorus@uba.de

Dr. rer. nat. Jürgen Clasen
Wahnachtalsperrenverband
Siegelssknippen
53721 Siegburg

PD Dr. Hermann H. Dieter
Umweltbundesamt
Corrensplatz 1
14195 Berlin
hermann.dieter@uba.de

Wolfgang Engel
Regierungsbaudirektor i. R.
Fronacker 12
53332 Bornheim
wolfgang.engel@arcor.de

Dr. rer. nat. Jutta Fastner
Umweltbundesamt
Corrensplatz 1
14195 Berlin
jutta.fastner@uba.de

Prof. Dr. Hans-Curt Flemming
Biofilm Centre
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5
45141 Essen
hc.flemming@uni-due.de

Prof. Dr. rer. nat. Günther Friedrich
Jakob-Hüskes-Straße 35
47839 Krefeld
Friedrich-Krefeld@t-online.de

Dr. Birgit C. Gordalla
Engler-Bunte-Institut
Bereich Wasserchemie
Karlsruher Institut für Technologie
(KIT)
Engler-Bunte-Ring 1
76131 Karlsruhe
Birgit.Gordalla@kit.edu

Prof. Dr. rer. nat. Andreas N. Grohmann
vormaliger Leiter der Abt. Trinkwasser-
hygiene des Umweltbundesamtes Berlin
Honorarprofessor für Wasserreinhaltung
an der Technischen Universität Berlin
Holbeinstraße 17
12203 Berlin
ga@grohmannberlin.de

Dr. Tamara Grummt
Umweltbundesamt
Dienstgebäude Bad Elster
Heinrich-Heine-Str. 12
08645 Bad Elster
tamara.grummt@uba.de

Prof. Dr. rer. nat. Peter-Diedrich
Hansen
Dir. u. Prof. a. D. ehem. Bundesgesund-
heitsamt
Technische Universität Berlin,
Fakultät VI
Institut für Ökologie,
FG Ökotoxikologie
Franklinstraße 29 (Skr. OE4)
10587 Berlin
peter.hansen@pdhansen.de

Prof. Dr. med. Helmut Höring
Umweltbundesamt
Dienstgebäude Bad Elster
08645 Bad Elster

Prof. Dr. Harald Horn
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
Technische Universität München
Am Coulombwall
85748 Garching
horn@bv.tu-muenchen.de

Prof. Dr. Friedrich Jüttner
Institute of Plant Biology/Limnology
University of Zurich
Seestraße 79
8802 Kilchberg/Schweiz
juttner@limnol.uzh.ch

Prof. Dr.-Ing. Rosemarie Karger,
geb. Masannek
Ostfalia Hochschule für angewandte
Wissenschaften
Salzdahlumer Str. 46/48
38302 Wolfenbüttel
r.karger@ostfalia.de

PD Dr. Petra M. Krämer
Helmholtz Zentrum München
German Research Center for
Environmental Health (GmbH)
Ingolstädter Landstraße 1
85764 Neuherberg
kramer@helmholtz-muenchen.de

Dr. rer. nat. Ulrich Lippold
Umweltbundesamt
Dienstgebäude Bad Elster
Heinrich-Heine-Straße 12
08645 Bad Elster
ulrich.lippold@uba.de

Prof. Dr. Ing. Gert Michel
Kirchgarten 1
29451 Dannenberg

Prof. Reinhard Nießner
Institut für Wasserchemie u. Chem.
Balneologie
Technische Universität München
Marchioninistr. 17
81377 München
reinhard.niessner@ch.tum.de

Werner Nissing
Gelsenwasser AG
Wasserwerkstraße
45721 Haltern

Dr. Dietmar Petersohn
Labor Berliner Wasserbetriebe
Motardstr. 35
13629 Berlin
dietmar.petersohn@bwb.de

Dr. rer. nat. Jorg Pietsch
 DVGW-Technologiezentrum Wasser
 Karlsruhe (TZW)
 Außenstelle Dresden
 Scharfenberger Straße 152
 01139 Dresden

Prof. Dr.-Ing. Hans Rüffer
 Grevenblek 14
 30966 Hemmingen
 hansrueffer@aol.com

Dipl.-Phys. Horst Rühle
 Deidesheimer Str. 10
 14197 Berlin
 h_b_ruehle@yahoo.de

Dipl. Biol. Benedikt Schaefer
 Umweltbundesamt
 Dienstgebäude Bad Elster
 Heinrich-Heine-Str. 12
 08645 Bad Elster
 Benedikt.Schaefer@uba.de

Dr. rer. nat. Claus Schlett
 Jasminweg 9
 45770 Marl
 c.schlett@onlinehome.de

Dr. Wido Schmidt
 DVGW
 Technologiezentrum Wasser Karlsruhe
 Wasserwerkstraße 2
 01326 Dresden
 wido.schmidt@tzw.de

Prof. Dr. med. Dirk Schoenen
 Arzt für Hygiene
 Sigmund-Freud-Str. 4
 53127 Bonn
 dirk@schoenen-online.de

Dr. rer. nat. Hubert Schreiber
 Hessenwasser GmbH
 Zentrallabor
 Kurt-Schumacher-Straße 10
 60311 Frankfurt am Main

Dipl. Chem. Ramona Schuster
 Umweltbundesamt
 Dienstgebäude Bad Elster
 Heinrich-Heine-Straße 12
 08645 Bad Elster
 Ramona.Schuster@uba.de

Dr. Michael Seidel
 Technische Universität München
 Institut für Wasserchemie und Chem.
 Balneologie
 Marchioninistr. 17
 81377 München
 Michael.Seidel@ch.tum.de

Prof. Dr. Andreas Seubert
 Fachbereich Chemie
 Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße
 35032 Marburg
 seubert@staff.uni-marburg.de

Dr. Mario Sommerhäuser
 Emschergenossenschaft/Lippeverband
 Kronprinzenstraße 24
 45128 Essen
 mario.sommerhaeuser@eglv.de

Dr. Ernst Stottmeister
 Umweltbundesamt
 Fachgebiet II 3.2
 Heinrich-Heine-Str. 12
 08645 Bad Elster
 ernst.stottmeister@uba.de

Prof. Dr. phil. Friedrich Tiefenbrunner[†]
 Universität Innsbruck
 Hygiene und Sozialmedizin
 Technische Hygiene

Dr. rer. nat. Burkhard Westphal
 Westf. Wasser- und Umweltanalytik
 GmbH
 Willy-Brandt-Allee 26
 45891 Gelsenkirchen

Dr. Jost Wingender
Biofilm Centre
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5
45141 Essen
jost.wingender@uni-due.de

Prof. Dr. Christian Zwiener
Environmental Analytical Chemistry
Center for Applied Goescience
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Sigwartstr. 10
72076 Tübingen
christian.zwiener@uni-tuebingen.de

Abkürzungen

ADI	akzeptierte Körperdosis (acceptable daily intake)
AOC	assimilierbarer organischer Kohlenstoff (org. C)
AOX	adsorbierbare (an A-Kohle) organisch gebundene Halogene
ATV	ATV-DVWK: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (siehe Anhang)
BGA	Bundesgesundheitsamt (bis 1994)
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (Nachfolgeinstitut des BGA)
BMG	Bundesministerium für Gesundheit
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BSB ₅	biochemischer Sauerstoffbedarf (während 5 Tagen); englisch BOD ₅
CDC	Center for Disease Control, USA (www.cdc.gov)
CEN	CEN, Comité Européen de Normalisation (siehe Anhang)
CSB (COD)	chemischer Sauerstoffbedarf (COD: chemical oxygen demand)
DIC; DOC	gelöster anorg. bzw. org. C (dissolved inorganic/organic carbon)
EU	Europäische Union
DEV	DIN-DEV: Deutsche Einheitsverfahren (siehe Anhang)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V. (siehe Anhang)
DNP (DBP)	Desinfektionsnebenprodukt (DBP: disinfection by products)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserwesens e.V. (siehe Anhang)
EDC	endokrine Stoffe (endocrine disrupter compounds)
EPS	extrazelluläre polymere Stoffe (Polysaccharide)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ISO	International Organisation for Standardisation (siehe Anhang)
IfSG (vormals BSeuchG)	Infektionsschutzgesetz: Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen von 2001 (siehe Anhang)
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (siehe Anhang)
MTV	Mineral- und Tafelwasser-Verordnung von 1984 (siehe Anhang)
NAEL; NOAEL	no adverse bzw. no observed adverse effect level
RKI	Robert-Koch-Institut: Bundesinstitut für Infektionskrankheiten (Nachfolgeinstitut des BGA)
THM	Trihalogenmethane als DNP
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TrinkwV	Trinkwasserverordnung: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 21. Mai 2001 (siehe Anhang)
UBA	Umweltbundesamt
VOC	flüchtige organische Stoffe (volatile organic carbon)

XII Abkürzungen

WaBoLu	Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene des UBA (bis 1994 des BGA; ab 1999 Fachbereich Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Ökologie des UBA)
WHG	Wasserhaushaltsgesetz: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts von 1996 (siehe Anhang)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organisation), Genf
WRRL	Wasserrahmen-Richtlinie 2000/60/EG

Zahlreiche Abkürzungen werden im Verzeichnis der Stichworte erklärt (mit Seitenzahl). Abkürzungen zu AOX und zu TOC sind unter dem Stichwort „Kürzel“ zugänglich.

Inhalt

Kapitel 1

Einleitung (*A.N. Grohmann*)

1.1	Wasser als Grundlage des Lebens	1
1.2	Beispiele aus der Geschichte der Wasserversorgung	1
1.2.1	Bedenkenswertes in Zeugnissen und Spuren der Vergangenheit	1
1.2.2	Die Versalzung des Bodens in Mesopotamien	2
1.2.3	Das Durchflussprinzip als Grundlage der traditionellen Struktur der Wasserversorgung und der Übergang zum Kreislaufprinzip der Moderne ..	4
1.2.4	Die Gefährlichkeit plausibler Vorurteile und die Verleumdung der „Brunnenvergiftung“	5
1.3	Der Antagonismus zwischen Durchflussprinzip und Kreislauf und die nachhaltige Sicherung der Wasserversorgung	9
1.4	Literatur	11

Kapitel 2

Hydrogeologie (*G. Michel*)

2.1	Einführung	13
2.2	Grundwasser als Bestandteil der Erde	14
2.2.1	Geologische Grundlagen	14
2.2.2	Hydrosphäre	16
2.2.3	Alter des Grundwassers	17
2.3	Allgemeine Hydrogeologie	19
2.3.1	Ungesättigte Sickerwasserzone	19
2.3.2	Gesättigte Grundwasserzone	20
2.3.2.1	Hydrogeologiesche Grundlagen	20
2.3.2.2	Geohydraulische Grundlagen	22
2.3.3	Grundwasserneubildung	24
2.4	Hydrogeochemie	27
2.4.1	Geogenese der Inhaltsstoffe	27
2.4.2	Einflussfaktoren auf die Löslichkeit	28
2.4.3	Hydrochemische Prozesse im Grundwasser	28
2.4.4	Abhängigkeit von der Temperatur	29
2.4.5	Chemische Gleichgewichte	30
2.4.6	Grundwasserbeschaffenheit	30
2.5	Grundwassergewinnung	32
2.6	Mineral-, Thermal- und Heilwasser	33
2.6.1	Genese	33
2.6.1.1	Thermalwässer	33

XIV Inhalt

2.6.1.2	Radonhaltige Wässer	34
2.6.1.3	Säuerlinge	34
2.6.1.4	Chlorid-Wässer und Sole	37
2.6.1.5	Sulfat-Wässer	37
2.6.1.6	Schwefel-Wässer	37
2.6.2	Bezeichnungen (Standards) für besondere Grundwässer	38
2.6.3	Regionale Verbreitung	39
2.7	Wasserschutz	39
2.7.1	Wasserrechtliche Grundsätze	39
2.7.2	Trinkwasserschutzgebiete für Grundwasser	40
2.7.3	Trinkwasserschutzgebiete für Oberflächenwasser	41
2.7.4	Heilquellenschutzgebiete	41
2.8	Literatur	43

Kapitel 3

Chemie des Wassers (*W. Nissing, R. Nießner*)

3.1	Eigenschaften des Wassers	47
3.1.1	Physikalische Eigenschaften	47
3.1.1.1	Struktur und Aggregatzustände des Wassers	47
3.1.1.2	Physikalische Größen	48
3.1.2	Physikochemische Eigenschaften	51
3.1.2.1	Wasser als Lösemittel	51
3.1.2.2	Konzentrationsangabe für Stoffe im Wasser	53
3.1.2.3	Löslichkeit von Gasen	55
3.1.2.4	Löslichkeit fester Stoffe	57
3.1.2.5	Färbung und Trübung	58
3.1.2.6	Elektrische Leitfähigkeit	58
3.1.2.7	Osmotischer Druck	60
3.1.2.8	Redoxpotenzial und Redoxspannung	61
3.2	Spezies mit pH-Wert als Leitparameter	62
3.2.1	Einleitung	62
3.2.2	pH-Wert, Säuren und Basen	63
3.2.2.1	pH-Wert	63
3.2.2.2	Die Gleichgewichtskonstanten	66
3.2.2.3	Die Aktivitätskoeffizienten	69
3.2.3	pH-Wert-Pufferung	70
3.2.3.1	Säure- und Basekapazität des Wassers	70
3.2.3.2	Die Titrationskurve natürlicher Wässer, m-Wert und p-Wert	71
3.2.3.3	Der pH-Wert belüfteten Wassers	74
3.2.4	Calcitlöslichkeit	77
3.2.4.1	Geschichte des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts	77
3.2.4.2	Löslichkeitsprodukt von Calcit	79
3.2.4.3	pH-Wert der Calcitsättigung und Temperaturabhängigkeit	80
3.2.4.4	Graphische Darstellung der Calcitsättigung und Calcitlösekapazität	81
3.2.5	Spezies der Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer und Zink	85
3.2.6	Spezies des Eisens und des Aluminiums	88
3.2.7	Spezies der toxischen und der desinfizierend wirkenden Stoffe	89
3.3	Werkstoff und Wasser	90

	Inhalt	XV
3.3.1	Einleitung	90
3.3.2	Silikate, Kalk und Zement	92
3.3.3	Korrosion metallischer Werkstoffe	94
3.3.4	Kunststoffe	102
3.3.5	Zusätze, Begleitstoffe, Reaktionsprodukte und Verunreinigungen	106
3.4	Literatur	107

Kapitel 4

Chemische Wasseranalyse

4.1	Sicherung der Qualität (<i>C. Schlett</i>)	109
4.1.1	Qualitätsmanagement	109
4.1.2	Überwachung durch eine neutrale Stelle	113
4.2	Probenahme und Konservierung zur Analyse chemischer Parameter (<i>E. Stottmeister</i>)	114
4.2.1	Einleitung	114
4.2.2	Allgemeine Anforderungen an die Probenahme – Organisatorische Maßnahmen	115
4.2.3	Probenahmearten	116
4.2.4	Technik der Probenahme	116
4.2.5	Probenahmeprotokoll	119
4.3	Geruch und Geschmack (<i>C. Schlett</i>)	134
4.3.1	Geruchs- und Geschmackssinn	134
4.3.2	Herkunft von Geruchsstoffen	135
4.3.3	Analytik von Geruchsstoffen	136
4.3.4	Vorkommen von Geruchsstoffen	138
4.3.5	Vorkommen von Geruchs- und Geschmacksstoffen im Trinkwasser	140
4.4	Schnelltest und Monitoring (<i>C. Schlett</i>)	140
4.4.1	Anwendungsbereich	140
4.4.2	Untersuchungen mit chemischen Microchips	141
4.4.3	Schnelltests mit visueller bzw. photometrischer Endbestimmung	143
4.4.4	Zusammenfassung	145
4.5	Physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen (<i>E. Stottmeister</i>)	145
4.5.1	Temperatur	145
4.5.2	Färbung	146
4.5.3	Absorption im Bereich der UV-Strahlung	147
4.5.4	Trübung	148
4.5.5	Redox-Spannung (Redoxpotential)	150
4.5.6	pH-Wert	152
4.5.7	Elektrische Leitfähigkeit	155
4.6	Maßanalytische Bestimmungen in der Wasseranalytik (<i>R. Schuster, B.C. Gordalla</i>)	158
4.6.1	Grundlagen der Maßanalytik	158
4.6.2	Methoden zur Endpunktbestimmung	160
4.6.3	Maßanalytische Geräte	163
4.6.4	Beispiele	163

4.7	Instrumentelle Methoden in der Wasseranalytik (<i>U. Lippold, E. Stottmeister, R. Schuster</i>)	165
4.7.1	Einleitung	165
4.7.2	Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)	166
4.7.2.1	Physikalische Grundlagen	166
4.7.2.2	Messprinzip	167
4.7.2.3	Störungen in der AAS	170
4.7.2.4	Kombination der AAS mit der Fließinjektionsanalyse (FIA)	172
4.7.2.5	Einsatzmöglichkeiten der AAS in der Wasseranalytik	173
4.7.3	Atomemissions-Spektrometrie (AES)	173
4.7.3.1	Physikalische Grundlagen	173
4.7.3.2	Messprinzip	174
4.7.3.3	Störungen in der AES	177
4.7.3.4	Einsatzmöglichkeiten der ICP-OES in der Wasseranalytik	180
4.7.4	ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)	181
4.7.4.1	Physikalische Grundlagen	181
4.7.4.2	Messprinzip	182
4.7.4.3	Störungen in der ICP-MS	184
4.7.4.4	Vergleich der ICP-MS mit AAS und AES	187
4.7.4.5	Einsatzmöglichkeiten der ICP-MS in der Wasseranalytik	189
4.7.5	UV/VIS-Spektrometrie	189
4.7.5.1	Physikalische Grundlagen	189
4.7.5.2	Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz	192
4.7.5.3	Messprinzip	193
4.7.5.4	Störungen in der UV/VIS-Spektrometrie	196
4.7.5.5	Einsatzmöglichkeiten in der Wasseranalytik	198
4.7.6	Infrarot-Spektrometrie (IR-Spektrometrie)	200
4.7.6.1	Physikalische Grundlagen	200
4.7.6.2	Messprinzip	202
4.7.6.3	Aufbau eines IR-Spektrometers	202
4.7.6.4	Analytische Anwendungsmöglichkeiten	205
4.7.7	Gaschromatographie	206
4.7.7.1	Prinzip und Definition der Methode	206
4.7.7.2	Aufbau eines Gaschromatographen	208
4.7.8	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	211
4.7.8.1	Prinzip und Definition der Methode	211
4.7.8.2	Aufbau einer HPLC-Anlage	212
4.7.9	Ionenchromatographie	218
4.8	Immunochemische Methoden in der Umweltanalytik (<i>P. Krämer</i>)	221
4.8.1	Einleitung	221
4.8.2	Entwicklung von Antikörpern – Grundlage aller immunochemischen Methoden	222
4.8.3	Immunoassay Formate	225
4.8.4	Test-Kits	227
4.8.5	Automatisierte Systeme und Online Monitoring basierend auf immunochemischer Analyse	229
4.8.6	Integration mit anderen Methoden	231
4.8.7	Einweg-Immunosensoren und Immunosensoren	231
4.8.8	Ausblick	232
4.9	Summenbestimmungen (<i>E. Stottmeister</i>)	234

4.9.1	Einleitung	234
4.9.2	Gesamter und gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (TOC, DOC) ..	234
4.9.3	Permanganat-Index (Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat)	237
4.9.4	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	238
4.10	Bestimmung von Metallen und Halbmetallen (<i>U. Lippold</i>)	240
4.10.1	Einleitung	240
4.10.2	Probenahme und Probenkonservierung	241
4.10.3	Instrumentelle Bestimmungsmethoden	241
4.11	Bestimmung von nichtmetallischen anorganischen Wasserinhaltsstoffen (<i>R. Schuster, A. Seubert</i>)	252
4.12	Bestimmung organischer Wasserinhaltsstoffe (<i>E. Stottmeister</i>)	260
4.13	Isolierungs- und Anreicherungsverfahren (<i>C. Schlett</i>)	263
4.13.1	Allgemeines	263
4.13.2	Flüssig-Flüssig-Anreicherung	264
4.13.3	Fest-Flüssig-Anreicherung (SPE)	265
4.13.4	Festphasen-Mikroextraktion (SPME)	270
4.13.5	Dampfraum-Techniken	272
4.13.5.1	Statische Dampfraumanalyse	272
4.13.5.2	Dynamische Dampfraumanalyse (CLSA sowie Purge & Trap)	273
4.13.6	Zusammenfassung	276
4.14	Radioaktive Stoffe in Trinkwässer (<i>H. Rühle</i>)	276
4.14.1	Einleitung	276
4.14.2	Begriffe, radiologische Größen und Maßeinheiten	277
4.14.3	Herkunft radioaktiver Stoffe im Wasserkreislauf	279
4.14.4	Messverfahren zur Bestimmung von Radionukliden in Trinkwasser	282
4.14.5	Ergebnisse der Überwachung radioaktiver Stoffe im Trinkwasser	284
4.14.6	Strahlenexposition der Bevölkerung	286
4.14.7	Grenzwerte für radioaktive Stoffe im Trinkwasser	289
4.14.8	Danksagung	291
4.15	Literatur	291

Kapitel 5

Mikrobiologie des Wassers (*S. Carlson*[†], *M. Seidel*)

5.1	Einleitung	305
5.2	Trinkwasserepidemien	307
5.2.1	Ursachen und Verlauf	307
5.2.2	Typhus, Cholera und Parasiten als häufigste Ursachen von Trinkwasserepidemien	313
5.3	Überlebenszeit pathogener Mikroorganismen in Grundwasserleitern und Wasserfiltern	318
5.3.1	Biotop Grundwasser	318
5.3.2	Persistenz von Mikroorganismen	320
5.3.3	Adsorption und Desorption	322
5.3.4	Transportprozesse und Filterwirkung	322
5.3.5	Filtration bei Dauerbelastung	323
5.3.6	Schutzzonen	324

XVIII Inhalt

5.3.7	Bakterien in Wasserfiltern mit körnigem Material	325
5.4	Ortsbesichtigung und Probennahme	326
5.5	Hinweise zu Nährmedien	327
5.6	<i>E. coli</i> und coliforme Bakterien als Indikatoren für fäkale Kontaminationen	329
5.7	Koloniezahl	332
5.8	Enterokokken (Fäkalstreptokokken)	335
5.9	Sulfitreduzierende Sporen bildende Anaerobier (Clostridien)	336
5.10	Untersuchungen auf Seuchen- und andere Krankheitserreger	338
5.10.1	Klassifizierung der Mikroorganismen	338
5.10.2	Antigene	339
5.10.3	Fimbrien (Pili)	340
5.10.4	Toxine, Pathogenitätsfaktoren	340
5.10.5	Plasmide	341
5.10.6	Erregerspektrum, epidemiologische und klinische Charakteristika sowie Immunreaktionen des Intestinaltraktes	341
5.11	Enterobacteriaceae	345
5.11.1	Einleitung	345
5.11.2	Verfahren zur Anzucht	346
5.11.3	Pathogene <i>Escherichia coli</i>	347
5.11.4	<i>Salmonella</i>	352
5.11.5	<i>Shigella</i>	354
5.11.6	<i>Yersinia</i>	356
5.11.7	<i>Citrobacter</i> , <i>Klebsiella</i> und <i>Enterobacter</i>	358
5.11.8	<i>Proteus</i> , <i>Providencia</i> , <i>Morganella</i>	359
5.11.9	<i>Hafnia</i> , <i>Serratia</i> und <i>Edwardsiella</i>	359
5.11.10	<i>Kluyvera</i> , <i>Rahnella</i> , <i>Budvicia</i> und <i>Buttiauxella</i>	360
5.12	Micrococcaceae	360
5.13	Campylobacter und Helibacter	362
5.13.1	Campylobacter	362
5.13.2	Helibacter	364
5.14	Vibrionen	366
5.14.1	Übersicht	366
5.14.2	<i>Vibrio cholerae</i> 01 und <i>Vibrio eltor</i> 01	366
5.14.3	Sonstige Vibrionen	369
5.15	<i>Pseudomonas</i> , <i>Xanthomonas</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Acinetobacter</i> (Nonfermenter)	370
5.15.1	Einleitung	370
5.15.2	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	371
5.15.3	<i>Burkholderia</i>	373
5.15.4	Weitere Nonfermenter	374
5.16	Weitere pathogene Bakterien im Wasser	374
5.16.1	<i>Aeromonas</i>	374
5.16.2	<i>Plesiomonas</i>	377
5.16.3	<i>Leptospira</i>	377

5.16.4	Chromobacterium violaceum	378
5.16.5	Listeria	378
5.16.6	Sporocytophaga-Gruppe	380
5.16.7	Bacillus cereus	380
5.16.8	Bacillus-Arten	381
5.16.9	Mykobakterien	382
5.17	Parasiten	387
5.17.1	Entamöba histolytica	387
5.17.2	Freilebende Amöben	389
5.17.3	Giardia lamblia	391
5.17.4	Cyclospora cayetanensis	393
5.17.5	Cryptosporidium parvum	393
5.17.6	Nachweis von Giardia-Zysten und Cryptosporidium-Oozysten in Wasserproben	395
5.17.7	Sonstige Parasiten	396
5.18	Literatur	397

Kapitel 6

Wasservirologie (*K. Botzenhart, M. Seidel*)

6.1	Aufbau und biologische Eigenschaften von Viren	411
6.2	Epidemiologie	412
6.3	Übertragungswege	414
6.4	Infektionsdosis und Risikoabschätzung	415
6.5	Viruskonzentrationen in Abwässer und Oberflächengewässern	416
6.6	Persistenz	417
6.7	Virusreduktion bei der Wasseraufbereitung und Desinfektion	418
6.8	Nachweisverfahren	421
6.9	Bakteriophagen	423
6.10	Literatur	424

Kapitel 7

Biologische Aspekte der Wassernutzung und Wasserqualität

7.1	Übersicht (<i>I. Chorus, J. Clasen</i>)	427
7.2	Stehende Gewässer (<i>I. Chorus, J. Clasen, J. Fastner</i>)	432
7.2.1	Einleitung	432
7.2.2	Artenzusammensetzung des Phytoplanktons	432
7.2.3	Phytoplankton-Mengen und ihre Begrenzung	434
7.2.3.1	Nährstofflimitation	434
7.2.3.2	Lichtlimitation	437
7.2.3.3	Nährstoff- und Lichtlimitation – Wechsel im Jahresgang	438
7.2.3.4	Phytoplankton und Makrophyten – Bistabile Zustände	439
7.2.4	Beschreibung und Prognose des Trophie-Zustandes	440

7.2.5	Maßnahmen zur Reduzierung von Populationen nutzungsbeeinträchtigender Algen und Cyanobakterien	445
7.2.5.1	Einleitung	445
7.2.5.2	Sanierung von punktförmigen Nährstoff-Quellen	447
7.2.5.3	Sanierung von diffusen Quellen	448
7.2.5.4	Interne Düngung und Gegenmaßnahmen	450
7.2.5.5	Abzug des Hypolimnions	452
7.2.5.6	Künstliche Durchmischung	452
7.2.5.7	pH-Anhebung	453
7.2.5.8	Biomanipulation	453
7.2.5.9	Einsatz von Herbiziden	455
7.2.6	Biologische Untersuchung von stehenden Gewässern	456
7.2.6.1	Planung und Vorbereitung von Freilandarbeit	456
7.2.6.2	Probenahme	457
7.2.6.3	Ortsbesichtigung und Vor-Ort-Messungen	459
7.2.6.4	Analyse von Phytoplankton	461
7.2.6.5	Analyse von Zooplankton	465
7.3	Fließgewässer (<i>G. Friedrich, M. Sommerhäuser</i>)	467
7.3.1	Einleitung	467
7.3.2	Allgemeine Hinweise zur Untersuchung	469
7.3.2.1	Auswahl der Probestelle und des Probenahme-Zeitpunktes	469
7.3.2.2	Zeitaufwand	470
7.3.2.3	Qualitative und quantitative Untersuchungen	470
7.3.2.4	Spezielle Aspekte der Probenahme von Organismen aus Fließgewässern ..	470
7.3.2.5	Arbeitssicherheit	471
7.3.2.6	Qualitätssicherung	471
7.3.3	Organismengruppen	472
7.3.3.1	Makrozoobenthos	472
7.3.3.2	Makrophyten	472
7.3.3.3	Benthische Algen	474
7.3.3.4	Phytoplankton	475
7.3.4	Bewertung einzelner Störgrößen	475
7.3.4.1	Saprobie	475
7.3.4.2	Eutrophierung	480
7.3.4.3	Säurestatus von Fließgewässern	481
7.3.4.4	Salzbelastung	482
7.3.4.5	Toxizität	483
7.3.5	Untersuchung und Bewertung der Fließgewässerstruktur (Strukturgütebewertung)	484
7.3.6	Ökologische Bewertung, Leitbild und Entwicklungsziel	486
7.3.7	Ganzheitliche Bewertung – die Europäische Wasserrahmenrichtlinie	487
7.3.8	Die Bedeutung der Gewässertypisierung für Untersuchungen und Bewertungen gemäß Wasserrahmenrichtlinie	490
7.3.9	Untersuchung und Bewertung gemäß Wasserrahmenrichtlinie	492
7.3.9.1	Phytoplankton	494
7.3.9.2	Makrophyten und Phytobenthos	496
7.3.9.3	Makrozoobenthos	497
7.3.9.4	Fische	500
7.3.9.5	Begleitende chemische Untersuchungen (ACP)	501
7.3.9.6	Chemischer Zustand der Fließgewässer nach WRRL	503
7.3.10	Spezielle Untersuchungsverfahren	503

7.3.10.1	Exposition künstlicher Aufwuchsträger	503
7.3.10.2	Emergenzuntersuchung	504
7.3.10.3	Biologische Untersuchung des Hyporheals	504
7.3.10.4	Untersuchung temporärer Gewässer	505
7.4	Biogene Geruchs- und Geschmacksstoffe (<i>F. Jüttner</i>)	506
7.4.1	Überblick	506
7.4.2	Gruppeneinteilung der biogenen Geruchsstoffe	509
7.4.2.1	Schwefelhaltige Geruchsstoffe	509
7.4.2.2	Lipoxygenase-Produkte	510
7.4.2.3	Carotin-Oxygenase-Produkte	513
7.4.2.4	Terpene	515
7.4.3	Besonderheiten der Analyse von biogenen Geruchsstoffen	517
7.5	Cyanobakterientoxine (<i>I. Chorus, J. Fastner, J. Pietsch</i>)	520
7.5.1	Cyanotoxine und ihre toxikologische Bewertung	520
7.5.2	Vorkommen von Cyanotoxinen	525
7.5.3	Risiken für die menschliche Gesundheit	528
7.5.4	Maßnahmen zum Schutz vor Cyanotoxinen im Trinkwasser und in Badegewässern	530
7.5.5	Probenahme und Probenaufbereitung	533
7.5.5.1	Arbeitssicherheit und Probenahme	533
7.5.5.2	Probenaufarbeitung	535
7.5.6	Detektion und Identifikation	537
7.5.6.1	Bioassays und Toxizitätstest	537
7.5.6.2	Biochemische Methoden	537
7.5.6.3	Physikalisch-chemische Methoden	538
7.5.7	Bewertung und Ausblick	540
7.6	Organismen in Trinkwasseranlagen (<i>H. Schreiber, B. Westphal, D. Schoenen</i>)	541
7.6.1	Einleitung	541
7.6.2	Überblick	541
7.6.3	Trinkwassergewinnung und Aufbereitung	545
7.6.4	Verteilung und Speicherung	546
7.6.5	Hygienische Beurteilung	548
7.6.6	Vermeidung und Bekämpfung von Organismen in Trinkwasser- versorgungsanlagen	549
7.6.7	Probenahme und Untersuchung von Kleintieren in Trinkwasser- versorgungsanlagen	550
7.6.7.1	Untersuchungsprogramme und Methoden	550
7.6.7.2	Techniken der Probenahme	553
7.6.7.3	Auswertung	558
7.6.7.4	Verockerung	558
7.7	Literatur	560

Kapitel 8 Toxikologie

8.1	Genetische Toxikologie (<i>T. Grummt</i>)	581
8.1.1	Allgemeine Aspekte	581
8.1.2	Relevante Testsysteme für die praxisbezogene Gentoxizitätsprüfung	582
8.1.3	Bakterielles Testsystem – Ames-Test	583

XXII	Inhalt	
8.1.4	Nachweis von Chromosomenaberrationen in der Säugerzellkultur	585
8.1.5	Chromosomenanalyse in peripheren Lymphozyten von exponierten Personen (Humanbiomonitoring)	588
8.1.6	Mikrokernanalyse	589
8.1.7	Der UDS-Test	590
8.1.8	Der Comet-Assay	593
8.1.9	Testbatterie	595
8.1.10	Zytotoxizität	598
8.1.11	Integrales Konzept zur toxikologischen Charakterisierung von Microcystin	599
8.2	Unerwünschte Wirkungen (<i>P.-D. Hansen</i>)	602
8.2.1	Einleitung	602
8.2.2	Biotestverfahren, bioanalytische Systeme und Biosensoren	603
8.2.3	Fischei-Test	606
8.2.4	Gentoxizität	606
8.2.5	Immuntoxizität	609
8.2.6	Endokrine Wirkungen	611
8.2.6.1	Bedeutung und Fallstudie	611
8.2.6.2	Methoden zur Messung von endokrinen Wirkungen	613
8.3	Bewertende Toxikologie (<i>H. H. Dieter</i>)	615
8.3.1	Einleitung	615
8.3.2	NOAEL, NAEL, ADI, Extrapolationsfaktor und Wirkungsschwelle	617
8.3.3	Ableitung gesundheitlicher Leitwerte für Trinkwasser	619
8.3.4	Ableitung gesundheitlicher Leitwerte für kurze Exposition	623
8.4	Literatur	626

Kapitel 9

Sicherheit und Schutz vor Krankheitserregern durch ein multiples Barriersystem

9.1	Das multiple Barriersystem (<i>H.-J. Brauch</i>)	635
9.1.1	Einleitung	635
9.1.2	Krankheitserreger und Indikatororganismen	636
9.1.3	Aufbau des multiplen Barriersystems	637
9.1.4	Einzugsgebiet	638
9.1.5	Voraufbereitung von Oberflächenwasser	639
9.1.6	Langsandsandfiltration, Bodenpassage, Uferfiltration	640
9.1.7	Aufbereitung und Desinfektion	641
9.1.8	Rohrnetzpflege und Desinfektionskapazität	642
9.1.9	Fazit	644
9.2	Die besondere Bedeutung des Ressourcenschutzes (<i>W. Engel</i>)	646
9.2.1	Allgemeines	646
9.2.2	Flächendeckender Gewässerschutz	648
9.2.3	Anlagenbezogener Gewässerschutz	649
9.2.4	Wasserschutzgebiete	650
9.3	Fallbeispiel für eine sichere Wasserversorgung ohne Desinfektion (<i>D. Petersohn</i>)	655
9.3.1	Die Voraussetzungen	655

9.3.2	Die Entwicklung der Wasserversorgung Berlins und die Bevorzugung von Grundwasser	656
9.3.3	Die Einstellung der Desinfektion in Berlin und die Begrenzung des Chlorverbrauchs	657
9.4	Biofilme – die bevorzugte Lebensform der Mikroorganismen (<i>H.-C. Flemming, J. Wingender</i>)	660
9.4.1	Aufmacher	660
9.4.2	Was sind Biofilme?	660
9.4.3	Charakteristische Eigenschaften von Biofilmen	661
9.4.4	Frühe Entdeckung – späte Erforschung	662
9.4.5	Einfluss auf die Gesundheit	665
9.4.6	Entwicklung von Biofilmen	666
9.4.7	Anheftung an eine Oberfläche	668
9.4.8	Vermehrung der Bakterien	669
9.4.9	Ausmaß des Biofilms	669
9.4.10	Innerer Zusammenhalt	670
9.4.11	Bestandteile der EPS	671
9.4.12	EPS-Struktur	672
9.4.13	Diffusion in der Gelmatrix	673
9.4.14	Kommunikation im Biofilm	673
9.4.15	Ausblick	675
9.4.16	Zusammenfassung	677
9.5	Desinfektion von Trinkwasser (<i>W. Schmidt</i>)	677
9.5.1	Einleitung	677
9.5.2	Chlor und Chlor absaltende Stoffe	679
9.5.3	Dichlorisocyanurat, Chloramine und gebundenes Chlor	682
9.5.4	Chlordioxid, ClO_2	684
9.5.5	Ozon	686
9.5.6	Silber	686
9.5.7	Ultraviolette Strahlen (UV-Strahlen)	697
9.5.8	Peroxide und andere Desinfektionsmittel	689
9.5.9	Desinfektionskapazität in Leitungsnetzen	689
9.5.10	Nachweis der Desinfektionsmittel	690
9.6	Desinfektionsnebenprodukte (<i>W. Schmidt</i>)	692
9.6.1	Bedeutung der Desinfektionsnebenprodukte (DNP)	692
9.6.2	Trihalogenmethane (THM), halogenierte Kohlenwasserstoffe	693
9.6.3	Chlorit und Chlorat	695
9.6.4	Bromat	696
9.6.5	Bilanz der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten	697
9.7	Auftreten und Bekämpfung von Legionellen (<i>B. Schaefer</i>)	698
9.7.1	Vorkommen und Bewertung von Legionellen im Trinkwasser	698
9.7.2	Regelungen zur Verminderung eines Legionellen-Infektionsrisikos	702
9.7.3	Untersuchungsgang zum Nachweis von Legionellen im Trinkwasser	703
9.8	Literatur	705

Kapitel 10

Befund und Bewertung (*H.H. Dieter, H. Höring, T. Baumann*)

10.1	Einleitung	713
10.2	Ortsbesichtigung	714
10.2.1	Zustand der technischen Einrichtungen	714
10.2.2	Umgebung der Fassungsanlage	715
10.2.3	Vor-Ort-Untersuchungen und Monitoring	717
10.3	Rechtsnormen für den Gewässerschutz	718
10.4	Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV)	719
10.4.1	Der Begriff Trinkwasser	719
10.4.2	Kurze Kommentierung der TrinkwV	721
10.4.3	Auswahl von Parametern und Festsetzung von Grenzwerten	723
10.4.4	Feststellung einer Grenzwertüberschreitung	727
10.4.5	Weiterführung der Wasserversorgung bei Grenzwertüberschreitungen	728
10.5	Besonderheiten der natürlichen Mineral-, Quell-, Tafel- und Heilwässer ...	731
10.5.1	Natürliche Mineral-, Quell- und Tafelwässer	731
10.5.2	Heilwässer	736
10.6	Erläuterungen zu chemischen Parametern und zu Indikatorparametern ...	738
10.6.1	Vorbemerkung	738
10.6.2	Acrylamid	738
10.6.3	Aluminium	739
10.6.4	Arzneimittelreste und -abbauprodukte; endokrine Disruptoren	741
10.6.5	Arsen	743
10.6.6	Blei	746
10.6.7	Bor	749
10.6.8	Bromat	751
10.6.9	Cadmium	752
10.6.10	Chloroform und gechlortes Trinkwasser	754
10.6.11	Eisen	756
10.6.12	Epichlorhydrin	759
10.6.13	Fluor	760
10.6.14	Kupfer	762
10.6.15	Mangan	764
10.6.16	Nitrat, Nitrit und Ammonium	765
10.6.17	Pflanzenschutzmittel	770
10.6.18	pH-Wert	771
10.6.19	Phosphat	772
10.6.20	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	773
10.6.21	Selen	776
10.6.22	Sulfat	777
10.6.23	Vinylchlorid	777
10.7	Erläuterungen zu ergänzenden Stichworten	779
10.7.1	Härte des Wassers	779
10.7.2	Haushaltsfilter zur Wasseraufbereitung (KleinfILTER im Haushalt)	780
10.7.3	Physikalische Wasserbehandlung	781
10.7.4	Salzgehalt (Mineralgehalt) des Trinkwassers und destilliertes Wasser	782
10.7.5	Trinkwasser als Arznei?	785

10.7.6	Positive Definition des Trinkwassers	787
10.7.7	Privatisierung und Wettbewerb in der Wasserversorgung	788
10.7.8	Kosten der Wasserversorgung	790
10.7.9	Regenwasser	791
10.8	Literatur	792

Kapitel 11

Aufbereitung von Wasser (*H. Bartel*)

11.1	Einleitung	807
11.2	Ziele der Aufbereitung	809
11.3	Bausteine der Aufbereitung	812
11.3.1	Stoffaustausch an Grenzflächen	812
11.3.1.1	Bedeutung der Belüftung für die Wasseraufbereitung	812
11.3.1.2	Belüftung und CO ₂ -Ausgasung	812
11.3.1.3	Adsorption	814
11.3.1.4	Ionenaustausch	818
11.3.2	Fällung und Flockung	821
11.3.2.1	Einleitung	821
11.3.2.2	Fällung durch Kristallisation	821
11.3.2.3	Fällung durch Mitfällung oder Kondensation	824
11.3.2.4	Flockung	826
11.3.3	Partikelabtrennung	830
11.3.3.1	Sedimentation/Flotation	830
11.3.3.2	Filterung über körniges Material (Festbett-Kornfilter)	832
11.3.3.3	Poröse Filteroberflächen und Membranfilter	837
11.3.4	Umkehrosmose und Meerwasserentsalzung	838
11.3.5	Biologische Methoden	841
11.3.5.1	Einleitung	841
11.3.5.2	Biologische Enteisung und Entmanganung	841
11.3.5.3	Denitrifizierung	844
11.3.5.4	Langsamsandfiltration/Bodenpassage	846
11.4	Aufbereitungsstoffe	847
11.4.1	Einleitung	847
11.4.2	Anforderungen an Aufbereitungsstoffe	850
11.4.3	Tabellarische Übersicht der Aufbereitungsstoffe	852
11.5	Verfahrenskombinationen zur Aufbereitung von Wasser	857
11.6	Dezentrale Trinkwasserversorgung (Kleinanlagen)	857
11.6.1	Einleitung	857
11.6.2	Kleinanlagen zur Vollversorgung	861
11.6.3	Kleinanlagen zur Teilversorgung	863
11.7	Literatur	864

Kapitel 12

Badewasser (*F. Tiefenbrunner[†], C. Zwiener*)

12.1	Einleitung	867
12.2	Der Badegast als Quelle harmloser, fakultativ pathogener und pathogener Mikroorganismen	868
12.3	Eintrag aus der Umgebung der Badeanlage	870
12.4	Erkrankungen, die durch Kontakt mit Badewasser hervorgerufen werden können	871
12.5	Risikobewertung von pathogenen Organismen in Oberflächengewässern ..	873
12.6	Einfluss der Temperatur	876
12.7	Naturbäder	877
12.7.1	Übersicht	877
12.7.2	Bäder an Oberflächengewässern	877
12.7.3	Kleinbadeteiche	880
12.8	Künstliche Beckenbäder	883
12.8.1	Übersicht	883
12.8.2	Durchströmung	886
12.8.3	Aufbereitung	888
12.8.4	Depotchlorung (Desinfektionskapazität)	891
12.8.5	Luftkanäle	892
12.8.6	Warmsprudelbecken (WSB)	893
12.9	Literatur	894

Kapitel 13

Abwasserreinigung zum Schutze der Gewässer und ihrer Nutzbarkeit
(*H. Rüffer, R. Karger, H. Horn*)

13.1	Allgemeines	897
13.2	Die Untersuchung von kommunalem Abwasser	899
13.2.1	Überblick	899
13.2.2	Probenahme	900
13.2.3	Hydraulische Verhältnisse, Fließzeiten, Abwassermengenmessung	902
13.2.4	Abwasseranalytik	904
13.2.4.1	Allgemeines	904
13.2.4.2	Äußere Charakterisierung	905
13.2.4.3	Absetzbare Stoffe (Schlammstoffe) und Glührückstand	906
13.2.4.4	Gesamte Schwebstoffe (ungelöste Stoffe)	907
13.2.4.5	Säure- bzw. Lauge-Bindungsvermögen	907
13.2.4.6	Übersicht über die Bestimmung von organischen Substanzen	908
13.2.4.7	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB; Kaliumdichromat-Methode)	910
13.2.4.8	Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC und DOC)	913
13.2.4.9	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	913
13.2.4.10	Übersicht über Bestimmung und Bedeutung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB)	914
13.2.4.11	Der Verdünnungs-BSB	916

13.2.4.12	Manometrische BSB ₅ -Bestimmung	919
13.2.4.13	BSB-Bestimmung mit handelsüblichen Messgeräten	920
13.2.4.14	Stickstoffverbindungen	921
13.2.4.15	Phosphorverbindungen	922
13.2.4.16	Tenside	923
13.2.5	Haltbarkeitstest	923
13.2.6	Biologische Tests zur Abwasserbeurteilung	924
13.2.6.1	Allgemeines	924
13.2.6.2	OECD-Confirmatory-Test	926
13.2.6.3	Assimilations-Zehrungstest (A-Z-Test)	927
13.2.7	Kriterien zur Beurteilung von Industrieabwasser	929
13.2.7.1	Beeinträchtigung des Entwässerungssystems	930
13.2.7.2	Beeinträchtigung der Funktion des Klärwerks	932
13.3	Eigenschaften des kommunalen Abwassers	936
13.4	Abwasserreinigung	938
13.4.1	Hinweise zum Abwasserrecht	938
13.4.2	Abwasserableitung	940
13.4.3	Rechnerische Ermittlung des Abwasserzuflusses	941
13.4.4	Verfahren der Abwasserreinigung	942
13.4.4.1	Allgemeines	942
13.4.4.2	Schlammbelevungsverfahren	944
13.4.4.3	Stickstoffelimination	946
13.4.4.4	Phosphorelimination	949
13.4.4.5	Tropfkörper	952
13.4.4.6	Membranverfahren	952
13.4.4.7	Schlammbehandlung	953
13.4.4.8	Verwendung des gereinigten Abwassers und des Klärschlamms	955
13.4.5	Überwachung der Klärfunktion	956
13.4.5.1	Zulauf – Rohabwasser	956
13.4.5.2	Vorklärbecken	958
13.4.5.3	Biologische Stufe	959
13.4.6	Kleinkläranlagen	966
13.5	Industrieabwasser	972
13.5.1	Allgemeines	972
13.5.2	Vermeidung von Industrieabwasser durch produktintegrierten Umweltschutz	973
13.5.3	Beispiele aus dem Bereich Industrieabwasser	974
13.5.3.1	Fleischverarbeitende Industrie	974
13.5.3.2	Milchverarbeitung	976
13.5.3.3	Brauereien	979
13.5.3.4	Textilindustrie	980
13.6	Literatur	983

Anhang

Normen (*B. C. Gordalla*)

A.1	Allgemein anerkannte Regeln der Technik	987
A.2	Rechtsnormen	989

XXVIII Inhalt

A.3	Technische Normen und Empfehlungen	993
A.3.1	DIN, CEN, ISO: Deutsches Institut für Normung e.V.....	994
A.3.2	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammunter- suchung (DEV)	995
A.3.3	Regelwerk des DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasser- faches e.V. und der DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.....	996
A.3.4	Trinkwasserkommission und Badewasserkommission des Umweltbundes- amtes (TWK und BWK; bis 1994 des Bundesgesundheitsamtes)	996
A.3.5	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)	998
Register		1001

Einleitung

A.N. Grohmann

1.1 Wasser als Grundlage des Lebens

Wasser ist Leben. Trinkwasser ist unersetzlich.

Schwerpunkt dieses Buches ist ein Teilbereich der Hygiene, nämlich die Wasserhygiene. Sie ist die Summe der Maßnahmen zur Gestaltung der Wasserversorgung im Dienste der Gesundheit – und zwar für das körperliche, seelische und soziale Wohlbefinden der Menschen (Gesundheit im Sinne der Definition der Weltgesundheitsorganisation, WHO).

Festzustellen, welche Maßnahmen im Einzelnen als Beiträge zur Wasserhygiene zu werten sind, ist nicht einfach. Auch werden sich, unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse und regionalen Besonderheiten (hierfür steht in den EU-Richtlinien der aus dem Englischen übernommene Begriff der Subsidiarität), unterschiedliche Lösungswege entwickeln. Die Maßnahmen sollen aber im Sinne einer hygienisch anspruchsvollen, nachhaltig sicheren Wasserversorgung bewertet werden können. Hierzu werden die chemisch-analytischen, mikrobiologischen, virologischen, biologischen und toxikologischen Methoden zur Untersuchung des Wassers beschrieben. Ein gesondertes Kapitel „Befund und Bewertung“ (Kap. 10) soll deren Anwendung erleichtern.

Unverzichtbarer Teil einer nachhaltigen Wasserhygiene ist der Ressourcenschutz. Sowohl Wassergewinnung als auch Abwasserbehandlung müssen hierauf Rücksicht nehmen. Dieses Buch ist schlussendlich dem Prinzip des Kreislaufs des Wassers verpflichtet: gemeint sind der kleine Kreislauf zum Ressourcenschutz im industriellen Bereich (abwasserarme Technik) und der größere Kreislauf zum Ressourcenschutz im kommunalen Bereich (Trinkwasser – Abwasser/Abwasserreinigung – Oberflächenwasser – Uferfiltrat/Bodenpassage – Trinkwasser).

1.2 Beispiele aus der Geschichte der Wasserversorgung

1.2.1 Bedenkenswertes in Zeugnissen und Spuren der Vergangenheit

Auskunft über Wissen, Kreativität und Fähigkeiten der Menschen kann die Geschichte nur in dem Maße geben, wie schriftliche Zeugnisse oder wenigstens Spuren menschlicher Tätigkeit zur Verfügung stehen. Dabei ist Folgendes bemerkenswert: Die Leistungen der Wasserversorgung, so lebenswichtig sie auch waren, haben selten

Anlass zu schriftlichen Berichten gegeben. „Ingenieure, insbesondere Wasserbauingenieure, haben zwar oft Geschichte gemacht, sie haben es aber unterlassen, sie zu schreiben“ (Garbrecht, 1985). So sind wir neben der Interpretation schriftlicher Quellen aus ganz anderen Zusammenhängen, die gelegentlich indirekt etwas über den zeitgenössischen Stand der Wasserbautechnik verraten, vor allem auf Spuren menschlicher Tätigkeit angewiesen. Nomadenvölker haben keine derartigen Spuren hinterlassen, aber in Gebieten mit hoher Besiedlungsdichte sind seit frühester Zeit Rohrleitungen und Talsperren bekannt (siehe Tab. 1.2).

Drei Beispiele, mit denen hier der Geschichte der Wasserversorgung die Reverenz erwiesen wird, thematisieren dreierlei noch heute bedenkenswerte Aspekte:

- a) die langen, Generationen umfassenden Zeiträume für eine nachhaltige Wasserversorgung am Beispiel der Probleme Mesopotamiens;
- b) das geschichtliche Durchflussprinzip vor Einführung des Kreislaufsystems der Moderne;
- c) die Gefährlichkeit von plausiblen, gleichwohl auf Vorurteilen und Halbwahrheiten beruhenden Vorstellungen der öffentlichen Meinung auf einem so wichtigen Gebiet wie der Wasserversorgung.

1.2.2 Die Versalzung des Bodens in Mesopotamien

Euphrat und Tigris prägen das historische Zweistromland (Mesopotamien, arabisch Al Dschasira), ein fruchtbares Land mit Zeugnissen frühesten Städtebaus. „[...] Kein Land von allen, die wir kennen, ist so ergiebig an Korn wie dieses. [...] Aber für die Frucht der Demeter ist es so gut geeignet, dass es in der Regel bis zu zweihundert Körner liefert und, wenn es sich einmal selber übertrifft, sogar bis zu dreihundert“ (Herodot, um 450 v.Chr.: Neun Bücher der Geschichte. I, 193). Ohne Bewässerung lässt sich aber nur im Nordosten des Gebiets eine auskömmliche Landwirtschaft betreiben. Im größten Teil Mesopotamiens reicht der Niederschlag von 100 bis 200 mm Regen im Jahr nicht aus. Für eine Bewässerung bieten sich die beiden großen Flüsse an. Hierbei ist ein für die Region typisches wasserwirtschaftliches Problem zu meistern. Die Bedingungen sind andere als am Nil, wo im August bis Oktober – nach der Ernte – das Hochwasser ohne großen Schaden die Felder mit seinem fruchtbaren Schlamm überflutet und zugleich lösliche Salze aus dem Boden ausspült. Im Gegensatz dazu kommen in Mesopotamien die alljährlichen Schmelzwässer aus dem armenischen Hochland zur falschen Zeit. Sie treten zwischen April und Juni auf, wenn die Felder schon längst bestellt sind, das Getreide aber noch unreif und nicht abgeerntet ist. So wurde über viele Generationen hinweg zwangsläufig in jedem Jahr zunächst mit umfangreichen Kanälen das Mittelwasser oder gar Niedrigwasser aus Euphrat und Tigris zur Bewässerung bereitgestellt. Im April und Juni dagegen mussten dann die Felder vor dem Hochwasser geschützt werden.

In Mesopotamien blieb das Bewässerungswasser auf den Feldern und staute sich ohne Drainage. Indem das Wasser verdunstet, blieben die im Flusswasser gelösten Salze zurück und wenngleich ihre Konzentration gering war, reicherten sie sich doch allmählich im Boden an. Daher nahm die Versalzung des Bodens zwar langsam,

Tabelle 1.1 Rückgang der Erträge und Zunahme des Anteils an Gerste in Mesopotamien (Kang, zitiert nach Garbrecht, 1985, S. 73)

Periode	Erträge kg/ha Weizen und Gerste	Verhältnis Weizen zu Gerste
etwa 3500 v. Chr.	?	1 zu 1
etwa 2400	1 700	1 zu 6
etwa 2100	1 000	1 zu 50
etwa 1700	700	nur noch Gerste

aber stetig zu. Dies lässt sich rückblickend am Rückgang der Erträge und am Wechsel der bevorzugten Saat von Weizen zur salzresistenten Gerste ablesen (Tab. 1.1).

Über Jahrtausende hinweg gab es ein mehr als leidlich gut funktionierendes System wasserbaulicher Maßnahmen im Zweistromland. Während der Zeit der Sumerer (3000 v.Chr.) waren im südlichen Mesopotamien wahrscheinlich bereits rund 30 000 qkm bewirtschaftet (Garbrecht, 1985, S. 72). Auf der heute im Louvre-Museum (Paris) ausgestellten Säule mit 282 Rechtssätzen des babylonischen Königs Hammurabi (1728 bis 1686 v.Chr.) sind auch Normen für die Pflege der Dämme und Kanäle der Bewässerung festgehalten, sozusagen der Ursprung heutiger Wasserhaushaltsgesetze. Von allen Eroberern wurden die Wasserbauten geachtet und gepflegt, bis 3000 Jahre später, nach insgesamt mindestens 4500 Jahren systematischer Bewässerung, Mongolenstämme um 1256 n.Chr. die Anlagen so gründlich zerstörten, dass die Bevölkerung in der Folge von 25 Millionen auf etwa 1,5 Millionen Einwohner zurückging. Bis zum 20. Jahrhundert wurde ein Wiederaufbau der großen Bewässerungssysteme nicht versucht.

In der über 120 Generationen umfassenden Periode, während derer die Anlagen intakt waren, lebte keine Generation lang genug, um die Veränderung der Versalzung wahrzunehmen, geschweige denn als Problem zu erkennen. Nur Fragen an die Geschichte, die sicher niemand gestellt hat, hätten Anregungen für andere Maßnahmen zur nachhaltigen Wasserversorgung geben können. Und heute? – Das Umweltbundesamt überlegt, ob es „nachhaltig“ mit 50 Jahren oder mit 200 Jahren definiert! Mit dem Maßstab einer solch kurzsichtigen Definition gemessen, dürfte aus heutiger Sicht den Menschen in Mesopotamien nicht vorzuwerfen sein, dass sie irgend etwas falsch gemacht hätten. Und dennoch sind die nachteiligen Folgen ihres Bewässerungssystems im Rückblick unverkennbar.

Dies erlaubt nur einen Schluss: nachhaltige Wasserversorgung greift weiter in die Jahrtausende. Der Grundsatz „bei fehlender natürlicher Drainage kein Bewässerungssystem ohne entsprechendes Entwässerungssystem“ muss aufgrund bitterer Erfahrungen und bei Kenntnis der komplexen Vorgänge (Boden – Wasser – Pflanze), zum stets beachteten Allgemeinwissen werden (Garbrecht, 1985), auch wenn seine Berechtigung aus der Erfahrung eines einzelnen Menschenlebens nicht ableitbar ist.

1.2.3 Das Durchflussprinzip als Grundlage der traditionellen Struktur der Wasserversorgung und der Übergang zum Kreislaufprinzip der Moderne

Das Durchflussprinzip der Wasserversorgung lautet: von der Quelle (bzw. dem Brunnen) durch die Siedlung in den Fluss. Von Anbeginn des Vorkommens menschlicher Siedlungen mit höherer Bevölkerungsdichte ist zu beobachten, dass Trinkwasser in die Städte geleitet wurde, in denen es für den Gebrauch zur Verfügung stand. Wohin gebrauchtes Wasser entsorgt wurde, lässt sich nur vermuten. Wahrscheinlich jedoch floss es mit dem Unrat bergab oder versickerte im Boden. Vielfach wurde es vorher in Rohren oder Kanälen gesammelt, um es aus dem Siedlungsgebiet heraus zu leiten.

Das Prinzip des Durchflusses sicherte die öffentliche Hygiene und war allgemein üblich. Für einen Kreislauf des Wassers bestand, solange die Bevölkerungsdichte insgesamt gering war, kein Anlass.

Ein vorgeschichtliches Beispiel in diesem Zusammenhang bietet der Mythos der 5. Arbeit des Herakles (die manchmal auch als 6. gezählt wird): die Reinigung der bis heute sprichwörtlich berüchtigten „Ställe des Augias“. Der Mythos enthält die Erzählung vom Ursprung der Schwemmkanalisation, die in mykenischer Zeit in Griechenland offensichtlich bekannt war.

In der klassischen Fassung der Erzählung sind zwei Geschichten ineinander verwoben. Die eine davon berichtet, wie Herakles mit bloßen Händen einen weißen Stier bändigt, den Führer der zwölf weißen Bullen (stellvertretend für die zwölf Monate des Jahres), die zur großen Herde des König Augias gehören. Das ist der eigentliche Mythos, der seinen Ursprung in einer viel älteren matrilinealen Kultur hat: der mythologische Anwärter auf die Königswürde und jährlich neu erwählte Liebhaber der mächtigen Priesterin der Mondgöttin musste stets eine heroische Aufgabe bewältigen, um sich würdig zu erweisen; rituell steht hierfür die Bezwingung eines gefährlichen Tieres (vgl. Ranke-Graves, 1960). Der zusätzliche Auftrag zur „Reinigung der Ställe des Augias“, der in der schriftlichen Überlieferung der 12 Arbeiten des Herakles namensgebend für die Episode ist und weit mehr Raum einnimmt als der ältere Mythos, scheint eine romanhafte Ergänzung der Erzähler zu sein, angeregt durch den Namen des Überbringers des Auftrags von König Eurystheus an Herakles. Der Bote hieß nämlich Kopreus, was soviel wie Düngermann oder Viehmistmann bedeutet und die Phantasie der Erzähler beflügelte, eine ihnen bekannte Technik etwas überzogen, sozusagen angepasst an die vermuteten Fähigkeiten des Helden, zu beschreiben. Wie wir heute wissen, standen im mykenischen Zeitalter das Wissen und entsprechende Techniken zur Verfügung, die Flüsse so zu gestalten, dass sie während der Zeit der Starkregen im Herbst innerhalb eines einzigen Tages ein Hafenbecken oder eine Niederung sauber spülen konnten. Genau diese Technik zur Bewältigung seiner Arbeit angewandt zu haben wird Herakles zugeschrieben: er leitete zwei Flüsse (Alpheus und Peneis oder Menios) so um, „dass ihr Wasser durch den Hof stürzte und ihn rein schwemmte“ (Ranke-Graves, 1960).

Im klassischen Altertum waren im Grunde alle Techniken einer sicheren Wasserversorgung gemäß dem Durchflussprinzip bekannt: Die Fassung der Quellen, die Fortleitung, die Speicherung in Talsperren, Aquädukte (z. B. in Ninive) und Düker (z. B. in Pergamon). Bis ins späte 19. Jahrhundert gab es nur wenig, das nicht zumindest dem Prinzip nach, wenn nicht sogar schon im vollen Umfang, bereits von

den Wasserbautechnikern Babylons, Assyriens, Jerusalems, Palästinas, Kleinasiens und Griechenlands versucht und praktiziert worden wäre (vgl. Tab. 1.2). Die Ingenieure Roms konnten hierauf aufbauen und die bereits vorhandenen Techniken einer kommunalen Wasserversorgung perfektionieren. Hinzu kam eine ausgefeilte Administration, von deren Effizienz die Schriften eines im ersten Jahrhundert n.Chr. als *curator aquarum* eingesetzten römischen Senators und mehrfachen Konsuls, Sextus Julius Frontinus, berichten (vgl. Frontinus-Gesellschaft, 1982).

Von den Versorgungstechniken großer Städte mit quellfrischem Wasser verdient eine Technik ganz besondere Beachtung: Die Kanat- oder Foggara-Technik (auch bekannt als: Khettaras, Hattaras, Qanat, Ghanat, Kāris, Keriz, Karez), die vermutlich in Persien entwickelt wurde und später mit den Arabern nach Nordafrika, Algerien, Marokko und Spanien und von dort weiter nach Südamerika gelangte

Am Fuß schneebedeckter Berge findet sich im Alluvialboden meist gutes Grundwasser, das ohne Aufbereitung als Trinkwasser dienen kann. Es muss nur gefasst und in die Städte geleitet werden. Viele Großstädte der Welt bedienen sich heute dieser Wasservorkommen. Wenn das Wasser nicht aus einer Quelle oberhalb der Stadt austritt, von der es im offenen Kanal (römische Aquädukt-Technik) als Freispiegelleitung in die Stadt geleitet werden kann, muss es durch Stollen gefasst werden. Diese Stollen (50 bis 80 cm breit und bis zu 150 cm hoch) müssen mit geringem Gefälle weiter zur Stadt vorangetrieben werden. Etwa alle 50 m wird ein senkrechter Schacht gegraben (je nach Gelände etwa 20 m bis etwa 200 m tief, im Einzelfall im Iran 400 m), durch den beim Bau der Abraum entfernt wird, der dann um den Schacht einen Kragen bildet. So reiht sich Schacht an Schacht über viele Kilometer (bis zu 50 km), bis das Wasser in die Stadt fließen kann. Die Kanat-Technik ist sehr alt und offensichtlich im Altertum so verbreitet gewesen, dass es sich nicht lohnte, darüber zu berichten. Den ersten schriftlichen Hinweis gibt eine Tontafel aus dem Feldzug Sargon II (722 bis 705 v.Chr.) gegen die Uräer. Megasthenes berichtet (etwa 300 v.Chr.) von vielen Beispielen im nördlichen Indien (vgl. Smith, 1978, S. 114).

Auch Kanate sind dem Durchflussprinzip zuzuordnen, soweit die versorgte Stadt einen gut funktionierenden Abfluss für die Abwässer hat, der für die Hygiene entscheidend ist.

Es gibt eine geologische Situation, in der ein freier Ablauf der gebrauchten Wässer nicht mehr gewährleistet ist. Dies betraf als Problem die wachsenden Städte des Mittelalters in den Tiefebene. Sie versanken im Morast und im Dreck und wurden von schrecklichen Seuchenepidemien heimgesucht.

1.2.4 Die Gefährlichkeit plausibler Vorurteile und die Verleumdung der „Brunnenvergiftung“

Wunsch und Wirklichkeit ließen sich in Bezug auf eine sichere Wasserversorgung in der mittelalterlichen Stadt vielfach nicht mehr in Einklang bringen: es fehlten die sauberen Quellen, es fehlten die Berge, aus denen Kanate sauberes Wasser hätten zuleiten können, und vor allem fehlte es an geeigneten Abflüssen. Für einen Kreislauf des Wassers fehlte zunächst das technische Wissen, aber lange Zeit auch die Bereitschaft, sich eines kontrollierten technischen Wasserkreislaufs zu bedienen.

Eine solche Situation, die in manchen nicht industrialisierten Ländern immer noch traurige Wirklichkeit ist, bildet einen idealen Nährboden für Epidemien von Seuchen und Parasiten. Kaum einer der Bewohner kann gesund sein. Aber irgendwie schließt man die Augen vor der Wirklichkeit, an der zumindest in der mittelalterlichen Stadt keine Änderung zum Besseren möglich erschien. Möglichkeit zur Abhilfe sah man schon deswegen nicht, weil die Ursachen der Erkrankungen nicht genau bekannt waren, wenngleich der Zusammenhang zwischen Sauberkeit und Gesundheit geläufig gewesen sein dürfte. Dieser Zusammenhang wurde über die üblen Gerüche identifiziert: Der Geruchssinn signalisierte „Gefahr“, wenngleich nach heutigem Wissen die Geruchsstoffe selbst nicht die eigentliche Gefahr darstellten, sondern sensorischer Indikator einer Gefahr waren. Ein Leben lang vertrat im 19. Jahrhundert noch – gar bis ins 20. Jahrhundert hinein – Max von Pettenkofer (1818–1901), der erfolgreiche Hygieniker aus München, eine Theorie über die Ursachen der Cholera, wonach die Seuche von „Ausdünstungen eines siechenhaften Bodens“ herrühren sollte. Das Einatmen gewisser Substanzen, die schon früher geheimnisvoll als Miasmen (Miasma: Ansteckungsstoff von außen; miasmatisch: ansteckend) bezeichnet worden waren, sollte die Krankheit auslösen. Im Gegensatz hierzu stand die Überzeugung, dass ein „Kontagium“, etwas Lebendes, Vermehrungsfähiges, Ursache der Ansteckung sein musste, so wie es der italienische Arzt Girolamo Fracastoro bereits 1546 mit Bezug auf die Syphilis als kontagiöser (ansteckender) Krankheit formuliert hatte (siehe Winkle, 1997 S. 557). Es ist tragisch, dass Pettenkofer die „Kontagonisten“ so unversöhnlich bekämpfte, denn die Verknüpfung seiner Theorie mit dem Kontagium des Fracastoro hätte den wahren Durchbruch seiner auch ohne dies erstaunlich erfolgreichen Hygienemaßnahmen gebracht. Am Ende beging Pettenkofer, vereinsamt und verbittert, da niemand mehr seiner Theorie blind vertraute, 1901 im hohen Alter Selbstmord. Medizinhistorisch ist die Hamburger Cholera-Epidemie von 1892 der Wendepunkt im Verständnis der Ausbreitung von Seuchen mit dem Trinkwasser (siehe z. B. Schadewaldt, 1994; Winkle, 1997). Zwar war Robert Koch die Entdeckung des Cholera-Bazillus schon 1883 im Rahmen einer Expedition nach Ägypten zur Erforschung der Ursachen der dortigen Cholera-Epidemie einwandfrei gelungen, aber erst 1892 konnten er und seine Schüler (allmählich) die Fachwelt überzeugen, dass Cholera mit dem Trinkwasser übertragen werden kann und dass Trinkwasser vor Kontaminationen durch Abwasser geschützt werden muss (Gaertner, 1915).

In Unkenntnis der wahren Zusammenhänge, die den Menschen im Mittelalter und teils noch bis in die Neuzeit nicht einmal im Ansatz zugänglich waren, sah man sich jahrhundertlang den Auswirkungen der Seuchen schicksalhaft ausgeliefert.

Boccaccio (1313 bis 1375) berichtet als Augenzeuge (zitiert nach Gockel, 1997): „[...] Umsonst war alle Klugheit und menschliche Vorsicht, [...] umsonst alle demütigen Gebete. [...] Zur Heilung schien weder der Rat eines Arztes noch eine Medizin irgend etwas zu vermögen. Es gesundeten nur wenige; fast alle starben [...] binnen einer Frist von drei Tagen. [...] Und in der also verheerenden Not [...] war das Ansehen der Gesetze, der göttlichen wie der menschlichen, schier völlig gesunken und vernichtet. [...] Die Heimsuchung hatte den Herzen einen Schauer versetzt. [...] Man plünderte und raubte. [...] Der Abschaum der Menschen machte sich breit.“

Tabelle 1.2 Zeittafel zur historischen Wasserversorgung

Zeit	Maßnahmen der Wasserversorgung und wichtige Entwicklungen
~ 4000 v. Chr.	erste überlieferte Wasserbaumaßnahmen in Mesopotamien, Ägypten, Indien und China
3500–3000	Rohre zur Wasserversorgung im Euphrat-Tal (Stadt Habuba Kabira)
~ 3200	Talsperre Jawa (Jordanien)
3100–2500	Wasserstandsanzeige am Nil („Palermo-Steine“, Nilometer bei Memphis) Quellfassung im Indus-Tal
3000–2000	Bewässerung von 3 Mio Hektar in Mesopotamien
~ 2500	Brunnen, Abwasseranlagen, Regenwassernutzung in den Städten Ägyptens und Mesopotamiens
ab 2500	Leitungen aus gebranntem Ton in Mohenjo Daro, Indus-Tal mechanische Hebung von Wasser (Shadouf-Technik) am Nil Leitungsrohre aus Kupferblech im Totentempel Sahure bei Abusir
~ 2000	Palast von Knossos auf Kreta mit Rohrleitungen und Regenwasserspeicher
~ 1700	Gesetzbuch des Hammurabi mit Normen zu Bewässerung und Hochwasserschutz
~ 1400	Talsperren und Dämme im Hethiter-Reich Wasserauslaufuhren in Karnak (Ägypten)
710	Hochwasserschutz in der Kopais-Ebene in Griechenland erster schriftlicher Hinweis auf Kanäle in Assyrien (Tontafel aus dem Feldzug Sargon II)
701	Hezekiah-Tunnel zwischen der Quelle Gihon und der Stadt Jerusalem
570–475	Xenophanes von Kolophon, erste schriftliche Theorie des natürlichen Wasserkreislaufs
530	Hafen von Samos, Versorgung durch den Eupalinos-Tunnel
~ 500	Versorgung der Oase Gharb durch Kanäle
312	Bau der Fernleitung, Aquädukt Aqua Appia (Rom)
~ 300	Ausbau der Kanalisation von Rom
~ 180	Bau der Druckleitungen zur Versorgung der höher gelegenen Burg Pergamon in Kleinasien (Madrada-Leitung)
~ 18	Bau des Pont du Gard zur Versorgung von Nîmes
11	Verbesserung der Administration durch einen curator aquarum in Rom
n. Chr. 97–103	Sextus Julius Frontinus, Senator und Konsul, als curator aquarum tätig, dokumentiert das effiziente Verwaltungssystem
1150	Zisterzienser verwenden Abwässer zur Bewässerung der Wiesen um Mailand
~ 1250	Wasserversorgung von Dublin „auf Kosten der Bürger“
1256	endgültige Zerstörung der Bewässerungsanlagen in Mesopotamien durch die Mongolen
1349	Wasserrohre aus Fichten- und Kiefernholz in Europa
~ 1450	Wasserrohre aus Gußeisen
1565	erste öffentliche Wasserversorgung in Wien (Hernalser Wasserleitung)
1582	erste Wasserradpumpe in London
1660	erste Wasserklosetts in England und Frankreich
1750	erste Vorform der Turbine (Wasserrad von J. A. von Segner)
1848	erste zentrale Wasserversorgung Deutschlands in Hamburg
1853	zentrale Wasserversorgung in Berlin (Kanalisation ab 1873)
1872	zentrale Wasserversorgung in Köln
1892	Beginn der multiplen Barrieren nach der Hamburger Cholera Epidemie
1895	erstes Klärbecken Deutschlands in Frankfurt/Main

Rasende Angst befahl die Menschen. Anschuldigungen und Verfolgungen von Sündenböcken blieben nicht aus, zumal die Erfahrung zu bestätigen schien, dass solche „Gegenmaßnahmen“ wirksam wären, da jedes Mal die Seuche irgendwann ausklang. Die Verknüpfung irrationaler Ängste mit Vorurteilen brachte damals die Wahnvorstellung eines ursächlichen Zusammenhangs zwischen Massenerkrankungen und Brunnenvergiftungen hervor. Sie ist so lebendig geblieben, dass die Strafrechtsordnung in Deutschland, Österreich und der Schweiz bis in die jüngste Vergangenheit eine Brunnenvergiftung als ein verbrecherisches Vergehen mit harten Strafandrohungen belegte. Eine reale und nachvollziehbare Bedeutung kann der einschlägige Paragraph (in Deutschland § 324 des Strafgesetzbuches) kaum jemals gehabt haben.

Im Mittelalter kam der „Brunnenvergiftung“ mehr der Charakter eines Vorwandes zu, zumeist einer nicht beweisbaren oder auch vorsätzlich falschen Anklage. Daraus lässt sich die eigentliche Definition des Wortes „Brunnenvergiftung“ ableiten: die heimtückische, infame Verbreitung personenbezogener, diskriminierender Gerüchte mit dem Ziel der Schädigung der Angeschuldigten.

Die aus dem Verdacht der Brunnenvergiftung angestregten Gerichtsverfahren verschonten kaum eine Bevölkerungsgruppe. Mehrere hunderttausend Menschen sind in Europa vermutlich solchen Verfolgungen zum Opfer gefallen. Besondere geschichtliche Beachtung gebührt der Vielzahl der willkürlichen Judenverfolgungen, die immer wieder mit dem Verdacht auf Brunnenvergiftung begründet wurden (Gockel, 1997).

Das Unheilvolle dieser Behauptungen lag im Konsens der Gesellschaft: Eine genaue Prüfung des Einzelfalls scheint immer dann entbehrlich, wenn allgemeine Zustimmung zu einer bloßen Vermutung erwartet werden kann.

Eine moderne Parallele findet dieser Sachverhalt in der Unterstellung, es könne zukünftig einen Krieg zwischen den Völkern der Erde um das Wasser geben. Auch hier klingt der Verdacht allein plausibel und entfaltet mit einer Eigendynamik seine verheerende Wirkung, die sich schon heute kaum mehr aufhalten lässt.

Es klingt zunächst plausibel, dass vielerorts das Wasser so knapp werden könnte, dass deswegen ein Kriegsgrund bestünde. Und doch ist jeder Tag Krieg kostspieliger als alle wasserwirtschaftlichen Maßnahmen, um der Wasserknappheit wirksam zu begegnen. Auch der angeblich zu befürchtende Krieg um das Wasser erweist sich als Vorwand aus niederen Beweggründen, um anderen Kriegszielen desto ungestörter nachgehen zu können. Die Geschichte lehrt uns, dass nicht früh genug damit begonnen werden kann, wahre Zusammenhänge beweisbar darzulegen, um menschenverachtende Vorwände als solche zu entlarven. Jede Maßnahme zur nachhaltigen Wasserwirtschaft ist in diesem Sinne aktive Friedenspolitik, wie sie angesichts weltweiter wasserwirtschaftlicher Missstände dringend geboten ist. In diesem Zusammenhang trägt der Begriff „**virtuelles Wasser**“ viel zur Aufklärung bei (siehe Tab. 1.3). Er wurde von J. Allan 1990 eingeführt und später vertieft (Allan, 1998), um zu demonstrieren, dass durch Import von Lebensmitteln ein hoher Anteil des Wasserbedarfs aus dem eigenen Bereich in andere, wasserreiche Gebiete verlagert werden kann und ein Krieg um Wasser sinnlos ist.

1.3 Der Antagonismus zwischen Durchflussprinzip und Kreislauf und die nachhaltige Sicherung der Wasserversorgung

Unser gedankliches Konzept von Trinkwasser orientiert sich am Bild einer klaren Quelle, ‚ursprünglich rein‘, ‚ein Lebensquell‘, ‚unverzichtbar‘. Aus dieser Quelle, die gleichmäßig jahrein jahraus fließt, wollen wir gerne schöpfen und das verschmutzte Wasser der Natur überlassen, mit der wir dennoch in Harmonie zu leben trachten. Ein solcher nahezu idealer Garten Eden ist nur an wenigen Plätzen der Erde realistisch, und nur wenige nimmt er auf. Für die meisten von uns, die sich mit anderen Realitäten zurechtfinden müssen, heißt es, die Umwelt so gestalten, dass wir uns als ein Teil von ihr verstehen und uns in ihr wohl fühlen, auch wenn Abstriche am Idealbild erforderlich sind. Diese Gestaltung zur Erhaltung der Gesundheit des Menschen nennen wir, wie anfangs erwähnt, Hygiene. Während körperliches Wohlbefinden noch am ehesten zu erreichen ist, trägt zum geistigen und seelischen Wohlbefinden wesentlich auch das Bewusstsein bei, im Einklang mit der Natur zu leben, ein Grundsatz, dem sich die Gestaltung einer nachhaltigen Wasserversorgung verpflichtet fühlt (vgl. dazu auch Lanz, 1997).

Durch wirksame Maßnahmen der Hygiene und infolgedessen zunehmende Lebenserwartung wächst die Zahl der Menschen. Zudem geht steigender hygienischer und allgemeiner Lebensstandard traditionell mit höherer Wassernutzung pro Einwohner einher. Damit wächst der Bedarf an Wasser stark an, aber auch die Belastung der Umwelt wächst durch vermehrte Wassernutzung. Hier unterläuft den meisten Menschen ein gedanklicher Fehler, denn es wird (meist) nur der Bedarf an sauberem Wasser für den privaten Bereich betrachtet. Damit ist das Problem jedoch nicht vollständig erfasst. Der weitaus größere Wasserbedarf, der jedem Einwohner, auch in den Städten, zuzurechnen ist, der aber kaum ins kollektive Bewusstsein gelangt, ist der Wasserbedarf zur Erzeugung der Lebensmittel. Dieser Zusammenhang zwischen Bewässerung und Nahrungserzeugung wird in den nördlichen Ländern, die mit ausreichendem Regenwasseraufkommen in den Sommermonaten rechnen können, nicht offenkundig. In Tab. 1.3 ist der Wasserbedarf der verschiedenen Bereiche gegenübergestellt.

Tabelle 1.3 Wasserbedarf in m³ je Einwohner in einem Jahr (der Bereich mit dem größten Wasserbedarf ist die Landwirtschaft)

Bedarf in Siedlungen	Bedarf für Landwirtschaft		mittlere Industrie	Großindustrie
	ohne Fleisch	mit Fleisch		
35	1 000	2 200	50	50

Die obige Gegenüberstellung zeigt neue Wege für eine nachhaltige Wasserbewirtschaftung auf:

Einerseits sollte nicht alles verfügbare Wasser direkt in der Landwirtschaft verwendet werden. Ein Teil kann ohne weiteres zunächst in den Siedlungen als Wasser für den menschlichen Gebrauch genutzt werden. Anschließend, nach entsprechender

Reinigung, kann es an die Landwirtschaft in der Nähe der Städte abgegeben werden (Wiederverwendung von Wasser als ein Prinzip der nachhaltigen Wasserversorgung).

Andererseits kann durch Import von Lebensmitteln der Wasserbedarf in ariden Gebieten drastisch gesenkt werden. Man spricht von „**virtuellem Wasser**“. So importieren z. B. Libyen oder Israel Lebensmittel, für die sie, bei einer Erzeugung im Lande, je Einwohner etwa 500 m³ jährlich mehr an Wasser benötigen würden (Zehnder, 1998). Diese internationale Arbeitsteilung kann, in Verbindung mit Meerwasserentsalzung, durchaus zum Ausgleich wasserwirtschaftlicher Ungleichgewichte zwischen den Regionen der Erde beitragen.

Zunehmende Industrialisierung belastet ihrerseits die aquatische Umwelt bis zum Kollaps. Selbst die Reinigung industrieller Abwässer vor der Einleitung in natürliche Gewässer reicht als Gegenmaßnahme nicht mehr aus, denn was nützen 90 % Wirksamkeit, wenn die Schmutzfracht um das Hundertfache, ja Tausendfache zugenommen hat? Die Selbstreinigungskraft der Flüsse ist schnell erschöpft. Schon lange vermag die Natur das Abwasser nicht mehr zu reinigen.

So ist die Einsicht in die Notwendigkeit geschlossener Kreisläufe unumgänglich: Wasser wird gebraucht, nicht verbraucht. Nach dem Gebrauch ist es vollständig zu reinigen, denn jede noch so kleine Rate eines nicht abbaubaren Stoffes, wenn sie der Natur über Jahrzehnte zugemutet wird, erweist sich als in der Summe unzumutbare Hypothek. Die Ultima Ratio der Wasserversorgung ist demnach eine vollständige, nicht nur nahezu vollständige Reinigung. Gelingt es, das Wasser vollständig zu reinigen, dann kann es wieder verwendet werden.

Eine wirkungsvolle – nachhaltige – Wasserwirtschaft in einer dicht besiedelten Region muss auf dem Prinzip des Kreislaufs des Wassers beruhen.

Der Antagonismus zwischen den beiden Prinzipien „Durchfluss“ (Verbrauch von Wasser) und „Kreislauf“ (Gebrauch von Wasser) ist einer breiten Öffentlichkeit nicht bewusst. Dies kann zu Missverständnissen führen, wenn die Bewirtschaftung des Wassers auf einem Kreislauf beruht, die Öffentlichkeit aber davon ausgeht, dass es sich um einen Durchfluss handelt.

So können beim Durchfluss anthropogene Kontaminationen grundsätzlich nur als Verstoß gegen das Verursacherprinzip verstanden werden. Aus dieser Perspektive wäre ein Versagen der Sorgfaltspflicht auf Seiten der Verursacher, aber auch ein Versagen der Behörden bezüglich der Aufsicht und ein Versagen der Politik (Legislative) bezüglich wirksamer Umweltschutzgesetze nicht auszuschließen. Auf sie alle wäre einzuwirken, um Kontaminations-Risiken bei der Wasserver- und -entsorgung zu mindern. Solche Vorwürfe sind in einer dicht besiedelten Region jedoch ungerechtfertigt und kein Beitrag zur Lösung der Probleme.

Ganz anders verhält es sich bei der Bewertung der nachgeradezu unvermeidlichen anthropogenen Verunreinigungen des Wassers bei bewusster Bewirtschaftung im Kreislauf. Hier sind Belastung (Kontamination) und Reinigung integrale Bestandteile des Systems. Aufgabe der Verwaltung ist die Regulierung dieses Prozesses unter Einbeziehung der Bedürfnisse der Menschen, der Forderungen der Hygiene und der technischen Möglichkeiten. Anthropogene Kontaminationen sind beim Kreislaufprinzip stets in geringen, gesundheitlich und ökologisch unbedenklichen Mengen, soweit sie technisch unvermeidlich sind, zulässig. Mit der Weiterentwicklung der analytischen Methoden und der Weiterentwicklung der technischen Möglichkeiten zur Vermeidung von Kontaminationen und zur Entfernung von Stoffen aus

dem Wasser werden die Kontaminationen stetig geringer werden. Schon heute sind abnehmende Kontaminationen durch Schwermetalle oder durch Pflanzenschutzmittel Beispiele dieser Entwicklung. Die seit 1992 entdeckten Kontaminationen durch Arzneimittel im Trinkwasser widersprechen dieser These nicht. Die Entdeckungen gehen auf eine verbesserte Analysetechnik zurück und sind Grundlage für zukünftige, neue Vermeidungsstrategien.

1.4 Literatur

- Allan, J.A. (1998): Virtual water: a strategic resource. Global solutions to regional deficits. *Groundwater*, 36 (4), 545–546.
- Frontinus-Gesellschaft e.V. (Hrsg.) (1982): Wasserversorgung im antiken Rom. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- Gaertner, A. (1915): Die Hygiene des Wassers. Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig.
- Garbrecht, G. (1985): Wasser, Vorrat, Bedarf, Nutzung in Geschichte und Gegenwart. rororo Sachbuch, Rowohlt Taschenbuch Verlag, Reinbeck bei Hamburg.
- Gockel, B. (1997): Brunnenvergiftung – fragmentarische Betrachtungen zu einem „schwarzen“ Kapitel aus der Beziehung von Wasserversorgung und praktizierter Rechtspflege. Schriftenreihe der Frontinus-Gesellschaft (Brüderstr. 53, 51427 Bergisch-Gladbach), Heft 21, S. 117.
- Lanz, K. (1995): Das Greenpeace-Buch vom Wasser. Naturbuch-Verlag, Augsburg.
- Ranke-Graves, R. von (1984): Griechische Mythologie, Quellen und Deutung. rororo rowohlts enzyklopädie, Neuausgabe Rowohlt Taschenbuch Verlag, Reinbeck bei Hamburg.
- Schadewaldt, H. (1994): Über die Rückkehr der Seuchen. VGS Verlagsgesellschaft, Köln (für Robugen GmbH, Alleenstraße 22, 73730 Esslingen).
- Smith, N. (1978): Mensch + Wasser, Bewässerung – Wasserversorgung: Von den Pharaonen bis Assuan. Udo Pfriemer Verlag, München.
- Winkle, S. (1997): Kulturgeschichte der Seuchen. Verlag Artemis und Winkler, Düsseldorf, Zürich.
- Zehnder, A.J.B. (1999): Wassernutzung und Nahrungsmittelproduktion – eine internationale Arbeitsteilung. EWAG News (www.eawag.ch), 46, S. 18–20.

Hydrogeologie

G. Michel

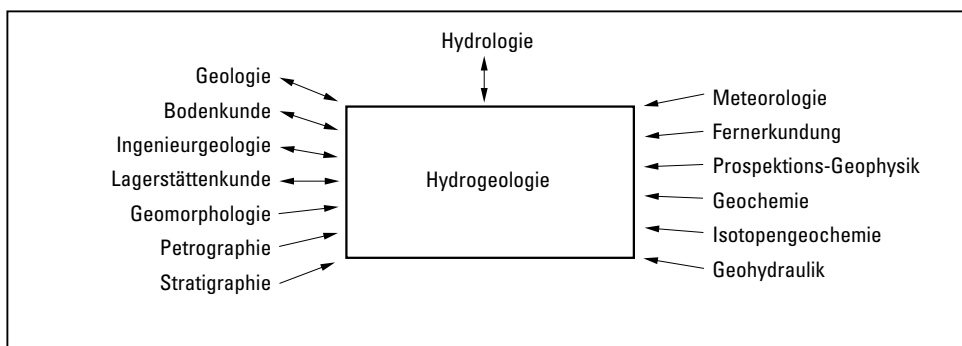
2.1 Einführung

Die Hydrogeologie ist die Wissenschaft vom Grundwasser. Als Grundwasser wird unterirdisches Wasser bezeichnet, das die Hohlräume der Erdrinde zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft bestimmt wird (DIN 4049, Teil 3, 1994). Im weitesten Sinne gehört das Grundwasser zu den nutzbaren Bodenschätzen. Es weist jedoch zwei Besonderheiten auf, die festen Rohstoffen fremd sind: Es bewegt sich, ähnlich dem Erdöl, und es unterliegt einer raschen und beinahe ständigen Neubildung, und zwar auch dort, wo es genutzt wird.

Die Hydrogeologie will als geologische Wissenschaft verstanden sein. Wegen der Sonderstellung des Grundwassers allerdings kommt die Hydrogeologie nicht ohne Querverbindungen zu anderen naturwissenschaftlichen Disziplinen aus (Tab. 2.1). Der auch gebräuchliche Begriff Geohydrologie betont die mathematisch-hydraulische Behandlung des Grundwassers. In Bezug auf die Hydrogeologie ist die „Hydrologie“ (Baumgartner u. Liebscher, 1996; Biswas, 1970; Dyck, 1980; Keller, 1979) als die Wissenschaft vom Wasser, seinen Erscheinungsformen über, auf und unter der Landoberfläche, seinen Eigenschaften und natürlichen Zusammenhängen, als Überbegriff zu verstehen.

In ihren heutigen Inhalten ist die Hydrogeologie eine sehr junge Wissenschaft. Im Schrifttum taucht der Begriff „Hydrogeologie“ erstmals 1802 bei Jean-Baptiste

Tabelle 2.1 Querverbindungen der Hydrogeologie zu anderen Wissenschaften (aus Bender, 1984)



Lamarck (1744–1829; siehe Carrozzi, 1964) auf, jedoch nicht in der heutigen Bedeutung. Erst 1855 verwendete Max von Pettenkofer und später der Engländer J. Lucas (1880) den Begriff für Untersuchungen an Grundwasservorkommen. Vorläufer in der hydrogeologischen Praxis waren die Franzosen Henry Darcy (1803–1858; siehe Darcy, 1856) und Abbé Jean Paramelle (1790–1875) (Paramelle, 1856).

Als Wegbereiter einer selbstständigen, angewandten Wissenschaft der Hydrogeologie wirkten zahlreiche Gelehrte, die sich sowohl von der Geologie als auch von den Ingenieurwissenschaften her hydrogeologischen Fragestellungen näherten. Erwähnenswert sind insbesondere die ersten Lehrbücher von Jules Deputit (1863), Philipp Forchheimer (1886, 1914), Adolph Thiem und Günter Thiem (1906), Konrad Keilhack (1935), Hans Höfer von Heimhalt (1912), Wilhelm Koehne (1948), Oscar Meinzer (1923, 1942), Rudolf Grahmann (1958).

Seit den 1980er Jahren sind zahlreiche hydrogeologische Lehrbücher erschienen, die entweder das ganze Spektrum der Hydrogeologie bis hinein in angrenzende Wissenschaften abdecken oder jeweils bestimmte Aspekte bevorzugt betonen. Den Anspruch auf größtmögliche Vollständigkeit erfüllt das von Georg Matthess herausgegebene elfbändige deutschsprachige Lehrbuch der Hydrogeologie, von dem bisher neun Bände verfügbar sind (Balke et al., 2000; Busch et al., 1993; Heitfeld, 1991; Käss, 1992; Matthess, 2003; Matthess u. Ubell, 2003; Michel, 1997; Moser u. Rauert, 1980; Pinneker, 1992). Einen guten Überblick über das Gesamtgebiet vermittelt das Buch von Bernward Hölting, welches innerhalb von 15 Jahren sieben Neuauflagen erfuhr (Hölting und Coldewey, 2009). Weitere deutschsprachige Lehrbücher veröffentlichten die Autoren Thurner (1967), G. Keller (1969), Kruseman und De Ridder (1973), Richter und Lillich (1975), Langguth und Voigt (2004), Karrenberg (1981), Vierhuff et al. (1981), Jordan und Weder (1995). Die gängigen Methoden der Hydrogeologie werden von 32 Autoren im Band 3 des von F. Bender (1984) herausgegebenen Lehrbuches der Angewandten Geowissenschaften behandelt.

Über die Ländergrenzen hinaus bekannte französische Lehrbücher stammen von Castany, Erhard-Cassegrain & Margat und Schoeller; englischsprachige von De Wiest, Davis & De Wiest, Freeze & Cherry, sowie die in die Literaturliste aufgenommenen Werke von Todd (1980) und von Heath (1988).

Schließlich sind noch die **hydrogeologischen Karten** zu nennen (Struckmeier, 1989). Dabei handelt es sich um synoptische Darstellungen hydrogeologischer Daten und ihrer Interpretation auf einer topographischen Basis. Sie geben Auskunft über Verbreitung, Menge, Tiefenlage und Qualität des Grund- und Oberflächenwassers.

2.2 Grundwasser als Bestandteil der Erde

2.2.1 Geologische Grundlagen

Während bezüglich der Individualentwicklung eines Organismus kaum Probleme bei der Zeitvorstellung erwachsen, ist der Mensch bei der Abstraktion der enormen geologischen Zeiträume hoffnungslos überfordert. Das menschliche Gehirn als Sitz der geistigen Kapazitäten scheint ein Denken in solchen Zeitmaßstäben nicht vorzusehen. Durch Projektion erdgeschichtlicher Zeiträume auf den Ablauf eines ein-

Das Wechselspiel zwischen den endogenen Kräften, zu denen die magmatischen Aktivitäten und die tektonischen Bewegungen gehören, und den exogenen Kräften (Verwitterung, Abtragung, Sedimentation) bewirkt einen ständigen Kreislauf der Stoffe in der Erdkruste (Jäckli, 1980). Abb. 2.1 veranschaulicht die Vielseitigkeit dieser Wechselwirkungen über der Erdoberfläche (exogen) und darunter (endogen) bis in die Asthenosphäre (eine nachgiebige Zone, die mehr als 100 km unter der festen Erdkruste vermutet wird).

Bei diesen komplexen und zum Teil schwer nachvollziehbaren Vorgängen spielt das Wasser eine wesentliche Rolle, sei es fest (Eis), flüssig, gasförmig oder in seinem überkritischen Zustand als Fluid bei hohem Druck (kritische Temperatur $+374\text{ }^{\circ}\text{C}$). In den Hypothesen, die Ursachen und Charakter des Stoffaustausches zwischen Erdmantel und Erdkruste zu erklären suchen, kommt den Fluidströmungen eine große Bedeutung zu. Sie werden auch als eine Art „Schmiermittel“ bei tektonischen Prozessen angesehen und sind kein Grundwasser im eigentlichen Sinne.

Die Zone des Grundwassers reicht theoretisch nach unten bis in die Krustenbereiche hinein, in denen praktisch keine zusammenhängenden Hohlraumsysteme mehr existieren. Allerdings können sogar diese Bereiche noch etwas Wasser in isolierten Poren und Trennfugen enthalten. Beispielsweise wurden in der übertiefen Bohrung Kolskaja (Halbinsel Kola, 100 km westlich Murmansk) im Granit noch in 11 km Tiefe Fluide (gas- und wasserhaltig) hoher Mineralisation angetroffen.

Die Untergrenze der durchlässigen Gesteine hängt naturgemäß vom geologischen Bau ab. In Verbreitungsgebieten von plutonischen und metamorphen Gesteinen liegt diese Grenze möglicherweise schon bei 3000 m Tiefe. In tiefen Sedimentationsbecken kann diese Grenze eine Tiefe von nahezu 17 km erreichen. In Tiefen von mehr als 5–6 km ist der Überlagerungsdruck aber so groß, dass der Volumenanteil an offenen Poren weniger als 1 % der Gesteinsmasse ausmacht. Hier ist ein Vorkommen von Wasser nur noch in chemischer Bindung mit dem Gestein oder gelöst in magmatischen Schmelzen möglich (Matthess u. Ubell, 2003; Pinneker, 1992).

2.2.2 Hydrosphäre

Die Hydrosphäre ist die unzusammenhängende Wasserhülle der Erde, bestehend aus Salzwasser, Süßwasser und Gletschereis. Sie umfasst die Ozeane mit den ihnen angrenzenden Randmeeren, die Seen, die Ströme, Flüsse und Bäche, die Gebirgsgletscher, Polkappen und das Grundwasser. Abb. 2.2 veranschaulicht die geschätzten Wasserreserven der Erde (Nace, 1968). Dabei wird die Gesamtwassermenge dem Inhalt eines 200-Liter-Fasses gleichgesetzt, wovon das Meerwasser 98 % ausmacht. In den Polkappen und Gletschern der Erde sind 4,2 Liter festgelegt (2,1 %), am allgemeinen Wasserkreislauf ist der Inhalt eines kleinen Wasserglases beteiligt, der jährliche Niederschlag über der gesamten Landoberfläche passt in ein Likörglas, die Flüsse bringen die Füllung einer kleinen Spritze (5 ml) ins Meer. Das gesamte Grundwasser unserer Erde entspricht bei diesem Vergleich einem winzigen Tropfen an der Spitze der Kanüle.

Flächenmäßig nehmen die Ozeane 361 Mio. km^2 der 510 Mio. km^2 großen Erdoberfläche ein, also 70,8 %. Das Volumen der Meere beträgt rund $1\,370\text{ Mio. km}^3$, also $1,37 \cdot 10^{21}$ Liter. Riesige Salzmengen sind darin gelöst. Es handelt sich um rund

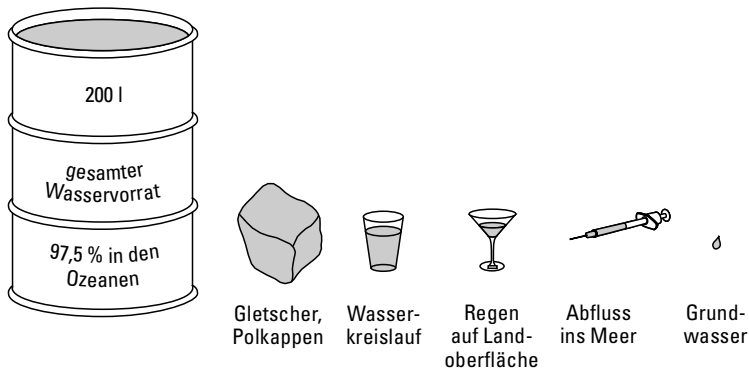


Abb. 2.2 Gleichnis der Wasserreserven der Erde (siehe Text).

$5 \cdot 10^{16}$ Tonnen Salz, welche einen Raum von 21,6 Mio. km^3 einnehmen, also sechsmal so viel wie der Inhalt der europäischen Festlandsscholle. In den anderen Bereichen der Hydrosphäre ist es schwieriger, zu plausiblen Werten über das Wasser zu kommen. Eine erste Annäherung vermittelt die Tab. 2.2. Das Volumen des Grundwassers wird auf $8,4 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ geschätzt (Mason u. Moore, 1985). Andere Autoren nehmen etwa nur die Hälfte an (Matthess u. Ubell, 2003).

Tabelle 2.2 Die Verteilung des Wassers auf der Erde (Mason und Moore, 1985)

	Volumen in km^3	Masse in Gramm
Meerwasser	$1,37 \cdot 10^9$	$1,41 \cdot 10^{24}$
Eis	$2,9 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^{22}$
Grundwasser	$8,4 \cdot 10^6$	$8,4 \cdot 10^{21}$
Seen	$1,3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{20}$
Salzseen und Binnenmeere	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{20}$
Wasserdampf	$1,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{19}$
Flüsse	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{18}$

2.2.3 Alter des Grundwassers

Das Alter eines Grundwassers wird auf dessen Verweilzeit im Untergrund bezogen. Dabei sind zwei Kategorien zu unterscheiden: geologisch alte Grundwässer und vadoze Grundwässer.

So gibt es geologisch alte Grundwässer, welche seit 1 bis 2 Millionen Jahren oder länger nicht am Wasserkreislauf beteiligt gewesen sind. Gemeint sind vor allem die zum Teil hochmineralisierten konnaten tiefen Grundwässer (engl. connate water), bei welchen es sich um synsedimentäre fossile Wässer handelt. Solche Wässer werden in großen artesischen Becken angetroffen, wobei die Grundwasserleiter noch we-

sentlich älter sein können als das in ihnen mehr oder weniger stagnierende Grundwasser. So ist das Grundwasser in den rund 200 Mio. Jahre alten Perm- und Triasablagerungen der Kaspischen Senke und im Wolga-Ural-Gebiet nicht älter als 90 Mio. Jahre. Ähnliche Alter (zwischen 10 und 100 Mio. Jahre) werden für die hochkonzentrierten Ca-Cl_2 -Solen des artesischen Angara-Lena-Beckens angegeben, die in 1500 bis 3000 m Tiefe in unterkambrischen Gesteinen vorkommen (Pinneker, 1992; S. 240). In geologisch jüngeren artesischen Becken kann das Alter des versalzten Grundwassers mit dem des grundwasserführenden Gesteins übereinstimmen; z. B. mit rund 100 Mio. Jahren in der zentralen Vorderkaukasus-Region.

Die Bestimmung solch hoher Wasseralter erfolgt nach dem Helium-Argon-Verhältnis der im Wasser gelösten Gase. Die Methode beruht darauf, dass die Menge an Argon, das als Gas hauptsächlich aus der Luft stammt, zeitlich praktisch konstant bleibt, während Helium als radiogenes Gas in Grundwässern nach und nach angereichert wird. Je höher das Grundwasseralter ist, desto größer sollte das Verhältnis von Helium zu Argon sein (Pinneker, 1992).

Das Grundwasser vadosen Ursprungs (lat. vadosus: seicht) ist geologisch sehr jung, und es ist am allgemeinen Wasserkreislauf beteiligt, wenn im Einzelfall auch in säkularen Zeitläufen und auf tiefreichenden, weiten Fließwegen. Mithilfe radioaktiver und stabiler Umweltisotope sind Datierungen des Grundwassers bis etwa 50000 Jahre vor heute möglich (Geyh u. Schleicher, 1990; Hoefs, 1987; IAEA, 1996; Moser u. Rauert, 1980).

Die so genannten Umweltisotope sind Isotope, die das Wasser von Natur aus oder als Folge der Kerntechnik enthält. Hierzu gehören vor allem die stabilen Isotope ^2H (Deuterium) und Sauerstoff ^{18}O und das radioaktive Isotop ^3H (Tritium) des Wassermoleküls sowie das im Hydrogencarbonat des Wassers enthaltene stabile Isotop ^{13}C und das radioaktive Isotop ^{14}C .

Die klassischen ^{14}C -Analysen dienen vor allem dazu, Grundwässer mit Altern von Jahrhunderten bis Jahrtausenden zu unterscheiden. Sie helfen darüber hinaus

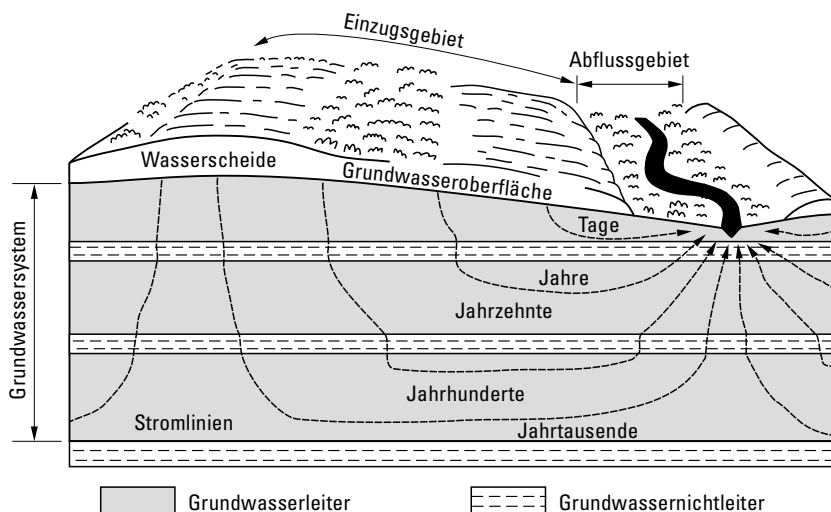


Abb. 2.3 Schema von Mischungen verschieden alter Grundwässer (Heath, 1988).

bei der Aufstellung von Mischbilanzen und bei Studien übermäßiger Grundwassernutzung. Die zugleich damit anfallenden Ergebnisse von $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen haben sich bei der genetischen Klassifikation von Grundwässern bewährt. Mit Tritium-Analysen sind mittlere Verweilzeiten von einigen Jahren bis zu etwas mehr als einem Jahrhundert abschätzbar. Grundlage ist technogenes Tritium, das seit etwa 1963 durch Kernwaffenversuche und seit einigen Jahren vermehrt durch die Nuklearindustrie in die Hydrosphäre eingebracht wird. $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen ermöglichen unter besonderen geomorphologischen und flächenmäßigen Voraussetzungen Angaben von Verweilzeiten zwischen wenigen Monaten und 3–4 Jahren. Grundlage ist die Temperaturabhängigkeit und damit die jahreszeitliche Veränderung der Isotopenzusammensetzung in den Niederschlägen: Die Winterniederschläge sind isotopisch leichter als die des Sommers. In der Praxis können sich verschieden alte Grundwässer summieren. Das Produkt kann ein Mischwasser sein, wie Abb. 2.3 zeigt (Heath, 1988).

2.3 Allgemeine Hydrogeologie

2.3.1 Ungesättigte Sickerwasserzone

Die Allgemeine Hydrogeologie befasst sich mit den weitgefächerten interdisziplinären Grundlagen und den Methoden der Hydrogeologie und nimmt so eine Mittlerfunktion zwischen der Geologie, Geochemie, Bodenkunde, Hydrologie, Wasserwirtschaft und einigen Ingenieurwissenschaften ein. Der Forschungsinhalt ist das unterirdische Wasser, welches einer ungesättigten Sickerwasserzone und einer gesättigten Grundwasserzone zuzuordnen ist (Abb. 2.4).

Die ungesättigte Zone besteht aus dem Dreiphasensystem Gesteinspartikel + Luft + Wasser. In ihr wird unterschieden zwischen dem freibeweglichen, der Schwerkraft unterliegenden **Sickerwasser** (franz. eau d'infiltration, engl. infiltration water), dem

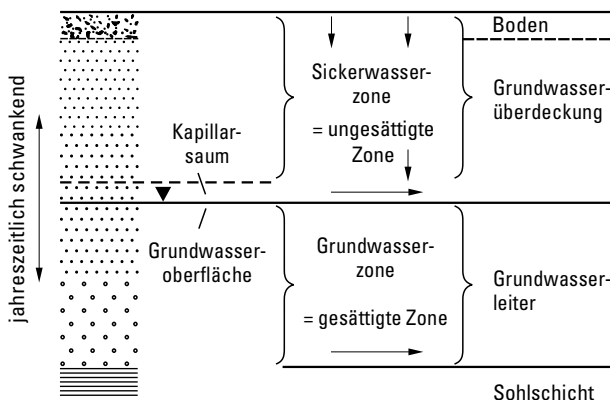


Abb. 2.4 Hydrogeologische Gliederung des Untergrundes (Matthess und Ubell, 2003; DIN 4049, Teil 3, 1994).

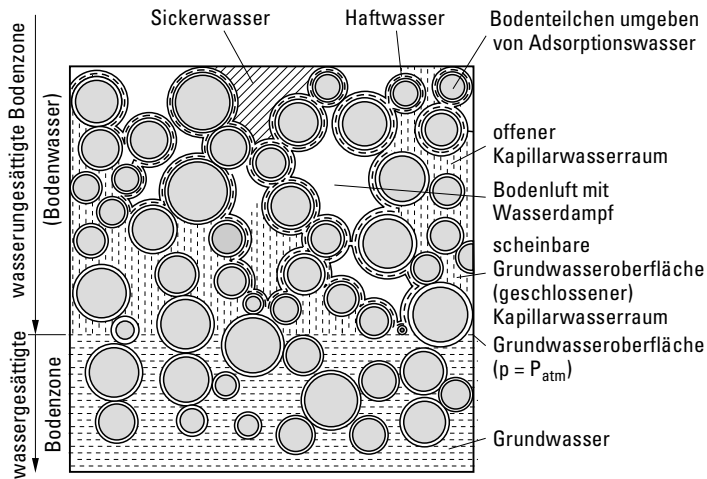


Abb. 2.5 Erscheinungsformen und Bezeichnungen des unterirdischen Wassers (Hölting, 1996).

Haftwasser, welches als Häutchen- und Porenzwickelwasser adhäsiv an Bodenpartikel gebunden ist, und dem von der Grundwasseroberfläche kapillar aufsteigenden **Kapillarwasser** (Bodensaugwasser). Die Gesamtheit dieser Wässer wird als **Bodenfeuchte** bezeichnet. Abb. 2.5, entworfen von F. Zunker, seit 1930 wiederholt publiziert und noch aktuell, verdeutlicht die Erscheinungsformen des unterirdischen Wassers. Die **Grundwasserzone**, d. h. der Grundwasserkörper, auch Grundwasserraum genannt, beginnt dort, wo das Wasser die Hohlräume zusammenhängend ausfüllt. Der Abstand der Grundwasseroberfläche zur Erdoberfläche, der **Flurabstand**, kann zwischen wenigen Dezimetern (Flachland) und mehreren hundert Metern (Gebirge) betragen.

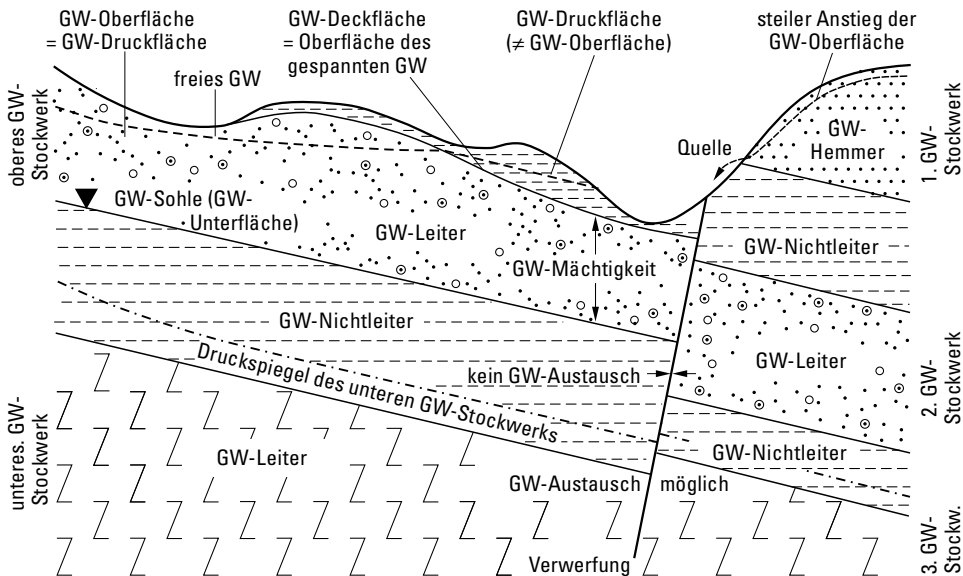
2.3.2 Gesättigte Grundwasserzone

2.3.2.1 Hydrogeologische Grundlagen

Das hydrogeologische Einteilungsprinzip der geologischen Körper bzw. Gesteinsverbände basiert auf dem Grad ihrer Durchlässigkeit und ihrer Wegsamkeit für Wasser. In Analogie zur Elektrizität ist eine Unterscheidung in Grundwasserleiter, Grundwasserhalbleiter und Grundwassernichtleiter verständlich. Es liegt in der Relativität des Begriffes Durchlässigkeit, dass die gegenseitige Abgrenzung oft unscharf ist. Beispielsweise kann ein Feinsand gegenüber einem viel durchlässigeren Kies als Halb- oder Nichtleiter wirken, gleichzeitig aber gegenüber einem Schluff oder Ton als Grundwasserleiter. Die Tab. 2.3 gibt eine Übersicht über die üblichen und fälschlich noch verwendeten Begriffe. Abb. 2.6 verdeutlicht die gebräuchlichen hydrogeologischen Begriffe, ohne dass hier Details erörtert werden können. Es wird auf die DIN 4049 verwiesen (DIN 4049, Teil 3, 1994).

Tabelle 2.3 Bezeichnungen und Beispiele von Grundwasserleitern (Gw ist die übliche Abkürzung für Grundwasser)

Bezeichnung	Lehnwort	fälschlich	Beispiele
Gw Leiter	Aquifer	Gw Träger Gw Horizont	Kiese, Sand-Kies-Gemische, Mischsande, Kalksteine, Sandsteine, Basalte
Gw Halbleiter oder Gw Hemmer	Aquitarde	Gw Geringleiter	Feinsande, manche Schluffe, geklüftete Tonsteine, manche Sandsteine
Gw Nichtleiter	Aquiclude Aquifuge	Gw Sperrer Gw Stauer	Granit, Gneis, Steinsalz, Gips

**Abb. 2.6** Hydrogeologische Begriffe (Hölting & Coldewey, 2009).

Grundwasserleiter (engl. aquifer, franz. aquifère) sind Gesteinskörper, die Hohlräume enthalten und somit geeignet sind, Grundwasser in nutzbarer Menge zu speichern und weiterzuleiten. Das Wort Grundwasserleiter wird also hier synonym mit Aquifer gebraucht. Einige Autoren bezeichnen jedoch nur den wassererfüllten Teil eines Grundwasserleiters als Aquifer (Richter u. Lillich, 1975). In Gebieten, wo das Grundwasser künstlich weiträumig und zum Teil bis zu mehreren hundert Meter tief abgesenkt wird, z. B. am Niederrhein, in Nordostsachsen und in der Lausitz, schafft eine solche Betrachtungsweise eher Verwirrung als Klarheit.

Hydrogeologisch wird zwischen Poren-, Kluft- und Karstgrundwasserleitern unterschieden.

In den **Porengrundwasserleitern** zirkuliert in der gesamten wassergesättigten Zone das Wasser dreidimensional diffus, die horizontale Richtung kann als Folge der Schichtung der Gesteine allerdings bevorzugt sein. Im Wesentlichen handelt es sich

um Kiese und Sande sowie ganz selten um poröse Sandsteine mit annähernd gleichmäßigen laminaren Strömungsverhältnissen im Hohlraumanteil. Dieser hängt von der Korngrößenverteilung (Sortierung) und der Form der Gesteinspartikel, weniger von ihrer Größe ab. Fein- und mittelkörniges Material ist meist günstiger sortiert, mit freien Zwischenräumen und vergleichsweise großem nutzbaren Hohlraumanteil. Bei Sanden beträgt er bis zu 30 % des gesamten Gesteinsvolumens.

In **Kluftgrundwasserleitern** zirkuliert das Grundwasser im Wesentlichen zweidimensional flächenhaft im Kluftraum. Zu diesem werden neben Kluftflächen, Schichtfugen und Spalten auch Abkühlungsfugen mancher magmatischer Gesteine gerechnet. Bestimmte, durch Kluftsysteme vorgezeichnete Richtungen werden bevorzugt. Zwischen zwei wasserführenden Trennfugen ist das Gestein „trocken“. Es wirkt im kleinen Bereich, der als „Handstück“ bezeichnet wird, undurchlässig. Zu den Kluftgrundwasserleitern gehören spröde Sandsteine, Kalk- und Dolomitsteine, manche (dolomitische) Tonsteine, Konglomerate, einige Quarzporphyre und Basalte (Karrenberg, 1981).

Karstgrundwasserleiter sind quasi durch chemische Lösung aufgeweitete Kluftgrundwasserleiter (Bögli, 1978). Das Karstgrundwasser zirkuliert in Längsrichtung („eindimensional“) in linear ausgerichteten, viele Kilometer reichenden, vielfach gewundenen Spalten- und Höhlensystemen (Zötl, 1974). Der Nachweis der Grundwasserbewegung in den Spalten kann durch Markierungsversuche erbracht werden (Käss, 1992). Diese so genannte Karstzirkulation ist beschränkt auf relativ leicht lösliche Kalk- und Dolomitsteine, Anhydrit und Gips sowie ihre Mischglieder.

2.3.2.2 Geohydraulische Grundlagen

Aus geohydraulischer Sicht werden die Gesteine eingeteilt nach ihrer hydraulischen Leitfähigkeit, also der Durchlässigkeit im weitesten Sinne. Darunter versteht man die Eigenschaft eines Gebirgskörpers (in der Bedeutung von Gesteinsverband), unter bestimmten Druckverhältnissen für Wasser und andere Flüssigkeiten durchlässig bzw. durchfließbar zu sein. Die hydraulische Leitfähigkeit hängt ab vom nutzbaren zusammenhängenden durchflusswirksamen Hohlraumvolumen, dem Hohlraumanteil. Es wird zwischen einer Gebirgs-, Gesteins- und Trennfugendurchlässigkeit unterschieden. Bei den Lockergesteinen entspricht die Gebirgsdurchlässigkeit der Gesteinsdurchlässigkeit; bei den Festgesteinen bildet sie die Summe aus Trennfugen- und Gebirgsdurchlässigkeit, wobei erstere dominiert.

Bei den **Porengrundwasserleitern** wird die hydraulische Leitfähigkeit exakt durch die in etwa identischen Begriffe Durchlässigkeit und Permeabilität erfasst (Engelhardt, 1960). Es handelt sich um eine messbare, gesteinspezifische Konstante, die jeweils nur für einen bestimmten Gesteinskörper gilt. Entscheidend ist die jeweilige Oberflächenaktivität des Gesteins.

Der Begriff Permeabilität ist mit dem Namen des französischen Wasserbauingenieurs Henry Darcy verknüpft, welcher 1856 die nach ihm benannte, sehr einfache empirische Fließgleichung aufstellte. Das Gesetz von Darcy (Abb. 2.7) lautet:

$$Q = k_f \cdot F \cdot h/l = k_f \cdot F \cdot I \quad (2.1)$$

Die Höhendifferenz h (m) zwischen zwei Standrohr-Spiegelhöhen mit dem Abstand l (m) ergibt das Grundwassergefälle h/l . Der Volumenfluss Q (m³/s) durch eine Fläche

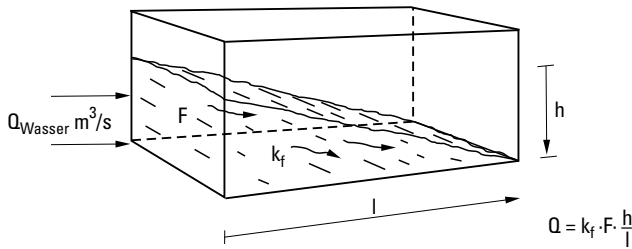


Abb. 2.7 Das Gesetz von Darcy.

F (m^2) hängt ab vom dimensionslosen hydraulischen Gradienten I (m/m), der identisch mit dem Grundwassergefälle h/l ist, und vom Durchlässigkeitsbeiwert k_f (m/s), abgekürzt k_f -Wert. Der hydraulische Gradient entspricht der Absenkung der Grundwasseroberfläche je Meter entlang der Fließstrecke.

Der k_f -Wert ist abhängig vom freien Porenraum des Gesteins, von den dynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie z. B. Viskosität und Dichte, sowie von der Stärke des Gravitationsfeldes, d. h. von der geographischen Lage. Der k_f -Wert ist eine wichtige Kenngröße für alle unterirdischen Fließvorgänge und für die hydraulische Bewertung undurchlässiger Schichten. Je kleiner der k_f -Wert ist, desto geringer ist die Durchlässigkeit des Gesteinskörpers. Bei einem hydraulischen Gradienten von $1 m/m$ entspricht der k_f -Wert dem Zahlenwert von Q . Der k_f -Wert wird daher auch spezifischer Durchfluss genannt. Der k_f -Wert wird in Zehnerpotenzen ausgedrückt und eignet sich zum Vergleich der Durchlässigkeiten verschiedener Gesteins-

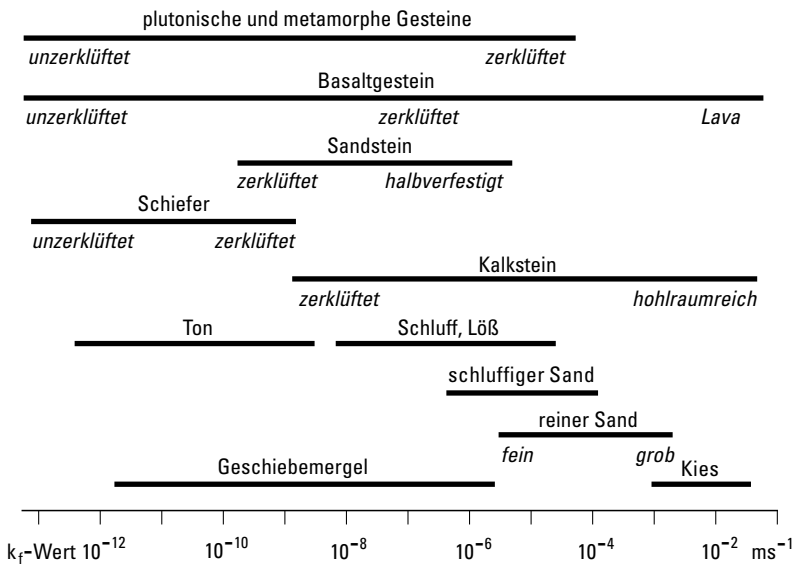


Abb. 2.8 k_f -Wert oder spezifischer Durchfluss verschiedener Gesteine (abgeändert nach Heath, 1988).

arten (Abb. 2.8). Für einen k_f -Wert von 10^{-9} ergäbe sich theoretisch ein spezifischer Durchfluss von 30 mm/Jahr.

Die Turbulenzen in langsam fließenden Grundwasserströmen sind äußerst gering. Das Grundwasser bewegt sich laminar, also wirbelfrei. Die Wasserteilchen bewegen sich auf diskreten Stromlinien und vermischen sich nicht mit Teilchen benachbarter Stromlinien.

Eine untere Grenze des Gültigkeitsbereiches des Gesetzes von Darcy ist bei extrem langsamen Fließgeschwindigkeiten durch tonige („dichte“) Sedimente gegeben, in denen elektrostatische Kräfte, die zwischen den Wassermolekülen und den Tonmineralien wirksam werden, zu nicht linearen Verhältnissen zwischen dem Grundwasserdurchfluss und dem hydraulischen Gradienten führen. Für kleinporige Feinstkorn Gemische ist jedoch auch bei sehr kleinen hydraulischen Gradienten und geringen Fließgeschwindigkeiten eine untere Grenze der Gültigkeit nicht zu definieren.

Eine obere Grenze des Darcyschen Gesetzes ist durch den Übergang von laminarem in turbulentes Fließen gegeben. Enthält das Gestein große Hohlräume und kleine Poren dann treten Turbulenzen zunächst in den größeren Hohlräumen auf und greifen erst mit zunehmender Fließgeschwindigkeit auf die kleinen Poren über. Deshalb kann keine einheitliche Grenze der Gültigkeit des Gesetzes von Darcy erwartet werden.

Bei **Kluftgrundwasserleitern** kann der k_f -Wert nur dann herangezogen werden, wenn engstängige Trennfugen von geringer Öffnungsweite statistisch gleichmäßig verteilt sind. Die Mehrzahl der Kluftgrundwasserleiter weist jedoch in oberflächennahen Bereichen bis zu mehreren hundert Meter Tiefe klaffende Trennfugen auf, so dass dort keine laminare Grundwasserströmung vorliegt und deshalb das Darcysche Gesetz nicht gilt. Eine Verwendung des k_f -Wertes zur Beschreibung des Wasserleitvermögens solcher Kluft- sowie auch der Karstgrundwasserleiter ist deshalb unkorrekt und irreführend (vgl. dazu Bender, 1984). Hier eignen sich zur Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit Auffüllversuche, bei denen über Grundwassermessrohre Wasser in den Aquifer eingefüllt oder eingepresst wird. Aus der Aufnahmefähigkeit erhält man Daten zur Berechnung der Durchlässigkeit. Bei einem gängigen Verfahren aus der Bohr- und Injektionstechnik werden die Wasserverluste umgerechnet auf Liter pro Minute pro Meter Bohrloch bei 10 bar Druck (10 bar = 1 Mega Pascal, MPa), welche Einheit als 1 Lugeon ($l/(min \cdot m \cdot MPa)$) definiert ist. 1 Lugeon entspricht einem k_f -Wert nach Darcy von etwa $1-5 \cdot 10^{-7} m/s$ (Jäckli, 1970).

2.3.3 Grundwasserneubildung

Das zentrale Thema der Hydrogeologie heißt Grundwasserneubildung (engl. recharge). Ohne diesen komplexen, sich ständig wiederholenden Vorgang gäbe es kein Grundwasser. Der Eingriff der Menschen auf die Grundwasserneubildung bleibt dabei zunächst unberücksichtigt.

Das Grundwasser ist ein Glied im hydrologischen Kreislauf. Dieser schließt Niederschlag (N), Verdunstung (V), oberirdischen Abfluss (A_0), Infiltration, unterirdischen Abfluss, Speicherung (S) im Untergrund durch Veränderung des Flurabstands und Wiederaustritt des Grundwassers ein. Die zwischen diesen Komponenten bestehenden mengenmäßigen Zusammenhänge werden in der **Wasserbilanzgleichung**

erfasst. Im langjährigen Mittel kann daraus für ein regionales Betrachtungsgebiet die Grundwasserneubildungsrate (A_U) berechnet werden.

$$A_U = N - V - A_0 - S \quad (2.2)$$

Die **Niederschlagshöhe** (N) ist die einzige Eingangsgröße der Bilanzierung und deshalb von besonderer Bedeutung. Sie wird in Millimeter (mm) gemessen. 1 mm Niederschlagshöhe entspricht 1 Liter Wasser auf einer Bodenfläche von 1 m², dies entspricht 1 000 m³/km². Die Werte der übrigen Komponenten werden ebenfalls in Millimeter angegeben. Der Gebietsniederschlag ist die über ein bestimmtes Gebiet gemittelte Niederschlagshöhe (DIN 4049, Teil 3, 1994). Das langjährige Niederschlagsmittel für die internationale Standardperiode 1931–1960 betrug im Gebiet der heutigen westlichen Bundesländer 837 mm, im Bereich der heutigen östlichen Bundesländer wegen ihrer kontinentaleren Lage jedoch nur 628 mm. Bei Einzelmessungen muss mit einer Abweichung der Messwerte von der wahren Niederschlagshöhe nach unten von etwa 10 % gerechnet werden. Auch bei der Übertragung von Niederschlagswerten auf ein größeres Gebiet können sich Ungenauigkeiten ergeben. Hier liegt bei der rechnerischen Auflösung der Wasserbilanzgleichung die signifikanteste Unsicherheit.

Die **Verdunstung** (V) ist der beträchtliche Teil des Niederschlags, der früher oder später wieder in Wasserdampf übergeht. Es wird unterschieden zwischen der Evaporation und der Evapotranspiration. Als **Evaporation** wird die Verdunstung vom Boden oder von freien Wasseroberflächen in Folge eines physikalischen Ungleichgewichts angesehen. Die **Evapotranspiration** ist ein Summenparameter, welcher die physiologisch gesteuerte Transpiration der Vegetation mit einbezieht. In Deutschland beträgt das langjährige Mittel der Verdunstung etwa 500 mm, das sind rund 60 % der Niederschläge. Die Verdunstung kann mit Lysimetern direkt gemessen oder aus Formeln abgeleitet werden (Arbeitskreis Grundwasserneubildung der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 1977; DVWK, 1980; Richter u. Lillich, 1975; Wohlrab u.a., 1992).

Der **oberirdische Gesamtabfluss** besteht aus dem Direktabfluss (A_0) und dem grundwasserbürtigen Abfluss (A_u), der dem oberirdischen Gewässer mit großer Verzögerung aus dem Grundwasser zufließt oder in Quellen ausfließt. Mit anderen Worten: in Trockenzeiten werden die oberirdischen Gewässer nur aus dem Grundwasser gespeist. Somit entspricht der Trockenwetterabfluss der Grundwasserneubildung, und die Kleinstwasserführung der Gewässer ist ein Maß für die verfügbaren Grundwassermengen. Die Höhe des Grundwasseranteils am Gesamtabfluss hängt auch vom Speicherraum des Untergrundes ab.

Als **Speicherung** (S) wird die für den Abfluss ausgleichend wirkende, durch Veränderungen des Flurabstands bewirkte Vorratsänderung in der ungesättigten Sickerwasserzone bezeichnet. Sie kann in der Regel nur bei zu betrachtenden Zeiträumen von über zehn Jahren vernachlässigt werden.

Der mehr oder weniger ausgeprägte Rhythmus in der Grundwasserneubildung spiegelt die Klimaverhältnisse wider. In Deutschland tragen die spätherbstlichen Dauerregen sehr wirkungsvoll zur Neubildung bei, im Frühjahr ist es die Schneeschmelze. Während der Vegetationsperiode erreichen die versickernden Niederschläge nicht die gesättigte Zone, sondern verdunsten sofort oder fließen als so genannter Zwischenabfluss (Interflow) dem Gewässer nach einem Regen nur mit geringer Verzögerung unterirdisch zu.

Bei der Wasserbilanz wird der Abfluss auf die Fläche des Einzugs- bzw. des Niederschlagsgebietes bezogen und in $l/(s \cdot km^2)$ als Abflussspende angegeben. Um den Vergleich mit dem Niederschlag und der Verdunstung zu erleichtern, kann dieser Wert statt auf eine Sekunde auf ein Jahr bezogen und in Millimeter Wasserhöhe angegeben werden ($1l/(s \cdot km^2)$ entspricht $31,5 \text{ mm/Jahr}$ Wasserhöhe). Der unterirdische Grundwasserabfluss, die Grundwasserspende, entspricht der Grundwasserneubildungsrate, welche von der Abflussspende rechnerisch abzutrennen ist. Dies ist nicht immer einfach. Tab. 2.4 vermittelt die Größenordnung der Grundwasserneubildungsrate in verschiedenen Gebieten. Sehr kleine Werte sind beispielsweise von Gebieten mit Tonstein-Verbreitung, sehr große von Kalkstein-Gebieten zu erwarten.

Tabelle 2.4 Bezeichnung der Grundwasserneubildungsrate (Grundwasserspende)

	sehr klein	klein	mittel	groß	sehr groß
$l/(s \cdot km^2)$	< 1	1 bis 5	5 bis 10	10–15	> 15
etwa mm/a	< 30	30–160	160–300	300–500	> 500

In Abb. 2.9 sind die verschiedenen Posten einer Grundwasserbilanz dargestellt (Jäckli, 1970). Hier sind auch die bisher nicht erörterten Posten durch menschliche Tätigkeit, d. h. künstliche Neubildung bzw. Entnahme, berücksichtigt. Über der Horizontalen stehen die „Einnahmen“ (input), darunter die „Ausgaben“ (output), links der Vertikalen die Glieder des natürlichen Kreislaufes, ohne Einfluss der Menschen, rechts davon die künstlichen Eingriffe.

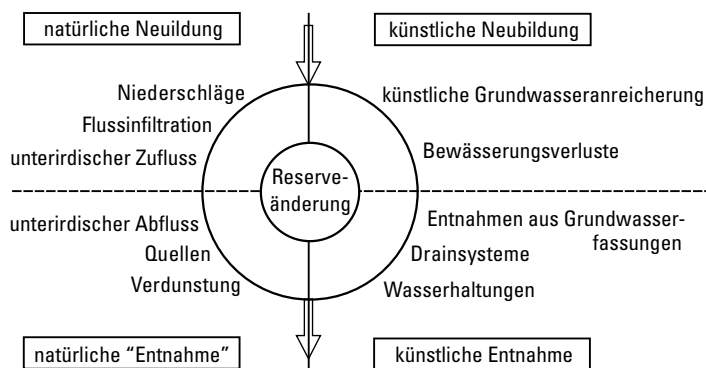


Abb. 2.9 Darstellung der verschiedenen Posten einer Grundwasserbilanz (Jäckli, 1970).

2.4 Hydrogeochemie

2.4.1 Geogenese der Inhaltsstoffe

Im Wesentlichen hängt die Grundwasserbeschaffenheit vom durchsickerten, belebten Boden, dem durchströmten Gestein, von der Länge des Fließweges sowie der Verweilzeit im Untergrund ab. Bei einer genügend langen Verweilzeit stellt sich zwischen der chemischen Zusammensetzung der Gesteine und der Grundwasserbeschaffenheit ein annähernd hydrogeochemisches Gleichgewicht ein. Diesen simplen Zusammenhang kannte schon der römische Naturforscher und Admiral Gajus Plinius Secundus (Plinius d. Ältere), 23–79 n. Chr. (Plinius Secundus, Übersetzung von 1855): „Tales sunt aquae quales terrae per quas fluunt“. Modern ausgedrückt: Die Grundwasserbeschaffenheit ist aquifer-spezifisch.

Im Grundwasser gelöste Hauptinhaltsstoffe (über 10 mg/l) sind:

- Kationen: Natrium (Na^+), Magnesium (Mg^{2+}), Calcium (Ca^{2+})
- Anionen: Chlorid (Cl^-), Hydrogencarbonat (HCO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-})

Als Nebenbestandteile (0,1–10 mg/l) gelten unter anderem:

- Kalium (K^+), Mangan (Mn^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Strontium (Sr^{2+}) sowie Nitrat (NO_3^-) und Fluor (F^-).

Spurenstoffe im Grundwasser (unter 0,1 mg/l) können viele Elemente des Periodensystems sein, z. B. Kupfer, Blei, Jod und Brom.

Als Indikatoren für anthropogene Verunreinigungen gelten vor allem die Stickstoffverbindungen Nitrat (NO_3^-), Nitrit (NO_2^-) und Ammonium (NH_4^+) sowie Kalium (K^+) und Phosphat (PO_4^{3-}).

Das Wasser ist Transportmittel und chemisches Reagenz zugleich und findet den Kontakt zu den Mineralien der Gesteine über Risse, Klüfte und Spalten. Nur wenn

Tabelle 2.5 Einflussfaktoren und Prozesse geogener Grundwasserbeschaffenheit

Einflussfaktoren auf Löslichkeit und Zersetzung von Mineralien und Gesteinen	Prozesse mit Auswirkung auf die Zusammensetzung des Wassers
Lösungsgleichgewichte Zersetzung durch Hydrolyse der Silikate Einfluss von pH-Wert, Redoxpotenzial und Ionenaktivität Temperatureinfluss auf Löslichkeit und Hydrolyse Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Gasen	Länge des Fließweges Adsorption, Desorption und Ionenaustausch Oxidations- und Reduktionsprozesse Mikrobiologische Prozesse
Gesteinsbeschaffenheit der Grundwasserleiter ↓ geogene Grundwassertypen	

solche vorhanden sind, kann die Geogenese der Inhaltsstoffe beginnen, wobei der Faktor Zeit eine wesentliche Rolle spielt. Die Wechselbeziehungen zwischen den Einflussfaktoren und Prozessen der Geogenese veranschaulicht Tab. 2.5.

2.4.2 Einflussfaktoren auf die Löslichkeit

Der stoffliche Übergang aus Gestein in das Wasser ist von mehreren Faktoren abhängig (Hölting & Coldewey, 2009; Matthess, 2003; Sigg u. Stumm, 1991; Voigt, 1990), allen voran von der **Löslichkeit der Mineralien**. Es gibt leicht lösliche Mineralien im Wasser ($> 100 \text{ g/l}$) wie z. B. Thenardit (Na_2SO_4), Steinsalz (NaCl); schwerlösliche Mineralien ($> 1 \text{ g/l}$) wie Anhydrit, Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Calcit (CaCO_3) und praktisch unlösliche ($< 0,1 \text{ g/l}$), z. B. Quarz und Glimmer.

Die Löslichkeit der jeweiligen Mineralien in wässrigen Lösungen weicht von der in reinem Wasser ab. Bei Anwesenheit gleichioniger Verbindungen in der Lösung ist sie erniedrigt. Ungleichionige Lösungsgenossen erhöhen dagegen die Löslichkeit, wie dies anhand der Zunahme der Löslichkeit von Gips bei steigenden Na-Cl-Konzentrationen deutlich wird: In Gegenwart von $2500 \text{ mg/l Na}^+ + \text{Cl}^-$ erhöht sich die CaSO_4 -Löslichkeit von 2,1 (in reinem Wasser) auf $2,5 \text{ g/l}$ (siehe Abschn. 3.2).

Bezüglich der Art der Löslichkeit sind die Gesteine in zwei Gruppen einzustufen: Sie werden entweder völlig aufgelöst, oder sie werden zersetzt (hydrolysiert).

Die **Auflösung** erfolgt durch das Wassermolekül aufgrund seiner Dipoleigenschaften. Dabei werden die Mineralien völlig aufgelöst und elektrolytisch in Kationen und Anionen zerlegt. Zu diesen Gesteinen zählen insbesondere Sulfatgesteine (Gips, Anhydrit) und Chloridgesteine (Halite, Steinsalz).

Die **Zersetzung** der Mineralien unter dem Einfluss der Oxonium-(= Hydronium)-Ionen (H_3O^+ , auch als H^+ bezeichnet, gemessen als pH-Wert) und der Hydroxid-Ionen (OH^-) wird als **Hydrolyse** bezeichnet und betrifft die Silikatgesteine. Dabei bilden sich neue Mineralien, wie Kaolinit und Serpentin, und es werden schrittweise Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesium-Ionen sowie Kieselsäure in das Wasser freigesetzt.

Der Einfluss des **Druckes** auf die geogenetische Grundwasserbeschaffenheit ist weitgehend auf die Löslichkeit von Gasen beschränkt. Mittelbar wirkt sich das weiter aus über den Einfluss der gelösten Gase, wenn die Gase in die Lösungsgleichgewichte eingreifen. So werden der temperaturabhängige Lösungsvorgang und das Lösungsgleichgewicht bei Erdalkali-Hydrogencarbonat-Wässern vom pH-Wert und dieser von der pH-Wert-Pufferung durch Carbonationen und Kohlensäure gesteuert. Die Löslichkeiten der meisten Metall-Ionen, insbesondere der Schwermetalle, sind stark pH-Wert-abhängig: im sauren Bereich sind sie leicht löslich, im neutralen bis schwach basischen kaum löslich, und im deutlich basischen Bereich sind sie unter Komplexbildung wieder leicht löslich (siehe Abschn. 3.2).

2.4.3 Hydrochemische Prozesse im Grundwasser

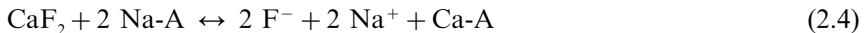
Weil die Auflösung an der Gesteinsoberfläche ansetzt, sind die Größe der Kontaktflächen zwischen Gestein und Grundwasser und die Länge des Fließweges sehr bedeutsam. Auflösungs-, aber auch andere chemische Vorgänge im fließenden Grund-

wasser vollziehen sich umso gründlicher, je intensiver das umgebende Gestein durch tektonische Vorgänge zerbrochen und je größer die Gesteinsdurchlässigkeit ist. Die beim Grundwasserfließen stattfindenden Prozesse, wie Zu- oder Abnahme des Lösungsinhaltes, Adsorption, Desorption, Ionenaustausch, Redox- und mikrobiologische Prozesse sind in der Tab. 2.5 erfasst. Diese Prozesse führen nicht in jedem Fall zu einer Anreicherung von Inhaltsstoffen im Wasser. So kann durch Adsorption (lose Anlagerung der Ionen an Oberflächen von Mineralien) die Mineralisation auch wieder verringert werden. Juvenile Kohlensäure, lokal aus der Tiefe aufsteigend, kann die langfristig eingespielten Fließsysteme des Grundwassers kreuzen und führt dann zu einer weiteren Differenzierung des Chemismus (siehe Mineralwässer, Abb. 2.11).

Andere signifikante Änderungen der Inhaltsstoffe werden durch **Ionenaustausch-Vorgänge** verursacht. Dabei werden zusätzliche Natrium-Ionen gelöst, während Calcium-Ionen und untergeordnet auch Magnesium-Ionen aus der Lösung verschwinden (Gl. 2.3 und 2.4). Als Austauscher (A) kommen vor allem Tonminerale wie Montmorillonit und Zeolith in Frage. Beim Ionenaustausch „Natrium gegen Calcium“ steigt der pH-Wert an und erreicht Werte, die deutlich über 8 liegen; gleichzeitig kann die Hydrogencarbonat-Konzentration ohne Zunahme von Kohlensäure ansteigen. Es entsteht „Natrium-Hydrogencarbonat-Wasser“, oftmals mit erhöhtem Fluorid-Gehalt, denn Natriumfluorid (NaF) ist besser löslich als das sehr schwer lösliche Calciumfluorid (= Flussspat, = Fluorit, CaF_2).



Nebeneffekt



Die Wasserlöslichkeit von Elementen, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen, hängt außer vom pH-Wert auch von ihrer im jeweiligen Gestein oder Wasser gegebenen Oxidationsstufe ab. Dies betrifft Eisen, Mangan, Kupfer, Vanadium und Uran sowie Nitrat und organische Stoffinhalte. Als Maß für die relative Aktivität der oxidierten bzw. der reduzierten Stoffe in einem System dient das Reduktions-Oxidations-Potenzial, kurz **Redox-Potenzial** genannt. Es wird gewöhnlich durch das Symbol E oder E_h angegeben (E_h mit Bezug auf Standard-Wasserstoff-Elektrode, siehe auch Redoxspannung, Abschn. 3.1).

Im Grundwasser sind neben chemischen auch **mikrobiologische Prozesse** sehr vielfältig und keineswegs umfassend bekannt (DVWK, 1988, siehe auch Abschn. 5.3.1). Der Grundwasserraum bietet naturgemäß nur Kleinlebewesen und auch diesen nur bei entsprechender Anpassung begrenzte Existenzmöglichkeiten. Am häufigsten handelt es sich um Bakterien, welche die organischen Inhaltsstoffe, aber auch Nitrate und Sulfate zersetzen.

2.4.4 Abhängigkeit von der Temperatur

Löslichkeiten und damit Konzentrationen von Stoffinhalten im Grundwasser wie auch die Intensitäten von Prozessabläufen nehmen mit der Temperatur meistens zu. Eine wichtige Ausnahme bilden die Carbonate, deren Löslichkeit mit steigender

Temperatur abnimmt. Da die Temperatur mit der Tiefe unter der Erdoberfläche ansteigt, werden die temperaturabhängigen Löslichkeiten und Prozesse beschleunigt (DVWK, 1983; DVWK, 1987). Die Konzentration der einzelnen Komponenten oder deren Verhältnisse zueinander, die mit der Untergrundtemperatur in Zusammenhang gebracht werden können, nennt man **Geothermometer**. So wurden beispielsweise Quarz-, Chalcedon-, Na-K-, Na-K-Ca- und Na-Li-Geothermometer entwickelt, die geeignet sind, geothermische Anomalien im Hinblick auf eine denkbare geothermische Nutzung zu erforschen.

2.4.5 Chemische Gleichgewichte

Eine Möglichkeit, das Löslichkeitsverhalten natürlicher Wässer zu verstehen, bietet die Thermodynamik. Die Abweichung vom chemischen Gleichgewicht (Lösungsgleichgewicht der Mineralien) kann als Sättigungsindex oder als Lösekapazität ausgedrückt werden. Hierzu wurden verschiedene elektronische Rechenprogramme entwickelt. So erlaubt das Gleichgewichts-Konstanten-Modell WATEQF die iterative Berechnung der Spezies-Verteilung natürlicher, kompliziert zusammengesetzter Wässer und der Sättigungs-Indices gegenüber etwa 100 Mineralien. Das vom U.S. Geological Survey entwickelte Programm PHREEQE berücksichtigt Elektronen-Bilanz-Gleichungen und korrigiert etwaige durch unvollständige oder fehlerhafte chemische Analysen bedingte Ladungs-Ungleichgewichte der eingegebenen Wasseranalyse. Mit seiner Hilfe können Massen-Übergänge, Mischungen zweier unterschiedlicher Wässer, Titrationsreaktionen, pH- und E_H -Werte, pH-Wert Pufferung und Spezies-Verteilungen im Wasser sowie Sättigungsindexe gegenüber bestimmten Mineralien berechnet werden (Matthess, 2003). Zusammenstellungen thermodynamischer Daten, die für die Berechnung der chemischen Gleichgewichte benötigt werden, sind geochemischen Tabellen zu entnehmen (Rösler u. Lange, 1976).

2.4.6 Grundwasserbeschaffenheit

Einige repräsentative Beispiele für geogen und anthropogen beeinflusste Grundwässer gibt die Tab. 2.6. Darin wird zuerst eine Analyse des Niederschlagswassers als Ursprung des Grundwassers aufgeführt. Die Analysen 2 bis 8 zeigen deutlich die Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheit vom durchflossenen Gestein. Die Analyse 9 belegt ein Ionenaustausch-Wasser. Der Vergleich einer Analyse von Nordseewasser (Analyse 10) mit der eines in den Untergrund der Küstenregion eingedrungenen Meerwassers (Analyse 11) lässt erkennen, dass bei der Passage im Grundwasserleiter Magnesium im Sediment fixiert wurde und dass Calcium und Natrium im Verhältnis zum Chlorid-Gehalt zugenommen haben. Weiter fortgeschritten ist diese Entwicklung in der Analyse 12, bei der es sich wahrscheinlich um ein fossiles konnates Wasser handelt. Besonders auffallend ist dort die extreme Verminderung des Sulfatgehaltes. Dieser ist durch bakterielle Reduktion bedingt. Dabei wird der Sauerstoff des Sulfats beim Abbau organischer Substanz zu Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlensäure oder zu Hydrogencarbonat erneut gebunden. Das reduzierte Sulfid-Ion bildet mit Schwermetallen schwer lösliche Verbindungen, die im Grundwasserleiter ausfallen. Unbe-

Tabelle 2.6 Beschaffenheit natürlicher und anthropogen beeinflusster Grundwässer (Bender, 1984)

		pH-Wert	elektr. Leitfähigkeit, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Ammonium mg/l	Kalium mg/l	Natrium mg/l	Magnesium mg/l	Calcium mg/l	Chlorid mg/l	Sulfat mg/l	Hydrogencarbonat mg/l	Nitrat mg/l	Eisen mg/l	Mangan mg/l	KMnO ₄ -Verbrauch mg/l
1	Regenwasser küstenfernes Mitteleuropa				0,3	1,1	0,4	1	1,1	4,2	1,2	0,3			
2	Sickerwasser der ungesättigten Bodenzone			14		12	11	34	15	79	54	46			
3	Quarzit (Hessen)	6	55	0,8		4	2	4	4	3	24	2		0,08	
4	Sandstein (Solling)	7,2	240	1,6		7,0	11	27	7	10	126	1		0,1	
5	Kalkstein (Fränk. Alb)	7,4				9	39	79	5,3	22	427	0		0,04	
6	Dolomitstein (Luxemburg)	7,6	430	0,8		3	36	48	14	37	268	24		0,03	
7	Gipsmergelstein (Fallersleben/Nds.)	7,6		8,3		392	151	272	170	603	445				
8	Steinsalzablagung (Brückendorf/Nds.)	7,3	28000	113		6400	292	1303	11450	1267	238			0,5	< 0,5
9	Übergangsbereich Süßwasser/ Salzwasser (Wittmund/Nds.)	8,7	490	5,4		98	4,6	1,5	45	6,2	265	< 0,5		1,6	< 0,1
10	Meerwasser (Helgoland)	7,2		622		10600	1280	401	18180	2520	146	0,2		< 0,1	
11	intrudiertes Meerwasser (Wittmund/Nds.)	6,8	20000	310		6000	185	385	10138	827	1196	23		0,1	0,8
12	Tiefengrundwasser (Garlstorf/Elbe)	7,9		28		1780	45	240	3368	28	167	1,8		1,9	0,6
13a	unkontaminiertes Grundwasser (Lockergestein, Raum Hannover 6 m unter Gelände)	5,4	145	0,6	1,6	7	4	18	11	36	14	< 0,5		0,7	24
13a	Grundwasserverunreinig. durch Landwirtschaft (Lockergestein, Raum Hannover, 8 m u. Gel.)	5,4	655	2,2	25	18	11	87	58	96	6	198			14
14a	Grundwasser oberstrom einer Hausmülldeponie (Lockergestein, Raum Frankfurt/M.)	7,3	500	< 0,1	3,3	14	23	97	28	87	222	32			4,4
14a	Grundwasser unterstrom einer Hausmülldeponie, max. Verunrei. (Lockergest. Raum Frankfurt/M.)	7	11100	440	705	1160	256	997	2027	1242	5934	3,6			835

einflussstes Grundwasser zeigt Analyse 13a. Im Vergleich dazu repräsentieren die Analysen 13b, 14a und 14b anthropogen beeinflusste Grundwässer.

Bezüglich weiterer Beispiele wird auf das Schrifttum verwiesen (Deutschland: Hölting, 1991; USA: White u.a., 1963; Mineralwässer: Carlé, 1975; Michel, 1997).

2.5 Grundwassergewinnung

Die Art der technischen Einrichtungen, mit welchen aus einem Aquifer das Grundwasser für die Nutzung erschlossen wird, hängt von den gegebenen geologischen und hydrogeologischen Verhältnissen ab (Abb. 2.10). Zu unterscheiden sind Quelfassungen, wozu im weiteren Sinne auch Sickerschächte und bergmännisch angelegte Stollen zu rechnen sind, sowie Brunnen, die meist vertikal, zuweilen auch schräg oder, ausgehend von einem vertikalen Schacht, horizontal angelegt werden. Eine besondere Form der Stollen sind die Kanate (siehe Kap. 1), die seit Jahrtausenden angelegt und betrieben werden. Sie belegen, dass Quelfassungen und Brunnenbau eine alte Kunst der Menschheit sind.

Die heutige Grundwassergewinnung erfolgt zunehmend durch Brunnen, da deren Leistungen unabhängig vom Niederschlagsverhalten sind, während die Schüttung der Quellen stark schwanken kann. Für genauere Ausführungen über die in der Praxis gebräuchlichen Unterscheidungen zwischen Schachtbrunnen, Bohrbrunnen, Sickerrohrleitungen, Horizontalfilterbrunnen und Quelfassungen wird auf das altbewährte Brunnenbuch von Bieske (1992), sowie auf Exler et al. (1980), Schneider (1988) und auf Balke et al. (2000) verwiesen.

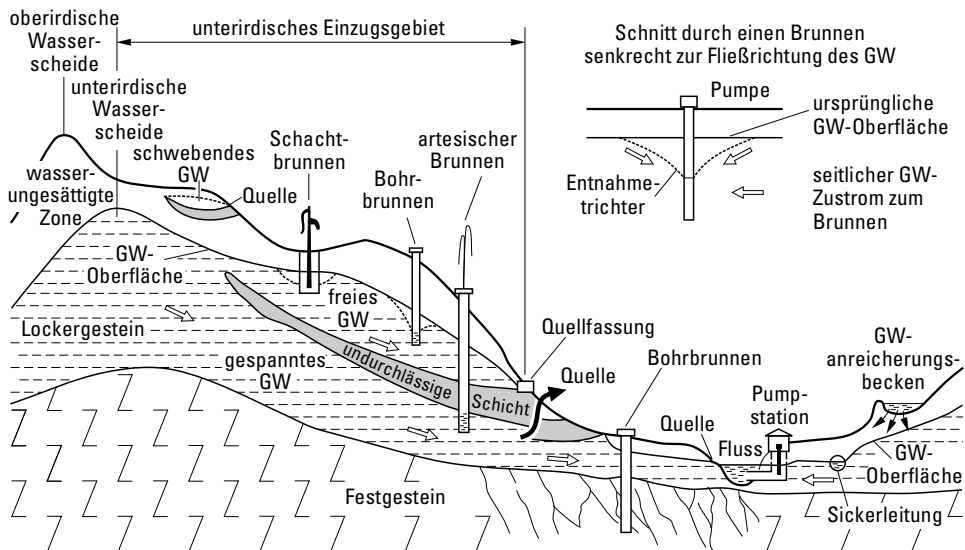


Abb. 2.10 Technische Einrichtungen zur Grundwassergewinnung (Hölting und Coldewey, 2009).

2.6 Mineral-, Thermal- und Heilwasser

2.6.1 Genese

Auch bei der **Bildung (Genese)** von Mineral-, Thermal- und Heilwasser gelten die in Abschn. 2.4 erläuterten Vorgänge, die für die Beschaffenheit von Grundwasser von Bedeutung sind. Das Wasser als Lösungsmittel der gelösten festen Mineralstoffe und Träger der Temperatur ist entweder vadoser, konnater oder juveniler Herkunft. Juvenil (lat. juvenilis: jugendfrisch) sind Wässer, die aus Magmaherden stammen, also erstmalig aus der Erdkruste an die Erdoberfläche gelangen. Wegen der häufig bei Vulkan-Ausbrüchen beobachteten großen Wasserdampf-Exhalationen wird jedoch in Thermalwässern der juvenile Anteil maßlos überschätzt.

2.6.1.1 Thermalwässer

Die Temperatur der Grundwässer wird durch Wärmezufuhr aus der Erdkruste bestimmt. In der uns bekannten äußeren Schale der Erdkruste nimmt die Temperatur mit der Tiefe zu, und zwar umso rascher, je größer der Wärmestrom und je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Untergrundes ist. Die geothermische Tiefenstufe bedeutet im Normalfall eine Temperaturzunahme von 3°C pro 100 m Tiefe. In Gebieten mit jungem Vulkanismus befinden sich Magmaherde in relativ geringer Erdtiefe (10 km und weniger) und die Temperaturzunahme ist entsprechend höher. Solche thermischen Anomalien können sich bis an die Erdoberfläche durchpausen, z. B. im Nord-

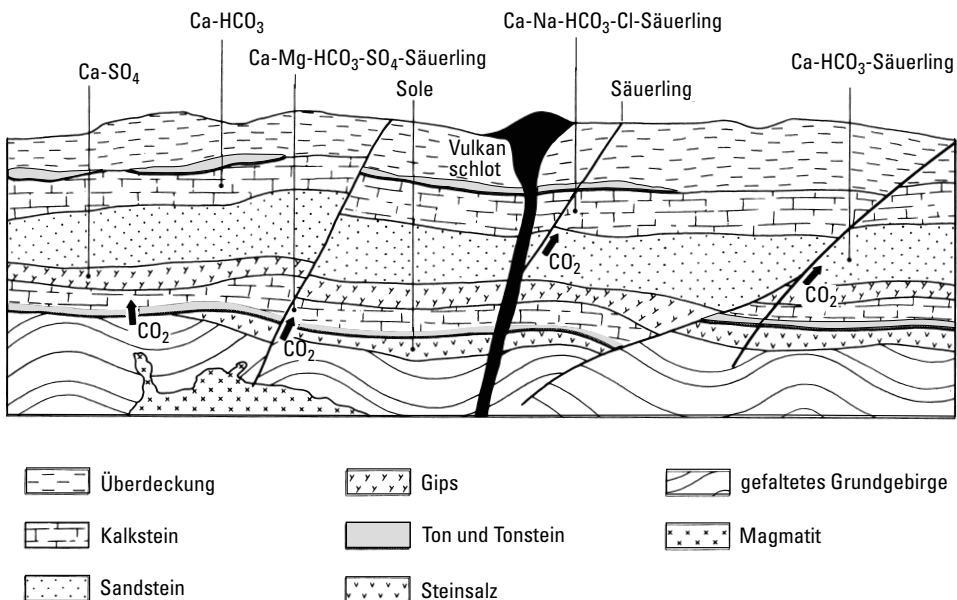


Abb. 2.11 Schematische Darstellung der Entstehung von Mineralwässern (Michel, 1997).

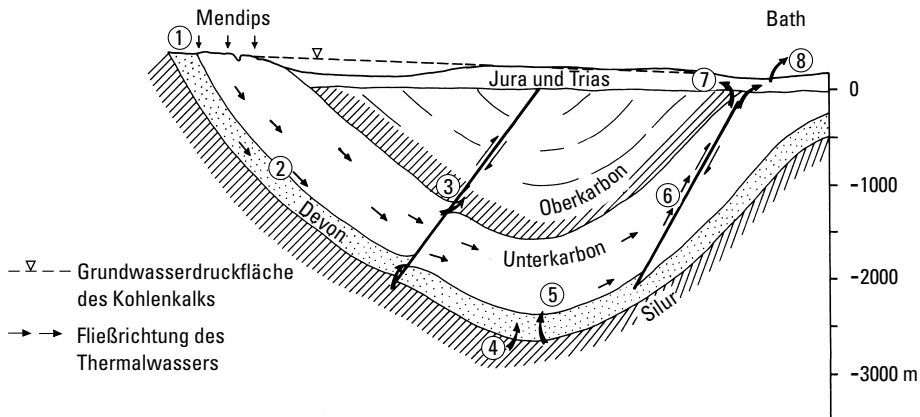


Abb. 2.12 Genese des radonhaltigen Ca-SO_4 -Thermalwassers in der Bath-Bristol-Mulde (Michel, 1997).

teil des Oberrheingrabens, bei Stuttgart und im Hegau. Heißes Grundwasser tritt auch auf, wo in Muldenstrukturen und auf wasserwegsamem Störungszonen vadeses Wasser in Bereiche von 3–5 km Tiefe gelangt. Es wird von dort entsprechend aufgeheizt (und mineralisiert) und steigt dann wieder an anderer Stelle zur Erdoberfläche empor. Beispiele hierfür stellen die berühmten heißen Quellen von Aachen, Chaudfontaine/Belgien, Budapest, Pfäfers und Bath/Südwestengland dar. Die Entstehung von Mineralwässern verdeutlichen die Abb. 2.11 und 2.12.

2.6.1.2 Radonhaltige Wässer

Der Radon-Gehalt der Mineralwässer hängt mit geologisch alten, sauren kristallinen Gesteinen wie Graniten, Gneisen, Quarzporphyren (alte Rhyolithe) u. ä. zusammen. Diese Gesteine enthalten oftmals fein verteilt verschiedene Uranmineralien, mit denen das in Spalten und Klüften zirkulierende Wasser engen Kontakt hat. Großräumige Beispiele sind zum einen die Radon-Region Erzgebirge – Vogtland – Fichtelgebirge mit so bekannten Vorkommen wie Bad Schlema, Bad Brambach (rund 27000 Bq/l) sowie Bad Steben (rund 2000 Bq/l) und zum anderen die südwestdeutsche Region an den Rändern des Oberrheingrabens mit der sulfatfreien radonhaltigen Sole von Heidelberg, Bad Kreuznach und Bad Münster am Stein. Weitere bekannte Vorkommen sind Ladek Zdrój (Bad Landeck) und Badgastein.

2.6.1.3 Säuerlinge

Mineralwässer, die mehr als 1 g/kg freies CO_2 Kohlenstoffdioxid (CO_2) enthalten, gelten als Säuerlinge. Gesättigt ist ein Säuerling mit 1,8 g/kg CO_2 -Gas bei 1 bar Partialdruck des CO_2 . Bei Säuerlingen schwankt das Verhältnis von Wasser zu Gas

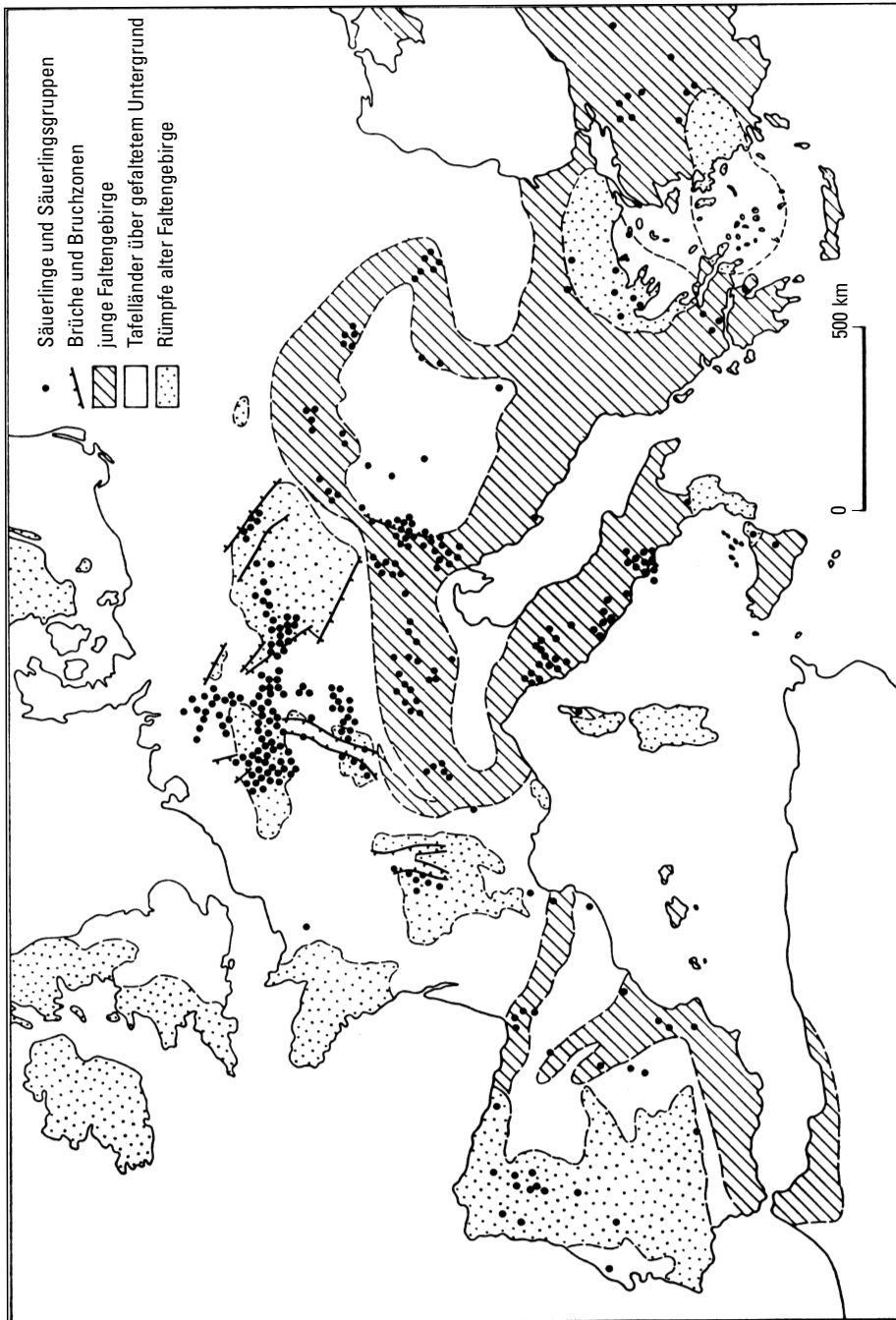


Abb. 2.13 Verbreitung von CO_2 in Grundwässern Mitteleuropas (Michel, 1997).

zwischen 1:3 und 1:20; bei den Halbmofetten beträgt es 1:30 bis 1:40. Mofetten (ital. mofeta: Ausdünstung) sind Austritte von gasförmigem CO_2 . Bekannte natürliche Mofetten sind die Dunsthöhle in Bad Pyrmont, die Hundsgrotte bei Neapel und die Grotte in Royat/Auvergne.

Abb. 2.13 zeigt die CO_2 -Verbreitung in Wässern Mitteleuropas. Es fällt besonders auf, dass die Sauerlinge des außeralpinen Europa ein großes Kreuz bilden, dessen Querbalken von der Eifel bis an die Eger besonders kräftig entwickelt ist. Es sind dies Bereiche, welche durch tertiäre Bruchtektonik und Vulkanismus gekennzeichnet sind, d. h., die Entstehung des CO_2 hat etwas mit tiefreichenden Spalten und Magma zu tun.

Die geologischen Zusammenhänge seien kurz skizziert: Die bruchbildende Schollenmechanik griff tief in den oberen Erdmantel ein, auch dort, wo es nicht zu oberflächlich augenscheinlichen Verschiebungen der Gesteinsschichten kam. Diese tiefen Bruchstrukturen spielen eine Doppelrolle. Einerseits ermöglichen sie das Freisetzen des CO_2 aus dem Erdmantel, andererseits das Aufsteigen des alkalischen, basaltischen Magmas aus mehr als 100 km Tiefe. Daraus ergeben sich drei Möglichkeiten der direkten oder indirekten Abstammung des CO_2 von einem basaltischen Magma (Michel, 1997):

- Kohlensäure (genauer: CO_2) und Basalte stammen aus den gleichen Aktivierungszonen und sind postvulkanischer oder vulkanischer Herkunft. Beispiele: Ostwestfalen, Nordhessen, Wetterau, Rhön, Egerland.
- Basaltisches Magma ist in tieferen Erdschichten stecken geblieben und haucht CO_2 über tiefreichende Verwerfungen an der Erdoberfläche aus. Enge Bindungen zwischen Magma, Erdwärme und CO_2 sind offensichtlich. Das Produkt sind rezente Hydrothermen. Beispiele: Mittelwürttemberg (am oberen Neckar und der

Tabelle 2.7 Herkunft des CO_2 im Grundwasser

Anorganische Herkunft

- magmatisch:
 - postvulkanisch (tertiär bis rezent)
 - vulkanisch (rezent)
 - tiefere magmatische Herde (= rezente Hydrothermen)
 - abyssisch (Aufstieg aus Erdmantel)
 - metamorph aus Carbonaten:
 - kontaktmetamorph an Magmaherden
 - tiefenmetamorph unter 10 km Tiefe
 - chemisch aus Carbonaten:
 - Lösung durch Hydrogencarbonat-Wasser
 - Oxidation von Sulfiden → Schwefelsäure
-

Organische Herkunft

- Zerfall von organischer Substanz
 - Oxidation von Kohlenwasserstoffen
 - Umbildung pflanzlicher Stoffe zu Kohle (= Inkohlung)
-

Eyach), Bad Cannstatt, Kleinengstingen, Göppingen, Bad Überkingen, Bad Urach), Bad Gleichenberg in der Steiermark, Nordost-Slowenien.

- Es besteht keine Beziehung zwischen CO_2 und Magma. Der Kohlensäureaufstieg aus 100 km Tiefe erfolgt allein. Das Magma ist im oberen Mantel verblieben. Die Herkunft des CO_2 ist abyssisch (griech. abyssos: grundlos). Beispiele: Graubünden, Burgenland, Tatra, Fichtelgebirge.

Es gibt auch andere Möglichkeiten der natürlichen Entstehung von CO_2 (Tab. 2.7), wobei außer der magmatischen die Freisetzung von CO_2 durch Erhitzung (Frittung) von Carbonaten bei metamorphen Vorgängen die naheliegendste ist.

2.6.1.4 Chlorid-Wässer und Sole

Sole, also höher versalztes Mineralwasser, ist der „Lebenssaft“ der Erde, der normale Inhalt des Porenraumes der Sedimente (Engelhardt, 1960; Michel, 1997). Durch zahllose Bohrungen in allen Erdteilen ist erwiesen, dass man in einiger Tiefe unter der Geländeoberfläche stets auf chloridische, „salinare“ Wässer stößt. Für die Entstehung dieses Mineralwassertyps wird zumeist ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Sole und Salzlagern bzw. Salzstöcken vorausgesetzt, d. h., dort, wo an der Erdoberfläche Solequellen zu beobachten sind oder erbohrt worden sind, müßten im tieferen Untergrund auch Salzlagerstätten verbreitet sein (Abb. 2.11). Dies ist jedoch keineswegs immer der Fall. Oftmals handelt es sich bei den Solen nämlich um veränderte, stark mineralisierte, konnate Wässer. Oder es findet eine Solewanderung statt, wie z. B. für Bad Nauheim und die anderen Mineralquellen am Taunusrand angenommen wird.

Die **Natrium-Chlorid-Wässer**, die früher muriatische Quellen hießen (lat. muria: Lake, Salzbrühe), sind sozusagen verdünnte Solen oder konnater Natur, wie z. B. im niederbayerischen Bäderdreieck Birnbach – Füssing – Griesbach und im benachbarten Oberösterreich, z. B. Bad Schallerbach.

2.6.1.5 Sulfat-Wässer

Sulfat-Wässer sind weit verbreitet und können in den meisten Fällen von den Sulfatgesteinen Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Anhydrit (CaSO_4) abgeleitet werden (Abb. 2.11). Bei der Auflösung (Subrosion) dieser Gesteine bilden sich im Untergrund Höhlen, welche als Erdfälle bis an die Erdoberfläche durchbrechen können. Einige bekannte Vorkommen von Ca-SO_4 -Wässern finden sich in Bad Meinberg, Rothenußeln, Bad Nenndorf (Kraterquelle), Bad Münder, Füssen-Faulenbach, Leukerbad, Contrexéville, Vittel, Bath. Eine besondere Art sind die Na-Ca-SO_4 -Wässer, wo Ionenaustauschvorgänge eine Rolle spielen, z. B. in Bad Mergentheim.

2.6.1.6 Schwefel-Wässer

Die Schwefelwasserstoff (H_2S) enthaltenden **Schwefel-Wässer** entstehen entweder im Zusammenhang mit vulkanischer und postvulkanischer Tätigkeit oder durch

Reduktion von Sulfaten der Porenlösungen in Sedimenten. Bei Temperaturen unter 70–100 °C kann die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff nur durch Mikroorganismen, die Desulfovibrionen, vollzogen werden, welche ihre lebensnotwendige Energie aus einer organischen Substanz (Torf, Moor, Braunkohle, Erdöl) beziehen und welche man schon bis in Tiefen von 1000 m und mehr gefunden hat. Die Entstehung von Schwefelwasserstoff in oberflächennahem Grundwasser setzt das Vorhandensein von Sulfaten, von organischer Substanz und von sulfatreduzierenden Bakterien in einem sauerstofffreien Wasser voraus.

2.6.2 Bezeichnungen (Standards) für besondere Grundwässer

Bei Mineral-, Thermal- und Heilwasser handelt es sich stets um Grundwasser, das aufgrund bestimmter Eigenschaften, Wirkungen oder Erwartungen eine besondere Bezeichnung erhält. Diese Bezeichnungen werden nachstehend erläutert.

Mineralwasser ist naturwissenschaftlich gesehen Grundwasser mit einem erhöhten Gehalt an gelösten geogenen Stoffen. Insofern unterscheidet es sich von Trinkwasser, das weniger als 1 g/l gelöste Stoffe enthalten sollte. Die 1911 in den Nauheimer Beschlüssen für Heilwasser (Hintz u. Grünhut, 1916) festgelegten Mindestgehalte von 1 g/kg gelösten festen Mineralstoffen und/oder 1 g/kg freiem gelösten Kohlenstoffdioxid wurden in den Begriff Mineralwasser impliziert.

Thermalwasser ist per definitionem Grundwasser mit einer Temperatur von mehr als 20 °C.

Heilwasser ist ein arzneimittelrechtlicher Begriff (Deutscher Bäderverband, 2001). Heilwasser muss auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung, seiner physikalischen Eigenschaften oder nach balneologischer Erfahrung geeignet sein, Heilzwecken zu dienen. Um die Bezeichnung Heilwasser führen zu können, bedarf es einer arzneimittelrechtlichen Zulassung des Bundesinstitutes für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM). Außer den genannten Mindestwerten von 1 g/kg Mineralstoffen und/oder Temperatur über 20 °C können auch Spurenelemente wie Eisen, Jod, Schwefel und Radon als signifikante Kriterien gelten. Fazit: Ein Mineralwasser kann zwar ein Heilwasser sein; ein Heilwasser braucht jedoch nicht unbedingt ein Mineralwasser zu sein. Heilwässer, deren Mineralisation unter 1 g/kg beträgt und die am Quellaustritt wärmer als 20 °C sind, werden z. B. als Akratothermen bezeichnet (griech. akratos: ungemischt, rein, stark).

Natürliches Mineralwasser ist ein lebensmittelrechtlicher Begriff, definiert in der seit 1984 verbindlichen Mineral- und Tafelwasser-Verordnung (MTVO) (Quentin, 1988; Fassung vom 14. 12. 2000, siehe Anhang). Gegenüber der 50 Jahre lang bewährten Tafelwasser-Verordnung von 1934 ist aus Rücksicht auf die Europäische Wirtschaftsgemeinschaft die 1g/kg-Begrenzung weggefallen. Nunmehr sind die Bezeichnungen „natürliches Mineralwasser“, „Quellwasser“ und „Tafelwasser“ zulässig. Das „natürliche Mineralwasser“ hat seinen Ursprung in unterirdischen, vor Verunreinigungen geschützten Wasservorkommen, ist daher von ursprünglicher Reinheit und besitzt bestimmte ernährungsphysiologische Wirkungen.

Das „**Quellwasser**“ stammt ebenfalls aus unterirdischen Wasservorkommen. Der Begriff hat mit dem hydrogeologischen Terminus Quelle nichts gemein.

Tafelwasser ist Trinkwasser, welches Zutaten enthält. Gebräuchlich als Zutaten sind Natursole, Meerwasser, Natrium- und Calciumchlorid, Natrium-, Calcium- und Magnesiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Kohlenstoffdioxid.

2.6.3 Regionale Verbreitung

Tiefes Grundwasser ist weltweit sowohl versalzt als auch höher temperiert. Grundwasser mit diesen Merkmalen ist als der normale flüssige Inhalt der Poren, Klüfte und sonstigen Hohlräume der Erdkruste anzusehen: Mineral- und Thermalwässer sind daher nichts Besonderes, sie sind nicht die Ausnahme, sondern die Regel. Sie werden in Bergwerken als Grubenwässer und in Erdöllagerstätten als Formations- und Randwässer angetroffen. Mineral- und Thermalwässer verdanken jedoch ihren allgemeinen Bekanntheitsgrad der balneologischen Nutzung.

Regionale Beschreibungen von Mineral- und Thermalwasservorkommen, der Heilbäder und ihrer Heilquellen kamen im vorigen Jahrhundert in Mode. Die Autoren dieser Schriften waren meist Ärzte. Unübertroffen in seinem Informationswert und in seiner Gründlichkeit ist nach wie vor das Deutsche Bäderbuch von 1907 (Himstedt, 1907). Die jeweils neuesten Informationen über die anerkannten Heilbäder und Kurorte in Deutschland enthält der „Deutsche Bäderkalender“ (Deutscher Bäderverband, 2003), sowie die 2. Auflage des Deutschen Bäderbuches (Käss & Käss, 2008). Eine seit 1968 in Prag angestrebte Gesamtschau für alle Länder der Erde (Mineral and thermal waters of the world, 1969) blieb lückenhaft. Beschreibungen liegen vor mit weltweiten Übersichten (Messini und Di Lollo, 1957; Waring, 1965), für Mitteleuropa (Carlé, 1975), für viele Regionen in Deutschland (Michel, 1997), Österreich (Zötl und Goldbrunner, 1993) und für die Schweiz (Högl, 1980).

2.7 Wasserschutz

2.7.1 Wasserrechtliche Grundsätze

Grundwasser ist unsere wesentliche Wasserressource und darf durch zivilisatorische Einflüsse nicht verunreinigt werden. Dem Grundwasserschutz kommt oberste Priorität zu (DIN 2000). Nach wie vor werden in Deutschland etwa 70 % und im Bereich der EU sogar 75 % des verteilten Trinkwassers aus Grundwasser gewonnen. Grundwasser mit Trinkqualität steht nicht in unbegrenzter Menge zur Verfügung. Grundwasserquantität und -qualität müssen in Abhängigkeit von natürlichen Wasserdargebot und dem Wasserbedarf des Menschen bewirtschaftet bzw. geschützt werden. Dies trifft selbstverständlich auch für Oberflächenwasser-Vorkommen zu, wenn aus ihnen Trinkwasser gewonnen wird.

Generell bietet das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 23. September 1986 (Bundesgesetzblatt I, S. 1529, berichtigt am 8. Oktober 1986, S. 1654) im § 1a, Absätze 1 und 2, sowie § 3, Absatz 2, Satz 2, die Handhabe zu einem wirksamen Grundwasserschutz.

Alle Gewässer (oberirdische Gewässer, Küstengewässer, Grundwasser) sind so zu bewirtschaften, dass sie dem Wohl der Allgemeinheit und im Einklang mit ihm auch dem Nutzen einzelner dienen und jede vermeidbare Beeinträchtigung unterbleibt. Die Frage des Gewässereigentums wird nur indirekt angesprochen, da nämlich ein Grundeigentum nicht zu Gewässerbenutzungen berechtigt, die nach dem WHG (Rahmengesetz) und/oder den Wassergesetzen der Bundesländer einer Erlaubnis oder einer Bewilligung bedürfen (WHG, § 1a, Absatz 3.1). Das bedeutet, ein Grundeigentümer kann nicht über das Grundwasser im Bereich seines Grundstückes frei verfügen. Eine Erlaubnis ist jederzeit widerruflich und kann zeitlich befristet werden (WHG, § 8). Wegen ihrer überregionalen Rechtswirksamkeit bedarf die Bewilligung eines öffentlichen Verfahrens (WHG, § 9). Benutzungen in kleinen Mengen für Haushalt, Landwirtschaft, Gewerbe und der gewöhnlichen Bodenentwässerung sind erlaubnisfrei (WHG, § 33, Absatz 1); sofern die Ländergesetze keine andere Regelung vorsehen.

2.7.2 Trinkwasserschutzgebiete für Grundwasser

Soweit es das Wohl der Allgemeinheit erfordert, d. h. es im öffentlichen Interesse liegt, können Wasserschutzgebiete festgesetzt werden. In diesen können bestimmte Handlungen verboten oder nur für beschränkt zulässig erklärt werden (WHG, § 19). Die Eigentümer oder Nutzungsberechtigten sind zur Duldung verpflichtet. Verwaltungsrechtliche Details sind jeweils in den Paragraphen der Landeswassergesetze festgelegt (siehe auch Abschn. 9.2).

Durch die Festsetzung von Wasserschutzgebieten soll erreicht werden, die Güte des Grundwasserdargebotes zu erhalten und gegebenenfalls zu verbessern. Es gilt, gesundheitsgefährdende Stoffe und Organismen fernzuhalten, sowie Stoffe und Organismen, die zwar nicht gesundheitsgefährdend sind, jedoch die Beschaffenheit des Wassers beeinträchtigen können. Weiterhin sind nachteilige Temperaturveränderungen des Grundwassers zu verhindern.

Die Durchführung der Festsetzungsverfahren ist länderspezifisch unterschiedlich geregelt. Um über die Grenzen der Bundesländer hinweg den Trinkwasserschutz in fachlicher Hinsicht zu vereinheitlichen, werden seit 1953 im Technischen Regelwerk des DVGW „Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete“ herausgegeben und rechtsverbindlich angewendet. Sie beschränken sich auf naturwissenschaftliche, hygienische und technische Gesichtspunkte, die bei der Ausweisung eines Wasserschutzgebietes zum Schutz vor nachteiligen Veränderungen seiner Beschaffenheit zu beachten sind. Heute gilt das Arbeitsblatt W 101 des DVGW, I. Teil „Schutzgebiete für Grundwasser“ in der Fassung vom Februar 1995.

Ausgehend von der Überlegung, dass die Gefährdung des genutzten Grundwassers mit zunehmender Entfernung von Gefahrenherden abnimmt, werden die Trinkwasserschutzgebiete in drei Zonen untergliedert:

- Zone I: Fassungsbereich
- Zone II: Engere Schutzzone
- Zone III: Weitere Schutzzone (Einzugsgebiet)

Die Zone II soll dem Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen und sonstigen Beeinträchtigungen dienen, die wegen ihrer Nähe zur Fassungsanlage besonders

gefährlich sind. Es ist besonders an mikrobielle Verunreinigungen gedacht, wobei davon ausgegangen wird, dass krankheitserregende Keime nach 50 Tagen Verweildauer im Grundwasser abgestorben sind.

Wenn das Einzugsgebiet einer Wassergewinnungsanlage weiter als 2 km reicht, kann eine Aufgliederung der weiteren Schutzzone in die Zonen III A und III B erfolgen. Für eine bewilligte Grundwasserentnahme von 1 Mio m³/a ist ein Einzugsgebiet von etwa 5 km² Fläche zugrunde zu legen. Vorschläge für die Bemessungen der einzelnen Zonen werden von Hydrogeologen ausgearbeitet (vergl. Hölting, 1996).

2.7.3 Trinkwasserschutzgebiete für Oberflächenwasser

Es gibt Gebiete, in denen keine größeren Grundwasservorkommen vorhanden sind, und die Trinkwassergewinnung aus Oberflächenwasservorkommen, überwiegend aus Talsperren, erfolgt. Diese Ressourcen mit ihren Einzugsgebieten sind vor Gefahren, schädlichen Einwirkungen und Verschmutzung durch Bevölkerung, Industrie, Verkehr sowie Land- und Forstwirtschaft zu schützen. Hierzu wurde bereits 1959 das DVGW-Arbeitsblatt W 102 herausgegeben. Im Jahre 2000 erschien das neue Arbeitsblatt W 102 (Oberflächenwasser) als Gelbdruck. In ihm sind die bisherigen Arbeitsblätter W 102 (Talsperren) und W 103 (Seen) gebündelt.

2.7.4 Heilquellenschutzgebiete

Der Schutz der Heilquellen vor dem Menschen ist mindestens so alt wie ihre therapeutische Nutzung durch den Menschen. Die Grundlagen und die Handhabung eines sinnvollen Heilquellenschutzes sind in den „Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete“ der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 1998) festgelegt. Darin

Tabelle 2.8 Heilquellenschutz (Michel, 1997)

quantitativer Schutz	qualitativ-hygienischer Schutz
Der Heilquelle darf das Wasser nicht abgegraben werden, die Ergiebigkeit (Quantität) muss erhalten bleiben.	fachgerechte unter- und oberirdische Fassung nach den Regeln der Technik
Kein Mineralwasser-Mining, Fördermenge sollte geringer als Nachfluss (Neubildung) sein.	Schutz vor mikrobiologischen Verunreinigungen
Der individuelle Charakter der Heilquelle ist zu bewahren, d.h. die quantitativen Verhältnisse der Lösungsgenossen dürfen sich nicht ändern: Der hydrochemische Typ muss erhalten bleiben: Quantitativ-chemischer Schutz	Schutz vor chemischen Schadstoffen (insbesondere Pflanzenschutzmittel, Chlorkohlenwasserstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)

wird zwischen dem quantitativen Schutz und dem qualitativ-hygienischen Schutz unterschieden. Beim letzteren ist der Maßstab wie bei Trinkwasserschutzgebieten anzulegen. Der quantitative Schutz dient der Erhaltung des Individuums „Heilquelle“ und richtet sich gegen bergbauliche und andere tiefe Bodeneingriffe wie Baugruben, Stollen, Tiefbohrungen u.a. (Tab. 2.8). Die rechtlichen Voraussetzungen zur Ausweisung von Heilquellenschutzgebieten sind in den Landeswassergesetzen festgeschrieben.

Die Richtlinien unterscheiden drei Bildungstypen, von denen zwei (Typ 2 und Typ 3) in Abb. 2.14 veranschaulicht sind. Sie erfordern jeweils unterschiedliche Schutzmaßnahmen. Das Bildungsgebiet von Typ 1 ist erstreckt über mehr als 10 km, ist also im Vergleich zum Bildungsgebiet von Typ 2 (siehe Abb. 2.14) sehr viel größer. Die Fließsysteme von Typ 1 liegen sehr tief. Es handelt sich vorwiegend

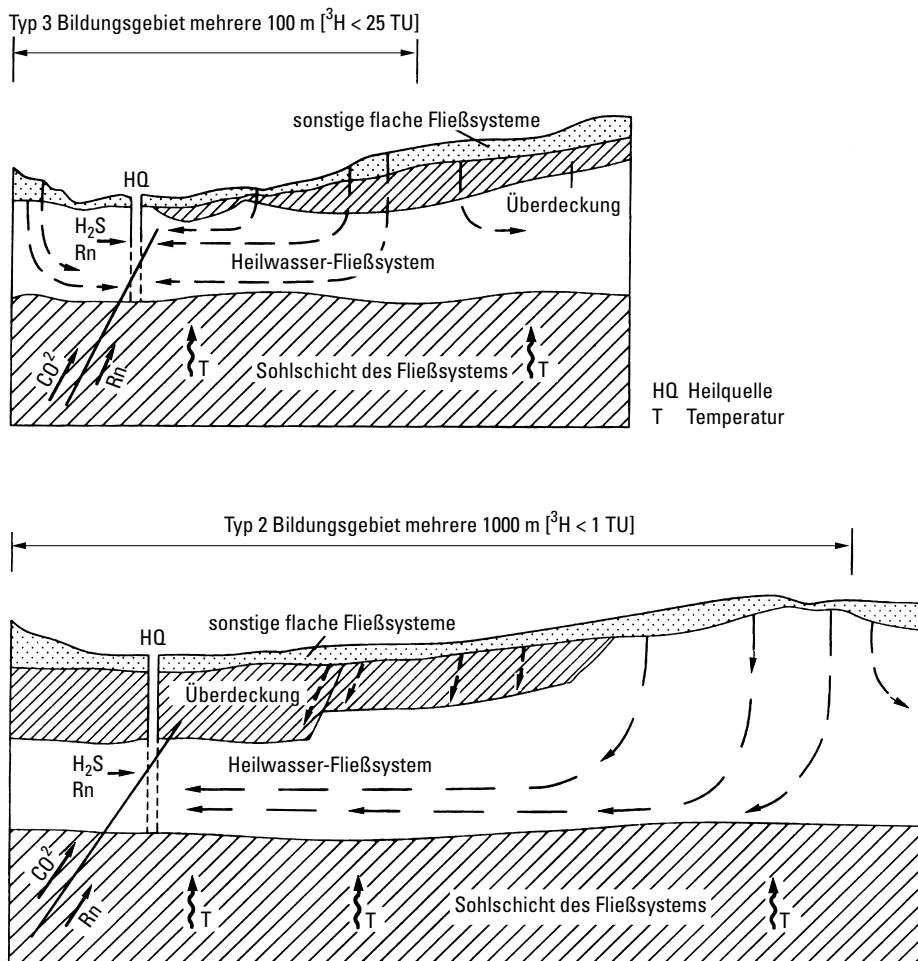


Abb. 2.14 Bildungstypen der Heilquellen.

um Thermalwasser mit Natrium-Chlorid-Vormacht. Zum Typ 2 gehören ebenfalls Na-Cl-Wässer sowie SO_4 - und HCO_3 -Wässer. Der gegen Verunreinigungen relativ anfällige Typ 3 repräsentiert Schwefel-Wässer, aber auch flach gefasste Sauerlinge.

2.8 Literatur

- Arbeitskreis Grundwasserneubildung der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft (1977): Methoden zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate. *Geol. Jb., C 19*, S. 3–98.
- Balke, K.-D., Beims, U., Heers, F.-W., Hölting, B., Homrighausen, R. (2000): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 4: Grundwassererschließung, Grundlagen, Brunnenbau, Wasserrecht. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Baumgartner, A., Liebscher, H.-J. (1996): Lehrbuch der Hydrologie. Bd. 1: Allgemeine Hydrologie. Quantitative Hydrologie. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Bender, F. (Hrsg.) (1984): Angewandte Geowissenschaften. Bd. 3: Methoden der Hydrogeologie, Enke, Stuttgart, S. 213–366.
- Bieske, E. (1992): Bohrbrunnen. R. Oldenbourg, München.
- Biswas, A. K. (1970): History of hydrology. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London.
- Bögli, A. (1978): Karsthydrographie und physische Speläologie. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Busch, K.-F., Luckner, L., Tiemer, K. (1993): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 3: Geohydrologik. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Carozzi, A. V. (1964): Hydrogeology. (Übersetzung von Lamarck, J.-B. (1802): Hydrogéologie) University Illinois Press, Urbana.
- Carlé, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart.
- Darcy, H. (1856): Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Dalmont, Paris.
- Deutscher Bäderverband (2003): Deutscher Bäderkalender. Bonn.
- Deutscher Heilbäderverband (2005): Begriffsbestimmungen – Qualitätsstandards für die Prädikatisierung – Kommentierte Fassung –. Bonn.
- DVWK (1983): Beiträge zu tiefen Grundwässern und zum Grundwasser-Wärmehaushalt. DVWK-Schriften, 61; Parey, Hamburg.
- DVWK (1987): Erkundung tiefer Grundwässer – Zirkulationssysteme, Grundlagen und Beispiele. DVWK-Schriften, 81; Parey, Hamburg.
- DVWK (1988): Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. DVWK-Schriften, 80; Parey, Hamburg.
- Dyck, S. (1980): Angewandte Hydrologie. Teil 2: Der Wasserhaushalt der Flussgebiete. W. Ernst & Sohn, Berlin.
- Engelhardt, W. v. (1960): Der Porenraum der Sedimente. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Exler, H.-J., Groba, E., Johannsen, A., Michel, G., Prier, H., Sauer, K., Schmitt, O., Weiler, H. (1980): Erfahrungen mit klassischen und modernen Bohrmethode bei der Erschließung von Grundwasser. *Geol. Jb.; C 25*, S. 3–56.
- Geyh, M. A., Schleicher, H. (1990): Absolute Age Determination. Physical and Chemical Dating Methods and their Application. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Grahmann, R. (1958): Die Grundwässer in der Bundesrepublik Deutschland und ihre Nutzung. *Forsch. z. deutsch. Landeskunde, 104*, Bundesanstalt f. Landeskunde, Remagen.

- Heath, R. C. (1988): Einführung in die Grundwasserhydrologie (United States Geological Survey Water-Supply Paper, 2220). R. Oldenbourg, München.
- Heitfeld, K.-H. (1991): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 5: Talsperren. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Himstedt, F. (Hrsg.) (1907): Deutsches Bäderbuch. E. Weber, Leipzig.
- Hintz, E., Grünhut, L. (1916): 2. Begriffsbestimmung und Abgrenzung der Mineralwässer. 3. Einteilung der Mineralquellen. In: Dietrich, Kaminer (Hrsg.): Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie, 1, S. 155–179; Thieme, Leipzig.
- Hoefs, J. (1987): Stable Isotope Geochemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Höfer von Heimhalt, H. (1912): Grundwasser und Quellen: Eine Hydrogeologie des Untergrundes. Vieweg, Braunschweig.
- Högl, O. (Hrsg.) (1980): Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz. Paul Haupt, Bern, Stuttgart.
- Hölting, B. (1991): Geogene Grundwasserbeschaffenheiten und ihre regionale Verbreitung in der Bundesrepublik Deutschland. In: Rosenkranz, D., Einsele, G. und Harreß, H.-M.: Handbuch Bodenschutz, 6. Lfg. 1/91, 1300; Erich Schmidt, Berlin.
- Hölting, B., Coldewey, W.G. (2009): Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Heidelberg (Spektrum Akademischer Verlag).
- IAEA [International Atomic Energy Agency] (1996): Isotopes in water resources management. Proceedings 20–24 March 1995, IAEA, Wien.
- Jäckli, H. (1970): Kriterien zur Klassifikation von Grundwasservorkommen. *Ecologiae Geologicae Helvetiae*, 63, S. 389–434.
- Jäckli, H. (1980): Das Tal des Hinterrheins. Geologische Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Orell Füssli, Zürich.
- Jäckli, H. (1985): Zeitmaßstäbe der Erdgeschichte. Geologisches Geschehen in unserer Zeit. Birkhäuser, Basel.
- Jordan, H., Weder, H.-J. (Hrsg.) (1995): Hydrogeologie. Grundlagen und Methoden. Regionale Hydrogeologie: Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Berlin, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen. Enke, Stuttgart.
- Käss, W. (1992): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 9: Geohydrologische Markierungstechnik. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Käss, W., Käss, H. (2008): Deutsches Bäderbuch, 2. Aufl., Schweizerbart, Stuttgart.
- Karrenberg, H. (1981): Hydrogeologie der nichtverkarstungsfähigen Festgesteine. Springer, Wien, New York.
- Keilhack, K. (1935): Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Keller, G. (1969): Angewandte Hydrogeologie. Lindow, Hamburg.
- Keller, R. (1979): Hydrologischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Boldt, Boppard.
- Koehne, W. (1948): Grundwasserkunde. Schweizerbart, Stuttgart.
- Kruseman, G. P., De Ridder, N. A. (1973): Untersuchung und Anwendung von Pumpversuchsdaten. R. Müller, Köln-Braunsfeld.
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (1998): Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete. 3. Aufl. Flöttmann, Gütersloh.
- Langguth, H. R., Voigt, R. (2004): Hydrogeologische Methoden. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Lucas, J. (1880): The hydrogeology of lower greensands of Surrey and Hampshire. *Inst. Civil Engineers Minutes Proc.*, 61, S. 200–227.
- Mason, B. und Moore, C. B. (1985): Grundzüge der Geochemie. Übersetzt von G. Hintermaier-Erhard. Enke, Stuttgart.
- Matthess, G. (2003): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 2: Die Beschaffenheit des Grundwassers. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.

- Matthess, G., Ubell, K. (2003): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 1: Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Meinzer, O. E. (1923): Outline of ground-water hydrology, with definitions. Water Supply Pap., 494. US Geological Survey, Washington, D. C.
- Meinzer, O. E. (Hrsg.) (1942): Hydrology. Mc Graw Hill, New York.
- Messini, M., Di Lollo, G. C. (1957): Acque minerali del mondo – Catalogo Terapeutico. Società Editrice „Universo“, Roma.
- Michel, G. (1997): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 7. Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneogeologie. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Moser, A., Rauert, W. (1980): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd 8. Isotopenmethoden in der Hydrologie. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Nace, R. L. (1968): Are we running out of water? Geological Survey Circular, 536. US Geological Survey, Washington, D. C.
- Paramelle, Abbé J. (1856): L'art de découvrir les sources. Bailly, Divry et Cie, Paris.
- Pinneker, E. V. (1992): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 6: Das Wasser in der Litho- und Asthenosphäre – Wechselwirkung und Geschichte. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Plinius Secundus, Gajus (1855): Naturgeschichte (übersetzt von Külb, P.H.), 26. Römische Prosaiker in neuen Übersetzungen (Hrsg.: Osiander, C.R.v., Schwab G.), 202; J.B. Metzler'sche Buchhandlung, Stuttgart.
- Quentin, K.-E. (1988): Kommentar zur Mineral- und Tafelwasser-Verordnung (MTVO). Verl. Recht u. Wirtschaft, Heidelberg.
- Richter, W., Lillich, W. (1975): Abriss der Hydrogeologie. Schweizerbart, Stuttgart.
- Rösler, H. J., Lange, H. (1976): Geochemische Tabellen. Enke, Stuttgart.
- Schneider, H. (Hrsg.) (1988): Die Wassererschließung. Erkundung, Bewirtschaftung und Erschließung von Grundwasservorkommen in Theorie und Praxis. Vulkan-Verlag, Essen.
- Sigg, L., Stumm, W. (1991): Aquatische Chemie. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer. Teubner, Stuttgart und Zürich.
- Struckmeier, W. (Hrsg.) (1989): Memoirs of the international symposium on hydrogeological maps as tools for economic and social development. Heinz Heise, Hannover.
- Turner, A. (1967): Hydrogeologie. Springer, Wien, New York.
- Todd, D. K. (1980): Groundwater Hydrology. John Wiley & Sons, New York.
- Vierhuff, H., Wagner, W., Aust, H. (1981): Die Grundwasservorkommen in der Bundesrepublik Deutschland. Geol. Jb., 30, Hannover.
- Voigt, H.-J. (1990): Hydrochemie: Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. Springer, Berlin.
- White, D. E., Hem, J. D., Waring, G. A. (1963): Chemical composition of subsurface waters. Data of Geochemistry, (Hrsg.: M. Fleischer), Geological Survey Professional Paper, 440 – F. United States Government Printing Office. Washington.
- Waring, G. A. (1965): Thermal springs of the United States and other countries of the world – a summary. Geological Survey Professional paper, 492: US Geological Survey, Washington, D. C.
- Wohlrab, B., Ernstberger, H., Meuser, A. Sokollek, V. (1992): Landschaftswasserhaushalt. Parey, Hamburg, Berlin.
- Zötl, J. G. (1974): Karsthydrogeologie. Springer, Wien, New York.
- Zötl, J. G., Goldbrunner, J. (1993): Die Mineral- und Heilwässer Österreichs: Geologische Grundlagen und Spurenelemente. Springer, Wien, New York.

Chemie des Wassers

W. Nissing, R. Nießner

3.1 Eigenschaften des Wassers

3.1.1 Physikalische Eigenschaften

3.1.1.1 Struktur und Aggregatzustände des Wassers

Die chemische Schreibweise von Wasser ist H_2O . Zwei Atome Wasserstoff (H) und ein Atom Sauerstoff (O) bilden das Molekül Wasser $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ im Winkel von $104,5^\circ$ mit O im Scheitel und einem Abstand $\text{H}-\text{O}$ von 95,8 pm. Wegen dieser Winkelform kann das O-Atom über die offene Seite des Moleküls mit H-Atomen der Nachbarmoleküle in Wechselwirkung treten: die so genannte **Wasserstoffbrückenbindung**. Sie bestimmt das ungewöhnliche Verhalten von Wasser bezüglich Schmelz- und Siedepunkt, Schmelz- und Verdampfungswärme, Verdampfungsgeschwindigkeit sowie das Dichteminimum bei etwa 4°C . Die Brückenbildung führt bei flüssigem Wasser zu Molekülaggregationen (Cluster) von ständig wechselnder Größe ohne Struktur (keine flüssigen Kristalle, kein „Polywasser“).

In fester Form (Eis) bildet Wasser eine tetraedrische Gitterstruktur der Koordinationszahl 4 (Eis I, Tridymitgitter; hexagonale Symmetrie der O-Atome, z. B. bei Schneekristallen zu beobachten), wodurch der $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -Winkel auf $109,1^\circ$ gespreizt und der $\text{O}-\text{H}$ -Abstand auf 99 pm gedehnt wird. Die zwei Wasserstoffbrücken, die für den Aufbau dieses Gitters je Molekül erforderlich sind, haben eine Bindungsenergie von etwa 21 kJ/mol. Beim Schmelzen gehen einige H_2O -Moleküle auf „Zwischengitterplätze“, was aus der Volumenkontraktion (etwa 10 %) geschlossen werden kann. Bei $+0,4^\circ\text{C}$ haben Eis und Wasser den gleichen Dampfdruck von 0,005 bar (Tripelpunkt). Hier und nur hier sind alle drei Phasen des Wassers nebeneinander beständig. Beim Siedepunkt (z. B. 100°C bei 1 bar) geht Wasser unter Auflösung der Cluster in die gasförmige Form über (Dampf). Bei höherem Druck als 1 bar kann Wasser auf über 100°C erhitzt werden ohne zu siedens, wobei sich die Zahl der Moleküle in den Clustern verringert und die Dichte abnimmt. Schließlich erreicht Wasser bei der so genannten kritischen Temperatur eine gleiche Dichte und Struktur wie Dampf. Auch bei sehr hohem Druck ist in einem superkritischen fluiden Zustand keine gasförmige Phase mehr von einer flüssigen zu unterscheiden, wohl aber kann sich auch dann eine feste Phase ausbilden.

3.1.1.2 Physikalische Größen

In Tab. 3.1 sind physikalische Größen des Wassers zusammengefasst. Einige dieser Größen werden erläutert, wobei der Anschaulichkeit der Vorzug vor der streng physikalischen Definition gegeben wird.

Dichte bezeichnet allgemein volumenbezogene Größen. Massedichte in kg/m^3 wird abgekürzt Dichte ρ eines Stoffes genannt. Sie ändert sich mit der Temperatur (Raumausdehnungskoeffizient) und dem Druck (Kompressibilität). Wasser hat die Eigenart eines Dichtemaximums bei $3,98^\circ\text{C}$. Daher schichtet sich Wasser mit dieser Temperatur sowohl unter wärmeres als auch unter kälteres Wasser.

Bei der Lösung von Stoffen im Wasser verteilen sich Moleküle bzw. Ionen zwischen den Wassermolekülen, mit denen sie in Wechselwirkung treten. Dies führt dazu,

Tabelle 3.1 Physikalische Größen von Wasser (Landolt und Börnstein, 1936 und spätere Auflagen)

Molmasse in g/mol	18,015						
Gefrierpunkt bei 1 bar in $^\circ\text{C}$	0,00						
Siedepunkt bei 1 bar in $^\circ\text{C}$	100,0						
Dichtemaximum in kg/m^3	1000,0 bei $3,98^\circ\text{C}$						
Schmelzwärme bei 1 bar, 0°C in J/g	332,5						
Verdampfungswärme bei 1 bar 100°C in J/g	2257 (627 kWh/m ³)						
Dielektrizitätskonstante bei 20°C	80,35						
Brechungsindex bei 25°C	1,33251						
molare Gefrierpunktniedrigung in K · l/mol	1,853						
molare Siedepunkterhöhung in K · l/mol	0,513						

	Eis			Dampf			
	-20°C	-10°C	0°C	100°C	200°C	300°C	400°C
Dichte in kg/m^3	920,2	918,6	916,7	0,598	0,467	0,384	0,326
spez. Wärme in J/(g · K)	1,805						
Wärmeleitfähigkeit in W/(m · K)			2,21	0,023	0,030	0,037	0,043
dynamische Viskosität in kg/(m · s)				$1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$

	0°C	10°C	20°C	30°C	50°C	80°C	100°C
Wasser bei 1 bar							
Dichte in kg/m^3	999,8	999,6	996,2	995,6	998,0	971,8	958,3
Dynamische Viskosität in 10^{-3} kg/(m · s) bzw. 10^{-3} N · s/m ²	1,78	1,30	1,00	0,802	0,544	0,356	0,282
spez. Wärme in J/(g · K)	4,206	4,191	4,181	4,177	4,184	–	–
Wärmeleitfähigkeit in W/(K · m)	0,552	0,578	0,598	–	0,641	0,669	0,682
Siededruck in mbar	6,08	12,26	23,34	42,46	123,4	473,6	1013
Kapillarität für an Luft grenz. Wasser in N/m	0,0754	0,0740	0,073	0,071	0,068	–	–
Elastizitätsmodul in 10^9 N/m ²	1,93	2,03	2,06	–	–	–	–
therm. Raumaushng.-Koeffizient in 1/K	–	–	$2,0 \cdot 10^4$	–	–	–	–
Kompressibilität in 1/bar	–	–	$4,9 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	–

dass das Volumen nur wenig zunimmt. Daher lässt sich eine eindeutige Beziehung zwischen Dichte und der Konzentration an gelöstem Stoff (Messung mit Aräometer, z. B. Grad Oechsle beim Traubensaft in Bezug auf den Zuckergehalt) nachweisen. Die Dichtezunahme entspricht näherungsweise der Masse des aufgelösten Stoffes je Volumen.

Dichteunterschiede von Wasser sind bei den durch Temperaturgradienten ausgelösten Volumenströmen in großräumigen Behältern, bei der Berechnung des Auftriebs von Eis und auch bei der Berechnung der Mächtigkeit von so genannten Süßwasserlinsen, also Süßwasserschichten oberhalb von Salzwasser im Grundwasser an der Küste zum Meer, zu berücksichtigen. Die Mächtigkeit h_m der Süßwasserschicht wird nach folgender Gleichung aus der Dichtedifferenz zwischen Grundwasser ($\varrho_{gw} = 0,996$) und Meerwasser ($\varrho_s = 1,028$) berechnet:

$$h_m = h_{gw} \cdot \varrho_{gw} / (\varrho_s - \varrho_{gw}) \quad (3.1)$$

Zunächst ist die Mächtigkeit der Süßwasserlinse bis in die Nähe der Küstenlinie sehr groß. Bei einer Schicht des Grundwassers von 2 m ($h_{gw} = 2$ m) über dem Meeresspiegel reicht die Schicht des Süßwassers bis etwa in 62 m Tiefe ($h_m = 62$ m). Sie ist aber in dieser Mächtigkeit nicht verfügbar, denn sie geht sehr schnell zurück und es kommt zu einem Einbruch salinen Wassers (Brackwasser), wenn das Grundwasser auf Meereshöhe abgesenkt wird (h_{gw} und damit $h_m = 0$).

Der **Gefrierpunkt** ist von Druck und Temperatur abhängig. Gelöste Stoffe senken ihn proportional zur Menge (nicht zur Masse) der gelösten Moleküle bzw. Ionen. Der Faktor heißt kryoskopische Konstante (molare Gefrierpunktniedrigung). In Meerwasser mit 0,5 mol/l Kochsalz (NaCl), also 0,5 mol/l Natrium-Ionen und ebenso vielen Chlorid-Ionen beträgt die Stoffmenge 1 mol/l. Dieses Wasser hat einen um 1,8°C erniedrigten Gefrierpunkt. Gleichzeitig verschiebt sich in solchem Salzwasser das Dichtemaximum auf Werte unter dem Gefrierpunkt, was bei der Thermik der Ozeane von Bedeutung ist.

Beim **Siedepunkt** hat das Wasser einen Dampfdruck erreicht, der dem äußeren Druck entspricht. Gelöste Stoffe senken den Dampfdruck und erhöhen dementsprechend den Siedepunkt, und zwar um den Wert des Produktes aus Stoffmenge und der so genannten ebullioskopischen Konstante (molare Siedepunkterhöhung).

Die **Relative Luftfeuchte** in % gibt das Verhältnis von Wasserdampfpartialdruck zu Dampfdruck (Siededruck) wieder. Ist der Dampfdruck von Eis oder Wasser höher als der Wasserdampfpartialdruck der umgebenden Luft (rel. Luftfeuchte unter 100 %), so verdampfen diese. Im umgekehrten Fall erfolgt Kondensation von Wasserdampf zu Wasser oder direkt zu Eis.

Sind beide Drücke gleich (rel. Luftfeuchte 100 %), so ist der **Taupunkt** erreicht. Da der Dampfdruck und damit der Wasserdampf der Luft mit steigender Temperatur zunimmt, kennzeichnet der Taupunkt sehr gut den Wassergehalt der Luft. So ist z. B. getrocknete Luft mit einem Taupunkt von +5°C geeignet für Filterhallen zur Grundwasseraufbereitung. Luft für Ozonanlagen muss gründlicher getrocknet werden und einen Taupunkt von -40°C haben.

Die **Latente Wärme** wird in kJ/mol oder kJ/kg oder kJ/m³ gemessen und kennzeichnet den Energiebedarf bei einer Phasenumwandlung von Eis zu Wasser (Schmelzwärme) bzw. Wasser zu Wasserdampf (Verdampfungswärme) ohne Temperaturerhöhung.

Die **Wärmekapazität** kennzeichnet die erforderliche Energie zur Temperaturveränderung. So gibt z. B. ein Wert von $4,1811 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ an, das $4,1811 \text{ J}$ erforderlich sind, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen (entspr. $1,1614 \text{ kWh}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ bei 20°C). Die Wärmekapazität ist temperaturabhängig. Die Wärmeleitfähigkeit λ_w in $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ bezeichnet den Energiefluss durch eine Fläche (W/m^2) entlang eines Temperaturgradienten (K/m).

Die **Kompressibilität** wird als Proportionalitätsfaktor in $1/\text{bar}$ bzw. m^2/N der Druckabhängigkeit der Dichte gemessen. Der Kehrwert heißt **Elastizitätsmodul**, E_w , und ist mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit a von Druck- oder Schallwellen verbunden:

$$a = (E_w/\varrho)^{1/2} \quad (3.2)$$

Mit $E_w = 2,06 \cdot 10^9 \text{ N}/\text{m}^2$ und $\varrho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ errechnet sich die für Wasser charakteristische Schallgeschwindigkeit $a = 1435 \text{ m}/\text{s}$. In Rohrleitungen breiten sich Schallwellen langsamer aus, weil die Rohrwandungen elastisch auf Druckwellen reagieren.

Die dynamische **Viskosität** η von Wasser in $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ oder $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ kennzeichnet die innere Reibung bei allen Fließvorgängen. Der physikalische Sinn dieser Größe ist aus folgender Beziehung ersichtlich:

$$F = \eta \cdot A \cdot dv/dx \quad (3.3)$$

Hierbei ist F die erforderliche Kraft in N , um zwischen zwei Flüssigkeitsschichten mit der Berührungsfläche A in m^2 den Geschwindigkeitsgradienten $G = dv/dx$ in $1/\text{s}$ aufrechtzuerhalten. Für praktische Berechnungen wird die Viskosität auf die Dichte bezogen und kinematische Viskosität ν genannt. Sie hat die Einheit m^2/s und ist Bezugsgröße der dimensionslosen Reynolds-Zahl Re , mit d als Rohrdurchmesser und c als Fließgeschwindigkeit des Wassers:

$$\nu = \eta/\varrho \quad \text{und} \quad Re = d \cdot c/\nu \quad (3.4)$$

Im Wasser gelöste Stoffe verändern die Viskosität zum Teil ganz erheblich. Langkettige Polyelektrolyte (z. B. anionische oder kationische Polyacrylamide), die als Flockungshilfsmittel die Scherfestigkeit der Flocken erhöhen, bewirken schon bei einer Konzentration von $0,1 \text{ kg}/\text{m}^3$ eine erhebliche Zunahme der Viskosität. Dagegen erhöhen organische Polymere mit kugelförmiger Molekülform die Viskosität von Wasser kaum. Ionen können je nach Art ihrer Wechselwirkung mit den Wassermolekülen und der Wasserstoffbrückenbindung einerseits erhöhend oder andererseits erniedrigend auf die Viskosität wirken.

Die Grenzflächenspannung oder Kapillarität wird auch als **Oberflächenspannung** des Wassers bezeichnet und hat die Einheit N/m . Sie ist das Ergebnis der gegenseitigen Anziehung der Wassermoleküle, verstärkt um die Wasserstoffbrückenbindung, die an Grenzflächen oder an der Oberfläche des Wassers nur ins Innere gerichtet sein kann. Ihr Zahlenwert in N/m ist identisch mit dem Zahlenwert einer Energie oder in diesem Fall der Arbeit in Nm/m^2 , die erforderlich ist, um die Oberfläche zu vergrößern. Grenzflächenaktive Stoffe vermindern die Wechselwirkung der Wassermoleküle und damit die Kapillarität. So können sich z. B. oberflächenaktive Stoffe an der Grenzfläche von Wasser zu Luft anreichern und die Wassermoleküle dort verdrängen. Wenn die gegenseitige Anziehung dieser Stoffmoleküle sehr klein ist, nimmt die für die Vergrößerung der Arbeit erforderliche Energie, die zahlenmäßig

identisch mit der Kapillarität ist, stark ab. Die in natürlichen Wässern vorkommenden Stoffe sind kaum grenzflächenaktiv.

Durch die Kapillarität entsteht an gekrümmten Oberflächen ein Druck, der als Krümmungsdruck oder **Kapillardruck** bezeichnet wird und dessen Wert umgekehrt proportional zum inneren Durchmesser der Kapillare ist. In einer senkrecht angeordneten Kapillare oder in Böden mit einer Vielzahl von kapillaren Spalten in und zwischen den Bodenkrumen steigt das Wasser so weit, bis der Wasserdruck dem Kapillardruck entspricht. Im Boden bildet sich so ein **Kapillarsaum** oberhalb des hydrostatischen Grundwasserspiegels aus, der mehrere Meter betragen kann. In Kapillaren mit 0,1 mm Durchmesser beträgt die Steighöhe nur etwa 30 cm, wie sich aus nachstehender Gleichung ergibt:

$$h = 4\kappa / (q \cdot g \cdot d) \quad (3.5)$$

κ ist die Kapillarität in N/m; g die Normfallbeschleunigung (9,81 m/s²).

q ist die Dichte in kg/m³ und d der innerer Durchmesser der Kapillare in m.

3.1.2 Physikochemische Eigenschaften

3.1.2.1 Wasser als Lösemittel

Eine klare Unterscheidung zwischen chemischen und physikochemischen Eigenschaften des Wassers ist nicht immer möglich. Auch in diesem Abschnitt erhält die Anschaulichkeit Vorrang vor der exakten Zuordnung.

Die Lösung von Stoffen in Wasser setzt eine Wechselwirkung zwischen den zu lösenden Molekülen mit denen des Wassers voraus, die mindestens die Wasserstoffbrückenbindung ersetzt. Wegen der Winkelform des Wassermoleküls ist eine Wechselwirkung mit polaren Stoffen erleichtert (sie sind eher wasserlöslich) und mit unpolaren Stoffen erschwert (schwerlöslich in Wasser). Polare Moleküle sind solche Moleküle, bei denen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen. Solche Moleküle müssen bei Annäherung Anziehungskräfte aufeinander ausüben, die ihr Verhalten zueinander stark beeinflussen. Die Wasserlöslichkeit von Stoffen nimmt mit steigender Polarität zu.

Die Wechselwirkung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Wassers führt bei Stoffen mit Ionenbindung (z. B. NaCl) zu deren Spaltung, so dass im Wasser neue Stoffe, nämlich voneinander unabhängige **Ionen** entstehen. Diese Aufspaltung macht sich insbesondere bei der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers bemerkbar, aber auch – wegen der Zunahme der Partikelzahl – bei der Gefrierpunktniedrigung, der Siedepunkterhöhung und beim osmotischen Druck.

Ionenbindungen, die nicht gespalten werden, kennzeichnen die Komplexe, z. B. die Cyanid-Komplexe des Nickels oder anderer Schwermetalle. Neben diesen starken Komplexen, die analytisch von den gelösten Ionen gut zu unterscheiden sind, existieren auch schwache Komplexe der Metallionen mit Sulfat-, Carbonat- oder Hydroxylionen. Diese Verbindungen werden als **Aquakomplexe** bezeichnet. Die unterschiedlichen Bindungsformen werden als **Spezies** eines Metalls bezeichnet, z. B. Aluminat- neben Aluminium-Ion und ein- oder mehrkernigen Aluminiumhydroxokomplexen. Die Bildung von Spezies (englisch: speciation) ist entscheidend für die Wir-

kung der Metalle in der Umwelt. Analytisch ist sie nicht immer zugänglich, vielmehr müssen die Spezies aus der Gesamtkonzentration der Metallverbindungen und dem pH-Wert berechnet werden (Abschn. 3.2).

Sind langkettige Moleküle auf der einen Seite polar und damit eher wasserlöslich und an ihrem anderen Ende unpolare, so reichern sie sich an Grenzflächen an (**oberflächenaktive Stoffe**, Tenside), weil die unpolare Seite vom Wasser abgestoßen wird. Aus der Polarität von Stoffen kann auf ihre Entfernbarekeit bei der Wasseraufbereitung geschlossen werden. Unpolare Stoffe können durch Adsorption an Aktivkohle oder Extraktion mit organischen Lösemitteln vom Wasser abgetrennt werden. Gelöste Gase und leichtflüchtige Stoffe werden durch Ausgasen (Strippen) entfernt. Ionen werden durch Fällung entfernt. Gut lösliche Ionen wie z. B. Na^+ -Ionen können nur durch Membranverfahren (Umkehrosmose) oder Phasenübergang des Wassers (Destillation, Eisbildung) vom Wasser getrennt werden.

Von den molekuldispersen Stoffen sind die kolloiddispersen Stoffe (**Hydrokolloide**) zu unterscheiden. Sie haben einerseits einen größeren Durchmesser als die gelösten Stoffe und sind andererseits im Wasser aufgrund ihrer Oberflächenladung vor einer Zusammenballung (Agglomeration) geschützt. Die **Entstabilisierung** dieser Ladung und die darauf einsetzende Agglomeration wird Flockung genannt. Die Abtrennung der Hydrokolloide mittels Membranen wird zur Unterscheidung von der Umkehrosmose als Ultrafiltration bezeichnet. Stoffe mit noch größerem Durchmesser heißen Trübstoffe oder Suspensa oder abfiltrierbare Stoffe. Meist können auch diese Stoffe nur durch Flockung vom Wasser abgetrennt werden. Die Unterscheidung der Stoffe im Wasser nach ihrer Größe zeigt Abb. 3.1.

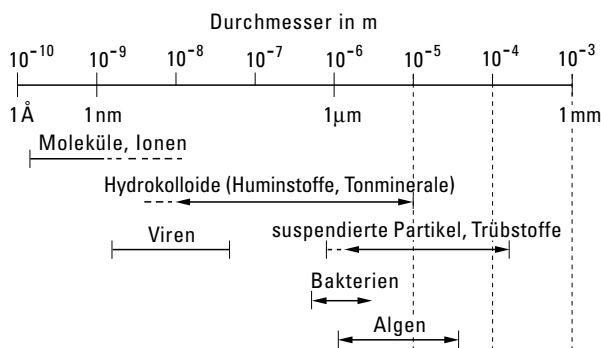


Abb. 3.1 Größenverteilung von Stoffen in Wasser

In der Formelsprache der Thermodynamik drückt sich die **Löslichkeit** in einer Zunahme der Entropie der Lösung im Vergleich zu der Summe der Entropien für den ungelösten Stoff und für reines Wasser aus. Da die freie Enthalpie negativ sein muss, damit ein Prozess freiwillig ablaufen kann (Prinzip des kleinsten Zwanges), folgt, dass die **Lösungswärme** (Lösungsenthalpie) sowohl positive Werte (endotherme Reaktion) als auch negative Werte (exotherm) annehmen kann. Exotherme Reaktion (Erwärmung) ist bei der Lösung von wasserfreien Salzen (z. B. Na_2SO_4) oder konzentrierten Säuren in Wasser zu beobachten. Die Löslichkeit nimmt mit der Tem-

peratur ab. Endotherme Reaktion (Abkühlung) weisen die Salzhydrate auf, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Ein bekanntes Beispiel ist das Hydrat des Natriumsulfats, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, das sich unter Abkühlung in Wasser löst und dessen Löslichkeit bis $32,4^\circ\text{C}$ stark zunimmt. Danach bildet sich wasserfreies Natriumsulfat als Bodenkörper, das sich unter Erwärmung löst und dessen Löslichkeit mit weiter steigender Temperatur abnimmt. Von einiger technischer Bedeutung ist auch die mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit von Calciumcarbonat (siehe Tab. 3.10), die zu Kalkablagerungen an erwärmten Flächen im Kontakt mit Wasser führt.

Die Wirkung der **Kältemischung** aus NaCl und Eis beruht auf der Wärmeaufnahme zur Kompensation der Schmelzwärme von Eis, da das mit etwa 5 mol/l lösliche NaCl den Gefrierpunkt auf -18°C herabsetzt (wegen der Summe der Ionenkonzentrationen aus Na^+ und Cl^- von insgesamt 10 mol/l und einer molaren Gefrierpunktniedrigung von 1,8 K/mol). Dagegen beruht die Wirkung von Ammoniak-Kältemaschinen aber nicht auf einem solchen endothermen Effekt, sondern auf der Wärmeaufnahme bei der Expansion des komprimierten Ammoniaks.

3.1.2.2 Konzentrationsangaben für Stoffe im Wasser

Die volumenbezogene Menge eines Stoffes im Wasser (Stoffdichte) wird als dessen **Konzentration** bezeichnet. Der Umgang mit dieser Größe kann sehr unterschiedlich sein, weswegen einige Erläuterungen erforderlich sind. Sie wird in der Praxis als skalare Größe verwendet, bei der es nur auf den Zahlenwert, nicht aber auf die Einheit ankommt. Mit Bezug auf bestimmte Eigenschaften des Wassers oder auf Grenzwerte oder Interventionswerte hat die Konzentration operationalen Charakter, ebenfalls ohne wesentliche Beachtung der Einheit. So ist bei der Nitratkonzentration zunächst der Bezug zum Grenzwert 50 von Interesse und nur nachrangig die Einheit (mg/l). Da es sich somit als außerordentlich schwierig erwiesen hat, im Wasserfach die Einheiten für Konzentrationen zu harmonisieren, wird weiterhin mehrgleisig verfahren (mg/l neben mmol/l, daneben auch z. B. ppm als dimensionslose Einheitenbezeichnungen).

Die Einheit der **Stoffmassekonzentration** β ist mg/l oder g/m^3 . Die Einheit der **Stoffmengenkonzentration** c ist mmol/l oder mol/m^3 . Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der molaren Masse (Tab. 3.2).

Die Angabe der Konzentration entspricht einer Größengleichung im Sinne von DIN 1310. Korrekt ist z. B. die Angabe $c(\text{Ca}^{2+}) = 4 \text{ mmol/l}$ in der Reihenfolge:

$$\text{Größe} = \text{Zahlenwert} \cdot \text{Einheit} \quad (3.6)$$

Im Fließtext wird diese Gleichung aufgelöst in 4 mmol/l Calcium-Ionen. Dahingegen ist die Angabe 4 mmol Ca/l ungenau und möglichst zu vermeiden (unzulässige Vermischung von Größe und Einheit, siehe auch Tab. 3.2). Die Ladung der Ionen wird vielfach weggelassen, um klarzustellen, dass die übliche Analytik nicht die Ionspezies Ca^{2+} erfasst, sondern die Summe aller Spezies, die Calcium enthalten, auch die Komplexe des Calciums.

Masse-, Volumen- oder Stoffmengenanteile (bzw. -gehalte, vgl. DIN 1310) können als relativer Wert oder, um die Angaben sehr kleiner Zahlen zu vermeiden, auch

Tabelle 3.2 Konzentrationsangaben und Umrechnungen**Konzentrationsangaben** (am Beispiel des Calciums)Stoffmengenkonzentration $c(\text{Ca})$ in mol/m^3 oder mmol/l Stoffmasskonzentration $\beta(\text{Ca})$ in g/m^3 oder mg/l ; Umrechnung $\beta(\text{Ca}) = c(\text{Ca}) \cdot M(\text{Ca})$ Äquivalentkonzentration $c(\frac{1}{2} \text{Ca}) = 2 \cdot c(\text{Ca})$ in mol/m oder mmol/l Anteil $w(\text{Ca})$ in % (per cent) oder ppm (parts per million) oder ppb (parts per billion)**Zahlenwerte für Konzentrationen** (am Beispiel des Grenzwertes für Nitrat)korrekt: $c(\text{NO}_3^-) = 0,8 \text{ mmol/l}$ oder $c(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 0,8 \text{ mmol/l}$ $\beta(\text{NO}_3^-) = 50 \text{ mg/l}$ oder $\beta(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 11,3 \text{ mg/l}$ gebräuchlich: $0,8 \text{ mmol/l NO}_3^-$ bzw. $0,8 \text{ mmol/l NO}_3^- - \text{N}$ 50 mg/l NO_3^- bzw. $11,3 \text{ mg/l NO}_3^- - \text{N}$ (die Bezeichnungen NO_3^- bzw. $\text{NO}_3^- - \text{N}$ werden im Sinne einer Größe, nämlich $c(\text{NO}_3^-)$ bzw. $c(\text{NO}_3^- - \text{N})$, verwendet)zu vermeiden: $0,8 \text{ mol NO}_3^-/\text{l}$ oder $10 \text{ mg NO}_3^- - \text{N/l}$

(unzulässige Vermischung von Größe und Einheit)

molare Massenzur Umrechnung von mg/l auf mmol/l und vice versa

	g/mol		g/mol
M(Ca)	40,078	M(C)	12,011
M(Mg)	24,305	M(CO ₂)	44,010
M(Na)	22,990	M(HCO ₃ ⁻)	61,017
M(K)	39,098	M(Cl ⁻)	35,453
M(Al)	26,982	M(N)	14,007
M(Fe)	55,847	M(NO ₃ ⁻)	62,005
M(Mn)	54,938	M(NO ₂)	46,006
M(Cu)	63,546	M(SO ₄ ²⁻)	96,064
M(Zn)	65,39	M(P)	30,974
M(NH ₃)	17,031	M(PO ₄ ³⁻)	94,971

Umrechnungenvon mmol/l zu mg/l $\beta(x) = c(x) \cdot M(x)$, z.B. $\beta(\text{Ca}) = c(\text{Ca}) \cdot 40,78$ Nitrat $50 \text{ mg/l NO}_3^- = 0,806 \text{ mmol/l NO}_3^- = 11,295 \text{ mg/l NO}_3^- - \text{N}$ Phosphat $5 \text{ mg/l P}_2\text{O}_5 = 0,0704 \text{ mmol/l PO}_4^{3-} = 6,69 \text{ mg/l PO}_4^{3-} = 2,18 \text{ mg/l PO}_4^{3-} - \text{P}$ Härte, Summe Ca + Mg $1 \text{ mmol/l} = 5,6^\circ\text{dH} = 7^\circ\text{eH} = 10^\circ\text{fH}^*)$ Säurekapazität ($K_{s4,3}$) $1 \text{ mmol/l} = 2,8^\circ\text{dH}$ so genannte KarbonathärteBasekapazität $K_{B8,2}$ $1 \text{ mmol/l} = 44,011 \text{ mg/l CO}_2$ elektrische Leitfähigkeit $1 \text{ mS/m} = 10 \text{ }\mu\text{S/cm}$ Oxidierbarkeit, Mn(VII) $1 \text{ mg/l als O}^2 = 3,95 \text{ mg/l KMnO}_4$ Farbe (SAK 436 nm) $1 \text{ m}^{-1} \cong 40 \text{ mg/l Platin}$

^{*)} $^\circ\text{dH}$ und entsprechend $^\circ\text{eH}$ und $^\circ\text{fH}$ sind die im 19. Jahrhundert entwickelten, nicht mehr zulässigen Einheiten für die Stoffmengenkonzentration, die durch mol/l ersetzt wurden; im Wasserfach üblich ist mmol/l

in Prozent, ppm (parts per million) oder ppb (parts per billion) angegeben werden. Diese Kürzel können wie Einheiten verwendet werden, doch ist zu beachten, dass sie dimensionslos sind und zwingend der Bezug (Masse, Volumen, Stoffmenge u.a.) mit anzugeben ist. In der Praxis ist dies nur bei % üblich, z. B. Volumen-% (z. B. Volumen-% Ethanol im Wein) oder Masse-%. Die Angabe Masse-ppm ist unüblich, aber dennoch zur Vermeidung von Missverständnissen empfehlenswert. Die Angabe von mg/l in ppm ist unkorrekt, weil die Einheit mg/l nicht dimensionslos ist. Bei der Angabe ppm für Stoffe im Wasser kann es sich nur um Masse-ppm, also mg/kg eines Stoffes in wässriger Lösung handeln, was zumeist nicht beachtet wird, weil stillschweigend vorausgesetzt wird, dass 1 Liter Wasser 1 kg Wasser entspricht, was zumindest bei Meerwasser einen Fehler von etwa 3 % einschließt.

Eine der ältesten Konzentrationseinheiten für Stoffe im Wasser ist das **Grad Härte** (deutsche, französische bzw. englische Härte), ein Maß, das durch die Seifentitration nach Clark (1841) populär geworden ist. Es wird häufig auch als Wasserhärte bezeichnet. Bezugssstoffe sind das Calciumoxid (10 mg/l CaO entsprechen 1°dH, deutsche Härte), das Calciumhydroxid (französisch) bzw. das Calciumcarbonat (englisch). Die verschiedenen Härteeinheiten stehen im Verhältnis der molaren Massen der Bezugssstoffe zueinander, wobei jeweils 10 mg/l des Bezugssoffs 1° entsprechen. Im jeweiligen Bezugssystem werden die übrigen Stoffe nach ihren molaren Massen gewichtet, so dass z. B. 7,2 mg/l MgO 1°dH entsprechen. Grundsätzlich wäre die Angabe in Grad Härte für alle gelösten Stoffe geeignet, um dem chemischen Anspruch zu genügen, wonach es auf die Menge in Grad (besser in mol) und nicht auf die Masse in g ankommt (Stöchiometrie). Die weitere wissenschaftliche Entwicklung brachte allerdings, hiervon abweichend, als Bezugspunkt 1/16 des Sauerstoffisotops O¹⁶ und als Einheit das **mol** (abgeleitet von Molekül) hervor, das seit 1978 neben dem Meter und dem Kilogramm internationale Basiseinheit ist. Dennoch ist das mol nicht populär geworden. Die Praxis schafft sich ihre eigenen, zum Teil willkürlichen Bezugssysteme, meist mit der Bezeichnung „berechnet als ...“, um der unpopulären wenn auch korrekten Einheit mol auszuweichen.

Die Einheit mol ist auch für Äquivalentkonzentrationen der Valenzen eines gelösten Stoffes oder eines Ionenaustauschers zu verwenden. Die Eigenschaft soll nicht in der Einheit, sondern in der Größe zum Ausdruck kommen. Richtig ist $c(1/2 \text{ Ca}) = 2 \text{ mol/l}$, falsch ist $c(\text{Ca}) = 2 \text{ val/l}$, wenn die Lösung 1 mol/l zweiwertige Calciumionen enthält.

Stoffmengenanteile werden auch als **Molenbruch** x (dimensionslos) bezeichnet.

In der Gasphase wird mit Bezug auf das ideale Gasgesetz an Stelle der Konzentration der **Partialdruck** mit der Schreibweise z. B. $p(\text{CO}_2)$ oder p_{CO_2} in bar oder mmbar oder Pa verwendet.

3.1.2.3 Löslichkeit von Gasen

Die Konzentration der gelösten Teilchen im Wasser ist der Teilchenkonzentration in der Luft proportional (Henry-Gesetz). Dieser Zusammenhang wird in der Literatur in sehr vielen Varianten dargestellt. Beispielsweise ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$G = K_b \cdot p_s \quad (3.7)$$

$$c(S) = K_h \cdot p_s = 1000 \cdot K^* = K_b \cdot p_s / 0,0224 \quad (3.8)$$

$$\beta(S) = K_{h,\beta} \cdot p_s = K_h \cdot M(S) \cdot p_s \quad (3.9)$$

- p_s Partialdruck des gasförmigen Stoffes S in bar
 G Gehalt gelöstes Gas unter Normbedingungen im Wasser bei einer bestimmten Temperatur, mit der Einheit m^3/m^3
 $c(S)$ Konzentration des gelösten Gases in mol/m^3
 $\beta(S)$ Konzentration des gelösten Gases in g/m^3
 K_b Bunsen'scher Absorptionskoeffizient in 1/bar
 K_h Henry-Koeffizient in $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{bar})$
 K_h^* Henry-Koeffizient in $\text{mmol}/(\text{l} \cdot \text{mbar})$ oder $\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{bar})$
 $K_{h,\beta}$ Henry-Koeffizient in $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{bar})$
 $M(S)$ molare Masse des Stoffes S in g/mol

Daten zur Löslichkeit von Gasen enthält Tab. 3.3. Die in Übereinstimmung mit der Thermodynamik zu erwartende zunehmende Löslichkeit mit der Temperatur tritt erst bei höheren Temperaturen ein. So erreicht O_2 bei $111,6^\circ\text{C}$ das Minimum seiner Löslichkeit mit $K_b = 0,0171$ 1/bar. Bei 160°C ist $K_b = 0,02$ 1/bar, bei 200°C ist $K_b = 0,025$ 1/bar und bei 300°C ist $K_b = 0,063$ 1/bar.

Tabelle 3.3 Löslichkeit ausgewählter Gase im Wasser

Gas	Bunsen'scher Absorptionskoeffizient K_b in 1/bar					
	0°C	5°C	10°C	20°C	30°C	35°C
Luft	0,0292	0,0257	0,0228	0,0187	0,0156	–
Sauerstoff	0,0489	0,0429	0,0380	0,0310	0,0261	0,0244
Stickstoff	0,0235	0,0209	0,0186	0,0155	0,0134	0,0126
Wasserstoff	0,0215	0,0204	0,0196	0,0182	0,0170	0,0167
Ozon	0,65	0,58	0,52	0,37	0,23	0,16
Kohlenstoffdioxid	1,72	1,42	1,19	0,866	0,665	0,592
H_2S	4,67	3,977	3,40	2,58	2,037	1,831
Chlor	4,54	3,75	3,15	2,30	1,80	1,60
Chlordioxid	59	48	40	25	14	–
Schwefeldioxid	79,8	67,5	56,6	39,4	27,2	22,5
Ammoniak	1049	918	812	654	–	–

$\beta(\text{O}_2)$ im Wasser aus mit Wasserdampf gesättigter Luft, bei 1 bar

Temperatur	0°C	5°C	10°C	20°C	30°C	35°C
$\beta(\text{O}_2)$ in g/m^3 bzw. mg/l	14,8	12,6	11,0	9,1	7,5	7,0

Henry-Koeffizienten K_h^* in der Form $\text{p}K_h^* = -\lg \{K_h^*\}$,
für $c(\text{CO}_2) = K_h^* \cdot p_{\text{CO}_2}$ mit $c(\text{CO}_2)$ in mmol/l und p_{CO_2} in mbar
z.B. ist $c(\text{CO}_2) = 0,017$ mmol/l bei 10°C und $p_{\text{CO}_2} = 0,316$ mbar (CO_2 -Gehalt der Luft)

Temperatur	0°C	5°C	10°C	20°C	30°C	35°C
$\text{p}K_h^*$ für CO_2	1,11	1,19	1,27	1,41	1,53	1,59

3.1.2.4 Löslichkeit fester Stoffe

Da die Teilchenkonzentration (genauer: Aktivität) in einem festen Stoff (Bodenkörper) unveränderlich bleibt, nimmt der Anteil, bzw. die Konzentration, der daraus in Lösung gehenden Teilchen einen konstanten Wert (Tab. 3.4) an, der allein abhängig ist von Temperatur und Druck. Hiervon abweichend verhalten sich Stoffe, die mit dem Wasser reagieren, z. B. unter Bildung von Ionen. In diesem Fall tritt nach den Regeln der chemischen Gleichgewichte an Stelle der Löslichkeit das Löslichkeitsprodukt (siehe Abschn. 3.2).

Selbst in reinem Wasser und sogar ohne Kontakt zur Luft bewirken die chemischen Gleichgewichte der Kohlensäure und ihrer Anionen eine Abnahme der Carbonat-

Tabelle 3.4 Löslichkeit ausgewählter Stoffe im Wasser bei 25°C

Stoff	gelöste Ionen und Komplexe	Masse %	Konzentration mol/l	Dichte kg/l
Natriumchlorid NaCl	Na^+, Cl^-	26,403	5,42	1,2001
Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$	36,34	1,3	1,1501
Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-$ pH $\approx 12,5$	0,163	0,022	1,001
Calciumsulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	0,258	0,015	1,001
Calciumcarbonat Calcit (CaCO_3 , Marmor) $\text{pK}'_{\text{C}} = 8,42$ (Seewasser: $\text{pK}'_{\text{C}} = 6,2$)	$\text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-$, HCO_3^- pH $\approx 9,9$ in reinem Wasser		c(Ca) etwa 10^{-4} (bei pH 9,9) 10^{-2} (bei pH 6,5) entsprechend 4 bis 400 mg/l	
Zinkcarbonat ZnCO_3	$\text{Zn}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-$, HCO_3^- , ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_3$		c(Zn) etwa 10^{-4} bei pH 7,3 entspr. 6,5 mg/l	
Kupferhydroxid $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit HCO_3^- , teils Malachit pL ^{*)} = 19,1	$\text{Cu}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-$, HCO_3^- , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$		c(Cu) etwa 10^{-5} Malachit bei pH 7,3, entspr. 0,63 mg/l	
Bleicarbonat PbCO_3 pL = 13,1	$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-$, HCO_3^- , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$		c(Pb) etwa 10^{-7} bei pH 7,3 entspr. 0,02 mg/l	
Silberchlorid AgCl pL = 9,7 AgCl° pK = 6,5	Ag^+, Cl^- , AgCl_2^-		konstant $3,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l AgCl° (0,035 mg/l Ag)	

^{*)} praktische Löslichkeitskonstante für Kupferoxid mit Anteilen Malachit, Wasser bei pH 7,3 mit 1 mmol/l anorganischem Kohlenstoff (DIC)

konzentration und eine entsprechende Zunahme der Calciumkonzentration im Wasser. Der pH-Wert reinen Wassers erreicht im Kontakt mit Calcit (Marmor) bei 25 °C den Wert 9,9 (Sigg und Stumm, 1998). Hierbei überwiegen die Hydrogencarbonat-Ionen, d. h. dass sich als Gleichgewichtskonzentrationen einstellen: 0,115 mmol/l $c(\text{Ca}^{2+})$ (entsprechend 4,6 mg/l statt 0,062 mmol/l entsprechend 2,5 mg/l), aber nur 0,033 mmol/l $c(\text{CO}_3^{2-})$ (statt ebenfalls 0,062 mmol/l). Das Löslichkeitsprodukt beträgt erwartungsgemäß $0,115 \cdot 0,033 = 0,0038 \text{ mmol}^2/\text{l}^2$ entsprechend $38 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.

3.1.2.5 Färbung und Trübung

Reines Wasser ist farblos. Eine geringe Absorption im Infrarotbereich verleiht Wasser die Komplementärfarbe schwach hellblau. Gelöste Stoffe, die mit Licht reagieren, bewirken einen spektralen Absorptionskoeffizienten SAK, gemessen in 1/m. SAK = 1 bedeutet, dass der Strahlenfluss um eine Zehnerpotenz im Abstand von 1 m von der Lichtquelle geschwächt wird (10 % Durchlässigkeit nach 1 m). Üblich ist die Messung des SAK im sichtbaren Bereich bei 420 nm (SAK 420) und im UV-Bereich bei 254 nm (SAK 254). Der SAK ist ein wichtiger Indikatorparameter zur Kontrolle der Aufbereitung von Wasser.

Kolloidal gelöste Stoffe und Trübstoffe bewirken eine Streuung des Lichts in Abhängigkeit von dessen Wellenlänge (UV-Licht wird stärker gestreut als IR-Licht), von der Geometrie der Partikel, deren Oberfläche und dem Winkel der Messung (Vorwärts-, Rückwärts- und Querstreuung). Die Kalibrierung erfolgt anhand der Lichtstreuung von Formazin in Trübungseinheiten Formazin (TE/F), die auch als NTU (nephelometric turbidity units) genauer allerdings als FNU (formazine nephelometric units) bezeichnet werden (siehe Abschn. 4.5.4). Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser gilt ein Wert $< 0,2 \text{ FNU}$ als unabdingbar, um die Desinfektionswirksamkeit zu sichern, weil sich Viren und Bakterien in Trübstoffen vor der Einwirkung von Chlor schützen können. Geringe Trübungswerte sind bei einer optimierten Flockung und Filtration bzw. Flockungsfiltration problemlos zu erreichen.

3.1.2.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit κ_{25} wird auf 25 °C bezogen und in S (Siemens) mit Bezug auf die Geometrie der Messzelle (Abstand durch Wirkfläche: m/m^2) angegeben. Demnach ist die Einheit S/m. Üblich sind die Angaben mS/m oder $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($1 \text{ mS}/\text{m} = 10 \mu\text{S}/\text{cm}$) unter Umrechnung auf den Wert bei 25 °C. Reines Wasser leitet (mangels ionisierter Teilchen) den elektrischen Strom schlecht. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt 0,1 mS/m. Die Leitfähigkeit natürlicher Wässer beträgt dagegen wenigstens 5 mS/m (Talsperrenwasser) bis zu 3000 mS/m (Meerwasser). Sie wird ausschließlich von der Beweglichkeit und der Art der im Wasser gelösten Ionen bestimmt und ist somit abhängig von deren Größe, deren Ladung z sowie von der Viskosität des Fluids. Diese Faktoren werden auf die Äquivalentkonzentration der Ionen in mol/m^3 bezogen und als Äquivalentleitfähigkeit Λ in $(\text{mS}/\text{m})/(\text{mol}/\text{m}^3)$ zusammengefasst. Die Äquivalentleitfähigkeit der Ionen steigt mit zunehmender Temperatur entsprechend der Abnahme der dynamischen Viskosität des Wassers, weil

die Ionen beweglicher werden. Die Änderung beträgt etwa 1,5 bis 2 % je Grad. Daher muss stets die Temperatur angegeben werden, auf die sich der Zahlenwert der elektr. Leitfähigkeit bezieht (siehe Abschn. 4.5.7). Die Leitfähigkeit von OH^- bzw. H_3O^+ -Ionen ist um ein Vielfaches größer als die der übrigen Ionen. Dies liegt daran, dass deren Ladung nicht durch Ionentransport, sondern durch Sprünge der Wasserstoffbrückenbindung übertragen wird. κ_{25} wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\kappa_{25} = \sum (c_i \cdot \Lambda_i \cdot z_i) \cdot f_{\text{el}} \quad (3.10)$$

κ_{25} elektrische Leitfähigkeit bezogen auf 25 °C in mS/m
(1 mS/m = 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$);

c_i Konzentration der Ionenart i in mol/m³;

z_i Wertigkeit der Ionenart i;

Λ_i Äquivalentleitfähigkeit der Ionenart i in (mS · m²)/mol (Tab. 3.5);

f_{el} Leitfähigkeitskoeffizient zur Berücksichtigung der gegenseitigen Behinderung der Ionen, Näherungswerte in Tab. 3.6.

Tabelle 3.5 Äquivalentleitfähigkeit von Ionen im Wasser (Stumm und Morgan, 1995)

Kationen	z	Äquivalentleitfähigkeit in mS · m ² /mol		Anionen	z	Äquivalentleitfähigkeit in mS · m ² /mol	
		18 °C	25 °C			18 °C	25 °C
H_3O^+	1	31,5	35	OH^-	1	17,4	20,0
Na^+	1	4,26	5,01	F^-	1	4,76	5,54
K^+	1	6,365	7,35	Cl^-	1	6,63	7,632
NH_4^+	1	6,36	7,37	Br^-	1	6,82	7,84
Mg^{2+}	2	4,46	5,31	I^-	1	6,68	7,69
Ca^{2+}	2	5,04	5,95	NO_3^-	1	6,26	7,14
Cu^{2+}	2	4,53	5,60	HCO_3^-	1	3,82	4,45
Zn^{2+}	2	4,50	5,35	CO_3^{2-}	2	–	8,6
Mn^{2+}	2	4,45	5,35	SO_4^{2-}	2	–	7,98
Fe^{2+}	2	4,45	5,35	HS^-	1	5,7	6,5

Tabelle 3.6 Zusammenhang zwischen Ionenstärke, elektrischer Leitfähigkeit, Abdampfdruckstand und Leitfähigkeitskoeffizient für Wasser des Ca-HCO₃-Typs

Ionenstärke in mol/l	Ionenstärke in mol/m ³ oder in mmol/l	elektrische Leitfähigkeit in mS/m (25 °C)	Abdampfdruck- stand in mg/l	Leitfähigkeits- koeffizient f_{el}
0	0	0	0	1
0,005	5	30	280	0,93
0,01	10	60,5	563	0,87
0,02	20	121	1125	0,82

Die Zu- oder Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser weist auf Änderungen der Ionenkonzentrationen im Wasser, z. B. auf eine drohende Versalzung des Grundwassers in Meeresnähe. Sie ist ein guter Kontrollwert für die Vollständigkeit der Analyse, insbesondere wenn Leitfähigkeitsänderungen in Abhängigkeit von Änderungen der Ionenkonzentrationen für ein bestimmtes Wasser exakt dokumentiert sind. Wegen dieser Vorzüge und weil die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen werden kann, hat sie den Abdampfdruckstand als Summenparameter verdrängt.

Bei natürlichen Wässern des HCO_3^- -Typs besteht zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Abdampfdruckstand β bzw. zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Ionenstärke I nachstehende Beziehungen (siehe Tab. 3.6):

$$\beta = \kappa_{25} \cdot f_{\beta} \quad \text{mit } f_{\beta} = 9,3 \text{ für } \beta \text{ in mg/l und } \kappa_{25} \text{ in mS/m} \quad (3.11)$$

$$I = \kappa_{25}/f_I \quad \text{mit } f_I = 6050 \text{ für } I \text{ in mol/l und } \kappa_{25} \text{ in mS/m} \quad (3.12)$$

Die Kenntnis der Ionenstärke ist zur exakten Berechnung von Konzentrationen der Ionen aus chemischen Gleichgewichten, wie z. B. der Anionen der Kohlensäure, erforderlich (siehe Abschn. 3.2).

3.1.2.7 Osmotischer Druck

Zwischen einer wässrigen Lösung und reinem Wasser besteht eine Energiedifferenz (thermodynamisches Potential) A_{osm} , die der Menge der gelösten Teilchen proportional ist. Proportionalitätsfaktor ist das Produkt aus absoluter Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstante R , was sich aus thermodynamischen Gleichungen ableiten lässt:

$$A_{\text{osm}} = p_{\text{osm}} \cdot V = R \cdot T \cdot n \cdot f_{\text{osm}} \quad \text{oder} \quad p_{\text{osm}} = R \cdot T \cdot \Sigma c(\text{Si}) \cdot f_{\text{osm}} \quad (3.13)$$

R allgemeine Gaskonstante 8,31 J/(K mol)

T absolute Temperatur in K

$\Sigma c(\text{Si})$ Summe der Konzentrationen aller gelösten Stoffe und Ionen in mol/m³

f_{osm} osmotischer Koeffizient, der sich aus der gegenseitigen Beeinträchtigung der Teilchen ergibt, $f_{\text{osm}} \cong 0,8$

Sofern wässrige Lösung und reines Wasser durch eine semipermeable Membran getrennt werden, steigt in der wässrigen Lösung der Druck durch Aufnahme von Wasser so weit an, bis der Innendruck dem osmotischen Druck entspricht und die Energiedifferenz auf diese Weise ausgeglichen wird. Wässrige Lösungen mit gleichem osmotischen Druck nennt man isotonisch. Isotonische Kochsalzlösung mit Bezug auf Blutplasma enthält 9 g/l NaCl.

Wasser mit zu großem osmotischen Druck kann nicht für landwirtschaftliche Zwecke verwendet werden, da die Pflanzenzellen nicht hierauf eingestellt sind und ihnen Wasser entzogen wird. Also darf der Salzgehalt, der via elektrischer Leitfähigkeit des Wassers überwacht werden kann, nicht zu hoch sein (nicht mehr als etwa 2000 $\mu\text{S/cm}$ bei 25 °C).

3.1.2.8 Redoxpotenzial und Redoxspannung

Die **Redoxspannung** U in V oder mV kann zwischen einer inerten Elektrode (Platin, nichtrostender Stahl) und einer Bezugs elektrode in jedem Wasser mit einem hochohmigen Voltmeter gemessen werden. Durch Konvention wird der Normal-Wasserstoff-Elektrode ($\text{pH} = 0$, H_2 -Partialdruck an einer Platinelektrode bei 1 bar) das Potenzial 0,00 V zugeordnet. Sie ist Bezugs elektrode der thermodynamischen Größen. Redoxpotenziale E_h in V oder mV werden hierauf bezogen. In der Praxis dient eine Quecksilber-Quecksilberchlorid- (Kalomel-) oder eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (AgCl) in einer Kaliumchloridlösung mit $c(\text{KCl}) = 3,5 \text{ mol/l}$ als Bezugs elektrode:

$$U_{\text{kal},3,5} = E_h - 254 \text{ mV bei } 20^\circ\text{C} \quad (3.14)$$

$$U_{\text{AgCl},3,5} = E_h - 202 \text{ mV bei } 20^\circ\text{C} \quad (3.15)$$

Diffusionspotenziale am Diaphragma zur konzentrierten KCl -Lösung der Bezugs elektrode oder auch Belagsbildung wie z. B. Mangandioxid auf der Platinelektrode führen zu Fehlmessungen.

Gehören der oxidierende Stoff (Ox) und der reduzierende Stoff (Red) einer Reaktionsgleichung an (konjugiertes Redoxpaar), wie z. B. $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$, so handelt es sich um eine reversible (umkehrbare) Reaktion, auf die die Nernst'sche Gleichung angewendet werden kann:

$$E_h = E_{o,h} + \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{z} \cdot [\lg \{c(\text{Ox})/c(\text{Red})\} - \Delta z^2 \cdot \lg \{f_1\}] \quad (3.16)$$

E_h Redoxpotenzial in mV, bezogen auf die Wasserstoffelektrode;

$E_{o,h}$ Normalpotenzial der Redoxreaktion in mV (Tab. 3.7);

RT/F Nernst'sche Konstante 58,2 mV bei 25°C ;

z Wertigkeit bzw. Elektronenübergänge beim Redoxvorgang;

Δz^2 Bilanz der Ladungsquadrate der Reaktion
(siehe Tab. 3.8 und Abschn. 3.2);

$\lg \{f_1\}$ Wert des Aktivitätskoeffizienten (siehe Tab. 3.9 und Abschn. 3.2);

$c(\text{Ox})$ Konzentration der oxidierenden Spezies in mol/m^3 ;

$c(\text{Red})$ Konzentration der reduzierenden Spezies in mol/m^3 ;

Tabelle 3.7 Redoxpotenziale und Elektrodenpotenziale gegen die Normalwasserstoffelektrode bei 25°C (Stumm und Morgan, 1995)

Elektrodenreaktion	E_0 in V	Elektrodenreaktion	E_0 in V
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	+ 1,77	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	+ 0,77
$\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-$	+ 1,70	I^-/I_2	+ 0,54
Au/Au^+	+ 1,68	Cu/Cu^{2+}	+ 0,34
$\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$	+ 1,68	H_2/H^+	0,00
$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$	+ 1,51	Pb/Pb^{2+}	- 0,13
Cl^-/Cl_2	+ 1,36	Fe/Fe^{2+}	- 0,44
$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$	+ 1,23	$\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$	- 0,56
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	+ 1,23	Al/Al^{3+}	- 1,66
Ag/Ag^+	+ 0,80	Na/Na^+	- 2,71
Hg/Hg^{2+}	+ 0,79	Ca/Ca^{2+}	- 2,87

Bei der Oxidation von zweiwertigem Eisen-Ion ist $c(\text{Ox}) = c(\text{Fe}^{3+})$; $c(\text{Red}) = c(\text{Fe}^{2+})$; $z = 1$ und $\Delta z^2 = 1$. Bei der elektrolytischen Auflösung von Metallen ist $c(\text{Ox}) = c(\text{Me}^{z+})$ und $c(\text{Red}) = 1$ zu verwenden.

Auf einer Platinelektrode, die in ein beliebiges Wasser eintaucht, bildet sich immer ein Potenzial aus. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um thermodynamisch reversible Potenziale, sondern um praktische Redoxspannungen, da auf der Platinoberfläche gleichzeitig mehrere Redoxreaktionen ablaufen, von denen gewöhnlich eine die Sauerstoffreduktion ist. Es bildet sich ein Mischpotenzial aus, das sprachlich als **Redoxspannung** (U) vom **Redoxpotenzial** (E) unterschieden wird. Dennoch hat die Redoxspannung als Indikator einen erheblichen praktischen Nutzen, weil sie messtechnisch einfach erfassbar ein Milieu beschreibt. Beispielsweise ist mit einer Bildung von fest haftenden, störenden Ablagerungen (z. B. Verockerung von Brunnen oder Drainageleitungen) zu rechnen, wenn die Redoxspannung U_h den Wert von 10 mV, bezogen auf die Wasserstoffelektrode, übersteigt. Für eine wirksame Desinfektion mit Chlor muss eine Redoxspannung von mehr als 600 mV sichergestellt werden, was gewöhnlich durch Aufbereitung und damit Entfernung reduzierender Stoffe erreicht wird (z. B. in Schwimmbädern). Anders ausgedrückt: Wird mit nur 0,1 mg/l Chlor eine Redoxspannung von mehr als 600 mV gegen eine Silberchlorid-Bezugselektrode erreicht, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, dass reduzierende Stoffe fehlen und sich die Desinfektionswirkung des Chlors entfalten kann (Indikationsqualität der Redoxspannung). Auch zur Charakterisierung des anaeroben, des anoxischen und des aeroben Zustands von Gewässern und Sedimenten kann die Redoxspannung U herangezogen werden (siehe auch Abschn. 4.5).

3.2 Spezies mit pH-Wert als Leitparameter

3.2.1 Einleitung

Der Begriff Spezies wird für einzelne chemische Verbindungen verwendet, um auf spezielle Verbindungen in einer allgemeinen Gruppe aufmerksam zu machen. Die Bezeichnung wurde von der Biologie übernommen, wo sie zur Unterscheidung der Arten (Spezies) einer Gattung dient. Chemische Spezies werden durch eine stöchiometrisch ablaufende Reaktion aus den Komponenten eines Systems gebildet. Die Spezies sind als unterschiedliche, mitunter leicht ineinander umwandelbare Verbindungen durch ein gemeinsames Analysenverfahren gekennzeichnet, auch wenn sie unterschiedliche chemische oder biologische oder toxikologische Eigenschaften haben. In der Begriffsbestimmung der „Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC)“ ist „speciation the process yielding evidence of the atomic or molecular form of an analyte“. Es gibt viele Beispiele für Spezies in diesem Sinne, angefangen von den racemischen, das Licht unterschiedlich drehenden Formen einer Verbindung und nicht endend bei den verschiedenen Ionen der Schwermetalle in Verbindung mit Anionen im Wasser, die als Komplexe, Hydroxokomplexe, oder Hydrate vorliegen.

Spezies haben eine besondere Bedeutung, wenn Stoffe – wie das „freie Chlor“ oder das Ammoniak – in der einen Erscheinungsform sehr toxisch sind (HOCl oder

NH_3), in der anderen aber nur sehr wenig toxisch wirken (OCl^- bzw. NH_4^+). Physiologische, ökologische und toxikologische Wirkungen der Elemente sind nämlich stark von der Bindungsform abhängig. Es ist angemessen, den Begriff Spezies zu verwenden, um beispielsweise zwischen Methylquecksilber und Hg-Ionen zu unterscheiden. Aus diesem Grund ist es für bestimmte Fragestellungen weitaus wichtiger bestimmte Elementspezies qualitativ und quantitativ zu erfassen, als nur den Totalgehalt eines Elements zu bestimmen.

Im vorliegenden Abschnitt werden nur Spezies eines Systems behandelt, deren Konzentrationen über die chemischen Gleichgewichte ermittelt werden können und zwar im Zusammenhang mit dem pH-Wert als Leitparameter (master variable, nach Sillén, 1967; Stumm und Morgan, 1995) Dies ist dann vorteilhaft, wenn Methoden zur Bestimmung einzelner Spezies apparativ und zeitlich sehr aufwändig sind, während andere, meist summarische Analysenverfahren, einfacher durchzuführen sind.

In der Analytik ist es üblich, den Gehalt von Eisen (gemeint ist dabei Gesamteisen), von Gesamtammonium, Gesamtphosphat usw. zu messen, aus denen in Abhängigkeit vom pH-Wert die Konzentration der Spezies berechnet wird. So ist z. B.:

- Gesamtammonium die Summe der Spezies Ammoniak (dominierend oberhalb von pH 9,3) und Ammonium-Ion (dominierend unterhalb pH 9,3);
- Gesamtkohlensäure die Summe der Spezies Kohlenstoffdioxid und Kohlensäure, Hydrogencarbonat-Ion und Carbonat-Ion, wobei HCO_3^- im pH-Bereich 6,3 bis 10,3 dominiert, $\text{CO}_2 \cdot \text{aq}$ darunter und CO_3^{2-} darüber;
- Gesamtphosphat (Orthophosphat) bildet die Spezies Phosphorsäure (unterhalb pH 2,2), Dihydrogenphosphat-Ion (pH 2,2 bis 7,2), Hydrogenphosphat-Ion (pH 7,2 bis 12,3) und Phosphat-Ion (oberhalb pH 12,2 dominant). Wenn also von der Phosphatkonzentration im Wasser gesprochen wird, ist nicht das PO_4^{3-} -Ion gemeint, sondern die Konzentration an Gesamt-Orthophosphat (Orthophosphat) als Summe der genannten Spezies. Daneben sind noch die synthetischen Polyphosphat-Spezies, die zur Steinverhütung angewendet werden, und die Spezies, die organisch gebundenen Phosphor enthalten, zu unterscheiden. Gesamt-P ist also etwas Anderes als Gesamt-Orthophosphat oder Gesamt-Phosphat. Organische Phosphorverbindungen dürfen nicht dem Trinkwasser zugesetzt werden. Sie werden häufig bei der Kühlwasserkonditionierung verwendet.

3.2.2 pH-Wert, Säuren und Basen

3.2.2.1 pH-Wert

Säuren und Basen bilden den klassischen Bereich der chemischen Spezies. Sie wandeln sich augenblicklich ineinander um. Die Dissoziation einer Säure unter Abspaltung von Hydroniumionen und die Rekombination zur Säure verlaufen mit Geschwindigkeiten von etwa eine Million Molumsätze je Sekunde. Sie sind die schnellsten überhaupt bekannten Reaktionen. Wird die eine Form (z. B. Hydronium-Ionen) durch Reaktion mit Zusatzstoffen bestimmt, so ist auch die andere Form (z. B. ein Säure-Anion) mit in die Reaktion einbezogen, denn es gelingt nicht, in so kurzer Zeit (weniger als 1 μs) die eine der beiden Spezies zu fixieren.

Säuren und Basen bilden Spezies, die als „konjugiert“ (von einander abhängig) bezeichnet werden, wenn sie der gleichen Gruppe zugehörig sind. Konjugiert sind z. B. Schwefelsäure und Sulfate oder Phosphorsäure, Dihydrogen-, Hydrogenphosphat und Phosphat.

Die wichtigste Säure im Wasser ist das Wasser selbst. Es spaltet in gleichem Maße Hydroniumionen (H_3O^+) und Hydroxylionen (OH^-) ab. Die beiden Ionen sind die Ionenspezies des Wassers, die „konjugiert“, voneinander abhängig sind. In reinem Wasser von 22 °C beträgt ihre Konzentration (Aktivität) jeweils 0,0000001 mol/l (10^{-7} mol/l). Zur Vereinfachung der kleinen Zahlenwerte definiert man:

Der pH-Wert (pondus hydrogenii = Gewicht der Wasserstoffs; potentia hydrogenii = Wirkung des Wasserstoffs) ist der negative dekadische Logarithmus der in mol/l gemessenen Aktivität der Hydronium-Ionen im Wasser:

$$\text{pH} = -\lg\{a(\text{H}_3\text{O}^+)/\text{mol/l}\} \quad (3.17)$$

Der pH-Wert entsprechend dieser Definition wird elektrochemisch mit der Glaselektrode gemessen (siehe Abschn. 4.5.6 oder Galster, 1989). Dies ist eine der ganz wenigen Analysen, bei der nicht die Konzentration, sondern die Aktivität gemessen wird. Den Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration gibt der so genannte Aktivitätskoeffizient wieder (siehe Abschn. 3.2.2.3).

Mit der Angabe des pH-Wertes ist nicht nur die Aktivität der einen Spezies (H_3O^+), sondern auch die der anderen konjugierten Spezies (OH^-) eindeutig angegeben. Beide sind über eine Gleichgewichtskonstante, dem Ionenprodukt des Wassers (K_w) verbunden. Die nachstehende Gleichung verwendet in Anlehnung an die Definition des pH-Wertes den negativen dekadischen Logarithmus $\text{p}K_w = -\lg\{K_w\}$

$$\lg\{a(\text{OH}^-)\} = \text{pH} - \text{p}K_w \quad (3.18)$$

Beispielsweise betragen mit $\text{p}K_w = 14$ (bei 22 °C; siehe Tab. 3.9) bei einem pH-Wert des Wassers von 10,3 die Aktivitäten:

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-10,3} \text{ mol/l} \quad \text{und} \quad a(\text{OH}^-) = 10^{-3,7} \text{ mol/l}$$

Wenn andere Stoffe im Wasser gelöst werden, die eines von diesen Ionen abspalten oder das andere Ion binden, wird der pH-Wert erniedrigt (bis pH 0; sehr starke Säuren) bzw. erhöht (bis pH 14; sehr starke Basen). Der pH-Wert ist demnach ein Maß für den Säuregrad der gelösten Stoffe.

Der pH-Wert ist einer der ganz wenigen Parameter (neben Säure- und Basekapazität), der auf der Basis „mol/l“ (Stoffmengenkonzentration c) definiert ist. Wollte man die übliche Angabe „mg/l“ (Massekonzentration) anwenden, so stünde man vor dem Problem, dass eine Konzentration der Hydroniumionen von $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7}$ mol/l (reines Wasser) etwa 1,9 µg/l H_3O^+ oder 0,1 µg/l H^+ entsprechen. Da H^+ ein Proton ohne Elektronenhülle ist, also faktisch nur aus einem Kern besteht, wird die Anlagerung (Komplex) an mindestens ein Wassermolekül, also Hydroniumionen H_3O^+ postuliert. Die tatsächliche Existenz solcher isolierter Ionen ist nicht bewiesen und auch nicht wahrscheinlich. Es ist bekannt, dass Wasserstoffbrückenbindungen Cluster bilden, in denen sich die positive Ladung eines Ions mehr oder weniger lokalisierbar bewegt.

Beobachtungen des pH-Wertes in der Praxis ergeben:

- Gelöstes Kohlenstoffdioxid (CO_2) erniedrigt den pH-Wert des Wassers. Regenwasser hat im Kontakt mit CO_2 der Luft einen pH-Wert von 5,5; es reagiert also schwach sauer. CO_2 hat den Charakter einer schwachen Säure und wird deswegen häufig auch als Kohlensäure bezeichnet.
- Im Kontakt mit Marmor hat destilliertes Wasser einen pH-Wert von 9,9; reagiert also schwach alkalisch. Dies ist aber nur in geschlossenen Gefäßen messbar, denn an der Luft absorbiert es CO_2 , löst weiter Marmor auf und erreicht im Gleichgewicht mit Marmor als Bodenkörper und Luft als CO_2 -Quelle einen pH-Wert von 8,3.

Die klassische Wasserchemie versucht diese beobachteten Vorgänge vereinfacht zu erklären und führt dazu eigene Definitionen ein: Die „freie“ Kohlensäure verleiht dem Regenwasser den schwach sauren Charakter, die „gebundene“ Kohlensäure im Marmor verleiht dem Wasser den schwach basischen und die „halbgebundene“ Kohlensäure im Gleichgewicht von Marmor und CO_2 der Luft den etwa neutralen Charakter. Dieses einfache Bild ist nur ein schwaches Fundament, das häufig zu Fehlinterpretationen und falschen Schlussfolgerungen führt.

Die chemischen Zusammenhänge sind komplexer. Die exakte Erklärung der Zusammenhänge gaben Arrhenius (1859 bis 1927) und van't Hoff (1852 bis 1911), einerseits durch den Nachweis, dass sich aus gelösten Salzen im Wasser sowie aus den Säuren und Basen Ionen bilden und andererseits durch den Nachweis, dass sich gelöste Stoffe und ihre Ionen miteinander und mit dem Bodenkörper in einem Gleichgewicht befinden.

Folgende Beobachtungen sind zu berücksichtigen:

- Kohlenstoffdioxid löst sich in Wasser so lange, bis sich ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und gasförmigem CO_2 bildet (siehe Abschn. 3.2.3.3).
- Gelöstes CO_2 bleibt im Wesentlichen unverändert im Wasser. Nur ein geringer Teil (genau 1/700stel) beträgt der Anteil an Kohlensäure, H_2CO_3 , die mit CO_2 im Gleichgewicht steht. Deswegen wird im Folgenden von $\text{CO}_{2\text{aq}}$ als der Summe dieser beiden Spezies gesprochen.
- Marmor (Calcit; CaCO_3) löst sich in geringen Mengen im Wasser und spaltet Carbonat-Ionen ab.
- Die Carbonat-Ionen aus dem Marmor können sich nur bei hohem pH-Wert (über 10,3) halten. Sinkt der pH-Wert, dann werden zunehmend Hydrogencarbonat Ionen gebildet. Es müssen Carbonat-Ionen nachgeliefert werden, der Marmor löst sich weiter auf.

Es fragt sich, ob die Vorgänge so kompliziert dargestellt werden müssen. Schließlich weiß jeder, dass sich Marmor bei Zugabe von Säuren auflöst, am besten und eindrucksvollsten, wenn Salzsäure auf Marmor fließt. So lange wie die Bedingungen eindeutig sind (Salzsäure auf Marmor) genügt eine grobe Beschreibung. Je mehr man sich jedoch mit den geringen Konzentrationen der Spezies im Wasser befasst, desto mehr müssen die Gleichgewichte beachtet werden und desto genauer müssen die tatsächlichen Zusammenhänge korrekt dargestellt werden. Am genauesten sind Rechenprogramme wie die international genutzten Programme MINEQL und PHREEQE (z. B. www.mineql.com). Solche Programme werden selbst für komplexe Oberflächenreaktionen eingesetzt (Dzombak und Morel, 1990).

3.2.2.2 Die Gleichgewichtskonstanten

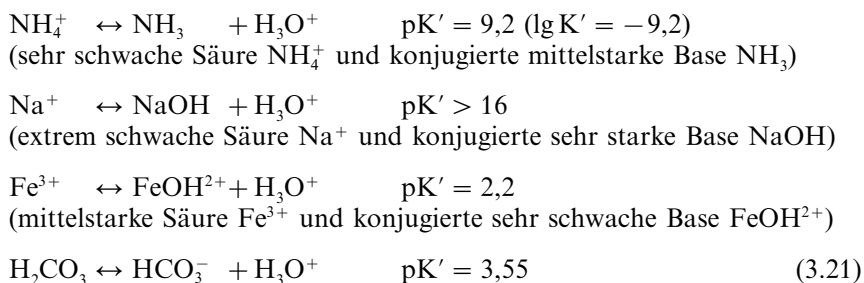
In das Säure-Base-System Wasser mit den konjugierten Spezies H_3O^+ und OH^- müssen sich andere Stoffe, die mit diesen Spezies reagieren, einfügen (z. B. die Ionen des Ammoniums, des Eisens, des Aluminiums und des Phosphats). Das geschieht nach Maßgabe ihrer Säure-Base-Gleichgewichte. Aus praktischen Messungen ergibt sich gleiche Konzentration der Base, $c(\text{Base})$, und ihrer konjugierten Säure, $c(\text{Säure})$, bei einem für dieses konjugierte Säure-Base-Paar spezifischen pH-Wert, der als Konstante pK' -Wert der Säure bezeichnet wird.

$$\begin{aligned} c(\text{Base}) &= \text{Säure bei pH} = \text{pK}' & (3.19) \\ c(\text{Base}) &< c(\text{Säure}) \text{ bei pH} < \text{pK}' \\ c(\text{Base}) &> c(\text{Säure}) \text{ bei pH} > \text{pK}' \end{aligned}$$

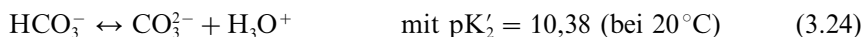
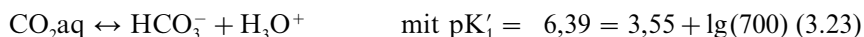
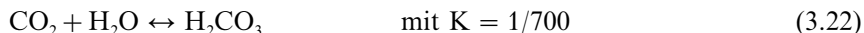
Allgemein gilt:



Weiter unten wird gezeigt, dass es sich beim pK' -Wert um die Gleichgewichtskonstante der Säure/Base Reaktion handelt. Beispiele sind:



Kohlensäure ist eine mittelstarke Säure, was sich jedoch in der Praxis nicht bemerkbar macht, da sie, wie schon erwähnt, nur als Anteil im Verhältnis 1: 700 zu gelöstem Kohlenstoffdioxid vorliegt. In der Wasserchemie wird eine Gleichgewichtskonstante auf die Summe $c(\text{CO}_2\text{aq}) = c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ bezogen, die eben um den Faktor 700 von pK' abweicht.



Die Formeln geben die sogenannte Brönstedt-Definition einer Säure wieder: Demnach ist Säure ein im Wasser gelöster Stoff, der Hydronium-Ionen abgibt. Analog, aber nicht spiegelbildlich dazu, ist eine Base ein im Wasser gelöster Stoff, der Hydronium-Ionen bindet. Die Definition einer Base hebt also nicht das Merkmal hervor, Hydroxylionen abzugeben, sondern Hydronium-Ionen zu binden. Dies vereinfacht die formelmäßigen Darstellungen sehr. Fe^{3+} bedarf nach dieser Definition also nicht erst der Hydrolyse, um als Säure erkannt zu werden, wie es in der symmetrischen

Säuredefinition heißen würde (so genannte Arrhenius-Definition), sondern weil es als Säure Hydroniumionen abgibt. Fe^{3+} ist mit $\text{pK}' = 2,2$ sogar eine recht starke Säure. Mit Kenntnis des pK' -Wertes lässt sich außerdem vorhersagen, dass Fe^{3+} -Ionen erst bei pH-Werten unter 2,2 dominant werden, während bei höheren pH-Werten die Spezies FeOH^{2+} dominiert.

Das Gleichgewicht zwischen Säure-Spezies und Base-Spezies eines Stoffes lässt sich formelmäßig nach van't Hoff mit K' als Gleichgewichtskonstanten darstellen.

$$\begin{aligned} c(\text{Base}) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)/c(\text{Säure}) &= K' \\ \text{pH} &= -\lg\{a(\text{H}_3\text{O}^+)\} \quad \text{und analog } \text{pK}' = -\lg\{K'\} \quad (\text{siehe Gl. 3.17}) \\ \text{pH} &= \text{pK}' + \lg\{c(\text{Base})/c(\text{Säure})\} = \text{pK}' - \lg\{c(\text{Säure})/c(\text{Base})\} \quad (3.25) \end{aligned}$$

Wenn $c(\text{Base}) = c(\text{Säure})$, dann ist $\text{pH} = \text{pK}'$, wie weiter oben dargelegt wurde.

Die Gleichung ist typisch für die Wasserchemie und atypisch für die reine Chemie. Es wird nämlich die Konzentration von Säure und Base mit der Aktivität der Hydroniumionen vermischt. Das hat praktische Gründe, weil einerseits die Konzentrationen gemessen werden, andererseits mit der Glaselektrode jedoch die Aktivität der Hydronium-Ionen erfasst und als pH-Wert wiedergegeben wird. Die Summe aus Säure und Base bildet die Gesamtsumme, die analytisch erfasst wird (Gesamt-

Tabelle 3.8 Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen im Wasser (nach Stumm und Morgan, 1995)

		pK	Δz^2
starke Säuren (konjugiert mit sehr schwachen Basen)	Perchloressigsäure $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$	-7	+1
	Salzsäure HCl/Cl^-	-3	+1
	Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	-3	+1
	Salpetersäure $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	-2	+1
	Hydronium-Ion $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0	0
	Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2,1	+1
	Hexaquo-Eisen(III)-Ion $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}/(\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$	2,2	-5
schwache Säuren und schwache Basen	Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,7	+1
	Hexaquo-Aluminium-Ion	4,9	-5
	gelöstes Kohlenstoffdioxid, $\text{CO}_2 \cdot \text{aq}$	6,3	+1
	Dihydrogensulfid $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	7,1	+1
	Dihydrogenphosphat $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7,2	+3
	Hypochlorige Säure HOCl/OCl^-	7,6	+1
	Hydrogencyanid HCN/CN^-	9,2	+1
	Ammonium-Ion $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,3	-1
sehr schwache Säuren konjugiert mit starken Basen)	Hydrogencarbonat $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3	+3
	Silicat $\text{SiO}(\text{OH})_3^-/\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	12,6	+3
	Hydrogensulfid $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	14	+3
	Wasser $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	14	0

$$\text{pK}' = \text{pK} + \Delta z^2 \cdot \lg\{f_i\}$$

Tabelle 3.9 Dissoziationskonstanten und Aktivitätskoeffizienten des Systems Wasser-CO₂-Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Ionenstärke (nach Stumm und Morgan, 1995)

	Temperatur in °C				
	0	10	20	30	40
Ionenprodukt des Wassers: pK_w	14,94	14,53	14,17	13,83	13,53
Diss. Konst. CO ₂ · aq zu HCO ₃ ⁻ : pK_1	6,57	6,47	6,39	6,33	6,30
Diss. Konst. HCO ₃ ⁻ zu CO ₃ ²⁻ : pK_2	10,63	10,49	10,38	10,29	10,22
Lösl. Produkt von CaCO ₃ (Calcit): pK_c	8,38	8,41	8,45	8,54	8,58

Ionenstärke in mol/l					
	0,002	0,005	0,010	0,020	0,5 ^{*)}
elektr. Leitfähigkeit mS/m (25°C)	12	30	61	121	4.500
Akt. Koeff. zu pK_1 und pK_w ; $\lg\{f_1\}$	-0,02	-0,03	-0,04	-0,06	-0,37
Akt. Koeff. zu pK_2 ; $\lg\{f_2\} \cong 3 \cdot \lg\{f_1\}$	-0,07	-0,09	-0,13	-0,18	-1,15
Akt. Koeff. zu pK_c ; $\lg\{f_c\} \cong 8 \cdot \lg\{f_1\}$	-0,16	-0,24	-0,35	-0,48	-2,16

^{*)} Meerwasser: Aktivitätskoeffizient $\lg\{f_c\} = -2,16$; $f_c = 0,007$: Die Löslichkeit von Calcit ist in Meerwasser um den Faktor 146 höher als in Grundwasser.

ammonium usw.). Hierauf bezogen lassen sich nunmehr die Anteile der Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert wie folgt berechnen:

$$\text{Gesamtsumme} = c(\text{Säure}) + c(\text{Base})$$

$$\begin{aligned} c(\text{Säure})/\text{Gesamts.} &= \alpha = 1/(1 + c(\text{Base})/c(\text{Säure})) \\ &= (1 + K'/a(\text{H}_3\text{O}^+))^{-1} \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} c(\text{Base})/\text{Gesamts.} &= \beta = 1/(c(\text{Säure})/c(\text{Base}) + 1) \\ &= (a(\text{H}_3\text{O}^+)/K' + 1)^{-1} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Vereinfachend wird in Lehrbüchern die Base als Gesamtsumme angenommen, woraus sich die Gleichung $\log\{\alpha\} = pK' - \text{pH}$ ergibt (Henderson-Hasselbalch-Gleichung). Es ist vereinfachend der Summand „1“ vernachlässigt, was im pH-Bereich $\text{pH} = pK'$ zu Fehlern führt. Für genaue Berechnungen sind diese Vereinfachungen unzulässig.

Für die zweibasige Kohlensäure ergeben sich, wenn mit Ct die Summe der Spezies bezeichnet wird (C total entsprechend DIC, dissolved inorganic Carbon), folgende Formeln:

$$c(\text{CO}_2\text{aq}) = c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

$$c(\text{Ct}) = c(\text{CO}_2\text{aq}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$$

$$K'_1 = 10^{-pK'_1} \quad \text{und} \quad K'_2 = 10^{-pK'_2}$$

$$\alpha = c(\text{CO}_2\text{aq})/c(\text{Ct}) = [1 + (K'_1/a(\text{H}_3\text{O}^+)) + (K'_1 \cdot K'_2/a(\text{H}_3\text{O}^+)^2)]^{-1}$$

$$\beta = c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Ct}) = [(a(\text{H}_3\text{O}^+)/K'_1) + 1 + (K'_2/a(\text{H}_3\text{O}^+))]^{-1}$$

$$\gamma = c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{Ct}) = [(a(\text{H}_3\text{O}^+)^2/K'_1/K'_2) + (a(\text{H}_3\text{O}^+)/K'_2) + 1]^{-1}$$

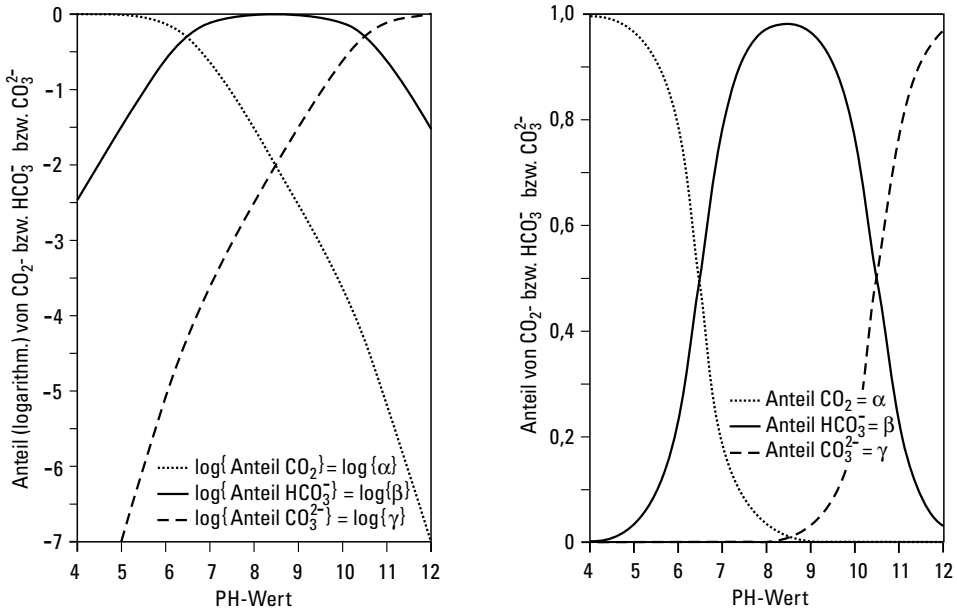


Abb. 3.2 Spezies der Kohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert
links: doppeltlogarithmisch; rechts: halblogarithmisch

Zahlenwerte für pK'_1 und pK'_2 siehe obige Gleichungen 3.23 und 3.24 oder Tab. 3.9 bei Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten vom folgenden Abschnitt.

Die pH-Abhängigkeit der Anteile der Spezies an der Gesamtsumme zeigt Abb. 3.2 sowohl in doppelt-logarithmischer Form (der pH-Wert ist bekanntlich der Logarithmus eines Wertes), als auch in halblogarithmischer Form. Die doppeltlogarithmische Form macht deutlich, dass auch bei sehr tiefen pH-Werten ein geringer Anteil des Carbonat-Ions beständig ist. Er wird sehr klein, aber nicht „null“. Es ist das Wesen der van't Hoff'schen Gleichgewichte, dass sie Quotienten darstellen, in denen mathematisch „null“ nicht zulässig ist. Die einfache Darstellung von Abb. 3.2 verleitet zur Annahme, dass die Konzentration der Carbonat-Ionen vernachlässigbar gering sei: Gering ja, aber eben nicht vernachlässigbar, sofern es um Gleichgewichte geht, wie z. B. das Lösungs-gleichgewicht von Marmor (Calcit).

3.2.2.3 Die Aktivitätskoeffizienten

Aufgrund ihrer Ladung behindern sich die im Wasser gelösten Ionen. Stets bildet sich um ein Kation eine Schale aus Anionen und umgekehrt (so genannte Ionenwolken). Die Gleichgewichtskonstanten, die sich aus thermodynamischen Konstanten ableiten lassen, berücksichtigen diese Wechselwirkungen nicht und treffen daher in der Praxis nicht zu. Die tatsächlichen, messbaren Konzentrationen müssen um einen Aktivitätskoeffizienten korrigiert werden, um die thermodynamischen Konstanten einsetzen zu können. In den Gleichungen werden stets die praktischen Kon-

stanten K' notiert. Sie weichen je nach Ladung der an der Reaktion beteiligten Ionen um einen bestimmten Betrag von den theoretischen (thermodynamisch abgeleiteten) Konstanten ab. Im Allgemeinen, wie auch in diesem Buch, wird die Debye-Hückel-Ableitung aus der Ionenstärke (I) der wässrigen Lösung angewendet, um den Anpassungsfaktor, der Aktivitätskoeffizient (f) genannt wird, zu berechnen.

Die Ionenstärke ergibt sich aus dem Beitrag der im Wasser gelösten Ionen:

$$I = 0,5 \sum (c(S_i) \cdot z_i^2) \quad (3.28)$$

$c(S_i)$ ist die Konzentration des Ions i und z_i^2 das Quadrat seiner Ladung. Steht die Vollanalyse des Wassers nicht zur Verfügung, sondern nur die elektrische Leitfähigkeit, so kann näherungsweise die Ionenstärke natürlicher Wässer aus der Beziehung $I = \kappa_{25}/f_1$ berechnet werden, mit $f_1 = 6050$ für I in mol/l und κ_{25} in mS/m bzw. $f_1 = 60500$ für I in mol/l und κ_{25} in $\mu\text{S/cm}$ (Maier und Grohmann, 1977; siehe auch Abschn. 3.1.2.6).

Aus der Ionenstärke kann in guter Näherung der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten (f_i) für einwertige Ionen wie folgt berechnet werden:

$$\lg\{f_1\} = -0,5 \cdot (I)^{0,5} / (1 + (I)^{0,5}) \quad (3.29)$$

Die Gleichung gilt für die Ionenstärke I in mol/l. Bei Anwendung der Einheit mmol/l ist statt des Summanden „1“ der Wert $1000^{0,5} = 31,62$ zu berücksichtigen.

Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten mehrwertiger Ionen ist

$$\lg\{f_z\} = z^2 \cdot \lg\{f_1\} \quad (3.30)$$

Mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten lässt sich die praktische Gleichgewichtskonstante aus der theoretischen Konstante wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} K' &= K / [f^{\Delta z^2}] \quad \text{oder} \quad \lg\{K'\} = \lg\{K\} - \Delta z^2 \cdot \lg\{f_1\} \\ &\quad \text{oder} \quad \text{p}K' = \text{p}K + \Delta z^2 \cdot \lg\{f_1\} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Δz^2 ist die Bilanz der Ladungsquadrate der an der Reaktion beteiligten Ionen (rechte Seite minus linker Seite; siehe Tab. 3.8 und Tab. 3.9), wobei der Beitrag von H_3O^+ unberücksichtigt bleibt, denn mit dem pH-Wert wird die Aktivität und nicht die Konzentration gemessen. Beispiel:

Für die Reaktion $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ ist $\Delta z^2 = +4 - 1 = +3$

3.2.3 pH-Wert-Pufferung

3.2.3.1 Säure- und Basekapazität des Wassers

Eine der wichtigsten Bestimmungsmethoden in der Wasserchemie ist die Messung der Säure- und der Basekapazität von Wasser. Die Bestimmungsmethode wird in Abschn. 4.6. beschrieben. Hier soll auf die chemischen Zusammenhänge eingegangen werden.

Die Fähigkeit von gelösten Stoffen im Wasser, pH-Wert-Änderungen bei Zugabe von starken Säuren oder Basen abzumildern, wird als pH-Wert-Pufferung bezeichnet. Bei reinem Wasser von pH 7 sind pH-Schwankungen erheblich. Es wird deshalb als ungepuffert bezeichnet. Wird Natronlauge zu destilliertem Wasser (oder Regen-

wasser) dosiert, so erhöht sich der pH-Wert sprunghaft auf Werte zwischen 11 und 14. Enthält das Wasser eine schwache Säure, beispielsweise gelöstes Kohlenstoffdioxid, verändert sich der pH-Wert so lange praktisch nicht, wie die schwache Säure in die konjugierte Base umgewandelt wurde. Dann erst steigt der pH-Wert sprunghaft an.

In der Praxis wird beobachtet, dass die pH-Wert-Pufferung im Bereich $\text{pH} = \text{pK}'$ des schwachen Säure/Base-Paares am größten ist. Daher ist für einen pH-Wert-Bereich, in dem eine Pufferung wirksam werden soll, ein Säure/Base-Paar mit einem pK' -Wert auszuwählen, der dem gewünschten pH-Bereich zahlenmäßig entspricht. (z. B. Essigsäure/Acetat für den pH-Bereich 4,6; Dihydrogenphosphat für den pH-Bereich 7,2).

Von großer praktischer Bedeutung ist die Säure- bzw. Basekapazität (Pufferung) zwischen dem aktuellen pH-Wert und einem durch die Regeln der Technik vereinbarten pH-Wert. Dies sind der pH-Wert 4,3 und pH-Wert 8,2.

Der **pH-Wert 4,3** kennzeichnet als Endpunkt der Bestimmung denjenigen pH-Wert, bei dem nur noch 1 % von Ct als HCO_3^- -Ion vorliegt und 99 % als CO_2aq . Es ist dies der Umschlagbereich von Methylorange, weswegen auch vom **m-Wert** gesprochen wird. International bürgert sich pH 4,5 als Endpunkt ein. Das Ergebnis wird Säurekapazität bis pH 4,3, abgekürzt **$K_{\text{S}4,3}$ in mmol/l**, bezeichnet. $K_{\text{S}4,3}$ wird auch als Karbonathärte, Säureverbrauch oder Alkalität bezeichnet, angelsächsisch als T-Alkalinity. Man könnte sinngemäß auch von $K_{\text{S}4,5}$ sprechen.

Der **pH-Wert 8,2** kennzeichnet als Endpunkt der Bestimmung denjenigen pH-Wert, bei dem gleiche Konzentrationen für CO_2aq und CO_3^{2-} -Ionen vorliegen. Es ist dies der Umschlagbereich von Phenolphthalein (von farblos nach rot) weswegen auch von **p-Wert** gesprochen wird. Das Ergebnis wird als Basekapazität bis pH 8,2, abgekürzt **$K_{\text{B}8,2}$ in mmol/l**, bezeichnet. $K_{\text{B}8,2}$ wird auch als „freie Kohlensäure“ bezeichnet, ist aber allenfalls zahlenmäßig bei $\text{pH} < 7,8$ mit $c(\text{CO}_2\text{aq})$ identisch.

Liegt der pH-Wert über 8,2, wie es bei ungepufferten Wässern (weichen Wässern) häufig nach der Aufbereitung der Fall sein kann, so wird eine Säurekapazität bis 8,2 oder 4,3 gemessen werden. Liegt in Sonderfällen der pH-Wert des Wassers unter 4,3, so kann nur eine Basekapazität bis 4,3 oder 8,2 gemessen werden.

Die hier besprochene Pufferkapazität zwischen zwei pH-Werten wird auch als „integrale Pufferung“ bezeichnet. Sie unterscheidet sich zahlenmäßig von der differentiellen Pufferung an einem bestimmten pH-Wert. Mathematisch ist die differentielle pH-Pufferung die 1. Ableitung der pH-Abhängigkeit der Säure- oder Basekapazität. Hierfür besteht eher akademisches Interesse, während der Bezug auf die $K_{\text{S}4,3}$ immer angemessen ist, wenn die pH-Wert-Pufferung eine Rolle spielt.

3.2.3.2 Die Titrationskurve natürlicher Wässer, m-Wert und p-Wert

Die graphische Darstellung der pH-Abhängigkeit der Konzentration der schwachen Säuren und Basen heißt Titrationskurve. Um nicht für jedes Wasser eine gesonderte Titrationskurve aufstellen zu müssen, ist es zweckmäßig, einen Bezug zu wählen. Hier unterscheidet sich die Vorgehensweise der Wasserchemie von anderen Zweigen der Chemie. In Lehrbüchern der Chemie, z. B. zur pH-Wert-Berechnung (Bliefert, 1978), wird Wasser mit Zusatzstoffen beschrieben, die zusammen bestimmte, den

Chemiker interessierende Eigenschaften haben. Anders die Wasserchemie: Sie kennt die Zusatzstoffe nicht, die vom Regenwasser aufgenommen werden und in Ionen zerlegt werden. Sie muss vom status quo ausgehen und diesen anhand der Analysenwerte für Einzelstoffe und Summenparameter beschreiben, die für die Lösung des Problems geeignet erscheinen. Dies sind der pH-Wert sowie die Säure- und die Basekapazität oder genauer pH-Wert und m- und p-Wert (s. u.). Weiterer notwendiger Parameter ist die Summe der Säure/Base-Spezies, die für die pH-Wert-Pufferung verantwortlich sind. Bei den meisten natürlichen Wässern ist dies der Parameter Ct (auch dissolved inorganic C, DIC, genannt), da diese Wässer im Wesentlichen durch Kohlensäure und ihre Anionen gepuffert werden. Bei Abwässern kommen noch Phosphate und Proteine hinzu, bei Meerwasser Stoffe aus der Gruppe der Silikate und Borate.

Die Säurekapazität eines natürlichen Wassers, das der Natronlauge äquivalent ist, die fiktiv zu einer Kohlensäurelösung gegeben wurde, um genau den Zustand der Probe zu erreichen, ist der bereits erwähnte **m-Wert**. Er kann künstlich durch Zugabe von Natronlauge zu Regenwasser simuliert werden. Freilich ist der pH-Wert anfangs noch viel zu hoch. Erst durch Zusatz von CO_2 (aus der Luft) lässt er sich auf den Wert des natürlichen Wassers herabsetzen, ohne dabei den Zahlenwert des m-Wertes zu verändern. Die Säurekapazität erweist sich hierbei als Natronlauge-Äquivalent, das zu einem Wasser hinzugefügt wurde, unabhängig davon, welche CO_2 -Konzentration tatsächlich anfangs vorhanden war oder am Ende der Prozedur übrig bleibt. Obwohl sich der pH-Wert und die Konzentrationen der Spezies entscheidend durch die Aufnahme oder Abgabe von CO_2 ändern, bleibt $K_{\text{S4,3}}$ konstant. Der m-Wert ist keine Konzentration, sondern eine Bilanz von Stoffkonzentrationen, bezogen auf den Wert $m = 0$, der für reines Wasser gültig ist, in dem beliebige Mengen CO_2 gelöst sind. Zwischen reinem Wasser mit sehr wenig CO_2 (pH 7,0) und einem Wasser bei pH 4,3 besteht ein geringer Säurebedarf von 0,05 mmol/l. Um diesen Betrag ist der m-Wert kleiner als $K_{\text{S4,3}}$.

Die Basekapazität $K_{\text{B8,2}}$ eines natürlichen Wassers ist seinem Gehalt an CO_2 direkt proportional, unter der Bedingung, dass es sich vor Zugabe von CO_2 um eine reine Hydrogencarbonat-Lösung handelte: Die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat bleibt auf den Zahlenwert von $K_{\text{B8,2}}$ ohne Einfluss. Das Neutralisationsäquivalent zur Überführung einer beliebigen wässrigen Lösung in eine Hydrogencarbonat-Lösung, gekennzeichnet durch $c(\text{CO}_2\text{aq}) = c(\text{CO}_3^{2-})$, wird in der Wasserchemie **p-Wert** genannt. Der p-Wert ist gleichfalls eine Bilanz von Stoffkonzentrationen, bezogen auf $p = 0$ für reines Wasser, in dem beliebige Mengen Hydrogencarbonate gelöst sind. Dabei wird selten $\text{pH} = 8,2$ herrschen, so dass zwischen dem p-Wert und $K_{\text{B8,2}}$ zahlenmäßig ein geringer Unterschied besteht.

Für die analytische Bestimmung von m- und p-Wert bzw. $K_{\text{S4,3}}$ und $K_{\text{B8,2}}$ ist Folgendes wichtig: Mit steigender CO_2 -Konzentration sinkt der pH-Wert, bei dem die Bedingung $m = 0$ zutrifft. Es gibt daher viele Analysenvorschriften, welche die Titration doppelt ausführen lassen: Zunächst wird die Größenordnung des Titrationswertes ermittelt und damit der zum Ende der Titration zu erwartende Gehalt an gelöstem CO_2 und davon abhängig der pH-Wert für $m = 0$. Die zweite Titration wird bis zu diesem pH-Endpunkt durchgeführt. Dieses Verfahren ist für den Praktiker sehr aufwendig und bezüglich der Genauigkeit des Wertes unangemessen. Es ist bequemer, stets auf ein und denselben pH-Endpunkt zu titrieren (4,3 für $K_{\text{S4,3}}$

bzw. 8,2 für $K_{B8,2}$) und eine Umrechnung von m- bzw. p-Wert vorzunehmen – was bei der Berechnung des m-Wertes aus $K_{S4,3}$ besonders einfach ist. Nach dieser Orientierung werden nun die wasserchemischen Titrationswerte, die wir einerseits als m-Wert und andererseits als p-Wert bezeichnen wollen, insgesamt untersucht:

$$\begin{aligned} \text{m-Wert} = & 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+) + c(\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+) \\ & + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\text{p-Wert} = c(\text{CO}_3^{2-}) - c(\text{CO}_2\text{aq}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3.33)$$

$$\text{m-Wert} - \text{p-Wert} = c(\text{Ct}) \quad (3.34)$$

Hierzu einige Erläuterungen:

- Carbonat-Ionen zählen bei der m-Wert-Bilanz doppelt (Ladungsbilanz);
- es werden auch die Calcium- bzw. Magnesiumkomplexe und auch andere Carbonatkomplexe, soweit sie für die Bilanz relevant sind, berücksichtigt;
- die Bilanz schließt mit der Subtraktion der Konzentration der Hydroniumionen, sie kann also auch negativ werden;
- ein p-Wert < 0 (negativer p-Wert; $\text{pH} < 8,2$) kennzeichnet eine Lösung mit Kohlensäure-Überschuss im Vergleich zur Konzentration an Carbonat-Ionen.

Zur Berechnung von $K_{S4,3}$ und $K_{B8,2}$ aus m- bzw. p-Wert muss ein verbleibender Wert bei pH 4,3 bzw. 8,2 abgezogen werden.

$$K_{S4,3} = \text{m-Wert} - \text{m-Wert}_{\text{bei } 4,3} \quad (3.35)$$

$$K_{B8,2} = \text{p-Wert} - \text{p-Wert}_{\text{bei } 8,2} \quad (3.36)$$

Der verbleibende Wert für den m-Wert ist

$$\begin{aligned} \text{m-Wert}_{\text{bei } 4,3} &= 0,01 c(\text{Ct}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)_{4,3} = 0,01 c(\text{Ct}) - 10^{-4,3} \text{ in mol/l} \quad \text{bzw.} \\ \text{m-Wert}_{\text{bei } 4,3} &= 0,01 c(\text{Ct}) - 0,05 \text{ in mmol/l} \end{aligned}$$

Die Bestimmung für $K_{S4,3}$ schreibt vor, dass entstehendes CO_2 möglichst ausgeblasen wird. Demnach ist $c(\text{Ct})$ vernachlässigbar und es folgt:

$$\text{m-Wert} = K_{S4,3} - 0,05 \quad \text{oder} \quad K_{S4,3} = \text{m-Wert} + 0,05 \text{ (in mmol/l)} \quad (3.37)$$

Die Berechnung von $K_{B8,2}$ aus dem p-Wert erfolgt analog. Dieser Berechnung kommt aber geringere praktische Bedeutung zu.

Die hier dargestellten wasserchemischen Zusammenhänge erlauben nunmehr, die Titrationskurve von natürlichen Wässern exakt zu berechnen. Die Konstanten der Speziesberechnung und deren Temperaturabhängigkeit sind bekannt, die Aktivitätskoeffizienten können ausreichend genau berücksichtigt werden (siehe Tab. 3.9). Um nicht für jedes Wasser eine gesonderte Kurve berechnen zu müssen, wird der Titrationswert (m-Wert) auf Gesamtcarbonat (DIC, Ct) bezogen.

Das Ergebnis für die Verwendung in der Praxis ist in Abb. 3.3 dargestellt. Beim Titrationswert m-Wert = 0 bzw. $\tau = m/c(\text{Ct}) = 0$ liegt in etwa der pH-Wert 4,3 vor; bei Regenwasser der pH-Wert 5,6. Der Titrationswert $\tau = m/c(\text{Ct}) = 1$ entspricht dem pH-Bereich 8,3. Der pH-Sprung bei 4,3 und 8,3 ist, außer bei sehr schwach gepuffertem Regenwasser, gut ausgebildet. Dagegen ist der pH-Sprung beim Titrationswert $\tau = m/c(\text{Ct}) = 2$, der bei pH 12,3 zu erwarten wäre, bei natürlichen Wäs-

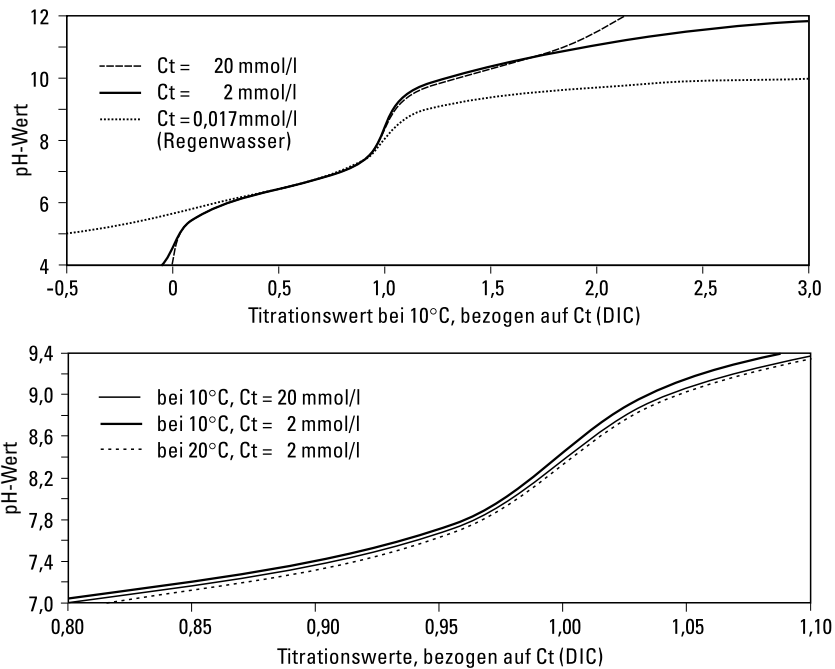


Abb. 3.3 Auf Gesamtcarbonat (DIC, Ct) bezogene Titrationskurve der Kohlensäure.
Oben: Übersicht, eingezeichnet ist die Titration von ungepuffertem Wasser (Regenwasser).
Unten: Ausschnitt im Bereich pH 7 bis pH 9,4.

sen nicht zu erkennen, weil hier die OH-Ionenkonzentration, im Vergleich zu den üblichen Konzentrationen von Ct nicht vernachlässigt werden kann. Am höchsten ist der pH-Wert bei kaltem, salzarmen Wasser. Der Titrationswert kann aus $\tau = m/c(Ct) \cong K_{S4,3}/(K_{S4,3} + K_{B8,2})$ berechnet werden.

Von den drei Messgrößen pH-Wert, $K_{S4,3}$ und $K_{B8,2}$ müssen nur zwei bestimmt werden; die dritte kann aus Abb. 3.3, das zur Kontrolle der Analyse herangezogen werden kann, ausreichend genau ermittelt werden.

Beispiel: $K_{S4,3} = 3,8 \text{ mmol/l}$; $K_{B8,2} = 0,20 \text{ mmol/l}$.

Berechnet wird $\tau = 3,8/(3,8 + 0,20) = 3,8/4,0 = 0,95$ bei 20°C.

Hieraus ergibt sich pH = 7,6 bis 7,65; eher bei 7,63.

Sofern dies als nicht ausreichend genau angesehen wird, müssen die Gleichungen 3.32 und 3.33 in iterativen Berechnungen angewendet werden. Für sehr exakte Berechnungen, unter Berücksichtigung von Komplexbildungen und Ionenstärke, empfiehlt sich die Anwendung eines Rechenprogramms, z. B. MINEQL (www.mineql.com).

3.2.3.3 Der pH-Wert belüfteten Wassers

Neben vielen anderen spezifischen Eigenschaften ist es ein besonderes Merkmal der Kohlensäure, dass sie nicht nur dem Wasser zugesetzt, sondern, im Gegensatz zu allen anderen Säuren, ihm auch wieder entzogen werden kann, da sie mit einem

gelösten Gas, dem Kohlenstoffdioxid, im Gleichgewicht steht. Dieser Vorgang der Zugabe und Ausgasung von CO_2 ist nicht nur für die Wasseraufbereitung von Bedeutung. Er stellt einen wichtigen Mechanismus aller Lebensfunktionen dar, bei denen entweder gebildetes CO_2 ausgeatmet werden oder CO_2 für die Photosynthese gebunden werden muss.

Da die integrale Pufferkapazität $K_{\text{S4,3}}$ oder genauer die Bilanz m-Wert, Messgrößen sind, die von der CO_2 -Konzentration unabhängig sind, sollten sie zur Beschreibung des pH-Wertes von belüftetem Wasser herangezogen werden. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden: $m = 0$ (reines Wasser oder unbelastetes Regenwasser) und m ungleich 0. Aus Gl.3.32 ergibt sich unter der Bedingung der Ladungsneutralität für **unbelastetes Regenwasser** ($m = 0$):

$$\begin{aligned} c(\text{HCO}_3^-) &= c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{und} \quad a(\text{H}_3\text{O}^+)^2 = K'_1 \cdot c(\text{CO}_2\text{aq}) \\ \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K'_1 - \lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Beispiel: Der CO_2 -Gehalt der Luft beträgt 0,316 mbar. Die Henry-Konstante (siehe Abschn. 3.1.2.3) bei 10°C beträgt $10^{-1,27} = 0,054 \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{bar})$. Die sich im Wasser im Gleichgewicht mit dem CO_2 -Gehalt der Luft einstellende Konzentration ist $c(\text{CO}_2\text{aq}) = 0,017 \text{ mmol/l}$ (bei 10°C) oder $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Der Logarithmus hiervon ist $-4,77$. Da bei salzarmem Wasser (Regenwasser) der Aktivitätskoeffizient vernachlässigbar ist und daher $\text{p}K'_1 = 6,47$ beträgt, folgt als pH-Wert von unbelastetem Regenwasser $\text{pH} = \frac{1}{2}(6,47 + 4,77) = \frac{1}{2}11,24 = 5,62$. Erst bei einem tieferen pH-Wert als 5,6 kann von saurem Regen gesprochen werden (siehe Abschn. 7.3).

Während unbelastetes Regenwasser nur einen Sonderfall darstellt, ist der Normalfall der **natürlichen Wässer** durch m-Wert ungleich 0 gekennzeichnet. Die pH-Berechnung beruht auf dem gemessenen Wert von $K_{\text{S4,3}}$ und dem im Wasser tatsächlich (auch bei pH-Werten über 8,2) vorliegenden CO_2 -Konzentrationen, also ausdrücklich nicht auf $K_{\text{B8,2}}$.

$$\begin{aligned} \text{m-Wert} &= K_{\text{S4,3}} - 0,05 \\ \text{m-Wert}/c(\text{CO}_2\text{aq}) &= 2c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{CO}_2\text{aq}) + c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{CO}_2\text{aq}) + \Delta \\ \text{mit } \Delta &= (c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{O}^+))/c(\text{CO}_2\text{aq}) \\ \text{m-Wert} &= c(\text{CO}_2\text{aq}) [2(K'_2K'_1/a(\text{H}_3\text{O}^+)^2) + K'_1/a(\text{H}_3\text{O}^+)] \\ &\quad + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Im pH-Bereich unter 9,5 kann die Konzentration der Hydroxyl- und der Carbonationen in der Bilanz vernachlässigt werden:

$$\begin{aligned} (\text{m-Wert} + c(\text{H}_3\text{O}^+)) &= c(\text{CO}_2\text{aq}) K'_1/a(\text{H}_3\text{O}^+) \\ \lg\{(\text{m-Wert} + c(\text{H}_3\text{O}^+))\} &= \text{pH} - \text{p}K'_1 + \lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\} \end{aligned}$$

oberhalb pH 5,5 kann $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ vernachlässigt werden, sonst ist Iteration oder besser Gl. 3.39 anzuwenden (Achtung, alle Werte in mol/l)

$$\lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\} = -\text{pH} + \text{p}K'_1 + \lg\{(\text{m-Wert} + 10^{-\text{pH}})\} \quad \text{für } \text{pH} < 9,5 \quad (3.40)$$

Beispiel: Ist m-Wert = 3,8/1000 mol/l und der pH-Wert 7,63, so folgt mit $\text{p}K'_1 = 6,39$ (20°C) und $\lg\{f_1\} = -0,02$:

$$\lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\} = -7,63 + 6,39 - 0,02 + \lg\{3,8/1000 + 10^{-7,55}\} = -3,69$$

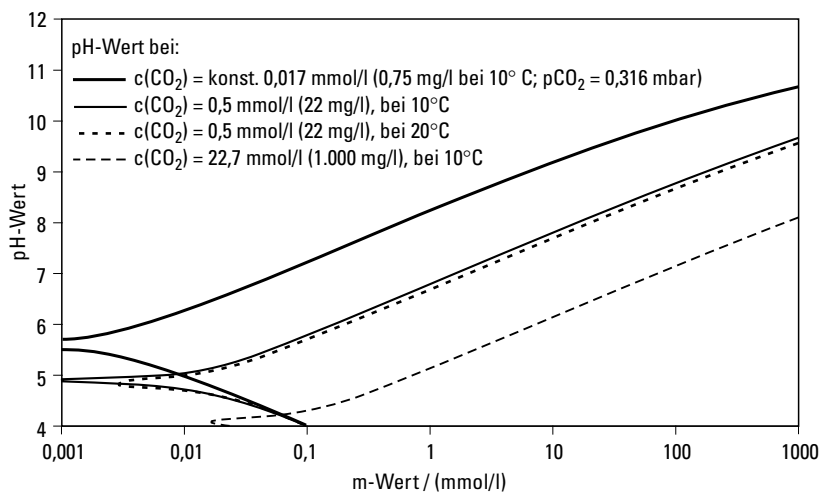


Abb. 3.4 pH-Wert des Wassers in Abhängigkeit vom m-Wert bei verschiedenen, jedoch gleichbleibenden CO₂ Konzentrationen

Dies entspricht $c(\text{CO}_{2,\text{aq}}) = 0,204 \text{ mmol/l}$ (Vergleich mit dem Beispiel der Titrationskurve des vorherigen Kapitels).

Neben der formelmäßigen Beschreibung ist für die Praxis die graphische Darstellung in Abb. 3.4 interessant.

Zunächst wird die Frage beantwortet, welcher pH-Wert bei einem hinreichend lange belüfteten Wasser zu erwarten ist. Hierbei stellt sich im Wasser die schon mehrfach erörterte Gleichgewichtskonzentration des Kohlenstoffdioxids mit dem Partialdruck der Luft ein: $c(\text{CO}_{2,\text{aq}}) = 0,0123 \text{ mmol/l}$ bei 20°C ($0,017 \text{ mmol/l}$ bei 10°C), bei einem Partialdruck des CO₂ von 0,316 mbar. Der pH-Wert eines solcherart belüfteten Wassers ist von der Pufferkapazität, ausgedrückt als $K_{\text{s}_{4,3}}$ oder m-Wert, abhängig.

Salzarmes Wasser (etwa Regenwasser, Gebirgswasser, Talsperrenwasser oder Wasser vom Amazonas) hat wegen eines niedrigen m-Wertes einen pH-Wert um 6 bis etwa 7. Auch bei intensiver Belüftung ist kein höherer pH-Wert zu erreichen. Gut gepuffertes Grundwasser mit $K_{\text{s}_{4,3}} = 3 \text{ mmol/l}$ wird bei der Einleitung in ein Gewässer nach kurzer Zeit einen pH-Wert von 8 und höher einnehmen (wobei Calciumcarbonat ausfallen kann).

Die sehr umfassende Darstellung von Abb. 3.4 soll auf verschiedene praktische Fragen eine Antwort bereithalten:

- Wie schon erwähnt, kann bei der Belüftung von Wasser ein bestimmter maximaler pH-Wert nicht überschritten werden, der durch den CO₂-Partialdruck der Luft bestimmt wird. Dieser pH-Wert liegt bei ungepufferten Wässern eher bei 7 und tiefer und bei gut gepufferten Wässern eher bei 8 und höher (wobei bei solchen Wässern Calcit ausfällt).
- Bei **Fischtests** oder vergleichbaren Tests ist streng auf den pH-Wert des Wassers zu achten. Hierbei ist davon auszugehen, dass sich bei der Belüftung eher der CO₂-Partialdruck der Luft einstellt, auch wenn eine gewisse CO₂-Anreicherung durch

die Atmung der Fische oder durch Bakterien anzunehmen ist. Mithin ist die obere Kurve in Abb. 3.4 anzuwenden. Wird ein pH-Wert von z. B. 7,5 vorgegeben, dann darf der m-Wert nicht mehr als 0,2 mmol/l betragen.

- Soll bei Schwimmbadewasser der pH-Wert auf Werte unter 7,4 mit CO_2 eingestellt werden (was zu empfehlen ist, um eine Überdosierung der Säure auszuschließen), so sollte der m-Wert (bzw. $K_{\text{S4,3}}$) eher bei 0,5 als bei 5 mmol/l eingestellt werden, um mit möglichst geringer CO_2 -Konzentration im Wasser auszukommen, eine CO_2 -Ausgasung zu vermeiden und so den Bedarf an CO_2 zu begrenzen.
- Bei Aquakulturen hat sich die CO_2 -Düngung eingebürgert. Es ist gefährlich hierbei einen konstanten pH-Wert, z. B. pH 6,0 einzuregeln, weil sehr hohe CO_2 -Konzentrationen (je nach der Pufferkapazität $K_{\text{S4,3}}$ bzw. m-Wert des Wassers) erreicht werden, die zu einer Überdüngung des Aquariums führen. Der Soll-pH-Wert für die Regelung ist nach der gewünschten CO_2 -Konzentration und dem m-Wert des Wassers auszuwählen. Im Allgemeinen reichen 0,5 mmol/l CO_2 (22 mg/l), so dass die mittlere Kurve in Abb. 3.4 anzuwenden ist. (Aquarianer bevorzugen die Bezeichnung Karbonathärte statt m-Wert, meinen aber den m-Wert und nicht etwa den Calciumgehalt: $\text{KH} = 2,8 \text{ m-Wert}$, in $^\circ\text{dH}$).
- Wird an warmen Sommertagen mit Inversionswetterlagen alles anorganische CO_2 durch Algen assimiliert, ohne aus der Luft ergänzt werden zu können, so verbleibt ein $c(\text{OH}^-) = \text{m-Wert}$ und der pH-Wert in den Seen steigt auf Werte um 10 und höher (theoretisch auf 11,17 bei 20°C und m-Wert = 1 mmol/l)
- Säuerlinge mit mindestens 1000 mg/l CO_2 haben einen pH-Wert unter 7. Bei der Imprägnierung von Wasser mit CO_2 bei 5 bar wird ein pH-Wert im Allgemeinen unter 6 erreicht, bei geringer Pufferkapazität sogar unter 4. Dies ist durch die untere Kurve in Abb. 3.4 dargestellt.

3.2.4 Calcitlöslichkeit

3.2.4.1 Geschichte des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts

In Deutschland besteht eine lange Tradition bei der Beobachtung und Beschreibung der Zusammensetzung natürlicher Wässer, insbesondere der Mineralwässer. Dabei wurde der Kohlensäure stets besondere Beachtung geschenkt. Sie galt und gilt als derjenige Stoff, der die Mineralien aufzulösen vermag und der für die Zusammensetzung der Mineralwässer verantwortlich ist.

Bevor die Sprache der neueren Wasserchemie angewendet wird, die sich des Wissens um die Existenz von Spezies bedient, soll die klassische Literatur bemüht werden. Sie erklärt, warum die Experimente des Dresdner Apothekers Struwe (1832; Gesundbrunnen in Berlin, siehe Abschn. 9.3) bei der künstlichen Herstellung von Mineralwasser aus dem Mineral der betreffenden Gegend, aus Wasser und Kohlensäure als Sensation empfunden wurde. Es stand dem natürlichen Mineralwasser in nichts nach und bewies, dass der Mensch die Natur nachzuahmen vermochte. Wir lesen also (Goethe, Die Wahlverwandtschaften, Erster Teil, 4. Kapitel):

„Z.B. was wir Kalkstein nennen ist eine mehr oder weniger reine Kalkerde, innig mit einer zarten Säure verbunden, die uns in Luftform bekannt geworden ist. Bringt