

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie

Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie.....	1
1. Übersicht der Summen-/Leit- und Wirkparameter.....	3
1.1 Wassertemperatur.....	3
1.2 pH-Wert.....	3
1.3 Gehalt an gelöstem Sauerstoff im Wasser.....	5
1.4 Spezifische elektrische Leitfähigkeit (eLf)	5
1.5 Sichttiefe.....	7
1.6 Abfiltrierbare Stoffe	7
1.7 Dissolved Organic Carbon (DOC) und Total Organic Carbon (TOC)	8
1.8 Chemischer Sauerstoffbedarf	9
1.9 Biologischer Sauerstoffbedarf.....	10
1.10 Spontane Sauerstoffzehrung in fünf Tagen.....	11
2. Übersicht der Summen-/Leit- und Wirkparameter.....	11
2.1 Chlorid.....	12
2.2 Sulfat	12
2.3 Hydrogencarbonat	13
2.4 Natrium.....	14
2.5 Kalium.....	14
2.6 Calcium	15
2.7 Magnesium.....	16
2.8 Nährstoffe.....	17
2.8.1 Gesamt-Stickstoff.....	17
2.8.2 Nitrat-Stickstoff.....	18
2.8.3 Nitrit-Stickstoff	20
2.8.4 Ammonium-Stickstoff.....	21
2.9 Der Gesamt-Phosphor	22
2.9.1 Orthophosphat-Posphor.....	24
3. Schwermetalle, Arsen und Kupfer	26
3.1 Arsen	26
3.2 Blei	27
3.3 Cadmium.....	27
3.4 Chrom.....	28
3.5 Kobalt.....	29
3.6 Kupfer.....	29
3.7 Nickel	30
3.8 Quecksilber.....	31
3.9 Zink	32
3.10 Anionen mit Spurencharakter.....	33
3.10.1 Fluorid.....	33
3.11 Bromid.....	34
3.12 Cyanid	35
3.13 Sulfid	36
3.14 Borat (Bor/Borsäure).....	37
3.15 Übrige Metalle/Metalloide	37
3.15.1 Aluminium	37

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

3.16	Antimon.....	38
3.17	Barium.....	39
3.18	Beryllium.....	39
3.19	Cäsium.....	40
3.20	Cer.....	41
3.21	Eisen.....	42
3.22	Mangan.....	43
3.23	Molybdän.....	43
3.24	Silber.....	44
3.25	Thallium.....	45
3.26	Titan.....	46
3.27	Uran.....	47
3.28	Vanadium.....	48
3.29	Wismut.....	49
3.30	Zinn.....	50

1. Übersicht der Summen-/Leit- und Wirkparameter

pH-Wert
die Wassertemperatur
der Gehalt an gelöstem Sauerstoff
die Sichttiefe (nur bei Standgewässern)
DOC und TOC
die Kennwerte spezifische elektrische Leitfähigkeit
abfiltrierbare Stoffe
CSB_{Chromat}
BSB₅
Bor

1.1 Wassertemperatur

Die Wassertemperatur ist eine bedeutsame Einflussgröße für alle physikalischen, wasserchemischen und biologischen Vorgänge in Oberflächengewässern. Maßgeblich durch die Wetterlage (Temperatur der Luft und Niederschläge, Dauer und Intensität der Lichteinstrahlung) determiniert, beeinflusst sie massiv die Geschwindigkeit der im Wasser ablaufenden chemischen Reaktionen, die Löslichkeiten der Inhaltsstoffe (z.B. Mineralien, Gase und organische Stoffe), die Wechselwirkungen mit Partikeln und Kolloiden sowie die Lebens- und Fortpflanzungsbedingungen für die Wasserorganismen.

In der Richtlinie Fischgewässer wird als noch verträgliche Obergrenze eine Wassertemperatur von maximal +27°C bis +29°C angegeben.

Im Grundwasser entspricht die Temperatur in Näherung dem Jahresmittel der Lufttemperatur. Nur bei geringen Flurabständen oder schneller Sickerung über direkte oder indirekte Grundwasserneubildung werden Schwankungen beobachtet.

1.2 pH-Wert

Als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration definiert, ist der pH-Wert ein Maß für die Acidität bzw. Basizität der Wasserphase. Er wird sehr stark durch die umgebende Festphase sowie gelöste/suspendierte Wasserinhaltsstoffe beeinflusst (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, Huminstoffkonzentration, Pufferwirksamkeit von Mineralsalzen). Der Grenzbereich für die Existenz von Mikroorganismen, Kleinlebewesen und Fischen liegt etwa zwischen 5,0 und 9,0. Die Lage des pH-Werts kann mittelbar auch durch hydrobiologische Spezies und deren mikrobielle Aktivitäten im Wasser beeinflusst werden (s. a. JUNGBLUTH und LEHMANN, 1976, S. 198).

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

In Fließgewässern liegen die Werte im Mittel zwischen 6,0 (Mittelwert für Moore) und 8,2 (Mittelwert sowohl für Kalkalpen als auch für Flyschalpen) überstrichen. Tabelle 1 zeigt die Einstufung der Fließgewässerlandschaften nach den ermittelten statistischen Parametern in drei festgelegte pH-Wertbereiche.

Tabelle 1: Ergebnisse der statistischen Bearbeitung der Messwerte für den Kennwert pH und die Einordnung der Resultate bezogen auf die Fließgewässerlandschaften

pH ≤ 6,5	6,5 < pH ≤ 7,9	pH ≥ 8,0
Moore (Mw., Med., 90'P.)	Sandbedeckung (Mw., 90'P.)	Moränen (Med., 90'P.)
Kreide, sandig (Mw., Med., 90')	Tertiär (Mw., Med., 90'P.)	Sander (Mw., Med., 90'P.)
Gneis/Erzgeb. (Mw., Med.)	Terassen (Mw., Med., 90'P.)	Malm (Mw., Med., 90'P.)
Granit/Erzgeb. (Mw., Med., 90')	Kreide/kalkig (Mw., Med., 90')	Muschelkalk (Med., 90'P.)
	Buntsandstein (Mw., Med., 90')	Keuper (Med., 90'P.)
	Rotlieg./Sed. (Mw., Med., 90')	Kalkalpen (Mw., Med., 90'P.)
	Rotlieg./Vulk. (Mw., Med., 90')	Flyschalpen (Mw., Med., 90'P.)
	Zechstein (Mw., Med., 90'P.)	Molassealpen (Mw., Med., 90')
	Auen (Mw.)	
	Löß (Mw., Med.)	
	Dogger&Lias (Med., 90'P.)	
	Diabas/Basalt (Mw., Med.)	
	Diabas/Harz (Mw., Med., 90'P.)	
	Grundgebirge Kalk (Mw.)	
	Kristallin (Mw., Med., 90'P.)	
	Schiefer (Mw., Med., 90'P.)	
	Schiefer/Erzgeb.(Mw. Med. 90')	
	Schiefer/Harz (Mw., Med., 90')	
	Schiefer/RSG. (Mw., Med.)	
	Gneis (Mw., Med., 90'P.)	
	Granit (Mw., Med., 90'P.)	

Legende

Mw.: Mittelwert, Med.: Median (50-er Perzentil), 90'p.: 90-er Perzentil-Wert (statistische Parameter zutreffend für den genannten pH-Bereich; RSG: Rheinisches Schiefergebirge)

Wie die Datenverteilung in Tabelle 1 zeigt weisen nur die Moore und die sandige Kreide relativ niedrige pH-Werte auf, was durch deren lithogene Struktur bedingt ist. Die Fließgewässer der Formationen Gneis und Granit liegen normalerweise im neutralen pH-Bereich, sind aber offensichtlich im Raum des Erzgebirges durch überprägende Einflüsse (Versauerung in der ungesättigten Zone, Pufferausfall durch Bodenerosion nach Waldsterben) verändert worden. Der überwiegende Teil der Fließgewässerlandschaften entfällt auf den pH-neutralen Bereich, während die karbonatisch-dolomitisch geprägten Gewässerlandschaften ganz erwartungsgemäß pH-Werte (Mittelwerte, Mediane, 90-er Perzentile) ≥ 8,0 aufweisen.

1.3 *Gehalt an gelöstem Sauerstoff im Wasser*

Sauerstoff ist das am häufigsten in der Erdrinde vorkommende chemische Element. Von Bedeutung sind seine gebundenen Formen zum einen im Wassermolekül selbst, zum anderen als Oxidform in Mineralien sowie in zahlreichen organischen Wasserinhaltsstoffen. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in Oberflächengewässern ist abhängig von der Art und dem Umfang sauerstoffzehrender oder sauerstofffreisetzender Prozesse sowie von der Temperatur. Der Austausch von Sauerstoff über die Phasengrenze flüssig-gasförmig ist bei Oberflächengewässern abhängig vom Eintrag (Turbulenz), von der Temperatur (Gleichgewichtskonzentration) und von der Zehrung. Turbulenz wirkt bis zur temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentration sauerstoffsättigend für die wässrige Phase (Einmischung von O₂ aus der Atmosphäre). Dabei ist die Sättigungskonzentration sowohl von der Temperatur als auch vom herrschenden Luftdruck abhängig. Freier Sauerstoff im Wasser oxidiert die belebte organische und anorganische Substanz und dient zudem den aeroben Organismen zur Atmung.

In der Richtlinie Fischgewässer wird für Salmoniden und Cypriden ein Gehalt an gelöstem Sauerstoff von ≥ 6 mg/l gefordert. Gemäß der Güteklassifikation der LAWA (1998) für Fließgewässer sind die Gewässergüteklasse I - II mit > 8 mg/l O₂ und II mit > 6 mg/l O₂ ausgewiesen.

1.4 *Spezifische elektrische Leitfähigkeit (eLf)*

Der Kennwert spezifische **elektrische Leitfähigkeit** (eLf) dient der summarischen Erfassung der im Wasser gelösten Kat- und Anionen. Damit ist eine Kontrolle der Gewässerbeschaffenheit, Wassergewinnung und Aufbereitung, der Wasserqualität in Zusammenhang mit dessen Nutzung, von Abwässern unterschiedlicher Art sowie der Vollständigkeit von Ionenanalysen möglich. Für größere Fließgewässer wie Donau, Elbe und Rhein sind eLf-Werte zwischen 40 und 70 mS/m bei mittleren Wasserständen in den neunziger Jahren als Normalbereich anzusehen. In der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie ist die elektrische Leitfähigkeit mit einem Parameterwert (\cong Grenzwert) von ≤ 250 mS/m bei 293 K ausgewiesen. Die analytische Bestimmung des Kennwerts erfolgt nach DIN 38404, Teil 8 (1985).

Die elektrische Leitfähigkeit, betrachtet als Mineralisationslevel des Wassers, ist ein bedeutender Kennwert für die Existenz aquatischer Lebensgemeinschaften im Süßwasser. Diesbezügliche Werte von ≥ 70 mS/m führen zu Einschränkungen bzw. zum Absterben der Süßwasserorganismen. Werte oberhalb des genannten Grenzbereichs weisen in der Regel anthropogen beeinflusste Oberflächengewässer aus. Innerhalb der separierten Fließgewässerlandschaften wurde ein mittlerer Wertebereich für die elektrische Leitfähigkeit zwischen 8 mS/m (Kristallin) und 88 mS/m (Keuper) gefunden. Werte < 10 mS/m traten neben dem Kristallin nur im Schiefer des Harzes auf. Während die silikatisch geprägten Gewässerlandschaften eLf-Werte

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

von ≤ 30 mS/m besitzen, d. h. nur schwach bis mittel mineralisiert sind (Ausnahme: Flyschalpen), wurden bei den sandig-tonigen und karbonatischen Landschaften mittlere elektrische Leitfähigkeiten zwischen 31 und 60 mS/m gemessen. Oberhalb dieses Bereichs liegt neben dem bereits erwähnten Keuper nur noch die kalkige Kreide (72 mS/m). In den Gewässerlandschaften mit gesondertem Charakter wie Moore oder Salzlandschaften (Zechstein) lagen die mittleren eLf-Werte bei 20 mS/m bzw. 54 mS/m. Außer beim Keuper (eLf in Standgewässern bei 30 mS/m) treffen die vorgenommenen Aussagen auch für die Standgewässer zu, sind die Abweichungen zu den Daten in den Fließgewässern meist gering. Tabelle 2 gibt eine vollständige Übersicht zu den Verhältnissen in den Fließgewässerlandschaften für den Kennwert spezifische elektrische Leitfähigkeit eLf).

Tabelle 2: Ergebnisse der statistischen Bearbeitung der Messwerte für den Kennwert eLf und die Einordnung der resultate bezogen auf die Fließgewässerlandschaften

eLf < 30 mS/m	30 mS/m ≤ eLf < 60 mS/m	eLf ≥ 60 mS/m
Sandbedeckung (Mw.)	Terassen (Mw., Med., 90°P.)	Kreide, kalkig (Mw. Med. 90°)
Auen (Mw.)	Tertiär (Mw.)	Keuper (Mw., 90°P.)
Lias-Dogger (Med., 90°P.)	Moränen (Mw., Med., 90°P.)	<i>Schiefer/RSG (90°P.)</i>
Moore (Mw., Med., 90°P.)	Sander (Mw., Med., 90°P.)	<i>Zechstein (90°P.)</i>
Buntsandstein (Mw., Med., 90°P.)	Löß (Mw., Med., 90°P.)	
Rotlieg./Sed. (Mw., Med., 90°P.)	Kreide, sandig (Mw., Med., 90°)	
Rotlieg./Vulk. (Mw., Med., 90°)	Malm (Mw., Med., 90°P.)	
Diabas-Basalt (Mw., Med., 90°P.)	Muschelkalk (Mw., Med., 90°P.)	
Kristallin (Mw., Med., 90°P.)	Grundgebirge Kalk (Mw.)	
Granit (Mw., Med., 90°P.)	Molassealpen (Med., 90°P.)	
Granit/Erzgeb. (Mw., Med., 90°)	Flyschalpen (Mw., Med., 90°P.)	
Gneis (Mw., Med., 90°P.)	<i>Schiefer/RSG (Mw.)</i>	
Gneis/Erzgeb. (Mw., Med., 90°P.)	<i>Zechstein (Mw., Med.)</i>	
Schiefer (Mw., Med., 90°P.)		
Schiefer/Harz (Mw., Med., 90°P.)		
Schiefer/Erzgeb. (Mw., Med. 90°)		
Diabas/Harz (Med., 90°P.)		
Kalkalpen (Mw., Med., 90°P.)		

Legende

Mw.: Mittelwert, Med.: Median, 90°P.: 90-er Perzentil-Wert (statistische Parameter zutreffend für den genannten Bereich)

RSG: Rheinisches Schiefergebirge

kursive Angaben:

Mittelwert für Schiefer im RSG: 43 mS/m, 90-er Perzentil-Wert für Schiefer im RSG: 71 mS/m

Mittelwert = Median für Zechstein: 54 mS/m, 90-er Perzentil-Wert für Zechstein: 68 mS/m

1.5 Sichttiefe

Die Sichttiefe ist eine einfache Methode zur Bestimmung der Durchsichtigkeit eines Standgewässers unter Verwendung der Secchi-Scheibe. Als Sichttiefe ist die Wassertiefe definiert, in der eine weiße Scheibe von 30 cm Durchmesser für das Auge eines Beobachters an der Wasseroberfläche verschwindet. Sie gibt die halbe Entfernung an, die das Licht bis zur Scheibe und zurück durchlaufen muss. Auch wenn die Sichttiefe von sehr vielen Faktoren beeinflusst wird (z. B. Sehschärfe des Beobachters, Kontrast, Lichtbedingungen, Trophie), ist sie für Gewässer doch ein relativ gutes Maß hinsichtlich der Trophiezuweisung im Referenzzustand (LAWA, 1998, S. 46; s. a. LAMPERT und SOMMER, 1999). Eine Auswahl an Sichttiefenwerten ist nachfolgend angegeben:

- 40 m: extrem klarer Crater Lake, USA
- 1,5 bis 12 m: Bodensee zu verschiedenen Jahreszeiten
- 5 m : Schöhsee in Schleswig-Holstein im Sommer
- ≤ 1 m: nährstoffreiche Seen in Schleswig-Holstein im Sommer
- 0,2 m: Karpfenteiche
- 0,05 m: Lake Nakuru (Kenia).

Im Zusammenhang mit der Sichttiefe ist zu bemerken, dass in Mitteleuropa ein Klarwasserstadium mit großer Sichttiefe im Frühsommer ein typisches Zeichen für eutrophe Seen ist, und dass oligotrophe, unbelastete Seen kein Klarwasserstadium aufweisen (LAMPERT und SOMMER, 1999). Im eutrophen See ist die Sukzession durch zwei Maxima des Phytoplanktons gekennzeichnet (Frühjahrsmaximum: kleine Algen; Sommermaximum: große Algen). Dazwischen liegt ein Klarwasserstadium, das durch ein Maximum großer Zooplankter entsteht, die die kleinen Algen fressen. Im oligotrophen See laufen die jahreszeitlichen Vorgänge langsamer ab, es gibt nur ein Algenmaximum und das Klarwasserstadium fehlt (PEG-Modell nach SOMMER, entwickelt zum Teil am Bodensee). Dies bedeutet, dass der Probennahmezeitpunkt einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis einer Sichttiefenmessung hat.

Bei den Standgewässern konnten für die Gewässerlandschaften Moränen, Rotliegendes, Diabas/Basalt, Kalkalpen und Olisthostrom (Harz) Angaben zu den Sichttiefen ermittelt werden. Die mittleren Werte dafür lagen zwischen 3,5 m und 6,6 m und somit ausschließlich im Bereich für mesotrophe und oligotrophe Seen gemäß den LAWA-Anforderungen (LAWA: "Gewässerbewertung - Stehende Gewässer", 1998, S. 46). Bei den Seen in den Flyschalpen lag der Mittelwert bei 2,1 m, der 90er Perzentilwert allerdings bei 3,3 m.

1.6 Abfiltrierbare Stoffe

Der Summenparameter "Abfiltrierbare Stoffe" dient der Ermittlung des Gehalts an ungelösten (suspendierten) Wasserinhaltsstoffen wie Quarzpartikel, Silikate, Tonminerale, Metalloxide

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

oder organische Schwebstoffe. In der DVGW-OW (Qualitätsanforderung für Rohwässer zur Trinkwassergewinnung) werden für suspendierte Stoffe z. B. bei nachfolgendem Einsatz von Aufbereitungsverfahren Orientierungswerte vorgegeben. Sie sind für anorganische Stoffe mit 200 mg/l und für organische Stoffe in fließenden Gewässern mit 25 mg/l, in stehenden Gewässern mit 1 mg/l fixiert worden. Die Bestimmung dieses Summenparameters erfolgt nach DIN 38409, Teil 2 (1987). Hinsichtlich von Fischen bzw. Wasserflöhen treten ab einem Level von etwa 100 mg/l bzw. 200 mg/l an SiO₂ und Silikaten/Metasilikaten starke Schädigungen auf (s. a. Tabelle 7).

Daten für abfiltrierbare Stoffe wurden für die Gewässerlandschaften Terrassen, Moränen, Moore, Malm, Rotliegendes, Zechstein, Gneis, Granit, Kalkalpen, Flyschalpen, Molassealpen sowie Diabas/Grauwacke (Harz) und Schiefer (Erzgebirge und Rheinisches Schiefergebirge) gefunden. Dabei ergibt sich folgende Strukturierung. Bei den gemittelten Werten ergab sich bei den oben genannten Gewässerlandschaften bis auf drei Ausnahmen ein unbedeutender Level von ≤ 15 mg/l. Dagegen zeigten die Fließgewässer in den Kalkalpen einen Mittelwert von 33 mg/l und in den Flyschalpen von 93 mg/l. Lediglich in den Mooren wurde ein mittlerer Wert von 195 mg/l gefunden, was auf Grund des hohen organischen Schwebstoffgehalts (Huminstoffe) zu erwarten war. Bei den Standgewässern waren hinsichtlich dieses Kennwerts keinerlei Messwerte verfügbar.

1.7 Dissolved Organic Carbon (DOC) und Total Organic Carbon (TOC)

DOC und TOC sind die wichtigsten Summenparameter für den organisch-gebundenen Kohlenstoff in der wässrigen Phase. Kohlenstoff ist das Basiselement für alle organischen Stoffe, aus denen sich das Leben auf der Erde entwickelt hat. Der TOC umfasst dabei den gelösten, den ungelösten und auch den partikulär gebundenen organischen Kohlenstoff im Wasser. Der DOC ist ein Maß für den gelösten organisch-gebundenen Kohlenstoff, der eine 0,45 µm-Membran durch Filtration passieren kann. Bei den Messungen ist zu berücksichtigen, dass die Anionen Rhodanid, Acetat und Oxalat, wenn sie in metallkomplexgebundener Form vorliegen, im DOC mitbestimmt werden, was laut Definition eigentlich unerwünscht ist. Gelöstes Cyanid, Carbonat und Hydrogencarbonat werden vor der Detektion abgetrennt (durch Säure ausgetrieben). Die analytische Bestimmung ist derzeit nach DIN EN 1484 (1997) verbindlich vorgegeben. Sowohl über den TOC als auch den DOC können erste Informationen über den Stoffhaushalt, den Substanzstoffwechsel z. B. mittels Algen sowie den Belastungsgrad von Gewässern erhalten werden. Zur summarischen Bestimmung des Pools an Organika in Fließgewässern reicht die Messung des DOC in der Regel aus. Hinsichtlich weiterführender Aussagen ist die Bestimmung des TOC oft unerlässlich.

Fließgewässer mit Quellgebieten in Hochgebirgen (Altrhein), die massiv durch die Schneeschmelze in Hochgebirgen gespeist werden, enthalten deutlich weniger DOC biogener Her-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

kunft (≤ 2 mg/l) als solche mit Quellgebieten in Hochmooren [Elbe (Isergebirge), Saale (Fichtelgebirge)] mit Gehalten bis 8 mg/l. Hintergrundsubstanzen des TOC und DOC sind Humifizierungs- und Stoffwechselprodukte von Pflanzen und Mikroorganismen (z. B. Humin- und Fulvinsäuren, Polysaccharide wie Lignin und Stärke sowie Aminosäuren, Proteine und Proteide). An anthropogenen Substanzen sind vor allem die Abwasserinhaltsstoffe der Papier- und Kartonagenindustrie (Ligninsulfonsäuren, sulfonierte Peptide und Polysaccharide) sowie kommunale Abwässer mit Rückständen von Wasch- und Reinigungsmitteln von Bedeutung. Mittels Analytik der Summenkennwerte DOC und TOC und den erhaltenen Konzentrationswerten sind keinerlei Informationen bezüglich der Herkunft (biogen oder anthropogen) und des Alters von organischen Wasserinhaltsstoffen zu gewinnen.

Nach der chemischen Gewässergüteklassifikation der LAWA (1998) wird der TOC als ein Kriterium innerhalb der Kennwerte Nährstoffe, Salze und Summenparameter für die Einstufung der Fließgewässer genannt (Güteklasse II mit ≤ 5 mg/l). Laut der Klassifizierung von Fließgewässern in Mecklenburg-Vorpommern nach organischer Belastung und Sauerstoffhaushalt ist für die Güteklasse I ein DOC-Level von ≤ 5 mg/l einzuhalten, für die Güteklasse II ≤ 10 mg/l. In den berücksichtigten Messstellen der Fließgewässer zeigten die Kennwerte DOC und TOC nur eine geringe Variationsbreite. Die gemittelten Werte lagen durchweg für beide Kennwerte bei < 5 mg/l. TOC-Gehalte < 3 mg/l traten in den Gewässerlandschaften Rotliegendes (sowohl Sedimente als auch Vulkanite), Kalkalpen und Schiefer (Rheinisches Schiefergebirge) auf, DOC-Werte < 3 mg/l in Löß, kalkiger Kreide, Malm, Buntsandstein, Rotliegendem, Granit, Kalkalpen, Grundgebirge Kalk, Diabas/Basalt, Schiefer (Erzgebirge) und im Kristallin. Gleiches traf auch für die Standgewässer zu, wobei die Datenlage hier relativ gering war (nur existent für Moränen, Moore, Rotliegendes, Diabas/Basalt, Kalkalpen, Olisthstrom (Harz) sowie Granit und Gneis (Erzgebirge)).

Deutlich erhöhte Werte bei DOC und TOC zwischen 8,1 und 8,4 mg/l wurden nur bei den Standgewässern der Moränen beobachtet und aus Gründen der Datennutzung hinsichtlich anderer Kennwerte für diese Gewässerlandschaft in die Auswertung einbezogen. Da die Gehalte an DOC und TOC in den Oberflächengewässern nicht permanent durch die vorherrschenden Gesteinsformationen beeinflusst werden, entspricht die gefundene geringe Variationsbreite beider Kennwerte unabhängig vom Typ der Gewässerlandschaft (z. B. silikatisch oder karbonatisch) dem Erwartungsbereich.

1.8 Chemischer Sauerstoffbedarf

Der Summenparameter "Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)" ermöglicht Aussagen über den Gehalt an oxidierbaren Inhaltsstoffen im Wasser. Nach erfolgter Vereinheitlichung wird der

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

CSB ausschließlich mit der Bichromat-Methode bestimmt (DIN 38409, Teil 41, 1980). Dabei entspricht ein Verbrauch von 1,5 mol O₂ einer Umsetzung von genau 1 mol K₂Cr₂O₇.

Der DVGW-OW für den CSB von Rohwässern wie z. B. Oberflächenwässern, die einer Aufbereitung zugeführt werden, ist mit 20 mg/l festgelegt worden (Proben vor der Bestimmung filtriert). Bei natürlichen Verfahren zur Trinkwasserherstellung liegt der Orientierungswert für den CSB (filtriert) bei 10 mg/l. In der Gewässergüteklassifikation der LAWA für Fließ- und Standgewässer ist der Kennwert CSB nicht enthalten. CSB-Werte von Fließ- und Standgewässern standen nur von einem Teil der Gewässerlandschaften zur Verfügung. Die Datenlage bei den Standgewässern war ungenügend. Bei Messstellen von Fließgewässern in den Kalk- und Flyschalpen wurden mittlere CSB-Werte von 1,7 mg/l bzw. 3,0 mg/l gefunden. In allen anderen Fließ- und Standgewässern lagen die CSB-Werte zum Teil deutlich oberhalb von 5 mg/l. Im Einzelnen ergaben sich die nachfolgend genannten mittleren CSB-Werte:

- sandig-tonige Landschaften (Löß, Terrassen, Moränen): 7,8 mg/l bis 14 mg/l
- karbonatische und saline Landschaften (Molassealpen, Malm, Zechstein): 13,9 - 22 mg/l
- Sandstein-Landschaften (Buntsandstein): 7,3 mg/l
- silikatische Grundgebirge (Schiefer, Gneis, Granit): 8,1 mg/l bis 15,9 mg/l
- Vulkanite (Diabas/Basalt): 7,6 mg/l
- Moore und Moorauen: MS ohne erhobene CSB-Daten.

Damit ergibt sich ein Gesamtkorridor für die mittleren CSB-Werte zwischen ca. 2 mg/l und 22 mg/l ohne einen signifikanten Trend hinsichtlich der Lithologie der Einzugsgebiete. Der Maximalbereich stimmt mit dem oben genannten DVGW-Orientierungswert für Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung erstaunlich gut überein, d. h., anthropogen wenig beeinflusste Oberflächengewässer können hinsichtlich des CSB in der Regel problemlos für die Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden.

1.9 Biologischer Sauerstoffbedarf

Bei der Bestimmung des **Biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB)** wird die Entwicklung der Bilanz (Massekonzentration) an gelöstem Sauerstoff verfolgt, die sich unter festgelegten Bedingungen durch die mikrobiell-biochemische Oxidation von organischen und/oder anorganischen Stoffen im Wasser einstellt. Dieser Summenparameter ist ein ausgezeichnetes Kriterium für die mikrobielle Aktivität und biochemische Oxidierbarkeit eines Wassers. Die Bestimmung wird wie folgt durchgeführt. Die zu untersuchende Probe wird mit Sauerstoff angereichert, mit aeroben, nitrifikationshemmenden Mikroorganismen angeimpft und bei 293 K inkubiert. Die Zeitdauer (in Tagen) richtet sich nach der entsprechenden DIN-Norm, mit der geprüft wird:

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

BSB_n (Biolog. Sauerstoffbedarf nach n-Tagen): DIN EN 1899-1 (1998), verdünnte Proben;
BSB_n (Biolog. Sauerstoffbedarfs nach n-Tagen): DIN EN 1899-2 (1998), unverdünnte Proben;
BSB₅ (Biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen): DIN ISO 5815 (1989).

Trotz der oben genannten Vorzüge ist der BSB kein aktueller Parameter der LAWA hinsichtlich der Güteklassifizierung von Oberflächengewässern. Lediglich bei den Beurteilungsansätzen der Bundesländer zur Gewässergüte (z. B. Klassifizierung von Fließgewässern in Mecklenburg-Vorpommern) werden Grenzkonzentrationen für den BSB₅ genannt. Für die Güteklasse 1 ist dabei ein Wert von ≤ 4 mg/l O₂ einzuhalten, für die Güteklasse 2 wurde der Level bei ≤ 10 mg/l O₂ (BSB₅) festgeschrieben. Bei den Standgewässern konnten nur für Moore (0,4 mg/l O₂) und Schiefer im Rheinischen Schiefergebirge (0,35 mg/l O₂) mittlere BSB₅-Werte gefunden werden. Bei den Fließgewässern liegt der mittlere Wertebereich für die durchströmten einzelnen geologischen Formationen zwischen 0,4 mg/l O₂ und 3,4 mg/l O₂. Von den zwölf mit BSB₅-Mittelwerten ausgewiesenen Gewässerlandschaften lagen acht im Wertebereich zwischen 2,0 mg/l O₂ und 3,0 mg/l O₂ ohne einen erkennbaren Trend hinsichtlich der relevanten Lithologie.

1.10 Spontane Sauerstoffzehrung in fünf Tagen

Gegenwärtig existiert eine DIN-Vornorm zum Summenparameter "Spontane Sauerstoffzehrung (SSZ)" (O₂-Zehrung pro Stunde) als Vordruck in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Sie trägt die Bezeichnung DIN V 38408, Teil 24 (1987) und ist bisher nicht auf das Niveau eines DIN-Verfahrens erhoben worden. Ein aktuell akzeptierter Summenparameter mit der Bezeichnung "Sauerstoffzehrung in fünf Tagen" konnte nicht gefunden werden. Allerdings existieren für diesen Kennwert ältere Messwerte von Fließgewässern. Die Mittelwerte liegen mit 1,5 mg/l bis 3,0 mg/l in einem relativ engen Korridor ohne deutlichen Einfluss der umgebenden Lithologie. Lediglich im Zechstein ragt der Mittelwert mit 3,9 mg/l O₂ etwas heraus. Bei den Standgewässern konnte einzig für den Olisthostrom im Harz ein gemittelter Wert von 1,7 mg/l O₂ gefunden werden.

2. Übersicht der Summen-/Leit- und Wirkparameter

Die Anionen **Sulfat**, **Chlorid** und **Hydrogencarbonat** zählen zu den hauptsächlichsten anionischen Inhaltsstoffen von Oberflächengewässern. Sie liegen in Ionenform vor. Viele mit Kationen bildungsfähige Salze besitzen hohe Wasserlöslichkeiten, speziell die mit Haupt- und Nebenbestandteilen des Wassers kationischer Natur (Alkali- und Erdalkalimetalle; Ausnahmen: CaSO₄ und BaSO₄).

Die Alkali- und Erdalkaliumionen **Na⁺**, **K⁺**, **Mg²⁺** und **Ca²⁺** bilden die Gruppe der Hauptkationen in den Fließ- und Standgewässern. Auf Grund ihrer dominierenden Konzentrationen kön-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

nen sie den Chemismus der Gewässer und die Lebensbedingungen der Wasserorganismen maßgeblich beeinflussen. Eine Güteklassifikation der Gewässer hinsichtlich der Alkali- und Erdalkalitionen besteht seitens LAWA und UBA nicht.

2.1 Chlorid

Das Anion Chlorid kommt meist aus den Böden und dem Untergrundgestein der Einzugsgebiete, wobei es dort oft nur in Spuren auftritt. Hohe Konzentrationen an Chlorid resultieren maßgeblich aus Stein- und Kalisalzvorkommen (Carnallit, Hartsalz, Sylvinit) bzw. Abwasserleitungen der Kaliindustrie in Oberflächengewässer. Chlorid wird als NaCl aus dem Meerwasser ausgeblasen und gelangt über die Atmosphäre in die Niederschläge. Als Hintergrundwert in salzlagerfreien Einzugsgebieten wird ein Wertebereich von 10 bis 30 mg/l genannt (MERKEL und SPERLING, 1996). Chlorid ist ein für die Lebensprozesse essentielles Anion (Regulator des Wasserhaushalts und des Kationen-Anionen-Gleichgewichts in den Zellen der Lebewesen).

In der stoffbezogenen chemischen Güteklassifikation (LAWA, 1998) für Fließgewässer ist für Chlorid in der Güteklasse I ein Maximalwert von 25 µg/l zu unterschreiten, in der Güteklasse I - II ein Wert von 50 mg/l. Diese Vorgaben wurden in den Standgewässern nur bei den Auen (55 mg/l Cl⁻) leicht überschritten. In den Fließgewässern, für die diese Vorgaben eigentlich gelten, zeigte sich nur im Zechstein eine deutliche Erhöhung (Mittelwert = 56 mg/l Cl⁻, 90-er Perzentil = 74 mg/l Cl⁻). In allen anderen Gewässerlandschaften wurde die Güteklasse I - II hinsichtlich Chlorid erreicht, in den silikatischen und Mooren durchgängig die Güteklasse I.

2.2 Sulfat

Der Sulfat-Haushalt von Oberflächengewässern hängt maßgeblich von den lithologischen Gegebenheiten der Einzugsgebiete (hohe Konzentrationen bei anstehendem Anhydrit und Gips), den existierenden Gewässerverunreinigungen (kommunale und industrielle Abwässer) sowie der Menge an Schwefeloxiden in den Niederschlägen ab. Außerdem müssen aerob-mikrobielle Prozesse wie die Oxidation von Sulfid, Polysulfid, Thiosulfat oder elementarem Schwefel sowie die anaerobe Mineralisation von Schwefelorganika, vor allem Thioaminosäuren berücksichtigt werden. Stark erhöhte Sulfatkonzentrationen z. B. in versauerten Gewässern schränken die Lebensbedingungen für Wasserorganismen deutlich ein. Sulfat dient autotrophen Pflanzen und heterotrophen Bakterien als Schwefelnährstoff (Sulfat-Assimilation). Die Sulfat-Gehalte in Flusswässern liegen meist zwischen 10 und 150 mg/l (MERKEL und SPERLING, 1996, S. 99).

In der Güteklassifikation der LAWA (1998) für Fließgewässer werden hinsichtlich Sulfat für die Güteklasse I höchstens 25 mg/l, für die Güteklasse I - II 50 mg/l und für die Güteklasse II 100 mg/l akzeptiert. Während Werte bis 50 mg/l Sulfat teilweise in Sandsteinlandschaften

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

und durchweg in silikatischen Grundgebirgen und Mooren angetroffen wurden, kam es im Zechstein (90-er Perzentil mit 174 mg/l), Muschelkalk (Mittelwert mit 142 mg/l), Keuper (90-er Perzentil: 116 mg/l), den Terrassen (90-er Perzentil: 87 mg/l), in der Kreide (sandig-tonig: 90-er Perzentil: 78 mg/l, kalkig-mergelig: 90-er Perzentil: 62 mg/l) sowie im Lias&Dogger (Mittelwert: 79 mg/l) zu deutlichen Überschreitungen, die allerdings nicht anthropogen verursacht waren. Die niedrigsten Konzentrationen wurden in den silikatischen Grundgebirgslandschaften angetroffen. In den Standgewässern waren nur die Terrassen und Auen mit Mittelwerten zwischen 55 mg/l und 65 mg/l leicht auffällig (s. a. NORRA et al., 2000).

2.3 Hydrogencarbonat

Die **Hydrogencarbonat-** und besonders die **Carbonat-Ionengehalte** in Oberflächengewässern sind in der Regel gering, da Quell- und Bachwässer bereits nach kurzen Fließzeiten mit dem CO_2 der Luft ins Gleichgewicht kommen, während dieses in Flüssen und Seen vollständig ausgebildet ist. Erhöhte Hydrogencarbonatgehalte treten in Quellen und in Fließgewässern von Kalk- und Dolomitlandschaften auf, geringe in kalkarmen Buntsandstein- und Grundgebirgslandschaften. Sehr hohe Carbonat-Gehalte finden sich lediglich in Kalksinterstrecken unterhalb von HCO_3^- -haltigen Quellen. Gebundene Carbonate weisen meist nur begrenzte Wasserlöslichkeiten auf. Zudem spielen Ausfällungsprozesse aus übersättigten Lösungen und Produkte des Pflanzenstoffwechsels eine wichtige Rolle. Die Carbonatauflösung bzw. Fällung wird durch das Kalk-Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Gleichgewicht gesteuert. Die Reaktion läuft dabei an den Phasengrenzen fest-flüssig und flüssig-gasförmig (CO_2 -Eintrag) ab. Primäre Quellen sind carbonatische Gesteine biogenen Ursprungs (Korallen, Muschelschalen, marine Massenkalk, Seekreide) durch Verwitterung der carbonatischen Phasen. Andere nicht-maritime Vorkommen liegen in Form von Soda, Pottasche, Kalkstein, Marmor, Dolomit, Magnesit, Eisen-, Mangan- und Zinkspat vor. Am häufigsten vertreten sind davon die gebirgsbildenden Erdalkalicarbonate.

Hinsichtlich des Kennwerts Hydrogencarbonat existieren durch die LAWA oder das UBA keine direkten Zielvorgaben. Dadurch, dass die Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts maßgeblich den pH-Wert des Wassers beeinflusst, kann die Richtlinie Fischgewässer mit einem oberen pH-Limit von 8,9 indirekt zur Bewertung herangezogen werden. Die Hydrogencarbonatgehalte in den karbonatisch-dolomitischen Gewässerlandschaften waren verständlicherweise besonders hoch (Malm, Muschelkalk, Lias&Dogger über 200 mg/l). Aber auch in Keuper, Tertiär und Auen wurden in Fließ- und Standgewässern HCO_3^- -Gehalte zwischen 85 mg/l und 280 mg/l (Mittelwerte) statistisch bestimmt. Niedrige Konzentrationen traten wie zu erwarten vornehmlich in den silikatischen Grundgebirgslandschaften auf. Für eine ganze Reihe von Fließ- und Standgewässern fehlten die Angaben zum Hydrogencarbonat. Diese konnten teilweise über die Angaben zur Wasserhärte bzw. aus der Differenz in den Ionensummen abgeleitet werden. Die Anzahl der Messwerte für HCO_3^- ist z. B. für viele der

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

sandig-tonigen sowie alle Alpenlandschaften der Fließgewässer ungenügend. In den Standgewässern ist die Situation nicht besser.

2.4 Natrium

Natrium kommt als stark elektropositives, unedles Metall in der Natur nur in Form von Verbindungen vor. Es gehört zu den häufigsten irdischen Elementen (in der Erdkruste als Verbindungen und in den Weltmeeren gelöst). Zu den bedeutsamen Vorkommen zählen die Steinsalzlagerstätten (NaCl), das Meerwasser und Sole-Vorkommen. Von wirtschaftlichem Interesse sind außerdem NaNO_3 (Chilesalpeter) und $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (Kryolith). Zu den häufigen Natrium enthaltenden Mineralien gehören Natronfeldspat, Kalk-Natron-Flußspat und Borax. Metallisches Natrium findet in der Technik (Na-Dampflampen bzw. umgesetzt zu Na_2O_2 für Bleichzwecke) und im Labor Verwendung. Außerdem wird NaCl zur Gewinnung vieler anderer technisch wichtiger Na-Verbindungen wie Soda und NaOH eingesetzt. Dazu zählen das Solvay- und Leblanc-Verfahren sowie die Chlor-Alkali-Elektrolyse zur Herstellung von Chlorgas bzw. Salzsäure für die Großchemie.

Die Na^+ -Gehalte in Fließgewässern können zwischen 0,1 und 1500 mg/l liegen (Mittelwert ~ 40 mg/l), wobei die höheren Konzentrationen in der Regel der Tätigkeit des Menschen zuzuschreiben sind. Relevante Na^+ -Einträge in die Flüsse und Seen gehen meist von Abwässern des Salzbergbaus sowie Abschwemmungen an Auftaumitteln im Straßenverkehr aus. In den untersuchten Fließgewässern waren die Na^+ -Konzentrationen in der Regel sehr niedrig (90-er Perzentilwerte überwiegend bei ≤ 12 mg/l). Höhere 90-er Perzentilwerte bis 20 mg/l wurden nur für sandig-tonige Gewässerlandschaften (Sandbedeckung, Terrassen, Moränen, Sander) berechnet. Die höchsten Konzentrationen zeigten der Schiefer (90-er Perzentilwert: 26 mg/l) und der Zechstein (43 mg/l). Die niedrigsten Werte wurden in den silikatischen Grundgebirgslandschaften (Granit, Gneis, Kristallin) gefunden. Die Situation ist in den Standgewässern analog, wobei hier erhebliche Datenlücken zu verzeichnen sind.

2.5 Kalium

Kalium kommt auf Grund seiner hohen Reaktivität gegenüber Wasser und Affinität zu Sauerstoff in der Natur ausschließlich in Form von Verbindungen vor. Am Aufbau der Erdrinde ist Kalium mit etwa 2,4% beteiligt. Wichtige Lagerstätten von Kaliumverbindungen sind die Kalisalzlager (KCl als Sylvit und in Form von Doppelsalzen, z. B. Carnallit). Weiterhin enthalten Kalisalzlagerstätten K_2SO_4 und $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Schönit). Die wichtigsten Mineralien, die Kalium enthalten, sind Kalifeldspat und Kaliglimmer. Kalium ist durch hydrogeochemische Prozesse, vor allem durch Auflösung von Kalium enthaltenden Festphasen in den Oberflächengewässern enthalten. Einträge aus anthropogenen Quellen sind auf die Einleitung von Abwässern aus dem Salzbergbau, Oberflächenabschwemmung von Streusalzen sowie auf Anwendung von Düngemitteln (Kalisalpeter) zurückzuführen. Abwassereinleitungen

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

aus der Großchemie (KOH-Restlauge) oder der Glasindustrie (K_2CO_3 -Lösungen) spielen in letzter Zeit keine Rolle mehr.

Kalium-Ionen werden im Gegensatz zu Na^+ stark vom Böden adsorbiert, können mit NH_4^+ um Gitterplätze in Tonformationen konkurrieren. Von dort wird K^+ von den Pflanzen aufgenommen. Als Mittelwert für unbelastete Flüsse wurde eine K^+ -Konzentration von 6,5 mg/l angegeben, für Seen von 233 mg/l (MERKEL und SPERLING, 1996, S. 212/213). Regional bedingt können erhebliche Unterschiede auftreten. Die Gehalte von Kalium in Oberflächengewässern bleiben deutlich hinter denen an Natrium zurück. So enthält z. B. Meerwasser im Durchschnitt nur 0,25‰ an KCl, bezogen auf den Gehalt an NaCl. Die höchsten berechneten 90-er Perzentilwerte für K^+ in den Fließgewässern lagen bei 4 bis 6 mg/l (sandig-tonige Landschaften wie Moränen, Auen, Terrassen, sandig-tonige Kreide, aber auch Zechstein). Ansonsten wurden Mittelwerte/Mediane von 1 bis 2 mg/l berechnet. Diese Sachlage ist auch für die Standgewässer zutreffend.

2.6 Calcium

Calcium steht als häufigstes Erdalkalimetall in der zweiten Hauptgruppe und vierten Periode des Periodensystems der Elemente. Es liegt sowohl in der festen Erdkruste (3,4% Anteil) als auch in der Hydros- und Atmosphäre in seinen Verbindungen ubiquitär verteilt vor. Calcium ist somit in allen Umweltmatrizes anzutreffen. In elementarer Form tritt es in der Natur nicht auf, da es mit Luftfeuchtigkeit oder Wasser sehr schnell zu $Ca(OH)_2$ reagiert. Bereits bei Kontakt mit Sauerstoff erfolgt eine Oxidation an seiner Oberfläche zu CaO. Diese Reaktion verläuft unter Erhitzen vollständig. Calcium-Verbindungen sind Bestandteile vieler gesteinsbildender Minerale wie Alumosilikate, Silikate und Phosphate sowie von Sedimenten ($CaCO_3$, $CaSO_4$, CaO). Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Verbindungen sind Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit, Gips, Anhydrit, Phosphorit, Apatit, Flußspat und Kalkfeldspat. Meerwasser enthält etwa 0,16% an $CaSO_4$. Calcium wird in Form seiner Verbindungen als Löschkalk, Zement, Gips und Düngemittel angewendet.

In die Atmosphäre wird es in Form von Staubpartikeln aus Zementwerken, Steinbrüchen und von Bauschuttdeponien eingetragen. Durch den Niederschlag gelangt es auch in die Hydrosphäre. Die Konzentration an gelöstem Calcium in Oberflächengewässern hängt von der Art der durch- bzw. überströmten Mineral- und Sedimentphasen ab. Für die Löslichkeit bzw. Ausfällung von Ca-Verbindungen in Gewässern ist die Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts in Abhängigkeit vom CO_2 -Partialdruck entscheidend. Der Mittelwert an Ca^{2+} in Oberflächengewässern liegt ungefähr bei 15 mg/l. Die löslichkeitsbegrenzende Phase im Wasser stellt $CaSO_4$ dar (MERKEL und SPERLING, 1996). Ca^{2+} -Werte korrelieren oft recht gut mit dem Summenparameter elektrische Leitfähigkeit, da sie meist einen Großteil des kationischen Hintergrunds dafür erbringen.

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Bei der Charakterisierung von Piper-Diagrammen (PIPER, 1944) nach FURTAK und LANGGUTH werden folgende Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Werte entsprechenden Wassertypen zugewiesen:

- 80 - 100 mg/l (Summe): normal erdalkalische Wässer
- 50 - 80 mg/l (Summe): erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt
- 5 - 50 mg/l (Summe): alkalische Wässer.

In den untersuchten Fließgewässern konnten die Landschaften wie folgt zugeordnet werden:

- 90-er Perzentil ≤ 10 mg/l Ca^{2+} : Moore, Lias&Dogger, Buntsandstein, Rotliegendes, Gneis, Kristallin
- 90-er Perzentil > 10 mg/l und ≤ 50 mg/l: Schiefer, Granit, Molassealpen, Diabas (Harz)
- 90-er Perzentil > 50 mg/l und ≤ 100 mg/l: Moränen, Sander, Kreide (sandig-tonig), Malm, Muschelkalk, Keuper, Grundgebirge Kalk, Flyschalpen, Kalkalpen
- 90-er Perzentil > 100 mg/l: Kreide (kalkig) und Zechstein.

Damit zeigten wie zu erwarten die ohnehin calciumhaltigen Formationen (mit CaCO_3 bzw. CaSO_4) die höchsten Gehalte an gelöstem Calcium.

2.7 Magnesium

Magnesium gehört wie Calcium zu den Erdalkalimetallen und ist am Aufbau der Erdkruste wesentlich beteiligt (ca. 1,92 %). Als unedles Metall kommt es in der Natur ausschließlich in Form von Verbindungen als Carbonat, Sulfat, Silikat und Chlorid vor. Die wichtigsten Carbonate sind Magnesit und Dolomit (Mg-Ca-Doppelcarbonat). Bei den Silikaten besitzt das Olivin die größte Verbreitung. Zu den Sulfaten des Magnesiums gehören Kainit und Kieserit (in Salzlagerstätten) sowie Bittersalz (gelöst in Mineralwässern). MgCl_2 kommt als Chlorcarallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ebenfalls in Salzlagerstätten vor. Magnesium besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Es ist aber an der Luft ziemlich beständig, da es sich mit einer dünnen aber sehr dichten Oxidhaut zu überziehen vermag, die das darunterliegende Metall vor einer weiteren Oxidation schützt. Magnesium ist als Metall ein wichtiger Bestandteil von Legierungen zur Erreichung niedriger Dichten, die speziell im Flugzeug- und Leichtmetallbau von Interesse sind. Weiterhin findet es in der Metallurgie Anwendung als starkes Reduktionsmittel. MgO wird bei der Herstellung von feuerfesten Materialien als Komponente eingesetzt.

Von den hier genannten Anwendungszwecken geht kaum ein relevanter Eintrag in die aquatische Umwelt aus. Dieser ist aus anthropogenen Quellen lediglich auf Abschwemmungen von Mg-haltigen Düngemitteln wie $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und Abwässer der Kalisalzindustrie, die meist auch gelöstes MgCl_2 enthalten, beschränkt. Die Wasserlöslichkeit von MgCl_2 ist mit 545 g/l bei 293 K sehr hoch. Der durchschnittliche Gehalt an Mg^{2+} in Süßwässern liegt bei 4 mg/l, kann zwischen 0,5 und 50 mg/l schwanken. Der Einfluß von anthropogen eingetragenem Mg^{2+} auf die Aktivität und Lebensbedingungen von Wasserorganismen ist nicht besonders groß. Beim Magnesium ist eine Aufspaltung der berechneten 90-er Perzentilwerte in zwei Gruppen sinn-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

voll, die erste mit Konzentrationen bis 15 mg/l und die zweite ≥ 15 mg/l. Die überwiegende Anzahl an Fließgewässerlandschaften ist der ersten Gruppe mit den niedrigen Gehalten zuzuordnen. Zur zweiten Gruppe zählen die Flyschalpen, Tertiär (Mittelwert), Keuper und Zechstein. Diese Zuordnung ist auf die Standgewässer übertragbar, wobei hier zum Teil erhebliche Defizite an verfügbaren Daten vorliegen. Für die generelle Bewertung der Alkali- und Erdalkalitionen hinsichtlich ihrer Gehalte in den einzelnen Gewässerlandschaften können die entsprechenden Piper- und weiteren Korrelationsdiagramme genutzt werden (Anlage 4).

2.8 Nährstoffe

N-Gesamt, Nitrat-N, Nitrit-N, Ammonium-N, Gesamtphosphat-P und Orthophosphat. Stickstoff- sowie Phosphorverbindungen stellen in Oberflächengewässern die wichtigsten Nährstoffe dar und können die Eutrophierung maßgeblich fördern.

2.8.1 Gesamt-Stickstoff

Der Gesamt-Stickstoff umfasst die im Wasser vorhandenen anorganischen und organischen Stickstoffverbindungen, wobei der organisch gebundene Stickstoff überwiegend aus biogenen Quellen entstammt und in suspendierter Form vorliegt. Eine toxische Wirkung geht von diesem nicht aus. Anthropogene N-organische Substanzen wie N-haltige organische Dünge- und Pflanzenschutzmittel sowie Insektizide bedürfen einer gesonderten Einschätzung, ebenso N-haltige organische Komplexbildner wie EDTA und Zwischenprodukte der Farbstoffindustrie. Die Verteilung der relevanten Stickstoff-Verbindungen in der Biosphäre und deren jährliche Umwälzung in den Umweltmatrizes kann der Übersicht von GREENWOOD und EARNSHAW (1990, S. 523) entnommen werden (Umweltzyklus des Stickstoffs).

Die stoffbezogene chemische Gewässergüteklassifizierung der LAWA (1998) gibt für die Güteklasse I - II hinsichtlich N-Gesamt einen einzuhaltenden Level von 1,5 mg/l vor. Für die Güteklasse II beträgt der zulässige Gehalt 3 mg/l. Für die Standgewässer wurden für den Kennwert N-Gesamt nur sehr wenige Daten aufgefunden. Die berechneten Mittelwerte lagen für Seen in Moränengebieten bei 0,91 mg/l (90-er Perzentil bei 1,09 mg/l) und im Rotliegenden bei 1,12 mg/l (90-er Perzentil bei 1,77 mg/l). Für Seen des Harzes und des Rheinischen Schiefergebirges (Altbergbau) wurden Mittelwerte von 1,2 mg/l bzw. 2,5 mg/l (90-er Perzentil 2,9 mg/l) ermittelt. In den betrachteten Fließgewässern lagen die Mittelwerte für N-Gesamt mit Ausnahme der Terrassen (6,4 mg/l als einziger Mittelwert für diese Formation in der Pulsnitz/Sachsen) in allen Gewässerlandschaften bei ≤ 3 mg/l. Geringe Mittelwerte wurden in Sandsteinlandschaften (Buntsandstein und Rotliegendes: $\leq 1,5$ mg/l), Mooren ($\approx 1,4$ mg/l) sowie im silikatischen Grundgebirge (Granit und Gneis: $\leq 1,3$ mg/l; 90-er Perzentil 1,6 mg/l) gefunden. Die mittleren Werte in den anderen Gewässerlandschaften lagen zwischen 1,5 mg/l und 3 mg/l. Keine Daten wurden für die Fließgewässerlandschaften Sandbedeckung, Tertiär, Sander, Auen, Lias & Dogger (sandig-tonige Landschaften), Malm, Muschelkalk, Molasse-,

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Kalk- und Flyschalpen (karbonatisch-dolomitische Landschaften) sowie für kalkige Kreide und Grundgebirge-Kalk (kalkig-tonige Landschaften) gefunden.

2.8.2 Nitrat-Stickstoff

NO_3^- ist das Anion der Salpetersäure bzw. ihrer Salze. Nitratverbindungen sind in der Regel sehr gut wasserlöslich. Nitrat ist in Oberflächengewässern als natürliches Stoffwechselprodukt der Nitrifikation in mäßigen Konzentrationen vorhanden. Wie jüngste Untersuchungen in den USA gezeigt haben, trägt auch das natürliche Grundgestein, welches teilweise beachtliche Stickstoffgehalte aufweisen kann, zur Nitratfracht in den Oberflächengewässern bei. So enthalten die an der Erdoberfläche liegenden Gesteine sedimentären Ursprungs bzw. mit metamorpher Überprägung etwa 20% der globalen Stickstoffvorkommen. Dieser geologisch determinierte Stickstoff bildet eine große, aber bisher weitgehend unbeachtete Quelle für Nitrat in den Oberflächengewässern. Analysen ergaben die höchsten N-Gehalte in Phyllit, gefolgt von Schiefer, Glimmerschiefer und Breccie. Während Schiefer sowohl organisch als auch anorganisch gebundenen Stickstoff enthält, dominiert in den anderen Gesteinen der anorganisch gebundene Stickstoff. Der Eintrag in die Oberflächengewässer erfolgt offensichtlich weitgehend durch die natürliche Gesteinsverwitterung.

“Als natürlicher Nitrat-Level in kleinen Fließgewässern können Werte zwischen 1 mg/l (Gebirge) und 20 mg/l (Flachland) angesehen werden“ (MERKEL und SPERLING, 1996, S. 124). Insbesondere in Quellen ist Nitrat mengenmässig meist die wichtigste N-Verbindung. In den Fließgewässern können sich Ammonium und Nitrit autoxidativ in Nitrat umsetzen. Als weitere Ursachen der Nitratbelastung sind Auswaschungen von Düngemitteln, Kläranlagen- und Schlachthofabläufen sowie Niederschläge einzuordnen. Nitrat wirkt selbst bei erhöhten Konzentrationen in der aquatischen Umwelt (10 mg/l) kaum schädigend auf Wasserorganismen (s. Tabelle 7). Dagegen können Säuglinge bei hohen Nitratgehalten in Trink- und Speisezubereitungswässern an Blausucht erkranken. Der Nitrat-Grenzwert liegt in der TVO-BRD (1990) und in der neuen E.U.-TW (1998) übereinstimmend bei 50 mg/l. Dieser Level ist identisch mit dem Leitwert der WHO für Trinkwasser. Nach der stoffbezogenen chemischen Fließgewässergüteklassifikation der LAWA (1998) werden für den Nitrat-N in der Güteklasse I maximal 1 mg/l zugelassen, in der II höchstens 2,5 mg/l, was 11 mg/l an Nitrat entspricht (s. oben: MERKEL und SPERLING, 1996, S. 124).

In den Standgewässern der geologischen Formationen Sandbedeckung, Moränen, Moore, Buntsandstein, Keuper, Rotliegendes, Schiefer, Diabas/Basalt, Kalk- und Flyschalpen sowie im Olisthostrom (Harz), Granit und Gneis (Erzgebirge) konnten Messwerte für NO_3^- -N zur Bewertung herangezogen werden. Alle berechneten Median- und Mittelwerte lagen unterhalb von 1 mg/l Nitrat-N. Ausnahmen bildeten nur das Olisthostrom (Harz) mit 4,6 mg/l als Mittelwert und 4,9 mg/l als Median sowie der Erzgebirge-Gneis mit 1,3 mg/l als Mittelwert und Median. 90-er Perzentilwerte < 1 mg/l ergaben sich für Standgewässer in Moränen, Mooren, Dia-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

bas/Basalt, Kalk- und Flyschalpen sowie im erzgebirgigen Granit. In den Messstellen der Fließgewässer zeigte sich folgendes Bild (Tabelle 3):

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Tabelle 3: Ergebnisse der statistischen Bearbeitung der Messwerte für Nitrat-N und Einordnung der Resultate bezogen auf die Fließgewässerlandschaften

Nitrat-N ≤ 1 mg/l (LAWA-Güteklasse I)	1 mg/l < Nitrat-N ≤ 2,5 mg/l (LAWA-Güteklasse I - II)	Nitrat-N > 2,5 mg/l (Güteklasse II und schlechter)
Moränen (Mw., Med., 90°P.)	Sandbedeckung (Mw., 90°P.)	Tertiär (Mw.)
Sander (Mw., Med., 90°P.)	Löß (Mw., Med., 90°P.)	Terassen (Mw., Med., 90°P.)
Moore (Mw., Med., 90°P.)	Buntsandstein (Mw., Med., 90°)	Kreide, kalkig (Mw., Med., 90°)
Kalkalpen (Mw., Med., 90°P.)	Muschelkalk (Mw.)	Lias-Dogger (Mw., Med., 90°)
Flyschalpen (Mw., Med.)	Keuper (Mw., Med., 90°P.)	Malm (Mw., 90°P.)
Kristallin (Mw., Med., 90°P.)	Rotlieg./Vulk. (Mw., Med., 90°)	Rotlieg./Sed. (Mw., Med., 90°P.)
Kreide/sandig (Mw., Med., 90°)	Gneis (Mw., Med., 90°P.)	Zechstein (Mw. Med., 90°P.)
	Diabas-Basalt (Mw., Med., 90°)	Grundgeb. Kalk (Mw.)
	Diabas/Harz (Mw., Med., 90°)	Molassealpen (Mw., Med., 90°)
	Granit (Mw., Med., 90°P.)	
	Granit/Erzgeb. (Mw., Med.)	
	Gneis/Erzgeb. (Mw., Med., 90°)	
	Schiefer/RSG. (Mw., Med., 90°)	
	Schiefer/Erzgeb.(Mw. Med. 90°)	

Legende zur Tabelle 14:

Mw.: Mittelwert, Med.: Median, 90°P.: 90-er Perzentil-Wert (statistische Parameter zutreffend für den genannten Bereich), RSG: Rheinisches Schiefergebirge

Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen für die Gehalte an Nitrat-N zunächst ein wenig befriedigendes Bild hinsichtlich der hohen Zahl an statistischen Werten in neun Gewässerlandschaften mit einer Güteklasse II und schlechter. Ein Weglassen dieser hätte allerdings die Datenlage z. B. bei den Schwermetallen noch weiter ausgedünnt. Da die Messstellen hinsichtlich anderer Kennwerte als kaum anthropogen belastet eingestuft werden konnten, wurden ihre Daten letztendlich für die Auswertung übernommen. Wie die Einstufung zeigt, existiert keine Abhängigkeit zwischen dem NO₃⁻-N-Gehalt und der geologischen Prägung der Gewässerlandschaften. Die vorliegende Nitrat-Situation spiegelt eigentlich nur die generelle Sachlage in den Niederschlägen, im Grund- und Quellwasser sowie in den global land- und forstwirtschaftlich beeinflussten Gewässern der Bundesrepublik Deutschland wider. Dies ist ein allgemeines Problem der Umwelt- und Gewässerschutzpolitik, das nicht durch rein standortbezogene Massnahmen gelöst werden kann.

2.8.3 Nitrit-Stickstoff

NO₂⁻ ist das Anion der salpetrigen Säure bzw. ihrer Salze. Viele Nitritverbindungen sind gut wasserlöslich [außer AgNO₂ oder Ba(NO₂)₂]. Ihre thermischen Stabilitäten variieren jedoch sehr stark. Nitrit ist ein natürliches Zwischenprodukt bei der mikrobiellen Oxidation des

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Ammoniums zu Nitrat. Die Umkehrreaktion ist als Nitrit-Quelle unbedeutend. Das im Zuge der Nitrifikation gebildete

Nitrit wird in der Regel schnell zu Nitrat umgesetzt, wenn keine hemmenden Substanzen oder Prozesse wirksam sind. Im Gleichgewichtszustand zwischen NH_4^+ und NO_3^- bei der Nitrifikation stellt Nitrit ein kurzlebigen Zwischenprodukt dar. Die dabei auftretenden Konzentrationen bleiben auf geringem Niveau und haben kaum Einfluss auf die Wassergüte. Steigt die Ammonium-Konzentration jedoch sprunghaft an (bei gleichzeitigem Anstieg von pH-Wert und Temperatur), dann kann die Nitrifikation so schnell ablaufen, dass fischtoxische Nitrit-Gehalte erreicht werden. Die Nitrit-Toxizität ist beispielsweise auch vom Chlorid-Gehalt des Wassers abhängig (Wirkung auf Salmoniden und Weißfische). Für den Menschen besteht bei hohen Nitritgehalten im Trinkwasser ein erhöhtes Krebsrisiko. Nach E.G.-TW beträgt der einzuhaltende Parameterwert für Nitrit im Trinkwasser 0,5 mg/l, in der zur Überarbeitung anstehenden deutschen TVO sind es 0,1 mg/l. Dagegen beträgt der WHO-Leitwert für NO_2^- im Trinkwasser 3 mg/l.

Nach der Richtlinie Fischgewässer liegen die relevanten Wirkkonzentrationen an Nitrit z. B. für Salmoniden bei 10 $\mu\text{g/l}$, für Cypriniden bei 30 $\mu\text{g/l}$. Nach der stoffbezogenen chemischen Güteklassifikation für Fließgewässer (LAWA, 1998) wird für die Güteklasse I ein maximaler NO_2^- -N-Gehalt von 10 $\mu\text{g/l}$ zugelassen, für die Güteklasse I - II von maximal 50 $\mu\text{g/l}$. Nitrit-N-Werte konnten mit Ausnahme von Sandbedeckung, Auen, Marsch, sandige Kreide, Muschelkalk, Kalk- und Flyschalpen und Schiefer (Harz) für Fließgewässerlandschaften ermittelt und statistisch ausgewertet werden.

Mit Ausnahme der 90-er Perzentil-Werte in Löß, Rotliegendem (Sediment) und Zechstein lagen die Nitrit-N-Werte der statistischen Kennwerte Mittelwert, Median und 90-er Perzentil für alle verbliebenen Fließgewässerlandschaften unterhalb von 50 $\mu\text{g/l}$ (Güteklasse I - II). Im Löß, Rotliegendem (Sediment) und Zechstein wurden 90-er Perzentil-Werte zwischen 54 $\mu\text{g/l}$ und 85 $\mu\text{g/l}$ gemessen, was Gewässergüteklasse II entspricht. In den Standgewässern war die Zahl der nutzbaren Messstellen und Messwerte relativ gering. 90-er Perzentil-Werte zwischen 50 $\mu\text{g/l}$ und 100 $\mu\text{g/l}$ traten nur im Bereich des Olisthostroms (Harz) auf. Die drei statistischen Kennwerte für die anderen Landschaften von Standgewässern lagen ausnahmslos im Bereich von $\leq 50 \mu\text{g/l}$ Nitrit-N. Es kann konstatiert werden, dass die Gewässergüteklasse I - II von den allermeisten der anthropogen wenig beeinflussten Gewässern erreicht wird. In neun der mit Messwerten ausgestatteten Gewässerlandschaften wurde die Güteklasse I (NO_2^- -N $\leq 10 \mu\text{g/l}$) bei den drei statistischen Parametern erreicht.

2.8.4 Ammonium-Stickstoff

NH_4^+ bildet als einwertiges Kation des Ammoniak-Moleküls zahlreiche Verbindungen aus. Sie sind in der Regel sehr gut wasserlöslich. NH_4^+ wird in wässriger Phase beim mikrobiellen

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Abbau von vorhandenen oder eingeleiteten stickstoffhaltigen Substanzen (Proteine, Harnstoff-Derivate, Aminosäuren, Aminozucker) gebildet. Auch von natürlich entstehender Biomasse wird es ständig in kleinen Mengen freigesetzt. Unter anaeroben Bedingungen, z. B. im Bodenschlamm oder Sediment von Gewässern kann NH_4^+ mikrobiell aus Nitrat gebildet werden (Nitratammonifikation). Die dabei freigesetzten Mengen sind jedoch relativ gering. In Fließgewässern mit naturnahen Bedingungen tritt Ammonium wenn überhaupt, dann nur in Spuren auf. Das trifft ebenso auf die Quellwässer, abgesehen von Sumpfquellen, zu. Hohe Konzentrationen werden dagegen durch industrielle (Lebensmittelhersteller), kommunale und landwirtschaftliche (Gülle) Abwässer verursacht. Hinzu kommen noch Abschwemmungen von ammoniumhaltigen Düngemitteln von den Feldern. NH_4^+ wird auch aus der Atmosphäre über Niederschläge in Gewässer eingetragen. Bei steigendem pH-Wert und Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen NH_4^+ und NH_3 zugunsten des fischtoxischen Ammoniaks. Bereits NH_3 -Gehalte von $10 \mu\text{g/l}$ können die Fischbrut und empfindliche Fischarten schädigen (Forellen ab $600 \mu\text{g/l}$). Ammonium selbst begünstigt die Eutrophierung von Gewässern und fördert somit stark das Wachstum der nitrifizierenden Bakterienmasse.

Der Indikatorparameter- bzw. Grenzwert für Ammonium ist sowohl in der E.G.-TW (1998) als auch in der deutschen TVO (1990) bei $0,5 \text{ mg/l}$ festgesetzt worden. Nach der LAWA-Güteklassifikation für Fließgewässer (1998) wird für $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in der Güteklasse I ein Maximalgehalt von $40 \mu\text{g/l}$ zugelassen, in der Güteklasse I - II von $100 \mu\text{g/l}$ und in der Klasse II von $300 \mu\text{g/l}$.

2.9 Der Gesamt-Phosphor

Der Gesamt-P spaltet sich in Gewässern in vier verschiedene Fraktionen auf: ungelöste anorganische und organische sowie gelöste anorganische und organische Phosphorverbindungen. Den Übergangsbereich zwischen gelösten und ungelösten P-Verbindungen bilden kolloidale und höhermolekulare organische P-Verbindungen. Phosphor tritt in der Natur aufgrund seiner hohen Reaktivität in keiner seiner drei Modifikationen elementar, sondern stets in der Oxidationsstufe +5 auf. In der Natur kommt Phosphor anorganisch gebunden als Salze der Phosphorsäure (Phosphate) vor. Die in der Erdkruste mit ca. 0,13 % P vorkommenden anorganischen Phosphorverbindungen wie Apatit und Phosphorit sind nur sehr wenig wasserlöslich. Dagegen werden Polyphosphate in der Natur ausschließlich von Organismen gebildet. In den naturnahen Gewässern tritt Phosphat in freier und gebundener Form nebeneinander auf, wobei die Gesamtkonzentration hier oft nur im $\mu\text{g/l}$ -Bereich liegt. In anthropogen unbelasteten Gewässern dominieren die PO_4^{3-} -fremden Fraktionen an Phosphorverbindungen. Phosphor ist für alle Organismen ein wichtiger Nährstoff sowie Bestandteil der zellulären Strukturen. Lebenswichtige Funktionen besitzt er innerhalb des Stoffwechsels (Energiehaushalt) und als DNS-Bestandteil (Erbgutträger).

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Viele Oberflächengewässer enthalten gelösten Phosphor aus anthropogenen Quellen (Exkremamente, P-haltige Pflanzenschutzmittel, Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sowie spezielle Komplexbildner). Generell sind Abwässer ohne biologische Endreinigungsstufe die Haupteintragsquellen für Phosphorverbindungen. Hinzu kommen Abschwemmungen an P-haltigen Düngemitteln. Neben Stickstoff wird auch Phosphor als Nährstoff für den Aufbau der pflanzlichen Biomasse benötigt. Die in anthropogen unbeeinflussten Gewässern niedrige P-Gesamtkonzentration begrenzt damit als Limitierungsfaktor das Wachstum von Wasserpflanzen. Durch anthropogene Zufuhr kann der Phosphor zum Haupteutrophierungsfaktor werden. Phosphorverbindungen können zahlreiche Übergangs- und Schwermetalle sowie Radionuklid-Ionen aus Sedimenten remobilisieren. Natürlich gebildete Phosphorverbindungen sind nicht toxisch wirksam, während bestimmte synthetische P-organische Verbindungen wie z. B. Phosphorsäureester hochtoxisch sein können. Deren Wirkungspalette reicht von Pflanzenschutzmitteln über Insektizide bis hin zu chemischen Kampfstoffen (Sarin, Tabun, VX).

In der stoffbezogenen chemischen Fließgewässerklassifikation der LAWA (1998) ist für den Gesamt-P bei Güteklasse I ein Level von $\leq 50 \mu\text{g/l}$, für die Güteklasse I - II von $\leq 80 \mu\text{g/l}$ einzuhalten. Dies steht in Übereinstimmung mit den Anforderungen der LAWA an Standgewässer, wo für die Einstufung "mesotroph" u. a. ein Gesamt-P-Gehalt von $\leq 45 \mu\text{g/l}$ gefordert wird. Für Salmoniden und Cypriniden liegen die relevanten Wirkkonzentrationen durch P_{ges} bei $65 \mu\text{g/l}$ bzw. $130 \mu\text{g/l}$. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse der statistischen Datenauswertung nach der Güteklassifikation der LAWA (1998, S. 26) für P-gesamt und Fließgewässer als Übersicht dargestellt, in der Tabelle 16 die für Standgewässer (vorläufige LAWA-Richtlinie für stehende Gewässer, 1998, S. 44):

Tabelle 4: Ergebnisse der statistischen Bearbeitung der Messwerte für P-Gesamt und die Einordnung der Resultate bezogen auf die Fließgewässerlandschaften

Pges. $\leq 50 \mu\text{g/l}$ (LAWA-Güteklasse I)	$50 \mu\text{g/l} < \text{Pges.} \leq 80 \mu\text{g/l}$ (LAWA-Güteklasse I - II)	Pges. $> 80 \mu\text{g/l}$ (Güteklasse II und schlechter)
Kreide, kalkig (Mw.)	Moore (Mw., Med., 90'P.)	Terassen (Mw., Med., 90'P.)
Rotliegendes/Sedim. (Mw., Med.)	Moränen (Med., 90'P.)	Sander (Mw., Med., 90'P.)
Grundgebirge Kalk (Mw.)	Löß (Mw., Med.)	Lias&Dogger (Mw., 90'P.)
Kalkalpen (Mw., Med., 90'P.)	Buntsandstein (Mw., Med.)	Malm (Mw., Med., 90'P.)
Molassealpen (Mw., Med.)	Keuper (Mw., Med., 90'P.)	Zechstein (Mw., Med., 90'P.)
Schiefer/RSG (Mw., Med., 90')	Rotlieg./Vulkanite (Mw., Med.)	Granit (Mw., Med., 90'P.)
Gneis/Erzgeb. (Mw., Med., 90')	Schiefer (Mw., Med.)	Diabas/Harz (Mw., Med., 90')
Granit/Erzgebirge (Mw., Med.)	Gneis (Mw., Med.)	
Schiefer/Erzgeb. (Mw., Med. 90')	Diabas-Basalt (Mw., Med.)	
Kristallin (Mw., Med., 90'P.)	Flyschalpen (Mw., Med.)	

Legende zur Tabelle 4:

Mw.: Mittelwert, Med.: Median, 90'P.: 90-er Perzentil-Wert (statistische Parameter zutreffend für den genannten Bereich); RSG: Rheinisches Schiefergebirge

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Tabelle 5: Gehalte an Gesamt-P in Standgewässern, statistisch aufbereitet

≤ 15 µg/l Pges. (oligotroph)	15 µg/l < Pges. ≤ 45 µg/l (mesotroph)	45 µg/l < Pges. < 85 µg/l (beginnend eutroph)
Kalkalpen (Mw., Med.)	Kalkalpen (90°P.)	-
-	Moränen (Mw., Med.)	Moränen (90°P.)
-	Moore (Mw., Med.)	Moore (90°P.)
-	Rotliegendes (Mw., Med.)	Rotliegendes (90°P.)
-	Olisthstrom/Harz (Mw., Med.)	Olisthstrom/Harz (90°P.)
-	Diabas-Basalt (Mw., 90°P.)	-
-	Flyschalpen (Mw., Med., 90°P.)	-
Schiefer (Mw., Med., 90°P.)	Schiefer/RSG (Mw., Med., 90°P.)	-
-	Granit/Erzgeb. (Mw., Med., 90°P.)	-
-	Gneis/Erzgeb. (Mw., Med., 90°P.)	-

Legende zur Tabelle 16:

Mw.: Mittelwert, Med.: Median, 90°P.: 90-er Perzentil-Wert (statistische Parameter zutreffend für den genannten Bereich); RSG: Rheinisches Schiefergebirge

2.9.1 Orthophosphat-Phosphor

Das PO_4^{3-} -Anion leitet sich von der ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 ab. Die primären Salze dieser Säure sind alle wasserlöslich, während sich von den sekundären und tertiären Orthophosphaten nur die Alkalisalze in Wasser lösen. Die gelösten Phosphorverbindungen umfassen das direkt pflanzenverfügbare Orthophosphat sowie verschiedene Polyphosphate und einige lösliche P-Organika. Quellwässer enthalten aufgrund der geringen Löslichkeit von natürlichen Phosphormineralien meist nur Spuren an Orthophosphat. In unbelasteten Fließgewässern sind die PO_4^{3-} -Gehalte ebenfalls sehr gering (10 bis 60 µg/l). In Böden und Sedimenten (außer Sanden) kann Orthophosphat durch Adsorption und Anionenaustausch zurückgehalten werden. Orthophosphat dominiert den Gesamtphosphorgehalt von Abwässern (Gehalte bis zu mehreren mg/l). Daher kann Orthophosphat als Leitkennwert für Abwassereinleitungen herangezogen werden. Außerdem erhöhen Abschwemmungen an phosphathaltigen Düngemitteln den Level an Gesamt-Phosphor in den Gewässern. Insgesamt wird der Phosphathushalt von Fließgewässern weitgehend durch anthropogene Verunreinigungen bestimmt. Geogene Einflüsse in Einzugsgebieten treten oft ganz in den Hintergrund. Orthophosphat selbst ist nicht toxisch. Ein zu hohes Dargebot kann die Lebensbedingungen für bestimmte Wasserorganismen wie Fische durch massive Eutrophierungsprozesse ent-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

scheidend verschlechtern. Die Situation kann durch die Ausbildung von Massenpopulationen an Algen sowie die Abgabe von Algentoxinen in die Gewässer bis auf den Menschen und die Tiere negativ zurückwirken.

In der stoffbezogenen chemischen Gewässergüteklassifikation der LAWA (1998) werden für die Güteklasse I Werte $\leq 20 \mu\text{g/l}$ ortho- $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, für die Güteklasse II $\leq 100 \mu\text{g/l}$ gefordert. Für die berücksichtigten Standgewässer wurde o- $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ durchgängig zwischen $1 \mu\text{g/l}$ (Nachweisgrenze) und $20 \mu\text{g/l}$ gefunden. Damit liegt in diesen Gewässern keine anthropogene Belastung oder biogene Massenproduktion an Phosphat vor. Die Resultate der statistischen Auswertung hinsichtlich o-Phosphat-P in den Fließgewässern sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse der statistischen Bearbeitung der Messwerte von o-Phosphat-P und Einordnung der Resultate bezogen auf die Fließgewässerlandschaften

o-$\text{PO}_4^{3-}\text{-P} \leq 20 \mu\text{g/l}$ (LAWA-Güteklasse I)	$20 \mu\text{g/l} < \text{o-PO}_4^{3-}\text{-P} \leq 40 \mu\text{g/l}$ (LAWA-Güteklasse I - II)	o-$\text{PO}_4^{3-}\text{-P} > 40 \mu\text{g/l}$ (LAWA-Güteklasse II u. schlechter)
Moränen (Mw., Med.)	Sandbedeckung (Mw.)	Löß (Mw., Med., 90'P.)
Moore (Mw., Med., 90'P.)	Terassen (Mw., Med.)	Lias&Dogger (Mw., 90'P.)
Keuper (Mw., Med.)	Sander (Mw., Med.)	Malm (Mw., Med., 90'P.)
Rotlieg./Sediment (Mw., Med.)	Buntsandstein (Mw., Med.)	Rotlieg./Vulkanite (Mw., 90'P.)
Granit (Mw., Med.)	Schiefer (Mw., Med.)	Zechstein (Mw., Med., 90'P.)
Kalkalpen (Mw., Med., 90'P.)	Gneis (Mw., Med.)	Diabas-Basalt (Mw., Med., 90')
Schiefer/RSG (Mw., Med., 90')	Flyschalpen (Mw., Med.)	
	Molassealpen (Mw., Med.)	
	Diabas/Harz (Mw., Med.)	
	Gneis/Erzgeb. (Mw., 90'P.)	
	Granit/Erzgeb. (Mw., Med.)	
	Schiefer/Erzgeb. (Mw., Med.)	
	Kristallin (Mw., Med., 90'P.)	

Legende zur Tabelle 6:

Mw.: Mittelwert, Med.: Median, 90'P.: 90-er Perzentil-Wert (statistische Parameter zutreffend für den genannten Bereich); RSG: Rheinisches Schiefergebirge

3. Schwermetalle, Arsen und Kupfer

Übergangs- und Schwermetalle wie Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink gehören normalerweise zu den Spurenelementen in Oberflächengewässern ($c \leq 0,1$ bis 1 mg/l). Ihr Ursprung kann sowohl geogener als auch anthropogener Natur sein. Im Mittel- und Unterlauf großer Flüsse summieren sich meist die Anteile aus den unterschiedlichen Quellen. Die Metallionen werden zum Teil in erheblichem Umfang an Schwebstoffen und Partikeln gebunden transportiert (besonders ausgeprägt bei Pb, Cd, Zn, Hg) sowie in lebenden Organismen angereichert (As, Pb, Hg). Außerdem können sie sich massiv in Sedimenten aufkonzentrieren. Viele der chalcogen-gebundenen Elemente (als Sulfide, Selenide, Telluride) sind in der Regel im ungebundenen (ionischen) Zustand toxisch. Einige von ihnen können Wasserstoff- und Organylverbindungen (auch mikrobiell katalysiert) ausbilden, die auch in den Luftpfad übergehen. Dazu zählen die metallischen Elemente/Modifikationen des As, Sb, Pb, Hg, Ni und Cu.

3.1 Arsen

Arsen tritt im Wasser überwiegend in der Oxidationsstufe +5 als H_2AsO_4^- - und HAsO_4^{2-} - Anionen der Arsensäure auf. Die Oxidationsstufe +3 (als Anionen von H_3AsO_3) spielt in Oberflächengewässern in der Regel keine Rolle, sondern erst unter deutlich reduzierenden Bedingungen (anaerobes Grundwasser). Alle genannten Anionen sind sehr gut wasserlöslich und daher auf dem Wasserpfad hoch mobil. In bestimmten Fällen müssen auch As-organische Verbindungen berücksichtigt werden, die durch mikrobielle Bioalkylierung anorganischer Arsen-Spezies gebildet werden können (As-Oxidationsstufe -3). Arsen und einige seiner Verbindungen sind mittlerweile in allen Umweltmatrizes beinahe ubiquitär verbreitet. Dazu hat die bergbauliche Gewinnung, industrielle Anwendung und nachfolgend die oxidative Umwandlung mikrobiell gebildeter, leicht flüchtiger Di- und Trimethylarsine in der Atmosphäre zu Kakodylsäure beigetragen, wodurch der irdische Redoxkreislauf der Arsenverbindungen geschlossen wird.

Wichtigste Arsen-Minerale sind die Sulfide (Arsenkies, Enargit, Realgar, Auripigment), die im Gegensatz zu den Oxiden (z. B. Arsenolith) und As-Organika nur eine geringe Toxizität besitzen. So können erhöhte As-Konzentrationen aus dem Kontakt von Wasser mit ungestörten Keuperformationen resultieren. Zudem ist Arsen in der Lage, Eisen, Silizium und Aluminium im Kristallgitter silikatischer Minerale zu ersetzen. Örtlich hat die natürliche Imprägnierung sandig-kiesiger Quartärsedimente mit As-haltigen Eisenoxihydroxiden aus arsenhaltigen Thermalwässern zu erhöhten As-Gehalten geführt. Zudem kommt Arsen in Phosphaterzen vor und reichert sich im Verlauf von Aufbereitungsprozessen in Phosphatdüngemitteln und phosphathaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln an. Erhebliche Arsenmengen können in Kohlelagerstätten enthalten sein. Als Hauptquellen der anthropogen bedingten Arsen-Freisetzung in

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

die Umwelt sind die Verhüttung von Erzen, die Energieerzeugung aus fossilen Kohlenstoffträgern und die Zementindustrie zu nennen. Eine hohe Relevanz hinsichtlich der Freisetzung von As in die Umwelt besitzt neben den Kohlenkraftwerken der Vulkanismus. As(III)-Verbindungen sind human- und ökotoxikologisch wesentlich stärker wirksam als die des As(V). Arsen ist in Spuren Mengen für Lebensprozesse essentiell. Anthropogen gering belastete und aus relativ As-freien geologischen Formationen gespeiste Fließgewässer weisen im Mittel Arsengehalte zwischen 0,3 und 3,5 µg/l auf (BRENK, 1997; FERGUSON, 1990; MERKEL und SPERLING, 1998).

3.2 Blei

Blei tritt hauptsächlich in den Oxidationsstufen +2 und +4 auf, kommt in wässriger Phase meist in der Stufe +2 vor. Die Menge des löslichen Bleis hängt vom pH-Wert, dem Redox-Potential sowie der Grundmineralisierung des Wassers ab. Die natürlichen Hintergrundbereiche sind in der Regel zwischen 5 und 50 ng/l (FERGUSON, 1990) anzusetzen. SCHUDOMA (1994) nennt 0,4 bis 1,7 µg/l. Der Transport erfolgt überwiegend in kolloidgebundener Form, so dass Ablagerungen in Sedimenten weit verbreitet sind. Gediogenes Blei ist in der Natur relativ selten. Hauptminerale sind PbS (massive Sulfiderzkörper: Galenit), PbSO₄ (Anglesit) und PbCO₃ (schichtgebunden in Carbonatgestein: Cerussit). Bleierze sind gewöhnlich Misch-erze und können unterschiedliche Mengen an Ag, Zn, Cu, As, Sb und auch Bi enthalten. Blei kann als zweiwertiges Ion Calcium in Silikaten und Phosphaten substituieren. Der technische Einsatz von Blei ist auch heute noch sehr vielfältig. Sowohl metallisches Blei als auch seine Verbindungen sind toxisch, wobei die Ausscheidung aus dem lebenden Organismus meist gering ist (Einlagerung und Anreicherung in den Knochen und Haaren). Für manche Fischarten (z. B. Forellen, Weissfische) wirken Blei und seine Verbindungen bereits bei niedrigen Konzentrationen (≈ 300 µg/l) in wenigen Tagen letal (BUSCH, UHLMANN und WEISE, 1986). Die meisten der Blei-organischen Verbindungen sind flüchtig und wirken ebenfalls stark human- und ökotoxisch. Der Parameterwert nach E.G.-TW beträgt für Blei 10 µg/l. Gegenwärtig werden noch 25 µg/l für eine Übergangszeit toleriert.

Die Zielvorgaben der LAWA (1998) betragen für Fließgewässer in der gelösten Phase 3,4 µg/l und in der Schwebstoffphase 100 µg/kg.

3.3 Cadmium

Cadmium bildet keine eigenständigen Primärminerale aus, sondern kommt meist als Begleiter des Zinks vor. Es kann Pb und Zn in deren Mineralphasen (Zinkblende, Zinkspat) ersetzen. Sekundäre Cd-Minerale wie Greenockit, Hawleyit, Monteponit, Otavit und Cadmoselit sind sehr selten. Sie entstehen hauptsächlich bei der Verwitterung Cadmium-haltiger Zinkminerale.

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Im "Tongesteinsstandard" werden von TUREKIAN und WEDEPOHL (1961) folgende Gehalte an Cd in verschiedenen geologischen Formationen genannt:

- Grundgebirge (Granit, Basalt, Syenite): 130 bis 220 µg/kg
- Sedimente (Sandstein, Karbonate, Muschelkalk): 35 bis 350 µg/kg
- Tiefseesedimente (Karbonate, Ton): ≤ 420 µg/kg.

Cadmium wird in der metallurgischen Praxis als Beiprodukt bei der Gewinnung von Zink, Blei und Kupfer erhalten. Seine industrielle Anwendung ist trotz der toxischen und kanzerogenen Risiken noch immer sehr vielfältig. Eine wichtige Eintragsquelle für die Atmosphäre und Gewässer stellt die Freisetzung von Cd durch die Verbrennung Cadmium-haltiger Stein- und Braunkohle dar. Ebenso ist die Boden- und Grundwasserbelastung beim Einsatz von Phosphatdüngemittel zu beachten, die erhebliche geogene Gehalte an Cd aufweisen können.

Die Wasserlöslichkeit von Cd-Salzen ist sehr hoch. Als Element-Ion tritt es in Gewässern in zweiwertiger Form auf, wobei es bevorzugt komplexgebunden mit Huminstoffen transportiert wird. Cd liegt zu 65% bis 75% adsorbiert an Schwebstoffen vor. Unbelastete Oberflächengewässer enthalten Cd-Konzentrationen bis maximal 100 ng/l (FERGUSSON, 1996), während SCHUDOMA (1994) 9 bis 36 ng/l als geogenen Hintergrundlevel angibt. Im Gegensatz dazu nennen WEDEPOHL (1984, 1991) und FAUTH et al. (1985) Hintergrundgehalte in Fließgewässern zwischen 300 ng/l und 400 ng/l Cd. Cadmium und seine Verbindungen wirken sehr stark toxisch. Die Vergiftungen können sowohl einen akuten als auch chronischen Verlauf nehmen. Cadmium steht unter dem Verdacht, krebserregend und erbgutschädigend zu wirken (s. a. MERKEL und SPERLING, 1998). Der LD₁₀₀-Wert für Goldfische liegt für Cd in Form von CdCl₂ bei 170 µg/l (nach 18 h). In den E.U.-Richtlinien über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (E.G.-TW, 1998) ist der Parameterwert für Cadmium mit 5 µg/l fixiert worden. Die statistischen Ergebnisse der genutzten Messreihen von Oberflächengewässern sind in der Tabelle 18 zusammengestellt.

3.4 Chrom

Chrom gehört zu den häufigen Elementen der oberen Erdkruste. Es kommt in der Natur fast nur in Verbindungen vor, wobei Chromeisenstein (FeMg)Cr₂O₄ "Chromit" das häufigste Mineral ist. Außerdem tritt Chrom in Magmatiten gemeinsam mit Magnesium und Nickel (Amphibole, Pyroxene, Olivin), Metamorphiten (Biotite, Klinopyroxene sowie Mg-reiche Varietäten von Glimmer und Amphibolen) und Sedimenten (in Flussschottern hauptsächlich an Eisenoxide gebunden) auf. Chrom und seine Verbindungen werden zu etwa 50 % durch die Verbrennung fossiler Kohlenstoffträger, zu 30 % durch industrielle Abwassereinleitungen aus der Textilfärbung, Ledergerberei, Farbfotografie, Metallurgie und Galvanik und zu 20 % durch den Straßenverkehr (Abgase) in die Umwelt eingetragen. Zudem müssen bergbaulich

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

beeinflusste Wässer berücksichtigt werden. In natürlichen Gewässern kommt Chrom in gelöster Form in den Oxidationsstufen +3 und +6 vor. Cr^{3+} tritt primär als Kation oder als Hydroxid auf. In dieser Oxidationsstufe ist seine Wasserlöslichkeit gering. Sehr gut löslich sind dagegen Cr^{6+} -Verbindungen, die in wässriger Matrix weitgehend als HCrO_4^- und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vorliegen. Die gebundenen Anteile an Schwebstoffen können sehr stark variieren. FAURE (1991) hat als geogenen Hintergrund für Flüsse einen Mittelwert von 1 bis 2 $\mu\text{g/l}$ angegeben. SCHUDOMA (1994) nennt in guter Übereinstimmung 1,3 bis 5 $\mu\text{g/l}$. Konzentrationen über 5 $\mu\text{g/l}$ sind in der Regel anthropogenen Ursprungs.

Auf Grund der genannten Löslichkeitsverhältnisse wirkt nur Cr(VI) akut toxisch. Der Parameterwert für Trinkwasser nach E.G.-TW (1998) beträgt 50 $\mu\text{g/l}$. Der Zielvorgabewerte der LAWA (1998) betragen 10 $\mu\text{g/l}$ für die gelöste Phase und 320 mg/kg für die Schwebstoffe.

3.5 Kobalt

Kobalt ist mit etwa 20 mg/kg an der Erdkruste vertreten und kommt weitgehend vergesellschaftet mit Nickel vor. In Lagerstätten tritt es oft in liquid-magmatischen Co-Ni-Sulfid-Formationen als Kobaltpentlandit, Hauchecornit, Siegenit, in Cu-haltigem Magnetkies sowie als Cu-Fe-Erz auf. Weiterhin existieren vulkano-sedimentäre Sulfidlagerstätten und oxidisch-lateritische Nickellaterit-Lagerstätten mit Gehalten von bis zu 2,5 % Kobalt. Gesteinsbildende Kobaltminerale sind nicht bekannt geworden. Zu den Hauptanwendungsgebieten zählt der Einsatz in der chemischen Industrie (Mischkatalysatoren), als Pigmentfarben sowie Legierungsbestandteil. ^{60}Co wird als Strahlungsquelle in der Krebstherapie eingesetzt. Kobaltverbindungen besitzen in der Regel eine geringe Wasserlöslichkeit. In Ionenform tritt es im Wasser in der Oxidationsstufe +2 auf, meist jedoch in komplexierter Form (Huminstoffe, synthetische Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren). Ausgeprägt sind seine Mitfällung an Fe- und Mn-Oxiden bzw. die Sorption an diesen. Daher enthalten Fließgewässer nur sehr geringe Mengen an Kobalt. Als Mittelwert wurden von MERKEL und SPERLING (1998) 200 ng/l genannt.

Weder in der E.G.-TW noch bei den Zielvorgaben der LAWA sind derzeit für Kobalt Grenzwert oder Richtwerte festgelegt. Die 90-er Perzentilwerte für die gelöste Phase lagen zwischen 0,5 und 3,3 $\mu\text{g/l}$. Die Ausnahme bildete der Schiefer im Erzgebirge mit 6,3 $\mu\text{g/l}$. Damit liegen die Co-Gehalte im Bereich derer des Cr und stellen nach heutiger Kenntnis kein Gefährdungspotential dar.

3.6 Kupfer

Kupfer kommt in der Natur teilweise gediegen, überwiegend jedoch als Mineral vor. Kupfererze stellen meist sulfidische Mineralien wie Chalkocit und Djurleit sowie CuFeS_2

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

(Chalkopyrit) dar. Weiterhin sind porphyrische Lagerstätten (Cu-Porphyrines) von Bedeutung. Das durchschnittliche Vorkommen von Kupfer in Gesteinen beträgt in Magmatiten 97,7 mg/kg, im Sandstein 15,4 mg/kg, in Tongesteinen 44,7 mg/kg, in Carbonatgesteinen 4,4 mg/kg und in Evaporiten ca. 2 mg/kg. Kupfer tritt in der Umwelt ein- und zweiwertig auf. Rund die Hälfte des hergestellten Kupfers gelangt in die Elektroindustrie, ca. 40% dienen zur Herstellung von Cu-Legierungen. Bestimmte Kupferverbindungen dienen als Fungizide und Algizide. Hauptquelle für den Eintrag in die aquatische Umwelt ist der Bergbau. Die Löslichkeiten von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und CuSO_4 sind sehr hoch, die von Oxiden und Hydroxiden, speziell bei Cu(I) sehr gering. Kupfer reichert sich wie viele Übergangsmetalle und die meisten Schwermetalle stark in Sedimenten an, wird durch Komplexbildner jedoch leicht remobilisiert. Die Menge an gelöstem Kupfer ist zudem von der Wasserhärte abhängig. Anthropogen unbeeinflusste Oberflächengewässer enthalten in der Regel Kupfergehalte von 0,1 bis 1,0 $\mu\text{g/l}$. SCHUDOMA (1994) nennt für den natürlichen background unbelasteter Gewässer Werte zwischen 0,5 und 2 $\mu\text{g/l}$. Unter besonderen hydrogeochemischen und anthropogenen Randbedingungen in den Flüssen wie hohe Säurelast bei geringem Säurepuffervermögen können die Werte bis auf 100 $\mu\text{g/l}$ ansteigen. Kupfer ist fischtoxisch und ruft bereits in niedrigen Konzentrationen ($\approx 1 \mu\text{g/l}$) Schädigungen bei Blaualgen hervor (BUSCH, UHLMANN und WEISE, 1986). Auch auf Pflanzen wirkt es in erhöhten Konzentrationen toxisch.

In der E.G.-TW ist der Parameterwert für Cu mit 2 mg/l festgesetzt worden. Die LAWA hat für die gelöste Phase einen Zielwert von 4 $\mu\text{g/l}$ und für die Schwebstoffphase von 80 mg/kg festgelegt.

3.7 Nickel

Nickel kommt in seinen Verbindungen überwiegend zweiwertig gebunden vor. Es ist Bestandteil von Sulfid-Lagerstätten (basische und ultrabasische Magmatite) und kann in basaltischen Gesteinen hohe Gehalte erreichen, die vorwiegend aus der Verwitterung der Olivine entstammen. Auch silikatische (Pimelit, Liebenbergit) und oxidische (Bunsenit, Trevorit) Lagerstätten des Nickels sind von Bedeutung. In Spuren tritt Nickel auch in Kohlevorkommen auf. In der Tiefsee findet es sich in Form von Nickel- und Manganknollen. 60% bis 70% der Nickelproduktion dienen der Stahlveredlung und sind Bestandteil von Ni-Basislegierungen. Ein erheblicher Teil findet in der Galvanotechnik sowie als Katalysatoren in der Großchemie Anwendung.

Bei pH-Werten zwischen 6 und 9 sind Nickel(II)-Salze überwiegend gut wasserlöslich. Nickel gehört zu den in wässriger Phase besonders mobilen Schwermetallen. Ursache dafür sind Komplexierungsprozesse mit Huminstoffen und synthetischen Komplexbildnern. Flusswässer in Europa enthalten Ni-Konzentrationen zwischen 4 und 14 $\mu\text{g/l}$ (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1992). In Nordamerika wurde der Mittelwert für Flüsse Anfang der sechziger Jahre mit 10 $\mu\text{g/l}$ angegeben (DURUM und HAFFTY, 1963). Diese Konzentrationen stellen jedoch

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

nicht die geogen bedingte Hintergrundbelastung dar, die in Abhängigkeit vom Standort um etwa eine Zehnerpotenz niedriger liegen sollte (~ 0,5 bis 1,0 µg/l). SCHUDOMA (1994) gibt einen Bereich von 0,6 bis 2,2 µg/l an. Nickel reichert sich in Sedimenten, Moosen und Wasserpflanzen an. Seine Toxizität gegenüber niederen Wasserorganismen oder Fischen ist sehr stark von der Wasserbeschaffenheit abhängig. So können bereits Ni-Konzentrationen von 30 µg/l und weniger niedere Wasserorganismen schädigen. Andererseits spielt Nickel eine zentrale Rolle bei der Aktivierung verschiedener Enzyme in Organismen, ist als Spurenelement von essentieller Bedeutung.

In der E.G.-TW ist für Nickel ein Parameterwert von maximal 20 µg/l vorgeschrieben. Die LAWA (1998) hat für Fließgewässer eine Zielvorgabe von ≤ 4,4 µg/l gesetzt. In der Partikulärphase liegt der Zielvorgabewert bei ≤ 120 mg/kg.

3.8 Quecksilber

Quecksilber kommt nur in geringen Mengen in der oberen Erdkruste vor. Die wichtigsten Lagerstättentypen stellen telemagmatisch-hydrothermale Imprägnationen vulkanischer und sub-vulkanischer Genese dar, oft längs von Zerrüttungszonen. Hg-Verbindungen treten meist in vulkano-sedimentären Gesteinen auf, kommen auch schichtgebunden vor. Bedeutungsvolle Verwitterungsminerale sind Zinnober (HgS) und Fahlerz (Schwarzit). Auch gediegene Vorkommen in Form von elementaren Hg-Tröpfchen im Gestein sind bekannt (Almaden, Spanien). Quecksilber ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige Schwermetall und besitzt einen relativ hohen Dampfdruck. Aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit ist es heute ubiquitär in der Umwelt verteilt, woran zunehmend Hg-organische Verbindungen ihren Anteil durch Bio-Alkylierung haben. Kohle enthält zwischen 0,1 und 1,0 mg/kg Hg, Erdöl und Erdgas enthalten ebenfalls geringe Mengen. Der Übertritt von Quecksilber in die Atmosphäre durch Mineralverwitterung und Abgabe aus den Weltmeeren sowie vulkanische Aktivitäten beträgt etwa 40.000 t/a. Dagegen ist der gegenwärtige, anthropogen determinierte Anteil noch relativ gering, wobei lokale Einträge von großer Bedeutung sein können (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998, S. 341). Etwa 25% des aufbereiteten Quecksilbers wird als Kathodenmaterial genutzt. Weiterhin wird es als Füllmaterial für Barometer und Thermometer, in Gasanalyseapparaturen, Hg-Dampflampen, für Trockenzellbatterien und teilweise auch noch bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt.

Hg(I)-Verbindungen sind in der Regel nur wenig wasserlöslich, Hg(II) dagegen gut. Allerdings sind auch geringe Wasserlöslichkeiten aufgrund der enormen Toxizität von Bedeutung. Quecksilber in Oberflächengewässern entstammt zum einen Teil aus dem Gestein, zum anderen aus den Böden der Einzugsgebiete, in denen es in Spuren fast überall vorkommt. In sauerstoffhaltigen Wässern liegt Quecksilber überwiegend als Hg²⁺ vor. Die metallische Form tritt in reduzierend wirkenden Gewässern ab einem pH-Wert von > 5 auf. Durch erhöhte Sulfidionengehalte in Gewässern und Böden kann Quecksilber als extrem schwerlösliches

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

HgS aus den hydrobiogeochemischen Stoffkreislauf entfernt werden. Die Löslichkeit von HgS in Wasser beträgt ca. 50 Nanomol/l. Nach FERGUSON (1990, S. 156) liegen die mittleren Hintergrundkonzentrationen für Quecksilber in Süßwässern zwischen 2 und 60 ng/l, wobei nach Meinung des Autors Hg-organische Verbindungen (Alkyl₂-Hg, CH₃-HgCl) gegenüber Hg²⁺ und [HgCl₄]²⁻ mehr und mehr dominieren. Der Anteil der Hg-organischen Verbindungen ist dagegen von der LAWA (1998) bei der Fixierung des Hintergrundbereichs für Quecksilber überhaupt nicht berücksichtigt worden.

Insgesamt ist es nicht sicher, ob ein geogen-aquatischer Hintergrund bei der zunehmenden Belastung aller irdischen Umweltmatrizes durch Quecksilber und seine Verbindungen noch separierbar ist (zunehmender Eintrag nach Messungen an Methyl- und Dimethyl-Hg in der Atmosphäre und daraus resultierende Gehalte in den Niederschlägen sowie Gewässern, wobei sich alles im unteren ng/l-Bereich abspielt). SCHUDOMA (1994) grenzt den natürlichen Hintergrund unbelasteter Fließgewässer für Hg im Bereich von 5 bis 20 ng/l ein. Dagegen wird die Bandbreite der Konzentration von Hg in den Mittel- und Unterläufen von großen Flüssen der Erde von FERGUSON (1990) mit Werten zwischen 0,0001 und 2,8 µg/l angegeben. Die Messwerte von KOCH (1989) und HABERER (1971) für Deutschland liegen in der Mitte dieses Bereichs (10 bis 200 ng/l). Da einige Mikroorganismen in der Lage sind, anorganisch gebundenes Quecksilber zu methylieren, steigen seine Toxizität und Umweltverbreitung in Form von Methylquecksilber noch weiter an. Quecksilber neigt in Fließgewässern dazu, schwer lösliche Verbindungen zu bilden. Tonminerale wirken auf Quecksilber fixierend. Hg adsorbiert an Schwebstoffen und Sedimenten, kann sich in Plankton und Meeresorganismen, besonders in schlammfressenden und Raubfischen, anreichern (bis 20 mg Hg/kg). Quecksilber und seine Verbindungen wirken enzymhemmend und stören somit den mikrobiellen Stoffwechsel. Beim Menschen wirken sie toxisch auf die Nervenzellen (Gehirn und Zentralnervensystem), können zur Erblindung und sogar zum Tod führen. Die Toxizität des Hg hängt von seiner Bindungsform ab. So sind Hg(II)-Verbindungen giftiger als einwertige, organische weitaus toxischer als anorganische.

Fische (Aal) und Daphnien reagieren sehr empfindlich auf Hg. Ab 20 µg/l treten starke Schädigungen dieser Wasserorganismen und besonders ihrer Brut auf. Der stark toxischen Wirkung von Quecksilber trägt auch die E.G.-TW für Trinkwasser mit einem Parameterwert von 1 µg/l Rechnung. Die Zielvorgaben der LAWA (1998) liegen bei 40 ng/l (gelöste Phase) bzw. 800 µg/kg (Schweb).

3.9 Zink

Zink kommt in den Primärgesteinen feinverteilt als Spurenbestandteil gesteinsbildender Mineralien wie Magnetit, Pyroxen, Amphibol, Biotit, Granat und Staurotith vor. 88 % der Lagerstätten liegen in primären Erzkörpern (vorwiegend Sulfide). 12 % des Zn sind in sedimentären Lagerstätten (carbonatisch und silikatisch) zu finden. Es reichert sich vorwiegend an Tonmi-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

neralien der Montmorillonit-Gruppe an. Die obere Erdkruste enthält ca. 0,012% Zink. Es ist ein Schwermetall der 2. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) und tritt in seinen Verbindungen in der Oxidationsstufe +2 auf. Zink wird vor allem zum Korrosionsschutz bei Eisen- und Stahlerzeugnissen sowie als Legierungsbestandteil verwendet (z. B. bei der Bronzeherstellung). Weitere Anwendungsgebiete sind Katalysatoren für die chemische Industrie, Farbpigmente sowie Vulkanisierungshilfsmittel.

“Unbelastete oberirdische Gewässer enthalten in der Regel bis zu 10 µg/l Zink“ (MERKEL und SPERLING, 1998, S. 214). SCHUDOMA (1994) nennt einen Bereich von 1,8 bis 7 µg/l. Wie Messungen im Rhein gezeigt haben, liegen nur ca. 20% des Zn^{2+} in gelöster, der weitaus größere Teil in partikulär-gebundener Form (Schwebstoffe, Hydrokolloide) vor (RIJNCOMMISSIE, 1980). Bei niedrigen pH-Werten verschiebt sich die Bilanz zugunsten der gelösten Fraktion an Zn^{2+} . Dagegen liegen bei pH-Werten ≥ 8 Hydroxidkomplexe in Form von $Zn(OH)_3^-$ und $Zn(OH)_4^{2-}$ vor, die sich leicht an die partikuläre Fracht anlagern. Als Löslichkeitsbegrenzende Phasen in Fließgewässern wirken Zinksilikate, während die Oberflächengewässer gegenüber Zinkcarbonat meist untersättigt sind (HEM, 1972). Anthropogenes Zink in Oberflächengewässern entstammt zum größten Teil aus Abwässern der zinkverarbeitenden Industrie, während kommunale Abwässer in der Regel nur geringe Gehalte aufweisen. Zink reichert sich im Sediment stark an. Hier liegen 45% bis 60% des Zinks residual gebunden vor und sind somit für Wasserorganismen nicht verfügbar. Zn kann durch Komplexbildner remobilisiert werden (EDTA). Auch Wasserpflanzen und Moose reichern Zink an.

Die Toxizität von Zn^{2+} und seinen Verbindungen ist in aquatischen Ökosystemen gegenüber Algen, Krebsen und Fischen sehr viel höher als gegenüber Warmblütern (LD_{100} von Forellen nach 24 h = 150 µg/l). Kritische Belastungen können speziell an Autobahnen durch Zinkdialkyldiphosphat entstehen. In der E.G.-TW ist für Zn kein Parameterwert ausgewiesen. In den Qualitätsanforderungen für die Trinkwassergewinnung werden nach E.G.-OW für Zink Maximalgehalte zwischen 0,5 und 5,0 mg/l je nach Technologie der Trinkwasseraufbereitung verbindlich vorgegeben. Die Zielvorgabewerte der LAWA (1998) liegen bei 14 µg/l für die gelöste und 400 mg/kg für die Schwebstoffphase.

3.10 Anionen mit Spurencharakter

3.10.1 Fluorid

Fluoride sind die Salze der Fluorwasserstoffsäure. F^- ist als mit etwa 0,8‰ am Aufbau der Erdkruste beteiligt und steht in Bezug auf seine Verbreitung als Element an 13. Stelle bezüglich seiner Häufigkeit in der Erdkruste (GREENWOOD und EARNSHAW, 1990, S. 1026). Fluorid kommt anionisch in Form von Fluorit (CaF_2), Flußpat, Fluorapatit und Kryolith in der Natur vor. Auch komplexe Fluorid-Verbindungen sind wirtschaftlich von Bedeutung. Fluorid wird

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

als Bestandteil des Kristallgitters von Silikaten und Halogeniden gefunden. In elementarer Form (als F_2) wird es in der Natur nicht angetroffen. Fluoride dienen zur Herstellung von Flusssäure (Glasätzen), Beizen von Gusseisen und als Flussmittel in der Metallurgie (CaF_2).

Der Eintrag aus antropogenen Quellen in die Oberflächengewässer ist eigentlich gering, sieht man von wenigen Punktquellen (Industrie) ab. Fluorid wird der Hydrosphäre aus geogenen Quellen durch Verwitterungslösung und vulkanische Tätigkeit zugeführt. Die Fluorid-Gehalte von Grund- und Oberflächenwässern sind stark von der durchströmten geologischen Umgebung abhängig. So verfügen kalkhaltige Böden (Jura, Kreide, Tertiär) meist über wenig F^- , Urgesteine wie Trias und Keuper dagegen zum Teil über weit höhere Gehalte an Fluorid. Für Flüsse in Mittel- und Westeuropa wurden bisher keine Konzentrationen oberhalb von $500 \mu\text{g/l}$ gemessen. In Mineralwässern sind Werte bis 18 mg/l (Frankreich) bekannt geworden. Eine Übersicht zu den Fluorid-Gehalten in Flüssen und Seen Europas ist beispielsweise in GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie (1959) zu finden. Der einzuhaltende Parameterwert für das Fluorid-Anion im Trinkwasser beträgt gemäß E.G.-TW (1998) $1,5 \text{ mg/l}$. Der LD_{100} -Wert für Fischbrut (Karpfen) liegt bei 1 g/l F .

3.11 Bromid

Als Anion der Bromwasserstoffsäure (in deren Salzen) ist Bromid in der Natur nur relativ gering verbreitet (etwa $2,5 \text{ mg/kg}$, was z. B. dem Uran vergleichbar ist; s. a. GREENWOOD und EARNSHAW, 1990, S. 1026). Brom selbst (wie auch Chlor und Fluor) kommt in der Natur nicht elementar, sondern als reaktionsfreudiges Halogen ausschließlich in gebundener Form vor. Eigenständige Brom-Mineralien existieren nicht. Als bromidhaltige Mineralien sind Bromsilber, Chlorbromsilber und Jodobromit bekannt. Bromid tritt als Substitut für Chlorid auch in Evaporiten auf. Man findet es in der Regel gemeinsam mit Chlorid in Salzvorkommen in Form von $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6 H_2O$ (Bromcarnallit). Als gelöstes $NaBr$ und KBr findet man es als Bromid-Anion auch im Meerwasser sowie in salzhaltigen Quellen. Die größten Reserven an Br^- liegen in den Ozeanen vor.

Bromid wird in Form von $AgBr$ für Fotopapiere sowie Entwicklungs- und Fixierbäder eingesetzt. Früher wurde es auch als Oxidationsmittel zur Wasserdesinfektion sowie als Bleichmittel für Zellstoff und Papier genutzt. Heute findet es zum Teil als Additiv für Treibstoffe eine neue Anwendung. Der Eintrag in die Umwelt ist relativ gering. Die Mittelwerte der Br^- -Gehalte großer deutscher Flüsse liegen zwischen $50 \mu\text{g/l}$ (Elbe, Rhein) und $500 \mu\text{g/l}$ (Oder). Im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung nimmt Bromid eine wichtige Rolle hinsichtlich bedeutsamer Nebenreaktionen ein. So wird *Bromat* bei der Trinkwasseraufbereitung während der Chlorung und Ozonung (Oxidation/Keimtötung) in Abhängigkeit von der Bromid-Grundlast des Rohwassers gebildet.

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Nur BrO_3^- ist von den anorganischen Brom-Verbindungen mit einem Grenzwert (10 $\mu\text{g/l}$) in der EG-Trinkwasserrichtlinie (E.G.-TW, 1998) versehen worden, da Bromat ein kanzerogenes Potential besitzt. Ein Grenz- oder Parameterwert existiert hinsichtlich Bromid weder in der TVO (1990) noch in der E.G.-TW (1998) oder den Trinkwasserleitwerten der WHO (1993). In der deutschen TVO existiert für die Trihalogenmethane (THM's) ein summarischer Grenzwert von 10 $\mu\text{g/l}$. Darunter fallen auch die *Bromorganika* Dichlormonobrommethan, Chlordibrommethan und Tribrommethan. Wenn derartige Substanzen in Oberflächengewässern angetroffen werden, können sie in der Regel nur aus anthropogenen Einleitungen entstammen. Dagegen führt die inzwischen akzeptierte Bildung von THM durch biogene Prozesse nicht zu signifikant erhöhten Werten in Oberflächengewässern. Im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung werden die genannten Stoffe bei der Ozonung und Sicherheitschlorung besonders dann in größerem Umfang gebildet, wenn erhöhte DOC-Gehalte und erhöhte Br^- -Werte in den Rohwässern zusammentreffen.

Als Stoffe aus anthropogenen Quellen sind die bromierten Diphenylether auf Grund ihres kanzerogenen Potentials von der EU-Kommission in die Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik aufgenommen worden. Es muß darauf hingewiesen werden, dass von den organischen Verbindungen mit Brom in der formalen Oxidationsstufe -1 bromierte kettenverzweigte Dialkylether über ein analoges Gefährdungspotential verfügen dürften. Solche Stoffe sind durch Einleitungen der chemischen Industrie seit vielen Jahren in der Elbe enthalten. In den ausgewerteten Fließ- und Standgewässern ohne oder mit nur sehr geringer anthropogener Beeinflussung wurden in keiner Gewässerlandschaft Br^- -Messwerte gefunden. Dieser Kennwert besitzt somit datenseitig völlig defizitären Charakter.

3.12 Cyanid

Cyanid ist das Anion von Salzen der Cyanwasserstoffsäure, die auch Blausäure genannt wird. Geogene Quellen für Cyanide sind in Europa nicht bekannt. Ihr Vorkommen in Brasilien als Disthen-Mineral bildet eine Ausnahme. Da Cyanide wie die Blausäure selbst (und auch Dicyan) extrem toxisch sind, würden massive geogene Quellen das Leben in seiner jetzigen Form auf der Erde unmöglich machen. In bestimmten Pflanzen (Mandeln, Steinobstkerne, Lorbeerblätter, tropische Gräser- und Hirsearten) kommt es glucosidisch gebunden in sehr geringen Mengen vor. Für Umweltbelastungen sind diese "Vorkommen" allerdings bedeutungslos.

Blausäure (und daraus ihre Salze) wird anwendungsorientiert auf synthetischem Weg nach dem Andrussow- oder Degussa-Prozess edelmetallkatalysiert hergestellt. Die Weltproduktion an HCN lag in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts bei über 0,5 Mio. t. Davon werden 60% zur Herstellung von Methylmethacrylat, einem Ausgangsstoff für "organisches Glas" (Prexiglas), eingesetzt (GREENWOOD und EARNSHAW, 1990, S. 376). NaCN und KCN

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

finden als Flotungsmittel im Bergbau sowie bei der Cyanidlaugerei von Gold und Silber (Komplexbildung) noch immer Verwendung. Früher wurden Cyanide als Schädlingsbekämpfungsmittel (Begasung von Getreidespeichern und Schiffen) sowie zur Herstellung von anorganischen Farbstoffen wie "Berliner Blau" eingesetzt, was inzwischen verboten ist bzw. nicht mehr durchgeführt wird.

Das Gefährdungspotential hinsichtlich Cyanid für Oberflächengewässer resultiert wenn überhaupt aus Abwässern der Cyanidlaugerei, da keine geogenen Quellen existieren. Durch die hohe Wasserlöslichkeit der Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallcyanide (eine Ausnahme bildet hier Nickelcyanid) führen Cyanid-Einleitungen in Oberflächengewässern sehr schnell zum Tod fast aller Wasserorganismen und stellen im Fall der Trinkwasseraufbereitung aus kontaminierten Rohwässern eine extreme Gefahr dar. Der einzuhaltende Parameterwert für Cyanid beträgt nach der E.G.-TW 50 µg/l. Der Trinkwasserleitwert der WHO (1993) liegt bei 70 µg/l. Anhaltende Cyanid-Konzentrationen ab 1 mg/l wirken sehr schnell und vollständig fischtoxisch. Der LC₁₀₀-Wert für Regenbogenforellen liegt hinsichtlich NaCN bei 5 mg/l und 2 h (BUSCH, UHLMANN und WEISE, 1986). Die Bestimmung als Gesamt-Cyanid erfolgt nach DIN 38405, Teil 13 (1981). Messwerte für Cyanid bzw. lösliche Metallcyanidkomplexe liegen für deutsche Oberflächengewässer aus verständlichen Gründen nicht vor, da es keine relevanten Konzentrationen in diesen gibt.

3.13 Sulfid

Sulfid ist das Anion der Schwefelwasserstoffsäure (H₂S). Viele der wichtigsten natürlich vorkommenden Minerale und Erze metallischer Elemente sind Sulfide. Die Übergangs- und Schwermetalle wie Eisen, Blei und Cadmium sowie die amphoteren Elemente Arsen und Antimon bilden mineralisch stabile Sulfid-Phasen aus. Deren Stabilität ist in Gegenwart von Luftsauerstoff und Wasser begrenzt (z. B. beim Pyrit), d. h. durch mikrobiell katalysierte Redox-Reaktion wird daraus Sulfat gebildet. H₂S/Sulfide werden auch durch vulkanische Aktivitäten in die Atmosphäre eingetragen. Durch Einwirkung von Säuren auf Metallsulfide wird H₂S als schwache Säure aus ihren Salzen verdrängt und in die Luft freigesetzt. Industrielle Einleitungen an Sulfid in Oberflächengewässer sind eher die Ausnahme

H₂S bzw. gelöstes Sulfid können in Binnenseen mit Faulschlammabildung auftreten. Dabei sind schon Konzentrationen zwischen 1 und 300 mg/l H₂S gemessen worden. Flüchtigtes Sulfid wirkt atemtoxisch. Ein Grenzwert für Trinkwasser oder eine Qualitätsanforderung für zur Trinkwassergewinnung genutzte Rohwässer (nach DVGW-OW, 1975) existiert nicht. Die Bestimmung von im Wasser gelösten Sulfid erfolgt nach der DIN 38405, Teil 26 (1989).

3.14 Borat (Bor/Borsäure)

Bor gehört zu den relativ seltenen Elementen im Universum und ist ein ausgesprochenes Nichtmetall. Mit durchschnittlich 9 mg/kg Gehalt an der Erdkruste ist es seltener als Lithium (18 mg/kg) oder Blei mit etwa 13 mg/kg. Eine vergleichbare Häufigkeit weist beispielsweise Thorium auf (GREENWOOD und EARNSHAW, 1990, S. 172-174). In der Natur kommt es nicht in elementarer Form, sondern stets an Sauerstoff gebunden vor. Wichtige Verbindungen sind die Borsäure und ihre Salze, die einfachen Borate sowie Ortho- und Metaborate. Borsäure findet sich in der Natur in Thermalquellen und wird auch durch vulkanische Aktivität freigesetzt. In ariden Becken werden H_3BO_3 und ihre Salze ebenfalls hochangereichert angetroffen. Derzeit sind von Bor etwa 130 Minerale bekannt, wobei nur Oxide und Silikate wirtschaftlich von Bedeutung sind. Das bekannteste Bor-Mineral ist der Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Wichtig sind ferner Kernit, Borazit, Pandermit, Kolemanit und Borocalcit, die in größeren Lagerstätten angetroffen und abgebaut werden.

Der Einsatz von Borverbindungen erfolgt in der Mikroelektronik (Produktion von Halbleiterbauelementen), als Zusatzstoff in der Glas- und Keramikindustrie (30% bis 35% Anteil an der Gesamtverwendung), als Legierungshilfsmittel sowie in der Pyrotechnik. Als Bestandteil von Herbiziden sowie Wasch-, Bleich-, Reinigungs- und Düngemitteln (25% bis 30%) als auch durch Emissionen aus Deponien können Verbindungen des Bor in die Gewässer gelangen. Da die geogenen Hintergrundwerte in den mitteleuropäischen Oberflächengewässern in der Regel relativ gering sind ($\leq 10 \mu\text{g/l}$ an Borat und Borsilikaten; s. WEDEPOHL, 1978), stellt die Konzentration von Borverbindungen in Flüssen, Seen und auch im Grundwasser einen sehr empfindlichen Indikator für die anthropogene Beeinflussung der Wässer, resultierend aus Abwässern, dar (signifikant bei Konzentrationen ab $200 \mu\text{g/l}$ Bor). Bis auf Natriumperborat, das ein starkes Oxidations- und Desinfektionsmittel ist und auch als solches zur Anwendung kommt, sind die human- und ökotoxikologischen Wirkungen von Bor und seinen anorganischen Verbindungen nicht sonderlich stark. In der TVO als auch in der E.G.-TW (1998) ist mit dem einzuhaltenden Parameterwert für Gesamt-Bor von 1 mg/l ein relativ hoher Level akzeptiert worden. Die Fischtoxizität (LD_{100}) für Salze der Borsäure beginnt bei 1 g/l (Forelle: 24 h).

3.15 Übrige Metalle/Metalloide

3.15.1 Aluminium

Aluminium steht in der Häufigkeit der irdischen Elemente an dritter Stelle (7% der Erdkruste) und ist das am weitesten verbreitete Metall. Es kommt in der Natur ausschließlich in Verbindungen mit Sauerstoff und in Strukturen oft auch mit Silizium vor. Zu seinen wichtigsten Vorkommen zählen die Gruppen der Feldspäte, Tone, Glimmer und Hydroxide. Außerdem ist Kryolith von Bedeutung. Aluminium findet in metallischer Form Einsatz im Maschinenbau, in der Luft- und Raumfahrt, Elektroindustrie (Stromkabel) sowie im Bereich der Verpa-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

ckungs- und Isoliermittel (Folien, Verpackungen, Element von Wärmedichtungsbahnen). In Oxidform ist es Bestandteil von Schleif- und Poliermitteln (Korund).

Metallisches Aluminium spielt im Rahmen von Umweltemissionen kaum eine Rolle. Seine Hydroxide bzw. Hydroxid-Komplexe sind in Wasser nur begrenzt löslich. $\text{Al}(\text{OH})_3$ besitzt eine Löslichkeitskonstante von etwa 10^{-13} unter Normalbedingungen, die von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ab $\text{pH} \geq 7,9$ ist nur wenig höher. Der Einfluß von gelöstem CO_2 auf die Wasserlöslichkeit von Aluminiumhydroxiden ist gering. In stark sauren Wässern können durch Herauslösung von Aluminiumkomplexen oder Al^{3+} aus mineralischen Festphasen (Tonmineralien) erhöhte Al-Werte auftreten. Die Löslichkeit von Aluminium besitzt bei $\text{pH} = 7$ ein Minimum und steigt sowohl in Richtung saurer als auch alkalischer Bedingungen deutlich an (GREENWOOD und EARNSHAW, 1990, S. 281). Beim Zulauf oberirdischer Gewässer aus granitischen Gebieten mit hohen Al-Werten sind niedrige pH-Werte kritisch, da die Fischpopulationen durch Al^{3+} stark geschädigt werden können. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sowie seine Doppelsalze (Alaune) sind gut in Wasser löslich. Aluminiumsulfat wird in der Papier- und Lederindustrie eingesetzt. Deren Abwässer können zu einer erhöhten Al-Bilanz in den Vorflutern beitragen, wenn keine Rückhaltung oder Rückgewinnung an Al durchgeführt wird.

Aluminium wirkt deutlich fischschädigend. So liegt der LD_{100} -Wert beispielsweise für Forellen bei 2,7 mg/l (3,6 h). In der E.G.-TW ist der Indikatorparameterwert für Aluminium im Trinkwasser mit maximal 0,2 mg/l fixiert worden.

3.16 Antimon

Gediegenes Antimon kommt in der Natur meist in isomorpher Mischung mit Arsen vor. Gelegentlich findet es sich auch in sulfidischen Blei-, Kupfer- und Silbererzen. Gebunden tritt es in der Natur in Form von Sulfiden/Doppelsulfiden und Oxiden auf. Auch Metallantimonide wie NiSb und Ag_2Sb sind bekannt. Elementares Antimon kommt wie Phosphor und Arsen in einer grauen (metallischen) und einer gelben (nichtmetallischen) Form vor. Sein technischer Einsatz fokussiert auf die Herstellung von Pb- und Sn-Legierungen, die Halbleiterindustrie, Pyrotechnik sowie die Lederindustrie. Sb und seine Verbindungen spielen in der Hydrosphäre kaum eine Rolle. Hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser sind wohl nur die Anionen der Sb-Säuren von Bedeutung (analog der Anionen von As-Säuren). Allerdings ist die Datenbasis dazu relativ gering. Der geogene Hintergrund für Oberflächengewässer liegt im Bereich von ≤ 50 ng/l (MERKEL und SPERLING, 1998). Als Emissionsquellen für Sb-Verbindungen kommen in der Regel nur Prozessabwässer des Erzbergbaus in Betracht.

In der E.G.-TW ist der Parameterwert für Sb mit 5 $\mu\text{g/l}$ festgelegt worden. Seitens der LAWA existieren für Oberflächengewässer keine Zielvorgaben. Mittelwerte existieren für Fließgewässer lediglich für Moore, Sandbedeckung, Granit (allgemein und Erzgebirge), Diabas (Harz) sowie Gneis und Schiefer (Erzgebirge). Diese Mittelwerte bewegen sich im Bereich

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

zwischen 0,2 µg/l (Schiefer im Erzgebirge) und 53 µg/l (Diabas im Harz). Eine Ausnahme bildet der allgemeine Granit mit 100 µg/l. Bei den Standgewässern liegen die Mittelwerte zwischen 500 µg/l (Olisthostrom im Harz) und 0,1 µg/l in der Sandbedeckung. Dazwischen bewegen sich die Moore (2 µg/l) sowie Granit und Gneis im Erzgebirge.

3.17 Barium

Barium kommt in elementarer Form nicht in der Natur vor, sondern hauptsächlich als BaSO₄ (Schwerspat) und BaCO₃ (Witherit). Barium ist in kationischer Form Bestandteil von Pflanzenschutz-, Bohrspül-, Beiz- und Bleichmitteln sowie Farbstoffen, dient als Füllstoff für PVC und kommt in der Pyrotechnik zum Einsatz. Anthropogene Einträge in Oberflächengewässer sind selten und ohne große Bedeutung, zumal die Löslichkeit von BaSO₄ mit 2 mg/l bei 283 K limitierend auf die Mobilität von Ba²⁺-Ionen im Wasser wirkt. Die Mittelwerte in europäischen Flüssen liegen bei etwa 30 ± 10 µg/l. In Bächen und Seen, die in Kontakt mit Witherit-Lagerstätten stehen, wurden Werte zwischen 80 und 280 µg/l gemessen, in Brasilien an einem Standort sogar bis 1,6 mg/l.

Der neue Trinkwasserleitwert der WHO für chemische Stoffe ist für Ba²⁺ mit 0,7 mg/l fixiert worden (DIETER, 1993), liegt also deutlich über den oben genannten, normalen Konzentrationswerten in Flüssen und Seen. Im DVGW-Arbeitsblatt W 151 (DVGW-OW) ist für Ba²⁺ ein Maximalwert von 1 mg/l festgelegt worden, egal ob die Rohwässer auf natürliche oder technische Art zu Trinkwasser aufbereitet werden. Dieser Level muss auch seitens der Wasserversorgungsunternehmen gemäß deutscher TVO (1990) eingehalten werden. In der neuen E.G.-TW ist Barium nicht mehr enthalten. Die Mittel- und Medianwerte sowie 90-er Perzentile bewegen sich in sandig-tonigen Landschaften (Sandbedeckung, Terrassen) und Mooren bei etwa 50 µg/l. Im Malm, Muschelkalk, Keuper, Gneis und Granit liegen die Mittelwerte zwischen 10 µg/l und 30 µg/l, die 90-er Perzentile zwischen 20 µg/l und 70 µg/l. Auffällig ist nur der Buntsandstein mit Median- und Mittelwerten um 100 µg/l sowie einem 90-er Perzentil von 236 µg/l. Hier herrschen sehr geringe Sulfat-Gehalte vor, so dass eine Fällung von schwerlöslichem BaSO₄ beeinträchtigt sein kann. Die gleichen Konzentrationsverhältnisse werden durch die wenigen Daten widerspiegelt, die für Barium in den Standgewässern zur Verfügung stehen.

3.18 Beryllium

Beryllium zählt zu den Erdalkalimetallen und ist von seinem chemischen Verhalten her dem Aluminium sehr ähnlich. Auf Grund der geringen Größe des Be-Atoms unterscheidet es sich deutlich von den anderen Elementen der 2. Hauptgruppe. Der Anteil des Berylliums am Aufbau der Erdrinde ist sehr gering, was auf Grund seiner extremen Toxizität für Mensch und Tier auch zu erwarten ist. Abgesehen von den radioaktiven Stoffen (z. B. Plutonium) ist kein

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

chemisches Element so giftig wie Beryllium. Es steht zudem unter dem Verdacht, kanzerogen zu wirken. Beryllium kommt auf der Erde nur in Verbindungen vor.

Das wichtigste Be-Mineral ist der Beryll. Berylliumsulfate und -carbonate sind ausgesprochen selten, etwas häufiger finden sich dagegen seine Oxide und Phosphate. Industriell wird Beryllium als Legierungsmittel für Al, Ni, Fe, Co und Cu in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Weiterhin dient es als Fenstermaterial für Röntgenapparate und Moderator für Kernreaktoren. Beryllium wird bei der Verbrennung von Kohle über die Rauchgase in die Atmosphäre emittiert, wenn effektive Filteranlagen fehlen. Wird der Bergbau hinsichtlich Beryll betrieben, so können erhöhte Be-Konzentrationen im Abwasser die Folge sein, wenn die Wässer durch Pyritverwitterung sehr niedrige pH-Werte aufweisen. Dabei ist zu beachten, dass Be auch massiv partikulär transportiert wird. Unter pH-neutralen Bedingungen ist die Wasserlöslichkeit von BeO gering (200 µg/l; 293 K), die von $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nicht viel höher ($\sim 10^{-5}$ mol/l). Die maximalen Konzentrationen in Oberflächengewässern liegen in der Regel zwischen 0,1 und 0,2 µg/l.

In der E.G.-TW (1998) und in der TVO (1990) gibt es erstaunlicherweise keine Grenzwerte für Be. Die WHO sieht sich auf Grund der geringen Datenlage derzeit nicht in der Lage, Trinkwasserleitwerte vorzugeben. Auch in der Liste der US-EPA für Trinkwasser ist kein Grenzwert für Beryllium zu finden. In der UdSSR war in den siebziger Jahren ein Be-Grenzwert im Trinkwasser von 0,2 µg/l vorgegeben. Das DVGW-Arbeitsblatt W 151 (DVGW-OW) gibt als Qualitätsanforderung für Rohwässer zur Trinkwassergewinnung einen Richtwert für Beryllium von maximal 0,2 µg/l an, wenn die Wässer technisch aufbereitet werden (ansonsten sogar nur 0,1 µg/l). Durch Be und/oder seine Verbindungen ist "eine Gefährdung über das Trinkwasser aus heutiger Sicht nicht zu befürchten" (MERKEL und SPERLING, 1998). Die Mittelwerte für Be bewegen sich bei den genutzten Datenreihen zwischen 20 ng/l (Granit) und 2,5 µg/l (Moore, Granit und Gneis im Erzgebirge). In den Standgewässern liegen die Mittelwerte zwischen 62 ng/l (Sandbedeckung) und ca. 2 µg/l (Moore, Granit und Gneis im Erzgebirge).

3.19 Cäsium

Cäsium gehört zur Gruppe der Alkalimetalle und ist ein ausgesprochen litophiles Element. Daher kommt es in der Erdkruste ausschließlich in Verbindungen vor, deren Häufigkeit jedoch ausgesprochen gering ist. Dazu zählt das Cs-Mineral Pollux $\text{Cs}_4(\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Anreicherungen von Cäsiumverbindungen sind in ultrasauren granitischen Restmagmen zu finden. Außerdem sind Anreicherungen durch Sublimation in Ergußgesteinen bekannt. Nach Verwitterungsprozessen werden sehr geringe Mengen an bestimmten Standorten auch in tonigen Sedimenten vorgefunden. Cäsium findet in der Elektrotechnik und Elektronik als Einsatzmaterial für Fotozellen Anwendung, ebenso in hochpräzisen Atomuhren. Es wurde zudem bis in die sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts in Spezialröhren der Rundfunktech-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

nik eingesetzt. Industriell wird Cäsium auch in Form seines Chlorids und Nitrats verarbeitet. Isotope des Cäsiums wie ^{137}Cs und ^{134}Cs treten bei kerntechnischen Prozessen auf und werden bei Reaktorunfällen oder oberirdischen Kernwaffenversuchen in die Atmosphäre freigesetzt. Obwohl die Strahlenemission dabei sehr hoch sein kann, sind die dabei freigesetzten Absolutmengen an Cäsium sehr gering. Punktuelle oder diffuse anthropogene Einträge in Form von industriellen oder kommunalen Abwässern spielen bezüglich Cäsium und seinen Verbindungen keine signifikante Rolle (IKÄHEIMONEN et al., 1994).

Es ist davon auszugehen, dass die Gehalte in den großen Flüssen (≤ 50 ng/l) und Weltmeeren (etwa 1 bis 2 $\mu\text{g/l}$) weitgehend durch die natürliche Hintergrundkonzentration determiniert sind. Allerdings ist die Datenlage diesbezüglich noch nicht sicher genug. Cäsium verhält sich physiologisch wie Kalium, erreicht jedoch nicht dessen Mobilität. Nach Resorption durch die Wurzeln verteilt es sich sehr langsam und gleichförmig über die gesamte Pflanze. Besonders Waldpilzarten speichern Cäsium gut in ihrem sporogenen Gewebe, den Lamellen oder Röhren. Nach der Aufnahme von Cs durch den Menschen reichert es sich im Muskelgewebe an. Die Datenlage hinsichtlich des natürlich vorkommenden Cs ist derzeit sowohl in den Fließ- als auch Standgewässern der BRD ausgesprochen gering. Diese Situation ist nicht für die Isotope des Cäsiums zutreffend, deren Aktivitäten nach den Kernunfall in Tschernobyl für Deutschland flächendeckend in großer Zahl ermittelt wurden. Die Mittelwerte für natürlich vorkommendes Cäsium in den Fließgewässern bewegen sich im Bereich von 10 ng/l bei Sandbedeckung (gleicher Wert auch im Standgewässer) und im Diabas/Harz bis 70 ng/l im Granit. Die Mittelwerte von Cs in der Partikelärphase von Fließgewässern schwanken zwischen 1 mg/kg (Sandbedeckung) und 13 mg/kg (Auen).

3.20 Cer

Cer gehört zu den "Seltenen Erden" und ist als Metall wärmeformbar. In der Natur kommt es nur vergesellschaftet vor. Zu den Cer-haltigen Mineralien zählen u. a. $(\text{Ce-Th})\text{O}_2$ "Cerianit" und $(\text{Ce-La})\text{F}_3$ "Tysonit". Technisch gewinnt man Cer durch Aufarbeitung von phosphathaltigen Silikaten wie z. B. Monazit. Cer wird in Form von Mischmetallen für pyrophore Legierungen eingesetzt. Einige seiner Verbindungen finden in der Glasindustrie als Komponente sowie als Entfärbungsmittel Verwendung. Cer-Oxid wird in der Glasindustrie und bei der Chip-Herstellung in Pastenform als Poliermittel eingesetzt. Außerdem findet es als Katalysator bei der Tiefspaltung von Petroleum sowie bei metallurgischen und kerntechnischen Prozessen als Hilfsmittel Anwendung. Noch weitere Einsatzgebiete sind von GREENWOOD und EARNSHAW (1990, S. 1578) sowie FOERST (1954) beschrieben worden.

Die Gehalte von Cer wie überhaupt von Verbindungen der Seltenen Erden sind in natürlichen Gewässern sehr gering. Für Fließgewässer in Europa konnten nur für Scandium Konzentrationswerte zwischen 10 und 100 ng/l gefunden werden (z. B. Aare, Schweiz). In GMELINS HANDBUCH (1988) werden für den Amazonas, Ganges, Kongo, Mekong, Nil, Orinoco und

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Parana Durchschnittswerte von 80 bis 95 ng/l in der gelösten Phase und ca. 95 ng/kg für an der Schwebstoffphase gebundenes Cer genannt. In amerikanischen Fließgewässern wurden 16 bis 60 ng/l ermittelt. Die Datenlage von anthropogen wenig beeinflussten Oberflächengewässern der BRD ist relativ schlecht.

3.21 Eisen

Das Element Eisen hat die Entwicklungsgeschichte des Menschen schon sehr früh geprägt, so durch die Anfertigung von Werkzeugen mit steigendem Wirkungsgrad seit der sogenannten "Eisenzeit". Es ist mit 4,7% das häufigste Metall der Erdkruste und kommt dort nur in Verbindungen vor. Die verwertungstechnisch bedeutsamen Erze des Eisens unterteilen sich in oxidische (Magnetit, Hämatit, Limonit), carbonatische (Siderit) und sulfidische Vorkommen (Eisenkies, Arsenkies). Die wichtigsten Mineralien der magmatischen Gesteine mit Fe und Mn werden von den Silikaten gebildet. Die technische Anwendung von Eisen ist allgemein bekannt und zudem sehr vielfältig. Bereits elementares Eisen reagiert mit Luftsauerstoff und Wasser unter Tiefenauflösung ("Korrosion") zu Fe(II) und nachfolgend zu gemischten Fe(II)/(III)-Oxihydroxiden.

Da Eisen geogen ubiquitär verteilt ist, wird es bereits durch natürliche Quellen in nahezu alle Oberflächengewässer mit geringer Konzentration ($\leq 0,7$ mg/l) eingetragen (MERKEL und SPERLING, 1996, S. 247). Nicht alle Verbindungen des Eisens sind so gut wasserlöslich wie z. B. FeS, FeCO₃ und Fe(OH)₃. Durch biogeochemische und mikrobiologisch-enzymatische Prozesse sowie ein aktives Redoxgeschehen im Sediment wird Eisen gelöst und kann durch Exfiltrationsprozesse die Gehalte in den Vorflutern weiter anheben. Anthropogen erfolgt der Eintrag von gelöstem oder auch komplexgebundenem Eisen über die Gruben- und Prozessabwässer des Erzbergbaus und der Eisenmetallurgie.

Als Folgeerscheinung der Pyritverwitterung bei der Gewinnung von Braunkohle können sich nach Abschluß der Förderung und Wasserhaltung stark saure und eisenhaltige Tagebaurestseen ausbilden, die über ihre Abflüsse auf die Wasserinhaltsstoffe der Fließgewässer im Einzugsgebiet einwirken. Auch Halden- und Deponieaustrittswässer können sich durch erhöhte Gehalte an aquatischen Fe(III)-Komplexen auszeichnen. In der E.G.-TW und in der deutschen TVO ist der Grenzwert für gelöstes Eisen mit 200 µg/l festgelegt. In den Anforderungen für Rohwässer, die zur physikalisch-chemischen Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden sollen (DVGW-OW), liegt der Richtwert für gelöstes Fe bei 1 mg/l. So liegen die Median- und 90-er Perzentilwerte in den sandig-tonigen Landschaften zwischen 5 µg/l (Sander) und 2 mg/l (Sandbedeckung). Die Eisengehalte in den Mooren bewegen sich um etwa 0,4 mg/l (Median) bzw. 0,8 mg/l (90-er Perzentil). In den karbonatisch-dolomitischen Landschaften liegen die 90-er Perzentile zwischen 150 µg/l und 370 µg/l, im Zechstein bei 500 µg/l und in den silikatischen Grundgebirgen (Granit, Gneis, Kristallin) zwischen 100 µg/l und 250 µg/l. Darin

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

ordnen sich auch die 90-er Perzentile der metallogenen Landschaften (Harz, Erzgebirge, Rheinisches Schiefergebirge) ein. In den Standgewässern bewegen sich die Eisen-Gehalte zwischen 50 µg/l (Kalkalpen) und 350 µg/l (Moore), berechnet als 90-er Perzentilwerte. Lediglich die Sandbedeckung ragt mit einem Mittelwert von 1,8 mg/l deutlich heraus. Hinsichtlich der Schwebstoffphase lagen nur für die Fließgewässer zwei Mittelwerte vor, für die Terrassen 57 g/kg und den Schiefer (Erzgebirge) 62 g/kg.

3.22 Mangan

Mangan findet sich in Verbindungen ubiquitär in der Erdkruste verteilt, allerdings in weit geringem Umfang als Eisen. Ausgesprochene Manganerze sind überwiegend in oxidischer Form als MnO₂ (Braunstein), Mn₃O₄ (Hausmannit) und MnO(OH) (Manganit) anzutreffen. Außerdem sind MnCO₃ und MnS von Bedeutung. Eisenerze sind in der Regel stark manganhaltig. Mangan ist ein bedeutsames Legierungsmetall. Außerdem findet es in Holzschutz- und Düngemitteln sowie in Fugiziden Anwendung. KMnO₄ ist ein technisch bedeutsames Oxidationsmittel, das sowohl in der chemischen Industrie als auch bei der Aufbereitung von reduzierend wirkenden Grundwässern zu Trinkwasser genutzt wird.

In der aquatischen Umwelt liegt Mangan bei pH-Werten ≤ 7 in Form von Mn²⁺ vor. Unbeeinflusste Fließgewässer weisen in der Regel Mn-Konzentrationen von $\leq 0,1$ mg/l auf (MERKEL und SPERLING, 1996). Die anthropogenen Quellen für den Eintrag von Mangan in die Oberflächengewässer ähneln denen des Eisens. Mangan gehört genauso wie Eisen zu den für die Lebensprozesse auf der Erde essentiellen Elementen. In der E.G.-TW (1998) und in der deutschen TVO wurde der Grenzwert für Mangan mit 50 µg/l festgelegt. Für die gelöste Phase der Fließgewässer wurden 90-er Perzentilwerte zwischen 50 µg/l (Moränen, Buntsandstein, Keuper, Kalk- und Flyschalpen, Diabas/Harz, Schiefer/RSG) und 200 bis 300 µg/l (Granit/Erzgebirge, Zechstein, Sandbedeckung) berechnet. Noch höhere Werte traten nur in den Mooren auf (Mittelwert und Median bei 326 bzw. 300 µg/l, 90-er Perzentil bei 415 µg/l). Die Werte in den Standgewässern von Moorlandschaften liegen im gleichen Bereich. Für die Schwebstoffphase wurden folgende Mittelwerte für partikulär gebundenes Mangan gefunden: Moränen (1,3 g/kg), Terrassen (1,6 g/kg), Auen (0,8 g/kg), Sandbedeckung (0,3 g/kg) und Muschelkalk (0,9 g/kg). Damit ergibt sich ein von den Gewässerlandschaften relativ unabhängiger Korridor zwischen 0,3 und 1,3 g/kg an gebundenem Mangan in den Oberflächengewässern.

3.23 Molybdän

Molybdän gehört zu den Elementen der 6. Nebengruppe des PSE und ist schon seit dem Altertum in einigen Mineralformen bekannt. Als chalkophiles Element findet man Molybdän zu etwa 90% in Form von MoS₂ (Molybdänglanz), jedoch sind nur wenige Lagerstätten wirklich abbauwürdig, so in den USA, Kanada, Mexiko, Rußland, Korea, Australien und Norwegen.

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Bestimmte Mo-Spezies sind auch im Erdöl und Tonschiefer vorhanden. Allerdings sind diese nicht von wirtschaftlichem Interesse. Der größte Teil des Molybdäns wird als Metall zur Legierung für Edelmehle verwendet. Mo-Stähle werden in der Rüstungsindustrie, im Fahrzeug-, Flugzeug- und chemischen Apparatebau eingesetzt. Reines Molybdän findet in Form von Drähten in der Glühlampen- und Röhrenproduktion sowie als Heizwiderstände in elektrischen Widerstandsöfen Anwendung. Die vielfältigen anorganischen Verbindungen des Molybdäns besitzen keine besondere wirtschaftliche Bedeutung, sieht man von MoO₃ ab, dass in der Großchemie als Katalysator Verwendung findet (Dehydrierung von Schwelbezinen am MoO₃/Al₂O₃-Kontakt). Von der Oxidationsstufe +6 leiten sich ausschließlich Säuren ab, deren Alkalisalze, die Molybdate (Me₂MoO₄) recht gut wasserlöslich sind. Metallisches Molybdän oder Mo-haltige Legierungen spielen für den Eintrag in die Umwelt kaum eine Rolle.

In pH-neutralen Gewässern liegt Molybdän wenn überhaupt als gelöste Spezies in anionischer Form MoO₄²⁻, bei pH-Werten < 4,5 auch als HMoO₄⁻ vor. Allerdings sind deren Konzentrationen in der Regel sehr gering (≤ 1 µg/l). Erhöhte Werte (im mg/l-Bereich) wurden aber schon in Abwässern des Erzbergbaus gefunden, die neben Mo-haltigen Düngemitteln die wenigen punktuellen Quellen des Eintrags von gelösten Molybdänverbindungen in die Hydrosphäre darstellen (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1998, S. 299-301). Molybdän ist für Pflanzen, Tiere und den Menschen ein essentielles Spurenelement. Allerdings kann es bei hohen Mo-Konzentrationen in der Nahrung zu toxischen Wirkungen kommen (Molybdänose). Hinsichtlich der Absicherung der Trinkwasserqualität sind Mo-Spezies bisher ohne Bedeutung. In der E.G.-TW (1998) und in der deutschen TVO sind keine Grenzwerte für wasserlösliche Molybdän-Verbindungen angegeben worden. Für Molybdän in gelöster Phase liegen für die Fließgewässer insgesamt nur vier Mittelwerte vor. Diese betragen für Diabas (Harz) 29 ng/l, Granit 120 ng/l, die Sandbedeckung 140 ng/l und den Schiefer im Erzgebirge 1,9 µg/l.

3.24 Silber

Silber zählt zu den kulturgeschichtlich bedeutsamen Metallen der Menschheit. Seine Hauptlagerstätten sind in der Chalkosphäre zu vermuten, denn die meisten Silbererze sind in der Regel sulfidischer Natur. Durch geologische Prozesse und geochemische Umwandlungen kann Silber in sekundären Lagerstätten sowohl gediegen als auch in verschiedenen Verbindungen vorkommen. Dazu zählen Ag₂SO₄ und AgCl. Auch in Vorkommen des Bleiglanz (PbS) und Kupferkies (CuFeS₂) wird öfters Silberglanz (Ag₂S) gefunden, zum Teil auch in Form von Doppelsulfiden. Dagegen ist Hornsilber (AgCl) als Erz relativ selten. Auf Grund seines hellen, dauerhaften Glanzes und seiner guten Polierbarkeit wird Silber zur Herstellung von Spiegeln, Schmuck- und Kunstgegenständen sowie zum Versilbern von Gebrauchsgegenständen benutzt. Auch in der Elektroindustrie wird es noch gelegentlich angewendet. Im fotografischen Prozeß nutzt man die Eigenschaft von schwerlöslichen Silberhalogeniden, lichtempfindlich zu sein, um Filme, Platten und Einzelfotos zu sensibilisieren. Als Edelmetall löst es sich nicht in Wasser, so dass elementares Silber für die Umweltbelastung keine große

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

eine Rolle spielt. Gelegentlich wird kolloidales Silber auch zur speziellen Desinfektion von Trinkwasser genutzt, da bereits Spuren an metallischem Silber bakterizid wirken (vergleichbar dem Kupfer). In Verbindungen tritt Silber in den Oxidationsstufen +1 und +2 auf.

Die Wasserlöslichkeit vieler Silberverbindungen liegt zwischen 100 ng/l und 10 µg/l, sieht man von AgF, AgNO₃, Ag₂SO₄, AgClO₄ und Silberacetat ab, die wesentlich besser löslich sind. Silberionen kommen in der Hydrosphäre entweder partikulär oder komplexgebunden vor. In den Gewässern liegt die Konzentration an Silber meist unterhalb von 500 ng/l, wenn keine Ag-haltigen Abwässer des Bunt- oder Schwermetallbergbaus im Einzugsgebiet eingeleitet werden. Da Silber ein wertvolles Metall ist, wird es in den Industrieländern fast vollständig aus den Abwässern zurückgewonnen. Daher ist die Gesamtbelastung der Gewässer in der Regel sehr gering. Während in der E.G.-TW (1998) für gelöstes Silber kein Grenzwert existiert, liegt dieser in der Bundesrepublik Deutschland gemäß noch gültiger TVO (1990) bei 10 µg/l. In den Fließgewässern betragen die Konzentrationen an gelösten Silberionen 10 bis 100 ng/l. Etwas höhere Mittelwerte um 500 ng/l werden in Mooren sowie in Granit und Gneis (Erzgebirge) angetroffen. Die Silbergehalte in den Standgewässern liegen in der gleichen Größenordnung, wobei hier nur sehr wenige Daten zur Verfügung standen (Sandbedeckung, Moore, Granit und Gneis im Erzgebirge). Silber-Gehalte in der Schwebstoffphase von Fließgewässern wurden lediglich für Sandbedeckung (10 mg/kg) und Auen (0,3 mg/kg) als Mittelwerte gefunden.

3.25 Thallium

Thallium ist ein Element der 3. Hauptgruppe des PSE. In der Erdkruste ist es häufiger Begleiter der Schwermetalle Zink und Eisen sowie des Kupfers in Blenden und Kiesen. Relativ reich an Thallium sind Crookesit und Lorandit, ein Thioarsenit des Thalliums. Daneben kann es in geringer Konzentration in Glimmern und Kalisalzen vorkommen. Industriell fällt es beim Abrösten von Blenden und Kiesen in Schwefelsäurefabriken und als Thalliumoxid im Flugstaub an. Es sammelt sich zudem im Bleikammerschlamm an. Auch in den Rauchgasen von Kohlekraftwerken und Stäuben von Zementfabriken sind Spuren von Tl zu finden. Als Metall ähnelt Tl stärker dem Blei als dem Indium, seinem Vorgänger in der dritten Hauptgruppe des PSE. Tl dient als Legierungselement und wird für infrarotdurchlässige Gläser, Fotozellen, Leuchtfarben und zur Herstellung künstlicher Edelsteine genutzt. In seinen Verbindungen tritt es meist in der Oxidationsstufe +1, weniger häufig in +3 auf. Thallium-Verbindungen spielen technisch nur eine untergeordnete Bedeutung und tragen daher zur Gewässerbelastung kaum bei.

Die Tl-Gehalte in Gewässersedimenten des Carnallits und Sylvins bestimmen maßgeblich die Tl-Konzentration in Oberflächengewässern, wo es gelöst in einwertiger Form vorkommt. Die Datenlage für die Hydrosphäre ist noch relativ gering, wobei die wenigen Literaturwerte Be-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

reiche zwischen 20 und 40 ng/l nennen (MERKEL und SPERLING, 1998). Bekannt ist für Tl seine Sorptionsfähigkeit an partikulären Tonmineralien. In Gruben- und Grundwässern des Erzgebirges wurden bereits Thallium-Konzentrationen (als TlOH bzw. Tl_2CO_3 , die wasserlöslich sind) zwischen 2 und 10 $\mu\text{g/l}$ gemessen (WEDEPOHL, 1978). Metallisches Thallium und seine Verbindungen sind außerordentlich stark giftig. Ein Parameterwert existiert für Tl in der E.G.-TW nicht. Die 90-er Perzentilwerte für gelöstes Thallium in Fließgewässern liegen zwischen 40 und 70 ng/l, die Mittelwerte erreichen teilweise 100 ng/l weitgehend unabhängig von der Lithologie. Höhere Mittelwerte werden nur in Mooren (1 $\mu\text{g/l}$) und metallogenen Fließgewässerlandschaften (0,7 bis 3,5 $\mu\text{g/l}$) vorgefunden.

3.26 Titan

Titan steht in der Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste an zehnter Stelle. Sein Name leitet sich von der Härte und Festigkeit des Rutil (TiO_2) ab. Titanverbindungen sind in geringen Konzentrationen weitverbreitet, während konzentrierte Lagerstätten relativ selten sind. Von technischer Bedeutung sind Ilmenit (FeTiO_3) und der in drei Modifikationen auftretende Rutil. Die wichtigsten Lagerstätten befinden sich im Ural sowie in Norwegen und Indien. Der Mangel an konzentrierten Lagerstätten und der hohe Energieaufwand für die Herstellung von Titanmetall aus seinen Verbindungen haben die Substitution von Eisen/Stahl durch Titan in durchgängiger Form verhindert, da es sich nach den üblichen metallurgischen Verfahren nicht aus TiO_2 herstellen lässt.

Im Gegensatz zu Fe unterliegt Titan nicht der Tiefenkorrosion und besitzt eine wesentlich geringere Dichte (Gewichtersparnis). Es wird hauptsächlich im Flugzeug- und chemischen Apparatebau sowie als Legierungsmetall bei der Stahlproduktion, z. B. für die Rüstungsindustrie, eingesetzt. Rutil findet in feinverteilter Form als Malerfarbe ("Titanweiß") wegen seiner hohen Deckkraft und Beständigkeit Verwendung. Ti-organische Verbindungen sind wichtige Komponenten der Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen zur Herstellung von Massenkunststoffen (Niederdrucksynthesen von Polyethylen und Polypropylen). Titansalze wie Titanate (Na_2TiO_3 bzw. Na_4TiO_4) oder TiCl_4 hydrolysieren sehr schnell, wobei als Endprodukt meist TiO_2 gebildet wird.

Titan und seine Verbindungen sind als Umweltemittenten sowohl mengenmäßig als auch ökotoxikologisch wenig relevant. Zu beachten sind allerdings die TiO_2 -haltigen "Dünn- und Abfallsäuren", die speziell bei der TiO_2 -Gewinnung anfallen und bis zu 2% H_2SO_4 enthalten können. Früher sind diese meist in die Randmeere eingeleitet worden (FELLENBERG, 1992). Die geringen Gehalte in Fließgewässern (Mittelwerte im Bereich um 10 $\mu\text{g/l}$) resultieren aus suspendiert vorliegendem, unlöslichen TiO_2 . Sedimente und Seeschlamm von Binnenseen können bis zu 1% nichtreaktives Rutil enthalten. Der Eintrag über den atmosphärischen Pfad (Rauch von TiCl_4 bzw. TiO_2 -haltige Stäube) ist standortabhängig, meist jedoch ohne Bedeu-

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

tung. Selbst in Spurenelement-Konzentrationen ist Titan für die Lebensprozesse von Organismen ohne Belang (LIDE, 1997).

In der E.G.-TW wird Titan weder als chemischer noch als Indikatorparameter für Trinkwasser geführt. Die ohnehin nur spärlichen Daten weisen Gehalte an Titan in den Fließgewässern zwischen 5 und 12 µg/l (Sandbedeckung, Granit, Diabas/Harz) aus. Der gleiche Bereich wird bei den Standgewässern von der Sandbedeckung erreicht, erhöhte Gehalte dagegen nur in Moorlandschaften (Mittelwert: 0,55 mg/l).

3.27 Uran

Uran gehört zu den seltenen Metallen der Erdkruste (ca. $2 \cdot 10^{-5}$ % an der Erdrinde). Obwohl etwa fünf Prozent aller Gesteine Uran enthalten, sind hochprozentige Erze relativ selten. Das wichtigste Uran-Mineral ist die Pechblende (U_3O_8). Außerdem sind Coffinit und Autunit von technischer Bedeutung. Größere Uranmengen sind zudem in phosphathaltigen Erzen anzutreffen. Die Urangelhalte in Granit, Sandstein, Carbonaten, Tiefsee-Ton und Schiefer schwanken zwischen 0,45 und 3,7 mg/kg. Sie sind somit höher als die von Antimon, Wolfram oder Silber (FÖRSTNER und WITTMANN, 1981). Die Anwendung von Uran beschränkt sich im wesentlichen auf die Bereiche der Kerntechnik (Brennstoff für Kernkraftwerke, Spaltmaterial für Kernwaffen), der chemischen Katalyse (UC_2 auf $U_{met.}$ in der Ammoniak-Synthese) sowie in den letzten Jahren als Legierungsmittel zur Härtung von panzerbrechender Munition. Neben seiner radioaktiven Wirkung ist Uran als Schwermetall auch ein wirksames chemisches Gift.

Uran vermag eine Vielzahl von Verbindungen einzugehen, da es die Oxidationsstufen von +2 bis +6 durchgehend betätigen kann. Die in der Natur beständigsten Uranverbindungen leiten sich von den Oxidationsstufen +4 und +6 ab. Die Vielfalt der wasserlöslichen Uran-Spezies ist außerordentlich groß. Dabei nimmt das thermodynamisch sehr stabile Uranyl-Kation UO_2^{2+} eine zentrale Stellung ein, während UO_2 kaum wasserlöslich ist. Je nach hydrochemischen Bedingungen gruppieren sich anorganische Liganden wie Sulfat, Carbonat, OH, Halogenide (F; Cl), Phosphat bzw. Hydrogenphosphat oder auch Huminstoffe in unterschiedlicher Zahl um das Uranyl-Kation. Dabei können kationische, neutrale oder anionische Komplexe gebildet werden, die in wässriger Phase zum Teil hochmobil sind (DREVER, 1982, S. 302-304; LIENERT et al., 1994), wobei der natürliche partikulär-gebundene Transport in Abhängigkeit von den hydrogeochemischen Milieubedingungen im Einzugsgebiet beachtet werden muss.

Die Uran-Gehalte in Oberflächengewässern werden teilweise durch die Gehalte in den Gesteinen des jeweiligen Einzugsgebiets bestimmt. Da diese meist gering sind (z. B. 0,03 µg/l im Amazonas und 3,9 µg/l im Ganges sowie 0,1 bis 3,0 µg/l in deutschen Flüssen), müssen auch die Einflüsse mineralischer Phosphat-Düngemittel sowie der atmosphärische Eintrag über die Niederschläge berücksichtigt werden (MERKEL und SPERLING, 1998, S. 129). Werte

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

zwischen 0,02 und 0,2 µg/l im Regen sind auf atmosphärische Atomwaffentests und die Chernobyl-Katastrophe, aber auch auf die Freisetzung aus Kohlekraftwerken zurückzuführen. Prozeßwässer des Uranerzbergbaus sowie Sicker- und Austrittswässer aus Bergehalde spielen in den westlichen Industriestaaten als Uran-Emittenten in die aquatische Umwelt keine Rolle, da diese Wässer durch aufwendige technische Maßnahmen gefasst und aufbereitet werden. Die verbleibenden Uran-Konzentrationen müssen Grenzwerte erfüllen, die auf der Grundlage wissenschaftlich begründeter Standards festgelegt worden sind (in der BRD nach den Richtlinien der Strahlenschutzkommission des BMU $\leq 0,3$ mg/l). In der E.G.-TW (1998) und der TVO-BRD (1990) sind für Uran derzeit keine chemischen oder Indikatorparameter fixiert. Dagegen hat die WHO (1996) in ihren Richtlinien einen ausschließlich radiologisch begründeten Richtwert von 140 µg/l benannt, während die U.S.-EPA derzeit einen maximalen Kontaminationslevel (MCL) von 30 µg/l U für Trinkwasser diskutiert (PONTIUS, 2000 und 2001). Die mittleren Uran-Konzentrationen in anthropogen unbeeinflussten Fließgewässern liegen zwischen übereinstimmend zwischen 0,1 und 0,5 µg/l. Etwas erhöhte Mittelwerte wurden lediglich für Granit und Schiefer im Erzgebirge mit 1 bis 2 µg/l und das Tertiär mit 21 µg/l gefunden. 90-er Perzentilwerte konnten nur selten berechnet werden, lagen bei etwa 200 bis 500 µg/l. Die Mittelwerte in den Standgewässern liegen zwischen 21 ng/l (Sandbedeckung) und 1,2 µg/l in den Moränen. In der Partikulärphase der Fließgewässer wurden mittlere Gehalte von 3 bis 4 µg/kg gefunden (Sandbedeckung, Auen, Muschelkalk, Buntsandstein). Der Geochemische Atlas weist ebenfalls Gehalte um diesem Bereich aus, teilweise jedoch etwas geringere.

3.28 Vanadium

Vanadium ist in seinen Verbindungen mit 0,14 ‰ am zugänglichen Teil der Erde enthalten. Die wichtigsten V-Mineralien sind der Vanadinit, Roskoelit, Patronit und Canotit mit Gehalten zwischen 10% und 20%. Für seine technische Gewinnung werden oft Titanomagnetitminerale mit Gehalten zwischen 0,3 % bis 0,8 % genutzt, deren Lagerstätten meist besser bewirtschaftet werden können. Vanadium kommt nahezu ubiquitär in Böden und Gesteinen sowie in fossilen Brennstoffträgern (Kohle, Erdöl) in Verbindungen der Oxidationsstufe +3 vor. Die Gehalte in den Böden schwanken in Abhängigkeit vom Gehalt der Muttergesteine zwischen 3 und 300 mg/kg. Vanadium kann in den Oxidationsstufen 0, +2, +3, +4 und +5 vorkommen. Metallisches Vanadium oder Ferrovandium sind wichtige Legierungsbestandteile von Stählen. Sie finden beispielsweise im Motorenbau Anwendung. In geringeren Mengen wird Vanadium in der Glas- und Textilindustrie als Färbungsmittel sowie bei der Herstellung von Batterien eingesetzt. In der Großchemie dient V_2O_5 als Katalysator.

Die Gehalte an Vanadium-Verbindungen in Oberflächengewässern (in der Regel lösliche Vanadate der Struktur $[HVO_4]^{2-}$ und $[H_2VO_4]^-$) können in Abhängigkeit von der Geologie des

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

durchströmten Naturraums, dem Regenwassergehalt und den Industrieabläufen um vier Zehnerpotenzen schwanken (0,1 bis 100 µg/l in Süßwässern). Der geogene Background von Gewässern resultiert maßgeblich aus dem Vanadiumgehalt solcher Gesteine wie Keuper, Lias sowie von Vulkaniten und liegt in der Regel unter 10 µg/l. Vanadium-Verbindungen weisen eine starke Tendenz zur Adsorption an die Partikelphase der Gewässer auf. Dort liegen sie maßgeblich in der Oxidationsstufe +4 vor. Die geringe Löslichkeit führt auch hier zur relativ schnellen Sedimentation (LIDE, 1997; LÄNDERARBEITSAUSSCHUSS IMMISSIONEN [LAI], 2000, S. 38). Für den anthropogenen Eintrag sind der Erzbergbau mit seinen Prozeßabwässern, die Metallurgie (Stäube und Rauche) sowie die Kraftwerke auf Kohlebasis (Abgase) verantwortlich. Vanadium ist als Spurenelement für die Existenz der höheren Lebewesen essentiell notwendig, wobei dessen eigentliche Rolle bis heute noch nicht völlig geklärt werden konnte.

Hinsichtlich seiner Konzentration in Wasser und Luft sind jedoch Einschränkungen zu beachten. So wurden die ersten gesundheitsbedrohenden Konzentrationen in der Luft für V-Dämpfe und Rauche in den Bereich von $\geq 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eingestuft (FAULKNER-HUDSON, 1964). Eine zusammenfassende Arbeit mit neuestem Datenmaterial liegt inzwischen von COHEN (1998) vor. Vanadate können nach neuen Untersuchungen sowohl zell- als auch immuntoxisch wirken.

Sowohl in der E.G.-TW (1998) als auch in der deutschen TVO (1990) existieren keine Richt- oder Grenzwerte für Vanadium und seine Verbindungen. Lediglich in den DVGW-OW wird für Rohwässer ein maximal zulässiger Gehalt für gelöstes Vanadium von $\leq 50 \mu\text{g}/\text{l}$ verbindlich vorgegeben. Messwerte für Vanadium in anthropogen unbeeinflussten kleinen Fließgewässern sind relativ selten. Die Konzentrationen liegen hier zwischen 0,5 und 5,0 µg/l (Mittelwerte). 90-er Perzentile konnten nur für die Sandbedeckung berechnet werden (4,8 µg/l). In den Standgewässern liegen die V-Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie in den Fließgewässerlandschaften (Sandbedeckung, Moore, Gneis und Granit im Erzgebirge zwischen 0,8 und 3,7 µg/l). Die mittleren Gehalte in der Schwebstoffphase von Fließgewässern bewegen sich zwischen 30 mg/kg (Sandbedeckung) und 100 µg/kg (Buntsandstein). Die Mittelwerte für Auen und Muschelkalk liegen innerhalb dieses Bereichs.

3.29 Wismut

Wismut gehört wie Arsen und Antimon zur fünften Hauptgruppe des PSE und ist diesen Elementen in seinem chemischen Verhalten etwas ähnlich. In der Natur kommt es nur in kleineren Mengen gediegen vor. Die größeren Lagerstätten enthalten Wismut zumeist in Form von Verbindungen mit Schwefel (Bi_2S_3 und Doppelsulfide) oder Sauerstoff (Bi_2O_3). Wismut ist in der Lage, Arsen und auch Antimon in Kristall- und Schichtgittern zu ersetzen. Reines Wismut-Metall besitzt kaum wirtschaftliche Bedeutung. Technisch findet das Wismut als Legierungselement für Elektrodenmaterialien, Brennstoffträger, Reflektoren, Kühlmittel ("Peltier-Element") sowie in Transistoren Anwendung. Auch in der keramischen Industrie wird es in geringen Mengen eingesetzt. Wismutoxychlorid wird für Kosmetika genutzt, Wismutnitrat

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

und -carbonat in der Medizin. Die löslichen Bi-Salze sind wie die aller Schwermetalle giftig. Weitaus toxischer sind jedoch Bi-organische Verbindungen, die allerdings nur in chemischen Labors synthetisiert werden. In der Hydrosphäre tritt Wismut als $[\text{BiO}]^+$, weit weniger als $[\text{BiCl}_4]^-$ und in geringem Umfang als Bi^{3+} auf (GMELINS HANDBUCH, 1964).

Daten für Fließgewässer konnten in der Literatur bisher nicht gefunden werden. In den Ozeanen und Randmeeren liegen die Konzentrationen zwischen 0,2 und 2,0 $\mu\text{g/l}$. Metallisches oder legiertes Wismut spielt als Emittent für die aquatische Umwelt keine Rolle. In den Gruben- und Prozesswässern des Erzbergbaus sind bisher Werte zwischen 5 $\mu\text{g/l}$ und 2,5 mg/l ermittelt worden (GMELINS HANDBUCH, 1964). Auch in Kokerei- und Schwelwässern tritt Bi zum Teil auf. Derartige Abwässer stellen die wichtigsten punktuellen Quellen für den Eintrag von Wismut in die Gewässer dar. Weder in der WHO-Liste für Trinkwasserleitwerte noch in der deutschen TVO, E.G.-TW oder den US-EPA-Guidelines für Trinkwasser werden Wismut und/oder seine Verbindungen genannt (PONTIUS, 2001). Die mittleren Konzentrationen für Bi in anthropogen unbeeinflussten kleinen Fließgewässern liegen zwischen 5 bis 10 $\mu\text{g/l}$ (Granit, Diabas/Harz) und 300 bis 400 $\mu\text{g/l}$ (Gneis und Schiefer im Erzgebirge). Die Konzentrationen in sandig-tonigen Landschaften (Sandbedeckung, Terrassen) liegen im Mittel bei 80 bis 100 ng/l . Bei den Standgewässern konnte nur für die Sandbedeckung ein Mittelwert in der gelösten Phase von 8 ng/l gefunden werden. Die Bi-Gehalte im Schweb sind in den sandig-tonigen Landschaften gering, liegen unterhalb von 0,5 mg/kg (Mittelwerte in Auen und Sandbedeckung). Dagegen werden im Buntsandstein und Muschelkalk Mittelwerte von 5 bis 6 mg/kg erreicht.

3.30 Zinn

Zinn kommt in der Natur nur sehr selten gediegen vor. Wichtigstes Zinnerz ist SnO_2 (Zinnstein). Zinn ist außerdem als sogenannter Seifenzinn in Granit, Sanden und Ton enthalten. Auch in fossilen Kohlenstoffquellen ist Zinn in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten. Reines Zinn wird gegenwärtig kaum noch zur Herstellung von Industrieprodukten verwendet. Hauptanwendungsgebiete sind das Verzinnen von Metallen (z. B. Weissblech) für den Korrosionsschutz, Legierungsbestandteile und Lötmetalle sowie der Einsatz als Lagermetall in Achslagern (Legierungen von Sn, Cu und Pb). Unter den Bedingungen der Erdkruste wirken Sn^{2+} -Ionen als Reduktionsmittel. Die dominierenden Erscheinungsformen des Elements sind daher die Oxo- und Hydroxoverbindungen von Sn(IV). Eine aktuelle Übersicht zur Geochemie, industriellen Anwendungen und perspektivischen Einsatzfällen haben unlängst SOBOLEV et al. (1999) veröffentlicht.

Tracerhydrologie und Hydrochemie

Skript – Hydrochemische Grundlagen der Hydrologie
Dr. Christoph Kuells, Dipl. Hydrologe

Höhere Konzentrationen in Oberflächengewässern resultieren einerseits aus dem Bergbau und andererseits aus dem Einsatz zinnhaltiger Phosphatdüngemittel. Unter Normalbedingungen ist elementares Zinn gegenüber Wasser und Luftsauerstoff stabil. Aus Zinnverbindungen resultierende Spezies treten in den Oxidationsstufen +2 und +4 auf. Im wässrigen Milieu haben Sn(II)-Ionen eine starke Neigung, in Sn(IV) überzugehen. Insgesamt ist die Chemie des Zinns in wässriger Phase äußerst komplex. So sind die Salze der Zinnsäure, die Stannate wie z. B. $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ in Wasser gering bis sehr gering löslich. Die Löslichkeiten für SnO und SnO₂ betragen bei Raumtemperatur in Wasser nur etwa 10^{-6} bis 10^{-7} mol/l. Die Mobilität des Zinns ist im Wasser schon auf Grund der geringen Löslichkeit relativ gering. Zudem sind ca. 25% bis 30% des in der Wasserphase vorliegenden Zinns kolloidal gebunden. SnO₂ selbst liegt überwiegend in Kolloidform vor.

In den Flüssen wurden Zinn-Konzentrationen zwischen 4 und 60 µg/l gemessen, in den Seen meist kleiner als 2 µg/l. Der geogene Hintergrund dürfte unterhalb von 1 µg/l anzusetzen sein, wobei nur Angaben für den Grundwasserbereich gefunden wurden (GMELIN, 1971 u. 1972). Durch Pseudomonasarten werden Sn(IV)-Verbindungen zu Dimethyl- und Trimethylzinnchloriden bioalkyliert. Zinnorganika wie Tributylzinn-Verbindungen dienten viele Jahre als Komponente von Anstrichstoffen zur Bekämpfung des Algenbewuchses von Schiffskörpern. Auf Grund ihrer weitreichenden umweltgefährdenden Wirkung wurden sie durch die Kommission der EG in die in der Überprüfung und Präzisierung befindlichen Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik aufgenommen [EG 2000/0035 (COD)].

In der E.G.-TW (1998), der TVO (1990) und der DVGW-OW (1985) werden Zinn und seine Verbindungen nicht genannt. Von den genutzten Messstellen der Oberflächengewässer existieren für Sn in gelöster Phase keine Daten.