

Hydrogeologie

Hydrochemie

von Dipl.-Min. Ilse Albrecht,
Dipl.-Geol. Horst Löffler und
Dipl.-Chem. Reinhard Zierath

Mit 12 Bildern und 6 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig

Herausgegeben vom VEB Hydrogeologie, Nordhausen
Leitung und Organisation: Betriebssektion
der Kammer der Technik im VEB Hydrogeologie

Nur für die Qualifizierung im Bereich des Ministeriums
für Geologie bestimmt

Gutachter:

Dipl.-Chem. Günter Borkmann

Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Voigt

1. Auflage

© VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979

VLN 152-915/62/79

LSV 1463

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: VEB Druckerei "Thomas Müntzer",

Bad Langensalza

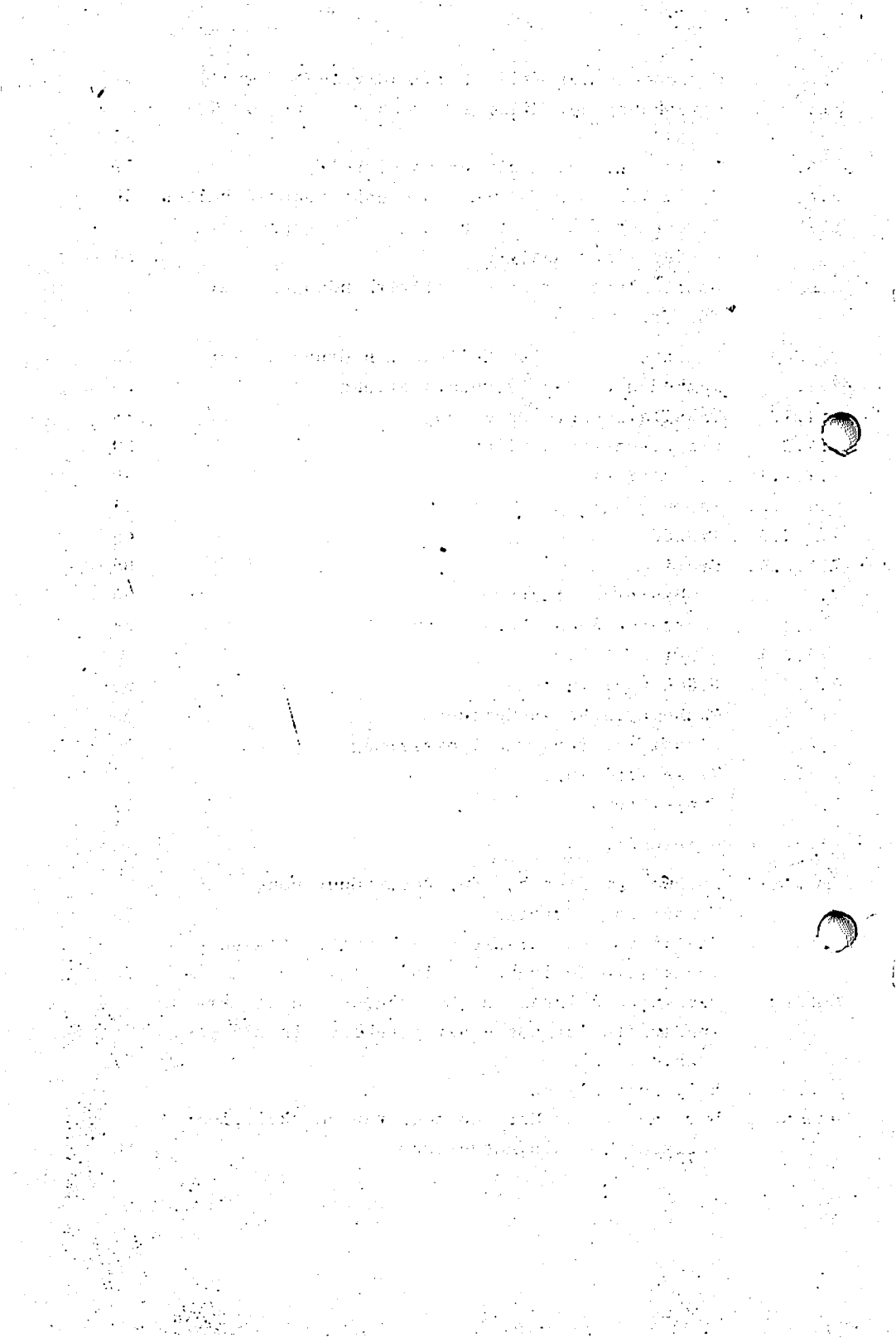
Redaktionsschluß: 10. 5. 1978

Inhaltsverzeichnis

1.	Die Bedeutung der Hydrochemie in der hydro-geologischen Erkundung und Erschließung	7
2.	Wasserinhaltsstoffe, ihre Herkunft und ihre Bedeutung für die hygienische, aufbereitungs-technische und genetische Bewertung eines Wassers	8
2.1.	Vorbemerkungen	8
2.2.	Wasserinhaltsstoffe	10
2.3.	Charakterisierung der Wasserinhaltsstoffe	11
3.	Chemische und hydrochemische Grundbegriffe	21
3.1.	Atom- und Molekularmasse	21
3.2.	Ionen und Wertigkeit	21
3.3.	Äquivalentmasse	22
3.4.	Härte	23
3.5.	Säure- und Basenverbrauch	24
3.6.	Scheinbare Karbonathärte und Natriumhydrogen- karbonat	27
3.7.	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	28
3.8.	Analysengenauigkeit	29
4.	Gewinnung von Wasserproben	30
4.1.	Allgemeines	30
4.2.	Art der Beprobung	31
4.3.	Probenahme	32
4.4.	Probenahme für chemische und physikalische Untersuchungen	33
4.4.1.	Ausrüstung	33
4.4.2.	Durchführung der Probenahme	34
4.4.2.1.	Brunnen	34
4.4.2.2.	Grundwasserbeobachtungsrohr	35
4.4.2.3.	Quelle	36
4.4.2.4.	Fließende Gewässer	36
4.4.2.5.	Stehende Gewässer	37

4.5.	Probenahme für bakteriologische Untersuchungen	37
4.5.1.	Ausrüstung	37
4.5.2.	Durchführung der Probenahme	37
4.6.	Probenahme für Isotopenuntersuchungen	38
4.6.1.	Ausrüstung	38
4.6.2.	Durchführung der Probenahme	38
4.7.	Bestimmungen am Entnahmeort	39
4.8.	Probendokumentation	39
4.9.	Probentransport	40
5.	Untersuchungsverfahren in der Wasseranalytik	40
5.1.	Felduntersuchungen	41
5.1.1.	Organoleptische Untersuchungen	41
5.1.2.	Messung der Luft- und Wassertemperatur mit Quecksilberthermometern	42
5.1.3.	Messung des pH-Wertes	42
5.1.4.	Messung der spezifischen elektrischen Leit- fähigkeit	43
5.1.5.	Titration der freien Kohlensäure	43
5.1.6.	Titration der Chloridionen	45
5.2.	Laboruntersuchungen	45
5.2.1.	Gravimetrische Verfahren	46
5.2.2.	Volumetrie (Maßanalyse)	46
5.2.3.	Konduktometrie	47
5.2.4.	Potentiometrie	47
5.2.5.	Kolorimetrie und Photometrie	48
5.2.6.	Polarographie	48
5.2.7.	Emissionsspektralanalyse	49
5.2.8.	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	49
5.2.9.	Chromatographie	
5.3.	Hinweise auf nicht laborbedingte Fehlerquellen bei einer Wasseranalyse	50
5.3.1.	Phenole	50
5.3.2.	Fe-II-/Fe-III-Verhältnis	50
5.3.3.	Spezifische elektrische Leitfähigkeit, CO ₂ -Gehalt, pH-Wert	51
6.	Umrechnungen von Wasseranalysen anhand von Beispielen	51

6.1.	Berechnung der Milligramm-Äquivalente (mval)	51
6.2.	Berechnung der Milligramm-Äquivalent-Prozente (mval%)	52
6.3.	Ermittlung der Analysengenauigkeit	53
6.4.	Ermittlung des Natriumhydrogenkarbonat-Gehaltes	53
6.5.	Errechnen fehlender und Kontrolle gegebener Größen einer Analyse	54
6.6.	Beurteilung der Stickstoffverbindungen laut TGL Trinkwasser	55
7.	Hydrochemische Beurteilung von Grundwässern	56
7.1.	Methoden der Analysendarstellung	58
7.1.1.	Tabellarische Darstellung	58
7.1.2.	Graphische Darstellung	59
7.1.2.1.	Einzeldiagramme	59
7.1.2.2.	Sammeldiagramme	61
7.1.2.3.	Trenddiagramme	65
7.1.2.4.	Profile	66
7.1.2.5.	Kombinierte Diagramme	66
7.1.3.	Kartographische Darstellung	67
7.1.3.1.	Punktendarstellung	68
7.1.3.2.	Flächendarstellung	68
7.1.4.	Mathematische Auswertung	69
7.2.	Klassifizierung und Typisierung	70
7.2.1.	Klassifizierung	71
7.2.2.	Typisierung	72
	Literaturverzeichnis	73
Anhang 1	Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen	75
Anhang 2	Koeffizienten für die Umrechnung der Wasserinhaltsstoffe in mg l^{-1} in mval l^{-1}	76
Anhang 3	Rechenoperationen zur Umrechnung von Wasserinhaltsstoffen aus einer gegebenen in die gesuchte Form	77
Anhang 4	Beispielanalysen	78
Anhang 5	Umrechnung der Hauptkomponenten der Beispielanalysen für die Auswertung	80



1. Die Bedeutung der Hydrochemie in der hydrogeologischen Erkundung und Erschließung

Das Ziel hydrochemischer Untersuchungen in der hydrogeologischen Erkundung und Erschließung besteht im Nachweis der Qualität des Grundwassers. Die Hydrochemie ist gleichzeitig ein Hilfsmittel bei der indirekten Erkundung.

Die Qualität des erkundeten Grundwassers wird dabei von seiner chemischen, physikalischen und biologischen Beschaffenheit bestimmt.

Unter seiner chemischen Beschaffenheit werden die im Wasser gelösten Salze und Gase, unter seiner physikalischen Temperatur, Farbe usw. und unter seinen biologischen Eigenschaften das Vorhandensein von Mikroorganismen verstanden.

Der vorliegende Lehrbrief beschäftigt sich mit der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und geht nur unter der Probenahme auf Aspekte der biologischen Beschaffenheit ein.

Die Hydrochemie ist der Wissenschaftszweig, der sich mit der chemischen Beschaffenheit des Wassers, seinen Gesetzmäßigkeiten innerhalb und außerhalb der Erdrinde sowie den Vorgängen bei seiner wirtschaftlichen Nutzung beschäftigt. Die Aufgaben der Hydrochemie in der hydrogeologischen Erkundung und Erschließung bestehen in der

- Beurteilung des erkundeten Grundwassers hinsichtlich seiner Nutzbarkeit für Trink- und Brauchwasserzwecke

- Festlegung von Erkundungs- und Erschließungsteufen und -gebieten bei Vorhandensein von Wasser unterschiedlicher Beschaffenheit, z. B. zur Vermeidung von Salzwassereinbrüchen oder anthropogen verschmutzter Wässer

- prognostischen Beurteilung der Beschaffenheitsentwicklung

- Grobeinschätzung der Aufbereitbarkeit bei nicht konditionsgerechten Wässern

- Lösung von Spezialaufgaben, wie z. B. der Versenkung von Industrieabwässern

2. Wasserinhaltsstoffe, ihre Herkunft und ihre Bedeutung für die hygienische, aufbereitungstechnische und genetische Bewertung eines Wassers

2.1. Vorbemerkungen

Wasser ist die chemische Verbindung, die auf der Erde in der größten Menge vorkommt. Natürlich vorkommendes Wasser ist niemals chemisch rein, sondern enthält viele anorganische und organische Stoffe in Lösung oder in Suspension.

Als "sauberes" oder "reines" Wasser im wasserwirtschaftlichen Sinne bezeichnet man ein solches Wasser, das durch menschliche Eingriffe nicht nachteilig beeinflusst wurde.

Aber auch als chemische Verbindung ist Wasser strengbetrachtet kein einheitlicher Stoff. Wir kennen drei stabile Sauerstoffisotope $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$ sowie zwei stabile und ein instabiles (radioaktiv zerfallendes) Wasserstoffisotop ^1_1H , ^2_1H (Deuterium, D) und ^3_1H (Tritium, T). Aus diesen sechs Isotopen lassen sich 18 verschiedene "Wasserarten" kombinieren, von denen allerdings auf Grund des mengenmäßigen Anteils der einzelnen Isotope nur Wassermoleküle mit den ^1_1H und $^{16}_8\text{O}$ (normales Wasser, H_2O) und D_2O (^2_1H und $^{16}_8\text{O}$, schweres Wasser) chemische, physikalische und technische Bedeutung haben. In jüngster Zeit gewinnt mit Nutzung und Anwendung radiochemischer Kenntnisse tritiumhaltiges (^3_1H) Wasser speziell auch in der Grundwasserforschung und -erkundung Bedeutung. Gebildet wird das Tritium ständig in den oberen Schichten der Atmosphäre.

Da dieses Isotop radioaktiv ist, kann sein Gehalt im Wasser zur Grundwasseraltersbestimmung herangezogen werden. Da man den natürlichen, durch Bildung und Zerfall im Gleichgewicht befindlichen Tritiumgehalt des Niederschlagswassers kennt, kann man je nach dem Tritiumgehalt des Grundwassers auf dessen Alter schließen; denn im Grundwasser geht nur der Zerfallsprozeß vor sich, eine Neubildung von Tritium ist hier ausgeschlossen. Je weniger Tritium also im Grundwasser ist, um so älter ist das Wasser. Hier ist zu bemerken, daß die Altersdatierung von Grundwässern mittels der Tritiummethode bis zu einem Alter von ≈ 50 Jahren anwendbar ist.

Der größte Teil des Wassers der Erde befindet sich in einem Kreislauf. Die Gesamtwassermenge kann dabei für überblickbare Zeiträume als im Mittel konstant angesehen werden, allerdings mit zeitlichen und räumlichen Schwankungen. Die einzelnen Elemente des Wasserkreislaufs (Bild 1) sind zugleich in unterschiedlichem Maße Lieferanten der Wasserinhaltsstoffe.

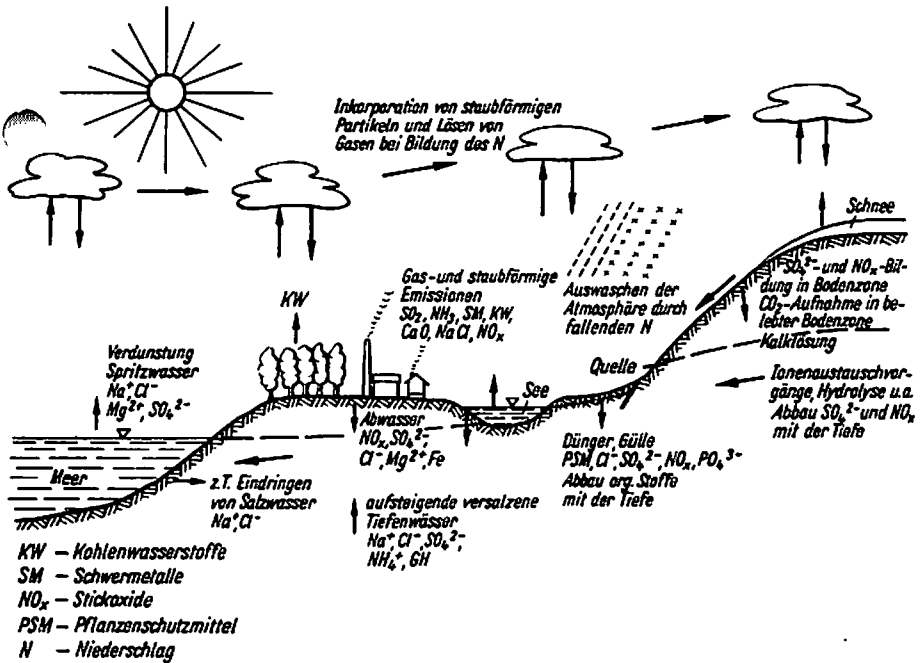


Bild 1. Hydrochemische Prozesse innerhalb des Wasserkreislaufes

Obwohl es einen natürlichen Destillationsprozeß erfahren hat, enthält auch das Niederschlagswasser teilweise beträchtliche Mengen gelöster Stoffe, die aus dem Meer (Spritzwasser - "zyklische" Salze) bzw. dem Festland (vom Wind aufgewirbelte Verwitterungsprodukte, Industrieemissionen) stammen. Bei der Versickerung des Niederschlagswassers im Boden und Untergrund bis hin zur Grundwasseroberfläche werden weitere lösliche

Stoffe aufgenommen, wobei sich der für ein Gebiet typische Grundwasserchemismus herausbildet. Versickernde Abwässer aus Industrie, Wohnsiedlungen und Landwirtschaft (Gülle, Silosäfte) haben weiterhin Einfluß auf den Grundwasserchemismus begrenzter Gebiete.

2.2. Wasserinhaltsstoffe

Von den 92 natürlichen Elementen konnten nach /1/ im Wasser bisher 45 nachgewiesen werden. Mit Sicherheit sind es heute mehr, und es ist allgemein eine Frage der Empfindlichkeit der zur Anwendung kommenden Analysetechnik, ob und inwieweit sich bestimmte seltene Elemente im Wasser gelöst nachweisen lassen

Es ist unmöglich, alle im Wasser enthaltenen Stoffe qualitativ und quantitativ zu erfassen. Für eine ökonomische Analyse muß eine sinnvolle Auswahl der zu bestimmenden Stoffe getroffen werden, die sich nach Ziel und jeweiliger Aufgabenstellung richtet.

Die Inhaltsstoffe des Wassers lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen:

- nach ihrem mengemäßigen Anteil in
 - Hauptinhaltsstoffe $> 1,0 \text{ mg l}^{-1}$
 - Begleitstoffe $0,1 \dots 1 \text{ mg l}^{-1}$
 - Spurenstoffe $< 0,1 \text{ mg l}^{-1}$
- nach der Art der Verteilung im Wasser in
 - echt gelöste
 - kolloidal gelöste
 - suspendierte Stoffe
- nach ihrer chemischen Konstitution in
 - gelöste Gase
 - in Ionenform gelöste Stoffe (Salze)
 - gelöste organische Moleküle (molekulardispers verteilt)

Folgende Wasserinhaltsstoffe sind bei der Erkundung und Erschließung sowie Aufbereitung und schließlich Verwendung von Grundwasser als Trink- und Brauchwasser von Bedeutung und ihre analytische Kontrolle daher notwendig:

- gelöste Gase

O₂, CO₂, H₂S

In besonderen Fällen (Prospektionen, Verschmutzungen) können N₂, He und CH₄ von Bedeutung sein.

- gelöste Salze

Kationen:

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, (Fe), (NH₄⁺) (Hauptbestandteile)

Fe, Mn, NH₄⁺, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, As, Hg

(Neben- bzw. Spurenbestandteile)

Anionen:

Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, (NO₃⁻), (Kieselsäure), (Hauptbestandteile)
NO₃⁻, Kieselsäure, NO₂⁻, PO₄³⁻, F⁻ (Neben- bzw. Spurenbestandteile)

- Summenbestimmung gelöster organischer Stoffe

kupplungsfähige Substanzen ("Phenole")

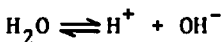
chemischer Sauerstoffverbrauch auf Basis KMnO₄ (CSV-Mn)

chemischer Sauerstoffverbrauch auf Basis K₂Cr₂O₇ (CSV-Cr)

2.3. Charakterisierung der Wasserinhaltsstoffe

H⁺-Ionen (pH-Wert)

Nicht nur Salze dissoziieren im Wasser in positive und negative Ionen, auch das Wasser selbst ist zu einem geringen Teil dissoziiert:



Der Ausdruck für den Gehalt des Wassers an Wasserstoffionen

ist der pH-Wert. Er bewegt sich in den Grenzen von 0 bis 14 (7 ist der Neutralpunkt, < 7 sauer, > 7 basisch) und ist definiert als "der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration (genauer: Wasserstoffionenaktivität)":

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+};$$

C_{H⁺} ≙ Wasserstoffionenkonzentration in Mol l⁻¹

Das heißt, ein Wasser mit dem pH-Wert von 6 hat eine H⁺-Ionenkonzentration von 10⁻⁶ Mol l⁻¹.

In den meisten natürlichen Wässern liegt der pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 und wird im wesentlichen vom Gehalt an gelöstem CO_2 und gelöstem CaCO_3 bestimmt (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht). Manche Mineralwässer enthalten sehr viel gelöstes CO_2 (Säuerling) und haben daher niedrige pH-Werte; ebenso Niederschlagswässer, die auf Grund des SO_2 -Gehaltes der Luft einen niedrigen pH-Wert besitzen. Wässer mit niedrigem pH-Wert sind aggressiv, d. h., sie wirken angreifend auf Kalk, Mauerwerk, Beton, Stahl u. a.

Bei der Wasseraufbereitung besteht die Forderung, den pH-Wert in den Bereich 6,8 bis 8,6 einzupegeln, wobei der sogenannte Gleichgewichts-pH-Wert einzustellen ist (Wasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht), damit ein Angriff auf das Rohrleitungsnetz ausgeschlossen wird und sich die sogenannte Kalk-Rost-Schutzschicht ausbilden kann.

Natrium

Natrium ist mit $28,3 \text{ kg t}^{-1}$ am Aufbau der 17 km mächtigen Erdkruste beteiligt und zählt somit zu den häufigsten Elementen. Die hohe Löslichkeit der Natriumsalze und die geringe sorptive Bindung des Natriumions führten zur beträchtlichen Anreicherung im Meerwasser (mit durchschnittlich $10,8 \text{ g l}^{-1}$ ist Natrium das wichtigste Kation).

In Tonmineralen sorptiv gebundenes Natrium kann durch Ionenaustausch gegen Calcium freigesetzt werden. Von solchen Prozessen zeugen die zahlreichen Na HCO_3 - und Na_2SO_4 -Wässer.

Das Natriumion wird als zyklisches Salz oder als Teil des terrestrischen Staubes in Niederschlagsgewässern gefunden (Größenordnung: Spuren bis einige Milligramm/Liter, in Meeresnähe mehr).

Neben Calcium und Magnesium ist das Natriumion das dominierende Kation im Grundwasser. Der Natriumgehalt liegt in humiden Gebieten, abgesehen von salzführenden Schichten, im Bereich von 1 bis 50 mg l^{-1} (MATTHESS /10/ 1 bis 20 mg l^{-1}).

Der Trinkwassergrenzwert wird in der TGL 22 433 mit 150 mg l^{-1} festgelegt.

Natriumionen lassen sich bei der Wasseraufbereitung nur mit speziellen Verfahren entfernen:

- Ionenaustausch
- Destillation
- umgekehrte Osmose

Zu den genannten Verfahren ist zu sagen, daß sie nur in Spezialfällen angewendet werden und im allgemeinen sehr große Wasserdurchsätze nicht gestatten (Kesselspeisewassergewinnung, Meerwasserentsalzung).

Kalium

Mit $25,9 \text{ kg t}^{-1}$ ist Kalium in der Erdkruste enthalten und somit ebenfalls häufig.

Der geringe Gehalt von Kaliumionen im Wasser (trotz der ebenfalls großen Löslichkeit der Kaliumsalze) ist durch das Adsorptionsvermögen der Böden und Gesteine gegenüber K^+ bedingt.

Im allgemeinen beträgt die Kaliumionenkonzentration nur rund 10% der Natriumionenkonzentration der Wässer. Hinsichtlich Aufbereitbarkeit gilt für die Kaliumionen das gleiche wie für die Natriumionen. Der Trinkwassergrenzwert ist mit 10 mg l^{-1} festgelegt.

Calcium

Der Gehalt des Calciums in der Erdkruste beträgt $36,2 \text{ kg t}^{-1}$ und ist damit recht hoch.

Gemeinsam mit den Natriumionen sind die Calciumionen die häufigsten Kationen im Grundwasser. Der Calciumgehalt des Grundwassers wird in den meisten Fällen vom schon beschriebenen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt. Das Calciumion ist der wesentlichste Härtebildner im Wasser.

Calciumgehalte um 100 mg l^{-1} im Grundwasser sind normal; geietsweise treten auch wesentlich höhere Gehalte auf. Der Trinkwassergrenzwert ist mit 280 mg l^{-1} festgelegt.

Magnesium

Magnesium ist mit $20,9 \text{ kg t}^{-1}$ am Aufbau der Erdkruste beteiligt.

Die Löslichkeit der Magnesiumsalze ist im allgemeinen höher als die der Calciumsalze.

Daß Magnesiumionen trotzdem geringer im Grundwasser enthalten sind, ist eine Folge der geringeren geochemischen Häufigkeit.

Der Magnesiumgrenzwert liegt bei 125 mg l^{-1} . Neben Calcium ist Magnesium der wesentlichste Härtebildner.

Bei zu hoher Wasserhärte können verschiedene verfahrenstechnische Schritte zur Enthärtung angewendet werden. Vielfach muß auch bei der Trinkwasseraufbereitung (insbesondere von Oberflächenwässern) aufgehärtet werden, da eine gewisse Härte zur Ausbildung der sog. Kalk-Rost-Schutzschicht notwendig ist. Zu hohe Härte führt dagegen zu Kalkablagerungen (Kesselstein) und zu hohem Verbrauch von Waschmitteln.

Eisen

Eisen ist mit $\approx 50 \text{ kg t}^{-1}$ das zweithäufigste Metall (nach Aluminium) in der Erdkruste.

Das bei der Verwitterung frei werdende Eisen wird hauptsächlich in gering lösliche Oxide bzw. Oxidhydrate umgewandelt. Der Gehalt des Meerwassers mit nur $0,0034 \text{ mg l}^{-1}$ Fe zeigt die sehr geringe geochemische Beweglichkeit des Eisens. Im Gegensatz zum Oberflächenwasser mit seinen ebenfalls sehr geringen Fe-Konzentrationen (Ausfällung durch O_2) finden sich im Grundwasser meist höhere Konzentrationen (oft 10 mg l^{-1} und mehr).

Extrem hohe Eisenkonzentrationen finden sich in sauren Grubenwässern.

Häufig liegt Eisen als Humat gebunden vor. Eisenhaltiges Wasser ist nicht gesundheitsschädlich; aber wegen der Geschmacksbeeinträchtigung sollte der Fe-Gehalt von Trinkwasser $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ nicht überschreiten.

Bei der Wasseraufbereitung wird Eisen durch Belüftung oxidiert und fällt als schwerlösliches Hydroxyd bzw. Oxidhydrat aus.

Mangan

Mangan ist mit 1 kg t^{-1} am Aufbau der Erdkruste beteiligt und damit ein relativ zurücktretender Bestandteil. Geochemisch ist Mangan ebenfalls gering beweglich, kann aber als Bestandteil des Grundwassers Nutzungsschwierigkeiten auslösen.

In den meisten Grundwässern ist Mangan allerdings nur in Spuren nachweisbar, wird allerdings bereits ab $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ als störend empfunden.

Im allgemeinen ist der Mangangehalt des Wassers geringer als der Eisengehalt; wahrscheinlich wegen der geringeren Häufigkeit.

Saure Grubenwässer können ebenfalls hohe Mangangehalte aufweisen. Der Trinkwassergrenzwert wird nach TGL 22 433 mit $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ angegeben; Eisen und Mangan gemeinsam dürfen $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ nicht überschreiten.

Mangan wird bei der Wasseraufbereitung durch eine autokatalytische Reaktion als MnO_2 am Filterkieskorn ausgefällt.

Kupfer

Am Aufbau der Erdkruste ist Kupfer mit durchschnittlich 45 g t^{-1} beteiligt.

Es wird als Spurenelement im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel benötigt und findet als Werkstoff und Wachstumsinhibitor Verwendung.

Der Kupfergehalt von Grundwässern ist im allgemeinen sehr niedrig (nur wenige Mikrogramm/Liter). Im Gebiet von Kupfererzvorkommen sind die Gehalte merklich erhöht.

Der Trinkwassergrenzwert beträgt $0,05 \text{ mg l}^{-1}$; ausschlaggebend für diese Festlegung war die Korrosionsgefahr durch Lokalelementbildung.

Blei

Blei ist in der Erdkruste mit 15 g t^{-1} zu finden. Infolge der geringen Löslichkeit seiner Verbindungen und der geringen geochemischen Beweglichkeit finden sich im Grundwasser nur geringe Mengen an Blei (einige Mikrogramm/Liter). Höhere Werte können wiederum durch Erzlagerstätten bedingt sein. Da Blei aber auch eine vielfältige Verwendung findet (Werkstoff, Schädlingsbekämpfungsmittel, Kraftstoffadditiv), gelangt es durch anthropogene Einflüsse in den Untergrund, vor allem über den Weg der Luftverunreinigung.

Bleiverbindungen sind giftig und wirken vor allem kumulativ (Anreicherung über längeren Zeitraum). Der Trinkwassergehalt soll $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ nicht überschreiten.

Cadmium

Cadmium ist mit $0,2 \text{ g t}^{-1}$ am Aufbau der Erdkruste beteiligt und damit geochemisch recht selten.

Es tritt zusammen mit Blei- und Zinkerzen auf. Grundwässer im erzunbeeinflussten Bereich enthalten sehr geringe Cadmiummengen, $< 1 \mu\text{g l}^{-1}$.

Cadmium wird ebenfalls im Körper gespeichert und ruft bei höherer Aufnahme schwerwiegende Schädigungen hervor (Nierenschäden, sog. Itai-Itai-Krankheit - Skelettschrumpfung bis zu 30 cm)

Der von der WHO empfohlene Trinkwassergrenzwert beträgt $0,01 \text{ mg l}^{-1}$.

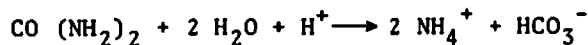
Zink

Zink ist mit 65 g t^{-1} in der Erdkruste zu finden. Als verbreiteter Werkstoff tritt Zink in Abfallprodukten auf. Hohe Zinkgehalte finden sich in den Grundwässern aus erzführenden Schichten. Im Bereich von Buntmetallhütten und von Bergbau- und Abraumhalden findet es sich angereichert. Auch im unbeeinflussten Grundwasser schwanken die Zn-Werte in größeren Grenzen (wenige $\mu\text{g l}^{-1}$ bis 500 und mehr $\mu\text{g l}^{-1}$). Bei der Probenahme für Zn-Bestimmungen ist sehr sorgfältig zu verfahren, da die Probe leicht kontaminiert werden kann. Zum Beispiel ist eine Wasserprobe aus Pegelrohren selbst nach langer Abpumpzeit für die Zn-Bestimmung nicht geeignet, da das Pegelrohr aus verzinktem Eisen besteht.

Der Trinkwassergrenzwert ist mit 5 mg l^{-1} ($5000 \mu\text{g l}^{-1}$) angegeben.

Ammonium

Ammoniumionen NH_4^+ oder Ammoniak NH_3 sind primäre Abbauprodukte organischer Stickstoffverbindungen, z. B. des Harnstoffs, einem Endprodukt des tierischen und menschlichen Stoffwechsels.



Andere Ammoniumquellen sind Industrieabwässer und Düngemittel. NH_4^+ -Ionen treten im Grundwasser im allgemeinen nur in kleinen Mengen auf. NH_4^+ unterliegt entweder der Oxydation zu NO_3^- (oxydierende Bedingungen im GWL) oder der Sorption (reduzierende

Bedingungen). Höhere Ammoniumgehalte wurden bei anthropogenen Verunreinigungen und z. B. in Ölfeldwässern gefunden.

Gesundheitliche Schädigungen durch Ammoniumionen sind nicht bekannt, ihre Anwesenheit im Wasser ist jedoch hygienisch bedenklich, da sie fäkalen Ursprungs sein können.

$0,1 \text{ mg l}^{-1} \text{ NH}_4^+$ sollen nach TGL 22 433 nicht überschritten werden.

Ein zu hoher NH_4^+ -Gehalt kann die Trinkwasserentkeimung durch Chlor erschweren (Chloraminbildung).

Chlorid

Mehr als zwei Drittel der bekannten Chlormenge der Erdkruste sind als Chloridionen im Meer gelöst. 200 g t^{-1} beträgt der Anteil des Chlors am Aufbau der Erdkruste. Die Chloridionen befinden sich auf Grund ihrer Löslichkeit in nahezu allen Wässern, ihre Konzentrationen schwanken in weiten Grenzen. Durch häusliche und industrielle Abwässer sowie durch Düngemittel und Streusalze kann die Chloridkonzentration der Wässer erhöht werden. Im allgemeinen liegen die Chloridkonzentrationen im Grundwasser um 30 mg l^{-1} , höhere Werte deuten auf Einflüsse mineralisierterer Wässer (Tiefenwässer, salzführende Schichten) bzw. auf anthropogene Verunreinigungen hin. Bei der Wasseraufbereitung unterliegen Chloridionen keinerlei Veränderungen; hygienisch sind sie unbedenklich. 350 mg l^{-1} sollen nicht überschritten werden (250 mg l Geschmacksgrenze).

Fluorid

Der Fluoridgehalt von Grundwässern ist gewöhnlich sehr niedrig; in den meisten Fällen ist er in Süßwässern $< 1 \text{ mg l}^{-1}$. In Mineral- und Thermalquellen wurden höhere Werte gefunden.

Fluor ist als Bestandteil der Zähne und Knochen ein biologisch wichtiges Element. Fluoridiertes Trinkwasser vermindert die Kariesanfälligkeit der Bevölkerung. Erhöhte Fluoridgehalte wirken dagegen gesundheitsschädlich (Fluorose). Der Richtwert für Trinkwasser ist 1 mg l^{-1} , der Grenzwert $1,3 \text{ mg l}^{-1}$.

Nitrit und Nitrat

Nitrit ist nur selten und in geringen Mengen ($< 1 \text{ mg l}^{-1}$) im Grundwasser nachweisbar. Das Nitrition ist ein Zwischenprodukt beim Abbau stickstoffhaltiger organischer Substanz.

Die Nitratgehalte des Grundwassers liegen in der Regel unter 20 mg l^{-1} ; sehr oft ist auch kein Nitrat nachweisbar. Unter güllebeeinflussten und stark gedüngten Flächen können hohe Nitratgehalte auftreten.

Nitrationen geben, wenn geologische Herkunft ausgeschlossen werden kann, einen Hinweis auf Wasserverunreinigungen, da beim aeroben Abbau organischer Stickstoffverbindungen das Nitration als höchste Oxydationsstufe auftritt. Nitrationen sind an sich nicht gesundheitsschädlich. Die Festlegung hygienischer Grenzwerte beruht darauf, daß durch die Reduktion von Nitrat zu Nitrit bei Säuglingen eine lebensbedrohende Methämoglobinämie ausgelöst werden kann. Nach TGL 22 433 sind die Grenzwerte für Nitrit $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ und für Nitrat 40 mg l^{-1} .

Sulfat

Sulfationen sind im Meerwasser und Gesteinen etwa zu gleichen Teilen enthalten, was auf ihre geochemische Beweglichkeit schließen läßt. Der größte Teil entstammt vermutlich der Entgasung des Magmas in früheren geologischen Zeiträumen.

Schwefelverbindungen werden vielfach durch den Menschen in den Stoffkreislauf gebracht (Verbrennung fossiler Energieträger, Düngemittelanwendung). Sulfationen sind ebenfalls Endprodukte des biochemischen Abbaus schwefelhaltiger organischer Verbindungen.

Die Sulfatgehalte von Grundwässern schwanken in weiten Grenzen.

Je nach Grundwasserleiter sind es weniger als 30 mg l^{-1} , aber auch $\approx 1300 \text{ mg l}^{-1}$ in Gipsgesteinen sowie noch höhere Werte bei Natrium- und Magnesiumsulfatwässern. Im Trinkwasser sollen 250 mg l^{-1} nicht überschritten werden, da Magen- und Darmstörungen hervorgerufen werden können. Gehalte $> 300 \text{ mg l}^{-1}$ können an Betonbauten Schäden verursachen.

Phosphat

Bei der Verwitterung freigesetztes Phosphat wird durch Tonminerale weitgehend adsorbiert, was die Ursache für die geringen Phosphatgehalte des Grundwassers ist (zehntel bis hundertstel Milligramm/Liter).

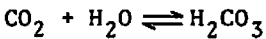
Phosphor spielt im biochemischen Stoffwechsel eine Rolle und findet sich daher in Ausscheidungen. Waschmittel in Kommunalabwässern können das Phosphorangebot in Wässern erhöhen.

Die Trinkwasser-TGL schreibt einen Grenzwert von $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ o-Phosphat vor; allerdings darf phosphatiertes Trinkwasser (Schutzschichtbildung) bzw. solches mit geogen bedingtem Phosphatgehalt bis 7 mg l^{-1} enthalten.

Hydrogencarbonat und Carbonat

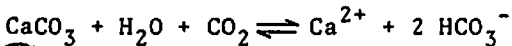
Die geochemische Bedeutung des Kohlenstoffs beruht auf seiner Eigenschaft als wichtigster Grundstoff aller organischen Verbindungen. Kohlenstoff kommt angereichert in den Kaustobiolithen und den Carbonatgesteinen, die vielfach ihre Entstehung biologischen Vorgängen verdanken, vor.

Für das Vorkommen im Wasser ist im wesentlichen das System

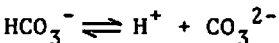


von Bedeutung.

In Wässern mit geringem Mineralsalzgehalt sind die Hydrogencarbonationen die wichtigsten Anionen. Sie entstehen durch Reaktion von Carbonatgesteinen mit der im Wasser gelösten Kohlensäure.



Abhängigkeit vom pH-Wert dissoziieren die Hydrocarbonationen unter Carbonatbildung



Entsprechend den Gleichgewichtsreaktionen kann es zu Kalkauflösungen bzw. Kalkabscheidungen, z. B. in Rohrleitungen, kommen.

Grenzwerte für Carbonat- und Hydrogencarbonationen gibt es nicht, da ihr Gehalt im wesentlichen von dem des Calciums bestimmt wird.

Kieselsäure und Silikat

Silicium ist mit 285 kg t^{-1} nach Sauerstoff der zweitwichtigste Bestandteil der Erdkruste und geochemisch sehr gering beweglich.

Die Hauptmenge der im Grundwasser angetroffenen Kieselsäure stammt von der Verwitterung von Silikaten. Quarz ist dagegen kaum löslich.

Die Silikatkonzentrationen natürlicher Wässer liegen meist zwischen 1 bis 30 mg l^{-1} .

Sehr hohe Kieselsäuregehalte können Wässer mit pH-Werten über 9 haben, die natürlich aber nur selten vorkommen. Kieselsäure ist in Form von SiO_2 , d. h. molekular bzw. kolloidal, gelöst.

Organische Wasserinhaltsstoffe

Gelöste und suspendierte organische Stoffe können auf natürlichem Wege bei der Zersetzung (mikrobiellem Abbau) organischer Materie und auf künstlichem durch Abwässer, Öl- und Kraftstoffhavarien, Einsatz von Pflanzenschutzmitteln u. a. in den Boden und ins Grundwasser gelangen.

Von Havariefällen und langjährigen hohen Flächenbelastungen abgesehen, sind die Konzentrationen von organischen Stoffen im Grundwasser noch recht gering. Summativ werden organische Stoffe durch den zu ihrer Mineralisierung nötigen Verbrauch an Oxydationsmitteln (Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat) bestimmt.

Einzelbestimmungsverfahren beginnen sich erst in größerem Umfang in den Wasserlaboratorien durchzusetzen, da erkannt wurde, daß viele organische Verbindungen gesundheitlich bedenklich sind.

Eine Grenzwertfestlegung ist bisher nur in wenigen Fällen erfolgt.

Trinkwassergrenzwerte:

Kaliumpermanganatverbrauch	20 mg l ⁻¹
wasserdampfflüchtige Phenole (kupplungsfähige Substanzen)	0,003 mg l ⁻¹

3. Chemische und hydrochemische Grundbegriffe

Für die Auswertung von Wasseranalysen ist es unbedingt erforderlich, Grundkenntnisse in der anorganischen Chemie zu besitzen. Sie machen sich auch insbesondere deshalb erforderlich, da sich die Betrachtungsweise über Äquivalentmengen der Elemente und Verbindungen mehr und mehr durchsetzt.

3.1. Atom- und Molekularmasse

Atom- und Molekularmassen sind relative Größen. Sie bezogen sich ursprünglich auf Wasserstoff bzw. auf Sauerstoff und werden seit 1961 auf das häufigste Kohlenstoffatom (¹²C = 12) berechnet.

Die Atommasse eines Elementes gibt an, um wieviel größer die Masse eines Atoms dieses Elementes im Vergleich zu einem Zwölftel der Masse des häufigsten Kohlenstoffatoms ist. Analoges gilt für die Molekularmasse einer chemischen Verbindung, die sich durch Summation aus den Atommassen errechnet.

3.2. Ionen und Wertigkeit

Bei der Aufnahme oder Abgabe von Elektronen gehen die Elemente Ionen über. Es gibt positiv geladene Ionen (Kationen) und negativ geladene Ionen (Anionen).

Beispiel:

Kationen - Na⁺, Ca²⁺,

Anionen - Cl⁻, SO₄²⁻

Die Zahl der elektrischen Ladungen, die durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen frei bzw. angelagert werden, ist die Wertigkeit.

Beispiel:

Na^+ - einwertig

Ca^{2+} - zweiwertig

3.3. Äquivalentmasse

Unter der Äquivalentmasse eines Elementes oder einer Verbindung versteht man diejenige Menge in Gramm, die einem Grammatom (Atommasse in Gramm) Wasserstoff oder einem halben Grammatom Sauerstoff "äquivalent" ist, d. h., sich auf Grund der Wertigkeitsverhältnisse mit diesen verbindet oder verbinden ließe. Die Äquivalentmasse eines Atoms, Ions oder einer Verbindung erhält man, indem man die Masse in Gramm durch die Wertigkeit teilt:

$$\text{Äquivalentmasse} = \frac{\text{Atom- oder Molekularmasse}}{\text{Wertigkeit}}$$

Zur Kennzeichnung von Äquivalentmassen wird die Kurzbezeichnung r benutzt.

Beispiel:

Chlorid, Cl^-

Atommasse = 35,5

Wertigkeit = 1

Äquivalentmasse, $r\text{Cl}^- = \frac{35,5}{1} = 35,5$

Sulfat, SO_4^{2-}

Molekularmasse = 96

Wertigkeit = 2

Äquivalentmasse, $r\text{SO}_4^{2-} = \frac{96}{2} = 48$

Die Anzahl der in einem Liter Wasser gelösten Grammäquivalente (Äquivalentmasse in Gramm) bezeichnet man als Val je Liter, den tausendsten Teil als Millival (Milligrammäquivalente, Abkürzung $mval\ l^{-1}$).

Die Anzahl der in einem Liter vorhandenen $mval$ eines Atoms, Ions oder Moleküls erhält man durch Teilung der Massenmenge in $g\ l^{-1}$ durch die Äquivalentmasse:

$$\text{mval l}^{-1} = \frac{\text{mg l}^{-1}}{\text{Äquivalentmasse}}$$

Beispiel:

$$71 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl} = \frac{71}{35,5} = 2 \text{ mval l}^{-1}$$

$$192 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-} = \frac{192}{48} = 4 \text{ mval l}^{-1}$$

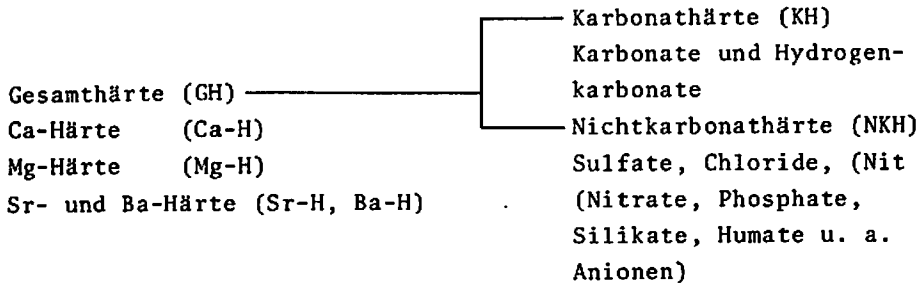
Umgekehrt können aus den mval l⁻¹ die mg l⁻¹ errechnet werden.

3.4. Härte

Der Begriff der Härte entstammt der Praxis der Wasserversorgung. Die im Wasser gelösten zweiwertigen Kationen bilden mit den Palmitationen (org. Säuren) vieler Seifen unlösliche Verbindungen. Damit verlieren diese ihre Waschwirkung und das Wasser wird als "hart" bezeichnet.

Die wissenschaftliche Definition des Härtebegriffes lautet:

Härtebildner sind die im Wasser gelösten Erdalkalitionen Ca, Mg, Sr, Ba. Die beiden letzten spielen eine geringe Rolle.



Die weiteren Begriffe temporäre (zeitweilige) Härte für die Karbonathärte und permanente (bleibende) Härte für die Nichtkarbonathärte basieren darauf, daß sich die Karbonathärte beim Kochen durch Ausfallen von Calciumkarbonat (CaCO₃) verringern läßt.

Die Härte wird in Grad oder in mval l⁻¹ angegeben.

Die Angabe in Härtegraden ist noch weit verbreitet, sollte aber in Zukunft mehr und mehr durch mval-Angaben ersetzt werden.

Ein Grad deutscher Härte ($^{\circ}\text{dH}$) entspricht einem Gehalt von 10 mg Calciumoxid (CaO) in einem Liter Wasser. Die Umrechnung in mval l^{-1} ist wie folgt möglich:

$$1 \text{ } ^{\circ}\text{dH} = 10 \text{ mg l}^{-1} \text{ CaO} = \frac{10}{28} = 0,357 \text{ mval l}^{-1}$$

$28 = \text{Äquivalentmasse von CaO}$

$$1 \text{ mval l}^{-1} = \frac{1}{0,357} = 2,8 \text{ } ^{\circ}\text{dH}$$

Somit kann durch Division der mg l^{-1} -Angaben eines Elementes durch die Äquivalentmasse und Multiplikation mit 2,8 die Mengenangabe in Härtegraden erhalten werden:

$$^{\circ}\text{dH} = \text{mval l}^{-1} \cdot 2,8$$

Umgekehrt kann durch Division der Härtegrade durch 2,8 oder Multiplikation mit 0,357 die Anzahl der mval errechnet werden:

$$\text{mval l}^{-1} = \frac{^{\circ}\text{dH}}{2,8} = ^{\circ}\text{dH} \cdot 0,357$$

Beispiel:

$$80 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ca}^{2+} = \frac{80}{20} \cdot 2,8 = 11,2 \text{ } ^{\circ}\text{dH}$$

$$11,2 \text{ } ^{\circ}\text{dH} \text{ Ca}^{2+} = \frac{11,2}{2,8} = 4 \text{ mval l}^{-1}$$

3.5. Säure- und Basenverbrauch

Auf Analysenformularen erscheinen häufig die Begriffe Säure- und Basenverbrauch. Da sie wichtige Analysenkennwerte darstellen, sollen sie nachfolgend kurz erläutert werden. Folgende Synonyme gibt es:

Säureverbrauch = Alkalität = Alkalinität = m-, p-Wert

Basenverbrauch = Acidität = negativer m-, p-Wert

Der Säureverbrauch eines Wassers ist definiert als die Menge einer starken Säure in mval l^{-1} , die bei der Titration bis zum Farbumschlag des Indikators Phenolphthalein bei einem p-Wert von 8,35 (p-Wert) und des Indikators Methylorange bei einem

pH-Wert von 4,5 (m-Wert) verbraucht wird. Wasserinhaltlich gesehen bedeutet das, daß mit dem p-Wert die im Wasser gelösten Karbonate (CO_3^{2-}) und Hydroxide (OH^-), die aber in natürlichen Wässern kaum vorkommen, und mit dem m-Wert bei Vorhandensein eines p-Wertes Karbonate, Hydroxide und Hydrogenkarbonate (HCO_3^-), bei Nichtvorhandensein eines p-Wertes nur die Hydrogenkarbonationen in mval l^{-1} erfaßt werden. Die meisten natürlichen Wasser bewegen sich mit ihrem pH-Wert zwischen 4,5 und 8,35 und damit im Existenzbereich der Hydrogenkarbonationen.

Tabelle 1. Anteilige Berechnung von Hydroxid, Karbonat und Hydrogenkarbonat

Titrations- ergebnis	Die Probe enthält		
	Hydroxid	Karbonat	Hydrogenkarbonat
p = 0	0	0	m
p < 1/2 m	0	2 p	m-2 p
p = 1/2 m	0	2 p	0
p > 1/2 m	2 p-m	2 (m-p)	0
p = m	m	0	0

Bei Nichtvorhandensein eines p-Wertes kann wie folgt weiter berechnet werden:

$$\text{m-Wert} = \text{HCO}_3^- \quad (\text{mval l}^{-1})$$

$$\text{m-Wert} \cdot 61 = \text{HCO}_3^- \quad (\text{mg l}^{-1})$$

$$\text{m-Wert} \cdot 2,8 = \text{KH} \quad (^\circ\text{dH}) \quad (\text{Vorsicht bei KH} > \text{GH})$$

$$\text{m-Wert} \cdot 22 = \text{CO}_2 \text{ gebunden}$$

Bei $\text{KH} > \text{GH}$ darf KH entsprechend seiner Definition nur in Höhe von GH angegeben werden. Für genetische Betrachtungen ist die scheinbare KH (s. 3.6.) unbedingt in die Auswertung einzubeziehen.

Beispiel:

$$m\text{-Wert} = 3$$

$$m\text{-Wert} = 3 \text{ mval l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

$$3 \cdot 61 = 183 \text{ mg l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

$$3 \cdot 2,8 = 8,4 \text{ }^\circ\text{dH KH}$$

$$3 \cdot 22 = 66 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_2 \text{ gebunden}$$

Bei Vorhandensein eines p-Wertes ist nach Tabelle 1 weiterzufahren. Durch Vervielfachen mit den Äquivalentmassen erhält man die Angaben in mg l^{-1} .

Beispiel:

$$p\text{-Wert} = 0,5$$

$$m\text{-Wert} = 2,5$$

Der Karbonatgehalt errechnet sich, da $p < 1/2 m$ ist, zu

$$2 p = 1,0 \text{ mval l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$$

$$1,0 \cdot 30 = 30 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$$

und der Hydrogenkarbonatgehalt zu

$$m - 2 p = 2,5 - 1,0 = 1,5 \text{ mval l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

$$1,5 \cdot 61 = 91,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

Die Wasserprobe enthält $30 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ und $91,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$.

Der Basenverbrauch eines Wassers ist definiert als die Menge Natronlauge in mval l^{-1} , die bei der Titration bis zum Farbumschlag des Indiaktors Methylorange bei einem pH-Wert von 4,5 (negativer m-Wert) und des Indiktors Phenolphthalein bei 8,35 (negativer p-Wert) verbraucht wird. Der Basenverbrauch wird in natürlichen Wässern vor allem durch gelöstes Kohlendioxid (CO_2) bedingt. Er kann auch durch Huminsäuren und schwache organische Säuren verursacht werden.

3.6. Scheinbare Karbonathärte und Natriumhydrogenkarbonat

In tieferen Grundwasserleitern wird häufig das Auftreten von "Natriumhydrogenkarbonatwässern" beobachtet. Diese Wässer werden als Indikatoren für stagnierende Durchflußbedingungen bzw. auch für Versalzungstendenzen herangezogen. Deshalb erfolgt stets eine Überprüfung der Wasseranalyse auf Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO_3). Der Gehalt an Natriumhydrogenkarbonat kann über die sogenannte scheinbare Karbonathärte ermittelt werden. Bekanntlich ist die Karbonathärte als das Hydrogenkarbonat (Karbonat) definiert, das an die zweiwertigen Kationen, vor allem Ca^{2+} und Mg^{2+} , gebunden ist.

Wenn Natriumhydrogenkarbonatwässern ist mehr Hydrogenkarbonat vorhanden, als Ca^{2+} und Mg^{2+} äquivalent ist. Dieses HCO_3^- ist an die Alkalien, vor allem Na^+ , gebunden. In derartigen Wässern ist auch der Na^+ -Gehalt erhöht.

Bei der Ermittlung von Natriumhydrogenkarbonatwässern wird wie folgt verfahren: Es werden zunächst alle Wasseranalysen herausgesucht, bei denen $\text{KH} = \text{GH}$ oder $\text{KH} > \text{GH}$ (in einigen Laboratorien wird die scheinbare KH angegeben) ist. Folgende Berechnungsmöglichkeiten gibt es:

1. $\text{KH} = \text{GH}$; m-Wert angegeben

$$\text{m-Wert} \cdot 2,8 = \text{KH} \quad (1)$$

$$(\text{KH} - \text{GH}) \cdot 30 = \text{NaHCO}_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

Beispiel:

$$\text{KH} = 8 \text{ }^\circ\text{dH}; \text{GH} = 8 \text{ }^\circ\text{dH}; \text{m-Wert} = 4 \text{ mval l}^{-1}$$

$$4 \cdot 2,8 = 11,2 \text{ }^\circ\text{dH scheinbare KH}$$

$$(11,2 - 8) \cdot 30 = 96 \text{ mg l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$$

2. $\text{KH} > \text{GH}$

In diesem Falle kann sofort nach Gleichung (2) weiterverfahren werden.

3. KH = GH, m-Wert nicht gegeben, HCO_3 (mg l^{-1}) gegeben

In diesem Falle muß dem Schritt (1) folgende Berechnung vorangestellt werden:

$$\frac{\text{HCO}_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}}{61} \cdot 2,8 = \text{KH}$$

4. KH = GH; m-Wert nicht gegeben; CO_2 gebunden gegeben

In diesem Falle muß dem Schritt (1) folgende Berechnung vorangestellt werden:

$$\text{CO}_2 \text{ geb. : } 22 = \text{m-Wert}$$

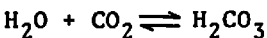
5. KH = GH; m-Wert und CO_2 gebunden nicht gegeben

In diesem Falle kann nichts über NaHCO_3 -Gehalt ausgesagt werden. Zur Einschätzung kann aber mit dem Vermerk "NaHCO₃ möglich" für genetische Betrachtungen weitergearbeitet werden.

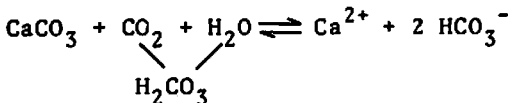
Bei ausgeprägten Natriumhydrogenkarbonatwässern ist der pH-Wert nach der basischen Seite verschoben.

3.7. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Auf den Analysenformularen erscheinen weiterhin Begriffe wie freie, kalkaggressive und gebundene Kohlensäure. Wasser nimmt aus der Atmosphäre bzw. bei der Bodenpassage Kohlendioxid (CO_2) auf:



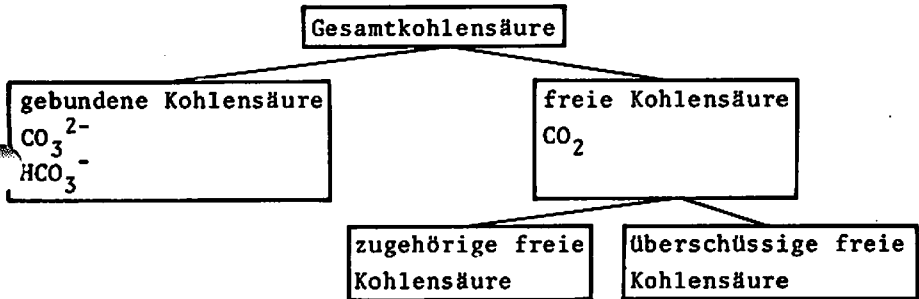
Das im Wasser gelöste CO_2 vermag die wasserunlöslichen Karbonate in wasserlösliche Hydrogenkarbonate zu überführen:



Die in den Karbonaten und Hydrogenkarbonaten enthaltene Kohlensäure bezeichnet man als gebundene Kohlensäure. Da es sich bei obiger Gleichung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts ein gewisser

Gehalt an freier Kohlensäure, die sogenannte zugehörige freie Kohlensäure, erforderlich.

Die Differenz zwischen der freien und zugehörigen freien Kohlensäure ist die sogenannte überschüssige freie Kohlensäure. Von dieser freien überschüssigen Kohlensäure ist wiederum ein Teil kalkaggressiv. Dieser Teil ist in der Lage, zusätzlich Calciumkarbonat zu lösen.



Ein Wasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, wenn gerade soviel freie Kohlensäure vorhanden ist, wie zur Aufrechterhaltung der oben genannten Gleichung erforderlich ist. Es darf einerseits kein CaCO_3 ausfallen, andererseits aber auch nicht zusätzlich gelöst werden können.

3.8. Analysengenauigkeit

Die Überprüfungsmöglichkeit einer Wasseranalyse auf ihre Richtigkeit hängt von dem Umfang der bestimmten Wasserinhaltsstoffe ab. Sind nur Einzelkomponenten bzw. nur wenige Wasserinhaltsstoffe bestimmt, so kann die Repräsentanz nur über Kontrollanalysen ermittelt werden. Dabei unterscheidet man die innere Kontrolle, wenn die Mehrfachbestimmung unter Verschlüsselung im gleichen Labor vorgenommen wurde, oder die äußere Kontrolle, wenn ein zweites Labor in Anspruch genommen wurde.

Eine Vollanalyse, wobei mindestens die vier hauptsächlichen Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} und die vier wichtigsten Anionen Cl , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- bestimmt sein müssen, kontrolliert man sinnvoller über die Ionenbilanz. Da zur Erhaltung des elektrochemischen Gleichgewichtes zu jedem Kation ein

Anion und umgekehrt gehört, kann unter Umrechnung in mval l^{-1} und damit Betrachtung äquivalenter Mengen die Vollständigkeit bzw. Zuverlässigkeit einer Analyse geprüft werden. Die Summe der Kationen in mval l^{-1} muß gleich der Summe der Anionen in mval l^{-1} sein:

$$\sum r \text{ Kationen} = \sum r \text{ Anionen}$$

Die Differenz beider Summen kann als Maß für den Analysenfehler (e) herangezogen werden. MATTHES /10/ schlägt folgenden Verfahrensweg vor:

$$e = \frac{\sum r \text{ Anionen} - \sum r \text{ Kationen}}{\sum r \text{ Anionen} + \sum r \text{ Kationen}} \cdot 100 \cong \pm 5\%$$

Als Grenzwert einer zuverlässigen Analyse wird ein Wert von 5% vorgeschlagen.

4. Gewinnung von Wasserproben

4.1. Allgemeines

In der hydrogeologischen Erkundung und Erschließung erfolgt eine Entnahme von Wasserproben für chemische, physikalische, bakteriologische und Isotopenuntersuchungen. Dabei überwiegen zahlenmäßig die Entnahmen für chemische Analysen.

Die bakteriologischen Beprobungen werden vorwiegend von Mitarbeitern des staatlichen Hygienedienstes vorgenommen. Sie sind nur gelegentlich Aufgabe der Mitarbeiter der Hydrogeologie. Probenentnahmen für Isotopenuntersuchungen sind vor allem zukünftig von Interesse.

Auf die Repräsentanz einer Wasseranalyse haben eine Reihe von Faktoren Einfluß. Das sind z. B. die Entnahme, der Transport und die Standzeit der Wasserprobe sowie das angewandte Analyseverfahren. Deshalb muß bei jedem Arbeitsgang und bereits bei der Probenahme beginnend sorgfältig verfahren werden.

Die Probenahme für chemische, physikalische und bakteriologische Untersuchungen in der Hydrogeologie ist in dem Standard

geregelt.

Die einzelnen Teilschritte bei der Probenahme sind:

- a) Bereitstellung der erforderlichen Probenahmegeräte, -flaschen, Thermometer, Chemikalien für Konservierungen am Entnahmeort sowie entsprechender apparativer Ausrüstung für durchzuführende Feldbestimmungen
- b) Durchführung der Probenahme entsprechend der Art und dem Umfang der Untersuchungen
- c) ordnungsgemäße Beschriftung der Probe sowie Ausfüllen der Begleitscheine unter Vermerk der am Entnahmeort gegebenen Bedingungen
- d) Transport der Probenflaschen innerhalb der vorgegebenen Zeitspanne in das Untersuchungslabor

4.2. Art der Beprobung

Die Beprobung kann obertägig aus dem Förderstrom beim Pumpversuch erfolgen oder durch Schöpfen, d. h. Einführen von Entnahmegeräten, vorgenommen werden. Die häufigste Beprobungsform ist die obertägige Entnahme beim Pumpversuch.

Ist ein Schöpfen erforderlich, so stehen für Brunnen und Grundwasserbeobachtungsrohre zwei im VEB Hydrogeologie entwickelte und zum Werkstandard erklärte Wasserprobenehmer zur Verfügung. Sie unterscheiden sich vor allem in ihrem Durchmesser und damit Einsatzbereich:

	<u>Einsatzbereich</u>	<u>Einsatztiefe</u>	<u>Probemenge</u>
Wasserprobenehmer 1"	ab GWBR NM 60	150 m	1 1
Wasserprobenehmer 2"	ab GWBR NM 100	150 m	2 1

Diese Wasserprobenehmer sind an einem Stahlseil über eine Seilrolle in den zu beprobenden Brunnen lotrecht einzulassen, durch mehrmaliges kurzes Auf- und Abwärtsbewegen mit dem Wasser der Entnahmeteufe durchzuspülen und danach ohne Unterbrechung, d. h. ohne erneute Abwärtsbewegung, an die Oberfläche zu brin-

gen. Die lotrechte Stellung muß bis zum Probegefäß erhalten bleiben.

Die Entleerung erfolgt durch Kippen des Wasserprobenehmers und Ausgießen über einen Trichter in das Probenahmegefäß.

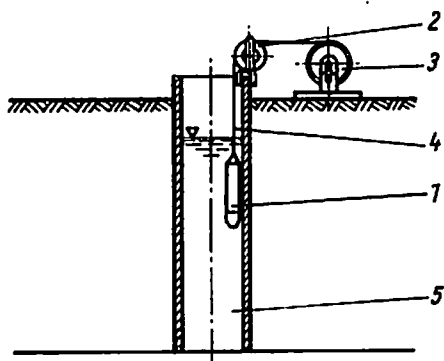


Bild 2
Funktionsweise des Wasser-
Probenehmers
1 Wasserprobenehmer
2 Seilrolle
3 Lotseiltrommel
4 Lotseil
5 Brunnenausbau- oder Pegel-
rohre

Eine detaillierte Beschreibung ist unter dem Werkstandard
NBS 504/01 - Wasserprobenehmer - Übersicht - und
NBS 504/02 - Wasserprobenehmer - Aufbau und Wirkungsweisen
gegeben.

Das Schöpfen aus Oberflächenwässern kann mittels konventionel-
ler Gefäße, z. B. Eimern, erfolgen.

4.3. Probenahmen

Die zu entnehmende Wassermenge ist von der Art und dem Umfang
der Untersuchungen abhängig. Folgende Richtwerte gelten:

a) Chemische und physikalische Untersuchungen

- umfassende Analyse (Vollanalyse)	2 l
- verkürzte Analyse (Kurz- oder Teilanalyse)	1 l
- Einzelbestimmung	0,1...0,25 l
- Spurenelemente, polarographische Bestimmungsmethode	0,50 l
- Spurenelemente, spektralanalytische Bestimmungsmethode	1,0 l

b) Bakteriologische Untersuchungen	0,25	1
c) Isotopenuntersuchungen		
- Bestimmung von Tritium	0,50	1
- Bestimmung von Kohlenstoff-14		100

4.4. Probenahme für chemische und physikalische Untersuchungen

4.4.1. Ausrüstung

Für die Wasserprobe müssen saubere Gefäße benutzt werden, und sie dürfen den Chemismus des Wassers nicht verändern. Gewöhnlich werden Glasflaschen mit eingeschliffenem Stopfen verwendet. Für bestimmte Wasserinhaltsstoffe gibt es jedoch gesonderte Regelungen:

- a) Glasflaschen dürfen nicht für Bestimmungen von Kalium, Natrium, Borat, Silikat, Fluorid, Radioaktivität und Spurenelemente benutzt werden. Hier sind PE-Flaschen einzusetzen.
- b) Polyäthylenflaschen (PE-Flaschen) sind andererseits für Bestimmungen von Eisen, freies CO_2 , Chlor, Fette und Öle zu vermeiden.

Zweckmäßigerweise empfiehlt es sich, für eine Vollanalyse z. B. eine Glas- und eine PE-Flasche von je einem Liter Inhalt miteinander zu kombinieren.

Verschiedene Wasserinhaltsstoffe verändern sich nach der Entnahme relativ schnell, fallen aus oder entweichen aus der Lösung.

Die müssen deshalb mit Konservierungsmitteln in Lösung gehalten oder in eine stabile Bindungsform überführt werden. Die in der hydrogeologischen Erkundung und Erschließung am häufigsten vorzunehmenden Konservierungen betreffen folgende Wasserinhaltsstoffe:

	<u>Konservierungsmittel</u>	
Eisen	Schwefelsäure	1 ml/250 ml
kalkaggressive Kohlensäure	Marmorpulver	≈ 1 g /250 ml
Phenol	Natronlauge	3 Plättchen

	<u>Konservierungsmittel</u>	
Sulfide und Schwefelwasserstoff	Zinkacetat/Natronlauge oder Cadmiumacetat	1 ml
Sauerstoff, sofort	Manganchlorid und jodid- und acidhaltige Natronlauge	je 1 ml
Spurenelemente		
- polarographisch	Perchlorsäure	1 ml/250 ml
- spektralanalytisch	Salzsäure	20 ml/1000 ml

Die für die Probenahme benötigten Probenflaschen können in der Regel vom jeweils zuständigen Analysenlabor abgefordert werden. Sie sind dann auch mit Ausnahme von Sauerstoff, der am Entnahmeort einem speziellen Konservierungsvorgang in aus geliterten Flaschen zu unterziehen ist, bereits mit Konservierungsmittel versehen. Probenflaschen, die mit Säure versehen sind, sind beim Transport besonders vor Umfallen und Bruch zu schützen, da Verätzungen auftreten können.

4.4.2. Durchführung der Probenahme

Allgemein gilt, daß die Probenflaschen vor dem Füllen mit dem zu untersuchenden Wasser auszuspülen sind. Ausgenommen sind Probenflaschen, die mit Konservierungsmittel versehen sind. Stopfen und Entnahmegefäße sind ebenfalls vor Benutzung abzuspülen. Dann sind die Probenflaschen unter weitgehender Vermeidung von Luftblasenbildung und Sprudeln randvoll zu füllen. Dabei sind die nachfolgend gegebenen Entnahmehinweise zu beachten. In die randvoll gefüllte Flasche wird der Stopfen eingedrückt und darauf geachtet, daß keine Luftblasen in der Probenflasche verbleiben. Bei Probenflaschen mit Konservierungsmittel darf das Wasser nicht überlaufen.

4.4.2.1. Brunnen

Gewöhnlich wird ein Brunnen während eines Pumpversuches beprobt. Dabei ist in der Regel an der Steigleitung vor dem Schieber ein eigens für diesen Zweck angebrachter Metall-

zapfhahn vorhanden, aus dem unter Verwendung eines Plaste- oder Gummischlauches die Wasserentnahme in die Probenflasche erfolgt. Der Schlauch wird über den Zapfhahn gezogen, das Wasser 1 bis 2 Minuten ablaufen gelassen und dann mit dem zweiten Ende auf den Boden der Probenflasche eingeführt. Das Füllen der Flaschen erfolgt von unten her, und das Wasser soll mindestens 1 Minute überlaufen.

Der Schlauch ist selbstverständlich vorher auch von außen abzuspülen.

Ist kein Zapfhahn vorhanden, soll mittels eines überstauten Trichters und eines Schlauches gefüllt werden.

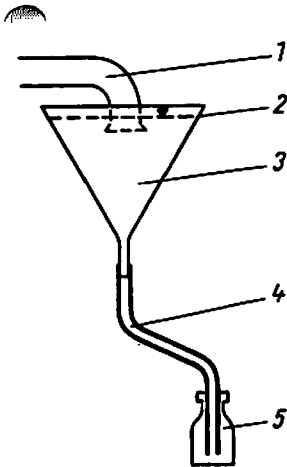


Bild 3
Wasserprobenahme mit Hilfe eines überstauten Trichters
1 Auslaufrohr
2 Wasserspiegel
3 Trichter
4 Gummi- oder Plastschlauch
5 Probenflasche

Stehende Brunnen liefern keine repräsentativen Proben. Sie sollten vorher abgepumpt werden. Wird geschöpft, so sind diese Proben entsprechend auf dem Probenetikett und Begleitschein zu kennzeichnen.

4.4.2.2. Grundwasserbeobachtungsrohr

Wasserproben aus Grundwasserbeobachtungsrohren werden gewöhnlich am Ende eines Kurzpumpversuches, der zur Regenerierung bzw. Funktionskontrolle durchgeführt wurde, entnommen. Diese Probenentnahmen nimmt in der Regel die Pumpversuchsbrigade vor.

Ist ein Schöpfen erforderlich und das Grundwasserbeobachtungsrohr ist nicht kurz zuvor abgepumpt worden, so darf nur im Filterbereich geschöpft werden. Der Standrohrbereich liefert chemisch verändertes Wasser.

Auch hier gilt, wie bereits oben vermerkt, eine ordnungsgemäße Kennzeichnung von Schöpfproben auf dem Probenetikett und Begleitschein.

4.4.2.3. Quelle

Bei der Beprobung von Quellen muß zwischen ungefaßten und gefaßten unterschieden werden.

Bei ungefaßten Quellen ist die Probenentnahme möglichst nahe der Austrittsstelle durch Eintauchen der Probenflasche in das Wasser vorzunehmen. Ist dies nicht möglich, kann angestaut bzw. mit Schöpfbecher entnommen werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß kein Sediment oder keine Biomasse mit in die Probenflasche gelangt.

Bei gefaßten Quellen erfolgt die Probenahme entweder aus dem Fassungsraum oder -behälter oder aus dem Ablaufrohr.

4.4.2.4. Fließende Gewässer

Aus fließenden Gewässern, wie Gräben, Bächen, Flüssen usw., hat die Entnahme von Wasserproben aus dem Stromstrich gegen die Strömung zu erfolgen. Dabei ist das oberste Drittel der Gesamttiefe auszuwählen und die Entnahme unterhalb der Wasseroberfläche durchzuführen.

Bei der Probenahme sind Stellen erhöhter Turbulenz, wie z. B. Brückenpfeiler und Abschnitte mit Rückstau, Wehre, zu vermeiden.

Kann die Probenflasche nicht direkt in das Wasser eingetaucht werden, so können Schöpfgeräte benutzt werden.

4.4.2.5. Stehende Gewässer

Bei stehenden Gewässern, wie Teichen, Seen usw., ist allgemein eine Schichtung und damit unterschiedliche Wasserbeschaffenheit zu verzeichnen.

Eine Probenahme wird deshalb hier an verschiedenen Stellen und in unterschiedlichen Teufen erfolgen.

4.5. Probenahme für bakteriologische Untersuchungen

4.5.1. Ausrüstung

Für bakteriologische Untersuchungen werden sterilisierte Glasflaschen mit eingeschliffenem Glasstopfen benutzt. Diese Probenflaschen können beim staatlichen Hygienedienst (Kreis- oder Bezirkshygiene) erhalten werden. Sie sind mit dem Datum der Sterilisierung versehen. Es muß darauf geachtet werden, daß die Probenahme innerhalb der Gültigkeitsdauer der Sterilisierung von 3 Wochen erfolgt.

4.5.2. Durchführung der Probenahme

Die Probenahmestellen für bakteriologische Untersuchungen sind vor Entnahme zu sterilisieren. Das geschieht bei metallischen Zapfhähnen durch Abflammen mittels mit Spiritus getränktem, brennendem Wattebausch oder Lötlampe, bei nichtmetallischen durch Abreiben mit einem spiritusgetränktem Wattebusch.

Danach ist der Zapfhahn langsam so weit zu öffnen, daß ein gleichmäßiger, etwa 0,5 cm starker Wasserstrahl ausfließt.

Das Wasser läßt man 1 Minute lang auslaufen. Dann wird die Probenflasche geöffnet und das Wasser direkt einlaufen gelassen. Die Probenflasche wird vor dem Füllen nicht ausgespült. Ebenso ist im Gegensatz zur chemischen Analyse nur zu 9/10 des Flascheninhaltes zu füllen.

Beim Öffnen und Verschließen der Probenflasche ist darauf zu achten, daß die Innenseiten von Stopfen, Flaschenhals und Flasche nicht berührt werden.

Nach dem Füllvorgang ist nochmals der Flaschenhals zu sterilisieren und mit dem Stopfen, der ebenfalls abgeflammt wurde, zu verschließen. Danach wird Folie darüber gebunden.

Sind an einem Entnahmeort Proben für chemische und bakteriologische Untersuchungen zu entnehmen, so erfolgt die Entnahme für bakteriologische Untersuchungen zuerst.

4.6. Probenahme für Isotopenuntersuchungen

4.6.1. Ausrüstung

Gegenwärtig sind die Voraussetzungen für eine routinemäßige Isotopenbestimmung nur für die Radionuklide Tritium (T) und Kohlenstoff-14 (^{14}C) gegeben. Die Probenahme für Tritium ist unkompliziert.

Man benötigt lediglich eine Glas- oder PE-Flasche von 0,5 l Inhalt. Bleiben die Flaschen mehrere Tage stehen, sind nur Glasflaschen zu verwenden. Die Probenahme für Kohlenstoff-14 ist mit größerem manuellem und apparativem Aufwand verbunden, da eine Fällung und damit Anreicherung des Kohlenstoff-14 in Form von Bariumkarbonat am Entnahmeort durchgeführt wird. Man benötigt neben einem speziellen Probengefäß von 100 bis 120 l Inhalt Bariumhydroxid als Fällungsmittel und einen Fällungsbeschleuniger (Stipix).

4.6.2. Durchführung der Probenahme

Für die Entnahme von Wasser für die Tritiumbestimmung wird die Flasche wie auch für die chemischen und physikalischen Untersuchungen einmal mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült und dann randvoll gefüllt. Für die Kohlenstoff-14-Bestimmung wird das Probengefäß ebenfalls zunächst mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült, dann über Schlauch gefüllt, mit Bariumhydroxid-Lösung und Fällungsbeschleuniger versetzt und mittels Rührer der Inhalt gut durchgemischt. Nach etwa 1 bis 2 Stunden kann der Niederschlag in Plasteflaschen abgezogen werden.

4.7. Bestimmungen am Entnahmeort

Am Entnahmeort sind nachfolgende Bestimmungen durchzuführen und auf dem Begleitschein für Wasseruntersuchungen zu dokumentieren:

- Temperatur
- Aussehen (Trübung)
- Farbe
- Geruch
- Geschmack bei Trinkwasser

Nähere Einzelheiten s. 5.2.

4.8. Probendokumentation

Zu einer ordnungsgemäßen Probenahme gehört auch eine ausreichende Dokumentation über den Entnahmeort und die Entnahmebedingungen. Hierfür steht das Formblatt "Begleitschein für Wasseruntersuchungen" zur Verfügung. Ein ausgefülltes Muster kann in der TGL 23 979 Blatt 3 eingesehen werden. Der Begleitschein ist dreifach auszufüllen, wobei zwei Exemplare mit der Probe dem Untersuchungslabor übergeben werden. Das dritte Exemplar erhält der Objektbearbeiter.

Auf der Wasserflasche ist ein Probenetikett mit der Angabe von

- Objekt
- Bohrungs- und Probe-Nr.
- Entnahmedatum und -uhrzeit
- Art der Analyse
- Auftrag-Nr.
- Bemerkungen (z. B. über Art der Probe wie Schöpfprobe)

anzubringen.

Wichtig bei der Probendokumentation sind auch Hinweise, die die Wasserqualität eventuell beeinflussen können. Es muß darauf geachtet werden, ob in der Nähe Dunghaufen, Düngerlager, Abwassergraben, Silos von Grünfutter, Begüllungsflächen zu beobachten sind. Sie sind unter Angabe der ungefähren Entfernung unbedingt mit zu verzeichnen.

4.9. Probentransport

Die Überführung der Proben in das Untersuchungslabor soll so schnell wie möglich erfolgen, da sich verschiedene Wasserinhaltsstoffe in Abhängigkeit von der Zeit sehr schnell verändern können. Folgende Zeitspannen sollen nicht überschritten werden:

- Proben für chemische Untersuchungen bis 48 Stunden
- Proben für bakteriologische Untersuchungen bis 12 Stunden

Ist eine Zwischenlagerung der Proben erforderlich, so soll eine kühle und dunkle Aufbewahrung gewährleistet sein. Sie sind vor Frost zu schützen.

5. Untersuchungsverfahren in der Wasseranalytik

In allen chemischen Laboratorien ist ein Trend von den althergebrachten manuellen naßchemischen Verfahren zu modernen, auf physikalisch-chemischen Grundlagen beruhenden instrumentellen Verfahren zu beobachten, deren Betrieb teil- und vollautomatisch gestaltet werden kann.

Daneben gewinnen speziell in der Wasseranalytik Feldmethoden an Bedeutung. Da der Einsatz von modern ausgerüsteten mobilen Laborwagen aus verschiedenen Gründen z. Z. nicht vorgenommen werden kann, sind vor Ort einfache und schnelle herkömmliche Analysenverfahren einzusetzen.

Eine Wasseranalyse ist prinzipiell in folgende Teilschritte zu gliedern:

- Ortsbesichtigung
- Probenahme und Konservierung
- Felduntersuchungen
- Probentransport und Aufbewahrung
- Laboruntersuchungen
- Auswertung der Analyseergebnisse

Die einzelnen Teilschnitte werden von Mitarbeitern unterschiedlicher Qualifikation realisiert.

Diese Aufgabenverteilung birgt Nachteile und Fehlermöglichkeiten in sich, die nur durch außerordentlich gewissenhafte Arbeit jedes an der Wasseranalyse Beteiligten auf ein Minimum reduziert werden.

5.1. Felduntersuchungen

Die Analysen vor Ort dienen im wesentlichen folgenden zwei Zwecken und zwar

- der Feststellung leicht veränderlicher Parameter, deren Analyse nach dem meist längeren Transport ins Labor nicht mehr bzw. nicht mehr exakt durchgeführt werden kann (z. B. CO₂, Temperatur, Redoxpotential)
- der schnellen übersichtsmäßigen Information über Veränderungen der Wasserbeschaffenheit bzw. einzelner Parameter beim Pump- bzw. Tracerversuch oder beim Bohrfortschritt (z. B. spez. Leitfähigkeit, Cl-Gehalt)

Folgende Untersuchungen werden im allgemeinen im Feld durchgeführt:

5.1.1. Organoleptische Untersuchungen

Unter diesem Begriff verbergen sich qualitative Einschätzungen der mit den Sinnesorganen wahrnehmbaren Eigenschaften eines Wassers, also Farbe, Trübung, Bodensatz, Geruch und Geschmack, wobei letzterer nur bei Trinkwasser zu beschreiben ist, da andere Wässer auf Grund nicht gewährleisteter Keimfreiheit nicht verkostet werden können.

- Aussehen: klar, trüb, undurchsichtig, opaleszierend
- Farbe: Stärke und Farbton werden angegeben
(s. TGL 23 979 B1. 3)
- Geruch: Intensität und Art sind anzugeben
(s. TGL 23 979 B1. 3)
- Geschmack: Intensität und Art angeben
(s. TGL 23 979 B1. 3)

Bodensatz: nach Menge, Farbe und Art einschätzen,
z. B. wenig, gelber, flockiger Bodensatz
oder viel brauner sandiger Bodensatz

Eine sorgfältige und ausreichende Beschreibung der organoleptisch zu bestimmenden Parameter ist für die Mitarbeiter des Labors sehr aufschlußreich; denn oft ändern sich diese Parameter während des Probentransportes bzw. der Standzeit, und in solchen Fällen gestattet die im Feld vorgenommenen genauen Einschätzungen Rückschlüsse auf Vorgänge und chemische Reaktionen in der Probe, die sich auf das Analyseergebnis auswirken können.

5.1.2. Messung der Luft- und Wassertemperatur mit Quecksilberthermometern

Die Angabe von Luft- und Wassertemperaturen gehört zu jeder Wasseranalyse. Zur Messung werden Quecksilberthermometer verwendet (-5 bis +50 °C, Einteilung 0,1° für Wasser, -20 bis +50 °C Einteilung 0,5 Grad für Luft). Das Thermometer wird bis zur Ablesehöhe ins Wasser getaucht. Wenn direktes Eintauchen unmöglich ist (Pegelrohre), muß entweder mit einem Schöpfthermometer gemessen werden, oder man entnimmt die Wasserprobe in eine mindestens 1 l fassende Flasche, die vorher die Wassertemperatur angenommen hat. Während der Messung muß die Einwirkung anderer Temperatureinflüsse (Sonnenschein, Schneefall) abgeschirmt werden. Die Lufttemperatur wird in etwa 1 m Höhe über Gelände im Schatten mit einem trockenen Thermometer ausgeführt.

5.1.3. Messung des pH-Wertes

Zur pH-Wertbestimmung stehen zwei Verfahren zur Verfügung.

1. Kolorimetrische Bestimmung mit Indikator-Papier

In die Wasserprobe wird ein Streifen Unitest getaucht und die entstehende Färbung mit der beigegebenen Farbskala verglichen. Das Ergebnis wird in ganzen pH-Einheiten angegeben. Dann wird die Probe mit Spezialindikatorpapier (Stuphan-Papier) getestet,

dessen Bereich den vorher mit Unitest ermittelten pH-Wert umschließt. Optimale Genauigkeit: 0,2 pH-Einheiten

2. Potentiometrische (elektrometrische) Bestimmung

Hierfür ist ein batteriegespeistes, tragbares Meßgerät (z. B. MV 81) und eine Glaselektrode (Einstabmeßkette EGA 50) geeignet. Eine vorherige Eichung des Gerätes mit 2 Standardpufferlösungen, zwischen denen der pH-Wert des zu untersuchenden Wassers liegt, ist erforderlich.

Die Eichung kann vor der Geländebefahrung vorgenommen werden. Die pH-Messung ist auf 0,1 pH-Einheiten genau.

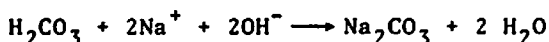
5.1.4. Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Mittels der Leitfähigkeitssonde Hy 40 kann eine einfache und genaue Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Gelände durchgeführt werden.

Die Leitfähigkeit eines Wassers ist ein Summenmaß für alle im Wasser gelösten Ionen. Daher können gute Korrelationen zwischen der Leitfähigkeit und den Abdampfdruckständen (Gesamtmineralisation) mit regionaler Gültigkeit aufgestellt werden. Verschafft man sich mit einer Anzahl Wasseranalysen aus einem Gebiet diese Werte, um die entsprechende Korrelation durchzuführen und graphisch darzustellen, so genügt es, die graphische Darstellung und die Meßeinrichtung im Gelände zur Verfügung zu haben, um nach einer Leitfähigkeitsmessung sofort die ungefähre Gesamtmineralisation festzustellen.

5.1.5. Titration der freien Kohlensäure

Das im Wasser physikalisch gelöste CO_2 löst sich zu einem geringen Teil ($\approx 1\%$) chemisch zu H_2CO_3 (Gleichgewichtsreaktion)



Der Endpunkt der Titration ist am Farbumschlag des Phenolphthaleins von farblos nach rot zu erkennen.

Durchführung:

Das Probenahmegefäß genau bekannten Volumens wird vom Boden her unter Oberlauf befüllt, bis der Inhalt sich 2 bis 3mal erneuert hat.

Je 100 ml Probe werden 1,0 ml Natriumcitratlösung zugesetzt. Zur Titration der freien Kohlensäure wird aus dem Probenahmegefäß ein geeignetes definiertes Volumen entnommen und verworfen.

Zur Probe werden 0,2 ml Phenolphthalein-Lösung zugegeben und unter vorsichtigem Umschwenken des Gefäßes wird langsam mit 0,02 N NaOH titriert, bis der Farbumschlag nach schwach rosa erfolgt und 3 min beständig bleibt.

Die gesamte Prozedur wird anschließend wiederholt, wobei $\approx 90\%$ des verbrauchten NaOH sofort zugegeben werden und der Rest langsam zu Ende titriert wird.

Wegen störender Fe-II-Ionen (> 2 bis 3 mg l^{-1}) wurde mit Natriumcitrat maskiert. Zur austitrierten Probe werden jetzt 1 bis 2 Tropfen 30%igen H_2O_2 gegeben und umgeschwenkt. Waren noch Fe-II-Ionen vorhanden, vertieft sich zuerst die Rosafärbung und geht dann nach schwach gelb bis gelb über. Mit 0,02 N NaOH wird wieder bis schwach rosa titriert (3 min beständig). Der Gesamtverbrauch ist in die Rechnung einzubeziehen. Im Ergebnis müssen dann Korrekturen angebracht werden. Für je 1 mg Fe müssen 0,8 mg CO_2 abgezogen werden.

Berechnung:

$$1 \text{ ml } 0,02 \text{ N NaOH} \hat{=} 0,88 \text{ mg CO}_2$$

$$\text{freie CO}_2 \text{ mg l}^{-1} = \frac{(a + b) F 880,2}{V}$$

a Verbrauch 0,02 N NaOH

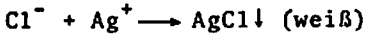
b vom Labor gegebener Wert

F Faktor der 0,02 N NaOH (vom Labor gegeben)

V Probevolumen

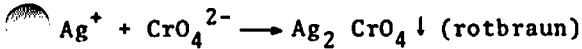
5.1.6. Titration der Chloridionen

Chloridionen bilden mit Silberionen einen schwerlöslichen weißen Niederschlag



Die Bestimmung erfolgt volumetrisch (s. u.) mit einer eingestellten Silbernitratmaßlösung. Als Endpunktindikator wird K_2CrO_4 -Lösung zugegeben.

Sind sämtliche Chloridionen verbraucht, bilden weitere zugegebene Silberionen mit den Chromatanionen rotbraun gefärbtes Silberchromat.



Druchführung:

100 ml Probewasser (pH 7 bis 9, wenn nicht, Zugabe von Pufferlösung) werden mit 1 ml K_2CrO_4 -Lösung versetzt. Je nach Chloridkonzentration wird mit 0,05 bzw. 0,02 N AgNO_3 -Lösung bis zum Farbumschlag von hellgelb nach gelblichbraun titriert.

Berechnung der Ergebnisse:

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ N } \text{AgNO}_3 \hat{=} 1,773 \text{ mg Cl}$$

$$\text{Cl}^- \text{ mg l}^{-1} = \frac{a \cdot F \cdot N \cdot 35 \cdot 453}{V}$$

a Verbrauch an AgNO_3 -Lösung (ml)

F Faktor der AgNO_3 -Lösung (vom Labor gegeben)

N Normalität der AgNO_3 -Lösung

V angewandtes Probevolumen (ml)

5.2. Laboruntersuchungen

Unter Vermeidung von Details sollen an dieser Stelle die grundsätzlichen Methoden der in den Wasserlaboratorien nach den "Ausgewählten Methoden der Wasseruntersuchung" angewendeten Analysenverfahren erläutert werden.

5.2.1. Gravimetrische Verfahren

Die Gravimetrie (Gewichtsanalyse) ist ein klassisches und nur noch wenig angewandtes Verfahren zur Bestimmung einer gelösten Substanz, in dem diese vollständig in eine unlösliche Überführt wird, deren Zusammensetzung bekannt und einheitlich ist und die gewichtsmäßig bestimmt wird. Die Meßgröße ist also die Masse.

Gravimetrisch wird nur noch teilweise der Sulfatgehalt bestimmt. Als eine Sonderform der Gravimetrie ist die Bestimmung des Abdampf- und Glührückstandes anzusehen, die ebenfalls durchgeführt werden, sowie die gravimetrische Bestimmung des Rückstandes der Chloroformextraktion (organische Wasserinhaltsstoffe).

5.2.2. Volumetrie (Maßanalyse)

In der Maßanalyse werden spezifische chemische Reaktionen auf eine Volumenmessung zurückgeführt. Der Lösung, die den zu bestimmenden Stoff enthält, werden genau so viele Milliliter der Reagenzlösung zugesetzt, wie gerade zur vollständigen Umsetzung notwendig sind.

Drei Voraussetzungen für eine quantitative Auswertung müssen somit gegeben sein:

- der genaue Gehalt der Reagenzlösung muß bekannt sein
- das zugegebene Volumen muß exakt feststellbar sein
- eine geeignete Endpunktserkennung bei der Reagenzzugabe muß ermöglicht werden

Volumetrisch werden folgende Wasserinhaltsstoffe bestimmt:

- Gesamthärte
- Calcium- und Magnesiumionen
- Chloridionen
- Sulfationen
- CSV-Mn und CSV-Cr (nach vorhergehenden Oxydationsreaktionen)

5.2.3. Konduktometrie

Unter Konduktometrie ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen - in unserem Falle also der der Wasserproben - zu verstehen. Da die elektrische Leitfähigkeit von den gelösten Ionen bewirkt wird, ist sie um so größer, je mehr Ionen gelöst sind.

Die Konduktometrie wird auch zur Endpunktserkennung in der Volumetrie eingesetzt.

5.2.4. Potentiometrie

Potentiometrische Analysenverfahren laufen im Prinzip auf die Messung einer Spannung (Potential) zwischen einer Meß- und einer Vergleichselektrode hinaus.

Zwischen dem gemessenen Potential und der Konzentration des zu bestimmenden Ions in der Lösung muß ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang bestehen, der durch eine vorhergehende Eichung mittels Lösungen verschiedener Konzentration festgestellt werden muß (Eichkurve). Der Schwerpunkt der Potentiometrie lag in Wasserlabors bislang auf dem Gebiet der pH-Meßtechnik und der Endpunktserkennung in der Volumetrie.

Seit einigen Jahren ist eine Entwicklung im Gange, die die Einsatzmöglichkeiten der potentiometrischen Meßtechnik außerordentlich erweitern - die Entwicklung der ionensensitiven Elektroden für eine Reihe von Ionen.

Ausgangspunkt war die Glaselektrode bei der pH-Messung, sozusagen die erste sensitive Elektrode, die auf H^+ -Ionen anspricht.

Potentiometrisch sind bestimmbar:

- H^+ -Ionen (pH-Wert)
- Fluoridionen
- Chloridionen
- Bromidionen
- Jodidionen

5.2.5. Kolorimetrie und Photometrie

Bei diesen beiden Verfahren wird der zu bestimmende Inhaltsstoff durch eine definierte Reaktion in eine gefärbte Verbindung überführt. Je höher der Gehalt des Inhaltsstoffs in der Probe ist, um so stärker wird die Färbung.

Zur Auswertung werden zwei Wege beschrritten:

Kolorimetrie (visueller Farbvergleich)

Eine Reihe von Farbvergleichslösungen bekannten Gehaltes wird hergestellt und die zu untersuchende Probe entsprechend der Intensität der Farbe in diese Reihe eingeordnet. Dieses Verfahren ist somit mit subjektiven Fehlern behaftet.

Photometrie

Anstelle des menschlichen Auges wird hier ein objektiv arbeitendes Meßgerät verwendet. Ein Lichtstrahl wird durch die gefärbte Probe geschickt und mittels Photozellen die Schwächung seiner Intensität registriert. Aus Farblösungen bekannten Gehaltes wurde vorher eine Eichkurve aufgestellt.

Ein Sonderfall der Photometrie ist die Flammenphotometrie. Hierbei wird nicht das durch eine Farblösung hindurchgetretene und dadurch teilweise absorbierte Licht gemessen, sondern das von einer heißen Acetylenflamme, in der die Wasserprobe zerstäubt wurde, ausgesendete charakteristische Licht eines Elementes.

Kolorimetrische und photometrische Verfahren sind z. Z. die häufigsten in der Wasscranalytik. Bei uns werden auf diese Art bestimmt:

Eisen, Mangan, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Phosphat, Silikat, Phenole sowie Natrium und Kalium (flammenphotometrisch).

5.2.6. Polarographie

Die Polarographie ist ein spezielles Analysenverfahren, das zur Spurenbestimmung von Schwermetallen eingesetzt wird.

An einer Quecksilbertropfelektrode scheiden sich bei bestimmten Spannungen Schwermetallionen ab, und der dabei fließende Strom ist ein Maß für die Konzentration der Metallsur.

5.2.7. Emissionsspektralanalyse

Bei der Emissionsspektralanalyse wird der Abdampfrückstand einer Wasserprobe im elektrischen Dauerbogen oder Abreißfunken verdampft, und die enthaltenen Schwermetalle werden aus dem sogenannten Grundzustand in angeregte Zustände überführt. Beim Rückgang in den Grundzustand senden die einzelnen Metalle Licht ganz bestimmter Wellenlängen aus, das durch ein Prisma zerlegt und auf einer Fotoplatte registriert wird. Es entstehen sogenannte Linienspektren. Anhand eines Kataloges können die Linien einzelnen Elementen zugeordnet werden.

5.2.8. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die AAS ist ein elegantes modernes Verfahren zur Bestimmung von Schwermetallen. Im Gegensatz zur Emissionsspektralanalyse wird nicht das von dem Metall nach Anregung emittierte Licht, sondern das von einer sogenannten Hohlkathodenlampe zur Anregung eingestrahlte und von dem Metall absorbierte Licht spezifischer Wellenlänge zur Messung herangezogen. Dazu müssen die Metalle vorher atomisiert werden (Flamme, Graphitrohr).

5.2.9. Chromatographie

Chromatographische Verfahren (z. B. Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie) dienen zur Auftrennung, Identifizierung sowie der halbquantitativen und quantitativen Bestimmung des organischen Stoffgemisches im Wasser. Der Einsatz chromatographischer Verfahren wird z. Z. vorbereitet. Folgende Stoffe sollen chromatographisch bestimmt werden:
Chlor- und phosphororganische Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte, kanzerogene (krebserregende) Stoffe.

5.3. Hinweise auf nicht laborbedingte Fehlerquellen bei einer Wasseranalyse

Bei der Analytik einzelner Wasserinhaltsstoffe können Fehler auftreten, die auch durch sorgfältigste Arbeitsweise bei Probenahme und Analyse nicht vermieden werden können. Sie betreffen im wesentlichen folgende Stoffe:

- Phenole
- Fe II/III-Verhältnis
- spezifische elektrische Leitfähigkeit im Zusammenhang mit CO₂-Gehalt und pH-Wert

5.3.1. Phenole

Phenol oder Hydroxybenzol ist eine Verbindung folgender Struktur



Die zur Bestimmung des Phenols durchgeführte Kupplungsreaktion mit diazotiertem p-Nitranilin kann auch mit anderen organischen Stoffen, sowohl phenolartiger als auch anderer Struktur, vonstatten gehen. Es können also durchaus sehr verschiedenartige Stoffe erfaßt werden, die dann als "Phenole" ausgewiesen werden. Dadurch kann bei höheren Konzentrationen ein Wasser durchaus unberechtigten Nutzungsbeschränkungen unterworfen werden; denn allgemein wird Phenol als Indikator anthropogener Verschmutzungen angesehen.

5.3.2. Fe-II/Fe-III-Verhältnis

Im Grundwasser können beide Eisenformen vorliegen (dazu noch Eisenhumate). Eine getrennte Bestimmung der Eisenformen ist vermutlich immer mit Fehlern behaftet, da trotz Stabilisierung eine Verschiebung des Verhältnisses stattfinden kann. Mit Sicherheit ist nur der Gesamteisengehalt einer Probe feststellbar.

5.3.3. Spezifische elektrische Leitfähigkeit, CO₂-Gehalt, pH-Wert

Bei Grundwässern mit hohem CO₂-Gehalt kann die Beobachtung gemacht werden, daß ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit bei Messung im Bohrloch höher als die über Tage im Meßkasten festgestellte und diese wiederum höher als die im Labor gemessene ist. Der Grund besteht in der Entgasung der Wasserprobe bereits während des Abpumpens und später beim Transport ins Labor. Mit dem Entweichen von CO₂ sind weiterhin pH-Wertverschiebungen verbunden, und es kann sogar bei Wässern, die im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht stehen, zu Kalkausfällungen kommen.

6. Umrechnungen von Wasseranalysen anhand von Beispielen

Vor der Interpretation von Analysenergebnissen sind zum Teil umfangreiche Umrechnungen erforderlich. Sie beziehen sich im wesentlichen auf chemische Untersuchungsergebnisse. Die häufigsten Rechenoperationen sollen anhand von Beispielanalysen (s. Anhang 4) demonstriert werden und ergänzen so die theoretischen Abhandlungen (s. 3.).

6.1. Berechnung der Milligramm-Äquivalente (mval)

Für genetische Aussagen und zur Bestimmung der Zuverlässigkeit von Analysen ist die Umrechnung der Analysenwerte von mg l⁻¹ in mval l⁻¹ erforderlich.

Die hierfür benötigten Umrechnungsfaktoren $\left(\frac{1}{\text{Äquivalentmasse}} \right)$ enthält Anhang 2.

Beispielanalyse 1:

	mg l ⁻¹	Umrechnungsfaktor	mval l ⁻¹
Na ⁺	5,8	· 0,0435	= 0,25
K ⁺	0,8	· 0,0256	= 0,02
Ca ²⁺	48,6	· 0,0499	= 2,43

	mg l ⁻¹	Umrechnungsfaktor	mval l ⁻¹
Mg ²⁺	5,6	· 0,0822	= 0,46
Fe ²⁺	0,92	· 0,0358	= 0,03
Fe ³⁺	0,06	· 0,0537	= <0,01
Mn ²⁺	0,80	· 0,0364	= 0,03
NH ₄ ⁺	0,39	· 0,0554	= 0,02
Σr Kationen			= 3,24
Cl ⁻	11	· 0,0282	= 0,31
SO ₄ ²⁻	75	· 0,0208	= 1,56
HCO ₃ ⁻		m-Wert	= 1,30
Σr Anionen			= 3,17
Ionensumme			= 6,41

6.2. Berechnung der Milligramm-Äquivalent-Prozente (mval%)

Die Berechnung der mval%-Angaben erfolgt unter Bezugnahme auf eine Berechnungsbasis, die je nach Klassifikations- oder Darstellungsmethode die Ionensumme, die Summe der Kationen oder Anionen bzw. nur die der Hauptionen sein kann.

Beispielanalyse 1:

	mval l ⁻¹		mval %
Na ⁺	0,25	$\frac{0,25}{3,16} \cdot 100$	= 8
K ⁺	0,02	$\frac{0,02}{3,16} \cdot 100$	= 1
Ca ²⁺	2,43	$\frac{2,43}{3,16} \cdot 100$	= 77
Mg ²⁺	0,46	$\frac{0,46}{3,16} \cdot 100$	= <u>14</u>
Summe	3,16	= 100%	100%

6.3. Ermittlung der Analysengenauigkeit

Der Analysenfehler kann entsprechend der unter 3.8. gegebenen Formel wie folgt berechnet werden.

Beispielanalyse 1:

$$r \text{ Kationen} = 3,24 \text{ mval l}^{-1}$$

$$r \text{ Anionen} = 3,17 \text{ mval l}^{-1}$$

$$e = \frac{3,17 - 3,24}{6,41} \cdot 100 = \frac{-7}{6,41} = -1,1\%$$

Der Analysenfehler beträgt 1,1%.

6.4. Ermittlung des Natriumhydrogenkarbonat-Gehaltes

Bei den vorliegenden Beispielsanalysen ist bei der Überprüfung nach den unter 3.6. gegebenen Hinweisen ($KH \geq GH$) die Möglichkeit des Vorhandenseins von NaHCO_3 -Gehalt bei den Analysen Nr. 3, 4, 5 und 8 gegeben.

Es kann nach Variante 1 und 2 weiter verfahren werden:

$$m\text{-Wert} \cdot 2,8 = \text{scheinbare KH}$$

$$(\text{scheinbare KH} - \text{GH}) \cdot 30 = \text{mg l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$$

Beispielanalyse 5:

$$6,2 \cdot 2,8 = 17,4$$

$$(17,4 - 2,9) \cdot 30 = 435 \text{ mg l NaHCO}_3$$

Die Analyse Nr. 5 enthält $435 \text{ mg l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$. Die Natriumhydrogenkarbonat-Führung wird auch durch den erhöhten Na^+ -Gehalt angedeutet, der hier nicht wie bei einer Versalzung von einer Erhöhung des Cl^- -Gehaltes begleitet wird. Ebenso ist der pH-Wert mit 8,3 deutlich gegenüber den übrigen Beispielsanalysen nach der basischen Seite verschoben.

6.5. Errechnen fehlender und Kontrolle gegebener Größen einer Analyse

Aus der Kenntnis der rechnerischen Zusammenhänge innerhalb einer Analyse ist es möglich, fehlende Größen zu errechnen bzw. angegebene auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

a) Errechnen von HCO_3^- in mg l^{-1} und mval l^{-1}

Analog der Beispielsanalysen wird HCO_3^- in mg l^{-1} oder mval l^{-1} zumeist von den Laboratorien nicht ausgewiesen. Es muß somit aus dem m-Wert oder der Karbonathärte (KH) errechnet werden:

$$\text{m-Wert} \cdot 61 = \text{mg l}^{-1} \text{HCO}_3^-$$

Beispielsanalyse 1: $1,3 \cdot 61 = 79,3 \text{ mg l}^{-1} \text{HCO}_3^-$

Bei vielen Analysen ist der m-Wert nicht gegeben, und HCO_3^- muß aus KH errechnet werden:

$$\text{KH} \cdot 21,8 = \text{mg l}^{-1} \text{HCO}_3^-$$

Beispielsanalyse 6: $15,4 \cdot 21,8 = 323 \text{ mg l}^{-1} \text{HCO}_3^-$

Für die häufigsten Auswerteverfahren wird jedoch HCO_3^- in mval l^{-1} benötigt. Diese Größe kann bei m-Wert-Angabe als

$$\text{m-Wert} = \text{mval l}^{-1} \text{HCO}_3^-$$

bei der Angabe von KH aus

$$\text{KH} : 2,8 = \text{mval l}^{-1} \text{HCO}_3^-$$

ermittelt werden.

Beispielsanalyse 6: $15,4 : 2,8 = 5,5 \text{ mval l}^{-1}$

Vorsicht ist bei NaHCO_3^- -haltigen Wässern (KH = GH) geboten!

b) Errechnen von Na^+ und K^+ in mval l^{-1}

Na^+ und K^+ sind in vielen Analysen nicht bestimmt. Sie können, wenn die wesentlichsten Ionen bestimmt sind, als Differenz aus der Summe Anionen und Kationen (ohne $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) errechnet werden:

$$\text{mval l}^{-1} (\text{Na}^+ + \text{K}^+) = \sum r \text{ Anionen} - \sum r \text{ Kationen (ohne Na}^+ + \text{K}^+)$$

Beispielsanalyse 9:

$$\begin{aligned} r \text{ Anionen} &= 71,91 \text{ mval l}^{-1} \\ r \text{ Kationen (ohne Na}^+ + \text{K}^+) &= 22,05 \text{ mval l}^{-1} \\ (\text{Na}^+ + \text{K}^+) \text{ (mval l}^{-1}) &= 71,91 - 22,05 = 49,86 \text{ mval l}^{-1} \end{aligned}$$

c) Errechnen der Gesamthärte aus den zweiwertigen Kationen in mg l^{-1}

Ist die Gesamthärte (GH) nicht angegeben, kann sie über die zweiwertigen Kationen wie folgt errechnet werden:

$$\text{GH} = \text{Ca-H} + \text{Mg-H} + \text{weitere zweiwertige Kationen}$$

Beispielsanalyse 2:

$$\text{Ca}^{2+} = 82,9 \text{ mg l}^{-1}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 4,3 \text{ mg l}^{-1}$$

$$\text{GH} = \frac{82,9}{20,04} \cdot 2,8 + \frac{4,3}{12,16} \cdot 2,8$$

$$\text{Ca}^{2+} = 20,04$$

$$\text{Mg}^{2+} = 12,16$$

$$= 11,6 + 1,0$$

$$= 12,6 \text{ }^\circ\text{dH}$$

Umgekehrt können durch Division mit 2,8 die zweiwertigen Kationen in mval l^{-1} erhalten werden. Meist liegen nur Ca^{2+} und Mg^{2+} als Härtebildner vor.

$$\frac{\text{GH}}{2,8} = \text{mval l}^{-1} \text{ Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{weitere zweiwertige Kationen}$$

6.6. Beurteilung der Stickstoffverbindungen laut TGL Trinkwasser

Eine weitere Umrechnung ist bei der hygienischen Bewertung einer Wasseranalyse von Interesse. Die TGL 22 433 - Trinkwasser - sieht bei der Grenzwertberechnung für Stickstoffverbindungen vor, daß bei Nachweis eines nicht anthropogenen bedingten Ursprungs der Gehalt an NH_4^+ , NO_2^- und NO_3^- , berechnet als NO_2^- , 15 mg l^{-1} nicht überschreiten darf. Es kann folgende Formel benutzt werden, wobei die Forderung, nur die Hälfte des NO_3^- -Gehaltes zu benutzen, bereits berücksichtigt wurde:

$$15 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_2^- = \text{mg l}^{-1} \text{ NO}_2^- + 0,37 \cdot \text{mg l}^{-1} \text{ NO}_3^- + 2,55 \cdot \text{mg l}^{-1} \text{ NH}_4^+$$

Die oben genannten Berechnungen können auch als Kontrollrechnungen ausgeführt werden. Eine Zusammenfassung der Umrechnungsmöglichkeiten enthält Anhang 2 und 3.

7. Hydrochemische Beurteilung von Grundwässern

Die Hydrochemie ist ein komplexes Wissenschaftsgebiet, in dem sich Erkenntnisse der verschiedensten Wissenschaftsdisziplinen, so z. B. der Chemie, der Physik, der Mineralogie, der Geologie, der Biologie u. a., vereinen. Das natürliche Wasser ist ein Vielstoffgemisch, das vierdimensional (räumlich und zeitlich) betrachtet werden muß.

Dadurch wird eine Auswertung hydrochemischer Prozesse erschwert.

Die räumlich und zeitlich wechselnde Verteilung der gelösten Stoffe im Wasser ist abhängig von

- geologischen Faktoren, wie Ausbildung und Lagerungsverhältnisse der durch- bzw. umflossenen Gesteine, Einwirkungen fossiler Wässer
- hydrogeologische Faktoren, wie Niederschlag, Zu- und Abfluß
- physikalische Faktoren, wie Temperatur, Druck, Bewegung und evtl. optische Eigenschaften des Wassers, z. B. bei Oberflächenwasser
- chemische Faktoren, wie Lösungsvorgängen, Bildungs- und Fällungsreaktionen sowie Komplexbildungen
- biologische Faktoren, z. B. in Bodenzone und Oberflächenwässern

ALEKIN /1/ gibt nachstehende Übersicht über die wichtigsten physikalischen, chemischen und biochemischen Vorgänge im Gewässer:

physikalisch-chemische Vorgänge

1. Auflösung und Abscheidung fester Stoffe
2. Adsorption und Desorption von Gasen
3. Ionenaustausch an festen Stoffen

chemische Vorgänge

4. Redoxprozesse
5. Lösung unter Komplexbildung
6. Hydrolyse

biochemische Vorgänge

7. Mineralisierung organischer Stoffe
8. Photosynthese
9. biochemische Redoxvorgänge

Die Vielgestaltigkeit der Einflußfaktoren läßt eine umfassende Auswertung nicht zu. Ebenso sind die Darstellungsmöglichkeiten in chemischer Analysen vielseitig. Es kommt deshalb darauf an, die geeignetste Darstellungsform zu finden, die den größten Aussagewert besitzt.

Grundsätzlich wird davon ausgegangen, daß Art und Umfang der Auswertung hydrochemischer Daten in Abhängigkeit von dem jeweiligen Untersuchungszweck zu sehen sind. Man kann nach GÄR-LING /5/ ganz allgemein unterscheiden:

1. Auswertung nach regionalen Gesichtspunkten, z. B. regionale Zusammensetzung des Wassers, Herkunft der Inhaltsstoffe usw.
2. Auswertung hinsichtlich störender bzw. schädigender Inhaltsstoffe des Wassers für einen bestimmten Verwendungszweck desselben
3. Auswertung nach speziell aufbereitungstechnischen Gesichtspunkten

Bei der Auswertung nach obengenannten Gesichtspunkten beschränkt sich häufig auf folgende Methoden:

1. Vergleich der Analysenergebnisse mit den jeweiligen Konditionen (Richtwerten usw.)
2. tabellarische, graphische und kartographische Darstellung einzelner bzw. mehrerer Inhaltsstoffe des Wassers
3. genetische Beurteilung des Wassers mittels Klassifizierung bzw. Typisierung
4. mathematische Auswertung

5. Beschreibung der Abweichungen von den Konditionen und deren evtl. Ursachen bzw. Beschreibung der regionalen Verteilung der Inhaltsstoffe des Wassers

Da die Auswertung hydrochemischer Daten i. e. S. in die Hand eines Hydrogeologen gehört, wird im Rahmen dieses Lehrbriefes nur auf die speziell dem Facharbeiter zufallenden Aufgaben eingegangen. Dazu gehören die Analysendarstellung sowie Vorarbeiten für die mathematische Auswertung, die Klassifizierung und die Typisierung, wobei die jeweilige Methodik oft vom hydrogeologischen Bearbeiter entsprechend der Zielstellung vorgegeben wird.

7.1. Methoden der Analysendarstellung

Es soll und kann nicht Aufgabe dieses Lehrbriefes sein, alle tabellarischen, graphischen und kartographischen Darstellungsformen zusammenfassend wiederzugeben.

Es wird nachstehend lediglich eine Auswahl getroffen, wobei z. B. die gebräuchlichsten vorgestellt werden. Dabei werden die im Anhang 4 aufgeführten Analysen zur Demonstration benutzt.

7.1.1. Tabellarische Darstellung

Bei Vorliegen mehrerer Analysen ist eine tabellarische Erfassung in jedem Fall zu empfehlen. Damit wird eine platz- und papiersparende Dokumentation sowie eine bessere Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse erreicht.

Im Kopf der Tabelle sind die einzelnen Analysenangaben nach Eigenschaften sowie Inhaltsstoffen und letztere nach Kationen und Anionen geordnet aufzuführen.

Die Analyseergebnisse sind dann nach Entnahmeteufe bzw. Grundwasserleiter, Bohrungs-Nr. bzw. Entnahmeraum sortiert untereinander anzuordnen.

Neben der Darstellung ganzer Analysen können dem jeweiligen Untersuchungszweck entsprechend einzelne Inhaltsstoffe tabellarisch gesondert erfaßt werden.

7.1.2. Graphische Darstellung

Graphische Darstellungen dienen hauptsächlich der Veranschaulichung und dem Erkennen von Abhängigkeiten. Die Vielzahl der in der Praxis bekannten Darstellungsformen läßt sich grundsätzlich in vier Gruppen zusammenfassen:

- Einzeldiagramme
- Sammeldiagramme
- Trenddiagramme
- Profile

7.1.2.1. Einzeldiagramme

In Einzeldiagrammen sind nur Werte der Analyse einer Wasserprobe darstellbar. Vergleiche mehrerer Proben können deshalb über Nebeneinanderstellung mehrerer Einzeldiagramme erfolgen. Es werden drei Arten von Einzeldiagrammen unterschieden:

- Säulendiagramme
- Kreisdiagramme
- Strahlendiagramme

Säulendiagramme

Es können Einzelwerte verschiedener Analysen, wie z. B. Cl^- oder KH, oder auch ganze Analysen in Säulen dargestellt werden. Letztere Form geht von den anteiligen Gehalten an Kationen und Anionen in absoluten Werten (mval l^{-1}) aus und setzt diese in Beziehung zur Säulenhöhe. Der Maßstab richtet sich dabei nach der Gesamtkonzentration, die das Maß der Gesamthöhe der Säule bestimmt. Bei Auftragung der Anteile in ‰ (mval ‰ oder mg ‰) ist die Säulenlänge verschiedener Analysen einheitlich. Kationen und Anionen werden getrennt nebeneinander dargestellt.

Kreisdiagramme

Neben verschiedenen Möglichkeiten hat sich besonders das Kreisdiagramm nach UDLUFT /17, 18/ durchgesetzt. Dabei werden die einzelnen Ionen als Kreisabschnitt dargestellt, deren Winkel der jeweiligen Konzentration in mval-‰ proportional sind. Im

oberen Halbkreis (100%) werden die Kationen, im unteren Halbkreis (100%) die Anionen dargestellt und durch Flächensignaturen unterschieden. Die Größe des Kreises verdeutlicht die Gesamtmineralisation, wobei der Radius $r = \sqrt{F/\pi}$ und die Fläche (F) proportional der Konzentration in mg l^{-1} sind. Weiterhin können undissoziierte gelöste Bestandteile, wie CO_2 , H_2S , O_2 u. ä., als Innen- und andere Merkmale, wie z. B. Temperatur, als Außenkreis flächentreu aufgetragen werden.

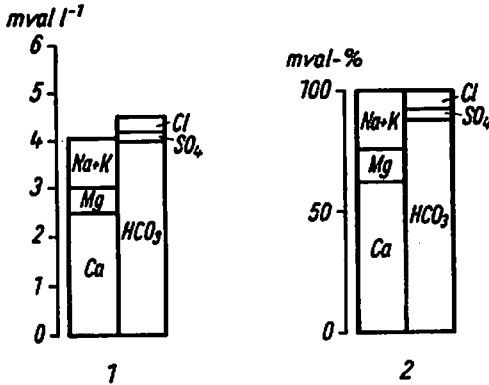


Bild 4. Säulendiagramme
Beispielanalyse 3
1 absolute Werte (Differenz zwischen den Säulenhöhen beruht auf Analysefehlern)
2 prozentuale Anteile

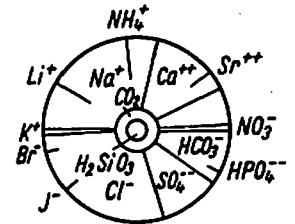


Bild 5. Kreisdiagramm nach UDLUFT
Beispielanalyse:
Johannesquelle - Bad Kösen

Auf Grund des verhältnismäßig hohen Aufwandes wird das UDLUFT-Diagramm in der Erkundung nur selten angewendet. Bei evtl. Bedarf ist die Handhabung der Spezialliteratur zu entnehmen.

Strahlendiagramme

Auf sich kreuzenden Achsen werden, vom Mittelpunkt ausgehend, die Konzentrationen einzelner Inhaltsstoffe bzw. von Ionenpaaren oder bestimmte Merkmale in mg , mval , mg-\% oder mval-\% aufgetragen. Bei mg- und mval- Angaben ist die Achsenlänge von der jeweiligen Konzentration und vom Maßstab abhängig; bei mg-\% bzw. mval-\% -Angaben ist die Achsenlänge einheitlich und entspricht 100%.

Die Strahlen können als Säulen der Vektorpfeile dargestellt werden, oder die geradlinige Verbindung der Endpunkte ergibt charakteristische Polygone. Die Anzahl der Strahlen ist theoretisch nicht begrenzt, liegt aber zwischen 4 und 6 (max. 16).

Im nachfolgenden Beispiel werden zwei brauchbare Arten von Strahlendiagrammen dargestellt, die auf $mval$ -Angaben basieren. Zusätzlich kann nach Bedarf die Größe der Kreisfläche die Gesamtkonzentration in $mval\ l^{-1}$ angeben (Kreisdiagramme) oder, wie im TICKEL-Diagramm, durch einen gesonderten Strahl in $mval\ l^{-1}$ dargestellt werden!

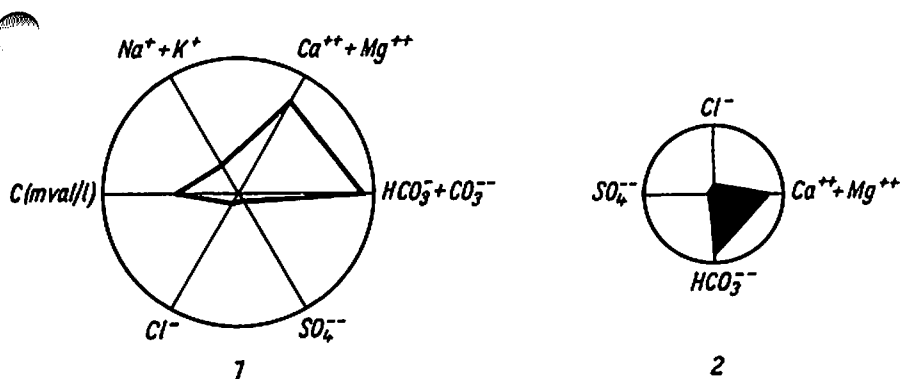


Bild 6. Strahlendiagramme
 Beispielanalyse 3
 1 TICKEL-Diagramm
 2 einfaches Strahlendiagramm
 C Gesamtmineralisation

7.1.2.2. Sammeldiagramme

Alle Analysen lassen sich direkt und schnell in einem Sammeldiagramm in einer Darstellung zusammenfassen und damit gut vergleichen. Diese Form eignet sich besonders für genetische, typisierende oder klassifizierende Aussagen.

Es existiert eine Vielzahl von Sammeldiagrammen, die alle auf die Grundform der

- Dreiecksdiagramme
- Quadratdiagramme
- Paralleldiagramme

zurückzuführen sind und sich oft nur in der Zu- und Anordnung der Koordinaten unterscheiden.

Oft werden auch kombinierte Diagramme verwendet, wodurch eine erhöhte Aussagekraft gewährleistet ist.

Dreiecksdiagramme

Durch den Vergleich zahlreicher Analysen in Dreiecksdiagrammen ist es möglich, "Außenseiter" bzw. den Streubereich zu erkennen. Außerdem gestattet die geradlinige Verbindung zweier Analysen oder Wertegruppen Aussagen über eingetretene Mischungen bzw. den evtl. gemeinsamen Ursprung der Wässer.

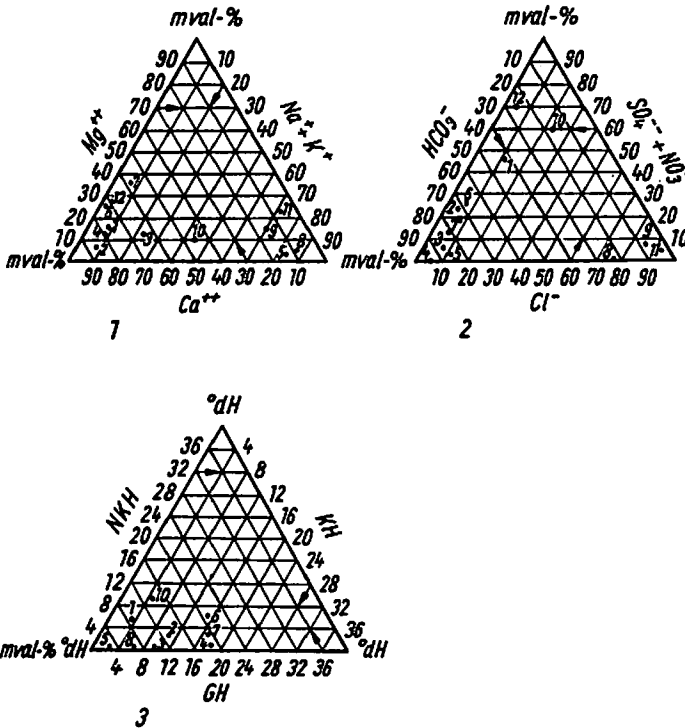


Bild 7. Dreieckdiagramme
Beispielanalysen 1 bis 12

1 Kationendreieck

2 Anionendreieck

3 Härte Dreieck (eventuell vorhandene scheinbare KH nicht darstellen, sondern $KH = GH$ setzen)

Die Darstellung erfolgt in gleichseitigen Dreiecken getrennt nach Anionen und Kationen, wobei die Konzentrationen der Ionen oder auch Ionengruppen in mval-% (seltener in mg-%) der Kationen- oder Anionensumme angegeben werden. Als besondere Darstellungsform kann das Härtedreieck nach SCHWILLE /16/ angesehen werden, wo an den Dreieckseiten die KH, GH und NKH in °dH angegeben werden.

Quadratdiagramme

Die gebräuchlichste Form der Quadratdiagramme geht davon aus, daß die Analysendaten in vier Gruppen geteilt werden:

- a) Alkalkationen (Na⁺, K⁺)
- b) Erdalkalkationen (Ca²⁺, Mg²⁺)
- c) Karbonatanionen (HCO₃⁻, CO₃²⁻)
- d) Nichtkarbonatanionen (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻)

Diese Ionengruppen werden in mval-% der Kationen- oder Anionensumme auf die Koordinaten aufgetragen.

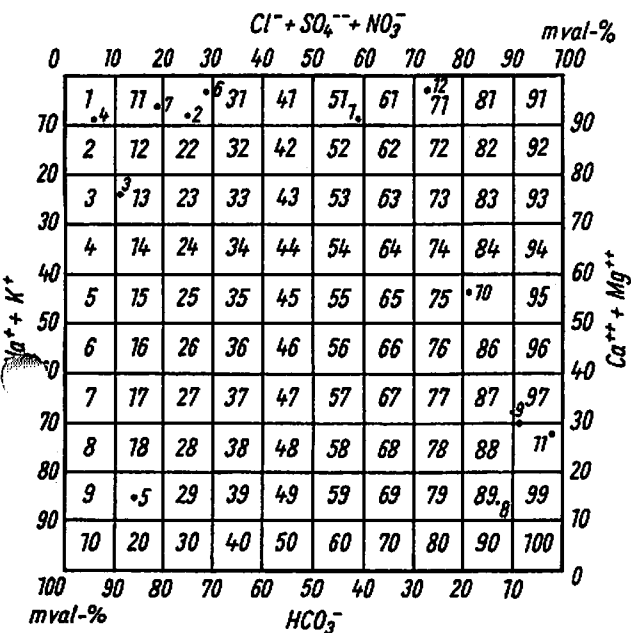


Bild 8
 Quadratdiagramm
 (Numerierung nach
 TOLSTICHIN)
 Beispielanalysen
 1 bis 12

Die prozentualen Anteile der beiden Anionengruppen werden gegenüberliegend angeordnet und senkrecht dazu ebenso die Kationengruppen.

Paralleldiagramme

Bei den Paralleldiagrammen werden Horizontal- und Vertikal-diagramme auf Grund der Anordnung der Achsen unterschieden. Nachstehend wird nur auf das Vertikal-diagramm eingegangen.

Die darzustellenden Analysenangaben werden von Achse zu Achse in gleichen Abständen auf der Abszisse abgetragen. Die Konzentrationsangaben erfolgen auf der Ordinate, wobei bei mval l^{-1} - oder mg l^{-1} -Angaben die Darstellung logarithmisch und bei mval-\% oder mg-\% linear vorzunehmen ist. Der Maßstab der Achsen einzelner Inhaltsstoffe kann unterschiedlich sein, z. B. bei stark voneinander abweichenden Konzentrationen. Die enthaltenen Punkte werden durch Geraden miteinander verbunden. Die Diagramme sind jederzeit um zusätzliche Komponenten erweiterungsfähig.

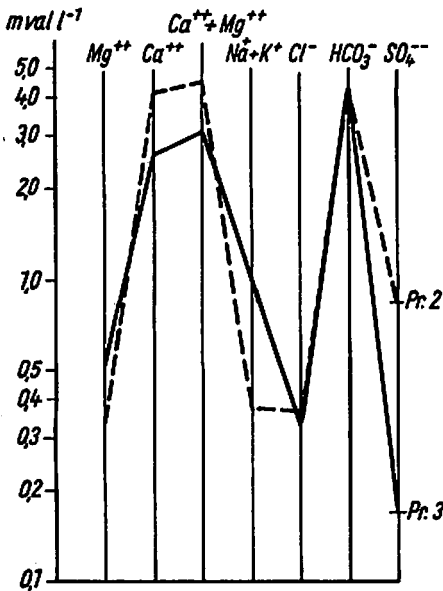


Bild 9
Paralleldiagramm
Beispielanalyse 2, 3

7.1.2.3. Trenddiagramme

Als weitere Gruppe der graphischen Analysendarstellung sind die Trenddiagramme aufzufassen.

In einem rechteckigen Koordinatensystem werden in Form von Ganglinien Zusammenhänge zwischen verschiedenen Größen veranschaulicht. Generell erfolgt die Darstellung linear. Bei großer Streuung der Werte ist allerdings auf eine logarithmische Einteilung zurückzugreifen. Trenddiagramme werden sehr häufig angewandt.

Meist werden ein oder mehrere Inhaltsstoffe in Beziehung zur Entnahmetiefe, zur Fördermenge, zur Entnahmedauer, zum Abfluß, zum Niederschlag oder ähnlichen Einflüssen gebracht.

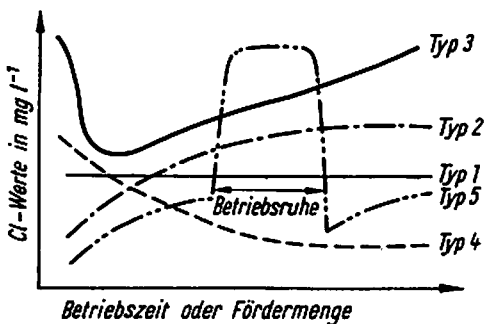


Bild 10
Trenddiagramm
Beispiel nach SCHLINKER
/14/

7.1.2.4. Profile

Eine besondere Form stellt das hydrochemische Profil dar. Neben den Beziehungen zwischen den Ionen in jedem einzelnen Punkt lassen sich auch durch die Kombination des hydrochemischen mit dem hydrogeologischen Profil gut räumliche Veränderungen darstellen.

Auf der Abszisse werden in einem geeigneten Maßstab die Entfernungen zwischen den einzelnen Probeentnahmepunkten abgetragen (statt Entfernung kann auch Tiefe oder Zeit dargestellt werden). Auf der Ordinate wird die Konzentration der Ionen in mval l^{-1} abgetragen. Dabei beginnt man in einer bestimmten

Reihenfolge mit den Anionen, und zwar von Null aus mit:
 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$.

Die einzelnen Punkte werden durch eine Kurve verbunden. Die Fläche, die durch die Kurve und die Abszisse gebildet wird, schraffiert man einheitlich.

Nachdem im Profil die Anionen dargestellt sind, werden in gleicher Weise die Kationen in folgender Reihenfolge aufgetragen:
 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{K}^+$.

Dabei werden nur die Flächen der Mg-Ionen schraffiert.

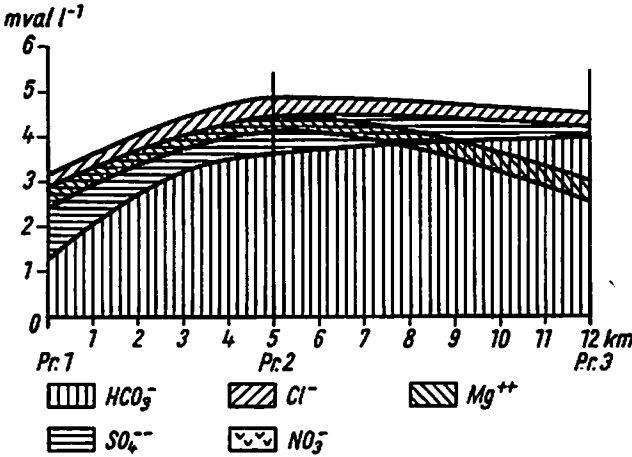


Bild 11
 Hydrochemisches
 Profil
 Reispielanalysen
 1, 2, 3

7.1.2.5. Kombinierte Diagramme

Die vorstehend genannten Diagrammdarstellungen können in vielfältiger Form miteinander kombiniert werden.

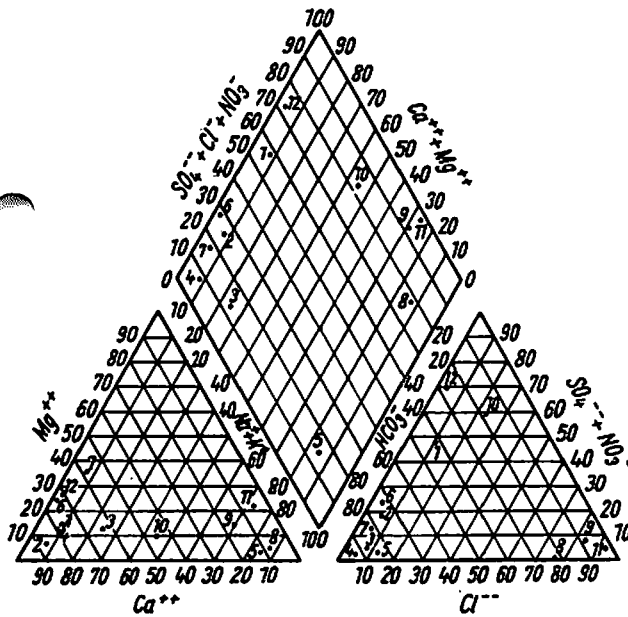
Besonders häufig werden ein oder mehrere Dreiecksdiagramme mit einem oder mehreren Quadratdiagrammen kombiniert. Dabei erhalten die aneinanderliegenden Seiten die gleiche Zuordnung und den gleichen Maßstab.

Eine ideale Kombination liegt in dem sogenannten PIPER-Diagramm vor, wo zwei Dreiecke an ein zu einem Rhombus verformten Vierstoffdiagramm gekoppelt sind (Bild 12, vgl. 7.2.).

Die Kombination von Drei- und Vierecken wird meist für Typisierungen und genetische Beurteilungen verwandt. Im Quadrat

bzw. Rhombus ist die Analyse als Summe mit einem Punkt darstellbar, während die genetisch wichtigen Verhältnisse $Ca^{2+} : Mg^{2+} : Na^+ + K^+$ und $SO_4^{2-} : Cl^- : HCO_3^-$

nur aus dem Dreieck hervorgehen.



(Angaben in mval-%)

Bild 12
Dreilineares
Diagramm
Beispielanalysen
1 bis 12

7.1.3. Kartographische Darstellung

Bei der kartographischen Darstellung können entweder Einzelkomponenten oder mehrere Komponenten sowie Grundwassertypen in punkt- oder flächenförmiger Darstellung aufgetragen werden. Dabei ist grundsätzlich zu beachten, daß die Proben nur einem Grundwasserstockwerk oder einer bestimmten Tiefe zugeordnet werden.

Sollte das nicht möglich sein, ist die Entnahmetiefe anzugeben.

7.1.3.1. Punktdarstellung

Die punktförmige Darstellung von Einzelkomponenten erfolgt am Probenahmepunkt in Form von Zahlen oder Symbolen (Kreise, Dreiecke, Quadrate, Säulen u. ä.), wobei die Größe der Symbole von der jeweiligen Konzentration abhängig ist.

Aus Platzgründen wird bei sehr stark schwankenden Konzentrationen die Symbolgröße mit wechselnder Form (z. B. 0 bis 5 mg l^{-1} Dreieck, 5 bis 10 mg l^{-1} Kreis usw.) gleichbleibend gewählt.

Die punktförmige Darstellung mehrerer Komponenten erfolgt am Probenahmepunkt durch Einzeldiagramme (vgl. 7.1.2.1.). Besonders bewährt hat sich wegen seiner guten Vergleichbarkeit das Strahlendiagramm mit den Hauptlösungsgenossen des Wasser...

7.1.3.2. Flächendarstellung

Bei der flächenmäßigen Darstellung werden Punkte gleicher Konzentration eines Inhaltsstoffes, z. B. Chlorid oder Härte, durch Isolinien verbunden. Dazu ist erforderlich, daß am Probenahmepunkt die Konzentration angegeben wird.

Die Zahlenangabe erfolgt mit Ausnahme von Spezialuntersuchungen auf volle Werte, d. h. ohne Kommastellen, gerundet.

Zwischen diesen Werten wird durch Interpolation der Durchgang der Isolinie ermittelt. Im allgemeinen gehört jedoch die Konstruktion des Isolinienplanes in die Hand eines erfahrenen Hydrogeologen, da eine gründliche Kenntnis der hydrogeologischen Situation (Grundwasserdynamik und -hydraulik, geologische Verhältnisse u. a. m.) und der wirksamen geochemischen Faktoren vorausgesetzt wird.

Zur besseren Anschaulichkeit können die Flächen zwischen den Isolinien farbig angelegt oder durch Schraffur und Signatur hervorgehoben werden.

Flächendarstellungen lassen in Kombination mit anderen Karten, z. B. Grundwasserdynamik, geologische Karte, Mächtigtkeits- oder Teufenkarte, Zusammenhänge besonders anschaulich erkennen.

7.1.4. Mathematische Auswertung

Neben den graphischen Methoden der Auswertung hydrochemischer Daten existieren auch mathematische Verfahren, die zu einer Objektivierung der Aussagen führen.

Auf Grund des Umfanges des Datenmaterials und der erforderlichen Rechenoperationen erfolgt die mathematische Datenverarbeitung weitestgehend mittels der EDVA nach statistischen und Wahrscheinlichkeitstheoretischen Gesichtspunkten.

Folgende statistische Verfahren können u. a. zur Anwendung kommen:

- Häufigkeitsverteilung
- Korrelationsanalyse
- Regressionsanalyse
- Trendanalyse
- Varianzanalyse
- Diskriminanzanalyse

Programme für diese Verfahren sind meist bei den Rechenzentren vorhanden. Die Auswahl der Methode und die Auswertung obliegt dem Hydrogeologen. Die Tätigkeit des Facharbeiters beschränkt sich auf die Zusammenstellung des Datenmaterials und evtl. Ausfüllen der Datenträger. Dabei ist auf peinlichste Beachtung der Ausfüllanweisung Wert zu legen.

Häufig ist auch eine Mittelwertberechnung von hydrochemischen Daten erforderlich, die bei im Rahmen bleibendem Datenanfall mit Hilfe von Rechenschieber, Hand- oder Tischrechnern durch den Facharbeiter vorgenommen werden. Mathematisch gesehen gibt es eine ganze Reihe verschiedener Mittelwertbildungen. Nachgehend sollen nur die beiden gebräuchlichsten genannt werden:

- arithmetisches Mittel
- gewogenes Mittel

Meist wird ein Mittelwert bestimmter Konzentrationen (K), bezogen auf die Anzahl (n) der Analysen und/oder auf bestimmte Geltungsbereiche (b), gefordert.

Die Durchschnittskonzentration kann errechnet werden als:

- arithmetisches Mittel

$$K = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + \dots + k_n}{n}$$

- gewogenes Mittel

$$K = \frac{k_1 b_1 + k_2 b_2 + \dots + k_n b_n}{b_1 + b_2 + \dots + b_n}$$

7.2. Klassifizierung und Typisierung

Um die verschiedenen Wässer einordnen zu können, ist es zweckmäßig, sie nach bestimmten Gesichtspunkten einzuteilen, d. h. zu klassifizieren.

Dabei kann die Klassifizierung

- nach der Herkunft
- nach dem Lösungsinhalt
- nach der Nutzungsmöglichkeit

erfolgen.

Durch die Klassifizierung lassen sich genetische, geologische und hydraulische Zusammenhänge besser beschreiben und erkennen. Es werden Klassen, d. h. Gruppen mit gemeinsamen Merkmalen, ausgehalten. Eine weitgehende Klassifikation führt letztlich bei Zuordnung zu einer bestimmten Grundform mit definierten Eigenschaften (Typ) zur Typisierung.

Aus der Literatur sind viele Klassifizierungsmöglichkeiten bekannt, aber nur wenige Typisierungsversuche.

Das resultiert daraus, daß eine rein schematische Einteilung global möglich ist, die Typisierung jedoch meist nur lokalen Charakter haben wird.

Nachfolgend sollen drei Beispiele erläutert werden.

7.2.1. Klassifizierung

Am gebräuchlichsten ist die Einteilung nach der chemischen Zusammenstellung, wobei die Zuordnung schematisch oder nach chemischen Gesichtspunkten erfolgen kann.

Als schematische Klassifizierung ist die Unterteilung der Quadrat- und Dreieckdiagramme oder des Rhombus durch ein Koordinatennetz in gleichgroße Felder zu bezeichnen. Bei der Einteilung nach TOLSTICHIN wird das Quadrat in 100 Felder (10-mval- $\frac{1}{2}$ -Grenze) geteilt und durchnumeriert (Bild 8). Ebenso schematisch ist die Gliederung des Quadrates in 16 Felder (25-mval- $\frac{1}{2}$ -Grenze), was in etwa der Klassifikation nach ŠĆUKAREV /13/ entspricht.

Nach chemischen Gesichtspunkten sind die Klassifikationen nach PALMER /12/, SCHOELLER /15/, ALEKIN /1/ u. a. aufgebaut. Meist werden bestimmte Benennungsschemata oder Formeln aufgestellt. Eine gute Zusammenfassung der einzelnen Methoden geben MATTHESS /10/ und GARLING /5/.

Die einfachste Klassifizierung des Wassers geht von der Gesamtmineralisation aus, wobei es z. Z für die Festlegung der einzelnen Konzentrationsintervalle noch unterschiedliche Auffassungen gibt.

Nachstehend soll die Gliederung nach MÖLLER /11/ wiedergegeben werden.

Konzentration	Bezeichnung
0 ... 1 g l ⁻¹	Süßwasser
1 ... 36 g l ⁻¹	Salzwasser
36 ... 150 g l ⁻¹	geringkonzentrierte Salzlösungen
150 ... 280 g l ⁻¹	konzentrierte Salzlösungen
280 ... 360 g l ⁻¹	hochkonzentrierte Salzlösungen
> 360 g l ⁻¹	sehr hochkonzentrierte Salzlösungen

Nach DAVIS und DE WIEST /3/ werden Konzentrationen von 1 bis 10 g l⁻¹ als Brackwasser und > 10 g l⁻¹ als Sole bezeichnet.

Ein ebenfalls sehr einfaches, aber für Detailfragen wenig aussagekräftiges Klassifizierungsschema gibt ŠĆUKAREV /13/ an:

Von den Ionen Na^+ , (K^+) , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- und HCO_3^- (also den Hauptlösungsgegnossen des Wassers) werden alle die, die in einer Konzentration $> 25 \text{ mval-l}^{-1}$ vorliegen, in abnehmender Reihenfolge der Konzentration im Namen der Grundwasserklasse genannt. Dabei werden zuerst die Kationen und dann die Anionen angeführt. Dadurch entstehen Gruppen mit gemeinsamen Merkmalen - also Klassen.

Beispiel:

Analyse Nr. 1 $\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{HCO}_3^-$ Wasser

Analyse Nr. 5 $\text{Na} - \text{HCO}_3^-$ Wasser

Analyse Nr. 7 $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{HCO}_3^-$ Wasser

Analyse Nr. 8 $\text{Na} - \text{Cl} - \text{Wasser}$

7.2.2. Typisierung

Durch verschiedene Autoren werden häufig eine Anzahl bilateraler Relationen und Summenkonzentrationen der chemischen Komponenten zur Charakterisierung der spezifischen Besonderheiten in der chemischen Zusammensetzung sowie zur Klärung der Genese der Wasser angewandt. Die Vielzahl der Möglichkeiten ließ in der bisherigen Form jedoch keine komplexe Betrachtungsweise zu.

Aufbauend auf bekannten Beziehungen, legt H. LÖFFLER /9/ einen Typisierungsvorschlag für Grundwässer im Lockergesteinsbereich des norddeutschen Flachlandes vor, der die aussagekräftigen multilateralen Relationen berücksichtigt. Typisierungsmöglichkeiten für den Festgesteinbereich nach der gleichen Methode werden erkannt, wurden jedoch noch nicht klar abgegrenzt.

LÖFFLER geht von der Darstellung der Analyse im PIPER-Diagramm (vgl. 7.1.2.5. und Bild 12) aus und ordnet bestimmte Bereiche des Rhombus mit definierten Eigenschaften jeweils einem Grundwassertyp zu, der wiederum Aussagen über Genese und Alter des Grundwassers gestattet. Dabei ist zu beachten, daß zur näheren Beurteilung stets die Aussagen der Anionen- und Kationendreiecke mit heranzuziehen sind. Es gilt generell, daß das Anionendreieck Aussagen über die Genese des "oberflächennahen" Grund-

wassers gestattet, während das Kationendreieck eine eingehende Differenzierung der Tiefenwässer erlaubt.

Da die Allgemeingültigkeit dieses Typisierungsvorschlages noch nicht eindeutig nachgewiesen ist, würde eine Wiedergabe zu weit führen.

Eine Auswertung mit Hilfe des PIPER-Diagramms ist jedoch zu empfehlen, wobei der Hydrogeologe objektbezogen die gebiets-spezifischen Grundwassertypen aushalten muß. Dabei ist zu beachten, daß sich die Genauigkeit der Analyse auf die Lage der Analysenpunkte im Diagramm auswirkt. Deshalb sind Aussagen von fehlerhaften Analysen nicht überzubewerten.

Die Universalität der Darstellungsform des PIPER-Diagramms wird dadurch gekennzeichnet, daß fast alle bekannten chemischen Klassifizierungsmethoden, u. a. von TOLSTICHIN, PALMER und auch ŠČUKAREV, darstellbar sind.

Literaturverzeichnis

- /1/ ALEKIN, O. A.: Grundlagen der Wasserchemie. Eine Einführung in die Chemie natürlicher Wässer. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962
- /2/ Amt für Wasserwirtschaft: Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung. Jena: Gustav-Fischer-Verlag 1971
- /3/ DAVIS, S. N., und J. M. DE WIEST: Hydrogeology. 2. Aufl. New York - London - Sydney: Wiley 1967
- /4/ DREWS, I., und K.-H. DREWS: Chemie des Wassers, in "Bausteine der Chemie". Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1973
- /5/ GARLING, F.: Methodik der hydrochemischen Auswertung Teil I, unveröffentl. VEB Hydrogeologie 1970.
Methodik der hydrochemischen Auswertung Teil II, unveröffentl. VEB Hydrogeologie 1971
- /6/ HEYL, E.: Zur Wasseranalyse (I). Bohrtechnik, Brunnenbau, Rohrleitungsbau, 24 (1973). H. 2, S. 43 bis 48.
Zur Wasseranalyse (II). Bohrtechnik, Brunnenbau, Rohrleitungsbau, 24 (1973), H. 3, S. 98 bis 103

- /7/ HÖLL, K.: Wasser. Berlin: Walter de Gryter u. Co. 1970
- /8/ LIENIG, D., und J. KAEDING: Wassergüte, Einführung in die Hydrochemie. 1. Lehrbrief "Wasserinhaltsstoffe". Lehrbrief für das Hochschulfernstudium. Berlin: VEB Verlag Technik 1972
- /9/ LÖFFLER, H.: Ein Anwendungsbeispiel für hydrochemische Auswerteverfahren im nörddeutschen Raum mit dem Versuch einer Grundwassertypisierung, unveröffentl. VEB Hydrogeologie 1972
- /10/ MATTHES, G.: Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 2: Die Beschaffenheit des Grundwassers. Berlin, Stuttgart: Gebrüder Borntraeger 1973
- /11/ MÖLLER, E. P.: Zur Geochemie der Tiefenwässer und der organischen Substanz im Nordteil der DDR. Z. angew. Geol. 15 (1969). H. 3, S. 113 bis 124
- /12/ PALMER, C.: The geochemical interpretation of water analysis. U. S. Geol. Survey, Bull. 479 (1911)
- /13/ ŠĆUKAREV, S. A.: In: Handbuch des Hydrogeologen. Gesamtedaktion W. M. MAKSIMOV, Leningrad 1967
- /14/ SCHLINKER, K.: Komplexmethodik der regionalen Grundwassererkundung im Großeinzugsgebiet Küste-Warnow-Peene. Wiss. Ztschr. der Universität Rostock, Math.-Nat.-Reihe, 18 (1969). H. 7
- /15/ SCHOELLER, H.: Géochimie des eaux souterraines. Application aux eaux de gisement de potrole. Rev. Pétrole et Ann. des Combustibles liquides, 10 (1955), S. 181 bis 213, 219 bis 246, 507 bis 552, 671 bis 719, 823 bis 874
- /16/ SCHWILLE, F.: Das Härtedreieck. Gas- und Wasserf., 98 (1957), H. 12, S. 280 bis 282
- /17/ UDLUFT, H.: Über eine neue Darstellungsweise von Mineralwasseranalysen II. Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., 81 (1953). S. 308 bis 313
- /18/ UDLUFT, H.: Zur graphischen Darstellung von Mineralwasseranalysen und von Wasseranalysen. Heilbad und Kurort 9 (1957), H. 10, S. 173 bis 176

Anhang 1

Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen

		in mg l ⁻¹
Natrium	flammenphotometrisch	1,5
Kalium	flammenphotometrisch	0,5
Calcium	volumetrisch (komplexometrisch)	0,7
Magnesium	volumetrisch (komplexometrisch)	0,5
Eisen	photometrisch	0,05
Mangan	kolorimetrisch	0,055
Kupfer	polarographisch	
	(je nach Konzentrierung)	0,002 ... 0,005
Jod	polarographisch	
	(je nach Konzentrierung)	0,002 ... 0,005
Cadmium	polarographisch	
	(je nach Konzentrierung)	0,002 ... 0,005
Zink	polarographisch	
	(je nach Konzentrierung)	0,01 ... 0,02
Ammonium	photometrisch	0,05
Nitrit	photometrisch	0,01
Nitrat	photometrisch	0,5
Chlorid	volumetrisch	1,5
Sulfat	komplexometrisch	5,0
o-Phosphat	photometrisch	0,05
Fluorid	potentiometrisch	0,05 ... 0,1
Silikat	photometrisch	0,01 ... 1
		(je nach Küvettenlänge)
o-Phenole		
(kuppl. fähige Subst.)	photometrisch	0,010

Anhang 2

Koeffizienten für die Umrechnung von Wasserinhaltsstoffen
von mg l^{-1} in mval l^{-1}

Kationen		Anionen	
Ion	Koeffizient	Ion	Koeffizient
Na^+	0,0435	Cl^-	0,0282
K^+	0,0256	Br^-	0,0125
Ca^{2+}	0,0499	J^-	0,0079
Mg^{2+}	0,0822	F^-	0,0526
Fe^{3+}	0,0537	SO_4^{2-}	0,0208
Fe^{2+}	0,0358	HCO_3^-	0,0164
Mn^{2+}	0,0364	CO_3^{2-}	0,0333
NH_4^+	0,0554	NO_3^-	0,0161
Al^{3+}	0,111	NO_2^-	0,0217
Zn^{2+}	0,0306	HS^-	0,0302
Cu^{2+}	0,0315	HSiO_3^-	0,0130
Pb^{2+}	0,0096	H_2PO_4^-	0,0103
Ba^{2+}	0,0146	HPO_4^{2-}	0,0208
Sr^{2+}	0,0228	PO_4^{3-}	0,0316
Li^+	0,144		

Anhang 3

Rechenoperationen zur Umrechnung von Wasserinhaltsstoffen aus einer gegebenen in die gesuchte Form

gesucht	gegeben	Rechenoperation
Mg^{2+} (mg l ⁻¹)	MgO (mg l ⁻¹)	$Mg^{2+} = MgO \cdot 0,603$
MgO (mg l ⁻¹)	Mg^{2+} (mg l ⁻¹)	$MgO = Mg^{2+} \cdot 1,658$
Mg-H (°dH)	Mg^{2+} (mg l ⁻¹)	$Mg-H = Mg^{2+} \cdot 0,230$
Mg-H (°dH)	MgO (mg l ⁻¹)	$Mg-H = MgO \cdot 0,139$
Ca^{2+} (mg l ⁻¹)	CaO (mg l ⁻¹)	$Ca^{2+} = CaO \cdot 0,715$
CaO (mg l ⁻¹)	Ca^{2+} (mg l ⁻¹)	$CaO = Ca^{2+} \cdot 1,399$
Ca^{2+} (mval l ⁻¹)	CaO (mg l ⁻¹)	$Ca^{2+} = CaO \cdot 0,036$
Ca-H (°dH)	Ca^{2+} (mg l ⁻¹)	$Ca-H = Ca^{2+} \cdot 0,14$
Ca-H (°dH)	CaO (mg l ⁻¹)	$Ca-H = CaO \cdot 0,1$
MgO/CaO	MgO, CaO (mg l ⁻¹)	$MgO/CaO = Mg/Ca \cdot 1,19$
NO_3^- (mg l ⁻¹)	N_2O_5 (mg l ⁻¹)	$NO_3^- = N_2O_5 \cdot 0,574$
NO_2^- (mg l ⁻¹)	N_2O_3 (mg l ⁻¹)	$NO_2^- = N_2O_3 \cdot 0,605$
PO_4^{3-} (mg l ⁻¹)	P_2O_5 (mg l ⁻¹)	$PO_4^{3-} = P_2O_5 \cdot 0,669$
SO_4^{2-} (mg l ⁻¹)	SO_3 (mg l ⁻¹)	$SO_4^{2-} = SO_3 \cdot 1,200$
HCO_3^- (mg l ⁻¹)	m-Wert	$HCO_3^- = m\text{-Wert} \cdot 61$
HCO_3^- (mg l ⁻¹)	KH (°dH)	$HCO_3^- = KH \cdot 21,8$
HCO_3^- (mg l ⁻¹)	CO ₂ geb. (mg l ⁻¹)	$HCO_3^- = CO_2 \text{ geb.} \cdot 2,77$
KH (°dH)	m-Wert	$KH = m\text{-Wert} \cdot 2,8$
KH (°dH)	HCO_3^- (mg l ⁻¹)	$KH = HCO_3^- \cdot 0,046$
KH (°dH)	CO ₂ geb. (mg l ⁻¹)	$KH = CO_2 \text{ geb.} \cdot 0,127$
GH (°dH)	Ca^{2+}, Mg^{2+} (mval l ⁻¹)	$GH = (Ca^{2+} + Mg^{2+}) \cdot 2,8$
NKH (°dH)	KH, GH	$NKH = GH - KH$
NaHCO ₃ (mg l ⁻¹)	KH, GH +	$NaHCO_3 = (KH - GH) \cdot 30$


+ Wenn KH = GH, dann KH über m-Wert prüfen.

Fortsetzung Anhang 4

n.n. nicht nachweisbar

Sp. Spuren

n.b. nicht bestimmt

- 1 Pleistozän, unbedeckt
- 2 Pleistozän, bedeckt
- 3 Pleistozän, tiefliegend
- 4 Tertiär, Miozän
- 5 Kreide, Wealden
- 6 Muschelkalk
-  Buntsandstein
- o Pleistozän, geogen versalzen
- 9 Pleistozän, marin versalzen
- 10 Pleistozän, anthropogen verunreinigt
- 11 Ostsee bei Karlshagen
- 12 Pleistozän, durch Braunkohlentagebau beeinflusst

80 Anhang 5

Umrechnung der Hauptkomponenten der Beispielanalysen für die Auswertung

Ana-lyse Nr.	Na ⁺			K ⁺			Ca ²⁺			Mg ²⁺			Co ⁺			SO ₄ ²⁻			NO ₃ ⁻			HCO ₃ ⁻		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	5,8	0,25	8	0,8	0,02	1	48,6	2,43	77	5,6	0,46	14	11	0,31	10	75	1,56	49	n.n.	n.n.	n.n.	79	1,30	41
2	7,0	0,32	7	1,8	0,05	1	82,9	4,14	85	4,3	0,35	7	12,7	0,36	7	40,7	0,85	18	n.n.	n.n.	n.n.	219,6	3,60	75
3	21,0	0,91	22	2,7	0,07	2	51,5	2,57	63	6,3	0,52	13	11,4	0,32	7	8,4	0,17	4	n.n.	n.n.	n.n.	245,6	4,03	89
4	14,0	0,61	8	3,1	0,08	1	112,9	5,63	79	10,4	0,85	12	16,3	0,46	6	Sp.	-	-	n.n.	n.n.	n.n.	414,8	6,80	94
5	138	6,0	84	2,0	0,05	1	15	0,75	11	3,6	0,30	4	29	0,82	12	8	0,17	2	Sp.	-	-	378	6,20	86
6	4	0,17	2	1,0	0,03	1	111	5,54	73	22,6	1,86	24	15,6	0,44	5	72	1,50	20	15	0,24	4	335	5,50	71
7	7,0	0,30	4	4,8	0,12	2	84,3	4,21	58	32,1	2,64	36	17	0,48	7	37	0,77	10	10,30	16	2	360	5,90	81
8	345,5	15,03	86	7,8	0,20	1	32,1	1,60	9	7,8	0,64	4	469,4	13,24	79	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	219,6	3,60	21
9	n.b.	49,86	70	n.b.			223	11,13	15	129	10,60	15	2154	60,74	84	234	4,87	7	n.n.	n.n.	n.n.	384	6,3	9
10	85	2,52	31	43	1,10	13	76,5	3,82	46	10,4	0,85	10	72	2,03	21	165	3,43	35	153	2,46	25	110	1,80	19
11	1625	70,69	71	55	1,41	1	117	5,84	6	262	21,54	22	3998	112,74	92	352	7,32	6	n.n.	n.n.	n.n.	122	2,0	2
12	n.b.	0,94	3	n.b.			385	19,21	70	90	7,40	27	27	0,76	3	971	20,20	70	n.n.	n.n.	n.n.	482	7,89	27

I mg l⁻¹

II mval l⁻¹

III mval l⁻¹