Masterarbeit

Aluminium- und Schwermetallmobilität in landwirtschaftlich beeinflussten Grundwasserleitern des Landes NRW in Abhängigkeit von Nitrifikationsprozessen

Daniel Nasemann

überarbeitete Fassung

November 2018

Referent: Prof. Dr. Frank Wisotzky

Koreferent: Dr. Sabine Bergmann

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass diese Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfen ausgeführt und verfasst wurde. Ich habe alle entnommenen Fakten und Textstellen durch entsprechende Zitate gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde in dieser oder ähnlicher Form bei keiner Fakultät weder dieser, noch einer anderen Hochschule eingereicht.

_____

DANIEL NASEMANN

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Master-Arbeit unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Prof. Dr. Frank Wisotzky und Dr. Sabine Bergmann für die fachkundige Hilfe, die nützlichen Tipps und die freundliche Unterstützung während der Arbeit. Außerdem gilt mein Dank Dr. Andre Banning der mir ebenfalls bei einigen Problemen geholfen hat. Zudem möchte ich mich auch bei den Helfern innerhalb des LANUV und für jedwede Kooperation mit Wasserwerken, Stadtwerken, Bezirksregierungen und dem Geologischen Dienst NRW bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

1.1 Anlass 1

1.2 Hintergrund 1

1.2 Fragestellung 1

2. Relevante Prozesse **3**

2.1 Silikatverwitterung 3

2.2 Adsorption von Spurenmineralen 4

2.3 Redox-Reaktionen 5

2.4 Flächenspezifische Nitrateintragswege 8

2.4.1 Acker 8

2.4.2 Grünland 9

2.4.3 Wald 9

2.4.4 Siedlungsgebiete 9

3. Beispiele **10**

3.1 Mönchengladbach-Rasseln 10

3.3 Bielefeld 14

3.3 Grinsted, Dänemark 20

4. NRW weiter Überblick **23**

4.1 Hintergrundkonzentrationen und problematische Grundwasserkörper Nordrheinwestfalens. 24

4.1.1 Nickel 24

4.1.2 Kobalt 25

4.1.3 Arsen (Halbmetall) 26

4.1.4 Zink 27

4.1.5 Blei 28

4.1.6 Cadmium 29

4.1.7 Aluminium 31

4.2 Statistische Auswertungen 32

4.3 Ergebnisse der Statistischen Datenanalyse 35

5. Teilgebiete Nordrheinwestfalens **36**

5.1 Niederung der Ems (Rietberg/Verl); 3_08 38

5.1.1 Überblick 38

5.1.2 Statistischer Überblick 42

5.1.3 7 ML SUDH 46

5.1.4 769 ML Pavenst 50

5.2 Sennesande; 3_09 54

5.2.1 Überblick 54

5.2.2 Statistischer Überblick 57

5.2.1 178 ML 62

5.3 Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck); 3_04 67

5.3.1 Überblick 67

5.3.2 Statistischer Überblick 71

5.3.1 VII/28 HOLLICH.FELD 76

5.4 Niederung der Oberen Ems (Beelen/Harsewinkel); 3_07 79

5.4.1 Überblick 79

5.4.2 Statistischer Überblick 81

5.4.3 92 Harsewinkel 88

5.4.4 89 Harsewinkel 90

6. Zusammenfassung **93**

7. weiterer Forschungsbedarf **95**

A Quellen **97**

Literatur 97

Benutzte Programme und Datenbanken 99

B Anhang **100**

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der mit zunehmender Bodenversauerung einhergehende Prozesse....3
Abbildung 2: Adsorption verschiedener Schwermetalle durch frischgefälltes Fe-Oxid in Abhängigkeit vom pH-Wert....4
Abbildung 3: pH-pe-Diagramm der Stabilitätsbereiche der Eisenspezies im System Fe/CO2/H2O....4
Abbildung 4: Darstellung verschiedener Säure-Base-Paare bzw. des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom pH-Wert....6
Abbildung 5: Hydrolysekonstanten der ersten Deprotonierungsstufe verschiedener Metallkationen....7
Abbildung 6: Löslichkeit von Gibbsit, des freien Aluminiums und der Aluminiumhydroxidkomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert....7
Abbildung 7: N-Flächenbilanzüberschuss der deutschen Landwirtschaft 2003....8
Abbildung 8: Hydrogeologischer Süd-Nord-Schnitt durch das Untersuchungsgebiet....10
Abbildung 9: Korrelation von Nickel und pH-Wert innerhalb der Rheinhauptterasse....11
Abbildung 10: Zeitliche Entwicklung der Nickel-, Sulfat-, Chlorid- und Nitratkonzentrationen eines Brunnens in der Hauptkiesserie....12
Abbildung 11: Tiefenverteilung von Chlorid, Nitrat und Sulfat im Grundwasser einer Multi-Level-Messstelle in der Hauptkiesserie....12
Abbildung 12: Tiefenverteilung von Eisen, pH-Wert sowie Nickel, Kobalt und Arsen in einer Multi-Level-Messstelle im Vorfeld einer Wassergewinnung....13
Abbildung 13: Tiefenverteilung der Gesamtschwefelgehalte sowie die Nitrattiefenverteilung und die an den Proben bestimmte Bindungsform des Nickels....13
Abbildung 14: Geologische Bereiche im Stadtgebiet Bielefeld....14
Abbildung 15: Grundwassergleichenplan eines Wasserwerkes, das mit 16 Förderbrunnen Grundwasser aus den Sennesanden gewinnt....15
Abbildung 16: Profilschnitt der in Abbildung 10 gezeigten Wassergewinnung 20-fach überhöht....15
Abbildung 17: Kalzitlösekapizität gegenüber dem pH-Wert von oberflächennahen Proben und Proben aus größerer Tiefe....16
Abbildung 18: Corg und Canorg für zwei Kernbohrungen aus dem Untersuchungsgebiet....16
Abbildung 19: Tiefenspezifische Verteilung von pH-Wert, Hydrogenkarbonat- und Calciumkonzentrationen....17
Abbildung 20: Tiefenspezifische Verteilung von pH-Wert, SI Kalzit und Kalzitlösekapazität....17
Abbildung 21: Zusammenhang von Aluminiumkonzentrationen und pH-Wert im Grundwasser einer Wassergewinnung in den Sennesanden....18
Abbildung 22: Tiefenspezifische Auflösung von Nitrat-, Sulfat- und Eisenkonzentration....19
Abbildung 23: Tiefenspezifische Verteilung von Nickel, Eisen und Sättigungsindex von Eisenhydroxid....19

Abbildung 24: pH, Aluminium-, Ionenkonzentrationen aus Bohrung GRV 7 20
Abbildung 25: Nickel, Beryllium, Cadmium und Kobaltkonzentrationen in Brunnen GRV 7 21
Abbildung 26: Extraktionen aus dem Grundwasserleiter innerhalb der versauerten Zone. Extrahierte Konzentrationen von Nickel, Mangan, Eisen und Aluminium 22
Abbildung 27: Extraktionen aus dem Grundwasserleiter unterhalb der versauerten Zone. Extrahierte Konzentrationen von Nickel, Mangan, Eisen und Aluminium 22
Abbildung 28: 90. Perzentil für Nickel pro Hydrogeochemischer Einheit. 24
Abbildung 29: 90. Perzentil für Kobalt pro Hydrogeochemischer Einheit. 25
Abbildung 30: Korrelation von Kobalt und Nickel 26
Abbildung 31: 90. Perzentil für Arsen pro Hydrogeochemischer Einheit. 27
Abbildung 32: 90. Perzentil für Zink pro Hydrogeochemischer Einheit. 28
Abbildung 33: 90. Perzentil für Blei pro Hydrogeochemischer Einheit. 29
Abbildung 34: 90. Perzentil für Cadmium pro Hydrogeochemischer Einheit. 30
Abbildung 35: Bewertung des Chemischen Zustands von 2007 bis 2012 für Cadmium (Elwas). 30
Abbildung 36: 90. Perzentil für Aluminium innerhalb der Grundwasserleiter NRWs. 31
Abbildung 37: 90. Perzentil Wert für Nitrat-Stickstoff differenziert nach Landnutzung 33
Abbildung 38: 90. Perzentil Wert des pH-Werts differenziert nach Landnutzung. 34
Abbildung 39: 90. Perzentil Wert für Aluminium differenziert nach Landnutzung. 34
Abbildung 40: Bewertung des Chemischen Zustands von 2007 bis 2012 für Nitrat 36
Abbildung 41: Ausbreitungsbereich des Grundwasserköpers „Niederungen der Ems“ 38
Abbildung 42: Mittelwerte der Nitratkonzentration gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen geplottet 39
Abbildung 43: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die der Nitratkonzentrationen geplottet 40
Abbildung 44: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die der Aluminiumkonzentrationen 40
Abbildung 45: Boxplot zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zu Nitrat-Stickstoff 43
Abbildung 46: Boxplot zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zum pH-Wert 44
Abbildung 47: Boxplot zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zu Aluminium 45
Abbildung 48: Boxplot zum Grundwasserlkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zu Nickel ... 45
Abbildung 49: Luftaufnahme mit Grundwassergleichen im Bereich von Messstelle 7 ML SUDH 47
Abbildung 50: Bohrprofil ML 7 der Stadtwerke Gütersloh 47
Abbildung 51: tiefenspezifische Verteilteilung des pH-Wertes, Calcium, Sulfat und Nitrat 48
Abbildung 52: tiefenspezifische Verteilung von Aluminium, Eisen und Kalium 48
Abbildung 53: Luftaufnahme und Grundwassergleichenplan 769 ML Pavenst 50
Abbildung 54: Schichtenverzeichnis Messstelle 178 ML 51

Abbildung 55: Ph-Wert, Aluminium, Eisenkonzentrationen und Sulfat-Chloridverhältnis 769 ML Pavenst 52
Abbildung 56: Nitrat- , Sulfat-, und Kalziumkonzentrationen der Messstelle 769 52
Abbildung 57: Nickel und Cadmiumkonentrationen in ug/l und Sauerstoff in mg/l der Messstelle 769 53
Abbildung 58: Lokalisation Sennesande 54
Abbildung 59: Mittelwerte der Aluminiumkonzentration gegen die der Nitratkonzentrationen geplottet 56
Abbildung 60: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die der Nitratkonzentrationen geplottet 56
Abbildung 61: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die der Aluminiumkonzentrationen geplottet 57
Abbildung 62: Bestandsaufnahmen zum Grundwassekörper Sennesande 58
Abbildung 63: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zu Nitrat-Stickstoff 59
Abbildung 64: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zum pH-Wert 60
Abbildung 65: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zu Sulfat 61
Abbildung 66: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zu Aluminium 61
Abbildung 68: Schichtenverzeichnis eines Brunnens in der Nähe der Messstelle 178 63
Abbildung 67: Luftaufnahme und Grundwassergleichen ML 178 63
Abbildung 69: Tiefenspezifische Konzentrationen von pH, Nitrat und Sulfat 64
Abbildung 70: Tiefenspezifische Konzentration an gelösten organischen Kohlenstoff und Sauerstoff 65
Abbildung 71: Tiefenspezifische Konzentrationen von Cadmium Aluminium und Calcium. 65
Abbildung 72: Niederungen der Ems im Bereich von Emsdetten und Saerbeck. 68
Abbildung 73: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die der Nickelkonzentrationen 69
Abbildung 74: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die der Aluminiumkonzentrationen 70
Abbildung 75: Mittelwerte der Nitratkonzentration gegen die der Aluminiumkonzentrationen 70
Abbildung 76: Boxplots zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck) zur Nitrat-Stickstoffkonzentration 72
Abbildung 77: Boxplots zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck) zum pH-Wert und zur Sulfatkonzentration 74
Abbildung 78: Boxplots zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck) von Nickel und Aluminium 75
Abbildung 79: Satelitenbild mit Grundwassergleichen zu Messstelle VII/28 HOLLICH.FELD 76
Abbildung 80: Konzentrationen von Nitrat, Chlorid, Eisen, Sulfat und dem pH-Wert im Zeitverlauf . 77
Abbildung 81: Konzentration von Aluminium, Verhältniss von Sulfat zu Chlorid und der pH-Wert im Zeitverlauf 78
Abbildung 82: Grundwasserkörper 3_07 sind die Niederungen der Ems (Beelen/Harsewinkel) 79
Abbildung 83: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet 80

Abbildung 84: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen geplottet 80
Abbildung 85: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Nitrat-Stickstoff.....81
Abbildung 86: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 in Bezug auf den pH-Wert nach Nutzung im Einzugsgebiet.....82
Abbildung 87: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Aluminium 84
Abbildung 88: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Nickel 84
Abbildung 89: Kobalt-Nickel Diagramm zum Grundwasserkörper Niederung der Oberen Ems 85
Abbildung 90: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Kobalt.....85
Abbildung 91: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Arsen 86
Abbildung 92: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 für Sulfat 87
Abbildung 93: Luftbild mit Grundwassergleichen zur Grundwassergütemessstelle 92 Harsewinkel ...88
Abbildung 94: Zeitverlauf der Konzentrationen von Kalzium, Nickel, Nitrat, Chlorid und dem pH-Wert 89
Abbildung 95: Verlauf der Konzentrationen von Aluminium, Cadmium und des SO4/Cl-Verhältnisses 89
Abbildung 96: Luftbild mit Grundwassergleichen zur Grundwassergütemessstelle 89 Harsewinkel ...90
Abbildung 97: Verlauf der Konzentrationen von Kalzium, Nickel, Sulfat, Chlorid und dem pH-Wert von 2010 bis 2016 in Messtelle 89 Harsewinkel 91
Abbildung 98: Verlauf der Konzentrationen von Kalzium, Nickel, Sulfat, Chlorid und dem pH-Wert von 2010 bis 2016 in Messtelle 89 Harsewinkel 91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Allgemeine Grundwasserchemie innerhalb des Grinsted Grundwasserleiters (Kjøller et al. 2004) 21
Tabelle 2: Anzahl an Brunnen mit der jeweiligen Nutzung im Einzugsgebiet. 32
Tabelle 3: Resultate der Bivariaten Korrelation zwischen Aluminium und Nitrat-Stickstoff 32
Tabelle 4: Resultate der Bivariaten Korrelation zwischen dem pH-Wert und Aluminium 33
Tabelle 5: Resultate des Spearman-Tests mit den Daten von 2010 bis 2015 35
Tabelle 6: ML-Messstellen für Grundwasserkörper „Niederung der Ems“ mit UTM Koordinaten Tiefe und Beprobungsdaten 39
Tabelle 7: Resultate der Kruskal-Wallis Tests. 42
Tabelle 8: Deskriptive Statistik zu den Brunnen von Grundwasserkörper 3_04für Aluminium. 73
Tabelle 9: Deskriptive Statistik zu Aluminium in mg/l innerhalb des Grundwasserkörpers 3_07 83
Tabelle 10: Übersicht etablierte Extraktionsreagenzien zur Bestimmung von Bindungsformfraktionen. Innerhalb von Cremers (2002) Dissertation wurde jeweils die erste genannte Reagenz genutzt. 95

Abkürzungsverzeichnis

NRW	Nordrheinwestfalen
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
N-Deposition	Stickstoffdeposition
Gew.%	Gewichtsprozent
ML	Multilevel
TOC	total organic carbon; Deutsch: Gesamter organische Kohlenstoff
DOC	dissolved organic carbon; Deutsch: Gelöster organischer Kohlenstoff
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
ELWAS	elektronisches wasserwirtschaftliches Verbundsystem für die Wasserwirtschaftsverwaltung in NRW
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
Df	Freiheitsgrade
SO4/Cl-Verhältnis	Sulfat-Chlorid-Verhältnis

1. Einleitung

1.1 Anlass

Diese Masterarbeit befasst sich mit dem Einfluss von anthropogenem Nitrateintrag auf die Grundwasserbeschaffenheit innerhalb des Bundeslandes NRW, mit besonderen Bezug auf Mobilität von Schwermetallen und Aluminium. Hierbei liegt der Fokus auf Aluminium, da es hierzu bislang nur wenige Publikationen gibt, obwohl es sich möglicherweise um ein großskaliertes Problem handelt.

Hier ist die besondere Problematik für Wasserversorger hervorzuheben, da Grundwasserleiter für sie durch Schwermetall- und Aluminiummobilität langfristig unbrauchbar werden können. Mit Blick auf diese Problematik werden Stoffe, die geogen vorhanden sind, allerdings durch anthropogenen Einfluss mobilisiert werden, innerhalb dieser Arbeit als anthropogen bezeichnet. Sollten relevante Stoffe allerdings durch von Natur aus wirksame Prozesse mobilisiert werden oder im Grundwasser vorhanden sein, so werden diese Stoffe als geogen oder Hintergrundkonzentration deklariert.

1.2 Hintergrund

Hintergrund ist die Feststellung gehäufter Überschreitungen des Trinkwassergrenzwertes zu Aluminium im oberflächennahen Grundwasser, insbesondere in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Flächennutzung. Es sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Landwirtschaft ursächlich ist und wenn ja, welche Prozesse hierfür verantwortlich sein können. Ziel der Arbeit war es somit, über die Thematik zu informieren und mittels einer verbesserten Ursachenklärung die Basis zur Vermeidung weiterer anthropogen verursachter Mobilisierung von Schwermetall und Aluminium zu bieten, und eventuelle Hinweise für ggf. weitere Untersuchungen abzuleiten. Nun könnte angenommen werden, dass durch Landwirtschaft verursachte Aluminiummobilität ein klassischer Konflikt zwischen Wasserversorgern und dem Düngungsverhalten der Landwirte darstellt. Das ist nicht der Fall, da Aluminium das Wachstum von Pflanzen stark hemmt [17] und somit eine geringe Aluminiumkonzentration auch im Interesse der Landwirte liegt.

1.2 Fragestellung

Zielsetzung ist es, die relevanten Prozesse der Aluminium- und Schwermetallmobilisierung in Abhängigkeit von der Geologie und anthropogenen (landwirtschaftlichen) Einflussfaktoren zu identifizieren und zu beschreiben. Kapitel 2 zeigt, hierbei welche Prozesse eine Rolle spielen, und welche Quellen von Nitrat es auf unterschiedlichen Nutzflächen gibt. Das dritte Kapitel soll die ablaufenden Prozesse an Beispielen aus der Literatur beleuchten. Dabei ist nicht immer ein landwirtschaftlicher Kontext gegeben. Innerhalb des vierten Kapitels werden geogene Hintergrundkonzentrationen zu einzelnen Spurenelementen behandelt, um so in den Einzelfalluntersuchungen (Kapitel 5) geogen bedingte Konzentrationserhöhungen ausschließen zu können. Zusätzlich sollen besonders betroffene Grundwasserkörper ermittelt und näher ausgewertet werden (Kapitel 5). Zur Ermittlung wurden Grundwasserkörper gewählt, bei denen im Rahmen der EG-

WRRL, aufgrund der Ergebnisse der zweiten Bestandsaufnahme Grundwasser im Monitoringzyklus 2007-2012 weiterer Untersuchungsbedarf (Ermittlung anthropogener Ursachen) aufgrund festgestellter Metallbelastungen vorhanden ist. Zur NRW-weiten Auswertung wurde die Grundwasserdatenbank HygrisC in Bezug auf pH, Sulfat, Aluminium, Nitrat und Spurenmetalle (Nickel, Kupfer, Blei etc.) zu Rate gezogen. Zuvor wird allerdings eine statistische Datenanalyse der vorliegenden Daten durchgeführt (Kapitel 4.2). Nach diesen Schritten werden Teilräume mit erhöhten Konzentrationen genauer untersucht. Innerhalb der Daten werden hierzu Multilevelmessstellen gesucht. Mit Hilfe dieser werden tiefenaufgelöste Konzentrationsdarstellungen der oben genannten Parameter erstellt. In Kombination mit der Recherche der örtlichen Geologie wird im Anschluss erörtert, welcher Mobilisationsprozess innerhalb des jeweiligen Teilraumes wahrscheinlich dominant ist. Zeitlich aufgelöste Daten können außerdem das Voranschreiten der folgenden genannten Prozesse veranschaulichen.

2. Relevante Prozesse

2.1 Silikatverwitterung

Spurenmetallmobilität hängt im Fall von Aluminium mit der sogenannten Silikatverwitterung zusammen. Hierbei handelt es sich um einen Prozess, der bei niedrigen pH-Werten auftritt, da er hydrolytisch getriggert wird. Innerhalb der Silikatverwitterung werden die Elemente des Kristallgitters der jeweils betroffenen Minerale nach und nach durch H+-Ionen substituiert. (Schachtschabel et. Al 1984) Beispielhaft für Kalifeldspat gezeigt:

$$KAlSi_3O_8 + 8H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4 + KOH \qquad [I]$$

Hierbei handelt es sich um eine Reaktion bei der Kieselsäure, Kaolinit und Gibbsit (Aluminiumhydroxid) gebildet werden. Prinzipiell lässt sich diese Art von Reaktion auf andere Silikate wie Plagioklase, Pyroxene, Amphibole und Olivine umlegen. Vergleichbare Reaktionen gelten ebenfalls für Glimmer und Chlorite. Insbesondere Muskovit hat so ebenfalls ein Potential Aluminium freizusetzen.

Problematisch wird es, wenn ein niedriger pH vorliegt. So zeigt Abbildung 1 wie im Beispiel von Illit bei sinkenden pH-Wert das Kristallgerüst nach und nach zerstört wird.

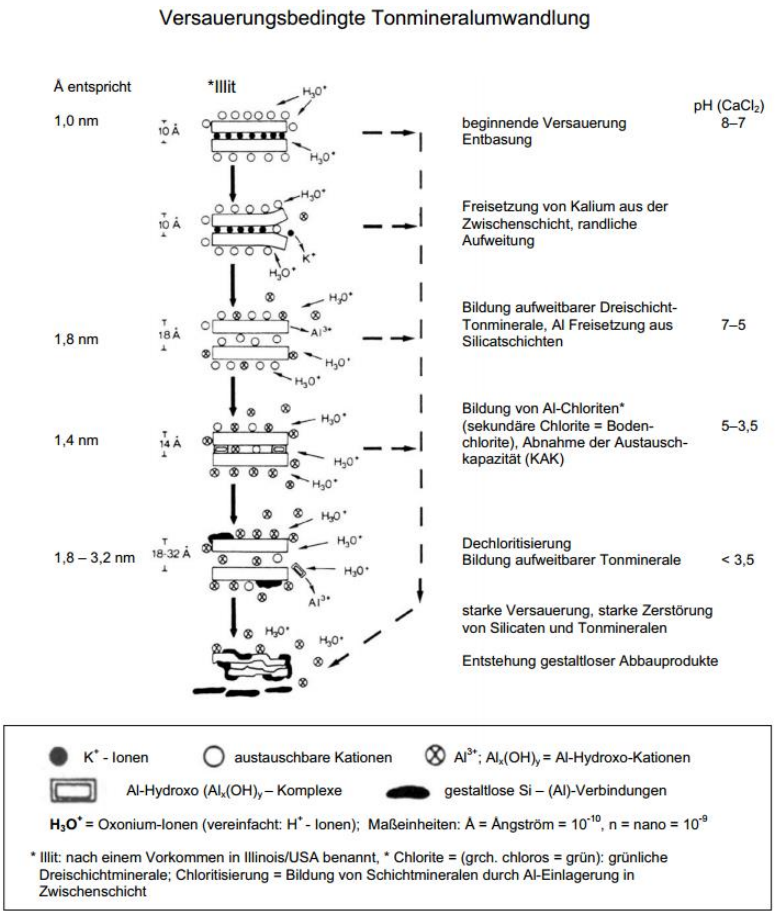

Abbildung 1: Schematische Darstellung der mit zunehmender Bodenversauerung einhergehende Prozesse (http://files.schulbuchzentrum-online.de/onlineanhaenge/files/onl45586.pdf Stand 20.09.2016)

2.2 Adsorption von Spurenmineralen

Spurenmetalle adsorbieren an Tonminerale, Zeolithe, Oxide und Hydroxide des Eisens, Mangans und Aluminiums. Organische Substanzen eignen sich ebenfalls zur Sorption. Eine Senkung des pH-Wertes beeinflusst allerdings auch die Sorptionsfähigkeit der jeweiligen Sorbenten. Infolge dessen werden Spurenmetalle freigesetzt (Abbildung 2).

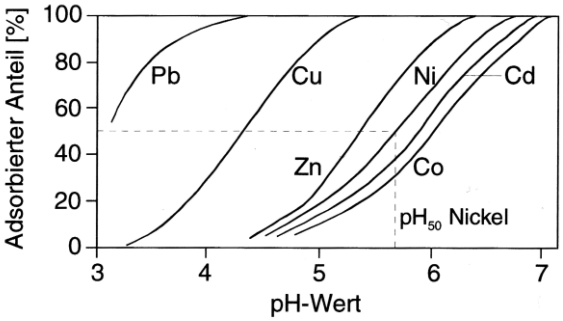

Abbildung 2: Adsorption verschiedener Schwermetalle durch frischgefälltes Fe-Oxid in Abhängigkeit vom pH-Wert (Cremer 2002 S. 26)

Ebenfalls relevant für die Sorption ist das stabile Vorhandensein der Minerale an die adsorbiert wird. Hierbei ist Eisen im pH-Bereich unterhalb von 8 im wesentlichen pe-Wert abhängig. Wenn also der pe-Wert sinkt wandelt sich beispielsweise Eisen-(III)-Hydroxid in gelöstes Eisen^{2+} um (Abbildung 3).

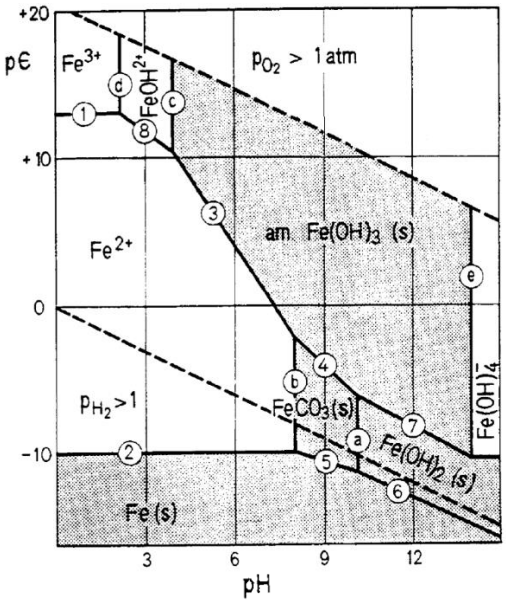

Abbildung 3: Dieses pH-pe-Diagramm stellt die Stabilitätsbereiche der Eisenspezies im System $Fe/CO_2/H_2O$ bei 25°c dar. (Banning 2015)

2.3 Redox-Reaktionen

Spurenmetallmobilität hängt mit Redoxreaktionen unter Beteiligung von Schwefel und Eisen, sowie dem pH-Wert zusammen. Spurenmetalle reichern sich bevorzugt in sulfidischen Mineralen an. Werden diese gelöst, werden zwangsläufig Spurenmetalle in das Grundwasser freigesetzt. Folglich sind zum einen Prozesse relevant die sulfidische Minerale lösen, zum anderen solche die den pH-Wert senken. Die folgenden Prozesse sind von Relevanz:

Da Düngemittel häufig auch ammoniumhaltig sind, ist eine wichtige Reaktion die Nitrifikation von Ammonium. (Wisotzky 2011)

$$NH_4 + O_2 \leftrightarrow 2H^+ + NO_3 + H_2O \qquad \text{[II]}$$

Hierbei wird Ammonium selbst oxidiert, während der beteiligte Sauerstoff reduziert wird, was zu einer Freisetzung von H+ Teilchen, also einer Senkung des pH-Wertes führt.

Pyritoxidation unter Sauerstoffbeteiligung (Wistozky 2011)

$$FeS_2 + \frac{7}{2}\,O_2 + H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + 2{SO_4}^{2-} + 2H^+ \qquad \text{[III]}$$

Die Pyritoxidation unter Sauerstoffbeteiligung spielt bei der Aufhaldung von Minenabraum eine große Rolle. Diese ist allerdings kein Schwerpunkt dieser Masterarbeit. Beim In-Situ Grundwasserleiter liegt keine große Durchmischung vor, sodass dieser Prozess aufgrund von mangelndem Sauerstoff eher nebensächlich ist bzw. in aller Regel nur an der Grundwasseroberfläche auftritt.

Pyritoxidation unter Nitratüberschuss (Wisotzky 2011)

$$FeS_2 + 3{NO_3}^- + 2H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + 2{SO_4}^{2-} + \frac{3}{2}N_2 + 2H^+ \qquad \text{[IV]}$$

Ein bedeutenderer Prozess ist die Pyritoxidation unter Nitratüberschuss. Hierbei wird Pyrit unter Zugabe von Nitrat und Wasser zu Eisen^{2+}, Sulfat, Stickstoff und H^+-Ionen umgewandelt. Folglich schlägt sich dies in einer Erhöhung der Sulfatkonzentration und der Senkung des pH-Wertes nieder. Aus diesen Grund werden im Zusammenhang der Fragestellung Sulfatkonzentration und pH-Wert betrachtet. Hierbei können auch Schwermetalle, die in Spuren im Pyrit vorhanden sind, gelöst werden.

Organotrophe Denitrifikation

$$CH_2O + \frac{4}{5}{NO_3}^- \leftrightarrow {HCO_3}^- + \frac{2}{5}H_2O + \frac{1}{5}H^+ + \frac{2}{5}N_2 \qquad \text{[V]}$$

Zwar wird bei diesem Prozess kein Pyrit oxidiert, wodurch eine direkte Mobilisierung durch diesen Prozess nicht vorliegt, dennoch ist er relevant, da er den pH-Wert weiter senkt und somit die anderen Mobilisationsprozesse verstärkt oder aktiviert (Senkung der Adsorption, Lösen von Hydroxiden).

Denitrifikation von zweiwertigem Eisen

$$Fe^{2+} + \frac{1}{5}NO_3{}^- + \frac{12}{5}H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + \frac{9}{5}H^+ + \frac{1}{10}N_2 \qquad \text{[VI]}$$

Diese Art von Denitrifikation ist eine Folgereaktion der Pyritoxidation. Hierbei wird der Sauerstoff des Nitrats genutzt, um das durch die Pyritoxidation gebildete Eisen-II als Eisenhydroxid auszufällen. Diese Reaktion erklärt weshalb Eisen nicht immer ein geeigneter Proxy-Parameter für Pyritoxidation im Grundwasser ist. Allerdings verstärkt sie die Problematik eines sinkenden pH-Wertes.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

Diese Formel zeigt das aus dem Pyrit oxidierte Eisen. Hier wird veranschaulicht, wie Eisen ohne Nitratbeteiligung ausfällt. Auch hier werden H^+-Ionen freigesetzt.

Diesen Prozessen wirken einige Puffersysteme entgegen, die einen bestimmten pH-Bereich aufrecht halten. Ist der Puffer aufgebraucht bricht der pH-Wert bis zum nächsten Puffersystem ein, sofern die Versauerung voranschreitet. In aller Regel wirkt Kalzit als wichtigstes Puffersystem, da es eines der häufigsten Minerale ist.

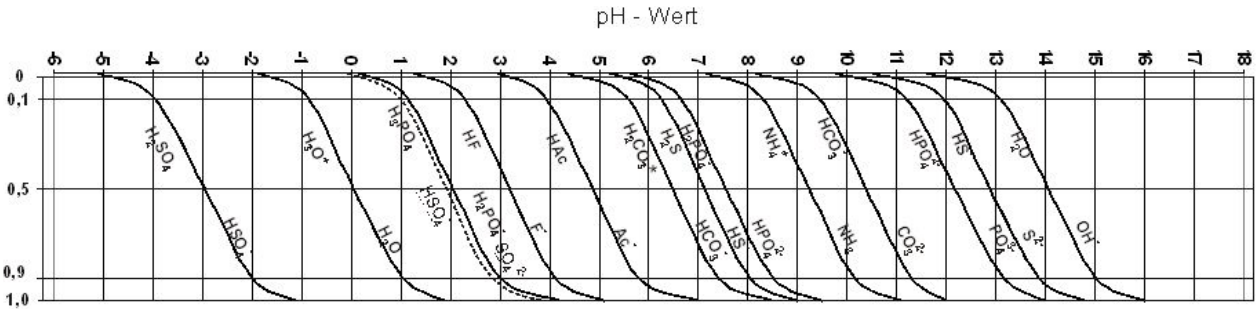

Abbildung 4: Darstellung verschiedener Säure-Base-Paare bzw. des Dissoziationsgrades in Abhängigkeit vom pH-Wert (Wisotzky 2011)

Hierbei puffern Ca-Mg Carbonate den pH-Wert nach folgender Reaktion ab:

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3 \qquad \text{[VII]}$$

Dabei wird Kalzium mobil, womit eine Erhöhung der Kalziumkonzentration als Indiz für eine Pufferung genutzt werden kann.

Aluminiumhydroxid kann in fester Form als Redoxpartner fungieren, wenn der pH-Wert unter ein bestimmtes Level fällt (CREMER 2012, KJØLLER ET Al 2004). Auf diese Art wirkt Aluminium als Puffer gegen eine weitere Versauerung. Hierbei gilt folgende Formel, wenn Aluminium monomerisch auftritt:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O \qquad \text{[VIII]}$$

Die in Abbildung 5 markierten Stellen heben die Punkte hervor, an denen ein Wechsel innerhalb der Reaktivität des jeweiligen Stoffes vorkommt. Oberhalb dieses pH-Wertes können diese Hydroxide

ausfallen und so den pH-Wert senken, unterhalb dieses pH-Wertes wirken die vorhandenen Hydroxide des jeweiligen Elements als Puffer. Dieser Zusammenhang gilt auch für Formel VII.

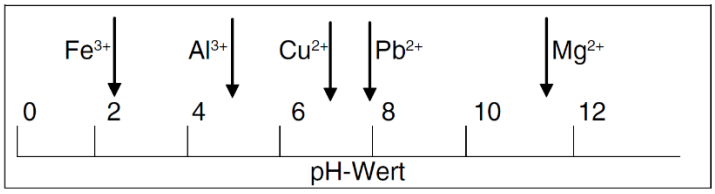

Abbildung 5: Hydrolysekonstanten der 1. Deprotonierungsstufe verschiedener Metallkationen (F. Wisotzky, 2011)

Generell kann Aluminiummobilität im Zusammenhang mit dem pH-Wert betrachtet werden. Abbildung 6 zeigt hierbei Aluminiummobilität im Detail.

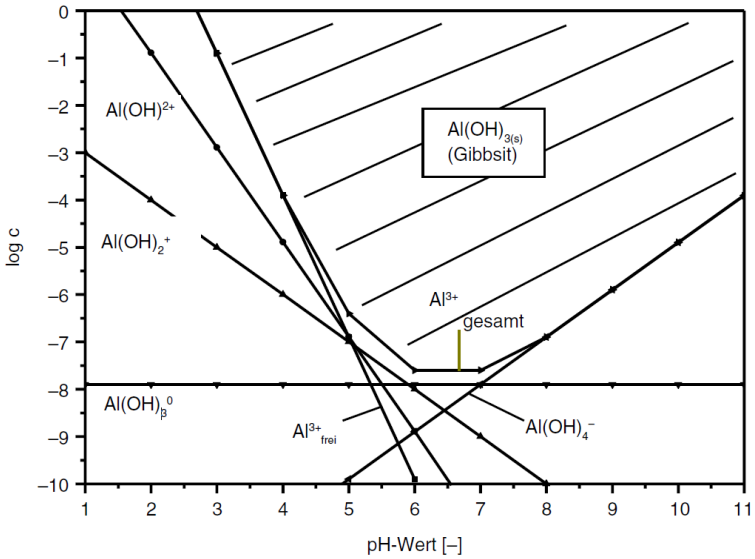

Abbildung 6: Löslichkeit von Gibbsit, des freien Aluminiums und der Aluminiumhydroxidkomplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert. (Wisotzky 2011)

Auch wenn ausreichend Karbonat vorhanden ist und eine Abpufferung stattfindet, können Schwermetalle bedingt durch das Lösen des Karbonats mobil werden. Schwermetalle können laut Lenz (1986) analog zum Pyrit, in dem sowohl das Eisen als auch der Schwefel im Kristallgitter durch Schwermetalle oder Halbmetalle ersetzt werden können, ebenfalls in das Kristallgitter von Kalzit eingebaut werden. Davon betroffen ist das Kalzium. Wenn also Karbonat ausfällt entsteht neben $CaCO_3$ ein gewisser Anteil an Metall-CO_3. Wird das Karbonat durch Abpufferung des pH-Werts gelöst, geraten auch diese Anteile des Karbonates in Mobilität. Je nachdem wie sich der jeweilige Stoff verhält und wie die Bedingungen innerhalb des Grundwassers sind, können so freigesetzte Schwermetalle wieder adsorbieren, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, oder aber mobil bleiben.

2.4 Flächenspezifische Nitrateintragswege

2.4.1 Acker

Über Äcker erreichen große Mengen von Nitrat das Grundwasser. Grund hierfür ist der Umstand, dass Stickstoff einer der Hauptnährstoffe für die Pflanzen ist. Große Mengen Stickstoff werden auf Äckern allerdings durch das Abernten abtransportiert. (DWA-Themenband 2015)

Um weiterhin hohe Ernteerträge auf den Feldern zu erreichen ist es also unverzichtbar, dass Düngung stattfindet. Somit kann bilanziert werden, wie viel Stickstoff auf die Felder aufgetragen wird und wie viel durch die Ernteerträge wieder entfernt werden.

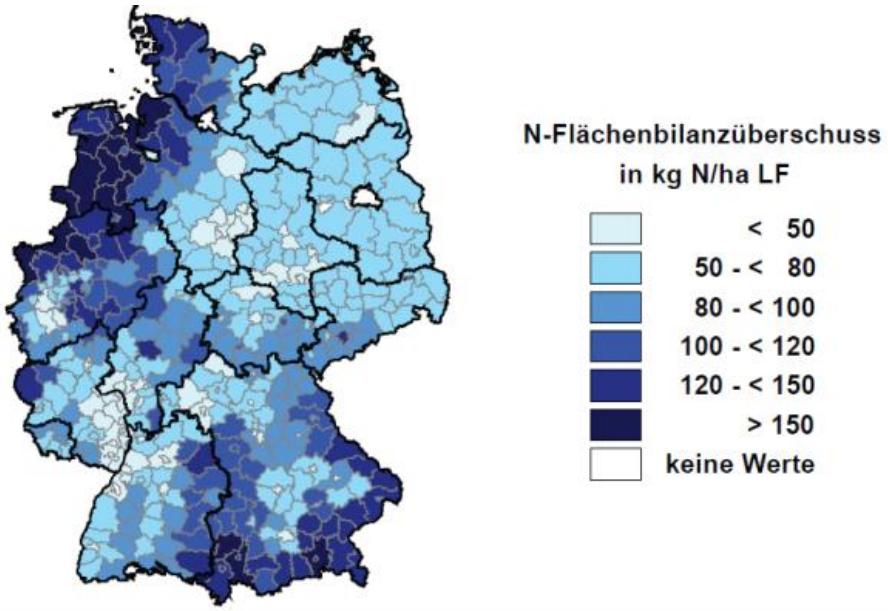

Abbildung 7: N-Flächenbilanzüberschuss der deutschen Landwirtschaft 2003 ohne N-Deposition, ohne Abzug NH_2, ohne Sekundärrohstoffdünger (aus Osterburg 2008)

Hierbei zeigt Abbildung 7, dass insbesondere im Nordwesten und im Süden Deutschlands, wo sich Tierhaltungszentren befinden, große Flächenbilanzüberschüsse vorliegen, also mehr Stickstoff auf die Felder aufgetragen als in Form von Ernte entfernt wird. Dies hängt eventuell damit zusammen, dass die Stickstoffverfügbarkeit bei organischen Düngemitteln schwer abzuschätzen ist. Hier wäre es sinnvoller, die organischen Düngemittel die in den Tierhaltungszentren im Überschuss vorhanden sind, auch in vieharme Regionen zu exportieren.

Ein weiteres Problem ist, dass Ackerflächen nach der Ernte über den restlichen Herbst und Winter brachliegen. Durch Anbau von Zwischenkulturen kann hier das Speicherungspotential von Stickstoff zumindest angehoben werden.

2.4.2 Grünland

Zwar handelt es sich bei Grünland ebenfalls um eine landwirtschaftlich genutzte Fläche, allerdings grünt diese im Gegensatz zum Acker das gesamte Jahr. Solange diese Flächen nicht übermäßig gedüngt werden, dienen sie also als eine Art Entlastungszone für den Nitrateintrag.

Problematisch ist es hingegen, wenn ein Grünlandumbruch durchgeführt wird, also Grünland in einen Acker umgewandelt wird. Oftmals hat Grünland einen doppelt so hohen Humusanteil wie Ackerland. Bedingt durch den Umbruch können in der Größenordnung 2000 bis 4000 kg/ha*a an Stickstoff in das Grundwasser einsickern. Zwecks Grundwasser und Biosphärenschutz sind solche Grünlandumbrüche folglich zu vermeiden.

2.4.3 Wald

Wälder haben im Mittel die geringsten Nitrateinträge. Innerhalb von Waldgebieten ist der Effekt der trockenen Deposition wichtig. Hierbei handelt es sich um gasförmigen oder partikulären Eintrag von Stickstoff. Aber auch der Effekt des Auskämmens durch die Bäume spielt eine große Rolle. Dieser variiert stark. Nadelbäume filtern mehr Stickstoff aus der Atmosphäre als Laubbäume, da diese eine höhere Blatt/Nadeloberfläche haben und ganzjährig grünen. Ältere Bäume sorgen für eine höhere Nitratkonzentration im Untergrund, da diese größere Baumkronen besitzen und somit mehr Stickstoff auskämmen können. Außerdem ist der Stickstoffbedarf älterer Bäume geringer als der jüngerer, wodurch mehr Stickstoff an den Untergrund abgegeben wird [11].

Hierbei steht die atmosphärische Deposition ebenfalls im Zusammenhang mit den ganzjährigen NH_3-Emissionen der Landwirtschaft, da diese einen wesentlichen Anteil hierbei leisten.

2.4.4 Siedlungsgebiete

Innerhalb von Siedlungen existieren zwei wesentliche Quellen von Nitrat, welche in aller Regel punkt oder linienförmig auftreten. Als erstes ist hierbei die Privatanwendung von Düngemitteln zu nennen, als weitere Quelle die Abwasserkanalisation. Diese besitzt häufig Lecks. Als Folge gelangt je nach Zustand und Größe der Kanalisation mehr oder weniger Stickstoff in den Untergrund. Eine Quantifizierung dieser Eintragsarten ist schwierig.

3. Beispiele

Innerhalb dieses Kapitels werden die in Kapitel 2 beschriebenen Prozesse anhand von Literaturbeispielen veranschaulicht. Hierbei handelt es sich nicht immer um Fälle von anthropogen bedingter Schwermetallmobilität.

3.1 Mönchengladbach-Rasseln

Das erste Beispiel stammt von der Venloer Scholle und wurde durch Cremer (2002) und Wisotzky (2011) detailliert beschrieben. Konkret handelt es sich um einen Fall von Nickelmobilisierung, die durch einige Rahmenbedingungen auch in größere Tiefen eines Grundwasserleiters vordringen konnte. In den Untersuchungen tauchen Versauerungsfronten auf. Bei Versauerungsfronten handelt es sich um einen Bereich innerhalb eines Grundwasserleiters in dem ein Wechsel von basischen Verhältnissen zu sauren Verhältnissen stattfindet. Dies äußert sich durch verschiedene Effekte die im Laufe der Arbeit beschrieben werden. Hauptmerkmal ist ein Sprung im pH-Wert, sodass der obere Bereich eines Grundwasserleiters versauert ist, während der untere Bereich einen neutralen pH-Wert besitzt. Durch den flächendeckenden Eintrag von Oxidationsmitteln (zumeist Nitrat) wandert diese Front langsam den Grundwasserleiter hinab.

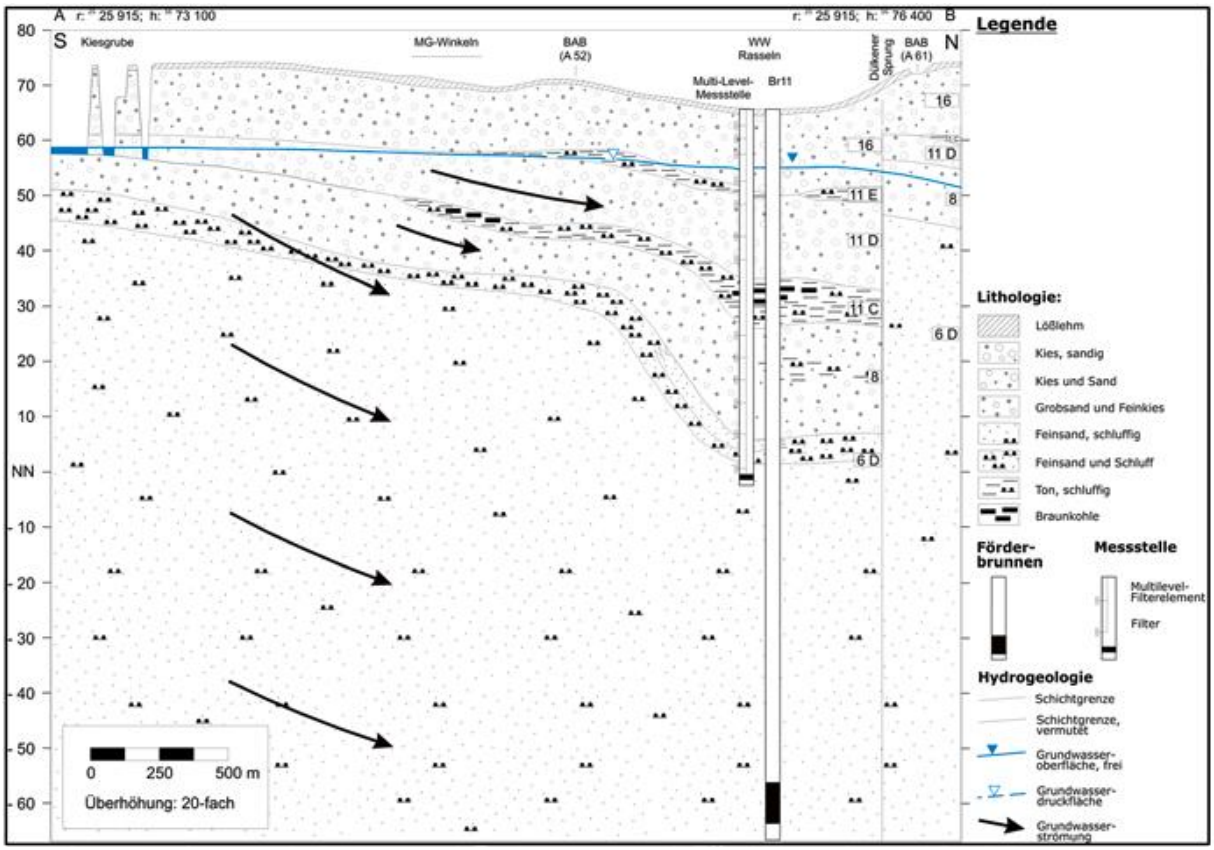

Abbildung 8: Hydrogeologischer Süd-Nord-Schnitt durch das Untersuchungsgebiet 1 mit der Lage und dem Ausbau eines Förderbrunnens sowie einer Multi-Level-Messstelle bis zur Hauptkiesserie

(Horizont 8). (Wisotzky 2011)

Wie in Abbildung 8 sichtbar, liegt eine Grundwasserströmung von Süden nach Norden vor. Des Weiteren sind vier Grundwasserleiter und drei Nichtleiter zu sehen. Charakteristisch dabei ist die sogenannte Fenstergeologie, bei der der Grundwassernichtleiter nur lückenhaft ausgebildet ist. Dies ist hier in Richtung Süden erkennbar. Die oberen zwei Nichtleiter kommen nach Süden innerhalb des Profils nicht mehr vor.

Bei Schicht 16 handelt es sich um Quartären Terrassensand. Horizont 11D ist der Reuverkies und Horizont 8 die Hauptkiesserie. Horizont 6D ist der Neurather Sand, aus dem Grundwasser gefördert wird.

Bedingt durch die hydraulische Verbindung der Schichten im südlichen Bereich hat eingetragenes Nitrat die Möglichkeit in tiefe Grundwasserstockwerke auch innerhalb des Nordens vorzudringen.

Innerhalb dieses Falls wurde ein minimaler pH-Wert von vier gemessen und eine Maximalkonzentration von 60 µg/l an Nickel. Abbildung 9 zeigt eine Korrelation von Nickel gegenüber dem pH-Wert, welche bereits auf eine Beziehung zwischen niedrigen pH-Werten und erhöhter Schwermetallkonzentration schließen lässt.

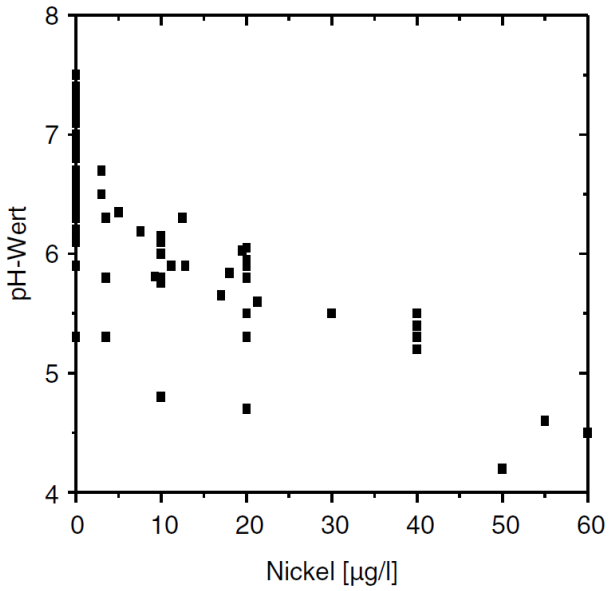

Abbildung 9: Korrelation von Nickel und pH-Wert innerhalb der Rheinhauptterasse. (Wisotzky 2011)

Die in Abbildung 8 gezeigte Geologie sorgt tatsächlich dafür, dass die Nickelkonzentration auch in größerer Tiefe steigt. Sichtbar ist dies in Abbildung 10, wo über sechs Jahre die Nickelkonzentration in Horizont 8 beobachtet wurde und von minimal 20 µg/l auf einen Höchstwert von 140 µg/l anstieg. Hierbei sind diese Konzentrationsanstiege auf die in Kapitel 2.3 gezeigten Reaktionsgleichungen II und III zurückzuführen. Oberstromig zu dem Brunnen wurde in einer Grundwassermesstelle eine Sauerstoffkonzentration von 7,5 mg/l und eine Nitratkonzentration von 105 mg/l nachgewiesen. Die

Erhöhung der Sulfatkonzentration auf 180 mg/l (Abbildung 10) lässt sich bis etwa 125 mg/l auf konservative Transportprozesse zurückführen, während die verbleibenden 45 mg/l auf Pyritoxidation (Gleichungen III und IV) zurückzuführen sind (Cremer 2002).

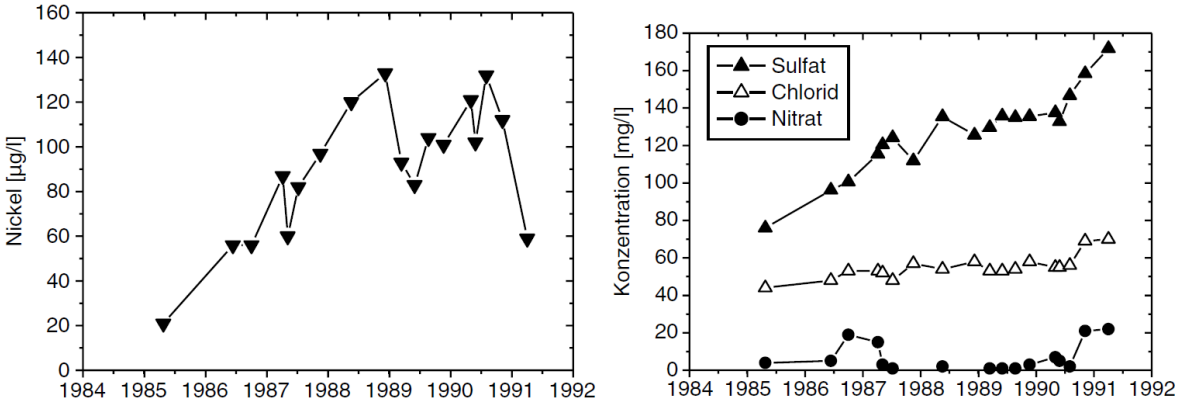

Abbildung 10: Zeitliche Entwicklung der Nickelkonzentration (links) sowie der Sulfat-, Chlorid- und Nitratkonzentrationen eines Brunnens in der Hauptkiesserie (Horizont 8). (Cremer 2002)

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen die Konzentrationen von Chlorid, Nitrat, Sulfat, Eisen-II, Nickel, Kobalt, Arsen und den pH-Wert.

Die Erhöhungen von Nickel, Kobalt und Arsen lassen sich durch das Lösen des Pyrits erklären. Aus Säulenextraktionsversuchen hat Cremer (2002) mit Material aus 55 m Tiefe (siehe Abbildung 12) eine Pyritformel mit entsprechend eingebauten Begleitstoffen erstellt.

$$Fe_{0,9956}Ni_{0,0020}Co_{0,0024}S_{1,9962}As_{0,0038}$$

Durch das Auflösen dieses Pyrits werden innerhalb der RedOx-Grenze Eisen, Nickel, Kobalt und Arsen mobil.

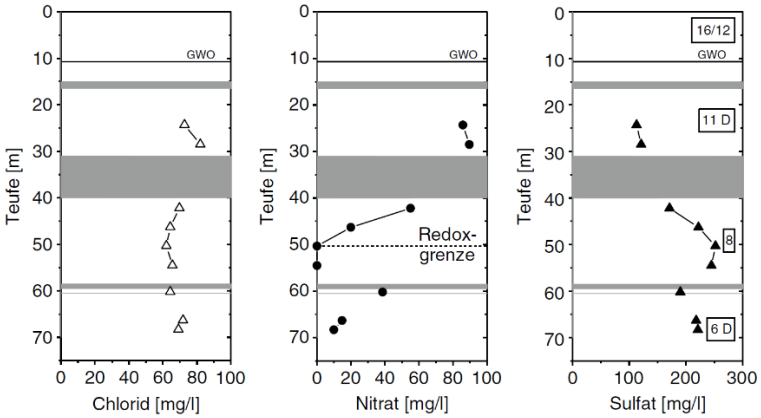

Abbildung 11: Tiefenverteilung von Chlorid, Nitrat und Sulfat im Grundwasser einer Multi-Level-Messstelle in der Hauptkiesserie vor den Entnahmebrunnen (GWO: Grundwasseroberfläche; s. Abb. 10.2, aus Cremer (2002); graue Bereiche stellen die Verbreitung der Grundwassergeringleiter dar)

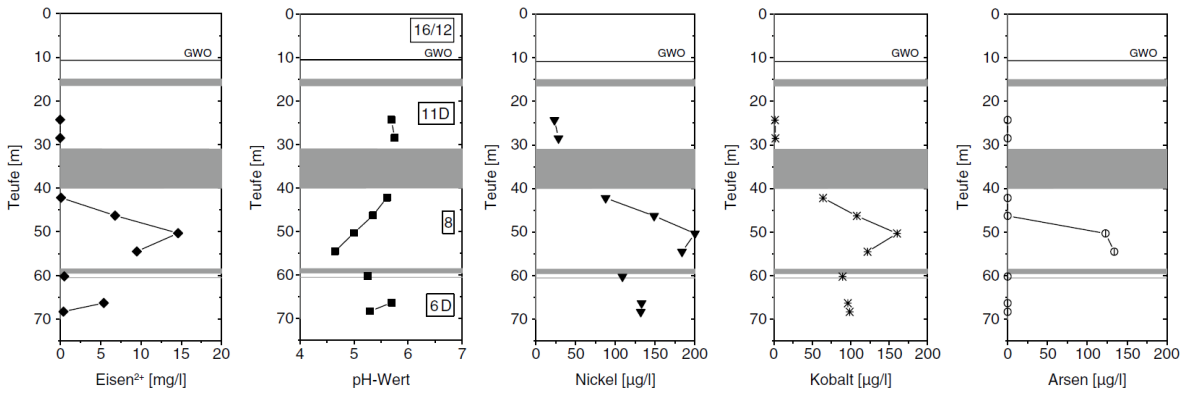

Abbildung 12: Tiefenverteilung von Eisen, pH-Wert sowie Nickel, Kobalt und Arsen in einer Multi-Level-Messstelle im Vorfeld einer Wassergewinnung. (Cremer 2002)

Das erneute Verschwinden des Eisens lässt sich in diesen Fall durch Gleichung IV erklären. So wird das Eisen zu Eisenhydroxid ausgefällt, Nitrat reduziert und der pH-Wert weiter gesenkt. Solche Folgereaktionen finden für Nickel, Kobalt und Arsen nicht statt, weshalb diese im Wasser mobil bleiben. Aufgrund des geringen pH-Werts wird eine Adsorption ebenfalls verhindert.

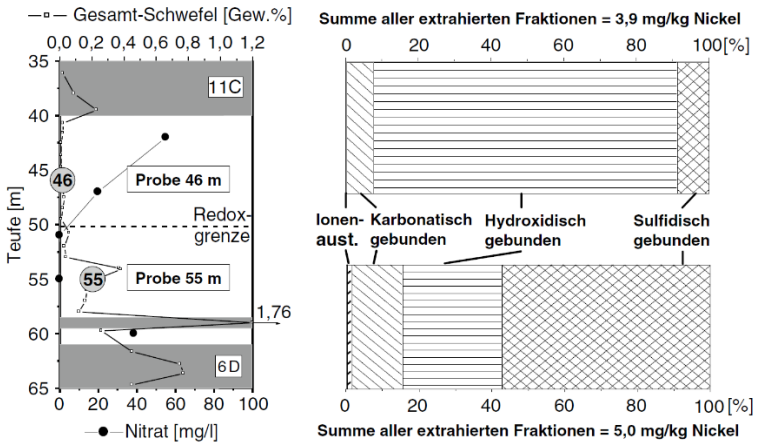

Abbildung 13: (links) Tiefenverteilung der Gesamtschwefelgehalte sowie die Nitrattiefenverteilung und die an den Proben in 46 und 55 m bestimmte Bindungsform des Nickels. (Aus Cremer 2002)

Abbildung 13 beweist den Vorgang der Pyritoxidation. Während oberhalb der Versauerungsfront kaum noch sulfidisch gebundener Nickel vorhanden ist und der wesentliche Anteil adsorptiv an Hydroxiden gebunden ist, ist unterhalb der Versauerungsfront noch immer Pyrit vorhanden, welcher noch nicht durch RedOx-Reaktionen aufgelöst wurde. Der sinkende Anteil an karbonatisch gebundenen Pyrit zeigt wie die Versauerung auch die Karbonate auflöst und den dort gebundenen Nickel freisetzt.

Der wahrscheinliche Zukunftstrend für den Fall Mönchengladbach-Rasseln ist das immer tiefere Vordringen der Versauerungsfront in den Grundwasserleiter durch weiteren Nitrateintrag, kombiniert mit der Gewinnung von Trinkwasser aus tieferen Grundwasserleitern. Schlussendlich wird die Basis des Grundwasserleiters erreicht und das gesamte Grundwasser droht durch Nitrat und Schwermetalle kontaminiert zu werden und zu versauern.

3.3 Bielefeld

Als zweites Beispiel wird ein Fall von Aluminiummobilität im Bereich der Stadt Bielefeld beschrieben. Dieses wurde durch Wisotzky (2011) in „Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung. Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen“ behandelt.

Bielefeld befindet sich am nordöstlichen Rand des Münsterländer Kreidebeckens und verfügt im Wesentlichen über drei geologische und hydrogeologische Einheiten, die Herforder Liasmulde, den Teutoburger Wald und die quartären Sennesande. In Bezug auf die Aluminiumfragestellung sind lediglich die Sennesande von weiterer Relevanz.

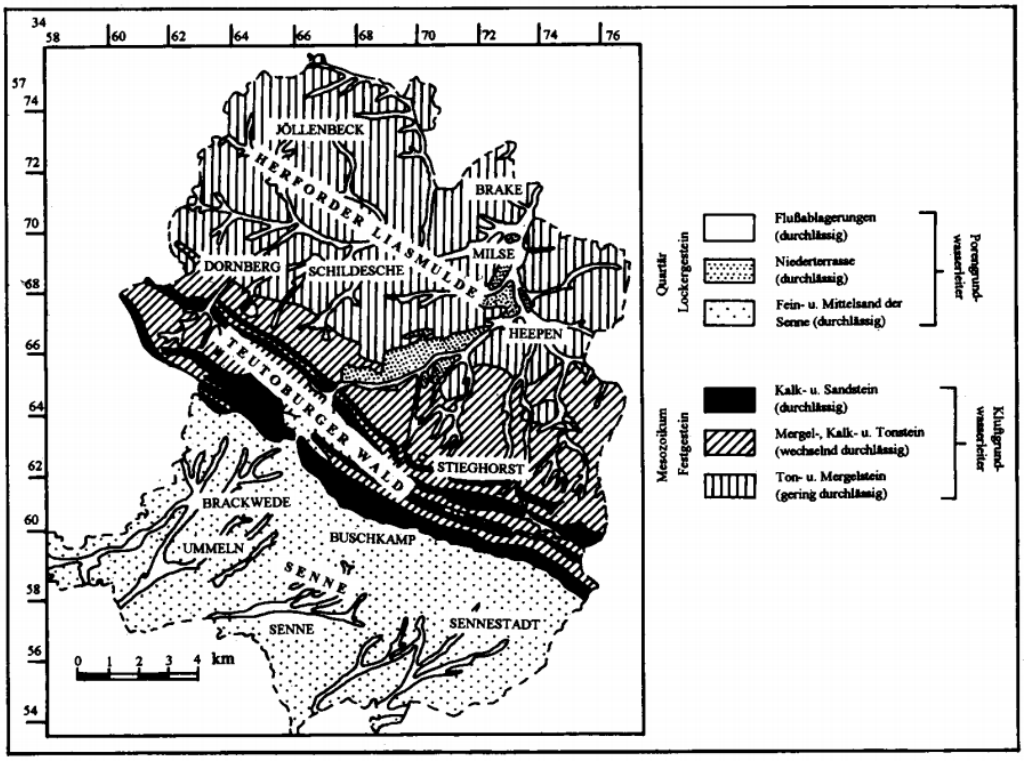

Abbildung 14: Geologische Bereiche im Stadtgebiet Bielefeld.

(https://www.lwl.org/geko-download/Spieker/Spieker_37/07_Grundwasserbeeinflussungen.pdf)

In der Region des Teutoburger Waldes sind die Sennesande ein wichtiges Grundwasservorkommen zur lokalen Wasserversorgung. Sie bestehen aus bis zu 40 Meter mächtigen Schmelzwasserablagerungen der Saalekaltzeit. Diese lassen sich in zwei Sandhorizonte unterteilen, die durch eine fünf bis zehn Meter mächtige Geschiebemergeleinlagerung getrennt sind. Basis der Sennesande bildet der Emschermergel, welcher vom Oberkreide-Kalksteinaquifer unterlagert wird. Am Fuß des Teutoburger Waldes, also am nordöstlichen Ende der Sennesande (Abbildung 14) stehen die Sennesande mit dem Oberkreide-Kalksteinaquifer hydraulisch in Verbindung.

Angelehnt an die Form des Münsterländer Kreidebeckens ist die dominante Grundwasserfließrichtung von Nord-Ost nach Süd-West (Abbildung 15).

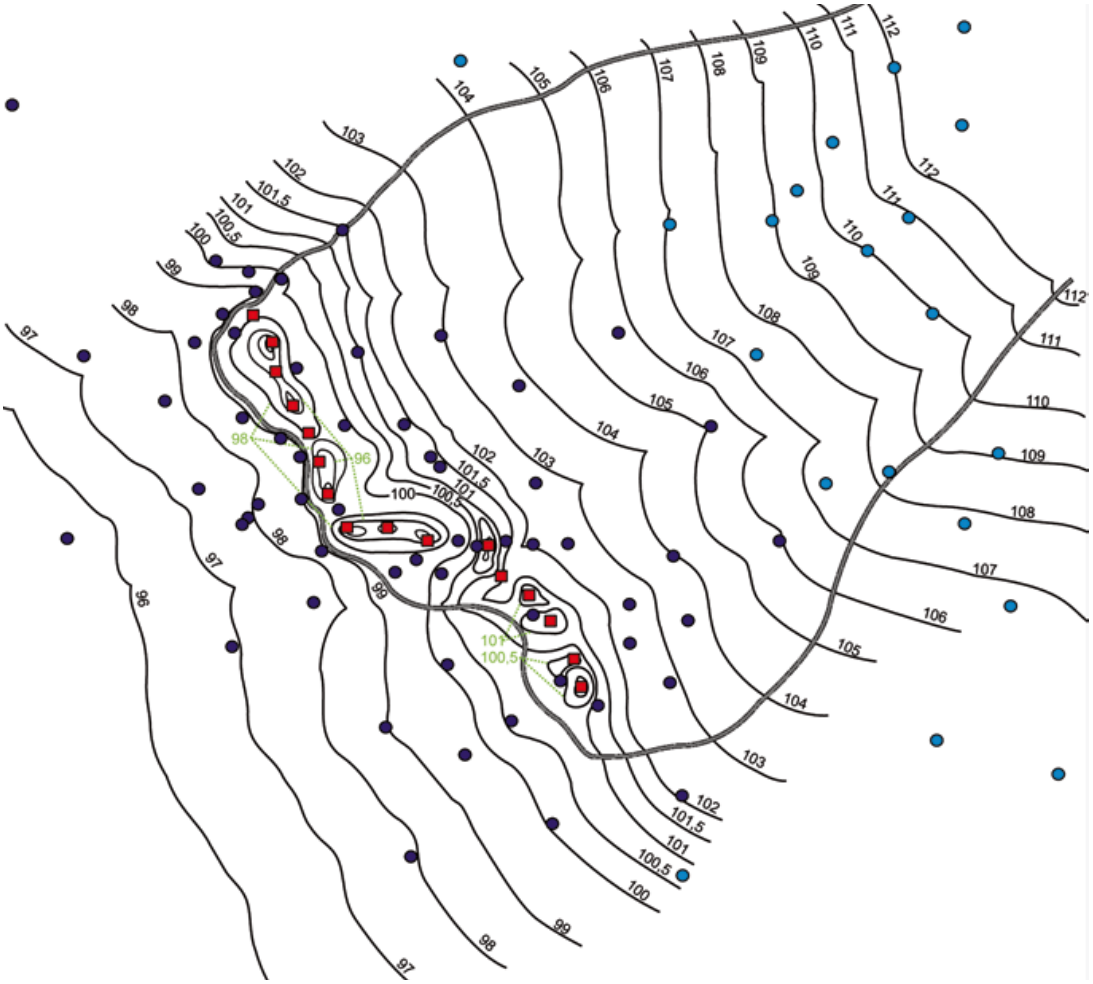

Abbildung 15: Grundwassergleichenplan eines Wasserwerkes, das mit 16 Förderbrunnen Grundwasser aus den Sennesanden gewinnt. Blaue Kreise markieren die Lage von Grundwassermessstellen, rote Quadrate markieren die Förderbrunnen. Die Bildbreite beträgt 5 km. (Wisotzky 2011)

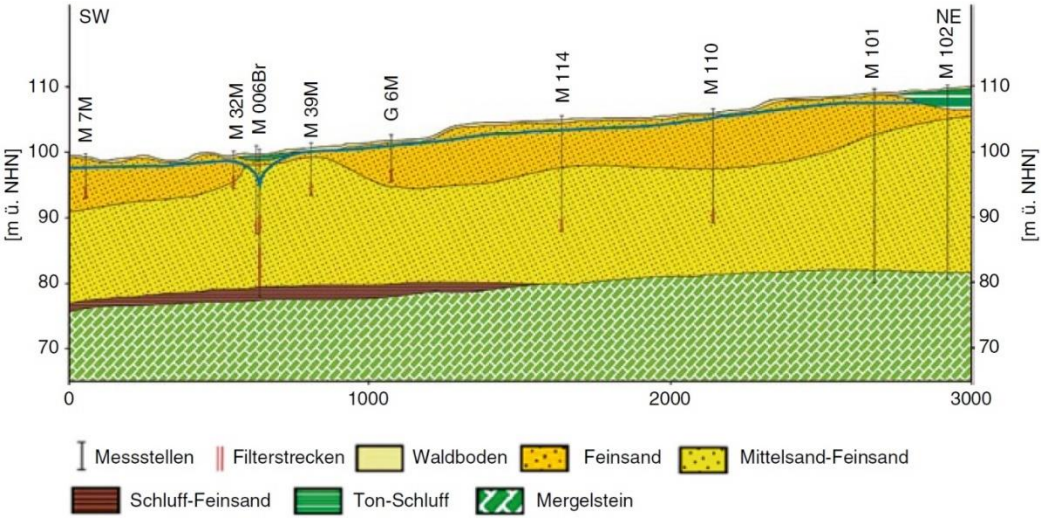

Abbildung 16: Profilschnitt der in Abbildung 10 gezeigten Wassergewinnung 20-fach überhöht. (Wisotzky 2011)

Bedingt durch den Wasserwerksbetrieb entstehen Absenkungstrichter, die von Natur aus effluente Verhältnisse in influente, also in den Grundwasserleiter fließende Verhältnisse, umändern (Abbildung 15 und Abbildung 16). Generell ist der Flurabstand, wenn kein Wasser entnommenen wird, sehr gering

(unterhalb von drei Metern). Ein Problem der Sennesande ist das oberflächennahe Versauern des Grundwassers aufgrund von atmosphärischem Stickstoff- und Sulfat-Eintrag. Als Folge hat das oberflächennahe Grundwasser einen pH-Wert von bis zu 4,5 und ist kalkagressiv, während die tieferen Wässer neutral im pH-Wert und nicht kalkagressiv sind (Abbildung 17).

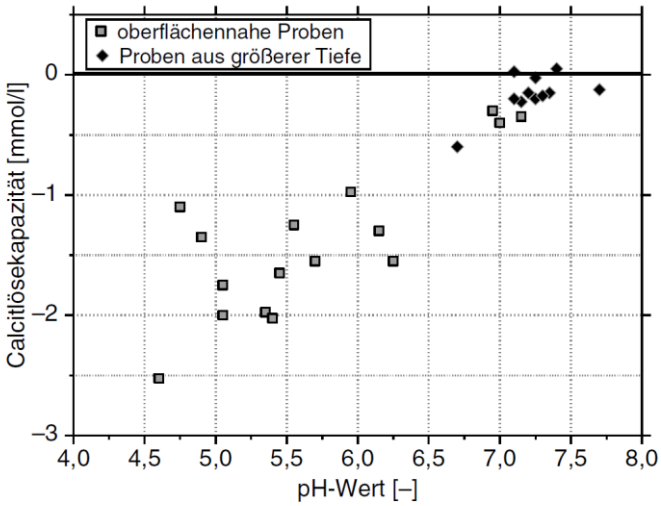

Abbildung 17: Kalzitlösekapizität gegenüber dem pH-Wert von oberflächennahen Proben und Proben aus größerer Tiefe. (Wisotzky 2011)

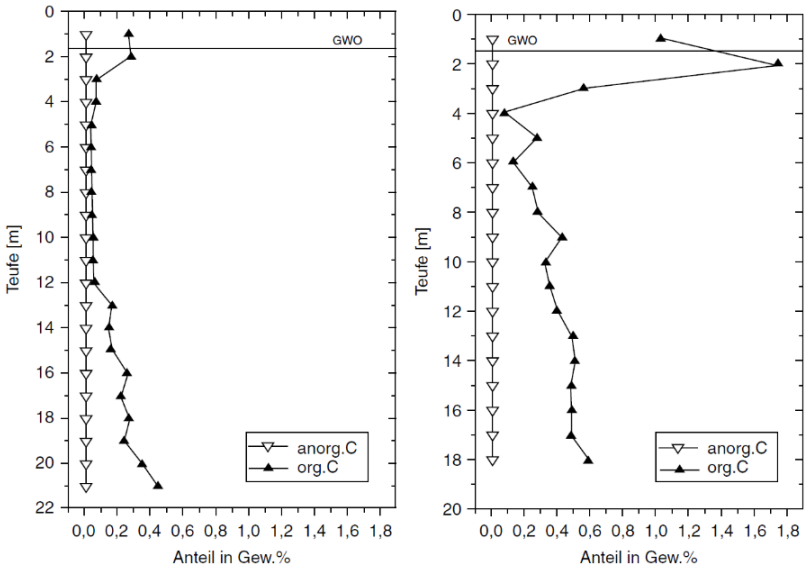

Abbildung 18: C_{org} und C_{anorg} für zwei Kernbohrungen aus dem Untersuchungsgebiet von Abbildung 10. (Wisotzky 2011)

Ein weiteres Problem der Sennesande ist das Fehlen von Karbonaten. Dadurch ist dieser Grundwasserleiter kaum in der Lage, saure Regenfälle oder andere pH-Wert Senkungen abzupuffern. Dies sind Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer Versauerungsfront, da nur wenig Kalzit zur Abpufferung vorhanden ist und zur Zeit der Untersuchung über die Oberfläche flächendeckend saure Regenfälle eingetragen wurden. Abbildung 19 zeigt wie eine solche Versauerungsfront in etwa 7 bis 8 Meter Teufe nachweisbar ist. Oberhalb der Front ist nur wenig Hydrogenkarbonat und Kalzium gelöst (Abbildung 19). Gleichzeitig ist die Kalzitlösekapazität erhöht und der Sättigungsindex stark abgesenkt (Abbildung 20). Innerhalb der Front selbst sind des Weiteren die Hydrogenkarbonat- und

Kalziumkonzentrationen erhöht, was ein Hinweis auf das Lösen von Kalziten ist. Wahrscheinlich sind unterhalb der Versauerungsfront Karbonatgehalte von unter 0,005 Gew.% vorhanden, da diese durch direkte Analytik nicht nachweisbar waren, allerdings innerhalb der Versauerungsfront Hydrogenkarbonat und Kalzium erhöht sind. Unterhalb der Versauerungsfront normalisieren sich der pH-Wert, die Hydrogenkarbonat- und Kalziumkonzentrationen und sowohl SI, als auch Kalzitlösekapazität nähern sich an null an.

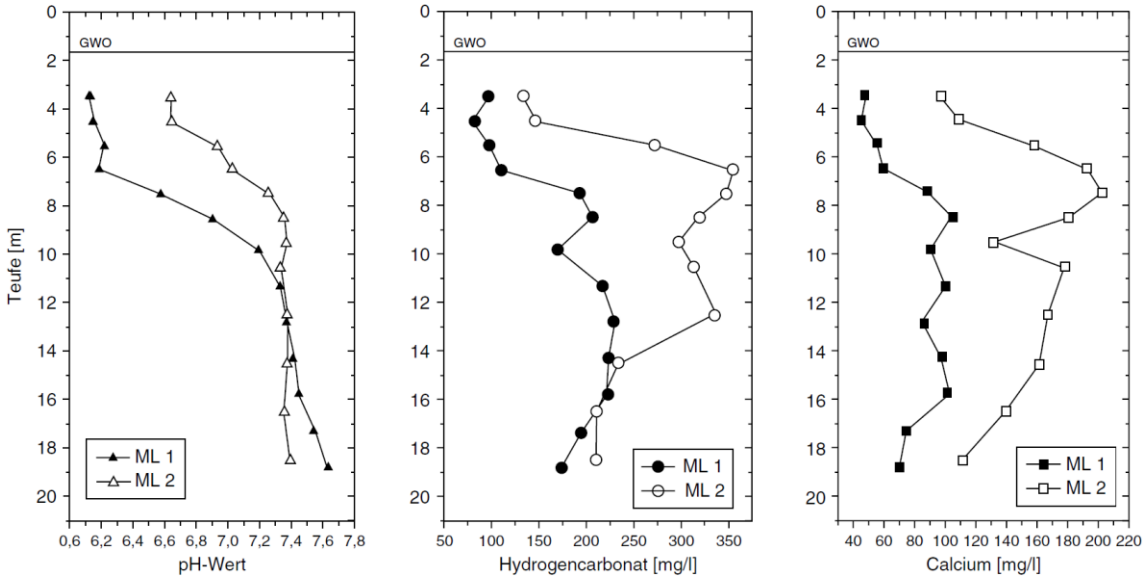

Abbildung 19: Tiefenspezifische Verteilung von pH-Wert, Hydrogenkarbonat- und Calciumkonzentrationen. ML 1 Waldeinzugsgebiet, ML 2 Landwirtschaftlich dominiertes Gebiet. (Wisotzky 2011)

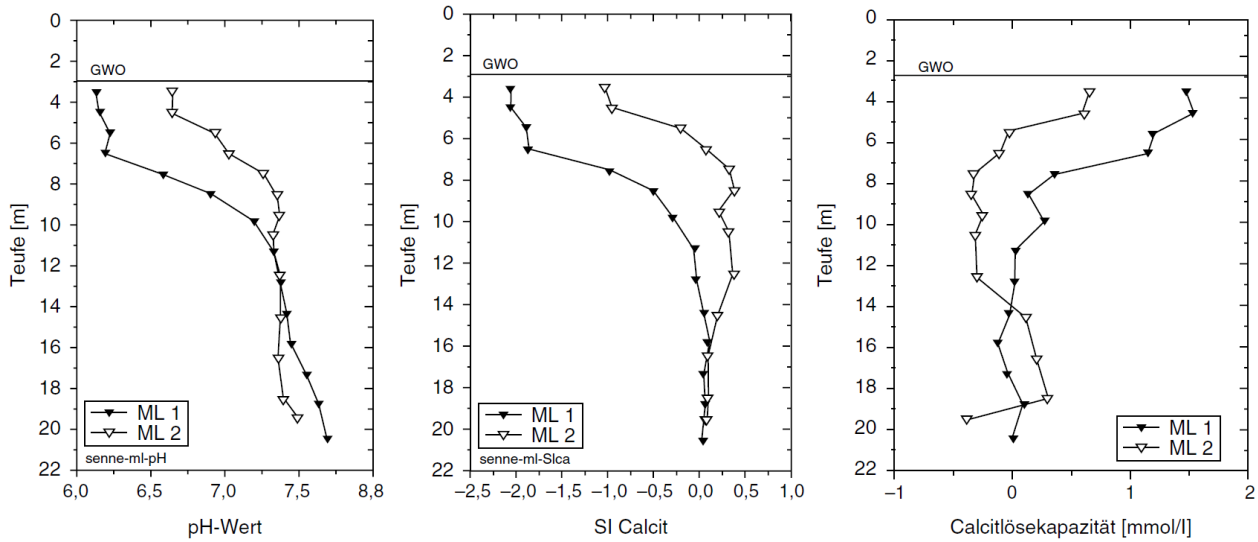

Abbildung 20: Tiefenspezifische Verteilung von pH-Wert, SI Kalzit und Kalzitlösekapazität. ML 1 Waldeinzugsgebiet, ML 2 Landwirtschaftlich dominiertes Gebiet. (Wisotzky 2011)

Als Folge der Versauerung des Grundwassers kommt es innerhalb der Sennesande zur Silikatverwitterung (Abbildung 21). Ab einem pH-Wert von unter 5,5 sind bereits über 1000 µg/l Aluminium innerhalb des Grundwasserleiters mobil. Das in Abbildung 21 gezeigte Gleichgewicht mit

Gibbsit (Aluminiumhydroxid) verdeutlicht, dass der Datensatz, mit dem dieses errechnet wurde, unvollständig ist. Tatsächlich liegt ein Überschuss gegenüber der modellierten Gleichgewichtskonzentration von Gibbsit an Aluminium vor. Dennoch fällt das Aluminium nicht hinreichend aus, um das modellierte Gleichgewicht mit Gibbsit zu erreichen. Die Quellen im Bereich von Bächen und Förderbrunnen zeigen weiße Aluminiumsulfatausfällungen.

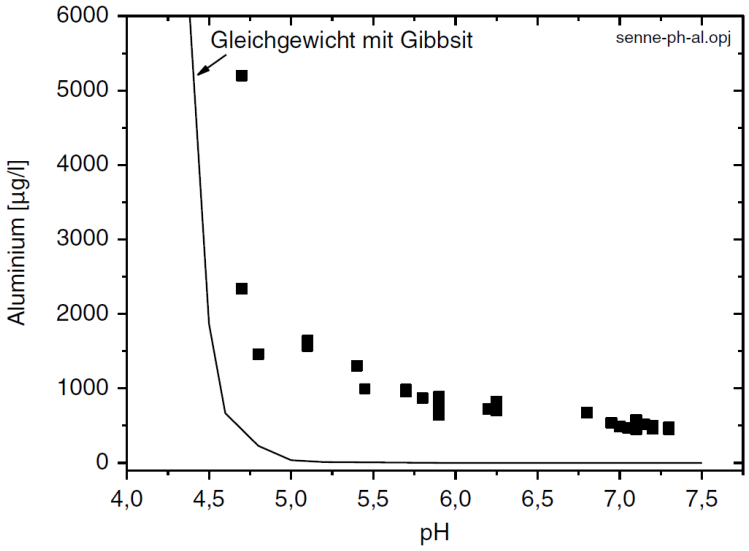

Abbildung 21: Zusammenhang von Aluminiumkonzentrationen und pH-Wert im Grundwasser einer Wassergewinnung in den Sennesanden (Wisotzky, 2011)

Um dieses Wasser aufzubereiten, kann eine Filtration durch gebrochenen Kalkstein durchgeführt werden, da so der pH-Wert wieder neutralisiert werden kann (Gleichung IX).

$$4Ca(CO)_3 + Al^{3+} + H^+ + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3HCO_4 + 4Ca^{2+} \qquad \text{[IX]}$$

Zusätzlich zu den sauren Regenfällen wird durch die Landwirtschaft Nitrat eingetragen und kann im Grundwasserleiter Konzentrationen von bis zu 150 mg/l erreichen. Über die Pyritoxidation unter Nitratüberschuss und die organotrophe Denitrifikation (Gleichungen IV und V) wird so zusätzlich der pH-Wert gesenkt und die Sulfatkonzentration erhöht. Wie Abbildung 22 zeigt, ist die Pyritoxidation unter Nitratüberschuss vor allen in den landwirtschaftlich geprägten Bereichen relevant. Hierbei wird die Sulfatkonzentration von 90 mg/l in 9 m Tiefe auf ca. 190 mg/l in 15 m Tiefe erhöht. Entsprechend der Gleichung IV sollte stöchiometrisch etwa eine Nitratkonzentrationsminderung um etwa 100 mg/l einhergehen, was in Abbildung 22 auch nachvollziehbar ist. Somit ist zumindest auf den landwirtschaftlich geprägten Flächen das Nitrat ebenfalls ein Faktor zur Versauerung des Untergrundes. Im Bereich der Multilevelmessstelle 1, die ein forstwirtschaftliches Einzugsgebiet hat, liegt eine Erhöhung der Nickelkonzentration bis oberhalb des Grenzwertes für Nickel vor (20 ug/l). Anhand der

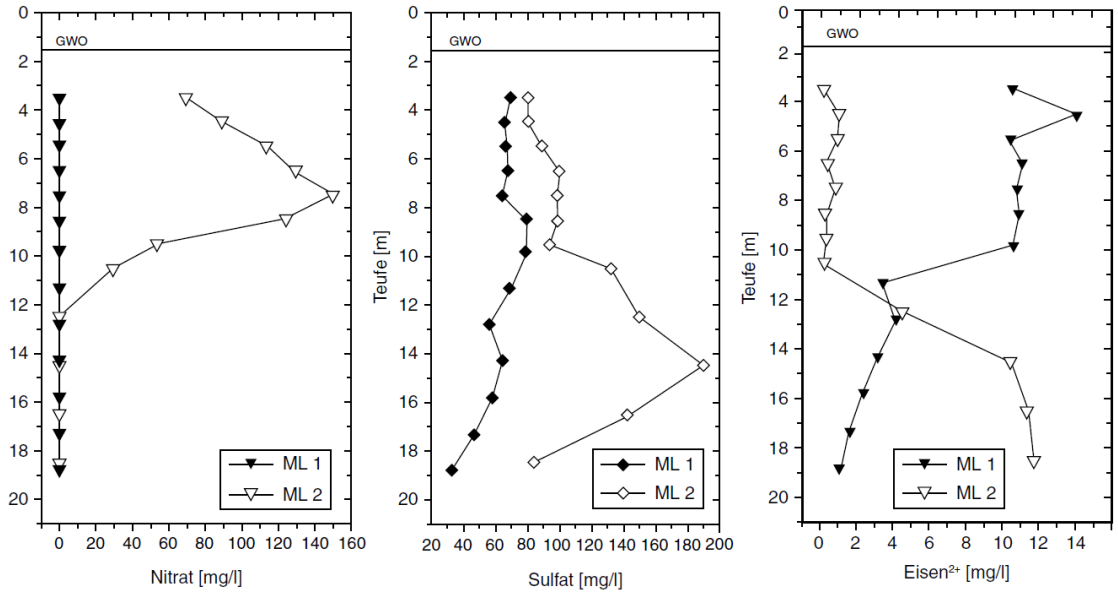

Abbildung 22: Tiefenspezifische Auflösung von Nitrat-, Sulfat- und Eisenkonzentration in [mg/l]. ML 1 Waldeinzugsgebiet, ML 2 Landwirtschaftlich dominiertes Gebiet. (Wisotzky 2011)

Tiefenverteilung kann darauf geschlossen werden, dass die Mobilisierung des Nickels aus der ungesättigten Zone erfolgt. Mit einer Konzentration von 60 µg/l ist die Konzentration gegenüber dem Höchstwert der Trinkwasserverordnung um das Dreifache erhöht. Des Weiteren zeigt Abbildung 23 im oberen Bereich von vier bis acht Metern Tiefe einen neutralen bis negativen Sättigungsindex für Eisenhydroxid, bei gleichzeitiger Kalkaggressivität (Abbildung 20). Das Lösen des Kalzits und des Eisenhydroxids ist für einen Anteil der Nickelmobilität verantwortlich. Bei Säulenversuchen wurde eine vor allem hydroxidische und karbonatische Bindung des Nickels bestimmt, was diese Annahme deckt. Auch eine Nicht-Aufnahme des von oberhalb kommenden Nickels könnte die erhöhten Konzentrationen im oberen Bereich des Grundwasserleiters erklären. In größerer Tiefe liegt der Sättigungsindex des Eisenhydroxids bei +1, was auf eine Übersättigung hinweist. Allerdings ändern sich die Eisenkonzentrationen nicht mehr stark, weshalb dieser SI neutral ist.

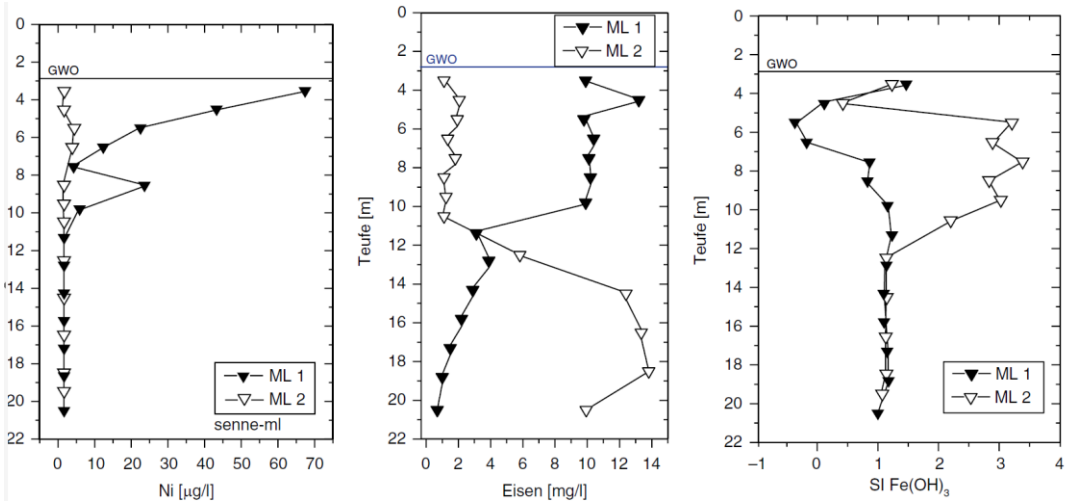

Abbildung 23: Tiefenspezifische Verteilung von Nickel, Eisen und Sättigungsindex von Eisenhydroxid. ML 1 Waldeinzugsgebiet, ML 2 Landwirtschaftlich dominiertes Gebiet. (Wisotzky 2011)

3.3 Grinsted, Dänemark

Das letzte Beispiel stammt aus Dänemark. Beschrieben wurde es 2004 durch Claus Kjøller, Dieke Postma und Flemming Larsen.

Das Untersuchungsgebiet befindet sich in der Nähe des Dorfes Grinsted in West-Dänemark. Die vorliegende Geologie besteht aus quartären 15 bis 25 Meter mächtigen Ablagerungen aus gut sortierten Mittel- bis Grobsand. Unterlagert wird dieser durch einen 30 bis 60 Meter mächtigen Sand aus dem Miozän. Als Grundwasserstauer fungiert ein mariner Ton, der ebenfalls dem Miozän entstammt. Überlagert wird die Geologie durch einen Podsolboden. In der Regel befindet sich der Grundwasserspiegel einen bis zwei Meter unterhalb der Oberfläche. Die quartären Sedimente bestehen hauptsächlich aus Quarz und Feldspäten, kombiniert mit geringen Mengen an Tonmineralen, Eisen- und Manganoxiden.

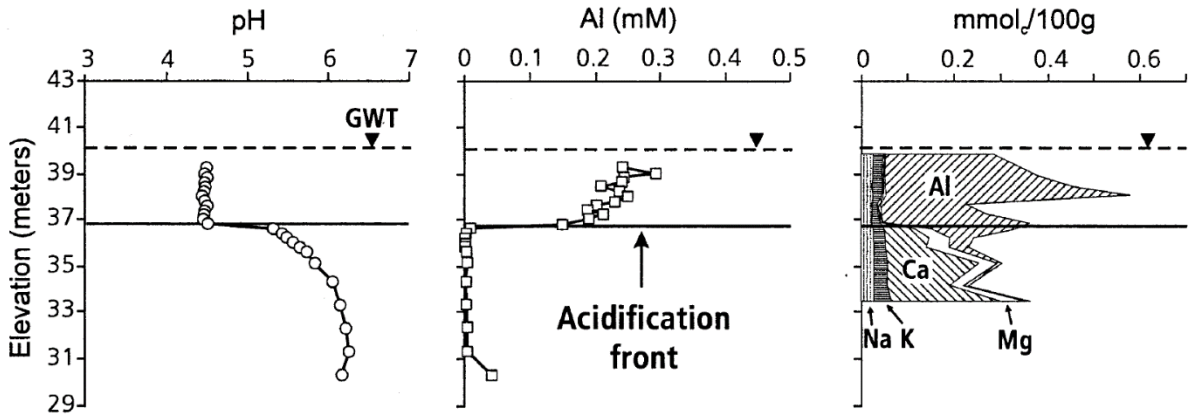

Abbildung 24: pH, Aluminium-, Ionenkonzentrationen aus Bohrung GRV 7 (Kjøller et al. 2004)

Wie Abbildung 24 zeigt, liegt innerhalb dieses Grundwasserleiters eine Versauerungsfront in 5 Metern Tiefe vor. So liegt der pH-Wert oberhalb dieser Front bei etwa 4,5, während sich dieser unterhalb der Front wieder einem neutralen Wert von 6 annähert. Oberhalb der Versauerungsfront ist die Aluminiumkonzentration auf 0,2 bis 0,3 mmol/l erhöht (Entspricht etwa 5,4 bis 8 mg/l). Innerhalb des Papers (Kjøller et al. 2004) wird angenommen, dass das Aluminium als Al^{3+}-Monomer vorhanden ist. Die Versauerung des Grundwasserleiters wird hier auf sauren Regen zurückgeführt. Indikatoren hierfür sind der niedrige pH-Wert und ein hohes Sulfat/Chlorit-Verhältnis im versauerten Teil des Grundwasserleiters. Zurückzuführen ist dieser Sulfatgehalt auf die Produktion von H_2SO_4 durch Oxidation von gasförmigen SO_2. Auch die Anwesenheit von NO_3- unterhalb von nicht kultivierten Land lässt den Rückschluss auf HNO_3 gebildet durch atmosphärisches NOx oder NH_4^+ zu.

Tabelle 1: Allgemeine Grundwasserchemie innerhalb des Grinsted Grundwasserleiters (Kjøller et al. 2004)

	Ph	Na	K+	Ca2+	Mg2+	Al3+	Cl-	SO4	NO3	HCO3-	∑ Anion
Waldgrundwasser	4,4-5	0.8-1.7	0.02-0.05	0.04-0.4	0.08-0.17	0.1-0.8	0.5-1.8	0.5-0.8	0.1-0.4	0.0-0.01	1.3-2.2
Grasgrundwasser	4,4-6,5	0.5-1.0	0.06-0.08	0.05-0.9	0.08-0.4	0.0-0.6	0.5-1.0	0.5-0.8	0.1-0.4	0.0-0.1	1.0-1.8

Für das Grundwasser wurden Sättigungsindizes für Gibbsit und amorphes $Al(OH)_3$ über PhreeqC errechnet. Als Resultat war der Grundwasserleiter übersättigt an kristallinen Gibbsit, allerdings untersättigt an amorphen Aluminiumhydroxid. Es wurde angenommen, dass die Erhöhung der Aluminiumkonzentration zum überwiegenden Anteil im Boden oder der ungestättigten Zone stattfindet. Der plötzliche Abfall der Aluminiumkonzentration unterhalb der Versauerungsfront wird durch den Ionenaustausch mit Kalzium und Magnesium erklärt. Deshalb steigen die Konzentrationen dieser Ionen unterhalb der Versauerungsfront auf einen Wert der äquivalent zur Aluminiumkonzentration oberhalb der Versauerungsfront ist (Abbildung 24).

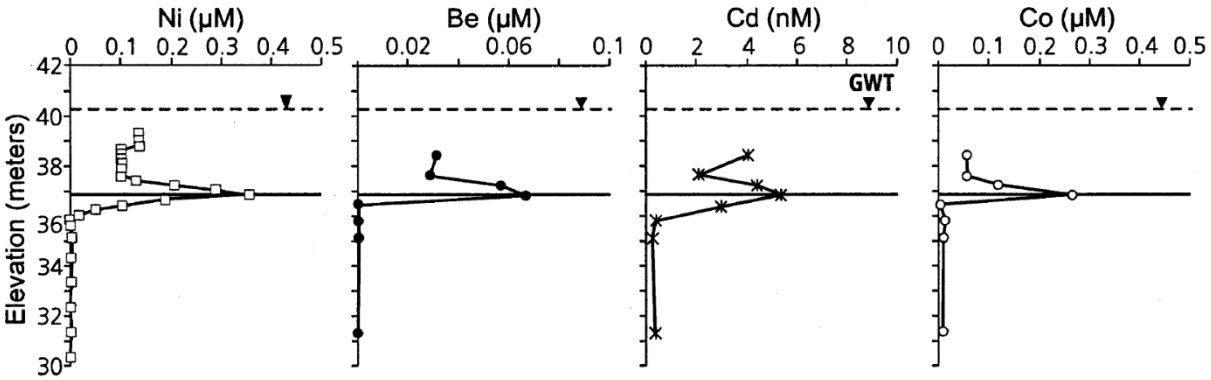

Abbildung 25: Nickel, Beryllium, Cadmium und Kobaltkonzentrationen in Brunnen GRV 7 (Kjøller et al. 2004)

Auch in diesem Beispiel sind verschiedene Schwermetalle mobilisiert. So sind die Schwermetallkonzentrationen oberhalb der Versauerungsfront konstant, während die Schwermetalle unterhalb der Versauerungsfront kaum noch nachweisbar sind. Innerhalb der Versauerungsfront selbst ist die Schwermetallkonzentration peakartig erhöht. Die konstanten Konzentrationen werden so erklärt, dass die überwiegende Freisetzung der Schwermetalle aus der ungesättigten Zone bzw. dem Boden stattfindet. Als Quelle werden hier Silikate, Manganoxide und Eisenoxide angeführt. Der Peak innerhalb der Versauerungsfront wird als Schwermetallfalle interpretiert. So wandern die Schwermetalle den Grundwasserleiter hinab und adsorbieren mit dem Erreichen eines höheren pH-Wertes an reaktive Oberflächen von Hydroxylgruppen verschiedener Minerale. Bedingt durch die langsame Wanderung der Versauerungsfront tiefer in dem Untergrund werden diese Schwermetalle wieder remobilisiert. Somit akkumuliert dieser Peak mit dem weiteren Hinabwandern innerhalb des Grundwasserleiters.

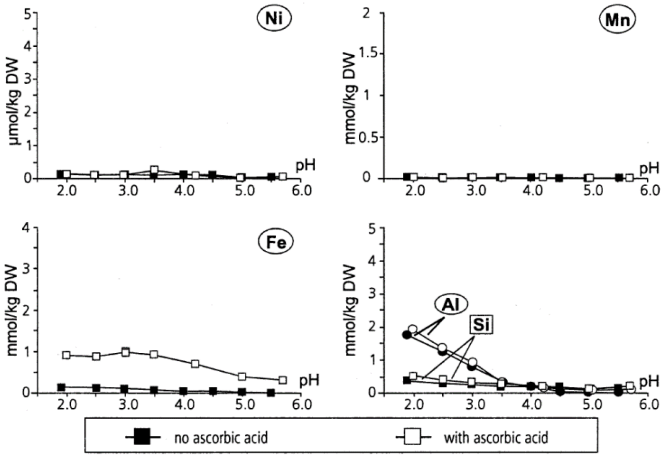

Abbildung 26: Extraktionen aus dem Grundwasserleiter unterhalb der versauerten Zone. Extrahierte Konzentrationen von Nickel, Mangan, Eisen und Aluminium. Die jeweilige Inkubationszeit liegt bei vier Stunden. (Kjøller et al. 2004)

Zur Verifizierung der Annahme, dass die Schwermetalle aus den Böden stammen, wurden Extraktionsversuche sowohl mit dem Grundwasserleitermaterial oberhalb, als auch unterhalb der Versauerungsfront durchgeführt (Abbildung 27 und Abbildung 26). Hierbei wurde der pH-Wert auf bis zu 2 erniedrigt und in einer parallelen Versuchsreihe wurde Ascorbinsäure beigefügt. Diese Säure reduziert Eisen- und Manganoxide. Durch diese Versuche wurden in den Fällen ohne Ascorbinsäure lediglich Aluminium und Siliziumkonzentrationen erhöht. Vermutlich lässt sich dies auf Silikatverwitterung zurückführen. Mit Ascorbinsäure wurde aus dem Grundwasserleiter unterhalb der Versauerungsfront lediglich die Eisenkonzentration leicht erhöht (Abbildung 26). Laut Postma wurde in der vierstündigen Inkubationszeit lediglich 1% des Goethites und Hämatits gelöst, allerdings so gut wie das gesamte Ferrihydrit. Innerhalb der versauerten Zone konnte mit Hilfe der Ascorbinsäure eine große Menge aller Spurenschwermetalle gelöst werden (Abbildung 27). Daraus kann gefolgert werden, dass die Schwermetalle oberhalb der Versauerungsfront durch Eisen- und Manganhydroxide gebunden sind oder aber die Inkubationszeit für eine Lösung innerhalb des Grundwasserleiters länger ist. Das Fehlen dieser unterhalb der Versauerungsfront legt nahe, dass die Schwermetalle aus dem Boden stammen.

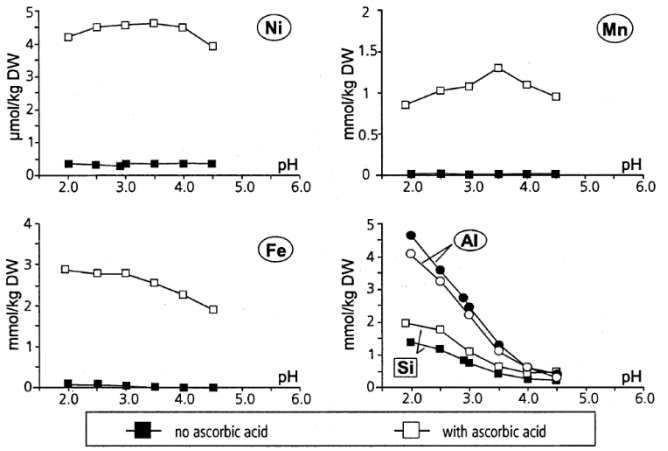

Abbildung 27: Extraktionen aus dem Grundwasserleiter innerhalb der versauerten Zone. Extrahierte Konzentrationen von Nickel, Mangan, Eisen und Aluminium. Die jeweilige Inkubationszeit liegt bei 4 Stunden. (Kjøller et al. 2004)

4. NRW weiter Überblick

Um zunächst einen Überblick über die Daten zu erlangen und erste Analysen durchführen zu können, wurden mehrere Excel Tabellen vom LANUV zur Verfügung gestellt und mit dem Programm Microsoft Access 2016 weiterbearbeitet. Bei der ersten wichtigen Tabelle „MinMaxMittelwerte“ handelt es sich um die Mittelwerte, Höchst- und Minimalwerte von 2010 bis 2015 der Parameter Aluminium, Arsen, Barium, Beryllium, Blei, Bor, Cadmium, Kalzium, Chlorid, Chrom, Chrom VI, elektrische Leitfähigkeit, Gesamtphosphat-Phosphor, Kalium, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Natrium, Nickel, Nitrat-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, organischer Kohlenstoff gelöst, organischer Kohlenstoff, Gesamt (TOC), Orthophosphat-Phosphor, pH-Wert, Sauerstoff, Selen, Silber, Stickstoff, Sulfat, Tellur, Thallium, Uran, Vanadium, Wassertemperatur und Zink, aller 4136 Brunnen bzw. Messstellen. Es werden keine älteren Daten als 2010 verwendet, da Messverfahren mit der Zeit an Präzision gewinnen und so unpräzisere Daten, die auch nicht den heutigen Zustand repräsentieren, entfernt wurden. Nur bei den wenigsten Messstellen wurden alle Parameter untersucht.

Die zweite Tabelle „LGD-MST - Probenübersicht“ zeigt Eckdaten zu den jeweiligen Beprobungsstellen. Diese Tabelle beinhaltet, in welchem Rahmen sie beprobt werden (Grundwassergüteüberwachung), wie häufig sie beprobt werden, wie lang die jeweilige Filterstrecke ist, wie viele Proben existieren, wann zum ersten Mal, und wann zum letzten Mal beprobt wurde.

Die dritte Tabelle „Stammdaten_Zusf“ beinhaltet die Messstellenbezeichnung, die Gemeinde, das Flussgebiet, Rechts- und Hochwert, ID’s zu Betreiber und Grundwasserkörper, Brunnenart, beprobter Grundwasserleiter und -horizont, Einrichtungsgrund, Einrichtungsdatum, Oberflächennutzung im Einzugsgebiet und das Errichtungsdatum des jeweiligen Brunnens.

Sämtliche Brunnen sind mit einer Messtellennummer (mstnr) tabellenübergreifend miteinander verknüpft (via Microsoft Access). So können tabellenübergreifend Daten zusammengefasst oder in Kontext gebracht werden. Bei einigen Proben innerhalb der Datenbank wurde bei der Probenahme zuvor nicht klargepumpt. Bei allen weiteren Analysen insbesondere zu den Metallen sollte dies bedacht werden, da Partikel innerhalb der untersuchten Proben enthalten sein können.

Zur weiteren Arbeit wurde ebenfalls eine Kreuztabelle erstellt, in der Stoffe eine eigene Spalte besitzen, und somit für jede Messstelle nebeneinanderstehen.

Selbige Tabellen wurden für sämtliche Mehrfachmessstellen erstellt, wobei hier keine Mittelwerte sondern alle Proben für die Jahre 2010 bis 2015 mit jeweiligen Stichdatum gelistet wurden, um mit einzelnen Proben arbeiten zu können.

4.1 Hintergrundkonzentrationen und problematische Grundwasserkörper Nordrheinwestfalens.

Im folgenden Kapitel soll in Form von Karten ein erster Eindruck der Situation Nordrheinwestfalens in Bezug auf verschiedene Stoffe vermittelt werden. Hierzu wurden Karten vom LANUV bereitgestellt und aus dem Karteninterface der BGR und dem ELWAS extrahiert.

4.1.1 Nickel

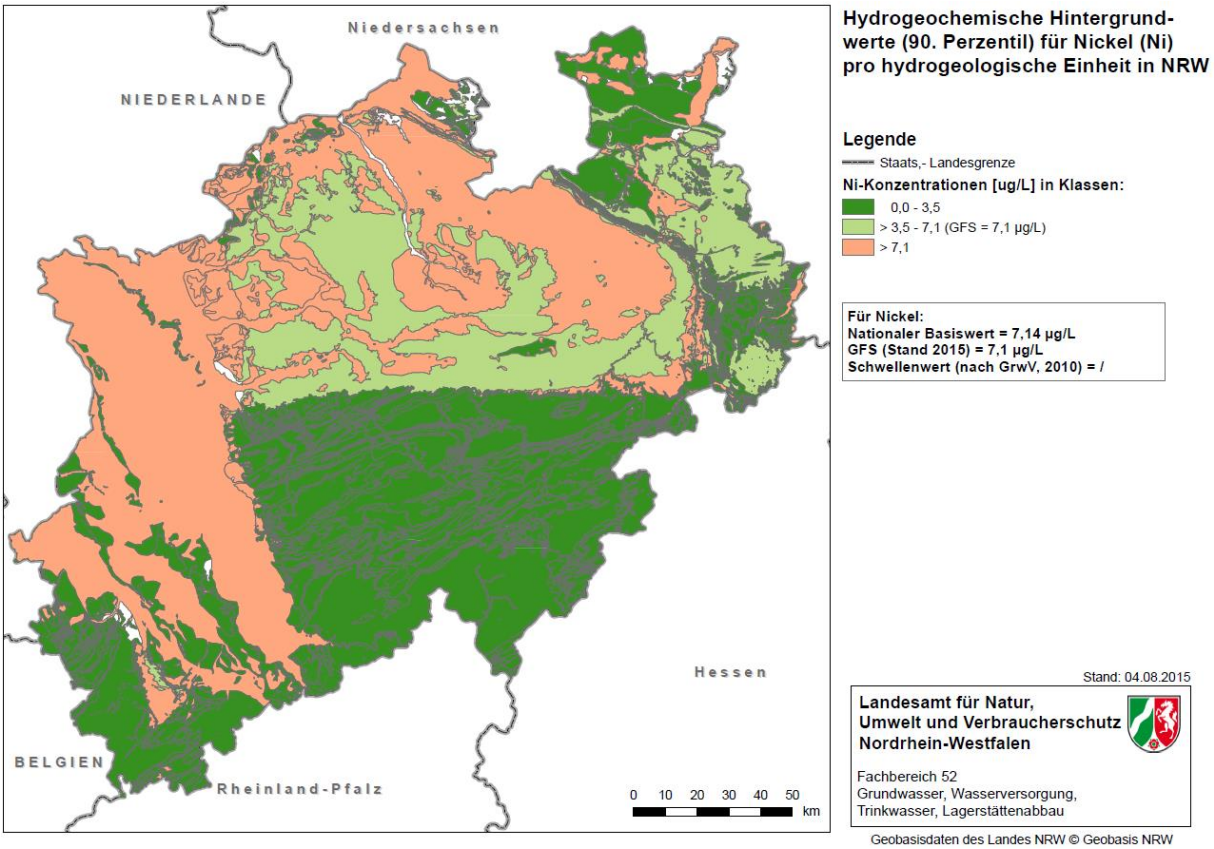

Abbildung 28: 90. Perzentil für Nickel pro Hydrogeochemischer Einheit.

Die nun folgende Abbildung 28 zeigt die hydrogeochemischen Hintergrundwerte im 90. Perzentil in NRW für Nickel. Alle Karten (Abbildung 28 bis Abbildung 39) wurden dabei basierend auf einem deutschlandweiten Datensatz erstellt. Der Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA [14] liegt bei 14 ug/l. Innerhalb der Karte ist erkennbar, dass die Niederrheinische Bucht und das östliche Münsterland am stärksten von Nickelmobilität betroffen sind. Nickel ist hier sowohl sorptiv an diversen Mineralen, als auch im Kristallgitter von Pyriten gebunden und kann bedingt durch eine pH-Wert Senkung mobilisiert werden. Innerhalb des Münsterlands sind die Flächen hellgrün markiert, die bedingt durch Mergelstein oder Kalksteine der Kreidezeit dazu in der Lage sind durch Abpufferung weitere pH-Wertsenkungen zu verhindern (Formel VII). Innerhalb des Rheinischen Schiefergebirges ist Nickelmobilität kein Problem, was sich vermutlich auf reduzierende Bedingungen innerhalb der dortigen Grundwasserleiter zurückführen lässt.

4.1.2 Kobalt

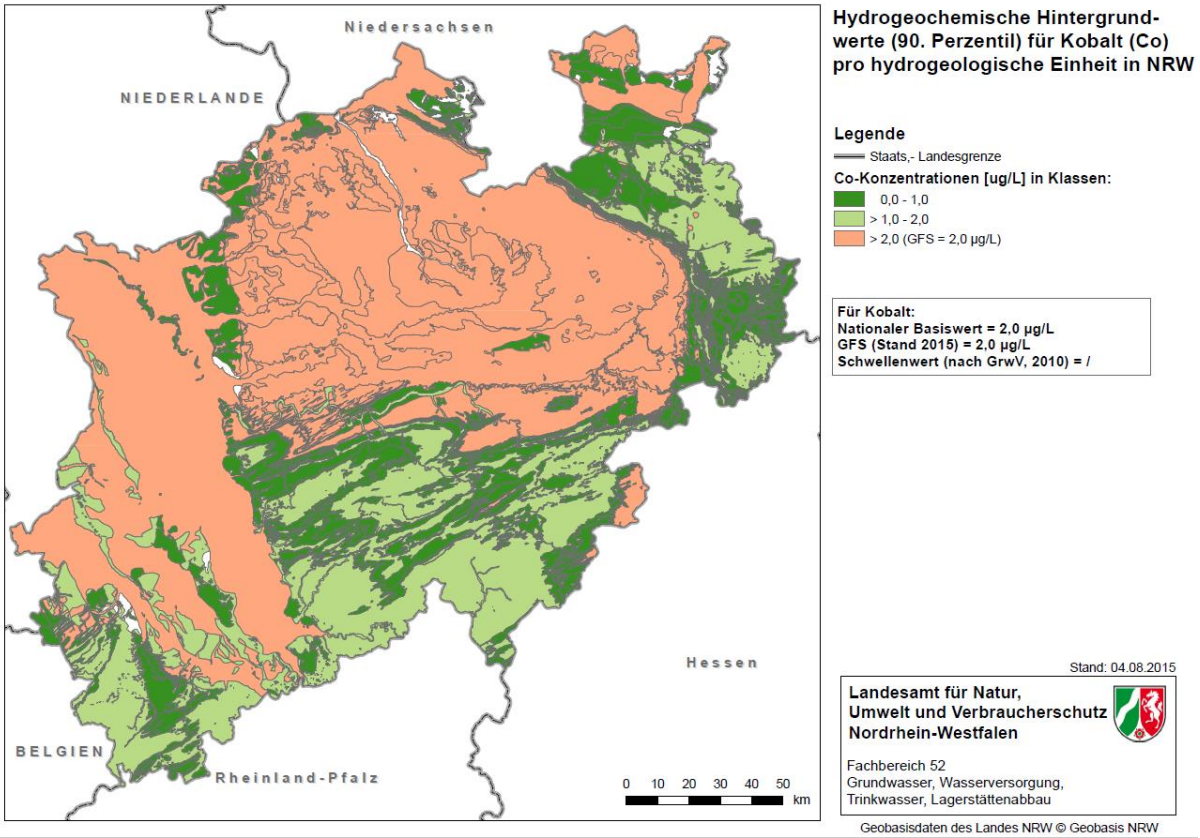

Abbildung 29: 90. Perzentil für Kobalt pro Hydrogeochemischer Einheit.

Die nächste Karte (Abbildung 29) zeigt die Hintergrundwerteverteilung von Kobalt innerhalb von NRW. Der Grundwasserschwellenwert von Kobalt liegt bei 2 ug/l (Abbildung 29). Auf der Karte wird dieser Schwellenwert im Münsterland flächendeckend überschritten, und auch das Ruhrkarbon des Rheinischen Schiefergebirges zeigt noch eine erhöhte Konzentration. Ebenso ist die Niederrheinische Bucht betroffen. Innerhalb der Dissertation von Cremer (2002) mangelte es noch an Daten zu Kobalt, weshalb er lediglich auf seine Beispiele aus Mönchengladbach Rasseln eingeht, hierbei konnte er Kobalt und Nickel miteinander korrelieren und hat den Ursprung des Kobalts innerhalb des Pyrits gefunden. Innerhalb sämtlicher Grundwasserleiter, die auf der Karte sichtbar sind, ist dies allerdings wahrscheinlich nicht gültig. Dennoch ist eine Korrelation des Nickels und des Kobalts weiterhin wahrscheinlich, da sich beide sorptiv ähnlich verhalten (Abbildung 2). Somit ist es auch möglich, dass das Kobalt sorptiv gebunden vorliegt. Insgesamt sind die Kobaltkonzentrationen allerdings geringer, da es sich hier um ein weniger häufiges Element handelt.

Dennoch scheint sich diese Korrelation innerhalb der aktuellen Daten zu bestätigen, so kommt Nickel zwar des Öfteren ohne eine erhöhte Kobaltkonzentration vor, allerdings nur in drei Fällen eine erhöhte Kobaltkonzentration ohne eine erhöhte Nickelkonzentration. In Summe ist also zu sagen, dass Nickel zwar häufig, aber nicht immer mit Kobalt korreliert, Kobalt hingegen verlässlich mit Nickel korreliert.

Grund hierfür ist wahrscheinlich der Umstand, dass Kobalt nicht geogen vorhanden ist, und somit nicht mobilisiert werden kann. Nickel ist hingegen hinreichend oft vorhanden.

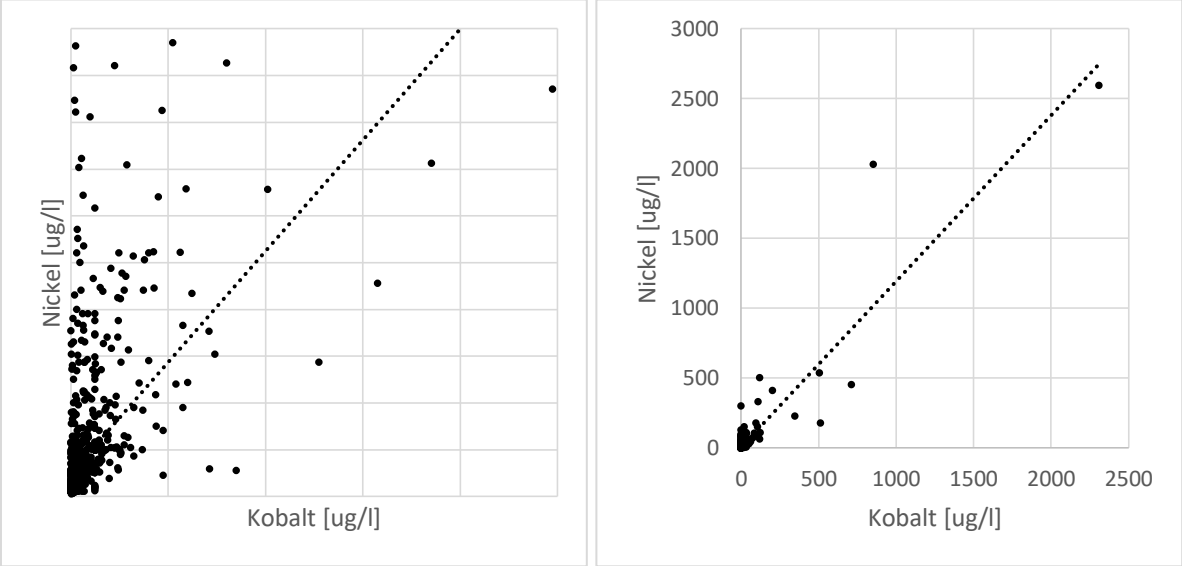

Abbildung 30: Korrelation von Kobalt und Nickel, basierend auf den Mittelwerten von 2010 bis 2015 von 1469 Brunnen innerhalb NRW's. Links eine vergrößerte Darstellung des rechten Diagramms. Das rechte Diagramm zeigt hierbei sämtliche Punkte.

4.1.3 Arsen (Halbmetall)

Als nächstes folgt die Karte zu Arsen (Abbildung 31). Der Geringfügigkeitsschwellenwert von Arsen liegt bei 10 ug/l [14]. Innerhalb von NRW sind die aufschließenden Kreideschichten des Münsterländer Kreidebeckens von Arsenmobilität betroffen, des Weiteren zeigt das Ruhrkarbon innerhalb des Rheinischen Schiefergebirges eine erhöhte Arsenkonzentration. Die quartären, silikatischen Grundwasserleiter, welche die Kreide innerhalb des Kreidebeckens überlagern und die Ablagerungen der Niederrheinischen Bucht zeigen hingegen weniger starke Mobilität von Arsen. Laut Cremer (2002) sind die Arsenkonzentrationen in der Regel an reduzierende Bedingungen gebunden oder treten in den Bereichen auf, wo ein Wechsel von der oxidierten zur reduzierten Zone stattfindet. Diese Bereiche gehen in der Regel mit einem niedrigen Redoxpotential einher, was sich in einer erhöhten Eisenkonzentration und fehlenden Nitrat und Sauerstoff äußert.

Innerhalb der Niederrheinischen Bucht wurde Arsen auf die Pyritoxidation zurückgeführt. Dort ist das Eisen innerhalb des Kristallgitters der dortigen Pyrite teilweise durch Arsen ersetzt (Kapitel 3.1). Im Bereich Aachen wurden die Arsenkonzentrationen auf die dortigen Thermalquellen zurückgeführt, während im Ruhrgebiet, also im Ruhrkarbon Tiefengrundwässer für erhöhte Konzentrationen verantwortlich zu machen sind (Cremer 2002).

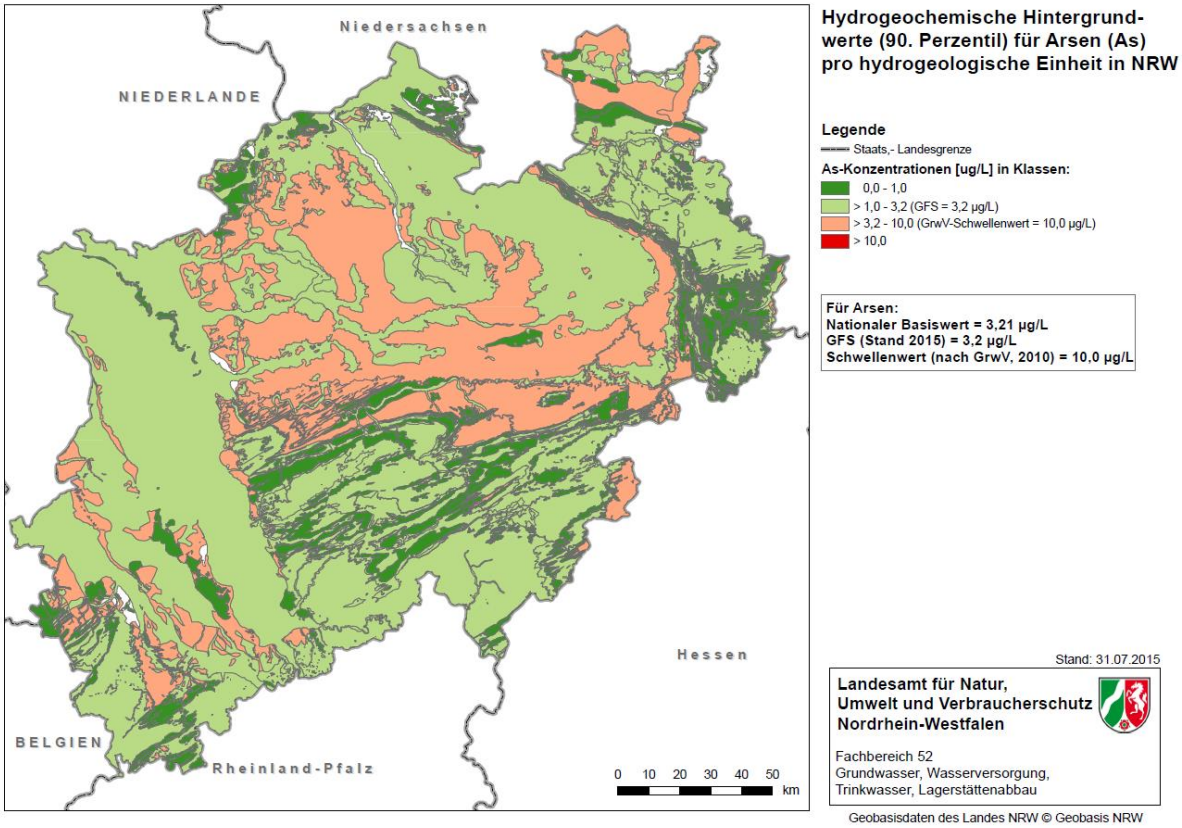

Abbildung 31: 90. Perzentil für Arsen pro Hydrogeochemischer Einheit.

4.1.4 Zink

Das im Folgenden beschriebene Element ist Zink. Der Geringfügigkeitsschwellenwert von Zink liegt bei 58 ug/l [14]. Abbildung 32 zeigt die Verteilung von Zink als 90. Perzentilwert innerhalb von NRW. Die annähernd gänzliche beige Färbung der Karte zeigt, dass Zink das am häufigsten auftretende Spurenelement ist. Lediglich einige Bereiche im zentralen Münsterland, um das Münsterland herum, am Rand der Niederrheinischen Bucht und im Nordosten NRW's sind Hintergrundwerte unterhalb des Schwellenwertes als 90. Perzentil vorhanden.

Häufig sind Vererzungen aus hydrothermalen Tiefenwässern für die Konzentrationserhöhungen verantwortlich. Wahrscheinlich ist dies im Stolberger Raum und am Mechernicher Triasdreieck der Fall. Innerhalb des westlichen Münsterlandes ist die Zinkmobilität möglicherweise durch niedrige pH-Werte zu erklären (Cremer 2002)

.

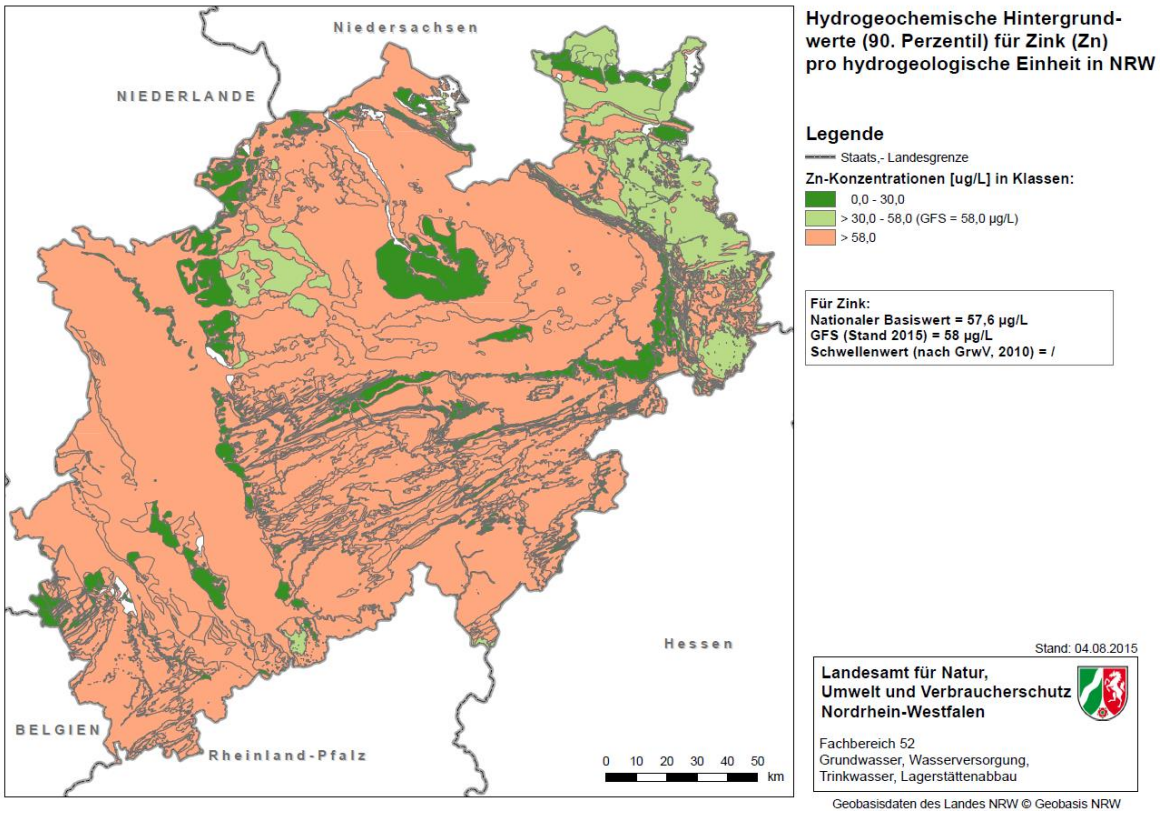

Abbildung 32: 90. Perzentil für Zink pro Hydrogeochemischer Einheit.

4.1.5 Blei

Als darauffolgendes Element wird Blei präsentiert und besprochen. Der Geringfügigkeitsschwellenwert der LAWA liegt für Blei bei 7 ug/l [14]. Abbildung 33 zeigt hierbei die Verteilung von Blei innerhalb von NRW. Von der Mobilität sind keinerlei silikatische Grundwasserleiter betroffen. Gehäuft betroffen sind hingegen die Kalk- und Mergelsteine des Münsterländer Kreidebeckens sowie bekannte Vererzungen innerhalb der Gebirge Nordrheinwestfalens. Wahrscheinlich ist im südlichen Münsterland die Oxidation sulfidischer Minerale die Quelle der Konzentrationserhöhungen. Generell neigt Blei dazu, gemeinsam mit Zink nachweisbar zu sein (Cremer 2002). Zink ist allerdings wesentlich häufiger auch ohne Blei vorhanden.

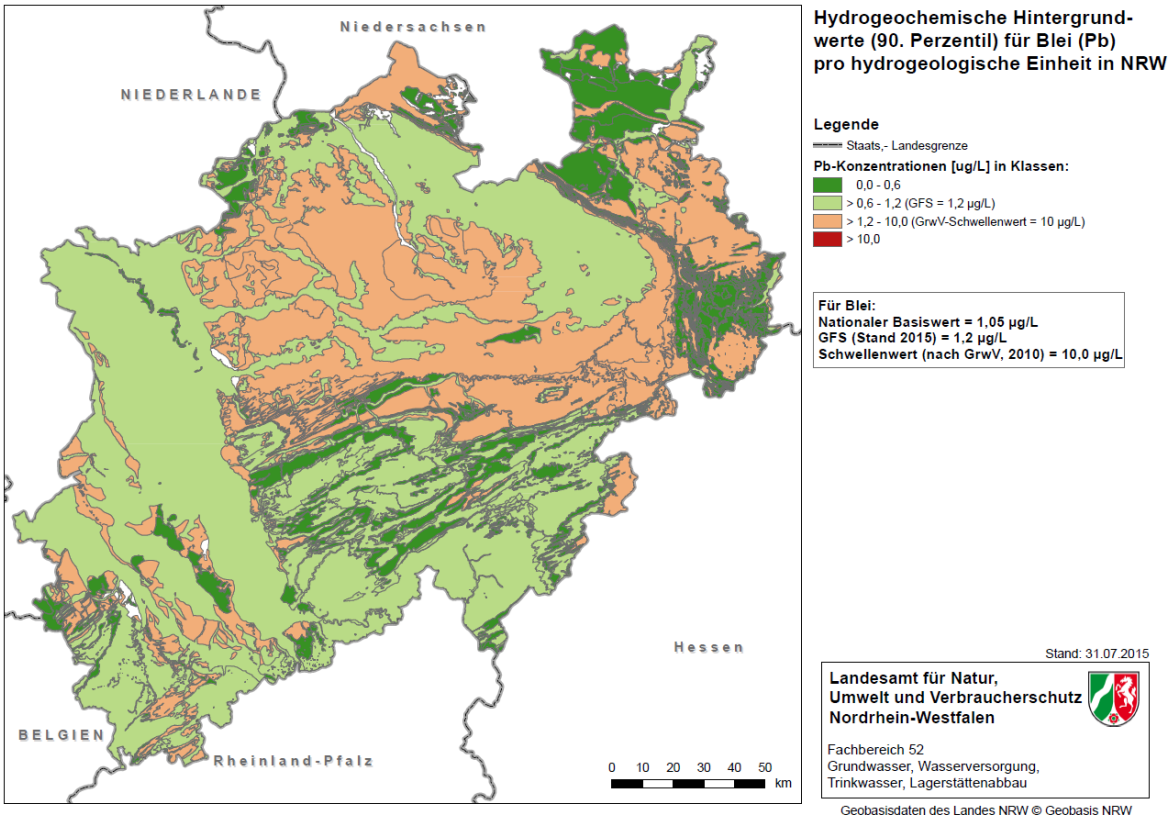

Abbildung 33: 90. Perzentil für Blei pro Hydrogeochemischer Einheit.

4.1.6 Cadmium

Als vorletztes Element wird die Verteilung von Cadmium im 90. Perzentil innerhalb von NRW gezeigt. Der Geringfügigkeitsschwellenwert für Cadmium liegt bei 0,3 ug/l [14]. Die Karte (Abbildung 34) zeigt, dass innerhalb des Rheinischen Schiefergebirges (sowohl rechts- als auch linksrheinisch) und dem Teutoburger Wald mit 0,0 bis 0,1 ug/l die geringsten Konzentrationen vorliegen. Innerhalb des Münsterlandes und der Niederrheinischen Bucht liegt eine etwas erhöhte Konzentration von 0,1 bis 0,3 ug/l vor. Jeweils an den Rändern zwischen Niederrheinischer Bucht und Rheinischen Schiefergebirge und im westlichen Münsterland liegen massive Erhöhungen in der Hintergrundkonzentration vor.

Verglichen mit der in Abbildung 35 sichtbaren Bewertung der jeweiligen Grundwasserkörper in Bezug auf Cadmium ist ersichtlich, dass lediglich das südwestlichste Maximum der geochemischen Hintergrundwerte sich auf die Grundwasserbeschaffenheit auswirkt, wohingegen innerhalb des Münsterlands und der Niederrheinischen Bucht weitere Grundwasserkörper hinsichtlich Cadmium als "schlecht" eingestuft sind, ohne dass dies auf die geochemischen Hintergrundwerte zurückzuführen ist. Dort sind anthropogene Eintrags- oder Mobilisierungsquellen zu suchen.

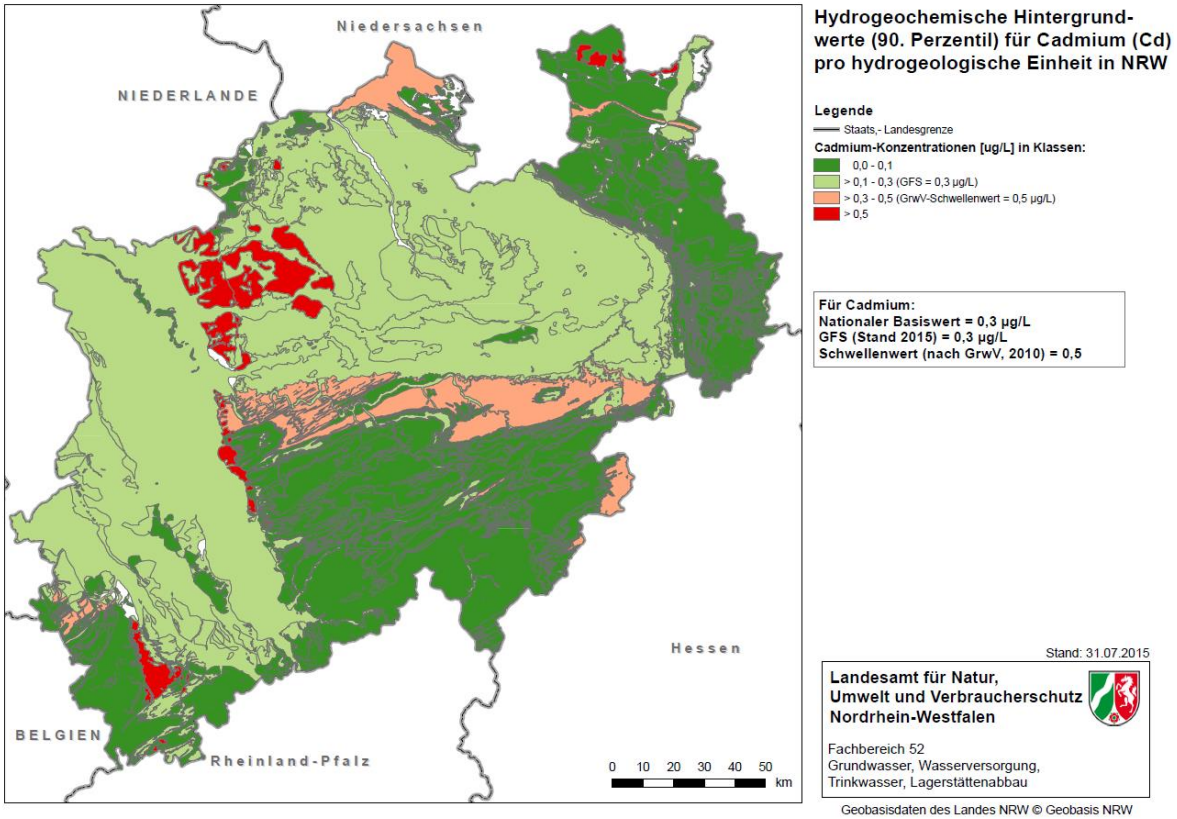

Abbildung 34: 90. Perzentil für Cadmium pro Hydrogeochemischer Einheit.

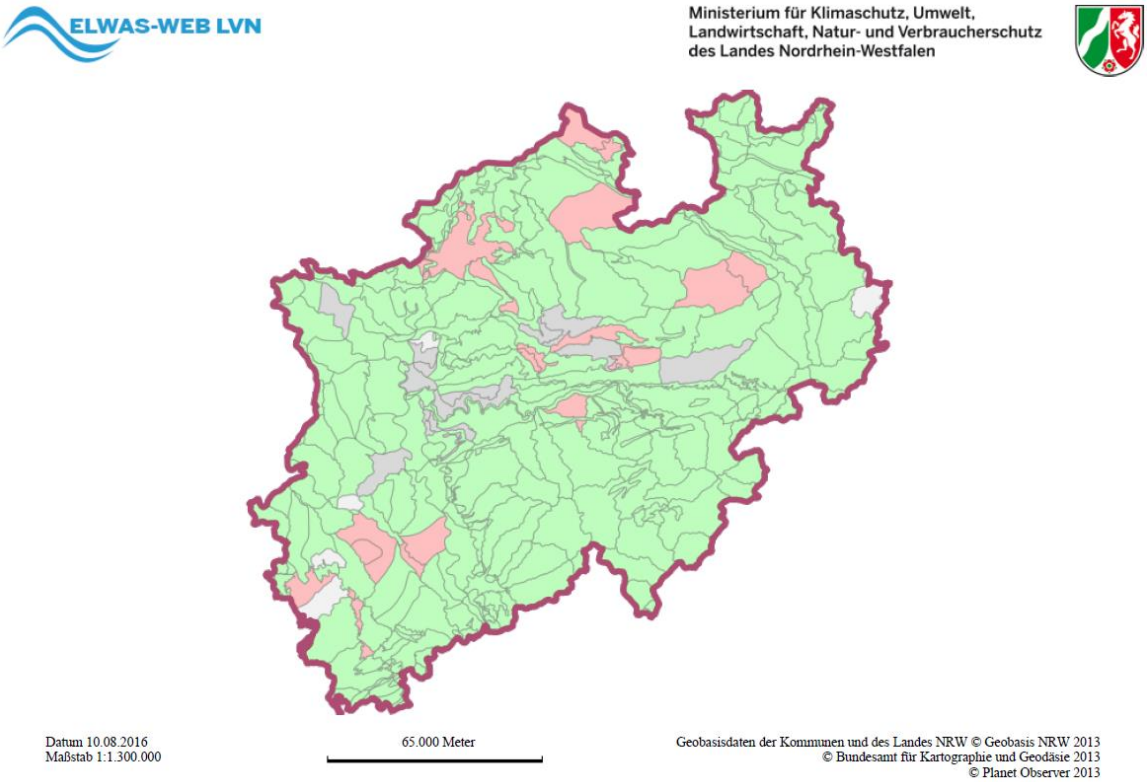

Abbildung 35: Bewertung des Chemischen Zustands von 2007 bis 2012 für Cadmium (Elwas).

4.1.7 Aluminium

Als letztes Element wird Aluminium gezeigt. Der Trinkwassergrenzwert für Aluminium liegt bei 0.2 mg/l [25]. Innerhalb der Karte (Abbildung 36) ist erkennbar, dass die geringsten Konzentrationen im Rheinischen Schiefergebirge auftreten. Im Mittelmaß von 0,06 bis 0,2 mg/l liegen die Niederrheinische Bucht und das Münsterland. Innerhalb dieser Gebiete ist Aluminium wahrscheinlich in vielfältigster Form vorhanden. Sowohl innerhalb von Feldspäten, als auch Tonminerale und Aluminiumhydroxide. Die erhöhten Mobilitäten der silikatischen Grundwasserleiter gegenüber bspw. dem Rheinischen Schiefergebirge lassen sich durch die niedrige Pufferkapazität und als Folge die natürliche Neigung zur Senkung des pH-Werts erklären. Bemerkenswert hierbei ist, dass auch die Kluftgrundwasserleiter des Kreidebeckens eine erhöhte Konzentration besitzen, was für den Eintrag von Aluminium aus dem Boden spricht.

Dennoch zeigen die Auswertungen aus den silikatischen Grundwasserkörpern (bspw. Abbildung 61) verglichen denen aus dem Grundwasserkörper Oberkreide-Schichten des Hellweg / Ost (278_24), dass es zwischen silikatischem Grundwasserleiter und Kluftgrundwasserleiter aufgrund der unterschiedlichen Pufferkapazitäten zu großen Unterschieden in den Aluminiumkonzentrationen kommen kann.

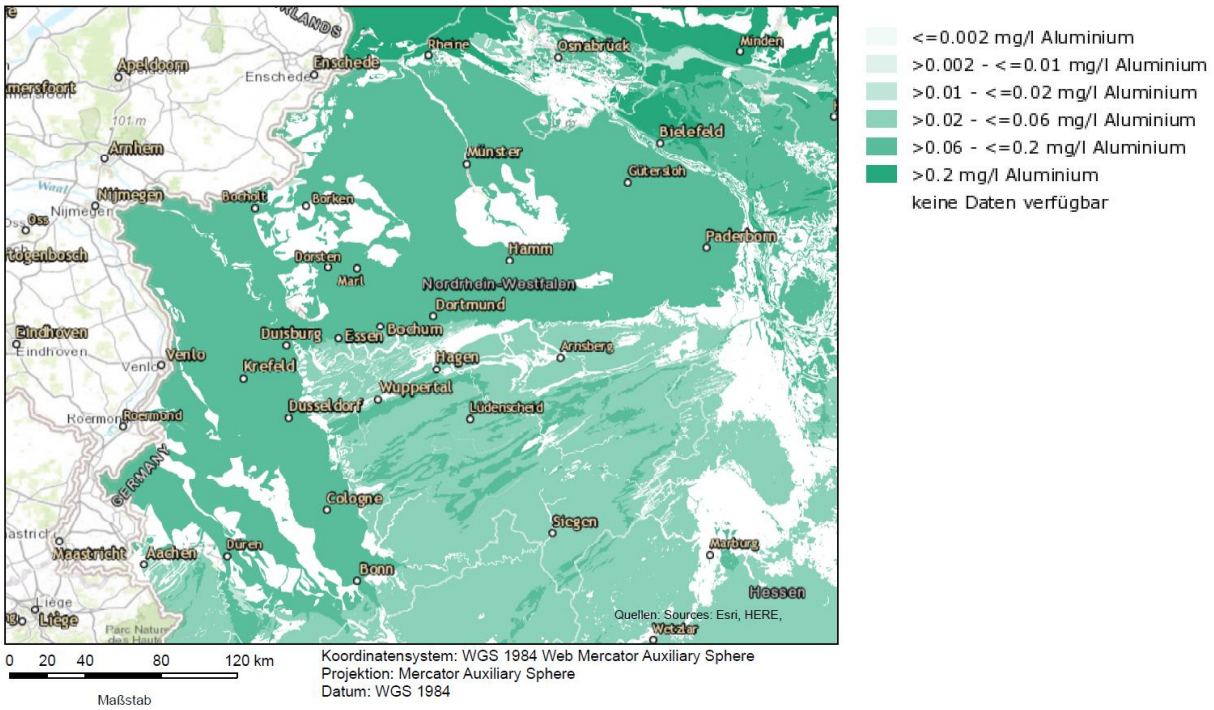

Abbildung 36: 90. Perzentil für Aluminium innerhalb der Grundwasserleiter NRW‘s. (BGR)

4.2 Statistische Auswertungen

Die folgenden Tabellen zeigen das Resultat zweier Spearman und Kendall-Tests. Ziel dieser Tests war es, den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Aluminium, der laut Abbildung 6 existiert, zu bestätigen. Mit der darauffolgenden Korrelation von Nitratstickstoff und Aluminium soll zusätzlich das Element Landwirtschaft ins Spiel kommen (auch wenn Wälder ebenfalls Protonen an das Grundwasser abgeben können).

Die Daten sind nicht normal verteilt, weshalb der Kendall und der Spearmantest zur Anwendung kamen. Die Daten selbst bestehen aus Messwerten aus dem Zeitraum von 2010 bis 2012, bei denen die Nutzung im Eizugsbereich der jeweiligen Brunnen definiert ist. Der so genutzte Datenpool umfasst 1948 Grund- und Rohwassermesstellen, die sich alle im obersten Stockwerk des jeweiligen Grundwasserleiters befinden. Die Brunnen sind über ganz NRW verteilt. Tabelle 2 zeigt hierbei die Anzahl an Brunnen die sich in dem jeweiligen Einzugsgebiet befinden. Durchgeführt wurden diese Tests im Vorfeld der vorliegenden Arbeit durch das LANUV mittels SPSS.

Tabelle 2: Anzahl an Brunnen mit der jeweiligen Nutzung im Einzugsgebiet.

	Anzahl
Siedlungsgebiet	344
Ackerland	882
Grünland	183
Wald	539
Gesamt	1948

Tabelle 3 zeigt die Resultate der ersten beiden bivariaten Korrelationen. Es handelt sich um einen Kendall Test, der Aluminium und Nitrat-Stickstoff in Beziehung setzt, und um einen Spearman Test, der dies ebenfalls versucht. Der Fehlerkoeffizient zeigt bei beiden Tests um Null an, was bedeutet, dass laut beiden Tests die Werte korrelieren. Der Korrelationskoeffizient unterscheidet sich hingegen leicht. Dennoch ist dieser positiv, was bedeutet, dass je höher die Nitratkonzentration ist, desto mehr Aluminium ist vorhanden. Im Rückschluss bedeutet dies, dass Nitrat, das aus welcher Quelle auch immer in das Grundwasser gelangt, für Aluminiummobilität sorgt.

Tabelle 3: Resultate der Bivariaten Korrelation zwischen Aluminium und Nitrat-Stickstoff

Aluminium-Nitrat-N		**Aluminium [mg/l]**	**Nitrat-N [mg/l]**
Kendall-Tau-b	Korrelationskoeffizient	1	0,083
	Sig. (2-seitig)	.	0
	Brunnenanzahl	2173	2171
Spearman-Rho	Korrelationskoeffizient	1	0,112
	Sig. (2-seitig		0
	Brunnenanzahl	2173	2171

Tabelle 4 zeigt das Resultat der Korrelation von pH-Wert und Aluminium auf Basis des gleichen Datensatzes. Insgesamt fielen dennoch etwas weniger Brunnen (1930 statt 2171) ins Gewicht, da wahrscheinlich entsprechende pH-Werte fehlen. Auch hier wird ein Fehlerwert von 0 in beiden Tests erreicht. Dies liefert ein Indiz, dass Aluminium und pH-Wert korrelieren, womit die in Abbildung 6 gezeigte Beziehung zwischen Aluminium und dem pH-Wert hier bestätigt wird.

Tabelle 4: Resultate der Bivariaten Korrelation zwischen dem pH-Wert und Aluminium

pH-Aluminium		**pH**	**Aluminium [mg/l]**
Kendall-Tau-b	Korrelationskoeffizient	1	-0,347
	Sig. (2-seitig		0
	Brunnenanzahl	1930	1930
Spearman-Rho	Korrelationskoeffizient	1	-0,472
	Sig. (2-seitig		0
	Brunnenanzahl	1930	1930

Abbildung 37 zeigt die Verteilung von Nitrat-Stickstoff differenziert nach der Landnutzung innerhalb von NRW. Innerhalb dieser Abbildung treten Äcker mit einem 90. Perzentilwert von 18,6 mg/l an Nitrat-Stickstoff hervor. Umgerechnet in den Nitratwert sind das etwa 82,4 mg/l, was oberhalb des Grenzwerts der Trinkwasserverordnung (50 mg/l) liegt. Nebst diesem Problem zeigt es aber auch, dass für die in Kapitel zwei beschriebenen Prozesse, die zum Großteil auf Nitrat basieren, das nötige Maß an Nitrat vorhanden ist. Wenn also weitere Rahmenbedingungen bspw. wenig bis kein Kalk und geogen vorhandenes Aluminium vorliegen, ist ohne das Ergreifen von Gegenmaßnahmen, eine Mobilisierung von Aluminium möglich.

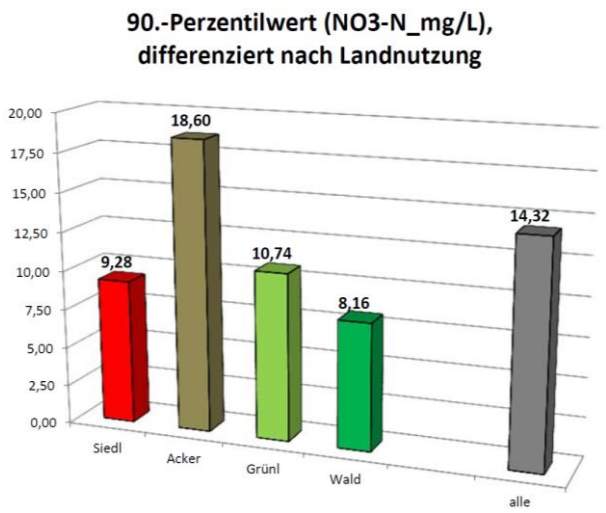

Abbildung 37: 90. Perzentil Wert für Nitrat-Stickstoff in mg/l innerhalb der Grundwässer NRW's von 2010 bis 2012 differenziert nach Landnutzung.

Das nächste Säulendiagramm zeigt den Vergleich des zehnten Pernzentilwertes des pH-Wertes innerhalb des selbigen Datensatzes. Hier ist sichtbar, dass Äcker und Wälder die niedrigsten pH-Werte aufweisen. Dies ist als Indiz zu sehen, dass unter anderem die in Kapitel 2 genannten Prozesse für eine solche Versauerung sorgen.

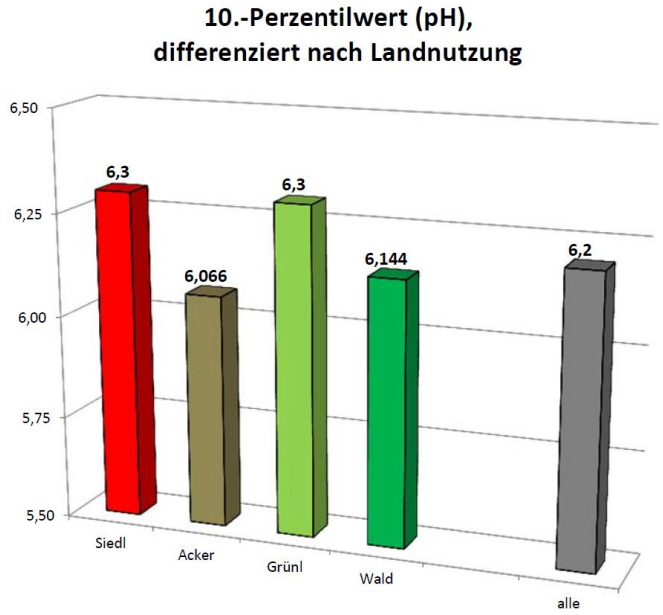

Abbildung 38: 90. Perzentil Wert des pH-Werts innerhalb der Grundwässer NRW's von 2010 bis 2012 differenziert nach Landnutzung. (LANUV, 2015)

In der nun folgenden Abbildung 38 wird der 90. Perzentil Wert von Aluminium in mg/l in Bezug auf die verschiedenen Arten der Landnutzung innerhalb des Einzugsgebietes der jeweiligen Brunnen dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass Äcker und Wälder am stärksten durch Aluminiummobilität betroffen sind. Im Fall der Wälder lässt sich dies auf den Huminstoffeintrag bedingt durch das Binden von Stickstoff durch das dortige Ökosystem zurückführen [11], während auf den Äckern die Nitrat-bedingte Versauerung vermutlich verantwortlich ist.

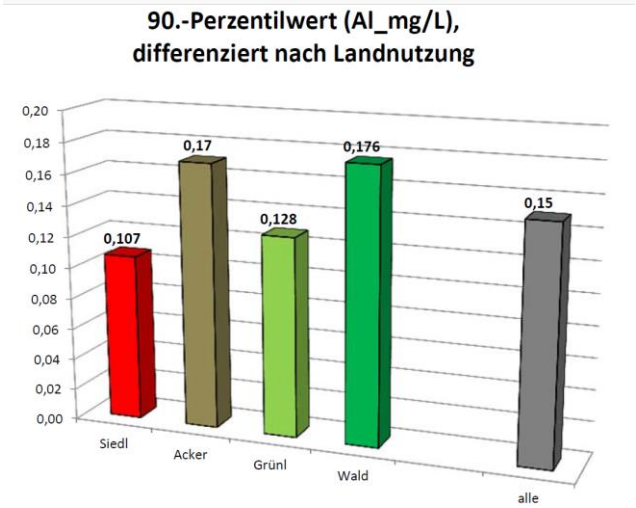

Abbildung 39: 90. Perzentil Wert für Aluminium in mg/l innerhalb der Grundwässer NRW's von 2010 bis 2012 differenziert nach Landnutzung (LANUV 2015).

Mit dem Datensatz der Brunnendatenmittelwerte von 2010 bis 2015 wurde der Spearman Test unter gleicher Fragestellung ebenfalls durchgeführt. Die Resultate gleichen den zuvor durchgeführten Tests im Korrelationskoeffizienten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Resultate des Spearman-Tests mit den Daten von 2010 bis 2015

		NITRAT-STICKSTOFF	PH-WERT
ALUMINIUM	Korrelationskoeffizient	,118	-,413
	Sig. (2-seitig)	,000	,000
	N	3041	2666

4.3 Ergebnisse der Statistischen Datenanalyse

Zusammenfassend stützen die statistischen Auswertungen die Annahme, dass das pH-sensitive Aluminium bedingt durch eine Nitrat-getriggerte Versauerung mobil wird. Es lassen sich zusätzlich Korrelationskoeffizienten zwischen dem pH-Wert und der Aluminiumkonzentration, und zwischen der Nitratstickstoffkonzentration und der Aluminiumkonzentration generieren (Tabelle 4 und Tabelle 5).

Innerhalb einer derart großskalierten Auswertung ist es allerdings unmöglich zu erörtern welche Prozesse im Detail ablaufen, also wie genau das Aluminium im Grundwasser gebunden ist, ob auch Pyrite beteiligt sind und wie genau der Zusammenhang zu Schwermetallen oder auch Halbmetallen wie Arsen ist. Solche Detailbetrachtungen werden innerhalb des nächsten Kapitels „5. Teilgebiete Nordrheinwestfalens“ durchgeführt.

5. Teilgebiete Nordrheinwestfalens

Im folgenden Kapitel werden einzelne Grundwasserkörper Nordrheinwestfalens untersucht. Hierbei wurde vorwiegend auf Aluminium und Nitrateintrag geachtet. Allerdings liegen auch Daten der WRRL Risikoanalyse von 2013 vor. So wurden einige Grundwasserkörper ausgewählt die in der Erreichung der Zielsetzung der WRRL gefährdet sind. Das Ziel war hierbei das Erreichen eines guten Zustandes des Grundwassers.

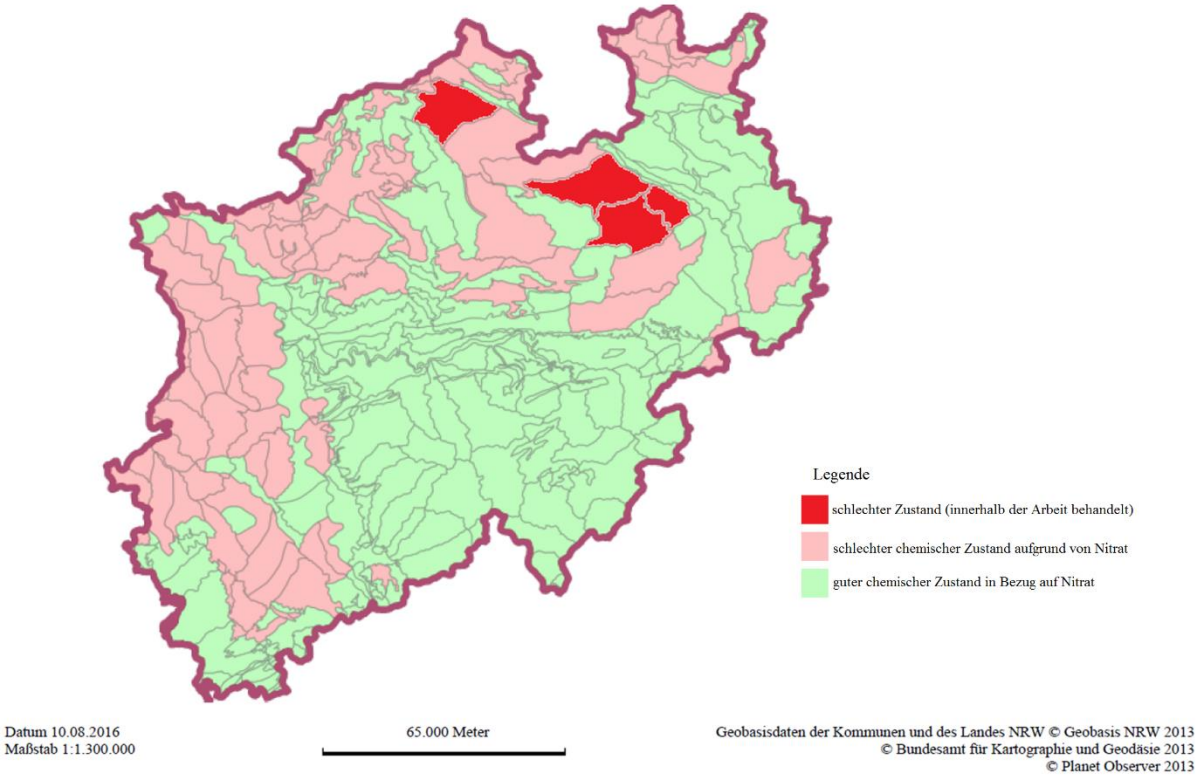

Abbildung 40: Bewertung des Chemischen Zustands von 2007 bis 2012 für Nitrat im Rahmen des Bewertungsplans NRW (Elwas).

Die Karte (Abbildung 40) zeigt NRW unterteilt in die einzelnen Grundwasserkörper und eingefärbt in grün und rot. Die Färbung zeigt an, welche Grundwasserkörper in Bezug auf die Nitratkonzentration als gut (grün) oder schlecht (rot) bewertet werden, wobei der Grenzwert für Nitrat bei 50 mg/l liegt (Trinkwasserverordnung). Die Grundwasserkörper, die mit einem kräftigeren Rotton versehen wurden, werden in späteren Kapiteln der Masterarbeit wieder aufgegriffen. Innerhalb von NRW tun sich sowohl das Münsterland, als auch die niederrheinische Bucht landwirtschaftlich hervor. Als Folge ist der Zustand der dortigen Grundwasserkörper in Bezug auf Nitrat häufig schlecht. Innerhalb des rheinischen Schiefergebirges existiert weit weniger Ackerland, als Folge ist der Nitrateintrag weniger intensiv. Daraus resultiert ein weniger negatives Ergebnis. In Bezug auf ganz Deutschland war 2010 die Belastung des Grundwassers durch Nitrat der häufigste Grund für einen schlechten chemischen Zustand. Von etwa 370 Grundwasserkörpern, die in einem chemisch schlechten Zustand waren, waren 350 dies

bedingt durch Nitrat (DWA-Themenband 2015). Wahrscheinlich stammten diese Nitratkonzentrationen aus der Landwirtschaft.

Zur weiteren Arbeit wurde eine Liste mit Grundwasserkörpern, die von Metallmobilität betroffen sind, durch das LANUV zur Verfügung gestellt. Diese Grundwasserkörper sind mit folgenden Vermerk versehen: „Grundwasserkörper, bei denen aufgrund der Ergebnisse der 2. Bestandsaufnahme Grundwasser im Monitoringzyklus 2007-2012 weiterer Untersuchungsbedarf (Ermittlung anthropogener Ursachen) aufgrund festgestellter Metallbelastungen festgestellt und darauf basierend Maßnahmen im Bewirtschaftungsplan aufgenommen bzw. zu konkretisieren und umzusetzen sind.“

Hierzu wurde mit dem Programm Microsoft Access geprüft, welche dieser Grundwasserkörper über Multilevelmessstellen verfügen. Je nach Fragestellung mussten entsprechende Werte vorhanden sein. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf Aluminium, sofern in der Fragestellung von Relevanz, und den pH-Wert gelegt. Aber auch andere Spurenelemente wurden anhängig von ihrer Konzentration geprüft.

Hierbei verblieben lediglich die Grundwasserkörper 3_09 und 3_08, die Sennesande und die Niederung der Oberen Ems (Rietberg/Verl). Innerhalb der vom LANUV überreichten Tabelle ist ebenfalls vermerkt, dass die Herkunft des dort mobilisierten Cadmiums zu klären ist.

Im folgenden Schritt wurde von jedem Multilevel-Brunnen ein Stichdatum aus der Datenbank extrahiert. Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden innerhalb der Datenbank extra markiert. Eigentlich zeigt die Datenbank zusätzlich eine Bestimmungsgrenze, da die Daten allerdings von dritten stammen, fehlten diese Werte und es mussten sinnvolle Werte berechnet werden. Wurden Werte verändert, so in aller Regel nach der Formel: 0,5*Bestimmungsgrenze des LANUV. Lagen Werte die nicht markiert wurden allerdings ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze des LANUV, wurde jeweils die häufigste Bestimmungsgrenze*0,5 genutzt. Dies musste für alle extrahierten Multilevelmessbrunnen-Daten geprüft und korrigiert werden. So geänderte Daten sind innerhalb der jeweiligen Wertetabellen rot markiert. Anschließend wurden für alle relevanten Werte Konzentrations-Tiefe-Plots erstellt.

5.1 Niederung der Ems (Rietberg/Verl); 3_08

5.1.1 Überblick

Die Niederung der Ems (Rietberg/Verl) befindet sich im östlichen Münsterland zwischen Gütersloh und Delbrück und umfasst eine Fläche von 36962 ha (ELWAS). Der dortige Grundwasserleiter besteht aus oberpleistozänen Niederterrasssensanden, die zum Teil durch glaziofluviatile Sedimente der Saalekaltzeit unterlagert sind. Dabei handelt es sich um Sande und Schluffe mit mäßigen Durchlässigkeiten. Innerhalb des Grundwasserkörpers existieren ebenfalls Rinnensysteme mit kiesig bis sandigen Aufschüttungen mit mittleren Durchlässigkeiten. Diese Rinnensysteme werden in aller Regel durch die Wasserwirtschaft genutzt. Im Bereich dieses Grundwasserkörpers werden Mächtigkeiten von 10 bis 20 Metern erreicht und der Flurabstand beträgt lediglich ein bis drei Meter unter Geländeoberkante. Der überwiegende Anteil der vorliegenden Böden sind Pseudogley und Podsol (Elwas). Hierbei geht gerade Podsol mit einem sauren Untergrund einher. Grundwasserstauer sind bis zu 800 Meter mächtige Schichten aus Tonmergelsteinen der Oberkreide. Diese trennen den Grundwasserleiter von einem zweiten Grundwasserstockwerk, welches sich aus den Cenoman und Turon-Kalken aufbaut.

Dieses Stockwerk ist artesisch gespannt und hochmineralisiert. Infolge wäre ein Kurzschluss zwischen diesen beiden Grundwasserleitern fatal für die Nutzung des oberen Grundwasserleiters. Die Fließrichung des Wassers ist von Nordost nach Südwest, zum einen passend zur Beckenform, welche die Kreideschichten bildet, zum anderen parallel zum Flusslauf der Ems.

Abbildung 41: Ausbreitungsbereich des Grundwasserköpers „Niederungen der Ems“ (Quelle: HygrisC)

Innerhalb des Messgebiets wurden zwei Multilevelmessstellen betrachtet, welche in folgender Tabelle mit UTM Koordinaten und Namen aufgelistet sind.

Tabelle 6: ML-Messstellen für Grundwasserkörper „Niederung der Ems“ mit UTM Koordinaten Tiefe und Beprobungsdaten

Name	Tiefe [m]	E32	H32	Beprobungsdatum
7 ML SUDH	4,9	452962	5747362	26.09.2013
769 ML Pavenst	9	454529	5750801	29.09.2015

Zur weiteren Untersuchung wurden drei Plots erstellt, welche die Situation innerhalb des Grundwasserkörpers beleuchten (Abbildung 42 bis Abbildung 44). Es sind Plots von pH-Wert, Aluminiumkonzentration und Nitratkonzentration. Es handelt sich um Mittelwerte aus HygrisC aus den Jahren 2010 bis 2015. Aus dem Datensatz zu dem Grundwasserkörper der Niederungen der Ems wurden dabei 87 Werte entfernt, da entweder ein pH-Wert oder aber eine Aluminiumkonzentration fehlte. So verblieben nur noch 76 Werte für die Diagramme.

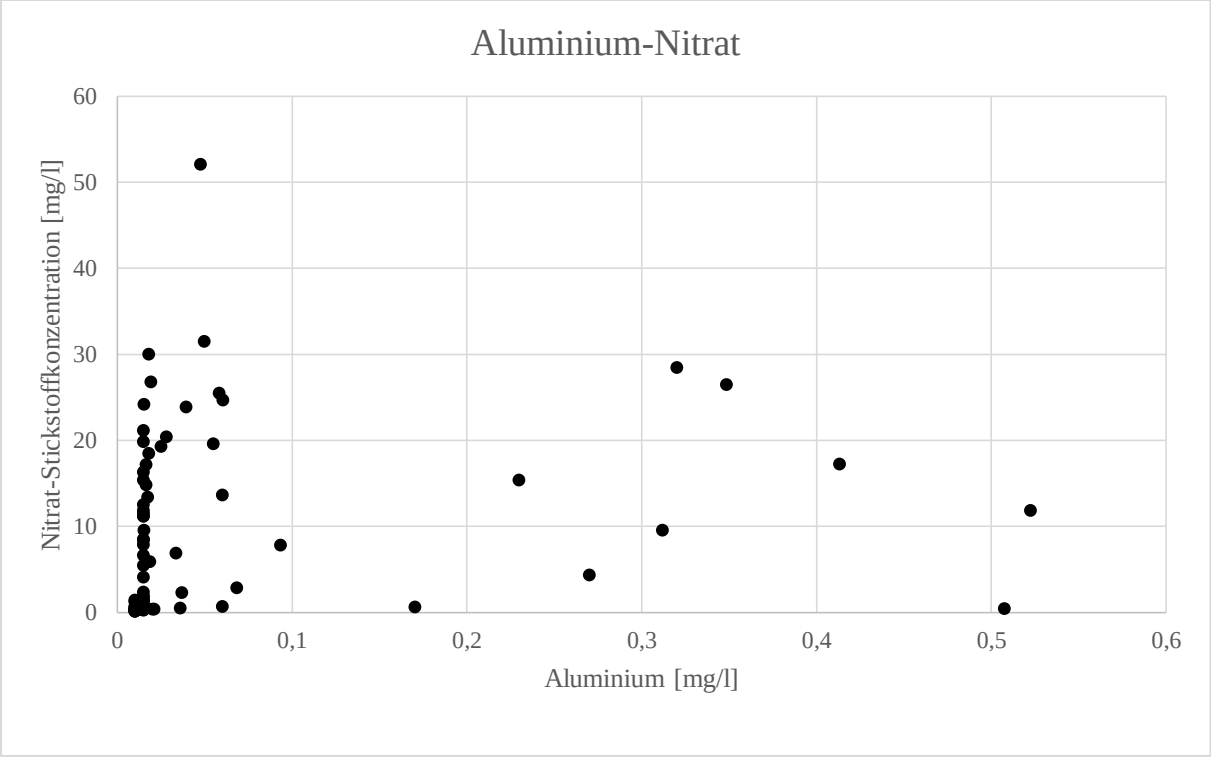

Abbildung 42: Mittelwerte der Nitratkonzentration in mg/l gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen

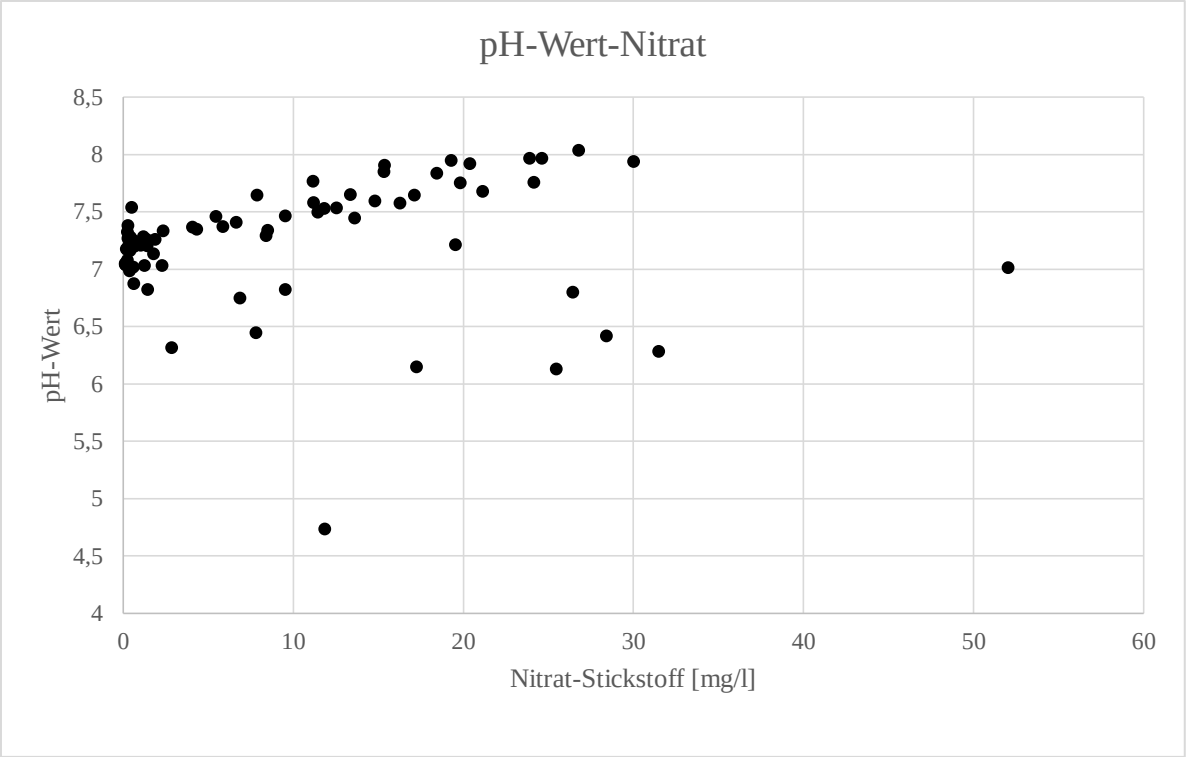

Abbildung 43: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

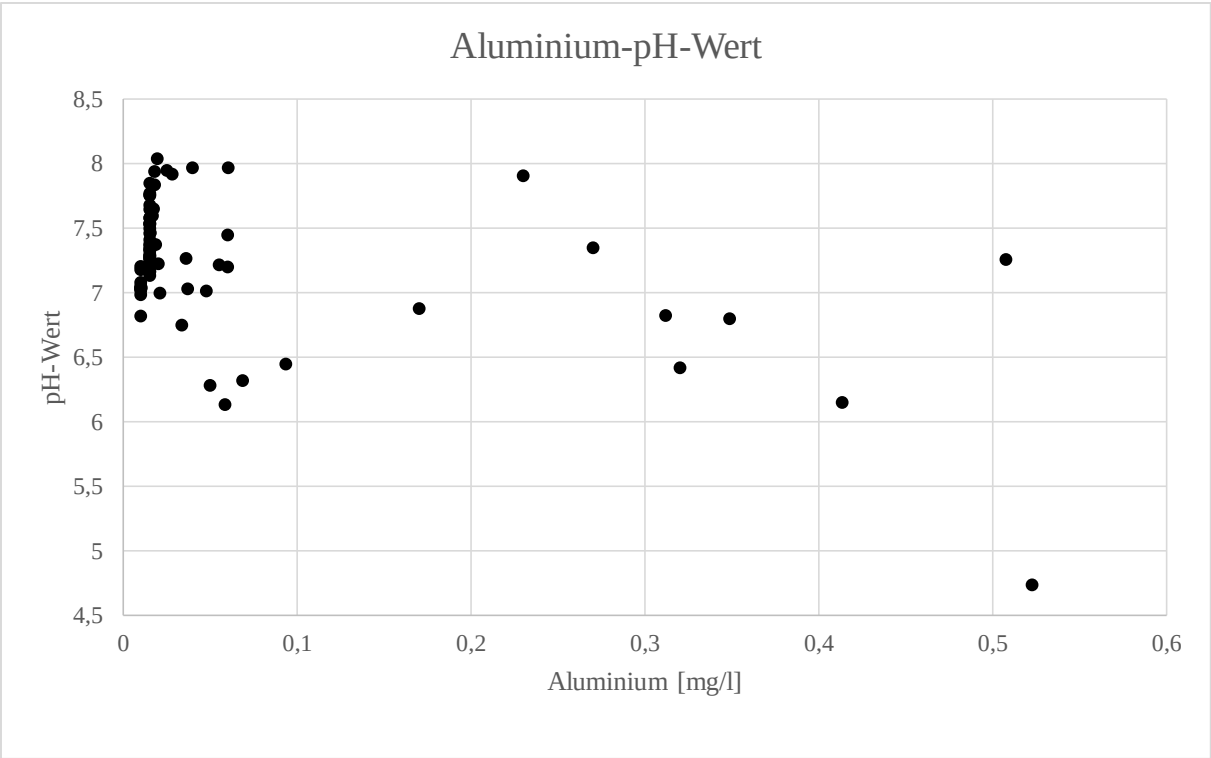

Abbildung 44: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

Das erste Diagramm zeigt einen Plot von Aluminium auf der X-Achse gegen Nitrat auf der Y-Achse (Abbildung 42 bis Abbildung 44). Dabei sind keine Regelmäßigkeiten erkennbar. Es ist einfach eine Ansammlung von Werten, bei der geringe Konzentrationswerte des Aluminiums und ein breit gefächertes Spektrum an Nitratwerten sichtbar sind. Dies zeigt, dass Nitrat und Aluminium nicht miteinander korrelieren. Dennoch können sie kausal zusammenhängen. Wenn bedingt durch einen hohen Nitrateintrag der pH-Wert gesenkt wird, wird Aluminium mobilisiert. Dies ist durch den Nitratabbau geschehen, welcher die Nitratkonzentration wiederum gesenkt hat. Es ist also eine Abfolge von Reaktionen nötig, um Aluminium nitratbedingt zu mobilisieren.

Die darauffolgende Abbildung 43 zeigt die Beziehung zwischen dem pH-Wert und Nitrat. Dort sind zweierlei Trends erkennbar. Zum einen steigt die Nitratkonzentration mit den pH-Werten im Bereich zwischen einem pH von 7 und 8, was der neutral bis leicht basische Bereich ist. Was allerdings auch auffällt, ist, dass unterhalb eines pH-Wertes von etwa 6,75 die Nitratkonzentrationen stets mindestens leicht erhöht ist und niemals im Bereich der Nachweisgrenze ist. Diese Abbildung bestätigt die Resultate der Korrelationen aus Kapitel 4, dass pH-Wert und Aluminiumkonzentration negativ korrelierten, also je niedriger der pH-Wert, desto höher die Aluminiumkonzentration.

Die Stellen mit niedrigen pH-Wert (ab 6,5) sind möglicherweise Stellen, an denen der Grundwasserleiter nicht mehr dazu in der Lage ist, die nitratbedingte Versauerung zu verhindern und kein Kalk zur Abpufferung mehr vorhanden ist.

Abbildung 44 zeigt die Aluminiumkonzentration auf der X-Achse und den pH-Wert auf der Y-Achse. Hier ist der überwiegende Anteil der Werte im Bereich von pH 6,75 bis 8 und zeigt eine Aluminiumkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze. Nur wenige Werte weichen innerhalb dieses Bereiches davon ab. Unterhalb des pH-Wertes 6,75 konnte stets eine mindestens leicht erhöhte Aluminiumkonzentration nachgewiesen werden.

Unterhalb des pH-Wertes von 6,75 liegen erhöhte Konzentrationen vor. In der Interpretation kann gesagt werden, dass das Nitrat einer der Gründe für das Absinken des pH-Werts ist und die erhöhten Aluminiumkonzentrationen eine Folge einer solchen Senkung. Hierbei ist zu betonen: Nicht an jeder Stelle hat das Nitrat den Grundwasserleiter versauern lassen, und die Aluminiummobilität hängt somit nur je nachdem ob das Nitrat dafür verantwortlich ist, damit zusammen. Als Folge korrelieren Aluminium und Nitratkonzentration nicht zwangsläufig, hängen kausal aber oftmals dennoch zusammen.

5.1.2 Statistischer Überblick

Mit den Mittelwertdaten von 2010 bis 2015 des Grundwasserkörpers wurden Kruskal-Wallis Tests in Bezug auf die Nutzung im Einzugsgebiet durchgeführt. Hierbei wurden sechs Werte mit „keine Angabe“ anhand des Grundwassergleichenplans von 1988 aus HygrisC passenden Nutzungsarten zugeordnet. Hierbei wurde vor allem auf einen möglichen landwirtschaftlichen Einfluss geachtet. Die verbleibenden fünf Werte waren nicht zuzuordnen, da sowohl etwas Wald, etwas Siedlung, etwas Acker als auch ein Autobahnkreuz sich innerhalb des Einzugsgebietes befinden. Der Datensatz für diesen Grundwasserkörper umfasst 137 Brunnen.

Diese Art von statistischem Test stellt fest, ob es signifikante Unterschiede innerhalb eines Parameters zwischen verschiedenen Kategorien gibt. Bezogen auf die Fragestellung geht es darum, ob es zwischen den unterschiedlichen Arten der Landnutzung innerhalb der Einzugsgebiete der jeweiligen Brunnen signifikante Unterschiede für einzelne Parameter gibt. Da es innerhalb dieser Masterarbeit um Aluminium- und Schwermetallmobilität im Zusammenhang mit landwirtschaftlichen Nitrateintrag geht, ist es von Interesse, ob sich Äcker in einigen Parametern hervortun.

Im folgenden Absatz werden die Resultate dieses Tests gezeigt und im Anschluss einzelne Parameter in Kombination mit Boxplots interpretiert. Sowohl der Test als auch die Boxplots wurden mit IBM SPSS Statistics 22 erstellt oder durchgeführt.

Tabelle 7: Resultate der Kruskal-Wallis Tests.

	ALUMINIUM	BLEI	NICKEL	NITRAT-STICKSTOFF	PH-WERT	SULFAT
Chi-Quadrat	18,288	16,496	14,706	25,086	42,252	3,279
df	5	5	5	5	4	5
Asymp. Sig.	0,003	0,006	0,012	0	0	0,657

Die in Tabelle 7 sichtbaren Resultate zeigen im „Asymp. Sig.“-Wert an, ob der Test positiv ausfiel, es signifikante Unterschiede zwischen den Nutzungsformen innerhalb des Einzugsgebietes gibt oder er negativ ausfiel, also es keine signifikanten Unterschiede gibt. Ist dieser Wert größer als 0,05 so ist der Test negativ.

So sind innerhalb der Tabelle alle Tests abgesehen vom Sulfatwert positiv ausgefallen. Das spricht dafür, dass hier Pyritoxidation kein Prozess ist, der sich bedingt durch den Ackerbau besonders hervortut.

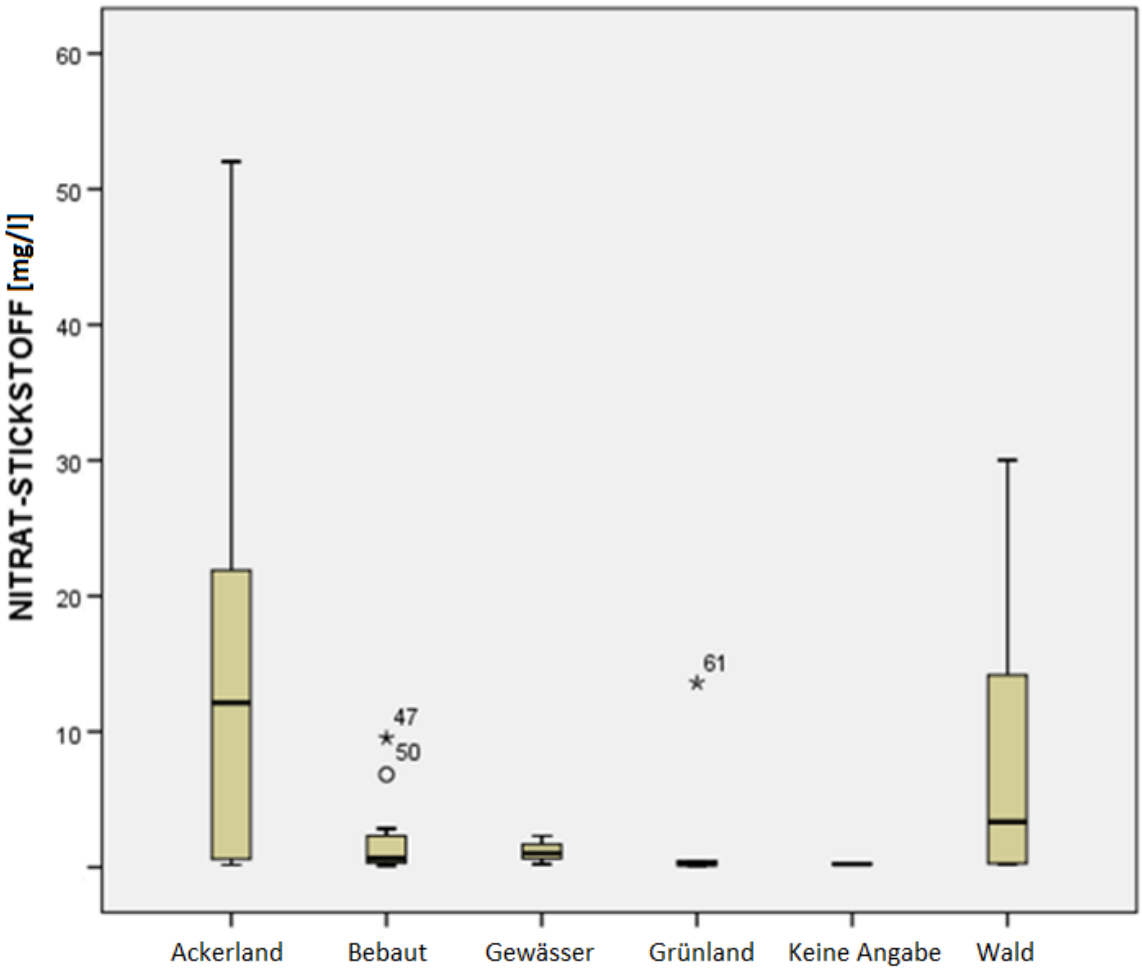

Abbildung 45: Boxplot zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zu Nitrat-Stickstoff in mg/l. Der Kasten selbst markiert den Bereich der 50% mittleren Werte, was die Werte zwischen dem 25% und dem 75% Perzentil sind. Der Strich in der Mitte dieser Box markiert den Median. Der horizontale Strich der noch mit der Box verbunden ist zeigt den höchsten Wert, der noch nicht als Ausreißer gilt. Sämtliche Punkte oberhalb der jeweiligen Box werden als Ausreißer betrachtet.

Abbildung 45 zeigt den Boxplot zur Nitratverteilung innerhalb des Grundwasserkörpers. So ragen sowohl Äcker als auch Wälder innerhalb dieser Abbildung hervor. Auf dem Ackerland stammt dieser Nitrateintrag wahrscheinlich von der Düngung der Äcker durch die Landwirtschaft.

Innerhalb der Wälder lässt sich die hohe Nitratkonzentration durch trockene Deposition und den Auskämmeffekt erklären. Auch Äcker innerhalb der Einzugsgebiete der jeweiligen Brunnen sind möglich.

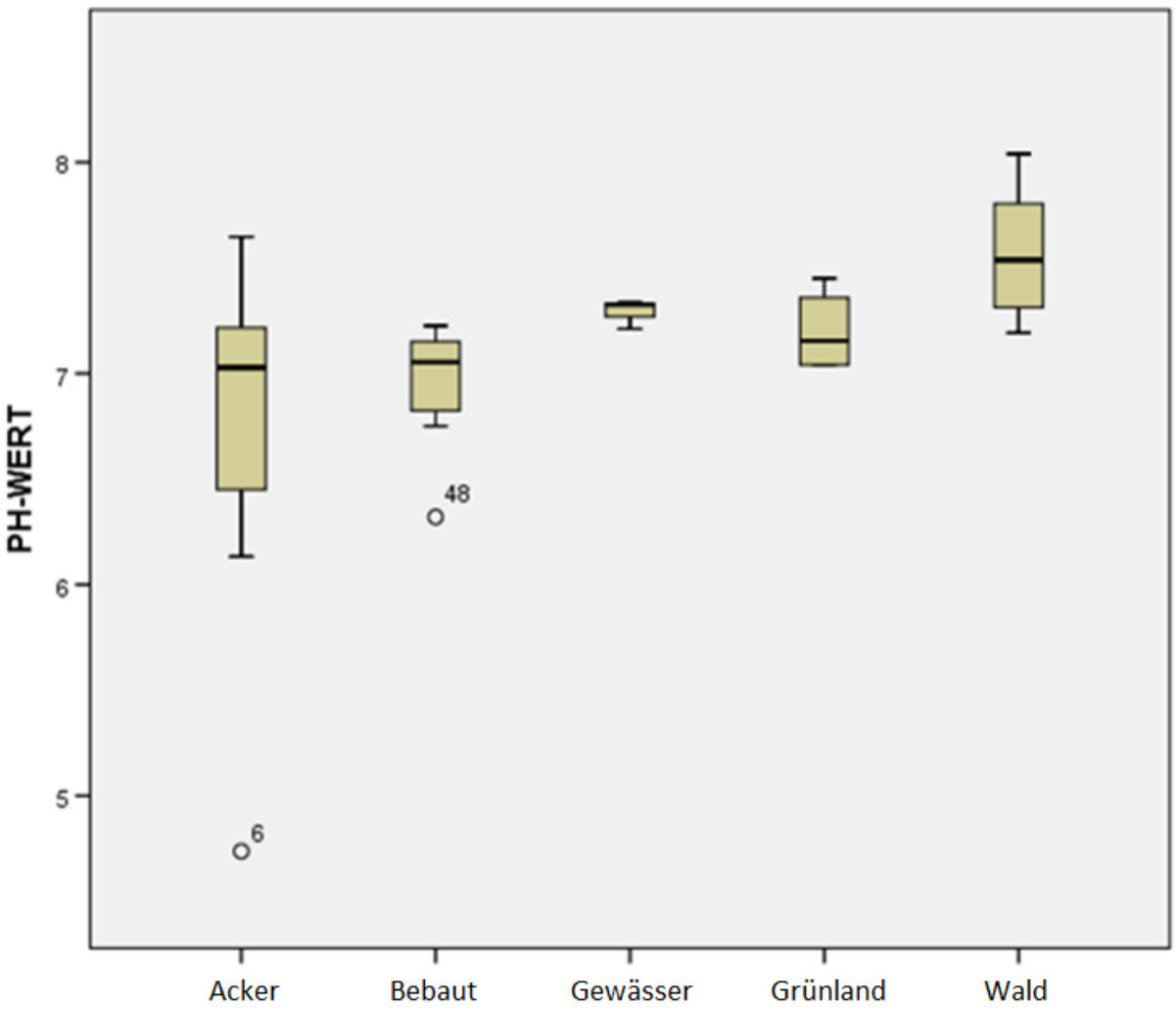

Abbildung 46: Boxplot zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zum pH-Wert.

Abbildung 46 zeigt die Verteilung des pH-Werts auf die einzelnen Nutzungsarten. Es ist ersichtlich, dass der pH-Wert innerhalb der Ackerflächen ab dem 15. Perzentil am niedrigsten ausfällt. Möglicherweise liegt dies in Nitrifikationsprozessen (Kapitel 2) begründet, die innerhalb der Ackerflächen aktiv sind. Der neutrale pH-Wert unterhalb der Waldflächen lässt sich durch die Kalkung dieser erklären (Bergmann 2016)

Die folgende Abbildung zeigt die Verteilung des Aluminiums. Dort tut sich lediglich das Ackerland mit seinem 75. Perzentilwert und Mittelwert hervor, aber auch innerhalb des Waldes sind zahlreiche Ausreißer vorhanden. Es zeigt, dass neben dem Ackerland auch die Grundwasserleiter unterhalb von Wäldern bedingt durch den saure Regenfälle und Auskämmungseffekt versauern und so Aluminium mobilisieren können.

Als letzter Boxplot (Abbildung 47) zu diesem Grundwasserkörper wird Nickel gezeigt. Hierbei wurden zwei Werte aus dem Ackerbereich mit knapp über 200 und knapp über 500 ug/l entfernt, da mit diesen eine vernünftige Skalierung nicht möglich war. Insgesamt tut sich hier ebenfalls der Acker mit verstärkter Nickelmobilität hervor. Wälder haben zwar keinen erhöhten Mittelwert, allerdings gibt es innerhalb des Waldgebiets auffallend viele Ausreißer.

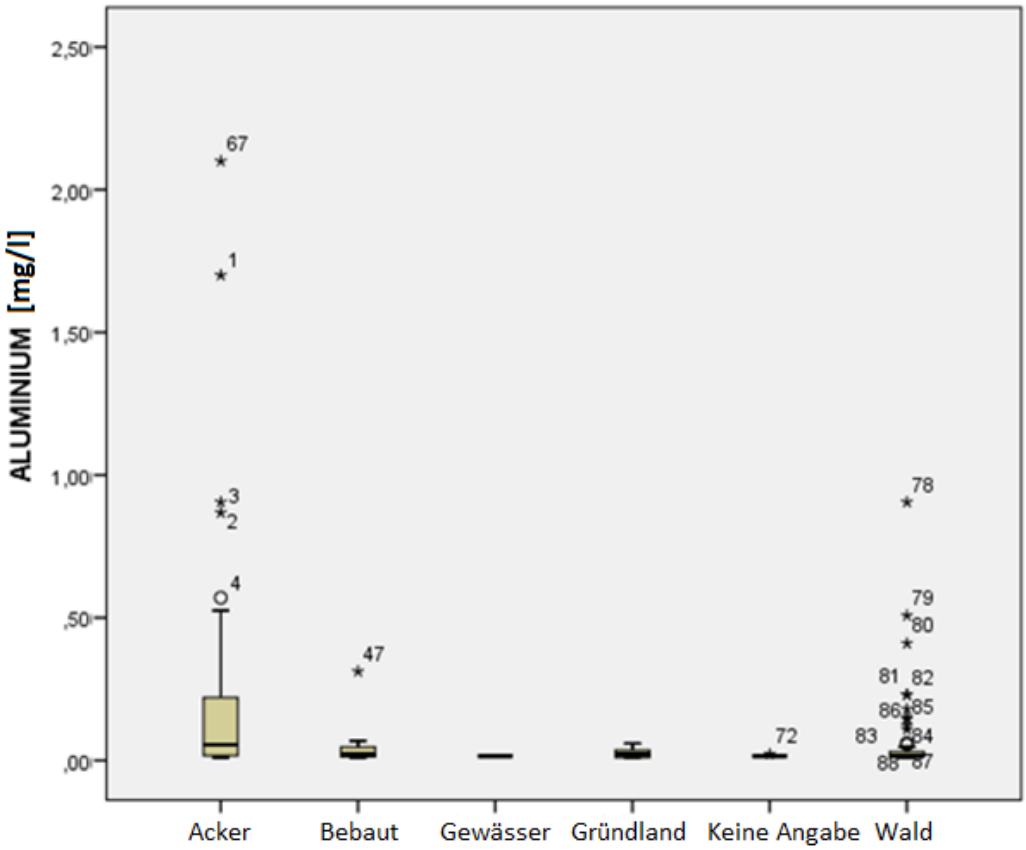

Abbildung 47: Boxplot zum Grundwasserleiter Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zu Aluminium in mg/l.

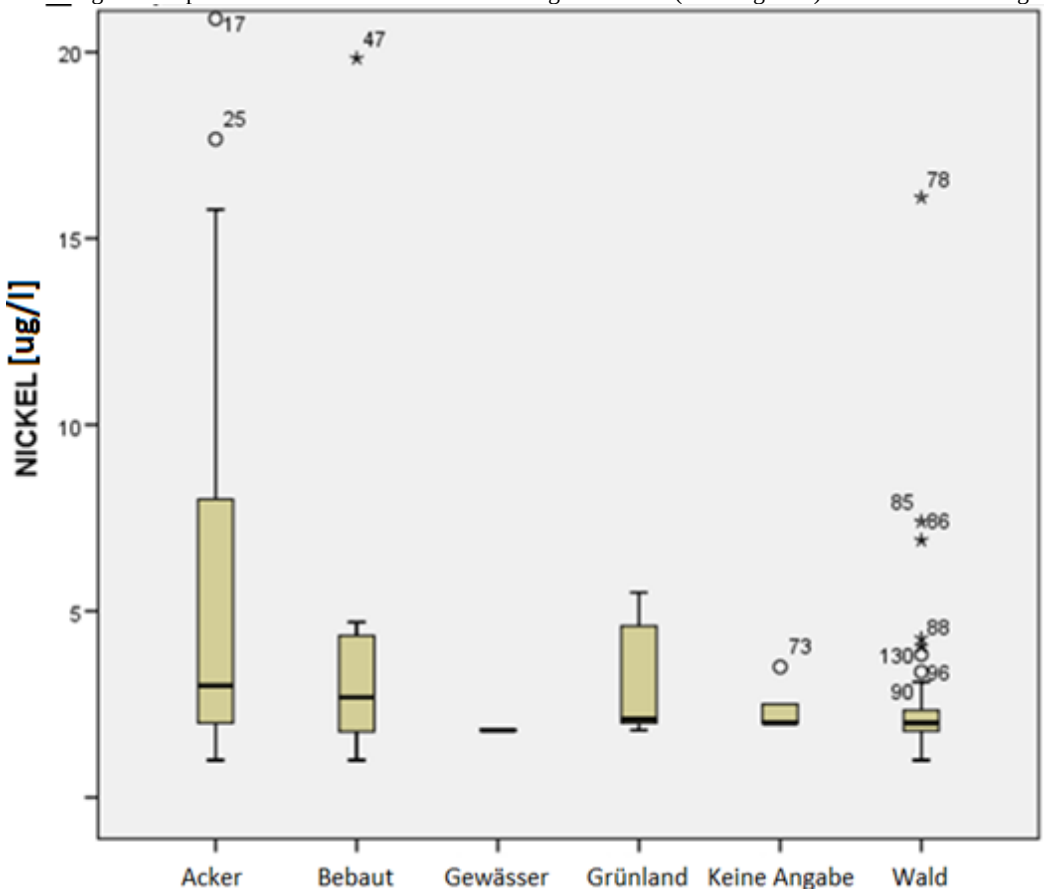

Abbildung 48: Boxplot zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Rietberg/Verl) zu Nickel in ug/l.

Zusammengefasst vermittelt die Statistik den Eindruck, dass Ackerflächen und Wälder im besonderen Maß durch Aluminium- und Nickelmobilität betroffen sind. Woher die beiden Stoffe jeweils stammen ist innerhalb dieser Skalierung nicht eindeutig zu klären.

Wälder sind zwar im pH-Wert neutral, zeigen aber dennoch Ausreißer beim Nickel und Aluminium. Möglicherweise wurden die pH-Werte durch Kalkung neutralisiert und an einigen Stellen sind sowohl Nickel als auch Aluminium noch aus der versauerten Zeit des Grundwasserleiters mobil.

Die hohe Nitratkonzentration und der niedrige pH-Wert passen in das Bild. Auch geologisch ist dieser Grundwasserkörper als silikatischer Grundwasserkörper mit geringen Kalzitanteil anfällig für Versauerung durch Nitrifikation und als Folge Metallmobilität. Auch Wälder scheinen möglichweise bedingt durch Auskämmungseffekte stellenweise, so weit nicht gekalkt, von Versauerung und Aluminiummobilität betroffen zu sein.

Im folgenden Teil wird die Aufmerksamkeit auf einzelne Multilevelmessstellen in Grundwasserkörper 3_08 gelegt, um die im Grundwasser aktiven Prozesse zu identifizieren oder zumindest annehmbare Hypothesen für diese zu aufzustellen.

5.1.3 7 ML SUDH

Die Messstelle 7 ML SUDH befindet sich südwestlich von Gütersloh und besitzt 5 Filtertiefen. Sie wird betrieben durch die Stadtwerke Gütersloh. Wichtig bei der Auswahl der Messstellen war die Prüfung, ob sich diese unterhalb bzw. im Abstrom einer landwirtschaftlich genutzten Fläche befindet. Hierzu wurden in HygrisC Luftbilder kombiniert mit Grundwassergleichenplänen betrachtet (Abbildung 49). Abbildung 49 zeigt, dass sich die Messstelle zwar am Rand eines Waldstückes befindet, allerdings die Grundwasserfließrichtung hier in nordwestlicher Richtung ist. Im Bereich des daraus resultierenden Einzugsgebietes befindet sich mehrheitlich Ackerland. Von daher ist diese Messstelle für eine weitere Untersuchung geeignet. Gleichzeitig ist der Grundwassergleichenplan hier kritisch zu betrachten, da die Grundwassergleichen im Bereich des Sees sehr wahrscheinlich influent in den See führen und nicht einfach den See ignorieren, wie es in der Abbildung geschieht.

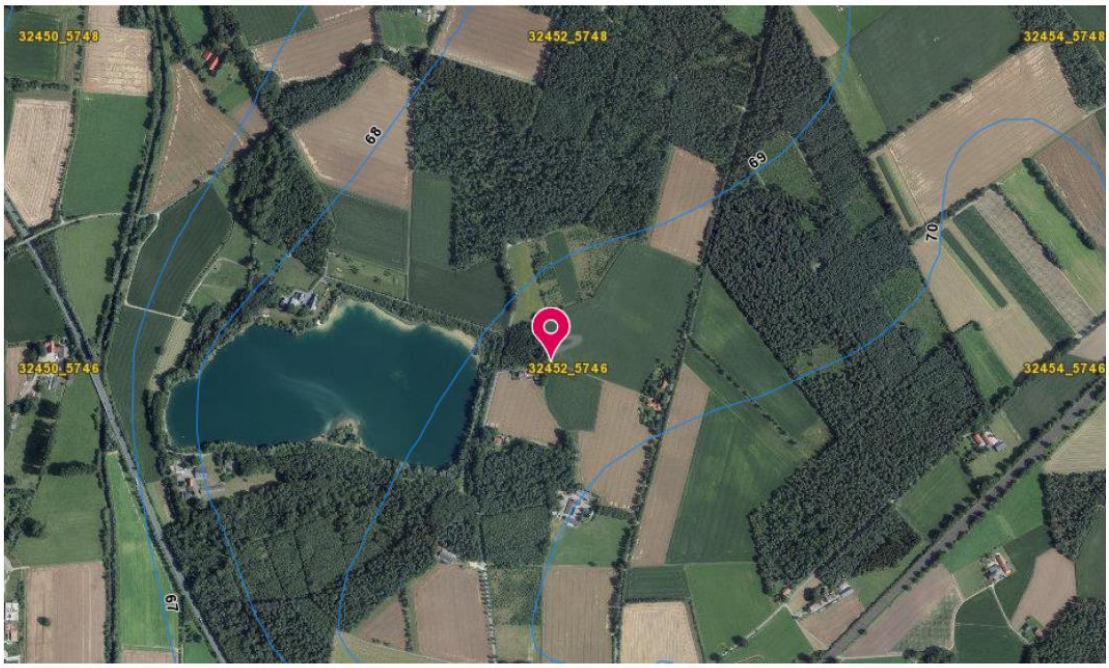

Abbildung 49: Luftaufnahme mit Grundwassergleichen im Bereich von Messstelle 7 ML SUDH. Die Karte ist genordet.

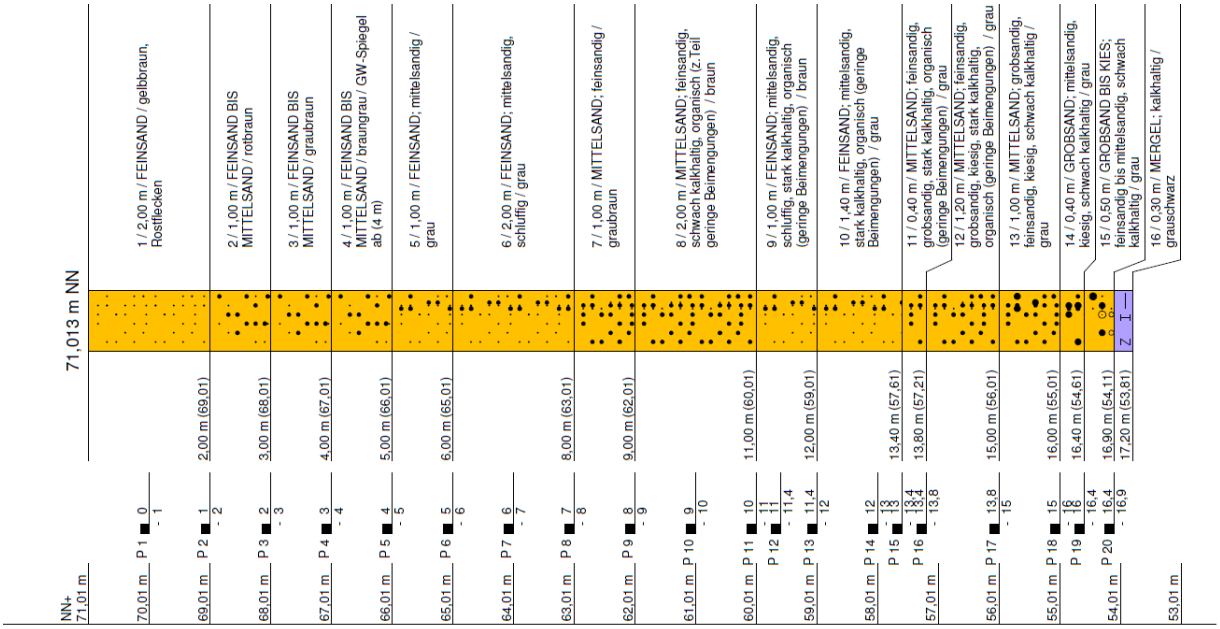

Abbildung 50: Bohrprofil ML 7 der Stadtwerke Gütersloh. Entnommen aus HygrisC.

Die Bodenansprache der Bohrung, die für die Messstelle angefertigt wurde, deutet bereits auf einige Reaktionen hin, die im Untergrund abgelaufen sind (Abbildung 50). So wechselt die Farbe des Gesteins bei fünf Metern Tiefe von gelbbraun mit Rostflecken zu rotbraun bis graubraun und schlussendlich braungrau. Unterhalb der fünf Metermarke ist das gesammte Material grau. Dies deutet daraufhin, dass

zum Zeitpunkt des Errichtens des Brunnens die oberen Bereiche des Grundwasserleiters oxidiert wurden. Da dies lediglich im Bereich des Grundwasserspiegels geschehen ist, lässt dies den Rückschluss zu, dass nicht Nitrat sondern Sauerstoff als Oxidationsmittel auf vorhandene Pyrite wirkte (Formel III).

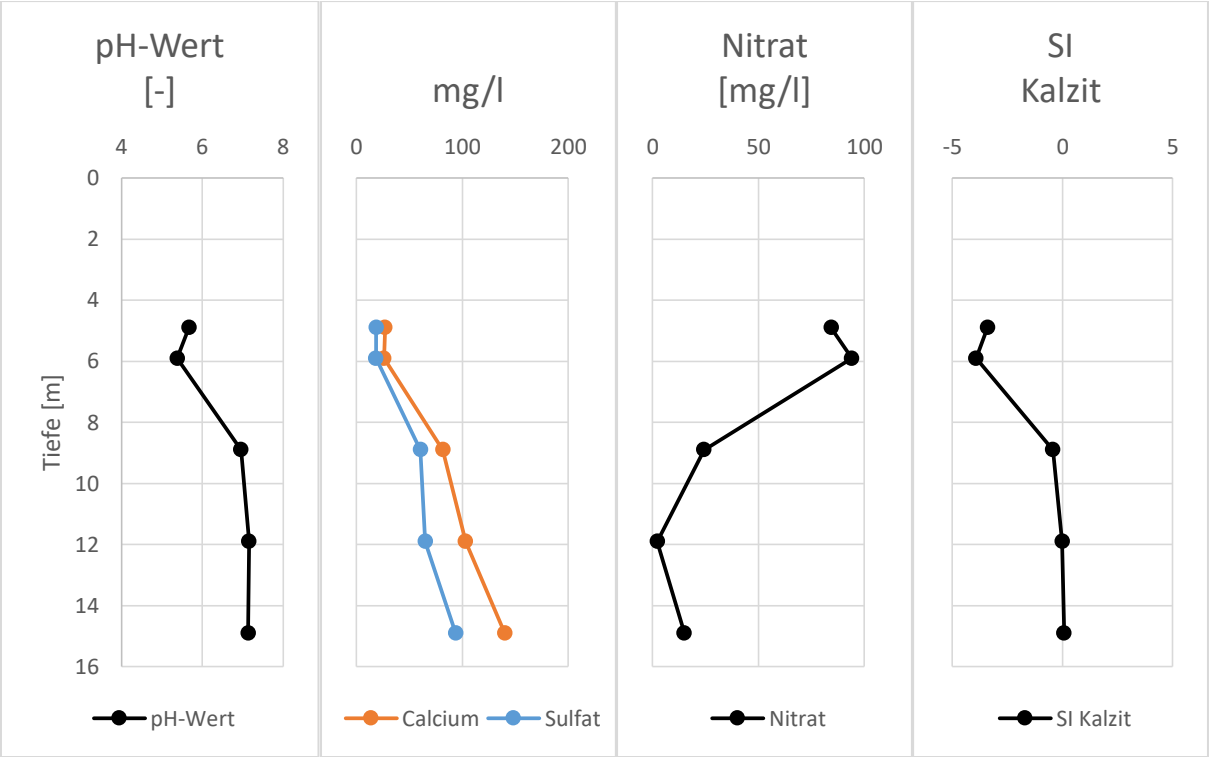

Abbildung 51: tiefenspezifische Verteilteilung des pH-Wertes und von Calcium, Sulfat, Nitrat (HygrisC) und der SI Kalzit (mit Phreeqc berechnet).

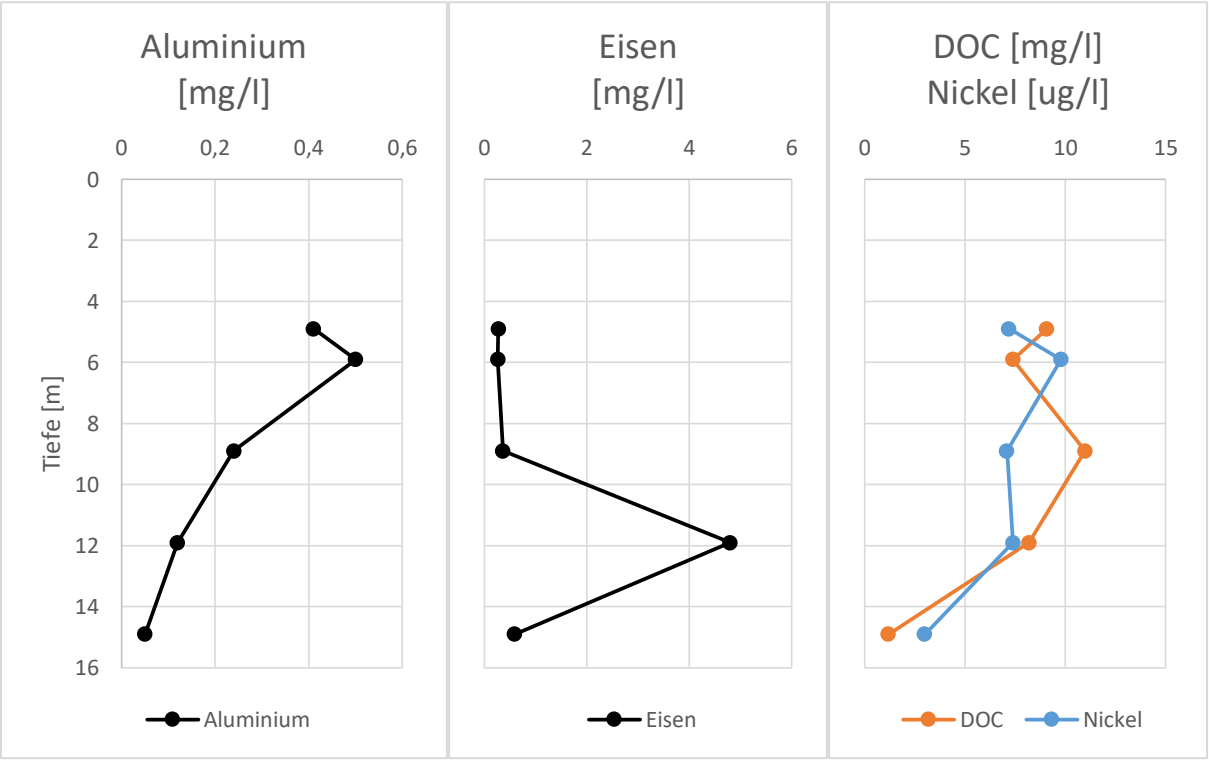

Abbildung 52: tiefenspezifische Verteilung von Aluminium, Eisen und Kalium

Abbildung 51 zeigt den pH-Wert, die Kalzium-, Sulfat-, Nitratkonzentration und den SI von Kalzit gegenüber der Tiefe. Hier ist eine Versauerung bis mindestens 5,9 Meter vorhanden. Bis 5,9 Metern steigen weder Sulfat- noch Kalzitkonzentrationen, und auch Nitrat wird bis zu dieser Tiefe nicht abgebaut (Abbildung 51). Zusätzlich ist der Sättigungsindex von Kalzit bis 5,9 Metern im Bereich von -4, was zeigt, dass das Wasser kalkagressiv ist. Dies zeigt, dass hier sämtlicher Pyrit und auch Kalk abgebaut wurden und nitrathaltiges Wasser nachgesickert ist. Es findet hier also kein Nitratabbau statt, oder es kommt mehr Nitrat nach, als abgebaut wird. Die signifikante Erhöhung der Aluminiumkonzentration bis zu dieser Tiefe lässt sich auf den niedrigen pH-Wert zurückführen. So ist ein pH-Wert von 5,38 bei 5,9 Meter Tiefe zwar noch nicht in einem Bereich in dem Aluminiumhydroxide als Puffer fungieren können (Abbildung 5 und Abbildung 6), allerdings können Illit und andere Tonminerale durch den niedrigen pH-Wert angegriffen werden. Auch ein Aluminiumeintrag aus den hangenden Podsolböden ist möglich. Leider ist eine genauere Klärung nur anhand der Daten nicht möglich. Bis 14,9 Meter Tiefe sinkt die Aluminiumkonzentration wieder. Wahrschenlich fällt es nach und nach als Aluminiumhydroxid aus (bspw. Formel VIII von rechts nach links) und setzt so Protonen frei. Dies wird allerdings durch das vorhandene Kalzitinventar abgepuffert (Formel VII).

Der Umstand, dass die Nitratkonzentration bis 11,9 Meter Tiefe abnimmt, zeigt, dass bis zu dieser Tiefe Prozesse aktiv sind, die das Nitrat abbauen, als Folge dessen aber auch Protonen frei werden, die anschließend durch das vorhandene Kalzit abgepuffert werden (Formel VI). Dieser Bereich scheint zumindest bis 11,9 Meter Tiefe zu reichen. Die immer stärker erhöhten Sulfatkonzentration über die gesamte Grundwasserleiterstrecke zeigt, dass Pyritoxidation stattfindet. Die Nickelkonzentration ist bis 12 Meter Tiefe zwischen 7 und 8 ug/l erhöht, während die DOC-Konzentration im selben Bereich zwischen 7 und 8 mg/l liegt. Dies spricht dafür, dass in diesen Bereich Pyrite abgebaut werden, aber auch heterotrophe Denitrifikation stattfindet. Der Eisenpeak bei 11,9 Metern Tiefe (Abbildung 52) deutet auf einen niedrigen pe-Wert hin. Gedeckt wird diese Annahme durch eine erhöhte Ammoniumkonzentration (nicht dargestellt), kombiniert mit einer Nitratkonzentration, die unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Dies lässt die Annahme einer Redoxfront in diesen Bereich zu. Möglicherweise ist der Grundwasserkörper auch bereits bis 11,9 Meter Tiefe versauert. Die bis dahin bei über 5 ug/l liegende Nickelkonzentration lässt erahnen, dass in diesem gesamten Bereich bereits einiges an Pyrit gelöst wurde und als Folge gelbliche Eisenhydroxide ausgefällt wurden.

Nickel kann zu bestimmten Anteilen im Pyrit gebunden sein und durch die Auslösung des Pyrits mobil werden und somit ein Zeichen von Pyritoxidation sein. (Siehe Beispiel 2.1 Mönchengladbach-Rasseln Seite 11) Zur genauen Verifizierung dieser Thesen sollte der Grundwasserleiter unterhalb und oberhalb der Versauerungsfront auf Pyrit und die im Pyrit vorhanden Schwermetalle untersucht werden. Ebenfalls sollte geprüft werden, wie viel Aluminium innerhalb dieser zwei Zonen im Sediment vorhanden ist. Auch Extraktionsversuche mit Ascorbinsäure wie in Kapitel 3.3 sind sinnvoll.

5.1.4 769 ML Pavenst

Eine weitere Multilevel-Messstelle innerhalb dieses Gebietes ist 769 ML Pavenst. Sie befindet sich unmittelbar westlich von Gütersloh. Die Luftaufnahme von dieser Messstelle zeigt zwar ein großes Waldgebiet. Dennoch sollte dieses keinen allzustarken Einfluss auf die Messtelle haben, da das Wasser von Nordost kommend in südwestliche Richtung fließt. Die Messtelle selbst verfügt über vier Entnahmetiefen und ist eine Landesmessstelle. Die untersuchte Probe entstammt vom 29.09.2015.

Das Schichtenverzeichnis (Abbildung 54) lässt leider keine hydrogeochemischen Rückschlüsse auf eventuell stattfindende Prozesse zu, da eine detailliertere Gesteinsansprache fehlt. Allerdings kann dieser Grundwasserleiter als relativ homogen betrachtet werden, wenn es um die Abwärtsbewegung einer Versauerungsfront bzw. des Nitrats geht.

Abbildung 53: Luftaufnahme und Grundwassergleichenplan 769 ML Pavenst. Entnommen aus HygrisC

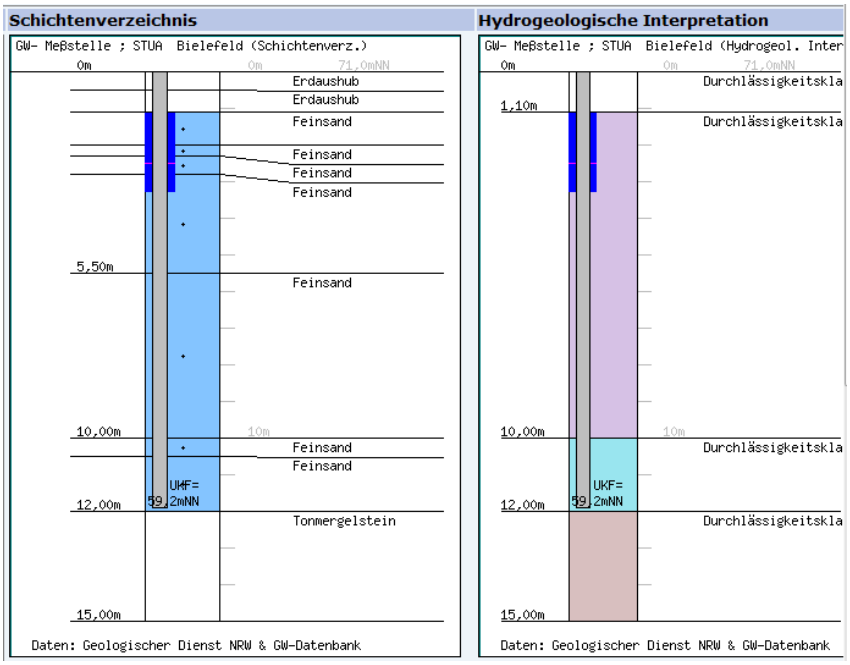

Abbildung 54: Schichtenverzeichnis Messstelle 178 ML (HygrisC)

Innerhalb dieser Multilevelmessstelle ist eine Versauerungsfront sichtbar. So wechselt der pH-Wert zwischen 7 Meter Tiefe und 9 Meter Tiefe von 5,8 zu 6,8 (Abbildung 55). Die Versauerungsfront scheint hierbei nicht vollständig mit dem Aluminium und Eisenkonzentrationen zu korrelieren. Diese sind lediglich an der Oberfläche erhöht und bei sämtlichen tieferen Messniveaus im Bereich der Nachweisgrenze (Abbildung 55). Dies lässt darauf schließen, dass aus der ungesättigten Zone Eintrag von Aluminium und Eisen erfolgt. Möglicherweise ist die Versauerung in der ungesättigten Zone derart vorangeschritten, dass Aluminium und Eisenhydroxide gelöst werden. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass Pyrite oberhalb der Versauerungsfront oxidiert wurden und innerhalb der Versauerungsfront oxidiert werden. Indiz hierfür ist die auf sämtlichen Messleveln erhöhte Sulfatkonzentrationen von mindestens 55 mg/l (Abbildung 56). Auch das im versauerten Bereich erhöhte Sulfat/Chlorid-Verhältnis von 0,8 liegt spricht für Pyritoxidation (Abbildung 55) (Cremer 2016). So hat Cremer (2002) angegeben, dass anhand des Verhältnisses von Sulfat zu Chlorid in mmol/l geprüft werden kann, ob Pyritoxidation stattfindet oder nicht. Chlorid kann als Tracer für Düngemittel genutzt werden, da es konservativ transportiert wird und gemeinsam mit Nitrat auf Feldern aufgetragen wird. Sulfat wird bedingt durch die Pyritoxidation (Formel IV) freigesetzt. Das durch Pyritoxiation freigesetzte Eisen wurde wahrscheinlich unmittelbar durch Kalzit abgepuffert und ausgefällt. So wird Kalzit abgebaut und Eisenhydroxid gebildet. Indiz hierfür ist die ebenfalls hohe Konzentration von mindestens 50 mg/l an Kalzium (Abbildung 56). In etwa parallel zum pH-Wert verläuft der mit Phreeqc errechnete Sättigungsindex von Kalzium. Durch das Fehlen von Kalzit steigt die Kalkagressivität des Wassers, was sich mit SI-Werten von unterhalb von -2 äußert. Bei 9 m Tiefe erholt sich der SI wieder, hat allerdings nicht den Nullpunkt erreicht. Ein Zeichen für den zum Zeitpunkt der Messung aktiven Abbau von Pyrit und Kalzit ist die Erhöhung der Sulfat- und der Kalziumstoffkonzentrationen ab einer Tiefe von spätestens neun Metern. Wahrscheinlich findet vor allem Pyritoxidation unter Nitratüberschuss (Formel

IV) statt. Als Folge sinkt die Nitratkonzentration erst in der Tiefe signifikant, da sämtliche Abbaumechanismen oberhalb der Versauerungsfront aufgebraucht wurden und erst im Bereich der aktiven Versauerungsfront von etwa sieben Meter bis mindestens neun Metern Nitrat effektiv abgebaut werden kann.

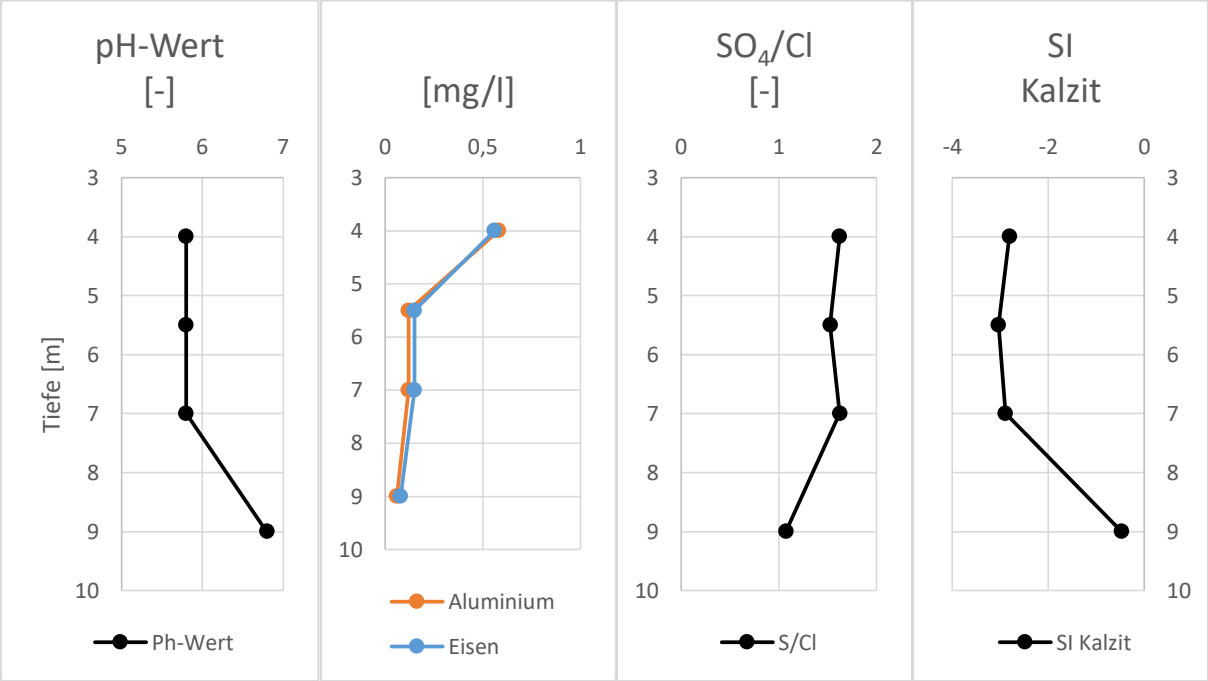

Abbildung 55: pH-Wert, Aluminium-, Eisenkonzentrationen, Sulfat-Chloridverhältnis und der SI von Kalzit in 769 ML Pavenst. (Aus Hygrisc und zum Teil per Phreeqc berechnet)

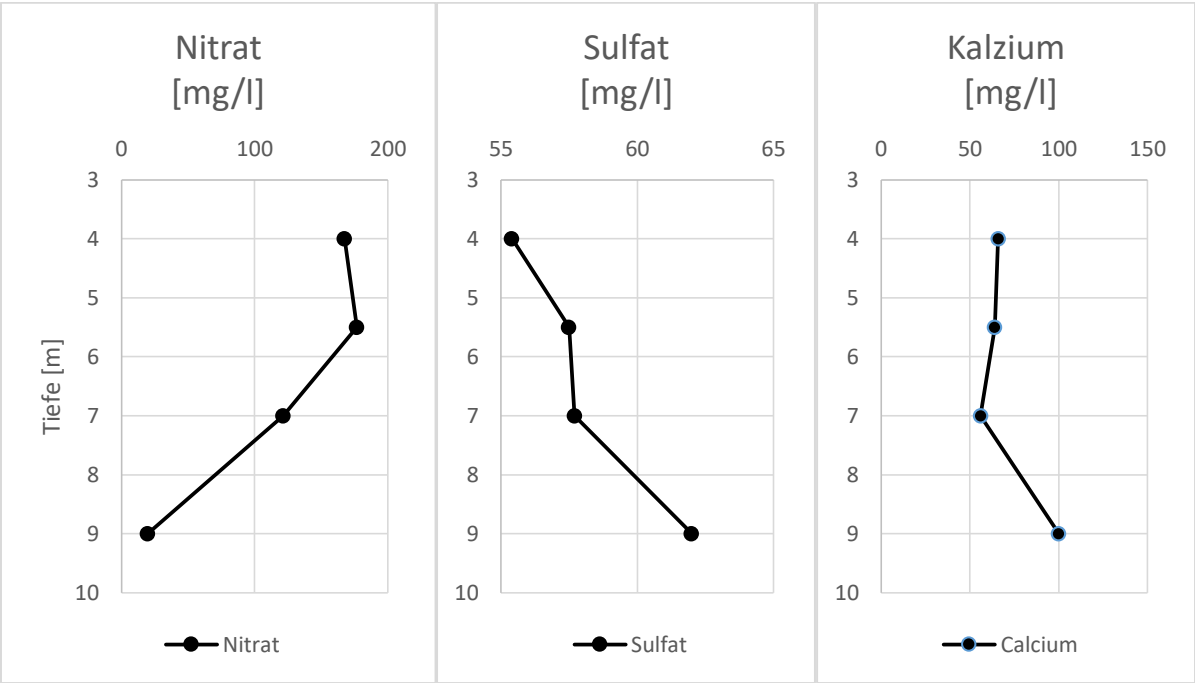

Abbildung 56: Nitrat-, Sulfat- und Kalziumkonzentrationen in mg/l der Messstelle 769 (HygrisC)

Nickel und Cadmium liegen in den Bereichen, die am stärksten versauert sind mobil vor und korellieren dabei eng miteinander, außerdem korellieren diese ebenfalls mit dem pH-Wert. Die wesentlich höhere Nickelkonzentration hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass Nickel geogen wesentlich häufiger vorkommt als Cadmium. In Bezug auf Versauerung verhalten sich beide Stoffe im Sorptionsverhalten relativ ähnlich (siehe Abbildung 2), was für eine sorptive Bindung beider Elemente spricht. Hierbei überschreitet die Nickelkonzentration in 5,5 Metern Tiefe den Geringfügigkeitsschwellenwert von 14 ug/l. Der Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,5 ug/l von Cadmium wird nicht erreicht.

Es ist unklar ob Nickel und Cadmium im Pyrit vorhanden waren, oder möglicherweise adsorptiv an Tonmineralen und Hydroxiden vorliegen. Extraktionsversuche können hier Abhilfe schaffen.

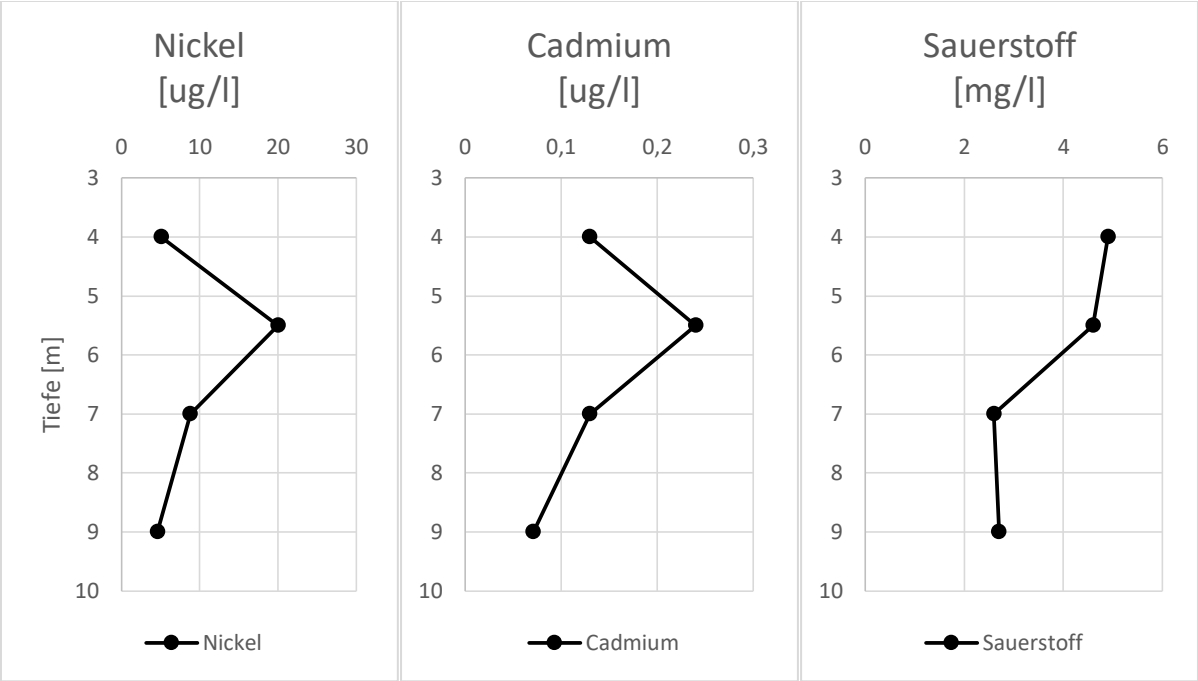

Abbildung 57: Nickel und Cadmiumkonzentrationen in ug/l und Sauerstoff in mg/l der Messstelle 769 (HygrisC)

Die Mobilisierung des Nickels und Cadmiums wird bedingt durch den anthropogenen Nitratüberschuss als anthropogen verursacht betrachtet. Weniger oder kein Stickstoffeintrag hätten lediglich eine Versauerung der unmittelbaren Grundwasseroberfläche durch Nitrifikation verursacht und nicht bis in neun Meter Tiefe gereicht.

Um eine weitere Versauerung und das Verstärken der Schwermetallmobilität zu verhindern, sollten die Felder im Einzugsgebiet gekalkt und weniger mit stickstoffhaltigen Düngemitteln beaufschlagt werden. Zu weiterführenden Untersuchungen könnte eine weitere ML-Messstelle in unmittelbarer Nähe abgeteuft werden. Diese sollte ein ganzes Stück unter die Versauerungsfront gebohrt werden. Aus der Bohrung könnten zusätzlich Gesteinsanalysen angefertigt werden um zu prüfen wie Cadmium und

Nickel unterhalb und oberhalb der Versauerungsfront gebunden sind und wie gegebenenfalls weitere Metalle und Halbmetalle in dem Grundwasserleiter gebunden sind.

5.2 Sennesande; 3_09

5.2.1 Überblick

Der folgende Grundwasserkörper wurde bereits unter den Beispielen in Kapitel 2.3 behandelt. Dieser befindet sich nordöstlich von den Niederungen der Ems. Hierbei handelt es sich um einen Porengrundwasserleiter, der aus quartären Lockergesteinen aufgebaut ist. Seine Fließrichtung ist von Nordost nach Südwest. Bedingt durch den im Nordosten steil aufragenden Teutoburger Wald verfügt dieser Grundwasserkörper über steile Grundwassergradienten und folglich relativ hohe Fließgeschwindigkeiten. Die Durchlässigkeiten werden als mäßig bis mittel beschrieben. Teilweise wird das Grundwasser durch die Überlagerung einer Grundmoräne geschützt. Die Grundwassersohle besteht aus Tonmergelstein. Die Flurabstände reichen von 1 bis 10 Meter. Laut Elwas besteht der Großteil der Böden aus Sand, was dafür spricht, dass ein eigentlicher Boden nicht vorhanden ist, und das Material, welches auch den Grundwasserleiter darstellt, bis zur Oberfläche aufschließt. (Quelle: HygrisC, Angaben zu Senne)

Abbildung 58: Lokalisation Sennesande

Zur weiteren Untersuchung wurden drei Plots erstellt, welche die Situation innerhalb des Grundwasserkörpers beleuchten (Abbildung 59 bis Abbildung 61). Es sind Plots von pH-Wert, Aluminium- und Nitratkonzentration. Hierbei handelt es sich um Mittelwerte aus HygrisC aus den Jahren 2010 bis 2015. Aus dem Datensatz zu dem Grundwasserkörper der Senne wurden dabei 136

Werte entfernt, da entweder ein pH-Wert, oder aber eine Aluminiumkonzentration fehlte. So verblieben nur noch 24 Werte für die Diagramme. Beim überwiegenden Anteil fehlte der pH-Wert, was ein schlechtes Zeichen für die Datenlage innerhalb dieses Grundwasserkörpers zumindest innerhalb von HygrisC ist. Das erste Diagramm zeigt einen Plot von Nitrat auf der Y-Achse gegen Aluminium auf der X-Achse (Abbildung 59). Dabei fällt auf, dass keine Regelmäßigkeiten erkennbar sind. Es ist einfach eine kleine Ansammlung von überwiegend geringen Werten, die nur einige wenige Ausreißer haben.

Die darauffolgende Abbildung 60 zeigt die Beziehung zwischen dem pH-Wert und Nitrat. Dort sind ebenfalls keine Trends erkennbar. So ist die Nitratkonzentration bis auf zwei Werte im unteren pH-Bereich recht gering und verteilt sich auf pH-Werte zwischen 8 und 5. Wahrscheinlich wäre das Diagramm mit mehr pH-Werten aussagekräftiger.

Die abschließende Abbildung 61 zeigt die Aluminiumkonzentration auf der X-Achse und den pH-Wert auf der Y-Achse. Hier ist der überwiegende Anteil der Werte im Bereich von pH 6,25 bis 8. Dort ist dieser Grundwasserkörper kaum von Aluminiummobilität betroffen. Unterhalb dieser pH-Werte hingegen ist, wie aus den vorherigen Kapiteln entnehmbar, viel Aluminium mobil. Obwohl sich dies mit der Analyse zum vorherigen Grundwasserkörper deckt, wären mehr Daten für diesen Grundwasserkörper sinnvoll.

Innerhalb der vorhandenen Daten hängt die Versauerung offenbar nicht so stark vom Nitrateintrag ab, dennoch zeigt der letzte Plot, dass die Aluminiumkonzentration pH-sensitiv bleibt. Aufgrund mangelnder Daten kann diese Interpretation nicht für den gesamten Grundwasserkörper gelten. Hierzu müssten weitere pH-Daten vorliegen.

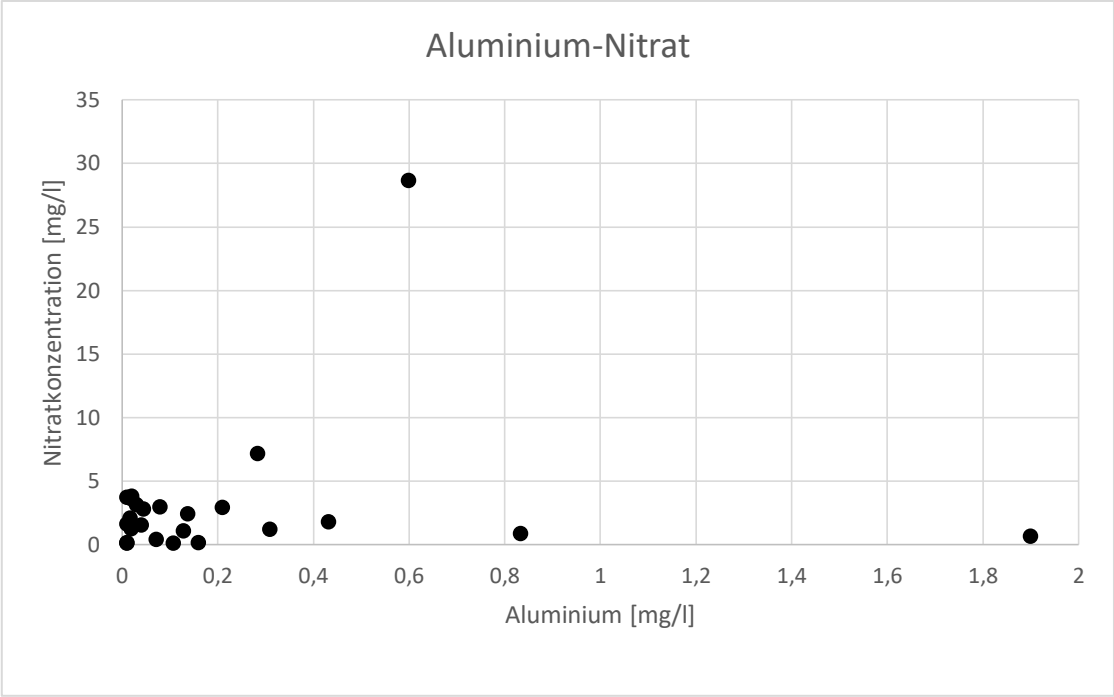

Abbildung 59: Mittelwerte der Aluminiumkonzentration in mg/l gegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

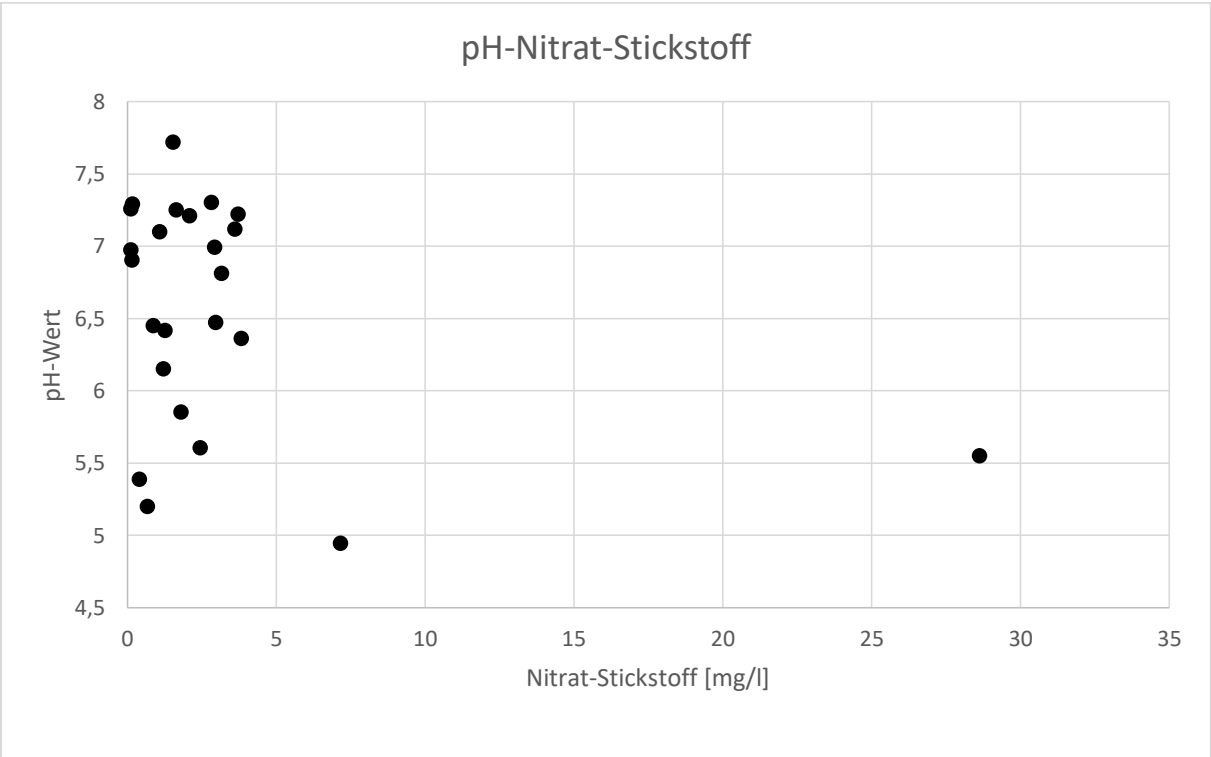

Abbildung 60: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

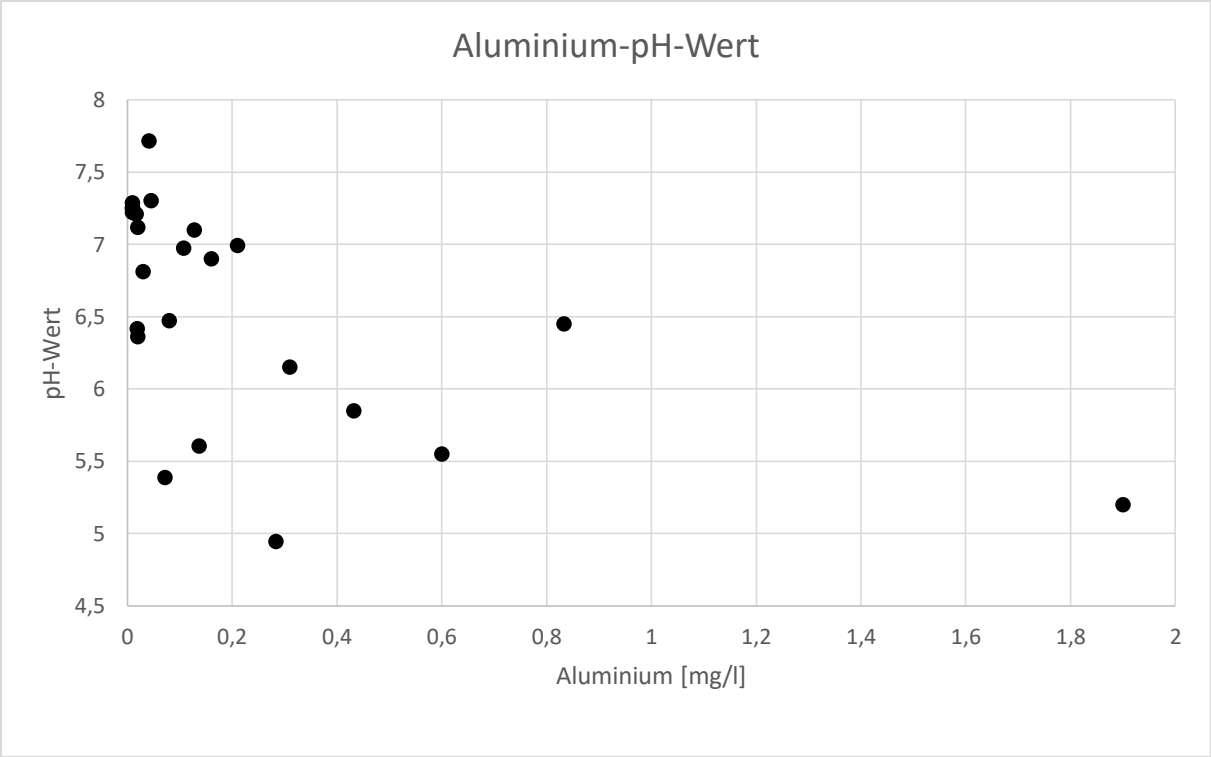

Abbildung 61: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

5.2.2 Statistischer Überblick

Auch für diesen Grundwasserkörper wurden Kruskal-Wallis Tests durchgeführt. Dabei wurden wieder die Mittelwertdaten von 2010 bis 2015 genutzt und die Tests wurden erneut in Bezug auf Nutzung im Einzugsgebiet der jeweiligen Brunnen durchgeführt. Die Funktion des Kruskal-Wallis Tests wird in Kapitel 5.1.2 erklärt.

Zwar liegen für diesen Grundwasserkörper insgesamt 161 Brunnen vor, allerdings wurden etliche Parameter entweder über viele Jahre nicht eingetragen, oder aber sie wurden nie im Labor untersucht. Zusätzlich hat der überwiegende Anteil der Brunnen Wald im Einzugsgebiet. Grund für die unterschiedliche Messbrunnenverteilung liegt wahrscheinlich an der Landnutzung innerhalb des Grundwasserkörpers. Zusätzlich läuft möglicherweise ein Großteil der Grundwasserneubildung zur Trinkwasserversorgung über die Waldgebiete ab. So ist tatsächlich ein Großteil der Fläche durch Wälder abgedeckt (Abbildung 62). Eine weitere Auswertung mit dem WRRL Messnetz könnte sinnvoll sein.

Dennoch wurden diese statistischen Tests und Boxplots erstellt, wobei nur eine kleine Auswahl an Boxplots gezeigt und interpretiert wird, da bei etlichen Parametern weniger als 5 Brunnen pro Oberflächennutzung (außer bei Wäldern) zur Verfügung standen.

Im folgenden Absatz werden die Resultate dieses Tests kurz beschrieben, und im Anschluss einzelne Parameter in Kombination mit Boxplots interpretiert. Sowohl der Test, als auch die Boxplots wurden mit IBM SPSS Statistics 22 erstellt oder durchgeführt. Insgesamt ist hier der überwiegende Anteil der

Kruskal-Wallis Tests negativ ausgefallen (bis auf Cadmium und Aluminium). Die Boxplots wiederum passen in die nun folgenden Interpretationen. Auch wenn der überwiegende Anteil der Kruskal-Wallis Tests negativ ausfiel, besitzen die dazugehörigen Boxplots genug Aussagekraft um zu widerlegen, dass bedingt durch die negativen Tests keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten der Nutzung vorliegen (mit Ausnahme Sulfat). Details hierzu folgen nun in den Absätzen zu den jeweiligen Boxplots.

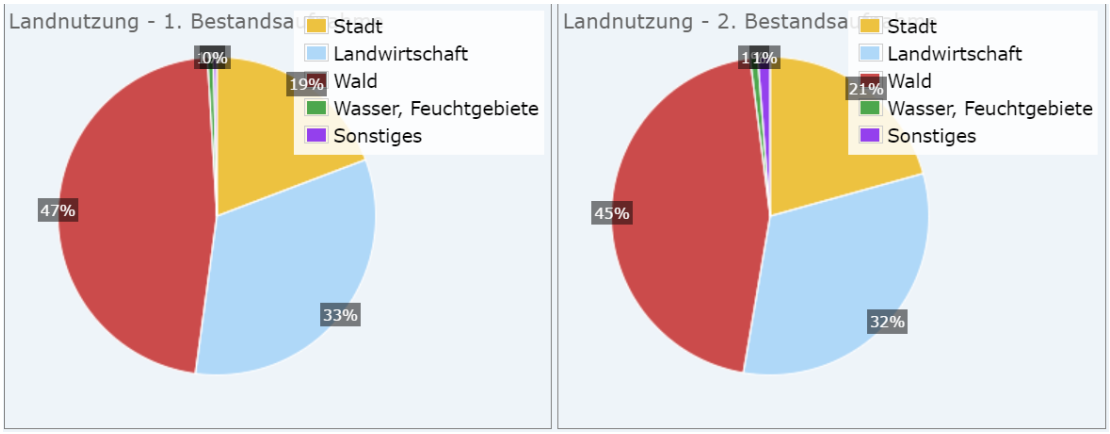

Abbildung 62: Bestandsaufnahmen zum Grundwasserkörper Sennesande. Entnommen aus HygrisC.

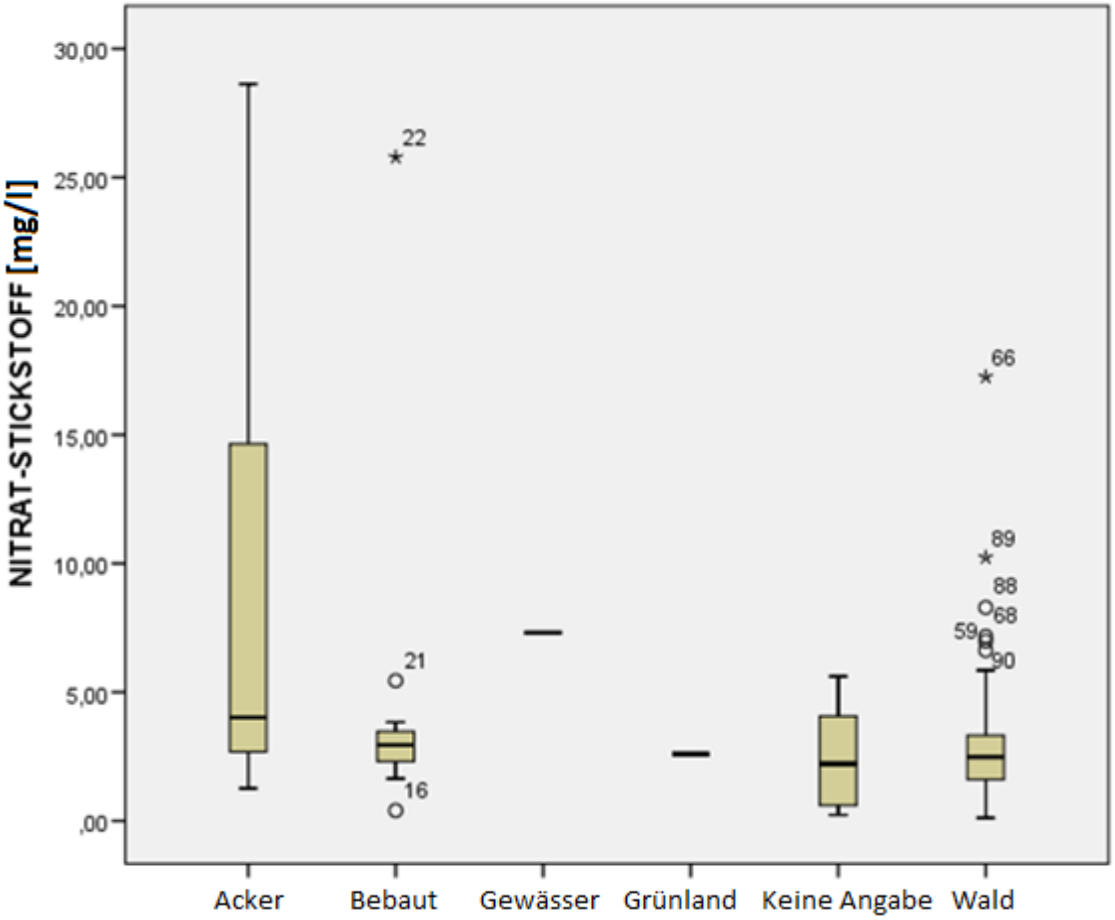

Abbildung 63: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zu Nitrat-Stickstoff in mg/l. Der Kasten selbst markiert den Bereich der 50% mittleren Werte, was die Werte zwischen dem 25% und dem 75% Perzentil sind. Der Strich in der Mitte dieser Box markiert den Median. Der horizontale Strich der noch mit der Box verbunden ist zeigt den höchsten Wert, der noch nicht als Ausreißer gilt. Sämtliche Punkte oberhalb der jeweiligen Box werden als Ausreißer betrachtet.

Die erste Abbildung (Abbildung 63) zeigt den Plot zu Nitratstickstoff in Bezug auf Nutzung im Einzugsgebiet. Sowohl Grünland, als auch Gewässer verfügen lediglich über einen Brunnen und werden deshalb nicht weiter behandelt. Der Nitrateintrag auf Äckern ist insbesondere im 75. Perzentil erhöht gegenüber den anderen Nutzungsformen, und auch der Mittelwert ist dort am höchsten. Die Wälder haben zwar insgesamt einen niedrigeren Mittelwert, zeigen allerdings viele Ausreißer nach oben, welche sich auf den Auskämmungseffekt zurückführen lassen [11]. Der Ausreißer unterhalb einer bebauten Fläche lässt die Annahme zu, dass dort ein Leck in der Abwasserkanalisation vorhanden ist und, dass das so verschmutzte Wasser den Messbrunnen erreicht. Auch Kleingärtner können für diese Ausreißer verantwortlich sein

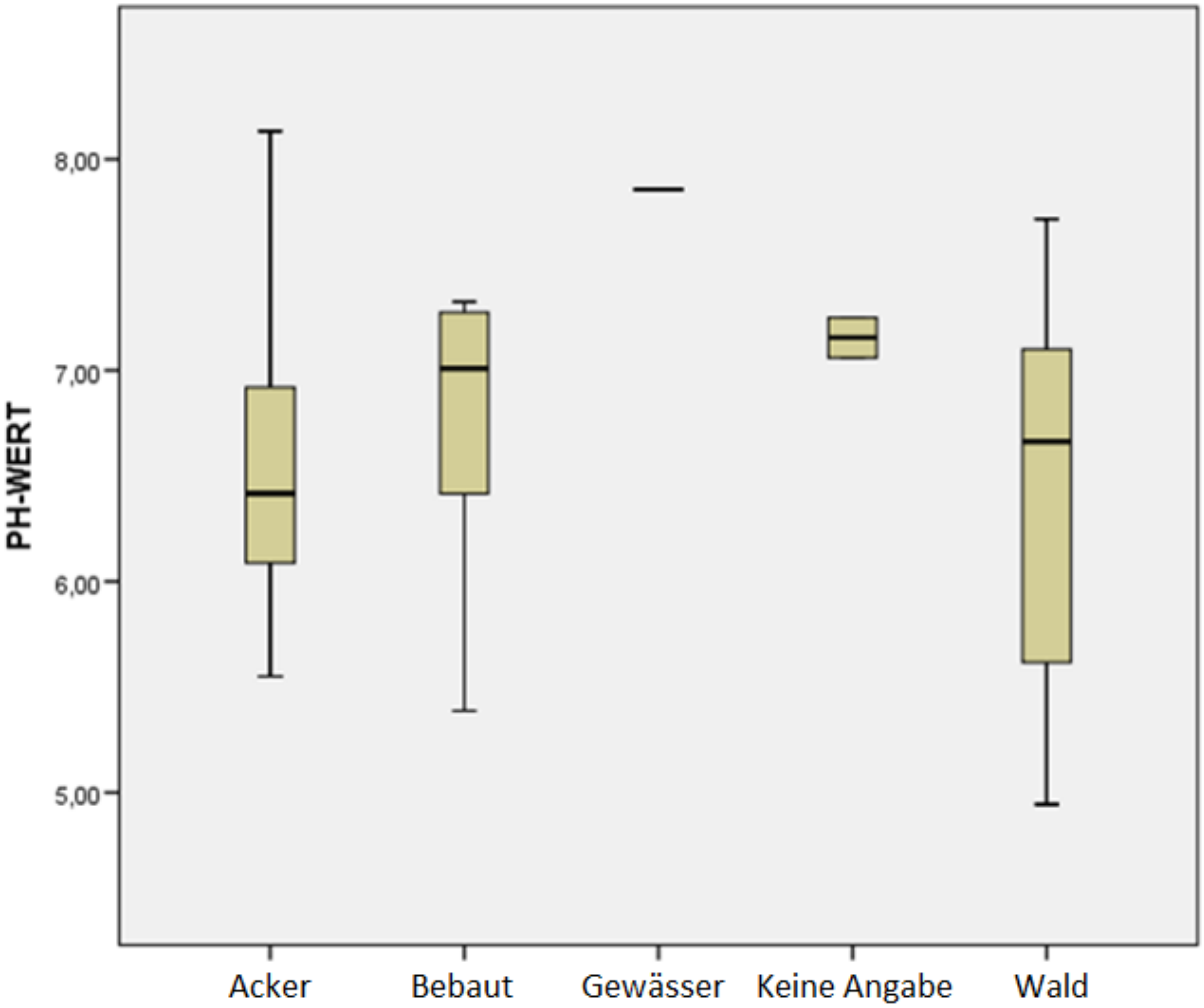

Abbildung 64: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zum pH-Wert.

Die zweite Abbildung 64 zeigt, dass sowohl die pH-Werte der Äcker als auch die der Wälder einen abgesenkten pH-Wert haben. Bebaute Gebiete eignen sich hier als Beispiel für einen unbeeinflussten Grundwasserkörper. Mit einem pH-Wert von über 7 im Mittel zeigt diese Nutzung hinreichend, dass der pH in Wäldern und auf Äckern negativ beeinflusst wird. Möglicherweise würde der Kruskal-Wallis Test positiv ausfallen, würden die pH-Werte delogarithmiert werden und die absolute H^+-Konzentration benutzt werden. Auch ein ausgewogenes Messnetz über alle Nutzungsarten könnte die Qualität der Ergebnisse erhöhen.

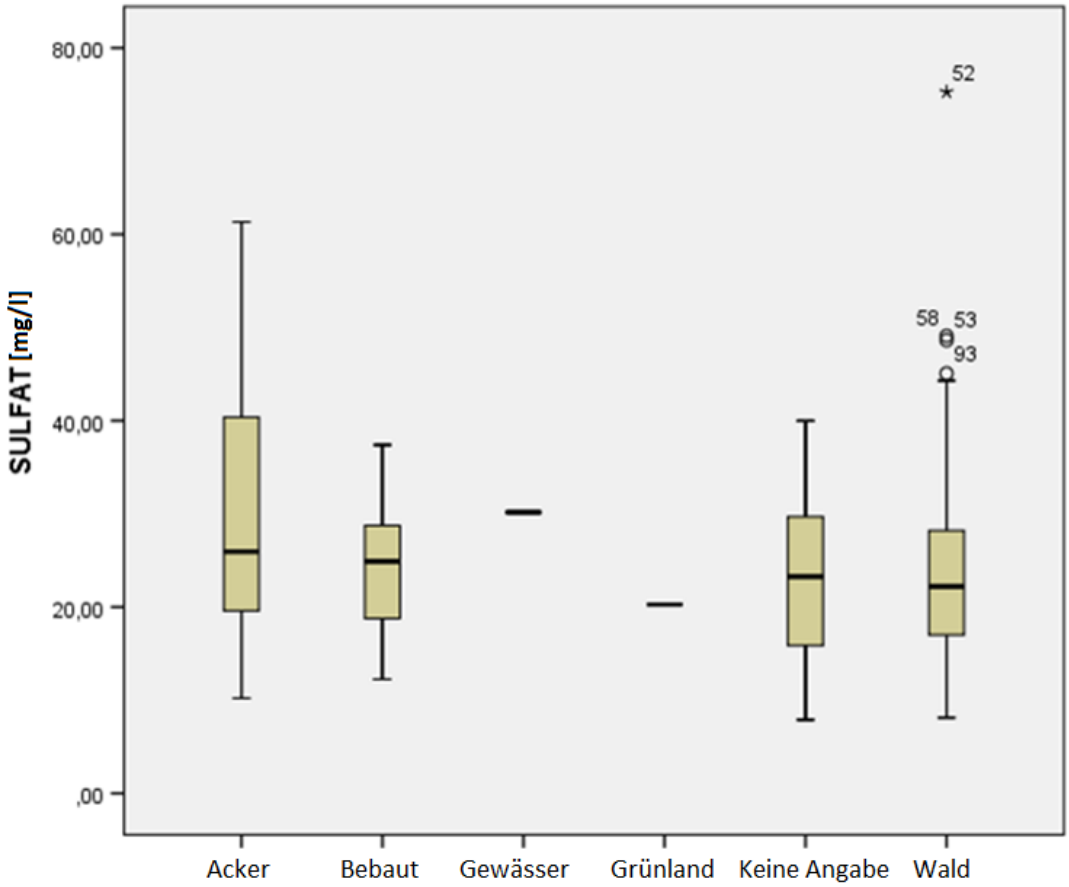

Abbildung 65: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zu Sulfat in mg/l.

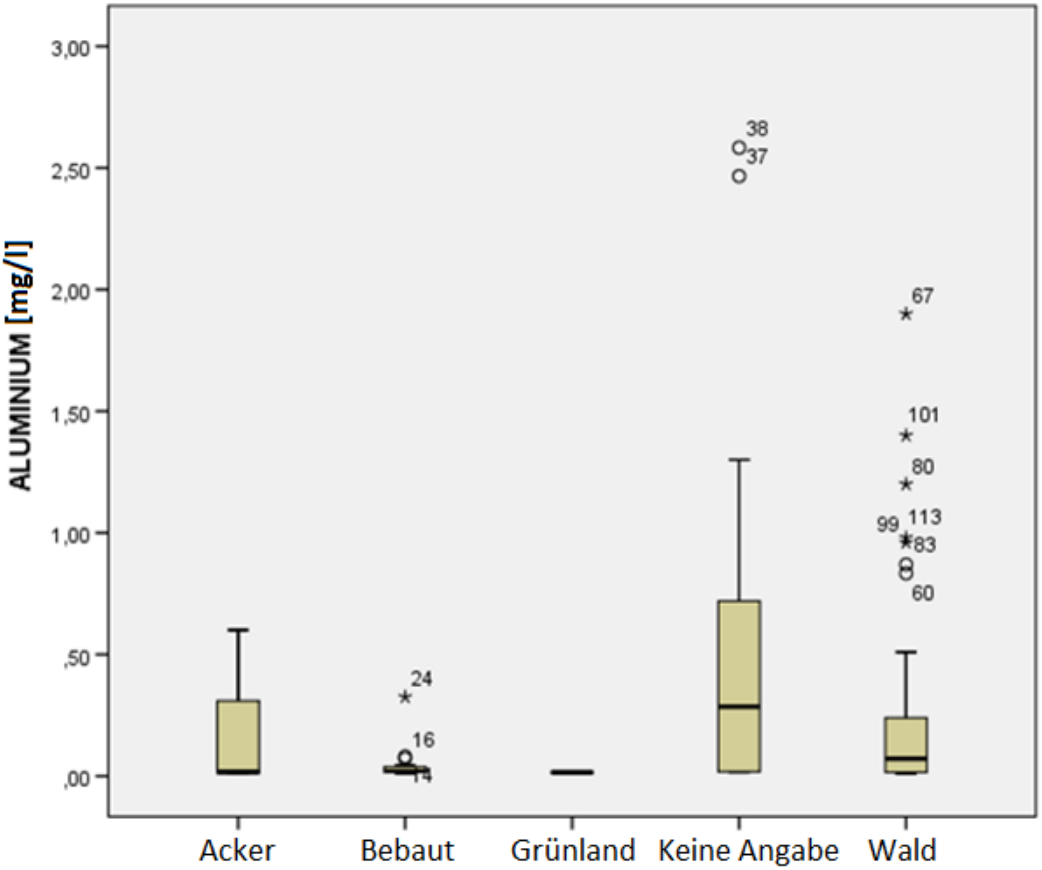

Abbildung 66: Boxplot zum Grundwasserkörper der Sennesande zu Aluminium in mg/l

Abbildung 65 zeigt den Boxplot für die Sulfatkonzentration in mg/l nach Nutzung im Einzugsgebiet. Auch hier sind wieder Gewässer und Grünland unterrepräsentiert und werden von daher nicht weiter behandelt. Insgesamt hebt sich hier allerdings keine Nutzungsform sonderlich stark von der anderen ab. Das legt nahe, dass kein Pyrit für den Nitratabbau zur Verfügung steht. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Prof. Dr. Wisotzky (2011), die in Kapitel 2.3 beschrieben wurden.

Der letzte Plot zeigt die Verteilung von Aluminium in Bezug auf die Nutzung im Einzugsgebiet. Auch hier können die bebauten Flächen als Nullmaß genutzt werden, da dort 14 Brunnen Werte aufweisen. Insgesamt ist die Konzentration innerhalb der Wälder am höchsten, Äcker sind hingegen nur in den 75. Perzentilwert erhöht, während der Mittelwert nicht sonderlich auffällt. Vermutlich wären die Ackerkonzentrationen weiter erhöht, wären mehr als vier Brunnen vorhanden. Die Wälder weisen auffallend viele Ausreißer auf, da 106 Brunnen hier über einen Aluminiumwert verfügen.

Insgesamt vermitteln die Boxplots den Eindruck, dass sowohl Äcker, als auch Wälder innerhalb dieses Gebiets von der Versauerung und somit von der Aluminiummobilität betroffen sind. Hierbei zeigt der hinreichende Nitrat-Datensatz für Äcker, dass hier ebenfalls wieder die Landwirtschaft für die erhöhten Nitratkonzentrationen sorgt.

5.2.1 178 ML

Die Messstelle 178 befindet sich im Nordwesten des Untersuchungsgebiets. Sie hat eine Teufe von etwa 20 Metern und besitzt vier Messniveaus. Die Messstelle wird vom LANUV betrieben und das Grundwasser strömt hier von Nordost nach Südwest. Die Messstelle befindet sich auf einer landwirtschaftlich geprägten Fläche (Abbildung 68). Das Bohrprofil (Abbildung 67) stammt von einem Brunnen aus der Nähe der Messstelle und eignet sich nicht für eine erste Interpretation von geochemischen Prozessen, da eine detailliertere Gesteinsansprache fehlt. Dennoch ist ersichtlich, dass die tieferen Bereiche des Grundwassers durch eine etwa 8 Meter mächtige Tonschicht geschützt werden. Diese Tonschicht ist innerhalb der eigentlichen Messstelle wahrscheinlich ebenfalls vorhanden, da zwischen 3 und 11,5 Meter weitere Messniveaus fehlen.

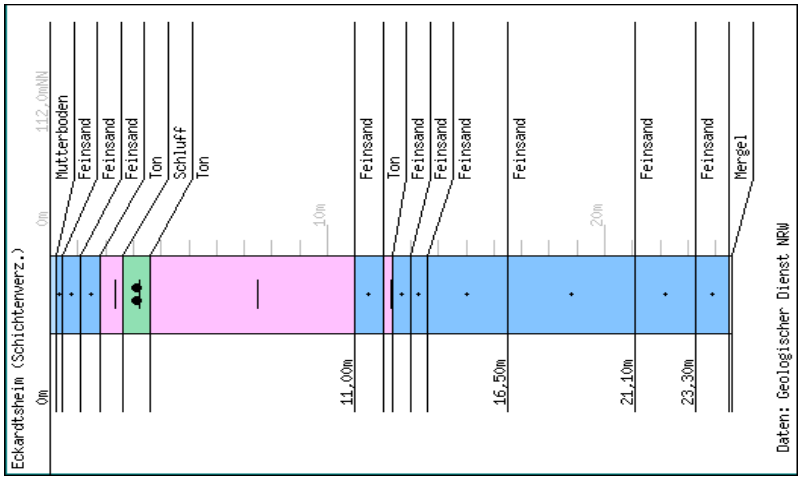

Abbildung 67: Schichtenverzeichnis eines Brunnens in der Nähe der Messstelle 178

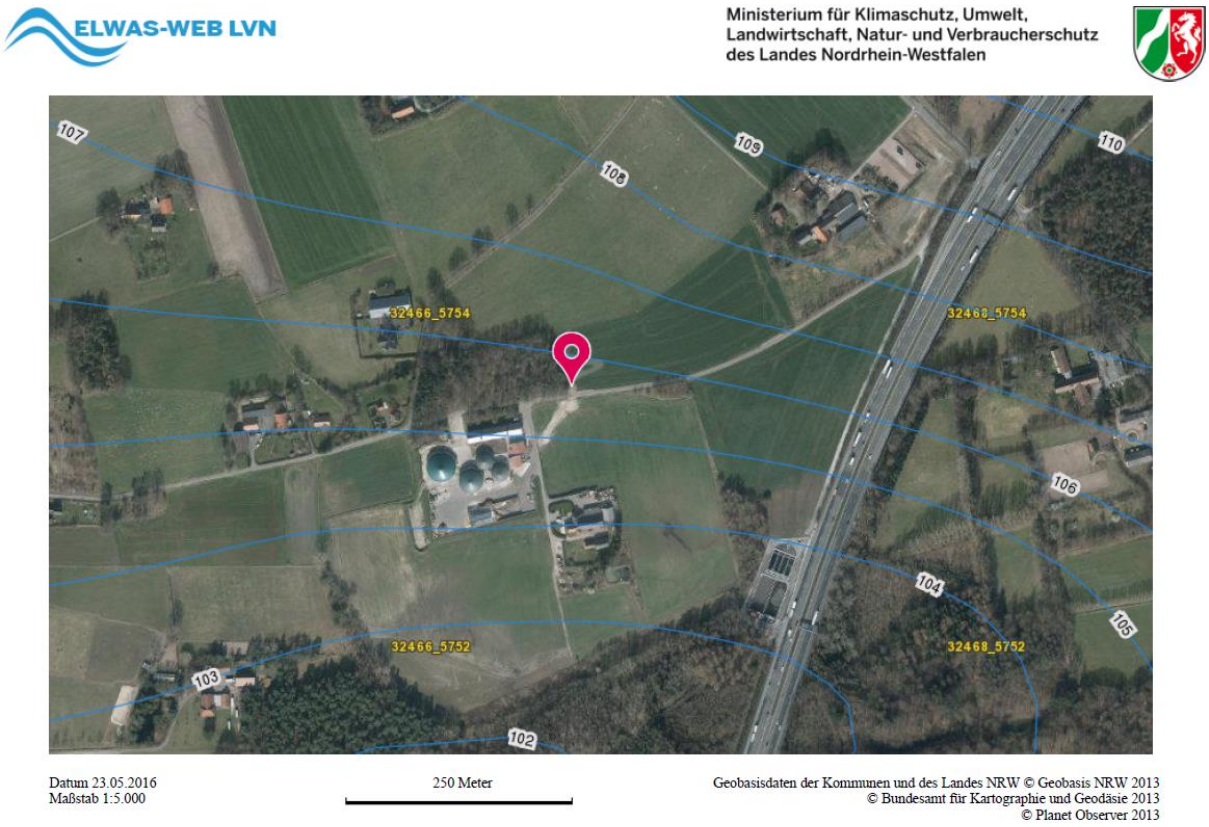

Abbildung 68: Luftaufnahme und Grundwassergleichen ML 178

Abbildung 69 bis Abbildung 71 zeigen hierbei die wesentlichen Parameter zu dem Grundwasser. Der pH-Wert steigt von 3 Metern bei etwa 5,6 nach unten hin kontinuierlich an bis er bei 19,5 Metern schließlich bei 8,1 liegt. Die Nitratkonzentration ist an der Oberfläche mit 115 mg/l am höchsten. Anschließend ist sie in 11,5 Metern Tiefe unterhalb der Nachweisgrenze und steigt anschließend wieder kontinuierlich an. Die Sulfatkonzentration ist unterhalb der Tonschicht gegenüber oberhalb der Tonschicht erhöht. Bei 11,5 Metern Tiefe ist die Sulfatkonzentration am höchsten.

Die in Abbildung 70 sichtbaren Diagramme zeigen die Konzentration von DOC, Eisen, Arsen, dem SO_4/Cl-Verhältnis und dem Sättigungsindex von Kalzit. Die DOC-Konzentration ist oberhalb der Tonschicht stark erhöht, während sie unterhalb dieser stark abnimmt. Das SO_4/Cl-Verhältnis ist oberhalb der Versauerungsfront bei etwa 0,5, unterhalb der Versauerungsfront macht es einen plötzlichen Sprung auf etwa 1,2 und sinkt nach unten hin wieder in Richtung 0,5. Sowohl die Eisen als auch die Arsenkonzentration sind überwiegend gering. Lediglich bei 11,5 Metern Tiefe ist ein starker Ausschlag sichtbar. Oberhalb der Tonschicht ist der Sättigungsindex von Kalzit mit einem Wert von unter -3 sehr negativ und folglich kalkagressiv, während der Sättigungsindex unterhalb der Tonschicht einen Sprung auf über -0,5 und bei 19,5 Metern Tiefe schließlich positiv wird.

Die in der finalen Abbildung (Abbildung 71) sichtbaren Aluminium- und Cadmiumkonzentratiowsind lediglich am obersten Messniveau erhöht. Die Kalziumkonzentration nimmt von der Oberfläche mit etwa 37 mg/l nach unten auf 82 mg/l gleichmäßig zu.

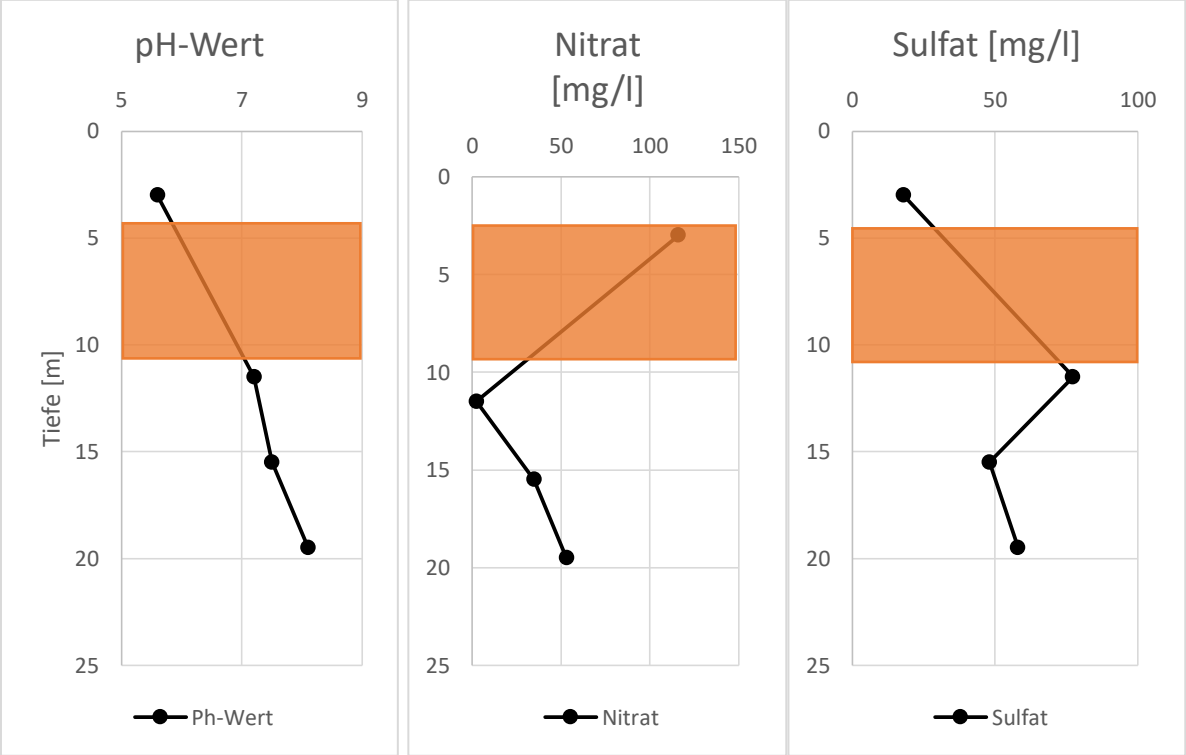

Abbildung 69: Tiefenspezifische Konzentrationen von pH, Nitrat und Sulfat (HygrisC). Eine mögliche Tonschicht ist orange markiert.

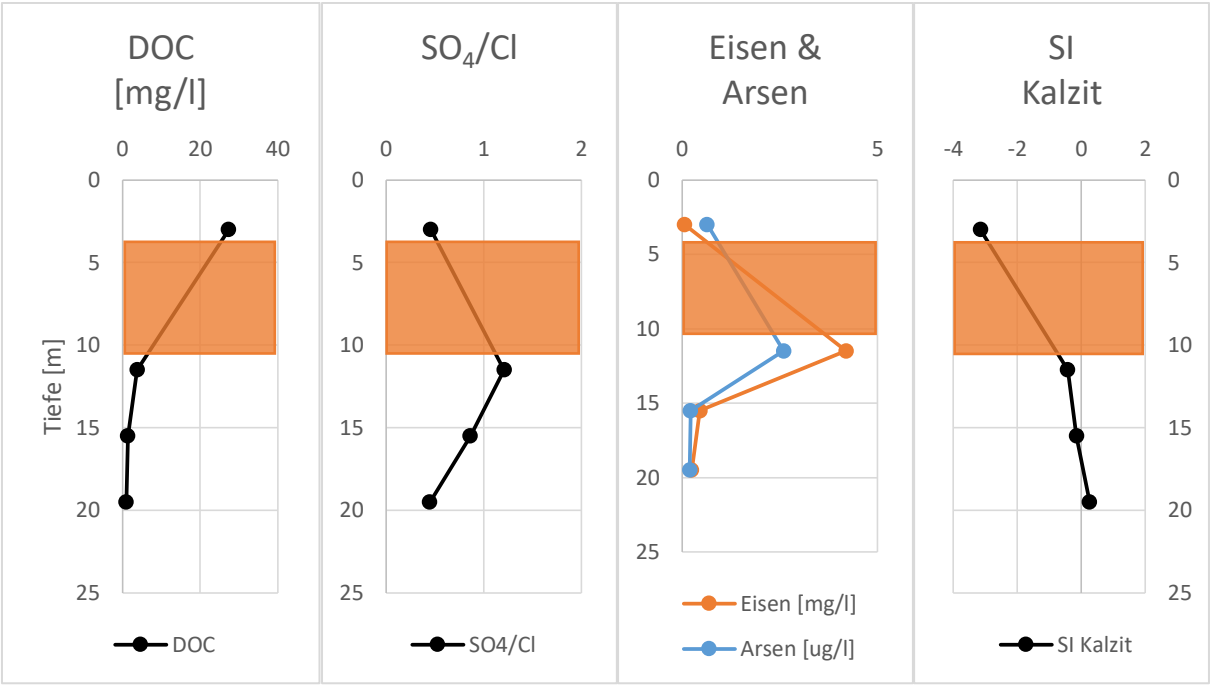

Abbildung 70: Tiefenspezifische Konzentration an gelösten organischen Kohlenstoff, Eisen, Arsen, SO_4/Cl-Verhältnis und Sättigungsindex von Kalzit (Aus HygrisC und berechnet mit Phreeqc). Eine mögliche Tonschicht ist orange markiert.

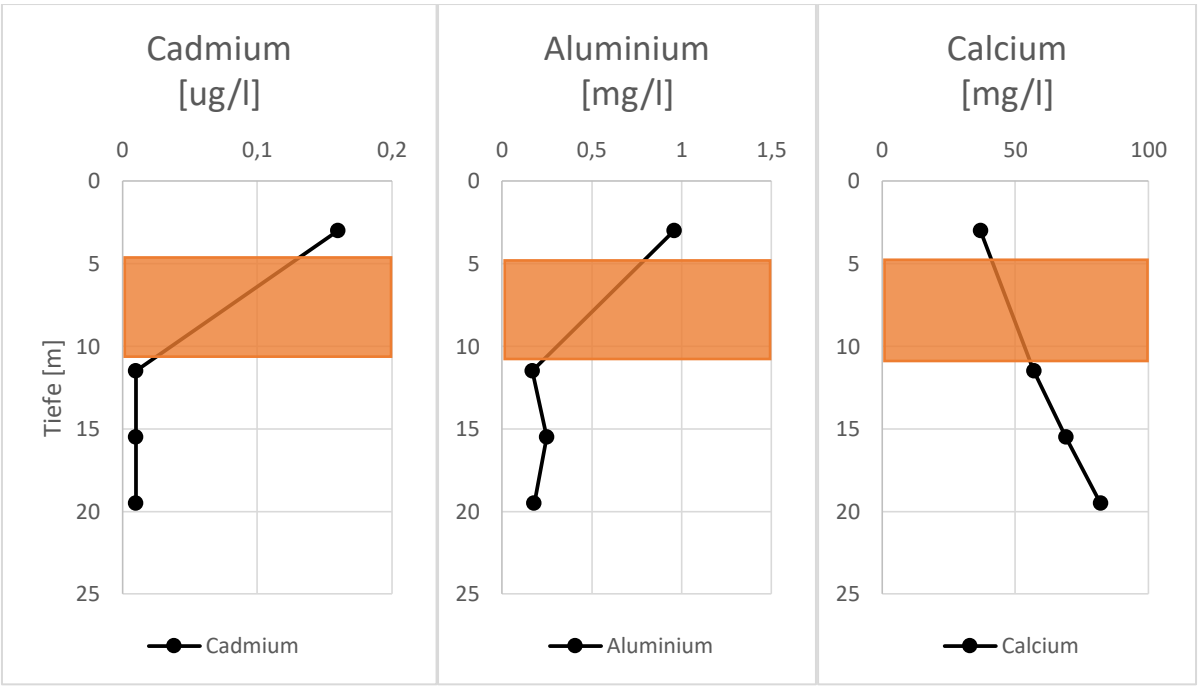

Abbildung 71: Tiefenspezifische Konzentrationen von Cadmium, Aluminium, und Calcium (HygrisC).

Der Grundwasserhorizont dieser Messstelle ist wahrscheinlich im Bereich oberhalb der trennenden Tonschichten versauert. Zeichen hierfür ist der Sprung im pH-Wert von 5,6 auf 7,2 zwischen 3 und 11,5 Meter Tiefe (Abbildung 69). Diese beiden Stellen werden wahrscheinlich durch eine etwa sieben Meter

mächtige Tonschicht getrennt. Diese Schicht wird innerhalb der Geologie allerdings nicht beschrieben, weshalb anzunehmen ist, dass es sich um Tonlinsen oder aber um Fenstergeologie handelt, wodurch ein Kurzschluss zwischen dem Grundwasser unterhalb und oberhalb der Tonschicht vorhanden sein kann.

Das eigetragene Nitrat wird wahrscheinlich durch Pyritoxidation, aber auch durch organotrophe Denitrifikation abgebaut (Formel IV und V). Bei drei Metern Tiefe ist wahrscheinlich nur die organotrophe Denitrifikation aktiv. Signal hierfür ist das dort vorhandene Maximum an DOC und das niedrige SO_4/Cl-Verhältnis. Oberhalb der Tonschicht sind wahrscheinlich sämtliche Pyrite und Kalzite abgebaut, während zugleich der Eintrag von Nitrat von der Oberfläche erfolgt. Dadurch ist die Nitratkonzentration hier mit 116 mg/l maximal und wird kaum abgebaut. Währenddessen ist die Sulfat- und Kalziumkonzentration minimal, da die Konzentrationen an Kalzium und Sulfat die durch das Lösen des Pyrits und des Kalzits anfielen ausgewaschen wurden und kein reaktionsbedingtes Material nachgeliefert werden konnte, da die entsprechenden Minerale dazu fehlen. Auch der sehr negative SI von Kalzit oberhalb der Tonschicht passt in dieses Bild und untermauert diese Argumentation, dass oberhalb der Tonschicht kein Kalzit mehr vorhanden ist. Gleichzeitig zeigt die Erhöhung des Sättigungswerts mit der Tiefe, dass auch unterhalb der Tonschicht bereits Kalk zum Abpuffern verbraucht wird.

Unterhalb der Tonschicht erhält das Grundwasser höchstwahrscheinlich Wasser von der Oberfläche, da hier die Nitratkonzentration wieder, wenn auch nicht so stark, erhöht ist. Die Erhöhung der Sulfat- und Kalziumkonzentration zeugt sowohl von Pyritoxidation, als auch von Pufferung durch vorhandene Kalzite. In 11,5 Metern Tiefe liegt wahrscheinlich ein abgesenkter pe-Wert vor. Dadurch bedingt sind die Eisen und die Arsenkonzentration erhöht (Abbildung 3). Möglicherweise setzt hier eine Versauerungsfront unterhalb der Tonschicht an. Die Nitratkonzentration bei 11,5 Meter ist auffallend niedrig, möglicherweise hat dieser Bereich des Grundwassers keinen Zustrom von Wasser aus dem obersten Grundwasserhorrizont, über die Fenstergeologie. Nach seiner Mobilisierung fällt das Eisen wahrscheinlich als Hydroxid aus und wird wiederum durch Kalzit abgepuffert. Das erhöhte SO_4/Cl-Verhältnis unterhalb der Versauerungsfront spricht für die Annahme einer Versauerungsfront in 12 Metern.

Aluminium ist aufgrund der geringen pH-Werte oberhalb der Tonschicht mobil. Sowohl Silikate, als auch Aluminiumhydroxide können durch den geringen pH-Wert von 5,6 angegriffen werden. Sollte der pH-Wert unterhalb von 5 wandern ist mit wesentlich stärkeren Aluminiumkonzentrationserhöhungen zu rechnen.

Es ist nicht klar, ob Aluminium und Cadmium aus der ungesättigten Zone eingetragen werden und deshalb mobil sind und unterhalb der Tonschicht kein Aluminium oder Cadmium vorhanden ist oder aber, ob sie sowohl oberhalb als auch unterhalb der Tonschicht vorhanden sind und unterhalb der Tonschicht aufgrund des neutralen pH-Werts noch nicht mobil sind.

Wenn der Nitrateintrag anhält könnte auch unterhalb der Tonschicht das Grundwasser versauern, da die entsprechenden Prozesse offenbar bereits in Gange sind und sowohl Kalzit-, als auch Pyritinventar begrenzt ist.

Um eine weitere Versauerung zu verhindern sollten die Felder im Einzugsgebiet gekalkt werden und es sollten weniger stickstoffhaltige Düngemittel ausgebracht werden. Außerdem sollte der Grundwasserleiter oberhalb und unterhalb der Tonschicht mit Extraktionsversuchen auf die Bindungsformen der einzelnen Metalle untersucht werden und auch der Anteil der in den Pyriten vorhandenen Spurenmetalle geprüft werden. So ließe sich klären woher die oberflächennahen Aluminium- und Cadmiumkonzentrationen stammen. Also ob sie aus der ungesättigten Zone oder aber dem versauerten Teil des Grundwasserleiters stammen und wie diese eventuell gebunden sind.

5.3 Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck); 3_04

5.3.1 Überblick

Im folgenden Unterkapitel wird ein weiterer Teil der Niederungen der Ems thematisiert. Dieses Mal handelt es sich um den Raum Emsdetten und Saerbeck. Dieser Abschnitt der Niederungen befindet sich im nördlichsten Teil des Münsterländer Kreidebeckens. Der Grundwasserkörper befindet sich etwa 65 Kilometer nordwestlich der zuvor beschriebenen Gebiete. Geologisch gleicht dieses Gebiet dem bereits beschriebenen Teil der Niederungen der Ems. Folglich besteht der Grundwasserleiter aus oberpleistozänen Niederterrassensanden, die zum Teil durch glaziofluviatile Sedimente der Saalekaltzeit unterlagert sind. Hierbei handelt es sich um Sande und Schluffe mit mäßigen Durchlässigkeiten. Innerhalb des Grundwasserkörpers existieren ebenfalls Rinnensysteme mit kiesig bis sandigen Aufschüttungen mit mittleren Durchlässigkeiten. Im Bereich dieses Grundwasserkörpers werden Mächtigkeiten von 10 bis 20 Metern erreicht und der Flurabstand beträgt lediglich ein bis drei Meter unter Geländeoberkante. Zusätzlich hierzu befindet sich ein Teil des Münsterländer Kiessandzuges im Südwesten innerhalb des Gebiets. Dieser ist durchschnittlich etwa 1 km breit und über 50 km lang. Der Kiessandzug ist gefüllt mit gut durchlässigen Sanden und Kiesen der Saaleeiszeit. Folglich ist er für die Wassergewinnung von besonderem Interesse. Die Basis des Grundwasserkörpers bildet wieder ein Tonmergelstein der Oberkreide. Der Grundwasserkörper umfasst eine Fläche von

36916 ha. Auch hier stellen Sande den überwiegenden Anteil des Bodens, aber auch Gley-Podsol und Podsol-Gleye sind vorhanden (Elwas).

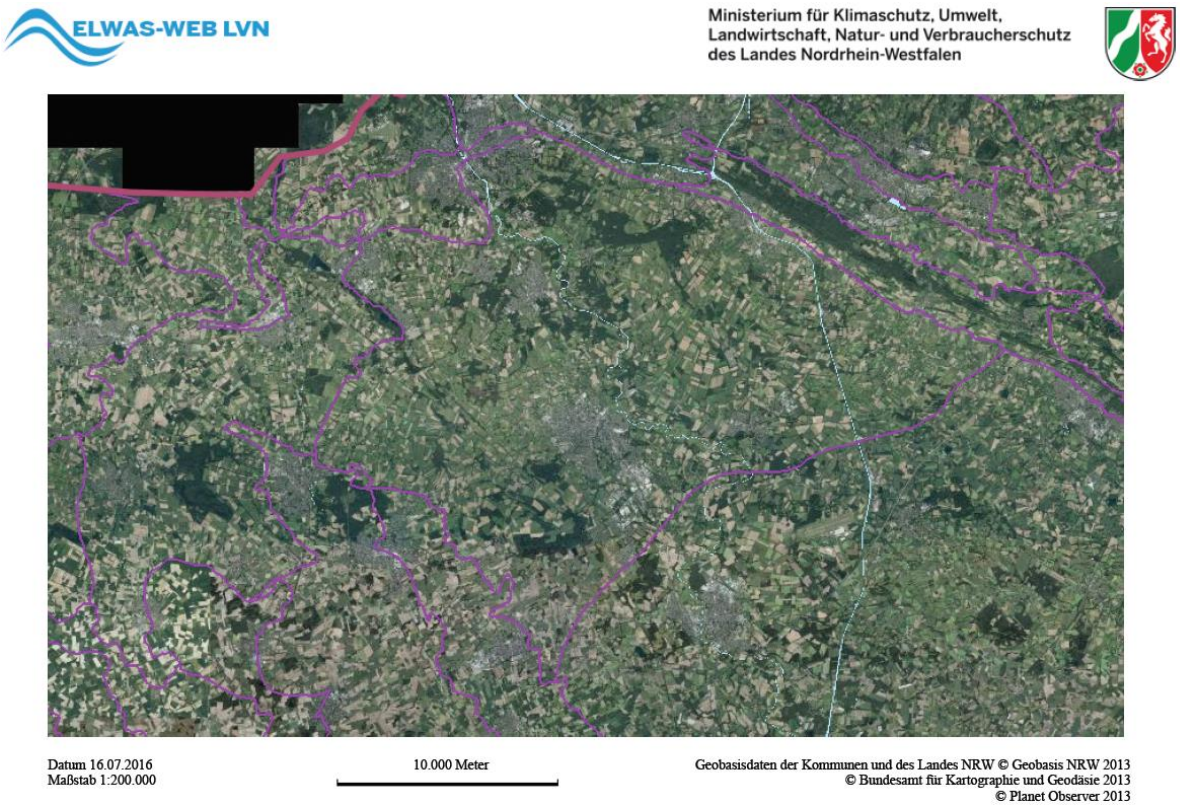

Abbildung 72: Niederungen der Ems im Bereich von Emsdetten und Saerbeck. Die violett umrahmte Fläche in der Mitte der Karte ist der Grundwasserkörper. Die Karte ist genordet.

Innerhalb des Messgebietes befinden sich insgesamt 80 Messstellen, in denen Aluminium gemessen wurde. Auf einem Plot zwischen Aluminium und Nitrat wurde verzichtet, da die Resultate wenig Aufschluss bringen und sich gegenüber den vorherigen Grundwasserkörpern in der Aussage nicht verändern. Abbildung 73 und Abbildung 74 zeigen hingegen wieder den Nickel-Wert gegen den pH-Wert und den Aluminium-Wert gegen den pH-Wert.

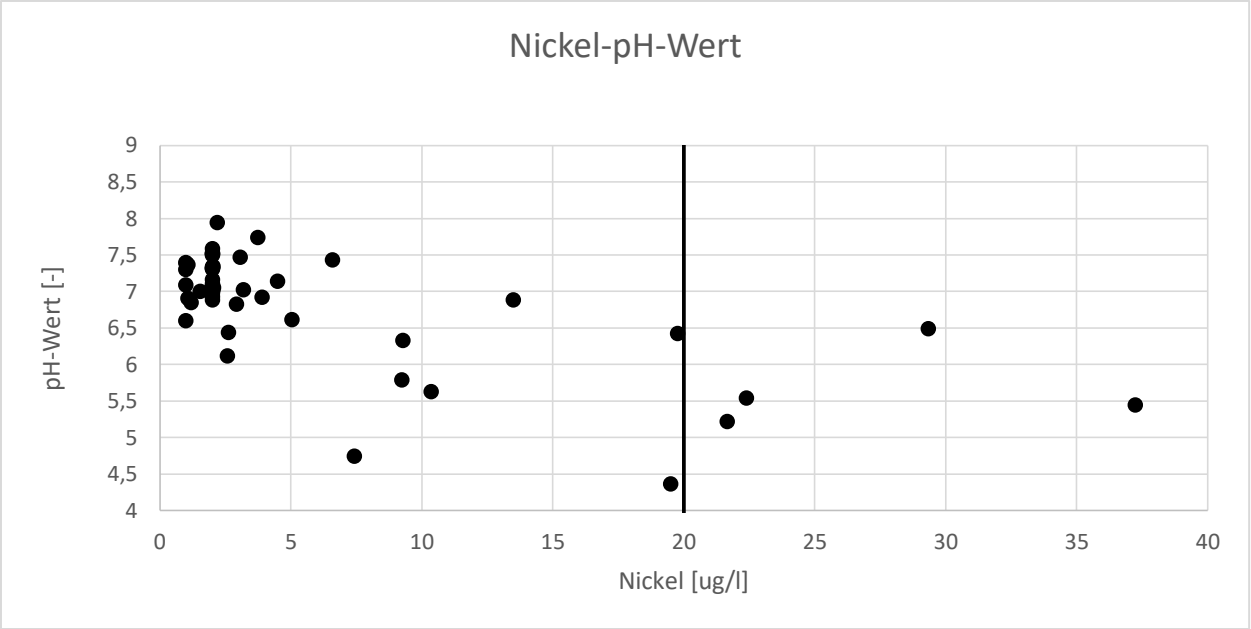

Abbildung 73: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Nickelkonzentrationen in ug/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen. Für eine bessere Darstellung wurden hier die Werte oberhalb von 40 ug/l abgeschnitten. Lediglich ein Punkt beim pH-Wert 5,4 mit einer Nickelkonzentration von 116 ug/l fehlt.

Abbildung 73 zeigt einen Plot bei dem Nickel gegen den pH-Wert geplottet wurde. Es ist erkennbar, dass Nickel bei einem pH-Wert unterhalb von Sechs generell erhöht ist. Gleichzeitig ist innerhalb der HygrisC Daten sichtbar, dass weniger als die Hälfte der betroffenen Brunnen ein Sulfat-Chlorid-Verhältnisse von 0,69 oder höher haben. Daraus kann geschlossen werden, dass der überwiegende Anteil der Mobilisierung nicht durch Pyritoxidation, sondern durch andere Prozesse geschehen ist [25]. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten: Zum einen kann Nickel durch pH-Wert bedingte Desorption mobilisiert werden (wie in Kapitel 2.2 beschrieben). Als zweite Möglichkeit stammt das eingetragene Nickel auch aus der ungesättigten Zone und verbleibt, bedingt durch den geringen pH-Wert, mobil. Dies kann durch Extraktionsversuche innerhalb des Grundwasserkörpers geklärt werden.

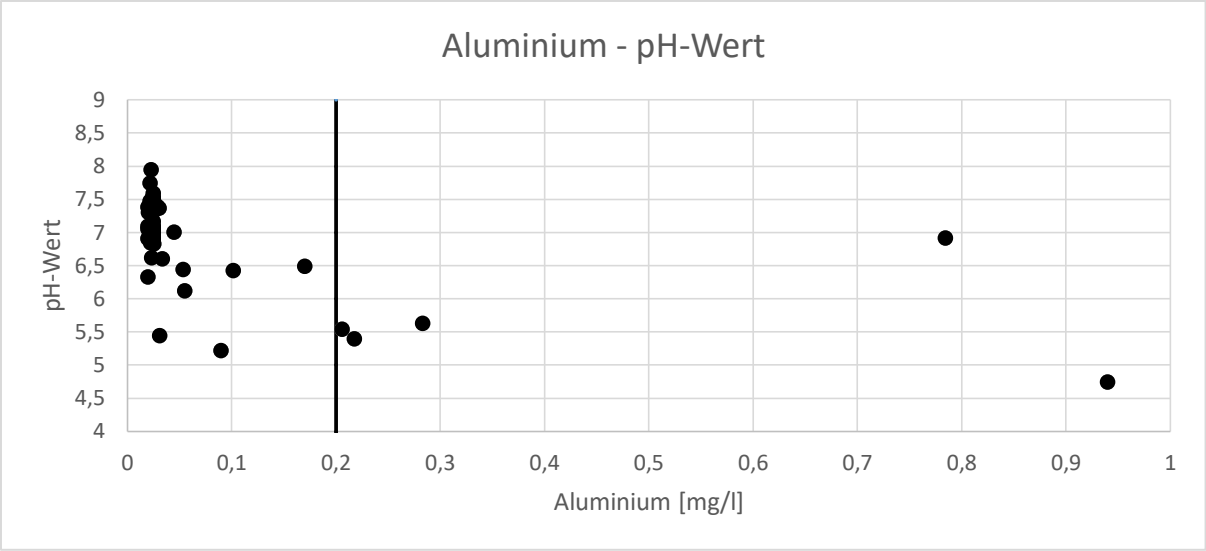

Abbildung 74: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen. Für eine bessere Darstellung wurden hier die Werte oberhalb von 1 mg/l abgeschnitten. Lediglich zwei Punkte mit den werten 6,2/5,8 und 4,4/4,2 wurden abgeschnitten.

Die folgende Abbildung zeigt den Zusammenhang von pH-Wert und Aluminium innerhalb des Grundwasserkörpers (Abbildung 74). Um die hierbei sichtbaren Trends zeigen zu können, wurden zwei Werte mit 6,19 mg/l und 4,16 mg/l abgeschnitten. Innerhalb der Abbildung ist zu erkennen, dass ab einem pH-Wert von etwa 6,5 gehäuft erhöhte Aluminiumkonzentrationen auftreten. Daraus kann gefolgert werden, dass auch in diesem Grundwasserkörper hinreichend geogenes Aluminium vorhanden ist, welches mobilisiert werden kann oder zumindest hinreichend Aluminium aus der ungesättigten Zone in das Grundwasser gelangen kann. Ein Zusammenhang einer hohen Aluminiumkonzentration gegenüber einem niedrigen pH-Wert ist hier sichtbar.

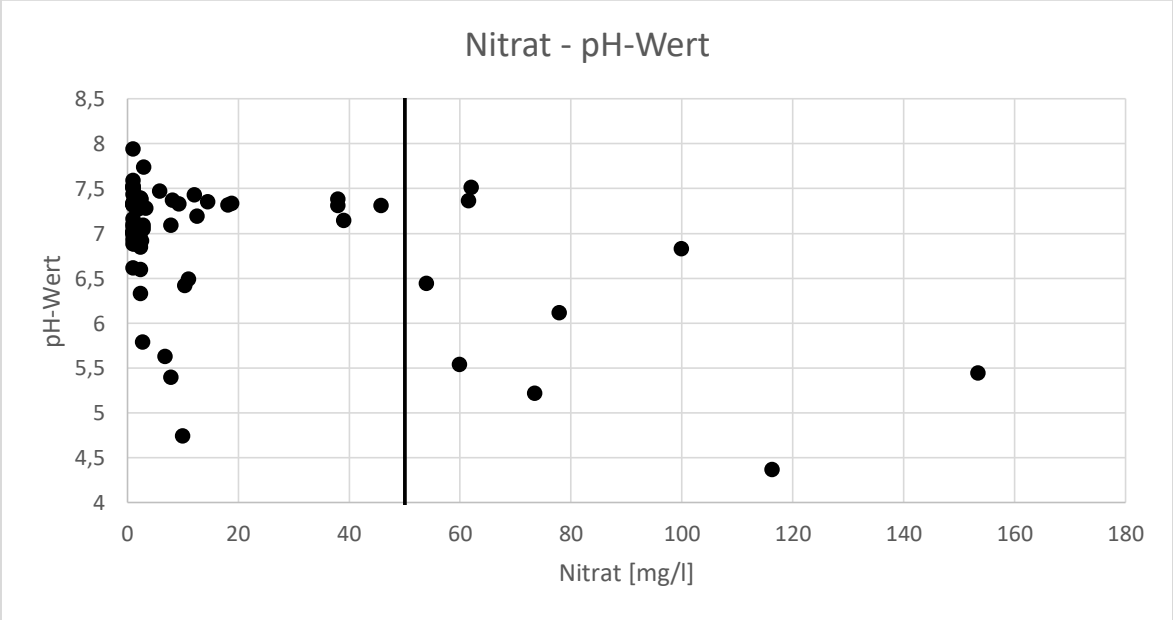

Abbildung 75: Mittelwerte der Nitratkonzentration in mg/l gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

Das letzte Diagramm (Abbildung 75) zeigt die Relation von Nitrat im Zusammenhang mit dem pH-Wert. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass einige Brunnen oberhalb des Schwellenwerts für Nitrat liegen. Des Weiteren zeigt das Diagramm, dass Werte ab dem pH-Bereich von 6,5 überwiegend erhöht sind. So passt diese Abbildung wieder in das Bild, dass in versauerten Grundwasserkörpern der Nitratabbau nicht stattfindet und erhöhte Nitrateinträge zu einer Versauerung des Grundwassers beitragen.

5.3.2 Statistischer Überblick

Mit den Mittelwertdaten von 2010 bis 2015 des Grundwasserkörpers wurden Kruskal-Wallis Tests in Bezug auf Nutzung im Einzugsgebiet durchgeführt. Auf eine Darstellung und Interpretation der Kruskal-Wallis Tests wurde hier verzichtet. Zusätzlich wurden zu einigen Parametern Boxplots zur weiteren Interpretation erstellt. Im folgenden Absatz werden einzelne Parameter mit Boxplots interpretiert. Bei der Interpretation werden die Boxplots zu den Brunnen, bei denen es keine Angabe zur Nutzung gibt übergangen, da es hier in dieser Skalierung keinen Sinn macht sich zu diesen zu äußern. Der Vollständigkeit halber werden sie dennoch mitdargestellt. Sowohl der Kruskal-Wallis Test, als auch die Boxplots wurden mit IBM SPSS Statistics 22 erstellt oder durchgeführt.

Der erste Boxplot (Abbildung 76) zeigt die Perzentil und Mittelwerte sowie einige Ausreißer des Nitrat-Stickstoffs in mg/l. Es ist sichtbar, dass die Nitratwerte unterhalb von Ackerflächen gegenüber anderen Nutzungsformen erhöht sind. Somit ist das Kriterium, dass Nitrat durch die Landwirtschaft vorhanden ist, bestätigt.

Die folgende Abbildung (Abbildung 77) zeigt die Boxplots zur Sulfat und zur pH-Wert Verteilung. Hier ist für das Grundwasser unter Äckern bereits erkennbar, dass es zur Versauerung neigt. So liegt der 75. Perzentilwert für den pH-Wert unterhalb von Äckern mit Abstand am niedrigsten, und auch der niedrigste Wert der noch nicht als Ausreißer gilt, liegt unterhalb eines pH-Werts von fünf. Insgesamt kann hier also davon ausgegangen werden, dass der Ackerbau maßgeblich für Versauerung sorgt.

Der darauffolgende Boxplot (Abbildung 77) zeigt die Sulfatverteilung. Zwar sind hier signifikante Unterschiede zwischen den Sulfatkonzentrationen in den einzelnen Nutzungsformen sichtbar, allerdings schneidet hier der Acker am niedrigsten ab. Obwohl der Kruskal-Wallis Test für Sulfat positiv ausgefallen ist, zeigt dieses Resultat, dass Äcker keine erhöhte Sulfatkonzentration im Vergleich zu anderen Nutzungsformen besitzen. Dies deutet daraufhin, dass innerhalb des Grundwassers wenig bis kein Pyrit vorhanden ist. Als Folge ist die Sulfatkonzentration, trotz versauernder Trends, unterhalb der Ackerflächen gering.

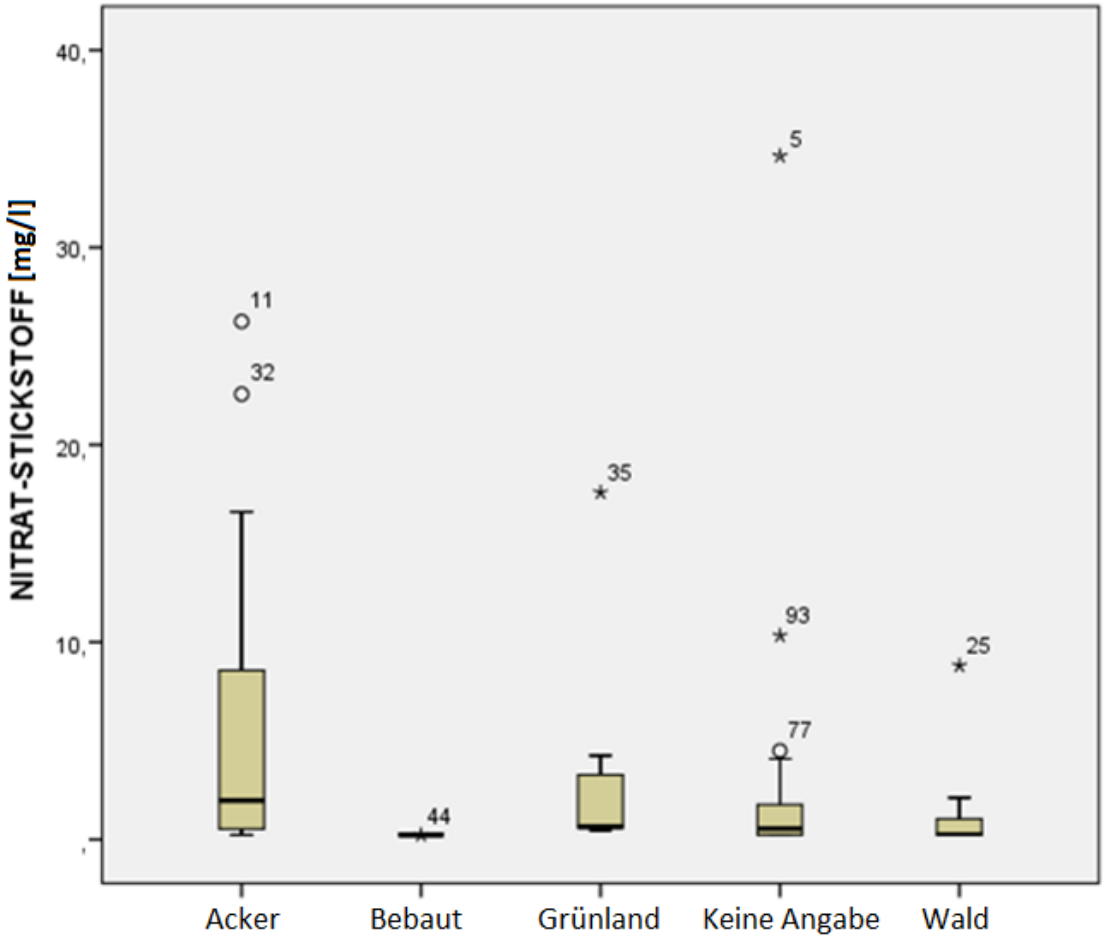

Abbildung 76: Boxplots zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck) zur Nitrat-Stickstoffkonzentration [mg/l]. Der Kasten selbst markiert den Bereich der 50% mittleren Werte, was die Werte zwischen dem 25% und dem 75% Perzentil sind. Der Strich in der Mitte dieser Box markiert den Median. Der horizontale Strich der noch mit der Box verbunden ist zeigt den höchsten Wert, der noch nicht als Ausreißer gilt. Sämtliche Punkte oberhalb der jeweiligen Box werden als Ausreißer betrachtet.

Abbildung 78 zeigt die Verteilung von Nickel (ug/l) und Aluminium (mg/l) auf den jeweiligen Boxplots. Hierbei ist die Nickelkonzentration im Ackerbau gegenüber den anderen Nutzungsformen erhöht. Lediglich die Brunnen, zu denen eine Angabe zur Nutzung im Einzugsgebiet fehlt, verfügen im Schnitt über höhere Konzentrationen. Der Umstand zeigt, dass die Versauerung des Grundwassers für Nickelmobilität sorgt. Hierbei ist nicht klar, ob Nickel aus der ungesättigten Zone in das Grundwasser gelangt und mobil verbleibt oder ob adsorptiv gebundenes Nickel im Grundwasser bereits vorhanden war und nun versauerungsbedingt mobilisiert wird. Auch eine sulfidische Bindung von Nickel ist möglich. Dennoch überschreiten weder 75. Perzentil noch die Mittelwerte den Grenzwert von 20 ug/l. Trotzdem sind mehrere Nickelüberschreitungen festzustellen (Abbildung 73).

Der letzte Boxplot (Abbildung 78) zeigt die Verteilung des Aluminiums (mg/l) in Bezug auf die Nutzung innerhalb des Einzugsgebiets. Hierbei ist die Box als solche bedingt durch die Skalierung nicht sichtbar, allerdings zeigt Tabelle 8 die Mittelwerte im Vergleich. Innerhalb der Ackerflächen tut sich Aluminium durch extreme Ausreißer hervor. Diese haben wahrscheinlich auch einen großen Einfluss auf den Mittelwert. So sind lediglich sieben der 80 Brunnen oberhalb des Grenzwertes von 0,2 mg/l. Dennoch

sind das fast 10% aller Brunnen, was zeigt, dass Aluminium den Grundwasserzustand maßgeblich verschlechtern kann. Auffällig ist hier die Erhöhung der Aluminiumkonzentration innerhalb von Grünland. Möglicherweise lässt sich diese ebenfalls auf den einzelnen Ausreißer zurückführen, der statistisch einen großen Einfluss auf insgesamt sechs Grünlandbrunnen hat.

Tabelle 8: Deskriptive Statistik zu den Brunnen von Grundwasserkörper 3_04für Aluminium.

Aluminium	H	Mittelwert	Minimum	Maximum
Acker	32	0,39	0,02	6,19
Bebaut	7	0,02	0,03	0,05
Grünland	6	0,16	0,02	0,78
Keine Angabe	24	0,12	0,02	1,28
Wald	11	0,05	0,02	0,28
Gesamtsumme	80	0,21	,02	6,19

Tabelle 8 zeigt einige Statistiken in Bezug auf Aluminium in mg/l. So lässt sich anhand der Mittelwerte und der Maxima ableiten, dass die Brunnen mit Äckern im Einzugsgebiet am stärksten betroffen sind. Auffälliger Weise findet innerhalb dieser Grundwasserkörpers keine Mobilisierung von Aluminium unterhalb von Wäldern statt. Möglicherweise ist hier die Versauerung von Wäldern nicht so stark wie in den bisher präsentierten Grundwasserkörpern, was vermutlich mit der Kalkung der Waldflächen zusammenhängt (Bergmann 2016).

Insgesamt lässt sich durch diese Statistik sagen, dass innerhalb dieses Grundwasserkörpers wahrscheinlich wenig Pyrit vorhanden ist. Gleichzeitig zeigen sich aber auch hier vergleichbare Trends wie bei den vorherigen Grundwasserkörpern. Für weitere Details rund um die Schwermetallmobilität wurde ein Brunnen detailliert betrachtet. Bemerkenswert sind die für Ackerstandorte sehr tiefen pH-Werte an einzelnen Messstellen in diesem Grundwasserkörper (Abbildung 77)

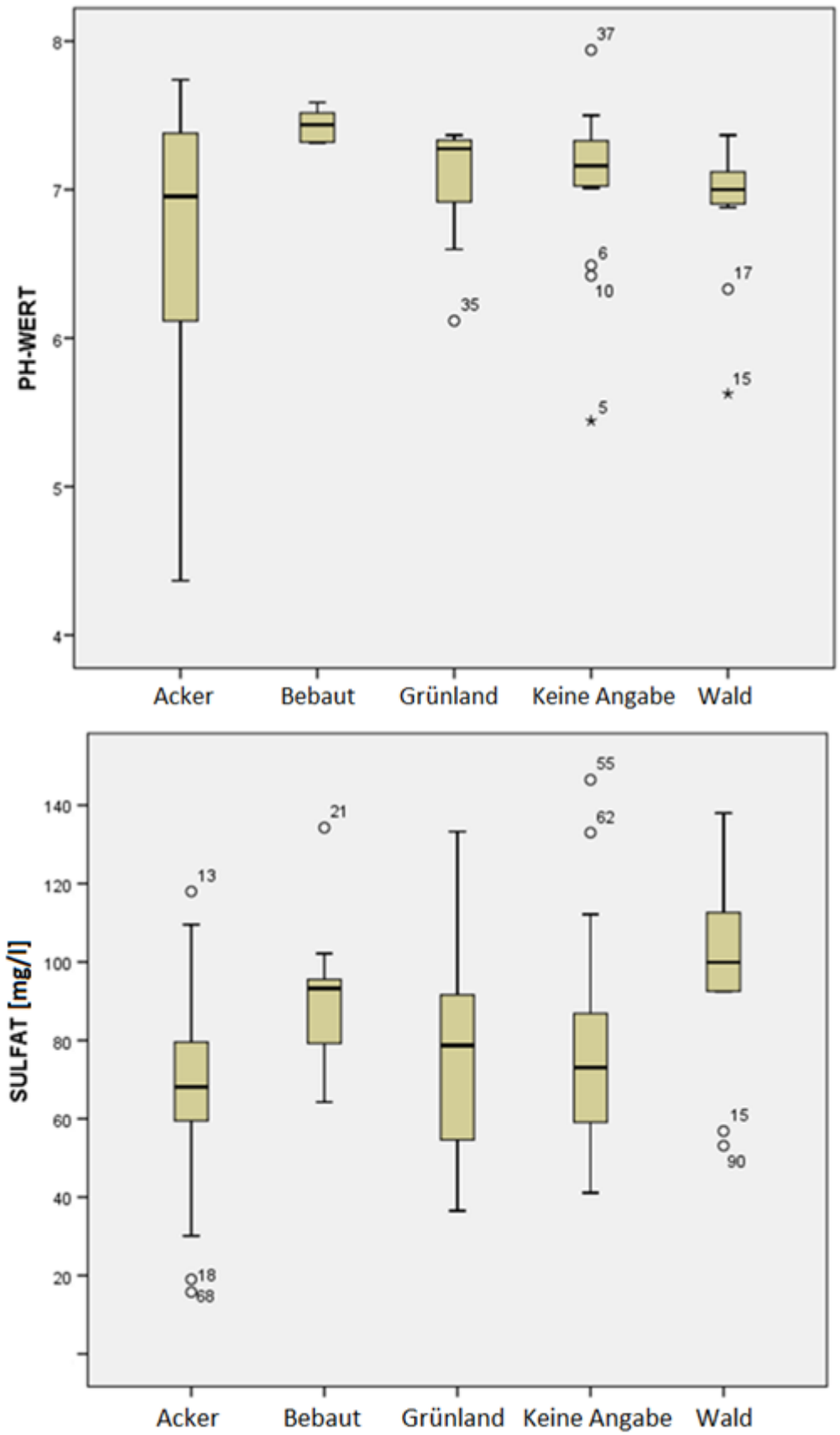

Abbildung 77: Boxplots zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck) zum pH-Wert und zur Sulfatkonzentration. Der Kasten selbst markiert den Bereich der 50% mittleren Werte, was die Werte zwischen dem 25% und dem 75% Perzentil sind. Der Strich in der Mitte dieser Box markiert den Median. Der horizontale Strich der noch mit der Box verbunden ist zeigt den höchsten Wert, der noch nicht als Ausreißer gilt. Sämtliche Punkte oberhalb der jeweiligen Box werden als Ausreißer betrachtet.

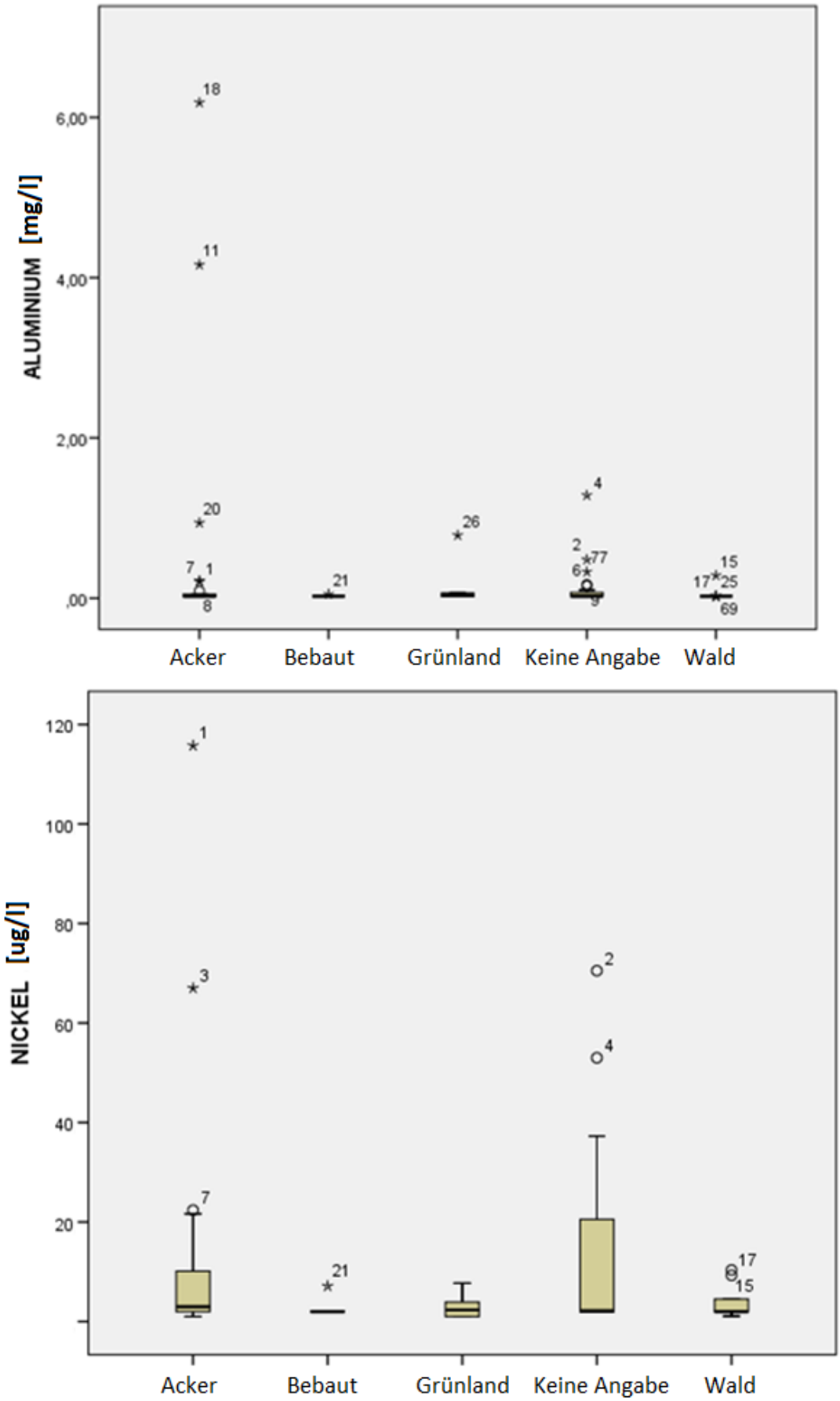

Abbildung 78: Boxplots zum Grundwasserkörper Niederungen der Ems (Emsdetten/Saerbeck) von Nickel (ug/l) und Aluminium (mg/l).

5.3.1 VII/28 HOLLICH.FELD

Zwar ist der Grundwasserkörper insgesamt in einem guten Zustand. Dennoch stellt der langfristige und konstante Nitrateintrag ein Problem für den Grundwasserkörper dar. Zur Veranschaulichung wurde ein Brunnen mit zeitlich aufgelösten Daten gesucht der einen Nitratdurchbruch aufweist. Diese Messstelle wird seit den achtziger Jahren betrieben und weist mehrere Auffälligkeiten auf.

Wie Abbildung 79 zeigt befindet sich die Messstelle in einem überwiegend landwirtschaftlich geprägten Bereich. Der große Abstand zwischen der 48 m ü. NN und der 49 m ü. NN Gleiche zeugt von einem sehr geringen hydraulischen Gradienten.

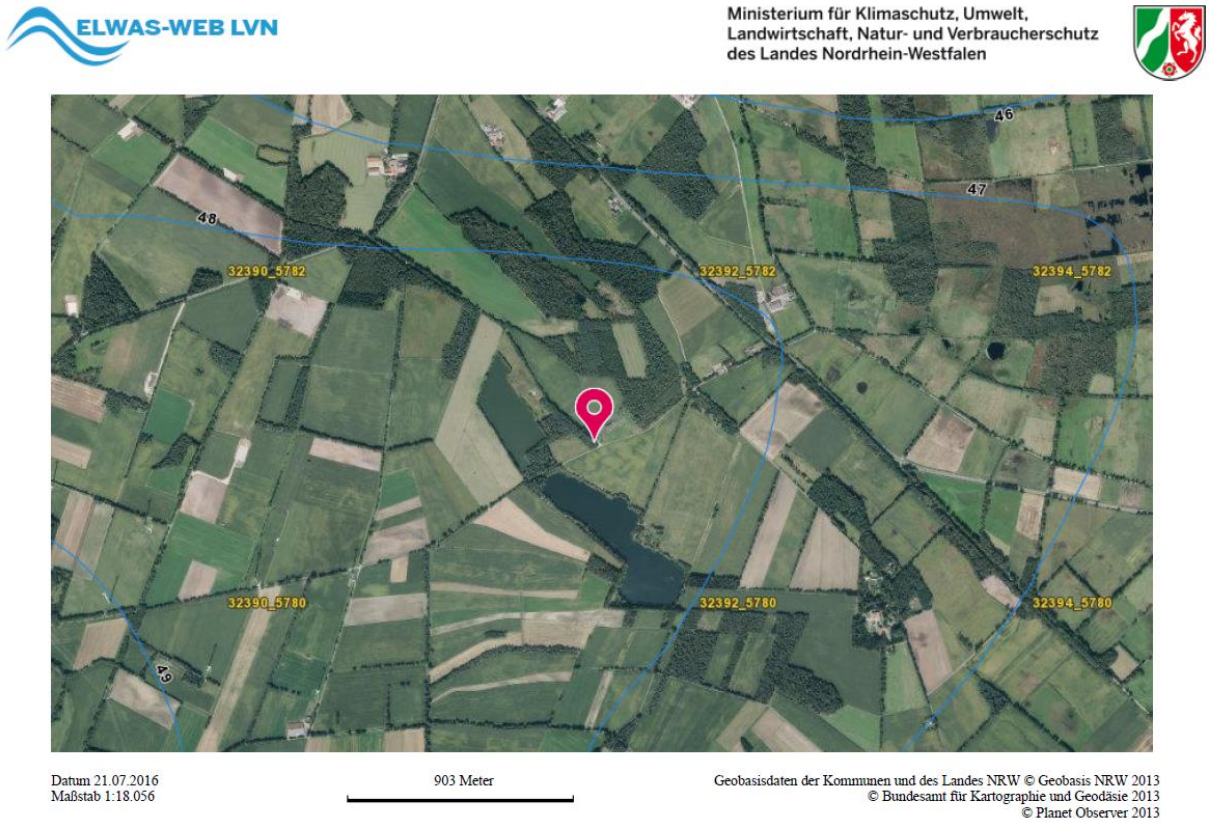

Abbildung 79: Satelitenbild mit Grundwassergleichen zu Messstelle VII/28 HOLLICH.FELD. (HygrisC)

Abbildung 80 zeigt die Entwicklung der Konzentrationen im Lauf von 1984 bis 2015. Auffällig sind hier die Änderungen einzelner Parameter und die daraus nachvollziehbare Entwicklung des Grundwassers. Was bis 1988 innerhalb des Grundwassers passiert ist, ist leider nicht mehr nachvollziehbar, allerdings lässt sich eine klare Änderung zwischen den Neunzigern und den Zweitausender Jahren feststellen. Während der Neunziger hält sich der pH-Wert zwischen 5,5 und 6. 2001 fällt der pH-Wert jedoch unterhalb von fünf und überschreitet die Marke von 5 bis heute nicht. Der allgemeine Sulfat-Trend (Orange gepunktete Linie) ist steigend, ändert sich allerdings nicht sprunghaft mit der Senkung des pH-Wertes. Eisen und Chlorid sind hingegen vor 2001 innerhalb des Grundwasserleiters mobil. Dies deutet daraufhin, dass während dieser Zeit das Grundwasser reduziert ist.

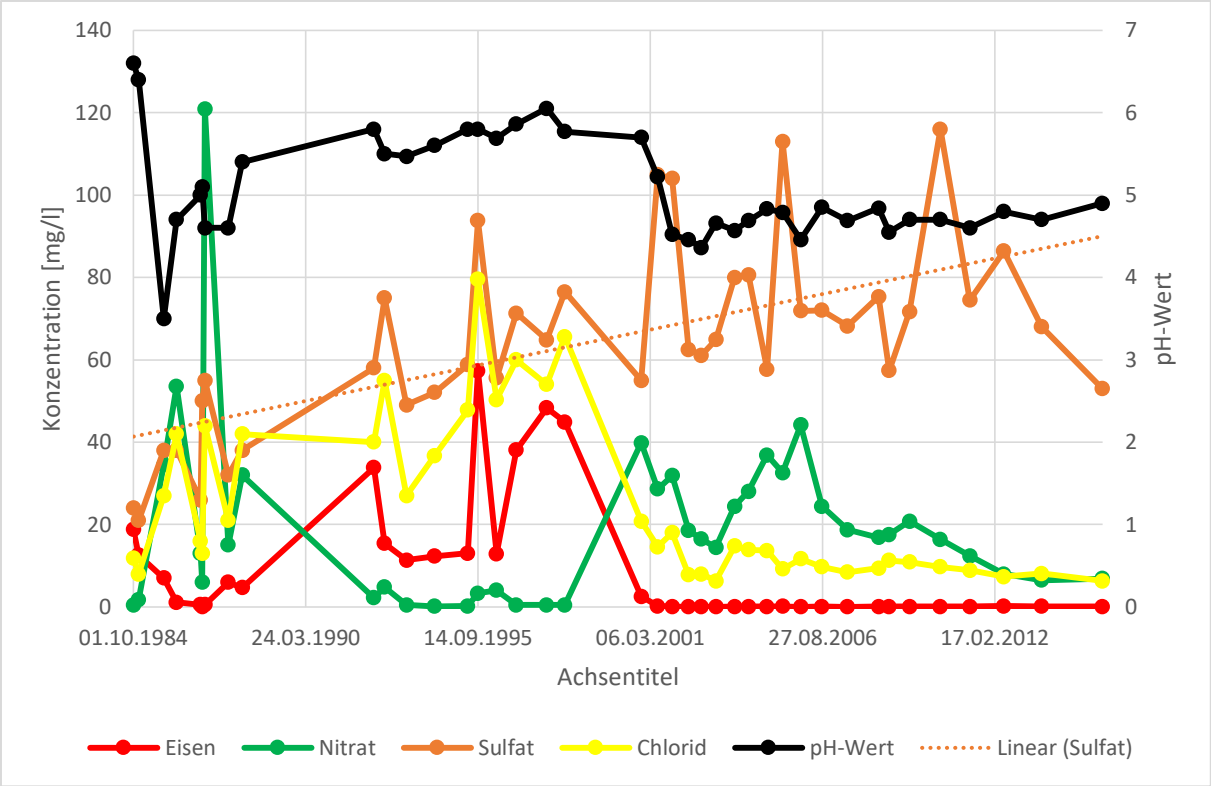

Abbildung 80: Konzentrationen von Nitrat, Chlorid, Eisen, Sulfat und dem pH-Wert im Zeitverlauf vom 1.10.1984 bis zum 22.07.2015. (Quelle: HygrisC/Elwas)

.

Nitrat ist während dieser Phase nicht vorhanden, da es abgebaut wird. Eine Versauerung wird wahrscheinlich durch Abpufferung vermieden. Innerhalb dieses Grundwasserkörpers ist wahrscheinlich Pyrit vorhanden. So hat Cremer (2002) angegeben, dass anhand des Verhältnisses von Sulfat zu Chlorid in mmol/l geprüft werden kann ob Pyritoxidation stattfindet oder nicht. Chlorid kann als Tracer für Düngemittel genutzt werden, da es konservativ transportiert wird und gemeinsam mit Nitrat auf Feldern aufgetragen wird. Sulfat wird bedingt durch die Pyritoxidation (Formel IV) freigesetzt. Wenn nun also Pyritoxidation stattfindet, so erhöht sich die Menge an Sulfat innerhalb des Grundwassers und so wächst dieses Verhältnis. Für die Grundwasserkörper innerhalb der Niederrheinischen Bucht wurde ein Verhältnis von 0,7 angegeben. Oberhalb dieses Wertes ist Pyritoxidation wahrscheinlich. Innerhalb von Abbildung 81 ist das Verhältnis von SO_4/Cl sichtbar, bis etwa 2000 liegt das Verhältnis im Bereich von 0,5. Mit der Versauerung des Grundwassers wechselten allerdings die Verhältnisse von reduzierend zu oxidierend. Der vorhandene Kalk war gelöst und der Pyrit wird zum Nitratabbau abgebaut. Als Folge steigt das Verhältnis plötzlich an. Bedingt durch die Versauerung ist Aluminium mobilisiert. Hierbei ist nicht zu klären ob es innerhalb der ungesättigten Zone oder im Boden freigesetzt wurde, oder aber innerhalb des Grundwasserleiters vorhanden ist.

Kritisch zu sehen ist, dass diese Messstelle Ende 2000 erneuert wurde. Möglicherweise liegt der extreme Sprung in den Daten darin begründet. Allerdings zeigt diese Messstelle auch in dem Fall, dass eine neue Bohrung dazu abgeteuft wurde, wie stark sich die Grundwasserchemie schon über geringe räumliche

Distanzen ändern kann. Der Sprunghafte Anstiegt des SO_4/Cl-Verhältnisses innerhalb der Messstelle deutet an, dass entweder plötzlich Pyritoxidation auftritt oder aber an der neu erbohrten Messstelle Pyrite im Untergrund vorhanden sind und durch Pyritoxidation angegriffen werden.

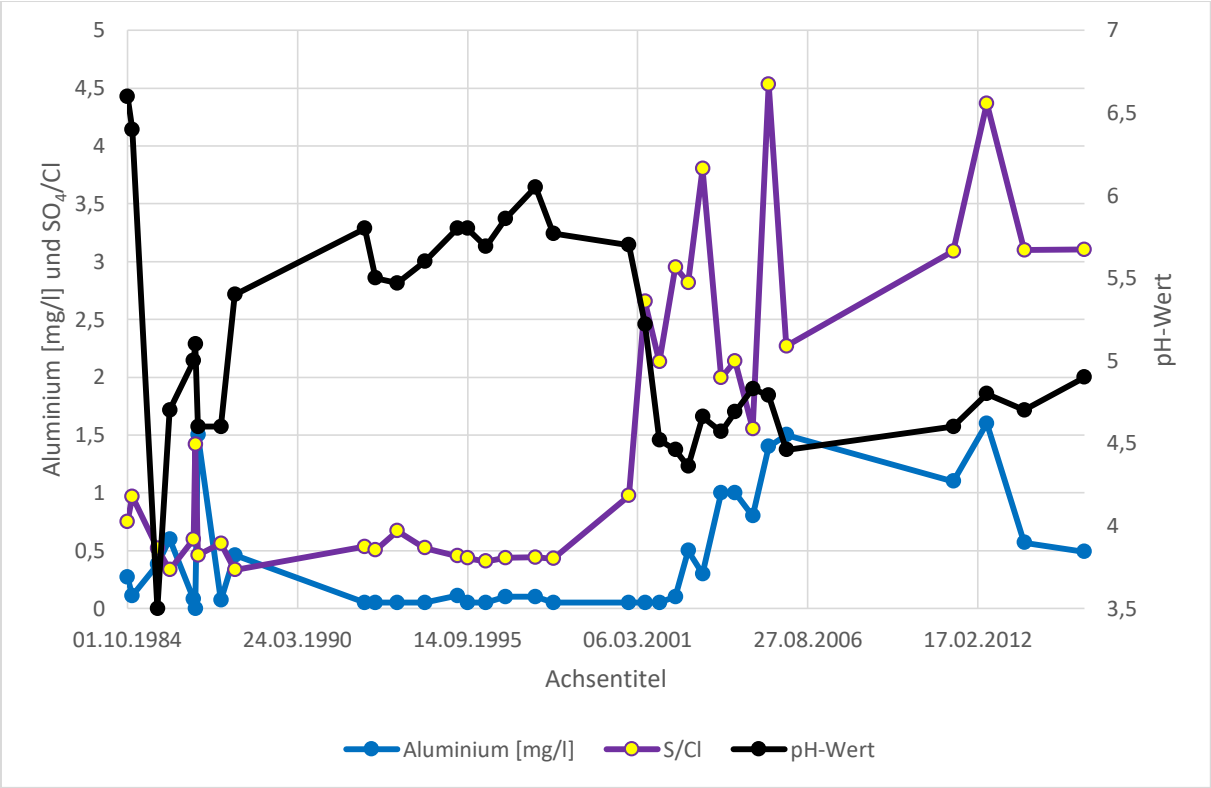

Abbildung 81: Konzentration von Aluminium, Verhältnis von Sulfat zu Chlorid und der pH-Wert im Zeitverlauf vom 1.10.1984 bis zum 22.07.2015. Hierbei wurden einige Werte in den 2000er Jahren Entfernt, da bei den entsprechenden Messungen kein Aluminium gemessen wurde. (HygrisC)

Für diese Messstelle empfiehlt es sich Extraktionsversuche mit Sediment sowohl von unterhalb, als auch von oberhalb der Filterstrecke des Brunnens durchzuführen, um so festzustellen, wie die jeweiligen Spurenmetalle gebunden sind.

5.4 Niederung der Oberen Ems (Beelen/Harsewinkel); 3_07

5.4.1 Überblick

In diesem Kapitel werden die Niederungen der Ems im Bereich Beelen und Harsewinkel behandelt. Geologisch gleicht dieses Gebiet den anderen beiden Teilen die in Kapitel 5.1 und 5.2 beschrieben werden. Dieses Gebiet wurde ausgewählt, da es laut der zweiten Bestandsaufnahme der Grundwasserkörper im Jahr 2013 in der Risikoanalyse gefährdet ist, die Zielerreichung Chemie, aufgrund von Nitrat und sonstigen Stoffen nicht zu erreichen. Hierbei war es das Ziel der WRRL bis 2021 einen guten Zustand der Grundwasserkörper zu erreichen. Dies ist in diesen Grundwasserkörper unwahrscheinlich.

Der Grundwasserkörper befindet sich nordöstlich von Gütersloh und umfasst eine Fläche von 44.123 Ha (Elwas). Direkte Nachbarn sind die bereits beschriebenen Grundwasserkörper in Kapitel 5.1 und 5.2.

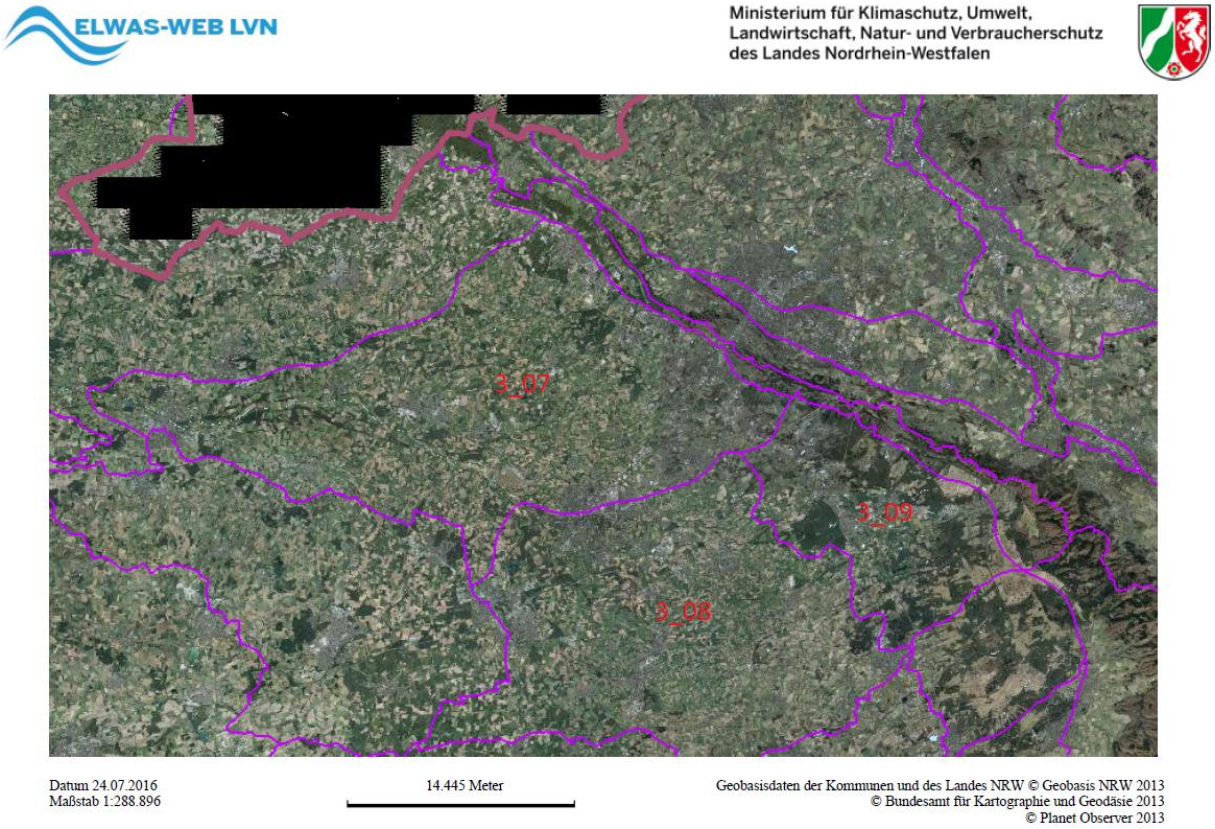

Abbildung 82: Grundwasserkörper 3_07 sind die Niederungen der Ems (Beelen/Harsewinkel) (Quelle: ELWAS)

Abbildung 83 und Abbildung 84 zeigen Plots von Aluminium und Nitrat gegen den pH-Wert. Hierbei setzt sich der Trend aus den vorherigen Grundwasserkörpern fort. Unterhalb eines pH-Wertes von etwa 6,5 bis 6,7 beginnt Aluminium vermehrt mobil zu werden. Innerhalb dieses Grundwasserkörpers gibt es auch Messstellen mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen, die einen neutralen pH-Wert haben. Hier könnte das Aluminium sorptiv, bspw. an Eisenhydroxide, gebunden gewesen sein. Das Eisen kann redoxbedingt mobilisiert worden sein (Abbildung 3) und so ist das an das Eisenhydroxid gebundene Aluminium ebenfalls in Lösung gegangen. Es ist auch möglich, dass Aluminium aus der ungesättigten

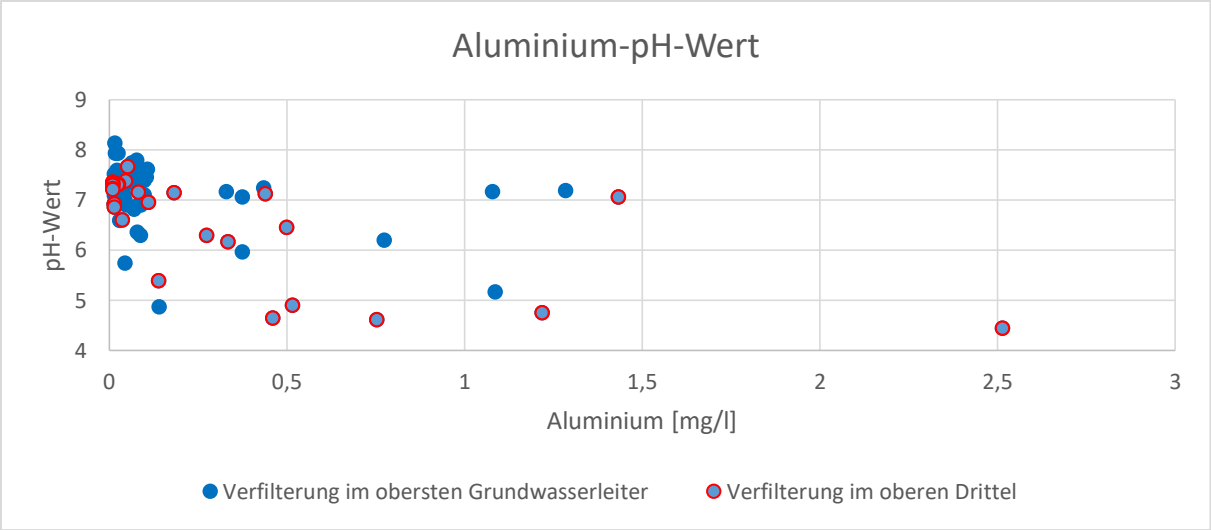

Abbildung 83: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Aluminiumkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

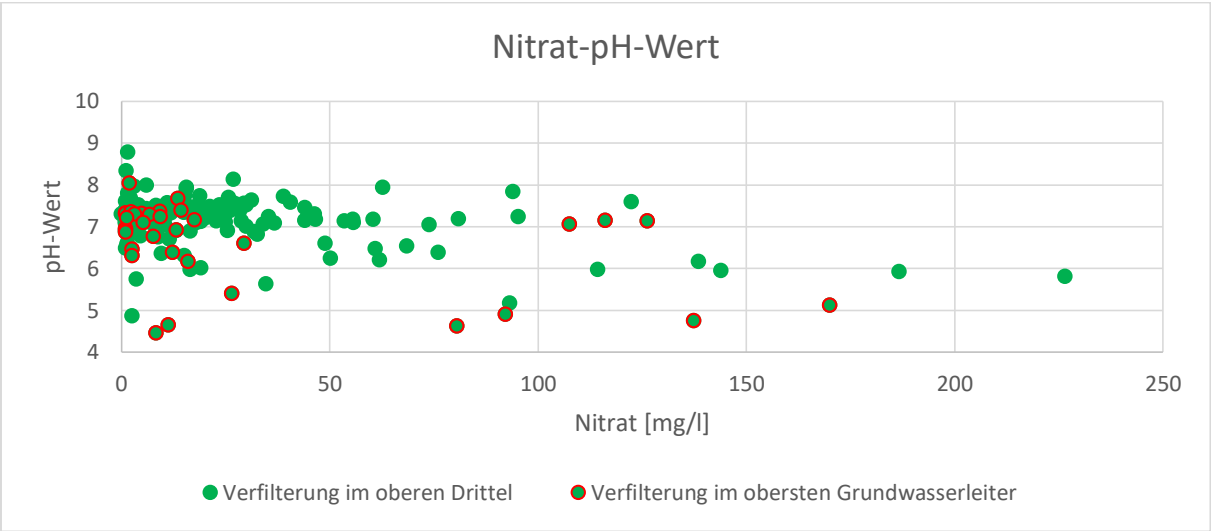

Abbildung 84: Mittelwerte des pH-Wertes gegen die Mittelwerte der Nitratkonzentrationen in mg/l geplottet. Die Daten entstammen HygrisC und es wurden lediglich Daten genutzt bei denen pH-Wert, Nitrat-, und Aluminiumkonzentrationen vorlagen.

Zone einsickert und nicht schnell genug ausfällt. Generell sind viele Brunnen auch im neutralen pH-Wert-Bereich oberhalb des Grenzwertes von 0,2 mg/l, was darauf hindeutet, dass die Mobilisierung nicht nur aus dem Grundwasserleiter selbst herrührt. Lediglich die starken Erhöhungen der Aluminiumkonzentration korrelieren mit dem pH-Wert. Daraus lässt sich schließen, dass der Grundwasserkörper an sich anfällig für Aluminiummobilität ist und darüber hinaus die Versauerung für eine Zuspitzung des Problems sorgt.

Innerhalb der Nitratabbildung (Abbildung 84) setzt sich der Trend vergleichbar fort. Unterhalb eines pH-Wertes von sechs ist die Nitratkonzentration bei etwa der Hälfte der Werte oberhalb des Grenzwertes von 50 mg/l.

5.4.2 Statistischer Überblick

Für einen ersten Überblick wurden wieder mit dem Programm IBM SPSS Statistics 22 Kruskal-Wallis Tests für die einzelnen Nutzungsformen innerhalb der Einzugsgebiete der jeweiligen Brunnen durchgeführt. Auf eine Darstellung und Interpretation der Kruskal-Wallis Tests wurde hier ebenfalls verzichtet. Innerhalb dieser Auswertung wurden 21 Brunnen mit „ohne Angabe“ einzelnen Einzugsgebieten zugeordnet. 23 weitere Brunnen wurden nicht zugeordnet, da bei diesen Messungen zu Aluminium und den meisten Schwermetallen fehlen. Dadurch bedingt kommt „keine Angabe“ in vielen Boxplots nicht vor.

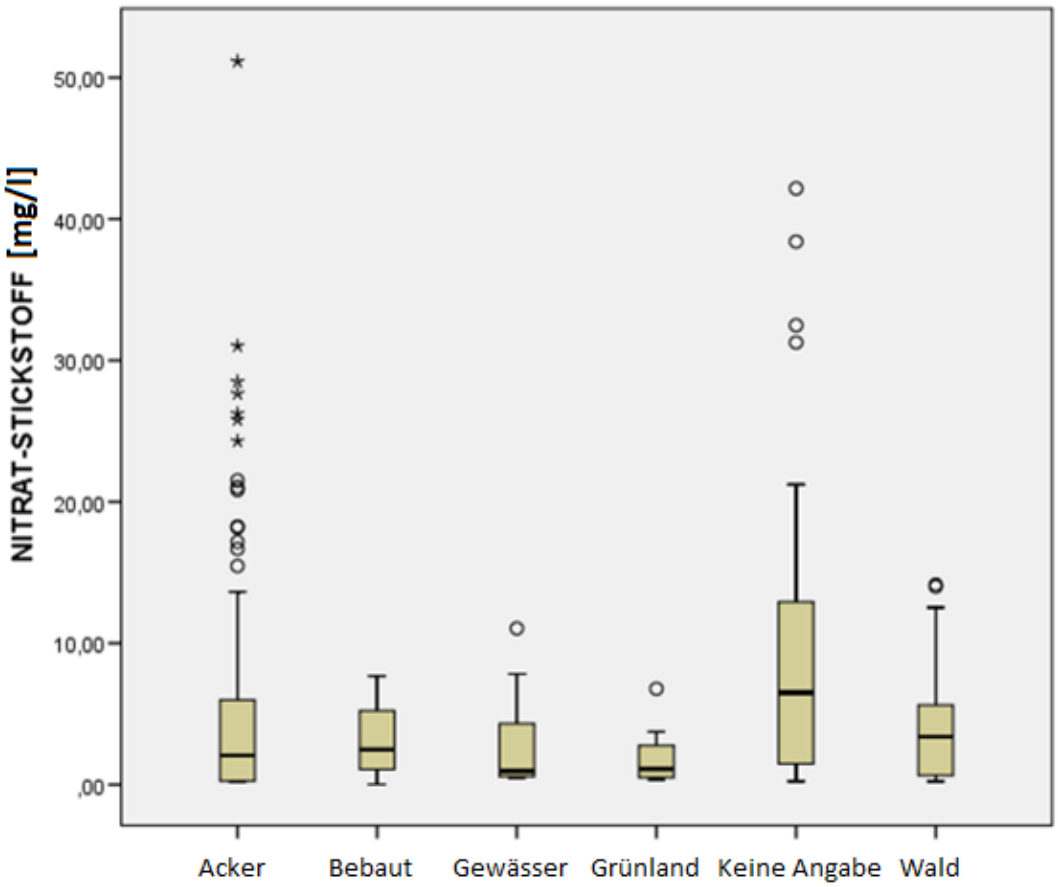

Abbildung 85: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Nitrat-Stickstoff in mg/l. Der Kasten selbst markiert den Bereich der 50% mittleren Werte, was die Werte zwischen dem 25% und dem 75% Perzentil sind. Der Strich in der Mitte dieser Box markiert den Median. Der horizontale Strich der noch mit der Box verbunden ist zeigt den höchsten Wert, der noch nicht als Ausreißer gilt. Sämtliche Punkte oberhalb der jeweiligen Box werden als Ausreißer betrachtet.

Abbildung 85 zeigt den Boxplot für Nitrat-Stickstoff in Bezug auf die unterschiedlichen Nutzungsarten. Innerhalb des Nitrateintrags tun sich die Brunnen, zu denen eine Angabe zur Nutzung im Einzugsgebiet fehlt, besonders hervor. Hier liegt auch der 90. Perzentilwert oberhalb des Grenzwertes (etwa 11 mg/l). Auch der Mittelwert des pH-Werts (Abbildung 86) ist hier am niedrigsten. Diese Umstände legen nahe, hier genauer zu prüfen, woher das Wasser stammt und wie hoch die Konzentrationen für Aluminium und Schwermetalle sind. Innerhalb von Abbildung 85 tun sich im Mittelwert keine der zugeordneten Nutzungsformen stark hervor. Hier führen die Wälder im Mittel das Feld an. Dennoch sind die Ackerflächen hier auffällig, da zwischen 10 und 35 mg/l eine Vielzahl von Ausreißern vorhanden ist.

Die Ackerflächen im Bereich der Brunnen, bei denen die Werte als Ausreißer sichtbar sind, wurden wahrscheinlich zu stark gedüngt, wodurch das Grundwasser versauerte.

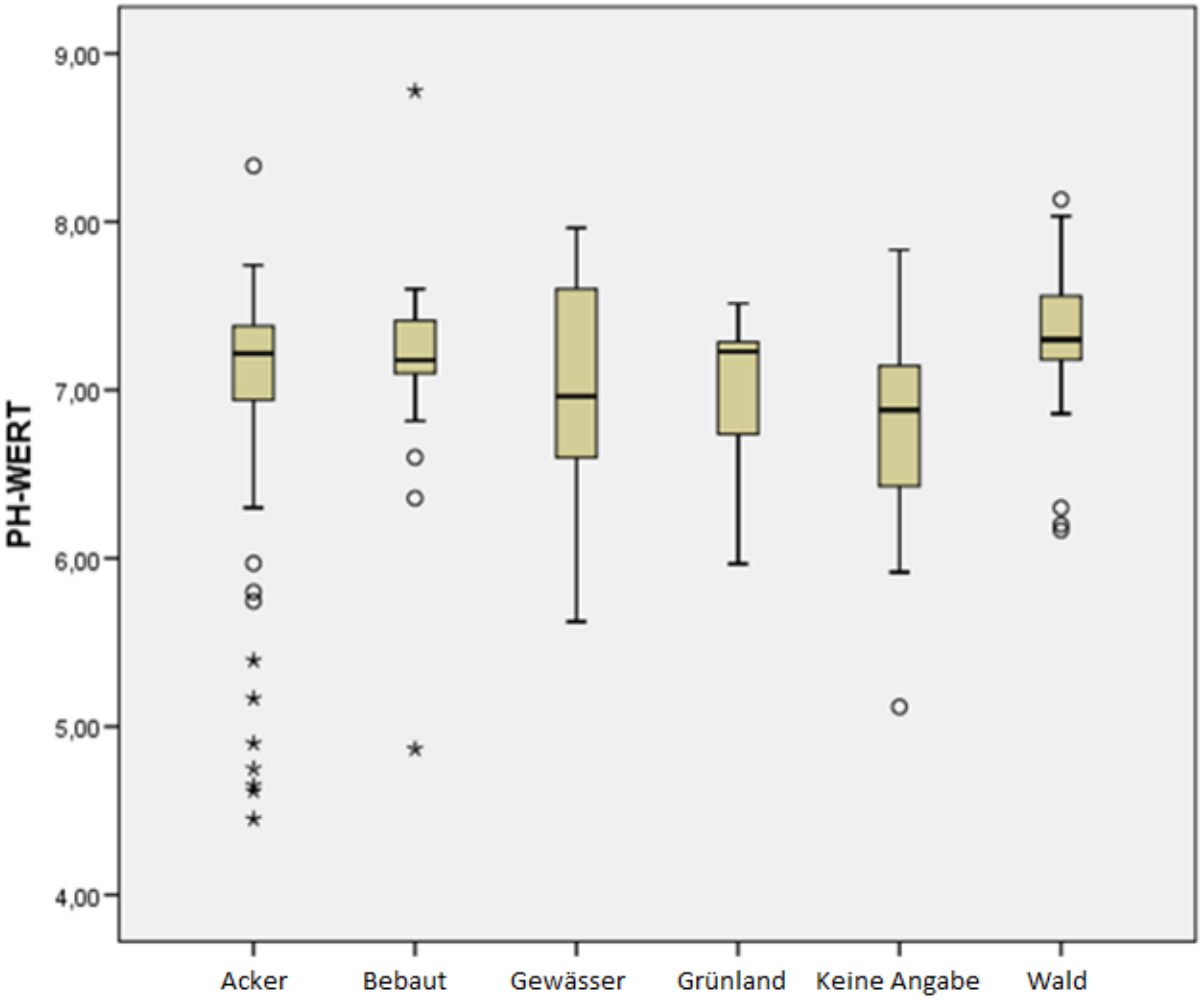

Abbildung 86: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 in Bezug auf den pH-Wert nach Nutzung im Einzugsgebiet.

Dieser Trend setzt sich in Abbildung 86 fort. So ist der Median auf Äckern tatsächlich einer der neutralsten. Dennoch existieren hier viele Ausreißer, die pH-Werte unterhalb von 5 erreichen. Diese Ausreißer sind in Bezug auf die Verfassung des Grundwasserkörpers im Bereich Äcker von elementarer Bedeutung.

In Bezug auf Aluminiummobilität stehen die Äcker auf erster Position (Abbildung 87 und Tabelle 9). Grünland und Wälder haben einen lediglich halb so hohen Mittelwert und auch die Maxima sind geringer.

Tabelle 9: Deskriptive Statistik zu Aluminium in mg/l innerhalb des Grundwasserkörpers 3_07

	N	Mittelwert	Minimum	Maximum
Acker	72	0,22	0,01	2,52
Bebaut	28	0,06	0,01	0,38
Grünland	5	0,11	0,01	0,50
Wald	38	0,11	0,01	1,70
Gesamt	143	0,15	0,01	2,52

Abbildung 87 zeigt einen Median für Äcker der sich gegenüber den anderen Nutzungsformen nicht hervortut. Allerdings zeigen die Äcker wieder im Verhältnis zu den anderen Nutzungsformen übermäßig viele Ausreißer. Diese Ausreißer reichen von knapp über dem Grenzwert von 0,2 mg/l bis hin zu 2,5 mg/l, was eine hohe Grenzwertüberschreitung ist. Dies deckt die Hypothese, dass es zwischen einigen Bauern und lokalen Wasserversorgern Kooperationen gibt und in einigen Fällen nicht.

Auch bei Nickel (Abbildung 88) wird der Grenzwert von 20 ug/l sowohl auf Ackerflächen als auch unter bebauten Flächen einige Male überschritten. Dennoch scheint das Nickelproblem vergleichsweise gering zu sein. Der Boxplot zu Kobalt legt nahe, dass Ackerflächen besonders von Kobaltmobilität betroffen sind. Allerdings liegen von dem gesamten Datensatz lediglich 17 Brunnen mit Kobaltdaten vor. Basierend auf der Annahme, dass Kobalt mit Nickel korrelieren kann (Abbildung 30), wurde Abbildung 89 erstellt. Vermutlich bewahrheitet sich dies innerhalb dieses Grundwasserkörpers. Zur Verifizierung dieser Annahme empfiehlt es sich Kobaltmessungen an den Brunnen durchzuführen, bei denen eine erhöhte Nickelkonzentration vorliegt und Kobalt bislang noch nicht gemessen wurde. Mit einer höheren Datendichte würde der Kobalt-Boxplot (Abbildung 90) wahrscheinlich dem Nickel-Boxplot (Abbildung 88) ähneln.

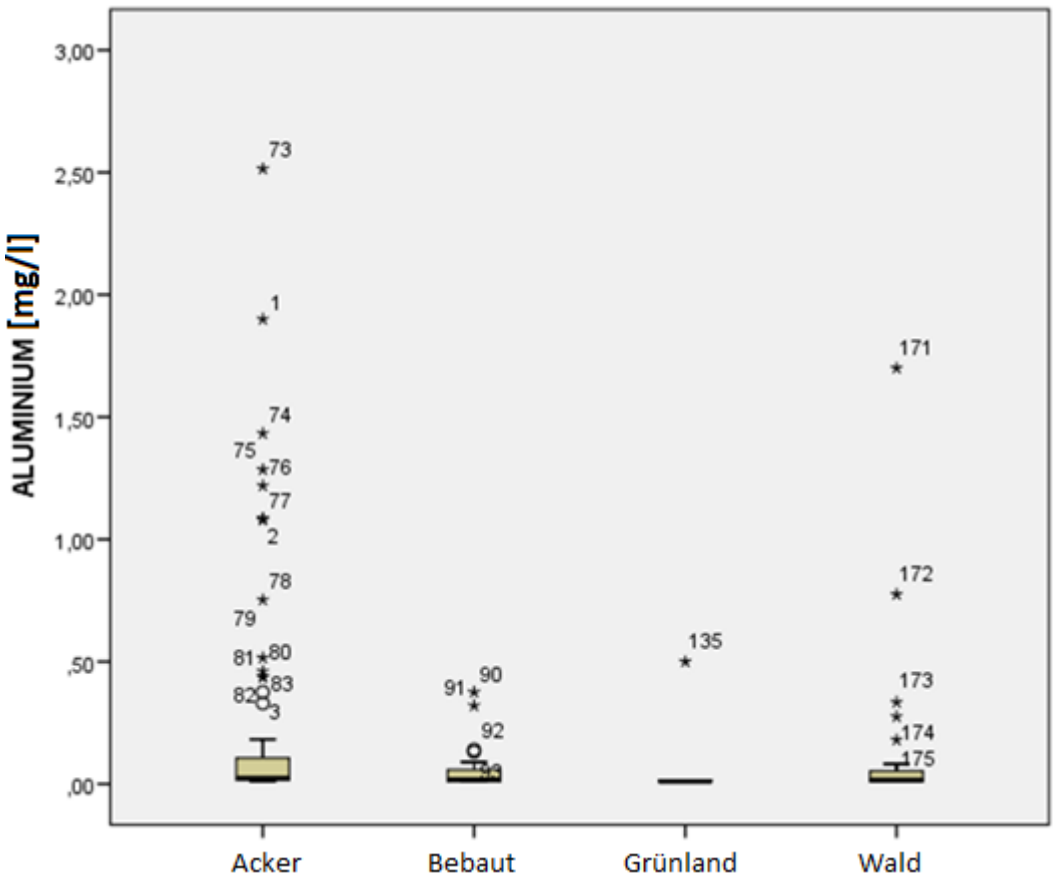

Abbildung 87: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 für Aluminium [mg/l].

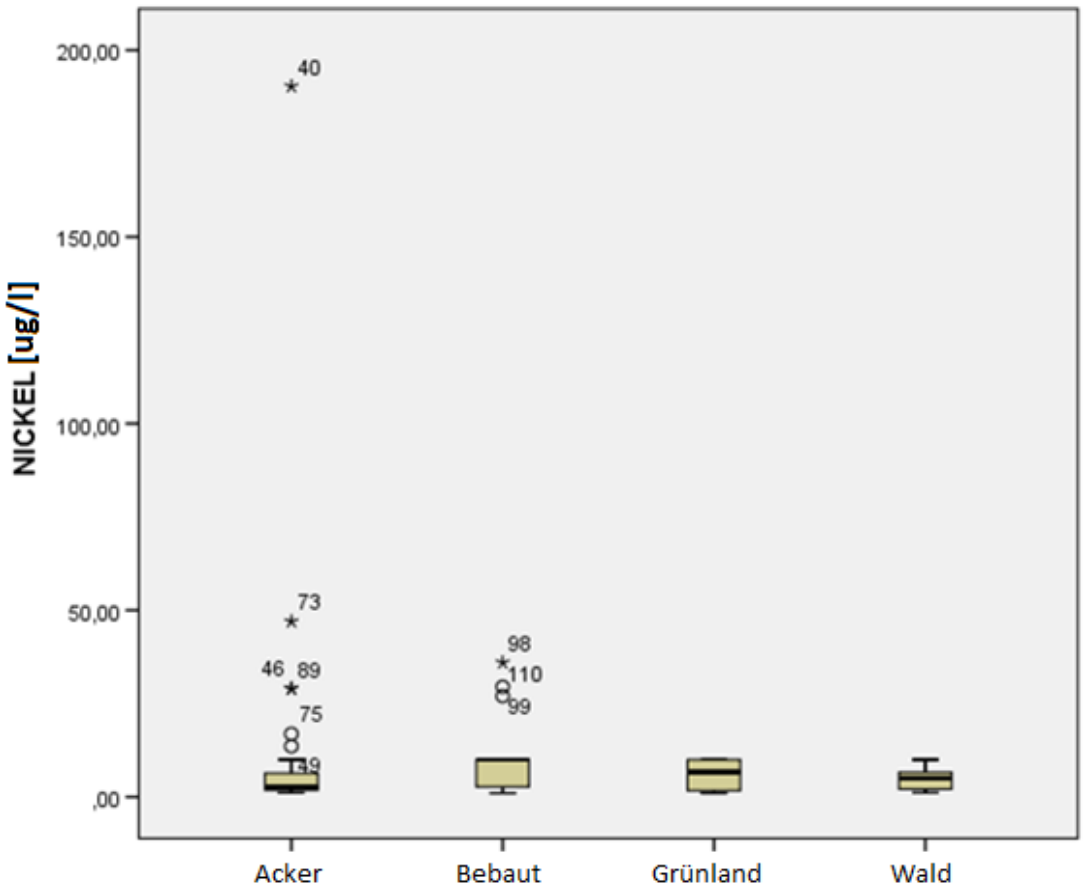

Abbildung 88: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Nickel in ug/l in Bezug auf die Nutzung im Einzugsgebiet.

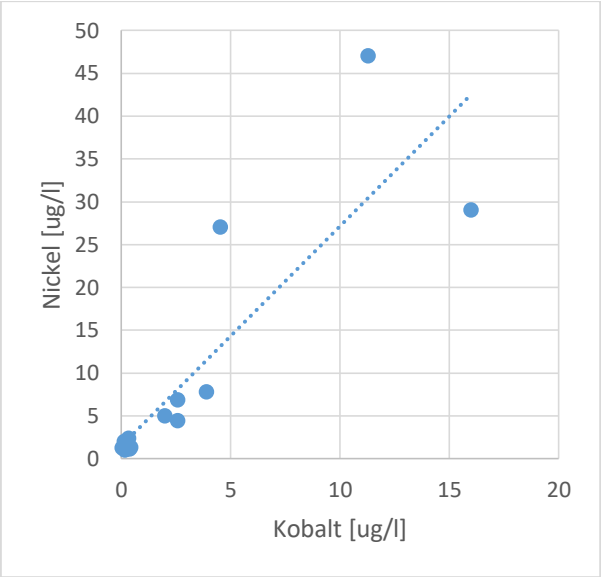

Abbildung 89: Kobalt-Nickel Diagramm zum Grundwasserkörper Niederung der Oberen Ems (Beelen/Harsewinkel).

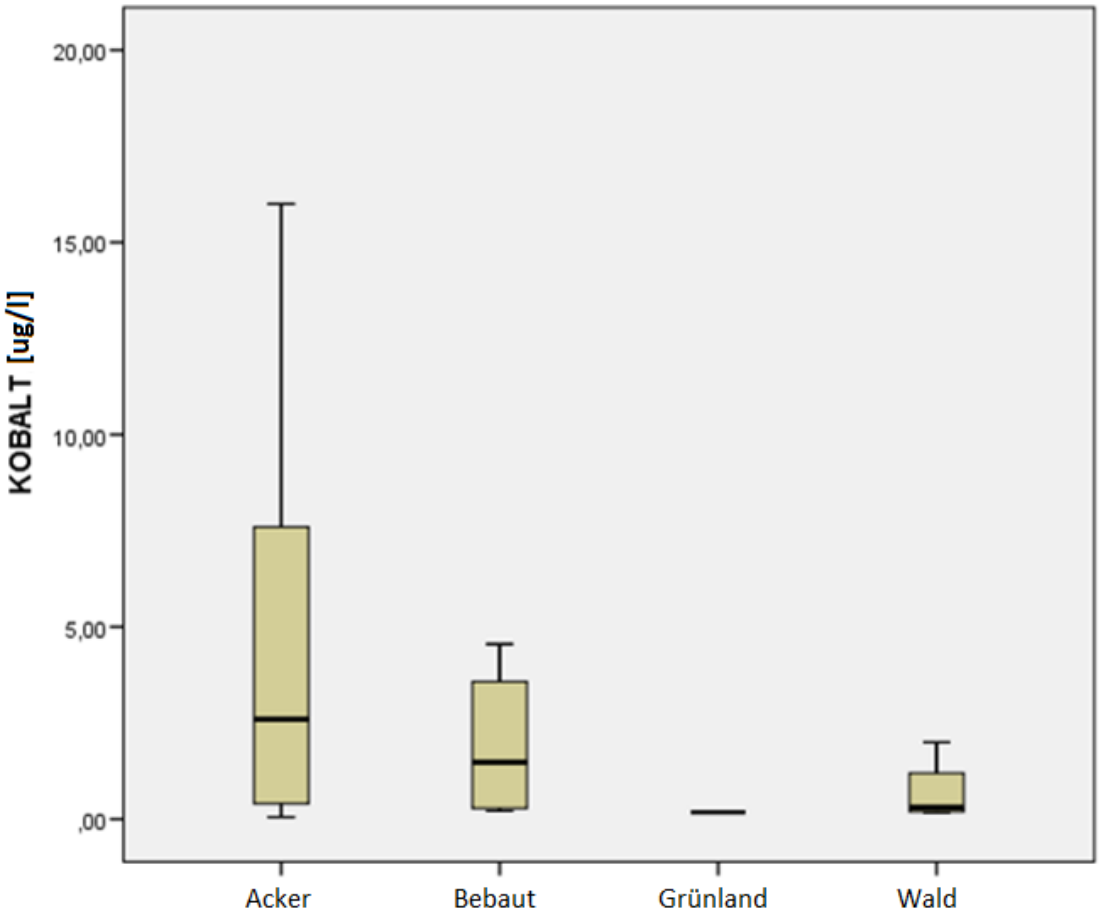

Abbildung 90: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Kobalt in ug/l in Bezug aufdie Nutzung im Einzugsgebiet.

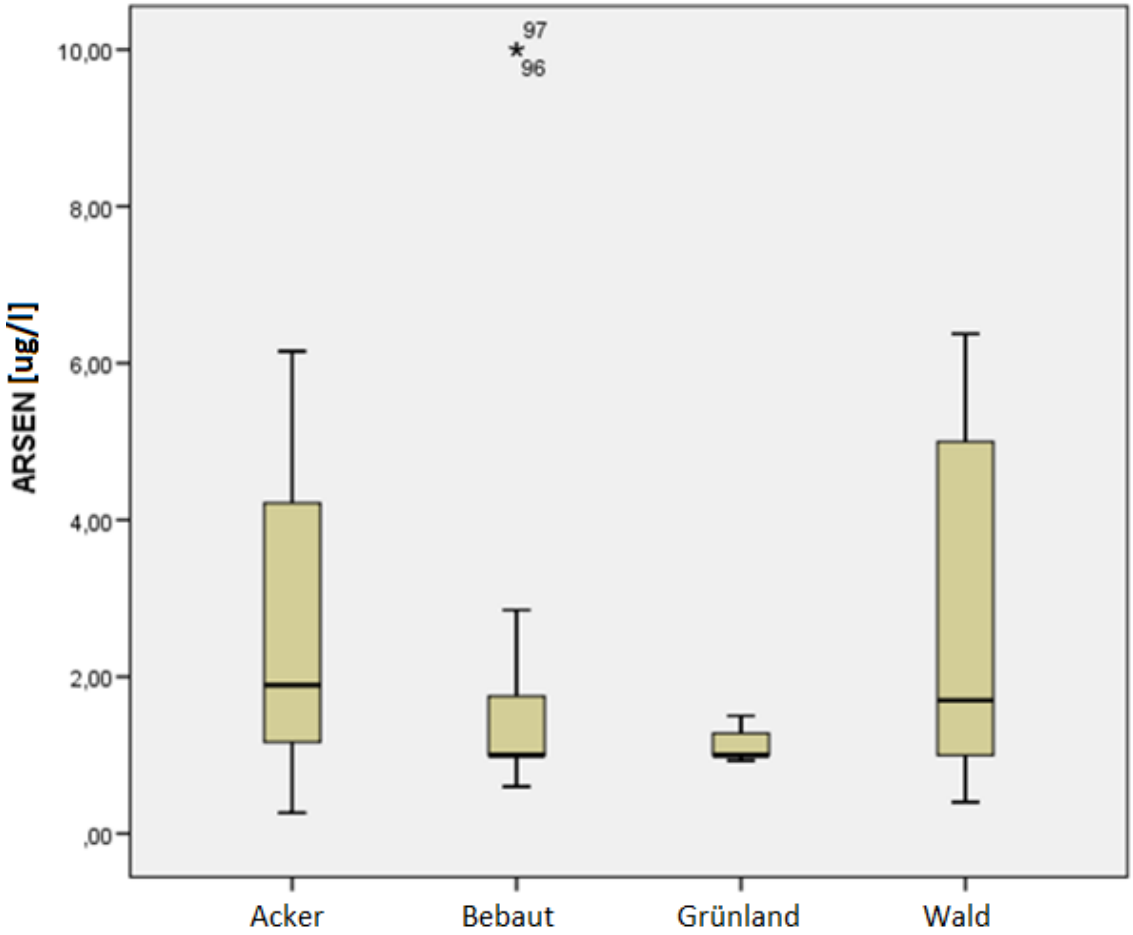

Abbildung 91: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 zu Arsen in mg/l in Bezug zur Nutzung im Einzugsgebiet.

Als vorletztes Element wurde für Arsen ein Boxplot erstellt. Hier wird lediglich im Einzugsgebiet von bebauten Gebiet der Grenzwert von Arsen geschnitten (10 ug/l), dennoch gibt dieser Plot einen kleinen Hinweis auf die Vorgänge innerhalb des Grundwassers. So sprechen die großen Boxplots unter Äckern und Wäldern dafür, dass hier Versauerungsfronten vorhanden sind, die je nachdem wie die Versauerungsfront angeschnitten wird, unterschiedlich starke Konzentrationen aufweisen. Schließlich ist laut Cremer (2002) Arsen in Bereich von Redoxgrenzen mobil. Es ist ebenfalls möglich, dass Arsen in Pyriten, also sulfidisch gebunden ist. So könnte Arsen ebenfalls durch Pyritoxidation unter Nitratüberschuss [IV] mobilisiert werden. Für diese Annahme spricht die Nickel- und Kobaltmobilität.

Auch das letzte Molekül spricht für Pyritoxidation. So sind die Sulfatkonzentrationen unter Wäldern und Äckern gegenüber den anderen Nutzungsformen leicht erhöht (Abbildung 92). Des Weiteren zeigen diese beiden Nutzungsformen ebenfalls Ausreißer die den Grenzwert von 250 mg/l überschreiten.

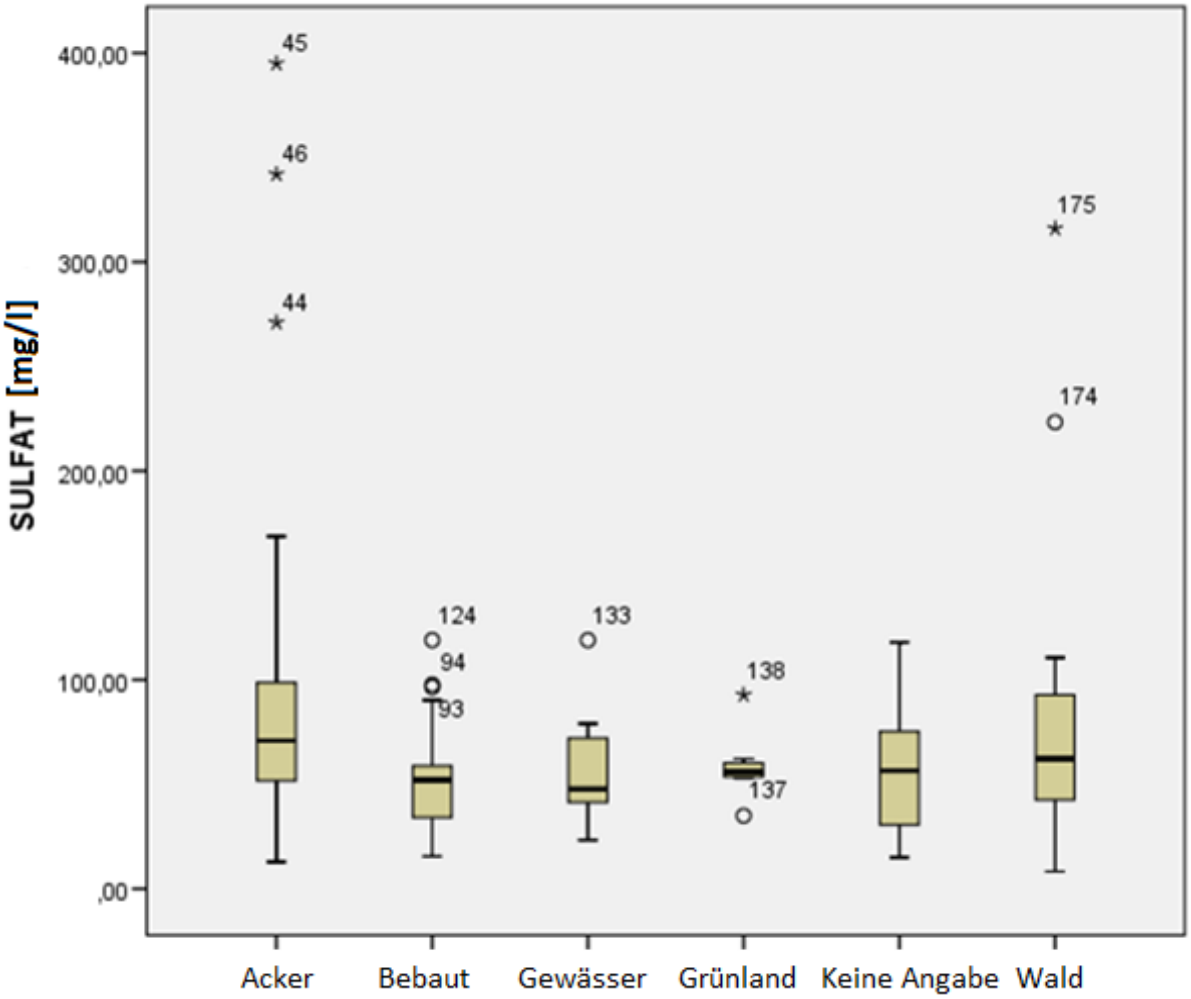

Abbildung 92: Boxplot zum Grundwasserkörper 3_07 für Sulfat in mg/l in Bezug zur Nutzung im Einzugsgebiet.

Insgesamt hat Grundwasserkörper 7_07 Probleme mit Aluminium, Nickel, Kobalt und erhöhten Nitrateintrag. Hierbei deuten die statistischen Auswertungen auf Pyrit-gebundenen Kobalt und Nickel hin. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass die Stoffe auch sorptiv gebunden sind oder aus der ungesättigten Zone zugeführt werden, da ihr Sorptionsverhalten sehr ähnlich ist (Abbildung 2). Für die Hypothese der Pyritoxidation spricht zusätzlich der Umstand, dass das Schwefel/Chlorid-Verhältnis bei den Acker- und Waldbrunnen zumeist oberhalb von 0,8 liegt, während dieses Verhältnis bei den anderen Nutzungsformen unter 0,8 liegt.

Leider fehlt ein Anhaltspunkt für die Bindungsart des Aluminiums. In Bezug auf beide Sachverhalte sind Extraktionsversuche mit Sedimentproben aus dem Bereich der betroffenen Brunnen unterhalb und oberhalb einer möglicherweise versauerten Zone sinnvoll. Zusätzlich macht es Sinn, bei den Brunnen mit der Nutzungsform „keine Angabe“, die auch keiner Nutzungsform zugeordnet wurden, Schwermetalle und Aluminium im Labor zu untersuchen, da hier aus den Boxplots hervorgeht, dass die pH-Werte gesenkt und die Nitratkonzentrationen erhöht sind.

5.4.3 92 Harsewinkel

Innerhalb dieses Grundwasserkörpers werden zwei Messstellen behandelt, die sich in unmittelbarer Nähe zueinander befinden und auch einen sehr ähnlichen Chemismus aufweisen.

Die Brunnen befinden sich etwa 2 km süd-südöstlich von Harsewinkel und im mittleren Südwesten des Grundwasserkörpers.

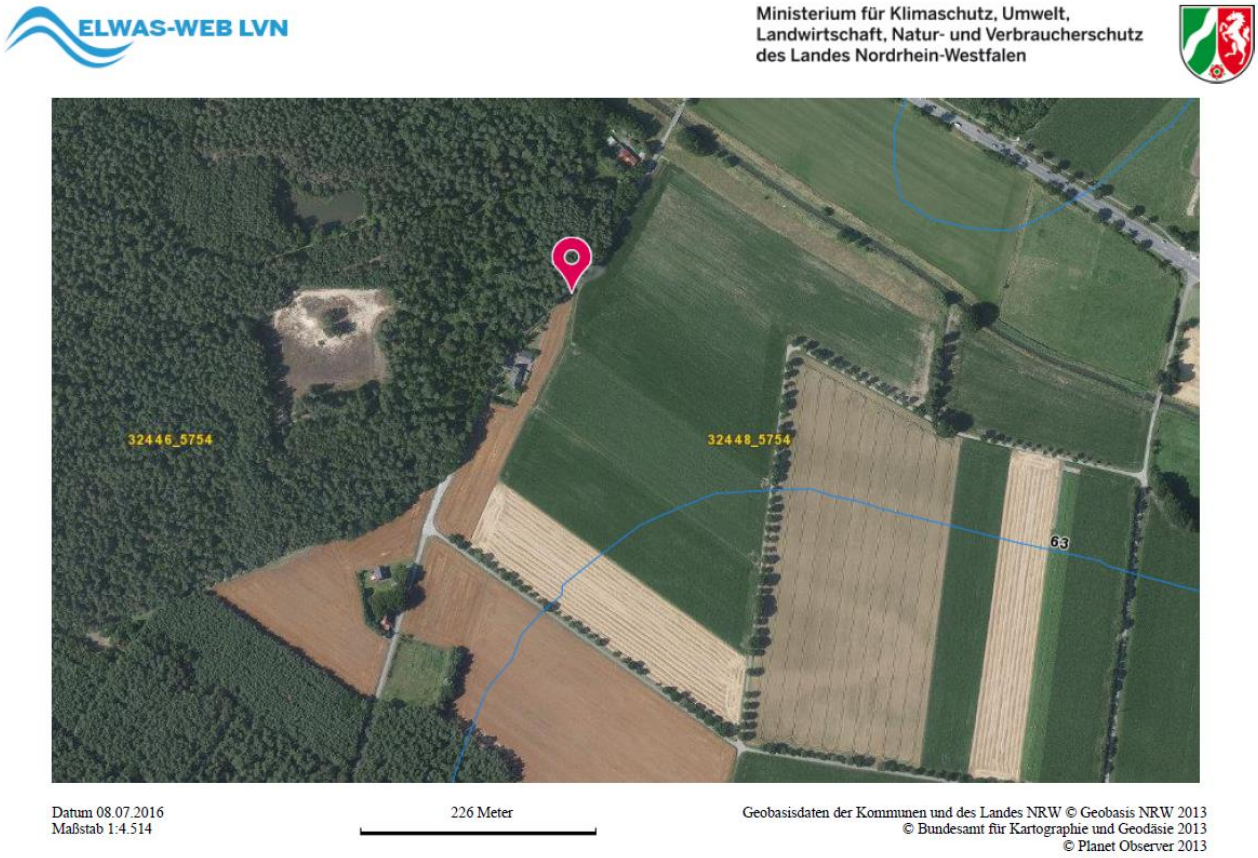

Abbildung 93: Luftbild mit Grundwassergleichen zur Grundwassergütemessstelle 92 Harsewinkel (HygrisC)

Die in Abbildung 93 gezeigten Grundwassergleichen sind sehr wechselhaft in ihrer Richtung und der große Abstand zu weiteren Grundwassergleichen spricht für ein sehr geringes hydraulisches Gefälle. Unter dem Aspekt ist anzunehmen, dass das eingetragene aus der näheren Umgebung der Messstelle (in Zustromrichtung) stammt; der Einfluss von ggf. weiträumig anströmendem Grundwasser dürfte hier gering bzw. untergeordnet sein.

Abbildung 94 und Abbildung 95 gewähren einen Einblick in den Chemismus dieser Messstelle. Insgesamt ist für keinen Parameter eine signifikante Schwankung in der Konzentration sichtbar. Lediglich der pH-Wert sinkt gegen Ende des Diagramms weiter.

Dieser Messbrunnen zeigt mit einem pH-Wert von 4,5 bis 4,4, dass das Grundwasser hier vermutlich vor längerer Zeit versauert ist. Das SO_4/Cl-Verhältnis liegt konstant bei über eins, was für Pyritoxidation vor Ort spricht. Innerhalb des Grundwassers ist Nickel mit etwa 8 bis 6 ug/l zwar erhöht vorhanden, überschreitet allerdings nicht den Grenzwert von 20 ug/l. Selbiges gilt für das Cadmium, welches

zwischen 1 und 2 ug/l mobil ist (Grenzwert 3 ug/l). Im Übermaß mobil ist hingegen das Aluminium mit Werten zwischen 1 und 4 mg/l. Diese Erhöhungen können mit dem pH-Wert und mit Pyritoxidation in Verbindung gebracht werden. Das Grundwasser ist hier möglicherweise auch längerfristig versauert und behält auch unabhängig vom aktuellen Nitrateintrag einen niedrigen pH-Wert bei.

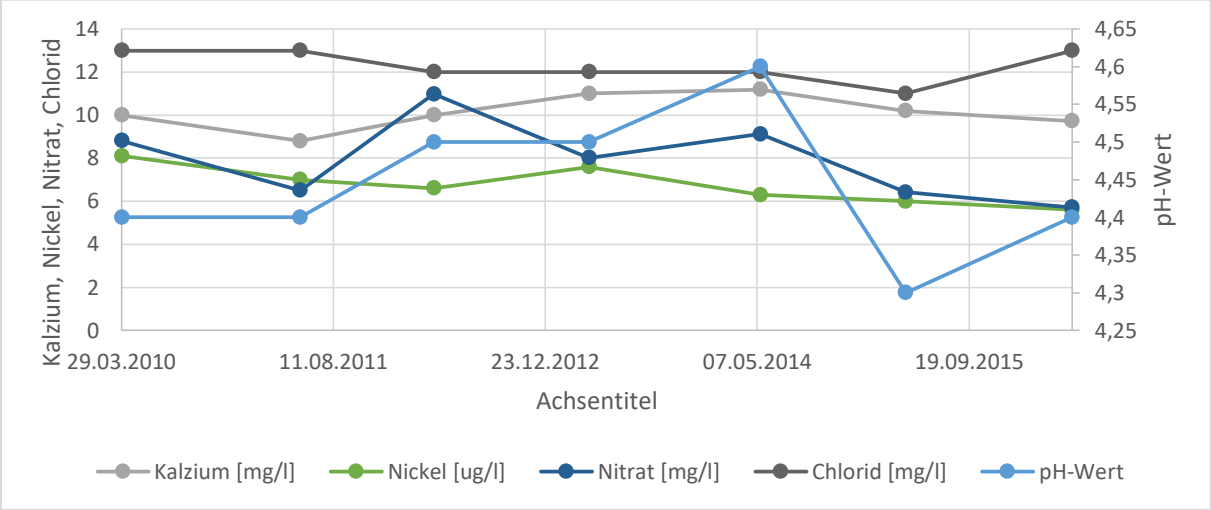

Abbildung 94: Verlauf der Konzentrationen von Kalzium, Nickel, Nitrat, Chlorid und dem pH-Wert im von 2010 bis 2016

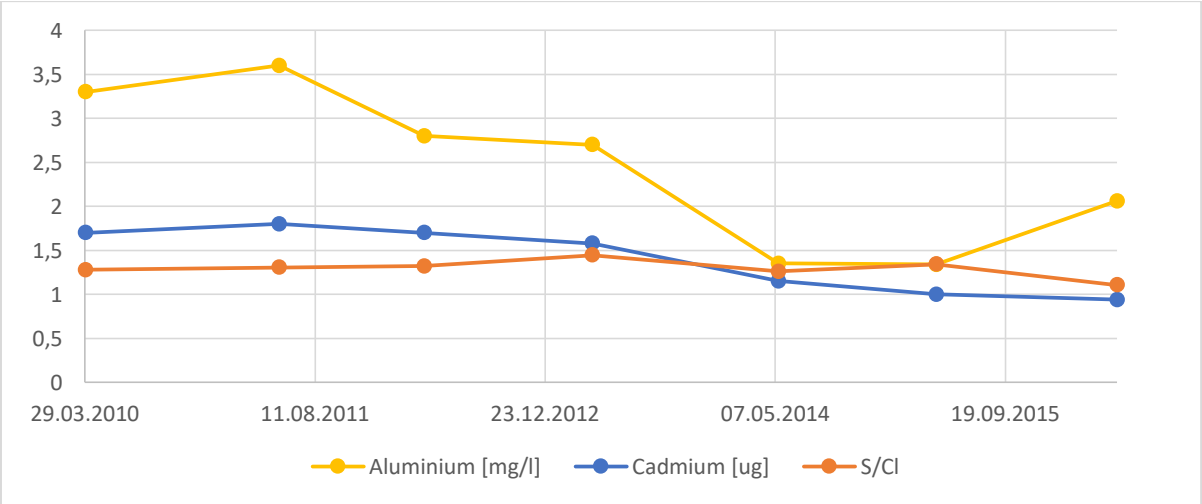

Abbildung 95: Verlauf der Konzentrationen von Aluminium, Cadmium und dem Verlauf des SO_4/Cl-Verhältnisses von 2010 bis 2016

5.4.4 89 Harsewinkel

Die zweite Messstelle befindet sich nur einige hundert Meter südöstlich des vorherigen Messbrunnens.

Abbildung 96: Luftbild mit Grundwassergleichen zur Grundwassergütemessstelle 89 Harsewinkel (HygrisC)

Abbildung 97 und Abbildung 98 charakterisieren hier den Chemismus. Dieser ähnelt in einigen Punkten der vorherigen Messstelle, weicht in einigen wesentlichen Punkten allerdings auch ab. Als erstes fällt auf, dass die Nitrat-, die Sulfat- und die Chlorid-Konzentrationen am 25.05.2011 einen starken Knick machen. Eine Wiederholungsmessung zur Bestätigung des Ergebnisses liegt nicht vor, so dass es sich auch um einen Ausreißer bzw. eine Fehlmessung handeln könnte. Dennoch liegt der pH-Wert auch schon dort unterhalb von fünf. Aus diesem Grund sind die Nickel- und Aluminiumkonzentrationen bis über ihre jeweiligen Grenzwerte erhöht. Ein SO_4/Cl-Verhältnis, welches konstant unterhalb von 0,8 liegt, spricht dafür, dass falls hier Pyrite vorhanden waren, diese seit geraumer Zeit gelöst sind. Die generell hohen Nitratkonzentrationen mit Werten zwischen 100 und 200 mg/l sprechen für eine intensive landwirtschaftliche Nutzung. Das Entscheidene an dieser Messstelle ist der Anstieg der Kalziumkonzentration am Ende von Abbildung 97. Offenbar wurde der Boden gekalkt und auf diesem Wege dem Grundwasser Kalk zugeführt, wodurch der pH-Wert einen Sprung von 4,8 auf 5,2 gemacht hat. Infolge dessen sind sowohl die Cadmium-, als auch die Aluminium- und Nickelkonzentrationen unmittelbar gesunken.

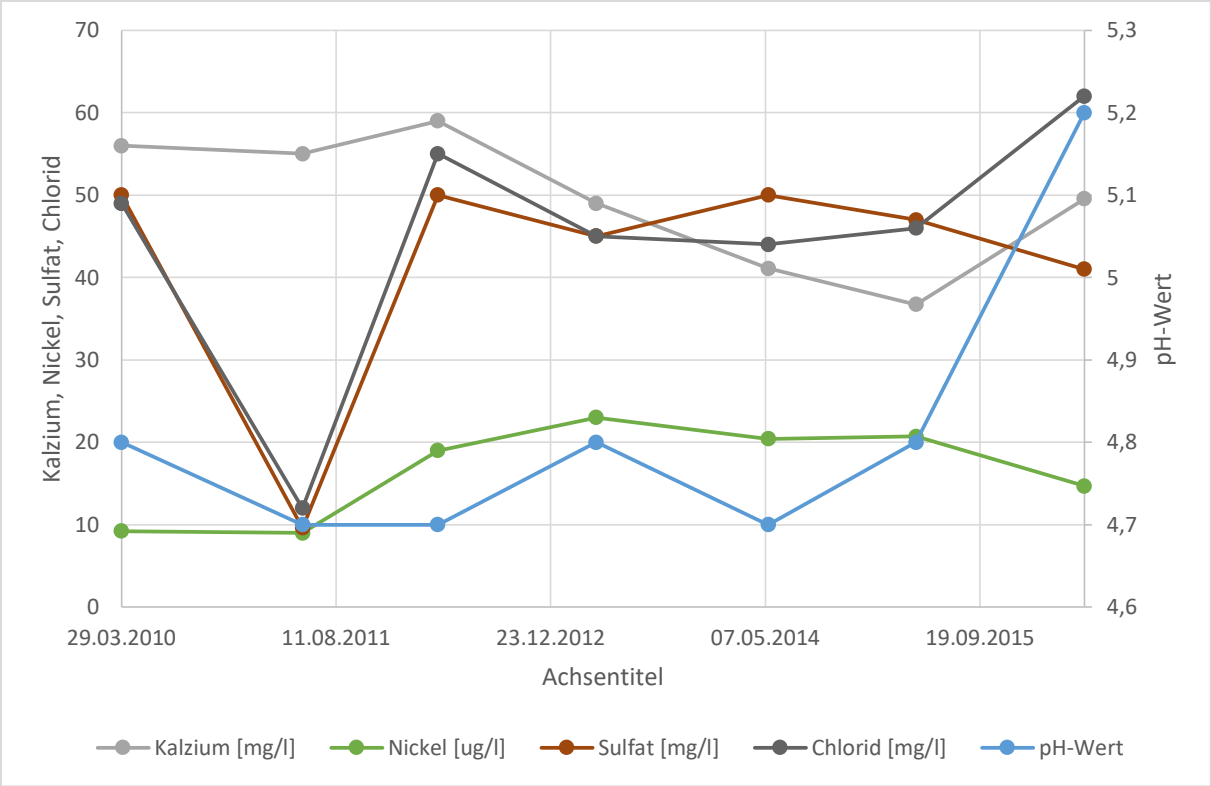

Abbildung 97: Verlauf der Konzentrationen von Kalzium, Nickel, Sulfat, Chlorid und dem pH-Wert von 2010 bis 2016 in Messtelle 89 Harsewinkel.

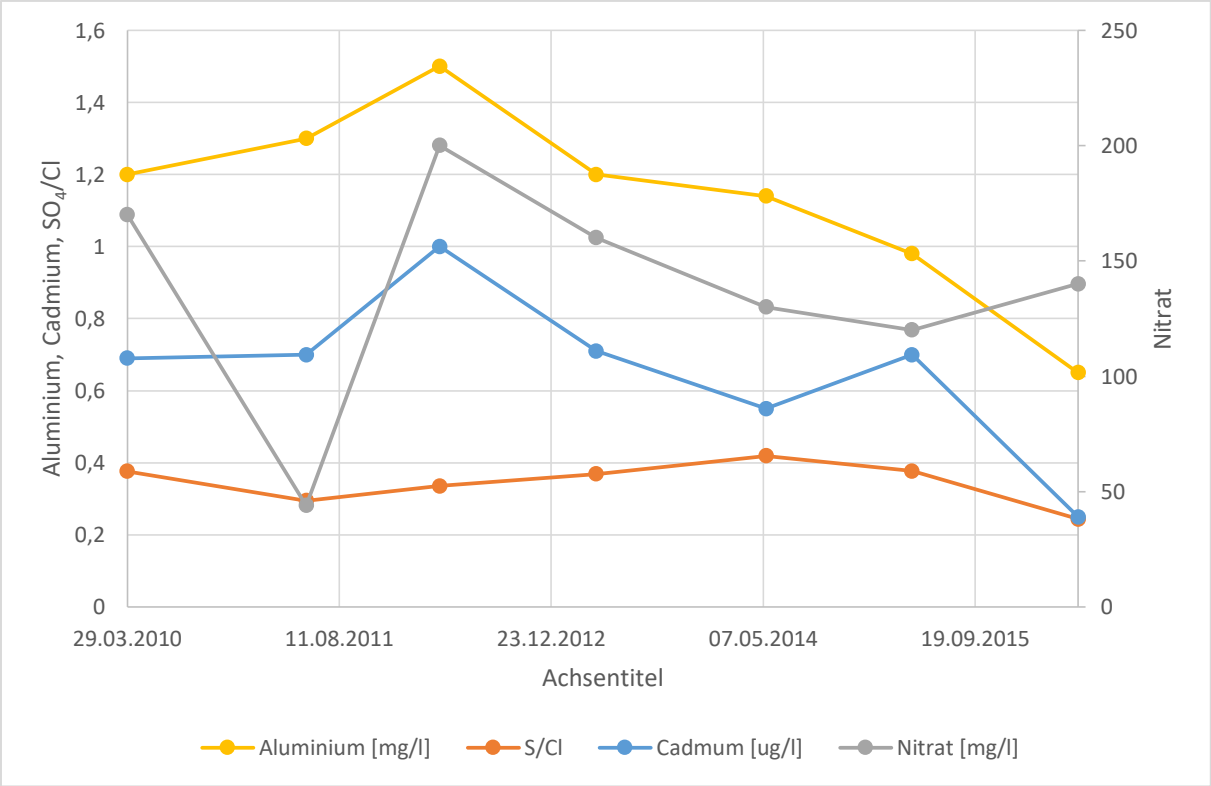

Abbildung 98: Verlauf der Konzentrationen von Kalzium, Nickel, Sulfat, Chlorid und dem pH-Wert von 2010 bis 2016 in Messtelle 89 Harsewinkel.

Offenbar wird im Bereich dieser Messstelle auf die Versauerung durch Kalkung reagiert. Das niedrige SO_4/Cl-Verhältnis zeigt, dass hier keine Pyrite mehr vorhanden sind. Folglich sind die erhöhten Nickelkonzentrationen wahrscheinlich aus Hydroxiden mobilisiert. Auch die Bindungsform des Aluminiums ist hier unklar.

Beide Brunnen unterscheiden sich darin, dass das SO_4/Cl-Verhältnis bei dem einen Brunnen unterhalb von 0,8 liegt, während es bei dem anderen oberhalb von 0,8 liegt. Möglicherweise ist die Geologie in Bezug auf Pyrite hier heterogen, weshalb sulfidisches Material nur stellenweise vorkommt.

Extraktionsversuche von oberhalb und unterhalb einer vermuteten Oxidationsfront könnten Klarheit über die ablaufenden Reaktionen, die Bindungsform und die Quantität der ablaufenden Prozesse bringen.

6. Zusammenfassung

Die Arbeit „Aluminium- und Schwermetallmobilität in landwirtschaftlich beeinflussten Grundwasserleitern des Landes NRW in Abhängigkeit von Nitrifikationsprozessen“ wird im folgenden Kapitel zusammengefasst. Fragestellung der Masterarbeit war es die Prozesse der Aluminium- und Schwermetallmobilisierung zu charakterisieren und sowohl anhand von Beispielen aus der Literatur (Kapitel 3) als auch an Grundwasserkörpern innerhalb von NRW zu verifizieren. Wichtig hierbei war stets, den Kontext zu landwirtschaftlich bedingtem Nitrateintrag zu prüfen, weshalb in Bezug dazu beispielsweise Kruskal-Wallis-Tests für einzelne Grundwasserkörper genutzt wurden. Bei der Auswahl der Untersuchungsgebiete wurde auf Brunnen mit erhöhter Aluminiumkonzentration geachtet, aber auch, ob sie bei der Untersuchung des chemischen Zustands von 2007 bis 2012 für Nitrat als schlecht beurteilt wurden. Gleichzeitig wurde ein Augenmerk auf silikatische Grundwasserleiter gelegt, da diese anfällig für Versauerung sind. Zur Auswertung wurde die Datenbank HygrisC genutzt. Aus dieser wurden Tabellen zu unterschiedlichsten Parametern extrahiert. Mit dem Programm SPSS Statistics wurden Korrelationen und Kruskal-Wallis Tests für die behandelten Grundwasserkörper durchgeführt. Zusätzlich wurden alle Boxplots mit SPSS generiert. Dabei wurde auf verschiedenste Parameter geachtet. Mit Hilfe von Microsoft Access wurden Datensätze (bspw. ML Brunnen- oder Grundwasserkörper-Daten) extrahiert und in Microsoft Excel weiter untersucht und bearbeitet. Mit Hilfe von Excel wurden diverse Abbildungen zur Veranschaulichung der Daten erstellt. Auf weitere Untersuchungen im Feld wurde verzichtet, da diese den Rahmen einer Masterarbeit gesprengt hätten. Dadurch wurden hauptsächlich Daten von Grundwassermessstellen und recherchierte Mineralogie zur Aufstellung von Hypothesen genutzt. Zusätzlich standen Multilevel-Messstellen zur Verfügung um die Verlagerung in der Tiefe zu prüfen.

Das zweite Kapitel zeigt, dass Schwermetalle und Aluminium auf vielfältigste Art in Grundwasserleitern gebunden sein können. Als Folge sind auch die Mobilisierungsarten sehr unterschiedlich. Hierbei ist die Mobilität bedingt durch den Nitrateintrag im Wesentlichen von dem pH-Wert abhängig. Innerhalb der Masterarbeit wurden dabei Schwermetalle wie Uran, die Redox-abhängig mobilisiert werden, nicht näher behandelt. In Bezug auf Nitrat zeigt das zweite Kapitel, dass der Eintrag vielfältig sein kann, allerdings der überwiegende Anteil über Ackerland erfolgt. Dementsprechend sind Grundwasserleiter mit erhöhtem Ackeranteil von Nitratgrenzwertüberschreitungen im Besonderen betroffen (Kapitel 4.1.1).

Die Beispiele decken zum einen die Niederrheinische Bucht in Mönchengladbach-Rasseln, zum anderen das östliche Münsterland bei Bielefeld als Hauptproblemgebiete für landwirtschaftlich bedingte Aluminium- und Schwermetallmobilität ab. Sie decken hierbei die Thematik, aufgrund entsprechend durchgeführter Untersuchungen, sehr gut ab und zeigen, welche Untersuchungsmöglichkeiten sich für die in Kapitel 5 beschriebenen Beispiele bieten. Das Beispiel aus Dänemark zeigt recht plakativ, welche Prozesse für Mobilität sorgen. Generell ist das Problem der Schwermetallmobilität innerhalb von ganz

Deutschland in Richtung Norden ein großes Problem, da dort viele eiszeitliche silikatische Grundwasserleiter vorhanden sind.

Der Überblick über die Hintergrundkonzentrationen in Kapitel 4 zeigt, dass Schwermetallmobilität, die nicht anthropogen verursacht wurde, häufig mit Erzlagerstätten im Zusammenhang steht. Außerdem bestätigt die Aluminiumkarte, dass silikatische Grundwasserleiter aufgrund von mangelnder Pufferfähigkeit bereits erhöhte Aluminiumhintergrundkonzentrationen besitzen. Die statistischen Auswertungen bestätigen die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Zusammenhänge bereits auf einer sehr großen Skala. Zur Erörterung, welcher Prozess jeweils an einer Örtlichkeit vorliegt, trägt sie allerdings nicht bei. Die von Cremer (2002) in Mönchengladbach Rasseln gefundene Korrelation von Kobalt und Nickel konnte auf einer größeren Skala bestätigt werden (Abbildung 30). Viel mehr kann gesagt werden, dass Kobalt stets mit Nickel mobilisiert wird, Nickel allerdings nicht zwangsläufig mit Kobalt mobil ist. Wahrscheinlich liegt dies darin begründet, dass Kobalt ein selteneres Element ist und hierdurch geogen nicht immer vorhanden ist.

Die in Kapitel 5.1 bis 5.3 beschriebenen Grundwasserkörper gehören zur gleichen hydrogeologischen Einheit. Entsprechend ähnlich fallen die Mobilisierungsprozesse aus. Hauptaugenmerk lag auf den Stoffen, die zu einer Zielverfehlung beitragen (gemäß Bestandsaufnahme) Vor allen stand die Ermittlung der Ursachen für Alumninium-Überschreitungen im Fokus. Dennoch heben sich hier die Sennesande ab, da hier auch unterhalb der dortigen Wälder erhöhte Nitratkonzentrationen und Aluminiummobilität vorliegen. Möglicherweise wird hier viel Stickstoff aus der Luft ausgekämmt, da der Wind überwiegend von Nord-West bläst und dort sämtliche Gebiete landwirtschaftlich geprägt sind und als Folge entsprechende NH_3-Mengen emittieren, (DWA-Themenband 2015) die aus der Luft wieder ausgelöst und ausgekämmt werden können.

Kapitel 5.4 zeigt mit seinen Beispielbrunnen, wie groß die Unterschiede in der Hydrochemie sein können, obwohl zwischen zwei Brunnen nur einige hundert Meter liegen. Es zeigt, dass auch Pyrite äußerst heterogen im Grundwasser verteilt sein können. Die zur Auswertung genutzten Proxies haben sich zur Aufstellung von Hypothesen als sehr nützlich erwiesen. So konnte das SO_4/Cl–Verhältnisses bereits zeigen, ob Pyritoxidation als ablaufender Prozess nicht in Frage kommt oder doch in Erwägung gezogen werden kann. Auch die Mobilität von Eisen und Arsen innerhalb der Multilevelmessstellen waren ein guter Hinweis um Besonderheiten im Redoxpotential oder Versauerungsfronten zu lokalisieren. Insgesamt sind silikatische Grundwasserleiter für Aluminium- und Schwermetallmobilität am anfälligsten, und innerhalb der Niederrheinischen Bucht und im Münsterland sollte mit Rücksicht auf den Chemismus des Grundwassers gedüngt bzw. gekalkt werden. Eindrucksvoll kann gezeigt werden, dass der Grundwasserchemismus infolge zu hoher Nitrateinträge (Ackerland) entscheidend verändert wird. An den betrachteten Standorten lassen sich Aluminium-Überschreitungen, Versauerung und weitere Metalle (Cd, Ni, As, Ko) neben Nitrat als weitere Probleme unter Acker-Einfluss eindeutig nachweisen. Infolge dessen sind Kalkung und Senkung des Stickstoffeintrags erforderlich.

7. weiterer Forschungsmöglichkeiten

Der überwiegende Anteil der in Kapitel 5 beschriebenen Bindungsformen der Schwermetalle und des Aluminiums basieren auf Annahmen der Wasseranalysen, Bodenansprachen und Sedimentuntersuchungen, die nicht spezifisch auf die Fragestellung der nitratbedingten Schwermetallmobilität abgezielt waren. Mit der Erkenntnis von Kapitel 6 als Ausgangspunkt, kann gesagt werden, dass unabhängig von den im Detail ablaufenden Prozessen Nitrateintrag in Kalkarmen Grundwasser eine Kettenreaktion verursacht sie durch unterschiedliche Prozesse für Versauerung und Schwermetallmobilität sorgt. Es besteht in sämtlichen Fällen die Möglichkeit zusätzlich die Bindung der jeweiligen Elemente zu verifizieren und abzuschätzen. Hierbei handelt es sich mehr um ein Forschungspotential, als um einen wasserwirtschaftlichen Sachverhalt.

Dies würde es möglich machen die Schwermetallfreisetzung aus den jeweiligen Fraktionen genau zu quantifizieren. Hierzu könnten sequentielle Extraktionsverfahren genutzt werden (Cremer 2002), um Sedimentproben von innerhalb, oberhalb und unterhalb der versauerten Zone im Labor zu untersuchen.

Hierzu zeigt Tabelle 10 eine Liste der möglichen Reagenzien für die Versuchsdurchführung.

Tabelle 10: Übersicht etablierte Extraktionsreagenzien zur Bestimmung von Bindungsformfraktionen. Innerhalb von Cremers (2002) Dissertation wurde jeweils die erste genannte Reagenz genutzt.

Bindungsform	***Extraktionsmittel***	***Quelle***
Wasserlöslich	destilliertes Wasser	DIN 38414-S4; Kringel 1998
austauschbar	Ammoniumchlorid (0,1 M)	DÜES 1987
	Magnesiumchlorid (1 M; pH = 7)	GIBBS 1973; TESSIER et al. 1979
	Ammoniumnitrat (1 M)	ZEIEN & BRÜMMER 1989
	Ammoniumacetat (1 M; pH = 7	ANDERSON 1976; FÖERSTNER & CALMANO 1982
	Natriumacetat (1 M; pH = 8,2)	CHAPMAN 1965
	Bariumchlorid-Triäthanolamin (0,1 M; pH = 8,2)	FÖRSTNER & PATCHINEELAM 1976
karbonatisch	Natriumacetat-Essigsäure (1 M; pH = 5)	TESSIER et al. 1979; FÖRSTNER & CALMANO 1982
	Kohlendioxid-Gas	FÖRSTNER & PATCHINEELAM 1976
	Saures Ionenaustauscherharz	DEURER et al. 1978
hydroxidisch	Ammoniumoxalat-Oxalsäure (0,2 M; pH = 3)	SCHWERTMANN 1964; FÖRSTNER & CALMANO 1982; SHUMAN 1985; DÜES 1987
	Ammoniumoxalat-Oxalsäure (0,2 M; pH = 3,25)	ZEIEN & BRÜMMER 1989
	Hydroxylaminhydrochlorid-Salpetersäure (0,1 M; pH = 2)	CHAO 1972; FÖRSTNER & CALMANO 1985; SHUMAN 1985
	Hydroxylaminhydrochlorid-Ammoniumacetat (0,1 M; pH = 6)	ZEIERN & BRÜMMER 1989
	Natriumdithionit (0,3 M; 96 °C)	TERSSIER et al. 1979

sulfidisch (und organisch)	bakteriell katalysierte Oxidation	Cremer 2002
	Wasserstoffperoxid-Ammoniumacetat (pH = 2; 85 °C	FÖRSTNER & CALMANO 1982

Des Weiteren können die vorhandenen Schwermetalle via Königswasseraufschluss untersucht werden.

Cremer (2002) hat die Bindungsformen des Schwefels untersucht, indem er gefriergetrocknetes und gemahlenes Sedimentmaterial im Sauerstoffstrom verbrannt hat und das daraus entstandene Schwefeldioxid infrarotspektroskopisch detektiere. Durch Änderungen in der Verbrennungstemperatur kann hier zwischen verschiedenen Schwefelspezies unterschieden werden.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt kann mit gleichen Verfahren über CO_2-Detektion bei 1250 °C erfolgen. Der anorganisch gebundene Kohlenstoff kann mit 100 °C heißer Perchlorsäure zu CO_2 umgesetzt werden und ebenso mit Infrarot detektiert werden. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,005 Gew.%. Über die Differenz des Gesamtkohlenstoffs und des anorganischen Kohlenstoffs kann dann der organische Kohlenstoff errechnet werden.

Mit Hilfe dieser Verfahren könnten speziell diese Stellen untersucht werden, wo basierend auf dem SO_4/Cl–Verhältnis in Bezug auf Pyrit argumentiert wurde, um so die Aussagekraft dieser einfachen Untersuchungsmethode zu verifizieren.

A Quellen

Literatur

[1] ANDERSSON, A. (1976): On the determination of ecologically significant fractions of some heavy metals in soils. – Swedush Journal of Agricultural Research, 6: 19-25

[2] BANNING, A.: Vorlesungsfolien zur Veranstaltung: Hydrogeochemische Modellierung mit PhreeqC, SoSe 2015, Lehrstuhl Angewandte Geologie, Ruhr-Universität Bochum, 2015

[3] BERGMANN, S. (2016): Persönliche Mitteilungen (nicht publiziert)

[4] BGR, 2014: Hydrogeochemische Hintergrundwerte aus dem Geoviewer (2016): https://geoviewer.bgr.de/ Stand 16.09.2016

[5] CHAPMAN, H. D. (1965): Cation-exchange capacity.- In: BLACK, C. A. [Hrsg.] (1965): Methods of soil analysis, Band 2: Chemical and microbiological properties: 891-904; Americal Society of Agronomy; Madison; Wisconsin; USA

[6] CHAO, T.T. (1972): Selective dissolution of manganes oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamnie hydrochloride.- Soil Science Society of America Proceedings, 36: 764-768

[7] CREMER, N. (2002): Schwermetalle im Grundwasser Nordrhein-Westfalens unter besonderer Berücksichtigung des Nickels in tieferen Grundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 60, 178 S.

[8] CREMER, N. (01.07.2016): Findet im Grundwasserleiter ein Nitratabbau statt und wie hoch ist die „Lebensdauer“ des Nitratabbaupotenzials? (Vortrag)

[9] DEURER, R.; FÖRSTNER, U.; SCHMOLL, G. (1978): Selective chemical extraction of carbonate-associated trace metals in recent lacustrine sediments.- Geochimica Acta, 42: 425-427

[10] DÜES, G. (1987) Untersuchungen zu den Bindungsformen und ökologisch wirksamen Fraktionen ausgewählter toxischer Schwermetalle in ihrer Tiefenverteilung in Hamburger Böden.- Hamburger Bodenkundliche Arbeiten, 9: 265 S.

[11] DWA-Themenband: Stickstoffumsatz im Grundwasser, 2015

[12] FÖRSTNER, U.; CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen.- Vom Wasser, 59: 83-92

[13] FÖRSTNER, U.; PATCHINEELAM, S. R. (1976): Bindung und Mobilisation von Schwermetall in fluviatilen Sedimenten.- Chemiker Zeitung, 100: 49-57

[14] Geringfügigkeitsschwellenwerte: http://www.lawa.de/documents/GFS-Bericht-DE_a8c.pdf, Stand: 05.06.2016

[15] GIBBS, R. J. (1973): Mechanisms of trace metal transport in rivers.- Science, 180: 71-73

[16] https://www.lwl.org/geko-download/Spieker/Spieker_37/07_Grundwasserbeeinflussungen.pdf Stand 13.04.2016

[17] http://soilquality.org.au/factsheets/soil-acidity Stand: 3.08.2015

[18] KJØLLER, C.; POSTMA, D. und LARSEN, F., (2004): Groundwater Acidification and the Mobilization of Trace Metals in a Sandy Aquifer, Environmental Science & Technology Vol. 38, No. 10

[19] KRINGEL, R. (1998): Untersuchungen zur Verminderung von Auswirkungen der Pyritoxidation in Abraumsedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers auf die Chemie des Grundwassers.- 176.; Dissertations Druck Darmstadt.

[20] LETHMATE, J, Die Ökologische Bedeutung von Tonmineralen: http://files.schulbuchzentrum-online.de/onlineanhaenge/files/onl45586.pdf stand: 22.06.2016

[21] SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, (1984): Lehrbuch der Bodenkunde, 11 Auflage, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1984.

[22] SCHERP, A. 14.06.1982, Geologisches Landesamt: Mineralogische Untersuchung einer Lockergesteinsprobe aus der Ziegelei Rehage, Westerwiehe, TK 25, Blatt Nr. 4417 Verl, G5G4117/007

[23] SCHWERTMANN, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung.- Zeitschrift für Pflanzenernäährung und Bodenkunde, 105, 3; 194-202

[24] SHUMAN, L.M. (1985): Fractionation method for soil mircroelements.- Soil Science, 140, 1: 11-22

[25] Trinkwasserverordnung: https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/trinkwv_2001/gesamt.pdf, Stand: 14.06.2016

[26] TESSIER, A.; CAMPBELL, P- G- C--: BISSON, M. (1979): Sequetial extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.- Analytical Chemistry, 51, 7: 844-851

[27] WISOTZKY, F. (2011): Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeolog und hydrogeochemische Modellierung. Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen, Springer, 472 S.

[28] ZEIEN, H.; BRÜMMER, G.W. (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. – Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 59, l: 505-510

Benutzte Programme und Datenbanken

Microsoft Excel

Microsoft Access

Microsoft Word

HygrisC

Elwas WEB

IBM SPSS 22

USGS PhreeqC

B Anhang

mstnr	26549931	26549943	26549955	26549967	26549979
Tiefe [m]	4,9	5,9	8,9	11,9	14,9
Name	7- 4,9m ML SUDH	7- 5,9m ML SUDH	7- 8,9m ML SUDH	7-11,9m ML SUDH	7-14,9m ML SUDH
ALUMINIUM [mg/l]	0,41	0,5	0,24	0,12	0,05
AMMONIUM-STICKSTOFF [mg/l]	0,03	0,03	0,03	0,37	0,03
ARSEN [ug/l]	1	1	1	2,9	1
KALZIUM [mg/l]	27	26,1	81,6	103	140
CHLORID [mg/l]	5,7	5,6	13,4	38	42
EISEN [mg/l]	0,27	0,26	0,36	4,8	0,59
ELEKTRISCHE LEITFAEHIGKEIT [mS/m]	26,2	27,6	50	62,9	84,2
KALIUM [mg/l]	12,5	14,4	5	1,2	2,2
MAGNESIUM [mg/l]	3,4	3,8	6,5	6,1	4,8
MANGAN [mg/l]	0,07	0,03	0,26	0,77	1,7
NATRIUM [mg/l]	4,2	4,9	13,7	27,1	25,8
NICKEL [ug/l]	7,2	9,8	7,1	7,4	3
NITRAT-STICKSTOFF [mg/l]	19,07	21,26	5,49	0,52	3,39
NITRIT-STICKSTOFF [mg/l]	0,01	0,01	0,21	0,02	1,31
ORGANISCHER KOHLENSTOFF, GELÖST [mg/l]	9,1	7,4	11	8,2	1,2
ORTHOPHOSPHAT-PHOSPHOR [mg/l]	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01
PH-WERT	5,67	5,38	6,96	7,16	7,14
SAUERSTOFF [mg/l]	2,5	3,1	6,1	5,8	2,3
SULFAT [mg/l]	18,6	18,5	60,5	65,1	93,6
WASSERTEMPERATUR [°c]	13	14,2	16,9	16,7	11,8

Anhang 1: Brunnendaten 7 ML SUDH Beprobungsdatum: 26.09.2013

mstnr	26541129	26541130	26541142	26541154
Tiefe [m]	4	5,5	7	9
Name	769-4,0m MLPavenst	769-5,5m ML Pavenst	769-7,0m ML Pavenst	769-9,0m ML Pavenst
ALUMINIUM [mg/l]	0,58	0,12	0,12	0,06
AMMONIUM-STICKSTOFF [mg/l]	0,06	0,05	0,05	0,05
ARSEN [ug/l]	0,54	0,28	0,27	0,2
BARIUM [mg/l]	0,08	0,06	0,06	0,07
BERYLLIUM [mg/l]	0,02	0,02	0,02	0,02
BLEI [ug/l]	0,51	0,18	0,23	0,11
BOR [mg/l]	0,06	0,06	0,06	0,05
CADMIUM [ug/l]	0,13	0,24	0,13	0,07
CALCIUM [mg/l]	66	64	56	100
CHLORID [mg/l]	12,6	13,9	13,1	21,3
CHROM [ug/l]	1	0,5	0,5	0,5
EISEN [mg/l]	0,56	0,15	0,15	0,08
ELEKTRISCHE LEITFAEHIGKEIT [mS/m]	51	52	44	61
KALIUM [mg/l]	19	18	17	11
KOBALT [ug/l]	0,52	0,44	0,13	0,75
KUPFER [ug/l]	0,85	0,76	1,1	0,91
MAGNESIUM [mg/l]	7,5	8,2	5,6	5,6
MANGAN [mg/l]	0,03	0,03	0,06	0,85
MOLYBDÄN [ug/l]	0,1	0,1	0,1	0,1
NATRIUM [mg/l]	4,6	5,3	5,6	12
NICKEL [ug/l]	5,1	20	8,8	4,6
NITRAT-STICKSTOFF [mg/l]	37,8	39,9	27,4	4,43
NITRIT-STICKSTOFF [mg/l]	0,02	0,02	0,02	0,02
ORGANISCHER KOHLENSTOFF, GELÖST [mg/l]	4,3	2,9	3,2	4,4
PH-WERT	5,8	5,8	5,8	6,8
SAUERSTOFF [mg/l]	4,9	4,6	2,6	2,7
SULFAT [mg/l]	55,4	57,5	57,7	62
VANADIUM [ug/l]	1,6	0,52	0,56	0,5
WASSERTEMPERATUR [°c]	12,5	12	11,6	11,6
ZINK [ug/l]	4	5,1	5	4

Anhang 2: 769 ML Pavenst Beprobungsdatum: 29.09.2015

mstnr	26540174	26540186	26540198	26540204
Tiefe [m]	3	11,5	15,5	19,5
Name	178- 3,0m ML	178-11,5m ML	178-15,5m ML	178-19,5m ML
ALUMINIUM [mg/l]	0,96	0,17	0,25	0,18
AMMONIUM-STICKSTOFF [mg/l]	0,05	0,06	0,05	0,05
ARSEN [ug/l]	0,64	2,6	0,22	0,2
BARIUM [mg/l]	0,1	0,11	0,02	0,03
BLEI [ug/l]	3,5	0,43	0,32	0,17
BOR [mg/l]	0,04	0,03	0,03	0,03
CADMIUM [ug/l]	0,16	0,01	0,01	0,01
CALCIUM [mg/l]	37	57	69	82
CHLORID [mg/l]	14,5	23,6	20,6	47,7
CHROM [ug/l]	1,1	0,5	1,2	1,1
EISEN [mg/l]	0,062	4,2	0,46	0,25
ELEKTRISCHE LEITFAEHIGKEIT [mS/m]	36	52	44	50
KALIUM [mg/l]	16	1,2	1,2	1,1
KOBALT [ug/l]	0,38	0,16	0,19	0,11
KUPFER [ug/l]	14	0,62	0,5	0,5
MAGNESIUM [mg/l]	7,1	3,3	1,2	1,5
MANGAN [mg/l]	0,03	0,18	0,01	0,01
MOLYBDÄN [ug/l]	0,28	0,17	0,1	0,1
NATRIUM [mg/l]	7,2	13	22	16
NICKEL [ug/l]	1	1	1	1
NITRAT-STICKSTOFF [mg/l]	26,2	0,54	7,86	12
NITRIT-STICKSTOFF [mg/l]	0,02	0,02	0,02	0,02
ORGANISCHER KOHLENSTOFF, GELÖST [mg/l]	27,3	3,8	1,4	1
PH-WERT	5,6	7,2	7,5	8,1
SAUERSTOFF [mg/l]	2,5	2,4	4,8	7,5
SULFAT [mg/l]	18	77,4	48,1	58,1
VANADIUM [ug/l]	6,2	0,67	1,1	1,1
WASSERTEMPERATUR [°c]	13,4	12	12	12,6
ZINK [ug/l]	9,8	4	4	4

Anhang 3: Brunnendaten 178 ML Beprobungsdatum: 29.09.2015