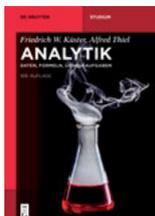


Karl Höll
Wasser

Also of Interest



Küster/Thiel: Analytik.

Analytik.

Daten, Formeln, Übungsaufgaben

Ruland, Ruland (Bearbeiter), 2019

ISBN 978-3-11-055782-4, e-ISBN 978-3-11-055783-1



Massanalyse.

Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen

19. Auflage

Jander/Jahr, Schulze, Simon, Martens-Menzel, 2017

ISBN 978-3-11-041578-0, e-ISBN 978-3-11-041579-7



Trennungsmethoden der Analytischen Chemie.

Bock, Niessner, 2014

ISBN 978-3-11-026544-6, e-ISBN 978-3-11-026637-5

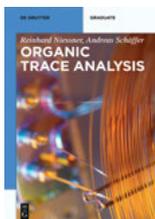


Wasser.

Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung

Grohmann AN, Jekal, Grohmann A, Szewzyk, 2011

ISBN 978-3-11-021308-9, e-ISBN 978-3-11-021309-6



Organic Trace Analysis.

Niessner, Schäffer, 2017

ISBN 978-3-11-044114-7, e-ISBN 978-3-11-044115-4

Karl Höll

Wasser

Nutzung im Kreislauf:
Hygiene, Analyse und Bewertung

Herausgegeben von
Reinhard Nießner

10., völlig neu bearbeitete Auflage

DE GRUYTER

Herausgeber

Prof. Dr. Reinhard Nießner
Technische Universität München
Institut für Wasserchemie
Marchioninstr. 17
81377 München
reinhard.niessner@mytum.de

ISBN 978-3-11-058626-8
e-ISBN (PDF) 978-3-11-058821-7
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-058650-3

Library of Congress control number: 2019947691

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

© 2020 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
Satz: Meta Systems Publishing & Printservices GmbH, Wustermark
Coverabbildung: brainmaster/E+/gettyimages
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

www.degruyter.com

Vorwort zur 10. Auflage

Der „Höll“ liegt nach 9 Jahren nunmehr in revidierter und teils kapitelweise neu verfasster Auflage vor. Das Thema Wasser hat sich in diesem Zeitraum weiter explosiv vermehrt und kräftig gewandelt. Das Bewusstsein für Nachhaltigkeit im Umgang mit elementar wichtigen Ressourcen, und hier steht Wasser an Nummer 1, verlangt tiefe Kenntnisse der naturwissenschaftlichen Zusammenhänge dazu, aber auch ebenso profunde Kenntnisse der Möglichkeiten im technischen Umgang damit, und all dies wiederum bedarf eines ausbalancierten Rechtsrahmens.

Und dies versucht der „Höll“, im Gegensatz zu existierenden Lehrbüchern zum gleichen Thema, umfassend zu bieten.

Ich selbst bin, trotz vielen Jahren zuhause in der Wasserchemie und -analytik, beim intensiven Durchlesen der beigesteuerten Manuskripte immer wieder erstaunt, welche Vielfalt und welche Verzweigungen zu dem vermeintlich banalen Thema Wasser existieren. Wasser ist ein dynamisches Element, es überschreitet nicht nur Grenzen und Barrieren, sondern beweist sehr oft, dass der pflegliche Umgang damit geboten ist, und wenn nicht, sich dieses bitter rächt. Gerade im Rahmen des beobachtbaren Klimawandels werden zunehmende Probleme durch zeitlich rasch erfolgende Variationen in der Wasserqualität und Verfügbarkeit sichtbar. Exzellente Technik ist daher gefordert. Und schon deshalb erleben wir die zunehmende Implementierung von *High tech* im Wasserbereich. Dies allein umfassend zu verfolgen, ist ein schwieriges Unterfangen.

Daher bin ich den rund 40 Autoren äußerst dankbar, dass sie sich mit ihrem jeweiligen Fachwissen der Aufgabe gestellt haben, der Allgemeinheit und den dem Wasser in Technik und Forschung Nahestehenden wieder einen derartigen Fundus zur Verfügung zu stellen. Ebenso gebührt dem Haus de Gruyter Dank, dieses Buchprojekt in deutscher Sprache weiter zu verlegen. Und natürlich danke ich herzlichst dem Verlagsteam Sabina Dabrowski, Lena Stoll und Ria Sengbusch für nahezu endlose Geduld mit den Autoren und dem Herausgeber!

München, den November 2019

Reinhard Nießner

Autorenverzeichnis

Dr. Hartmut Bartel

Umweltbundesamt
Schichauweg 58
12307 Berlin
hartmut.bartel@uba.de

PD Dr. Thomas Baumann

Lehrstuhl für Hydrogeologie
Technische Universität München
Arcisstr. 21
80333 München
thomas.baumann@ch.tum.de

Prof. Dr. Konrad Botzenhart

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

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe
heinz-juergen.brauch@tzw.de

Dr. Thomas Bünger

Altvaterstr. 21
14129 Berlin
thomgebu@aol.com

Prof. Prof. Dr. med. Sven Carlsson[†]**Dr. Ingrid Chorus**

Deidesheimer Str. 24
14197 Berlin
ingrid.chorus@gmail.com

Dr. rer. nat. Jürgen Clasen[†]**Dr. rer. nat. habil. Hermann H. Dieter**

Dir. u. Prof. a. D. (Umweltbundesamt)
Blankenseer Dorfstr. 30A
14959 Trebbin
hh.dieter@t-online.de

Wolfgang Engel

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

Dr. rer. nat. Jutta Fastner

Umweltbundesamt
Corrensplatz 1
14195 Berlin
jutta.fastner@uba.de

Prof. Dr. Hans-Curt Flemming

Vormaliger Leiter des Biofilm Centre
Universität Duisburg-Essen
Schloßstraße 40
88045 Friedrichshafen
hc.flemming@uni-due.de

Prof. Dr. rer. nat. Günther Friedrich

Jakob-Hüskes-Straße 35
47839 Krefeld
Friedrich-Krefeld@t-online.de

Dr. Birgit C. Gordalla

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

Prof. Dr. rer. nat. Andreas N. Grohmann

Technische Universität Berlin
Holbeinstr. 17
12203 Berlin
ga@grohmannberlin.de

Dr. Tamara Grummt[†]**Hans-Jürgen Grummt**

Umweltbundesamt
Dienstgebäude Bad Elster
Heinrich-Heine-Str. 12
08645 Bad Elster
hans-juergen.grummt@uba.de

PD Dr. Hans Jürgen Hahn

Universität Koblenz-Landau Campus Landau
Institut für Grundwasserökologie IGÖ GmbH
Fortstraße 7
D-76829 Landau

Prof. Dr. rer. nat. Peter-Diedrich Hansen

TU Berlin
Institut für Ökologie
International Consulting Ecotoxicology (GbR)
Sundgauer Straße 31
14169 Berlin
peter.hansen@pdhansen.de
www.profpdhansen.de

Prof. Dr. med. Helmut Höring

Umweltbundesamt
Dienstgebäude Bad Elster
08645 Bad Elster

Prof. Dr. Harald Horn

Engler-Bunte-Institut
Karlsruher Institut für Technologie
Engler-Bunte-Ring 9
76131 Karlsruhe
horn@kit.edu

Prof. Dr. Friedrich Jüttner

Institute of Plant Biology/Limnology
University of Zurich
Seestrasse 79
8802 Kilchberg/Schweiz
juttner@limnol.uzh.ch

Dr. Alexander Kämpfe

Umweltbundesamt
Corrensplatz 1
14195 Berlin
alexander.kaempfe@uba.de

Prof. Dr. Dietmar Knopp

Technische Universität München
Institut für Wasserchemie u. Chem. Balneologie
Marchioninstraße 17
81377 München
dietmar.knopp@mytum.de

PD Dr. Petra M. Krämer[†]

Dr. Tobias Licha

University of Göttingen
Geoscience Center
Dept. Applied Geology
Goldschmidtstr. 3
37077 Göttingen
Tobias.lich@rub.de

Dr. rer. nat. Ulrich Lippold

Umweltbundesamt
Dienstgebäude Bad Elster
Heinrich-Heine-Straße 12
08645 Bad Elster
ulrich.lippold@uba.de

Prof. Dr.-Ing. Rosemarie Karger, geb. Masannek

Ostfalia Hochschule
für angewandte Wissenschaften
Salzdahlumer Str. 46/48
38302 Wolfenbüttel
r.karger@ostfalia.de

Dr. Arnulf Melzer

Wissenschaftszentrum Weihenstephan
Ernährung, Landnutzung & Umwelt
Hofmark 1–3
82393 Iffeldorf
arnulf.melzer@tum.de

Prof. Dr. Ing. Gert Michel[†]

Prof. Reinhard Nießner

Institut für Wasserchemie u. Chem. Balneologie
Technische Universität München
Marchioninstr. 17
81377 München
reinhard.niessner@ch.tum.de

Werner Nissing

Gelsenwasser AG
Wasserwerkstraße
45721 Haltern

Dr. Dietmar Petersohn

Berliner Wasserbetriebe
Wasserversorgung
Qualitätssicherung
10864 Berlin
dietmar.petersohn@bwb.de

Dr. rer. nat. Jorg Pietsch

DVGW-Technologiezentrum Wasser
 Karlsruhe (TZW)
 Außenstelle Dresden
 Scharfenberger Straße 152
 01139 Dresden

Dr. Uta Raeder

Limnologische Station Iffeldorf / LS AquaSys
 TU München
 Hofmark 1–3
 82393 Iffeldorf
 uta.raeder@tum.de

Prof. Dr.-Ing. Hans Ruffer

Grevenblek 14
 30966 Hemmingen
 hansrueffer@aol.com

Dipl.-Phys. Horst Rühle

Laubenheimer Str. 4
 14197 Berlin
 h_b_ruehle@yahoo.de

Dipl. Biol. Benedikt Schaefer

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

Dr. rer. nat. Claus Schlett

Jasminweg 9
 45770 Marl
 c.schlett@onlinehome.de

Dr. Wido Schmidt

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

Prof. Dr. med. Dirk Schoenen

Arzt für Hygiene
 Sigmund-Freud-Str. 4
 53127 Bonn
 dirk@schoenen-online.de

Dr. rer. nat. Hubert Schreiber

Hessenwasser GmbH
 Zentrallabor
 Kurt-Schumacher-Straße 10
 60311 Frankfurt am Main

Dipl. Chem. Ramona Schuster

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

PD Dr. Michael Seidel

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

Prof. Dr. Andreas Seubert

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

Dr. rer. nat. Mario Sommerhäuser

Geschäftsbereich Technische Services
 Abteilungsleiter Flussgebietsmanagement
 EMSCHERGENOSSENSCHAFT / LIPPEVERBAND
 Kronprinzenstraße 24
 45128 Essen
 mario.sommerhaeuser@eglv.de

Dr. Ernst Stottmeister

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

Dipl.-Ing. Ursula Telgmann

Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft
 Universität Kassel
 Kurt-Wolters-Str. 3
 34125 Kassel
 telgmann@uni-kassel.de

Prof. Dr. phil. Friedrich Tiefenbrunner[†]

Prof. em. Dr. Peter Werner

Technische Universität Dresden
Professur für Grundwasser und
Bodensanierung
Pratzschwitzer Str 15
01796 Pirna
peter.werner@tu-dresden.de

Prof. Dr. Christian Zwiener

Environmental Analytical Chemistry
Center for Applied Geoscience
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Hölderlinstr. 12
72074 Tübingen
christian.zwiener@uni-tuebingen.de

Dr. rer. nat. Burkhard Westphal

Westf. Wasser- und Umweltanalytik GmbH
Willy-Brandt-Allee 26
45891 Gelsenkirchen

Dr. Jost Wingender

Umweltmikrobiologie und Biotechnologie
Fakultät für Chemie
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5
45141 Essen
jost.wingender@uni-due.de

Abkürzungen

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

ADI	akzeptierte Körperdosis (acceptable daily intake)
AOX	assimilierbarer organischer Kohlenstoff (org. C)
AOX	adsorbierbare (an A-Kohle) organisch gebundene Halogene
ATV	ATV-DVWK: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (siehe Anhang)
BGA	Bundesgesundheitsamt (bis 1994)
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (Nachfolgeinstitut des BGA)
BMG	Bundesministerium für Gesundheit
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BSB ₅	biochemischer Sauerstoffbedarf (während 5 Tagen); englisch BOD ₅
CDC	Center for Disease Control, USA (www.cdc.gov)
CEN	CEN, Comité Européen de Normalisation (siehe Anhang)
CSB (COD)	chemischer Sauerstoffbedarf (COD: chemical oxygen demand)
DIC; DOC	gelöster anorg. bzw. org. C (dissolved inorganic/organic carbon)
EU	Europäische Union
DEV	DIN-DEV: Deutsche Einheitsverfahren (siehe Anhang)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V. (siehe Anhang)
DNP (DBP)	Desinfektionsnebenprodukt (DBP: disinfection by products)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserwesens e.V. (siehe Anhang)
EDC	endokrine Stoffe (endocrine disrupter compounds)
EPS	extrazelluläre polymere Stoffe (Polysaccharide)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
ISO	International Organisation for Standardisation (siehe Anhang)
IfSG (vormals BSeuchG)	Infektionsschutzgesetz: Gesetz zur Verhütung und Bekämpfung von Infektionskrankheiten beim Menschen von 2001 (siehe Anhang)
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (siehe Anhang)
MTV	Mineral- und Tafelwasser-Verordnung von 1984 (siehe Anhang)
NAEL; NOAEL	no adverse bzw. no observed adverse effect level
RKI	Robert-Koch-Institut: Bundesinstitut für Infektionskrankheiten (Nachfolgeinstitut des BGA)
THM	Trihalogenmethane als DNP
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TrinkwV	Trinkwasserverordnung: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 21. Mai 2001 (siehe Anhang)
UBA	Umweltbundesamt
VOC	flüchtige organische Stoffe (volatile organic carbon)
WaBoLu	Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene des UBA (bis 1994 des BGA; ab 1999 Fachbereich Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Ökologie des UBA)
WHG	Wasserhaushaltsgesetz: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts von 1996 (siehe Anhang)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organisation), Genf
WRRL	Wasserrahmen-Richtlinie 2000/60/EG

Inhalt

Vorwort zur 10. Auflage — V

Autorenverzeichnis — VII

Abkürzungen — XI

A. N. Grohmann

1 Einleitung — 1

- 1.1 Wasser als Grundlage des Lebens — 1
- 1.2 Beispiele aus der Geschichte der Wasserversorgung — 1
 - 1.2.1 Bedenkenswertes in Zeugnissen und Spuren der Vergangenheit — 1
 - 1.2.2 Die Versalzung des Bodens in Mesopotamien — 2
 - 1.2.3 Das Durchflussprinzip als Grundlage der traditionellen Struktur der Wasserversorgung und der Übergang zum Kreislaufprinzip der Moderne — 4
 - 1.2.4 Die Gefährlichkeit plausibler Vorurteile und die Verleumdung der „Brunnenvergiftung“ — 7
- 1.3 Der Antagonismus zwischen Durchflussprinzip und Kreislaufprinzip — 9
- 1.4 Das Menschenrecht auf Wasser und Leitsätze für die nachhaltige Nutzung von Wasser — 11
- 1.5 Literatur — 12

G. Michel[†]

2 Hydrogeologie — 15

- 2.1 Einführung — 15
- 2.2 Grundwasser als Bestandteil der Erde — 16
 - 2.2.1 Geologische Grundlagen — 16
 - 2.2.2 Hydrosphäre — 18
 - 2.2.3 Alter des Grundwassers — 20
- 2.3 Allgemeine Hydrogeologie — 21
 - 2.3.1 Ungesättigte Sickerwasserzone — 21
 - 2.3.2 Gesättigte Grundwasserzone — 23
 - 2.3.2.1 Hydrogeologische Grundlagen — 23
 - 2.3.2.2 Geohydraulische Grundlagen — 25
 - 2.3.3 Grundwasserneubildung — 27
- 2.4 Hydrogeochemie — 29
 - 2.4.1 Geogenese der Inhaltsstoffe — 29
 - 2.4.2 Einflussfaktoren auf die Löslichkeit — 31

2.4.3	Hydrochemische Prozesse im Grundwasser —	31
2.4.4	Abhängigkeit von der Temperatur —	33
2.4.5	Chemische Gleichgewichte —	33
2.4.6	Grundwasserbeschaffenheit —	33
2.5	Grundwassergewinnung —	35
2.6	Mineral-, Thermal- und Heilwasser —	36
2.6.1	Genese —	36
2.6.1.1	Thermalwässer —	36
2.6.1.2	Radonhaltige Wässer —	38
2.6.1.3	Säuerlinge —	38
2.6.1.4	Chlorid-Wässer und Sole —	40
2.6.1.5	Sulfat-Wässer —	41
2.6.1.6	Schwefel-Wässer —	41
2.6.2	Bezeichnungen (Standards) für besondere Grundwässer —	41
2.6.3	Regionale Verbreitung —	42
2.7	Wasserschutz —	43
2.7.1	Wasserrechtliche Grundsätze —	43
2.7.2	Trinkwasserschutzgebiete für Grundwasser —	44
2.7.3	Trinkwasserschutzgebiete für Oberflächenwasser —	45
2.7.4	Heilquellenschutzgebiete —	45
2.8	Literatur —	47

W. Nissing

3	Chemie des Wassers —	51
3.1	Eigenschaften des Wassers —	51
3.1.1	Physikalische Eigenschaften —	51
3.1.1.1	Struktur und Aggregatzustände des Wassers —	51
3.1.1.2	Physikalische Größen —	51
3.1.2	Physikochemische Eigenschaften —	56
3.1.2.1	Wasser als Lösemittel —	56
3.1.2.2	Konzentrationsangaben für Stoffe im Wasser —	58
3.1.2.3	Löslichkeit von Gasen —	60
3.1.2.4	Löslichkeit fester Stoffe —	62
3.1.2.5	Färbung und Trübung —	63
3.1.2.6	Elektrische Leitfähigkeit —	63
3.1.2.7	Osmotischer Druck —	65
3.1.2.8	Redoxpotenzial und Redoxspannung —	66
3.2	Spezies mit pH-Wert als Leitparameter —	68
3.2.1	Einleitung —	68
3.2.2	pH-Wert, Säuren und Basen —	69
3.2.2.1	pH-Wert —	69
3.2.2.2	Die Gleichgewichtskonstanten —	71

- 3.2.2.3 Die Aktivitätskoeffizienten — 76
- 3.2.3 pH-Wert-Pufferung — 77
- 3.2.3.1 Säure- und Basekapazität des Wassers — 77
- 3.2.3.2 Die Titrationskurve natürlicher Wässer, m-Wert und p-Wert — 78
- 3.2.3.3 Der pH-Wert belüfteten Wassers — 81
- 3.2.4 Calcitlöslichkeit — 84
- 3.2.4.1 Geschichte des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts — 84
- 3.2.4.2 Löslichkeitsprodukt von Calcit — 86
- 3.2.4.3 pH-Wert der Calcitsättigung und Temperaturabhängigkeit — 87
- 3.2.4.4 Graphische Darstellung der Calcitsättigung und Calcitlösekapazität — 89
- 3.2.5 Spezies der Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer und Zink — 93
- 3.2.6 Spezies des Eisens und des Aluminiums — 96
- 3.2.7 Spezies der toxischen und der desinfizierend wirkenden Stoffe — 98
- 3.3 Werkstoff und Wasser — 99
- 3.3.1 Einleitung — 99
- 3.3.2 Silikate, Kalk und Zement — 101
- 3.3.3 Korrosion metallischer Werkstoffe — 103
- 3.3.4 Kunststoffe — 111
- 3.3.5 Zusätze, Begleitstoffe, Reaktionsprodukte und Verunreinigungen — 116
- 3.4 Literatur — 117

4 Chemische Wasseranalyse — 119

C. Schlett

- 4.1 Qualitätssicherung und Akkreditierung — 119
- 4.1.1 Qualitätsmanagement — 119
- 4.1.2 Überwachung durch eine neutrale Stelle/Akkreditierung/
Zertifizierung/Zulassung — 124

E. Stottmeister

- 4.2 Probenahme und Konservierung zur Analyse chemischer
Parameter — 125
- 4.2.1 Einleitung — 125
- 4.2.2 Allgemeine Anforderungen an die Probenahme – Organisatorische
Maßnahmen — 126
- 4.2.3 Probenahmearten — 127
- 4.2.4 Technik der Probenahme — 128
- 4.2.5 Probenahmeprotokoll — 146

C. Schlett

- 4.3 Geruch und Geschmack — 146
- 4.3.1 Geruchs- und Geschmackssinn — 146

- 4.3.2 Herkunft von Geruchsstoffen — **147**
- 4.3.3 Analytik von Geruchsstoffen — **149**
- 4.3.4 Vorkommen von Geruchsstoffen — **151**
- 4.3.5 Vorkommen von Geruchs- und Geschmacksstoffen
im Trinkwasser — **153**

- C. Schlett und R. Nießner
- 4.4 Schnelltest und Monitoring — **153**
 - 4.4.1 Anwendungsbereich — **153**
 - 4.4.2 Untersuchungen mit Chipstrukturen — **154**
 - 4.4.3 Schnelltests mit visueller bzw. photometrischer
Endbestimmung — **157**
 - 4.4.4 Zusammenfassung — **160**

- E. Stottmeister
- 4.5 Physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen — **161**
 - 4.5.1 Temperatur — **161**
 - 4.5.2 Färbung — **161**
 - 4.5.3 Absorption im Bereich der UV-Strahlung — **163**
 - 4.5.4 Trübung — **164**
 - 4.5.5 Redox-Spannung (Redoxpotenzial) — **166**
 - 4.5.6 pH-Wert — **167**
 - 4.5.7 Elektrische Leitfähigkeit — **172**

- R. Schuster und B. C. Gordalla
- 4.6 Maßanalytische Bestimmungen in der Wasseranalytik — **174**
 - 4.6.1 Grundlagen der Maßanalytik — **174**
 - 4.6.2 Methoden zur Endpunktbestimmung — **176**
 - 4.6.3 Maßanalytische Geräte — **180**
 - 4.6.4 Beispiele — **181**

- U. Lippold, E. Stottmeister, R. Schuster und A. Kämpfe
- 4.7 Instrumentelle Methoden in der Wasseranalytik — **182**
 - 4.7.1 Einleitung — **182**
 - 4.7.2 Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) — **184**
 - 4.7.2.1 Physikalische Grundlagen — **184**
 - 4.7.2.2 Messprinzip — **185**
 - 4.7.2.3 Störungen in der AAS — **189**
 - 4.7.2.4 Kombination der AAS mit der Fließinjektionsanalyse (FIA) — **191**
 - 4.7.2.5 Einsatzmöglichkeiten der AAS in der Wasseranalytik — **191**
 - 4.7.3 Atomemissions-Spektrometrie (AES) — **192**
 - 4.7.3.1 Physikalische Grundlagen — **192**

- 4.7.3.2 Messprinzip — **192**
- 4.7.3.3 Störungen in der AES — **196**
- 4.7.3.4 Einsatzmöglichkeiten der ICP-OES in der Wasseranalytik — **199**
- 4.7.4 ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) — **200**
- 4.7.4.1 Physikalische Grundlagen — **200**
- 4.7.4.2 Messprinzip — **200**
- 4.7.4.3 Störungen in der ICP-MS — **203**
- 4.7.4.4 Vergleich der ICP-MS mit AAS und AES — **207**
- 4.7.4.5 Einsatzmöglichkeiten der ICP-MS in der Wasseranalytik — **209**
- 4.7.5 UV/VIS-Spektrometrie — **209**
- 4.7.5.1 Physikalische Grundlagen — **209**
- 4.7.5.2 Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz — **212**
- 4.7.5.3 Messprinzip — **213**
- 4.7.5.4 Störungen in der UV/VIS-Spektrometrie — **216**
- 4.7.5.5 Einsatzmöglichkeiten in der Wasseranalytik — **218**
- 4.7.6 Infrarot-Spektrometrie (IR-Spektrometrie) — **221**
- 4.7.6.1 Physikalische Grundlagen — **221**
- 4.7.6.2 Messprinzip — **223**
- 4.7.6.3 Aufbau eines IR-Spektrometers — **223**
- 4.7.6.4 Analytische Anwendungsmöglichkeiten — **226**
- 4.7.7 Gaschromatographie — **227**
- 4.7.7.1 Prinzip und Definition der Methode — **227**
- 4.7.7.2 Aufbau eines Gaschromatographen — **229**
- 4.7.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) — **233**
- 4.7.8.1 Prinzip und Definition der Methode — **233**
- 4.7.8.2 Aufbau einer HPLC-Anlage — **234**
- 4.7.9 Ionenchromatographie — **241**

- P. Krämer[†] und D. Knopp
- 4.8 Immunchemische Methoden in der Umweltanalytik — **244**
- 4.8.1 Einleitung — **244**
- 4.8.2 Entwicklung geeigneter Antikörper – Grundlage aller immunchemischen Methoden — **245**
- 4.8.3 Immunoassay-Formate — **247**
- 4.8.4 Test-Kits — **249**
- 4.8.5 Automatisierte Systeme/Multianalytbestimmung — **252**
- 4.8.6 Integration mit anderen Methoden — **254**
- 4.8.7 Immunologische Schnelltests — **255**
- 4.8.8 Ausblick — **256**

- E. Stottmeister und A. Kämpfe
- 4.9 Summenparameterbestimmungen — **258**
- 4.9.1 Einleitung — **258**

- 4.9.2 Gesamter und gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (TOC, DOC) — **258**
- 4.9.3 Permanganat-Index (Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat) — **262**
- 4.9.4 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) — **264**

- U. Lippold
- 4.10 Bestimmung von Metallen und Halbmetallen — **266**
- 4.10.1 Einleitung — **266**
- 4.10.2 Probenahme und Probenkonservierung — **266**
- 4.10.3 Instrumentelle Bestimmungsmethoden — **267**

- R. Schuster und A. Seubert
- 4.11 Bestimmung von nichtmetallischen anorganischen Wasserinhaltsstoffen — **279**

- E. Stottmeister und A. Kämpfe
- 4.12 Bestimmung organischer Wasserinhaltsstoffe — **289**

- C. Schlett und T. Licha
- 4.13 Isolierungs- und Anreicherungsverfahren — **293**
- 4.13.1 Allgemeines — **293**
- 4.13.2 Flüssig-Flüssig-Anreicherung — **294**
- 4.13.3 Fest-Flüssig-Anreicherung (SPE) — **295**
- 4.13.4 Festphasen-Mikroextraktion (SPME) — **300**
- 4.13.5 Dampfraum-Techniken — **303**
- 4.13.5.1 Statische Dampfraumanalyse — **303**
- 4.13.5.2 Dynamische Dampfraumanalyse (CLSA sowie Purge & Trap) — **304**
- 4.13.6 Zusammenfassung — **306**

- H. Rühle und Th. Bünger
- 4.14 Radioaktive Stoffe in Trinkwässern — **307**
- 4.14.1 Begriffe, radiologische Größen und Maßeinheiten — **307**
- 4.14.2 Überwachung der Umweltradioaktivität – Gesetzliche Regelungen — **309**
- 4.14.3 Herkunft radioaktiver Stoffe im Wasserkreislauf — **311**
- 4.14.4 Messverfahren zur Bestimmung von Radionukliden in Trinkwasser — **315**
- 4.14.5 Ergebnisse der Überwachung radioaktiver Stoffe im Trinkwasser — **316**
- 4.14.6 Strahlenexposition der Bevölkerung — **320**
- 4.14.7 Grenzwerte für radioaktive Stoffe im Trinkwasser – Trinkwasserverordnung — **324**

- 4.14.8 Mineral- und Heilwässer — 328
- 4.15 Literatur — 328

S. Carlson[†] und M. Seidel

- 5 Mikrobiologie des Wassers — 347**
 - 5.1 Einleitung — 347
 - 5.2 Trinkwasserepidemien — 349
 - 5.2.1 Ursachen und Verlauf — 349
 - 5.2.2 Typhus, Cholera und Parasiten als häufigste Ursachen von Trinkwasserepidemien — 356
 - 5.3 Überlebenszeit pathogener Mikroorganismen in Grundwasserleitern und Wasserfiltern — 363
 - 5.3.1 Biotop Grundwasser — 363
 - 5.3.2 Persistenz von Mikroorganismen — 365
 - 5.3.3 Adsorption und Desorption — 367
 - 5.3.4 Transportprozesse und Filterwirkung — 367
 - 5.3.5 Filtration bei Dauerbelastung — 368
 - 5.3.6 Schutzzonen — 369
 - 5.3.7 Bakterien in Wasserfiltern mit körnigem Material — 370
 - 5.4 Ortsbesichtigung und Probenahme — 372
 - 5.5 Hinweise zu Nährmedien — 373
 - 5.6 E. coli und coliforme Bakterien als Indikatoren für fäkale Kontaminationen — 375
 - 5.7 Koloniezahl — 378
 - 5.8 Enterokokken (Fäkalstreptokokken) — 381
 - 5.9 Sulfitreduzierende Sporen bildende Anaerobier (Clostridien) — 382
 - 5.10 Untersuchungen auf Seuchen- und andere Krankheitserreger — 385
 - 5.10.1 Klassifizierung der Mikroorganismen — 385
 - 5.10.2 Antigene — 386
 - 5.10.3 Fimbrien (Pili) — 387
 - 5.10.4 Toxine, Pathogenitätsfaktoren — 387
 - 5.10.5 Plasmide — 388
 - 5.10.6 Erregerspektrum, epidemiologische und klinische Charakteristika sowie Immunreaktionen des Intestinaltraktes — 388
 - 5.11 Enterobacteriaceae — 393
 - 5.11.1 Einleitung — 393
 - 5.11.2 Verfahren zur Anzüchtung — 393
 - 5.11.3 Pathogene Escherichia coli — 396
 - 5.11.4 Salmonella — 400
 - 5.11.5 Shigella — 403
 - 5.11.6 Yersinia — 405
 - 5.11.7 Citrobacter, Klebsiella und Enterobacter — 407

- 5.11.8 Proteus, Providencia, Morganella — **408**
- 5.11.9 Hafnia, Serratia und Edwardsiella — **409**
- 5.11.10 Kluyvera, Rahnella, Budvicia und Buttiauxella — **409**
- 5.12 Micrococcaceae — **410**
- 5.13 Campylobacter und Helicobacter — **412**
- 5.13.1 Campylobacter — **412**
- 5.13.2 Helicobacter — **414**
- 5.14 Vibrionen — **416**
- 5.14.1 Übersicht — **416**
- 5.14.2 Vibrio cholerae 01 und Vibrio eltor 01 — **416**
- 5.14.3 Sonstige Vibrionen — **419**
- 5.15 Pseudomonas, Xanthomonas, Flavobacterium, Alcaligenes, Acinetobacter (Nonfermenter) — **421**
- 5.15.1 Einleitung — **421**
- 5.15.2 Pseudomonas aeruginosa — **422**
- 5.15.3 Burkholderia — **424**
- 5.15.4 Weitere Nonfermenter — **425**
- 5.16 Weitere pathogene Bakterien im Wasser — **425**
- 5.16.1 Aeromonas — **425**
- 5.16.2 Plesiomonas — **428**
- 5.16.3 Leptospira — **428**
- 5.16.4 Chromobacterium violaceum — **429**
- 5.16.5 Listeria — **430**
- 5.16.6 Sporocytophaga-Gruppe — **431**
- 5.16.7 Bacillus cereus — **432**
- 5.16.8 Bacillus-Arten — **433**
- 5.16.9 Mykobakterien — **433**
- 5.16.10 Legionellen — **439**
- 5.17 Parasiten — **441**
- 5.17.1 Entamoeba histolytica — **441**
- 5.17.2 Freilebende Amöben — **443**
- 5.17.3 Giardia lamblia — **445**
- 5.17.4 Cyclospora cayetanensis — **447**
- 5.17.5 Cryptosporidium parvum — **448**
- 5.17.6 Nachweis von Giardia-Zysten und Cryptosporidium-Oozysten in Wasserproben — **451**
- 5.17.7 Sonstige Parasiten — **451**
- 5.18 Literatur — **452**

M. Seidel

6 Wasservirologie — 467

- 6.1 Aufbau und biologische Eigenschaften von Viren — **467**

- 6.2 Epidemiologie — **469**
- 6.3 Übertragungswege — **471**
- 6.4 Infektionsdosis und Risikoabschätzung — **472**
- 6.5 Viruskonzentrationen in Abwasser und Oberflächengewässern — **473**
- 6.6 Persistenz — **474**
- 6.7 Virusreduktion bei der Wasseraufbereitung und durch Desinfektion — **475**
- 6.8 Nachweisverfahren — **478**
- 6.9 Bakteriophagen — **481**
- 6.10 Literatur — **481**

7 Biologische Aspekte der Wassernutzung und Wasserqualität — 485

I. Chorus und J. Clasen

- 7.1 Übersicht — **485**

I. Chorus, A. Melzer und U. Raeder

- 7.2 Stehende Gewässer — **490**
 - 7.2.1 Einleitung — **490**
 - 7.2.2 Artenzusammensetzung des Phytoplanktons — **491**
 - 7.2.3 Phytoplanktonbiomasse und ihre Begrenzung — **494**
 - 7.2.3.1 Nährstofflimitation — **494**
 - 7.2.3.2 Lichtlimitation — **497**
 - 7.2.3.3 Nährstoff- und Lichtlimitation – Wechsel im Jahresgang — **499**
 - 7.2.3.4 Einfluss des Klimawandels auf Phytoplankton-Biomasse und Artenzusammensetzung — **500**
 - 7.2.3.5 Phytoplankton und Makrophyten – Bistabile Zustände — **500**
 - 7.2.4 Beschreibung und Prognose des Trophie-Zustandes — **501**
 - 7.2.5 Maßnahmen zur Reduzierung von Populationen nutzungsbeeinträchtigender Algen und Cyanobakterien — **507**
 - 7.2.5.1 Einleitung — **507**
 - 7.2.5.2 Sanierung von punktförmigen Nährstoff-Quellen — **509**
 - 7.2.5.3 Sanierung von diffusen Quellen — **510**
 - 7.2.5.4 Interne Düngung und Gegenmaßnahmen — **513**
 - 7.2.5.5 Abzug des Hypolimnions — **515**
 - 7.2.5.6 Künstliche Durchmischung — **516**
 - 7.2.5.7 pH-Anhebung — **517**
 - 7.2.5.8 Biomanipulation — **517**
 - 7.2.5.9 Einsatz von Herbiziden — **519**
 - 7.2.5.10 Entfernungen von Makrophyten durch Mähboote — **520**
 - 7.2.5.11 Entfernungen von Makrophyten durch den Besatz mit Graskarpfen — **520**

7.2.6	Biologische Untersuchung von stehenden Gewässern —	521
7.2.6.1	Planung und Vorbereitung von Freilandarbeit —	521
7.2.6.2	Probenahme —	522
7.2.6.3	Ortsbesichtigung und Vor-Ort-Messungen —	524
7.2.6.4	Analyse von Phytoplankton —	526
7.2.6.5	Analyse von Zooplankton —	531
	G. Friedrich und M. Sommerhäuser	
7.3	Fließgewässer —	533
7.3.1	Einleitung —	533
7.3.2	Allgemeine Hinweise zur Untersuchung —	535
7.3.2.1	Auswahl der Probestelle und des Zeitpunktes bei biologischen Probenahmen —	535
7.3.2.2	Zeitaufwand —	537
7.3.2.3	Qualitative und quantitative Untersuchungen —	537
7.3.2.4	Spezielle Aspekte der Probenahme von Organismen aus Fließgewässern —	538
7.3.2.5	Arbeitssicherheit —	538
7.3.2.6	Qualitätssicherung —	539
7.3.3	Probenahme einzelner Organismengruppen —	539
7.3.3.1	Makrozoobenthos und Fische —	539
7.3.3.2	Makrophyten —	540
7.3.3.3	Benthische Algen —	542
7.3.3.4	Phytoplankton / Organismische Drift —	543
7.3.4	Bewertung einzelner Störgrößen —	544
7.3.4.1	Saprobie —	544
7.3.4.2	Eutrophierung —	548
7.3.4.3	Säurestatus von Fließgewässern —	549
7.3.4.4	Salzbelastung —	550
7.3.4.5	Toxizität —	552
7.3.5	Strukturgüte der Fließgewässer – Untersuchung und Bewertung (Strukturgütebewertung) —	552
7.3.6	Ökologische Bewertung, Leitbild und Entwicklungsziel —	555
7.3.7	Ökologische Bewertung gemäß der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie —	556
7.3.8	Die Bedeutung der Gewässertypisierung für Untersuchungen und Bewertungen gemäß Wasserrahmenrichtlinie —	559
7.3.9	Untersuchung und Bewertung gemäß Wasserrahmenrichtlinie —	562
7.3.9.1	Phytoplankton —	564
7.3.9.2	Makrophyten und Phytobenthos —	566
7.3.9.3	Makrozoobenthos —	567
7.3.9.4	Fische —	569

- 7.3.9.5 Begleitende chemische Untersuchungen (ACP) — **570**
- 7.3.9.6 Untersuchung und Bewertung aufgrund naturschutzrechtlicher Vorgaben — **572**
- 7.3.10 Spezielle Untersuchungsverfahren — **573**
- 7.3.10.1 Exposition künstlicher Aufwuchsträger — **573**
- 7.3.10.2 Emergenzuntersuchung — **573**
- 7.3.10.3 Untersuchung temporärer Gewässer — **574**
- 7.3.10.4 Marschengewässer — **574**
- 7.3.10.5 Biologische Untersuchung des Hyporheals und Kolmation — **575**
- 7.3.10.6 Umsiedlung benthischer Tiere — **575**
- 7.3.10.7 Strahlwirkungskonzept — **576**

- F. Jüttner
- 7.4 Biogene Geruchs- und Geschmacksstoffe — **577**
- 7.4.1 Überblick — **577**
- 7.4.2 Gruppeneinteilung der biogenen Geruchsstoffe — **580**
- 7.4.2.1 Schwefelhaltige Geruchsstoffe — **580**
- 7.4.2.2 Lipxygenase-Produkte — **582**
- 7.4.2.3 Carotin-Oxygenase-Produkte — **585**
- 7.4.2.4 Terpene — **587**
- 7.4.3 Besonderheiten der Analyse von biogenen Geruchsstoffen — **590**

- I. Chorus und J. Fastner
- 7.5 Cyanobakterientoxine — **593**
- 7.5.1 Cyanotoxine und ihre toxikologische Bewertung — **593**
- 7.5.2 Vorkommen von Cyanotoxinen — **598**
- 7.5.3 Risiken für die menschliche Gesundheit — **602**
- 7.5.4 Maßnahmen zum Schutz vor Cyanotoxinen im Trinkwasser und in Badegewässern — **604**
- 7.5.5 Probenahme und Probenaufbereitung — **607**
- 7.5.5.1 Arbeitssicherheit und Probenahme — **607**
- 7.5.5.2 Probenaufarbeitung und Extraktion — **608**
- 7.5.6 Detektion und Identifikation — **610**
- 7.5.6.1 Bioassays und Toxizitätstest — **610**
- 7.5.6.2 Biochemische Methoden — **611**
- 7.5.6.3 Physikalisch-chemische Methoden — **612**

- H. J. Hahn, D. Schoenen und B. Westphal
- 7.6 Invertebraten in Trinkwasserversorgungsanlagen — **614**
- 7.6.1 Einleitung — **614**
- 7.6.2 Historie der biologischen Trinkwasseruntersuchung — **615**
- 7.6.3 Ökologische Grundlagen der Besiedlung von Wasserversorgungsanlagen — **618**

- 7.6.3.1 Eintragspfade — **618**
- 7.6.3.2 Nahrungsgrundlagen — **618**
- 7.6.3.3 Standorte und Lebensräume — **620**
- 7.6.4 Hygienische Beurteilung — **625**
- 7.6.5 Management von Organismen in Trinkwasserversorgungsanlagen — **626**
- 7.6.6 Probenahme und Untersuchung von Invertebraten in Trinkwasserversorgungsanlagen — **630**
- 7.6.7 Techniken der Probenahme — **632**
- 7.6.8 Fazit — **634**
- 7.7 Literatur — **634**

8 Toxikologie — 659

T. Grummt[†]

- 8.1. Genetische Toxikologie — **659**
- 8.1.1 Allgemeine Aspekte — **659**
- 8.1.2 Relevante Testsysteme für die praxisbezogene Gentoxizitätsprüfung — **660**
- 8.1.3 Bakterielltes Testsystem – Ames-Test — **662**
- 8.1.4 Der Mikrokerntest — **665**
- 8.1.5 Bewertung der Gentoxizitätsprüfung — **666**

P.-D. Hansen

- 8.2. Unerwünschte Wirkungen — **667**
- 8.2.1 Einleitung — **667**
- 8.2.2 Biotestverfahren, Biosensoren und bioanalytische Analysensysteme — **669**
- 8.2.3 Fischei-Test — **674**
- 8.2.4 Gentoxizität — **676**
- 8.2.5 Immuntoxizität — **680**
- 8.2.6 Endokrine Wirkungen — **683**
- 8.2.6.1 Bedeutung und Fallstudie — **683**
- 8.2.6.2 Methoden zur Messung von endokrinen Wirkungen — **686**

H. H. Dieter

- 8.3. Bewertende Toxikologie — **689**
- 8.3.1 Grundlagen — **689**
- 8.3.2 NOAEL, ADI, Extrapolationsfaktoren und Wirkungsschwelle — **692**
- 8.3.3 Ableitung gesundheitlicher Leitwerte (LW) für Trinkwasser — **696**
- 8.3.4 Gesundheitliche Höchstwerte für vorübergehend kürzere als lebenslange Exposition — **701**
- 8.4. Literatur — **705**

- 9 Sicherheit und Schutz vor Krankheitserregern durch multiple Barrierensysteme — 713**
- H.-J. Brauch und P. Werner
- 9.1 Multiple Barrierensysteme — **713**
- 9.1.1 Einleitung — **713**
- 9.1.2 Indikatororganismen und Krankheitserreger — **714**
- 9.1.3 Aufbau eines multiplen Barrierensystems — **716**
- 9.1.4 Funktionsweise des Multibarrierensystems — **718**
- 9.1.5 Fazit — **723**
- W. Engel
- 9.2 Die besondere Bedeutung des Ressourcenschutzes — **723**
- 9.2.1 Allgemeines — **723**
- 9.2.2 Flächendeckender Gewässerschutz — **726**
- 9.2.3 Anlagenbezogener Gewässerschutz — **727**
- 9.2.4 Wasserschutzgebiete — **728**
- D. Petersohn
- 9.3 Fallbeispiel für eine sichere Wasserversorgung ohne Desinfektion — **733**
- 9.3.1 Die Voraussetzungen — **733**
- 9.3.2 Die Entwicklung der Wasserversorgung Berlins und die Bevorzugung von Grundwasser — **734**
- 9.3.3 Die Einstellung der Desinfektion in Berlin und die Begrenzung des Chlorverbrauchs — **735**
- H.-C. Flemming und J. Wingender
- 9.4 Biofilme – die bevorzugte Lebensform von Mikroorganismen in der Natur und in technischen Wassersystemen — **738**
- 9.4.1 Einleitung — **738**
- 9.4.2 Was sind Biofilme? — **738**
- 9.4.3 Frühe Entdeckung – späte Erforschung — **741**
- 9.4.4 Innerer Zusammenhalt von Biofilmen — **742**
- 9.4.5 Charakteristische Eigenschaften von Biofilmen — **745**
- 9.4.6 Der Biofilm als Festung: Resistenz und Toleranz — **748**
- 9.4.5 Hygienische Bedeutung von Biofilmen in technischen Wassersystemen — **750**
- W. Schmidt
- 9.5 Desinfektion von Trinkwasser — **755**
- 9.5.1 Einleitung — **755**

- 9.5.2 Desinfektionsmittel — **758**
- 9.5.3 Desinfektionskapazität in Leitungsnetzen und Wartung von Anlagen — **763**
- 9.5.4 Nachweis der Desinfektionsmittel Chlor und Chlordioxid — **765**

- W. Schmidt
- 9.6 Desinfektionsnebenprodukte — **767**
- 9.6.1 Einführung — **767**
- 9.6.2 Trihalogenmethane (THM), halogenierte Kohlenwasserstoffe — **769**
- 9.6.3 Stickstoffhaltige Desinfektionsnebenprodukte — **772**
- 9.6.4 Chlorit, Chlorat und Perchlorat — **774**
- 9.6.5 Bromat — **775**
- 9.6.6 Bilanzierung und Ausblick — **776**

- B. Schaefer
- 9.7 Auftreten und Bekämpfung von Legionellen — **778**
- 9.7.1 Vorkommen und Bewertung von Legionellen im Trinkwasser — **778**
- 9.7.2 Regelungen zur Verminderung eines Legionellen-Infektionsrisikos — **782**
- 9.7.3 Untersuchungsgang zum Nachweis von Legionellen im Trinkwasser — **784**
- 9.8 Literatur — **785**

- H. H. Dieter, H. Höring und T. Baumann
- 10 Befund und Bewertung — 797**
- 10.1 Einleitung — **797**
- 10.2 Ortsbesichtigung — **798**
- 10.2.1 Zustand der technischen Einrichtungen — **798**
- 10.2.2 Umgebung der Fassungsanlage — **800**
- 10.2.3 Vor-Ort-Untersuchungen und Monitoring — **801**
- 10.3 Rechtsnormen für den Gewässerschutz — **802**
- 10.4 Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) — **804**
- 10.4.1 Der Begriff Trinkwasser — **804**
- 10.4.2 Kurze Kommentierung der TrinkwV — **806**
- 10.4.3 Auswahl von Parametern und Festsetzung von Grenzwerten — **809**
- 10.4.4 Feststellung einer Grenzwertüberschreitung — **815**
- 10.4.5 Weiterführung der Wasserversorgung bei Grenzwertüberschreitungen — **816**
- 10.5 Besonderheiten der natürlichen Mineral-, Quell-, Tafel- und Heilwässer — **819**
- 10.5.1 Natürliche Mineral-, Quell- und Tafelwässer — **819**
- 10.5.2 Heilwässer — **825**

- 10.6 Erläuterungen zu chemischen Parametern und zu Indikatorparametern (alphabetische Reihung) — **827**
- 10.6.1 Vorbemerkung — **827**
- 10.6.2 Acrylamid — **827**
- 10.6.3 Aluminium — **828**
- 10.6.4 Arsen — **829**
- 10.6.5 Blei — **831**
- 10.6.6 Bor — **834**
- 10.6.7 Bromat — **835**
- 10.6.8 Cadmium — **837**
- 10.6.9 Chloroform und gechlortes Trinkwasser — **838**
- 10.6.10 Eisen — **840**
- 10.6.11 Epichlorhydrin — **842**
- 10.6.12 Fluorid — **843**
- 10.6.13 Humanarzneimittel und -rückstände (HAMR); endokrine Disruptoren (EDC) — **845**
- 10.6.14 Kupfer — **848**
- 10.6.15 Mangan — **851**
- 10.6.16 Nitrat, Nitrit und Ammonium — **851**
- 10.6.17 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Metaboliten — **857**
- 10.6.18 pH-Wert — **859**
- 10.6.19 Phosphat — **860**
- 10.6.20 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) — **860**
- 10.6.21 Sulfat — **862**
- 10.6.22 Vinylchlorid — **863**
- 10.7 Erläuterungen zu ergänzenden Stichworten — **865**
- 10.7.1 Härte des Wassers — **865**
- 10.7.2 Haushaltsfilter zur Wasseraufbereitung (KleinfILTER im Haushalt) — **866**
- 10.7.3 Physikalische Wasserbehandlung — **867**
- 10.7.4 Salzgehalt (Mineralgehalt) des Trinkwasser und destilliertes Wasser — **868**
- 10.7.5 Trinkwasser als Arznei? — **871**
- 10.7.6 Positive Definition des Trinkwassers — **874**
- 10.7.7 Privatisierung und Wettbewerb in der Wasserversorgung — **875**
- 10.7.8 Kosten der Wasserversorgung — **877**
- 10.7.9 Regenwasser — **878**
- 10.8 Literatur — **879**

H. Bartel

- 11 **Aufbereitung von Wasser** — **893****
- 11.1 Einleitung — **893**

11.2	Ziele der Aufbereitung —	895
11.3	Bausteine der Aufbereitung —	898
11.3.1	Stoffaustausch an Grenzflächen —	898
11.3.1.1	Bedeutung der Belüftung für die Wasseraufbereitung —	898
11.3.1.2	Belüftung und CO ₂ -Ausgasung —	899
11.3.1.3	Adsorption —	901
11.3.1.4	Ionenaustausch —	905
11.3.2	Fällung und Flockung —	908
11.3.2.1	Einleitung —	908
11.3.2.2	Fällung durch Kristallisation —	909
11.3.2.3	Fällung durch Mitfällung oder Kondensation —	911
11.3.2.4	Flockung —	914
11.3.3	Partikelabtrennung —	919
11.3.3.1	Sedimentation/Flotation —	919
11.3.3.2	Filterung über körniges Material (Festbett-Kornfilter) —	921
11.3.3.3	Poröse Filteroberflächen und Membranfilter —	926
11.3.4	Umkehrosmose und Meerwasserentsalzung —	928
11.3.5	Biologische Methoden —	930
11.3.5.1	Einleitung —	930
11.3.5.2	Biologische Enteisung und Entmanganung —	931
11.3.5.3	Denitrifizierung —	934
11.3.5.4	Langsamsandfiltration/Bodenpassage —	937
11.4	Aufbereitungsstoffe —	938
11.4.1	Einleitung —	938
11.4.2	Anforderungen an Aufbereitungsstoffe —	941
11.4.3	Tabellarische Übersicht der Aufbereitungsstoffe —	943
11.5	Verfahrenskombinationen zur Aufbereitung von Wasser —	947
11.6	Dezentrale Trinkwasserversorgung (Kleinanlagen) —	948
11.6.1	Einleitung —	948
11.6.2	Kleinanlagen zur Vollversorgung —	952
11.6.3	Kleinanlagen zur Teilversorgung —	954
11.7	Literatur —	955

F. Tiefenbrunner[†] und C. Zwiener

12	Badewasser —	957
12.1	Einleitung —	957
12.2	Der Badegast als Quelle harmloser, fakultativ pathogener und pathogener Mikroorganismen —	958
12.3	Eintrag aus der Umgebung der Badeanlage —	960
12.4	Erkrankungen, die durch Kontakt mit Badewasser hervorgerufen werden können —	961
12.5	Risikobewertung von pathogenen Organismen in Oberflächengewässern —	963

- 12.6 Einfluss der Temperatur — **967**
- 12.7 Naturbäder — **967**
- 12.7.1 Übersicht — **967**
- 12.7.2 Bäder an Oberflächengewässern — **968**
- 12.7.3 Kleinbadeteiche — **971**
- 12.8 Künstliche Beckenbäder — **975**
- 12.8.1 Übersicht — **975**
- 12.8.2 Durchströmung — **978**
- 12.8.3 Aufbereitung — **980**
- 12.8.4 Depotchlorung (Desinfektionskapazität) — **983**
- 12.8.5 Luftkanäle — **985**
- 12.8.6 Warmsprudelbecken (WSB) — **985**
- 12.9 Literatur — **987**

H. Ruffer, R. Karger, U. Telgmann und H. Horn

- 13 Abwasserreinigung — 989**
- 13.1 Allgemeines — **989**
- 13.2 Die Untersuchung von kommunalem Abwasser — **992**
- 13.2.1 Überblick — **992**
- 13.2.2 Probenahme — **992**
- 13.2.3 Hydraulische Verhältnisse, Verweilzeiten, Abwassermengenmessung — **995**
- 13.2.4 Abwasseranalytik — **996**
- 13.2.4.1 Allgemeines — **996**
- 13.2.4.2 Äußere Charakterisierung — **997**
- 13.2.4.3 Absetzbare Stoffe (Schlammstoffe) und Glührückstand — **999**
- 13.2.4.4 Abfiltrierbare Stoffe — **1000**
- 13.2.4.5 Säure- bzw. Lauge-Bindungsvermögen — **1000**
- 13.2.4.6 Übersicht über die Bestimmung von organischen Substanzen — **1001**
- 13.2.4.7 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB; Kaliumdichromat-Methode) — **1002**
- 13.2.4.8 Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC und DOC) — **1004**
- 13.2.4.9 Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) — **1006**
- 13.2.4.10 Übersicht über Bestimmung und Bedeutung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB) — **1006**
- 13.2.4.11 Der Verdünnungs-BSB — **1008**
- 13.2.4.12 Manometrische BSB₅-Bestimmung — **1009**
- 13.2.4.13 Stickstoffverbindungen — **1010**
- 13.2.4.14 Phosphorverbindungen — **1011**
- 13.2.4.15 Tenside (Oberflächenaktive Substanzen) — **1012**
- 13.2.4.16 Anthropogene Spurenstoffe — **1012**
- 13.2.5 Haltbarkeitstest — **1013**

- 13.2.6 Biologische Tests zur Abwasserbeurteilung — **1014**
- 13.2.6.1 Allgemeines — **1014**
- 13.2.6.2 OECD-Confirmatory-Test — **1016**
- 13.2.6.3 Assimilations-Zehrungstest (A-Z-Test) — **1017**
- 13.2.7 Kriterien zur Beurteilung von Industrieabwasser — **1020**
- 13.2.7.1 Beeinträchtigung des Entwässerungssystems — **1021**
- 13.2.7.2 Beeinträchtigung der Funktion des Klärwerks — **1022**
- 13.2.8 Wesentliche Kenngrößen des kommunalen Abwassers — **1024**
- 13.3 Abwasserreinigung — **1027**
- 13.3.1 Hinweise zum Abwasserrecht — **1027**
- 13.3.2 Abwasserableitung — **1029**
- 13.3.3 Rechnerische Ermittlung des Abwasserzuflusses — **1030**
- 13.3.4 Verfahren der Abwasserreinigung — **1031**
- 13.3.4.1 Allgemeines — **1031**
- 13.3.4.2 Schlammbelebungsverfahren — **1035**
- 13.3.4.3 Stickstoffelimination — **1037**
- 13.3.4.4 Phosphorelimination — **1039**
- 13.3.4.5 Tropfkörper — **1042**
- 13.3.4.6 Membranverfahren — **1043**
- 13.3.4.7 Aerobe Granula — **1044**
- 13.3.4.8 Schlammbehandlung — **1045**
- 13.3.4.9 Vierte Reinigungsstufe — **1047**
- 13.3.4.10 Verwendung des gereinigten Abwassers und des Klärschlammes — **1048**
- 13.3.5 Überwachung des Kläranlagenbetriebes — **1049**
- 13.3.5.1 Zulauf – Rohabwasser — **1049**
- 13.3.5.2 Vorklärbecken — **1051**
- 13.3.5.3 Biologische Stufe — **1052**
- 13.3.5.4 Monitoring von Prozessgrößen — **1060**
- 13.3.6 Kleinkläranlagen — **1061**
- 13.4 Industrieabwasser — **1067**
- 13.4.1 Allgemeines — **1067**
- 13.4.2 Vermeidung von Industrieabwasser durch produktintegrierten Umweltschutz — **1069**
- 13.4.3 Beispiele aus dem Bereich Industrieabwasser — **1070**
- 13.4.3.1 Fleischverarbeitende Industrie — **1070**
- 13.4.3.2 Milchverarbeitung — **1072**
- 13.4.3.3 Brauereien — **1074**
- 13.4.3.4 Textilindustrie — **1075**
- 13.5 Literatur — **1078**

Anhang — 1085

B. C. Gordalla

Normen — **1085**

- A.1 Allgemein anerkannte Regeln der Technik — **1085**
- A.2 Rechtsnormen — **1087**
- A.3 Technische Normen und Empfehlungen — **1092**
- A.3.1 DIN, CEN, ISO: Deutsches Institut für Normung e. V. — **1093**
- A.3.2 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV) — **1094**
- A.3.3 Regelwerk des DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. und der DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. — **1095**
- A.3.4 Trinkwasserkommission (TWK) und Schwimm- und Badebeckenwasserkommission (BWK) — **1096**
- A.3.5 Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) — **1098**

Register — 1099

A. N. Grohmann

1 Einleitung

1.1 Wasser als Grundlage des Lebens

Wasser ist Leben. Trinkwasser ist unersetzlich.

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

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

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

1.2 Beispiele aus der Geschichte der Wasserversorgung

1.2.1 Bedenkenswertes in Zeugnissen und Spuren der Vergangenheit

Auskunft über Wissen, Kreativität und Fähigkeiten der Menschen kann die Geschichte nur in dem Maße geben, wie schriftliche Zeugnisse oder wenigstens Spuren menschlicher Tätigkeit zur Verfügung stehen. Dabei ist Folgendes bemerkenswert:

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

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

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

1.2.2 Die Versalzung des Bodens in Mesopotamien

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

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

Periode	Erträge kg/ha Weizen und Gerste	Verhältnis Weizen zu Gerste
etwa 3500 v. Chr.	?	1 zu 1
etwa 2400	1700	1 zu 6
etwa 2100	1000	1 zu 50
etwa 1700	700	nur noch Gerste

In Mesopotamien blieb das Bewässerungswasser auf den Feldern und staute sich ohne Drainage. Indem das Wasser verdunstet, blieben die im Flusswasser gelösten Salze zurück und wenngleich ihre Konzentration gering war, reicherten sie sich doch allmählich im Boden an. Daher nahm die Versalzung des Bodens zwar langsam, aber stetig zu. Dies lässt sich rückblickend am Rückgang der Erträge und am Wechsel der bevorzugten Saat von Weizen zur salzresistenten Gerste ablesen (Tab. 1.1).

Über Jahrtausende hinweg gab es ein mehr als leidlich gut funktionierendes System wasserbaulicher Maßnahmen im Zweistromland. Während der Zeit der Sumerer (3000 v. Chr.) waren im südlichen Mesopotamien wahrscheinlich bereits rund 30.000 km² bewirtschaftet (Garbrecht, 1985, S. 72). Auf der heute im Louvre-Museum (Paris) ausgestellten Säule mit 282 Rechtssätzen des babylonischen Königs Hammurabi (1728 bis 1686 v. Chr.) sind auch Normen für die Pflege der Dämme und Kanäle der Bewässerung festgehalten, sozusagen der Ursprung heutiger Wasserhaushaltsgesetze. Von allen Eroberern wurden die Wasserbauten geachtet und gepflegt, bis 3000 Jahre später, nach insgesamt mindestens 4500 Jahren systematischer Bewässerung, Mongolenstämme um 1256 n. Chr. die Anlagen so gründlich zerstörten, dass die Bevölkerung in der Folge von 25 Millionen auf etwa 1,5 Millionen Einwohner zurückging. Bis zum 20. Jahrhundert wurde ein Wiederaufbau der großen Bewässerungssysteme nicht versucht.

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

Dies erlaubt nur einen Schluss: nachhaltige Wasserversorgung greift weiter in die Jahrtausende. Der Grundsatz „bei fehlender natürlicher Drainage kein Bewässerungssystem ohne entsprechendes Entwässerungssystem“ muss aufgrund bitterer

Erfahrungen und bei Kenntnis der komplexen Vorgänge (Boden – Wasser – Pflanze), zum stets beachteten Allgemeinwissen werden (Garbrecht, 1985), auch wenn seine Berechtigung aus der Erfahrung eines einzelnen Menschenlebens nicht ableitbar ist.

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

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

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

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

In der klassischen Fassung der Erzählung sind zwei Geschichten ineinander verwoben. Die eine davon berichtet, wie Herakles mit bloßen Händen einen weißen Stier bändigt, den Führer der zwölf weißen Bullen (stellvertretend für die zwölf Monate des Jahres), die zur großen Herde des König Augias gehören. Das ist der eigentliche Mythos, der seinen Ursprung in einer viel älteren matrilinealen Kultur hat: der mythologische Anwärter auf die Königswürde und jährlich neu erwählte Liebhaber der mächtigen Priesterin der Mondgöttin musste stets eine heroische Aufgabe bewältigen, um sich würdig zu erweisen; rituell steht hierfür die Bezwingung eines gefährlichen Tieres (vgl. Ranke-Graves, 1960). Der zusätzliche Auftrag zur „Reinigung der Ställe des Augias“, der in der schriftlichen Überlieferung der 12 Arbeiten des Herakles namensgebend für die Episode ist und weit mehr Raum einnimmt als der ältere Mythos, scheint eine romanhafte Ergänzung der Erzähler zu sein, angelegt durch den Namen des Überbringers des Auftrags von König Eurystheus an Herakles. Der Bote hieß nämlich Kopreus, was soviel wie Düngermann oder Viehmistmann bedeutet und die Phantasie der Erzähler beflügelte, eine ihnen bekannte Technik etwas überzogen, sozusagen angepasst an die vermuteten Fähigkeiten des Helden, zu beschreiben. Wie wir heute wissen, standen im mykenischen Zeitalter

das Wissen und entsprechende Techniken zur Verfügung, die Flüsse so zu gestalten, dass sie während der Zeit der Starkregen im Herbst innerhalb eines einzigen Tages ein Hafenbecken oder eine Niederung sauber spülen konnten. Genau diese Technik zur Bewältigung seiner Arbeit angewandt zu haben wird Herakles zugeschrieben: er leitete zwei Flüsse (Alpheus und Peneis oder Menios) so um, „dass ihr Wasser durch den Hof stürzte und ihn rein schwemmte“ (Ranke-Graves, 1960).

Im klassischen Altertum waren im Grunde alle Techniken einer sicheren Wasserversorgung gemäß dem Durchflussprinzip bekannt: Die Fassung der Quellen, die Fortleitung, die Speicherung in Talsperren, Aquädukte (z. B. in Ninive) und Düker (z. B. in Pergamon). Bis ins späte 19. Jahrhundert gab es nur wenig, das nicht zumindest dem Prinzip nach, wenn nicht sogar schon im vollen Umfang, bereits von den Wasserbautechnikern Babylons, Assyriens, Jerusalems, Palästinas, Kleinasiens und Griechenlands versucht und praktiziert worden wäre (vgl. Tab. 1.2). Die Ingenieure Roms konnten hierauf aufbauen und die bereits vorhandenen Techniken einer kommunalen Wasserversorgung perfektionieren. Hinzu kam eine ausgefeilte Administration, von deren Effizienz die Schriften eines im ersten Jahrhundert n. Chr. als *curator aquarum* eingesetzten römischen Senators und mehrfachen Konsuls, Sextus Julius Frontinus, berichten (vgl. Frontinus-Gesellschaft, 1982).

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

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

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

Tab. 1.2: Zeittafel zur historischen Wasserversorgung.

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

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

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

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

Eine solche Situation, die in manchen nicht industrialisierten Ländern immer noch traurige Wirklichkeit ist, bildet einen idealen Nährboden für Epidemien von Seuchen und Parasiten. Kaum einer der Bewohner kann gesund sein. Aber irgendwie schließt man die Augen vor der Wirklichkeit, an der zumindest in der mittelalterlichen Stadt keine Änderung zum Besseren möglich erschien. Möglichkeit zur Abhilfe sah man schon deswegen nicht, weil die Ursachen der Erkrankungen nicht genau bekannt waren, wenngleich der Zusammenhang zwischen Sauberkeit und Gesundheit seit Hippokrates und seiner Lehre von den Miasmen (Miasma: Befleckung, Greuelfleck, Ansteckungsstoff von außen; miasmatisch: ansteckend) geläufig gewesen sein dürfte. Dieser Zusammenhang wurde über die üblen Gerüche identifiziert: Der Geruchssinn signalisierte „Gefahr“, wenngleich nach heutigem Wissen die Geruchsstoffe selbst nicht die eigentliche Gefahr darstellen, sondern sensorische Indikatoren einer Gefahr sind. Ein Leben lang vertrat im 19. Jahrhundert noch – gar bis ins 20. Jahrhundert hinein – Max von Pettenkofer (1818–1901), der erfolgreiche Hygieniker aus München, eine Theorie über die Ursachen der Cholera, wonach die Seuche von „Ausdünstungen eines siechenhaften Bodens“ herrühren sollte. Das Einatmen gewisser Substanzen, die schon früher geheimnisvoll als Miasmen bezeichnet worden waren, sollte die Krankheit auslösen. Im Gegensatz hierzu stand die Überzeugung, dass ein „Kontagium“ (seminaria morbi oder contagionis), etwas Lebendes, Vermehrungsfähiges, Ursache der Ansteckung sein musste, so wie es der italienische Arzt Girolamo Fracastoro bereits 1546 mit Bezug auf die Syphilis formuliert hatte (siehe Winkle, 1997 S. 557). Erwähnenswert ist die „Broadstreet Pump“ in London/Soho und die erfolgreichen Bemühungen von Jon Snow, 1854 die Cholera-Epidemie durch Entfernung des Pumpenpleuels zu begrenzen (siehe Winkle, 1997, S. 197 und Internet-Recherche). Erwähnenswert ist auch der Bericht von Ferdinand Fischer von 1877 über die Thesen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Anforderungen an Trinkwasser, die als Vorläufer der DIN 2000 gelten können.

Schon 1877 war offensichtlich bekannt, dass dem Grunde nach ein „Choleracontagium“ der verunreinigten Brunnen Ursache der Epidemien war. Es ist tragisch, dass Pettenkofer die „Kontagonisten“ so unversöhnlich bekämpfte, denn die Verknüpfung seiner Theorie mit dem Kontagium des Fracastoro hätte den wahren Durchbruch seiner auch ohne dies äußerst erfolgreichen Hygienemaßnahmen gebracht.

Die Cholera-Epidemie von Hamburg 1892 hätte also vermieden werden können, aber sie wurde es nicht und so gilt sie medizinhistorisch als Wendepunkt im Verständnis der Ausbreitung von Seuchen mit dem Trinkwasser (siehe z. B. Schade-waldt, 1994; Winkle, 1997). Zwar war Robert Koch die Entdeckung des Cholera-Bazillus schon 1883 im Rahmen einer Expedition nach Ägypten zur Erforschung der Ursachen der dortigen Cholera-Epidemie einwandfrei gelungen, aber erst 1892 konnten er und seine Schüler (allmählich) die Fachwelt überzeugen, dass Cholera mit dem Trinkwasser übertragen werden kann und dass Trinkwasser vor Kontaminationen durch Abwasser geschützt werden muss (Gaertner, 1915).

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

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

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

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

Die aus dem Verdacht der Brunnenvergiftung angestrebten Gerichtsverfahren verschonten kaum eine Bevölkerungsgruppe. Mehrere hunderttausend Menschen

sind in Europa vermutlich solchen Verfolgungen zum Opfer gefallen. Besondere geschichtliche Beachtung gebührt der Vielzahl der willkürlichen Judenverfolgungen, die immer wieder mit dem Verdacht auf Brunnenvergiftung begründet wurden (Gockel, 1997).

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

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

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

1.3 Der Antagonismus zwischen Durchflussprinzip und Kreislaufprinzip

Unser gedankliches Konzept von Trinkwasser orientiert sich am Bild einer klaren Quelle, ‚ursprünglich rein‘, ‚ein Lebensquell‘, ‚unverzichtbar‘. Aus dieser Quelle, die gleichmäßig jahrein jahraus fließt, wollen wir gerne schöpfen und das verschmutzte Wasser der Natur überlassen, mit der wir dennoch in Harmonie zu leben trachten. Ein solcher nahezu idealer Garten Eden ist nur an wenigen Plätzen der Erde realistisch, und nur wenige nimmt er auf. Für die meisten von uns, die sich mit anderen Realitäten zurechtfinden müssen, heißt es, die Umwelt so gestalten, dass wir uns als ein Teil von ihr verstehen und uns in ihr wohl fühlen, auch wenn Abstriche am Idealbild erforderlich sind. Diese Gestaltung zur Erhaltung der Gesundheit des Menschen nennen wir, wie anfangs erwähnt, Hygiene. Während körperliches Wohl-

Tab. 1.3: Wasserbedarf in m³ je Einwohner in einem Jahr (m³/a) und zum Vergleich in Liter je Tag (der Bereich mit dem größten Wasserbedarf ist die Landwirtschaft).

	Bedarf in Siedlungen	Bedarf für Landwirtschaft		mittlere Industrie	Großindustrie
		ohne Fleisch	mit Fleisch		
m ³ /a	35	1000	2200	50	50
l/d	100	2700	6000	137	137

befinden noch am ehesten zu erreichen ist, trägt zum geistigen und seelischen Wohlbefinden wesentlich auch das Bewusstsein bei, im Einklang mit der Natur zu leben, ein Grundsatz, dem sich die Gestaltung einer nachhaltigen Wasserversorgung verpflichtet fühlt (vgl. dazu auch Lanz, 1997).

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

Die Gegenüberstellung in Tab. 1.3 zeigt neue Wege für eine nachhaltige Wasserbewirtschaftung auf:

Einerseits sollte nicht alles verfügbare Wasser direkt in der Landwirtschaft verwendet werden. Ein Teil kann ohne weiteres zunächst in den Siedlungen als Wasser für den menschlichen Gebrauch genutzt werden. Anschließend, nach entsprechender Reinigung, kann es an die Landwirtschaft in der Nähe der Städte abgegeben werden (Wiederverwendung von Wasser als ein Prinzip der nachhaltigen Wasserversorgung).

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

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

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

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

Der Antagonismus zwischen den beiden Prinzipien „Durchfluss“ (Verbrauch von Wasser) und „Kreislauf“ (Gebrauch von Wasser) ist einer breiten Öffentlichkeit nicht bewusst. Dies kann zu Missverständnissen führen, wenn die Bewirtschaftung des Wassers auf einem Kreislauf beruht, die Öffentlichkeit aber davon ausgeht, dass es sich um einen Durchfluss handelt. Anthropogene Kontaminationen sind beim Kreislaufprinzip stets in geringen, gesundheitlich und ökologisch unbedenklichen Mengen, soweit sie technisch unvermeidlich sind, zulässig. Die seit 1992 entdeckten Kontaminationen durch Arzneimittel im Trinkwasser und die aktuell viel diskutierte Problematik des Mikroplastiks widersprechen dieser These nicht. Die Entdeckungen gehen auf eine verbesserte Analysetechnik zurück und sind Grundlage für zukünftige, neue Vermeidungsstrategien und Aufbereitungstechniken (Kap. 10).

1.4 Das Menschenrecht auf Wasser und Leitsätze für die nachhaltige Nutzung von Wasser

Mit der Resolution 64/292 aus 2010 erkennt die Generalversammlung der Vereinten Nationen „das Recht auf einwandfreies und sauberes Trinkwasser und Sanitärversorgung als ein Menschenrecht an, das unverzichtbar für den vollen Genuss des Lebens und aller Menschenrechte ist.“

Die UN fordert die Staaten und die internationalen Organisationen auf, dies zu ermöglichen und begrüßt den Beschluss des Menschenrechtsrats, der Generalversammlung einen jährlichen Bericht vorzulegen.

Mit diesem Beschluss hat die UN-Generalversammlung die Grundversorgung mit Trinkwasser in den Entwicklungsländern im Blick und weniger technische Vorschläge für die Lösung des Problems. Ob Durchfluss oder Kreislauf bleibt den Staa-

ten überlassen. Für ein integriertes Ressourcen-Management und für die Wahl von Vermeidungsstrategien ist die Resolution 64/292 kein geeignetes Instrument. Welch unglaubliche Fülle von Ideen und Meinungen es zu berücksichtigen gilt, spiegelt beispielsweise der lesenswerte Band „WASSER“, Elemente des Naturhaushalts (Busch und Förster, 2000) wider.

Andererseits können von einer Verständigung auf Leitsätze für eine nachhaltige Nutzung von Wasser die notwendigen Impulse ausgehen, um auch in Zukunft das Menschenrecht auf Wasser zur alltäglichen Selbstverständlichkeit werden zu lassen. Solche Leitsätze könnten sein:

- Wasser wird genutzt, aber nicht verbraucht. Es steht nach der Nutzung, sofern es nicht verdunstet, weiterhin zur Verfügung (siehe auch Kap. 1.3).
- Multiple Barrierensysteme (mehrstufige Abwasserbehandlung, die Wirkung der Biozönose in Teichen, Flüssen, Seen, Bodenpassage oder Uferfiltration) schützen die aquatische Umwelt, insbesondere auch vor Krankheitserregern (Kap. 9).
- Die Auswahl geeigneter Materialien im Kontakt mit Wasser vervollständigt das Barrierensystem.
- Die Mehrfachnutzung von Wasser im industriellen Bereich kann und sollte Abwasser-freie Fabriken zur Folge haben (siehe auch Kap. 1.1).
- Für jeden synthetischen Stoff besteht Informationspflicht, die es den Nutzern von Wasser erlaubt, Möglichkeiten auszuschöpfen, um eine Belastung des Wassers zu vermeiden (z. B. Problembereiche Arzneimittel oder Mikroplastik).
- Der Verbleib mehrstufig behandelten Abwassers in der Landwirtschaft vermindert den Aufwand zur Entfernung der P- und N-Nährstoffe. Für die großräumige Wasserbilanz ist die Menge von behandeltem Abwasser jedoch unerheblich, da sie nur etwa 5% des gesamten Wasserbedarfs der Landwirtschaft ausmacht (siehe Tab. 1.3).
- Wasserversorgung und Landwirtschaft sind nicht Konkurrenten um das knappe Gut Wasser, sondern Partner, deren Kooperation hilft, die Wasserversorgung der Siedlungen zu sichern sowie die Kontamination der Gewässer mit Pestiziden und Nitrat zu minimieren.

1.5 Literatur

- Allan, J. A. (1998): Virtual water: a strategic resource. Global solutions to regional deficits. *Groundwater*, 36 (4), S. 545–546.
- Busch, B. und Förster, L. (Redaktion), Kunst- und Ausstellungshalle, Bonn (2000): Elemente des Naturhaushalts – Wasser. ISBN 3-87909-707-0, Wienand Verlag, Köln.
- Fischer, Ferdinand (1877): Anforderungen an zu häuslichen Zwecken bestimmtes Wasser. *Polyt. Journal*, 223, S. 517–525 (<http://dingler.culture.hu-berlin.de/article/pj223/ar223122>).
- Frontinus-Gesellschaft e.V. (Hrsg.) (1982): Wasserversorgung im antiken Rom. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- Gaertner, A. (1915): Die Hygiene des Wassers. Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig.

- Garbrecht, G. (1985): Wasser, Vorrat, Bedarf, Nutzung in Geschichte und Gegenwart. rororo Sachbuch, Rowohlt Taschenbuch Verlag, Reinbeck bei Hamburg.
- Gockel, B. (1997): Brunnenvergiftung – fragmentarische Betrachtungen zu einem „schwarzen“ Kapitel aus der Beziehung von Wasserversorgung und praktizierter Rechtspflege. Schriftenreihe der Frontinus-Gesellschaft (Brüderstr. 53, 51427 Bergisch-Gladbach), Heft 21, S. 117.
- Lanz, K. (1995): Das Greenpeace-Buch vom Wasser. Naturbuch-Verlag, Augsburg.
- Ranke-Graves, R. von (1984): Griechische Mythologie, Quellen und Deutung. rororo rowohlts enzyklopädie, Neuausgabe Rowohlt Taschenbuch Verlag, Reinbeck bei Hamburg.
- Schadewaldt, H. (1994): Über die Rückkehr der Seuchen. VGS Verlagsgesellschaft, Köln (für Robugen GmbH, Alleenstraße 22, 73730 Esslingen).
- Smith, N. (1978): Mensch + Wasser, Bewässerung – Wasserversorgung: Von den Pharaonen bis Assuan. Udo Pfriemer Verlag, München.
- Vereinte Nationen, Generalversammlung (2010): Resolution 64/292 (Recht auf sauberes Trinkwasser und Sanitärversorgung).
- Winkle, S. (1997): Kulturgeschichte der Seuchen. Verlag Artemis und Winkler, Düsseldorf, Zürich.
- Zehnder, A. J. B. (1999): Wassernutzung und Nahrungsmittelproduktion – eine internationale Arbeitsteilung. EWAG News (www.eawag.ch), 46, S. 18–20.

G. Michel[†]

2 Hydrogeologie

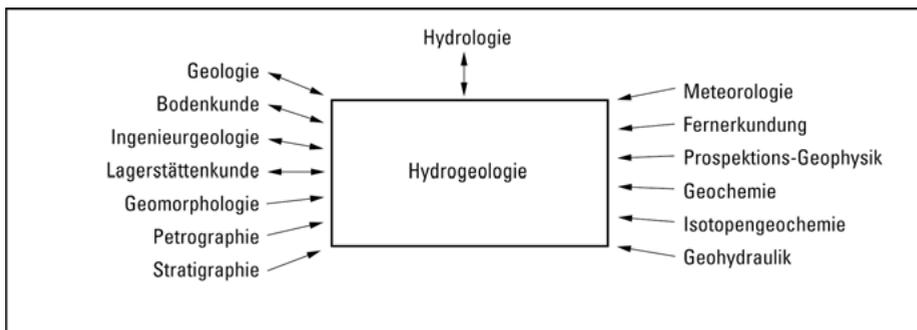
2.1 Einführung

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

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

In ihren heutigen Inhalten ist die Hydrogeologie eine sehr junge Wissenschaft. Im Schrifttum taucht der Begriff „Hydrogeologie“ erstmals 1802 bei Jean-Baptiste Lamarck (1744–1829; siehe Carrozzi, 1964) auf, jedoch nicht in der heutigen Bedeutung. Erst 1855 verwendete Max von Pettenkofer und später der Engländer J. Lucas (1880) den Begriff für Untersuchungen an Grundwasservorkommen. Vorläufer in der hydrogeologischen Praxis waren die Franzosen Henry Darcy (1803–1858; siehe Darcy, 1856) und Abbé Jean Paramelle (1790–1875) (Paramelle, 1856).

Tab. 2.1: Querverbindungen der Hydrogeologie zu anderen Wissenschaften (aus Bender, 1984).



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

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

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

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

2.2 Grundwasser als Bestandteil der Erde

2.2.1 Geologische Grundlagen

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

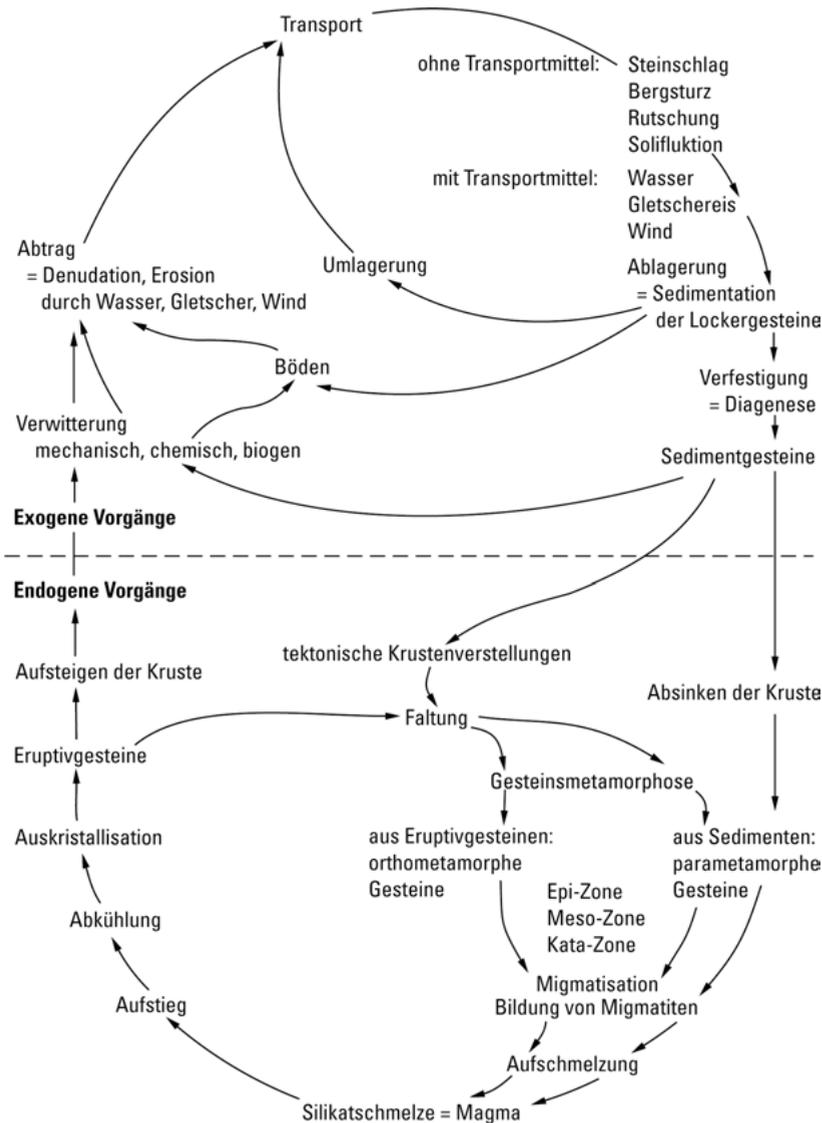


Abb. 2.1: Stoffaustausch und Stoffkreisläufe durch exogene und endogene Vorgänge an der Erdkruste (aus Jäckli, 1980).

Jahres ist jedoch eine gewisse Anschaulichkeit zu erreichen, d. h. die gesamte Erdgeschichte wird in diesem Vergleich auf 24 Stunden geschrumpft. Die durch Fossilien belegten Abschnitte der Erdgeschichte (Phanerozoikum) beginnen vor etwa 540 Mio. Jahren und damit auf unserer gedachten Jahresuhr erst am 1. November. Der Mensch kommt dann gerade noch zurecht, um auf der Silvesterfeier Prosit Neujahr zu sagen.

Das geologische Geschehen heute (Aktuogeologie) ist der Schlüssel für das Verständnis der Entwicklung unserer Erde (Jäckli, 1985). Geologische Urkunden sind in erster Linie die Gesteine.

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

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

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

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

2.2.2 Hydrosphäre

Die Hydrosphäre ist die unzusammenhängende Wasserhülle der Erde, bestehend aus Salzwasser, Süßwasser und Gletschereis. Sie umfasst die Ozeane mit den ihnen angrenzenden Randmeeren, die Seen, die Ströme, Flüsse und Bäche, die Gebirgsgletscher, Polkappen und das Grundwasser. Abb. 2.2 veranschaulicht die geschätzten Wasserreserven der Erde (Nace, 1968). Dabei wird die Gesamtwassermenge dem Inhalt eines 200-Liter-Fasses gleichgesetzt, wovon das Meerwasser 98% ausmacht. In den Polkappen und Gletschern der Erde sind 4,2 Liter festgelegt (2,1%), am allgemeinen Wasserkreislauf ist der Inhalt eines kleinen Wasserglases beteiligt, der jähr-

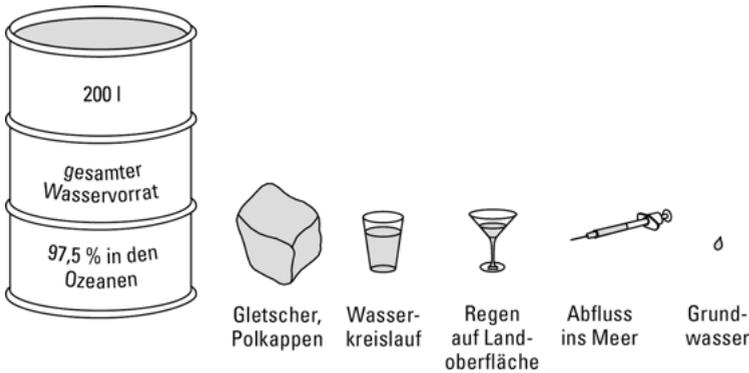


Abb. 2.2: Gleichnis der Wasserreserven der Erde (siehe Text).

Tab. 2.2: Die Verteilung des Wassers auf der Erde (Mason und Moore, 1985).

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

liche Niederschlag über der gesamten Landoberfläche passt in ein Likörglas, die Flüsse bringen die Füllung einer kleinen Spritze (5 ml) ins Meer. Das gesamte Grundwasser unserer Erde entspricht bei diesem Vergleich einem winzigen Tropfen an der Spitze der Kanüle.

Flächenmäßig nehmen die Ozeane 361 Mio. km² der 510 Mio. km² großen Erdoberfläche ein, also 70,8%. Das Volumen der Meere beträgt rund 1370 Mio. km³, also $1,37 \cdot 10^{21}$ Liter. Riesige Salzmengen sind darin gelöst. Es handelt sich um rund $5 \cdot 10^{16}$ Tonnen Salz, welche einen Raum von 21,6 Mio. km³ einnehmen, also sechsmal so viel wie der Inhalt der europäischen Festlandsscholle. In den anderen Bereichen der Hydrosphäre ist es schwieriger, zu plausiblen Werten über das Wasser zu kommen. Eine erste Annäherung vermittelt die Tab. 2.2. Das Volumen des Grundwassers wird auf $8,4 \cdot 10^6$ km³ geschätzt (Mason u. Moore, 1985). Andere Autoren nehmen etwa nur die Hälfte an (Matthess u. Ubell, 2003).

2.2.3 Alter des Grundwassers

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

So gibt es geologisch alte Grundwässer, welche seit 1 bis 2 Millionen Jahren oder länger nicht am Wasserkreislauf beteiligt gewesen sind. Gemeint sind vor allem die zum Teil hochmineralisierten konnaten tiefen Grundwässer (engl. connate water), bei welchen es sich um synsedimentäre fossile Wässer handelt. Solche Wässer werden in großen artesischen Becken angetroffen, wobei die Grundwasserleiter noch wesentlich älter sein können als das in ihnen mehr oder weniger stagnierende Grundwasser. So ist das Grundwasser in den rund 200 Mio. Jahre alten Perm- und Triasablagerungen der Kaspischen Senke und im Wolga-Ural-Gebiet nicht älter als 90 Mio. Jahre. Ähnliche Alter (zwischen 10 und 100 Mio. Jahre) werden für die hochkonzentrierten Ca-Cl₂-Solen des artesischen Angara-Lena-Beckens angegeben, die in 1500 bis 3000 m Tiefe in unterkambrischen Gesteinen vorkommen (Pinneker, 1992; S. 240). In geologisch jüngeren artesischen Becken kann das Alter des versalzten Grundwassers mit dem des grundwasserführenden Gesteins übereinstimmen; z. B. mit rund 100 Mio. Jahren in der zentralen Vorderkaukasus-Region.

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

Das Grundwasser vadosen Ursprungs (lat. vadosus: seicht) ist geologisch sehr jung, und es ist am allgemeinen Wasserkreislauf beteiligt, wenn im Einzelfall auch in säkularen Zeitläufen und auf tiefreichenden, weiten Fließwegen. Mithilfe radioaktiver und stabiler Umweltisotope sind Datierungen des Grundwassers bis etwa 50.000 Jahre vor heute möglich (Geyh u. Schleicher, 1990; Hoefs, 1987; IAEA, 1996; Moser u. Rauert, 1980).

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

Die klassischen ¹⁴C-Analysen dienen vor allem dazu, Grundwässer mit Altern von Jahrhunderten bis Jahrtausenden zu unterscheiden. Sie helfen darüber hinaus bei der Aufstellung von Mischbilanzen und bei Studien übermäßiger Grundwassernutzung. Die zugleich damit anfallenden Ergebnisse von δ¹³C-Analysen haben sich bei der genetischen Klassifikation von Grundwässern bewährt. Mit Tritium-Analysen sind mittlere Verweilzeiten von einigen Jahren bis zu etwas mehr als einem Jahrhundert abschätzbar. Grundlage ist technogenes Tritium, das seit etwa 1963

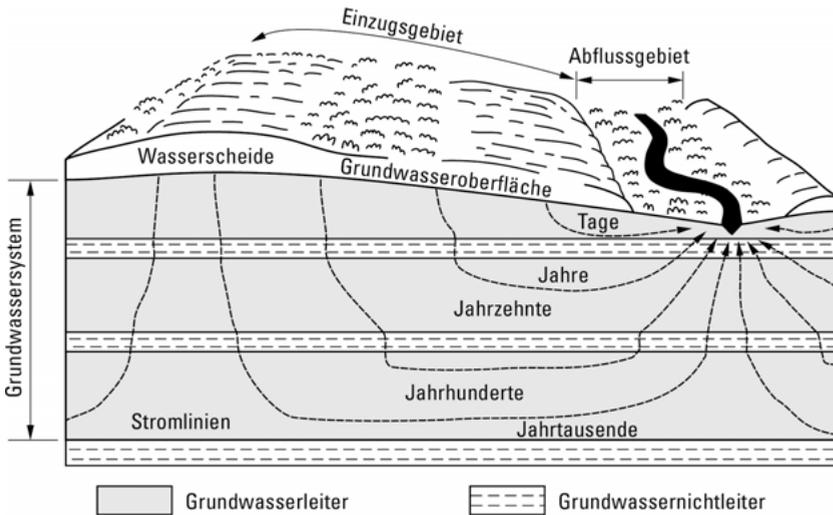


Abb. 2.3: Schema von Mischungen verschieden alter Grundwässer (Heath, 1988).

durch Kernwaffenversuche und seit einigen Jahren vermehrt durch die Nuklearindustrie in die Hydrosphäre eingebracht wird. $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmungen ermöglichen unter besonderen geomorphologischen und flächenmäßigen Voraussetzungen Angaben von Verweilzeiten zwischen wenigen Monaten und 3–4 Jahren. Grundlage ist die Temperaturabhängigkeit und damit die jahreszeitliche Veränderung der Isotopenzusammensetzung in den Niederschlägen: Die Winterniederschläge sind isotopisch leichter als die des Sommers. In der Praxis können sich verschieden alte Grundwässer summieren. Das Produkt kann ein Mischwasser sein, wie Abb. 2.3 zeigt (Heath, 1988).

2.3 Allgemeine Hydrogeologie

2.3.1 Ungesättigte Sickerwasserzone

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

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

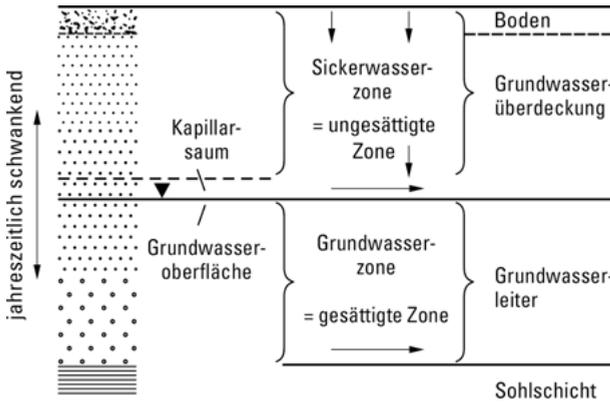


Abb. 2.4: Hydrogeologische Gliederung des Untergrundes (Matthess und Ubell, 2003; DIN 4049, Teil 3, 1994).

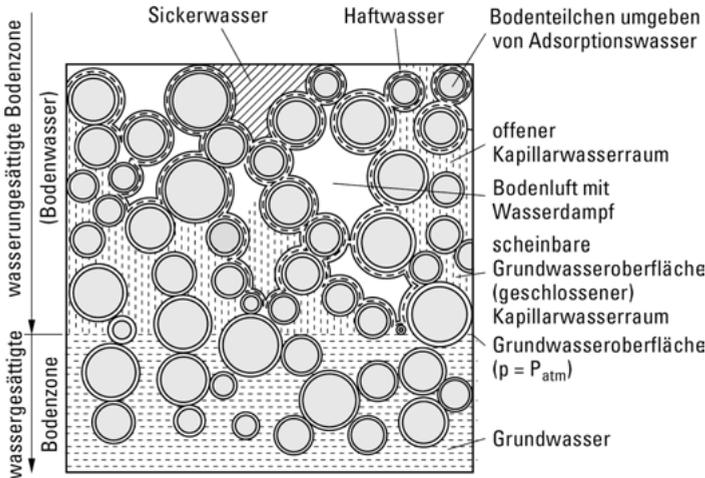


Abb. 2.5: Erscheinungsformen und Bezeichnungen des unterirdischen Wassers (Höiting, 1996).

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

2.3.2 Gesättigte Grundwasserzone

2.3.2.1 Hydrogeologische Grundlagen

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

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

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

In den **Porengrundwasserleitern** zirkuliert in der gesamten wassergesättigten Zone das Wasser dreidimensional diffus, die horizontale Richtung kann als Folge der Schichtung der Gesteine allerdings bevorzugt sein. Im Wesentlichen handelt es sich um Kiese und Sande sowie ganz selten um poröse Sandsteine mit annähernd gleichmäßigen laminaren Strömungsverhältnissen im Hohlraumanteil. Dieser hängt

Tab. 2.3: Bezeichnungen und Beispiele von Grundwasserleitern (Gw ist die übliche Abkürzung für Grundwasser).

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

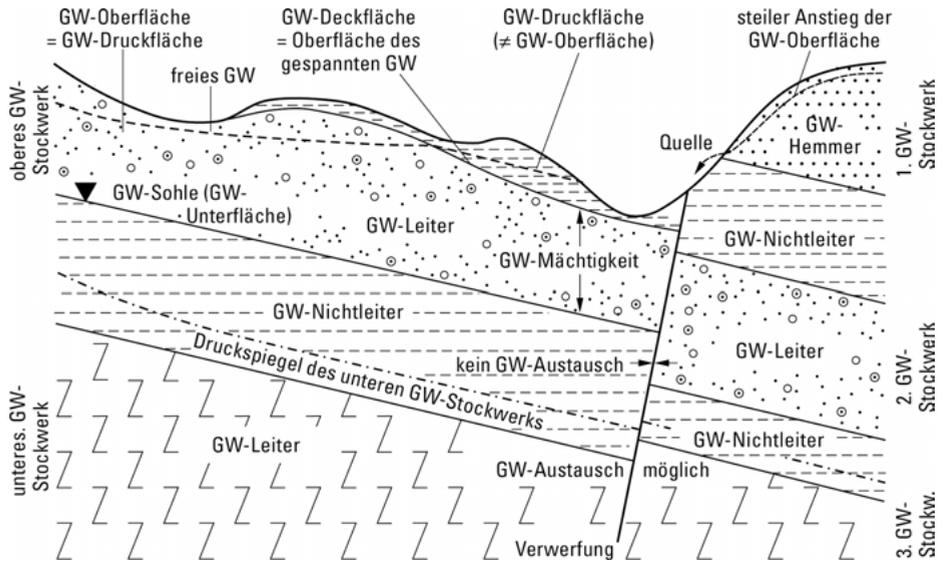


Abb. 2.6: Hydrogeologische Begriffe (Höiting & Coldewey, 2009).

von der Korngrößenverteilung (Sortierung) und der Form der Gesteinspartikel, weniger von ihrer Größe ab. Fein- und mittelkörniges Material ist meist günstiger sortiert, mit freien Zwischenräumen und vergleichsweise großem nutzbaarem Hohlraumanteil. Bei Sanden beträgt er bis zu 30 % des gesamten Gesteinsvolumens.

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

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

2.3.2.2 Geohydraulische Grundlagen

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

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

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

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

Die Höhendifferenz h (m) zwischen zwei Standrohr-Spiegelhöhen mit dem Abstand l (m) ergibt das Grundwassergefälle h/l . Der Volumenfluss Q (m^3/s) durch eine Fläche F (m^2) hängt ab vom dimensionslosen hydraulischen Gradienten I (m/m), der identisch mit dem Grundwassergefälle h/l ist, und vom Durchlässigkeitsbeiwert k_f (m/s), abgekürzt k_f -Wert. Der hydraulische Gradient entspricht der Absenkung der Grundwasseroberfläche je Meter entlang der Fließstrecke.

Der k_f -Wert ist abhängig vom freien Porenraum des Gesteins, von den dynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie z. B. Viskosität und Dichte, sowie von der Stärke des Gravitationsfeldes, d. h. von der geographischen Lage. Der k_f -Wert ist

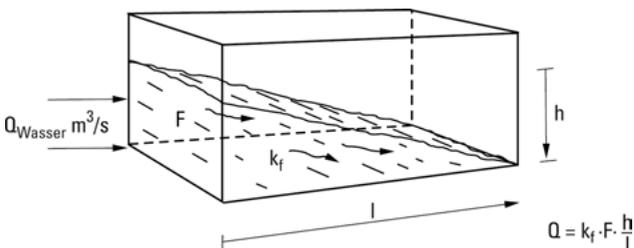


Abb. 2.7: Das Gesetz von Darcy.

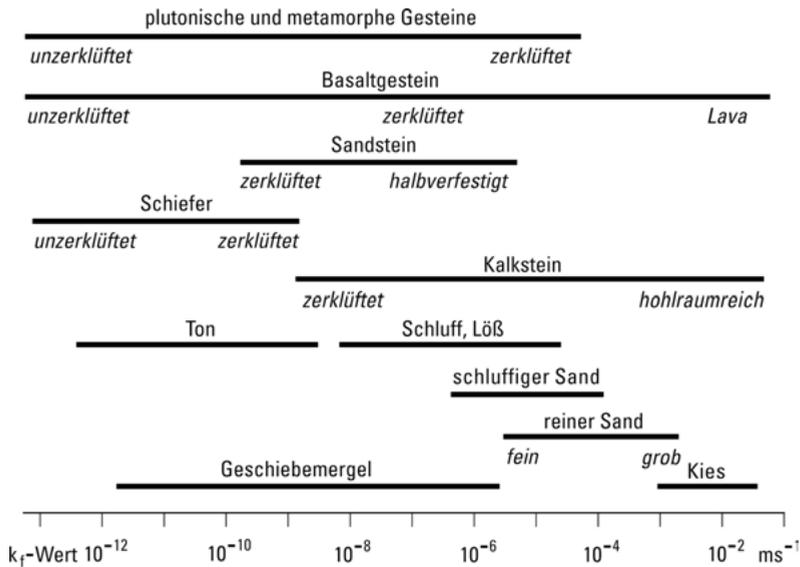


Abb. 2.8: k_f -Wert oder spezifischer Durchfluss verschiedener Gesteine (abgeändert nach Heath, 1988).

eine wichtige Kenngröße für alle unterirdischen Fließvorgänge und für die hydraulische Bewertung undurchlässiger Schichten. Je kleiner der k_f -Wert ist, desto geringer ist die Durchlässigkeit des Gesteinskörpers. Bei einem hydraulischen Gradienten von 1 m/m entspricht der k_f -Wert dem Zahlenwert von Q. Der k_f -Wert wird daher auch spezifischer Durchfluss genannt. Der k_f -Wert wird in Zehnerpotenzen ausgedrückt und eignet sich zum Vergleich der Durchlässigkeiten verschiedener Gesteinsarten (Abb. 2.8). Für einen k_f -Wert von 10^{-9} ergäbe sich theoretisch ein spezifischer Durchfluss von 30 mm/Jahr.

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

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

Eine obere Grenze des Darcy'schen Gesetzes ist durch den Übergang von laminarem in turbulentes Fließen gegeben. Enthält das Gestein große Hohlräume und klei-

ne Poren dann treten Turbulenzen zunächst in den größeren Hohlräumen auf und greifen erst mit zunehmender Fließgeschwindigkeit auf die kleinen Poren über. Deshalb kann keine einheitliche Grenze der Gültigkeit des Gesetzes von Darcy erwartet werden.

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

2.3.3 Grundwasserneubildung

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

Das Grundwasser ist ein Glied im hydrologischen Kreislauf. Dieser schließt Niederschlag (N), Verdunstung (V), oberirdischen Abfluss (A_0), Infiltration, unterirdischen Abfluss, Speicherung (S) im Untergrund durch Veränderung des Flurabstands und Wiederaustritt des Grundwassers ein. Die zwischen diesen Komponenten bestehenden mengenmäßigen Zusammenhänge werden in der **Wasserbilanzgleichung** erfasst. Im langjährigen Mittel kann daraus für ein regionales Betrachtungsgebiet die Grundwasserneubildungsrate (A_U) berechnet werden.

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

Die **Niederschlagshöhe** (N) ist die einzige Eingangsgröße der Bilanzierung und deshalb von besonderer Bedeutung. Sie wird in Millimeter (mm) gemessen. 1 mm Niederschlagshöhe entspricht 1 Liter Wasser auf einer Bodenfläche von 1 m^2 , dies entspricht $1000 \text{ m}^3/\text{km}^2$. Die Werte der übrigen Komponenten werden ebenfalls in Millimeter angegeben. Der Gebietsniederschlag ist die über ein bestimmtes Gebiet

gemittelte Niederschlagshöhe (DIN 4049, Teil 3, 1994). Das langjährige Niederschlagsmittel für die internationale Standardperiode 1931–1960 betrug im Gebiet der heutigen westlichen Bundesländer 837 mm, im Bereich der heutigen östlichen Bundesländer wegen ihrer kontinentaleren Lage jedoch nur 628 mm. Bei Einzelmessungen muss mit einer Abweichung der Messwerte von der wahren Niederschlagshöhe nach unten von etwa 10 % gerechnet werden. Auch bei der Übertragung von Niederschlagswerten auf ein größeres Gebiet können sich Ungenauigkeiten ergeben. Hier liegt bei der rechnerischen Auflösung der Wasserbilanzgleichung die signifikanteste Unsicherheit.

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

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

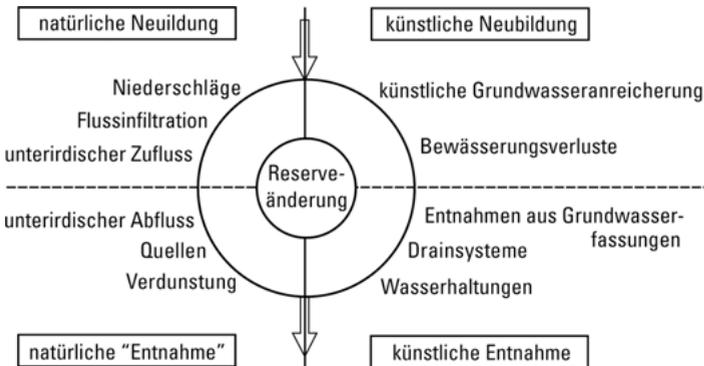
Als **Speicherung** (S) wird die für den Abfluss ausgleichend wirkende, durch Veränderungen des Flurabstands bewirkte Vorratsänderung in der ungesättigten Sickerwasserzone bezeichnet. Sie kann in der Regel nur bei zu betrachtenden Zeiträumen von über zehn Jahren vernachlässigt werden.

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

Bei der Wasserbilanz wird der Abfluss auf die Fläche des Einzugs- bzw. des Niederschlagsgebietes bezogen und in $l/(s \cdot km^2)$ als Abflussspende angegeben. Um den Vergleich mit dem Niederschlag und der Verdunstung zu erleichtern, kann die

Tab. 2.4: Bezeichnung der Grundwasserneubildungsrate (Grundwasserspende).

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

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

ser Wert statt auf eine Sekunde auf ein Jahr bezogen und in Millimeter Wasserhöhe angegeben werden ($1 l/(s \cdot km^2)$ entspricht $31,5 \text{ mm/Jahr}$ Wasserhöhe). Der unterirdische Grundwasserabfluss, die Grundwasserspende, entspricht der Grundwasserneubildungsrate, welche von der Abflussspende rechnerisch abzutrennen ist. Dies ist nicht immer einfach. Tab. 2.4 vermittelt die Größenordnung der Grundwasserneubildungsrate in verschiedenen Gebieten. Sehr kleine Werte sind beispielsweise von Gebieten mit Tonstein-Verbreitung, sehr große von Kalkstein-Gebieten zu erwarten.

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

2.4 Hydrogeochemie

2.4.1 Geogenese der Inhaltsstoffe

Im Wesentlichen hängt die Grundwasserbeschaffenheit vom durchsickerten, belebten Boden, dem durchströmten Gestein, von der Länge des Fließweges sowie der

Verweilzeit im Untergrund ab. Bei einer genügend langen Verweilzeit stellt sich zwischen der chemischen Zusammensetzung der Gesteine und der Grundwasserbeschaffenheit ein annähernd hydrogeochemisches Gleichgewicht ein. Diesen simplen Zusammenhang kannte schon der römische Naturforscher und Admiral Gajus Plinius Secundus (Plinius d. Ältere), 23–79 n. Chr. (Plinius Secundus, Übersetzung von 1855): „Tales sunt aquae quales terrae per quas fluunt“. Modern ausgedrückt: Die Grundwasserbeschaffenheit ist Aquifer-spezifisch.

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

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

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

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

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

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

Das Wasser ist Transportmittel und chemisches Reagenz zugleich und findet den Kontakt zu den Mineralien der Gesteine über Risse, Klüfte und Spalten. Nur wenn solche vorhanden sind, kann die Geogenese der Inhaltsstoffe beginnen, wobei der Faktor Zeit eine wesentliche Rolle spielt. Die Wechselbeziehungen zwischen den Einflussfaktoren und Prozessen der Geogenese veranschaulicht Tab. 2.5.

Tab. 2.5: Einflussfaktoren und Prozesse geogener Grundwasserbeschaffenheit.

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

Gesteinsbeschaffenheit der Grundwasserleiter
↓
geogene Grundwassertypen

2.4.2 Einflussfaktoren auf die Löslichkeit

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

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

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

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

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

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

2.4.3 Hydrochemische Prozesse im Grundwasser

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

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

Andere signifikante Änderungen der Inhaltsstoffe werden durch **Ionenaustausch-Vorgänge** verursacht. Dabei werden zusätzliche Natrium-Ionen gelöst, während Calcium-Ionen und untergeordnet auch Magnesium-Ionen aus der Lösung verschwinden (Gl. 2.3 und 2.4). Als Austauscher (A) kommen vor allem Tonminerale wie Montmorillonit und Zeolith in Frage. Beim Ionenaustausch „Natrium gegen Calcium“ steigt der pH-Wert an und erreicht Werte, die deutlich über 8 liegen; gleichzeitig kann die Hydrogencarbonat-Konzentration ohne Zunahme von Kohlensäure ansteigen. Es entsteht „Natrium-Hydrogencarbonat-Wasser“, oftmals mit erhöhtem Fluorid-Gehalt, denn Natriumfluorid (NaF) ist besser löslich als das sehr schwer lösliche Calciumfluorid (= Flussspat, = Fluorit, CaF₂).



Nebeneffekt



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

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

2.4.4 Abhängigkeit von der Temperatur

Löslichkeiten und damit Konzentrationen von Stoffgehalten im Grundwasser wie auch die Intensitäten von Prozessabläufen nehmen mit der Temperatur meistens zu. Eine wichtige Ausnahme bilden die Carbonate, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Da die Temperatur mit der Tiefe unter der Erdoberfläche ansteigt, werden die temperaturabhängigen Löslichkeiten und Prozesse beschleunigt (DVWK, 1983; DVWK, 1987). Die Konzentration der einzelnen Komponenten oder deren Verhältnisse zueinander, die mit der Untergrundtemperatur in Zusammenhang gebracht werden können, nennt man **Geothermometer**. So wurden beispielsweise Quarz-, Chalcodon-, Na-K-, Na-K-Ca- und Na-Li-Geothermometer entwickelt, die geeignet sind, geothermische Anomalien im Hinblick auf eine denkbare geothermische Nutzung zu erforschen.

2.4.5 Chemische Gleichgewichte

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

2.4.6 Grundwasserbeschaffenheit

Einige repräsentative Beispiele für geogen und anthropogen beeinflusste Grundwässer gibt die Tab. 2.6. Darin wird zuerst eine Analyse des Niederschlagswassers als Ursprung des Grundwassers aufgeführt. Die Analysen 2 bis 8 zeigen deutlich die Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheit vom durchflossenen Gestein. Die Analyse 9 belegt ein Ionenaustausch-Wasser. Der Vergleich einer Analyse von Nordseewasser

Tab. 2.6: Beschaffenheit natürlicher und anthropogen beeinflusster Grundwässer (Bender, 1984).

		pH-Wert	elektr. Leitfähigkeit, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Ammonium mg/l	Kalium mg/l	Natrium mg/l	Magnesium mg/l	Calcium mg/l	Chlorid mg/l	Sulfat mg/l	Hydrogencarbonat mg/l	Nitrat mg/l	Eisen mg/l	Mangan mg/l	KMnO ₄ -Verbrauch mg/l
1	Regenwasser küstenfernes Mitteleuropa				0,3	1,1	0,4	1	1,1	4,2	1,2	0,3			
2	Sickerwasser der ungesättigten Bodenzone			14	12	11	34	15	79	54	46				
3	Quarzit (Hessen)	6	55	0,8	4	2	4	4	7	3	24	2		0,08	
4	Sandstein (Solling)	7,2	240	1,6	7,0	11	27	7	10	126	1		0,1		
5	Kalkstein (Fränk. Alb)	7,4		9	39	79	79	5,3	22	427	0		0,04		
6	Dolomitstein (Luxemburg)	7,6	430	0,8	3	36	48	1	37	268	24		0,03		
7	Gipsmergelstein (Fallersleben/Nds.)	7,6		8,3	392	151	272	170	603	445					
8	Steinsalzablagung (Brückendorf/Nds.)	7,3	28000	113	6400	292	1303	11450	1267	238		0,5		< 0,5	
9	Übergangsbereich Süßwasser/ Salzwasser (Wittmund/Nds.)	8,7	490	5,4	98	4,6	15	45	6,2	265	< 0,5		1,6		< 0,1
10	Meerwasser (Helgoland)	7,2		622	10600	1280	401	18180	2520	146	0,2		< 0,1		
11	intrudiertes Meerwasser (Wittmund/Nds.)	6,8	20000	310	6000	185	385	10138	827	1196	23	0,1	0,8		
12	Tiefengrundwasser (Garlstorf/Elbe)	7,9		28	1780	45	240	3368	28	167	1,8	1,9	0,6		
13a	unkontaminiertes Grundwasser (Lockergestein, Raum Hannover 6 m unter Gelände)	5,4	145	0,6	1,6	7	4	18	11	36	< 0,5	17	0,7	24	
13a	Grundwasserverunreinig. durch Landwirtschaft (Lockergestein, Raum Hannover, 8 m u. Gel.)	5,4	655	2,2	25	18	11	87	58	6	198			14	
14a	Grundwasser oberstrom einer Hausmülldeponie (Lockergestein, Raum Frankfurt/M.)	7,3	500	< 0,1	3,3	14	23	97	28	87	222	32		4,4	
14a	Grundwasser unterstrom einer Hausmülldeponie, max. Verunrei. (Lockergest. Raum Frankfurt/M.)	7	11100	440	705	1160	256	997	2027	1242	5934	3,6		835	

(Analyse 10) mit der eines in den Untergrund der Küstenregion eingedrungenen Meerwassers (Analyse 11) lässt erkennen, dass bei der Passage im Grundwasserleiter Magnesium im Sediment fixiert wurde und dass Calcium und Natrium im Verhältnis zum Chlorid-Gehalt zugenommen haben. Weiter fortgeschritten ist diese Entwicklung in der Analyse 12, bei der es sich wahrscheinlich um ein fossiles konnates Wasser handelt. Besonders auffallend ist dort die extreme Verminderung des Sulfatgehaltes. Dieser ist durch bakterielle Reduktion bedingt. Dabei wird der Sauerstoff des Sulfats beim Abbau organischer Substanz zu Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlensäure oder zu Hydrogencarbonat erneut gebunden. Das reduzierte Sulfid-Ion bildet mit Schwermetallen schwer lösliche Verbindungen, die im Grundwasserleiter ausfallen. Unbeeinflusstes Grundwasser zeigt Analyse 13a. Im Vergleich dazu repräsentieren die Analysen 13b, 14a und 14b anthropogen beeinflusste Grundwässer.

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

2.5 Grundwassergewinnung

Die Art der technischen Einrichtungen, mit welchen aus einem Aquifer das Grundwasser für die Nutzung erschlossen wird, hängt von den gegebenen geologischen und hydrogeologischen Verhältnissen ab (Abb. 2.10). Zu unterscheiden sind Quellfassungen, wozu im weiteren Sinne auch Sickerschächte und bergmännisch ange-

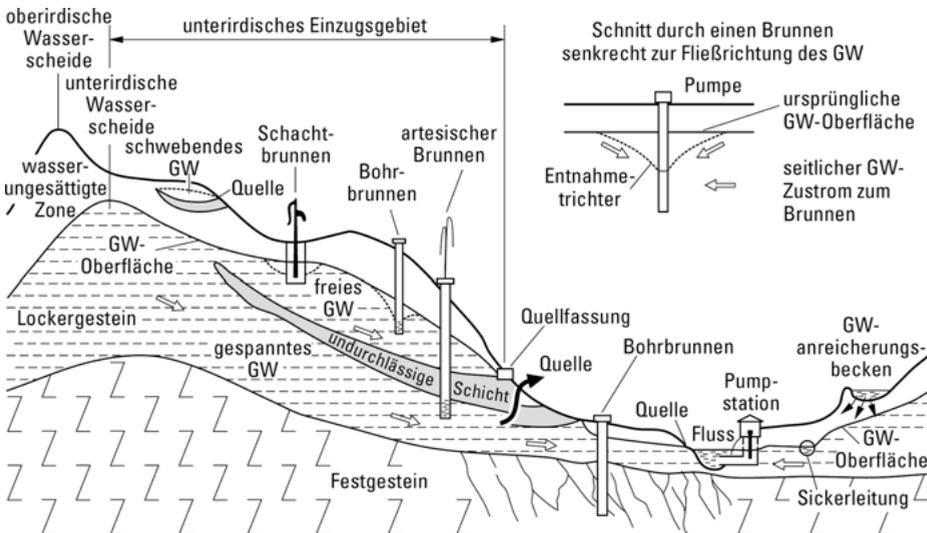


Abb. 2.10: Technische Einrichtungen zur Grundwassergewinnung (Hölting und Coldewey, 2009).

legte Stollen zu rechnen sind, sowie Brunnen, die meist vertikal, zuweilen auch schräg oder, ausgehend von einem vertikalen Schacht, horizontal angelegt werden. Eine besondere Form der Stollen sind die Kanate (siehe Kap. 1), die seit Jahrtausenden angelegt und betrieben werden. Sie belegen, dass Quelfassungen und Brunnenbau eine alte Kunst der Menschheit sind.

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

2.6 Mineral-, Thermal- und Heilwasser

2.6.1 Genese

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

2.6.1.1 Thermalwässer

Die Temperatur der Grundwässer wird durch Wärmezufuhr aus der Erdkruste bestimmt. In der uns bekannten äußeren Schale der Erdkruste nimmt die Temperatur mit der Tiefe zu, und zwar umso rascher, je größer der Wärmestrom und je kleiner die Wärmeleitfähigkeit des Untergrundes ist. Die geothermische Tiefenstufe bedeutet im Normalfall eine Temperaturzunahme von 3°C pro 100 m Tiefe. In Gebieten mit jungem Vulkanismus befinden sich Magmaherde in relativ geringer Erdtiefe (10 km und weniger) und die Temperaturzunahme ist entsprechend höher. Solche thermischen Anomalien können sich bis an die Erdoberfläche durchpausen, z. B. im Nordteil des Oberrheingrabens, bei Stuttgart und im Hegau. Heißes Grundwasser tritt auch auf, wo in Muldenstrukturen und auf wasserwegsamem Störungszonen vadoses Wasser in Bereiche von 3–5 km Tiefe gelangt. Es wird von dort entspre-

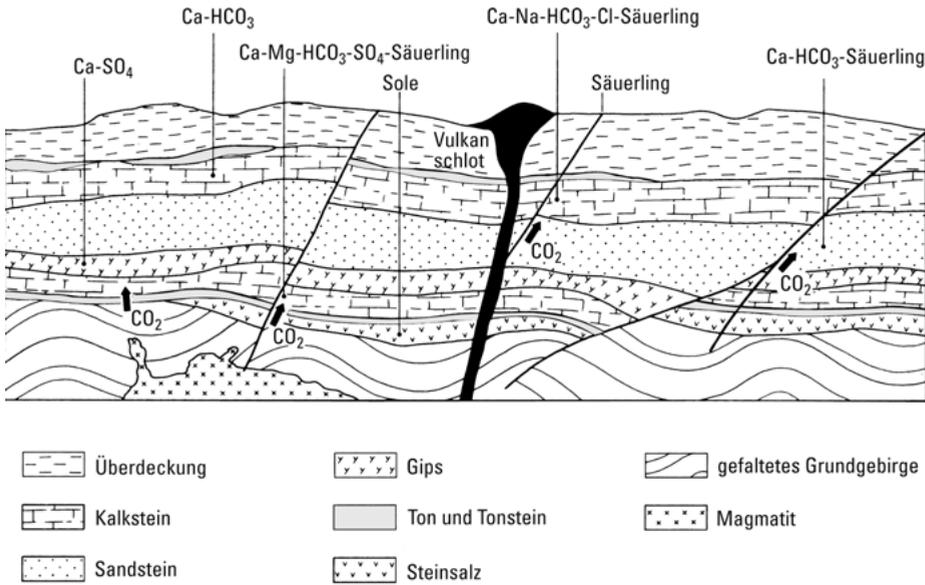


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Entstehung von Mineralwässern (Michel, 1997).

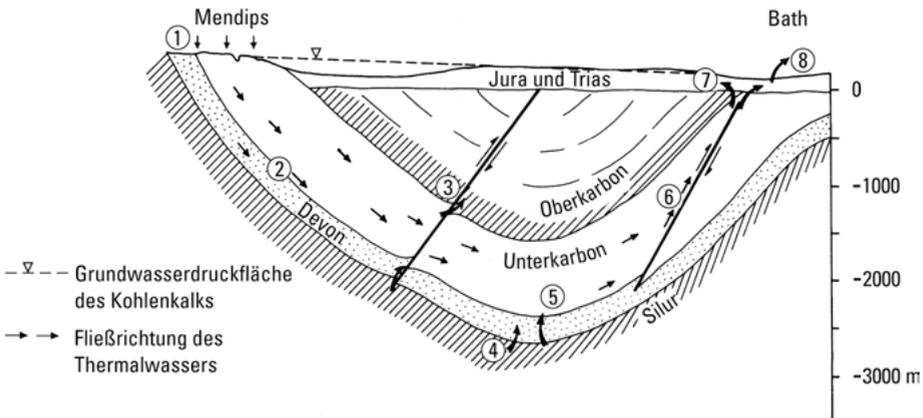


Abb. 2.12: Genese des radonhaltigen Ca-SO₄-Thermalwassers in der Bath-Bristol-Mulde (Michel, 1997).

chend aufgeheizt (und mineralisiert) und steigt dann wieder an anderer Stelle zur Erdoberfläche emporkommt. Beispiele hierfür stellen die berühmten heißen Quellen von Aachen, Chaudfontaine/Belgien, Budapest, Pfäfers und Bath/Südwestengland dar. Die Entstehung von Mineralwässern verdeutlichen die Abb. 2.11 und 2.12.

2.6.1.2 Radonhaltige Wässer

Der Radon-Gehalt der Mineralwässer hängt mit geologisch alten, sauren kristallinen Gesteinen wie Graniten, Gneisen, Quarzporphyren (alte Rhyolithe) u. ä. zusammen. Diese Gesteine enthalten oftmals fein verteilt verschiedene Uranminerale, mit denen das in Spalten und Klüften zirkulierende Wasser engen Kontakt hat. Großräumige Beispiele sind zum einen die Radon-Region Erzgebirge – Vogtland – Fichtelgebirge mit so bekannten Vorkommen wie Bad Schlema, Bad Brambach (rund 27.000 Bq/l) sowie Bad Steben (rund 2000 Bq/l) und zum anderen die südwestdeutsche Region an den Rändern des Oberrheingrabens mit der sulfatfreien radonhaltigen Sole von Heidelberg, Bad Kreuznach und Bad Münster am Stein. Weitere bekannte Vorkommen sind Ladek Zdrój (Bad Landeck) und Badgastein.

2.6.1.3 Säuerlinge

Mineralwässer, die mehr als 1 g/kg freies CO₂ Kohlenstoffdioxid (CO₂) enthalten, gelten als Säuerlinge. Gesättigt ist ein Säuerling mit 1,8 g/kg CO₂-Gas bei 1 bar Partialdruck des CO₂. Bei Säuerlingen schwankt das Verhältnis von Wasser zu Gas zwischen 1 : 3 und 1 : 20; bei den Halbmofetten beträgt es 1 : 30 bis 1 : 40. Mofetten (ital. mofeta: Ausdünstung) sind Austritte von gasförmigem CO₂. Bekannte natürliche Mofetten sind die Dunsthöhle in Bad Pyrmont, die Hundsgrotte bei Neapel und die Grotte in Royat/Auvergne.

Abb. 2.13 zeigt die CO₂-Verbreitung in Wässern Mitteleuropas. Es fällt besonders auf, dass die Säuerlinge des außeralpinen Europa ein großes Kreuz bilden, dessen Querbalken von der Eifel bis an die Eger besonders kräftig entwickelt ist. Es sind dies Bereiche, welche durch tertiäre Bruchtektonik und Vulkanismus gekennzeichnet sind, d. h., die Entstehung des CO₂ hat etwas mit tiefreichenden Spalten und Magma zu tun.

Die geologischen Zusammenhänge seien kurz skizziert: Die bruchbildende Schollenmechanik griff tief in den oberen Erdmantel ein, auch dort, wo es nicht zu oberflächlich augenscheinlichen Verschiebungen der Gesteinsschichten kam. Diese tiefen Bruchstrukturen spielen eine Doppelrolle. Einerseits ermöglichen sie das Freisetzen des CO₂ aus dem Erdmantel, andererseits das Aufsteigen des alkalischen, basaltischen Magmas aus mehr als 100 km Tiefe. Daraus ergeben sich drei Möglichkeiten der direkten oder indirekten Abstammung des CO₂ von einem basaltischen Magma (Michel, 1997):

- Kohlensäure (genauer: CO₂) und Basalte stammen aus den gleichen Aktivierungszonen und sind postvulkanischer oder vulkanischer Herkunft. Beispiele: Ostwestfalen, Nordhessen, Wetterau, Rhön, Egerland.
- Basaltisches Magma ist in tieferen Erdschichten stecken geblieben und haucht CO₂ über tiefreichende Verwerfungen an der Erdoberfläche aus. Enge Bindun-

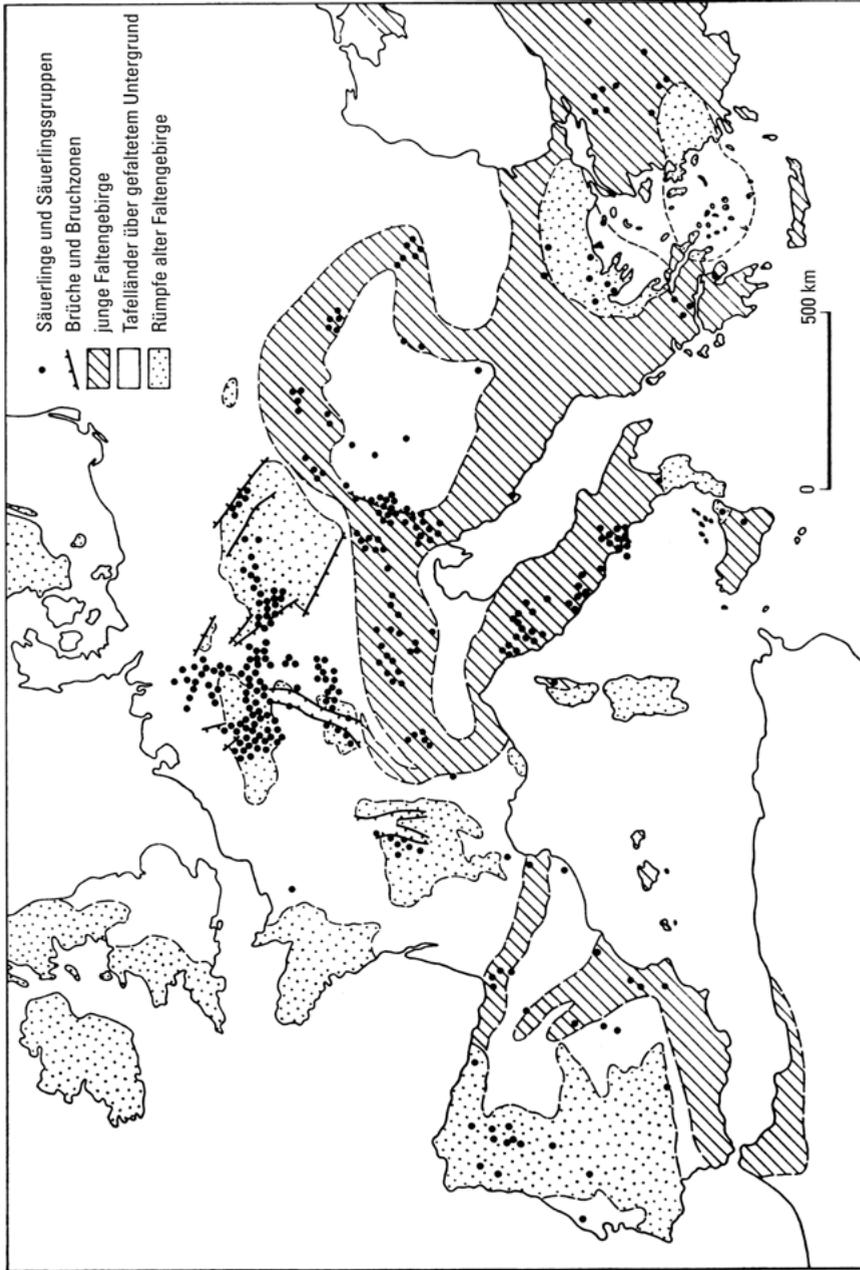


Abb. 2.13: Verbreitung von CO₂ in Grundwässern Mitteleuropas (Michel, 1997).

Tab. 2.7: Herkunft des CO₂ im Grundwasser.

Anorganische Herkunft	
–	magmatisch: postvulkanisch (tertiär bis rezent) vulkanisch (rezent) tiefere magmatische Herde (= rezente Hydrothermen) abyssisch (Aufstieg aus Erdmantel)
–	metamorph aus Carbonaten: kontaktmetamorph an Magmaherden tiefenmetamorph unter 10 km Tiefe
–	chemisch aus Carbonaten: Lösung durch Hydrogencarbonat-Wasser Oxidation von Sulfiden → Schwefelsäure
Organische Herkunft	
–	Zerfall von organischer Substanz
–	Oxidation von Kohlenwasserstoffen
–	Umbildung pflanzlicher Stoffe zu Kohle (= Inkohlung)

gen zwischen Magma, Erdwärme und CO₂ sind offensichtlich. Das Produkt sind rezente Hydrothermen. Beispiele: Mittelwürttemberg (am oberen Neckar und der Eyach), Bad Cannstatt, Kleinengstingen, Göppingen, Bad Überkingen, Bad Urach), Bad Gleichenberg in der Steiermark, Nordost-Slowenien.

- Es besteht keine Beziehung zwischen CO₂ und Magma. Der Kohlensäureaufstieg aus 100 km Tiefe erfolgt allein. Das Magma ist im oberen Mantel verblieben. Die Herkunft des CO₂ ist abyssisch (griech. abyssos: grundlos). Beispiele: Graubünden, Burgenland, Tatra, Fichtelgebirge.

Es gibt auch andere Möglichkeiten der natürlichen Entstehung von CO₂ (Tab. 2.7), wobei außer der magmatischen die Freisetzung von CO₂ durch Erhitzung (Frittung) von Carbonaten bei metamorphen Vorgängen die naheliegendste ist.

2.6.1.4 Chlorid-Wässer und Sole

Sole, also höher versalztes Mineralwasser, ist der „Lebenssaft“ der Erde, der normale Inhalt des Porenraumes der Sedimente (Engelhardt, 1960; Michel, 1997). Durch zahllose Bohrungen in allen Erdteilen ist erwiesen, dass man in einiger Tiefe unter der Geländeoberfläche stets auf chloridische, „salinare“ Wässer stößt. Für die Entstehung dieses Mineralwassertyps wird zumeist ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Sole und Salzlagern bzw. Salzstöcken vorausgesetzt, d. h., dort, wo an der Erdoberfläche Solequellen zu beobachten sind oder erbohrt worden sind, müssten im tieferen Untergrund auch Salzlagerstätten verbreitet sein (Abb. 2.11). Dies ist je-

doch keineswegs immer der Fall. Oftmals handelt es sich bei den Solen nämlich um veränderte, stark mineralisierte, konnate Wässer. Oder es findet eine Solewanderung statt, wie z. B. für Bad Nauheim und die anderen Mineralquellen am Taunusrand angenommen wird.

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

2.6.1.5 Sulfat-Wässer

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

2.6.1.6 Schwefel-Wässer

Die Schwefelwasserstoff (H_2S) enthaltenden **Schwefel-Wässer** entstehen entweder im Zusammenhang mit vulkanischer und postvulkanischer Tätigkeit oder durch Reduktion von Sulfaten der Porenlösungen in Sedimenten. Bei Temperaturen unter 70–100 °C kann die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff nur durch Mikroorganismen, die Desulfivibrien, vollzogen werden, welche ihre lebensnotwendige Energie aus einer organischen Substanz (Torf, Moor, Braunkohle, Erdöl) beziehen und welche man schon bis in Tiefen von 1000 m und mehr gefunden hat. Die Entstehung von Schwefelwasserstoff in oberflächennahem Grundwasser setzt das Vorhandensein von Sulfaten, von organischer Substanz und von sulfatreduzierenden Bakterien in einem sauerstofffreien Wasser voraus.

2.6.2 Bezeichnungen (Standards) für besondere Grundwässer

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

Mineralwasser ist naturwissenschaftlich gesehen Grundwasser mit einem erhöhten Gehalt an gelösten geogenen Stoffen. Insofern unterscheidet es sich von

Trinkwasser, das weniger als 1 g/l gelöste Stoffe enthalten sollte. Die 1911 in den Nauheimer Beschlüssen für Heilwasser (Hintz u. Grünhut, 1916) festgelegten Mindestgehalte von 1 g/kg gelösten festen Mineralstoffen und/oder 1 g/kg freiem gelösten Kohlenstoffdioxid wurden in den Begriff Mineralwasser impliziert.

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

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

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

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

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

2.6.3 Regionale Verbreitung

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

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

2.7 Wasserschutz

2.7.1 Wasserrechtliche Grundsätze

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

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

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

für Haushalt, Landwirtschaft, Gewerbe und der gewöhnlichen Bodenentwässerung sind erlaubnisfrei (WHG, § 33, Absatz 1); sofern die Ländergesetze keine andere Regelung vorsehen.

2.7.2 Trinkwasserschutzgebiete für Grundwasser

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

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

Die Durchführung der Festsetzungsverfahren ist länderweise unterschiedlich geregelt. Um über die Grenzen der Bundesländer hinweg den Trinkwasserschutz in fachlicher Hinsicht zu vereinheitlichen, werden seit 1953 im Technischen Regelwerk des DVGW „Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete“ herausgegeben und rechtsverbindlich angewendet. Sie beschränken sich auf naturwissenschaftliche, hygienische und technische Gesichtspunkte, die bei der Ausweisung eines Wasserschutzgebietes zum Schutz vor nachteiligen Veränderungen seiner Beschaffenheit zu beachten sind. Heute gilt das Arbeitsblatt W 101 des DVGW, I. Teil „Schutzgebiete für Grundwasser“ in der Fassung vom Juni 2006.

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

Zone I: Fassungsbereich

Zone II: Engere Schutzzone

Zone III: Weitere Schutzzone (Einzugsgebiet)

Die Zone II soll dem Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen und sonstigen Beeinträchtigungen dienen, die wegen ihrer Nähe zur Fassungsanlage besonders gefährlich sind. Es ist besonders an mikrobielle Verunreinigungen gedacht, wobei davon ausgegangen wird, dass krankheitserregende Keime nach 50 Tagen Verweildauer im Grundwasser abgestorben sind.

Wenn das Einzugsgebiet einer Wassergewinnungsanlage weiter als 2 km reicht, kann eine Aufgliederung der weiteren Schutzzone in die Zonen III A und III B erfolgen. Für eine bewilligte Grundwasserentnahme von 1 Mio m³/a ist ein Einzugsgebiet

von etwa 5 km² Fläche zugrunde zu legen. Vorschläge für die Bemessungen der einzelnen Zonen werden von Hydrogeologen ausgearbeitet (vergl. Hölting, 1996).

2.7.3 Trinkwasserschutzgebiete für Oberflächenwasser

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

2.7.4 Heilquellenschutzgebiete

Der Schutz der Heilquellen vor dem Menschen ist mindestens so alt wie ihre therapeutische Nutzung durch den Menschen. Die Grundlagen und die Handhabung eines sinnvollen Heilquellenschutzes sind in den „Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete“ der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 1998) festgelegt. Darin wird zwischen dem quantitativen Schutz und dem qualitativ-hygienischen Schutz unterschieden. Beim letzteren ist der Maßstab wie bei Trinkwasserschutzgebieten anzulegen. Der quantitative Schutz dient der Erhaltung des Individuums „Heilquelle“ und richtet sich gegen bergbauliche und andere tiefe Bodeneingriffe wie Baugruben, Stollen, Tiefbohrungen u. a. (Tab. 2.8). Die rechtlichen Voraussetzungen zur Auswei-

Tab. 2.8: Heilquellenschutz (Michel, 1997).

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

sung von Heilquellenschutzgebieten sind in den Landeswassergesetzen festgeschrieben.

Die Richtlinien unterscheiden drei Bildungstypen, von denen zwei (Typ 2 und Typ 3) in Abb. 2.14 veranschaulicht sind. Sie erfordern jeweils unterschiedliche Schutzmaßnahmen. Das Bildungsgebiet von Typ 1 ist erstreckt über mehr als 10 km, ist also im Vergleich zum Bildungsgebiet von Typ 2 (siehe Abb. 2.14) sehr viel größer. Die Fließsysteme von Typ 1 liegen sehr tief. Es handelt sich vorwiegend um Thermalwasser mit Natrium-Chlorid-Vormacht. Zum Typ 2 gehören ebenfalls Na-Cl-Wässer sowie SO_4 - und HCO_3 -Wässer. Der gegen Verunreinigungen relativ anfällige Typ 3 repräsentiert Schwefel-Wässer, aber auch flach gefasste Säuerlinge.

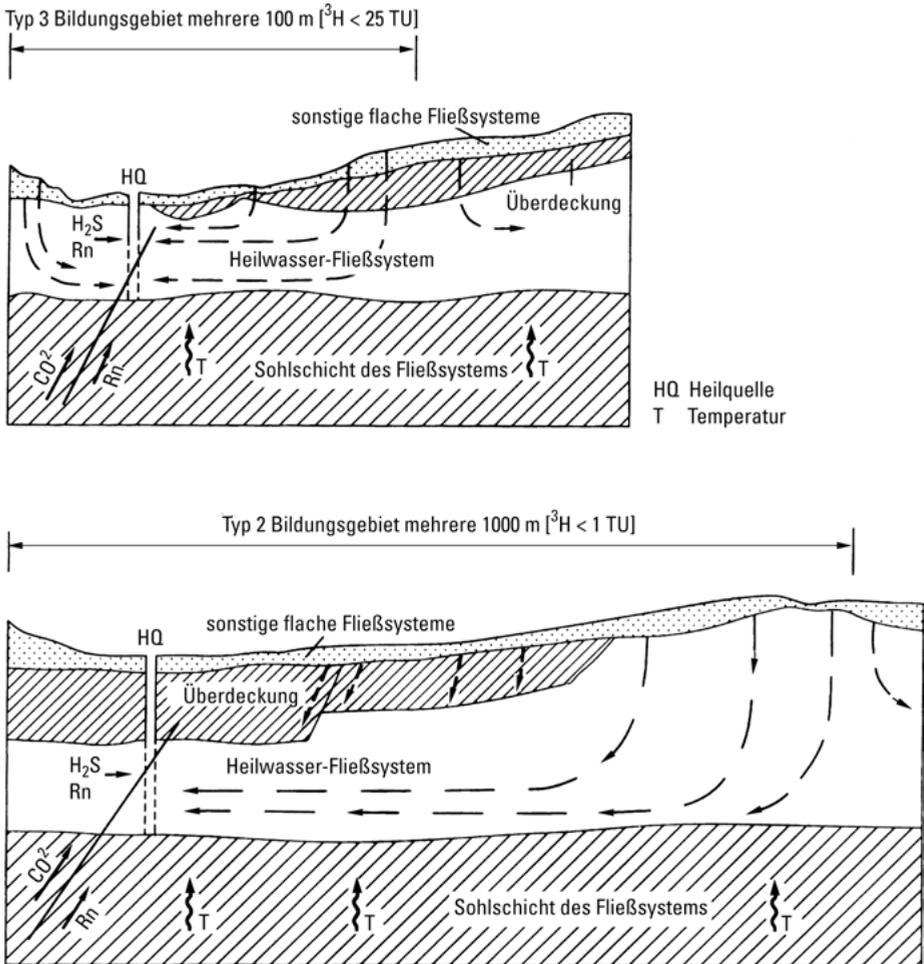


Abb. 2.14: Bildungs-Typen der Heilquellen.

2.8 Literatur

- Arbeitskreis Grundwasserneubildung der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft (1977): Methoden zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate. *Geol. Jb., C 19*, S. 3–98.
- Balke, K.-D., Beims, U., Heers, F.-W., Hölting, B., Homrighausen, R. (2000): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 4: Grundwassererschließung, Grundlagen, Brunnenbau, Wasserrecht. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Baumgartner, A., Liebscher, H.-J. (1996): Lehrbuch der Hydrologie. Bd. 1: Allgemeine Hydrologie. Quantitative Hydrologie. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Bender, F. (Hrsg.) (1984): Angewandte Geowissenschaften. Bd. 3: Methoden der Hydrogeologie, Enke, Stuttgart, S. 213–366.
- Bieske, E. (1992): Bohrbrunnen. R. Oldenbourg, München.
- Biswas, A. K. (1970): History of hydrology. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London.
- Bögli, A. (1978): Karsthydrographie und physische Speläologie. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Busch, K.-F., Luckner, L., Tiemer, K. (1993): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 3: Geohydraulik. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Carozzi, A. V. (1964): Hydrogeology. (Übersetzung von Lamarck, J.-B. (1802): Hydrogéologie) University Illinois Press, Urbana.
- Carlé, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart.
- Darcy, H. (1856): Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Dalmont, Paris.
- Deutscher Bäderverband (2003): Deutscher Bäderkalender. Bonn.
- Deutscher Heilbäderverband (2005): Begriffsbestimmungen – Qualitätsstandards für die Prädikatisierung – Kommentierte Fassung –. Bonn.
- DVWK (1983): Beiträge zu tiefen Grundwässern und zum Grundwasser-Wärmehaushalt. DVWK-Schriften, 61. Parey, Hamburg.
- DVWK (1987): Erkundung tiefer Grundwässer – Zirkulationssysteme, Grundlagen und Beispiele. DVWK-Schriften, 81. Parey, Hamburg.
- DVWK (1988): Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. DVWK-Schriften, 80. Parey, Hamburg.
- Dyck, S. (1980): Angewandte Hydrologie. Teil 2: Der Wasserhaushalt der Flussgebiete. W. Ernst & Sohn, Berlin.
- Engelhardt, W. v. (1960): Der Porenraum der Sedimente. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Exler, H.-J., Groba, E., Johannsen, A., Michel, G., Prier, H., Sauer, K., Schmitt, O., Weiler, H. (1980): Erfahrungen mit klassischen und modernen Bohrmethode bei der Erschließung von Grundwasser. *Geol. Jb., C 25*, S. 3–56.
- Geyh, M. A., Schleicher, H. (1990): Absolute Age Determination. Physical and Chemical Dating Methods and their Application. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Grahmann, R. (1958): Die Grundwässer in der Bundesrepublik Deutschland und ihre Nutzung. *Forsch. z. deutsch. Landeskunde, 104*, Bundesanstalt f. Landeskunde, Remagen.
- Heath, R. C. (1988): Einführung in die Grundwasserhydrologie (United States Geological Survey Water-Supply Paper, 2220). R. Oldenbourg, München.
- Heitfeld, K.-H. (1991): Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 5: Talsperren. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Himstedt, F. (Hrsg.) (1907): Deutsches Bäderbuch. E. Weber, Leipzig.
- Hintz, E., Grünhut, L. (1916): 2. Begriffsbestimmung und Abgrenzung der Mineralwässer. 3. Einteilung der Mineralquellen. In: Dietrich, Kamminer (Hrsg.): Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie, 1, S. 155–179; Thieme, Leipzig.

- Hoefs, J. (1987): *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Höfer von Heimhalt, H. (1912): *Grundwasser und Quellen: Eine Hydrogeologie des Untergrundes*. Vieweg, Braunschweig.
- Högl, O. (Hrsg.) (1980): *Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz*. Paul Haupt, Bern, Stuttgart.
- Höltling, B. (1991): Geogene Grundwasserbeschaffenheiten und ihre regionale Verbreitung in der Bundesrepublik Deutschland. In: Rosenkranz, D., Einsele, G. und Harreß, H.-M.: *Handbuch Bodenschutz*, 6. Lfg. 1/91, 1300; Erich Schmidt, Berlin.
- Höltling, B., Coldewey, W. G. (2009): *Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*. Heidelberg (Spektrum Akademischer Verlag).
- IAEA [International Atomic Energy Agency] (1996): *Isotopes in water resources management. Proceedings 20–24 March 1995*, IAEA, Wien.
- Jäckli, H. (1970): Kriterien zur Klassifikation von Grundwasservorkommen. *Ecologiae Geologicae Helvetiae*, 63, S. 389–434.
- Jäckli, H. (1980): *Das Tal des Hinterrheins. Geologische Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft*. Orell Füssli, Zürich.
- Jäckli, H. (1985): *Zeitmaßstäbe der Erdgeschichte. Geologisches Geschehen in unserer Zeit*. Birkhäuser, Basel.
- Jordan, H., Weder, H.-J. (Hrsg.) (1995): *Hydrogeologie. Grundlagen und Methoden. Regionale Hydrogeologie: Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Berlin, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen*. Enke, Stuttgart.
- Käss, W. (1992): *Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 9: Geohydrologische Markierungstechnik*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Käss, W., Käss, H. (2008): *Deutsches Bäderbuch, 2. Aufl., Schweizerbart*, Stuttgart.
- Karrenberg, H. (1981): *Hydrogeologie der nichtverkarstungsfähigen Festgesteine*. Springer, Wien, New York.
- Keilhack, K. (1935): *Lehrbuch der Grundwasser- und Quellenkunde*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Keller, G. (1969): *Angewandte Hydrogeologie*. Lindow, Hamburg.
- Keller, R. (1979): *Hydrologischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland*. Boldt, Boppard.
- Koehne, W. (1948): *Grundwasserkunde*. Schweizerbart, Stuttgart.
- Kruseman, G. P., De Ridder, N. A. (1973): *Untersuchung und Anwendung von Pumpversuchsdaten*. R. Müller, Köln-Braunsfeld.
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (1998): *Richtlinien für Heilquellenschutzgebiete*. 3. Aufl. Flöttmann, Gütersloh.
- Langguth, H. R., Voigt, R. (2004): *Hydrogeologische Methoden*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Lucas, J. (1880): *The hydrogeology of lower greensands of Surrey and Hampshire*. *Inst. Civil Engineers Minutes Proc.*, 61, S. 200–227.
- Mason, B. und Moore, C. B. (1985): *Grundzüge der Geochemie*. Übersetzt von G. Hintermaier-Erhard. Enke, Stuttgart.
- Matthess, G. (2003): *Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 2: Die Beschaffenheit des Grundwassers*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Matthess, G., Ubell, K. (2003): *Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 1: Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Meinzer, O. E. (1923): *Outline of ground-water hydrology, with definitions*. *Water Supply Pap.*, 494. US Geological Survey, Washington, D.C.
- Meinzer, O. E. (Hrsg.) (1942): *Hydrology*. Mc Graw Hill, New York.
- Messini, M., Di Lollo, G. C. (1957): *Acque minerali del mondo – Catalogo Terapeutico*. Società Editrice „Universo“, Roma.
- Michel, G. (1997): *Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 7. Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneogeologie*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.

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

W. Nissing

3 Chemie des Wassers

3.1 Eigenschaften des Wassers

3.1.1 Physikalische Eigenschaften

3.1.1.1 Struktur und Aggregatzustände des Wassers

Die chemische Schreibweise von Wasser ist H_2O . Zwei Atome Wasserstoff (H) und ein Atom Sauerstoff (O) bilden das Molekül Wasser $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ im Winkel von $104,5^\circ$ mit O im Scheitel und einem Abstand $\text{H}-\text{O}$ von $95,8 \text{ pm}$ (10^{-12} m). Wegen dieser Winkelform kann das O-Atom über die offene Seite des Moleküls mit H-Atomen der Nachbarmoleküle in Wechselwirkung treten: die so genannte **Wasserstoffbrückenbindung**. Sie bestimmt das ungewöhnliche Verhalten von Wasser bezüglich Schmelz- und Siedepunkt, Schmelz- und Verdampfungswärme, Verdampfungsgeschwindigkeit sowie das Dichteminimum bei etwa 4°C . Die Brückenbildung führt bei flüssigem Wasser zu Molekülaggregationen (Cluster) von ständig wechselnder Größe ohne Struktur (keine flüssigen Kristalle, kein „Polywasser“).

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

3.1.1.2 Physikalische Größen

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

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

Bei der Lösung von Stoffen im Wasser verteilen sich Moleküle bzw. Ionen zwischen den Wassermolekülen, mit denen sie in Wechselwirkung treten. Dies führt dazu, dass das Volumen nur wenig zunimmt. Daher lässt sich eine eindeutige Beziehung zwischen Dichte und der Konzentration an gelöstem Stoff (Messung mit Aräometer, z. B. Grad Oechsle beim Traubensaft in Bezug auf den Zuckergehalt) nachweisen. Die Dichtezunahme entspricht näherungsweise der Masse des aufgelösten Stoffes je Volumen.

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

$$h_m = h_{\text{gw}} \cdot \rho_{\text{gw}} / (\rho_s - \rho_{\text{gw}}) \quad (3.1)$$

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

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

Beim **Siedepunkt** hat das Wasser einen Dampfdruck erreicht, der dem äußeren Druck entspricht. Gelöste Stoffe senken den Dampfdruck und erhöhen dementspre-

Tab. 3.1: Physikalische Größen von Wasser (Landolt und Börnstein, 1936 und spätere Auflagen).

Molmasse in g/mol	18,015						
Gefrierpunkt bei 1 bar in °C	0,00						
Siedepunkt bei 1 bar in °C	100,0						
Dichtemaximum in kg/m ³	1000,0 bei 3,98 °C						
Schmelzwärme bei 1 bar, 0 °C in J/g	332,5						
Verdampfungswärme bei 1 bar 100 °C in J/g	2257 (627 kWh/m ³)						
Dielektrizitätskonstante bei 20 °C	80,35						
Brechungsindex bei 25 °C	1,33251						
molare Gefrierpunktniedrigung in K · l/mol	1,853						
molare Siedepunkterhöhung in K · l/mol	0,513						
	Dampf						
	-20 °C	-10 °C	0 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
Dichte in kg/m ³	920,2	918,6	916,7	0,598	0,467	0,384	0,326
spez. Wärme in J/(g K)	1,805						
Wärmeleitfähigkeit in W/(m K)	2,21						
dynamische Viskosität in kg/(m · s)	1,27 · 10 ⁻⁵						
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	50 °C	80 °C	100 °C
Dichte in kg/m ³	999,8	999,6	996,2	995,6	998,0	971,8	958,3
Dynamische Viskosität in 10 ⁻³ kg/(m · s) bzw. 10 ⁻³ N · s/m ²	1,78	1,30	1,00	0,802	0,544	0,356	0,282
spez. Wärme in J/(g K)	4,206	4,191	4,181	4,177	4,184	-	-
Wärmeleitfähigkeit in W/(K · m)	0,552	0,578	0,598	-	0,641	0,669	0,682
Siededruck in mbar	6,08	12,26	23,34	42,46	123,4	473,6	1013
Kapillarität für an Luft grenz. Wasser in N/m	0,0754	0,0740	0,073	0,071	0,068	-	-
Elastizitätsmodul in 10 ³ N/m ²	1,93	2,03	2,06	-	-	-	-
therm. Raumausdehn.-Koeffizient in 1/K	-	-	2,0 · 10 ⁻³	-	-	-	-
Kompressibilität in 1/bar	-	-	4,9 · 10 ⁻⁵	-	-	-	-

chend den Siedepunkt, und zwar um den Wert des Produktes aus Stoffmenge und der so genannten ebullioskopischen Konstante (molare Siedepunkterhöhung).

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

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

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

Die **Wärmekapazität** kennzeichnet die erforderliche Energie zur Temperaturveränderung. So gibt z. B. ein Wert von 4,1811 J/(g · K) an, das 4,1811 J erforderlich sind, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen (entsprechend 1,1614 kWh/(m³ · K) bei 20 °C). Die Wärmekapazität ist temperaturabhängig. Die Wärmeleitfähigkeit λ_w (W/(m · K)) bezeichnet den Energiefluss durch eine Fläche (W/m²) entlang eines Temperaturgradienten (K/m).

Die **Kompressibilität** wird als Proportionalitätsfaktor (1/bar bzw. m²/N) der Druckabhängigkeit der Dichte gemessen. Der Kehrwert heißt **Elastizitätsmodul**, E_w , und ist mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit a von Druck- oder Schallwellen verbunden:

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

Mit $E_w = 2,06 \cdot 10^9$ N/m² und $\rho = 1000$ kg/m³ errechnet sich die für Wasser charakteristische Schallgeschwindigkeit $a = 1435$ m/s. In Rohrleitungen breiten sich Schallwellen langsamer aus, weil die Rohrwandungen elastisch auf Druckwellen reagieren.

Die dynamische **Viskosität** η von Wasser (N · s/m² oder kg/(m · s)) kennzeichnet die innere Reibung bei allen Fließvorgängen. Der physikalische Sinn dieser Größe ist aus folgender Beziehung ersichtlich:

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

Hierbei ist F die erforderliche Kraft in N, um zwischen zwei Flüssigkeitsschichten mit der Berührungsfläche A in m² den Geschwindigkeitsgradienten $G = dv/dx$ in 1/s aufrechtzuerhalten. Für praktische Berechnungen wird die Viskosität auf die Dichte

bezogen und kinematische Viskosität ν genannt. Sie hat die Einheit m^2/s und ist Bezugsgröße der dimensionslosen Reynolds-Zahl Re , mit d als Rohrdurchmesser und c als Fließgeschwindigkeit des Wassers:

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

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

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

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

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

κ ist die Kapillarität in N/m ; g die Normfallbeschleunigung ($9,81 \text{ m/s}^2$).

ρ ist die Dichte in kg/m^3 und d der innere Durchmesser der Kapillare in m .

3.1.2 Physikochemische Eigenschaften

3.1.2.1 Wasser als Lösemittel

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

Die Lösung von Stoffen in Wasser setzt eine Wechselwirkung zwischen den zu lösenden Molekülen mit denen des Wassers voraus, die mindestens die Wasserstoffbrückenbindung ersetzt. Wegen der Winkelform des Wassermoleküls ist eine Wechselwirkung mit polaren Stoffen erleichtert. Polare Moleküle sind solche Moleküle, bei denen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen. Die Moleküle üben bei Annäherung Anziehungskräfte aufeinander aus, die ihr Verhalten zueinander stark beeinflussen. Daher sind polare Stoffe eher wasserlöslich, während unpolare Stoffe in Wasser weniger löslich sind. Die Wasserlöslichkeit von Stoffen nimmt mit steigender Polarität zu.

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

Ionenbindungen, die nicht gespalten werden, kennzeichnen die Komplexe, z. B. die Cyanid-Komplexe des Nickels oder anderer Schwermetalle. Neben diesen starken Komplexen, die analytisch von den gelösten Ionen gut zu unterscheiden sind, existieren auch schwache Komplexe der Metallionen mit Sulfat-, Carbonat- oder Hydroxylionen. Diese Verbindungen werden als **Aquakomplexe** bezeichnet. Die unterschiedlichen Bindungsformen werden als **Spezies** eines Metalls bezeichnet, z. B. Aluminat- neben Aluminium-Ion und ein- oder mehrkernigen Aluminiumhydroxokomplexen. Die Bildung von Spezies (englisch: speciation) ist entscheidend für die Wirkung der Metalle in der Umwelt. Analytisch ist sie nicht immer zugänglich, in vielen Fällen müssen die Spezies aus der Gesamtkonzentration der Metallverbindungen und dem pH-Wert berechnet werden (Abschn. 3.2).

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

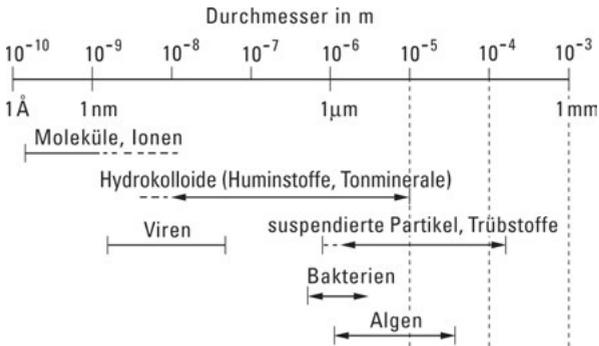


Abb. 3.1: Größenverteilung von Stoffen in Wasser.

können nur durch Membranverfahren (Umkehrosmose) oder Phasenübergang des Wassers (Destillation, Eisbildung) vom Wasser getrennt werden.

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

In der Thermodynamik drückt sich die **Löslichkeit** in einer Zunahme der Entropie der Lösung im Vergleich zu der Summe der Entropien für den ungelösten Stoff und für reines Wasser aus. Da die freie Enthalpie negativ sein muss, damit ein Prozess freiwillig ablaufen kann (Prinzip des kleinsten Zwanges), folgt, dass die **Lösungswärme** (Lösungsenthalpie) sowohl positive Werte (endotherme Reaktion) als auch negative Werte (exotherm) annehmen kann. Exotherme Reaktion (Erwärmung) ist bei der Lösung von wasserfreien Salzen (z. B. Na_2SO_4) oder konzentrierten Säuren in Wasser zu beobachten. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur ab. Endotherme Reaktion (Abkühlung) weisen die Salzhydrate auf, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Ein bekanntes Beispiel ist das Hydrat des Natriumsulfats, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, das sich unter Abkühlung in Wasser löst und dessen Löslichkeit bis 32,4 °C stark zunimmt. Danach bildet sich wasserfreies Natriumsulfat als Bodenkörper, das sich unter Erwärmung löst und dessen Löslichkeit mit weiter steigender Temperatur abnimmt. Von einiger technischer Bedeutung ist auch die mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit von Calciumcarbonat (siehe Tab. 3.10), die zu Kalkablagerungen an erwärmten Flächen im Kontakt mit Wasser führt.

Die Wirkung der **Kältemischung** aus NaCl und Eis beruht auf der Wärmeaufnahme zur Kompensation der Schmelzwärme von Eis, da das mit etwa 5 mol/l lösliche

NaCl den Gefrierpunkt auf -18 °C herabsetzt (wegen der Summe der Ionenkonzentrationen aus Na^+ und Cl^- von insgesamt 10 mol/l und einer molaren Gefrierpunkt-erniedrigung von $1,8\text{ K/mol}$). Dagegen beruht die Wirkung von Ammoniak-Kältemaschinen aber nicht auf einem solchen endothermen Effekt, sondern auf der Wärmeaufnahme bei der Expansion des komprimierten Ammoniaks.

3.1.2.2 Konzentrationsangaben für Stoffe im Wasser

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

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

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

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

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

Masse-, Volumen- oder Stoffmengenanteile (bzw. -gehalte, vgl. DIN 1310) können als relativer Wert oder, um die Angaben sehr kleiner Zahlen zu vermeiden, auch in Prozent, ppm (parts per million) oder ppb (parts per billion) angegeben werden. Diese Kürzel können wie Einheiten verwendet werden, doch ist zu beachten, dass sie dimensionslos sind und zwingend der Bezug (Masse, Volumen, Stoffmenge u. a.) mit anzugeben ist. In der Praxis ist dies nur bei % üblich, z. B. Volumen-% (z. B. Volumen-% Ethanol im Wein) oder Masse-%. Die Angabe Masse-ppm ist unüblich, aber dennoch zur Vermeidung von Missverständnissen empfehlenswert. Die Angabe

Tab. 3.2: Konzentrationsangaben und Umrechnungen.

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

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

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

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

von mg/l in ppm ist unkorrekt, weil die Einheit mg/l nicht dimensionslos ist. Bei der Angabe ppm für Stoffe im Wasser kann es sich nur um Masse-ppm, also mg/kg eines Stoffes in wässriger Lösung handeln, was zumeist nicht beachtet wird, weil stillschweigend vorausgesetzt wird, dass 1 Liter Wasser 1 kg Wasser entspricht, was zumindest bei Meerwasser einen Fehler von etwa 3% einschließt.

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

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

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

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

3.1.2.3 Löslichkeit von Gasen

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

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

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

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

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

Daten zur Löslichkeit von Gasen enthält Tab. 3.3. Die in Übereinstimmung mit der Thermodynamik zu erwartende zunehmende Löslichkeit mit der Temperatur tritt

Tab. 3.3: Löslichkeit ausgewählter Gase im Wasser.

Gas	Bunsen'scher Absorptionskoeffizient K_b in 1/bar					
	0 °C	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	35 °C
Luft	0,0292	0,0257	0,0228	0,0187	0,0156	–
Sauerstoff	0,0489	0,0429	0,0380	0,0310	0,0261	0,0244
Stickstoff	0,0235	0,0209	0,0186	0,0155	0,0134	0,0126
Wasserstoff	0,0215	0,0204	0,0196	0,0182	0,0170	0,0167
Ozon	0,65	0,58	0,52	0,37	0,23	0,16
Kohlenstoffdioxid	1,72	1,42	1,19	0,866	0,665	0,592
H_2S	4,67	3,977	3,40	2,58	2,037	1,831
Chlor	4,54	3,75	3,15	2,30	1,80	1,60
Chlordioxid	59	48	40	25	14	–
Schwefeldioxid	79,8	67,5	56,6	39,4	27,2	22,5
Ammoniak	1049	918	812	654	–	–
$\beta(O_2)$ im Wasser aus mit Wasserdampf gesättigter Luft, bei 1 bar						
Temperatur	0 °C	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	35 °C
$\beta(O_2)$ in g/m^3 bzw. mg/l	14,8	12,6	11,0	9,1	7,5	7,0
Henry-Koeffizienten K_h^* in der Form $pK_h^* = -\lg \{K_h^*\}$, für $c(CO_2) = K_h^* \cdot p_{CO_2}$ mit $c(CO_2)$ in $mmol/l$ und p_{CO_2} in $mbar$ z. B. ist $c(CO_2) = 0,017 \text{ mmol/l}$ bei 10 °C und $p_{CO_2} = 0,316 \text{ mbar}$ (CO_2 -Gehalt der Luft)						
Temperatur	0 °C	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	35 °C
pK_h^* für CO_2	1,11	1,19	1,27	1,41	1,53	1,59

erst bei höheren Temperaturen ein. So erreicht O_2 bei $111,6\text{ °C}$ das Minimum seiner Löslichkeit mit $K_b = 0,01711/\text{bar}$. Bei 160 °C ist $K_b = 0,021/\text{bar}$, bei 200 °C ist $K_b = 0,0251/\text{bar}$ und bei 300 °C ist $K_b = 0,0631/\text{bar}$.

3.1.2.4 Löslichkeit fester Stoffe

Da die Teilchenkonzentration (genauer: Aktivität) in einem festen Stoff (Bodenkörper) unveränderlich bleibt, nimmt der Anteil, bzw. die Konzentration, der daraus in Lösung gehenden Teilchen einen konstanten Wert (Tab. 3.4) an, der allein abhängig

Tab. 3.4: Löslichkeit ausgewählter Stoffe im Wasser bei 25 °C .

Stoff	gelöste Ionen und Komplexe	Masse %	Konzentration mol/l	Dichte kg/l
Natriumchlorid NaCl	Na^+ , Cl^-	26,403	5,42	1,2001
Natriumsulfat $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	Na^+ , SO_4^{2-}	36,34	1,3	1,1501
Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$	Ca^{2+} , OH^- pH $\approx 12,5$	0,163	0,022	1,001
Calciumsulfat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca^{2+} , SO_4^{2-}	0,258	0,015	1,001
Calciumcarbonat Calcit ($CaCO_3$, Marmor) pK ζ = 8,42 (Seewasser: pK ζ = 6,2)	Ca^{2+} , CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- pH $\approx 9,9$ in reinem Wasser		c(Ca) etwa 10^{-4} (bei pH 9,9) 10^{-2} (bei pH 6,5) entsprechend 4 bis 400 mg/l	
Zinkcarbonat $ZnCO_3$	Zn^{2+} , CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , $ZnOH^+$, $Zn(OH)_3^-$		c(Zn) etwa 10^{-4} bei pH 7,3 entspr. 6,5 mg/l	
Kupferhydroxid $Cu(OH)_2$ mit HCO_3^- , teils Malachit pL ^{*)} = 19,1	Cu^{2+} , CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , $CuCO_3$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$		c(Cu) etwa 10^{-5} Malachit bei pH 7,3, entspr. 0,63 mg/l	
Bleicarbonat $PbCO_3$ pL = 13,1	Pb^{2+} , CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , $PbOH^+$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$		c(Pb) etwa 10^{-7} bei pH 7,3 entspr. 0,02 mg/l	
Silberchlorid $AgCl$ pL = 9,7 $AgCl^o$ pK = 6,5	Ag^+ , Cl^- , $AgCl_2^-$		konstant $3,2 \cdot 10^{-7}$ mol/l $AgCl^o$ (0,035 mg/l Ag)	

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

ist von Temperatur und Druck. Hiervon abweichend verhalten sich Stoffe, die mit dem Wasser reagieren, z. B. unter Bildung von Ionen. In diesem Fall tritt nach den Regeln der chemischen Gleichgewichte an Stelle der Löslichkeit das Löslichkeitsprodukt (siehe Abschn. 3.2).

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

3.1.2.5 Färbung und Trübung

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

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

3.1.2.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit κ_{25} wird auf 25 °C bezogen und in S (Siemens) mit Bezug auf die Geometrie der Messzelle (Abstand durch Wirkfläche: m/m^2) angegeben.

Demnach ist die Einheit S/m. Üblich sind die Angaben mS/m oder $\mu\text{S/cm}$ ($1 \text{ mS/m} = 10 \mu\text{S/cm}$) unter Umrechnung auf den Wert bei 25°C . Reines Wasser leitet, da es praktisch keine ionisierten Teilchen enthält, den elektrischen Strom kaum. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt $0,1 \text{ mS/m}$. Die Leitfähigkeit natürlicher Wässer beträgt dagegen wenigstens 5 mS/m (Talsperrenwasser) bis zu 3000 mS/m (Meerwasser). Sie wird ausschließlich von der Beweglichkeit und der Art der im Wasser gelösten Ionen bestimmt und ist somit abhängig von deren Größe, deren Ladung z sowie von der Viskosität des Fluids. Diese Faktoren werden auf die Äquivalentkonzentration der Ionen in mol/m^3 bezogen und als Äquivalentleitfähigkeit Λ in $(\text{mS/m})/(\text{mol/m}^3)$ zusammengefasst. Die Äquivalentleitfähigkeit der Ionen steigt mit zunehmender Temperatur entsprechend der Abnahme der dynamischen Viskosität des Wassers, weil die Ionen beweglicher werden. Die Änderung beträgt etwa $1,5$ bis 2% je Grad. Daher muss stets die Temperatur angegeben werden, auf die sich der Zahlenwert der elektr. Leitfähigkeit bezieht (siehe Abschn. 4.5.7). Die Leitfähigkeit von OH^- bzw. H_3O^+ -Ionen ist um ein Vielfaches größer als die der übrigen Ionen. Dies liegt daran, dass deren Ladung nicht durch Ionentransport, sondern durch Sprünge der Wasserstoffbrückenbindung übertragen wird. κ_{25} wird nach folgender Gleichung berechnet:

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

- κ_{25} elektrische Leitfähigkeit bezogen auf 25°C in mS/m ($1 \text{ mS/m} = 10 \mu\text{S/cm}$);
 c_i Konzentration der Ionenart i in mol/m^3 ;
 z_i Wertigkeit der Ionenart i ;
 Λ_i Äquivalentleitfähigkeit der Ionenart i in $(\text{mS} \cdot \text{m}^2)/\text{mol}$ (Tab. 3.5);
 f_{el} Leitfähigkeitskoeffizient zur Berücksichtigung der gegenseitigen Behinderung der Ionen, Näherungswerte in Tab. 3.6.

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

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

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

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

Tab. 3.5: Äquivalentleitfähigkeit von Ionen im Wasser (Stumm und Morgan, 1995).

Kationen	z	Äquivalentleitfähigkeit in mS · m ² /mol		Anionen	z	Äquivalentleitfähigkeit in mS · m ² /mol	
		18 °C	25 °C			18 °C	25 °C
H ₃ O ⁺	1	31,5	35	OH ⁻	1	17,4	20,0
Na ⁺	1	4,26	5,01	F ⁻	1	4,76	5,54
K ⁺	1	6,365	7,35	Cl ⁻	1	6,63	7,632
NH ₄ ⁺	1	6,36	7,37	Br ⁻	1	6,82	7,84
Mg ²⁺	2	4,46	5,31	I ⁻	1	6,68	7,69
Ca ²⁺	2	5,04	5,95	NO ₃ ⁻	1	6,26	7,14
Cu ²⁺	2	4,53	5,60	HCO ₃ ⁻	1	3,82	4,45
Zn ²⁺	2	4,50	5,35	CO ₃ ²⁻	2	–	8,6
Mn ²⁺	2	4,45	5,35	SO ₄ ²⁻	2	–	7,98
Fe ²⁺	2	4,45	5,35	HS ⁻	1	5,7	6,5

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

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

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

3.1.2.7 Osmotischer Druck

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

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

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

T absolute Temperatur in K

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

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

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

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

3.1.2.8 Redoxpotenzial und Redoxspannung

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

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

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

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

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

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

E_h Redoxpotenzial in mV, bezogen auf die Wasserstoffelektrode;

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

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

z Wertigkeit bzw. Elektronenübergänge beim Redoxvorgang;

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2 Spezies mit pH-Wert als Leitparameter

3.2.1 Einleitung

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

Spezies haben eine besondere Bedeutung, wenn Stoffe – wie das „freie Chlor“ oder Ammoniak – in der einen Erscheinungsform sehr toxisch sind (HOCl oder NH_3), in der anderen aber nur sehr wenig toxisch wirken (OCl^- bzw. NH_4^+). Physiologische, ökologische und toxikologische Wirkungen der Elemente sind nämlich stark von der Bindungsform abhängig. Es ist angemessen, den Begriff Spezies zu verwenden, um beispielsweise zwischen Methylquecksilber und Hg-Ionen zu unterscheiden. Aus diesem Grund ist es für bestimmte Fragestellungen weitaus wichtiger bestimmte Elementspezies qualitativ und quantitativ zu erfassen, als nur den Totalgehalt eines Elements zu bestimmen.

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

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

- Gesamtammonium die Summe der Spezies Ammoniak (dominierend oberhalb von pH 9,3) und Ammonium-Ion (dominierend unterhalb pH 9,3);
- Gesamtkohlensäure die Summe der Spezies Kohlenstoffdioxid und Kohlensäure, Hydrogencarbonat-Ion und Carbonat-Ion, wobei HCO_3^- im pH-Bereich 6,3 bis 10,3 dominiert, $\text{CO}_2 \cdot \text{aq}$ darunter und CO_3^{2-} darüber;

- Gesamtphosphat (Orthophosphat) bildet die Spezies Phosphorsäure (unterhalb pH 2,2), Dihydrogenphosphat-Ion (pH 2,2 bis 7,2), Hydrogenphosphat-Ion (pH 7,2 bis 12,3) und Phosphat-Ion (oberhalb pH 12,2 dominant). Wenn also von der Phosphatkonzentration im Wasser gesprochen wird, ist nicht das PO_4^{3-} -Ion gemeint, sondern die Konzentration an Gesamt-Orthophosphat (Orthophosphat) als Summe der genannten Spezies. Daneben sind noch die synthetischen Polyphosphat-Spezies, die zur Steinverhütung angewendet werden, und die Spezies, die organisch gebundenen Phosphor enthalten, zu unterscheiden. Gesamt-P ist also etwas Anderes als Gesamt-Orthophosphat oder Gesamt-Phosphat. Organische Phosphorverbindungen dürfen nicht dem Trinkwasser zugesetzt werden. Sie werden häufig bei der Kühlwasserkonditionierung verwendet.

3.2.2 pH-Wert, Säuren und Basen

3.2.2.1 pH-Wert

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

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

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

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

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

Der pH-Wert entsprechend dieser Definition wird elektrochemisch mit der Glaselektrode gemessen (siehe Abschn. 4.5.6 oder Galster, 1989). Dies ist eine der ganz wenigen Analysen, bei der nicht die Konzentration, sondern die Aktivität gemessen wird.

Den Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration gibt der so genannte Aktivitätskoeffizient wieder (siehe Abschn. 3.2.2.3).

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

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

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

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

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

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

Beobachtungen des pH-Wertes in der Praxis ergeben:

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

Die klassische Wasserchemie versucht diese beobachteten Vorgänge vereinfacht zu erklären und führt dazu eigene Definitionen ein: Die „freie“ Kohlensäure verleiht

dem Regenwasser den schwach sauren Charakter, die „gebundene“ Kohlensäure im Marmor verleiht dem Wasser den schwach basischen und die „halbgebundene“ Kohlensäure im Gleichgewicht von Marmor und CO_2 der Luft den etwa neutralen Charakter. Dieses einfache Bild führt häufig zu Fehlinterpretationen und falschen Schlussfolgerungen.

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

Folgende Beobachtungen sind zu berücksichtigen:

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

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

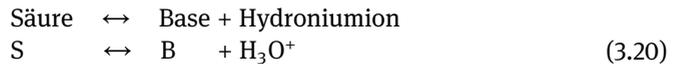
3.2.2.2 Die Gleichgewichtskonstanten

In das Säure-Base-System Wasser mit den konjugierten Spezies H_3O^+ und OH^- müssen sich andere Stoffe, die mit diesen Spezies reagieren, einfügen (z. B. die Ionen des Ammoniums, des Eisens, des Aluminiums und des Phosphats). Das geschieht

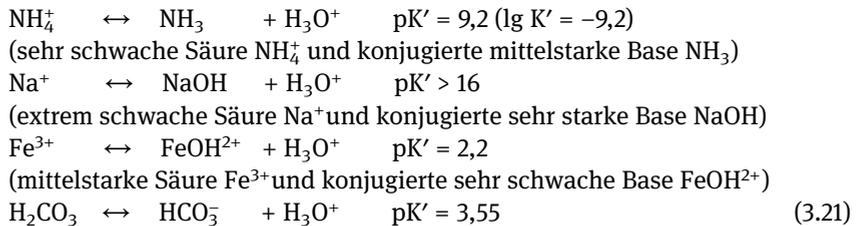
nach Maßgabe ihrer Säure-Base-Gleichgewichte. Aus praktischen Messungen ergibt sich gleiche Konzentration der Base, $c(\text{Base})$, und ihrer konjugierten Säure, $c(\text{Säure})$, bei einem für dieses konjugierte Säure-Base-Paar spezifischen pH-Wert, der als Konstante pK' -Wert der Säure bezeichnet wird.

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

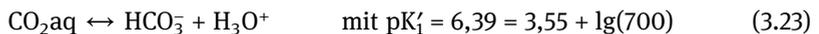
Allgemein gilt:



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



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



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

Tab. 3.8: Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen im Wasser (nach Stumm und Morgan, 1995).

		pK	Δz^2
starke Säuren (konjugiert mit sehr schwachen Basen)	Perchloroessigsäure $\text{HClO}_4/\text{ClO}_4^-$	-7	+1
	Salzsäure HCl/Cl^-	-3	+1
	Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	-3	+1
	Salpetersäure $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$	-2	+1
	Hydronium-Ion $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0	0
	Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2,1	+1
	Hexaquo-Eisen(III)-Ion ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$) ³⁺ / $(\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$	2,2	-5
schwache Säuren und schwache Basen	Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,7	+1
	Hexaquo-Aluminium-Ion	4,9	-5
	gelöstes Kohlenstoffdioxid, CO_2aq	6,3	+1
	Dihydrogensulfid $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$	7,1	+1
	Dihydrogenphosphat $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7,2	+3
	Hypochlorige Säure HOCl/OCl^-	7,6	+1
	Hydrogencyanid HCN/CN^-	9,2	+1
	Ammonium-Ion $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,3	-1
sehr schwache Säuren konjugiert mit starken Basen)	Hydrogencarbonat $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,3	+3
	Silicat $\text{SiO}(\text{OH})_3^-/\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$	12,6	+3
	Hydrogensulfid $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	14	+3
	Wasser $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	14	0

$$\text{pK}' = \text{pK} + \Delta z^2 \cdot \lg\{f_1\}$$

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

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

$$c(\text{Base}) \cdot a(\text{H}_3\text{O}^+)/c(\text{Säure}) = K'$$

$$\text{pH} = -\lg\{a(\text{H}_3\text{O}^+)\} \quad \text{und analog } \text{pK}' = -\lg\{K'\} \quad (\text{siehe Gl. 3.17})$$

$$\text{pH} = \text{pK}' + \lg\{c(\text{Base})/c(\text{Säure})\} = \text{pK}' - \lg\{c(\text{Säure})/c(\text{Base})\} \quad (3.25)$$

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

Die Gleichung ist typisch für die Wasserchemie und atypisch für die reine Chemie. Es wird nämlich die Konzentration von Säure und Base mit der Aktivität der Hydroniumionen vermischt. Das hat praktische Gründe, weil einerseits die Konzentrationen gemessen werden, andererseits mit der Glaselektrode jedoch die Aktivität

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

	Temperatur in °C				
	0	10	20	30	40
Ionenprodukt des Wassers: pK _w	14,94	14,53	14,17	13,83	13,53
Diss. Konst. CO ₂ · aq zu HCO ₃ ⁻ : pK ₁	6,57	6,47	6,39	6,33	6,30
Diss. Konst. HCO ₃ ⁻ zu CO ₃ ²⁻ : pK ₂	10,63	10,49	10,38	10,29	10,22
Lösl. Produkt von CaCO ₃ (Calcit): pK _C	8,38	8,41	8,45	8,54	8,58
pK' = pK + Δz ² · lg{f ₁ } Beispiel: Δz ² = 8 für Calcit: lg {f _l } ≅ 8 lg{f ₁ }					
	Ionenstärke in mol/l				
	0,002	0,005	0,010	0,020	0,5 ^{*)}
elektr. Leitfähigkeit mS/m (25 °C)	12	30	61	121	4.500
Akt. Koeff. zu pK ₁ und pK _w ; lg{f ₁ }	-0,02	-0,03	-0,04	-0,06	-0,37
Akt. Koeff. zu pK ₂ ; lg {f ₂ } ≅ -3 · lg{f ₁ }	-0,07	-0,09	-0,13	-0,18	-1,15
Akt. Koeff. zu pK _C ; lg {f _C } ≅ -8 · lg{f ₁ }	-0,16	-0,24	-0,35	-0,48	-2,16

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

der Hydronium-Ionen erfasst und als pH-Wert wiedergegeben wird. Die Summe aus Säure und Base bildet die Gesamtsumme, die analytisch erfasst wird (Gesamtammonium usw.). Hierauf bezogen lassen sich nunmehr die Anteile der Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert wie folgt berechnen:

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} c(\text{CO}_2\text{aq}) &= c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) \\ c(\text{Ct}) &= c(\text{CO}_2\text{aq}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \\ K'_1 &= 10^{-pK'_1} \quad \text{und} \quad K'_{22} = 10^{-pK'_{22}} \end{aligned}$$

$$\alpha = c(\text{CO}_2\text{aq})/c(\text{Ct}) = [1 + (K_1'/a(\text{H}_3\text{O}^+)) + (K_1' \cdot K_2'/a(\text{H}_3\text{O}^+)^2)]^{-1}$$

$$\beta = c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{Ct}) = [(a(\text{H}_3\text{O}^+)/K_1') + 1 + (K_2'/a(\text{H}_3\text{O}^+))]^{-1}$$

$$\gamma = c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{Ct}) = [(a(\text{H}_3\text{O}^+)^2/K_1'/K_2') + (a(\text{H}_3\text{O}^+)/K_2') + 1]^{-1}$$

Zahlenwerte für $\text{p}K_1'$ und $\text{p}K_2'$ siehe obige Gleichungen 3.23 und 3.24 oder Tab. 3.9 bei Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten vom folgenden Abschnitt.

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

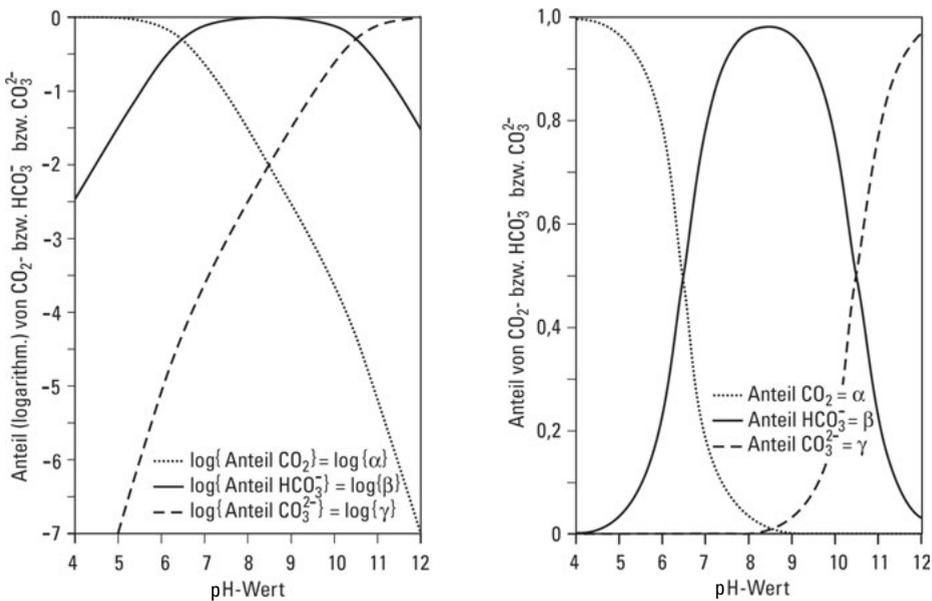


Abb. 3.2: Spezies der Kohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert. Links: doppeltlogarithmisch; rechts: halblogarithmisch.

3.2.2.3 Die Aktivitätskoeffizienten

Aufgrund ihrer Ladung behindern sich die im Wasser gelösten Ionen. Stets bildet sich um ein Kation eine Schale aus Anionen und umgekehrt (so genannte Ionenwolken). Die Gleichgewichtskonstanten, die sich aus thermodynamischen Konstanten ableiten lassen, berücksichtigen diese Wechselwirkungen nicht und treffen daher in der Praxis nicht zu. Die tatsächlichen, messbaren Konzentrationen müssen um einen Aktivitätskoeffizienten korrigiert werden, um die thermodynamischen Konstanten einsetzen zu können. In den Gleichungen werden stets die praktischen Konstanten K' notiert. Sie weichen je nach Ladung der an der Reaktion beteiligten Ionen um einen bestimmten Betrag von den theoretischen (thermodynamisch abgeleiteten) Konstanten ab. Im Allgemeinen, wie auch in diesem Buch, wird die Debye-Hückel-Ableitung aus der Ionenstärke (I) der wässrigen Lösung angewendet, um den Anpassungsfaktor, der Aktivitätskoeffizient (f) genannt wird, zu berechnen.

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

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

$c(S_i)$ ist die Konzentration des Ions i und z_i^2 das Quadrat seiner Ladung. Steht die Vollanalyse des Wassers nicht zur Verfügung, sondern nur die elektrische Leitfähigkeit, so kann näherungsweise die Ionenstärke natürlicher Wässer aus der Beziehung $I = \kappa_{25}/f_I$ berechnet werden, mit $f_I = 6050$ für I in mol/l und κ_{25} in mS/m bzw. $f_I = 60.500$ für I in mol/l und κ_{25} in $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Maier und Grohmann, 1977; siehe auch Abschn. 3.1.2.6).

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

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

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

Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten mehrwertiger Ionen ist

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

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

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

Δz^2 ist die Bilanz der Ladungsquadrate der an der Reaktion beteiligten Ionen (rechte Seite minus linker Seite; siehe Tab. 3.8 und Tab. 3.9), wobei der Beitrag von H_3O^+

unberücksichtigt bleibt, denn mit dem pH-Wert wird die Aktivität und nicht die Konzentration gemessen. Beispiel:

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

3.2.3 pH-Wert-Pufferung

3.2.3.1 Säure- und Basekapazität des Wassers

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

Die Fähigkeit von gelösten Stoffen im Wasser, pH-Wert-Änderungen bei Zugabe von starken Säuren oder Basen abzumildern, wird als pH-Wert-Pufferung bezeichnet. Bei reinem Wasser von pH 7 sind pH-Schwankungen erheblich. Es wird deshalb als ungepuffert bezeichnet. Wird Natronlauge zu destilliertem Wasser (oder Regenwasser) dosiert, so erhöht sich der pH-Wert sprunghaft auf Werte zwischen 11 und 14. Enthält das Wasser eine schwache Säure, beispielsweise gelöstes Kohlenstoffdioxid, verändert sich der pH-Wert so lange praktisch nicht, wie die schwache Säure in die konjugierte Base umgewandelt wurde. Dann erst steigt der pH-Wert sprunghaft an.

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

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

Der **pH-Wert 4,3** kennzeichnet als Endpunkt der Bestimmung denjenigen pH-Wert, bei dem nur noch 1% von Ct als HCO_3^- -Ion vorliegt und 99% als CO_2aq . Es ist dies der Umschlagbereich von Methylorange, weswegen auch vom **m-Wert** gesprochen wird. International bürgert sich pH 4,5 als Endpunkt ein. Das Ergebnis wird Säurekapazität bis pH 4,3, abgekürzt **$K_{S4,3}$ in mmol/l**, bezeichnet. $K_{S4,3}$ wird auch als Karbonathärte, Säureverbrauch oder Alkalität bezeichnet, angelsächsisch als T-Alkalinity. Man könnte sinngemäß auch von $K_{S4,5}$ sprechen.

Der **pH-Wert 8,2** kennzeichnet als Endpunkt der Bestimmung denjenigen pH-Wert, bei dem gleiche Konzentrationen für CO_2aq und CO_3^{2-} -Ionen vorliegen. Es ist dies der Umschlagbereich von Phenolphthalein (von farblos nach rot) weswegen auch von **p-Wert** gesprochen wird. Das Ergebnis wird als Basekapazität bis pH 8,2,

abgekürzt $K_{B8,2}$ in mmol/l, bezeichnet. $K_{B8,2}$ wird auch als „freie Kohlensäure“ bezeichnet, ist aber allenfalls zahlenmäßig bei $\text{pH} < 7,8$ mit $c(\text{CO}_2\text{aq})$ identisch.

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

Die hier besprochene Pufferkapazität zwischen zwei pH-Werten wird auch als „integrale Pufferung“ bezeichnet. Sie unterscheidet sich zahlenmäßig von der differentiellen Pufferung an einem bestimmten pH-Wert. Mathematisch ist die differentielle pH-Pufferung die 1. Ableitung der pH-Abhängigkeit der Säure- oder Basekapazität. Hierfür besteht eher akademisches Interesse, während der Bezug auf die $K_{S4,3}$ immer angemessen ist, wenn die pH-Wert-Pufferung eine Rolle spielt.

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

Die graphische Darstellung der pH-Abhängigkeit der Konzentration der schwachen Säuren und Basen heißt Titrationskurve. Um nicht für jedes Wasser eine gesonderte Titrationskurve aufstellen zu müssen, ist es zweckmäßig, einen Bezug zu wählen. Hier unterscheidet sich die Vorgehensweise der Wasserchemie von anderen Zweigen der Chemie. In Lehrbüchern der Chemie, z. B. zur pH-Wert-Berechnung (Bliefert, 1978), wird Wasser mit Zusatzstoffen beschrieben, die zusammen bestimmte, den Chemiker interessierende Eigenschaften haben. Anders die Wasserchemie: Sie kennt die Zusatzstoffe nicht, die vom Regenwasser aufgenommen werden und in Ionen zerlegt werden. Sie muss vom status quo ausgehen und diesen anhand der Analysenwerte für Einzelstoffe und Summenparameter beschreiben, die für die Lösung des Problems geeignet erscheinen. Dies sind der pH-Wert sowie die Säure- und die Basekapazität oder genauer pH-Wert und m- und p-Wert (s. u.). Weiterer notwendiger Parameter ist die Summe der Säure/Base-Spezies, die für die pH-Wert-Pufferung verantwortlich sind. Bei den meisten natürlichen Wässern ist dies der Parameter Ct (auch dissolved inorganic C, DIC, genannt), da diese Wässer im Wesentlichen durch Kohlensäure und ihre Anionen gepuffert werden. Bei Abwässern kommen noch Phosphate und Proteine hinzu, bei Meerwasser Stoffe aus der Gruppe der Silikate und Borate.

Die Säurekapazität eines natürlichen Wassers, das der Natronlauge äquivalent ist, die fiktiv zu einer Kohlensäurelösung gegeben wurde, um genau den Zustand der Probe zu erreichen, ist der bereits erwähnte **m-Wert**. Er kann künstlich durch Zugabe von Natronlauge zu Regenwasser simuliert werden. Freilich ist der pH-Wert anfangs noch viel zu hoch. Erst durch Zusatz von CO_2 (aus der Luft) lässt er sich auf den Wert des natürlichen Wassers herabsetzen, ohne dabei den Zahlenwert des m-Wertes zu verändern. Die Säurekapazität erweist sich hierbei als Natronlauge-Äquivalent, das zu einem Wasser hinzugefügt wurde, unabhängig davon, welche

CO₂-Konzentration tatsächlich anfangs vorhanden war oder am Ende der Prozedur übrig bleibt. Obwohl sich der pH-Wert und die Konzentrationen der Spezies entscheidend durch die Aufnahme oder Abgabe von CO₂ ändern, bleibt K_{S4,3} konstant. Der m-Wert ist keine Konzentration, sondern eine Bilanz von Stoffkonzentrationen, bezogen auf den Wert m = 0, der für reines Wasser gültig ist, in dem beliebige Mengen CO₂ gelöst sind. Zwischen reinem Wasser mit sehr wenig CO₂ (pH 7,0) und einem Wasser bei pH 4,3 besteht ein geringer Säurebedarf von 0,05 mmol/l. Um diesen Betrag ist der m-Wert kleiner als K_{S4,3}.

Die Basekapazität K_{B8,2} eines natürlichen Wassers ist seinem Gehalt an CO₂ direkt proportional, unter der Bedingung, dass es sich vor Zugabe von CO₂ um eine reine Hydrogencarbonat-Lösung handelte: Die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat bleibt auf den Zahlenwert von K_{B8,2} ohne Einfluss. Das Neutralisationsäquivalent zur Überführung einer beliebigen wässrigen Lösung in eine Hydrogencarbonat-Lösung, gekennzeichnet durch $c(\text{CO}_2\text{aq}) = c(\text{CO}_3^{2-})$, wird in der Wasserchemie **p-Wert** genannt. Der p-Wert ist gleichfalls eine Bilanz von Stoffkonzentrationen, bezogen auf p = 0 für reines Wasser, in dem beliebige Mengen Hydrogencarbonate gelöst sind. Dabei wird selten pH = 8,2 herrschen, so dass zwischen dem p-Wert und K_{B8,2} zahlenmäßig ein geringer Unterschied besteht.

Für die analytische Bestimmung von m- und p-Wert bzw. K_{S4,3} und K_{B8,2} ist Folgendes wichtig: Mit steigender CO₂-Konzentration sinkt der pH-Wert, bei dem die Bedingung m = 0 zutrifft. Es gibt daher viele Analysenvorschriften, welche die Titration doppelt ausführen lassen: Zunächst wird die Größenordnung des Titrationswertes ermittelt und damit der zum Ende der Titration zu erwartende Gehalt an gelöstem CO₂ und davon abhängig der pH-Wert für m = 0. Die zweite Titration wird bis zu diesem pH-Endpunkt durchgeführt. Dieses Verfahren ist für den Praktiker sehr aufwendig und bezüglich der Genauigkeit des Wertes unangemessen. Es ist bequemer, stets auf ein und denselben pH-Endpunkt zu titrieren (4,3 für K_{S4,3} bzw. 8,2 für K_{B8,2}) und eine Umrechnung von m- bzw. p-Wert vorzunehmen – was bei der Berechnung des m-Wertes aus K_{S4,3} besonders einfach ist. Nach dieser Orientierung werden nun die wasserchemischen Titrationswerte, die einerseits als m-Wert und andererseits als p-Wert bezeichnet werden, insgesamt untersucht:

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

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

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

Hierzu einige Erläuterungen:

- Carbonat-Ionen zählen bei der m-Wert-Bilanz doppelt (Ladungsbilanz);
- es werden auch die Calcium- bzw. Magnesiumkomplexe und auch andere Carbonatkomplexe, soweit sie für die Bilanz relevant sind, berücksichtigt;

- die Bilanz schließt mit der Subtraktion der Konzentration der Hydroniumionen, sie kann also auch negativ werden;
- ein p-Wert < 0 (negativer p-Wert; $\text{pH} < 8,2$) kennzeichnet eine Lösung mit Kohlensäure-Überschuss im Vergleich zur Konzentration an Carbonat-Ionen.

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

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

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

Der verbleibende Wert für den m-Wert ist

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

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

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

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

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

Das Ergebnis für die Verwendung in der Praxis ist in Abb. 3.3 dargestellt. Beim Titrationswert m-Wert = 0 bzw. $\tau = \text{m}/\text{c(Ct)} = 0$ liegt in etwa der pH-Wert 4,3 vor; bei Regenwasser der pH-Wert 5,6. Der Titrationswert $\tau = \text{m}/\text{c(Ct)} = 1$ entspricht dem pH-Wert 8,3. Der pH-Sprung bei 4,3 und 8,3 ist, außer bei sehr schwach gepuffertem Regenwasser, gut ausgebildet. Dagegen ist der pH-Sprung beim Titrationswert $\tau = \text{m}/\text{c(Ct)} = 2$, der bei pH 12,3 zu erwarten wäre, bei natürlichen Wässern nicht zu erkennen, weil hier die OH-Ionenkonzentration, im Vergleich zu den üblichen Konzentrationen von Ct nicht vernachlässigt werden kann. Am höchsten ist der pH-Wert bei kaltem, salzarmen Wasser. Der Titrationswert kann aus $\tau = \text{m}/\text{c(Ct)} \cong K_{S4,3}/(K_{S4,3} + K_{B8,2})$ berechnet werden.

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

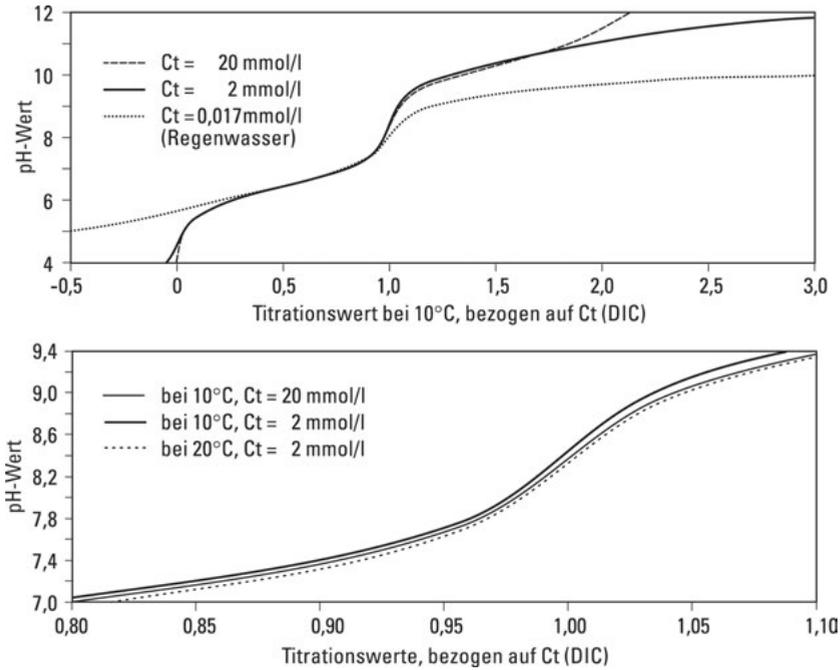


Abb. 3.3: Auf Gesamtcarbonat (DIC, Ct) bezogene Titrationskurve der Kohlensäure.
Oben: Übersicht, eingezeichnet ist die Titration von ungepuffertem Wasser (Regenwasser).
Unten: Ausschnitt im Bereich pH 7 bis pH 9,4.

Beispiel: $K_{S4,3} = 3,8 \text{ mmol/l}$; $K_{B8,2} = 0,20 \text{ mmol/l}$.
 Berechnet wird $\tau = 3,8 / (3,8 + 0,20) = 3,8 / 4,0 = 0,95$ bei 20°C .
 Hieraus ergibt sich $\text{pH} = 7,6$ bis $7,65$; eher bei $7,63$.

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

3.2.3.3 Der pH-Wert belüfteten Wassers

Neben vielen anderen spezifischen Eigenschaften ist es ein besonderes Merkmal der Kohlensäure, dass sie nicht nur dem Wasser zugesetzt, sondern, im Gegensatz zu allen anderen Säuren, ihm auch wieder entzogen werden kann, da sie mit einem gelösten Gas, dem Kohlenstoffdioxid, im Gleichgewicht steht. Dieser Vorgang der Zugabe und Ausgasung von CO_2 ist nicht nur für die Wasseraufbereitung von Bedeutung. Er stellt einen wichtigen Mechanismus aller Lebensfunktionen dar, bei denen

entweder gebildetes CO_2 ausgeatmet werden oder CO_2 für die Photosynthese gebunden werden muss.

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

$$\begin{aligned} c(\text{HCO}_3^-) &= c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \text{und} \quad a(\text{H}_3\text{O}^+)^2 = K_1' \cdot c(\text{CO}_2\text{aq}) \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_1' - \lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Beispiel: Der CO_2 -Gehalt der Luft beträgt 0,316 mbar. Die Henry-Konstante (siehe Abschn. 3.1.2.3) bei 10 °C beträgt $10^{-1,27} = 0,054 \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{bar})$. Die sich im Wasser im Gleichgewicht mit dem CO_2 -Gehalt der Luft einstellende Konzentration ist $c(\text{CO}_2\text{aq}) = 0,017 \text{ mmol}/\text{l}$ (bei 10 °C) oder $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{l}$. Der Logarithmus hiervon ist $-4,77$. Da bei salzarmem Wasser (Regenwasser) der Aktivitätskoeffizient vernachlässigbar ist und daher $\text{p}K_1' = 6,47$ beträgt, folgt als pH-Wert von unbelastetem Regenwasser $\text{pH} = \frac{1}{2} (6,47 + 4,77) = \frac{1}{2} 11,24 = 5,62$. Erst bei einem tieferen pH-Wert als 5,6 kann von saurem Regen gesprochen werden (siehe Abschn. 7.3).

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

$$\begin{aligned} \text{m-Wert} &= K_{S4,3} - 0,05 \\ \text{m-Wert}/c(\text{CO}_2\text{aq}) &= 2 c(\text{CO}_3^{2-})/c(\text{CO}_2\text{aq}) + c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{CO}_2\text{aq}) + \Delta \\ \text{mit } \Delta &= (c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{O}^+))/c(\text{CO}_2\text{aq}) \\ \text{m-Wert} &= c(\text{CO}_2\text{aq}) [2 (K_2' K_1'/a(\text{H}_3\text{O}^+)^2) + K_2'/a(\text{H}_3\text{O}^+)] \\ &\quad + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \end{aligned} \quad (3.39)$$

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

$$\begin{aligned} (\text{m-Wert} + c(\text{H}_3\text{O}^+)) &= c(\text{CO}_2\text{aq}) K_1'/a(\text{H}_3\text{O}^+) \\ \lg\{\text{m-Wert} + c(\text{H}_3\text{O}^+)\} &= \text{pH} - \text{p}K_1' + \lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\} \end{aligned}$$

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

$$\lg\{c(\text{CO}_2\text{aq})\} = -\text{pH} + \text{p}K_1' + \lg\{\text{m-Wert} + 10^{-\text{pH}}\} \quad \text{für } \text{pH} < 9,5 \quad (3.40)$$

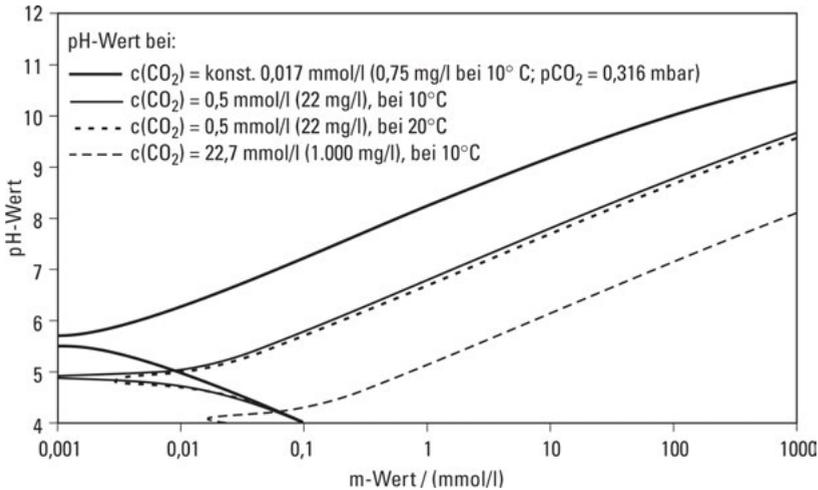


Abb. 3.4: pH-Wert des Wassers in Abhängigkeit vom m-Wert bei verschiedenen, jedoch gleichbleibenden CO_2 -Konzentrationen.

Beispiel: Ist m-Wert = $3,8/1000$ mol/l und der pH-Wert 7,63, so folgt mit $\text{p}K_1 = 6,39$ (20°C) und $\lg\{f_1\} = -0,02$:

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

Dies entspricht $c(\text{CO}_2\text{aq}) = 0,204$ mmol/l (Vergleich mit dem Beispiel der Titrationskurve des vorherigen Kapitels).

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

Zunächst wird die Frage beantwortet, welcher pH-Wert bei einem hinreichend lange belüfteten Wasser zu erwarten ist. Hierbei stellt sich im Wasser die schon mehrfach erörterte Gleichgewichtskonzentration des Kohlenstoffdioxids mit dem Partialdruck der Luft ein: $c(\text{CO}_2\text{aq}) = 0,0123$ mmol/l bei 20°C ($0,017$ mmol/l bei 10°C), bei einem Partialdruck des CO_2 von $0,316$ mbar. Der pH-Wert eines solcherart belüfteten Wassers ist von der Pufferkapazität, ausgedrückt als $K_{S_{4,3}}$ oder m-Wert, abhängig.

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