

Ermittlung geogener Hintergrundwerte von Spurenstoffen in hessischen Grundwässern

W4

FLORIAN LUDWIG, GEORG BERTHOLD, DIETER KÄMMERER & BERND LEBMANN

1 Beschreibung und Zielsetzung des „Projektes Spurenstoffe“

Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) nimmt derzeit im Rahmen eines Projekts der hydrogeologischen Landesaufnahme eine hessenweite Beprobung von Grundwässern hinsichtlich gelöster Spureninhaltsstoffe vor. Vorgesehen sind Probenahmen aus repräsentativen Grundwassermessstellen, Brunnen und Quellen. Die Auswahl der Messstellen hat das Ziel, weitgehend anthropogen unbeeinflusste Grundwässer aus unterschiedlichen Gesteinseinheiten, sogenannten hydrogeologischen

Teilräumen, zu bekommen. Auswahlparameter für die Messstellen sind u. a. eine geeignete Brunnenverfilterung und -abdichtung zur Vermeidung des Zutritts von Oberflächenwasser sowie Nitratkonzentrationen kleiner 10 mg/l. Die Nitratkonzentrationen werden als Indikator für ein weitgehend durch die landwirtschaftliche Flächennutzung unbeeinflusstes Grundwasser verwendet. Neben den Hauptanionen und Hauptkationen der Grundwässer werden auch Spureninhaltsstoffe wie Schwermetalle, sonstige Spurenmetalle und Lanthanoide (Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden) untersucht und bewertet.

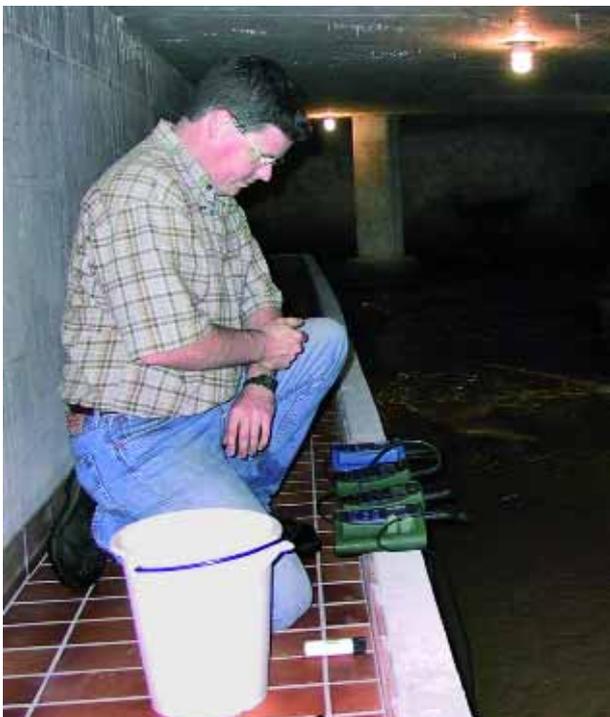


Abb. 1: Messung der Vor-Ort-Parameter unmittelbar nach dem Grundwasseraustritt; Quelle Kalter Brunnen.

Um einen hessenweit einheitlichen Datensatz zu bekommen, erfolgt die Probenahme nach einer festgeschriebenen Routine. Dabei werden die physiko-chemischen Parameter vor Ort ermittelt, da sich diese bis zur Analyse im Labor verändern können (Abb. 1), die übrige hydrochemische Analytik wird vom Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL) durchgeführt.

Für die Interpretation der Messergebnisse werden die Analysendaten in hydrogeochemisch sinnvollen Gruppen zusammengefasst, da davon ausgegangen wird, dass die analysierten Inhaltsstoffe der Grundwässer zumindest teilweise die chemische Beschaffenheit der Speichergesteine widerspiegeln. Daher erfolgt die erste Gruppierung nach hydrogeologischen Teilräumen, die aus der Hydrogeologischen Übersichtskarte 1:200 000 (HÜK 200) abgeleitet wurden (FRITSCHÉ et al, 2002). Bei einer uneinheit-

lichen Geologie werden diese Teilräume weiter untergliedert.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist die Ableitung des geogenen Backgrounds an Spurenstoffen in den entsprechenden hydrogeologischen Teilräumen. Dabei sollen gesteinscharakteristische Schwellenwerte ausgearbeitet werden, die das naturgemäße Vorkommen eines Spurenstoffes gegenüber anthropogen beeinflussten, erhöhten Konzentrationen abgrenzen.

Die Hintergrundkonzentrationen sollen als Beurteilungsgrundlage für unterschiedliche Fragestellungen dienen, beispielsweise für Wasserversorger bei der Planung von Brunnen zur Trinkwasserversorgung oder als Bezugsgröße bei der Beurteilung von Schadensfällen.

Das Projekt Spurenstoffe wird im Jahr 2008 abgeschlossen, eine Zusammenstellung der Ergebnisse soll in Form einer Veröffentlichung in der Reihe Geologische Abhandlungen Hessen publiziert werden.

2 Aktueller Stand des Projektes

Bis einschließlich Dezember 2006 sind hessenweit bereits knapp 600 Proben aus Brunnen, Quellen und Landesgrundwassermessstellen entnommen worden. Nach Beendigung der Feldarbeiten im Sommer 2007 wird der Datensatz hessenweit etwa 900

Grundwasseranalysen umfassen. Auf dieser Datengrundlage soll im Folgenden die Auswertung für die Spurenstoffkonzentrationen in den 25 hessischen Hydrogeologischen Teilräumen erfolgen.

3 Darstellung erster Ergebnisse am Beispiel Buntsandstein-Odenwald, Südhessen

Der Hydrogeologische Teilraum des Buntsandstein-Odenwaldes umfasst den südlichen Bereich Hessens. Er grenzt südlich an die Nachbarländer Baden-Württemberg und Bayern, westlich erfolgt die Abgrenzung durch die kristallinen Gesteine des Böllsteiner und Bergsträsser Odenwaldes und im Norden durch die Hanau-Seligenstädter Senke.

3.1 Geologie und Hydrogeologie

Der Buntsandstein umfasst in Südhessen eine etwa 450 m mächtige Wechselfolge aus geklüfteten Sandsteinbänken und tonigen Zwischenlagen triassischen Alters. Die Abfolge des Buntsandsteins ist dem Kristallinen Grundgebirge des Odenwaldes und dem geringmächtigen sedimentären Permokarbon auf-

gelagert. Sie zählt zum Süd- und Westdeutschen Schichtstufenland mit seiner charakteristischen Bruchschollenstruktur. Der ursprüngliche Gesteinsverband wurde im Zuge der Entstehung des Oberrheingrabens im Tertiär durch großräumige Extensionskräfte in Bruchschollen zerlegt. Die Schollen zeigen ein Schichteinfallen nach Südosten. Ebenfalls im Tertiär entstand mit der Eintiefung des Michelstädter Grabens eine weitere Extensionsstruktur.

Die Gesteine des Unteren und Mittleren Buntsandsteins sind silikatisch verfestigt, nur im Oberen Buntsandstein erfolgte nach Meerestransgression überwiegend karbonatische Zementation (BACKHAUS & SCHWARZ, 2002). Das ursprüngliche Porenvolumen des Ausgangssediments wurde bei der Diagenese

durch quarzitische Rekristallisation so stark minimiert, dass die Wasserwegsamkeiten innerhalb des Gesteins nahezu ausschließlich an Klüfte gebunden sind. Das Kluftnetz ist durch zwei Hauptklufttrichtungen in Nord-Süd und Westnordwest-Ostsüdost-Orientierung geprägt. Die Klüftung weist eine mittlere hydraulische Durchlässigkeit auf, entlang von Störungszonen ist die hydraulische Durchlässigkeit durch Gesteinszerrüttung erhöht. Im Norden und Osten des Gebietes wird die Abfolge untergeordnet von Lösslehm überlagert. Im Bereich des Michelstädter Grabens sind Relikte der Muschelkalküberdeckung erhalten.

3.2 Hydrochemie

Im Rahmen des Projektes wurden im Zeitraum von Mai bis Juni 2005 an 42 Quellen und Brunnen Grundwasserproben entnommen. Die angestrebte Ermittlung und Darstellung der Spurenstoffe in den Grundwässern macht eine vorhergehende Diskussion der Hauptinhaltsstoffe unabdingbar. Eine erste Darstellung dieser Daten erfolgt in den Abb. 2 und 3.

In der PIPER-Darstellung (Abb. 2) werden die gemessenen Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe (in meq %) zueinander ins Verhältnis gesetzt. Das linke Dreiecksdiagramm stellt die Verhältnisse der Kationen dar, das rechte Dreiecksdiagramm gibt die Konzentrationsbeziehungen der Anionen wieder. In der Raute erfolgt die Summendarstellung. Nitrat wird bei

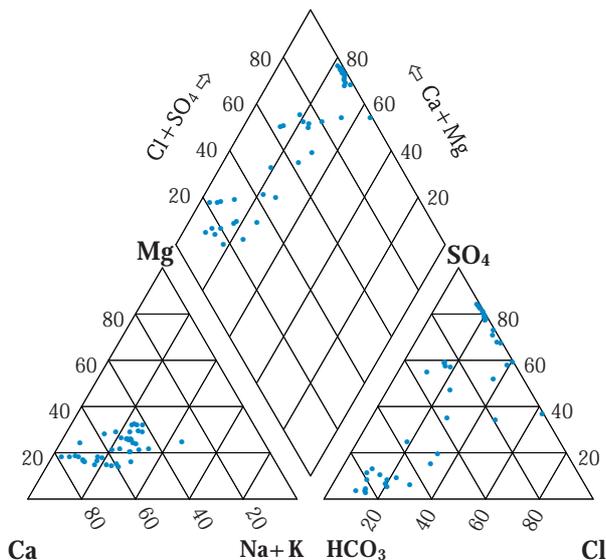


Abb. 2: Verteilung der Hauptanionen und Hauptkationen im PIPER-Diagramm.

dieser Betrachtung nicht mit einbezogen, da der Nitratgehalt als Ausschlussparameter dient (s. a. BERTHOLD & TOUSSAINT, 1998). Vor allem das Verteilungsmuster der Anionen zeigt eine große Heterogenität zwischen einerseits stark durch das Hydrogenkarbonat dominierten Grundwässern mit hoher Gesamtmineralisation und andererseits überwiegend durch Sulfat- und Chlorid dominierten Grundwässern mit geringerem Lösungsinhalt. Bei den Kationen ist eine leichte Zunahme des Alkaligehaltes bei Sulfat- und Chloriddominanz auffallend. Außerdem sind die Hydrogenkarbonat dominierten Grundwässer durch ein deutlich höheres Calcium-Magnesium-Verhältnis geprägt als die Sulfat-Chlorid-Wässer.

In Abb. 3 wird dies durch die Darstellung der absoluten Konzentrationen verdeutlicht. Die beiden Endglieder der untersuchten Grundwässer entsprechen dem Ca-HCO₃-Typ bzw. dem Ca-Mg-SO₄-Cl-Typ nach FURTAK & LANGGUT, 1967. Die Ursache dafür ist in den komplexen tektonischen Gegebenheiten des Gebietes zu finden und spiegelt offenbar grundlegend verschiedene Bildungsmechanismen der Grundwässer wider. Es ist wahrscheinlich, dass kleinräumig vorhandene karbonathaltige Lössauflagen und Abfolgen des Unteren Muschelkalks einen Teil der Grundwasser aufhärten und den pH-Wert erhöhen.

Insbesondere die weite Streuung der Anionenverteilung bewirkt große Disparitäten bei den physiko-

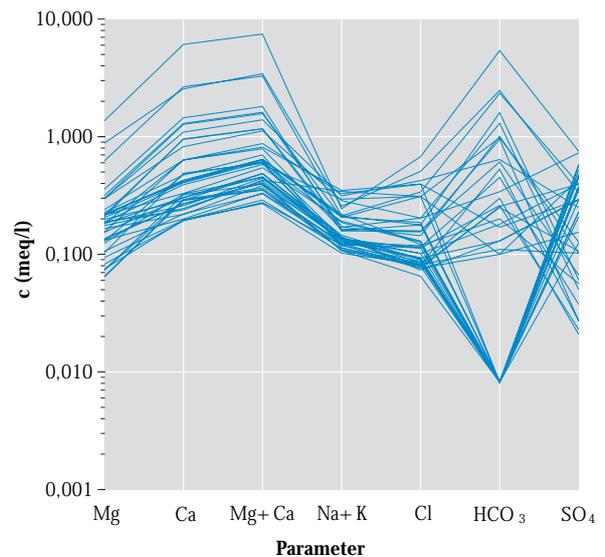


Abb. 3: Darstellung der Hauptanionen und Hauptkationen der Buntsandsteingrundwässer im SCHOELLER-Diagramm.

chemischen Eigenschaften der Grundwässer. Sowohl der in situ gemessene pH-Wert als auch das Redox-Potential zeigen eine auffällige Varianz (Abb. 4). Der pH-Wert variiert in einem Bereich von sauer (4,5) bis in den neutralen Bereich von 7. Das Redoxpotential liegt zwischen 180 und 420 mV und damit im oxidierenden Bereich. Die Gesamtkonzentrationen gelöster Inhaltstoffe liegen für 90 % der Wässer unter 200 mg/l und kennzeichnen verhältnismäßig gering mineralisierte weiche Grundwässer.

Der pH-Wert bzw. die Wasserstoffionen-Aktivität hängen von der Dissoziation von CO_2 und SO_2 im Wasser ab. Daher lassen sich die Konzentrationen von Hydrogencarbonat und Sulfat in Zusammenhang mit dem pH-Wert bringen. Hohe Hydrogencarbonat-Konzentrationen (also harte Grundwässer) kennzeichnen eine fortgeschrittene Pufferung durch Calcitlösung und höhere pH-Werte. Erhebliche Gehalte an Sulfat dagegen stehen für die Dissoziation von SO_2 im Wasser zu SO_4^{2-} mit Erhöhung der H^+ -Ionenaktivität und Verringerung der pH-Werte.

Der pH-Wert und das Redoxpotential (Eh) sind für die Mobilität zahlreicher Spurenstoffe von großer Bedeutung. An bestimmte pH-Redox-Bedingungen ist auch jeweils eine spezifische Spezies eines Metalls gebunden. Diese Spezies ist mehr oder weniger gut löslich bzw. ihr Sättigungsgleichgewicht unterscheidet sich von der Nachbarspezies bei höherem/niedrigerem pH-Wert oder Redox-Potential. Die pH-Eh-Bedingungen sind entscheidend für die Lös-

barkeit und den Gehalt an Spurenstoffen im Grundwasser (MATTHEB, 1994, HÖLTING, 2005). Da im Fall der Buntsandstein-Grundwässer das Redoxpotential jedoch oxidierte Wässer widerspiegelt, ist eine Einflussnahme des Eh-Wertes auf die Mobilität bestimmter Stoffe, etwa durch Reduktion von Eisen und Mangan, auszuschließen. Allein der pH-Wert ist in diesem Fall der steuernde Faktor.

In Abb.5 ist die Aluminiumkonzentration (hier als Aktivität bezeichnet) im Grundwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Verteilung der Messwerte zeichnet deutlich die amphoteren Eigenschaften des Aluminiums für den pH-Bereich < 7 nach mit steigenden Aktivitäten bzw. Konzentrationen bei zunehmend niedrigeren pH-Werten. Die Messwerte liegen dabei überwiegend im Bereich des Löslichkeitsgleichgewichtes der unterschiedlichen Lösungen (Grundwässer) mit Kaolinit mit Tendenz zur Kaolinit-Übersättigung (GARRELS & CHRIST, 1965). Das Al-Ion liegt dabei pH-Wert abhängig als jeweils charakteristische Komplexverbindung bzw. Spezies vor.

Die Aluminium-Konzentrationen zeichnen über den betrachteten pH-Bereich den zu erwartenden Verlauf nach. Dies wird begünstigt durch die große gegebene Spannweite des pH-Wertes, aber vor allem durch den generell hohen Al-Anteil in den Feldspäten des Buntsandsteins, der durch die Verwitterung teilweise mobilisiert wird. Inwieweit dies auch auf andere amphotere Elemente und Spurenstoffe über-

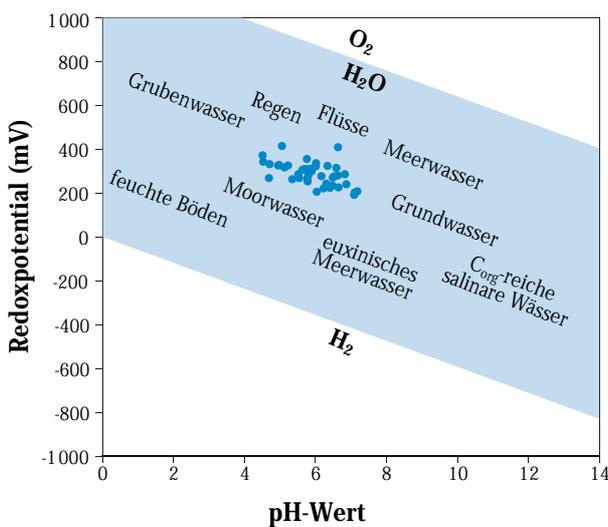


Abb. 4: pH-Redox-Verhältnisse der untersuchten Grundwässer (nach HÖLTING, 2005).

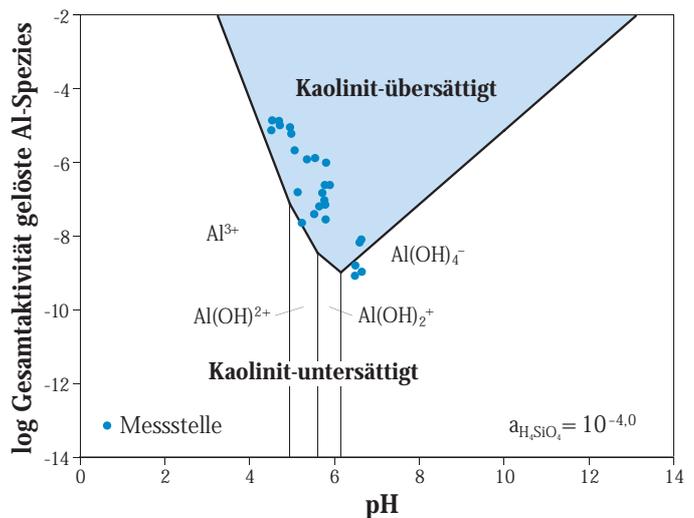


Abb. 5: Aluminiumspezies und deren unterschiedliche Sättigungsgleichgewichte in Abhängigkeit vom pH-Wert.

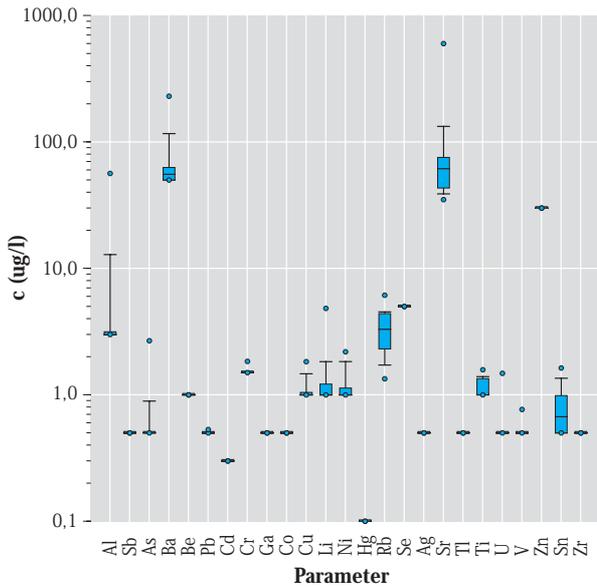


Abb. 6: pH-Wert größer 6 (20 Messstellen).

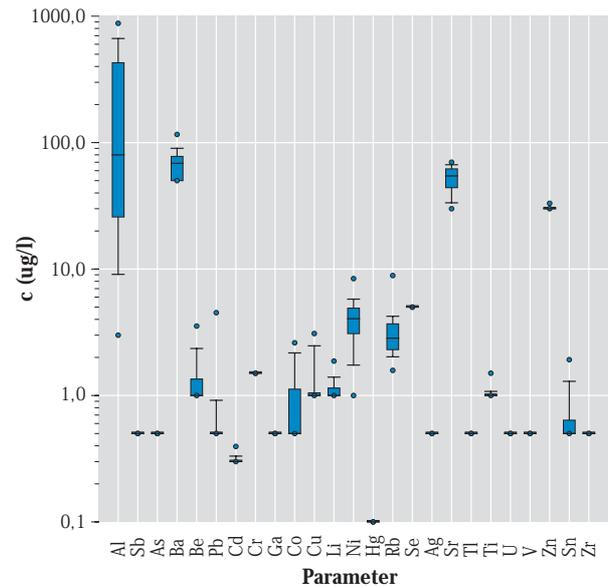


Abb. 7: pH-Wert kleiner 6 (22 Messstellen).

tragbar ist, sollen weitere Betrachtungen im Anschluss zeigen. Die Darstellung ausgewählter Elemente erfolgt daher zunächst pH-normiert in Gruppen (Abb. 6 und 7). Im Anschluss erfolgt in Abb. 8 eine elementspezifische Betrachtung der Abhängigkeit von Konzentration und pH-Wert.

3.3 Verteilungsmuster der Spurenstoffkonzentrationen in den Grundwässern

Da das Redoxpotential bei den untersuchten Grundwässern aufgrund des geringen Spannweitenbereiches im ausschließlich oxidierenden Milieu (Abb. 4) nur einen äußerst geringen Effekt auf die Konzentrationen der betrachteten Elemente hat, erfolgt die Darstellung der unterschiedlichen Konzentrationsverteilungen ausschließlich in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Darstellung der jeweiligen Konzentrationen erfolgt in Spannweitendiagrammen, sogenannten Whisker-Boxplots. Dies ermöglicht einen schnellen Überblick über das statistische Verteilungsmuster der Analysedaten. Dabei werden für jedes Element jeweils die Perzentile der Konzentrationsverteilung dargestellt sowie die Minimal- und Maximalwerte als Punkte (Abb. 6 und 7). Das 25-Perzentil beispielsweise beschreibt den Wert, der für 25 % der Werte, die in aufsteigender Größe sortiert sind, erhalten wird. In einigen Fällen ergibt sich anstatt der blauen Box lediglich ein Strich, hierbei wurde für

die jeweiligen Elemente kein numerischer Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen.

Die Unterteilung der Messstellen nach pH-Wert zeigt deutliche Unterschiede der Spurenstoffsignaturen der beiden Gruppen auf. Grundwässer mit pH-Werten unter 6 weisen eine sehr auffällige Spannweite der Aluminiumkonzentration mit einem Median von 80 µg/l auf. Grundwässer mit einem pH-Wert größer 6 haben dagegen größtenteils Al-Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze (3 µg/l). Ähnliches gilt für Beryllium, das bei höheren pH-Werten nicht nachgewiesen werden konnte. Ebenso treten Kobalt und Nickel fast ausschließlich in den sauren Wässern in Erscheinung.

Titan kommt dagegen nahezu ausschließlich in den weniger sauren Wässern vor. Auch die Konzentrationsverteilung für Zinn weist bei höheren pH-Werten einen höheren Medianwert auf als bei niedrigeren pH-Werten.

Vergleichbare Werte über den gesamten pH-Bereich zeigen die Konzentrationen der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle Rubidium, Lithium sowie Strontium und Barium, wobei die Maximalwerte der Erdalkalimetalle bei den weniger sauren Grundwässern zum Teil deutlich höher liegen. Der Grund dafür liegt möglicherweise in einer generell höheren Mineralisierung dieser Grundwässer und dass das geochemi-

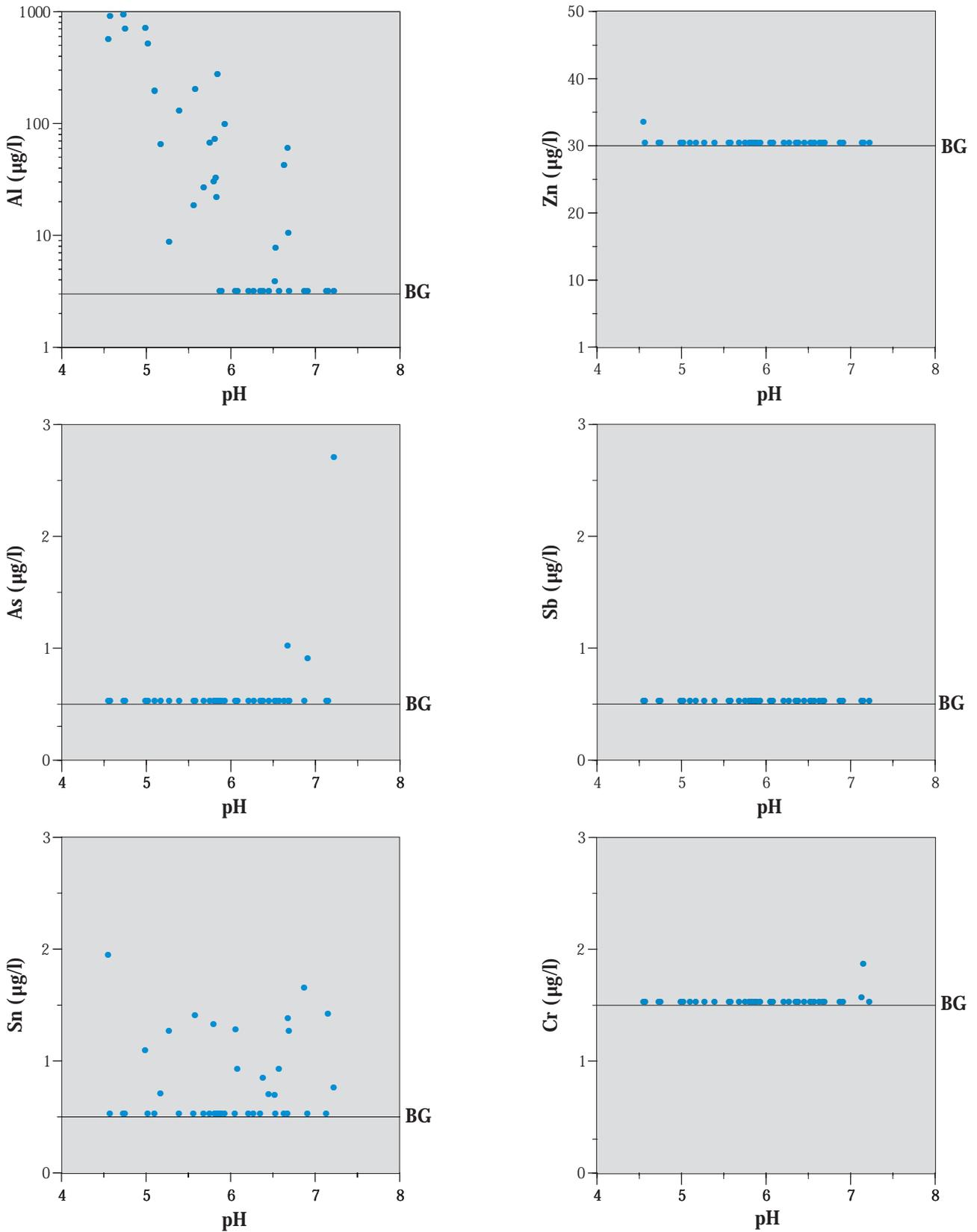


Abb. 8: Auswahl amphoterer Elemente mit der Darstellung der Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert; Datenpunkte, die auf der Linie der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, sind Messwerte „kleiner als BG“ und werden angegeben zur Veranschaulichung des Verhältnisses „tatsächliche Messwerte/Gesamtzahl der Analysen“.

sche Verhalten der genannten Elemente dem der Hauptanionen und -Kationen ähnelt.

In Abb. 8 erfolgt die Darstellung der Konzentrationen ausgewählter amphoterer Elemente gegen den pH-Wert. Es zeigt sich, dass nur bei der Verteilung der Aluminiumkonzentrationen ein annähernd typisch amphoterer Verhalten deutlich wird. Die Werte aller anderen dargestellten Elemente liegen im gesamten pH-Bereich mit wenigen Ausnahmen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Konzentrationsmaxima der nachgewiesenen Elemente liegen dabei entweder im verhältnismäßig sauren Bereich (Zink) oder im neutralen pH-Bereich (Arsen und Chrom). Antimon konnte in keiner Grundwasserprobe bestimmt werden. Zinn konnte in etwa der Hälfte der Grundwässer nachgewiesen werden, die Verteilung der Werte zeigt ansatzweise Maxima im sauren und leicht alkalischen Bereich. Mögliche Gründe für den seltenen oder fehlenden Nachweis von Arsen, Chrom, Zink und Antimon sind wohl vor allem die geringe Verfügbarkeit der genannten Elemente im Ausgangsgestein oder generell eine schlechte Mobilisierbarkeit im vorherrschenden oxidierenden Milieu. Auch ist die Bestimmungsgrenze bei Zink möglicherweise zu hoch angesetzt. Außerdem können bestimmte Spurenstoffe von Eisenhydroxiden, die im Speichergestein vorkommen, adsorbiert werden (z. B. Chrom, Zink) (DREVER, 1998). Weiterhin kann eine Herabsetzung der Löslichkeit bestimmter Elemente durch die Gegenwart anderer Spurenstoffe erfolgen (Arsen durch Kupfer) (MATTHEB, 1994). Einfacher ausgedrückt: Nur beim Aluminium

ist eine Zunahme der Konzentration mit sinkendem pH-Wert deutlich ausgeprägt.

Die Gruppe der Seltenen Erden (Lanthanoide) umfasst 14 Elemente, von denen allerdings nur vier Elemente nachgewiesen werden konnten: Cer, Lanthan und Neodym treten in vier bzw. fünf der 42 Grundwasserproben auf, Dysprosium wurde einmal bestimmt. Die Konzentrationen liegen dabei maximal bei dem etwa Dreifachen der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l. Die o. g. Lanthanoide wurden ausschließlich in sehr sauren Grundwässern mit pH-Werten kleiner 5 nachgewiesen.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Bisher wurden für etwa zwei Drittel der Fläche Hessens hydrogeochemische Spurenstoffdaten erhoben. Bei der Betrachtung des Hydrogeologischen Teilraumes „Buntsandstein des Odenwaldes“ zeigt sich eine z. T. deutliche Abhängigkeit der Spurenstoffkonzentrationen vom pH-Wert und der Verfügbarkeit im Gestein (am Beispiel Aluminium) und eine Prägung der Spurenstoffsignatur durch die Gesamtmineralisation.

Mit dem Abschluss der Probenahme im kommenden Sommer und der darauf folgenden Auswertung der Analysedaten wird die Grundlage für eine praktische Anwendung geschaffen, die Referenzwerte für die Betrachtung möglicher Schadensfälle und ähnliche Fragestellungen bereithält.

4 Literatur

- BACKHAUS, E & SCHWARZ, S. (2002): Ein Sammelprofil des Buntsandsteins und Zechsteins im mittleren Odenwald anhand von Bohrungen und Gamma-Logs. – Geol. Jb. Hessen, **130**: 91–107, Wiesbaden.
- BERTHOLD, G. & TOUSSAINT, B. (1998): Grundwasserbeschaffenheit in Hessen. – Umweltpl., Arb.- u. Umweltsch., **250**: 102 S., Wiesbaden.
- DREVER, J. I. (1997): *The Geochemistry of Natural Waters, Surface and Groundwater Environments*, 3rd Ed. 436 p., Englewood Cliffs, New Jersey (Prentice Hall).
- FRITSCH, H.-G., HEMFLER, M., KÄMMERER, D., LEBMANN, B., MITTELBACH, G., PETERS, A., PÖSCHL, W., RUMOHR, S. & SCHLÖSSER-KLUGER, I. (2002): Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume von Hessen gemäß der EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). – Geol. Jb. Hessen, **130**: 5–19, Wiesbaden.
- GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. (1965): *Solutions, Minerals and Equilibria*. – 450 p., New York (Harper & Row).
- HIRNER, A. V., REHAGE, H. & SULKOWSKI, M. (2000): Umweltgeochemie, Herkunft und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre. – 836 S., Darmstadt (Steinkopff).
- HÖLTING, B. (1982): Geogene Konzentrationen von Spurenstoffen insbesondere Schwermetallen, in Grundwässern ausgewählter Gebiete Hessens und vergleichende Auswertungen mit Grund-(Mineral-) Wässern anderer Gebiete. – Geol. Jb. Hessen, **110**: 137–214, Wiesbaden.
- HÖLTING, B. & COLDEWEY, W. G. (2005): *Hydrogeologie, Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*, 6. Aufl. – 326 S., Heidelberg, Berlin (Spektrum Akademischer Verlag).
- MATTHEB, G. (1994): *Die Beschaffenheit des Grundwassers*, 3. Aufl. – 499 S., Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- MERKEL, B. J. & PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): *Grundwasserchemie, Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. – 219 S., Berlin, Heidelberg, New York (Springer-Verlag).
- PARKHURST, D. L., PLUMMER, L. N., THORSTENSON, D. C. (1980): A computer program for geochemical calculations. – Rev. U S Geol. Survey Water Resources Inv. Rept. 80–96.