



Sächsische Landesstiftung
Natur und Umwelt

Akademie

Tagungsbeiträge

Grundwassermonitoring und -probennahme 2014



20. bis 22. November 2014 in Seddiner See/ Potsdam

Schwerpunkte:

- Probennahmetechnik und Probennahmeorganisation
- Anwendung von Merkblättern der Grundwasserbeobachtung
- Hydrogeologische Grundlagen für Grundwassermessnetze
- Grundwassermonitoring mit besonderen Anforderungen



Landesamt für Geologie und
Bergwesen Sachsen-Anhalt



Landesamt für
Umwelt,
Gesundheit und
Verbraucherschutz

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE



Freistaat
SACHSEN



Landesbetrieb
für Hochwasserschutz
und Wasserwirtschaft
Sachsen-Anhalt





Grundwassermonitoring und –probennahme 2014 - Programm

Donnerstag, 20.11.2014

- 09:30 Begrüßung und Eröffnung**
Matthias Freude, Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Brandenburg
- 09:45 Der zweite Bewirtschaftungsplan nach Wasserrahmenrichtlinie – Ansprüche und Herausforderungen**
Mathias Weiland, Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft, Sachsen-Anhalt
- 10:15 Die Belastungen des Grundwassers mit Spurenstoffen in Deutschland**
Rüdiger Wolter, Umweltbundesamt
- 10:45 *Kaffeepause und Posterpräsentation*
- Block 1: **Probennahmetechnik und -organisation**
Moderation: Angela Hermsdorf, Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Brandenburg
- 11:30 Grundlagen der Grundwasserprobennahme**
Holger Rauch, Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft, Sachsen-Anhalt
- 12:00 Organisation und Anforderungen an die qualitätsgerechte Grundwasserprobennahme**
Claus Nitsche, Boden- und Grundwasserlabor GmbH, Dresden
- 12:30 Monitoring von PSM/ PBSM im Grundwasser – Entwicklung der Analytik und Anforderungen an die Probennahme**
Moana Engelke und Helen Stahnke, Landeslabor Berlin-Brandenburg
- 13:00 *Mittagspause*
- Moderation: Moderation: Eike Barthel, Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft, Sachsen-Anhalt
- 14:00 Das Handbuch Grundwasserbeobachtung – Stand und Ausblick**
Karin Kuhn, Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
- Block 2: **Methoden zur Grundwassercharakterisierung**
- 14:30 Faunistische Charakterisierung von Grundwässern und Tierschau mit lebenden Grundwasserorganismen**
Hans-Jürgen Hahn und Heide Stein, Institut für Grundwasserökologie GmbH, Landau

ca. 16:00 Ende des Vortragsteiles des ersten Veranstaltungstages

Abendprogramm:

- 16:45 *Abfahrt Bus von Seddiner See nach Potsdam Stadtzentrum*
18:30 *Stadtführung Potsdam(Treffpunkt: Am Alten Markt)*
20:00 *Abendveranstaltung im Café Wiener am Luisenplatz, Potsdam*
22:30 *Rückfahrt per Bus nach Seddiner See, Abfahrt am Luisenplatz*

Freitag, 21.11.2014

Fortsetzung Block 2

Moderation: Uwe Kaboth, Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe, Brandenburg

08:30 Ergebnisse der Altersbestimmung von Grundwässern Brandenburg
Falk Bednorz, Fugro Consult GmbH und Uwe Kaboth, Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe Brandenburg

09:00 Einsatz isotopehydrologischer Untersuchungsmethoden in Bergbauregionen
Christina Jeschke, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Halle

Block 3: Hydrogeologische Grundlagen für die Planung von Grundwassermessnetzen

09:30 Hydrogeologische Grundlagen für die Planung von Grundwassermessnetzen
Dieter Feldhaus, Landesamt für Geologie und Bergwesen, Sachsen-Anhalt

10:00 Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei erhöhtem bindigen Anteil – erste Untersuchungsergebnisse
Kerry F. Paul, Ingenieur- und Beratungsbüro für Brunnenbetriebstechnik und –instandhaltung GmbH, Berlin

10:30 *Kaffeepause und Posterpräsentation*

Block 4: Qualifiziertes Grundwassermonitoring

Moderation: Holger Rauch, Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft, Sachsen-Anhalt

10:50 Uranproblematik in Mecklenburg-Vorpommern
Beate Schwerdtfeger, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Mecklenburg-Vorpommern

11:20 Anthropogene und geogene Einflüsse auf die Ammoniumbelastungen im Grundwasser Brandenburgs
Christoph Jahnke, Brandenburgische Technische Universität Cottbus

11:50 Ammonium in Kippengrundwasserleiten
Sabine Willscher, Technische Universität Dresden

12:20 Schlusswort und Zusammenfassung
Peter Börke, Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

12:25 *Mittagspause*

13:15 *Abfahrt zum Praktikum im Wasserwerk Potsdam, Leipziger Straße 12*

Block 5: Praktikum im Wasserwerk Potsdam, 14-16:30 Uhr

Praktikumsprogramm (ca. 2,5 h): Stationsbetrieb mit jeweils 30 min je Station

1. Station: Salzaufstiegsproblematik im Wasserwerk Potsdam und Möglichkeiten zu deren Monitoring
2. Station: Probennahme und Arbeitssicherheit in Brunnenstuben
3. Station: Übersicht zu Historie und Aufbereitungstechnologie des Wasserwerkes Potsdam II
4. Station: Drahtlose Sensornetzwerke in der Hydrologie: Praktische Realisation, Herausforderungen und Potentiale
5. Station: Probennahmetechnik des Landeslabors Berlin-Brandenburg

16:30 Uhr Ausgabe der Zertifikate und individuelle Rückfahrt

Freitag, 21.11.2014

Block 6: Exkursion zum Museumspark Rüdersdorf

09:00 *Bustransfer ab Seddin*

10:00 *Exkursionsprogramm*

13:45 *Bustransfer nach Berlin Hbf (Ankunft ca. 14:30 Uhr)*

Bearbeiter: Mathias Weiland
E-Mail: mathias.weiland@lhw.mlu.sachsen-anhalt.de
Tel.: 0391-5811361
Redaktionsschluss: 30.10.2014

Der zweite Bewirtschaftungsplan nach Wasserrahmenrichtlinie - Ansprüche und Herausforderungen

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie bezweckt, den rechtlichen Rahmen für die Wasserpolitik innerhalb der EU zu vereinheitlichen und die Wasserpolitik stärker auf eine nachhaltige und umweltverträgliche Wassernutzung auszurichten.

Vorrangiges Ziel ist eine europaweite Verbesserung der Wasserqualität (Erreichung des „Guten Zustandes“) im Einklang mit einer wirksamen Gewässerbewirtschaftung.

Die Umsetzung der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 22. Dezember 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (hier insbesondere die inhaltliche Ausfüllung des Art. 17) für das Grundwasser in nationales Recht der Bundesrepublik Deutschland erfolgte durch die Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung) vom 09. November 2010.

Für die Umsetzung der EG-WRRL sind in den Flussgebietseinheiten für festgelegte Zeiträume entsprechende Bewirtschaftungspläne und Maßnahmenprogramme aufzustellen sowie Monitoringprogramme zur Überwachung der chemischen und mengenmäßigen Parameter einschließlich des Dargebotes für das Grundwasser einzurichten.

Inhaltliche und zeitliche Voraussetzung für jeden Bewirtschaftungsplan ist jeweils eine Bestandsaufnahme zur Fixierung und Beschreibung des Ist- Zustandes.

Für das Grundwasser werden die Kriterien Menge und Chemie unterschieden. Für beide Säulen sind Untersuchungen jeweils für chemische und hydrologische Parameter vorzunehmen.

Die Ergebnisse aus diesen Analysen dienen der Zustandsbestimmung in den für das Grundwasser ausgewiesenen und nach hydrogeologischen und hydrologischen Kriterien abgegrenzten Grundwasserkörpern. Hierbei werden für das Grundwasser unter Verwendung (ggf. verschiedener) methodischer Ansätze nach festgelegten Qualitätszielen (Schwellenwerte) der gute bzw. der schlechte Zustand der Grundwasserkörper ermittelt:

- Schwellenwertparameter nach EG-WRRL sind: Nitrat, PSM, Ammonium, Chlorid, Sulfat, Arsen, Cadmium, Blei, Quecksilber, LHKW (Tri- + Tetrachlorethen)
- der GW-Stand bei Betrachtung der Menge

Für Grundwasserkörper, die den guten Zustand nicht erreichen, sind entsprechende Maßnahmen festzulegen (Maßnahmeprogramme), um eine Verbesserung zu erreichen.

Belastungen, die einen guten chemischen oder mengenmäßigen Zustand verhindern, können sein:

- diffuse Quellen (Landwirtschaft, Atmosphäre u.a.)
- Punktquellen (Industrie, Altlasten einschließlich Deponien u.a.)
- Grundwasserentnahmen (Bergbau, öffentliche Wasserversorgung, Landwirtschaft u.a.)
- sonstige anthropogene Faktoren

Ein Vergleich der Ergebnisse der Bestandsaufnahme für den ersten Bewirtschaftungsplan mit der aktuellen (2014) Bestandsaufnahme bzw. Zustandsbestimmung kann mit einigen Schwierigkeiten verbunden sein.

Faktoren, die Probleme bereiten, können sein:

- Änderungen von methodischen Ansätzen
- Anpassungen in den Überwachungsmessnetzen (Wegfall oder Ergänzung von Messstellen)
- Berücksichtigung von bisher unberücksichtigten Parametern
- Änderungen der Grenzen von Grundwasserkörpern

Weiterhin ergibt sich die Frage, ob festgelegte Maßnahmen im Grundwasser überhaupt schon feststellbar oder ggf. durch das Monitoring zu ermitteln sind. Ursache für die verzögerte Wirkung bzw. den Nachweis der Wirkung sind häufig geohydrologische und bodenspezifische Faktoren, die z.B. für eine sehr hohe Verweildauer im Sickerwasserpfad sorgen. Außerdem spielen auch viele andere Prozesse im Grundwasser (z.B. das spezifische Abbauverhalten von Stoffen) eine gewichtige Rolle.

Die im Referat aufgeführten Beispiele der Bundesländer Sachsen, Brandenburg und Sachsen-Anhalt geben Auskunft darüber, welche BEWEGUNGEN und FAKTOREN im Prozess des Monitorings zwi-

schen dem ersten und dem zweiten Bewirtschaftungszeitraum festgehalten bzw. betrachtet werden müssen.

Schwerpunkte in den Maßnahmenprogrammen sind:

- eine Reduzierung stofflicher Einträge und Belastungen aus der Landwirtschaft
- Reduzierung der Belastung durch Schadstoffe (Altlastensanierung)

Bei allen Überlegungen zur Verbesserung der Qualität des Grundwassers sind verschiedene Interessen und Belange (Nutzungskonkurrenzen) zu beachten.

Auch die technische und wirtschaftliche Umsetzung von Maßnahmen spielt eine kaum zu unterschätzende Rolle.

Fragestellungen zum Umgang mit Spurenstoffen und nicht relevanten Metaboliten finden derzeit in der EG-WRRL keine Berücksichtigung. Hier ergibt sich perspektivisch zwingender Handlungsbedarf.

Zur Verwirklichung des Zieles der EG-WRRL nach einer Verbesserung des Grundwassers nach Menge und Chemie wurden bisher große Anstrengungen unternommen, auch in Zukunft ist eine Fortführung und ggf. Verstärkung auf hohem Niveau erforderlich.

Bearbeiter: Dr. Rüdiger Wolter
E-Mail: ruediger.wolter@uba.de
Tel.: 0340 2103 2212; Fax: 0340 2104 2212
Redaktionsschluss: 11.11.2014

Die Belastung des Grundwassers mit Spurenstoffen in Deutschland

Der Begriff „Spurenstoffe“ ist sehr allgemein und umfasst prinzipiell alle Stoffe, die in sehr geringen Konzentrationen im Grundwasser anzutreffen sind. Spurenstoffe können natürliche anorganische und organische Stoffe sein, wie z.B. Schwermetalle und Huminsäuren aber auch vom Menschen hergestellte organische Verbindungen, wie zum Beispiel Pflanzenschutzmittel, Biozide, Arzneimittel, Flammenschutzmittel und vieler andere mehr.

Im Folgenden soll ausführlicher auf die Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel, deren relevante und nicht relevante Metaboliten sowie auf Arzneimittelfunde im Grundwasser eingegangen werden.

Seit ca. 25 Jahren wird die Belastung des Grundwassers durch Pflanzenschutzmittel (PSM) systematisch erfasst. Die Bundesländer messen regelmäßig an mehreren tausend Messstellen Pflanzenschutzmittel und deren Metaboliten. Etwa alle 4 Jahre erstellt der Ausschuss „Grundwasser und Wasserversorgung“ der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) einen Bericht über die PSM-Belastung des Grundwassers in Deutschland. Gegenwärtig wird der 4. Bericht erstellt, der den Zeitraum von 2009 bis 2012 abdeckt.

Für Pflanzenschutzmitteln veröffentlicht das BVL regelmäßig Daten über die Menge der bundesweit verkauften Substanzgruppen. Im Jahr 2013 lag die Menge der in Deutschland verkauften Pflanzen-

schutzmittelwirkstoffe bei rund 32.500 t. Den größten Anteil daran hatten mit ca. 18.000 t die Herbizide.

Betrachtet man die Entwicklung von Pflanzenschutzmittel-Funden im Grundwasser über den Zeitraum von 1990 bis 2012, so zeigt sich insgesamt eine deutliche Abnahme der Grundwasserbelastung (siehe Abb. 1). Wiesen im Zeitraum 1990 bis 1995 noch 9,7% aller untersuchter Grundwassermessstellen PSM-Gehalte von mehr als 0,1 µg/l auf, so waren es im Zeitraum 2009 bis 2012 nur noch 4,6% aller Messstellen. Auffällig ist allerdings auch, dass vom Betrachtungszeitraum 2006-2009 zum Zeitraum 2009-2012) der Anteil der belasteten Messstellen mit PSMgehalten größer 0,1 µg/l nicht abgenommen hat.

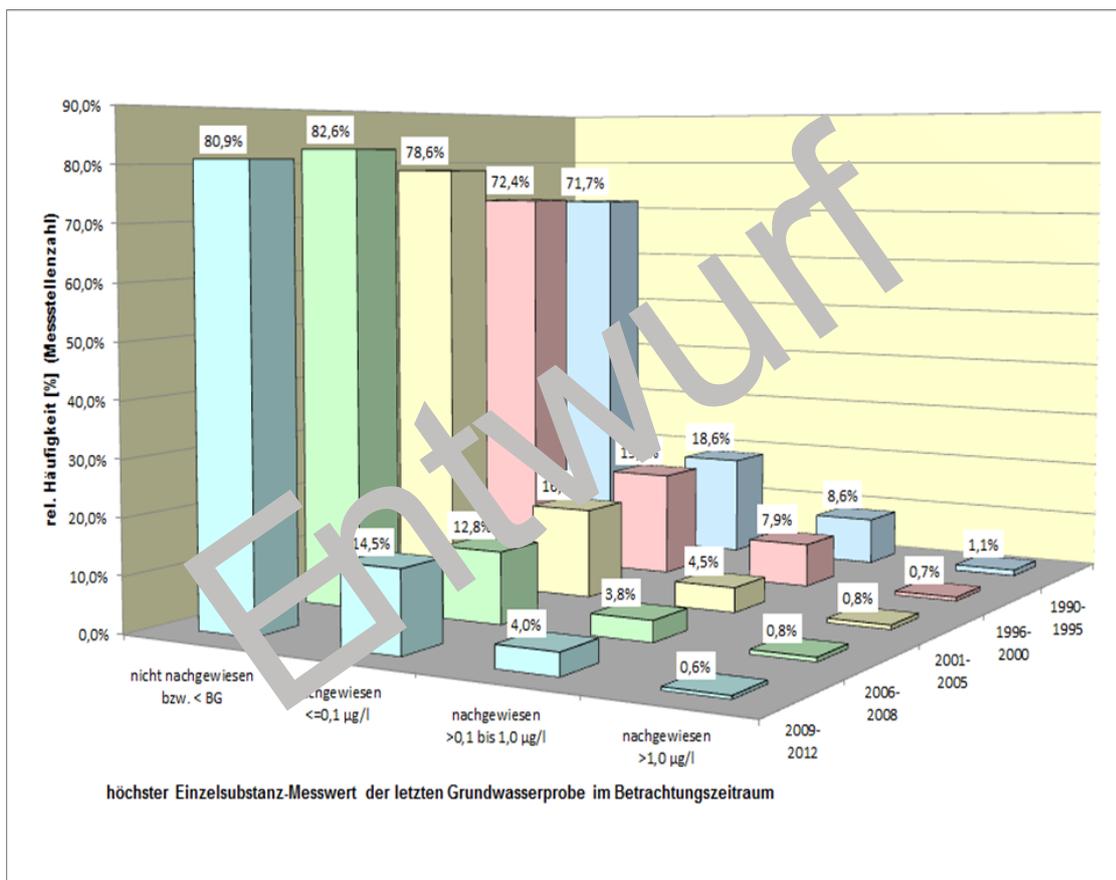


Abb. 1: Häufigkeitsverteilung der PSM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für verschiedene Zeiträume (Quelle: Entwurf des 4. LAWA PSM-Berichts – 2014)

Auch bei den Wirkstoffe/Metaboliten, die am häufigsten für die Überschreitung des Schwellenwertes verantwortlich sind, stehen nach wie vor die Stoffe Desethylatrazin, Atrazin, Bentazon, Simazin und Diuron auf den vorderen Rängen. Neu ist allerdings, dass von den 20 am häufigsten gefundenen Wirkstoffen noch 9 Wirkstoffe eine Zulassung besitzen. Im vorhergehenden Berichtszeitraum (2006-2008) waren es lediglich 5 Wirkstoffe, die eine Zulassung besaßen.

Bereits im letzten PSM-Bericht wurde auf Funde der sogenannten „nicht-relevanten Metaboliten“ hingewiesen. In der Zwischenzeit hat sich die Zahl der Messstellen an denen auch nrM untersucht worden sind, deutlich erhöht. Auch wenn die Ergebnisse noch nicht für alle Bundesländer repräsentativ sind, so ergibt sich bereits jetzt ein recht umfassender Überblick über das Auftreten von nrM im Grundwasser Deutschlands. Insgesamt werden an fast jeder zweiten von insgesamt 8.400 untersuchten Messstellen nicht-relevante Metaboliten gefunden. Die meisten Positivbefunde liegen mit 21,7 % im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 µg/l, weitere 10,5 % liegen über 1,0 µg/l. Konzentrationen über 10 µg/l treten an 30 Messstellen (0,4 %) auf (Abb. 2).

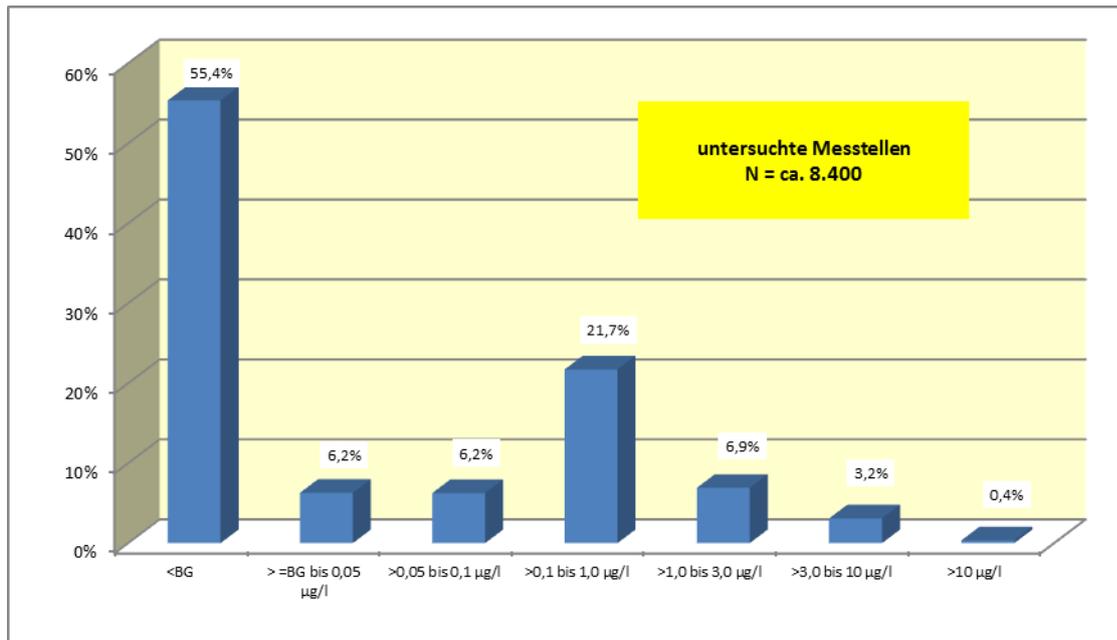


Abb. 2: Häufigkeitsverteilung der nrM-Befunde in oberflächennah verfilterten Messstellen im Grundwasser Deutschlands für den Zeitraum 2009 bis 2012 (Quelle: Entwurf des 4. LAWA PSM-Berichts – 2014)

Auch bei den nrM gibt es bestimmte Abbauprodukte, die sehr häufig im Grundwasser anzutreffen sind. Besonders häufig werden Desphenylchloridazon und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) gefunden. Dahinter folgen die Sulfonsäuren von Metazachlor, Metolachlor, Chlorthalonil und Dimethachlor, die Carbonsäuren von Metazachlor und Metolachlor, der Metabolit NOA 413173 von Metolachlor und ferner Methyldesphenylchloridazon.

Arzneimittel im Grundwasser

Seit vielen Jahren ist bekannt, dass auch Arzneimittel in unseren Gewässern auftreten. Eine umfassende Zusammenstellung von Arzneimittelfunden in Gewässern stammt von Bergmann et al. aus dem Jahr 2011.

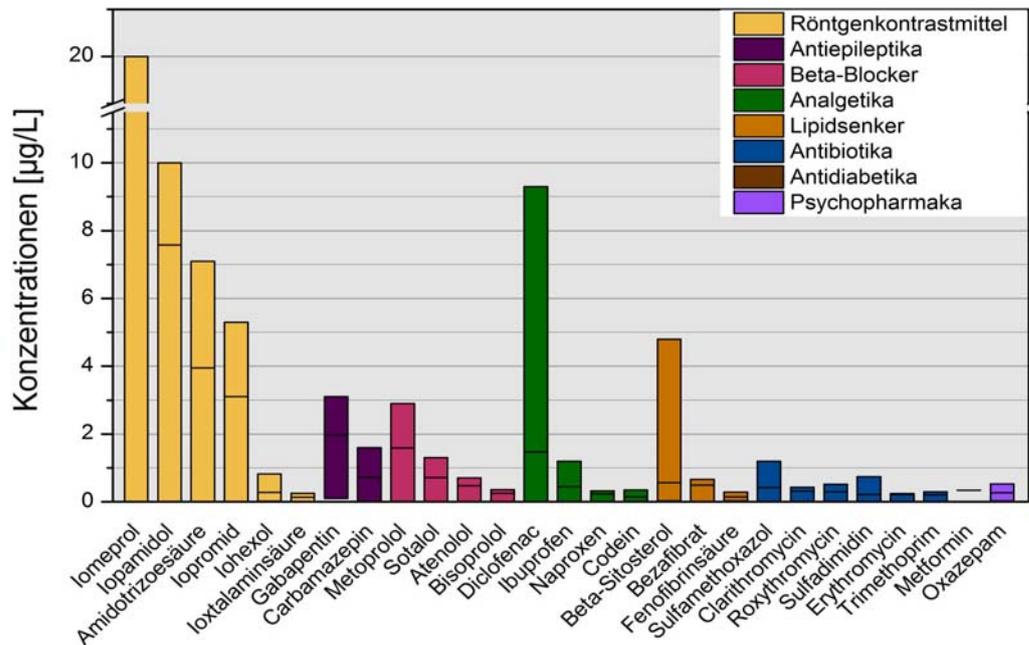


Abb. 3: Arzneimittelwirkstoffe, die in Konzentrationen über 0,1 µg/l in Oberflächengewässern gefunden wurden (Quelle: Bergmann et al. 2011)

Aus der Abbildung 3 lässt sich sehr gut ablesen, welche Arzneimittel incl. der Kontrastmittel besonders häufig bzw. in erhöhten Konzentrationen im Oberflächenwasser gefunden werden.

Für Grundwasser liegen weit weniger Messdaten als für die Oberflächengewässer vor. In den letzten Jahren werden aber von den Bundesländern deutlich mehr Untersuchungen auf Arzneimittel im Grundwasser durchgeführt. Im Jahr 2013 haben insgesamt 9 Bundesländer Grundwasser auf Arzneimittelrückstände untersucht. Das untersuchte Wirkungsspektrum, die Anzahl der untersuchten Messstellen und die Zielstellung der Messprogramme ist dabei sehr unterschiedlich. Insgesamt wurden 107 Einzelsubstanzen untersucht, von denen 30 Substanzen mindestens einmal in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze im Grundwasser nachgewiesen werden konnten. Am häufigsten gefunden wurden Carbamazepin, Amidotrizoesäure, Primidon, Pentox(i)nyllin, Clofibrinsäure, Iopamidol und Phenazon.

Auf welchen Wegen diese Stoffe ins Grundwasser gelangen, muss im Einzelfall geklärt werden. Im Forschungsvorhaben „Antibiotika und Antiparasitika im Grundwasser unter Standorten mit hoher Viehbesatzdichte“ (FKZ: 371123225) ist das UBA der Frage nachgegangen, ob bzw. in welchem Umfang der Einsatz von Arzneimitteln in der Tierhaltung zu einer Belastung des Grundwassers – und damit ggf. auch zu einer Belastung des Trinkwassers – führen kann. Ergebnis dieses Vorhabens war, dass eine Verlagerung von Tierarzneimitteln über den Boden in das Grundwasser relativ wenig wahrscheinlich – allerdings auch nicht völlig auszuschließen ist. Um verbliebene Fragen zu klären, wird das Vorhaben fortgesetzt.

Bearbeiter: Holger Rauch
E-Mail: Holger.Rauch@lhw.mlu.sachsen-anhalt.de
Tel.: 03491 4671-217; Fax: 03491 4671-223
Redaktionsschluss: 10.11.2014

Grundlagen der Grundwasserprobennahme

Zielstellung

Von einer Grundwasserprobe wird erwartet, dass in ihr die Konzentration, Verteilung, Bindungsform und Mobilität der Inhaltsstoffe möglichst genauso vorliegt, wie in dem betrachteten Untersuchungsgebiet. Diese Forderung ist bei einem Grundwasser in der Regel nicht zu erfüllen. Aber es kann durch geeignete Probennahmeverfahren und Qualitätssicherungsmaßnahmen gewährleistet werden, dass die entnommene Probe repräsentativ für den Betrachtungsraum ist.

In dem Beitrag soll ein Überblick über die Technik der Grundwasserprobennahme, basierend auf dem vom Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung entwickelten Merkblatt, gegeben werden.

Dabei werden unter anderem folgende Punkte diskutiert:

- Probennahme und Feldmessungen
- Probenvorbehandlung vor Ort
- Probentransport und Probeneingang ins Labor
- Protokollierung der Probennahme und Dokumentation

Inhalt

Die Probennahme ist der erste Teilschritt bei der Durchführung von chemischen und physikalischen Untersuchungen zur Ermittlung der Grundwasserbeschaffenheit und damit Teil der Analytik. Ziel der Probennahme muss es sein, eine für die Fragestellung repräsentative, d.h. möglichst unverfälschte Grundwasserprobe zu erhalten. Fehler die durch eine mangelhafte Probennahme, unsachgemäßen

Transport oder falsche Lagerung der Proben verursacht werden, sind nicht mehr zu korrigieren und sind in der Regel größer als der Analysenfehler.

Um eine repräsentative Grundwasserprobe zu gewinnen wird vorausgesetzt, dass

- die Funktionstüchtigkeit der Messstelle
- die örtliche Repräsentanz
- der Einsatz zweckmäßiger Probennahmegerätschaften und
- die ordnungsgemäße Probenübergabe an das Laboratorium

sichergestellt ist.

Es werden verschiedene Punkte der Vorbereitung und der Durchführung der Probennahme wie z.B.:

- Zusammenstellung der erforderlichen Probennahmetechnik und des Zubehörs
- Messstellenpässe, Probennahmeprotokolle und Probenbegleitscheine
- Messung von Wasserstand und Teufe sowie Aufbau der Grundwasserprobennahmetechnik
- Abpumpvorgang und Probennahmezeitpunkt

behandelt.

Während des Abpumpvorgangs sind das hydraulische Kriterium und das Beschaffenheitskriterium zu überwachen. Wenn beide Kriterien erfüllt sind, ist das optimale Abpumpvolumen für eine bestmögliche Repräsentativität der Grundwasserproben erreicht. Der Abpumpvorgang ist zu beenden und die Proben sind zu entnehmen. Werden die Kriterien an einer Messstelle nach einem vertretbaren Abpumpvolumen nicht erfüllt, muss ein messstellenspezifisches Kriterium für das Ende des Abpumpvorgangs festgelegt werden.

Das hydraulische Kriterium geht auf die Herkunft des geförderten Wassers ein und beinhaltet die Forderung nach einer Grundwasserprobe, in der kein Wasser enthalten sein darf, das sich vor dem Abpumpen in der Grundwassermessstelle oder im Ringraum aufgehalten hat. Das ist notwendig, weil an einer Grundwassermessstelle Prozesse ablaufen, die die Wasserbeschaffenheit ändern. Dazu gehören Adsorption und Desorption sowie chemische und biologische Reaktionen von Wasserinhaltsstoffen, die Sedimentation von Partikeln und vertikale Strömungen, die das natürliche System stören. Das hydraulische Kriterium wird auf das Filterrohr und die Filterschüttung bezogen und mit der Gleichung eines Kreiszyinders, multipliziert mit einem Faktor, abgeschätzt (DvWK 1997):

$$V = n \frac{\pi}{4} d_{BL}^2 l_F$$

V = Volumen

d_{BL} = Bohrlochdurchmesser

l_F = Filterlänge

n = Faktor (Empfehlung: $n \geq 1,5$)

Das Beschaffenheitskriterium fordert eine gleichbleibende Beschaffenheit des geförderten Grundwassers vor der Probennahme. Diese wird durch die Konstanz geeigneter Leitkenwerte wie elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt angezeigt.

Die Leitkenwerte sind konstant, wenn nach einem bestimmten, abgepumpten Wasservolumen (Bezugsvolumen) folgende Messwertunterschiede unterschritten werden:

elektrische Leitfähigkeit	$\pm 0,5 \%$
Temperatur	$\pm 0,1 \text{ K}$
pH-Wert	$\pm 0,1$
Sauerstoffkonzentration	$\pm 0,1 \text{ mg/l}$

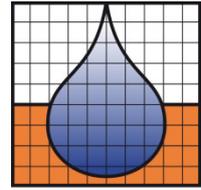
Im weiteren wird in dem Vortrag auf

- die Dokumentation der Probennahme
- den Transport und die Lagerung der Proben sowie auf die Probenübergabe
- mögliche Fehlerquellen bei der Probennahme und
- Maßnahmen zur Qualitätssicherung

eingegangen.

Zusammenfassung

Der eigentliche Analysengang mündet heutzutage mit der vorhandenen hochempfindlichen Technik bei entsprechend verantwortungsvoller Arbeit des Analytikers in Messergebnissen mit sehr hoher Genauigkeit. Der größte Anteil des Fehlers eines Analysenergebnisses liegt erfahrungsgemäß in den Bereichen Probennahme und Probenaufbereitung. Dazu wird in dem Beitrag dargestellt, welche Anforderungen an eine „repräsentative Grundwasserprobennahme“ gestellt werden, um diesen Fehleranteil zu minimieren.



BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH, Dresden

Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden

Internet: www.bgd-gmbh.de

Bearbeiter: Dr. Claus Nitsche
E-Mail: cnitsche@bgd-gmbh.de
Tel.: 0351 438 99 030; Fax: 0351 438 99 039
Redaktionsschluss: 17.09.14

Organisation und Anforderungen an die qualitätsgerechte Grundwasserprobennahme

Die Grundwasserüberwachung erfordert den Übergang von einem informationsorientierten zu einem entscheidungsorientierten, prozessbezogenen Monitoring. Dadurch wird gewährleistet, dass die Ableitung von Entscheidungen in Abhängigkeit der erhaltenen Informationen, insbesondere der sich ergebenden Soll-Ist-Abweichungen bzw. der Erfolgskontrollbewertung erfolgt. Um die hierfür erforderliche Qualitätssicherung und einheitliche Handlungsweise zu gewährleisten, sind prüffähige Qualitätssicherungsmaßnahmen erforderlich, die Bestandteil der Leistungsbeschreibung mit Leistungsverzeichnis sein müssen. Die darin für die Grundwasserprobennahme und –analytik zu beschreibenden Prüfkriterien müssen verbindlich und erreichbar sein. Von wesentlicher Bedeutung sind die Verfahrensweisen zur Behandlung von Abweichungen.

Die LMBV mbH verfügt seit 2000 über das Merkblatt "Montanhydrologisches Monitoring in der LMBV mbH" (MHM). Dieses wird kontinuierlich, im Sinne eines Werkstandards, weiter entwickelt. Von besonderer Bedeutung sind die darin enthaltenen Leistungsbeschreibungen mit Leistungsverzeichnissen, die erstmals die Prüfkriterien der Probennahme und Analytik sowie eine Verfahrensweise zur Behandlung von Abweichungen beinhalten.

Nach ca. 13 Jahren praktischer Anwendung ist festzustellen, dass sehr belastbare Monitoringergebnisse erzielt wurden. Dies bildete die Grundlage dafür, dass die im MHM enthaltenen Qualitätssicherungsmaßnahmen in die nachfolgend aufgelisteten aktuellen bundesdeutschen Regelwerke übernommen wurden:

- DVGW-Arbeitsblatt W 108/2003 "Messnetze zur Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit in Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen"
- DVGW-Arbeitsblatt W 112/2011 „Grundlagen der Grundwasserprobennahme“
- DVGW-Arbeitsblatt W 129/2011 „Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen“
- BWK-Merkblatt Nr. 5: "Erarbeitung von Leistungsbeschreibungen und Leistungsverzeichnissen zur Grundwasserprobennahme bei Altlasten im Lockergestein" (2014)

Auf der Basis des MHM werden an 12.000 Messstellen knapp 100.000 Grundwasserstandsmessungen jährlich durchgeführt. Die dabei erzielten Informationen werden u.a. für die Alterungsfeststellung (Regenerierungsnotwendigkeit) der Grundwassermessstellen verwendet.

Im Vortrag werden die Erfahrungen an praktischen Beispielen des Sanierungsbergbaus in Mitteldeutschland und in der Lausitz sowie von Ökologischen Großprojekten vorgestellt. Im Mittelpunkt stehen dabei die Anforderungen an eine Qualitätssicherung im Bereich des prozessbezogenen, entscheidungsorientierten Grundwassermonitorings sowie die daraus resultierenden Konsequenzen. Deren Umsetzung und Kontrolle ermöglichen einen erheblichen Qualitätsgewinn für eine belastbare, verhältnismäßige und angemessene Entscheidungsfindung.

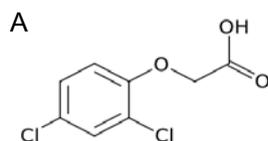
Bearbeiter: Moana Engelke, Dr. Helen Stahnke, Tina Ziegler
E-Mail: moana.engelke@landeslabor-bbb.de
Tel.: 0335 560-3446; Fax: 0335 560-3445
Redaktionsschluss: 28.10.2014

Monitoring von Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten im Grundwasser – Entwicklung der Analytik und Anforderungen an die Probennahme

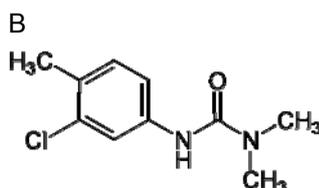
Die Untersuchungen im Rahmen der Landesmessnetze zur Grundwasserbeschaffenheit erfolgen im Land Brandenburg in ein bis zwei Kampagnen pro Jahr. Das Monitoringprogramm für Pflanzenschutzmittel (PSM) ist ein wichtiger Bestandteil zur Überwachung der Grundwasserqualität. Aufgrund ihrer Relevanz in der Umwelt sind u. a. die Stoffgruppen Phenoxycarbonsäuren (PCS), Phenylharnstoffe (PHS), Triazine und deren Metaboliten Bestandteile des Untersuchungsumfanges. Die entsprechenden Einzelstoffe werden fast ausschließlich als Herbizide im Freiland angewendet, weisen häufig nur eine geringe Bindung an Bodenpartikel auf und gelangen über Versickerung in das Grundwasser. Um eine Anreicherung in der Umwelt zu minimieren und die Gesundheit von Anwendern und anderen Personen (z. B. Konsumenten der Anbaukulturen) zu schützen, unterliegt die Ausbringung von PSM festgelegten Anwendungsbestimmungen.

In den nachfolgenden Abbildungen wird jeweils ein Vertreter der genannten Stoffgruppen als Strukturformel abgebildet:

Phenoxycarbonsäuren



Phenylharnstoffe



Triazine

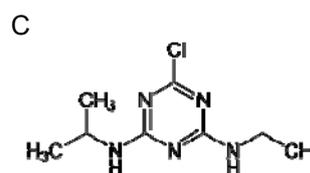


Abb. 1 Strukturen typischer Vertreter der Phenoxycarbonsäuren, Phenylharnstoffe und Triazine
A: 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), B: Chlorthaluron, C: Atrazin

Für die Grundwasserprobennahme ergeben sich besondere Anforderungen, um die Verteilung von PSM in einem Grundwasserleiter richtig lokalisieren und bewerten zu können. Dazu ist es insbesondere wichtig, einen stabilen Volumenstrom aus dem Grundwasserleiter zu fördern, um eine repräsentative Probe entnehmen zu können. Ist dies nicht gewährleistet, können unrealistische Befunde auftreten, die keine belastbare Aussage zur Beschaffenheit des Wasserkörpers bezüglich der organischen Spurenverunreinigungen zulassen.

In unserem Labor erfolgt die Probennahme an den Grundwassermessstellen mit einer MP1-Pumpe. Für die Bestimmung von Phenoxy-carbonsäuren, Phenylharnstoffen und Triazinen werden gereinigte, mit Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) konservierte 1l-Braunglas-Flaschen luftblasenfrei mit der Wasserprobe befüllt.

Bei den Phenoxy-carbonsäuren wird als Analysenverfahren eine gaschromatografische Trennung mit anschließender massenspektrometrischer Detektion (GC-MS/MS) verwendet. Dazu ist es notwendig, aus der 1l-Wasserprobe mit Hilfe einer Festphasenextraktion (SPE) eine Messlösung herzustellen, die keine Wasserspuren mehr enthält und in einem Lösungsmittel aufgenommen sein muss. Diese Art der Extraktion dient der Anreicherung der Phenoxy-carbonsäuren, um sehr geringe Konzentrationen im Grundwasser nachweisen zu können. Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit müssen die Proben vor der Analyse derivatisiert werden.



Abb. 2: Festphasenextraktion für PCS



Abb. 3: GC-MS/MS-System

Die Untersuchung der Grundwasserproben auf Phenylharnstoffe, Triazine und deren Metaboliten erfolgt mittels Flüssigchromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Im Unterschied zum GC-MS/MS-Verfahren können die Proben ohne vorherige Derivatisierung und in vielen Fällen auch ohne Anreicherung direkt in das Gerät injiziert werden. Zusätzlich steht ein Online-SPE-System zur automatischen Anreicherung von Proben zur Verfügung.

Für eine quantitative Auswertung der Analyseergebnisse ist es notwendig, die Messsysteme regelmäßig zu kalibrieren und die Funktionsfähigkeit der Geräte über Kontrollproben zu überprüfen. Zur Stoffidentifikation und sicheren Angabe der Analytkonzentration im Grundwasser stehen zu jeder detektierten Substanz ein Chromatogramm und ein Massenspektrum zur Verfügung.

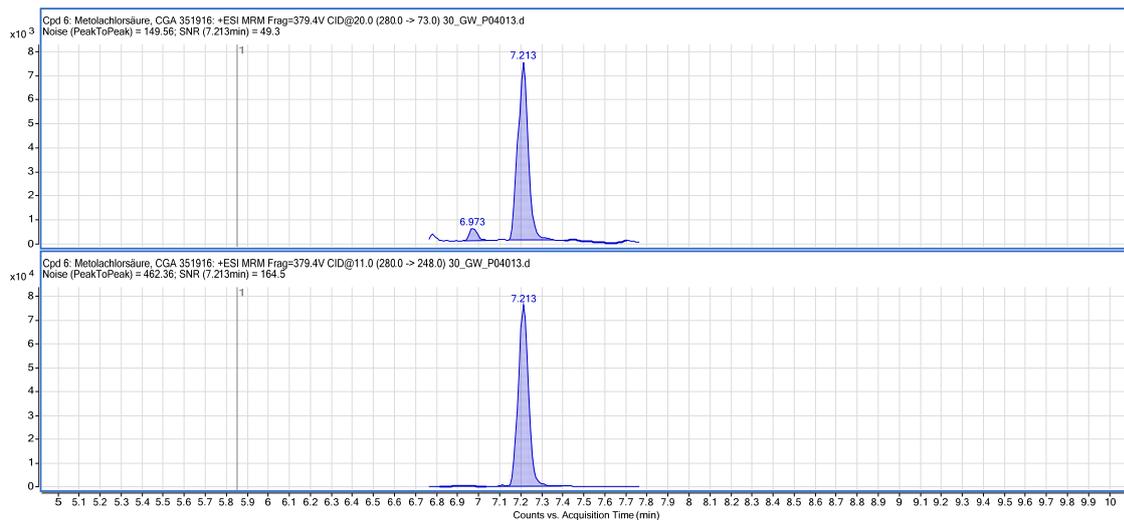


Abb. 4: Extrahierte Ionenchromatogramme zweier charakteristischer Massenübergänge des PSM-Metaboliten „Metolachlorsäure“ detektiert in einer Grundwasserprobe

Die vorgestellten Techniken GC-MS/MS und LC-MS/MS sind als Analysenverfahren für die beiden Stoffgruppen einsetzbar und bieten eine entsprechende Empfindlichkeit, um auch geringste Konzentrationen nachzuweisen. Die LC-MS/MS bietet den Vorteil, Wasserproben direkt in das Analysensystem injizieren zu können. Aufwendige Anreicherungsschritte können somit eingespart werden und das für die Analyse notwendige Probenvolumen wird deutlich reduziert. Die Dauer einer qualifizierten Grundwasserprobennahme wird dadurch allerdings nicht erheblich verkürzt.

Bearbeiter: Karin Kuhn
E-Mail: karin.kuhn@smul.sachsen.de
Tel.: 0351 8928-4400; Fax: 0351 8928-4099
Redaktionsschluss: 01.11.2014

Das Handbuch Grundwasserbeobachtung Stand und Ausblick

An den qualitätsgerechten Bau und Ausbau sowie den Betrieb von Grundwassermessstellen werden durch die Landesbehörden besonders hohe Anforderungen gestellt, da auf der Basis von Stands- und Beschaffenheitsdaten aus diesen Grundwassermessstellen langjährige Aussagen für die Gewässerkunde bzw. die hydrologischen Landzeitdatenspeicher gemäß der Landeswassergesetze gewonnen werden müssen. Ferner müssen zuverlässige und flächendeckende Aussagen für die Maßnahmen- und Bewirtschaftungsplanung gemäß der europäischen bzw. nationalen Wasserpolitik abgeleitet werden.

Im Jahre 2000 wurde unter Federführung des Freistaates Sachsen der Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung ins Leben gerufen. Dem Arbeitskreis traten zunächst das Land Sachsen-Anhalt und das Umweltforschungszentrum Leipzig Halle –ufz- (jetzt Helmholtzzentrum für Umweltforschung) bei. Im Jahre 2005 trat das Land Brandenburg dem Arbeitskreis bei und seit 2011 ist auch das Land Berlin im Arbeitskreis vertreten. Dieser Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung hat sich zum Ziel gesetzt, gemeinsame technische Standards und Elemente der Qualitätssicherung der Grundwasserbeobachtung zu erarbeiten und in einem entsprechenden Handbuch zusammenzufassen. Das Merkblatt „Grundwasserprobennahme“ (2003) war das erste gemeinsame Werk. Ab Jahre 2004 wurden weitere Merkblätter des Handbuches im Rahmen der Schriftenreihe „Materialien zur Wasserwirtschaft“ konzipiert und umgesetzt. Darunter fielen Themen wie rechtliche Grundlagen, Bau und Rückbau von Grundwassermessstellen, Behandlung kontaminierter Grundwässer bei der Probennahme, Funktionsfähigkeitsprüfungen und Datenerfassung/-sicherung. Alle Themen bzw. Kapitel des Handbuches sollten dabei als gesondert verwendbare Merkblätter sukzessive und je nach Arbeitsfortschritt erscheinen. Jedes

Mitgliedsbundesland kann diese Merkblätter in der jeweils eigenen Schriftenreihe des Bundeslandes unter Hinweis auf den Arbeitskreis selbst publizieren. Bislang sind drei Merkblätter vom Arbeitskreis herausgegeben worden:

- Grundwasserprobennahme (2003)
- Bau von Grundwassermessstellen (2012)
- Rückbau von Grundwassermessstellen (2009)

Die Merkblätter sind jeweils so konzipiert, dass sie den aktuellen und anerkannten Stand der Technik aus sonstigen Regelwerken z.B. des DVGW oder des BWK reflektieren, zusammenfassen und wo erforderlich spezifizieren. Dort, wo spezielle Bedingungen aus den Landesmessnetzen zu beachten sind, wird auf diese gesondert eingegangen. Insbesondere betrifft dies z.B. Sonderformen von Messstellen, die im übrigen wasserwirtschaftlichen Regeluntersuchungs- oder Forschungsbetrieb nicht oder kaum vorkommen. Besonderen Wert wird auch auf praktisch handhabbare und weiter zu empfehlende Formblätter und Mustertexte gelegt (z.B. Messstellenpass oder Musterleistungsbeschreibungen und Musterleistungsverzeichnis zum Bau von GWM). Für die Landeseinrichtungen der jeweiligen Länder, die die Grundwassermessstellen errichten und betreiben haben diese Merkblätter den Charakter einer „Betriebsvorschrift“, insbesondere zur Qualitätssicherung des Messbetriebs. Alle Merkblätter sind kostenlos im Internet auf der homepage des Arbeitskreises Grundwasserbeobachtung verfügbar: <http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/wasser/10828.htm> bzw. www.grundwasser.sachsen.de → Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung, auf der auch alle sonstigen Informationen zum Arbeitskreis und Tagungsunterlagen zu finden sind.

Bearbeiter: Dr. Heide Stein, PD Dr. Hans Jürgen Hahn
E-Mail: stein@groundwaterecology.de, hjhahn@groundwaterecology.de
Tel.: 06341 280-31256/06341 06341 280-31590 Fax: 06341 280-31591
Redaktionsschluss: 01.11.2014

Faunistische Charakterisierung von Grundwässern und Tierschau mit lebenden Grundwasserorganismen

Einleitung

Im Grundwasser ist es stockdunkel. Photosynthese, mit deren Hilfe die grünen Pflanzen an der Erdoberfläche organisches Material aus totem Kohlendioxid aufbauen, findet nicht statt: Das Leben im Grundwasser lebt deshalb von dem, was von oben eingetragen wird. Auf dem Weg dorthin wird das organische Material allerdings zunehmend von Bakterien und Tieren abgebaut. Unten kommt noch etwas an. Wer im Grundwasser überleben will, muss deshalb ein Hungerkünstler sein, der mit einem Minimum an Nahrung auskommt. Grundwassertiere können das. Ihre Anpassung an das Leben im Untergrund besteht vor allem darin, zu sparen: ihr Stoffwechsel ist reduziert, ihre Fortpflanzungsrate sehr niedrig. Augen- und Pigmente fehlen. Dafür werden sie sehr alt. Bis zu fünfzehn Jahre haben Höhlenasseln im Aquarium überlebt.

Die Lebensgemeinschaften des Grundwassers werden also in hohem Maße durch die Stärke des Oberflächeneintrags geprägt. Entlang des Oberflächenwasser-Grundwasser-Gradienten finden sich entsprechende Arten und Gemeinschaften. Diese besondere Eigenart der Grundwasserorganismen lässt sich für die Bewertung und Charakterisierung von Grundwässern nutzen: Die Tiere zeigen die Stärke des Oberflächeneinflusses und damit die Vulnerabilität der Grundwässer an.

Grundwasserabsenkung und Naturschutz

Trinkwassergewinnung führt gerade in Feuchtgebieten häufig zu Interessenkonflikten mit dem Naturschutz. Die Entnahme kann Absenkungstrichter verursachen, die die Feuchtgebiete nachteilig beeinflussen. Benötigt werden Frühwarnsysteme, also Indikatoren, die solche Veränderungen rechtzeitig anzeigen. Grundwassertiere eignen sich sehr gut dafür, da Grundwasserabsenkungen den Nahrungshaushalt in den Böden und im Grundwasser verändern.

Uferfiltration

Bei der Entstehung des Uferfiltrates aus Fluss- oder Seewasser bilden sich z.T. sehr steile Gradienten aus, entlang deren die Umwandlung von Oberflächen- zu Grundwasser zu beobachten ist. Wunsch der Wasserversorgung sind nahrungs-(Kohlenstoff)-arme, saubere Wässer, die gut gegen Oberflächeneintrag abgeschirmt sind. Anhand der Fauna lässt sich die Situation sehr gut beurteilen.

Oberflächenwassereintrag in Quellen

Die Schüttung von Quellen setzt sich aus Wässern unterschiedlicher und im Jahresverlauf wechselnder Herkunft zusammen: Oberflächenwasser, Zwischenabfluss und unterschiedliche Grundwässer sind daran beteiligt. Wegen des Oberflächenwasseranteils stellen Quellen eine echte Herausforderung für die Qualitätssicherung dar. Mit modernen Isotopentechniken lässt sich der Niederschlagsanteil am Abfluss quantitativ ermitteln. Auch die Mikrobiologie zeigt, ob ein signifikanter Oberflächenkontakt besteht. Ein eindeutiges, sehr differenziertes Bild liefert die Fauna, die sehr stark mit den Isotopenbefunden korreliert ist.

Herkunft des Wassers

Die verschiedenen Grundwasserleiter sind in der Regel sehr stark voneinander getrennt. Ein Austausch zwischen den jeweils dort lebenden Tieren findet kaum statt. Deshalb kann man anhand der Fauna, z.B. bei Quellen, erkennen, ob das Wasser nur einem Leiter entstammt oder von unterschiedlichen Aquiferen gespeist wird: Unterscheidet sich die Fauna benachbarter Quellen deutlich voneinander, ist von unterschiedlichen (unterirdischen) Einzugsgebieten auszugehen.

Referenzen – was ist natürlich?

Wenn man weiß, was natürlich ist, lassen sich Abweichungen davon erkennen und als Grundlage für die Bewertung nutzen. Für das Grundwasser lässt sich seit kurzem mit einer einfachen Methode ermitteln, ob es sich jeweils um einen natürlichen oder einen „gestressten“ Lebensraum handelt, der von der Referenz abweicht. Das Verfahren ist einfach und nach gegenwärtigem Kenntnisstand zuverlässig

Tierschau mit lebenden Grundwasserorganismen

Das Grundwasser ist ein reich besiedelter Lebensraum. Anders als selbst noch von vielen Fachleuten angenommen, leben im Grundwasser nicht nur Bakterien, sondern auch zahlreiche Tiere. Die meisten davon sind Krebse. Flohkrebse, Asseln, Hüpferlinge, Muschel- und Brunnenkrebse findet man fast überall im Grundwasser, aber auch Faden- und Borstenwürmer, Schnecken und Muscheln. Das bekannteste Grundwassertier ist der Grottenolm, der in den Höhlengewässern des ehemaligen Jugos-

lawien lebt. Mit einer Kamera werden die Tiere des Landauer Grundwasserzoos direkt auf die Leinwand projiziert und können lebend beobachtet werden.

	
Fugro Consult GmbH Wolfener Straße 36U, 12681 Berlin Internet: www.fugro.de	LBGR Brandenburg Inselstraße 26, 03046 Cottbus www.lbgr.brandenburg.de
<hr/>	
Bearbeiter: Dr. Falk Bednorz, Dietmar Brose E-Mail: f.bednorz@fugro.de , dietmar.brose@lbgr.brandenburg.de Tel.: 030 93651-403, 0355 48640160 Redaktionsschluss: 07.11.2014	

Ergebnisse der Altersbestimmung von Grundwässern in Brandenburg

1- Grundlagen der Altersbestimmung:

Für die hydrogeologische Interpretation werden die natürlichen Unterschiede der Isotopenkonzentration / -aktivität im Grundwasserkreislauf analysiert. Diese Unterschiede werden durch Ort, Zeit und Intensität des Eintrittes in das Grundwasser sowie der Isotopenfraktionierung bei thermodynamischen Prozessen und dem radioaktiven Zerfall bestimmt.

Bei den isotopenhydrogeologischen Untersuchungsmethoden spielen stabile und radioaktive Isotope gleichermaßen eine Rolle. Dabei werden Unterschiede in der Isotopen - Output -Konzentration bzw. - Aktivität in Wässern bewertet.

Diese werden in Abhängigkeit von Ort, Zeit und Intensität des Eintritts in die Hydrosphäre und von Zerfalls- und Wechselwirkungsprozessen betrachtet (siehe Abb. 1).

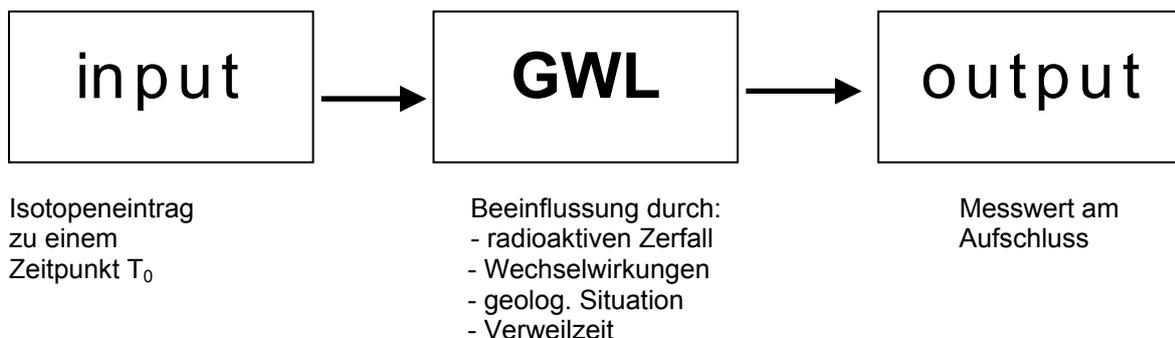


Abb. 1 Grundschemata zur Verweilzeitbestimmung im Grundwasser.

Einen besonderen Platz nehmen dabei die wassermolekülinternen Isotope ^3H , ^2H und ^{18}O ein, da sie die Bewegung des Wassers an sich nachvollziehen und die Möglichkeit bieten, eine maximale potentielle Stoffmigration zu simulieren. Sie haben somit günstigste Tracereigenschaften:

- Sie folgen der Bewegung des Wassers.
- Sie werden nicht durch irreversible Sorption und durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge fixiert.
- Sie verändern nicht die physikalischen Eigenschaften des Wassers.
- Sie haben eine genügend lange Lebensdauer.
- Sie sind auch in großer Verdünnung nachweisbar.

2- Spezifische Eigenschaften der Isotope und deren Verwendung in der Hydrogeologie

Tritium [^3H]: Halbwertszeit = 12,43 a, zerfällt unter Abgabe von β - Strahlen in das stabile ^3He .
Einheit - T.E. (Tritiumeinheiten) oder T.R. (tritium ratio) (1 T.E. = 0,12 Bq/kg Wasser).
Verweilzeitbestimmung bis ca. 70 a

Für die isotopehydrogeologische Bewertung spielen 2 genetische Ursachen eine Rolle:

- 1.) der natürlich - kosmogene Eintrag mit einem Jahresmittel von ca. 5 T.E.
- 2.) der anthropogen verursachte Tritiumeintrag durch vorwiegend überirdische Kernwaffentests seit 1953 und durch Kernkraftwerke / Aufbereitungsanlagen.

Seit 1963 nimmt die Tritiumaktivität im Zusammenhang mit dem Teststoppabkommen wieder ab. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass der Aktivitätslevel den ursprünglichen Stand aufgrund der genannten Kernkraftwerke und Aufbereitungsanlagen erreichen wird. Die Differenz zum Ausgangszustand nimmt jedoch weiter ab und somit steigen die Ansprüche an den laborativen Nachweis und die Interpretation. Deshalb ist es sinnvoll Tritium mit ^3He , ^{85}Kr oder ggf. FCKW zu kombinieren. Die Verweilzeitbestimmung erfolgt über verschiedene Modellansätze, z.B. Piston-Flow-Modell, Exponentialmodell u.a.

Kohlenstoff-14 [^{14}C]: Halbwertszeit = 5730 a
Einheit - $\%_{\text{modern}}$ oder pmc
Verweilzeitbestimmung 1000 bis max. 70000 a

^{14}C ist ebenfalls ein Radionuklid und entsteht durch den Einfang thermischer Neutronen durch das Element ^{14}N . 100 pmc entsprechen der spezifischen ^{14}C -Aktivität in Holz von 1950 mit 0,226 Bq/g Kohlenstoff. Im Gegensatz zu Tritium wurde die ^{14}C -Aktivität im atmosphärischen CO_2 und damit auch im Pflanzen- und Boden- CO_2 durch Atomtests lediglich verdoppelt. 1964 lag die ^{14}C -Aktivität in der Atmosphäre somit bei 200 %-modern.

Kohlenstoff-13 [^{13}C]: stabiles Isotop
Einheit - ‰

$\delta^{13}\text{C}$ ist ein stabiles Isotop und im natürlichen Kohlenstoff zu 1,12 % enthalten. Als Standard gilt dabei das CO_2 des PDB (= Belemnella - Standard aus der PD - Formation). Die Messung erfolgt massenspektrometrisch und der Messwert wird am Standard verglichen.

Durch eine Reihe von Isotopieffekten sind bei einer isotopehydrogeologischen Auswertung die verschiedenen natürlichen Variationsbereiche von ^{13}C in den beteiligten Teilreservoirs des Kohlenstoffkreislaufes nutzbar.

^{13}C spielt ebenfalls bei der Ermittlung der ^{14}C - Anfangsgehalte und bei der Bewertung der von Abbauprozessen bei Kohlenwasserstoffen im Grundwasser eine Rolle.

Heliumisotope [$^3\text{He}/^4\text{He}$]: stabiles Isotop

Im Vergleich zur alleinigen Datierung des Grundwassers mit Tritium lassen sich zusammen mit dessen Tochternuklid Helium-3 genauere und belastbarere Ergebnisse erzielen.

Da die alleinige Bestimmung und Auswertung von Tritiumanalysen insbesondere von Erstmalsbeprobungen zunehmend Unsicherheiten unterliegt, wird das Zerfallsprodukt ^3He in die Bestimmungen integriert.

Damit lässt sich eine genauere Datierung des Grundwassers als bisher bis zurück in die 1950er Jahre durchführen.

Die Methode funktioniert auf Grundlage des Piston-Flow-Modells, das sich für die in den vergangenen Jahren beprobten Messstellen und Brunnen als plausibler Modellansatz bewährt hat.

Weil man bei der Helium-Tritium-Methode nur das Verhältnis dieses Nuklidpaares benutzt, ist man von der Variation des Tritiumeintrags unabhängig.

Durch die Analyse weiterer Edelgasisotope, speziell ^4He , gewinnt man Informationen über Alter auf Zeitskalen von ~ 100 a – 1.000.000 a. Nach Literaturangaben sollen diese Alter z.T. verlässlicher sein als Altersdatierung nach ^{14}C . Dies wurde weltweit jedoch noch nicht hinreichend nachgewiesen.

Deuterium [^2H] und Sauerstoff-18 [^{18}O]:

stabile Isotope

Einheit - ‰

Der Anteil beider stabiler Isotope verändert sich durch Isotopenfraktionierung bei Phasenübergängen

von fest-flüssig-gasförmig, z.B. Wasserdampf – Wasser – Eis/Schnee.

Durch Verdunstung und Kondensation entsteht im Wasserkreislauf eine charakteristische Markierung

im Regen, Grund- und Oberflächenwasser [$^2\text{H}/^1\text{H}$ ($\delta^2\text{H}$)- Deuterium und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) - Sauerstoff-18.

Genutzt werden spezielle Effekte bei der Fraktionierung – z.B. Kontinentaleffekte, Höheneffekte und Temperatureffekte.

Diese Isotope werden u.a. genutzt um Eindunstungswässer oder eiszeitliche Wässer zu identifizieren bzw. abzugrenzen.

Für die Verweilzeitbestimmung in Grundwässern werden darüber hinaus die Isotope ^{85}Kr , ^{39}Ar , ^{15}N u.a. sowie die anthropogenen Stoffgruppen FCKW [F11, F12, F113] und Schwefelhexafluorid [SF_6] genutzt.

3- Drei Beispiele aus Brandenburg:

3.1 WF Gühlen

Durch das Wasserwerk Lindow-Gühlen wird für die Trinkwassergewinnung ein tiefes bedecktes Grundwasserstockwerk genutzt, das sich aus elster- bis saalekaltzeitlichen Sanden zusammensetzt. Diese Grundwasserlagerstätte wird von einem 32 m bis 70 m mächtigen Grundwasserstauerkomplex (GW-Hemmer) aus saalekaltzeitlichen glazilimnischen Bildungen und Geschiebemergeln überlagert, der eine hydraulische Barriere zu den darüber liegenden weichselkaltzeitlichen Schmelzwassersanden bildet. Im Rahmen der Hydrogeologischen Dargebotserkundung Lindow-Gühlen 1993 konnte der Nachweis eines einheitlichen, im gleichen Niveau ausgebildeten, durchgehend verbreiteten Grundwasserleiters im Einzugsgebiet der Wasserfassung nicht erbracht werden. Dieser Tatsache geschuldet, sind die Förderbrunnen des Wasserwerkes selbst in unterschiedlichen Niveaus ausgebaut. Die Wasserfassung befindet sich am Rand einer quartären Ausräumungszone (QAZ), aus dieser Rinnenrandposition resultieren die z. T. stark steilstehenden Schichtenfolgen im Betrachtungsraum. Über den Rinnenrand erfolgt zudem die Intrusion salinärer Tiefenwässer, die eine Qualitätsbeeinträchtigung des durch die Brunnen des Wasserwerkes Lindow-Gühlen geförderten Grundwassers bewirken. In allen Brunnen ist aufgrund der hydrogeochemisch-genetischen Befunde die Intrusion salinärer Tiefenwässer mit jeweils unterschiedlichen Anteilen deutlich erkennbar. Mit dem Genesemodell des LBGR wurden die Speisungsanteile des geförderten Grundwassers identifiziert und diese mit Isotopenuntersuchungen zur Verweilzeitbestimmung abgeglichen. Untersucht wurden ^{18}O , D, T/He $^{14}\text{C}/^4\text{He}$ [UFZ Halle/Leipzig, Universität Bremen]. Das Ziel der Arbeiten bestand darin, die Trinkwasserversorgung aus dieser Wasserfassung mittels einer Betriebsempfehlung für die Fahrweise der Brunnen langfristig sicherzustellen.

3.2 WF Mildenberg

Die Wasserfassung Mildenberg liegt ca. 70 km nördlich von Berlin. Die Brunnenfilter dieser Wasserfassung sind im bedeckten Grundwasserleiter bei ca. 50 m unter Geländeoberkante ausgebaut. Die Grundwasser-Anströmung erfolgt aus westlicher Richtung. Im Rahmen der Neuausweisung der Schutzzonen war zu klären, inwieweit der unmittelbar an der Wasserfassung gelegene See (ehem. Tonstich) speisungswirksam wird und in die Schutzzone integriert werden muss. Dazu wurden Wasserproben sowohl aus den Brunnen als auch aus dem See entnommen, um Altersbestimmungen (untersucht wurden ^{18}O , D, T/He $^{14}\text{C}/^4\text{He}$) vorzunehmen und die Speisungsanteile zu identifizieren. Die Ergebnisse zeigten erhebliche Unterschiede bei den stabilen Isotopen von Brunnen und See bei ^{18}O (-8,45‰ zu -1,66 ‰) und bei D (-59,9‰ zu -26,5 ‰), so dass die Wässer von der Genese her nicht identisch sein können und ein Zufluss aus dem See in den Grundwasserleiter ausgeschlossen werden konnte (kein Uferfiltrat). Außerdem ergaben die Untersuchung von T/He bei den Brunnenwässern ein Alter von 35 bis 50 Jahren, was genetisch einer älteren Grundwasserneubildung und keinesfalls einem Seewasser entspricht. Somit ist belegt, dass der See für die Wasserfassung Mildenberg nicht speisungswirksam ist und somit nicht in der Schutzzone einbezogen werden muss.

3.3 WF Schönfeld

Die Brunnen der Wasserfassung Schönfeld sind in einem weichselkaltzeitlichen Grundwasserleiter in einer Teufe von ca. 20 bis 30 m ausgebaut. Den hangenden Grundwassergeringleiter bildet der Geschiebemergel der Weichsel 2 - Vereisung, im Liegenden wurde der Weichsel 1 Geschiebemergel erbohrt. 2012 wurden im Reinwasser des Wasserwerkes Urangehalte gemessen, die dauerhaft den Grenzwert der TVO überschreiten. Auf Anfrage der Umweltbehörden des Landes war zu klären, ob diese geogenen oder anthropogenen Ursprungs sind. Daraufhin wurden vom LBGR Isotopenuntersuchungen zur Altersbestimmung veranlasst, um Aussagen zu den Verweilzeiten des im WW Schönfeld geförderten Grundwassers treffen zu können und um diese Ergebnisse mit den hydrogeochemisch-genetischen Befunden des Genesemodells des LBGR abzugleichen. Das Ziel bestand in der Identifizierung der Speisungsanteile, entweder in Form von Liegendspeisung mit geogenem Potenzial und/oder GW-Neubildung mit Stoffeinträgen. Dazu wurden u. a. T/He, $^{14}\text{C}/^4\text{He}$ Untersuchungen vorgenommen. Die Ergebnisse erbrachten ein Alter bei T/He von 30 Jahren und rechnerisch bei $^{14}\text{C} < 100$ Jahren. Bei dem Wasser handelt es sich genetisch komplett um ein relativ junges Wasser. Demzufolge ist eine Liegendspeisung an der Wasserfassung auszuschließen. Das Dargebot für die WF Schönfeld resultiert also maßgebend aus der Anströmung/Versickerung über eine talartige Vertiefung in der Weichsel 2 - Grundmoräne. Die gemessenen Urangehalte konnten somit mit Nährstoffeinträgen in den genutzten Grundwasserleiter, die durch die jahrzehntelange landwirtschaftliche Nutzung im Betrachtungsraum bedingt sind, in unmittelbaren Zusammenhang gebracht werden.

Bearbeiter: Christina Jeschke
E-Mail: christina.jeschke@ufz.de, christina.jeschke@bigus-gmbh.de
Tel.: 0345 558 5490; Fax: 0345 558 5559
Redaktionsschluss: 03.11.2014

Einsatz isotopehydrologischer Untersuchungsmethoden in Bergbauregionen

Zielstellung der Untersuchung der Isotopenzusammensetzung eines Kippengrundwassers soll es sein, Hinweise auf ablaufende Abbau- und Rückhalteprozesse im Zusammenhang mit möglichen „Natural Attenuation“-Vorgängen zu geben. Durch die dabei stattfindende Isotopenfraktionierung stabiler Isotope können biogeochemische Vorgänge nachgewiesen, aber auch äußere Einflüsse wie Infiltration anderer Wässer detektiert werden. Aus dem charakteristischen Isotopensignal eines Stoffes ergeben sich Informationen zu dessen Herkunft und bei der Auswertung von Halbwertzeiten instabiler Isotope Anhaltspunkte zum möglichen Alter des Untergrundes bzw. des Aquifers.

Das Grundwasser in Bergbauregionen wie der Lausitz ist geprägt durch die hohen Konzentrationen an anorganischen Kontaminanten aus Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Zur Untersuchung der Umsetzungsprozesse solcher Störstoffe im Grundwasser können folgende isotopehydrologische Methoden im Bergbau angewendet werden: Ermittlung der $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalte am gelösten Ammonium, Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte am gelösten Nitrat sowie der Vergleich der $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalte von Ammonium- und Nitratverbindungen; Bestimmung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte am gelösten Sulfat und Untersuchung und Vergleich $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalte am gelösten anorganischen und organischen Kohlenstoff. Um die Herkunft und die Altersstruktur des Grundwassers zu bestimmen, können $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte untersucht werden. Radio-Carbon-Altersdatierung am anorganischen Kohlenstoff sowie Tritium- und $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Altersdatierung können durchgeführt werden, deren Ergebnisse sind jedoch stark abhängig durch die Freisetzung von Kohlenstoff aus Tagebauwasser und -sediment.

Die Analyse der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte am gelösten Ammonium sollten in einem Fallbeispiel dazu beitragen, die Quelle der hohen Ammoniumkonzentrationen im Sicker- und Grundwasser eines im schlechten Zu-

stand befindlichen Grundwasserkörper auf einem rekultivierten Kippenbereich zu ermitteln. Dazu wurde zum Einen Aufschlussmaterial aus Bohrungen bei der Errichtung von Grundwassermessstellen entnommen, unter Argonatmosphäre verpackt, gekühlt transportiert und bei -20°C gelagert. Zum Zweiten wurden Wasserproben (2 L) aus den Grundwassermessstellen entnommen und unverzüglich mit konzentrierter Schwefelsäure nach der Probennahme stabilisiert, sodass Stickstoffverbindungen nicht entweichen konnten. Sowohl Wasser und auch Aufschlussmaterial können mit Hilfe der Kjeldahl-Methode nach Müller (1968) im Labor aufgearbeitet werden. Die Umsetzung von Ammoniumsulfat zu reinem Stickstoff und dessen Messung erfolgte im Elementaranalysator (Continuous Flow Technik), gekoppelt an einen Isotopenhäufigkeitsmassenspektrometer (Delta V Advantage, Thermo, Germany). Für Wasserproben mit NH_4 -Konzentrationen ab ca. $0,5\text{-}10\mu\text{M}$ kann auch eine chemische Umsetzung von Ammonium über Nitrat zu Lachgas erfolgen (Zhang, 2007). Die Messung des $\delta^{15}\text{N}$ Wertes erfolgt dann mittels GasBench (Finnigan) und angekoppelten Massenspektrometer (Delta V, Thermo, Germany).

Als zweite Stickstoffkomponente kann das gelöste Nitrat im Wasser isotopenhydrologisch untersucht werden. Die $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte geben Informationen zu möglichen Ammoniumoxidationsprozessen. In Abhängigkeit des Nitratgehaltes ist eine Probenmenge von ca. 2 ml je Messlauf für die Bestimmung der stabilen ^{15}N - und ^{18}O -Isotope ausreichend. Um nachträgliche Veränderungen des Nitrat-Wertes zu verhindern, wurde die Wasserprobe noch vor Ort durch eine $0,2\mu\text{m}$ -Membran filtriert. Die weitere Präparation erfolgte offline nach der Methode von Casciotti (2002) und Sigman (2001). Das bakteriell produzierte Lachgas (N_2O) kann online in einer GasBench (Finnigan) extrahiert und das Isotopenverhältnis im angekoppelten Massenspektrometer (Delta V, Thermo, Germany) gemessen.

Im Ergebnis werden die Komponenten $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{15}\text{N}$ bzw. $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalt beider untersuchten Stickstoffverbindungen gegenübergestellt. Aus dem Werteverhältnis können Oxidation- oder Reduktionsprozesse abgeleitet und die Herkunft der gelösten Ionen identifiziert werden. Weitere Einflüsse, wie Wasserzutritte können die Isotopensignatur beeinflussen und danach ermittelt werden.

Als Hilfe zur Aufklärung von weiteren Stoffströmen und Umsatzprozessen, wie z.B. Sulfatreduktion, wurden Wasser- und Sedimentproben auf den Gehalt an $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ am gelösten Sulfat bzw. $\delta^{34}\text{S}$ am mineralisierten Sulfid bestimmt. Die Wasserproben werden optimal mit ammoniakalischer Zink-Acetat-Lösung stabilisiert. Im Labor erfolgt die weitere Aufarbeitung und Ausfällung zu Bariumsulfat. Bodenmaterial kann durch Schockgefrieren bis zur weiteren Präparation konserviert werden. Im Destillationsverfahren an der Kjeldahl-Apparatur können die „chromreduzierbaren Sulfide“ (CRS; Disulfide) gefällt werden. In einem Standardmessverfahren werden das $\delta^{34}\text{S}$ am Delta S online mit dem Elementaranalysator und der Gehalt an $\delta^{18}\text{O}$ am Delta plus XL online mit Pyrolyse gemessen. Anzeichen auf eine bakterielle Umsetzung von gelösten Sulfat und Festsetzung von Sulfid geben signifikante Isotopenfraktionierung gegenüber der Sulfatkonzentration. In Bergbauregionen ist der heterogene Untergrund, die schwankenden gesättigten und ungesättigten Grundwasserzonen und eine breite Quellvariation des sedimentären Sulfides zu beachten.

Die Untersuchung von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten am gelösten anorganischen und organischen Kohlenstoff können zusätzliche Informationen zur mikrobiellen Aktivität innerhalb des Schwefel- und Stickstoffkreislaufes

geben. Die Bestimmung der Säurekapazität kann die Probenahme pro Analyse am gelösten anorganischen Kohlenstoff auf 2 ml beschränken. In Abhängigkeit des organischen Kohlenstoffanteils ist eine ähnliche Wassermenge für die Bestimmung des ^{13}C -Verhältnis nötig. Mittels Phosphorsäure bzw. durch Aktivierung mit einem Oxidanten kann das $\delta^{13}\text{C}$ im freigesetzten Kohlendioxid (anorganisch oder organisch) in einer GasBench extrahiert und mit einem angekoppelten Massenspektrometer gemessen werden. Der Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse mit der Kohlenstoffkonzentration und dem pH-Wert geben Aufschluss über eventuelle mögliche Umsetzungsprozesse. Zudem deuten Unterschiede der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignatur innerhalb eines Grundwasserleiters auf die Einflussnahme anderer Wasserzutritte, d.h. der ursprüngliche Isotopenwert wird verändert.

Um die Einwirkung von verdunstungsbeeinflussten Wässern, wie z.B. Sicker- bzw. Oberflächengewässer auf einen Grundwasserleiter zu detektieren kann der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalt bestimmt werden. Für die Analyse am Cavity Ring-Down Spektrometer (Picarro L1102-i) ist nur eine geringe Menge von 1,5 ml an Probenwasser je Messlauf notwendig. Nach der Filtration (0,45 μm) ist ein zusätzlicher Aufschluss der Proben im Labor nicht notwendig. Die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Ergebnisse können mit Literaturdaten entsprechend der Klimazone und anderen Veränderungsprozessen der typischen Isotopensignatur des Wassers (z.B. Verdunstung) verglichen werden. Die Erkenntnisse aus den $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Daten geben so Aufschluss auf die Infiltration bzw. den Eintrag von verdunstungsbeeinflussten Wasser und können zum Vergleich und der Kontrolle weiterer Messungen in Bezug auf Herkunft und Alter des Grundwassers genutzt werden.

Zum Aufschluss von Grundwasserverweilzeiten bzw. zur Einschätzung des Transportpfades des Wassers kann der Wert von ^{14}C am gelösten anorganischen Kohlenstoff ermittelt werden. Abhängig vom Karbonatgehalt ist für die Bestimmung des Radio-Carbons eine große Menge an Wasser (bis zu 120 Liter) notwendig. Die Proben werden in HDPE-Fässer abgefüllt und müssen nicht konserviert werden. Der Kohlenstoff wird in Form von Kohlendioxid im Labor extrahiert. Die Messung erfolgt an einem Flüssig-Szintillations-Analysator (Tri-Carb 2770 SC/TR). Der Messwert wird stark beeinflusst durch Umsetzungs- bzw. Stofffreisetzungsprozesse von Kohlenstoffverbindungen. Bei einer Gegenüberstellung mit stabilen Isotopen ^{13}C , ^{15}N und ^{34}S kann dies berücksichtigt werden.

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Verweilzeiten von Grundwasser ist die Analyse der Tritiumwerte. In Kombination mit der Bestimmung des Heliumgehaltes im Wasser können sich Anhaltspunkte zur Grundwasserneubildung ergeben. Das Wasser für die Tritiumbestimmung wird in 1-Liter-Schott-Glasflaschen abgefüllt und dicht verschlossen bei Raumtemperatur bis zur Weiterverarbeitung gelagert. Nach der Reinigung und Elektrolyse der Wasserproben erfolgt die Bestimmung des Messwertes an einem Flüssig-Szintillation Spektrometer (WallacQuantulus 1220 ultralowlevel). Für die Ermittlung der (tritiogenen) ^3He -Daten sollte das Wasser gasfrei und luftdicht in einem Kupferrohr eingeschlossen werden. In Bergbauregionen ist bei der Probennahme besonders auf CO_2 -Ausgasungen zu achten, da diese den Messlauf stören.

Die Nutzung von isotopehydrologischen Methoden zur Bestimmung von Aquifereigenschaften ist besonders geeignet, um Aufschluss über Abbau- und Rückhalteprozesse zu geben. Der Grad der

Isotopenfraktionierung von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelkomponenten gibt Hinweise auf die (mikrobielle) Aktivität des jeweiligen Stoffkreislaufes.

Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse des Wassers, Radio-Carbon, Tritium und Helium können zur Ermittlung der Herkunft und Altersstruktur des Grundwassers eingesetzt werden. In einer Bergbauregion beeinflussen jedoch das umgelagerte Untergrundmaterial, die Umsetzung von Kohlenstoffverbindungen, die Wasserhaltung und damit verbundene typische Veränderungen (z.B. CO₂-Ausgasung) die korrekte Analyse und sind nur eingeschränkt nutzbar.

Literatur:

Casciotti, K. L., D. M. Sigman, M. G. Hastings, J. K. Böhlke and A. Hilkert (2002). "Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the Denitrifier Method." *Analytical Chemistry*74(19): 4905-4912.

Knöller, K., H. Ihling and C. Jeschke (2012). Ergebnisse der isotopenhydrologischen Untersuchungen an Grundwassermessstellen auf der rekultivierten Kippe des Tagebaus Nochten. *Grundwasser – Altlasten – Boden aktuell*. LfULG. Dresden: 42-50.

Lin Zhang, Mark A. Altabet, Taixing Wu, and Ora Hadas (2007): „Sensitive Measurement of NH₄⁺ ¹⁵N/¹⁴N ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$) at Natural Abundance Levels in Fresh and Saltwaters”, *Analytical Chemistry*79: 5297-5303.

Sigman, D. M., K. L. Casciotti, M. Andreani, C. Barford, M. Galanter and J. K. Böhlke (2001). "A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater." *Analytical Chemistry*73(17): 4145-4153.

Willscher, S., D. Knippert, H. Ihling, K. Knöller and C. Jeschke (2011). Erste Ergebnisse der mikrobiellen und isotopenhydrochemischen Untersuchungen zur Klärung der Ursachen der hohen Ammoniumbelastung im Grundwasser auf der rekultivierten Kippe des Tagebaus Nochten. *Grundwasser – Atlanten – Boden aktuell*. L. u. G. Sächsisches Landesamt für Umwelt. Dresden: 24-37.



**Landesamt für Geologie und Bergwesen
Abteilung Geologie**

Köthener Str. 38, 06118 Halle/Saale

Internet: www.lagb.sachsen-anhalt.de

Bearbeiter: Dieter Feldhaus
E-Mail: feldhaus@lagb.mw.sachsen-anhalt.de
Tel.: 0345 5212-103; Fax: 0345 5229910
Redaktionsschluss: 30.10.2014

Hydrogeologische Grundlagen für die Planung von Grundwassermessnetzen

Für die quantitative und qualitative Überwachung der Ressource Grundwasser sind Grundwassermessnetze erforderlich. Die konkrete Planung von Messnetzen ist von der jeweiligen Aufgabenstellung abhängig. Der Maßstab der vorgesehenen Auswertung und die räumliche Gliederung der zu untersuchenden Grundwasserkörper setzen wesentliche Rahmenbedingungen. Messnetze bedeuten eine große Investition und laufende Kosten. Die erforderlichen Aussagen sind deshalb mit einer optimierten (minimalen) Anzahl von Messstellen zu erzielen.

Eine optimierte Planung von Messnetzen setzt eine möglichst umfassende Kenntnis des Untersuchungsraumes bzw. -körpers, der vorhandenen Dynamik im Grundwasserkörper und der auf diesen einwirkenden äußeren Faktoren voraus. In den Bundesländern, deren Behörden diese Weiterbildung veranstalten, existieren umfangreiche hydrogeologische Kenntnisse, deren Recherche und Nutzung den Planungsprozess rationalisieren.

Die für die Planung von Messnetzen erforderlichen grundlegenden hydrogeologischen Daten werden von den Staatlichen Geologischen Diensten (SGD) der Länder und für Übersichtsmaßstäbe durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) erhoben und bereitgestellt.

In Übersichtsmaßstäben und bei der Setzung von Randbedingungen, z. B. Berücksichtigung nur des obersten Grundwasserleiters, ergibt sich ein zweidimensionaler Betrachtungsraum. Nebeneinander liegende Grundwasserleiter, die in unterschiedlichen Gesteinen und Porenräumen ausgebildet sind und in denen bestimmte Fließrichtungen und Milieubedingungen vorhanden sind. Besonders zu berücksichtigen sind hier Beeinflussungen von oben (Grundwasserneubildung, natürlicher und anthropogen beeinflusster Stofftransport im Sickerwasser). Als Kartengrundlage für Auswertungen geeignet

ist hier das Hydrogeologische Kartenwerk im Maßstab 1:200.000, die in Zusammenarbeit von BGR und den SGD erstellt wurde. Die Karte ist im Internet verfügbar und wird als GIS-Ebenen zum Download bereitgestellt. (http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Wasser/Projekte/laufend/Beratung/Huek200/huek200_projektbeschr.html?nn=1546102). Verfügbar sind 5 Eigenschaften des oberen Grundwasserleiters (Gesteinsart, geochemischer Gesteinstyp, Hohlraumart, Verfestigung und Durchlässigkeit in Klassen). Weitere grundwasserrelevante Informationen (Hintergrundwerte, Grundwasserneubildung, ...) für diesen Maßstab sind auf dem BGR-Server verlinkt. Für die Standortsuche konkreter Messstellen ist auch für diese Betrachtungen in Übersichtsmaßstäben mindestens eine Hydrogeologische oder Lithofazieskarte 1:50.000 erforderlich.

Bei höher auflösenden Betrachtungen sind hydrogeologisch relevante Schichtungen zunehmend von Bedeutung. Mächtige quartäre Grundwasserleiterkomplexe, Grundwasserleiter in Sedimentgesteinen mit und ohne quartäre Überlagerung unterscheiden sich z. B. deutlich in der Dynamik und sehr wahrscheinlich im Chemismus. Durch Geringleiter bedingte Trennungen der Grundwasserleiter eines Betrachtungsraumes sind zwingend zu berücksichtigen. Horizontale und vertikale Beziehungen zwischen den mit Messstellen zu kennzeichnenden Grundwasserhorizonten können rationell nur über das Modell des Untergrundes berücksichtigt werden, das mit entsprechenden hydrogeologischen Karten aufgebaut wurde. Für diese Karten sind die SGD der Länder zuständig. Als analoge Karte stellt die Hydrogeologische Karte 1:50.000 (HK50) der ehem. DDR flächendeckend für die neuen Bundesländer folgende Informationen bereit:

- Verbreitung und Schichtung von Grundwasserleitern und -stauern sowie Kennwerte der Grundwasserleiter (Mächtigkeit, Durchlässigkeit, Hydroisohypsen (Grundwasserstände und Fließrichtung),
- Für Bereiche mit mächtiger Lockergesteinsbedeckung die Karte der tertiären Grundwasserleiter (und -Stauer) (Tiefenlage, Mächtigkeit, Durchlässigkeit),
- die Karte der Grundwassergefährdung für die standortdifferenzierte Beurteilung des Eindringens von Grundwasserschadstoffen von der Oberfläche.

Dieses Kartenwerk repräsentiert den Kenntnisstand bis Mitte der 1980iger Jahre. Es ist in weiten Teilen eine hydrogeologische Interpretation der Lithofazieskarte des Tertiär. Mit den Karten existiert eine sehr umfangreiche Interpretation des bis zu diesem Zeitpunkt verfügbaren Kenntnisstandes, der weitergehenden Betrachtungen zugrunde gelegt werden kann. Die Karte kann auf Anfrage von den SGD oder anderen zuständigen Einrichtungen der Länder analog oder als Scann bereitgestellt werden. Einer umfassenden Anwendung dieser Karten stehen im Wesentlichen folgende Probleme entgegen.

- Die analoge Karte ist durch die papiersparende Darstellung der Inhalte (Horizontalschnittbalkenmethode) sehr komplex und damit schwer zu lesen.
- Die Einbeziehung in aktuelle Bearbeitungen setzt die digitale Erschließung der benötigten Inhalte voraus.
- Die Karten wurden im Blattschnitt von unterschiedlichen Bearbeitern erstellt. Unterschiedliche stratigraphische Interpretationen und Zusammenfassungen von Grundwasserleiter- und -

stauerkomplexen wurden zwischen den Blättern z. T. nicht ausgeglichen („Blattrandverwerfungen“).

Die SGD der Neuen Bundesländer arbeiten mit unterschiedlichen Strategien an der Erschließung und Modernisierung sowie anwendungsbezogenen Interpretation der hydrogeologischen Informationsgrundlagen.

Für Berlin existiert ein flächendeckendes geologisches 2D und 3D-Modell (<http://berlin.geo-3d.de/berlin3d/portal/>), das hydrogeologisch interpretierbar ist, ergänzt durch Grundwassergleichen-, Flurabstands- sowie weitere hydrogeologisch relevante Karten und Informationen (<http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/wasser/hydrogeo/index.shtml>). Die Daten werden auf Anfrage bereitgestellt.

In Sachsen werden auf Grundlage einer neuen Methodik wesentliche hydrogeologische Inhalte in einem 3D-Informationssystem neu erarbeitet

(<http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/geologie/8010.htm>). Wesentliche Inhalte sind:

- Räumliche Begrenzung der hydrogeologischen Körper (Basisfläche, Deckfläche, Mächtigkeitsverteilung)
- Räumliche Verteilung der maßgeblichen hydrogeologischen Kennwerte
- geogene und anthropogenen Kommunikationsbereiche zwischen hydrogeologischen Körpern
- hydrogeologische Schnitte (abgeleitet aus dem 3D-Datenbestand)
- Implementierung der Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung

Die Bearbeitung erfolgt im Blattschnitt der TK50N. Die Daten sind blattschnittfrei. Etwa 50% der Landesfläche sind fertiggestellt. Die Daten werden Interessenten auf Anfrage bereitgestellt.

Weiterhin ist eine Karte der Schutzfunktion nach dem abgestimmten SGD-Verfahren verfügbar, die eine Gesamtschutzfunktion in 5 Klassen (»sehr gering« bis »sehr hoch«) darstellt. Die Klassen bilden Intervalle der Verweildauer des Sickerwassers in der ungesättigten Zone ab.

Brandenburg stellt aktualisierte Informationen der HK50 in der „Karte der oberflächennahen Hydrogeologie (HyK50-1)“ in einem Kartenviewer dar. Die dargestellten Inhalte können über eine WMS-Schnittstelle in GIS-Projekte eingebunden werden. Weitere in GIS-Projekte integrierbare Informationen werden auf Anfrage bereitgestellt.

In Sachsen-Anhalt wurden alle Informationen der HK50 digitalisiert und können auf Anfrage bereitgestellt werden. Aktuell erfolgt eine weitere Auswertungsphase, um ähnlich wie in Sachsen hydrogeologische Körper abfragen und Schnitte darstellen zu können.

Wenn aufgrund der recherchierten Kartenunterlagen der Zielhorizont und die ungefähre Lage für eine Messstelle ermittelt sind, werden für die konkrete Planung der Bohrung und des Ausbaus weitergehende Informationen erforderlich. Für derartige Fragestellungen sind die Schichtenverzeichnisse von Bohrungen heranzuziehen, die zur geplanten Messstelle benachbart sind. Die SGD sammeln Informationen zu Bohrungen in ihrem Zuständigkeitsbereich und geben auf Anfrage Auskunft zur Lage, zu Schichtenverzeichnissen und ggf. zu hydrogeologisch relevanten Untersuchungsergebnissen. Die Bohrungen sind im Internet über die „Bohrlochkarte Deutschland“ (<http://www.bgr.de/app/boreholemap/main.php>) oder für Sachsen, Berlin und Sachsen-Anhalt auf eigenen Internetseiten recherchierbar.

- <http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/infosysteme/weboffice101/synserver?project=geologie-bohrungen&language=de&view=bohrungen>,
- <http://www.lagb.sachsen-anhalt.de/daten-und-produkte/landesbohrdatenbank/#>,
- <http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/wasser/geologie/de/bohrung.shtml>).

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Kerry F. Paul
E-Mail: kfp@ibb-berlin.de
Tel.: 030 – 36 28 63 50 / 01577 – 45 31 936 Fax: 03212 – 99 66 333
Redaktionsschluss: 31.10.2014

Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes bei erhöhtem bindigen Anteil

Erste Untersuchungsergebnisse

Das Wissen um die hydraulischen Verhältnisse im Lockergestein, beschrieben mit dem Durchlässigkeitsbeiwert „ k_f “, ist von herausragender Bedeutung in vielen Bereichen der Hydrogeologie und Ingenieurgeologie; beispielhaft genannt seien hier die Ausweisung von Schutzgebieten, die Reichweitenbetrachtung von Absenkungen, die Ausbreitungs-Beurteilung von Schadstoffen, Baugrund-Untersuchungen, die Planung von Güte-Grundwassermessstellen und Wassergewinnungs-Brunnen etc.

Die Bestimmung des k_f -Wertes hat eine lange Historie und erfolgt durch Berechnung aus Messungen zur Korn-Summenverteilung, Laborversuchen und / oder Feldversuchen. Labor- und Feldversuche zur k_f -Bestimmung sind dabei sehr aufwendig in der Durchführung. Demgegenüber ist die k_f -Bestimmung aus der Korn-Summenverteilung, besonders teufendifferenziert, relativ preiswert und findet in der Praxis die häufigste Anwendung.

Grundsätzliches Problem ist jedoch, dass es keinen „wahren“ k_f -Wert gibt, mit dem die Mess- bzw. Berechnungsergebnisse verglichen werden können.

So gibt es über 50 Formeln zur Bestimmung des k_f -Wertes aus der Korn-Summenverteilung [4], die jedoch recht unterschiedliche Ergebnisse liefern. Dabei resultieren die Unterschiede hauptsächlich in der (Nicht-) Berücksichtigung der Lagerungsart, der Ungleichkörnigkeit und von Gültigkeitsgrenzen [4], aber auch in der Temperatur-Abhängigkeit des k_f -Wertes, vgl. Tab. 2 in [3].

Der Autor hat sich, nach eigenen Versuchen und Vergleichen zu Berechnungen aus der Korn-Summenverteilung in Kombination mit Labormessungen [6 & 7], für die Anwendung des Durchlässigkeitsbeiwertes nach BEYER & SCHWEIGER [1] in seiner täglichen Praxis entschieden. Die k_f -Berechnung nach BEYER & SCHWEIGER benötigt verhältnismäßig einfach zu bestimmende Messwerte und zeigt, nach entsprechender Korrektur der Temperatur, eine relativ gute Übereinstimmung zur k_f -Bestimmung nach DIN 18130-1 [3]:

$$k_f \text{ BEYER \& SCHWEIGER (1969) } = C \cdot d_{10}^2$$

k_f	[m/s]	Durchlässigkeitsbeiwert
C	[-]	Proportionalitätsfaktor in Abhängigkeit C_U und Lagerungsart (locker – mittel – dicht)
d_{10}	[mm]	Korndurchmesser bei 10%-Gewichtsanteil der Korn-Summenverteilung
C_U	[-]	Ungleichkörnigkeitsfaktor; $C_U = d_{60} / d_{10}$

Hinweis: die Formel ist empirisch; daher ergibt sich die Ergebniseinheit [m/s] nicht aus dem Formelansatz

Die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors $C = f(C_U, \text{Lagerungsart})$ erfolgt über Koeffizienten, die BEYER & SCHWEIGER nicht direkt angegeben haben, die sich aber aus den Darlegungen in [1] ableiten lassen. Dabei ergeben sich in Abhängigkeit der Lagerungsart:

$$\begin{aligned} C_{\text{lockere Lagerung}} &= 0,0148 \cdot C_U^{-0,1493} \\ C_{\text{mittlere Lagerung}} &= 0,0119 \cdot C_U^{-0,2016} \\ C_{\text{dichte Lagerung}} &= 0,01 \cdot C_U^{-0,2313} \end{aligned}$$

Die gesamte Literatur [4] zur Berechnung des k_f -Wertes aus der Korn-Summenverteilung unter Anwendung des d_{10} gibt realitätsfremd an, dass die k_f -Bestimmung auf Grundlage der Korn-Summenverteilung nur für Proben ohne bindigen Anteil (Partikel $\leq 0,063$ mm) durchgeführt werden darf. Obwohl im Lockergestein jede Probe jedoch immer einen (teufendifferenziert unterschiedlichen) bindigen Anteil aufweist, werden die k_f -Berechnungen in der Praxis dennoch durchgeführt.

Hier entstand die Notwendigkeit von systematischen Untersuchungen [5], die mit Messungen nach DIN 18130-1 [3] klären sollten, wie sich der gemessene k_f -Wert bei einem bindigen Anteil $\leq 10\%$ in Abhängigkeit der Lagerungsart locker & dicht darstellt und ob Gültigkeitsgrenzen für die Formel von BEYER & SCHWEIGER angegeben werden können.

Unter „normalen“ Genese-Bedingungen haften bindige Anteile primär am Feinsand-Anteil (0,063 – 0,2 mm). D. h., bei erhöhtem Feinsand-Anteil ist mit erhöhtem bindigen Anteil zu rechnen [7]. Die Bestimmung des bindigen Anteils ist verlässlich ausschließlich mit einer Nassabtrennung möglich [2, 7], die bei erhöhtem Feinsand-Anteil einer Trocken-Siebung immer voranzustellen und im Ergebnis der Trocken-Siebung hinzuzurechnen ist. Hinweis: gemäß DIN 18123 [2], die für die Untersuchung von Bodenproben anzuwenden ist, gibt es keine (Ergebnis-verlässliche) „Nass-Siebung“.

Für die Labor-Untersuchungen gemäß DIN 18130-1 wurde zunächst eine Probe als „Untersuchungs-Ausgangsmaterial“ ohne bindigen Anteil hergestellt (vgl. Bild 1). Diesem für alle Labor-Untersuchungen aufwendig hergestellten, gleichbleibenden Ausgangsmaterial wurde stufenweise in 1%-Schritten 1 ... 10% bindiges Material hinzugegeben (vgl. Bild 2 für 10% bindigen Anteil).

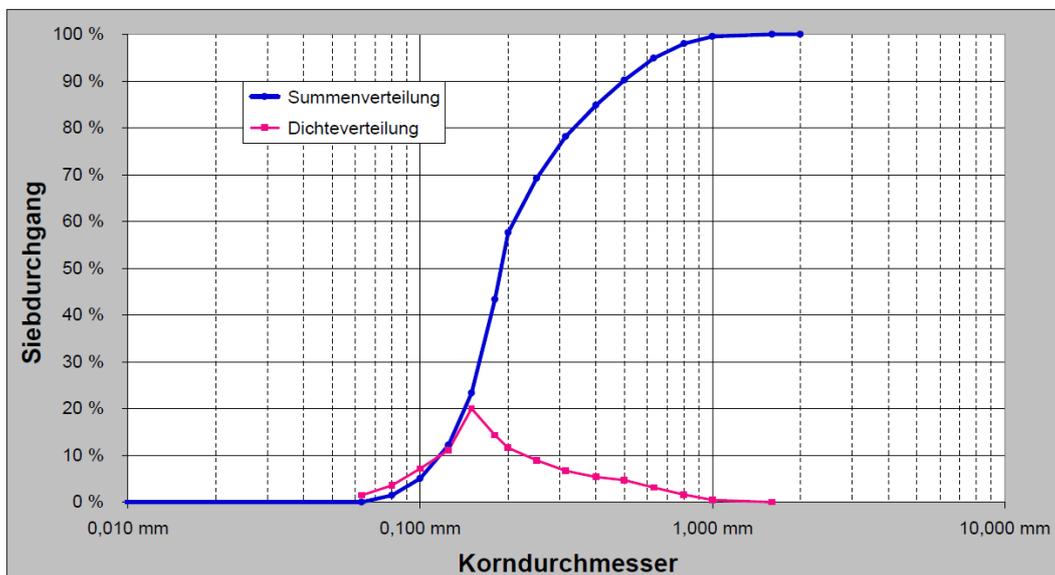


Bild 1 [5] Kornverteilung: Untersuchungs-Ausgangsmaterial ohne bindigen Anteil

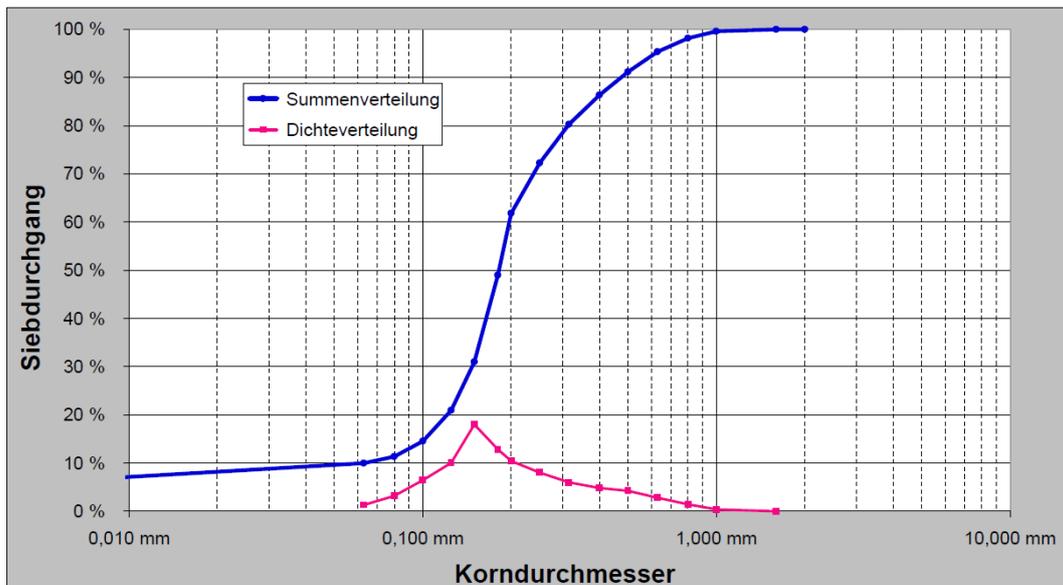


Bild 2 [5] Kornverteilung: Untersuchungs-Ausgangsmaterial mit 10% bindigem Anteil

Das bindige Material hatte einen massebezogenen Ton-Anteil von ca. 2/3 und einen Schluff-Anteil von ca. 1/3 (gemessen mit Sedimentation / „Schlamm-analyse“ nach DIN 18123).

Zusätzlich zu den Messungen nach DIN 18130-1 (bei lockerer und dichter Lagerungsart / mit unterschiedlichem bindigem Anteil 1 ... 10%) wurden auch die k_f -Berechnungen nach BEYER & SCHWEIGER durchgeführt, ebenfalls bei lockerer und dichter Lagerungsart sowie mit einem (bisher berechnungsrelevant nicht zulässigen) bindigem Anteil 1 ... 10%.

Die Ergebnisse der Labormessungen nach DIN 18130-1 und Berechnungen nach BEYER & SCHWEIGER sind in Bild 3 dargestellt. Hierbei sind die unterschiedlichen Ergebnisse aus Korn-Summenverteilung und Labormessung für 0% bindigem Anteil bereits auf gleiche Anfangswerte normiert und die Wassertemperatur der Labormessungen durch Umrechnung auf 10°C berücksichtigt worden.

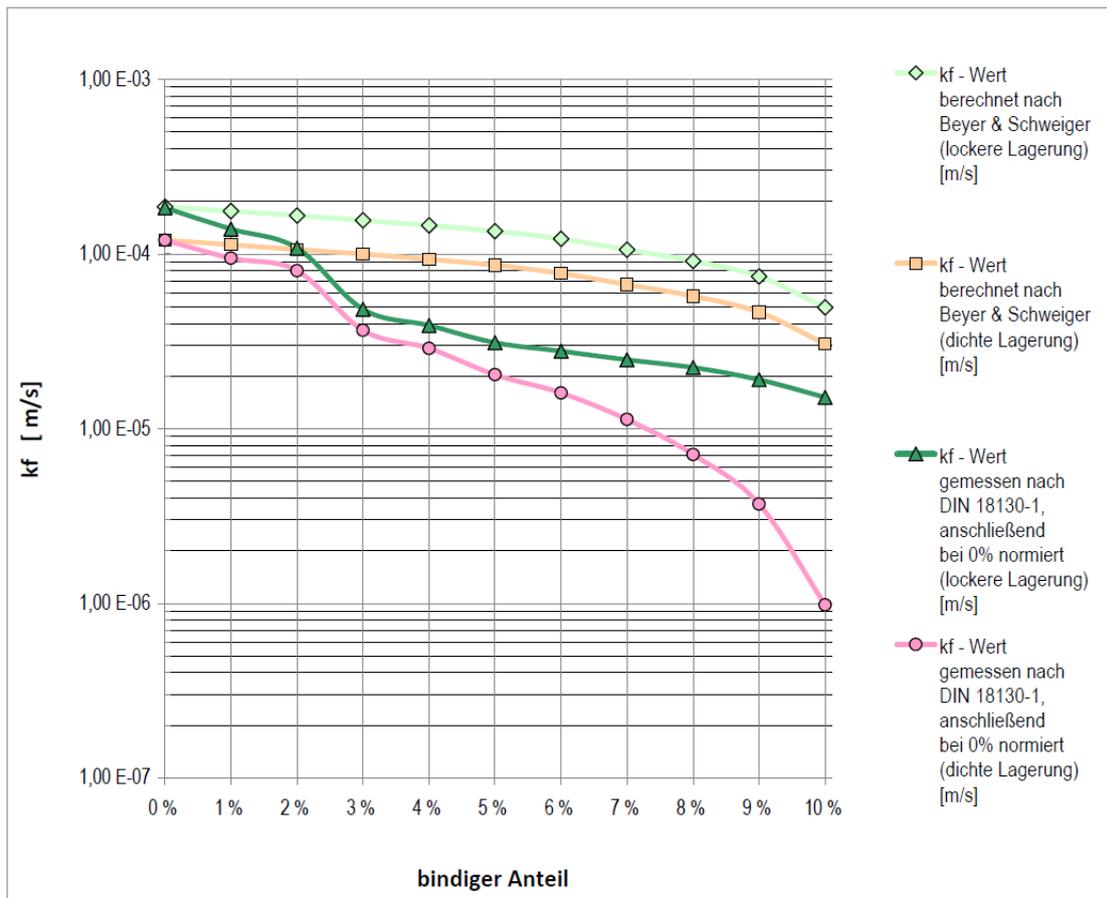


Bild 3 [5] Gegenüberstellung der k_f -Werte einer Probe mit konstantem Anteil $> 0,063$ mm & variablem bindigen Anteil ($\leq 0,063$ mm) bei lockerer und dichter Lagerungsart: berechnet nach BEYER & SCHWEIGER und gemessen nach DIN 18130-1

Es zeigt sich eindeutig, dass die bisherige Anwendung von k_f -Formeln (nicht nur der hier bevorzugt erwähnten) bei Anwesenheit bindiger Anteile signifikant zu hohe Ergebnisse liefert.

Die Unterschiede der gemessenen zu den berechneten k_f -Werten spiegeln eine Vielzahl diskussionsbedürftiger Anomalien wider. So wird angenommen, dass zunächst im Bereich bis 3% bindiger Anteil eine massiv zunehmende, durchflussbehindernde „Verstopfung“ von Engstellen stattfindet und sich dann ($> 3\%$ bindiger Anteil), entgegen einer bei Partikelgrößen $> 0,063$ mm bevorzugt räumlichen Einlagerung, die in ihrer Textur eher plattigen bindigen Anteile auf den Oberflächen des Trägermaterials „Feinsand“ anlagern. Dieser Effekt ist bei lockerer Lagerung nur bedingt durchflussbehindernd, verstärkt sich aber bei dichter Lagerung wegen des erheblich geringeren Porenraumes signifikant.

Aus der Division der nach DIN 18130-1 gemessenen, normierten k_f -Werte und den nach BEYER & SCHWEIGER berechneten k_f -Werten (vgl. Bild 3) lassen sich in Abhängigkeit der Lagerungsart und des tatsächlichen bindigen Anteils (1 ... 10%) Korrekturfaktoren nach NETZKER [5] angeben (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1 [5] Korrekturfaktoren nach NETZKER zur k_f -Berechnung nach BEYER & SCHWEIGER in Abhängigkeit des bindigen Anteils und der Lagerungsart

lockere Lagerung			dichte Lagerung		
Anteil bindiger Bestandteile	Korrekturfaktor nach Netzker	Kreuzvergleich	Anteil bindiger Bestandteile	Korrekturfaktor nach Netzker	Kreuzvergleich
0 %	1,000	100 %	0 %	1,000	100 %
1 %	0,791	79 %	1 %	0,838	84 %
2 %	0,653	65 %	2 %	0,756	76 %
3 %	0,309	31 %	3 %	0,367	37 %
4 %	0,267	27 %	4 %	0,308	31 %
5 %	0,230	23 %	5 %	0,236	24 %
6 %	0,228	23 %	6 %	0,206	21 %
7 %	0,234	23 %	7 %	0,168	17 %
8 %	0,246	25 %	8 %	0,124	12 %
9 %	0,257	26 %	9 %	0,080	8 %
10 %	0,305	30 %	10 %	0,032	3 %

Randbedingung:
 - einmodale Dichteverteilung bzw. einfach gekrümmte Kornsummenverteilungskurve
 - Hauptbestandteil Feinsand
 - hoher Tonanteil im Bereich $\leq 0,063$ mm

Somit ist es möglich, k_f -Werte nach BEYER & SCHWEIGER auch bei einem bindigen Anteil 1 ... 10% (unter Berücksichtigung der in Tab. 1 angegebenen Randbedingungen) realitätsnah wie folgt zu bestimmen:

Zunächst wird eine Nassabtrennung durchgeführt und der bindige Anteil bestimmt. Dann erfolgt eine Trockensiebung nach DIN 18123 mit erweitertem, angepassten Siebsatz [7]. Mit den Werten der gemessenen Korn-Summenverteilung, unter Einbeziehung des bindigen Anteils aus der Nassabtrennung, wird der k_f -Wert nach BEYER & SCHWEIGER, wie eingangs ausführlich erläutert, berechnet. Abschließend wird, entsprechend der Lagerungsart sowie des gemessenen bindigen Anteils, mit dem Korrekturfaktor nach NETZKER gemäß Tab. 1 multipliziert.

Die in diesem Beitrag vorgelegten Untersuchungsergebnisse zeigen die Möglichkeit der k_f -Berechnung aus der Korn-Summenverteilung in Anwesenheit bindiger Anteile auf und geben dem Anwender praktikable Hinweise für die tägliche Arbeit.

Literaturverzeichnis (alphabetisch)

- [1] Beyer, Wolfgang & Schweiger, Karl Heinz
Zur Bestimmung des entwässerbaren Porenanteils der Grundwasserleiter
1969, WWT Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 19.Jahrgang, Heft 2, S. 57 – 60
- [2] DIN 18123
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben; Bestimmung der Korngrößenverteilung
2011, Beuth Verlag, Berlin
- [3] DIN 18130-1
Baugrund, Untersuchung von Bodenproben; Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes, Teil 1: Laborversuche
1998, Beuth Verlag, Berlin
- [4] Dinsel, Friedrich
Literaturstudie - Gültigkeitsgrenzen zur Berechnung des Durchlässigkeitsbeiwertes aus Korn-Summenverteilungen in Abhängigkeit der Anwesenheit bindiger Anteile
erstellt im Rahmen des Bundeswehr-Fachprojektes „Standardverfahren Brunnenbau, 2012/2013“, 2013, unveröffentlicht
- [5] Netzker, Tim
Untersuchungen - Gültigkeitsgrenzen zur Berechnung des Durchlässigkeitsbeiwertes aus Korn-Summenverteilungen in Abhängigkeit der Anwesenheit bindiger Anteile
2014, Bachelorarbeit an der TFH Georg Agricola, Bochum, unveröffentlicht

- [6] Paul, Kerry F.
Bedeutung und praxisgerechte Bestimmung von Bodenkennwerten für den Brunnenbau
2010, geofora, Fachkongress Bohrtechnik, Brunnenbau und Geothermie, Hof, 36 S., im Tagungsordner
- [7] Paul, Kerry F.
Laborleistungen zur Kennwertbestimmung aus Bohrproben für den Brunnen(aus)bau
2014, Teil 1, bbr Fachmagazin für Leitungsbau-Brunnenbau-Geothermie, 65.Jahrgang 04, S. 86 – 95
2014, Teil 2, bbr Fachmagazin für Leitungsbau-Brunnenbau-Geothermie, 65.Jahrgang 05, S. 42 – 49

Bearbeiter: Dr. Beate Schwerdtfeger
E-Mail: beate.schwerdtfeger@lung.mv-regierung.de
Tel.: 03843-777-440; Fax: 03843-777-9-440
Redaktionsschluss: 28.10.2014

Uranproblematik in Mecklenburg-Vorpommern

Ergebnisse der Uran-Arbeitsgruppe des LUNG

In Porengrundwasserleitern stehen unter natürlichen Bedingungen die Einträge von Oxidationsmitteln (gelöster Sauerstoff) und Reduktionsmitteln (gelöster organischer Kohlenstoff) in das Grundwasser im Gleichgewicht. Durch den Nitratreintrag wird dem Grundwasserleiter zusätzlich ein starkes Oxidationsmittel hinzugefügt. Grundwasserleiter enthalten ein Feststoffdepot mit Nitratabbauvermögen: Feststoffphasen mit Fe(II) und S(-I/-II) (Pyrit) und feststoffgebundene abbaubare C_{org}-Verbindungen. Durch den Nitratreintrag werden im Untergrund chemische Reaktionen ausgelöst, die unter Bildung von Sulfat zum Nitratabbau führen.

Auch das geogen vorhandene Uran wird durch das Oxidationsmittel Nitrat gelöst, was zu erhöhten Uran-Konzentrationen im Grundwasser führt. Gelangt das Uran im natürlichen Grundwasserabstrom wieder unter reduzierende Bedingungen, fällt es als Feststoff-Verbindung aus. Dringt die Nitratfront weiter vor, wird das feste Uran wieder gelöst. Dieser sich ständig wiederholende Vorgang der Mobilisation/Demobilisation/Remobilisation wird „roll front“ genannt und führt langfristig zu einer steigenden Konzentration und Tiefenverlagerung der Uranbefunde.

Dieser Vorgang wurde von der TU Clausthal in einem Stofftransportmodell simuliert. Dabei wurden folgende, für Mecklenburg-Vorpommern typische Randbedingungen festgelegt:

- Als Quelle des geogenen Uran werden in Mecklenburg-Vorpommern die aus Skandinavien stammenden, vorwiegend kristallinen Geschiebe der letzten Eiszeit angesehen. Zusätzlicher möglicher Uran-Eintrag aus Phosphordüngung wurde nicht berücksichtigt.
- Es wurde angenommen, dass das ursprüngliche Uran vollständig als Uraninit (UO₂) vorliegt, andere potentielle Mineralbildungen mit Uran-Anteilen wurden nicht berücksichtigt.

- Die Löslichkeit des Uraninitz wurde mit 10% angesetzt.

Durch die Simulation konnte nachgewiesen werden, dass lokal und zeitlich begrenzt durch das Fortschreiten des Nitratreintrages sehr hohe Uran-Konzentrationen im Grundwasser entstehen können.

Zum Nachweis der roll front wurden in Mecklenburg-Vorpommern mehrere Grundwassersondierungen durchgeführt. Dabei wurde im direct-push-Verfahren eine Sonde mit Filter bis auf eine maximale Tiefe von 30 m niedergebracht und dann rückschreitend unter Anwendung von low-flow-Technologie meterweise je eine Wasserprobe entnommen. Die Analyse umfasste neben den Vorort-Parametern und Hauptelementen u.a auch die Spurenelemente Uran, Nickel, Cobalt und Arsen. In zwei Sondierungen wurde ein starker Kontrast zwischen der oberflächennahen oxidierten Grundwasserzone und der unterlagernden reduzierten Zone festgestellt, die dritte Sondierung zeigte, dass in einem bedeckten Grundwasserleiter das laterale Fließen des Grundwassers überwiegt. Überschreitungen des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung traten in der oxidierten Zone bei folgenden Parametern auf: Nitrat, Ammonium, Nitrit, Uran und Nickel, in der reduzierten Zone kam es zu Grenzwertüberschreitungen bei Sulfat.

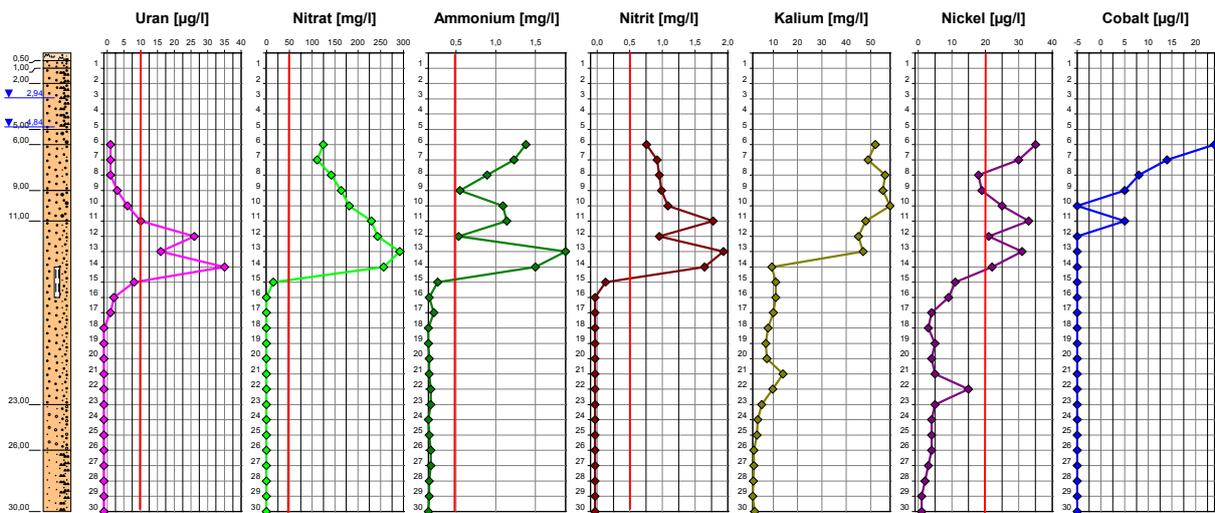


Abb. 1: Ergebnisse der Grundwassersondierung Schwerin Süd 2013 (Rote Linien: TVO-Grenzwert)

Da das oberflächennahe, durch Nitrat-Eintrag oxidierte Grundwasser lokal in intensivem Austausch mit den Oberflächengewässern steht, kommt es auch in diesen zu Qualitätsverschlechterungen und z.T. bedenklich hohen Uran-Befunden.

Die zunehmende Mobilität des Uran in der Umwelt wird anhand von Sedimentuntersuchungen aus Seen belegt.

Bearbeiter: Christoph Jahnke
E-Mail: jahnke@tu-cottbus.de
Tel.: 0355 69 3652; Fax: 0355 69 3779
Redaktionsschluss: 30.11.2014

Anthropogene und geogene Einflüsse auf die Ammoniumbelastungen im Grundwasser Brandenburgs

Ammonium tritt im Grundwasser Brandenburgs und auch anderen Regionen des nord- und mitteldeutschen Flachlandes verbreitet in Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes von 0,5 mg/l auf. Zum Teil mussten und müssen Grundwasserkörper aufgrund von diffusen Ammonium-Belastungen in einen schlechten Zustand eingestuft werden. Die genauen Ursachen für die Belastungen sind vielfach nicht eindeutig identifizierbar. Grundsätzlich existieren für Ammonium sowohl geogene Eintragsquellen (Zersetzung organischer Substanz) als auch anthropogene Eintragsquellen (Wirtschaftsdünger und synthetische Düngestoffen, Abwasser, atmosphärische Deposition).

Aufgrund der hydrochemischen Eigenschaften des Ammoniums sind neben den Eintragsquellen die natürlichen hydrogeologischen und bodengeologischen Bedingungen am Standort für die Ausbildung erhöhter Konzentrationen entscheidend. Ammonium weist ein spezifisches hydrochemisches Verhalten auf, das durch Stabilität unter reduzierenden Bedingungen und eine starke Adsorptionstendenz als Kation charakterisiert ist.

Für viele Bereiche der Lockergesteinsgrundwasserleiter des nord- und mitteldeutschen Flachlandes sind schwach reduzierende, sauerstoffarme bis -freie Bedingungen typisch, was zu einer langfristigen Stabilisierung von Ammonium im Untergrund führt. Nur bei einem Umschlag der Milieubedingungen zu oxidierenden Verhältnissen kann es zu einer Nitrifizierung und einem Abbau des vorhandenen Ammoniums kommen (was jedoch ggf. zu erhöhten Nitrat- und temporär auch Nitrit- Konzentrationen führen kann).

Durch die Adsorptionstendenz ist (in Abhängigkeit vom Substrat) der im Untergrund vorhandene Ammonium-Vorrat vielfach deutlich höher als der in der Grundwasseranalyse gelöste Anteil, was vor allem für die langfristige Entwicklung von Ammonium-Belastungen im Grundwasser von Bedeutung ist, da sowohl der gelöste als auch der adsorbierte Anteil ausgetragen bzw. abgebaut werden muss. Auch

wird aufgrund der starken Adsorptionstendenz Ammonium nur langsam mit der Grundwasser- bzw. Sickerwasserbewegung verlagert.

Die eigentlichen Ursachen erhöhter Ammonium-Gehalte im Grundwasser sind durch Standardanalytik i.d.R. nicht eindeutig identifizierbar, sondern erfordern spezielle Methoden, die „im Tagesgeschäft“ vielfach nicht einsetzbar sind. Es wurden deshalb zur Bewertung des hydrochemischen Zustandes der Grundwasserkörper in Brandenburg eingehende statistisch-geostatistische Untersuchungen an vorhandenen, sehr umfangreichen hydrochemischen Datensätzen unter Einbeziehung von Umfeldparametern durchgeführt, um Ursachen für die regional auftretenden, erhöhten Konzentrationen zu analysieren und Kriterien für eine Bewertung abzuleiten.

Sehr eindeutig lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Landnutzung und den Ammonium-Gehalten im oberflächennahen Grundwasser nachweisen. Dazu wurden die untersuchten Standorte durch ein spezielles Auswertungsverfahren der ATKIS-Landnutzungsdaten hinsichtlich ihrer anthropogenen Nutzung klassifiziert. Durch Agrarnutzung geprägte Standorte weisen tendenziell deutlich erhöhte Konzentrationen für Ammonium und auch für eine Reihe weiterer, als Indikatorparameter genutzter Inhaltsstoffe auf (Chlorid, Kalium, Nitrat, Bor, Sulfat u.a.). Ca. 50% aller durch Agrarnutzung geprägten Standorte zeigen in Brandenburg eine Überschreitung des Prüfwertes für Ammonium von 0,5 mg/l im Maximalwert. Für anthropogen wenig beeinflusste Waldstandorte sind es dagegen weniger als 20%.

Diese Grundtendenz wird durch die natürlichen Standortbedingungen überprägt.

Es ließ sich auf der Basis bodengeologischer Daten zeigen, dass an Standorten mit Grund- oder Stauwasserbeeinflussung der Bodenzone (und daraus resultierenden, tendenziell reduzierenden Verhältnissen in der Sickerwasserzone), sowie einer erhöhter Kationenaustauschkapazität (also stärker bindigen Substraten) erhöhte Ammonium-Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser vorliegen. Diese Tendenz ist sowohl für landwirtschaftlich genutzte Standorte als auch für anthropogen wenig beeinflussten Standorte ohne entsprechende Nutzungen nachweisbar, erfolgt aber bei Agrarstandorten auf einem wesentlich höheren Konzentrationsniveau, was die primäre Bedeutung der landwirtschaftlichen Einflüsse unterstreicht.

Ebenfalls konnte auf der Basis verschiedener Szenarien zur Grundwasserneubildung bzw. Sickerwasserrate der Einfluss des Wasserhaushaltes auf die Ammonium-Gehalte im oberflächennahen Grundwasser gezeigt werden. Standorte mit geringen Sickerwasserraten bzw. Grundwasserneubildungen weisen tendenziell erhöhte Ammonium-Konzentrationen auf. Auch hier zeigt sich der Trend für intensiv genutzte Agrarstandorte auf deutlich höherem Niveau im Vergleich zu anthropogen wenig beeinflusste Waldstandorten.

Basierend auf diese Untersuchungen wurden statistisch definierte Schwellenwerte für natürlich auftretende Konzentrationen im Grundwasser für Ammonium und weitere Parameter abgeleitet, anhand derer Einschätzungen der anthropogenen Einflüsse auf das Grundwasser und Ursachen von Ammoni-

um-Belastungen vorgenommen werden können. Die Ergebnisse können in Karten messstellenbezogen dargestellt (Abbildung 1) und zur Bewertung des Zustandes der Grundwasserkörper genutzt werden.

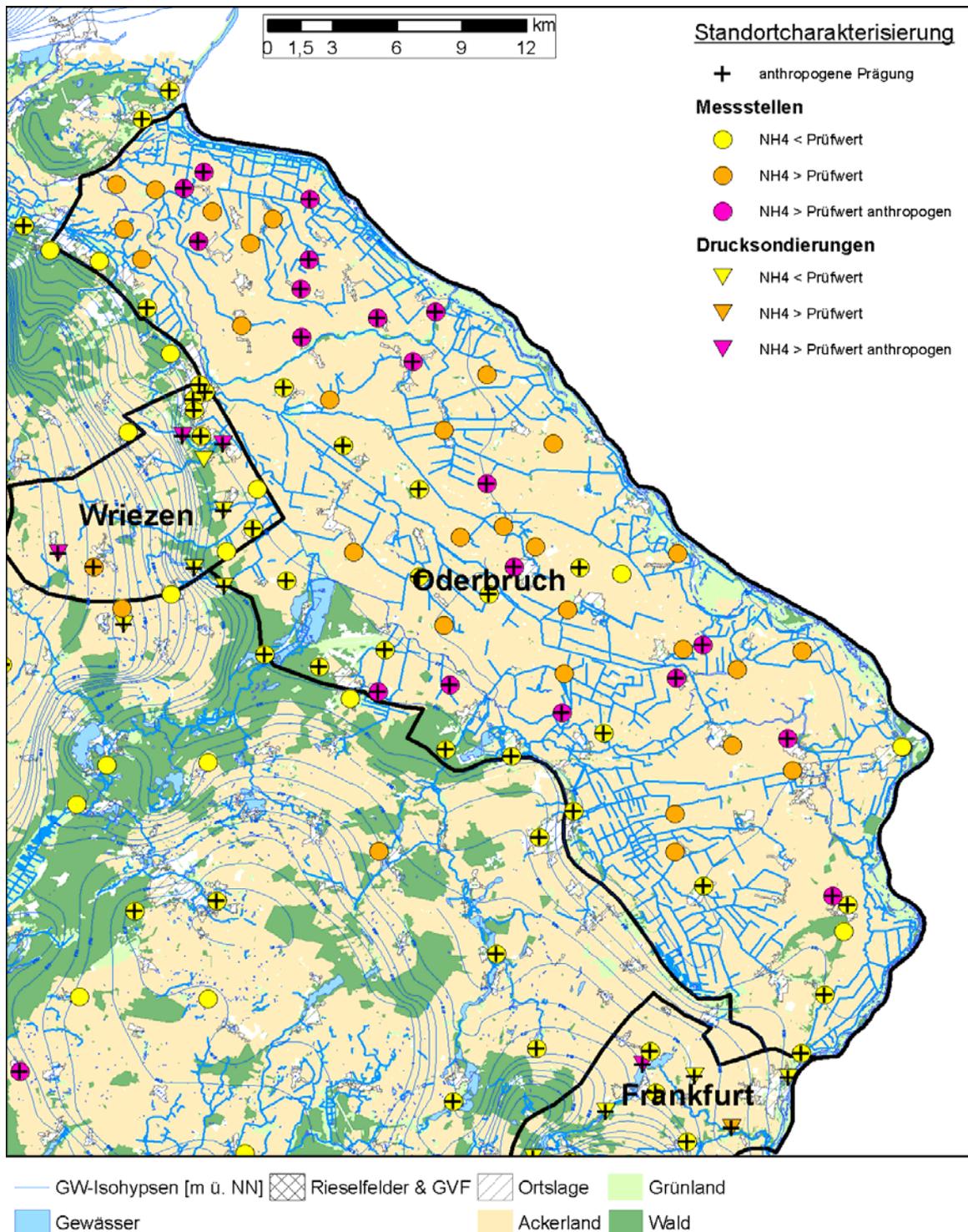


Abbildung 1: Standortcharakterisierung zum Ammonium am Beispiel der Grundwasserkörper Oderbruch, Wriezen und Frankfurt

Bearbeiter: S. Willscher, D. Knippert, D. Kühn, M. Schaum, H. Ihling
E-Mail: sabine@willschers.de
Tel.: 03501 530055; Fax: 03501 530022
Redaktionsschluss: 07.11.2014

Ammonium in Kippen-Grundwasserleitern

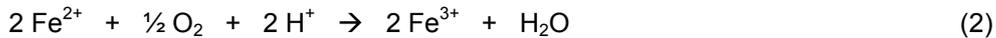
1. Einführung

Die Kippenflächen des ehemaligen Braunkohletagebaus führen zu einer beträchtlichen Beeinflussung der angrenzenden Grund- und Oberflächenwässer. Durch die biogeochemischen Verwitterungsprozesse im Kippenkörper, verursacht durch die Pyritverwitterung, kommt es primär zu einer Freisetzung großer Mengen von Sulfat, Acidität und Eisenionen. Ein weiterer Begleiter des Braunkohlen-Altbergbaus ist eine erhöhte Ammoniumkonzentration in den Grundwässern, die die zulässigen Grenzwerte um ein Vielfaches übersteigt.

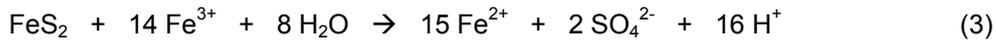
In den vergangenen Jahren wurden von uns zahlreiche biogeochemische Untersuchungen von verschiedenen Kippenbereichen auf die Quellen des NH_4^+ , dessen Raten der Entstehung bzw. Freisetzung sowie zu dessen Verbrauch durchgeführt. Damit konnten quantitative Beziehungen zu Bildung und Verbrauch und damit zur Akkumulation von NH_4^+ in Kippen-Grundwasserleitern hergestellt werden. Ammonium gehört damit neben H^+ , Sulfat und Eisen zu den wesentlichen Kontaminanten in Kippen-Grundwasserleitern, da es, wie diese typischen Kontaminanten des Altbergbaus auch, aus biogeochemischen Prozessen in Kippenkörpern generiert wird. Diese Prozesse sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

2. Grundlegende biogeochemische Prozesse in Kippsubstraten

Kippsubstrate entstehen während des Braunkohletagebaus: Die kohlehaltigen Flöze werden im Tagebau-Betrieb gefördert, und nicht bzw. wenig kohlehaltige Substrate (Sande, Abraummateriale) schließlich in den Kippenbereichen verbracht: In der Kohle bzw. v.a. in tertiären Sanden sind Pyrit u./o. Markasit (FeS_2) enthalten, die bei Luftkontakt (Schaffung einer Grundwasserabsenkung zur Kohleförderung, Prozesse von Kohleabbau und Verkippung des Abraummateriale, Lagerung des Kippsubstrates bis zur Flutung im ungesättigten Bereich) einer Oxidation durch geochemische und mikrobielle Prozesse unterliegen (Gl. (1) und (2):



Als primäre Oxidationsprodukte entstehen Schwefelsäure und oxidiertes Eisen (Fe (III)), das mit perkolierenden Wässern (Sickerwässer) in den tieferen Zonen auch ohne Sauerstoff eine weitere geochemische Oxidation des Pyrits bewirken kann (Gl (3)):



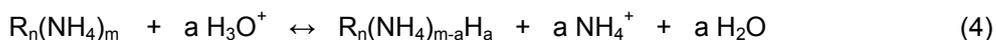
Als Produkte dieser ersten biogeochemischen Verwitterung entstehen Sulfat und Protonen, also Schwefelsäure und große Mengen an gelöstem Eisen. Primär ist dadurch ein Prozess der Versauerung der Kippenbereiche bzw. des betroffenen Grundwasserkörpers (GWK) zu beobachten, ein großer Anstieg der Salinität durch die hohen Sulfatkonzentrationen sowie eine erhöhte Konzentration an gelöstem Eisen, das später beim Übertritt in die Oberflächengewässer (Seen, Flüsse) zu starken Verockerungserscheinungen führt. Mikroorganismen, die an derartigen großflächigen Oxidationsprozessen in Kippenbereichen beteiligt sind, gehören zu den Gruppen der autotrophen acidophilen bzw. acidotoleranten Eisen- und Schwefeloxidierer.

In weiteren Sekundärreaktionen können auf biogeochemischem Weg zahlreiche weitere Sekundärminerale gebildet werden, z.B. Goethit, Limonit, Siderit, Jarosite und Schwertmannite. Durch perkolierende Sickerwässer bzw. den Wiederanstieg des Grundwassers nach Beendigung der Bergbauaktivitäten können sich viele dieser in den Kippsubstraten enthaltenen Verwitterungsprodukte sukzessive lösen und damit eine erhöhte Belastung der betroffenen GWK bzw. der angrenzenden Oberflächengewässer verursachen.

3. Prozesse des N-Kreislaufes als weitere Ursache für erhöhte NH_4^+ -Belastungen in Kippen- Grundwasserleitern

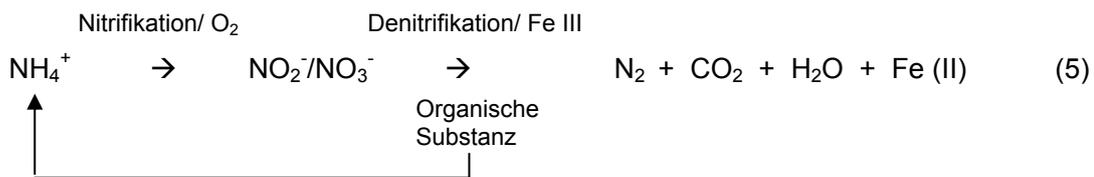
In den Kippenkörpern kommt es durch eine weitere Verknüpfung der biogeochemischen Kreisläufe von N, C, Fe und S zu einer verstärkten Freisetzung auch von gelöstem NH_4^+ , das mit den Sickerwässern bzw. durch den Grundwasserwiederanstieg nach Ende des Bergbaubetriebes in das Grundwasser gelangt und dort zu erhöhten Belastungen führt. Die Freisetzung des NH_4^+ findet dabei auf mehreren Wegen statt:

- (a) In den Kippsubstraten, v.a. in kohlehaltigen Substraten, ist huminstoffhaltige Substanz enthalten. Diese huminstoffhaltige Substanz ist in seiner chemischen Struktur ein großes Polyanion, das zahlreiche Kationen binden kann. Auch NH_4^+ , aus biogeochemischen Abbauprozessen der Kohle selbst, oder auch durch anthropogene Zufuhr von der Kippenoberfläche (Melioration, Landwirtschaft), kann durch ionische Wechselwirkungen an diesen großen Polyanionen gebunden und damit in größeren Mengen darin gespeichert sein. Durch zunehmende Versauerung der Kippsubstrate im Verlauf des Verwitterungsprozesses des im kohligen Substrat enthaltenen Pyrits (s. Gleichungen (1) und (3)) kommt es auf Grund von perkolierendem H_3O^+ zu einem Ionenaustausch an der huminstoffhaltigen Substanz, und damit zu einer Freisetzung von NH_4^+ in das Sicker- und Grundwasser (Gl. (4)):



Durch perkolierende Säure aus dem Verwitterungsprozess im Kippsubstrat kann das NH_4^+ also über einen Ionenaustausch in erhöhten Konzentrationen in das Sicker- und Grundwasser gelangen.

- (b) Neben den biogeochemischen Prozessen der Pyritverwitterung laufen in den Kippsubstraten auch verschiedene Prozesse des N- Kreislaufes ab. So kann freigesetztes Ammonium aus dem Kippsubstrat durch Nitrifikation zu NO_2^- und NO_3^- oxidiert werden (Gl. (5)), die jedoch unter den Bedingungen in den Kippenkörpern bzw. den Kippen-GWL nur Intermediärprodukte darstellen. Sie werden durch hohe Zahlen an Denitrifikanten in den Kippsubstraten wieder zum Abbau huminstoffhaltiger Substanz in den kohlehaltigen Kippsubstraten genutzt (Gl. (5)). Da im kohlehaltigen Kippsubstrat C/N- Verhältnisse von 1:20 bis 1:40 vorliegen, besteht hier genügend N-haltiges Substrat, um derartige Prozesse als biogeochemische Kreislaufprozesse aufrecht zu erhalten, die sich über geologische Zeiträume fortsetzen können:



Beim Abbau der huminstoffhaltigen Substanz wird also immer wieder neues NH_4^+ freigesetzt, das mit perkolierenden Sickerwässern oder direkt in das Grundwasser gelangt, wo es in erhöhten Konzentrationen messbar ist.

In Kippenbereichen mit abgelagertem oder perkolierendem Fe(III) laufen diese Prozesse verstärkt ab, da Fe(III) aktivierte Komplexe mit der Huminstoffsubstanz bilden kann und damit die Abbaubarkeit dieser organischen Substanz verbessert (s. Gl. (5), ihre Reaktivität also aktiviert wird.

Die Nitrifikation ist in den Kippenkörpern durch die erschwerten Umgebungsbedingungen gehemmt; als wesentlicher limitierender Faktor tritt hier der O_2 - Mangel in größeren Teufen bzw. in der gesättigten Zone auf. Ein wichtiger inhibierender Faktor sind die niedrigen pH- Werte in den Kippenbereichen, die die Nitrifikation um bis zu 80% hemmen können. Der Nitrifikationsprozess kommt jedoch nicht vollständig zum Erliegen, und das restliche produzierte NO_3^- und NO_2^- unter diesen Bedingungen kommt hier nur intermediär vor und wird von den Denitrifikanten zum Abbau der kohlehaltigen organischen Substanz im Kippsubstrat genutzt (s. Gl. (5)).

Alle diese Prozesse wurden in verschiedenen eigenen Forschungsarbeiten detailliert untersucht, so die Mikroorganismengemeinschaft beim Abbau des kohligen Kippsubstrates, als auch mikrobielle Prozesse der Nitrifikation und Denitrifikation, ihre Raten, Faktoren von Limitierung und Hemmung sowie die Zusammenhänge mit dem Vorkommen von Fe(III) im Kippsubstrat.

4. Untersuchungsmethoden zu erhöhten NH_4^+ - Konzentrationen in Kippen- Grundwasserleitern und zur Prozessaufklärung

Grundlegend erfasst werden bei diesen Untersuchungen zuerst die NH_4^+ -Konzentrationen in den betroffenen GWL; ein Langzeit-Monitoring zur Ermittlung der zeitlichen Entwicklung der NH_4^+ - Konzentrationen ist hier von großem Vorteil.

Weiterhin können Grundwasser- und v.a. Bodenproben aus verschiedenen Teufen entnommen und geochemisch sowie mikrobiologisch untersucht werden. Zu den Untersuchungen zählen dabei:

- Messung der NH_4^+ - Konzentrationen im Grundwasser
- Teufenorientierte Untersuchung der C_T -, N_T - und N_{min} - Gehalte der Substrate
- Bestimmung von pH- Werten, elektrolytischer Leitfähigkeit und Redoxpotential aus den Eluat
- Bestimmung der Gehalte an löslichem NH_4^+ aus den Eluat
- Bestimmung von NO_3^- und NO_2^- aus den Eluat

- Quantifizierung der aeroben heterotrophen Mikroorganismen (KBE) aus den Grundwasser- und Substratproben
- Anaerobe Quantifizierung von Denitrifikanten und *Thiobacillus denitrificans* über die MPN-Methode
- Messung der Rate der Nitrifikation in Inkubationsversuchen
- Bestimmung der Raten von anaerober Ammonifikation, Urease- und Phosphataseaktivität als quantitative Enzymversuche.

5. Ergebnisse aus den Untersuchungen verschiedener Kippen- Grundwasserleiter

Als Ergebnisse werden quantitative Werte zur teufenabhängigen Anzahl von Mikroorganismen bzw. von Umsatzraten oder zu Enzymaktivitäten erhalten. Abb. 1 zeigt dies am Beispiel verschiedener Umsatzraten von ammoniumbildenden Enzymen im Vergleich zur Rate der Nitrifikation im Kippsubstrat.

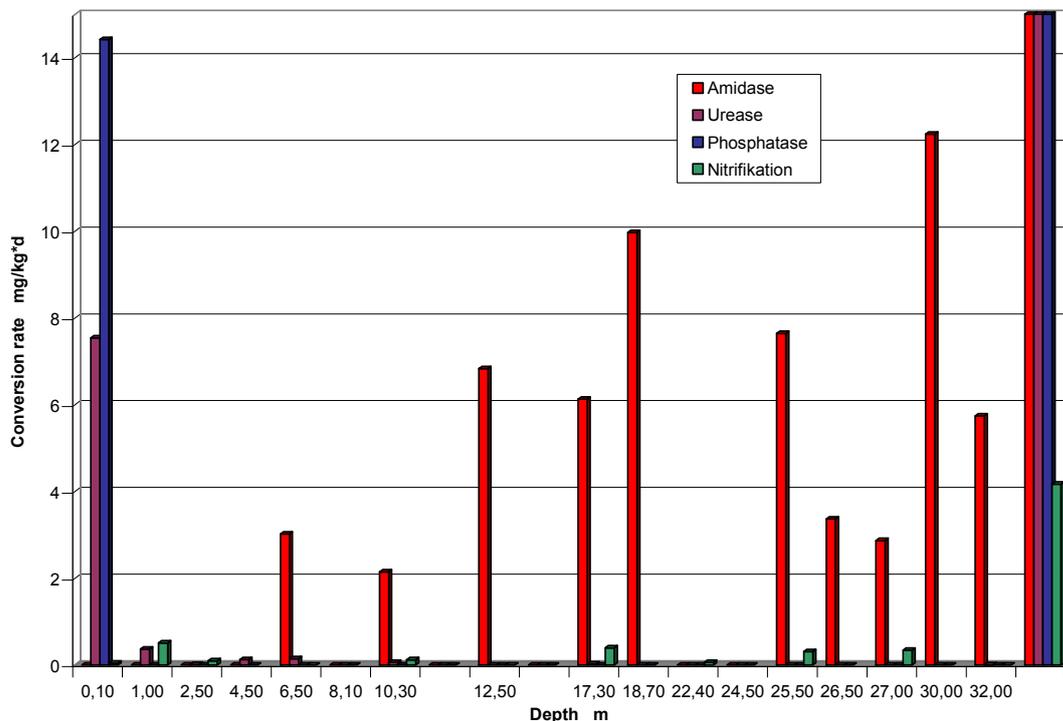


Abb. 1: Teufenorientierte Untersuchung auf die Aktivität verschiedener Enzyme (Amidase, Urease, Phosphatase, sowie auf die Nitrifikationsrate, und quantitativer Vergleich der Ergebnisse (Untersuchungsgebiet in der Lausitz).

Im Bereich des Oberbodens werden relativ hohe Raten für alle Umsatzprozesse gemessen (N- Kreislauf unter „Normalbedingungen“). In tieferen Substratschichten sinkt die Nitrifikation auf bis zu 10-20% der Raten im Oberboden ab, während die Freisetzungprozesse für NH_4^+ hier ein Vielfaches des Verbrauches an NH_4^+ durch Nitrifikation bereitstellen können (s. Abb. 1). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass selbst in großen Teufen noch Nitrifikationsprozesse ablaufen, dass hier aber auch ein hohes Potential der Freisetzung von NH_4^+ besteht, und es auf Grund der Limitierung bzw. Inhibierung der Nitrifikation zu einer Anreicherung von NH_4^+ in den GWL kommt.

Ein weiteres Beispiel für die Akkumulation von NH_4^+ in einem anderen Untersuchungsgebiet zeigt Abb. 2. Hier finden zusätzlich zu den biogeochemischen Prozessen im Kippenkörper eine landwirtschaftliche Bewirtschaftung der Oberfläche, organische und mineralische Düngung sowie Anbau von Leguminosen statt. Auf Grund v.a. der organischen Düngung (Komposte, Gärreste) kommt es zu erhöhten Aktivitäten z.B. der Urease, selbst in größeren Teufen des Untersuchungsgebietes (s. Abb. 2).

An der Oberfläche können hier Umsatzraten zur Freisetzung von NH_4^+ von bis zu $1\text{g}/\text{kg}\cdot\text{d}$ erreicht werden, während in einer Teufe von 10 m noch Freisetzungsgeschwindigkeiten von $20\text{ mg}/\text{kg}\cdot\text{d}$ zu beobachten sind.

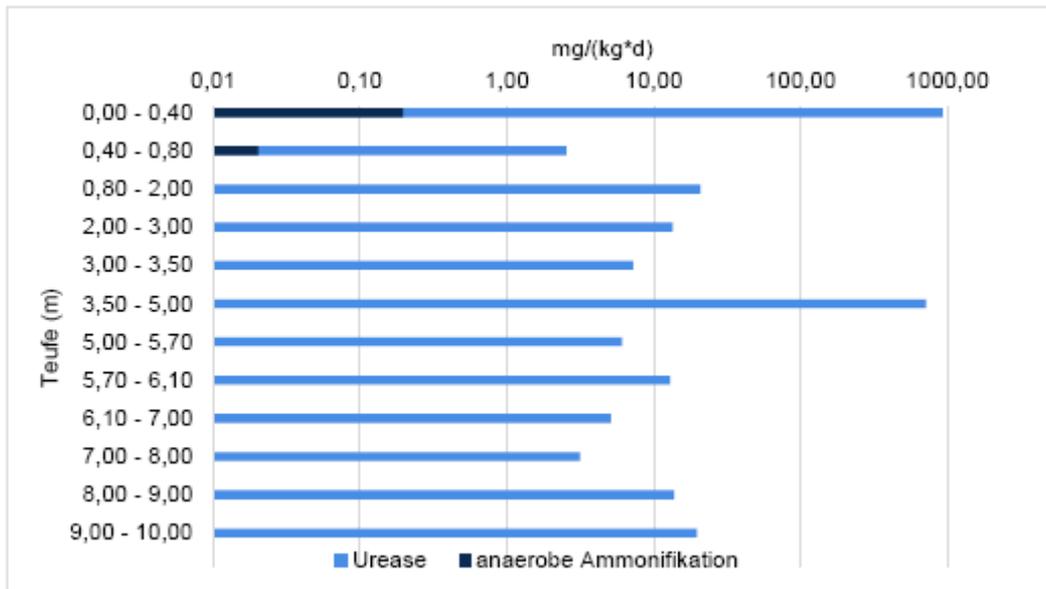


Abb. 2: Teufenabhängige Ammonium-Bildungsraten durch Urease und anaerobe Ammonifikation in einem Kippenbereich mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung, organische Düngung durch Gärreste und Anbau von Luzerne

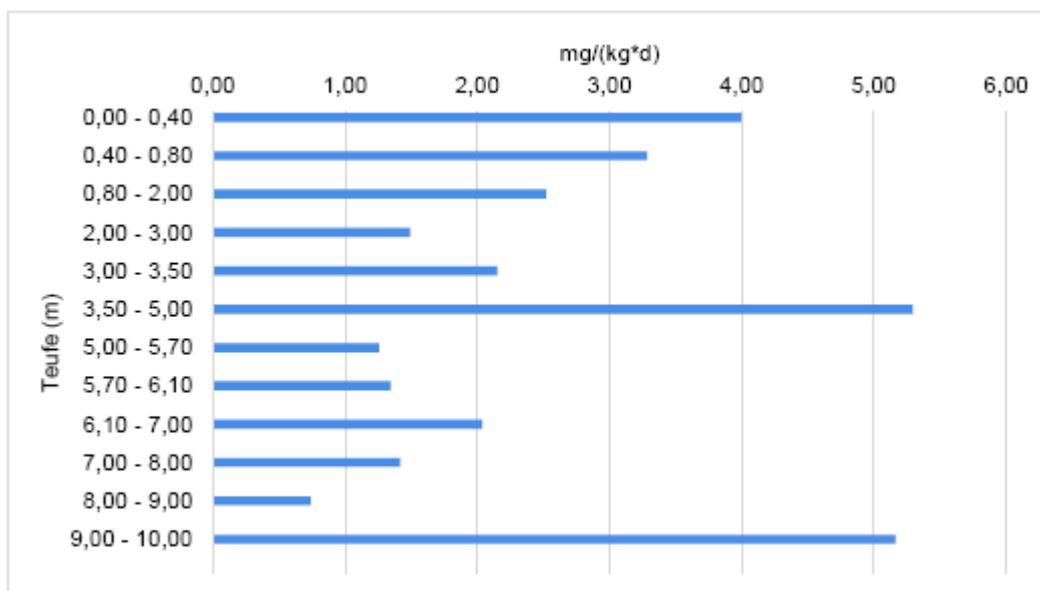


Abb. 3: Teufenabhängige Ammonium-Verbrauchsraten durch Nitrifikation in einem Kippenbereich mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung, organische Düngung durch Gärreste und Anbau von Luzerne

Im Gegensatz dazu bleibt die Aktivität der Nitrifikation auf Werte bis zu maximal 5.3 mg/ kg*d beschränkt (s. Abb. 3). Damit kommt es auch hier zu einer Akkumulation von NH_4^+ im Kippsubstrat sowie in den Sicker- und Grundwässern. In den betroffenen GWL sind Konzentrationen von NH_4^+ bis über 20 mg/l messbar. Ähnliche NH_4^+ -Konzentrationen sind auch in anderen Grundwassermessstellen des Untersuchungsgebietes registrierbar; häufig liegen sie bei Werten über 10 mg/l. Diese Konzentrationen bedeuten eine Überschreitung der Schwellenwerte um ein Vielfaches.

6 Zusammenfassung

In Kippen-GWL kommt es zu einer verstärkten Akkumulation von NH_4^+ als Folge biogeochemischer Prozesse im Kippsubstrat sowie durch den anschließenden Transport in das Grundwasser durch perkolierende Sickerwässer bzw. durch den Grundwasseranstieg nach dem Ende der bergbaulichen Aktivitäten. Durch mikrobiologische und enzymatische Untersuchungen konnte u.a. ein mikrobiologischer Abbau des kohlehaltigen Kippsubstrates als eine der Ursachen für die Freisetzung von NH_4^+ ermittelt werden. Weiterhin besteht in den Kippenkörpern eine komplexe Verknüpfung der N-, C-, Fe- und S- Kreisläufe. Durch Limitierung bzw. Inhibierung der Nitrifikation im Kippenuntergrund reichen die natürlichen Nitrifikationsraten nicht aus, um die starke Akkumulation von NH_4^+ in den betroffenen GWL zu vermindern.

In Zukunft wird ein gutes Prozessverständnis als eine wichtige Voraussetzung für zu ergreifende Maßnahmen zur Minderung dieses Akkumulationsprozesses notwendig sein.

Integrierte geochemische, mikrobiologische und enzymatische Untersuchungsmethoden stellen eine geeignete Methodik zur quantitativen Untersuchung dieser Prozesse und zum vertieften Prozessverständnis der in der ungesättigten bzw. gesättigten Zone der Kippenbereiche ablaufenden komplexen biogeochemischen Prozesse dar.

7. Danksagung

Die Autoren danken dem LfULG für die Unterstützung bei der Durchführung der FuE-Projekte „Ammoniumbelastung in Tagebau-Kippenbereichen“ und „Mikrobielle und geochemische Untersuchungen auf der Kippe des ehemaligen Tagebaus Witznitz“ sowie für die sehr gute Zusammenarbeit.