

| | | | | |
|------------------------------|---------|----------------|------------|-----------------|
| Brandenburg. geowiss. Beitr. | Cottbus | 18 (2011), 1/2 | S. 77 – 91 | 9 Abb., 17 Lit. |
|------------------------------|---------|----------------|------------|-----------------|

Die Formierung und Entwicklung des Chemismus natürlicher Grundwässer, ihre Widerspiegelung in hydrogeochemischen Genesemodellen sowie ihre Klassifizierung auf hydrogeochemisch-genetischer Grundlage

Forming and development of chemism of natural groundwater, their reflection in hydrogeochemical genesis models and classification on hydrochemical genetic base

GERHARD HOTZAN

1. Einleitung

Ein hydrogeochemisches Genesemodell auf der Grundlage des VALJAŠKO-Diagramms für das Süßwasserstockwerk wurde ab den 1980er Jahren (RECHLIN 1987) zunächst für den mittelbrandenburgischen Raum erarbeitet und 1997 erstmals zusammenfassend publiziert (RECHLIN 1997). Seitdem wurde die Bearbeitung durch die Mitarbeiter des Dez. Hydrogeologie des Landesamtes für Bergbau, Geologie und Rohstoffe (LBGR) auf das gesamte Land Brandenburg ausgedehnt. Die Anwendbarkeit des Genesemodells wurde im Rahmen der Neuberechnung von Trinkwasserschutzonen sowie der damit verbundenen Bewertung des Geschützteitsgrades des Grundwassers mit guten Ergebnissen getestet. Die dabei erzeugten Datenmengen gestatten statistisch gesicherte Aussagen zur Charakterisierung der ermittelten Geneseklassen. Es wurde aber auch deutlich, dass im Vergleich zum Schema von 1997 die Lagepunktbereiche einzelner Geneseklassen zu präzisieren sind. Mit diesem Beitrag wird der im Dez. Hydrogeologie des LBGR erzielte Kenntnisstand zusammengefasst.

Zur Berechnungsmethodik der Lagepunkte der Wasseranalysen im VALJAŠKO-Diagramm und den Anwendungskriterien wird auf die Publikation von RECHLIN (1997) verwiesen. Seit 2010 ist die Software GEBAH Vers. 1.1 verfügbar (RECHLIN et al. 2010), mit deren Hilfe es möglich ist, die Lagepunkte von Wasseranalysen, die prozentualen Anteile der in der Lösung befindlichen hypothetischen Salze sowie typische Salzverhältnisse zu bestimmen.

2. Prozesse, die die Beschaffenheit der Grundwässer bestimmen

Der Lösungsinhalt der Grundwässer bildet sich in enger Wechselbeziehung mit den im Porenraum der Lockergesteinsgrundwasserleiter eingeschlossenen Gasen sowie der Sedimentmatrix der bei der Bodenpassage durchströmten Schichten heraus. Die sich dabei vollziehenden Lösungs- und Fällungsreaktionen, Redoxreaktionen sowie

Kationenaustauschprozesse einschließlich der sich dabei einstellenden Gleichgewichtszustände prägen maßgeblich die Ionenzusammensetzung der Wässer. Darüber hinaus wirken innerhalb der Grundwasserleiter (GWL) physikalische Parameter wie Druck und Temperatur auf die chemischen Gleichgewichtszustände der im Grundwasser gelösten Ionen. Letztendlich ist auch der Zeitfaktor als eine Einflussgröße für den Grundwasserchemismus von Bedeutung. In den GWL wirkt er über die Hydrodynamik und die damit in Zusammenhang stehenden Austauschverhältnisse.

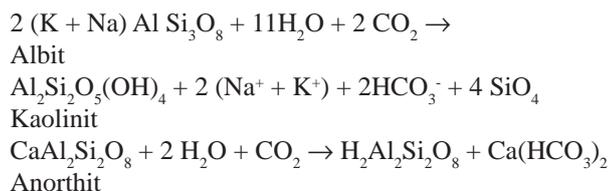
In den im Norddeutschen Tiefland verbreiteten Lockergesteinsgrundwasserleitern sind folgende Reaktionsgruppen für die Formierung und weitere Entwicklung des Grundwasserchemismus maßgeblich:

Lösungs- und Fällungsreaktionen

Lösung und Fällung sind chemische Gleichgewichtsreaktionen. Im Grundwasser ist das bedeutsamste Lösungsmittel die Kohlensäure. Hohe CO_2 -Konzentrationen im Sickerwasser bewirken vorrangig eine verstärkte Lösung von Erdalkali-Karbonaten aus der Sedimentmatrix. Zwischen dem Karbonat, dem CO_2 und dem Wasser stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, das „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“. Die sich dabei vollziehenden Prozesse wurden in einschlägigen Publikationen (MATTHESS 1994, VOIGT 1990, HÖLTING 1992) ausführlich beschrieben. Zusammenfassend kann die dabei ablaufende Reaktion mit folgender Gleichung nach VOIGT (1990) ausgedrückt werden: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$.

Im Ergebnis dieser Reaktionen kommt es zur Anreicherung der Sicker- und Grundwässer mit Ca^{2+} - sowie HCO_3^- -Ionen, bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes erfolgt die Ausfällung von Karbonaten.

Das in den Grundwässern gelöste CO_2 sowie die anderen organischen Säuren führen des Weiteren zur Verwitterung der in der Sedimentmatrix enthaltenen Silikate. Als Beispiel können nach JAHNKE (1999) und VOIGT (1990) folgende Reaktionen dienen:



Dieser Prozess wird durch die Protolyse, d. h. den Austausch von Protonen (H^+ -Ionen) der Lösung gegen Alkali- und Erdalkali-Ionen initiiert. Im Ergebnis entstehen einerseits Tonminerale, andererseits werden die Grundwässer mit Alkali- und Erdalkali- sowie HCO_3^- -Ionen angereichert.

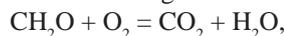
Redoxreaktionen

Redoxreaktionen beruhen nach MATTHESS (1994) sowie VOIGT (1990) auf der Aufnahme bzw. der Abgabe von Elektronen und setzen sich aus den Teilreaktionen Oxidation und Reduktion zusammen. Zwischen diesen Teilreaktionen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Eine maßgebliche Rolle bei diesen Prozessen spielen Bakterien, die in der Lage sind, chemisch gebundenen Sauerstoff für ihren Energiehaushalt zu nutzen.

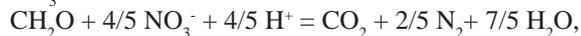
Nach dem vollständigen Verbrauch des im Sickerwasser gelösten Sauerstoffs als Oxidationsmittel wird diese Funktion durch andere Verbindungen wie NO_3^- , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} , gelöstes CO_2 sowie gelöstes N_2 übernommen, die ihrerseits als Elektronenakzeptoren dienen und in diesem Prozess reduziert werden.

Als Reduktionsmittel dienen organische Substanzen, die unter Beteiligung von Bakterien oxidiert werden. Es entstehen dabei niedermolekulare organische Säuren u. a. Verbindungen sowie CO_2 und H_2O . Die Redoxreaktionen im Grundwasser laufen nach einer gesetzmäßigen Reihenfolge unter ständiger Verringerung der Redoxpotentiale ab:

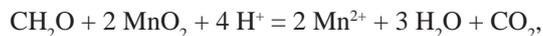
aerobe Atmung:



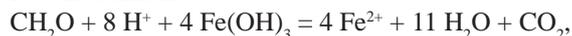
NO_3^- -Reduktion:



Mn^{4+} -Reduktion:



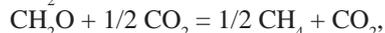
Fe^{3+} -Reduktion:



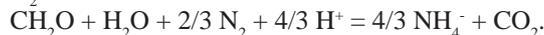
SO_4^{2-} -Reduktion:



CO_2 -Reduktion:



N_2 -Reduktion:



Die Redoxreaktionen führen einerseits zu einer gestaffelten Verringerung zunächst der NO_3^- - und danach der SO_4^{2-} -Konzentrationen, andererseits zu einer Erhöhung der Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen im Grundwasser.

Ionenaustauschreaktionen

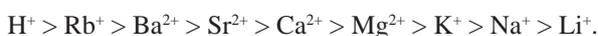
Unter Ionenaustausch versteht man nach MATTHESS (1994) den Ersatz eines adsorbierten Ions durch ein anderes Ion im stöchiometrischen Verhältnis. Zwischen den an der Oberfläche fester Stoffe gebundenen und den in der Lösung befindlichen Ionen stellt sich ein chemischer Gleichgewichtszustand ein. Der Ionenaustausch ist eine spezielle Form der Sorptions-/Desorptionsprozesse. Die den Austausch auslösenden Prozesse sind nicht auf strukturelle Änderungen des Adsorbens zurückzuführen, sondern auf Veränderungen der Stoffkonzentrationen im Grundwasser. Die Mehrzahl der mineralischen Ionenaustauscher besitzt ein Alumosilikat-Kristallgitter, das Überschussladungen an definierten Gitterplätzen aufweist. Dadurch können Kationen, aber auch Anionen durch elektrostatische Kräfte festgehalten und somit ein Ladungsausgleich erzielt werden. Nach HÖLTING (1992) werden die Ionen adsorptiv in das Kristallgitter eingebunden, können aber wieder gegen andere ausgetauscht werden. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Konzentrationen der entsprechenden Ionen in der Lösung und am Austauscher. Je höher das Konzentrationsgefälle der Ionen ist, desto schneller erfolgt der Austausch.

Für den Grundwasserchemismus hat das System mit den Ionen von Calcium und Natrium sowie einem mineralischen Austauscher (Adsorbens-A) besondere Bedeutung. Für sie gilt nach HÖLTING (1992) folgende Reaktionsgleichung:



Die Hinreaktion wird dabei als Erdalkalisierung; die Rückreaktion als Alkalisierung bezeichnet.

Besondere Bedeutung haben Sorbenten wie Tonminerale und organische Substanzen, wie z. B. Huminstoffe, Torfe und kohlige Substanzen, aber auch gesteinsbildende Minerale wie Glaukonit, Glimmer, Feldspäte, Pyroxene und Amphibole aufgrund ihrer negativen Oberflächenladung für die im Grundwasser dissoziierten Kationen. Die Bindungsintensität kann nach HÖLTING (1992) und MATTHESS (1994) in der nachfolgenden Abfolge beschrieben werden:



Die Bindungsintensität nimmt vom H^+ - zum Li^+ -Ion kontinuierlich ab.

Eine Ausnahme in der Abfolge der Bindungsintensität bilden die K^+ -Ionen. Sie werden in die Kristallgitter von Glimmer und Montmorillonit eingebaut bzw. durch Pflanzen aufgenommen und stehen für einen Kationenaustausch nicht mehr zur Verfügung. Die K^+ -Konzentrationen sind deshalb in natürlichen Grundwässern um ein Vielfaches geringer, als die Na^+ -Konzentrationen.

Die Austauschplätze in kontinentalen Sedimenten sind nach VOIGT (1990) hauptsächlich mit Erdalkali-Ionen besetzt. Die Zufuhr von Na^+ -Ionen, z. B. im Ergebnis einer Salinarintrusion, bewirkt hier eine Erdalkalisierung und eine damit im

Zusammenhang stehende Anreicherung mit Ca^{2+} -Ionen im Grundwasser.

Eisen- und Manganhydroxide sowie -oxihydrate und Aluminiumhydroxid weisen eine positive Oberflächenladung auf. Sie wirken als Sorbenten für die im Grundwasser dissoziierten Anionen. Die Bindungsintensität der im Grundwasser gelösten Anionen kann nach MATTHESS (1994) in folgender Weise beschrieben werden:

$\text{OH}^- > \text{Phosphat} > \text{Arsenat} > \text{Silikat} > \text{Molybdat} > \text{Sulfat} > \text{Chlorid} = \text{Nitrat}$.

Der Anionenaustausch ist im Verhältnis zum Kationenaustausch weitaus seltener verbreitet.

Die Gleichgewichte der oben genannten Reaktionsgruppen beeinflussen sich gegenseitig. So führt z. B. die bakterielle Reduktion des SO_4^{2-} über die damit verbundene Entstehung von CO_2 zur Neueinstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. Auch Kationenaustauschreaktionen in Form einer Erdalkalisierung bewirken die Neueinstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. Der Grundwasserchemismus ist somit ein Produkt labiler Gleichgewichtszustände. Anthropogene bzw. geogene Stoffeinträge bewirken z. T. massive Störungen der natürlichen Entwicklungsprozesse des Grundwassers und führen zu von der natürlichen Abfolge abweichenden Geneseklassen.

3. Hydrogeochemisch-genetische Bewertung von Wasseranalysen auf der Grundlage von Genesemodellen – eine Kenntnisstandsanalyse

Für die Darstellung der Ergebnisse von Wasseranalysen stehen eine Reihe von Auswertungsdiagrammen zur Verfügung, die in vielfältiger Weise in der Fachliteratur publiziert wurden (HÖLTING 1992, MATTHESS 1994). Quantitative Darstellungen für einzelne Kationen und Anionen in Form von Säulen-, Strahlen- oder Kreisdiagrammen sind für genetische Aussagen nur bedingt geeignet.

Ein hydrogeochemisches Genesemodell sollte die nachfolgend aufgeführten Anforderungen erfüllen:

- Berücksichtigung der Gesamtheit der im Wasser gelösten, genetisch relevanten Ionen in einer konzentrationsunabhängigen Darstellung,
- an der Laborpraxis orientierte hinreichende Fehler-toleranzen (relativer Fehler der Ionensummenbilanz $< 2\%$),
- Unterscheidung von Geneseklassen mit statistisch gesicherten Daten, die unter Berücksichtigung der sich im System Grundwasserleitermatrix/Grundwasser/Bodenluft vollziehenden Prozesse die Entwicklung des Grundwasserchemismus abbilden.

In der hydrogeologischen Praxis besitzen die Diagramme von PIPER (1944) und VALJAŠKO (1961) die größte Verbreitung. Auf der Grundlage dieser Diagrammdarstellungen wurden durch LÖFFLER (1972) und RECHLIN (1997) genetische Grundwassermodelle erarbeitet.

3.1 Auswertungsdiagramm nach PIPER

Die Darstellung wurde von PIPER (1944) erstmals vorgeschlagen. Dieses Diagramm stellt die Kombination von zwei Dreiecks- und einem Vierecksdiagramm dar. Das Kernstück des Diagramms bildet eine Raute, an deren Seiten zwei Dreiecksdiagramme angefügt werden.

In der Raute werden die Beziehungen von Kationen ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ als einem Pol und $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ als Gegenpol) und Anionen ($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ sowie $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) in Form eines Lagepunktes dargestellt.

In den Dreiecksdiagrammen werden die im Wasser gelösten Kationen und Anionen gesondert dargestellt.

Im Kationendreieck bilden die Ionen $\text{Ca}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+} und $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ die jeweiligen Eckpunkte. Im Anionendreieck sind dies Cl^- , $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ sowie $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$.

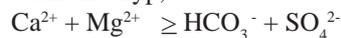
3.2 Auswertungsdiagramm nach VALJAŠKO

Dieses Diagramm wurde von VALJAŠKO (1961) für die Darstellung genetischer Beziehungen von hochmineralisierten Salzwässern entwickelt. Das Modell beruht auf dem Prinzip der Zuordnung der Lösungskomponenten zu hypothetischen Salzen und stellt Grundwassertypen entsprechend der Löslichkeit der im Wasser befindlichen Salze als Lagepunkte in einem Typendiagramm dar.

Für die Typenfelder gelten die Ionenbeziehungen:



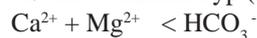
- Chlorid-Typ,



- Sulfat-Magnesium-Typ (Magnesium-Typ nach RECHLIN 1997),



- Sulfat-Natrium-Typ (Sulfat-Typ nach RECHLIN 1997),



- Karbonat-Typ (Natrium-Typ nach RECHLIN 1997).

Die Berechnungsmatrix zur Ermittlung der Lagepunkte wurde in RECHLIN (1997) beschrieben. Im weiteren Text erfolgt die Bezeichnung der Lagepunktfelder im VALJAŠKO-Diagramm nach RECHLIN (1997).

3.3 Ionenverhältnisse

Die Ermittlung und Bewertung von Ionenverhältnissen ist eine weitere Methode zur hydrogeochemisch-genetischen Auswertung von Wasseranalysen. Dabei werden die Äquivalente einzelner Ionen und Ionengruppen zueinander in funktionale Beziehungen gebracht. Der Vorteil dieser Verfahrensweise besteht darin, dass relevante Ionen und Ionengruppen gesondert untersucht werden können, ohne die Konzentrationen der übrigen in der Lösung befindlichen Ionen berücksichtigen zu müssen.

Durch verschiedene Autoren wurden genetisch relevante Bezüge von Ionenverhältnissen beschrieben. Hervorzuheben sind:

Härtequotient nach WANDT (1960 in LÖFFLER 1972): $H_q = \text{Karbonathärte/Nichtkarbonathärte}$

Bei einem Wert $H_q > 2,8$ handelt es sich um gespanntes Grundwasser, bei $H_q < 2,8$ um ungespanntes, luftbedecktes Grundwasser. Nach ROTHER (1966 in LÖFFLER 1972) ist bei $H_q < 1,0$ eine „marine“ Beeinflussung der Grundwässer angezeigt.

Erdalkali-Verhältnis nach SCHLINKER (1964 in LÖFFLER 1972): MgO/CaO

Ein Verhältnis $\text{MgO/CaO} > 0,2$ weist auf den Einfluss „geogener“ Tiefenwässer hin.

Salinar-Verhältnis $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$:

Nach ROTHER (1966 in LÖFFLER 1972) weist ein Verhältnis $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- > 0,1$ auf „marine“ und ein Verhältnis $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- < 0,1$ auf „geogene“ Versalzungstendenzen hin. Gleiches gilt für $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- > 0,4$ bzw. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- < 0,4$. Darüber hinaus zeigt nach SCHLINKER (1964 in LÖFFLER 1972) ein Verhältnis $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- > 1,0$ eine anthropogene Verunreinigung des Grundwassers an.

Chlorid-Natrium-Verhältnis Cl^-/Na^+ nach DVGW-Schriften, Bd. 61 (1983) in DEIBEL (1995):

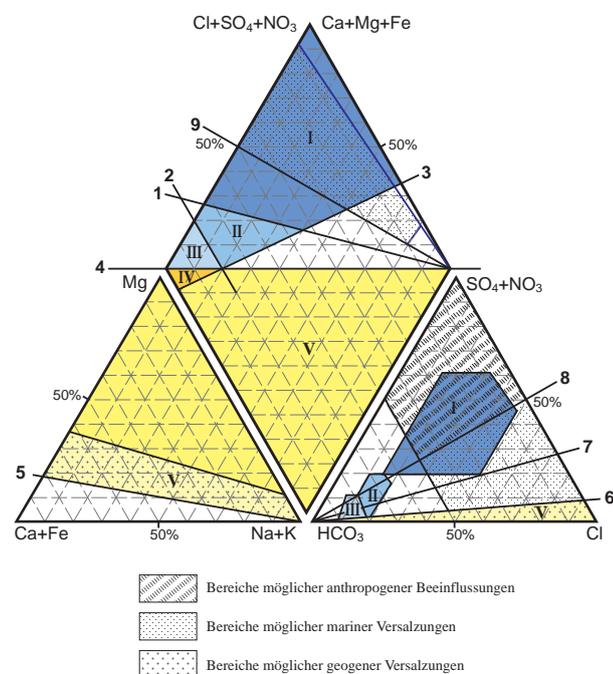
Das Verhältnis dient der Bewertung von Kationenaustauschreaktionen. Ein Verhältnis $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ > 1$ gilt als Hinweis auf das Vorhandensein von Erdalkalichloriden im Grundwasser.

Ein Verhältnis $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ < 1$ zeigt dagegen eine Natrium-Prägung der Grundwässer an.

3.4 Hydrogeochemisches Genesemodell nach LÖFFLER (1972)

LÖFFLER (1972) kombinierte das PIPER-Diagramm mit genetisch relevanten Ionenverhältnissen, die als lineare Elemente im Diagramm dargestellt wurden. Durch diese Linien entstanden im Diagramm Lagepunktfelder, die fünf Geneseklassen zugeordnet werden (Abb. 1). Bei den Geneseklassen wird zwischen Grundwässern in unbedeckten und bedeckten GWL unterschieden. Ebenfalls wird eine Altersabfolge, d. h. eine Entwicklungsrichtung beim Chemismus natürlicher Grundwässer deutlich. Unter Vorbehalt werden in diesem Modell Aussagen zu geogenen, marinen und anthropogenen Beeinflussungen des Grundwassers getroffen.

Die Geneseklassen des hydrogeochemischen Genesemodells nach LÖFFLER (1972) werden den oben formulierten Anforderungen schon weitestgehend gerecht. Sie spiegeln genetische Gesichtspunkte sowie eine Altersabfolge bei der Entwicklung des Grundwasserchemismus wider. Etwas problematisch ist die kleinflächige Darstellung der Lagepunktfelder der Geneseklassen III und IV so-



| | |
|---------------------|--|
| Grundwassertyp I: | Luftbedecktes, ungespanntes, junges Grundwasser. Der unmittelbare Einfluss der Neubildung (Versickerung; Uferfiltrat, Infiltrat) ist noch zu erkennen. |
| Grundwassertyp II: | Gespanntes Grundwasser, jedoch noch relativ jung, d.h. Übergangstyp zwischen luftbedecktem und älterem gespanntem Grundwasser (oft an der Basis relativ mächtiger unbedeckter Grundwasserleiter zu finden, die von schluffigen Horizonten durchzogen werden). |
| Grundwassertyp III: | Normales gespanntes Grundwasser. Es sind noch der Einfluss der Neubildung und gute Durchflussverhältnisse erkennbar, jedoch ist das Wasser schon relativ lange im Boden. |
| Grundwassertyp IV: | Übergangstyp vom Typ III zum Typ V. |
| Grundwassertyp V: | Sehr „altes“ Grundwasser, das durch einen zeitlich sehr langen Fließweg, durch Abflussbehinderung, Stagnation oder durch den Einfluss von „geogenen“ Tiefenwässern gekennzeichnet ist. Diese Wässer besitzen grundsätzlich unterschiedlich hohe NaHCO_3 -Gehalte. |
| Linie 1: | Linie des Härtequotienten $H_q=2,8$ (nach WANDT 1960 liegt oberhalb der Linie das luftbedeckte und unterhalb das gespannte Grundwasser) |
| Linie 2: | Nach WANDT liegt unterhalb (links) der Linie das gespannte Grundwasser und oberhalb (rechts) der Übergangstyp von luftbedeckt zu gespannt. |
| Linie 3: | Nach WANDT liegen oberhalb der Linie die Analysen des „normalen“ Grundwassers. |
| Linie 4: | Unterhalb dieser Linie besitzt das Grundwasser stets NaHCO_3 -Gehalt |
| Linie 5: | Linie $\text{MgO/CaO} = 0,2$ (nach SCHLINKER 1964 weist $\text{MgO/CaO} > 0,2$ auf den Einfluss „geogener“ Tiefenwässer hin, d. h. oberhalb der Linie ist mit Versalzungsgefahr zu rechnen) |
| Linie 6: | Linie $\text{Cl}^- : \text{SO}_4 = 1 : 0,1$ (nach ROTHER 1966 weist $\text{SO}_4/\text{Cl}^- > 0,1$ auf marine und $< 0,1$ auf „geogene“ Versalzungstendenzen hin) |
| Linie 7: | Linie $\text{Cl}^- : \text{SO}_4 = 1 : 0,4$ (gleiche Bedeutung wie Linie 6, nur nach Untersuchungsergebnissen von SCHLINKER 1964) |
| Linie 8: | Linie $\text{Cl}^- : \text{SO}_4 = 1 : 1,0$ (nach SCHLINKER ist bei $\text{SO}_4/\text{Cl}^- > 1,0$, d. h. also oberhalb der Linie 8, mit anthropogener Verunreinigung zu rechnen) |
| Linie 9: | Linie des Härtequotienten $H_q = 1,0$ (nach ROTHER ist oberhalb dieser Linie mit marinem Einfluss zu rechnen) |

Abb. 1: Genesemodell nach LÖFFLER 1972

Fig. 1: Genesis model after LÖFFLER 1972

wie die Nichtberücksichtigung von Fehlertoleranzen als Ausschlusskriterium für die Darstellung von Wasseranalysen.

3.5 Hydrogeochemisches Genesemodell nach RECHLIN (1997)

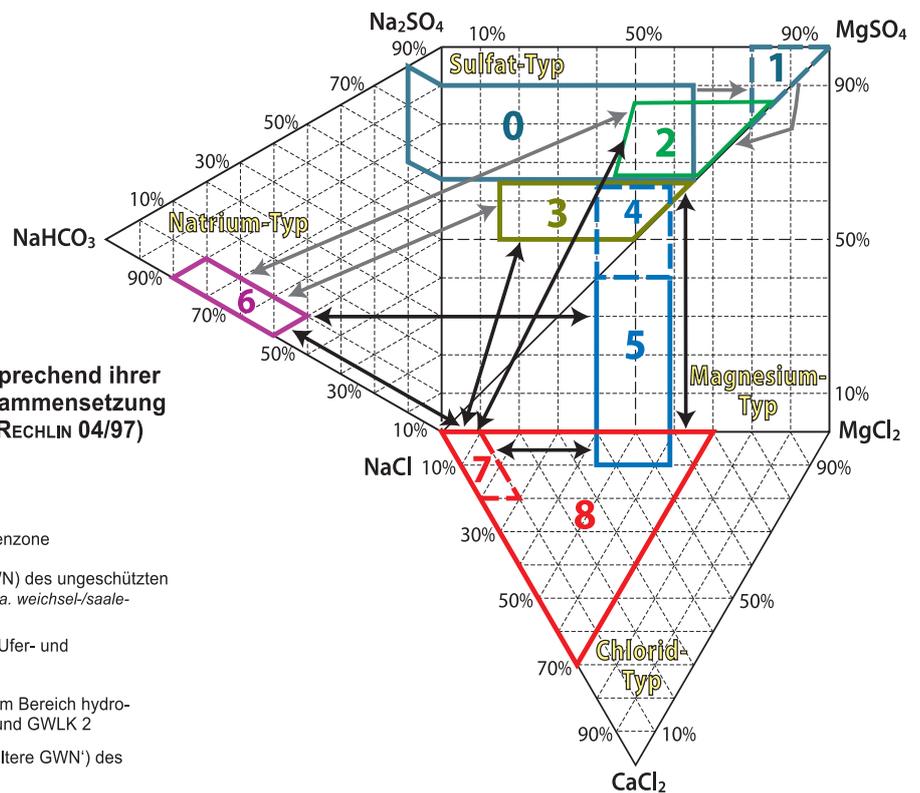
LEHMANN (1974) benutzte das VALJAŠKO-Diagramm zur Charakterisierung der salinaren Formationswässer der Norddeutsch-Polnischen Senke. Die erste Anwendung für den Süßwasserbereich erfolgte durch RECHLIN (1987). Im Ergebnis der Auswertung einer Vielzahl von Wasseranalysen wurden auf empirischem Wege Lagepunktfelder im VALJAŠKO-Diagramm ermittelt, für die eine genetische Zuordnung vorgenommen werden konnte. Die Daten wurden durch die Ergebnisse von absoluten Altersbestimmungen auf der Grundlage von Isotopendaten verifiziert. Eine ers-

te zusammenfassende Publikation erfolgte durch RECHLIN (1997; vgl. Abb. 2).

Bei diesem Genesemodell wurden im Süßwasserbereich die Lagepunktbereiche von sechs Geneseklassen unterschieden, wobei ein Bezug zu den stratigraphisch orientierten Grundwasserleiterkomplexen nach MANHENKE et al. (1995) hergestellt wurde. Anthropogene Beeinflussungen des Grundwasserchemismus wurden über Salzverhältnisse bestimmt (RECHLIN 2000).

Die Lagepunktfelder der Geneseklassen nach RECHLIN (1997, 2000) wurden empirisch für ein lokal begrenztes Bearbeitungsgebiet ermittelt. Die Daten sind statistisch nicht gesichert. Für die Nutzbarkeit der Analysen wurde ein dem Stand der Labortechnik entsprechendes Ausschlusskriterium für Fehlertoleranzen formuliert. Die Lagepunktfelder der Geneseklassen sind insbesondere für die Charakterisierung der jungen und alten Neubildungswässer zu eng gefasst und geben daher nur teilweise die tatsächliche geneti-

Hydrogeochemisches Genesemodell der Wässer in den Grundwasserleiterkomplexen des Landes Brandenburg



Lagepunktbereiche der Wässer entsprechend ihrer Herkunft und davon abhängiger Zusammensetzung im Mittelbrandenburgischen Raum (RECHLIN 04/97)

- 0 Niederschlag, z.T. beeinflusst
 - 1 Sickerwasser nach der Passage der Bodenzone
 - 2 Wässer der Grundwasserneubildung (GWN) des ungeschützten Grundwasserleiterkomplexes (GWLK 1) i.a. weichsel-/saale-kaltzeitliche Sande
 - 3 Wässer des ungeschützten GWLK 1 aus Ufer- und Seebodenfiltrat
 - 4 Wässer im Liegenden des GWLK 1 bzw. im Bereich hydrogeologischer Fenster zwischen GWLK 1 und GWLK 2
 - 5 Wässer mit längeren Aufenthaltszeiten ('ältere GWN') des geschützten GWLK 2 i.a. saalekaltzeitliche Sande
 - 6 gut geschützte Wässer des GWLK 3 ohne bzw. nur mit geringen Anteilen von GWN i.a. elsterkaltzeitliche und tertiäre Sande
 - 7 sehr gut geschützte, hoch mineralisierte Wässer des Tiefenwasserstockwerks (TWS 1) i.a. Rupelbasissande, Aquifere von Kreide, Jura, Trias
 - 8 sehr gut geschützte, hoch mineralisierte Wässer des TWS 2 i.a. intrasalinare Restlaugen des Röt, Zechstein
- ↔ Entwicklungen der Lagepunkte auf dem Transportweg der Wässer nach ihrer Herkunft bzw. den Lagerungsverhältnissen

Abb. 2: Genesemodell nach RECHLIN (1997)

Fig. 2: Genesis model after RECHLIN 1997

sche Situation wieder. Unter Berücksichtigung der aktuellen Datenlage ist deshalb eine Präzisierung der Lagepunktfelder der Geneseklassen erforderlich.

4. Die Beschaffenheitsentwicklung der natürlichen Grundwässer und ihre Widerspiegelung in einem aktualisierten hydrogeochemischen Genesemodell auf der Grundlage des VALJAŠKO-Diagramms

4.1 Geneseklassen

Am Ausgangspunkt des Wasserkreislaufs des Grundwassers stehen die atmosphärischen Niederschlagswässer. Diese besitzen in der Regel eine nur sehr geringe Mineralisation. Von den Anionen sind hauptsächlich Sulfate, Nitrate und Hydrogencarbonate, untergeordnet auch Chloride enthalten. Die Konzentrationen der verschiedenen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), die über Stäube eingebracht werden, sind verschwindend gering. Die im Niederschlagswasser gelösten Ionen erfüllen die Beziehung: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$.

Im VALJAŠKO-Diagramm sind die Niederschlagswässer hauptsächlich im Sulfat-Feld zu finden (vgl. Abb. 2). In Abhängigkeit vom Standort sind bereits in der atmosphärischen Deposition anthropogene Stoffeinträge möglich. Diese können hauptsächlich zu erhöhten Sulfat- und Nitratkonzentrationen führen.

Die Abgrenzung von Geneseklassen der Grundwässer erfolgt unter Berücksichtigung der hydrochemischen Entwicklung und des Alters der Wässer. Dabei dienen die von LÖFFLER (1972) ausgehaltenen Grundwassertypen als Grundlage und werden hinsichtlich der genetischen Zuordnung sowie ihrer Bezeichnung modifiziert.

Die für genetische Auswertungen zu nutzenden Wasseranalysen müssen zulässige Fehlertoleranzen erfüllen. Ein relativer Fehler der Ionensummenbilanz $< 2\%$ wird in Hinblick auf den Differenzierungsgrad der zu unterscheidenden Geneseklassen als ausreichend erachtet.

Die Konzentrationen der im Grundwasser gelösten Ionen können in Abhängigkeit von den hydrodynamischen Bedingungen sowie der stofflichen Zusammensetzung der GWL-Matrix z. T. sehr stark variieren. Deshalb ist die Nutzung eines konzentrationsunabhängig arbeitenden Modells für genetische Betrachtungen zwingend notwendig. Diese Bedingung wird mit der Verwendung des VALJAŠKO-Diagramms für das Genesemodell erfüllt.

Für die Zuordnung der Wasseranalysen zu den einzelnen Geneseklassen sind statistische Auswertungen unumgänglich. Gute Ergebnisse wurden dabei mit Wahrscheinlichkeitsnetzen (WAGNER et al. 2009) erreicht. Ziel dieser Arbeiten war es, die Verteilungsgesetzmäßigkeiten (Normal- bzw. Lognormalverteilung) der die Geneseklasse prägenden Ionen zu ermitteln und Anomalien auszugrenzen. Letztere waren dann einem nochmaligem Entscheidungsprozess, d. h. der Überprüfung der Klassenzuordnung, zu unterwerfen. Abbildung 3 zeigt am Beispiel der Geneseklasse F11 die Wahrscheinlichkeitsnetze (nach DIN 53804-1) sowie die dazugehörigen Histogramme mit den Verteilungskurven für die typprägenden Anionen HCO_3^- ,

SO_4^{2-} sowie Cl^- . Es wird deutlich, dass alle untersuchten Ionen innerhalb der Geneseklasse einer lognormalen Verteilung unterliegen und keine anomalen Bereiche im Wahrscheinlichkeitsnetz zeigen. Das bedeutet, dass die untersuchten Ionen und somit die Wasseranalysen einer Geneseklasse zuzuordnen sind.

Zusammenfassend können für natürliche Neubildungsbürige Grundwässer nach LÖFFLER (1972) die nachfolgenden Geneseklassen unterschieden werden:

- Grundwassertyp I (luftbedecktes, ungespanntes, junges Grundwasser) = **junge Neubildungswässer (D11)**,
- Grundwassertyp II (gespanntes Grundwasser, jedoch noch relativ jung, d. h. Übergangstyp zwischen luftbedecktem und älterem gespanntem Grundwasser) + Grundwassertyp III (normales gespanntes Grundwasser) = **gealterte Neubildungswässer (E11)**,
- Grundwassertyp IV (Übergangstyp vom Typ III zum Typ V) = **alte Neubildungswässer (F11)**,
- Grundwassertyp V (sehr „altes“ Grundwasser, das durch einen zeitlich sehr langen Fließweg, durch Abflussbehinderung, Stagnation oder durch den Einfluss von „geogenen“ Tiefenwässern gekennzeichnet ist) = **statische Grundwässer (G11)**.

Im Folgenden werden die Geneseklassen hinsichtlich der den Grundwasserchemismus prägenden Reaktionen und ihren Auswirkungen sowie den Lagepunktfeldern im VALJAŠKO-Diagramm charakterisiert.

4.2 Junge Neubildungswässer (Geneseklasse D11)

Die Grundwasserneubildung ist nach DIN 4049-3 als Zutritt von infiltriertem Wasser zum Grundwasser zu verstehen. Die in den Boden gelangten Niederschlagswässer werden zunächst zu Sickerwässern, die nach MATTHESS (1994) „während einer mehr oder weniger langen Aufenthaltszeit in der wasserungesättigten Zone unter dem Einfluss der Schwerkraft bis zur Grundwasseroberfläche absinken und zu Grundwasser werden.“

Während der Passage der Bodenzone erfahren die Sickerwässer im Ergebnis der sich hier vollziehenden Reaktionen (hauptsächlich Lösung/Fällung, Redoxreaktionen, Ionenaustausch) unter Beteiligung gasförmiger, flüssiger und fester Komponenten ihre hydrochemische Prägung. Für die Lockergesteinssedimente des Norddeutschen Tieflands können in Abhängigkeit von der Lithologie der Sedimentmatrix sowie der Kationenaustauschkapazität der Böden unterschieden werden:

Junge Neubildungswässer im Bereich rolliger Lockergesteinstypen mit geringer Kationenaustauschkapazität der Böden (Podsol-Braunerden und podsolige Braunerden, nFk = ca. 100 mm)

Diese Neubildungswässer sind im Bereich von Terrassen der Urstromtäler sowie Sandern der Hochflächen mit Wald-

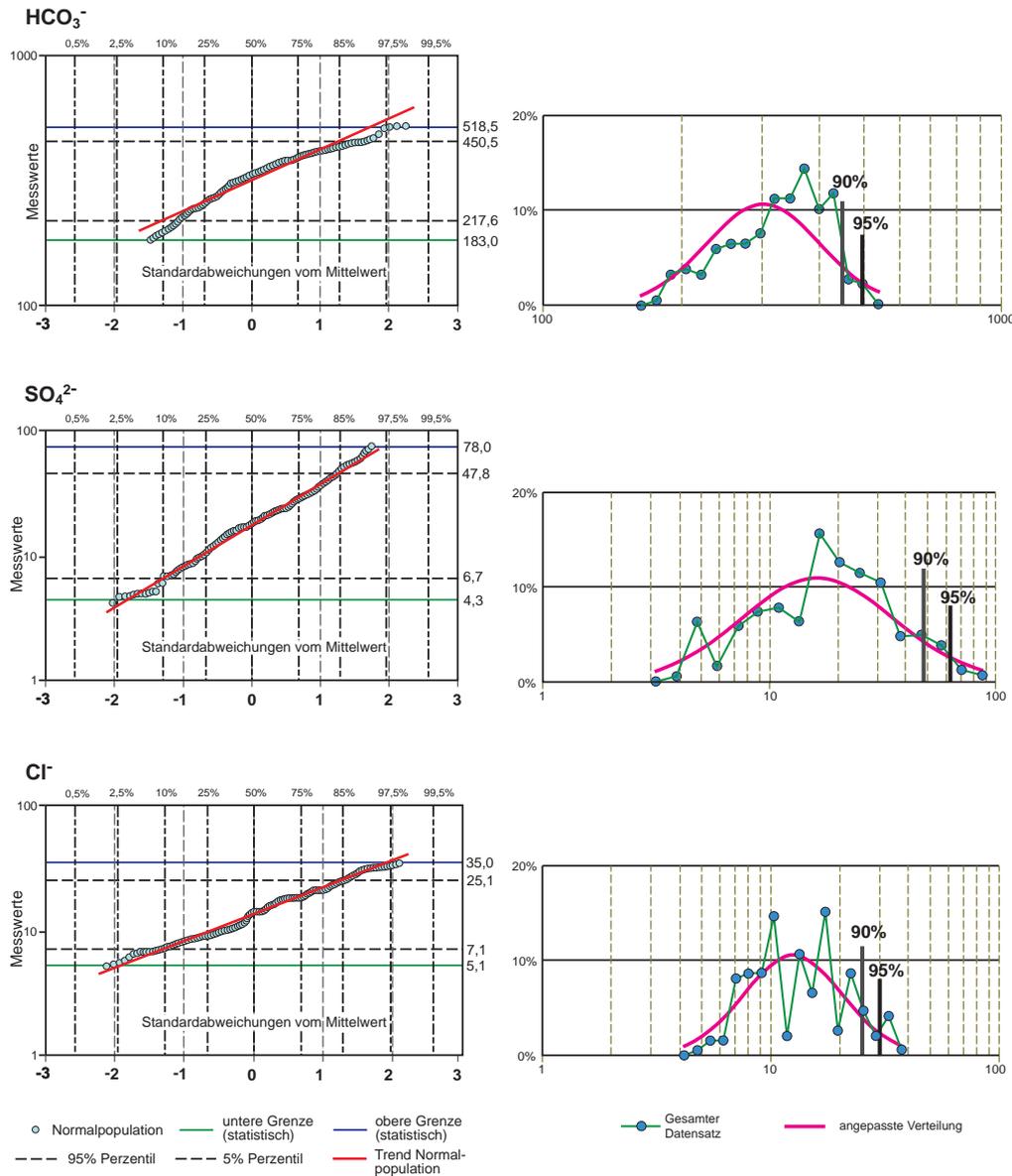


Abb. 3: Wahrscheinlichkeitsnetze und Histogramme für die typprägenden Anionen der Geneseklasse F11

Fig. 3: Nets of probability and histograms of type impressing anions of genesis class F11

bedeckung bzw. armer Vegetation, d. h. mit geringer Kationenaustauschkapazität der Böden, anzutreffen. Lösungs-/Fällungsreaktionen haben die größte Bedeutung bei der Formierung des Grundwasserchemismus, insbesondere die Lösung der in der Sedimentmatrix befindlichen Karbonate. Die Lösungsreaktionen werden durch die Lösung des durch die biologische Aktivität in der Bodenluft konzentrierten CO₂ in den versickernden Niederschlagswässern initiiert. Des Weiteren werden durch organische und anorganische Säuren die in der Sedimentmatrix verteilten Silikate angegriffen und unterliegen im Ergebnis der Hydrolyse einer chemischen Verwitterung. Im Ergebnis der Umbildung der Kristallgitter entstehen Tonminerale und damit eine der substanziellen Voraussetzungen für Sorptions- und Ionenaustauschprozesse. Die Wässer sind in Abhängigkeit vom Kalkgehalt der Sedimente, d. h. vom Puffervermögen der GWL-Matrix, versauerungsgefährdet. Die Bodenluft enthält in der Regel noch freien Sauerstoff. Bei der aeroben Atmung werden die in der Sedimentmatrix

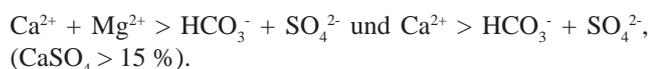
befindlichen organischen Substanzen oxidiert. Nach dem vollständigen „Verbrauch“ des freien Sauerstoffs wird chemisch gebundener Sauerstoff in Form von NO₃⁻ als Elektronenakzeptor für die Redoxreaktionen herangezogen. Im Ergebnis von Sorptions- und Ionenaustauschprozessen werden hauptsächlich Ca²⁺- und K⁺-Ionen dem Grundwasser entzogen und festgelegt. Während die K⁺-Ionen meist irreversibel in die Kristallgitter von Tonmineralen eingebaut werden, werden die Ca²⁺-Ionen nur an den Oberflächen angelagert und stehen somit für Austauschreaktionen zur Verfügung. Die oben beschriebenen Prozesse bewirken eine Anreicherung des Grundwassers mit Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, Fe, Mn sowie eine Abreicherung von O₂, teilweise NO₃⁻ sowie K⁺. Die Grundwässer erfüllen die Ionenbeziehungen: Ca²⁺ + Mg²⁺ < HCO₃⁻ + SO₄²⁻ und Ca²⁺ > HCO₃⁻ (CaSO₄ > 15 %). Durch zusätzliche anthropogene und geogene SO₄²⁻-Einträge werden die Wässer scheinbar jünger. Im VALJAŠKO-Diagramm befinden sich die Lagepunkte dieser Wässer im Feld des Sulfat-Typs.

Junge Neubildungswässer im Bereich rolliger Lockergesteinstypen mit hoher Kationenaustauschkapazität der Böden (Humusgleye und Gleye, nFk = ca. 150 – 200 mm)

Diese Neubildungswässer sind auf vegetationsreichen Standorten mit flurnahen Grundwasserständen (unbedeckte GWL mit holozäner organogener Bedeckung, z. B. in Flussauen sowie Bereichen mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung) verbreitet. Mit Absterben der Vegetationsdecke gelangt organisches Material in Form von Huminstoffen, organischen Säuren und anderen Verbindungen in den Boden und wird im Rahmen der aeroben Atmung oxidiert. Das entstehende CO_2 bewirkt über die Neueinstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes die Lösung von Karbonaten aus dem Substrat. Dadurch erfolgt eine zusätzliche Anreicherung von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- im Grundwasser.

Die über geogene sowie anthropogene Stoffeinträge (z. B. Düngung u. a.) in das Grundwasser gelangten Alkali-Ionen unterliegen dem Kationenaustausch in Form einer Erdalkalisierung, wobei die Huminstoffe als Adsorbenten wirken. Die Na^+ -Ionen werden dabei der Lösung entzogen und gegen Erdalkali-Ionen ausgetauscht. Durch diese Prozesse erfahren die Sickerwässer eine Anreicherung mit Erdalkali-Ionen.

Im Ergebnis der oben beschriebenen Prozesse gelten für Grundwässer dieses Typs die folgenden Ionenbeziehungen:



Die Lagepunkte dieser Wässer befinden sich im VALJAŠKO-Diagramm überwiegend im Feld des Magnesium-Typs.

Die Menge der freigesetzten Erdalkali-Ionen steht in korrelativer Abhängigkeit zur Kationenaustauschkapazität (KAK) der Bodenmatrix.

Junge Neubildungswässer im Bereich bindiger Lockergesteinstypen (Braunerde-Fahlerden und Fahlerde-Braunerden, nFk = ca. 170 mm)

Diese Neubildungswässer sind im Verbreitungsgebiet bindiger Schichten (Geschiebemergel, Schluff) im oberflächennahen Bereich anzutreffen. Bei der Ausprägung des Grundwasserchemismus sind neben den Lösungs-/Fällungsreaktionen die Ionenaustauschprozesse von entscheidender Bedeutung. Die Lösungsprozesse beinhalten insbesondere die Lösung der in der Sedimentmatrix befindlichen Karbonate sowie die chemische Verwitterung der Silikate. Die im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindlichen Wässer reagieren bei einer Änderung der physikalischen (z. B. Temperatur, Partialdruck des CO_2) oder chemischen Bedingungen (unterschiedliche Konzentrationen der Lösungen, Mischungen von Wässern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung) mit einer sekundären Ausfällung von Karbonaten. Als Beispiele für derartige Prozesse sind die sekundären Kalkbildungen in

weichselkaltzeitlichen Grundmoränen sowie im Löß anzusehen.

Häufig enthalten die pleistozänen Geschiebemergel im Ergebnis der Aufnahme von Material aus tertiären Schichtenfolgen Sulfide in Form von Pyrit und Markasit. Unter aeroben Bedingungen kann das im Pyrit gebundene Eisen unter Beteiligung schwefel- und eisenoxidierender Bakterien freigesetzt werden. Das zweiwertige Eisen ist wasserlöslich und gelangt zusammen mit dem Sulfat in das Sickerwasser bzw. in das Grundwasser. Die bei dieser Reaktion frei werdenden Wasserstoffionen bewirken eine deutliche Absenkung des pH-Wertes. Das zweiwertige Eisen kann aber auch mit dem im Grundwasser gelösten Sauerstoff unter Beteiligung von Mikroorganismen wieder zu dreiwertigem Eisen oxidiert und aus den Sickerwässern ausgefällt werden.

Die in den Sickerwässern befindlichen Alkali-Ionen, insbesondere die Na^+ -Ionen, unterliegen dem Kationenaustausch in Form einer Erdalkalisierung. Die Na^+ -Ionen werden dabei der Lösung entzogen und gegen Erdalkali-Ionen ausgetauscht, wodurch wiederum das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflusst wird. Durch diese Prozesse erfahren die Sickerwässer eine Anreicherung mit Erdalkali-Ionen. Die hohe Kationenaustauschkapazität der Bodenmatrix wird im Gegensatz zu den unbedeckten GWL durch den hohen Anteil an Tonmineralen erreicht. Die Menge der freigesetzten Erdalkali-Ionen steht ebenfalls in korrelativer Abhängigkeit zur Kationenaustauschkapazität der Bodenmatrix. Im Ergebnis der oben beschriebenen Prozesse gelten für die Grundwässer dieses Typs die nachfolgend beschriebenen Ionenbeziehungen:

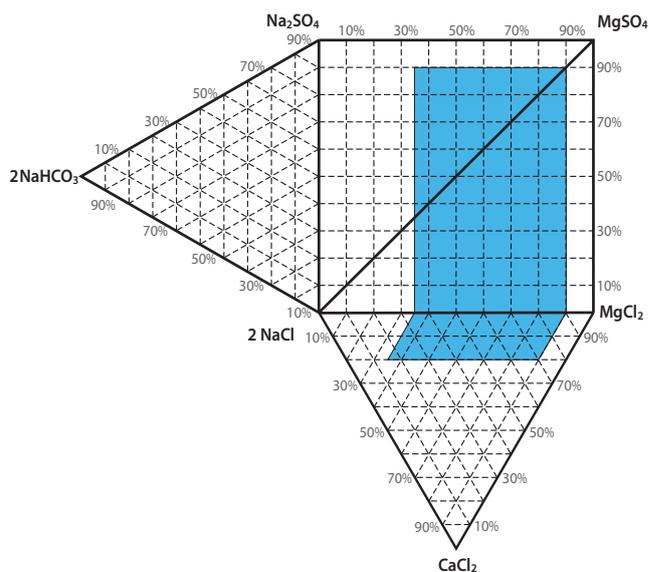


Abb. 4: Lagepunktbereich der jungen Neubildungswässer (DII; $\text{CaSO}_4 > 15\%$) im VALJAŠKO-Diagramm

Fig. 4: Range of position of young recharged groundwater (DII; $\text{CaSO}_4 > 15\%$) in the VALJASHKO diagram

Die Lagepunkte dieser Wässer befinden sich im VALJAŠKO-Diagramm (Abb. 4) überwiegend im Feld der Magnesium-Typen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die jungen Neubildungswässer bei der Bodenpassage eine erste hydrochemische Prägung erfahren. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Bodenmatrix dominieren dabei Lösungs- und Kationenaustauschprozesse, aber auch Redoxreaktionen. Die Konzentrationen der im Grundwasser gelösten Ionen können z. T. sehr stark variieren, jedoch ist im Ergebnis statistischer Auswertungen die Normal- bzw. Lognormalverteilung der Ionen innerhalb dieser Genese Klasse belegbar. Die Grundwässer werden durch SO_4^{2-} -Ionen dominiert. Ihre Konzentrationen sind so hoch, dass als hypothetisches Salz $\text{CaSO}_4 > 15\%$ als Abgrenzungskriterium für diese Genese Klasse herangezogen werden kann. Im VALJAŠKO-Diagramm befinden sich die Lagepunkte dieser Wässer überwiegend in den Feldern der Sulfat- und Magnesium-Typen, bei sehr starken Einträgen von Erdalkali-Ionen auch im Feld der Chlorid-Typen.

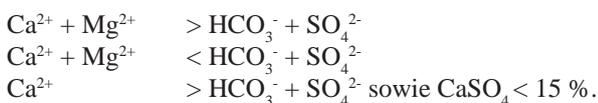
4.3 Gealterte Neubildungswässer (Genese Klasse E11)

Im Ergebnis einer laminaren Überschichtung durch jüngere Neubildungswässer werden die älteren Wässer in die tieferen Bereiche der GWL verfrachtet. Die Grundwässer weisen im Verhältnis zu den oben beschriebenen jungen Neubildungswässern ein höheres absolutes Alter auf. Der Grundwasserchemismus ist durch den Chemismus der jungen Neubildungswässer vorgeprägt und entwickelt sich auf dieser Grundlage weiter. Dabei sind neben Lösungsprozessen die Redoxreaktionen, aber auch die Ionenaustauschprozesse wirksam, wobei die Redoxreaktionen dominieren.

Mit zunehmender Teufe herrschen in den GWL ausschließlich anaerobe Bedingungen. Nach dem „Verbrauch“ des freien Sauerstoffs wird NO_3^- als Elektronenakzeptor herangezogen und reduziert, bei Fortschreiten der Reaktionen auch Mn^{4+} , Fe^{3+} und SO_4^{2-} . Im Ergebnis dieser Reaktionen erfolgt eine allmähliche Abreicherung des freien Sauerstoffs, der NO_3^- - und SO_4^{2-} -Konzentrationen, aber auch eine Anreicherung von Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen im Grundwasser. Das bei diesen Prozessen durch Oxidation des organischen Kohlenstoffs entstehende CO_2 bewirkt über das sich neu einstellende Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eine Anreicherung der Grundwässer mit Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und HCO_3^- -Ionen.

Lösungs-/Fällungsreaktionen sowie Kationenaustauschprozesse wirken in der bereits oben beschriebenen Weise und führen zu weiteren spezifischen Ioneneinträgen.

In Abhängigkeit von den Ausgangswässern erfüllen die Grundwässer dieser Genese Klasse die Ionenbeziehungen:



Im VALJAŠKO-Diagramm (Abb. 5) befinden sich die Lagepunkte dieser Wässer ebenfalls in den Feldern der Sulfat- und Magnesium-Typen, bei sehr starken Einträgen

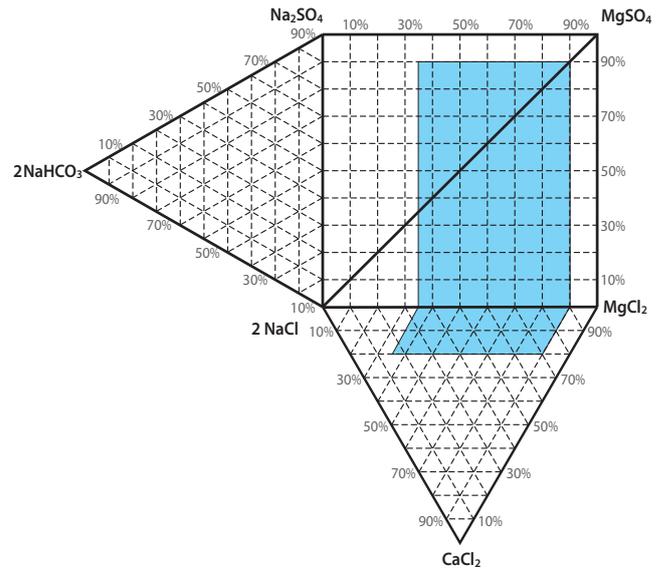


Abb. 5: Lagepunktbereich der gealterten Neubildungswässer (E11; $\text{CaSO}_4 < 15\%$) im VALJAŠKO-Diagramm

Fig. 5: Range of position of aged recharged groundwater (E11; $\text{CaSO}_4 < 15\%$) in the VALJASHKO diagram

von Erdalkali-Ionen auch im Feld der Chlorid-Typen. Die Grundwässer zeigen im Verhältnis zu den jungen Neubildungswässern deutlich verringerte SO_4^{2-} -Konzentrationen. Die Bedingung $\text{CaSO}_4 < 15\%$ ist ein Abgrenzungskriterium für diese Genese Klasse. Bei geringen SO_4^{2-} - und HCO_3^- -Ausgangskonzentrationen ist CaSO_4 als hypothetisches Salz nicht vorhanden. In diesem Fall werden nur Wässer, deren Lagepunkte sich im Feld des Magnesium-Typs befinden, zur Genese Klasse E11 gestellt.

4.4 Alte Neubildungswässer (Genese Klasse F11)

Während junge und gealterte Neubildungswässer hauptsächlich in unbedeckten sowie oberflächennahen bedeckten GWL mit aktiven hydrodynamischen Austauschverhältnissen zu finden sind, sind die alten Neubildungswässer in tiefliegenden bedeckten GWL verbreitet. Bei abwärts gerichtetem Gefällegradienten und dem Vorhandensein von durchlässigen Bereichen in den hangenden Grundwasserhemmern (z. B. geologische Fenster, glazigene Stauchungsgebiete u. a.) können diese Wässer dorthin gelangen. Hier erfolgt unter eingeschränkten hydrodynamischen Bedingungen ihre weitere hydrochemische Entwicklung. Dabei sind insbesondere Redoxreaktionen und Lösungs- sowie Kationenaustauschprozesse von Bedeutung. In den bedeckten GWL herrschen ausschließlich anaerobe Bedingungen. Als Elektronenakzeptoren für die Redoxprozesse werden hauptsächlich Mn^{4+} -, Fe^{3+} - sowie SO_4^{2-} -Ionen herangezogen. Im Ergebnis der Reduktion erfolgt eine allmähliche Verringerung der SO_4^{2-} -Konzentrationen, aber auch eine Anreicherung von Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen im Grundwasser. Das im Ergebnis der Redoxreaktionen freigesetzte CO_2 wirkt auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ein und verursacht bei

der Neueinstellung des Gleichgewichtszustandes weitere Lösungsprozesse. Im Ergebnis dessen werden die Grundwässer mit weiteren Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und HCO_3^- -Ionen angereichert. Die in der Sedimentmatrix des GWL verteilten Silikate unterliegen weiterhin der chemischen Verwitterung. Dabei werden weitere Ionen von Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} und HCO_3^- aus dem Kristallgitter herausgelöst und im Grundwasser angereichert. Die Ca^{2+} -Ionen unterliegen dem Kationenaustausch in Form einer Alkalisierung im Sinne von HÖLTING (1992). Erstere werden dabei der Lösung entzogen und gegen Na^+ -Ionen ausgetauscht, deren Konzentration sich im Grundwasser erhöht. Im Ergebnis der oben beschriebenen Prozesse gelten die Beziehungen:



Im VALJAŠKO-Diagramm (Abb. 6) befinden sich die Lagepunkte dieser Wässer in den Feldern der Sulfat- und Natrium-Typen. Die Grundwässer zeigen im Verhältnis zu den gealterten Neubildungswässern weiter verringerte SO_4^{2-} - sowie mit dem Entwicklungsgrad (d. h. der Alterung) steigende Na^+ - und HCO_3^- -Konzentrationen. CaSO_4 ist als hypothetisches Salz nicht mehr vorhanden, dafür ist aber Na_2SO_4 sowie bei höherem Entwicklungsgrad auch NaHCO_3 vertreten.

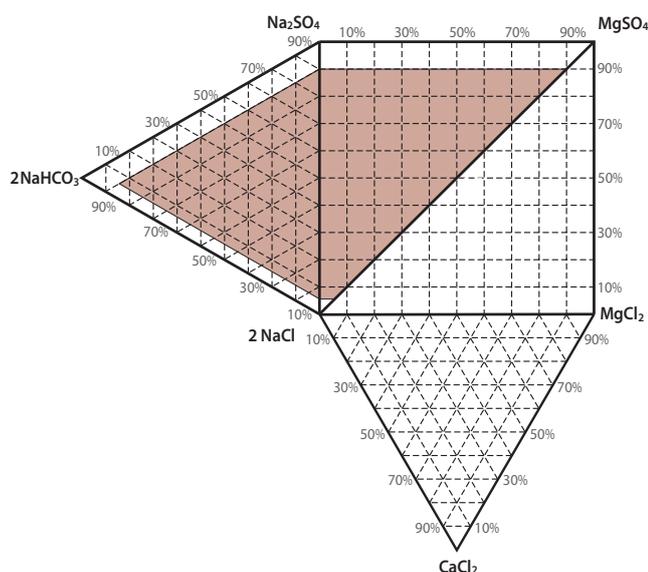


Abb. 6: Lagepunktbereich der alten Neubildungswässer (F11) im VALJAŠKO-Diagramm

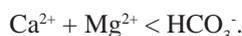
Fig. 6: Range of position of old recharged groundwater (F11) in the VALJASHKO diagram

4.5 Statische Grundwässer (Genese Klasse G11)

Grundwässer dieser Genese Klasse sind in tiefen bedeckten GWL mit statischen hydrodynamischen Austauschverhältnissen verbreitet. Wie bei den oben beschriebenen alten Neubildungswässern wirken bei der weiteren Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit auch hier insbesondere

Redoxreaktionen und Lösungs- sowie Kationenaustauschprozesse. Mit den Wässern dieser Genese Klasse wird die Entwicklungsreihe der Neubildungswässer abgeschlossen.

In den tiefsten bedeckten süßwasserführenden GWL herrschen ausschließlich anaerobe Bedingungen. Als Oxidationsmittel für Redoxreaktionen stehen in geringem Umfang nur noch SO_4^{2-} , gelöstes CO_2 sowie gelöstes N_2 zur Verfügung. Im Ergebnis der Reduktionsprozesse wird SO_4^{2-} vollständig abgebaut sowie CH_4 und NH_4^+ gebildet. Die in der Sedimentmatrix verteilten Silikate unterliegen weiterhin der chemischen Verwitterung. Dabei werden in Abhängigkeit von der regional unterschiedlichen Intensität dieser Prozesse weitere Ionen von Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} und HCO_3^- aus dem Kristallgitter herausgelöst und im Grundwasser angereichert. Die Ca^{2+} -Ionen unterliegen einer Alkalisierung im Sinne von HÖLTING (1992). Diese werden dabei der Lösung entzogen und gegen Na^+ -Ionen im stöchiometrischen Verhältnis ersetzt, deren Konzentration im Grundwasser weiter ansteigt. Im Ergebnis der oben beschriebenen Prozesse gilt die Beziehung:



Im VALJAŠKO-Diagramm (Abb. 7) befinden sich die Lagepunkte dieser Wässer im Feld des Natrium-Typs auf der 2NaHCO_3 - 2NaCl -Achse. SO_4^{2-} ist vollständig abgebaut. Die Na^+ - und HCO_3^- -Konzentrationen steigen aufgrund der stagnierenden Austauschverhältnisse nur begrenzt weiter an. Aufgrund des hohen Geschütztheitsgrades der Grundwässer dieser Genese Klasse sind anthropogene Beeinflussungen weitestgehend auszuschließen. Geogene Beeinflussungen durch Salzwasser, die über wasserwegsame Bereiche bei entsprechenden hydrodynamischen Verhältnissen aus dem Liegenden aufdringen können, sind dagegen relativ weit verbreitet.

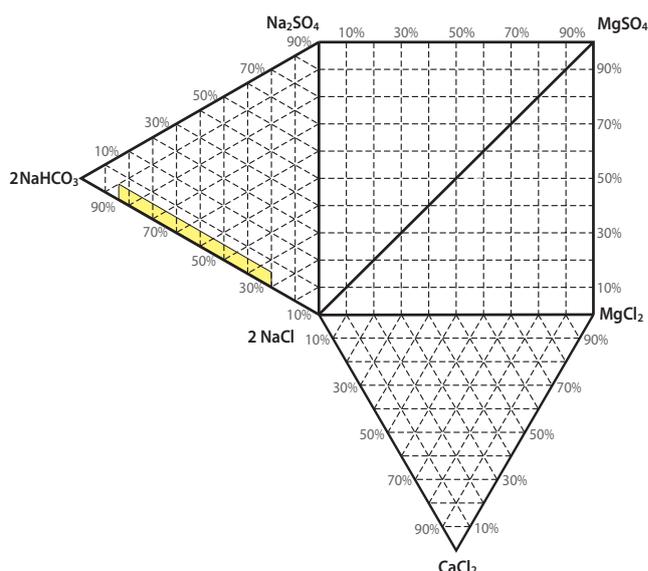


Abb. 7: Lagepunktbereich der statischen Grundwässer (G11) im VALJAŠKO-Diagramm

Fig. 7: Range of position of static groundwater (G11) in the VALJASHKO diagram

4.6 Die Entwicklung des Grundwasserchemismus der Neubildungswässer

Die Auswirkungen der oben beschriebenen Prozesse auf den Grundwasserchemismus können wie folgt zusammengefasst werden (vgl. Abb. 8):

- Niederschlagswässer: Anreicherung Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- in geringer Konzentration,
- Junge Neubildungswässer: Anreicherung Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} und HCO_3^- , Abreicherung O_2 , teilweise NO_3^- und K^+ ,

- Gealterte Neubildungswässer: Anreicherung Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} und HCO_3^- ; Abreicherung NO_3^- , Fe^{3+} , Mn^{4+} und SO_4^{2-} ,
- Alte Neubildungswässer: Anreicherung Na^+ und HCO_3^- ; Abreicherung Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ,
- Statische Grundwässer: Anreicherung Na^+ und HCO_3^- ; SO_4^{2-} vollständig abgebaut.

Der Weg eines Wassertropfens vom Niederschlagswasser bis in die tiefsten bedeckten süßwasserführenden GWL im VALJAŠKO-Diagramm wird in Abbildung 9 deutlich. Das Lagepunktfeld der Niederschlagswässer befindet sich im

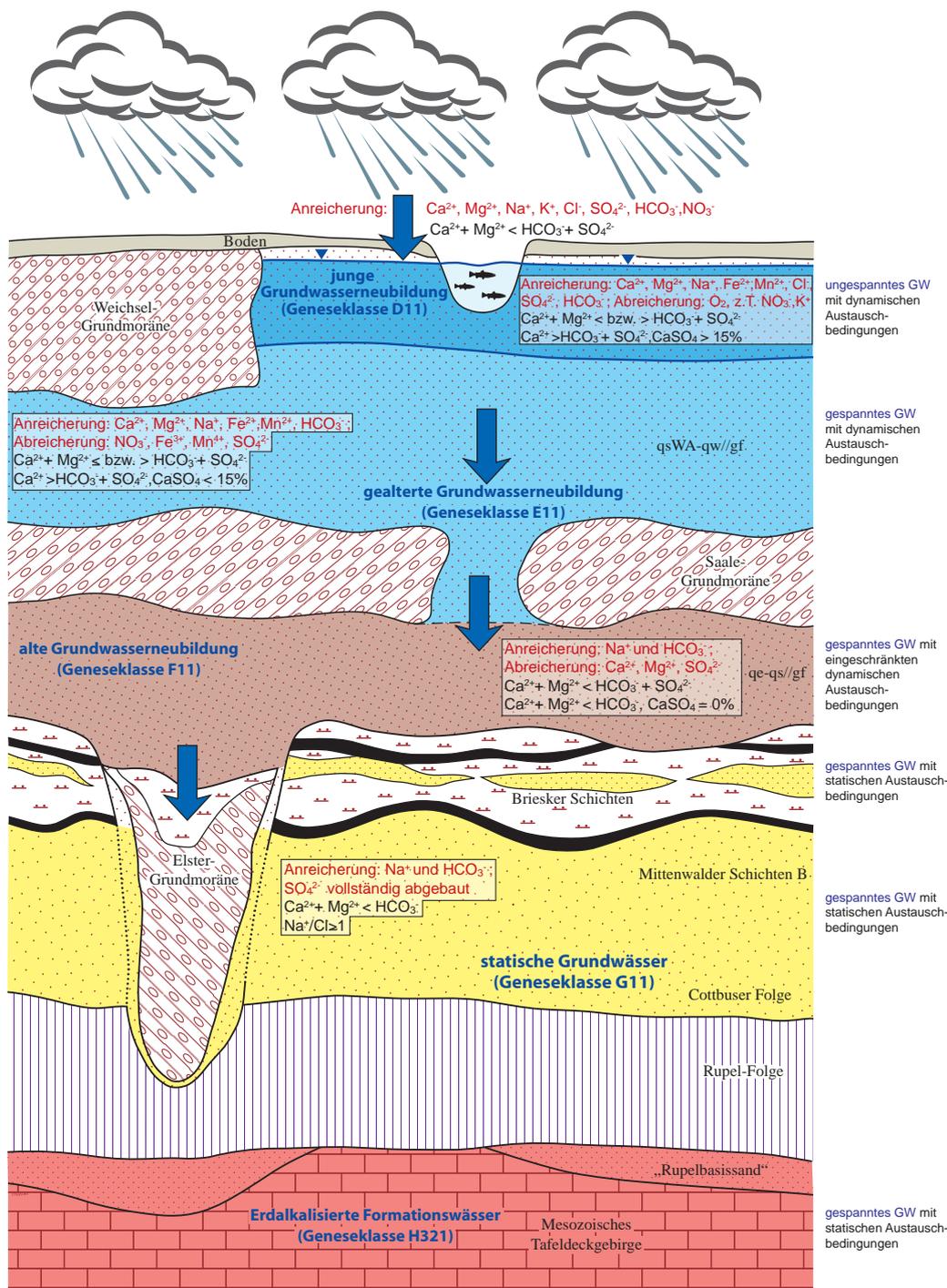


Abb. 8:
 Schema zur Entwicklung des Chemismus natürlicher Grundwässer einschließlich Zuordnung zu Genese Klassen
 Fig. 8:
 Schema of development of the chemism of natural groundwater including allocation to genesis classes

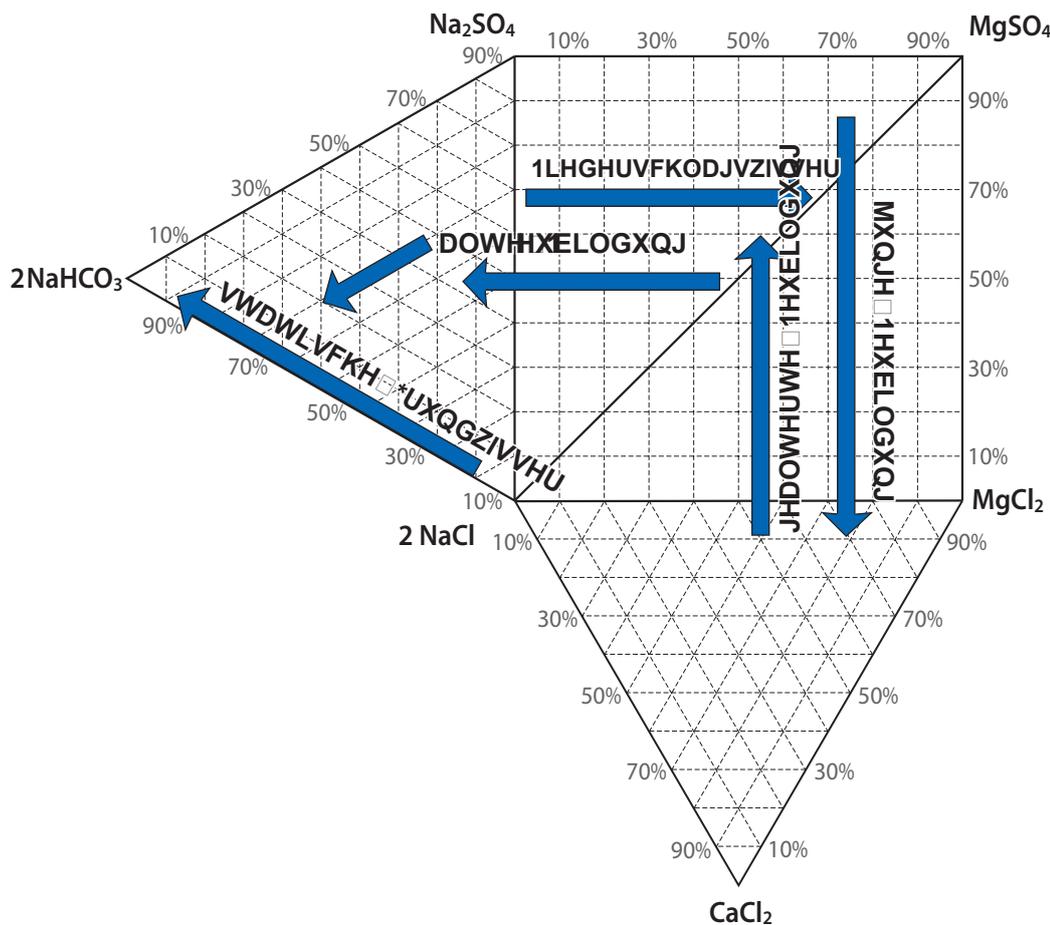


Abb. 9:
Lagepunktentwick-
lungsweg natürlicher
Grundwässer im
VALJAŠKO-Diagramm

Fig. 9:
Path (trend) of posi-
tion points of natural
groundwater in the
VALJASHKO diagram

Feld des Sulfat-Typs. Die Wässer sind äußerst gering mineralisiert. Bei der Passage der Bodenzone werden in Abhängigkeit vom Bodentyp große Mengen von Kationen und Anionen aus dem Substrat freigesetzt und gelangen in das Sicker- und Grundwasser. Dabei erfährt der Grundwasserchemismus eine erste Überprägung. Charakteristisch für diese Wässer sind hohe SO_4^{2-} -Konzentrationen. Im VALJAŠKO-Diagramm sind diese jungen Neubildungswässer in den Feldern der Sulfat- und Magnesium-Typen, seltener auch im Feld der Chlorid-Typen zu finden. Mit zunehmendem Entwicklungsgrad der Wässer wirken als typprägende Prozesse die Reduktion von SO_4^{2-} sowie die Anreicherung mit HCO_3^- und Erdalkali-Ionen im Ergebnis der Neueinstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes. Die Lagepunkte der Grundwässer (gealterte Neubildung) verlagern sich mit zunehmendem Entwicklungsgrad vom Feld der Magnesium-Typen in das Feld der Sulfat-Typen. Auf dem Weg in die tiefsten bedeckten GWL setzen sich die Prozesse der SO_4^{2-} -Reduktion und die Anreicherung mit HCO_3^- und Erdalkali-Ionen weiter fort. Hinzu kommt eine zunehmende Alkalisierung, die zu einem zusätzlichen Eintrag von Na^+ -Ionen in das Grundwasser führt. Die Lagepunkte der Wässer (alte Neubildung) verschieben sich vom Sulfat-Feld in das Natrium-Feld. Der Endzustand der Entwicklung der natürlichen Grundwässer wird mit den statischen Grundwässern erreicht. SO_4^{2-} ist vollständig abgebaut, die Alkalisierung, die einen zusätzlichen Eintrag von Na^+ -Ionen

bewirkt, kommt zum Erliegen. Die Lagepunkte der Grundwässer (statische Wässer) konzentrieren sich im Natrium-Feld entlang der Achse 2NaHCO_3 - 2NaCl und bewegen sich mit wachsendem Entwicklungsgrad in Richtung des 2NaHCO_3 -Poles.

5. Uferfiltratwässer (Geneseklassen B11 und C11)

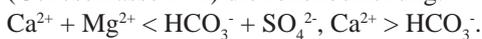
Uferfiltratwässer sind in unbedeckten und quasibedeckten GWL im Umfeld von Vorflutern verbreitet. Genetisch sind diese Grundwässer als Neubildungswässer zu betrachten. Die Sedimente an der Sohle der Vorfluter enthalten einen hohen Anteil an organischen Substanzen. Den Ausgangspunkt der Entwicklungsreihe der Uferfiltratwässer bilden die Oberflächenwässer der Vorfluter. Die chemische Zusammensetzung dieser Wässer schwankt stark in Abhängigkeit von den Speisungsbedingungen des Vorfluters. Für die weitere Ausprägung des Chemismus von Uferfiltratwässern sind Redox- und Ionenaustauschprozesse, aber auch Lösungs-/Fällungsreaktionen von Bedeutung, wobei die Redoxreaktionen dominieren.

Im Sediment des GWL herrschen in den oberflächennahen Bereichen aerobe, mit zunehmender Teufe aber anaerobe Bedingungen. Im oberflächennahen Bereich werden im Rahmen der aeroben Atmung zunächst die im Sediment enthaltenen organischen Substanzen oxidiert. Als Endpro-

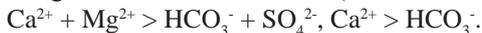
dukte dieser Prozesse werden neben CO_2 und Wasser zusätzlich Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- freigesetzt und gelangen in das Grundwasser. Das im Wasser gelöste CO_2 verschiebt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und führt zur Lösung von Karbonaten aus der Sedimentmatrix. Nach dem „Verbrauch“ des freien Sauerstoffs dient NO_3^- als Elektronenakzeptor und wird reduziert, bei Fortschreiten der Reaktionen auch Mn^{4+} , Fe^{3+} und SO_4^{2-} .

Die in den Oberflächenwässern befindlichen Na^+ -Ionen unterliegen dem Kationenaustausch in Form einer Erdalkalisierung. Die Na^+ -Ionen werden dabei der Lösung entzogen und gegen die, die Austauschplätze der Tonminerale und organischen Substanzen belegenden Erdalkali-Ionen ausgetauscht, wodurch wiederum das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflusst wird. Durch diese Prozesse erfahren die Uferfiltratwässer eine Anreicherung mit Erdalkali-Ionen.

In Abhängigkeit von der ursprünglichen Beschaffenheit der Oberflächenwässer erfüllen die jungen Uferfiltratwässer (Genese Klasse B11) die Ionenbeziehung:



Für gealterte Uferfiltratwässer (Genese Klasse C11) gilt:



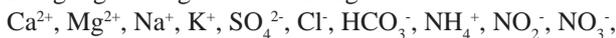
Ihre Unterscheidung erfolgt über die Reduktionsstufen. Bei den gealterten Uferfiltratwässern ist das NO_3^- bereits vollständig abgebaut und es beginnt die SO_4^{2-} -Reduktion. Im VALJAŠKO-Diagramm befinden sich die Lagepunkte dieser Wässer in den Feldern der Sulfat- und Magnesium-Typen.

6. Anthropogene Stoffeinträge und Genese Klassen anthropogen beeinflusster Grundwässer

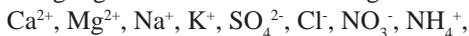
Diffuse Stoffeinträge über den Pfad Luft-Niederschlagswässer haben großflächige Auswirkungen auf den Grundwasserchemismus. Dabei werden hauptsächlich Ionen anorganischer Verbindungen in das Grundwasser eingetragen. Es überwiegen H^+ , SO_4^{2-} und NO_3^- .

Direkte anthropogene Stoffeinträge besitzen häufig nur lokalen Charakter. Relativ leicht zu diagnostizieren sind Stoffeinträge von solchen Ionen sowie organischen und anorganischen Verbindungen, die in der Natur am einzuschätzenden Standort nicht vorkommen können. Dazu zählen Schwermetall-Ionen sowie organische Wasserschadstoffe wie MKW, BTEX, CKW, PAK, Phenole u. a. Darüber hinaus sind anthropogene Stoffeinträge mit solchen Ionen möglich, die natürlicherweise im Grundwasser vorkommen. Dazu zählen:

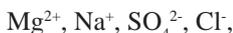
Düngung mit organischem Dünger:



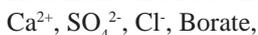
Düngung mit mineralischem Dünger:



Auftausalze:



Hausmüll- und Bauschuttdeponien:



Halden des Braunkohlebergbaus:



Bergbauliche und industrielle Abwässer:



Häusliche Abwässer:

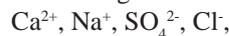


In Abhängigkeit von den eingetragenen Ionen-Konzentrationen, insbesondere den regionalen Background anomal überschreitende Werte von K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ und NO_3^- , werden die Genese Klassen der anthropogen beeinflussten Grundwässer von denen der unbeeinflussten Wässer getrennt. Die Altersabfolge der Genese Klassen der anthropogen beeinflussten Grundwässer ist identisch mit der Abfolge der unbeeinflussten Grundwässer. Es werden die Genese Klassen B21 (anthropogen beeinflusste junge Uferfiltratwässer), C21 (anthropogen beeinflusste gealterte Uferfiltratwässer), D21 (anthropogen beeinflusste junge Neubildungswässer), E21 (anthropogen beeinflusste gealterte Neubildungswässer) sowie F21 (anthropogen beeinflusste alte Neubildungswässer) unterschieden. Aufgrund des hohen Geschütztheitsgrades und der langen Verweilzeiten bei der Passage der hangenden Deckschichten sind statische Grundwässer nicht anthropogen beeinflussbar. Weitere beeinflussungsbezogene Differenzierungen sind durch die Identifikation der Einflüsse von Kippen des Braunkohlenbergbaus (Genese Klassen D22, E22) sowie Hausmüll- und Bauschuttdeponien (Genese Klassen D23, E23) möglich.

7. Geogene Stoffeinträge und Genese Klassen geogen beeinflusster Grundwässer

Geogene Stoffeinträge wirken großflächig und diffus und führen im Ergebnis der sich dabei vollziehenden Stoffeinträge zur Beeinflussung des Chemismus der natürlichen Grundwasser Klassen. Diese Stoffeinträge beinhalten sowohl Ionen, die stets im Grundwasser vorkommen, als auch organogene Verbindungen, die als Abbauprodukte pflanzlicher Substanzen anzusehen sind. Als Beispiele können folgende Beeinflussungen genannt werden:

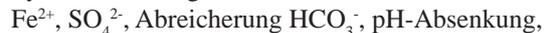
Versalzung:



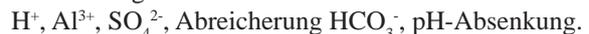
Degradation von Mooren:



Pyritverwitterung:



Versauerung:



Auch bei den geogenen Stoffeinträgen ist der Beeinflussungsgrad von den eingetragenen Stoffmengen abhängig. Am häufigsten sind geogene Beeinflussungen durch salinare Wässer. Die dabei entstehenden Genese Klassen wurden in HOTZAN (2010) beschrieben. Als salinar beeinflusste Grundwässer sind die Klassen D31 (salinar beeinflusste junge Neubildungswässer), E31 (salinar beeinflusste gealterte Neubildungswässer), F31 (salinar beeinflusste alte Neubildungswässer) und G31 (salinar beeinflusste statische Wässer) zu nennen.

Geogene Stoffeinträge im Ergebnis der Zersetzung organischer Substanzen in der Aerationzone bewirken eine Zufuhr von Ionen, die natürlicherweise im Grundwasser vorkommen. Sie wirken insbesondere auf junge und gealterte Neubildungswässer. Hier werden die Geneseklassen D32 (junge durch Degradation beeinflusste Neubildungswässer) und E32 (gealterte durch Degradation beeinflusste Neubildungswässer) unterschieden. Aufgrund der Gleichartigkeit der Stoffeinträge kommt es zu Überschneidungen mit den Geneseklassen D21 und E21. Eine Unterscheidung ist nur auf der Grundlage der Analyse der Standortsituation möglich.

Eine den Grundwasserchemismus prägende Pyritverwitterung wird überwiegend im Verbreitungsgebiet miozäner Schichten im Niveau der Aerationzone beobachtet. Als geogene Ursache einer derartigen Exposition sind glazigene Stauchungsgebiete anzusehen. Kippen des Braunkohlenbergbaus sowie Entwässerungsbereiche im Vorfeld von Braunkohletagebauten zeigen analoge Wirkungen, jedoch werden diese Wässer aufgrund der geogenen Ursache der Beeinflussungen zu den anthropogen beeinflussten Grundwässern (Geneseklassen D22 und E22) gerechnet. Im Ergebnis der Pyrit-Oxidation gelangen H^+ , Fe^{2+} und SO_4^{2-} in das Sicker- und Grundwasser. Wässer der Geneseklasse D33 (junge durch Pyritverwitterung beeinflusste Neubildungswässer) sind neben den oben genannten Stoffeinträgen durch verringerte HCO_3^- -Konzentrationen und pH-Werte gekennzeichnet.

Versauerte Grundwässer (Geneseklasse D34) sind nach ihrer Genese jüngste Neubildungswässer und in unbedeckten GWL mit oberflächennah entkalkter GWL-Matrix anzutreffen. Die Wässer sind durch erhöhte Konzentrationen von H^+ , Al^{3+} und SO_4^{2-} bei $pH < 6,5$ charakterisiert. Bei der Verlagerung in die nicht entkalkten Bereiche des GWL werden diese Wässer gepuffert und sind dann der Geneseklasse D11 zuzurechnen.

Zusammenfassung

Die Grundwasserbeschaffenheit in den Lockergesteinsgrundwasserleitern des Norddeutschen Tieflandes wird hauptsächlich durch Lösungs- und Fällungsreaktionen, Redoxreaktionen sowie Kationenaustauschprozesse einschließlich der sich dabei einstellenden und gegenseitig bedingenden Gleichgewichtszustände geprägt. Die beim Weg des Wassers vom atmosphärischen Niederschlag bis zu den statischen Grundwässern der tiefen bedeckten GWL wirkenden Prozesse und die sich dabei vollziehenden Veränderungen des Grundwasserchemismus werden beschrieben und mit Hilfe eines konzentrationsunabhängigen hydrogeochemischen Genesemodells auf der Grundlage des VALJAŠKO-Diagramms dargestellt. Neben den natürlichen Prozessen werden auch anthropogene und geogene Beeinflussungen des Grundwasserchemismus betrachtet. Lagepunktfelder mit gleichen genetischen Bedingungen werden zu Geneseklassen zusammengefasst. Die Zuordnung der Wasseranalysen zu einzelnen Geneseklassen ist statistisch

gesichert. Aus der Analyse der ermittelten Lagepunktbe- reiche eröffnet sich die Möglichkeit, begründete Aussagen über die Herkunft der Wässer und ihr Alter sowie die Spei- sungsbedingungen in einem Einzugsgebiet zu treffen. Dar- über hinaus können die Geneseklassen die Grundlage für eine hydrogeochemisch-genetische Kartierung der Grund- wässer in den Lockergesteinsgrundwasserleitern Nord- deutschlands bilden.

Summary

The quality of groundwater in the loose sediment aquifers of Norddeutsches Tiefland is mainly impressed by processes of solution, precipitation, redox reaction and cation exchange including their interdependent equilibrium. Here are described the processes that influence the chemism of groundwater on its path from atmospheric precipitation down to the static groundwater in deep covered aquifers and displayed by the aid of a hydrogeochemical model based on VALJASHKO diagram that works independent of concentrations of the ingredients. Besides the natural processes also anthropogenic and geogenic impacts are considered. Pools of position points in this diagram with equal genetic conditions are subsumed to genetic classes. The attribution of water analyses to specific genetic classes are confirmed statistically. The analysis of the generated points of position gives justified information about origin, age and conditions of recharge in a watershed. Also the genetic classes can be used for hydrogeochemical-genetic mapping of groundwater in the loose sediment aquifers in North-Germany.

Literatur

- DIN 53804-1 (2002-04): Statistische Auswertungen, Teil 1: Kontinuierliche Merkmale. – 19 S., Berlin (Beuth-Verlag)
- DEIBEL, K.(1995): Grundwasserchemismus im Südosten Mecklenburg-Vorpommerns. – Wasserwirtschaft-Wasser- technik WWT 6, S. 35 – 42, Berlin
- HÖLTING, B. (1992): Hydrogeologie - Einführung in die All- gemeine und Angewandte Hydrogeologie. – 415 S., Stutt- gart (Ferdinand Enke Verlag)
- HOTZAN, G. (2010): Genetische Grundwassertypen der Bin- nenversalzung, ihre Klassifizierung und Erscheinungs- formen. – Brandenburg. Geowiss. Beitr. 17, S. 39 – 53, Cottbus
- JAHNKE, Ch. (1999): Ein neues Klassifikationssystem für Grundwässer und seine Anwendung in Känozoischen Porengrundwasserleitern. – Grundwasser 2, S. 62 – 72, Neustadt/Wstr.
- LEHMANN, H.-W. (1974): Geochemie und Genesis der Tie- fenwässer der Nordostdeutschen Senke. – Zeitschrift für

angewandte Geologie **20**, 11 u. 12, S. 502 – 509 u. 551 – 557, Berlin

LÖFFLER, H. (1972): Ein Anwendungsbeispiel für hydrochemische Auswerteverfahren im norddeutschen Raum mit dem Versuch einer Grundwassertypisierung. – Bericht VEB Hydrogeologie, BT Schwerin, 32 S., 2 Anlagen, Schwerin (unveröff.)

MANHENKE, V., HANNEMANN, M. & B. RECHLIN (1995): Gliederung und Bezeichnung der Grundwasserleiterkomplexe im Lockergestein des Landes Brandenburg. – Brandenburg. Geowiss. Beitr. **2**, 1, S. 12, Kleinmachnow

MATTHES, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – 499 S., Berlin, Stuttgart (Gebrüder Borntraeger)

PIPER, A. M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. – Trans. Amer. geophys. Union **25**, 6, S. 914 – 928, Washington

RECHLIN, B. (1987): Bericht zu den Untersuchungsergebnissen der hydrochemischen Entwicklung der Brunnengalerien des Wasserwerkes II „Potsdam – Leipziger Str.“ des VEB WAB Potsdam zur Ermittlung von Förderraten als Voraussetzung für Bewirtschaftungsvarianten. – Bericht Rat des Bezirkes Potsdam, Abt. Geologie, 20 S. Potsdam (unveröff.)

RECHLIN, B. (1997): Zur Anwendung des Hydrochemischen Genesemodells der Wässer in den Grundwasserleiterkomplexen des Landes Brandenburg (mittelbrandenburgischer Raum, Stand April 1997). – Brandenburg. Geowiss. Beitr. **4**, S. 67 – 71, Kleinmachnow

RECHLIN, B. (2000): Möglichkeiten der Identifizierung anthropogener Stoffeinträge mit Hilfe des „Hydrogeochemischen Genesemodells der Wässer in den Grundwasserleiterkomplexen des Landes Brandenburg. – Tagungsband BTU Cottbus, Teil 2, Aktuelle Reihe **4.2/2000**, S.68 – 79, Cottbus

RECHLIN, B., A. HOFFKNECHT, H. SCHOLZ & A. HELMS (2010): Genetische Bewertung von Analysen der Hydrosphäre. – Software GEBAH Vers. 1.1 LBGR/GCI, Cottbus, Königs Wusterhausen

VALJAŠKO, M. G. (1961): Geochemie der Halokinese. – In: Sb. Tr. geol. Fakul. Moskau, Isdat. Mosk.Univ. (russ.)

VOIGT, H.-J. (1990): Hydrochemie – Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. – 310 S., Heidelberg, Berlin (Springer Verlag)

WAGNER, F., BEER, A., BROSE, D., BUDZIAK, D., CLOS, P., DREHER, T., FRITSCHKE, H.-G., HÜBSCHMANN, M., MARCZINEK, S., PETERS, A., POESER, H., SCHUSTER, H.-J., WAGNER, B., WALTER, T., WIRSING, G. & R. WOLTER (2009): Erläuterungen zum Web Map Service (WMS) „Hintergrundwerte Grundwasser“. – BGR Hannover, 21 S., Hannover

Anschrift des Autors:

Dipl.-Geol. Gerhard Hotzan
Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe
Inselstr. 26
03036 Cottbus
Gerhard.Hotzan@lbgr.brandenburg.de