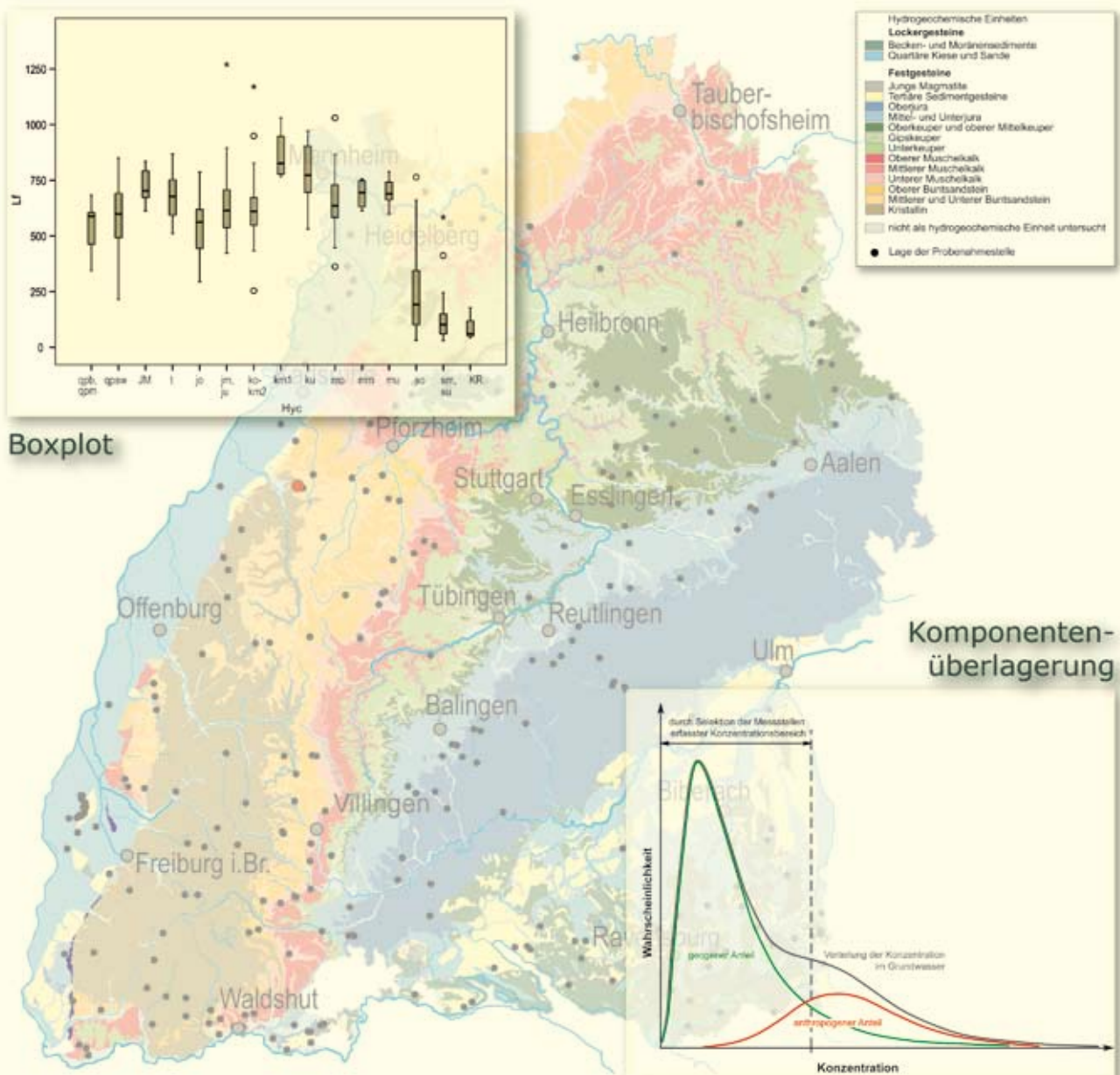


# Natürliche Geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg



Titelbild: Karte der hydrogeochemischen Einheiten in Baden-Württemberg mit Boxplot für die spezifische elektrische Leitfähigkeit (Lf,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) in den hydrogeochemischen Einheiten (links oben) und der Überlagerung einer geogenen und anthropogenen Komponente in der Konzentrationsverteilung eines Spurenstoffs (rechts unten).





# Natürliche geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg

Bearbeiter:

H. PLUM, G. DIETZE, V. ARMBRUSTER, G. WIRSING

LGRB-Informationen	<b>23</b>	192 S.	43 Abb.	55 Tab.	48 Kt.	Freiburg i. Br. 2009
--------------------	-----------	--------	---------	---------	--------	----------------------



ISSN 1619-5329 LGRB-Informationen

Herausgeber: REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG – Abteilung 9  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB)  
Albertstraße 5, 79104 Freiburg i. Br.  
Telefon: (07 61) 208-30 00  
Telefax: (07 61) 208-30 29  
E-Mail: [abteilung9@rpf.bwl.de](mailto:abteilung9@rpf.bwl.de)  
Internet: <http://www.rp-freiburg.de>

Bearbeitung: Dr. HANS PLUM, Dr. GABRIELE DIETZE, Dr. VOLKER ARMBRUSTER, Dr. GUNTHER WIRSING

Redaktion: Dipl.-Ing. (FH) BETTINA SCHMÜCKING (RPF-LGRB)

Graphik: Dr. HANS PLUM, JORIS ONDREKA, BETTINA SCHMÜCKING (alle RPF-LGRB)

Satz und Layout: STEFANIE PUMPLE, BRIGITTE WOLF (alle RPF-LGRB)

Druck: Poppen & Ortman, Druckerei und Verlag KG, Unterwerkstr. 9, 79115 Freiburg i. Br.

Ausgabe: März 2009

© Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Übersetzung, Nachdruck, Vervielfältigung auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege sowie Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Herausgebers.



## Vorwort

Grundwasser besitzt für die Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser und der Wirtschaft mit Brauchwasser eine große gesellschaftspolitische und wirtschaftliche Bedeutung. Um auch künftigen Generationen zu ermöglichen, qualitativ gutes Grundwasser zu nutzen, werden auf nationaler und internationaler Ebene vielfältige Anstrengungen im Hinblick auf eine gute Grundwasserqualität unternommen. So wurde vom Rat der Europäischen Gemeinschaft im Jahr 2000 die Wasserrahmenrichtlinie erlassen, mit dem Ziel, in den Mitgliedsländern einen guten qualitativen und quantitativen Zustand des Grundwassers zu bewahren bzw. wiederherzustellen (EU-WRRL 2000).

Ein nur durch natürliche Prozesse geprägtes und durch menschliche Aktivitäten unbeeinflusstes Grundwasser gibt es in den oberflächennahen Grundwasserleitern, die aufgrund ihrer Ergiebigkeit und Regenerationsfähigkeit für die Wasserversorgung unentbehrlich sind, in Deutschland schon seit Jahrhunderten nicht mehr. Rodung und Ackerbau, forstwirtschaftliche Nutzung, Regulierung der Vorflut und Grundwasserentnahmen beeinflussen in großem Umfang seit vielen Jahren die natürlichen Grundwasserverhältnisse. Dazu kommen punktuelle und diffuse Stoffeinträge aus Industrie, Landwirtschaft, Verkehr, Siedlungsgebieten, Altlasten, Schadensfällen, Altstandorten und aus der atmosphärischen Deposition. Dies hat dazu geführt, dass in Mitteleuropa die Grundwasserbeschaffenheit oberflächennah heutzutage überall ubiquitär überprägt ist.

Mit den Versuchen, einen guten mengenmäßigen und chemischen Zustand des Grundwassers im Sinne der Nachhaltigkeit zu sichern bzw. wieder herzustellen, ist die Frage nach den Bewertungsmaßstäben und Sanierungszielen verbunden. Wie sieht der anthropogen unbeeinflusste Ausgangszustand aus bzw. welche Grundwasserqualität kann durch Vorsorge und Sanierung mit vertretbarem Aufwand bestenfalls wieder erreicht werden? Für die Beantwortung dieser Frage spielt die natürliche Vielfalt der Grundwasserbeschaffenheit, die aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der vom Grundwasser durchflossenen Gesteine herrührt, eine entscheidende Rolle. Nur wenn die Abhängigkeit der Grundwasserbeschaffenheit von den geologischen Gegebenheiten bekannt ist, lassen sich belastbare Aussagen zur natürlichen, ubiquitär nicht oder nur gering beeinflussten Grundwasserbeschaffenheit treffen.

Die vorliegende Auswertung hat zum Ziel, für Baden-Württemberg die geogenen Hintergrundkonzentrationen einer Vielzahl von Grundwasserinhaltsstoffen in Abhängigkeit von den durchflossenen Gesteinen zu ermitteln. Sie liefert damit die Grundlage für die Definition von Warnwerten, Grenzwerten und Sanierungszielen in Regelwerken, in der Gesetzgebung und für die Praxis.

Prof. Dr. Ralph Watzel  
Abteilungsleiter





## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Herkunft der Grundwasserbeschaffenheit</b> .....	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Bisherige Untersuchungen</b> .....	<b>11</b>
3.1	Ansätze zur Unterscheidung geogener und anthropogener Einflüsse .....	11
3.2	Untersuchungen der Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg und in benachbarten Bundesländern .....	12
<b>4</b>	<b>Bestimmung der natürlichen geogenen Grundwasserbeschaffenheit für Baden-Württemberg</b> .....	<b>13</b>
4.1	Definition hydrogeochemischer Einheiten .....	13
4.2	Datenerhebung .....	15
4.2.1	Auswahl von Probenahmestellen mit anthropogen wenig belastetem Grundwasser .....	15
4.2.2	Probenahme .....	18
4.2.3	Analytik .....	18
4.3	Datenaufbereitung und -archivierung .....	20
4.4	Angewandte statistische Verfahren .....	20
4.4.1	Allgemeines .....	20
4.4.2	Rangstatistik .....	20
4.4.3	Boxplots .....	20
4.4.4	Diskriminanzanalyse .....	21
4.5	Ergebnisse der Auswertung und Interpretation .....	21
4.5.1	Beschaffenheit des Niederschlags in Baden-Württemberg .....	21
4.5.2	Beschaffenheit des Grundwassers in Baden-Württemberg .....	26
4.5.2.1	Tw (Wassertemperatur), Dichte .....	26
4.5.2.2	pH (pH-Wert) .....	28
4.5.2.3	Eh (Redox-Potenzial) .....	30
4.5.2.4	TDS (Gesamtlösungsgehalt) .....	32
4.5.2.5	Lf spezifische elektrische Leitfähigkeit) .....	34
4.5.2.6	GH (Gesamthärte) .....	36
4.5.2.7	KS 4.3 und KB 8.2 (Säure- und Basekapazität) .....	38



4.5.2.8	SAK 254 und SAK 426 (Spektrale Absorptionskoeffizienten) .....	42
4.5.2.9	Ag (Silber) .....	44
4.5.2.10	Al (Aluminium) .....	46
4.5.2.11	As (Arsen) .....	48
4.5.2.12	B (Bor) .....	50
4.5.2.13	Ba (Barium) .....	52
4.5.2.14	Be (Beryllium) .....	54
4.5.2.15	Bi (Wismut) .....	56
4.5.2.16	C (Kohlenstoff) .....	58
4.5.2.17	Ca (Calcium) .....	62
4.5.2.18	Cd (Cadmium) .....	64
4.5.2.19	Ce (Cer) .....	66
4.5.2.20	Cl (Chlor) .....	68
4.5.2.21	Co (Kobalt) .....	70
4.5.2.22	Cr (Chrom) .....	72
4.5.2.23	Cs (Cäsium) .....	74
4.5.2.24	Cu (Kupfer) .....	76
4.5.2.25	F (Fluor) .....	78
4.5.2.26	Fe (Eisen) .....	80
4.5.2.27	K (Kalium) .....	82
4.5.2.28	La (Lanthan) .....	84
4.5.2.29	Li (Lithium) .....	86
4.5.2.30	Mg (Magnesium) .....	88
4.5.2.31	Mn (Mangan) .....	90
4.5.2.32	Mo (Molybdän) .....	92
4.5.2.33	N (Stickstoff) .....	94
4.5.2.34	Na (Natrium) .....	98
4.5.2.35	Ni (Nickel) .....	100
4.5.2.36	O (Sauerstoff) .....	102
4.5.2.37	P (Phosphor) .....	104
4.5.2.38	Pb (Blei) .....	108
4.5.2.39	Rb (Rubidium) .....	110
4.5.2.40	S (Schwefel) .....	112
4.5.2.41	Sb (Antimon) .....	114
4.5.2.42	Se (Selen) .....	116
4.5.2.43	Si (Silizium) .....	118
4.5.2.44	Sr (Strontium) .....	120
4.5.2.45	Th (Thorium) .....	122





4.5.2.46	Ti	(Titan) .....	124
4.5.2.47	Tl	(Thallium) .....	126
4.5.2.48	U	(Uran) .....	128
4.5.2.49	V	(Vanadium) .....	130
4.5.2.50	Y	(Yttrium) .....	132
4.5.2.51	Zn	(Zink) .....	134
4.5.3	Bewertung der Ergebnisse .....		136
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Diskriminanzanalyse .....</b>		<b>138</b>
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>		<b>140</b>
Literatur .....			141
<b>Anlagen (1 – 48) .....</b>			<b>143</b>





# 1 Einleitung

Die unterschiedliche hydrochemische Beschaffenheit des Grundwassers resultiert aus den unterschiedlichen Konzentrationen an chemisch und physikalisch gelösten oder als Partikel enthaltenen Substanzen. Die Grundwasserinhaltsstoffe können geogener oder anthropogener Natur sein.

Als geogene Substanzen bezeichnet man Grundwasserinhaltsstoffe, die natürlich im Grundwasser vorkommen. Diese Substanzen können zusätzlich anthropogen durch direkten Eintrag in den Untergrund, aber auch indirekt durch Veränderung der Milieubedingungen und daraus resultierender chemischer Reaktionen angereichert sein. Als anthropogen werden synthetische Substanzen bezeichnet, die im Grundwasser nicht unter natürlichen Verhältnissen auftreten. Dazu zählen z. B. die meisten organischen Chlor-Verbindungen und Pflanzenschutzmittel. Anthropogene Substanzen sind nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Nahezu überall in Mitteleuropa ist das Grundwasser heute mehr oder weniger anthropogen überprägt. Der Anteil dieser anthropogenen Komponente lässt sich abschätzen, wenn die natürliche geogene Grundwasserbeschaffenheit mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist (SCHENK 2003).

Eine natürliche Grundwasserbeschaffenheit liegt vor, wenn der Stoffgehalt des Grundwassers geogenen Ursprungs ist bzw. durch Einflüsse einer normalen, Jahrhunderte alten Kulturlandschaft ubiquitär überprägt wurde und das Grundwasser keine synthetischen Stoffe enthält (SCHENK 2003, KUNKEL et al. 2004). Eine natürliche Grundwasserbeschaffenheit wird überwiegend vom durchflossenen Gestein geprägt und ist typisch für die jeweilige hydrogeologische Einheit. Der Beitrag der atmosphärischen Deposition zur Grundwasserbeschaffenheit wird hier pauschal als natürlich angenommen. Eine Unterscheidung in eine natürliche und eine anthropogene atmosphärische Komponente erfolgt nicht.

In der vorliegenden Ausarbeitung werden Proben von Grundwasseraufschlüssen mit extensiv genutzten, überwiegend bewaldeten oder als Weideland bewirtschafteten Einzugsgebieten auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Für derartige Grundwässer ist am ehesten eine natürliche Beschaffenheit zu erwarten. Die Ergebnisse der Wasseranalytik werden graphisch und mittels statistischer Kennzahlen dargestellt.

Untersucht werden nur oberflächennahe Grundwässer. Die Ergebnisse gelten entsprechend für die

oberflächennah herrschenden Druck- und Temperaturverhältnisse sowie für die für oberflächennahe Grundwässer typischen Mittleren Verweilzeiten (wenige Jahre bis Jahrzehnte, LGRB 2008 a).

## 2 Herkunft der Grundwasserbeschaffenheit

Grundwasser ist mit Ausnahme des stagnierenden Tiefengrundwassers einem ständigen Kreislauf unterworfen, der sich zwischen der Grundwasserneubildung, dem Eindringen von Wasser in den Untergrund mit dem Übertritt in den Grundwasserraum, und dem Wiederaustritt des Grundwassers an der Erdoberfläche über Brunnen, Quellen oder in oberirdische Gewässer bewegt.

Am Anfang der chemischen Entwicklung des Grundwassers steht die Beschaffenheit der Grundwasserneubildungskomponenten. Neben dem infiltrierenden Niederschlag sind Uferfiltrat, auf- oder absteigendes Wasser bzw. Randzuflüsse aus benachbarten Grundwasserleitern (z. B. über Leakage, Cross-Formation-Flow) oder Wasser einer künstlichen Grundwasseranreicherung positive Glieder der Wasserbilanz für ein Grundwasservorkommen.

Um eine Vorstellung über die Beschaffenheit des Niederschlags als der wichtigsten Neubildungskomponente zu erhalten, wurden gesonderte Untersuchungen durchgeführt (Kap. 4.5.1).

Die Beschaffenheit der oberirdischen Gewässer ist von vielen Einflussgrößen abhängig. Hierzu zählen u. a. die jeweils herrschenden Abflussverhältnisse, die im Einzugsgebiet anstehenden Gesteine, aber auch biologische, physikalische und chemische Prozesse, z. B. als Folge von Milieuveränderungen bei Anreicherung von organischem Material im Gewässer oder der Passage durch Kolmationsschichten (vgl. LGRB 2001). Schließlich sind alle größeren Flüsse in Baden-Württemberg durch Einleitungen mehr oder weniger anthropogen beeinflusst (LUBW 2005).

Nach der Passage durch den Boden und die ungesättigte Zone erreicht das Sickerwasser den Grundwasserraum und fließt als Grundwasser in Poren, Klüften oder Karsthohlräumen mit dem herrschenden Grundwassergefälle zur Vorflut. Auf dem Weg durch den Untergrund verändern physikalische, chemische und biologische Prozesse die Grundwasserbeschaffenheit in vielfältiger Art und Weise

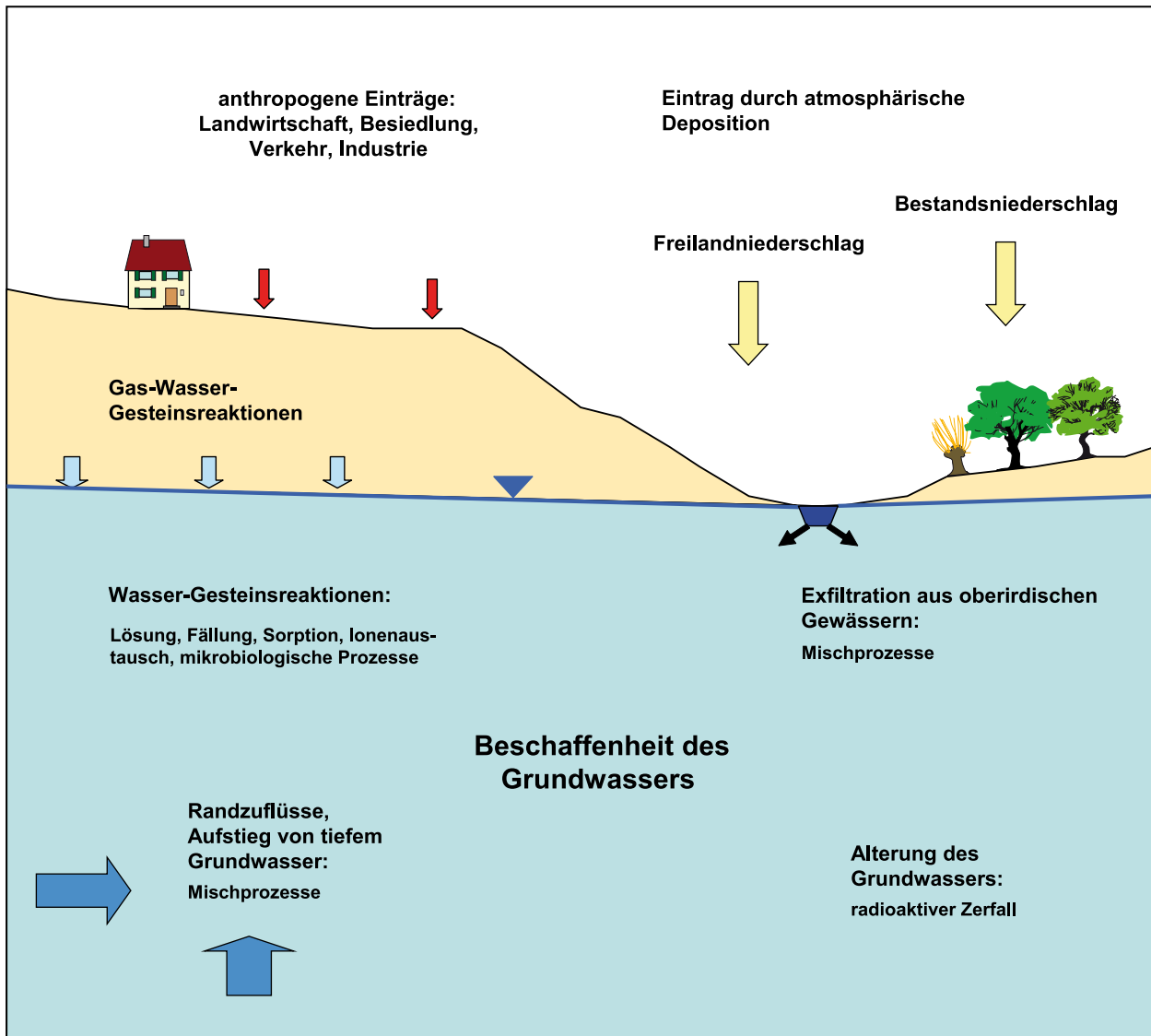


Abb. 2-1: Übersicht über wichtige Prozesse, die die Grundwasserbeschaffenheit beeinflussen.

(Abb. 2-1). Durch die Reaktionen des Wassers mit Bodengasen, Boden und Gestein (Lösung, Fällung, Sorption, Desorption, Ionenaustausch u. a.) werden einerseits Inhaltsstoffe aus dem unterirdischen Wasser entfernt, andererseits Substanzen angereichert. Je nach der Zusammensetzung der Bodengase, der Beschaffenheit des Bodens, den mineralogischen Bestandteilen des Gesteins und den herrschenden Milieubedingungen (Druck, Temperatur, pH-Wert, Redox-Potenzial) bilden sich dabei unterschiedliche chemische Grundwassertypen.

In Abhängigkeit von der Dynamik der chemischen Reaktionen stellen sich quasi-stationäre Bedingungen bereits nach wenigen Wochen oder Jahren

oder erst nach Jahrzehnten oder Jahrhunderten ein. Wasser, Bodengase und Kontaktgestein bilden ein komplexes chemisches System wechselseitiger Abhängigkeiten mit der Tendenz zur Ausbildung dynamischer Gleichgewichte.

Als Folge der insbesondere bei oberflächennahen Grundwässern ausgeprägten Grundwasserdynamik werden bei einer Probenahme in Abhängigkeit von den herrschenden hydrologischen Verhältnissen und den Probenahmebedingungen immer unterschiedliche Grundwasserkomponenten erfasst. Daraus resultieren zeitliche Variationen der Grundwasserbeschaffenheit an einer Probenahmestelle.



### 3 Bisherige Untersuchungen

#### 3.1 Ansätze zur Unterscheidung geogener und anthropogener Einflüsse

Um natürliche Grundwässer für eine Beschreibung auszuwählen bzw. geogene von anthropogenen Anteilen zu trennen, sind verschiedene Ansätze denkbar (vgl. auch KUNKEL et al. 2004).

**Analyse von Tiefenwässern:** Tiefe Grundwässer besitzen ein hohes Grundwasseralter, sind in aller Regel nicht durch anthropogene Einträge beeinflusst und spiegeln deshalb natürliche Grundwasserhältnisse wider.

Problematisch ist die Übertragung der Ergebnisse auf oberflächennahe Grundwässer. Aufgrund der unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen sowie der unterschiedlichen Verweilzeiten bestehen zwischen der Beschaffenheit der tiefen und oberflächennahen Grundwässer charakteristische Unterschiede. Diese betreffen u. a. die Summe der gelösten Inhaltsstoffe, die Verteilung der Kationen als Folge von Ionenaustauschprozessen und die Konzentrationen milieuhängiger Parameter.

**Hydrochemische Präselektion:** Die Auswahl anthropogen nicht oder nur gering beeinflusster Grundwasseranalysen erfolgt bei diesem Verfahren anhand von Konzentrationsobergrenzen von Leitparametern. Typischerweise werden als Selektionskriterien das Auftreten anthropogener Substanzen wie organischer Chlorverbindungen oder Pflanzenschutzmittel oder das Überschreiten bestimmter Schwellenwerte z. B. für Nitrat, Chlorid oder Kalium verwendet (LGRB 2008 b).

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die zur Selektion verwendeten Parameter selbst nicht ausgewertet werden können. Außerdem muss nicht unbedingt der angenommene kausale Zusammenhang zwischen der Konzentration der Leitparameter und dem Grad der anthropogenen Beeinflussung bestehen.

**Analyse von nominell unbeeinflussten Grundwässern:** Die Identifikation von anthropogen unbeeinflussten Grundwasseraufschlüssen kann durch umfangreiche Detailuntersuchungen und aufgrund hydrogeologischer Erfahrung erfolgen. In Baden-Württemberg wurden die Basismessstellen auf diese Weise ausgewählt (LfU 1994).

Die Kriterien bei der Auswahl der Messstellen sind in der Regel nicht im Einzelnen nachvollziehbar. Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich deshalb nicht in allen Phasen reproduzieren.

**Analyse der Konzentrationsverteilung:** Diesem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, dass sich der geogene und anthropogene Anteil eines hydrochemischen Parameters im Grundwasser in der Überlagerung zweier statistischer Verteilungen widerspiegelt. Um die beiden Anteile zu trennen, wird die Häufigkeitsverteilung eines Grundwasserinhaltsstoffs mathematisch in zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen zerlegt. Der geogene Anteil wird bei den meisten Parametern durch die Verteilung mit dem niedrigeren Mittelwert beschrieben (KUNKEL et al. 2004, MARCZINEK et al. 2008).

Zweigipflige Verteilungen können nicht nur aus der Überlagerung von geogenen und anthropogenen Anteilen herrühren, sondern z. B. auch Ausdruck einer lokalen faziellen Besonderheit in der Gesteinszusammensetzung sein. Der postulierte kausale Zusammenhang zwischen der geogenen/anthropogenen Grundwasserbeschaffenheit und der statistischen Verteilung des Parameters muss nicht in jedem Fall bestehen.

**Repräsentation durch statistische Kennzahlen:** Für die einzelnen Grundwasserinhaltsstoffe werden statistische Kennzahlen als repräsentativ für den natürlichen Hintergrund festgelegt. Dies können bestimmte Perzentilwerte oder Grenzen für Unterschreitungswahrscheinlichkeiten sein. Eine Vorausswahl anthropogen wenig beeinflusster Proben findet bei diesem Verfahren nicht statt.

Da die anthropogenen Anteile bei den einzelnen Parametern unterschiedlich groß sind, sind für jeden Parameter unterschiedliche statistische Kennzahlen maßgebend.

**Hydrochemische Modellrechnungen:** Wird die Konzentration eines Inhaltsstoffs durch hydrochemische Gleichgewichtszustände bestimmt und sind die maßgeblichen Mineralphasen und Randbedingungen für die chemischen Prozesse bekannt, kann die zu erwartende Konzentration mittels chemischer Modellierung berechnet werden. Aufwändige Modelle (z. B. PHREEQC) berücksichtigen dabei die Wechselwirkungen der verschiedenen gasförmigen und festen Phasen mit dem Grundwasser (DVWK 1992, KÖLLING 1991).

Bei vielen Spurenstoffen sind die Konzentrationsbestimmenden Reaktionen häufig komplex und ihre Dynamik weitgehend ungeklärt. Die modellierten Szenarien sind daher mit Unsicherheiten behaftet.

### 3.2 Untersuchungen der Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg und in benachbarten Bundesländern

In Baden-Württemberg werden die oberflächennahen Grundwässer regelmäßig durch die LUBW im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms auf ihre Qualität untersucht. Insgesamt umfasst das Grundwasserbeschaffenheitsmessnetz derzeit rd. 2200 Grundwasseraufschlüsse, die in regelmäßigen Abständen beprobt werden. Der Analysenumfang besitzt jährlich unterschiedliche Schwerpunkte. Die Ergebnisse der einzelnen Messkampagnen werden in Jahresberichten veröffentlicht. Eine zusammenfassende Auswertung für einen 10-Jahreszeitraum (1990 – 2000) findet sich in LfU (2001).

Ziel der Untersuchungen der LUBW ist die Ermittlung der Grundwasserqualität und ihrer zeitlichen Veränderung. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen bildet entsprechend die Konzentration anthropogener Substanzen im Grundwasser. Daneben werden aber auch in größerem Umfang geogene Substanzen gemessen.

In der Auswertung für die Jahre 1990 – 2000 (LfU 2001) sind für 55 chemische Parameter statistische Kennzahlen angegeben. Die Auswertung erfolgte für sechs verschiedene hydrogeologische Regionen (Quartär/Oberrhingraben, Quartär Alpenvorland – Albsüdrand, Malm/Schwäbische Alb, Höherer Keuper/Keuperbergland, Muschelkalk – Lettenkeuper/Gäugebiete – Hohenloher Ebene – Dinkelberg, Buntsandstein – Kristallin/Schwarzwald – Odenwald), außerdem getrennt für verschiedene Nutzungsarten am Standort der Probenahmestelle (Siedlungsgebiete, Ackerflächen, Grünland, Wald). Nutzungen im Einzugsgebiet wurden nicht berücksichtigt. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung werden die Angaben für den Standort Wald herangezogen.

Obwohl diese Untersuchungen mit anderer Zielsetzung durchgeführt wurden, liefern sie doch auch für die hier betrachtete Fragestellung wertvolle Informationen. Unterschiede bestehen bezüglich des Auswahlverfahrens der Messstellen, der Anzahl der getrennt betrachteten hydrogeochemischen Einheiten, der z. T. unterschiedlichen, in der vorliegenden Auswertung meist kleineren Bestimmungsgrenzen und der Art und Anzahl der untersuchten hydrochemischen Parameter.

Einen davon abweichenden Ansatz zur Ermittlung anthropogen gering beeinflusster Grundwässer stellt

das Basismessstellennetz der LUBW dar, ein Teilmessnetz des Grundwasserbeschaffenheitsmessnetzes. Dieses Messnetz enthält 112 flache und tiefe, anthropogen weitgehend unbelastete Probenahmestellen, die vom damaligen GLA Baden-Württemberg ausgewählt wurden. Eine Auswertung von Daten des Basismessstellennetzes findet sich in KÖHLER (1992), eine Zusammenstellung der Ergebnisse in LfU (1994). Für 19 Grundwasserlandschaften wurden 36 Parameter analysiert, z. T. allerdings mit deutlich höheren Bestimmungsgrenzen als in der vorliegenden Untersuchung. Für einen Vergleich können deshalb die Ergebnisse für die Spurenelemente nicht oder nur mit größeren Einschränkungen herangezogen werden.

Untersuchungen zur Ermittlung hydrogeochemischer Hintergrundwerte liegen auch für Bayern vor (Bayerisches GLA 2003). Dort wurden in der Vergangenheit im Rahmen der hydrogeologischen Landesaufnahme systematisch Grundwässer auf geogene Substanzen untersucht. Der umfangreiche Datensatz (mehr als 10 000 Analysen von rd. 6 000 Probenahmestellen) wurde getrennt für 32 hydrogeologische Einheiten ausgewertet. Untersucht wurden flache und tiefe Grundwässer.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse für Bayern mit denen für Baden-Württemberg ist zu berücksichtigen, dass einerseits in den beiden Studien unterschiedliche Kriterien für die Wahl der Probenahmestellen gelten und andererseits die hydrogeologischen bzw. hydrogeochemischen Einheiten in Bayern und Baden-Württemberg nicht identisch sind. Nur die Einheiten der Großräume Grundgebirge und Vulkanite sowie Schichtstufen- und Bruchschollenland kommen in ähnlicher Fazies auch in Baden-Württemberg vor. Entsprechend können nur die Ergebnisse für diese Einheiten mit Einschränkungen für einen Vergleich herangezogen werden.

Für Hessen gibt es eine Auswertung zur Grundwasserbeschaffenheit aus dem Jahr 1998 (HLfU 1998). Eine Neubearbeitung mit Schwerpunkt Spurenstoffanalytik ist in Vorbereitung (LUDWIG et al. 2008).

Schließlich existiert neben den landesspezifischen Auswertungen auch eine bundesweite Untersuchung (KUNKEL et al. 2004). Diese stützt sich auf Daten der verschiedenen Bundesländer, für Baden-Württemberg auf die Daten der LUBW, die in LfU (2001) ausgewertet wurden. In der bundesweiten Untersuchung werden die Häufigkeitsverteilungen der einzelnen Inhaltsstoffe in zwei Verteilungen zerlegt, die dann einer geogenen und einer anthropogenen Komponente zugeordnet werden (Kap. 3.1). Eine Neubearbeitung wird demnächst abgeschlossen (MARCINEK et al. 2008).





## 4 Bestimmung der natürlichen geogenen Grundwasserbeschaffenheit für Baden-Württemberg

### 4.1 Definition hydrogeochemischer Einheiten

Die Untersuchung der natürlichen geogenen Grundwasserbeschaffenheit für Baden-Württemberg erfolgt getrennt für hydrogeochemische Einheiten. Diese können als spezielle hydrogeologische Einheiten aufgefasst werden. Damit wird nach Ad-hoc-AG Hydrogeologie (1997) ein Gesteinskörper bezeichnet, der aufgrund seiner Petrographie, Textur oder

Struktur im Rahmen einer festgelegten Bandbreite einheitliche hydrogeologische Eigenschaften aufweist und durch Schichtgrenzen, Faziesgrenzen, Erosionsränder oder Störungen begrenzt ist. Die Bandbreite, innerhalb der ein Gesteinskörper als homogen betrachtet wird, ist in starkem Maße vom Bearbeitungs- und Darstellungsmaßstab abhängig. Eine hydrogeologische Einheit, die aufgrund ihrer Petrographie eine einheitliche Beschaffenheit des darin enthaltenen Grundwassers erwarten lässt, wird hier als hydrogeochemische Einheit bezeichnet.

Grundlage für die Abgrenzung der hydrogeochemischen Einheiten für Baden-Württemberg sind die hydrogeologischen Einheiten der hydrogeologischen Übersichtskarte 1 : 500 000 (HÜ 500, LGRB 2008b). Nach geochemischen Aspekten wurden einige Einheiten zusammengefasst, andere (Gipskeuper und Unterkeuper) getrennt. Insgesamt werden 15 hydrogeochemische Einheiten unterschieden (Tab. 4.1-1, Abb. 4.1-1).

Tab. 4.1-1: Hydrogeologische Einheiten (Hy) der hydrogeologischen Übersichtskarte 1 : 500 000 (LGRB 2008b) und abgeleitete hydrogeochemische Einheiten (Hyc).

Hydrogeologische Einheit (Hy 500)		Hydrogeochemische Einheit (Hyc 500)		
Kürzel	Bezeichnung	Kürzel	Geol. Symbol	Bezeichnung
Hy 1	Quartäre und jungtertiäre Deckschichten			
Hy 2	Becken- und Moränensedimente	Hyc 1	qpb, qpm	Becken- und Moränensedimente
Hy 3	Quartäre/Pliozäne Kiese und Sande (Oberrheingraben)	Hyc 2	qpsw	Quartäre Kiese und Sande (Oberrheingraben, Alpenvorland)
Hy 4	Fluviatile Kiese und Sande (Alpenvorland)			
Hy 5	Jungquartäre Flusskiese und -sande (Schichtstufenland und Schwarzwald/Odenwald)			
Hy 6	Junge Magmatite	Hyc 3	JM	Junge Magmatite
Hy 7	Tertiär im Oberrheingraben	Hyc 4	t	Tertiäre Sedimentgesteine
Hy 8	Obere Meeresmolasse			
Hy 9	Übrige Molasse			
Hy 10	Oberjura, Schwäbische Fazies	Hyc 5	jo	Oberjura
Hy 11	Oberjura, Rauracische Fazies			
Hy 12	Oberjura, Helvetische Fazies			
Hy 13	Mittel- und Unterjura	Hyc 6	jm, ju	Mittel- und Unterjura
Hy 14	Oberkeuper und oberer Mittelkeuper	Hyc 7	ko – km2	Oberkeuper und oberer Mittelkeuper
Hy 15	Gipskeuper und Unterkeuper	Hyc 8	km1	Gipskeuper
		Hyc 9	ku	Unterkeuper
Hy 16	Oberer Muschelkalk	Hyc 10	mo	Oberer Muschelkalk
Hy 17	Mittlerer Muschelkalk	Hyc 11	mm	Mittlerer Muschelkalk
Hy 18	Unterer Muschelkalk	Hyc 12	mu	Unterer Muschelkalk
Hy 19	Oberer Buntsandstein	Hyc 13	so	Oberer Buntsandstein
Hy 20	Mittlerer/Unterer Buntsandstein	Hyc 14	sm, su	Mittlerer/Unterer Buntsandstein
Hy 21	Paläozoikum, Kristallin	Hyc 15	KR	Kristallin
Hy 22	Trias, undifferenziert (Vorbergzone)			

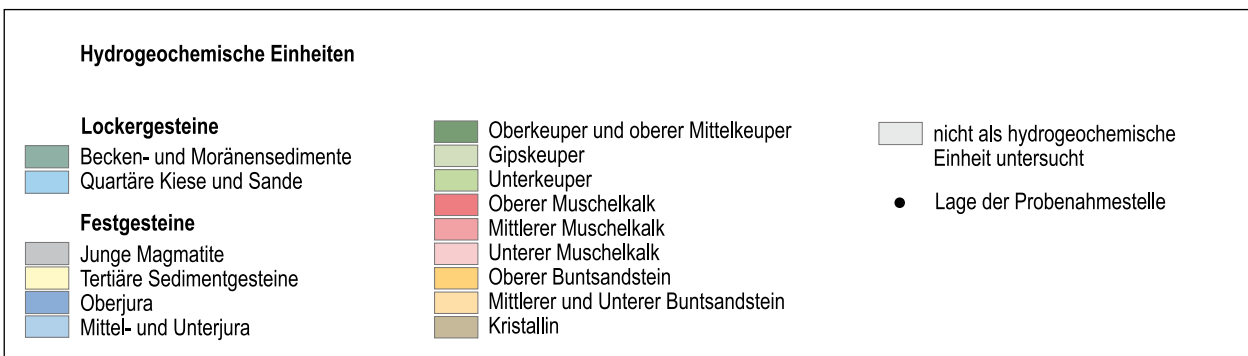
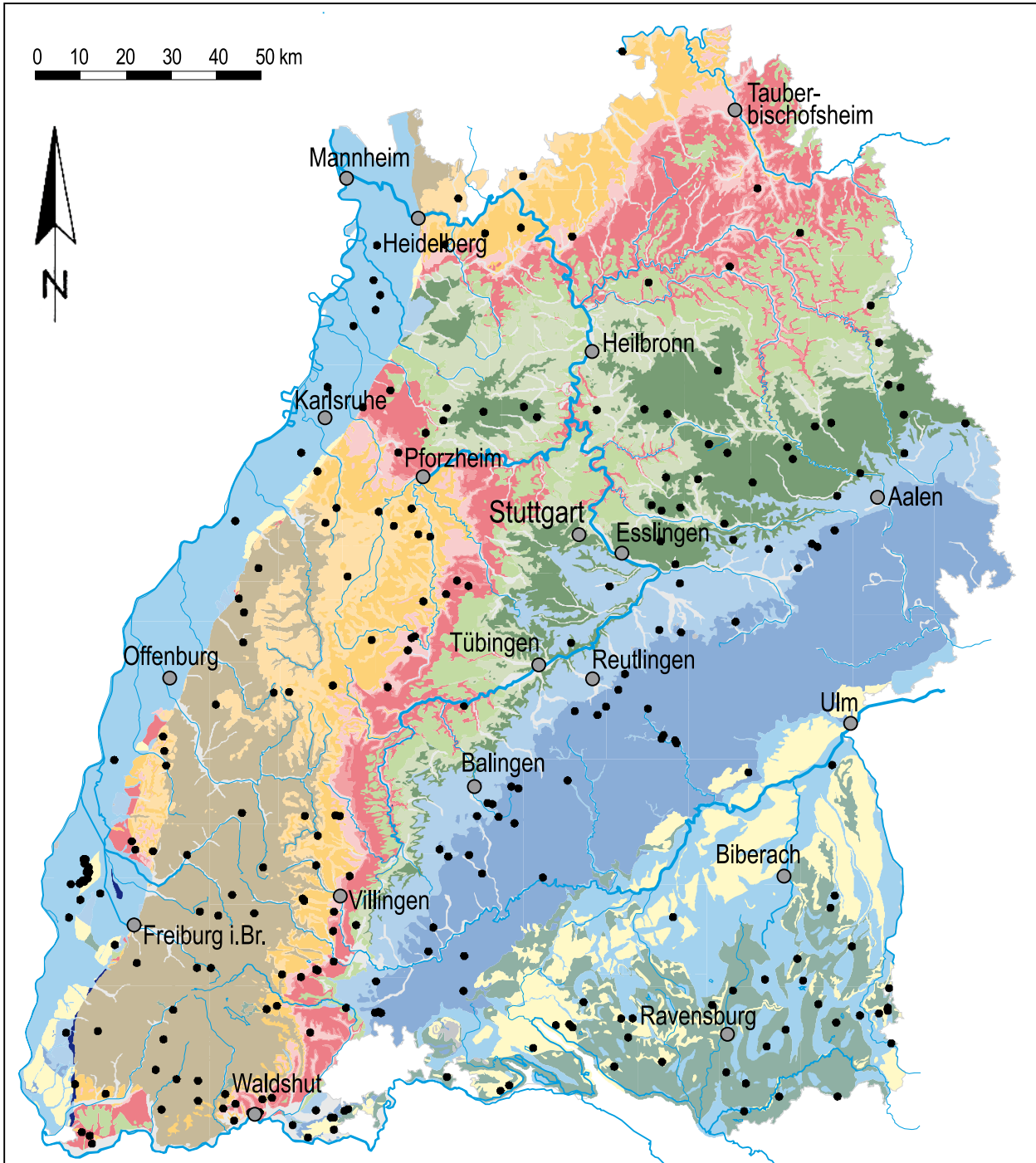


Abb. 4.1-1: Karte der hydrogeochemischen Einheiten in Baden-Württemberg und Lage der Probenahmestellen (Punkte).



Nicht als hydrogeochemische Einheiten untersucht wurden die hydrogeologischen Einheiten Hy 1 „Quartäre und Jungtertiäre Deckschichten“, Hy 5 „Jungquartäre Flusskiese und -sande (Schichtstufenland und Schwarzwald/Odenwald)“ und Hy 22 „Trias, undifferenziert (Vorbergzone)“. Hy 1 enthält definitionsgemäß kein oder nur zeitweise schwebendes Grundwasser. Hy 5 ist je nach Liefergebiet der Talsedimente petrographisch sehr heterogen zusammengesetzt. Außerdem wirken die Talfüllungen in vielen Fällen als Vorflut für das Grundwasser aus angrenzenden Festgesteinen. Da zudem die Talauen meist vielfältig für Siedlung, Verkehr und Ackerbau genutzt werden, sind Einzugsgebiete mit überwiegend Wald- und Weidenutzung praktisch nicht vorhanden. Hy 22 ist nur kleinräumig verbreitet und ebenfalls petrographisch sehr uneinheitlich (verschiedene Gesteine der Trias und des Tertiärs). In den Einheiten Hy 5 und 22 sind Grundwässer unterschiedlichster Beschaffenheit zu erwarten (vgl. auch LGRB 2008 b).

Obwohl die hydrochemischen Einheiten nach lithostratigraphischen Aspekten abgegrenzt wurden, bestehen die meisten Einheiten aus einer größeren Anzahl unterschiedlicher Gesteine (Tab. 4.1-2).

## 4.2 Datenerhebung

### 4.2.1 Auswahl von Probenahmestellen mit anthropogen wenig belastetem Grundwasser

Zur Ermittlung der natürlichen Grundwasserbeschaffenheit wurden anthropogen wenig beeinflusste Grundwässer untersucht und statistische Kennzahlen berechnet. Für die Selektion natürlicher Grundwässer wurde die Landnutzung im Einzugsgebiet der jeweiligen Probenahmestelle gewählt. Als anthropogen wenig beeinflusst wird eine Grundwasserprobe definiert, die an einer Grundwasserentnahmestelle genommen wurde, deren Einzugsgebiet mindestens zu 80 % bewaldet ist oder als Weideland genutzt wird. Dadurch sollen größere Einflüsse flächenhafter Einträge aus Landwirtschaft und Siedlungsgebieten ausgeschlossen werden. Wählt man einen noch größeren Anteil Wald und Weide im Einzugsgebiet, wird die Anzahl verfügbarer Probenahmestellen zu stark eingeschränkt.

Aus hydrochemischer Sicht müssen die Probenahmestellen weitere Anforderungen erfüllen. Um die Einflüsse des Ausbaumaterials von Grundwasseraufschlüssen auf die Grundwasserbeschaffenheit, insbesondere die Konzentrationen an Spurenele-

menten, zu minimieren, wurden nur Quellen und genutzte Brunnen beprobt, die einen stetigen Grundwasserdurchfluss aufweisen. Grundwassermessstellen, in denen nur ein geringer Grundwasserumsatz stattfindet und deshalb das Ausbaumaterial die Grundwasserbeschaffenheit stärker beeinflussen kann, wurden nicht beprobt (DVWK 1990).

Für die Beurteilung der Landnutzung in den Einzugsgebieten der beprobten Grundwasseraufschlüsse wurden Landsat-Daten von 1993 verwendet. In einem ersten Schritt wurden die dort unterschiedenen Landnutzungskategorien in die vier Klassen Siedlungs- und Verkehrsflächen, landwirtschaftlich genutzte Flächen, Wald und Weide zusammengefasst. Die Verschneidung dieses Themas mit den rechtskräftigen Wasserschutzgebieten (Datensatz der LUBW, Stand 2006), die in Baden-Württemberg den Einzugsgebieten der jeweiligen Fassungen entsprechen, liefert die Grundwasseraufschlüsse mit dem geforderten Flächenanteil Wald/Weide im Einzugsgebiet.

Anschließend wurden die Probenahmestellen den in Tab. 4.1-1 aufgeführten hydrogeochemischen Einheiten zugeordnet. Bei unklaren Verhältnissen wurde der Grundwasseraufschluss nicht beprobt. Hangschutt wurde nicht als eigenständige Einheit berücksichtigt.

Ein Problem bei der Zuordnung ist die Überlagerung des beprobten Grundwasserleiters im Einzugsgebiet durch jüngere Einheiten. Diese beeinflussen über vertikale Grundwasserzuflüsse und Mischprozesse den Chemismus des Grundwassers in der unterlagernden hydrogeochemischen Einheit (vgl. auch Ergebnisse der Diskriminanzanalyse, Kap. 5). Aber auch seitliche Zuflüsse oder aufsteigende tiefe Grundwässer können den typischen Chemismus eines oberflächennahen Grundwasservorkommens verändern. Beispiele dafür finden sich in der Klettgaurinne und im Oberrheingraben.

Die ausgewählten 250 Grundwasseraufschlüsse wurden einmal beprobt und hydrochemisch untersucht. Für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten ergeben sich die in Tab. 4.2-1 aufgeführten Besetzungszahlen.

Die Anzahl der Probenahmestellen ist für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten z. T. gering, sie lässt sich jedoch nicht beliebig vermehren. Einerseits fehlen geeignete Grundwasseraufschlüsse, andererseits naturbelassene Vorkommen.

Das gewählte Selektionsverfahren hat den Vorteil, dass es einerseits reproduzierbare Ergebnisse liefert und andererseits eine kausale Verknüpfung zwischen

Tab. 4.1-2: Petrographische Beschreibung der hydrogeochemischen Einheiten Baden-Württembergs (LGRB 2008 b).

Hydrogeochemische Einheit (Hyc 500)			Petrographische Beschreibung
<b>Hyc 1</b>	qpb, qpm	Becken- und Moränensedimente	Beckensedimente: Ton, Schluff, Feinsand; Moränensedimente: matrix- und komponentengestützte Diamikte; karbonatisch
<b>Hyc 2</b>	qpsw	Quartäre Kiese und Sande (Oberrheingraben, Alpenvorland)	Quartäre Kiese im Oberrheingraben: Oberes Kieslager bzw. Neuenburg-Formation: sandiger Kies, im nördlichen Oberrheingraben mit Sand- und Schlufflagen und -linsen; Quartäre Kiese im Alpenvorland: sandiger Kies, Sand, z. T. schluffig, z. T. Nagelfluh; karbonatisch
<b>Hyc 3</b>	JM	Junge Magmatite	Basalt, Nephelinit, Tephrit, Limburgit, Phonolith, Karbonatit, Essexit, Deckentuff; karbonatisch
<b>Hyc 4</b>	t	Tertiäre Sedimentgesteine	Tertiär im Oberrheingraben: Tonmergelstein, Mergelstein mit Sandstein- und Kalksteinbänken; lokal Gips und Anhydrit; Tertiär im Molassebecken: Obere Süßwassermolasse: Tonmergelstein, glimmerreicher Feinsandstein, Schluffstein; verkitteter sandiger Kies, Konglomerat; Kalkstein, gebankt, bereichsweise verkarstet; Brackwassermolasse: Grobsand und Feinkies, glimmerreicher Feinsand und Tonmergel, Krusten- und Knollenkalk; Obere Meeresmolasse: Sand-, Schluff-, Tonmergelstein, Konglomerat, lokal grobporiger Kalkstein (Randengrobkalk); Untere Süßwassermolasse: Tonmergelstein, Sandstein, Schluffstein, Süßwasserkalk; Untere Meeresmolasse: Tonmergel- und Mergelstein, Schluffstein, untergeordnet Fein- und Mittelsandstein, an der Basis mit Kalksteinlagen; Mergelstein- und Konglomeratlagen; karbonatisch
<b>Hyc 5</b>	jo	Oberjura	Oberjura schwäbische Fazies (Schwäbische Alb): Hangende und Liegende Bankkalk-Formation, Obere und Untere Felsenkalk-Formation, Massenkalk-Formation: Kalkstein, geschichtet, mit Mergelzwischenlagen (gebankte Fazies) und ungeschichteter Schwamm-Algen-Kalkstein (Massenkalkfazies); massige, z. T. löchrige Gesteine (Lochfels); wechselnd starke Verkarstung; Zementmergel-Formation: Mergel-, Kalkmergel- und Kalkstein, z. T. dünnplattig, bankig, lokal verschwammt; Lacunosamergel-Formation: Mergelstein mit Kalk- und Kalkmergelsteinbänken; Wohlgeschichtete Kalk-Formation: Kalkstein, geschichtet, mit Mergelfugen, z. T. verkarstet; Impressamergel-Formation: Mergelstein und Kalkstein; Oberjura rauracische Fazies (Oberrheingraben): Kalkstein, im unteren Teil der Schichtenfolge Korallenkalk, bereichsweise verkarstet, mit Mergelzwischenlagen; karbonatisch
<b>Hyc 6</b>	jm, ju	Mittel- und Unterjura	Mitteljura: Tonstein mit kalkigen Feinsandstein-, Kalkstein- und Eisenoolithbänken; eisenschüssiger Feinsandstein in Wechselagerung mit meist sandflaserigem Tonstein, gebietsweise mit oolithischen Eisenerzflözen, Tonstein, sandigem Mergelstein und kalkigem Sandstein; schluffiger Tonstein, z. T. schwach feinsandig mit Kalkmergelsteinbänken, z. T. bituminös; Unterjura: Tonmergelstein mit Kalk- und Mergelstein; Wechselagerung von Kalk- und Tonmergelstein mit Tonstein; Tonstein und Feinsandstein mit Tonsteinlagen und Kalkstein- und kalkigen Sandsteinbänkchen, z. T. bituminös; karbonatisch



Hydrogeochemische Einheit (Hyc 500)			Petrographische Beschreibung
<b>Hyc 7</b>	ko – km2	Oberkeuper und oberer Mittelkeuper	Oberkeuper: Feinsandstein (z. T. verkieselt) und Tonstein, z. T. feinsandig; oberer Mittelkeuper: Knollenmergel-Formation: Mergelstein mit Kalkknollen; Stubensandstein-Formation: Mittel- bis Grobsandstein mit Tonsteinzwischenlagen, Mergelstein- und Sandsteinbänken; Bunte Mergel-Formation: Tonmergelstein mit Mergelsteinbänken, Tonstein; Fein- bis Grobsandstein, verkieselt, Dolomitsteinbänke; Schilfsandstein-Formation: geringmächtiger, sandiger Tonstein (Normalfazies), verzahnt mit z. T. mächtigem Feinsandstein (Flutfazies); karbonatisch
<b>Hyc 8</b>	km1	Gipskeuper	Ton- und Mergelstein, einzelne dolomitische Mergelstein- und Dolomitsteinbänke, Anhydrit und Gips in Knollen und Bänken; an der Basis mächtiges Gipslager; bei Auslaugung Residualgesteine, z.T. verstürzt und Zellenkalk; karbonatisch-sulfatisch
<b>Hyc 9</b>	ku	Unterkeuper	Wechselfolgen von Kalk-, Dolomit-, Sand-, Mergel- und Tonstein; karbonatisch
<b>Hyc 10</b>	mo	Oberer Muschelkalk	Kalkstein mit überwiegend geringmächtigen Tonstein und Tonmergelsteinlagen, Dolomitstein, Schalenrümmerkalk; im Unteren Hauptmuschelkalk mächtigere Mergelstein-einschaltungen (Haßmersheim-Schichten); karbonatisch
<b>Hyc 11</b>	mm	Mittlerer Muschelkalk	Obere Dolomit-Formation: Dolomitstein, dolomitischer Kalkstein, Mergelstein; Salinar-Formation: bereichsweise Steinsalz, Anhydrit, Gips, Dolomitstein; Residualgesteine (Tonstein, Schluffstein, untergeordnet Ton und Schluff); Untere Dolomit-Formation: Wechselfolge von Mergel-, Tonmergel-, Dolomit- und Kalkstein mit Schalenrümmerkalk; karbonatisch-sulfatisch, z. T. halitisch
<b>Hyc 12</b>	mu	Unterer Muschelkalk	mikritischer Kalkstein (Wellenkalk), Dolomitstein, untergeordnet Tonstein, Mergelkalkstein und poröser bioklastischer Kalkstein (Schaumkalk); karbonatisch
<b>Hyc 13</b>	so	Oberer Buntsandstein	Rötton-Formation: Ton- und Schluffstein, in Wechsellagerung mit quarzitischem Feinsandsteinbänken (Rötquarzit); Plattensandstein-Formation: Feinsandstein, Mittelsandstein, z. T. verkieselt; Wechsellagerung von Sand- und Schluffstein; silikatisch-karbonatisch
<b>Hyc 14</b>	sm, su	Mittlerer und Unterer Buntsandstein	Mittlerer Buntsandstein: Mittel- und Grobsandstein, z. T. Geröll führend; Unterer Buntsandstein: Wechselfolge von Sand- und Schluffstein; silikatisch
<b>Hyc 15</b>	KR	Kristallin	Granit, Granodiorit, Rhyolith, Lamporphyr, Ganggesteine; Gneis und vergneiste Gesteine: Anatexit, Diatexit, Marmor, Kalksilikatfels, Amphibolith, Seretinit, Kataklastit, metamorphe Schiefer; silikatisch

Tab. 4.2-1: Anzahl der Probenahmestellen bzw. Analysen für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten und mittlerer Flächenanteil Wald/Weide der hier untersuchten Grundwasseraufschlüsse.

Hydrogeochemische Einheit (Hyc 500)			Anzahl der Probenahmestellen/ Analysen	Mittlerer Flächenanteil Wald/Weide im Einzugsgebiet [%]
<b>Hyc 1</b>	qpb, qpm	Becken- und Moränensedimente	10	94,5
<b>Hyc 2</b>	qpsw	Quartäre Kiese und Sande (Oberrheingraben, Alpenvorland)	31	91,6
<b>Hyc 3</b>	JM	Junge Magmatite	10	93,5
<b>Hyc 4</b>	t	Tertiäre Sedimentgesteine	25	92,2
<b>Hyc 5</b>	jo	Oberjura	28	94,9
<b>Hyc 6</b>	jm, ju	Mittel- und Unterjura	16	92,8
<b>Hyc 7</b>	ko – km2	Oberkeuper und oberer Mittelkeuper	25	96,3
<b>Hyc 8</b>	km1	Gipskeuper	4	92,6
<b>Hyc 9</b>	ku	Unterkeuper	7	93,5
<b>Hyc 10</b>	mo	Oberer Muschelkalk	18	92,3
<b>Hyc 11</b>	mm	Mittlerer Muschelkalk	4	91,5
<b>Hyc 12</b>	mu	Unterer Muschelkalk	8	86,1
<b>Hyc 13</b>	so	Oberer Buntsandstein	15	94,2
<b>Hyc 14</b>	sm, su	Mittlerer und Unterer Buntsandstein	24	95,4
<b>Hyc 15</b>	KR	Kristallin	25	98,3

der anthropogenen Belastung und dem Selektionskriterium besteht. Der Aufwand für die Selektion kann durch die Verwendung eines Geographischen Informationssystems vergleichsweise gering gehalten werden. Eine gewisse Unsicherheit besteht hinsichtlich der Abgrenzung der Einzugsgebiete.

#### 4.2.2 Probenahme

Die Beprobung der Grund- und Quellwässer erfolgte im Hinblick auf die Spurenstoffanalytik mit einer Schöpfvorrichtung aus PFA-Material (Perfluor-Alkoxypolymer). In ausgebauten Quellstuben wurde die Wasserprobe direkt am Hahn entnommen. Die Anforderungen zur Entnahme einer repräsentativen Wasserprobe nach den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV 2009), den AQS-Merkblättern der LAWA (Bund-/Länder-AG Wasser 2008) und den DVWK-Empfehlungen (DVWK 1979) wurden berücksichtigt.

Die Probenvorbereitung richtete sich nach den zu untersuchenden Parametern, wobei die Vorgaben nach DEV eingehalten wurden (DEV 2008). Speziell für die Spurenstoffbestimmung mit der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) wurde die Wasserprobe unmittelbar nach der Entnahme vor Ort membranfiltriert (Pore 0,45 µm) und mit 60 %iger HNO<sub>3</sub> ultrapur angesäuert. Das Material des Probengefäßes besteht ebenfalls aus PFA.

Direkt vor Ort wurden die Parameter pH-Wert, spezifische elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff und Redoxpotential sowie die Säurekapazitäten KS4.3 und KS8.2 sowie die Basekapazität KB8.2 bestimmt.

#### 4.2.3 Analytik

Alle Parameter wurden nach den Vorgaben der DEV bzw. der AQS-Merkblätter der LAWA untersucht (AQS 1991, DEV 2005, 2006 a).





Tab. 4.2.3-1: Bestimmungsgrenzen und erweiterte Messunsicherheiten für ausgewählte Spurenstoffe und Nebenbestandteile.

	Bestimmungsgrenzen [µg/l] (DIN 32645)			Erweiterte Messunsicherheiten [%] (DEV A0-4)			Variationskoeffizient [%] n = 54
	Leerwert- methode	Leerwert- methode	Leerwert- methode	Kontrollprobe MERCK VI (Wiederfindung %)	Referenzstandard SPS – SW1 (Wiederfindung %)	Referenzstandard NIST 1643e (Wiederfindung %)	Labor- Referenzprobe (Konzentration µg/l)
Element	18.10.2006	08.11.2007	27.05.2008	22.04.2008	22.04.2008	22.04.2008	17.07.2008
<b>Ag</b>	0,005	0,009	0,002	16,34 (106,34)		42,7 (87,5)	< Bestimmungsgrenze
<b>Al</b>	0,071	0,145	0,061	13,91 (104,4)	12,18 (103,1)	18,1 (106,2)	7,16 (8,43)
<b>As</b>	0,012	0,015	0,147	8,69 (99,7)	10,55 (103,3)	29,62 (86,0)	3,89 (6,74)
<b>B</b>	0,985	0,147	0,081	16,34 (106,3)		12,58 (102,0)	8,02 (96,5)
<b>Ba</b>	0,017	0,043	0,016	57,92 (126,92)	10,88 (100,7)	6,89 (100,5)	5,29 (62,5)
<b>Be</b>	0,014	0,010	0,011	8,21 (97,9)		16,37 (93,4)	7,19 (0,231)
<b>Bi</b>	0,001	0,0002	0,002	10,11 (100,5)		21,14 (91,4)	< Bestimmungsgrenze
<b>Cd</b>	0,004	0,005	0,018	8,43 (102,0)	17,82 (107,8)	9,46 (96,5)	22,96 (0,010)
<b>Ce</b>	0,001	0,001	0,001	5,39 (101,6)	9,01 (99,8)		6,85 (0,013)
<b>Co</b>	0,002	0,002	0,001	10,04 (101,5)	8,28 (100,6)	11,6 (97,7)	63,59 (0,013)
<b>Cr</b>	0,059	0,004	0,003	9,81 (101,7)	10,37 (100,6)	12,51 (103,9)	9,91 (0,191)
<b>Cs</b>	0,001	0,0003	0,0006	8,22 (100,4)	9,92 (98,2)		4,05 (14,1)
<b>Cu</b>	0,022	0,030	0,008	10,71 (103,8)	11,4 (103,1)	14,6 (93,6)	7,04 (0,402)
<b>Fe</b>	0,020	0,136	0,040	10,81 (102,3)	29,51 (107,6)	21,19 (107,8)	7,56 (172,0)
<b>La</b>	0,002	0,0007	0,0003	7,52 (100,2)	12,81 (101,0)		6,81 (0,018)
<b>Li</b>	0,012	0,004	0,013	8,66 (102,0)		29,63 (113,0)	6,65 (265,0)
<b>Mn</b>	0,009	0,070	0,025	10,16 (101,1)		8,28 (101,1)	4,92 (7,73)
<b>Mo</b>	0,015	0,013	0,018	8,12 (102,4)	8,12 (102,4)	8,46 (103,5)	7,43 (0,456)
<b>Ni</b>	0,080	0,010	0,009	11,97 (97,6)	18,68 (100,2)	9,25 (96,7)	6,68 (1,138)
<b>Pb</b>	0,005	0,008	0,018	8,08 (100,7)	10,9 (99,2)	12,53 (96,4)	9,43 (0,102)
<b>Rb</b>	0,002	0,002	0,002	9,3 (100,2)	9,30 (100,2)	12,03 (97,0)	2,60 (31,2)
<b>Sb</b>	0,003	0,015	0,002	7,13 (101,3)		18,79 (91,4)	8,24 (0,037)
<b>Se</b>	0,043	0,031	0,165	33,75 (85,3)	17,82 (105,9)	35,42 (82,7)	21,73 (0,615)
<b>Sr</b>	0,038	0,029	0,150	10,55 (104,3)	10,55 (104,3)	8,84 (103,6)	3,06 (606,0)
<b>Th</b>	0,002	0,0003	0,0003	8,12 (99,4)	21,7 (105,2)		57,08 (0,001)
<b>Ti</b>	0,068	0,025	0,086	7,05 (101,1)			53,56 (0,222)
<b>Tl</b>	0,009	0,013	0,030	10,59 (101,5)	13,33 (98,6)	15,50 (95,4)	105,0 (0,066)
<b>U</b>	0,001	0,0002	0,0003	10,4 (99,8)	13,30 (97,9)		5,32 (0,737)
<b>V</b>	0,016	0,041	0,013	9,27 (100,2)	8,93 (100,7)	12,98 (100,1)	35,8 (0,270)
<b>Y</b>	0,001	0,001	0,0003	7,92 (100,1)	7,92 (100,1)		3,46 (0,069)
<b>Zn</b>	0,075	0,092	0,204	12,66 (104,1)	29,26 (110,2)	40,12 (80,8)	15,43 (4,071)

Für die Bestimmung der Spurenstoffe sowie der Nebenbestandteile wurde die ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) nach DEV E 29 und E 36 angewendet (DEV 2005, 2006 a). Die Bestimmungsgrenzen wurden über den gesamten Messzeitraum mit Hilfe

der sog. Leerwertmethode nach DIN 32645 (1994) überprüft (vgl. Tab. 4.2.3-1). Die erweiterten Messunsicherheiten wurden anhand verschiedener zertifizierter Referenzmaterialien nach DEV A0-4 abgeschätzt (DEV 2006 b).

Hinsichtlich der Robustheit bzw. der Langzeitstabilität des Messverfahrens mit der ICP-MS wurde für eine aus realen Proben hergestellte Laborreferenzprobe der Variationskoeffizient für die untersuchten Elemente über einen Zeitraum von fünf Monaten ermittelt (Tab. 4.2.3-1). Die großen Variationskoeffizienten für einige Elemente betreffen Messergebnisse in Nähe der Bestimmungsgrenze.

### 4.3 Datenaufbereitung und -archivierung

Vor der Archivierung und Auswertung werden die Ergebnisse der hydrochemischen Analytik beim LGRB routinemäßig einer Plausibilitätsprüfung unterzogen. Methodisch entsprechen die Prüfroutinen weitgehend denen, die die LUBW bei der Archivierung der Daten für das Landesmessnetz verwendet (FEUERSTEIN & GRIMM-STRELE 1989). Es werden folgende Tests durchgeführt:

- Berechnung des Ionenbilanzfehlers (gefordert < 2 %)
- Vergleich zwischen Summenparametern und der Summe der Konzentrationen der Einzelsubstanzen (z.B. Vergleich Gesamthärte/Summe Erdalkalitionen)
- Vergleich zwischen der gemessenen und aus den Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe berechneten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit
- Vergleich der Messwerte mit empirisch ermittelten Stabilitätsbereichen

Die Tests können fehlerhafte Werte nicht ausschließen, weisen aber auf Widersprüche hin und unterstützen so die manuelle Prüfung der Analysenergebnisse.

Die geprüften Datensätze sind dauerhaft digital in der Labordatenbank des LGRB archiviert. Für die statistische Auswertung wurden entsprechende Datenbankauszüge verwendet.

### 4.4 Angewandte statistische Verfahren

#### 4.4.1 Allgemeines

Die statistische Auswertung der hydrochemischen Parameter dient einerseits dazu, typische Wertebereiche der einzelnen Inhaltsstoffe und Parameter für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten zu ermitteln. Dazu wurden Kennzahlen der Rangstatistik berechnet. Ein weiteres Ziel der statistischen Auswertung ist die Prüfung, in wie weit

die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten Grundwässer mit einer jeweils typischen Beschaffenheit enthalten. Dafür eignen sich sehr gut die multivariaten statistischen Verfahren, insbesondere die Diskriminanzanalyse.

Ein Problem bei der statistischen Auswertung hydrochemischer Daten stellt die Behandlung der Werte „< Bestimmungsgrenze“ dar. In der vorliegenden Untersuchung wurden die Werte „< Bestimmungsgrenze“ näherungsweise gleich der halben Bestimmungsgrenze gesetzt.

#### 4.4.2 Rangstatistik

Bei der Rangstatistik wird die Rangfolge der Messwerte ausgewertet. Die ermittelten Percentilwerte sind Messwerte, die von einem vorgegebenen prozentualen Anteil der Messwerte unterschritten werden. In der vorliegenden Auswertung wurden der Median (50 %-Percentilwert) und die 5 %-, 10 %-, 90 %- und 95 %-Percentilwerte berechnet. Da in die Ermittlung der rangstatistischen Kennzahlen nur die Rangfolge der Messwerte, nicht jedoch die gemessenen Konzentrationen eingehen, sind die Percentilwerte unempfindlich gegen grobe Ausreißer.

#### 4.4.3 Boxplots

Graphisch wird die Verteilung der einzelnen hydrochemischen Parameter in verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten mit Hilfe von Boxplots dargestellt (Abb. 4.4.3-1).

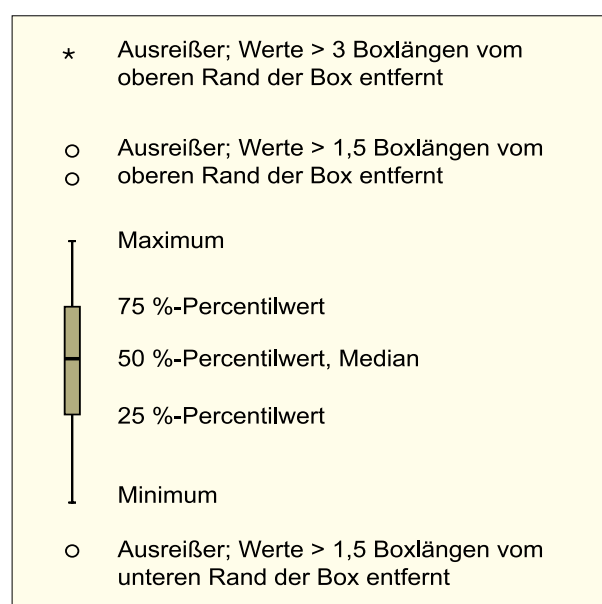


Abb. 4.4.3-1: Erläuterung der Boxplots.



Vor Erzeugung der Boxplots wurden die Messwerte der Grundwasseranalysen mit Ausnahme der Parameter Tw, pH, Eh, TDS, Lf, GH, KS 4.3, KB 8.2, SAK 254 und SAK 426 logarithmiert.

#### 4.4.4 Diskriminanzanalyse

Bei der Diskriminanzanalyse (DVWK 1982) werden die Diskriminanzfunktionen gesucht, die die Analysengruppen der verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten anhand des Chemismus möglichst eindeutig voneinander trennen. Dies ist der Fall, wenn die Summe der Abweichungsquadrate zwischen den Gruppen möglichst groß und innerhalb der Gruppen möglichst klein ist (DVWK 1982). Als Ergebnis der Auswertung ergeben sich das Maß der Trennung der Gruppen und die Bedeutung der verschiedenen hydrochemischen Parameter für die Trennung. Außerdem lässt sich die Wahrscheinlichkeit ermitteln, mit der eine Analyse einer bestimmten hydrogeochemischen Einheit angehört.

Voraussetzung für die Verwendung eines hydrochemischen Parameters als unabhängige Variable in einer Diskriminanzanalyse ist, dass sie annähernd normalverteilt ist. Um die überwiegend linksschiefen Verteilungen der hydrochemischen Parameter in annähernd normalverteilte Kollektive zu überführen, wurden die Messwerte durch Logarithmieren transformiert. Lediglich der pH-Wert wurde nicht logarithmiert, da es sich bereits um den Logarithmus der  $H^+$ -Ionenkonzentration handelt (vgl. auch Bayerisches GLA 2003).

### 4.5 Ergebnisse der Auswertung und Interpretation

#### 4.5.1 Beschaffenheit des Niederschlags in Baden-Württemberg

Um eine Vorstellung über die Konzentrationen der verschiedenen Inhaltsstoffe im Niederschlag als der wichtigsten Neubildungskomponente zu erlangen, wurden monatlich im Zeitraum Juli 2006 bis Oktober 2007 an fünf meteorologischen Stationen in Baden-Württemberg Freiland- und Bestandsniederschlag beprobt und untersucht (Abb. 4.5.1-1). Die Probenahme erfolgte an bestehenden Mess-einrichtungen durch die Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg (FVA). Analysiert wurden Monatssammelproben, soweit im jeweiligen Probenahmezeitraum genügend Niederschlag gefallen war.

Informationen zur den Messorten, zu Art und Aufstellung der Niederschlags-sammler und zur Probenahme finden sich in Hug et al. (2005).

Die Probenvorbereitung und Analytik der Niederschlagsproben entspricht dem Vorgehen bei den Grundwasserproben (Kap. 4.2.3). Für die hydrochemischen Parameter wurden Häufigkeitsanalysen getrennt für Freiland- und Bestandsniederschlag durchgeführt (Tab. 4.5.1-1 und 4.5.1-2).

Eine Reihe von Parametern wurde von der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg gemessen (für die Probenvorbereitung und Analytik vgl. Hug et al. 2005). Die Daten wurden dem LGRB freundlicherweise für die vorliegende Auswertung überlassen. Sie sind in den Tab. 4.5.1-1 und 4.5.1-2 gekennzeichnet.

Der Gesamtlösungsgehalt des Niederschlagswassers ist gering. Die elektrischen Leitfähigkeiten variieren zwischen 4 und 68  $\mu S/cm$  (Freiland) und 15 und 143  $\mu S/cm$  (Bestand). Im Vergleich zum Freilandniederschlag sind die Konzentrationen der verschiedenen Inhaltsstoffe im Bestandsniederschlag in aller Regel um den Faktor 2 bis 4 größer. Etwas größere Anreicherungen treten bei einigen Inhaltsstoffen (z. B. Ce, U) auf, deren Medianwerte nahe der Bestimmungsgrenze liegen und mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet sind. Deutlich höhere Anreicherungsfaktoren um 20 weisen die biophilen Elemente Kalium und Rubidium auf.

Unabhängig davon, dass die Medianwerte der Stoffkonzentrationen im Bestand generell größer sind als im Freiland, treten bei einigen Inhaltsstoffen (Be, Ca, Cu, Li, Mo, Pb, Sb,  $SiO_2$ , Sr, V, Zn) die maximalen Konzentrationen im Freiland auf. Die Variation dieser Inhaltsstoffe ist im Freiland größer als im Bestand.

Vor Eintritt in den Untergrund werden die Konzentrationen der verschiedenen Inhaltsstoffe im Niederschlagswasser durch die Evapotranspiration angereichert. In Tab. 4.5.1-3 sind die mittleren Raten für Niederschlag N und Evapotranspiration V für den hydrologischen Zeitraum 1960 bis 1990, getrennt für die Ausstrichgebiete der verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten, aufgelistet (für die Ermittlung von N und V vgl. ARMBRUSTER 2002). Weiterhin ist der Anreicherungsfaktor  $N/(N-V)$  angegeben, mit dem die Konzentration im Niederschlag multipliziert werden muss, um die durch die Evapotranspiration angereicherte Konzentration zu erhalten. Mit Hilfe der Angaben in Tab. 4.5.1-3 lassen sich aus den Konzentrationen der einzelnen Inhaltsstoffe im Niederschlag außerdem Eintragsfrachten berechnen.

Tab. 4.5.1-1: Ergebnisse der statistischen Auswertung für die Analysen des Freilandniederschlags.

Chem. Parameter	Maßeinheit	n	% -Werte < Best. Grenze	min.	max.	Perzentilwerte				
						5 %	10 %	Median	90 %	95 %
Ag	µg/l	62	69,3		0,04	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,02	0,02
Al	µg/l	62	0		61,4	1,67	2,07	6,79	15,4	24,2
As	µg/l	62	3,2		0,533	0,031	0,034	0,066	0,175	0,339
B	µg/l	62	0		13,7	1,44	1,77	3,13	6,56	7,63
Ba	µg/l	62	0		36,1	0,80	1,14	3,06	10,7	24,6
Be	µg/l	62	91,9		0,025	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014	0,015
Bi	µg/l	62	19,4		0,037	< 0,001	< 0,001	0,003	0,011	0,014
Ca*	mg/l	62	3,2		5,40	0,078	0,140	0,340	1,03	1,57
Cd	µg/l	62	1,6		0,218	0,009	0,013	0,037	0,111	0,171
Ce	µg/l	62	40,3		0,022	< 0,001	< 0,001	0,002	0,008	0,011
Cl*	mg/l	60	0		5,29	0,03	0,08	0,27	1,04	1,37
Co	µg/l	62	0		0,199	0,011	0,014	0,037	0,064	0,096
Cr	µg/l	62	4,8		1,31	0,012	0,115	0,327	0,665	0,869
Cs	µg/l	62	3,2		0,064	0,003	0,008	0,018	0,046	0,057
Cu	µg/l	62	0		18,5	1,01	1,11	2,62	5,57	9,96
Lf*	µS/cm	61	0	4	68	6	6	11	20	28
Fe	mg/l	62	27,4		0,057	< 0,003	< 0,003	0,004	0,011	0,014
K*	mg/l	62	0		1,02	0,029	0,053	0,110	0,430	0,690
La	µg/l	62	46,8		0,029	< 0,002	< 0,002	0,002	0,010	0,011
Li	µg/l	62	3,2		1,99	0,014	0,019	0,041	0,084	0,137
Mg*	mg/l	62	0		1,52	0,027	0,037	0,340	0,589	0,604
Mn	mg/l	62	0		0,107	0,0019	0,0024	0,0057	0,025	0,047
Mo	µg/l	62	1,6		0,262	0,026	0,033	0,066	0,157	0,212
Na*	mg/l	62	3,2		3,04	0,03	0,06	0,27	0,89	1,23
NH <sub>4</sub> *	mg/l	61	0		3,11	0,005	0,005	0,357	1,08	1,92
Ni	µg/l	62	0		38,0	0,72	1,17	3,72	13,0	27,9
NO <sub>3</sub> *	mg/l	62	0		9,07	0,03	0,36	1,59	3,29	3,78
Pb	µg/l	62	0		17,1	0,050	0,074	0,260	1,12	1,83
Pges	µg/l	62	8,1		219	< 2,0	2,0	5,0	25,0	78,4
pH*	—	52	0	4,02	6,14	4,55	4,74	5,21	5,99	6,09
Rb	µg/l	62	0		9,43	0,116	0,158	0,331	1,55	2,95
Sb	µg/l	62	0		1,23	0,070	0,079	0,131	0,325	0,532
Se	µg/l	62	56,5		0,700	< 0,080	< 0,305	< 0,305	0,187	0,402
SiO <sub>2</sub> *	mg/l	42	56,5		9,63	< 0,14	< 0,14	< 0,14	0,280	0,623
SO <sub>4</sub> *	mg/l	42	3,2		8,4	0,23	0,60	1,2	2,1	4,1
Sr	µg/l	62	0		31,1	0,363	0,408	1,11	2,24	2,66
Th	µg/l	62	21		0,045	< 0,002	< 0,002	0,005	0,014	0,026
Ti	µg/l	62	67,7		0,364	< 0,068	< 0,068	< 0,068	0,156	0,261
Tl	µg/l	62	74,2		0,029	< 0,009	< 0,009	< 0,009	0,016	0,024
U	µg/l	62	4,8		0,008	0,001	0,001	0,001	0,003	0,005
V	µg/l	62	0		1,74	0,081	0,091	0,178	0,365	0,501
Y	µg/l	62	0		0,022	0,001	0,001	0,005	0,012	0,016
Zn	µg/l	62	0		111	7,85	9,79	20,3	53,8	88,1

\* Analysedaten der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg



Tab. 4.5.1-2: Ergebnisse der statistischen Auswertung für die Analysen des Bestandsniederschlags.

Chem. Parameter	Maßeinheit	n	% -Werte < Best. Grenze	min	max	Percentilwerte				
						5 %	10 %	Median	90 %	95 %
Ag	µg/l	52	51,7		0,04	< 0,005	< 0,01	< 0,01	0,02	0,03
Al	µg/l	52	0		84,0	7,14	10,6	25,4	49,3	74,8
As	µg/l	52	0		0,619	0,061	0,079	0,127	0,315	0,363
B	µg/l	52	0		54,7	3,25	4,78	10,9	24,1	26,4
Ba	µg/l	52	0		82,9	1,50	2,19	8,04	23,4	26,6
Be	µg/l	52	88,5		0,021	< 0,014	< 0,014	< 0,014	0,015	0,018
Bi	µg/l	52	11,5		0,054	< 0,001	< 0,001	0,013	0,036	0,044
Ca*	mg/l	52	1,9		4,71	0,330	0,456	1,11	2,69	3,47
Cd	µg/l	52	0		0,277	0,023	0,031	0,062	0,155	0,223
Ce	µg/l	52	7,7		0,086	< 0,007	0,007	0,020	0,044	0,064
Cl*	mg/l	51	1,9		15,0	0,32	0,43	1,15	4,18	9,22
Co	µg/l	52	0		0,391	0,028	0,034	0,080	0,197	0,232
Cr	µg/l	52	1,9		1,71	0,195	0,235	0,468	0,855	0,963
Cs	µg/l	51	0		0,484	0,019	0,023	0,051	0,226	0,284
Cu	µg/l	52	0		10,3	2,30	2,59	4,69	7,97	9,33
Lf*	µS/cm	51	0	15	143	16	17	38	95	108
Fe	mg/l	51	1,9		0,047	0,005	0,007	0,016	0,034	0,042
K*	mg/l	52	1,9		10,6	0,318	0,497	1,86	4,34	7,69
La	µg/l	52	5,8		0,052	< 0,002	0,007	0,016	0,035	0,045
Li	µg/l	52	1,9		1,75	0,065	0,074	0,161	0,526	0,849
Mg*	mg/l	52	0		1,67	0,131	0,185	0,620	0,966	1,26
Mn	mg/l	52	0		1,30	0,012	0,021	0,065	0,314	0,592
Mo	µg/l	52	0		0,221	0,043	0,060	0,108	0,172	0,211
Na*	mg/l	52	1,9		6,40	0,20	0,21	0,87	2,05	2,33
NH <sub>4</sub> *	mg/l	51	0		9,20	0,449	0,490	1,47	8,02	8,97
Ni	µg/l	52	0		52,0	1,03	1,38	6,64	21,4	31,1
NO <sub>3</sub> *	mg/l	51	0		23,5	2,19	2,48	6,37	12,1	17,4
Pb	µg/l	52	0		4,81	0,270	0,315	0,759	2,34	3,21
Pges	µg/l	52	5,8		1200	< 2,0	3,0	10,5	289	593
pH*	—	41	0	4,08	6,52	4,23	4,47	5,32	6,13	6,45
Rb	µg/l	52	0		78,6	1,22	1,94	6,51	30,9	55,3
Sb	µg/l	52	0		0,642	0,128	0,142	0,241	0,459	0,546
Se	µg/l	52	38,5		0,690	< 0,080	< 0,305	0,150	0,455	0,567
SiO <sub>2</sub> *	mg/l	52	28,8		3,89	< 0,14	< 0,14	0,185	0,657	1,32
SO <sub>4</sub> *	mg/l	52	0		14,3	0,83	1,2	2,9	8,9	11,0
Sr	µg/l	52	0		10,3	0,953	1,30	3,03	7,15	8,80
Th	µg/l	52	7,7		0,065	< 0,002	0,002	0,013	0,031	0,043
Ti	µg/l	52	5,8		1,21	< 0,068	0,122	0,281	0,479	0,629
Tl	µg/l	52	7,7		0,242	< 0,009	0,010	0,035	0,130	0,186
U	µg/l	52	0		0,017	0,001	0,002	0,005	0,011	0,013
V	µg/l	52	0		0,935	0,142	0,192	0,324	0,608	0,813
Y	µg/l	52	0		0,088	0,003	0,008	0,020	0,050	0,068
Zn	µg/l	52	0		87,8	14,5	16,1	28,9	70,1	76,3

\* Analysedaten der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg

Tab. 4.5.1-3: Klimadaten für die Ausstrichgebiete der verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Mittelwerte für die hydrologische Standardperiode 1960 – 1990.

Hydrogeochemische Einheit (Hyc 500)			Niederschlag N [mm/a]	Evapotranspiration V [mm/a]	N / (N – V) [-]
<b>Hyc 1</b>	qpb, qpm	Becken- und Moränensedimente	1128	592	2,1
<b>Hyc 2</b>	qpsw	Quartäre Kiese und Sande (Oberrheingraben, Alpenvorland)	942	552	2,4
<b>Hyc 3</b>	JM	Junge Magmatite	884	577	2,8
<b>Hyc 4</b>	t	Tertiäre Sedimentgesteine	970	584	2,5
<b>Hyc 5</b>	jo	Oberjura	997	502	2,0
<b>Hyc 6</b>	jm, ju	Mittel- und Unterjura	973	532	2,2
<b>Hyc 7</b>	ko – km2	Oberkeuper und oberer Mittelkeuper	984	585	2,5
<b>Hyc 8</b>	km1	Gipskeuper	903	533	2,4
<b>Hyc 9</b>	ku	Unterkeuper	913	518	2,3
<b>Hyc 10</b>	mo	Oberer Muschelkalk	933	502	2,2
<b>Hyc 11</b>	mm	Mittlerer Muschelkalk	955	491	2,1
<b>Hyc 12</b>	mu	Unterer Muschelkalk	993	517	2,1
<b>Hyc 13</b>	so	Oberer Buntsandstein	1158	562	1,9
<b>Hyc 14</b>	sm, su	Mittlerer und Unterer Buntsandstein	1438	557	1,6
<b>Hyc 15</b>	KR	Kristallin	1571	601	1,6



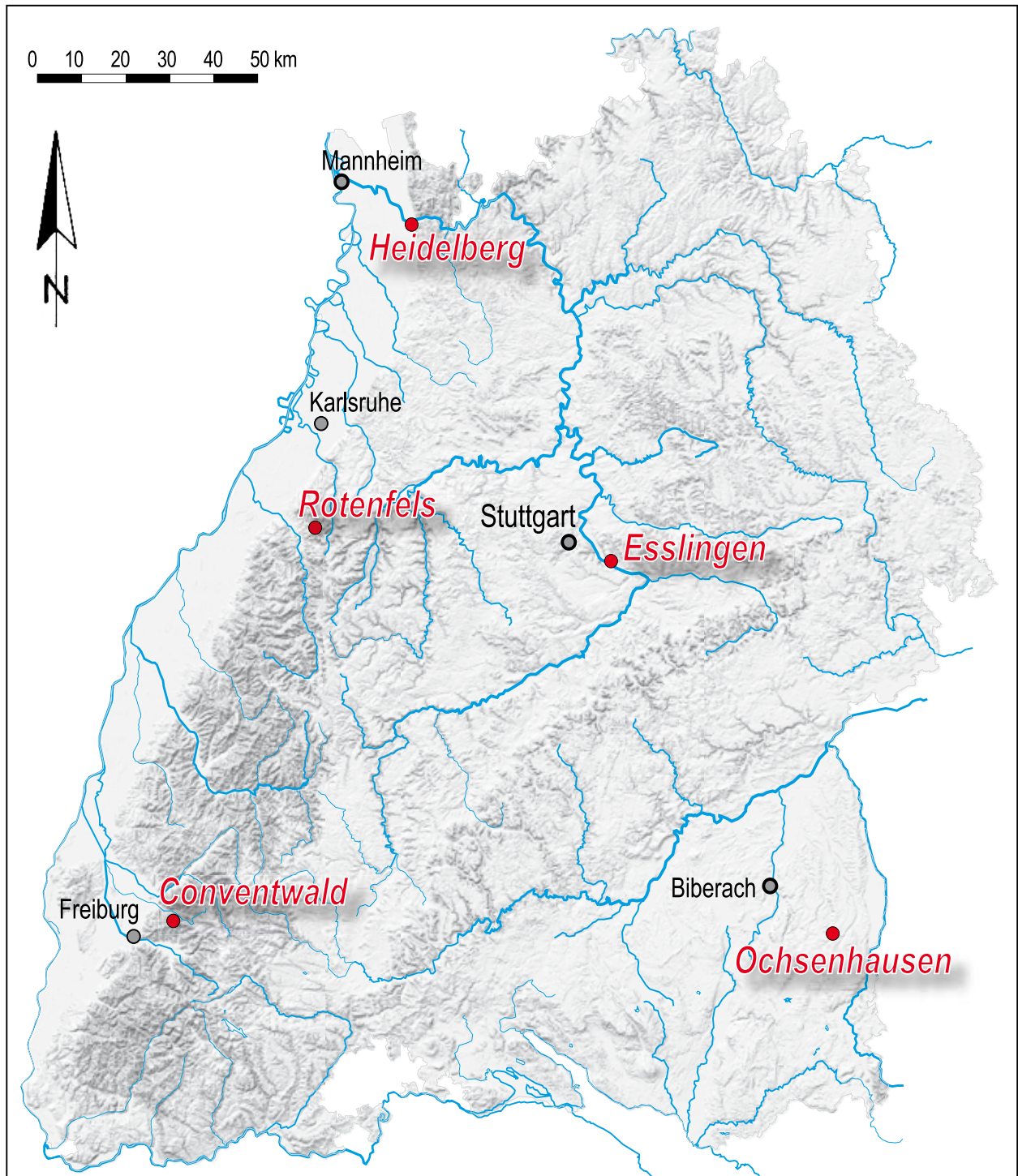


Abb. 4.5.1-1: Lage der Depositionsmessstellen der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg (rote Kreise), für die im Rahmen des Projekts jeweils Proben des Bestands- und Freilandniederschlags untersucht wurden.

## 4.5.2 Beschaffenheit des Grundwassers in Baden-Württemberg

### 4.5.2.1 $T_w$ (Wassertemperatur), Dichte

Die im Wasser ablaufenden chemischen Prozesse (u. a. Lösung, Fällung, Sorption, Desorption, Ionenaustausch, Assoziation, Dissoziation) sind abhängig von der Wassertemperatur. Dies kommt zum Ausdruck in der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen chemischen Reaktionen. Auch die Reaktionskinetik ist in starkem Maße temperaturbeeinflusst.

Die Temperatur des oberflächennahen Grundwassers wird bestimmt durch die Temperatur des versickernden Niederschlagswassers. Bis in Tiefen von 1 – 2 m sind tageszeitliche Temperaturschwankungen im Grundwasser nachweisbar, bis in Tiefen von 10 – 20 m jahreszeitliche Schwankungen. Darunter weist das Grundwasser eine einheitliche mittlere Temperatur auf, die weitgehend der mittleren Lufttemperatur der Region entspricht (LfU 2001). In größeren Tiefen wird der Einfluss des terrestrischen Wärmestroms auf die Grundwassertemperatur sichtbar.

Die bei den Probenahmen gemessenen Wassertemperaturen besitzen einen Medianwert von 10,5 °C. Die Variation der Grundwassertemperatur in den verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten ist mit der orographischen Höhenlage der Einzugs-

gebiete verknüpft. So weisen höher gelegene Gebiete wie z. B. Schwarzwald und Odenwald (Hyc 15: KR) geringfügig niedrigere Grundwassertemperaturen auf. Dieser regionale Effekt wird überlagert von kurz- und mittelfristigen Temperaturvariationen (Abb. 4.5.2.1-1, Tab. 4.5.2.1-1, Anl. 1).

Vergleichbare Grundwassertemperaturen wurden im Landesmessnetz Baden-Württemberg durch die LUBW ermittelt. Aufgrund des wesentlich größeren Umfangs an Messungen und der Durchführung als Stichtagsmessung kommt der Temperatureinfluss der Höhenlage deutlicher zum Ausdruck (Landnutzung Wald, Medianwerte: Schwarzwald 8,4 °C, Schwäbische Alb 9,2 °C, Keuperbergland 9,7 °C und Oberrheingraben 11,3 °C; LfU 2001).

Eng verknüpft mit der Wassertemperatur ist die Dichte des Wassers. Das Dichtemaximum liegt bei 4 °C (LANGGUTH & VOIGT 1980). Die Dichte ist weiterhin abhängig vom Lösungsgehalt (gelöste Feststoffe, Gase).

Der Medianwert für die Dichte der untersuchten Grundwasserproben beträgt 0,9986 g/cm<sup>3</sup>, die Dichtewerte variieren zwischen 0,9994 und 0,9982 g/cm<sup>3</sup>.

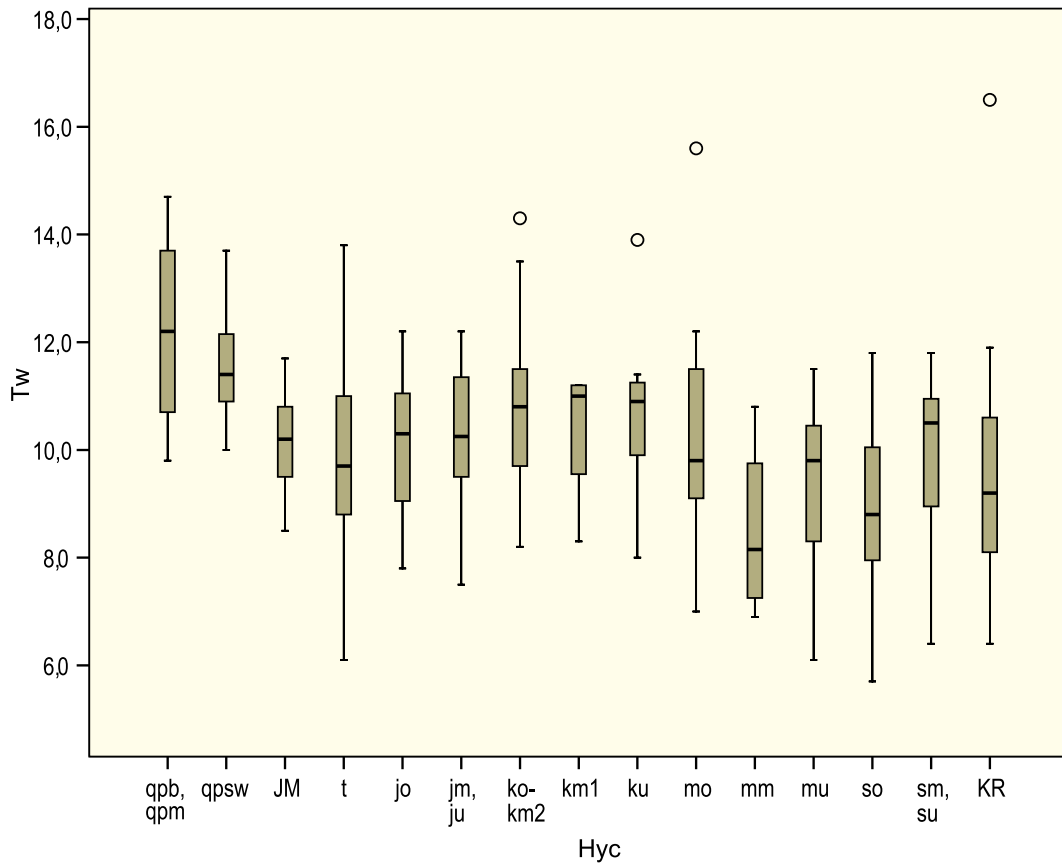


Abb. 4.5.2.1-1: Boxplots für die im Gelände gemessene Wassertemperatur; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1.

Tab. 4.5.2.1-1: Percentilwerte für die im Gelände gemessene Wassertemperatur für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [°C]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	9,8	9,9	12,2	14,6	14,7
Hyc 2	qpsw	31	10,1	10,5	11,4	12,7	13,2
Hyc 3	JM	10	8,5	8,5	10,2	11,6	11,7
Hyc 4	t	25	6,2	7,3	9,7	12,7	13,8
Hyc 5	jo	28	7,9	8,3	10,3	12,0	12,1
Hyc 6	jm, ju	16	7,5	8,3	10,3	11,9	12,2
Hyc 7	ko – km2	25	8,3	9,0	10,8	13,3	14,1
Hyc 8	km1	4	8,3	8,3	11,0	11,2	11,2
Hyc 9	ku	7	8,0	8,0	10,9	13,9	13,9
Hyc 10	mo	18	7,0	7,0	9,8	12,5	15,6
Hyc 11	mm	4	6,9	6,9	8,2	10,8	10,8
Hyc 12	mu	8	6,1	6,1	9,8	11,5	11,5
Hyc 13	so	15	5,7	6,7	8,8	11,7	11,8
Hyc 14	sm, su	24	6,5	7,1	10,5	11,7	11,8
Hyc 15	KR	25	6,5	6,9	9,2	11,8	15,1
Alle Einheiten		250	7,2	8,0	10,5	12,2	13,3

#### 4.5.2.2 pH (pH-Wert)

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration. Destilliertes Wasser ist zu einem geringen Anteil in  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen dissoziiert und besitzt einen pH-Wert von 7 (bei 23,8 °C), der den neutralen Zustand beschreibt. Überwiegen  $H^+$ -Ionen, spricht man von einem sauren, dominieren  $OH^-$ -Ionen, von einem basischen Milieu.

Der pH-Wert des Niederschlags resultiert in unbelasteten ländlichen Gebieten aus der Reaktion mit dem  $CO_2$  der Atmosphäre. Unter Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich ein Wert von  $pH = 5,6$ . In Ballungsgebieten steigt die Protonenkonzentration als Folge von Emissionen an, der pH-Wert sinkt entsprechend ab und erreicht typischerweise Werte zwischen 2,8 und 5,4 (saurer Regen; DVWK 1996). In Baden-Württemberg wurden im Niederschlag mediane pH-Werte von 5,21 (Freiland) und 5,32 (Bestand) gemessen (Kap. 4.5.1).

In der ungesättigten Zone nimmt der pH-Wert ab, da der  $CO_2$ -Partialdruck der Bodenluft größer ist als in der Atmosphäre. Gleichzeitig setzt die Gesteinsverwitterung ein: Ein Vorgang, bei dem Protonen gebunden werden. Wichtigste Verwitterungsreaktion ist in diesem Zusammenhang die Karbonatlösung.

Die in den oberflächennahen Grundwässern gemessenen pH-Werte spiegeln entsprechend das Vor-

kommen von Karbonat im Gestein wider. Während die karbonathaltigen hydrogeochemischen Einheiten (Hyc 1 – 12) pH-Werte etwa zwischen 7,0 und 7,5 aufweisen, wie sie durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entstehen, weisen die karbonatarme hydrogeochemische Einheit Hyc 13 (so) und die karbonatfreien hydrogeochemischen Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) pH-Werte unter 7 auf (Abb. 4.5.2.2-1, Tab. 4.5.2.2-1, Anl. 2). Der Säureeintrag durch den Niederschlag ist in diesen Einheiten im oberflächennahen Grundwasser nur zu einem geringen Teil durch Wasser-Gesteinsreaktionen gepuffert.

Medianwerte in der gleichen Größenordnung, wie hier ermittelt, wurden auch im Landesmessnetz durch die LUBW festgestellt (Quartär, Oberrheingraben: 7,22, Quartär Alpenvorland, Albsüdrand: 7,31, Oberjura, Schwäbische Alb: 7,32, Höherer Keuper, Keuperbergland: 7,42, Muschelkalk, Lettenkeuper, Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg: 7,29, Buntsandstein, Kristallin, Schwarzwald, Odenwald: 6,42; LfU 2001).

Auch für die Basismessstellen wurden pH-Werte in der gleichen Größenordnung gemessen. Ein besonders hoher medianer pH-Wert ergab sich mit 8,87 für die Grundwasserlandschaft Obere Meeresmolasse (LfU 1994).

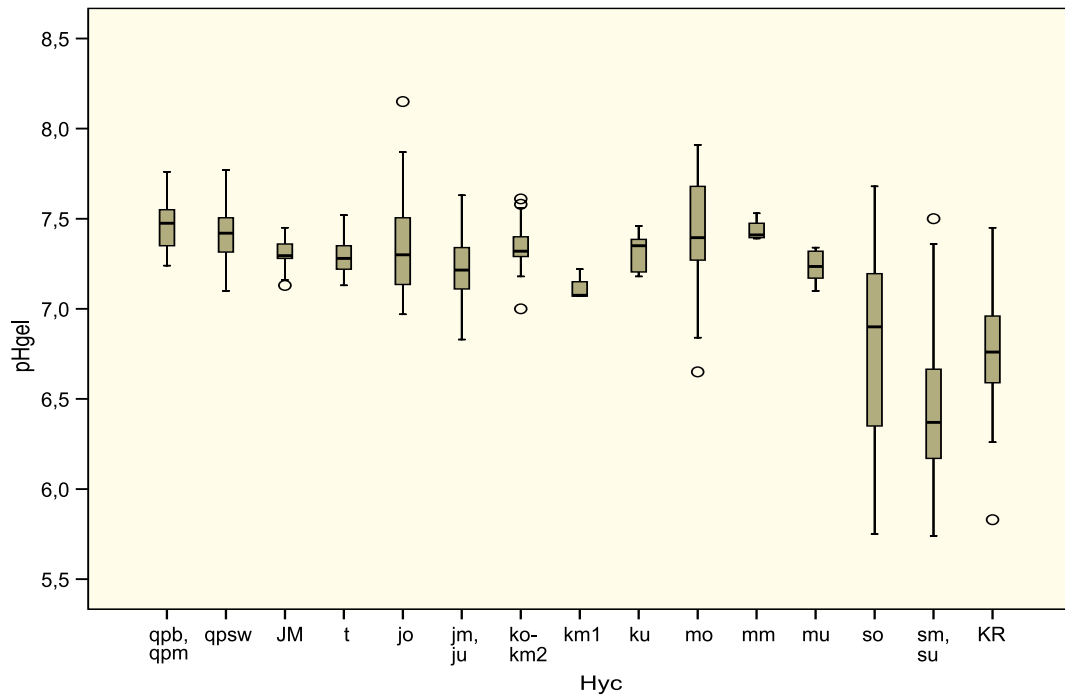


Abb. 4.5.2.2-1: Boxplots für den im Gelände gemessenen pH-Wert; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Werte ohne Maßeinheit.

Tab. 4.5.2.2-1: Percentilwerte für den im Gelände gemessenen pH-Wert für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [ - ]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	7,24	7,25	7,48	7,74	7,76
Hyc 2	qpsw	31	7,11	7,17	7,42	7,68	7,74
Hyc 3	JM	10	7,13	7,13	7,30	7,44	7,45
Hyc 4	t	25	7,13	7,15	7,28	7,47	7,52
Hyc 5	jo	28	7,00	7,08	7,30	7,82	8,02
Hyc 6	jm, ju	16	6,83	6,94	7,22	7,60	7,63
Hyc 7	ko – km2	25	7,05	7,19	7,32	7,57	7,60
Hyc 8	km1	4	7,07	7,07	7,08	7,22	7,22
Hyc 9	ku	7	7,18	7,18	7,35	7,46	7,46
Hyc 10	mo	18	6,65	6,82	7,40	7,89	7,91
Hyc 11	mm	4	7,39	7,39	7,41	7,53	7,53
Hyc 12	mu	8	7,10	7,10	7,24	7,34	7,34
Hyc 13	so	15	5,75	5,98	6,90	7,57	7,68
Hyc 14	sm, su	24	5,75	5,82	6,37	7,26	7,47
Hyc 15	KR	25	5,96	6,27	6,76	7,35	7,44
Alle Einheiten		250	6,27	6,47	7,28	7,56	7,69

#### 4.5.2.3 Eh (Redox-Potenzial)

Redox-Prozesse sind Vorgänge, bei denen Elektronen zwischen Substanzen ausgetauscht werden, wodurch sich deren Wertigkeit ändert. Das Redox-Potenzial im Grundwasser ist ein Maß für die relative Aktivität der oxidierenden und reduzierenden Spezies (DVWK 1989).

Der Eh-Wert wird meist durch einige dominierende Spezies bestimmt. Wichtigste Elemente, die im Grundwasser in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen, sind Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff, Eisen und Mangan sowie als Bestandteile des Wassers Wasserstoff und Sauerstoff (DVWK 1987).

Im oberflächennahen Grundwasser werden die Redox-Verhältnisse durch die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff bestimmt. Die Eh-Werte schwanken in sauerstoffreichen Grundwässern zwischen 300 und 500 mV. Niedrigere Eh-Werte finden sich typischerweise in Gesteinen, die hohe Gehalte an organischem Material enthalten, das als Reduktionsmittel wirkt. Bei Luftabschluss (geringe Flurabstände, tonige Deckschichten) können sich auch

oberflächennah anaerobe (sauerstofffreie) Verhältnisse einstellen.

Neben natürlichen Ursachen können auch Verunreinigungen mit organischen Schadstoffen reduzierende Verhältnisse verursachen.

Die in der vorliegenden Untersuchung ermittelten medianen Redox-Potenziale liegen um 460 mV mit vergleichsweise geringer Variation zwischen 428 mV (Hyc 7: ko – km<sup>2</sup>) und 492 mV (Hyc 11: mm). Auffällig ist eine Reihe niedriger Werte bis < 200 mV in der hydrogeochemischen Einheit Hyc 2 (qpsw). Sie stehen in Zusammenhang mit den teils hohen Gehalten an organischem Material in den quartären Kiesen und Sanden im Oberrheingraben (Abb. 4.5.2.3-1, Tab. 4.5.2.3-1, Anl. 3).

In den Untersuchungen des Landesmessnetzes in Baden-Württemberg durch die LUBW (LfU 2001) und des Bayerischen Geologischen Landesamts (Bayerisches GLA 2003) wurde das Redox-Potenzial nicht gemessen.

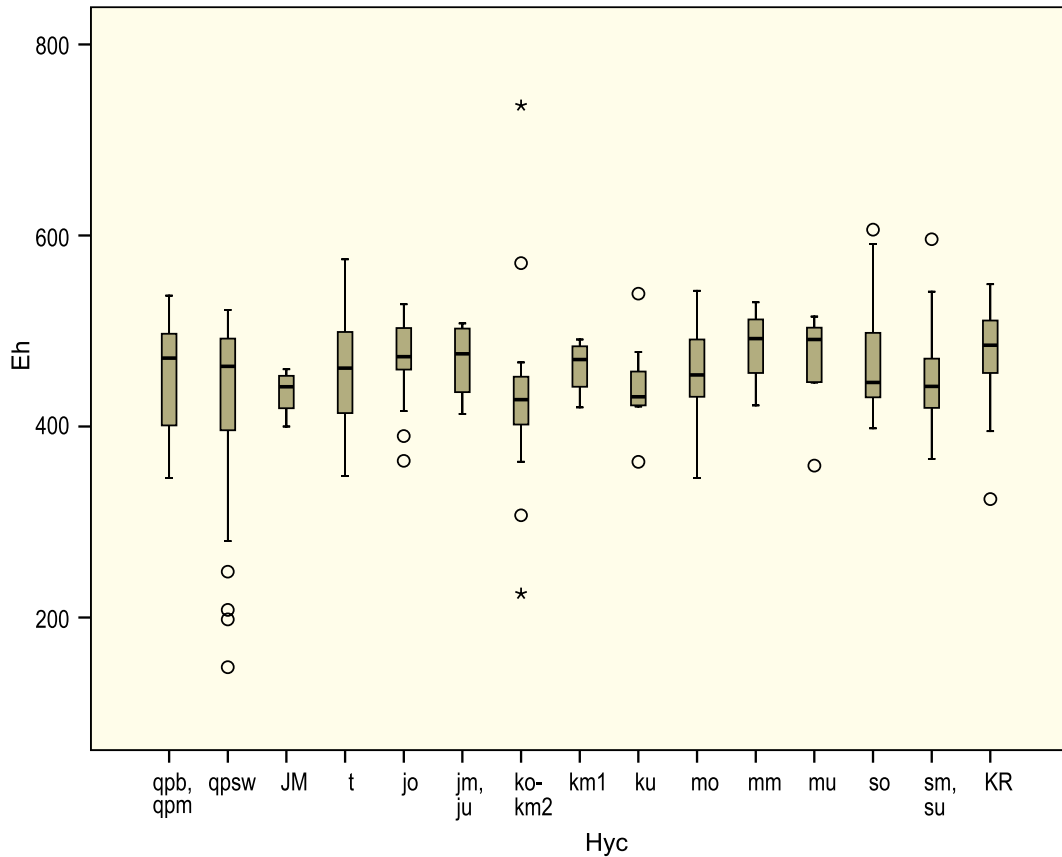


Abb. 4.5.2.3-1: Boxplots für das Redox-Potenzial; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Werte in mV.

Tab. 4.5.2.3-1: Percentilwerte für das Redox-Potenzial für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Werte in mV; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mV]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	346	350	472	534	537
Hyc 2	qpsw	31	178	216	463	519	520
Hyc 3	JM	10	400	402	442	460	460
Hyc 4	t	25	351	368	461	541	569
Hyc 5	jo	28	376	413	473	513	527
Hyc 6	jm, ju	16	413	415	476	507	508
Hyc 7	ko – km2	25	250	341	428	509	687
Hyc 8	km1	4	420	420	470	491	491
Hyc 9	ku	7	363	363	431	539	539
Hyc 10	mo	18	346	403	454	513	542
Hyc 11	mm	4	422	422	492	530	530
Hyc 12	mu	8	359	359	491	515	515
Hyc 13	so	15	398	403	446	597	606
Hyc 14	sm, su	24	369	389	442	519	582
Hyc 15	KR	25	345	412	485	536	546
Alle Einheiten		250	354	385	460	520	538

#### 4.5.2.4 TDS (Gesamtlösungsgehalt)

Der Gesamtlösungsgehalt (Gesamtmineralisation) ist die Summe aller im Wasser gelöster Inhaltsstoffe und wird rechnerisch durch Addition der Konzentrationen der Einzelinhaltsstoffe ermittelt. Zum Gesamtlösungsgehalt tragen die Konzentrationen der dissoziierten und undissoziierten Inhaltsstoffe bei.

Der mediane Gesamtlösungsgehalt schwankt in den Grundwässern der hydrogeochemischen Einheiten Hyc 1 bis Hyc 12 zwischen 500 und 719 mg/l, beträgt in Hyc 13 (so) 167 mg/l und in den Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) 79,4 bzw. 61,7 mg/l (Abb. 4.5.2.4-1, Tab. 4.5.2.4-1).

Ursache für die Unterschiede der TDS-Werte sind die unterschiedlichen Beiträge der Wasser-Gesteinsreaktionen zum Gesamtlösungsgehalt im Grundwasser. Während in den karbonathaltigen hydrogeochemischen Einheiten durch die Calcitlösung Calcium und Hydrogenkarbonat, beim Vorkommen von Dolomit auch Magnesium im Grundwasser angereichert werden und dadurch der Gesamtlösungsgehalt deutlich zunimmt, führt diese Reaktion in der karbonatarmen Einheit Hyc 13 (so) nur zu einem wesentlich geringeren Anstieg. In den karbonatfreien Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) findet keine Karbonatlösung statt und der Gesamt-

lösungsgehalt steigt durch andere, wesentlich langsamere ablaufende Verwitterungsreaktionen (u. a. Feldspatverwitterung) nur allmählich an. Einzelne höhere TDS-Werte für die Einheit Hyc 14 (sm, su) können z. B. durch Sickerwasserzuflüsse aus einer überlagernden Lössbedeckung hervorgerufen werden.

In den sulfatischen hydrogeochemischen Einheiten (Hyc 8: km1, Hyc 11: mm) sind im Vergleich zu den karbonatischen Gesteinen nur geringfügig höhere Gesamtlösungsgehalte zu beobachten. Offensichtlich sind die leichtlöslichen Minerale Gips und Anhydrit in den Einzugsgebieten der untersuchten Grundwasseraufschlüsse bereits weitgehend ausgelaugt (vgl. auch Kap. 4.5.2.17, 4.5.2.40, Anl. 4).

Die Unterschiede des Gesamtlösungsgehalts zwischen den verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten dürften z. T. auch durch eine unterschiedlich intensive Landnutzung in deren Verbreitungsgebieten verursacht sein (vgl. Kap. 4.5.3).

Werte in einer vergleichbaren Größenordnung wie in der vorliegenden Untersuchung wurden auch für die hydrogeologischen Einheiten in Bayern ermittelt (Bayerisches GLA 2003).



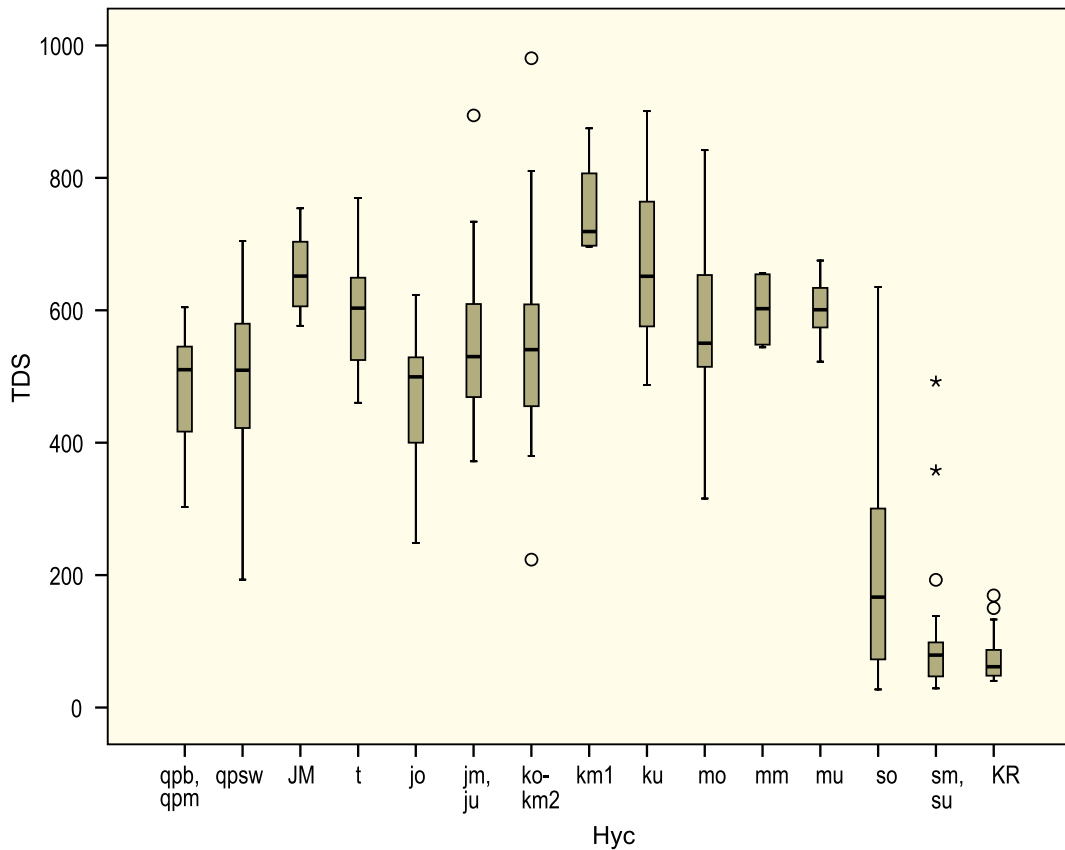


Abb. 4.5.2.4-1: Boxplots für den Gesamtlösungsgehalt ; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Werte in mg/l.

Tab. 4.5.2.4-1: Percentilwerte für den Gesamtlösungsgehalt für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	303	310	510	599	605
Hyc 2	qpsw	31	288	357	509	678	703
Hyc 3	JM	10	576	578	652	753	754
Hyc 4	t	25	468	487	603	697	754
Hyc 5	jo	28	264	320	500	560	601
Hyc 6	jm, ju	16	372	393	530	782	894
Hyc 7	ko – km2	25	270	385	541	779	930
Hyc 8	km1	4	696	696	719	875	875
Hyc 9	ku	7	487	487	651	901	901
Hyc 10	mo	18	316	380	550	737	842
Hyc 11	mm	4	544	544	602	656	656
Hyc 12	mu	8	523	523	601	675	675
Hyc 13	so	15	27,5	47,2	167	597	635
Hyc 14	sm, su	24	30,4	35,0	79,4	276	459
Hyc 15	KR	25	40,7	43,8	61,7	140	164
<b>Alle Einheiten</b>		250	47,1	64,6	511	682	736

#### 4.5.2.5 Lf (spezifische elektrische Leitfähigkeit)

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wird auf 25 °C bezogen und ist ein Maß für die Konzentration der dissoziierten Spezies (Ionen) im Wasser. Sie ist eng verknüpft mit dem Gesamtlösungsgehalt (Kap. 4.5.2.4). In oberflächennahen Grundwässern wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit durch die Hauptinhaltsstoffe Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Hydrogenkarbonat, Chlorid, Sulfat und Nitrat bestimmt. Da die spezifische elektrische Leitfähigkeit einfach zu messen ist, erlaubt sie eine schnelle Abschätzung der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers (MATTHESS 1994).

Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane spezifische elektrische Leitfähigkeiten von 11  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Freiland) und 38  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Be-stand) ermittelt (Kap. 4.5.1). Diese Werte korrespondieren mit geringen Gesamtlösungsgehalten im Niederschlag.

Im Grundwasser liegen die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten deutlich höher. Der Anstieg der Mineralisation des Grundwassers resultiert einerseits aus der Evapotranspiration, die generell einen Konzentrationsanstieg des Niederschlagswassers um den Faktor 1,9 bis 2,8 hervorruft (vgl. Kap. 4.5.1). Im Untergrund erhöhen weiterhin Wasser-Gesteinsreaktionen den Elektrolytgehalt des Grundwassers und prägen besonders in Gesteinen, die leicht lösli-

che Mineralien enthalten, dessen chemischen Charakter (vgl. Kap. 4.5.2.4).

In den Grundwässern der karbonatischen hydrogeochemischen Einheiten Baden-Württembergs schwanken die Medianwerte zwischen 562  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Hyc 5: jo) und 733  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Hyc 9: ku). Geringfügig größer ist der Medianwert für die sulfatische Einheit Hyc 8 (km1, vgl. Kap. 4.5.2.4). Niedrigere Werte finden sich in der karbonatarmen Einheit Hyc 13 (so: 192  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) und den karbonatfreien Einheiten Hyc 14 (sm, su: 102  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) und Hyc 15 (KR: 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Abb. 4.5.2.5-1, Tab. 4.5.2.5-1, Anl. 5).

Vergleichbare Ergebnisse liefert die Untersuchung des Landesmessnetzes durch die LUBW. Während für die Region Buntsandstein, Kristallin ein Medianwert von 8 mS/m (Standort Wald) ermittelt wurde, liegen die entsprechenden Werte für die übrigen Regionen zwischen 57,8 mS/m (Malm/Schwäbische Alb) und 80,0 mS/m (Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg; LfU 2001).

Auch in Bayern wurden für das Kristallin unterdurchschnittlich geringe spezifische elektrische Leitfähigkeiten von < 10 mS/m (Medianwert) bestimmt. Die höchsten Werte traten in den salinaren Einheiten auf (Bayerisches GLA 2003).

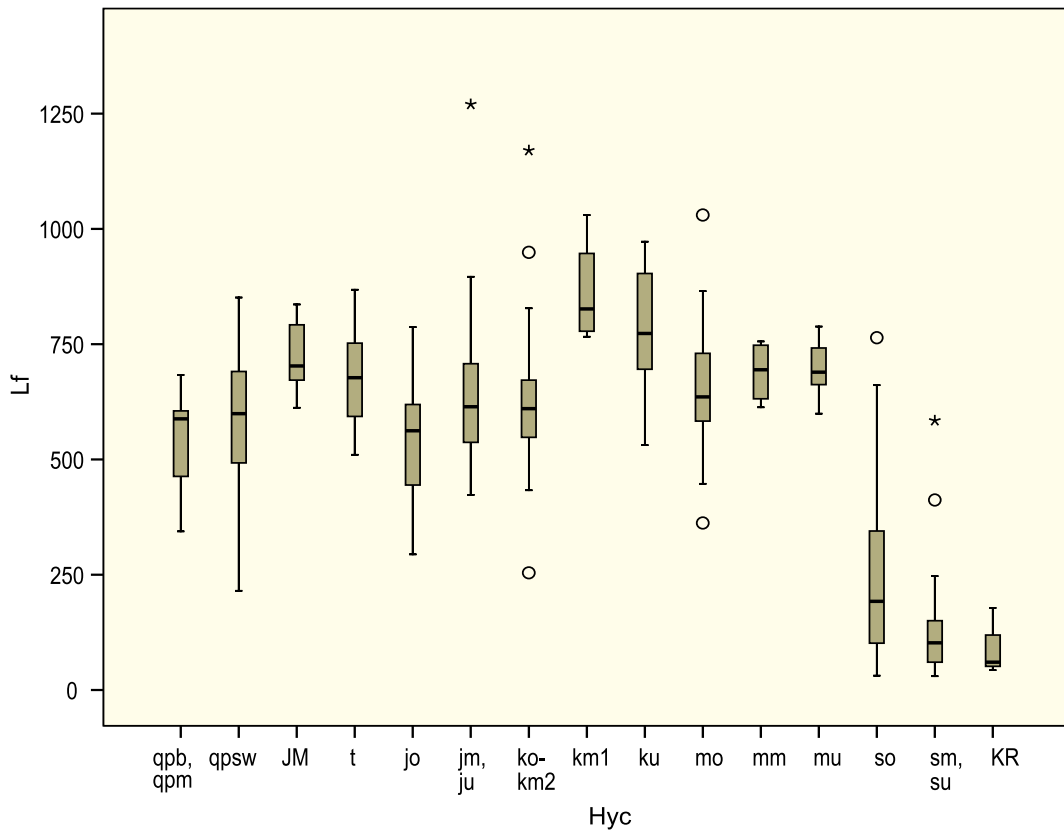


Abb. 4.5.2.5-1: Boxplots für die spezifische elektrische Leitfähigkeit (bei 25 °C); hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Werte in µS/cm.

Tab. 4.5.2.5-1: Percentilwerte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit (bei 25 °C) für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µS/cm]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	344	353	588	677	683
Hyc 2	qpsw	31	321	405	599	785	840
Hyc 3	JM	10	612	614	703	833	836
Hyc 4	t	25	523	564	677	788	851
Hyc 5	jo	28	312	352	562	655	732
Hyc 6	jm, ju	16	423	459	614	1008	1270
Hyc 7	ko – km2	25	308	443	610	876	1104
Hyc 8	km1	4	766	766	827	1030	1030
Hyc 9	ku	7	531	531	733	972	972
Hyc 10	mo	18	362	439	636	882	1030
Hyc 11	mm	4	613	613	695	756	756
Hyc 12	mu	8	599	599	689	788	788
Hyc 13	so	15	31	65	192	702	764
Hyc 14	sm, su	24	34	45	102	330	541
Hyc 15	KR	25	44	45	60	170	178
<b>Alle Einheiten</b>		250	53,6	70,3	586	778	844

#### 4.5.2.6 GH (Gesamthärte)

Die Gesamthärte ist als Summe der Erdalkalitionen definiert (im wesentlichen Calcium und Magnesium). Hohe Gesamthärten finden sich im Grundwasser in Karbonatgesteinen (Kalkstein, Dolomit), noch höhere im Grundwasser in Sulfatgesteinen (Gips, Anhydrit).

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs zeigen sich deutliche Unterschiede bezüglich der Gesamthärte in Abhängigkeit vom geochemischen Gesteinstyp der hydrogeochemischen Einheit. Karbonathaltige Gesteine besitzen mediane Gesamthärten zwischen 5,88 mmol(eq)/l (Hyc 5: jo) und 8,48 mmol(eq)/l (Hyc 9: ku). Die höchste mediane Gesamthärte wurde mit 9,20 mmol(eq)/l für die sulfatische Einheit Hyc 8 (km1) ermittelt. In den karbonatarmen bzw. -freien Einheiten Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) liegen die medianen Gesamthärten mit 1,88, 0,65 und 0,35 mmol(eq)/l deutlich niedriger (Abb. 4.5.2.6-1, Tab. 4.5.2.6-1, Anl. 6).

Vergleichbare Ergebnisse ergeben sich aus den Untersuchungen der LUBW für das Landesmessnetz. Während für die Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald der niedrigste Medianwert ermittelt wurde (Standort Wald: 0,27 mmol/l), liegen die entsprechenden Werte für die übrigen Regionen deutlich höher (2,93 – 4,23 mmol/l, LfU 2001).

In den Basismessstellen schwanken die medianen Gesamthärten für die Grundwasserlandschaften mit karbonatischen Grundwasserleitern etwa zwischen 2 und 4 mmol/l. Für die Grundwasserlandschaften Buntsandstein und Kristallin liegen die entsprechenden Werte deutlich unter 0,5 mmol/l (LfU 1994).

In den Grundwässern in Bayern finden sich hohe Gesamthärten in den salinaren hydrogeologischen Einheiten, besonders niedrige im Kristallin (Bayrisches GLA 2003).

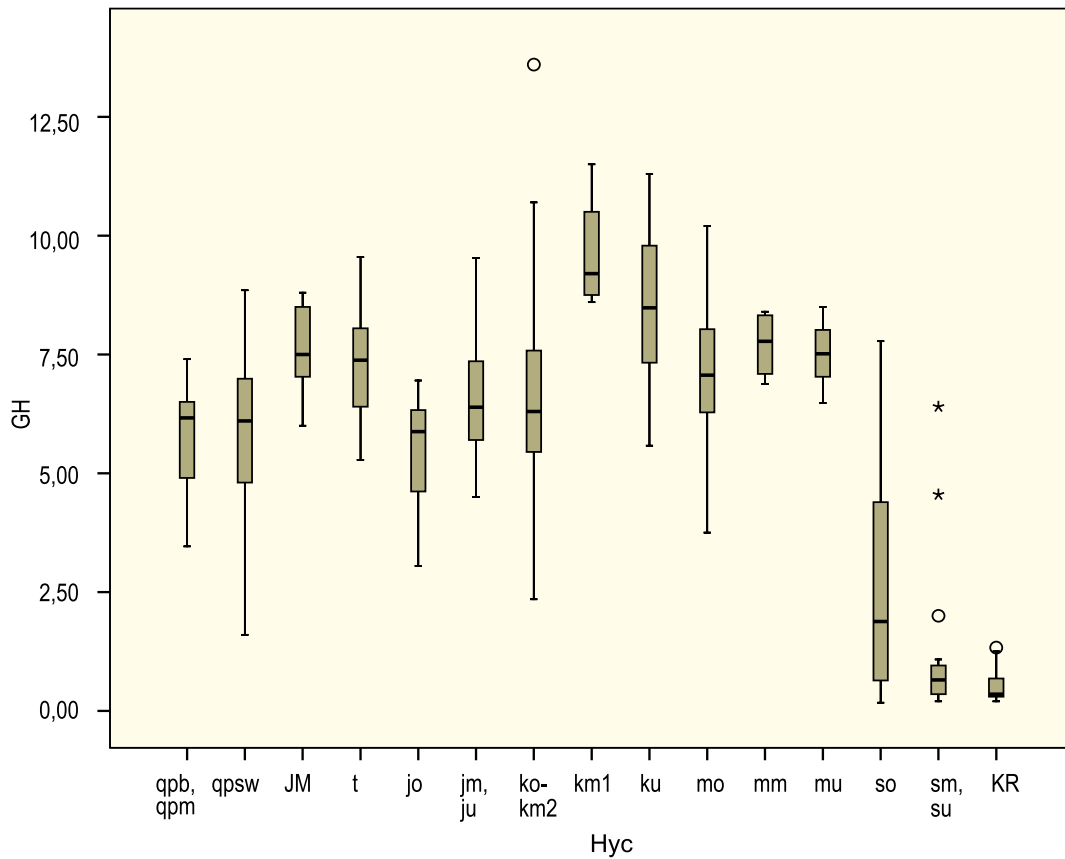


Abb. 4.5.2.6-1: Boxplots für die Gesamthärte; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Werte in mmol(eq)/l.

Tab. 4.5.2.6-1: Percentilwerte für die Gesamthärte für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mmol(eq)/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	3,46	3,55	6,17	7,33	7,40
Hyc 2	qpsw	31	2,91	3,95	6,10	8,34	8,70
Hyc 3	JM	10	6,00	6,02	7,50	8,80	8,80
Hyc 4	t	25	5,40	5,75	7,38	8,71	9,31
Hyc 5	jo	29	3,25	3,68	5,88	6,61	6,82
Hyc 6	jm, ju	16	4,50	4,63	6,39	8,66	9,53
Hyc 7	ko – km2	25	3,02	4,71	6,30	9,62	12,7
Hyc 8	km1	4	8,60	8,60	9,20	11,5	11,5
Hyc 9	ku	7	5,58	5,58	8,48	11,3	11,3
Hyc 10	mo	18	3,75	4,50	7,07	9,42	10,2
Hyc 11	mm	4	6,88	6,88	7,78	8,40	8,40
Hyc 12	mu	8	6,48	6,48	7,52	8,50	8,50
Hyc 13	so	15	0,17	0,33	1,88	7,57	7,78
Hyc 14	sm, su	24	0,20	0,23	0,65	3,28	5,94
Hyc 15	KR	25	0,22	0,25	0,35	1,10	1,31
Alle Einheiten		250	0,30	0,40	6,07	8,50	8,89

#### 4.5.2.7 KS 4.3 und KB 8.2 (Säure- und Basekapazität)

Durch Titration mit (starken) Säuren (HCl) bzw. Basen (NaOH) bis zu festgelegten pH-Werten (Umschlagpunkte der Indikatoren Methylorange (4,3) und Phenolphthalein (8,2)) wird die Aufnahmekapazität des Wassers für Säuren und Basen ermittelt.

Die Säurekapazität entspricht summarisch der Konzentration der im Grundwasser vorhandenen  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen. Sie ist ein Maß für die Pufferkapazität des Wassers gegen Säureeintrag. Die Basekapazität ist direkt mit der Konzentration an freier Kohlensäure verknüpft (Kap. 4.5.2.16).

Für die oberflächennahen Grundwässer in Baden-Württemberg wurden für die karbonatischen und karbonatisch-sulfatischen hydrogeochemischen Einheiten mediane Säurekapazitäten (KS 4.3) zwischen 5,0 und 7,6 mmol(eq)/l bestimmt.

Nur in den karbonatarmen bzw. -freien Einheiten Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) sind die Werte mit 1,5 mmol(eq)/l, 0,48 mmol(eq)/l und 0,30 mmol(eq)/l deutlich niedriger (Abb. 4.5.2.7-1, Tab. 4.5.2.7-1, Anl. 7).

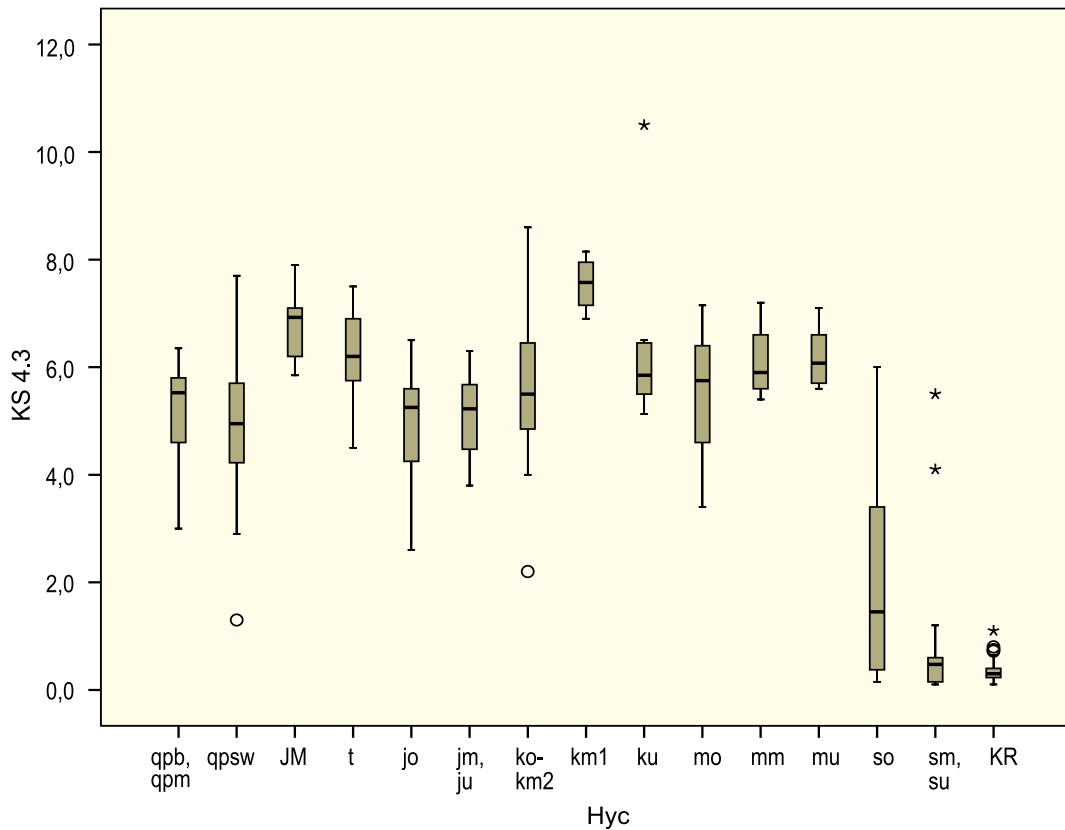


Abb. 4.5.2.7-1: Boxplots für die Säurekapazität bis pH 4.3; hydrogeochemisch; Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mmol(eq)/l.

Tab. 4.5.2.7-1: Percentilwerte für die Säurekapazität bis pH 4.3 für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Konzentrationen in mmol(eq)/l; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mmol(eq)/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	3,0	3,1	5,5	6,3	6,4
Hyc 2	qpsw	31	2,3	3,2	5,0	6,4	7,2
Hyc 3	JM	10	5,9	5,9	6,9	7,9	7,9
Hyc 4	t	25	4,6	4,9	6,2	7,2	7,4
Hyc 5	jo	28	2,8	3,5	5,3	5,8	6,2
Hyc 6	jm, ju	16	3,8	3,9	5,2	6,2	6,3
Hyc 7	ko – km2	25	2,7	4,1	5,5	7,2	8,3
Hyc 8	km1	4	6,9	6,9	7,6	8,2	8,2
Hyc 9	ku	7	5,1	5,1	5,9	11	11
Hyc 10	mo	18	3,4	3,9	5,8	7,1	7,2
Hyc 11	mm	4	5,4	5,4	5,9	7,2	7,2
Hyc 12	mu	8	5,6	5,6	6,1	7,1	7,1
Hyc 13	so	15	0,15	0,15	1,5	5,9	6,0
Hyc 14	sm, su	24	0,10	0,11	0,48	2,7	5,2
Hyc 15	KR	25	0,10	0,13	0,30	0,77	1,0
Alle Einheiten		250	0,15	0,30	5,2	6,9	7,2



Eine vergleichbare, wenn auch weniger ausgeprägte gesteinspezifische Verteilung zeigen ebenfalls die KB 8.2-Werte. Für die karbonatischen und karbonatisch-sulfatischen Einheiten liegen die Medianwerte zwischen 0,5 mmol(eq)/l und 0,8 mmol(eq)/l, für die karbonatfreien Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) bei 0,3 mmol(eq)/l bzw. 0,2 mmol(eq)/l (Abb. 4.5.2.7-2, Tab. 4.5.2.7-2, Anl. 8).

In den Untersuchungen der LUBW wurde nur die Säurekapazität KS 4.3 bestimmt. Auch hier treten besonders niedrige Werte in der Region Buntsand-

stein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald auf (Median 0,41 mmol/l), während die übrigen Regionen Werte zwischen 5,03 und 6,00 mmol/l aufweisen (LfU 2001).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Grundwässer in Bayern zeigen ebenfalls einen deutlichen Kontrast zwischen den karbonatischen hydrogeologischen Einheiten mit medianen KS 4.3-Werten zwischen 1 und 10 mmol/l und den karbonatfreien Einheiten mit Werten unter 1 mmol/l. Weniger ausgeprägt ist der Kontrast bei den KB 8.2-Werten (Bayerisches GLA 2003).



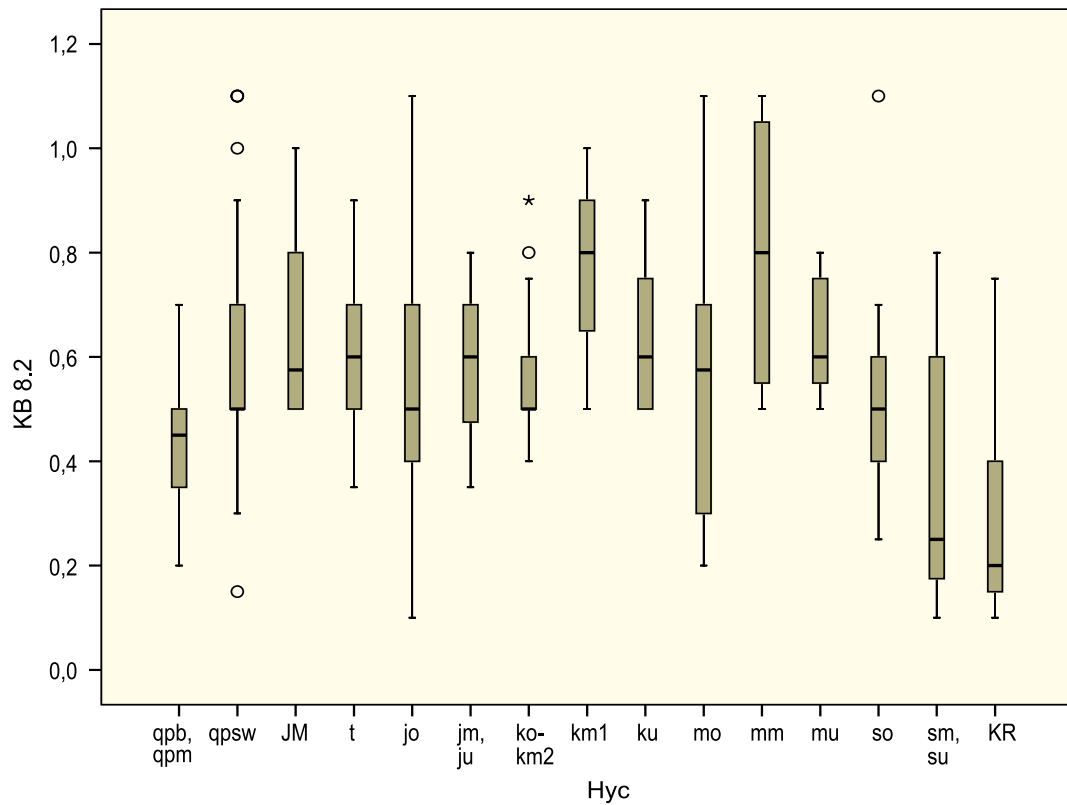


Abb. 4.5.2.7-2: Boxplots für die Basekapazität bis pH 8.2; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mmol(eq)/l.

Tab. 4.5.2.7-2: Percentilwerte für die Basenkapazität bis pH 8.2 für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mmol(eq)/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,2	0,2	0,5	0,7	0,7
Hyc 2	qpsw	31	0,2	0,3	0,5	1,0	1,1
Hyc 3	JM	10	0,5	0,5	0,6	1,0	1,0
Hyc 4	t	25	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9
Hyc 5	jo	28	0,1	0,3	0,5	0,8	1,1
Hyc 6	jm, ju	16	0,4	0,4	0,6	0,8	0,8
Hyc 7	ko – km2	25	0,4	0,4	0,5	0,8	0,9
Hyc 8	km1	4	0,5	0,5	0,8	1,0	1,0
Hyc 9	ku	7	0,5	0,5	0,6	0,9	0,9
Hyc 10	mo	18	0,2	0,2	0,6	0,9	1,1
Hyc 11	mm	4	0,5	0,5	0,8	1,1	1,1
Hyc 12	mu	8	0,5	0,5	0,6	0,8	0,8
Hyc 13	so	15	0,3	0,3	0,5	0,9	1,1
Hyc 14	sm, su	24	0,1	0,1	0,3	0,7	0,8
Hyc 15	KR	25	0,1	0,1	0,2	0,6	0,7
Alle Einheiten		250	0,2	0,2	0,5	0,8	0,9

#### 4.5.2.8 SAK 254 und SAK 426 (Spektrale Absorptionskoeffizienten)

Zur Bestimmung der spektralen Absorptionskoeffizienten wird bei bestimmten Wellenlängen die Absorption von Licht durch die Wasserprobe gemessen. Erhöhte spektrale Absorptionskoeffizienten bei 254 nm werden durch gelöste organische Substanzen (u. a. Huminstoffe) im Wasser hervorgerufen. Auch der spektrale Absorptionskoeffizient bei 426 nm wird durch gelöste oder fein dispers verteilte organische Inhaltsstoffe erhöht (LfU 2001).

Die in den oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs ermittelten medianen spektralen Absorptionskoeffizienten SAK 254 variieren zwischen  $0,3 \text{ m}^{-1}$  (Hyc 15: KR) und  $1,4 \text{ m}^{-1}$  (Hyc 5: jo). Bei den meisten Einheiten liegen die Medianwerte zwischen  $0,5 \text{ m}^{-1}$  und  $0,8 \text{ m}^{-1}$ . Maximal wurde ein Wert von  $15 \text{ m}^{-1}$  in der Einheit Hyc 10 (mo) gemessen. Die vergleichsweise hohen SAK-Werte für Karbonatgesteine sind Ausdruck der geringen Reinigungskapazität der Karstgrundwasserleiter (Abb. 4.5.2.8-1, Anl. 9).

Die SAK 436-Werte liegen überwiegend unter der Messgenauigkeit und sind wenig aussagekräftig. Sie werden deshalb nicht weiter betrachtet.

Bei den Untersuchungen der LUBW wurden für die meisten Regionen mediane SAK 254-Werte um  $1 \text{ m}^{-1}$  bestimmt. Nur für die Regionen Quartär/Oberreingraben und Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald ergaben sich mit  $1,7 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,4 \text{ m}^{-1}$  abweichende Medianwerte. Die SAK 436-Werte liegen meist in der Größe der Messgenauigkeit und sind nicht weiter zu interpretieren (LfU 2001).

Ähnliche Ergebnisse lieferte auch die Auswertung der Basismessstellen (LfU 1994). Besonders hohe spektrale Absorptionskoeffizienten wurden für die Grundwasserlandschaften Quartär, Oberrheingraben (flach und tief) und Tertiär, Oberrheingraben, ermittelt. Im Rahmen der Untersuchungen bayerischer Grundwässer wurden spektrale Absorptionskoeffizienten nicht gemessen (Bayerisches GLA 2003).

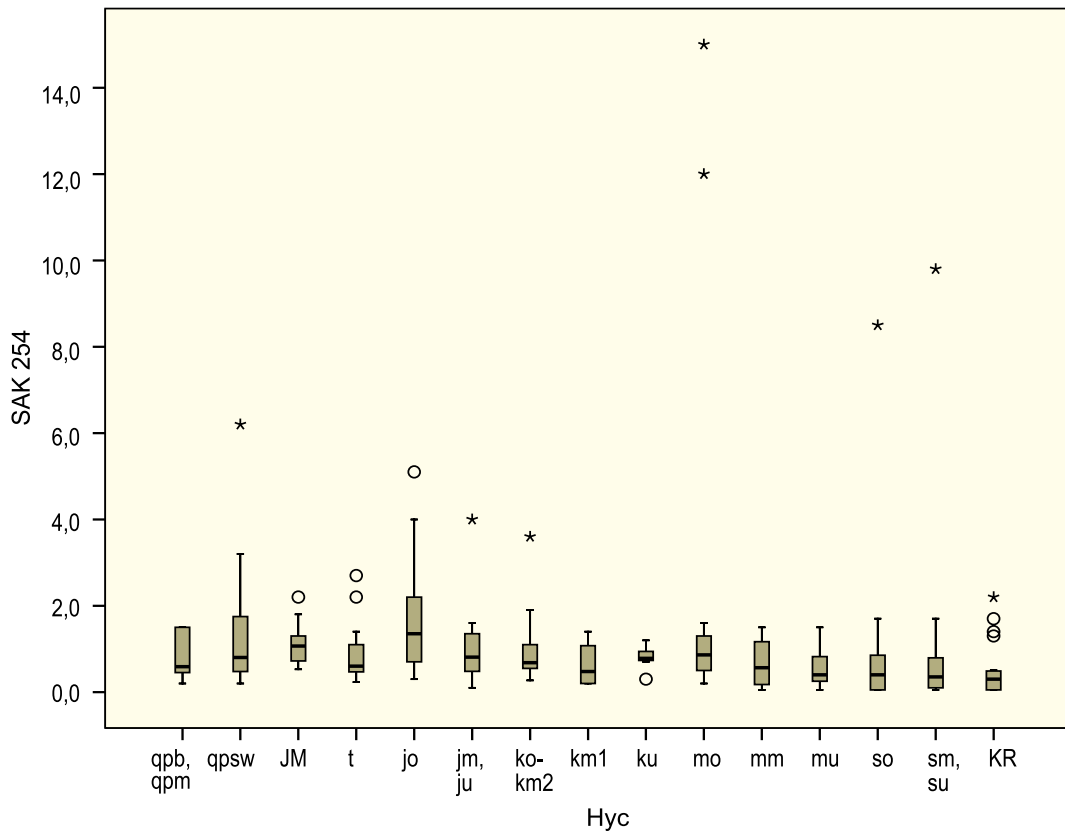


Abb. 4.5.2.8-1: Boxplots für den Spektralen Absorptionskoeffizienten 254 nm; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Messwerte in  $m^{-1}$ .

Tab. 4.5.2.8-1: Percentilwerte für den Spektralen Absorptionskoeffizienten 254 nm für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 21.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [ $m^{-1}$ ]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,20	0,21	0,59	1,5	1,5
Hyc 2	qpsw	31	0,20	0,26	0,80	3,0	4,4
Hyc 3	JM	10	0,53	0,54	1,1	2,2	2,2
Hyc 4	t	25	0,25	0,34	0,60	1,7	2,6
Hyc 5	jo	28	0,31	0,39	1,4	3,0	4,6
Hyc 6	jm, ju	16	0,10	0,21	0,81	2,3	4,0
Hyc 7	ko – km2	25	0,28	0,31	0,68	1,7	3,1
Hyc 8	km1	4	0,20	0,20	0,48	1,4	1,4
Hyc 9	ku	7	0,30	0,30	0,78	1,2	1,2
Hyc 10	mo	18	< 0,1	< 0,1	0,86	12	15
Hyc 11	mm	4	< 0,1	< 0,1	0,57	1,5	1,5
Hyc 12	mu	8	< 0,1	< 0,1	0,40	1,5	1,5
Hyc 13	so	15	< 0,1	< 0,1	0,40	4,4	8,5
Hyc 14	sm, su	24	< 0,1	< 0,1	0,35	1,6	7,8
Hyc 15	KR	25	< 0,1	< 0,1	0,30	1,5	2,1
Alle Einheiten		250	< 0,1	0,11	0,69	1,9	2,8

#### 4.5.2.9 Ag (Silber)

Silber ist im Gestein nur in sehr geringen Konzentrationen enthalten, in Magmatiten sind es im Mittel 0,151 mg/kg, in Sandsteinen 0,122 mg/kg, in Tonsteinen 0,271 mg/kg und in Karbonatgesteinen 0,189 mg/kg. In Evaporiten ist Silber nicht nachweisbar vorhanden (DVWK 1998).

In den Niederschlägen von Baden-Württemberg liegt die Silberkonzentration in 69,3 % der untersuchten Proben (Freiland) bzw. 51,7 % (Bestand) unter der Bestimmungsgrenze (Kap. 4.5.1). Die höchste gemessene Konzentration beträgt 0,04 µg/l (Kap. 4.5.1).

Gemäß dem geringen Vorkommen von Silber in der Lithosphäre und der geringen Löslichkeit der Silbersalze im aeroben Milieu kommt Silber im oberflächennahen Grundwasser nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Metallisches Silber, Silberchlorid und Silbersulfid treten als konzentrationsbegrenzende feste Phasen auf (HEM 1977). Des Weiteren wird die Konzentration von Silber im Grundwasser

durch die Neigung von Silber zur Komplexbildung beeinflusst.

In den in Baden-Württemberg untersuchten oberflächennahen Grundwässern konnten nur in 20 Proben Silberkonzentrationen > Bestimmungsgrenze analysiert werden. Lediglich in der hydrogeochemischen Einheit Hyc 8 (km<sup>1</sup>) war in mehr als 50 % der Proben Silber quantitativ nachweisbar. Die gemessenen Konzentrationen liegen im Größenbereich von wenigen Hundertstel bis Zehntel µg/l (Abb. 4.5.2.9-1, Tab. 4.5.2.9-1).

Durch die LUBW wurde Silber nicht untersucht (LfU 2001).

Für Bayern werden mediane Konzentrationen meist < Bestimmungsgrenze und maximale Konzentrationen von wenigen Zehnteln µg/l, in Ausnahmefällen auch über 1 µg/l (3,09 µg/l im salinaren Mittleren Muschelkalk und 1,9 µg/l in der Tiefen Vorlandmorasse) angegeben (Bayerisches GLA 2003).

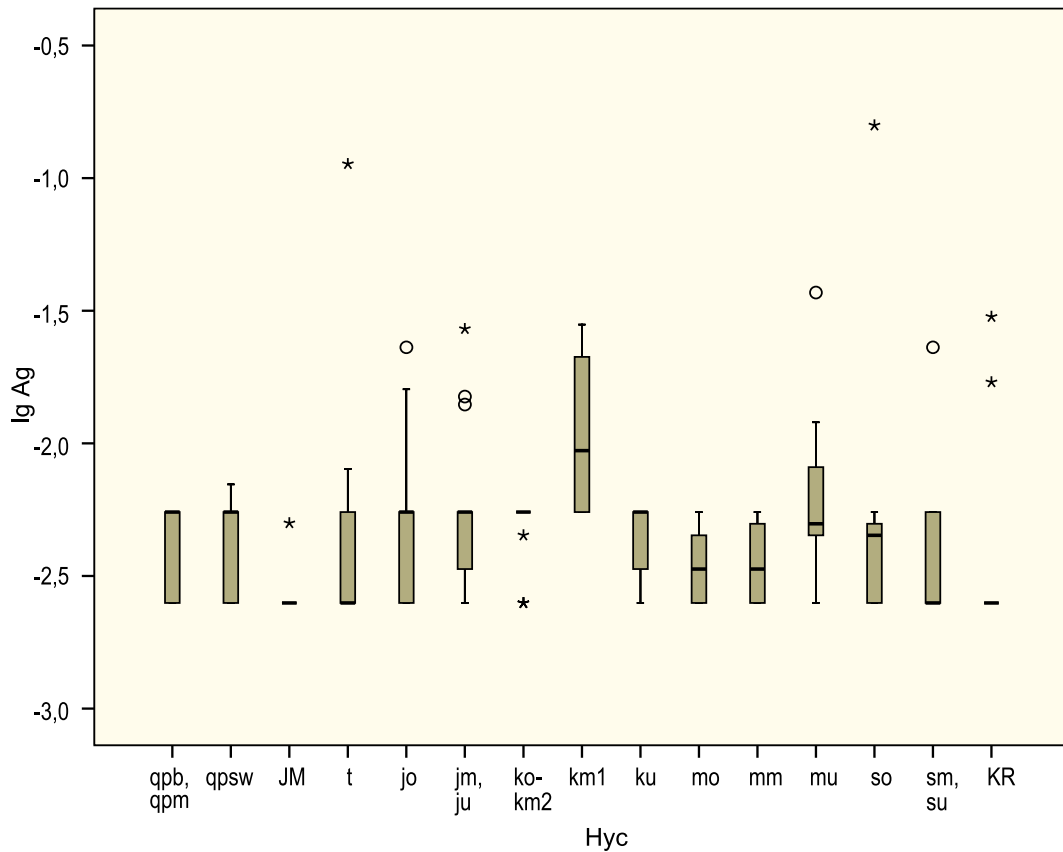


Abb. 4.5.2.9-1: Boxplots für Silber; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.9-1: Percentilwerte für Silber für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 230.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,005	< 0,005	< 0,011	< 0,011	< 0,011
Hyc 2	qpsw	31	< 0,005	< 0,005	< 0,011	< 0,011	0,006
Hyc 3	JM	10	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,005
Hyc 4	t	25	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,007	0,082
Hyc 5	jo	28	< 0,005	< 0,005	< 0,011	0,014	0,020
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,005	< 0,005	< 0,011	0,019	0,027
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,005	< 0,007	< 0,011	< 0,011	< 0,011
Hyc 8	km1	4	< 0,011	< 0,011	0,008	0,028	0,028
Hyc 9	ku	7	< 0,005	< 0,005	< 0,011	< 0,011	< 0,011
Hyc 10	mo	18	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,011	< 0,011
Hyc 11	mm	4	< 0,005	< 0,005	< 0,007	< 0,011	< 0,011
Hyc 12	mu	8	< 0,005	< 0,005	< 0,010	0,037	0,037
Hyc 13	so	15	< 0,005	< 0,005	< 0,009	0,067	0,158
Hyc 14	sm, su	24	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,011	0,017
Hyc 15	KR	25	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,007	0,026
Alle Einheiten		250	< 0,005	< 0,005	< 0,009	< 0,011	0,014

#### 4.5.2.10 Al (Aluminium)

Aluminium ist mit 7,5 % das dritthäufigste Element in der Erdkruste und kommt in rd. 70 % aller gesteinsbildenden Mineralien vor, so beispielsweise in den wichtigen Silikaten Feldspat, Glimmer und Hornblende (DVWK 1996).

Natürlich gelangt Aluminium als Stäube durch Auswehen von Verwitterungsprodukten und vulkanische Eruptionen in die Atmosphäre, künstlich durch Emissionen der Industrie und die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Die für Baden-Württemberg gemessenen Konzentrationen im Niederschlag ergeben Medianwerte von 6,79 µg/l (Freiland) und 25,4 µg/l (Bestand, Kap. 4.5.1).

Aluminium wird im Boden und in der ungesättigten Zone durch die Verwitterung aluminiumhaltiger Minerale frei gesetzt, wird jedoch in Abhängigkeit von den herrschenden Milieubedingungen und den Aktivitäten der übrigen gelösten Inhaltsstoffe umgehend wieder in Sekundärmineralien festgelegt, so z. B. in Muskovit, Smectit, Kaolin oder Gibbsit. Bei neutralen oder schwach alkalischen Bedingungen und hohen Konzentrationen von Silizium und Magnesium sind Smectit, in sauren Wässern und bei moderat niedrigen Siliziumkonzentrationen Gibbsit mit einer Löslichkeit von 3 µg/l Aluminium die maßgebenden festen Phasen. Erst bei pH-Werten unter 4 steigt die Konzentration von Aluminium im Sickerwasser stark an (DVWK 1996). Die niedrigen Aluminiumkonzentrationen im Grundwasser sind Ausdruck der geringen geochemischen Beweglichkeit des Aluminiums.

Für die neutralen bis leicht basischen Grundwässer in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 1 bis Hyc 12 wurden mediane Aluminiumkonzentrationen zwischen 0,907 und 1,73 µg/l ermittelt. Lediglich die nur wenig gepufferten sauren Grundwässer der Einheiten Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) enthalten höhere Aluminiumkonzentrationen. Die Medianwerte liegen hier zwischen 2,55 und 11,4 µg/l, die maximale Konzentration beträgt 259 µg/l (Abb. 4.5.2.10-1, Tab. 4.5.2.10-1, Anl. 10).

In den Untersuchungen des Landesmessnetzes durch die LUBW konnten in der Mehrzahl der Analysen keine Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Die medianen Konzentrationen liegen bei 0,005 mg/l (Standort Wald: Quartär/Oberrheingraben; Quartär/Alpenvorland, Albsüdrand; Höherer Keuper/Keuperbergland; Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg) oder darunter (Malm/Schwäbische Alb). Eine höhere mediane Konzentration von 0,01 mg/l ergab sich nur für die Grundwässer aus der Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald (LfU 2001).

Ähnliche Aluminiumkonzentrationen wie in der vorliegenden Untersuchung wurden auch in den Grundwässern Bayerns festgestellt (mediane Konzentrationen um 1 – 2 µg/l, in karbonatarmen bzw. -freien Gesteinen bis 10 µg/l, Bayerisches GLA 2003).

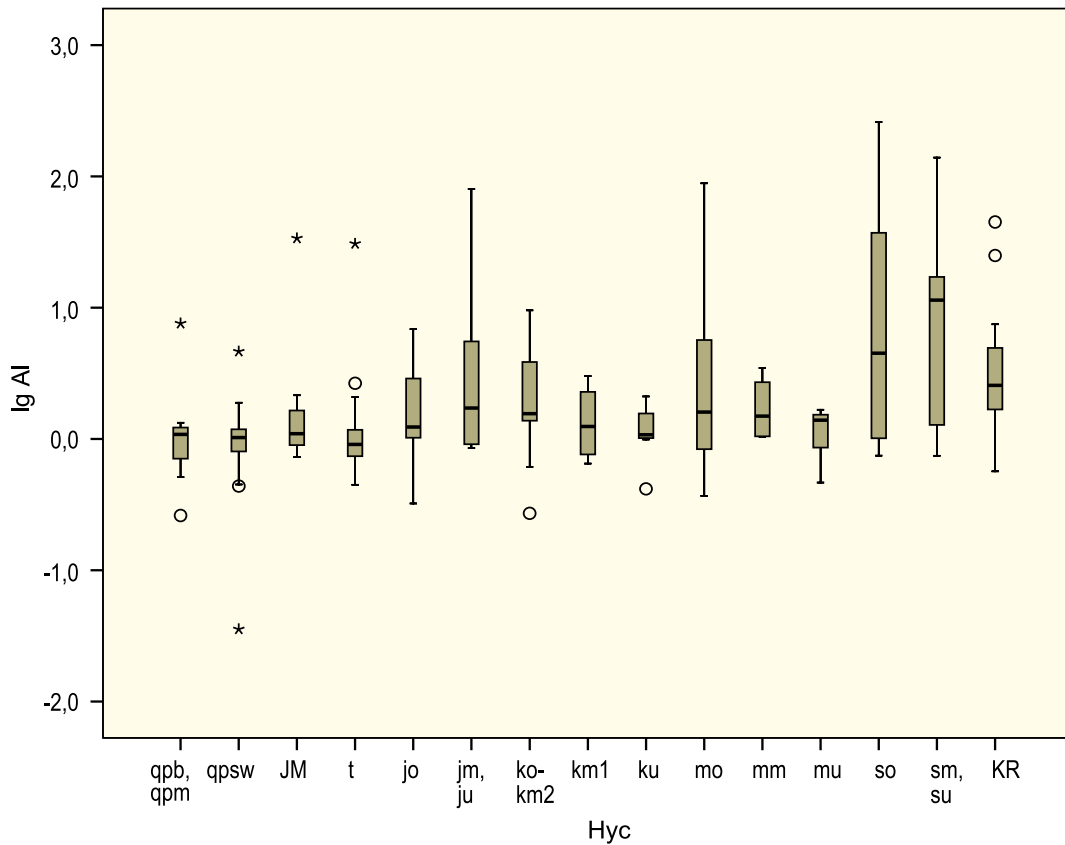


Abb. 4.5.2.10-1: Boxplots für Aluminium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.10-1: Percentilwerte für Aluminium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 1.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,261	0,286	1,08	6,95	7,58
Hyc 2	qpsw	31	0,276	0,478	1,02	1,57	2,98
Hyc 3	JM	10	0,727	0,733	1,10	30,6	33,7
Hyc 4	t	25	0,473	0,591	0,907	2,31	22,2
Hyc 5	jo	28	0,467	0,687	1,23	3,81	5,84
Hyc 6	jm, ju	16	0,850	0,876	1,73	40,0	79,9
Hyc 7	ko – km2	25	0,373	0,613	1,56	5,57	8,52
Hyc 8	km1	4	0,648	0,648	1,31	3,01	3,01
Hyc 9	ku	7	0,416	0,416	1,08	2,11	2,11
Hyc 10	mo	18	0,368	0,516	1,60	58,8	88,5
Hyc 11	mm	4	1,04	1,04	1,58	3,47	3,47
Hyc 12	mu	8	0,465	0,465	1,39	1,67	1,67
Hyc 13	so	15	0,746	0,753	4,50	167	259
Hyc 14	sm, su	24	0,779	0,900	11,4	72,1	124
Hyc 15	KR	25	0,655	1,03	2,55	14,5	38,9
Alle Einheiten		250	0,534	0,708	1,36	12,2	39,9

#### 4.5.2.11 As (Arsen)

Der Anteil von Arsen am Aufbau der Erdkruste wird auf etwa 1,5 – 2 mg/kg geschätzt. Arsen ersetzt regelmäßig Silizium, Eisen und Aluminium im Kristallgitter silikatischer Minerale. Überproportional häufig kommt Arsen in Tongesteinen (im Mittel 14,5 mg/kg), Phosphoriten (im Mittel 22,6 mg/kg), sedimentären Eisenerzen (im Mittel 400 mg/kg) und Kohlen (bis 2 000 mg/kg) vor (DVWK 1998). Daneben kann Arsen im Gestein auch hydrothermal angereichert sein.

In die Atmosphäre gelangt Arsen natürlich durch vulkanische Exhalationen (jährlich etwa 10 000 t) und künstlich durch die Verhüttung von Erzen und die Verbrennung fossiler Brennstoffe (DVWK 1998). Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane Konzentrationen von 0,066 µg/l (Freiland) und 0,127 µg/l (Bestand) ermittelt (Kap. 4.5.1). Etwas höhere Arsenkonzentrationen wurden in oberirdischen Gewässern von Baden-Württemberg gemessen, im Zeitraum 1971 – 1974 im Bodensee 1,5 – 4,4 µg/l, 1971 – 1978 im Rhein 0,6 – 2,3 µg/l (DFG 1982).

Unter oxidierenden Bedingungen kommt Arsen im Grundwasser bei pH-Werten zwischen 2 – 7 überwiegend als  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  und bei pH-Werten von 7 – 11 als  $\text{HAsO}_4^{2-}$  vor. Bei reduzierenden Verhältnissen und pH-Werten zwischen 2 – 9 ist  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  dominant. Neben den Milieubedingungen spielt jedoch auch die Bioalkylierung, bei der schrittweise immer höher substituierte organische Arsenverbindungen erzeugt werden, eine Rolle (DVWK 1998). Weitere Angaben zu Arsen im Grundwasser finden sich in

SCHLEYER & KERNDORF (1992). Die Autoren geben für Grundwässer in Deutschland geogene Arsenkonzentrationen von < 0,5 – 4,5 µg/l an (geogener Normalbereich). Untersuchungen im Fränkischen Jura (DVWK 1992, HEINRICHS & UDLUFT 1996) lieferten jedoch Arsenkonzentrationen für Keupergrundwässer über 100 µg/l, ohne dass Hinweise auf eine anthropogene Herkunft des Arsens gefunden werden konnten.

In allen Grundwasserproben der vorliegenden Studie konnte Arsen quantitativ nachgewiesen werden. Die Medianwerte liegen zwischen 0,151 µg/l (Hyc 5: jo) und 1,7 µg/l (Hyc 12: mm). Weitere Einheiten mit Medianwerten  $\geq 1$  µg/l sind Hyc 7 (ko – km2) und Hyc 13 (so). Die Maximalwerte liegen über 10 µg/l (Abb. 4.5.2.11-1, Tab. 5.2.11-1, Anl. 11).

Die Auswertung der Daten des Landesmessnetzes für den Zeitraum 1990 – 2000 ergab für Baden-Württemberg insgesamt einen Medianwert für Arsen von < 0,001 mg/l. Höhere Werte um 0,001 mg/l wurden in den quartären Sedimenten im Oberrheingraben gemessen, besonders niedrige Werte auf der Schwäbischen Alb (LfU 2001).

Die Untersuchungen des Bayerischen GLA lieferten für die hydrogeologischen Einheiten Grundgebirge und Vulkanite sowie Schichtstufenland und Bruchschollenland mediane Konzentrationen etwa zwischen 0,2 und 2 µg/l und damit in der gleichen Größenordnung wie in der vorliegenden Untersuchung (Bayerisches GLA 2003).



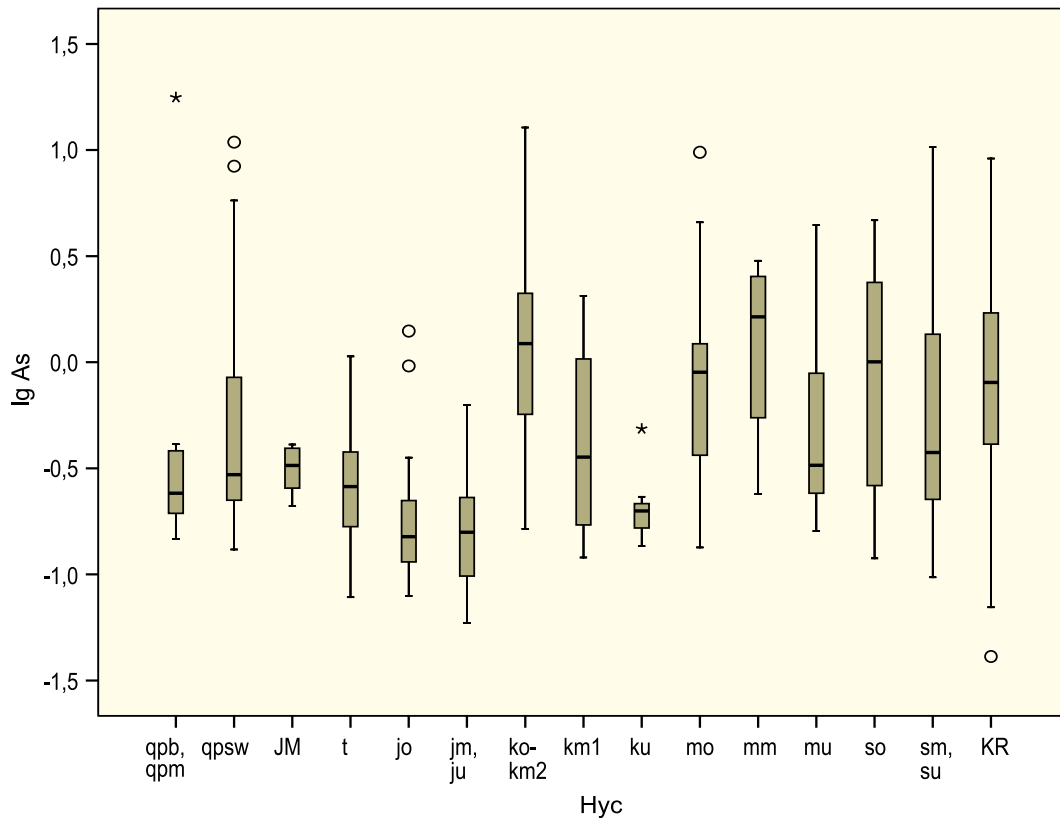


Abb. 4.5.2.11-1: Boxplots für Arsen; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.11-1: Percentilwerte für Arsen für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,147	0,151	0,244	16,0	17,7
Hyc 2	qpsw	31	0,150	0,168	0,295	5,00	9,39
Hyc 3	JM	10	0,210	0,211	0,326	0,408	0,409
Hyc 4	t	25	0,080	0,107	0,259	0,716	0,991
Hyc 5	jo	28	0,084	0,103	0,151	0,416	1,20
Hyc 6	jm, ju	16	0,059	0,061	0,158	0,455	0,628
Hyc 7	ko – km2	25	0,193	0,329	1,22	5,84	11,7
Hyc 8	km1	4	0,120	0,120	0,383	2,06	2,06
Hyc 9	ku	7	0,136	0,136	0,199	0,485	0,485
Hyc 10	mo	18	0,134	0,220	0,898	5,08	9,75
Hyc 11	mm	4	0,239	0,239	1,70	3,00	3,00
Hyc 12	mu	8	0,160	0,160	0,327	4,43	4,43
Hyc 13	so	15	0,119	0,163	1,00	4,29	4,67
Hyc 14	sm, su	24	0,102	0,116	0,375	2,37	8,55
Hyc 15	KR	25	0,048	0,098	0,802	5,45	9,08
Alle Einheiten		250	0,106	0,120	0,329	2,49	4,49

#### 4.5.2.12 B (Bor)

Der Anteil von Bor am Aufbau der Erdkruste ist gering und wird auf etwa 0,001 % geschätzt. Bor kommt natürlich hoch angereichert in terrestrischen Salzdepositionen und in Kohlen vor. In gesteinsbildenden Mineralien ersetzt es regelmäßig Si, Be und P im Kristallgitter. Insgesamt sind 130 natürliche Bormineralien bekannt. Bei der ganz überwiegenden Anzahl handelt es sich um Sauerstoffverbindungen (DVWK 1998).

Bor gelangt über geothermische Exhalationen und durch Entgasung aus dem Meerwasser in die Atmosphäre. Die für Baden-Württemberg im Niederschlag ermittelten medianen Konzentrationen betragen 3,13 µg/l (Freiland) und 10,9 µg/l (Bestand). Maximal wurde eine Konzentration von 54,7 µg/l gemessen (Kap. 4.5.1).

Im Sicker- und Grundwasser wird die Konzentration von Bor ganz wesentlich durch Adsorption und Desorption beeinflusst. Da Borate erst bei sehr hohen Borkonzentrationen ausfallen, gibt es in normalen aquatischen Systemen keine Bormineralien, deren Löslichkeit konzentrationsbegrenzend wirken. Bor kommt im Grundwasser als Borsäure vor. Dabei handelt es sich um eine schwache Säure, die erst ab pH 9 – 10 beginnt, merklich zu dissoziieren (DVWK 1998).

Bor wird in großem Umfang für industrielle Zwecke eingesetzt, so u. a. bei der Herstellung und Legierung von Stählen, der Halbleiterfertigung und der Glas- und Emaille-Herstellung. Bor kommt außerdem in Wasch-, Düng-, Pflanzenschutz-, Arznei-

und Lebensmitteln vor (DVWK 1998). Diese weit gestreuten Anwendungen machen Bor zu einem universellen Indikator für anthropogene Einflüsse im Grundwasser, speziell für Abwasser und Sickerwasser aus Hausmülldeponien.

Die medianen Borkonzentrationen liegen für die Grundwässer der meisten hydrogeochemischen Einheiten Baden-Württembergs etwa zwischen 3 und 10 µg/l; sie reichen maximal bis 48,5 µg/l. In Abhängigkeit vom Gestein ist ein Anstieg in den Grundwässern der hydrogeochemischen Einheit Hyc 5 (jo) bis zur maximalen medianen Konzentration in der Einheit Hyc 8 (km1) und wieder ein allmählicher Abfall bis zur Einheit Hyc 11 (mo) zu beobachten. Die höchsten Konzentrationen liegen über 100 µg/l; sie treten bevorzugt im Keuper auf (Abb. 4.5.2.12-1, Tab. 4.5.2.12-1, Anl. 12).

Die Untersuchungen des Landesmessnetzes durch die LUBW ergaben ebenfalls die höchsten medianen Borkonzentrationen in der Region Keuper/Keuperbergland (Standort Wald: 0,037 mg/l). Zusätzlich wurde noch für die Region Quartär/Oberreingraben ein vergleichsweise hoher Wert von 0,03 mg/l ermittelt, möglicherweise hier jedoch anthropogen bedingt. Für die übrigen Regionen liegen die medianen Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,02 mg/l (LfU 2001).

In den Grundwässern in Bayern wurden erhöhte Borkonzentrationen in den Gesteinen des Muschelkalks und Keupers festgestellt (Medianwerte bis über 100 µg/l, Bayerisches GLA 2003).

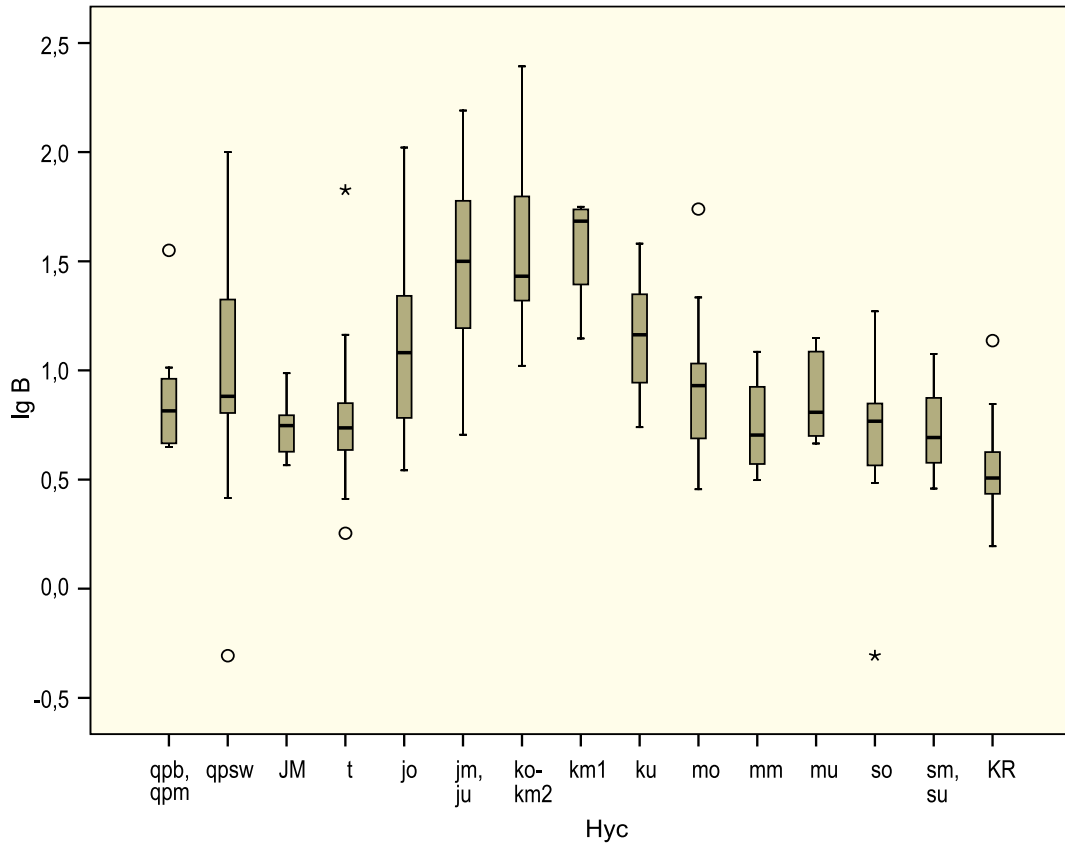


Abb. 4.5.2.12-1: Boxplots für Bor; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.12-1: Percentilwerte für Bor für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 2.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	4,45	4,46	6,52	33,0	35,5
Hyc 2	qpsw	31	1,76	4,23	7,60	69,8	82,8
Hyc 3	JM	10	3,68	3,69	5,59	9,61	9,71
Hyc 4	t	25	2,03	3,35	5,45	11,5	51,3
Hyc 5	jo	28	3,60	3,99	12,2	34,7	81,5
Hyc 6	jm, ju	16	5,08	7,55	31,7	133	155
Hyc 7	ko – km2	25	10,7	11,0	27,0	145	228
Hyc 8	km1	4	14,0	14,0	48,5	56,2	56,2
Hyc 9	ku	7	5,49	5,49	14,6	38,1	38,1
Hyc 10	mo	18	2,85	3,20	8,51	24,9	54,8
Hyc 11	mm	4	3,14	3,14	5,10	12,2	12,2
Hyc 12	mu	8	4,62	4,62	6,49	14,1	14,1
Hyc 13	so	15	< 0,985	2,03	5,85	12,0	18,6
Hyc 14	sm, su	24	2,91	3,31	4,93	11,5	11,9
Hyc 15	KR	25	1,65	1,87	3,21	6,15	11,7
Alle Einheiten		250	2,76	3,36	7,14	52,5	68,1

#### 4.5.2.13 Ba (Barium)

Der Anteil von Barium am Aufbau der Erdkruste beträgt etwa 0,04 – 0,05 %. In magmatischen Gesteinen (Bariumgehalt im Mittel 2,6 mg/kg) enthalten K-Feldspäte am meisten Barium, da das Bariumatom wegen seiner nahezu identischen Größe das Kaliumatom im Kristallgitter sehr gut ersetzen kann. Höhere Bariumgehalte wurden für Sedimentgesteine ermittelt, für Tiefseetone im Mittel 750 mg/kg, für Sandsteine und Grauwacken je nach Feldspatgehalt 5 – 900 mg/kg und für Karbonate 1 – 10000 mg/kg, im Mittel 90 mg/kg (DVWK 1998). Wichtigstes Bariummineral ist der Baryt (Schwerspat, Bariumsulfat).

Barium wird über Fumarolen sowie vulkanischen Exhalationen in die Atmosphäre emittiert. Die medianen Bariumkonzentrationen betragen in den Niederschlägen in Baden-Württemberg 3,06 µg/l (Freiland) bzw. 8,04 µg/l (Bestand, Kap. 4.5.1).

Neben seinem natürlichen Vorkommen wird Barium vielfältig für industrielle Zwecke eingesetzt. So wird es u. a. in der Glas- und Emaille-Industrie verwendet und findet sich außerdem in Malerfarben, Bohrspülungen, Pflanzenschutz-, Bleich-, Kontrast- und Beizmitteln sowie Füllmitteln von Kunststoffen (DVWK 1998).

Ist Sulfat im Grundwasser vorhanden, wird die Konzentration von Barium durch das Löslichkeitspro-

dukt des schwerlöslichen Baryts limitiert. Lediglich in Grundwässern, in denen das Sulfat reduziert ist, finden sich mit dem besser löslichen Bariumkarbonat (Witherit) als limitierender fester Phase größere Bariumkonzentrationen.

Die in der vorliegenden Untersuchung gemessenen Bariumkonzentrationen reichen bis über 1000 µg/l, die Medianwerte schwanken zwischen 9,87 µg/l (Hyc 5: jo) und 396 µg/l (Hyc 7: ko – km2). Mediane Bariumkonzentrationen über 100 µg/l treten in den Gesteinen des Tertiärs, des Keupers und des Buntsandsteins auf (Hyc 7, 8, 13 und 14; Abb. 4.5.2.13-1, Tab. 4.5.2.13-1, Anl. 13).

Für das Landsmessnetz betrug der Median für alle untersuchten Grundwässer 83 µg/l. Die höchste mediane Konzentration wurde für die Region Höherer Keuper/Keuperbergland festgestellt (Standort Wald: 0,535 mg/l, LfU 2001).

Auch in den Basismessstellen treten die höchsten Konzentrationen in der Grundwasserlandschaft Höherer Keuper, Keuperbergland auf (LfU 1994).

Hohe mediane Bariumkonzentrationen über 100 µg/l finden sich auch in Bayern vor allem in Grundwässern im Keuper, untergeordnet auch im Buntsandstein und Muschelkalk (Bayerisches GLA 2003).

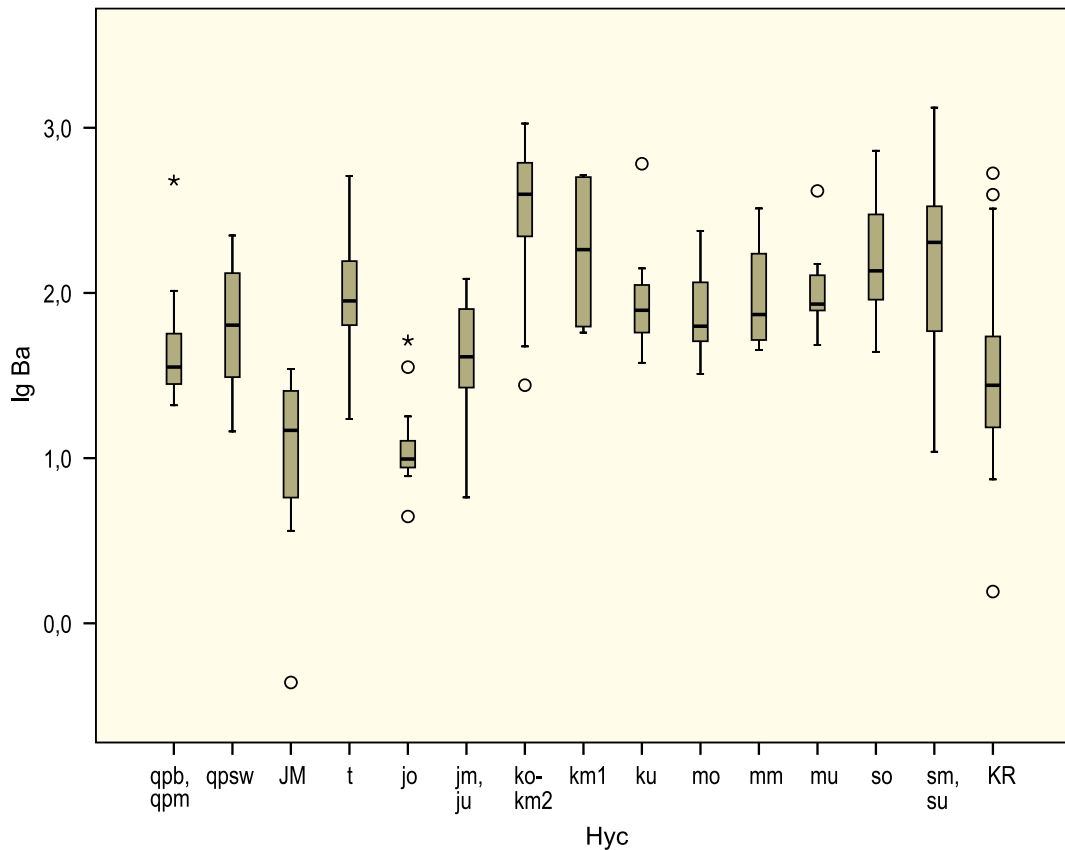


Abb. 4.5.2.13-1: Boxplots für Barium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.13-1: Percentilwerte für Barium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	20,9	21,2	36,2	442	480
Hyc 2	qpsw	31	15,0	24,2	63,9	167	217
Hyc 3	JM	10	0,44	0,76	14,8	34,6	34,6
Hyc 4	t	25	18,5	29,9	89,5	316	468
Hyc 5	jo	28	5,94	7,83	9,87	19,7	44,4
Hyc 6	jm, ju	16	5,78	10,7	41,0	121	122
Hyc 7	ko – km2	25	33,6	52,1	396	980	1060
Hyc 8	km1	4	57,5	57,5	279	517	517
Hyc 9	ku	7	37,8	37,8	78,5	606	606
Hyc 10	mo	18	32,3	40,0	63,1	192	238
Hyc 11	mm	4	45,3	45,3	75,8	325	325
Hyc 12	mu	8	48,5	48,5	85,8	415	415
Hyc 13	so	15	44,1	48,5	136	621	727
Hyc 14	sm, su	24	16,3	38,8	203	883	1270
Hyc 15	KR	25	3,32	9,98	27,6	352	490
Alle Einheiten		250	8,52	12,0	62,0	443	610

#### 4.5.2.14 Be (Beryllium)

Der Anteil von Beryllium am Aufbau der Erdkruste wird auf rd. 2,6 mg/kg geschätzt. In Basalten ist Beryllium mit etwa 0,4 mg/kg, in Graniten zwischen 1 und 150 mg/kg überwiegend in den dunklen Bestandteilen und im Muskovit enthalten. Daneben ist Beryllium in Steinkohle deutlich angereichert (5 – 60 mg/kg, DVWK 1998).

Im Niederschlag kommt Beryllium nur in Spuren vor. In Baden-Württemberg liegt die Berylliumkonzentration im Niederschlag in 91,9 % aller untersuchter Proben (Freiland) bzw. 88,5 % (Bestand) unter der Bestimmungsgrenze. Maximal wurden 0,025 µg/l analysiert (Kap. 4.5.1).

In den oberirdischen Gewässern Baden-Württembergs wurden sehr geringe Berylliumkonzentrationen gemessen, in den Jahren 1971 – 1974 im Bodensee sowie im Rhein unter 0,2 µg/l (DFG 1982).

Im gering mineralisierten oberflächennahen Grundwässern kommt Beryllium in der Regel ebenfalls nur in sehr niedrigen Konzentrationen vor. Nur wenn der pH-Wert 6,5 unterschreitet, steigt die Berylliumkonzentration stark an. Beryllium wird deshalb auch zu den Versauerungselementen gerechnet. Wegen der

geringen Löslichkeit können die Oxide und Hydroxide als Konzentrationsbegrenzende Phasen wirken (DVWK 1998).

Die pH-Wert-Abhängigkeit der Berylliumkonzentrationen spiegelt sich in den Ergebnissen der für Baden-Württemberg durchgeführten Untersuchungen wider. Während die neutralen bis schwach basischen Grundwässer in den karbonathaltigen hydrogeochemischen Einheiten Berylliumkonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze aufweisen, konnte Beryllium in den sauren Grundwässern der karbonatarmen bzw. -freien hydrogeochemischen Einheiten (Hyc 13 – 15: so; sm, su; KR) in mehr als 50 % der Proben quantitativ nachgewiesen werden. Die Medianwerte variieren hier zwischen 0,032 µg/l und 0,422 µg/l (Abb. 4.5.2.14-1, Tab. 4.5.2.14-1, Anl. 14).

Im Rahmen der Untersuchungen des Landesmessnetzes (LfU 2001) wurde Beryllium nicht analysiert.

In den Grundwässern Bayerns kommt Beryllium in vergleichbaren Konzentrationen vor, ebenfalls in erhöhter Konzentration im Kristallin und Buntsandstein (Bayerisches GLA 2003).

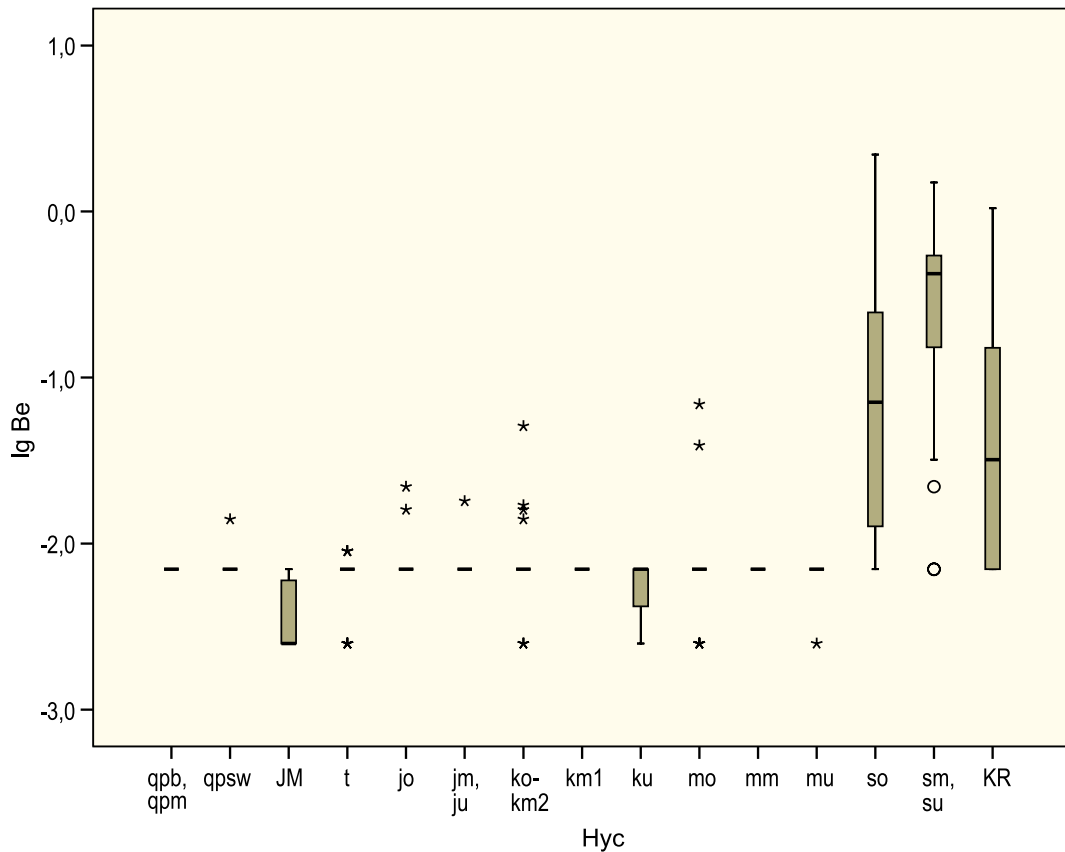


Abb. 4.5.2.14-1: Boxplots für Beryllium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.14-1: Percentilwerte für Beryllium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 183.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014
Hyc 2	qpsw	30	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014	0,010
Hyc 3	JM	10	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,007	0,007
Hyc 4	t	25	< 0,005	< 0,005	< 0,014	0,008	0,009
Hyc 5	jo	28	< 0,005	< 0,014	< 0,014	< 0,014	0,019
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,005	< 0,005	< 0,014	0,005	0,018
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,005	< 0,010	< 0,014	0,016	0,041
Hyc 8	km1	4	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014
Hyc 9	ku	7	< 0,005	< 0,005	< 0,014	< 0,014	< 0,014
Hyc 10	mo	18	< 0,005	< 0,005	< 0,014	0,042	0,069
Hyc 11	mm	4	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014	< 0,014
Hyc 12	mu	8	< 0,005	< 0,005	< 0,014	< 0,014	< 0,014
Hyc 13	so	15	< 0,014	< 0,014	0,071	1,21	2,20
Hyc 14	sm, su	24	< 0,014	0,011	0,422	0,709	1,33
Hyc 15	KR	25	< 0,014	< 0,014	0,032	0,530	1,03
Alle Einheiten		249	< 0,005	< 0,014	< 0,014	0,202	0,528

#### 4.5.2.15 Bi (Wismut)

Wismut gelangt zu einem großen Teil durch anthropogene Emissionen in die Atmosphäre (MATTHESS 1994). Die Wismutkonzentrationen liegen in den Niederschlägen in Baden-Württemberg in 19,4 % aller Proben (Freiland) bzw. 11,5 % (Bestand) unter der Bestimmungsgrenze. Die Medianwerte betragen 0,003 µg/l (Freiland) und 0,013 µg/l (Bestand). Maximal wurden im Untersuchungszeitraum 0,054 µg/l gemessen (Kap. 4.5.1).

Auch im Grundwasser kommt Wismut nur in sehr geringen Konzentrationen vor, einerseits bedingt durch die geringe Löslichkeit der Wismutminerale, andererseits durch die Tendenz, an Kolloidteilchen von Eisen-, Mangan- und Aluminiumhydroxiden sorbiert und mitgefällt zu werden (MATTHESS 1994).

In der vorliegenden Studie konnte Wismut in 122 Proben nicht quantitativ nachgewiesen werden. In den übrigen Proben liegen die Konzentrationen meist nur unbedeutend über der Bestimmungsgrenze (Abb. 4.5.2.15-1, Tab. 4.5.2.15-1). Einzige Ausnahme ist mit 0,155 µg/l die Wismutkonzentration einer Quelfassung im Kristallin (Anl. 15).

In den Untersuchungen der LUBW wurde Wismut nicht analysiert (LfU 2001).

In den Grundwässern Bayerns liegen 75 % aller Analysewerte unter der Bestimmungsgrenze von 0,008 µg/l. Hydrogeologische Einheit mit tendenziell höheren Wismutkonzentrationen ist hier der karbonatische Muschelkalk (Bayerisches GLA 2003).



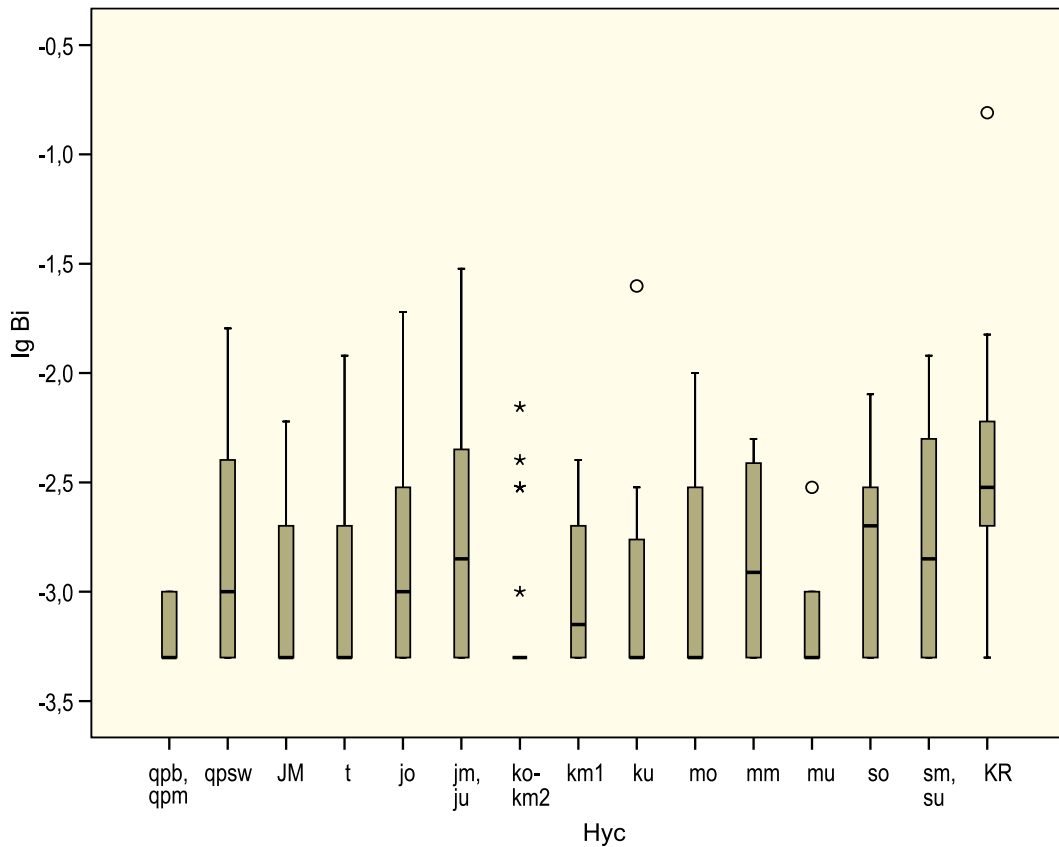


Abb. 4.5.2.15-1: Boxplots für Wismut; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.15-1: Percentilwerte für Wismut für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 122.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001
Hyc 2	qpsw	31	< 0,001	< 0,001	0,001	0,009	0,015
Hyc 3	JM	10	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,006	0,006
Hyc 4	t	25	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,006	0,011
Hyc 5	jo	28	< 0,001	< 0,001	0,001	0,008	0,015
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,001	< 0,001	0,002	0,017	0,030
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,006
Hyc 8	km1	4	< 0,001	< 0,001	0,001	0,004	0,004
Hyc 9	ku	7	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,025	0,025
Hyc 10	mo	18	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,010	0,010
Hyc 11	mm	4	< 0,001	< 0,001	0,002	0,005	0,005
Hyc 12	mu	8	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003	0,003
Hyc 13	so	15	< 0,001	< 0,001	0,002	0,007	0,008
Hyc 14	sm, su	24	< 0,001	< 0,001	0,002	0,010	0,012
Hyc 15	KR	25	< 0,001	< 0,001	0,003	0,014	0,113
Alle Einheiten		250	< 0,001	< 0,001	0,001	0,007	0,010

#### 4.5.2.16 C (Kohlenstoff)

Kohlenstoff kommt in der Atmosphäre und in Bodengasen hauptsächlich in Form von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ), im Grundwasser als Kohlensäure sowie im Gestein in Form von Karbonaten vor. Organischer Kohlenstoff findet sich besonders in Gesteinen, reich an organischem Material (z. B. Braunkohle, Steinkohle).

Kohlendioxid ist als Gas mit 0,0335 Vol.-% Bestandteil der Atmosphäre (DVWK 1996). Es entsteht beim Abbau von Biomasse durch die Aktivität von Mikroorganismen und höheren Lebewesen, gelangt aber auch abiotisch, z. B. durch vulkanische Exhalationen, in die Atmosphäre. Angereichert wird es außerdem anthropogen durch die Verbrennung fossiler Energieträger (Kohle, Erdöl, Erdgas). Wichtige  $\text{CO}_2$ -Senken sind das Wachstum von Pflanzen und die Bildung karbonathaltiger Gesteine.

Im Niederschlag löst sich Kohlendioxid entsprechend dem in der Atmosphäre herrschenden  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-3,5}$  atm bei 1 atm Gesamtdruck). Das  $\text{CO}_2$ -Gas ist überwiegend physikalisch und nur zu einem geringen Anteil chemisch gelöst (PAGENKOPF 1978). Der aus diesem Prozess resultierende pH-Wert des Niederschlags beträgt  $\text{pH} = 5,6$  (DVWK 1996).

Während im Niederschlag und in den oberirdischen Gewässern für die Konzentration von  $\text{CO}_2$  der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Atmosphäre maßgebend ist, ist dies in der ungesättigten Zone der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Bodenluft. Dieser ist typischerweise deutlich größer ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  atm, FREEZE & CHERRY 1979) und die Konzentration des im Sickerwasser gelösten  $P_{\text{CO}_2 \text{ frei}}$  steigt entsprechend an. In der ungesättigten Zone werden die Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  frei und  $\text{HCO}_3^-$ , der bei den üblichen pH-Werten dominierenden Spezies, durch das offene System Bodenluft-Wasser-Gestein bestimmt. Wichtigste Verwitterungsreaktion ist die Karbonatlösung, die über ein quasistationäres Gleichgewicht die Konzentrationen der beteiligten Kohlenstoffspezies kontrolliert (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht). Im Gegensatz zu diesen Bedingungen eines offenen Systems herrschen im Grundwasserraum in der Regel die Bedingungen eines geschlossenen Systems (Wasser-Gestein).

Die medianen Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  frei bewegen sich in den karbonathaltigen hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg zwischen 20 und 35 mg/l. In den karbonatfreien Einheiten (Hyc 14: sm, su; Hyc 15: KR) betragen sie etwa 10 mg/l (Abb. 4.5.2.16-1, Tab. 4.5.2.16-1).

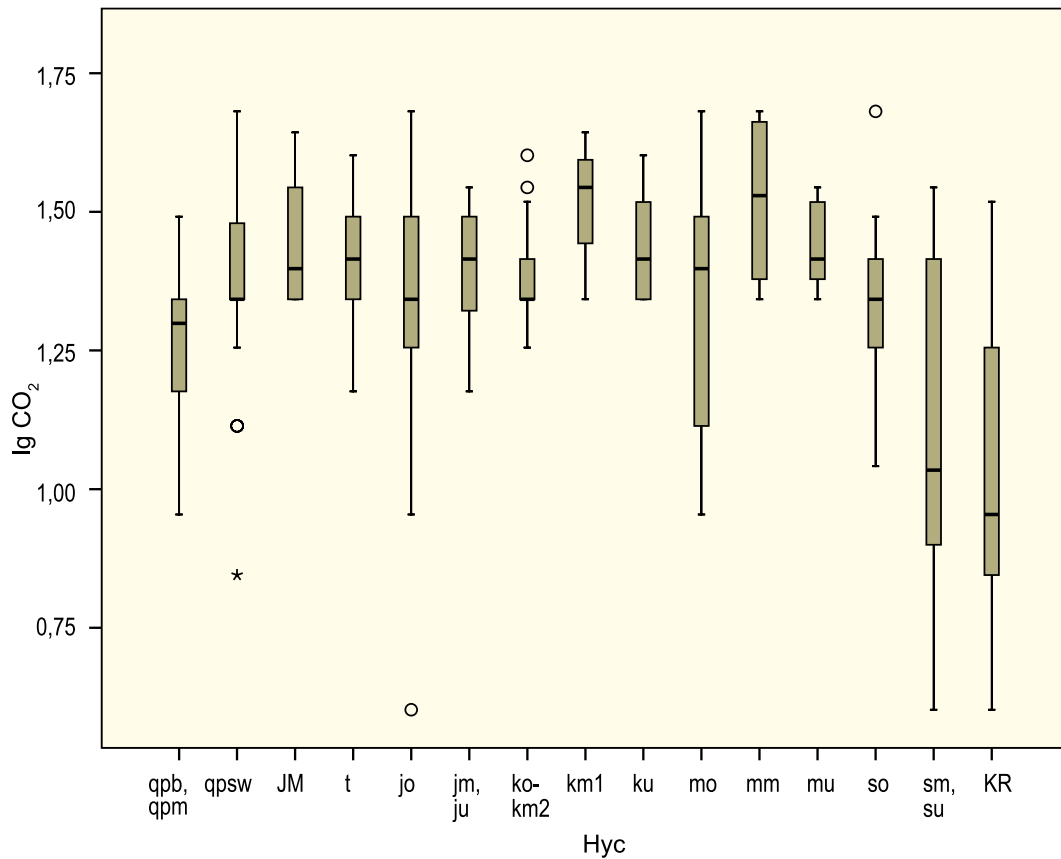


Abb. 4.5.2.16-1: Boxplots für freies Kohlendioxid; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.16-1: Percentilwerte für freies Kohlendioxid für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit (Hyc 500)		n	Percentilwert (mg/l)				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	9	9	20	31	31
Hyc 2	qpsw	31	11	13	22	43	48
Hyc 3	JM	10	22	22	25	44	44
Hyc 4	t	25	17	22	26	35	39
Hyc 5	jo	28	6	13	22	35	46
Hyc 6	jm, ju	16	15	17	26	34	35
Hyc 7	ko – km2	25	18	18	22	34	39
Hyc 8	km1	4	22	22	35	44	44
Hyc 9	ku	7	22	22	26	40	40
Hyc 10	mo	18	9,0	9,0	25	41	48
Hyc 11	mm	4	22	22	35	48	48
Hyc 12	mu	8	22	22	26	35	35
Hyc 13	so	15	11	12	22	38	48
Hyc 14	sm, su	24	4	4	11	29	34
Hyc 15	KR	25	4	4	9	27	32
Alle Einheiten		250	7	9	22	35	40



Für Hydrogenkarbonat liegen die medianen Konzentrationen in den karbonathaltigen hydrogeochemischen Einheiten etwa zwischen 300 und 400 mg/l, teilweise auch geringfügig höher.

Deutlich niedrigere mediane Konzentrationen von etwa 90 mg/l bzw. 20 – 30 mg/l finden sich in der karbonatarmen Einheit Hyc 13 (so) bzw. in den karbonatfreien Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 5 (KR, Abb. 4.5.2.16-2, Tab. 4.5.2.16-2).

Ähnliche Konzentrationen wie in Baden-Württemberg wurden in den Grundwässern Bayerns festgestellt. Tendenziell wurden auch hier die geringeren Konzentrationen von CO<sub>2</sub>frei und Hydrogenkarbonat in den karbonatfreien Gesteinen gemessen (Bayerisches GLA 2003).

In den Untersuchungen der LUBW sind CO<sub>2</sub>frei- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen nicht explizit aufgeführt (LfU 2001; vgl. Säure-/Basekapazität, Kap. 4.5.2.7).

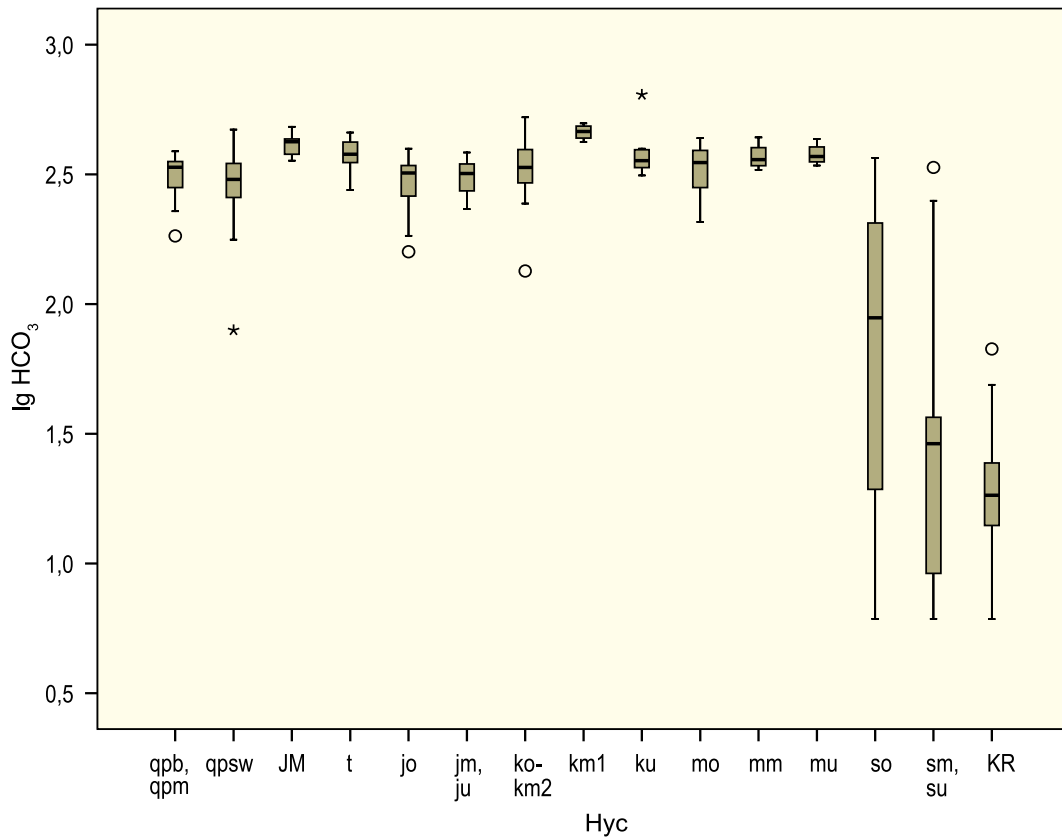


Abb. 4.5.2.16-2: Boxplots für Hydrogenkarbonat; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.16-2: Percentilwerte für Hydrogenkarbonat für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	183	188	337	387	388
Hyc 2	qpsw	31	138	193	302	388	437
Hyc 3	JM	10	357	359	423	479	482
Hyc 4	t	25	280	299	378	437	453
Hyc 5	jo	28	170	214	320	352	380
Hyc 6	jm, ju	16	232	236	319	380	384
Hyc 7	ko – km2	25	167	251	336	439	508
Hyc 8	km1	4	421	421	462	497	497
Hyc 9	ku	7	313	313	357	641	641
Hyc 10	mo	18	207	238	351	431	436
Hyc 11	mm	4	329	329	360	439	439
Hyc 12	mu	8	342	342	371	433	433
Hyc 13	so	15	6,11	7,93	88,5	359	366
Hyc 14	sm, su	24	6,26	6,71	29,0	162	315
Hyc 15	KR	25	6,10	7,93	18,3	46,9	61,6
Alle Einheiten		250	9,15	18,3	317	420	437

#### 4.5.2.17 Ca (Calcium)

Calcium steht mit 3,5 Gew.-% an fünfter Stelle der häufigsten Elemente der Erdkruste. Es kommt in einer Vielzahl von gesteinsbildenden Mineralien vor. In magmatischen Gesteinen findet sich Calcium u. a. im Plagioklas, Pyroxen und Amphibol. In sedimentären Gesteinen dominieren Karbonate (Calzit, Dolomit), daneben tritt Calcium in Sulfaten (Anhydrit, Gips), Oxiden, Hydroxiden, Phosphaten und Fluoriden auf. Weitere Calciumminerale sind in DVWK (1996) verzeichnet.

Calcium gelangt natürlich als calzitischer Staub oder künstlich als industrielle Emission in die Atmosphäre. Die mediane Calciumkonzentration im Niederschlag Baden-Württembergs liegt bei 0,34 mg/l (Freiland) und 1,11 mg/l (Bestand, Kap. 4.5.1).

Calcium im Grundwasser stammt überwiegend aus der Gesteinsverwitterung, in karbonathaltigen Gesteinen im Wesentlichen aus der Lösung von Calcit und Dolomit. Da die Karbonatlösung vergleichsweise schnell abläuft, stellen sich bereits nach kurzen Fließstrecken quasi-stationäre Bedingungen ein, häufig schon in der ungesättigten Zone, und die Calciumkonzentration wird durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt. Die Löslichkeit der Karbonate im Untergrund steigt mit dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Bodenluft an, der zwischen zehnfach und hundertfach größer ist als der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Atmosphäre (Kap. 4.5.2.16). Noch höhere Löslichkeiten für Karbonate finden sich in Gebieten mit aufsteigendem vulkanogenem  $\text{CO}_2$ . Eine weitere wichtige geogene Calciumquelle ist die Lösung von Gips und Anhydrit. Für ein mit Gips im Gleichgewicht stehendes Wasser wird eine Sättigungskonzentration für Calcium von 600 mg/l angegeben, die mit zunehmender Ionenstärke noch ansteigen kann (DVWK

1996). Schließlich kann Calcium durch die Verwitterung calciumhaltiger Feldspäte (u. a. Anorthit) ins Grundwasser gelangen.

Ein nicht unwesentlicher Anteil des Calciums im Grundwasser kann außerdem aus anthropogenen Quellen (insbesondere Düngung) stammen.

In den karbonathaltigen hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg (Hyc 1 – Hyc 12) liegen die medianen Calciumkonzentrationen zwischen 70 – 120 mg/l, in der karbonatarmen Einheit Hyc 13 (so) bei 25 mg/l und in den karbonatfreien Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) bei 9 bzw. 5 mg/l (Abb. 4.5.2.17-1, Tab. 4.5.2.17-1). Die Einheiten Hyc 8 (km1) und Hyc 11 (mm), in denen Gips- und Anhydrit gesteinsbildend vorkommen, enthalten keine signifikant größeren Calciumkonzentrationen – ein Zeichen dafür, dass die leicht löslichen Minerale Gips und Anhydrit oberflächennah überwiegend bereits ausgelaugt sind (Anl. 16).

Die Untersuchungen der LUBW am Landesmessnetz ergaben für die Regionen mit karbonathaltigen Gesteinen mediane Calciumkonzentrationen von etwa 100 – 125 mg/l (Standort Wald), für die Region mit karbonatarmen bzw. -freien Gesteinen (Standort Wald: Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald) von 7,5 mg/l (LfU 2001, vgl. auch LfU 1994).

Die Untersuchungen in Bayern lieferten niedrige mediane Calciumkonzentrationen für Grundwässer aus Kristallin (25 mg/l) und Buntsandstein (15 mg/l), besonders hohe Werte für tiefe Grundwässer aus den salinaren Einheiten Muschelkalk und Keuper (um 200 mg/l, Bayerisches GLA 2003).

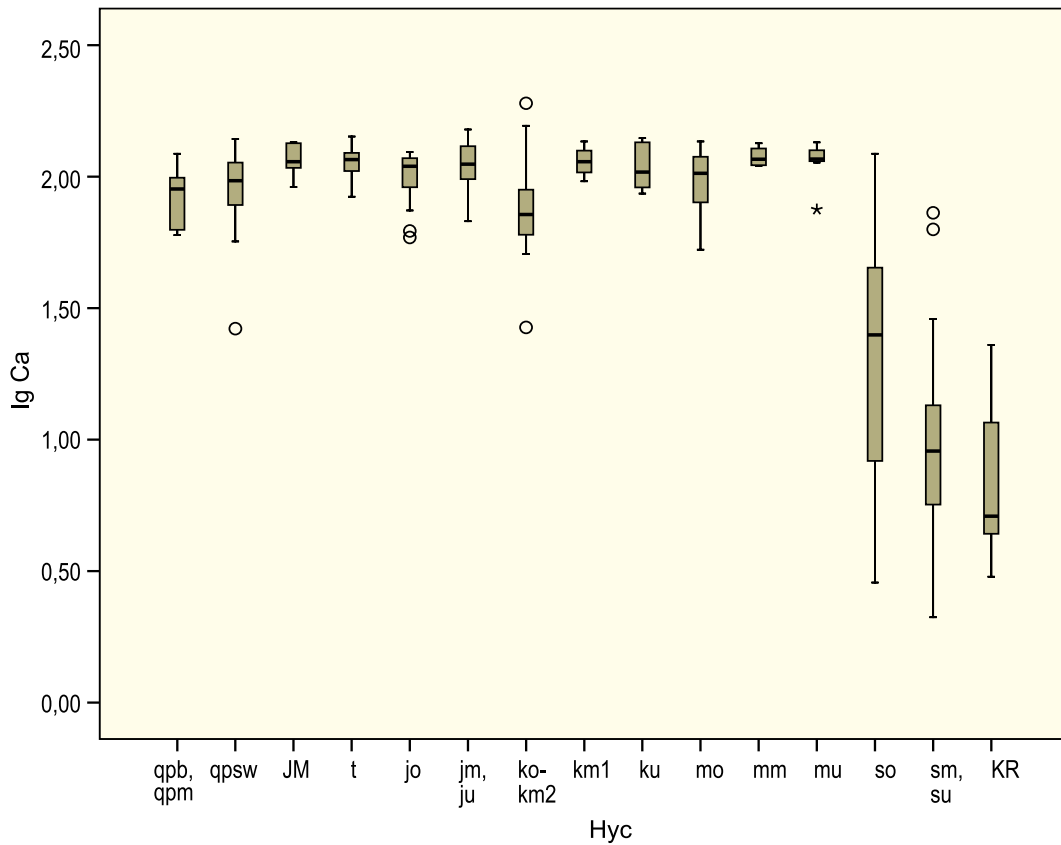


Abb. 4.5.2.17-1: Boxplots für Calcium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.17-1: Kennzahlen für den hydrochemischen Parameter Calcium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit HyC 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	59,9	59,9	89,7	120	122
Hyc 2	qpsw	31	44,6	66,9	96,5	128	138
Hyc 3	JM	10	91,2	91,4	114	135	135
Hyc 4	t	25	83,9	84,7	116	141	142
Hyc 5	jo	28	60,2	73,1	110	121	124
Hyc 6	jm, ju	16	67,7	77,2	112	150	151
Hyc 7	ko – km2	25	33,9	50,9	71,7	128	180
Hyc 8	km1	4	96,0	96,0	114	136	136
Hyc 9	ku	7	86,2	86,2	104	140	140
Hyc 10	mo	18	52,7	53,6	103	132	136
Hyc 11	mm	4	110	110	117	134	134
Hyc 12	mu	8	75,0	75,0	117	135	135
Hyc 13	so	15	2,86	4,52	25,0	118	122
Hyc 14	sm, su	24	2,26	3,13	9,04	45,9	70,4
Hyc 15	KR	25	3,16	3,55	5,11	15,7	20,8
Alle Einheiten		250	4,41	6,29	92,2	130	137

#### 4.5.2.18 Cd (Cadmium)

Cadmium ist in der Erdkruste nur mit einem sehr geringen Anteil von  $3 \cdot 10^{-5} \%$  vertreten. Neben Cadmiumhaltigen Mineralien kann Cadmium andere Elemente, besonders Zink, im Kristallgitter ersetzen. Während für Magmatite und Tongesteine Gehalte um 0,2 mg/kg angegeben werden, sind die Konzentrationen in Kalk- und Sandsteinen deutlich geringer (mittlere Werte 0,0476 mg/kg bzw. 0,0199 mg/kg, DVWK 1998). Nennenswerte Cadmiumkonzentrationen kommen dementsprechend nur im Zusammenhang mit Zinkerzen vor.

In der Atmosphäre ist die Cadmiumkonzentration im Allgemeinen sehr gering. Im Niederschlag von Baden-Württemberg betragen die medianen Cadmiumkonzentrationen 0,037 µg/l (Freiland) sowie 0,062 µg/l (Bestand, Kap. 4.5.1).

Im Sicker- und Grundwasser ist die Cadmiumkonzentration stark von den herrschenden Eh- und pH-Bedingungen abhängig. Eine erhöhte Cd-Mobilität wurde bei oxidierenden Verhältnissen sowie neutralen bis basischen pH-Werten festgestellt (DVWK 1998).

Bei einer großen Anzahl der untersuchten Grundwässer liegt die Cadmiumkonzentration unter der Bestimmungsgrenze von 0,009 µg/l bzw. nur geringfügig darüber. In einer Probe aus dem Oberen Buntsandstein wurde die maximale Konzentration von 21,9 µg/l gemessen (Abb. 4.5.2.18-1, Tab. 4.5.2.18-1, Anl. 17).

Auch bei der Untersuchung des Landesmessnetzes Baden-Württemberg durch die LUBW konnte lediglich in 590 von 2790 Proben Cadmium quantitativ nachgewiesen werden. Einzig in der Region Höherer Keuper/Keuperbergland (Standort Wald) lag der Medianwert mit 0,00010 mg/l über der Bestimmungsgrenze (LfU 2001).

Die Untersuchungen in Bayern liefern für die hydrogeologischen Großräume Grundgebirge und Vulkanite sowie Schichtstufenland und Bruchschollenland mediane Cadmiumkonzentrationen von 0,01 µg/l oder geringfügig darüber. Eine Ausnahme bilden die Grundwässer aus dem mittleren salinaren Keuper, für die der Median 0,048 µg/l beträgt (Bayrisches GLA 2003).



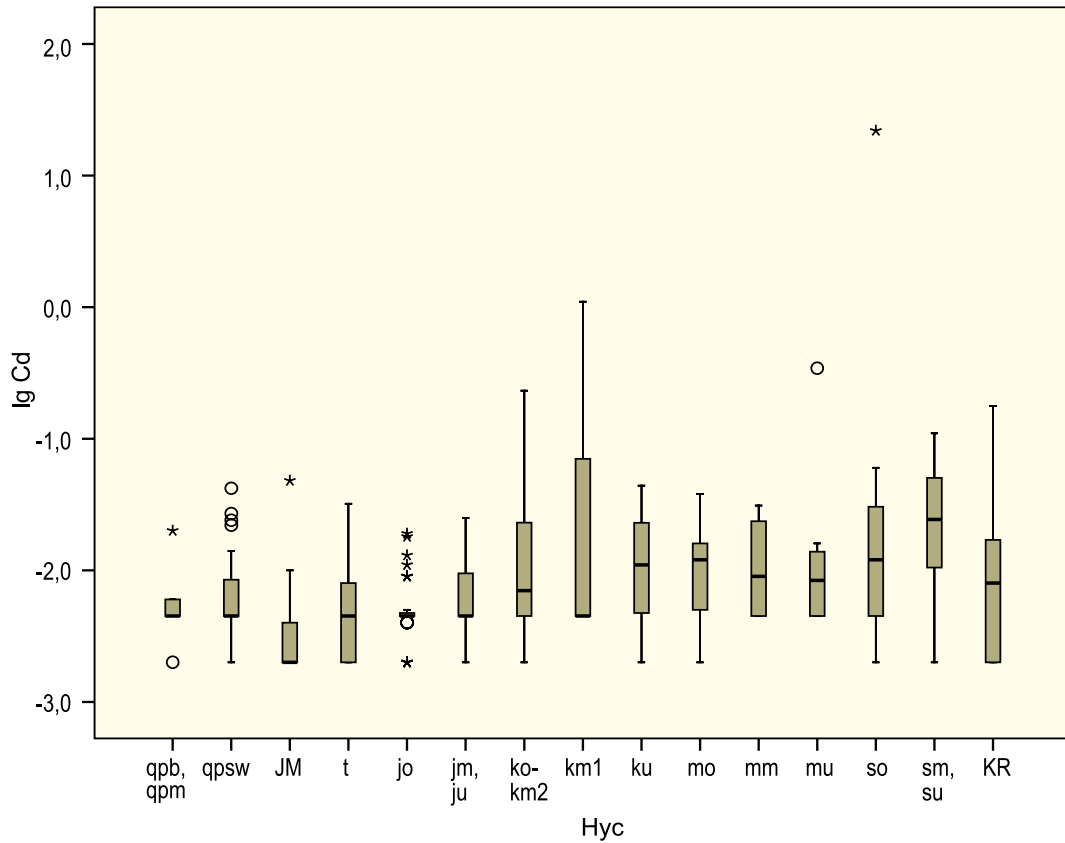


Abb. 4.5.2.18-1: Boxplots für Cadmium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.18-1: Percentilwerte für Cadmium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 114.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,004	< 0,005	< 0,009	0,019	0,020
Hyc 2	qpsw	31	< 0,004	< 0,005	< 0,009	0,024	0,033
Hyc 3	JM	10	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,044	0,048
Hyc 4	t	25	< 0,004	< 0,004	< 0,009	0,011	0,026
Hyc 5	jo	28	< 0,004	< 0,004	< 0,009	0,014	0,019
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,004	< 0,004	< 0,009	0,019	0,025
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,0055	< 0,009	0,007	0,157	0,212
Hyc 8	km1	4	< 0,009	< 0,009	< 0,009	1,10	1,10
Hyc 9	ku	7	< 0,004	< 0,004	0,011	0,044	0,044
Hyc 10	mo	18	< 0,004	< 0,004	0,012	0,024	0,038
Hyc 11	mm	4	< 0,009	< 0,009	0,009	0,031	0,031
Hyc 12	mu	8	< 0,009	< 0,009	0,009	0,343	0,343
Hyc 13	so	15	< 0,004	< 0,004	0,012	8,80	21,9
Hyc 14	sm, su	24	< 0,004	< 0,007	0,025	0,104	0,110
Hyc 15	KR	25	< 0,004	< 0,004	0,008	0,060	0,143
Alle Einheiten		250	< 0,004	< 0,004	0,005	0,042	0,065

#### 4.5.2.19 Ce (Cer)

Für den Niederschlag Baden-Württembergs wurden für Cer mediane Konzentrationen von 0,002 µg/l bei 40,3 % Werte < Bestimmungsgrenze (Freiland) und 0,020 µg/l bei 7,7 % Werte < Bestimmungsgrenze (Bestand) ermittelt (Kap. 4.5.1).

Im Grundwasser ist Cer wegen der geringen Löslichkeit der Cer-Phosphate und -Hydroxide sowie seiner Neigung zur Adsorption an festen Bestandteilen nur wenig mobil. Eine gewisse Löslichkeit ergibt sich durch die Bildung von Cer-Hydrogenkarbonat-Komplexen (MATTHESS 1994).

Für das oberflächennahe Grundwasser in Baden-Württemberg ergaben die Untersuchungen bei 59 Analysewerten < Bestimmungsgrenze überwiegend unspezifische Ergebnisse nahe der Bestimmungsgrenze.

Leicht erhöhte Werte wurden lediglich für den Buntsandstein festgestellt (Medianwerte Hyc 13 (so): 0,018 µg/l, Hyc 14 (sm, su): 0,029 µg/l, Abb. 4.5.2.19-1, Tab. 4.5.2.19-1). Die höchste Konzentration wurde mit 1,16 µg/l für ein Quellwasser aus dem Oberen Buntsandstein analysiert (Anl. 18).

In den Grundwässern von Bayern wurden ebenfalls leicht erhöhte Cerkonzentrationen im Buntsandstein, daneben noch im sauren bis intermediären Kristallin festgestellt. Die Werte liegen auch hier in der Größenordnung von 0,01 µg/l oder geringfügig darüber (Bayerisches GLA 2003).

Im Rahmen der Untersuchung des Landesmessnetzes (LfU 2001) wurde Cer nicht analysiert.

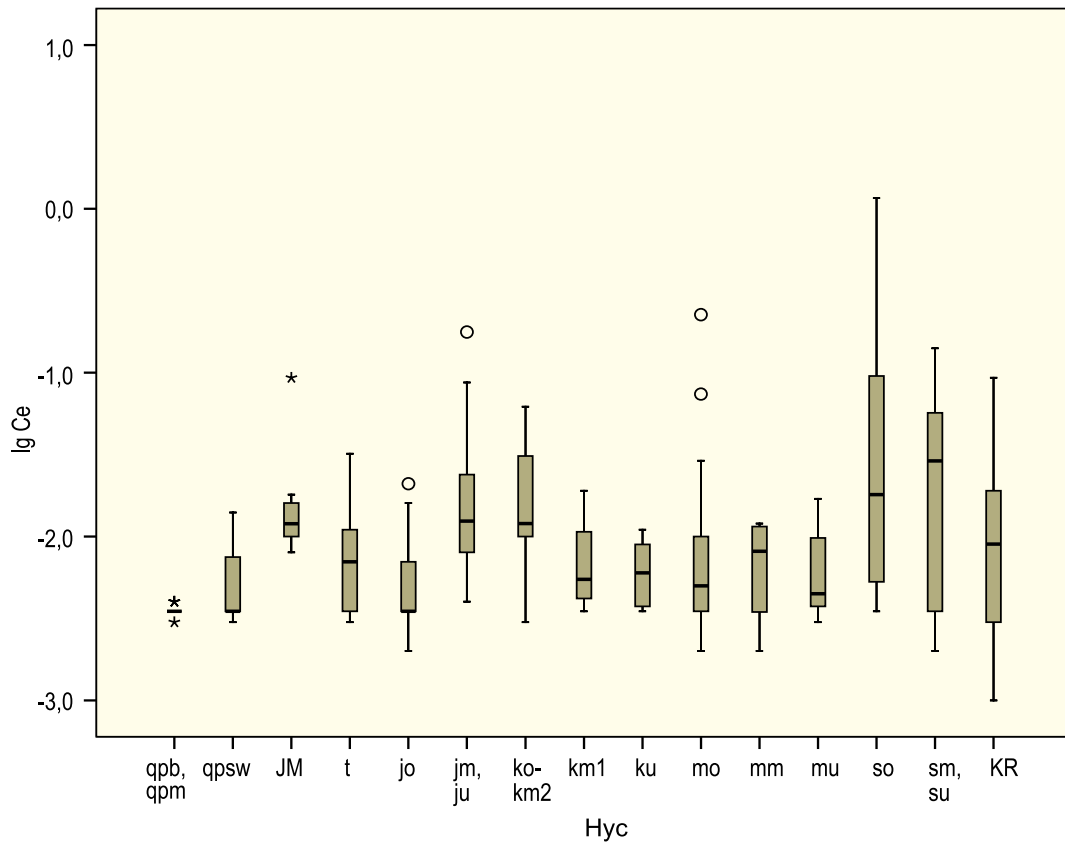


Abb. 4.5.2.19-1: Boxplots für Cer; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.19-1: Percentilwerte für Cer für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 59.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007	< 0,007
Hyc 2	qpsw	31	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,012	0,013
Hyc 3	JM	10	0,008	0,008	0,012	0,086	0,093
Hyc 4	t	25	< 0,007	< 0,007	0,007	0,021	0,029
Hyc 5	jo	28	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,016	0,019
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,007	< 0,007	0,013	0,114	0,177
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,007	< 0,007	0,012	0,047	0,058
Hyc 8	km1	4	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,019	0,019
Hyc 9	ku	7	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,011	0,011
Hyc 10	mo	18	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,089	0,226
Hyc 11	mm	4	< 0,007	< 0,007	0,009	0,012	0,012
Hyc 12	mu	8	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,017	0,017
Hyc 13	so	15	< 0,007	< 0,007	0,018	0,603	1,16
Hyc 14	sm, su	24	< 0,007	< 0,007	0,029	0,106	0,138
Hyc 15	KR	25	< 0,007	< 0,007	0,009	0,030	0,075
Alle Einheiten		250	< 0,007	< 0,007	0,007	0,037	0,081

#### 4.5.2.20 Cl (Chlor)

Die Gesamthäufigkeit von Chlor in der Erdkruste beträgt 0,19 Gew.-%, wovon rd. 75 % im Meerwasser als Chlorid gelöst vorliegt (19,4 g/l). Gesteinsbildende Chlorminerale sind Steinsalz, Sylvin, Carnallit und Kainit. Dabei handelt es sich meist um Ausfällungsprodukte des Meerwassers, seltener um Sublimationsprodukte von Vulkanen. Außer in den Halogensalzen findet sich Chlor auch in den Kristallgittern von Phosphaten, Boraten, Sulfaten und Silikaten (DVWK 1996). Im Wasser liegt Chlor als Chlorid vor.

Das Chlor in der Atmosphäre stammt zum überwiegenden Teil aus dem Meer, weshalb sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Chloridkonzentration im Niederschlag und der Entfernung von der Küste ergibt. In küstenfernen Gebieten enthält das Niederschlagswasser etwa 1 mg/l Chlorid (MATTHESS 1994). Im Niederschlag Baden-Württembergs wurden mediane Chloridkonzentrationen von 0,27 mg/l (Freiland) und 1,15 mg/l (Bestand) gemessen (Kap. 4.5.1).

In oberflächennahes Grundwasser wird Chlorid in geringen Mengen mit dem Niederschlag eingetragen. Erhöhte Chloridkonzentrationen resultieren meist aus anthropogenen Quellen (Straßensalzung, Düngung, Abwasser). Ein geogener Beitrag zur Chloridkonzentration durch Lösung von Steinsalz oder Kalisalz ist hingegen oberflächennah in der Regel nicht vorhanden, da die leicht löslichen Chlorsalze in aller Regel bis in größere Tiefen aus-

gelaugt sind. Lediglich dort, wo chloridhaltiges tiefes Grundwasser in oberflächennahe Grundwasserleiter aufsteigt, finden sich höhere geogene Chloridkonzentrationen.

Die in der vorliegenden Studie für die oberflächennahen Grundwässer in Baden-Württemberg ermittelten medianen Chloridkonzentrationen schwanken zwischen 2,1 und 18 mg/l (Abb. 4.5.2.20-1, Tab. 4.5.2.20-1, Anl. 19). Die unterschiedlichen Werte dürften weniger gesteinspezifische Unterschiede als vielmehr die unterschiedlich intensive Nutzung einzelner Gebiete anzeigen (z. B. Schwarzwald (KR): 2,1 mg/l, Gäugebiete (km<sup>1</sup>, ku): 18 bzw. 13 mg/l, vgl. auch Tab. 4.2-1).

Die in der Untersuchung von der LUBW festgestellten medianen Chloridkonzentrationen reichen bis 25,6 g/l (Standort Wald: Quartär, Oberrheingraben); sie sind am niedrigsten in der Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald (Standort Wald: 3,2 mg/l; LfU 2001).

Die Auswertung für die Basismessstellen (LfU 1994) ergab für alle Grundwasserlandschaften mediane Chloridkonzentrationen unter 10 mg/l.

Für die Grundwässer Bayerns wurden überwiegend mediane Chloridkonzentrationen von wenigen mg/l bis etwa 10 mg/l ermittelt. Höhere mediane Konzentrationen bis 70 mg/l wurden für den Muschelkalk und Keuper festgestellt (Bayerisches GLA 2003).

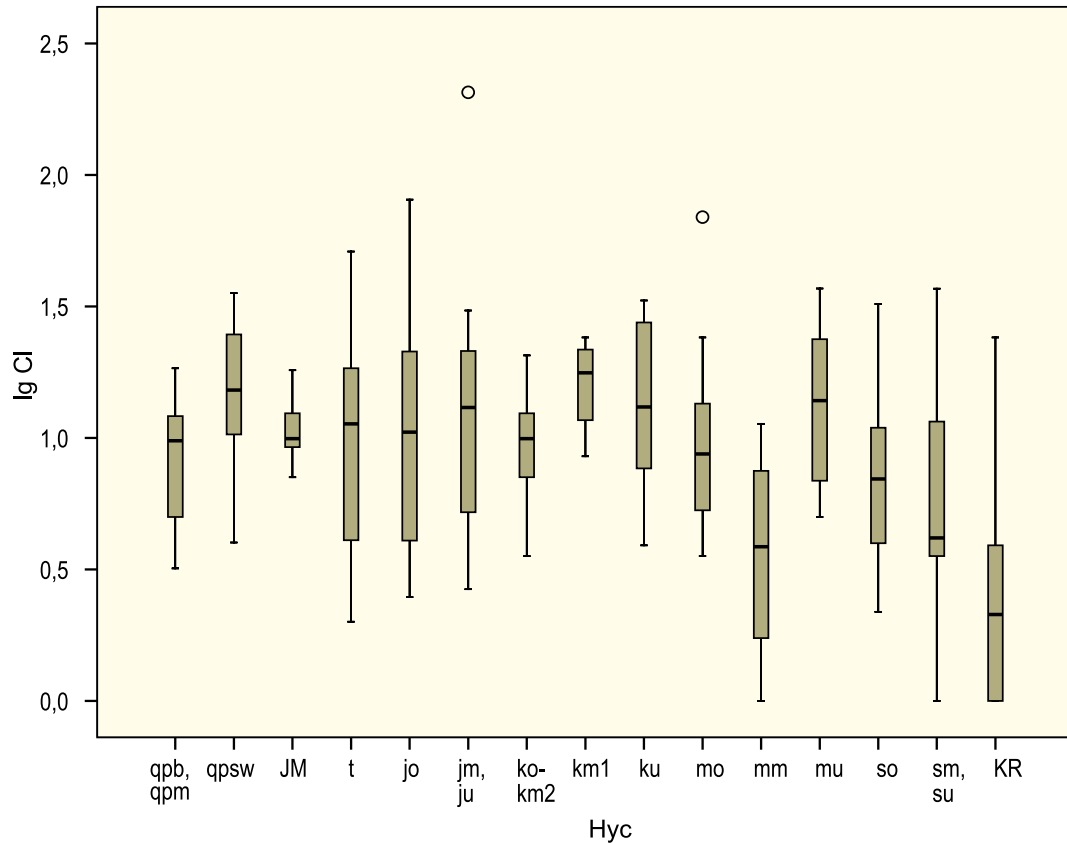


Abb. 4.5.2.20-1: Boxplots für Chlorid; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.20-1: Percentilwerte für Chlorid für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 14.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	3,2	3,3	9,8	18	18
Hyc 2	qpsw	31	5,0	6,2	15	35	35
Hyc 3	JM	10	7,1	7,3	9,9	18	18
Hyc 4	t	25	2,0	2,6	11	43	51
Hyc 5	jo	28	2,5	2,8	11	35	61
Hyc 6	jm, ju	16	2,7	3,5	13	83	206
Hyc 7	ko – km2	25	3,6	4,6	9,9	17	20
Hyc 8	km1	4	8,5	8,5	18	24	24
Hyc 9	ku	7	3,9	3,9	13	33	33
Hyc 10	mo	18	3,6	4,2	8,7	29	69
Hyc 11	mm	4	< 2,0	< 2,0	4,0	11	11
Hyc 12	mu	8	5,0	5,0	14	37	37
Hyc 13	so	15	2,2	2,8	7,0	30	32
Hyc 14	sm, su	24	< 2,0	2,8	4,2	25	36
Hyc 15	KR	25	< 2,0	< 2,0	2,1	11	21
<b>Alle Einheiten</b>		250	< 2,0	2,5	9,1	28	35

#### 4.5.2.21 Co (Kobalt)

Kobalt kommt in der Erdkruste in einer Konzentration von etwa 20 mg/kg vor und zeigt eine nahe chemische Verwandtschaft zu Eisen und Nickel. Kobalt bildet einerseits eigene Erze, findet sich jedoch auch in Nickelerzen, kupferhaltigem Magnetkies und Kupfererzen. Kobalt kommt vor allem in Magmatiten und Tonsteinen vor, in wesentlich geringeren Anteilen in Sandsteinen und Karbonatgesteinen (DVWK 1998).

Kobalt tritt in der Atmosphäre nur in Spuren auf. Für die Niederschläge in Baden-Württemberg wurden mediane Konzentrationen von 0,037 µg/l (Freiland) und 0,080 µg/l (Bestand) festgestellt. Maximal wurden 0,39 µg/l Kobalt gemessen (Kap. 4.5.1).

Die Löslichkeit von Kobalt ist stark pH-Wert-abhängig. Bei pH-Werten unter 5 überwiegt das Kobaltion  $\text{Co}^{2+}$ , das jedoch mit steigendem pH-Wert zunehmend komplexiert wird. Bereits bei pH = 6 sind 90 % des Kobalts an lösliche organische Substanzen gebunden (DVWK 1998). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Kobaltminerale und der hohen Affinität für Sorption sind nur geringe Kobaltkonzentrationen im Grundwasser zu erwarten.

In der vorliegenden Untersuchung liegt die Kobaltkonzentration bei 122 Proben unter der Bestimmungsgrenze von 0,002 µg/l. Die höchsten Medianwerte wurden für die Einheiten Hyc 7 (ko – km2) mit 0,023 µg/l und Hyc 14 (sm, su) mit 0,013 µg/l festgestellt. Insgesamt ist eine große Streuung der Werte zu beobachten, wobei in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 6 (jm, ju) bis Hyc 9 (ku) und Hyc 13 (so) bis Hyc 15 (KR) tendenziell höhere Konzentrationen auftreten (Abb. 4.5.2.21-1, Tab. 4.5.2.21-1, Anl. 20).

In der Untersuchung der LUBW konnte nur in 514 von 2019 Proben Kobalt quantitativ nachgewiesen werden. Ein Medianwert über der Bestimmungsgrenze ergab sich mit 0,0004 mg/l nur für die Region Höherer Keuper/Keuperbergland (Standort Wald). Maximal wurden 0,0082 mg/l Kobalt analysiert (LfU 2001).

Die Kobaltkonzentrationen in bayerischen Grundwässern liegen um 0,1 µg/l oder darunter. Eine Ausnahme bildet der saline Mittlere Keuper mit einem Medianwert von 1,06 µg/l (Bayerisches GLA 2003).

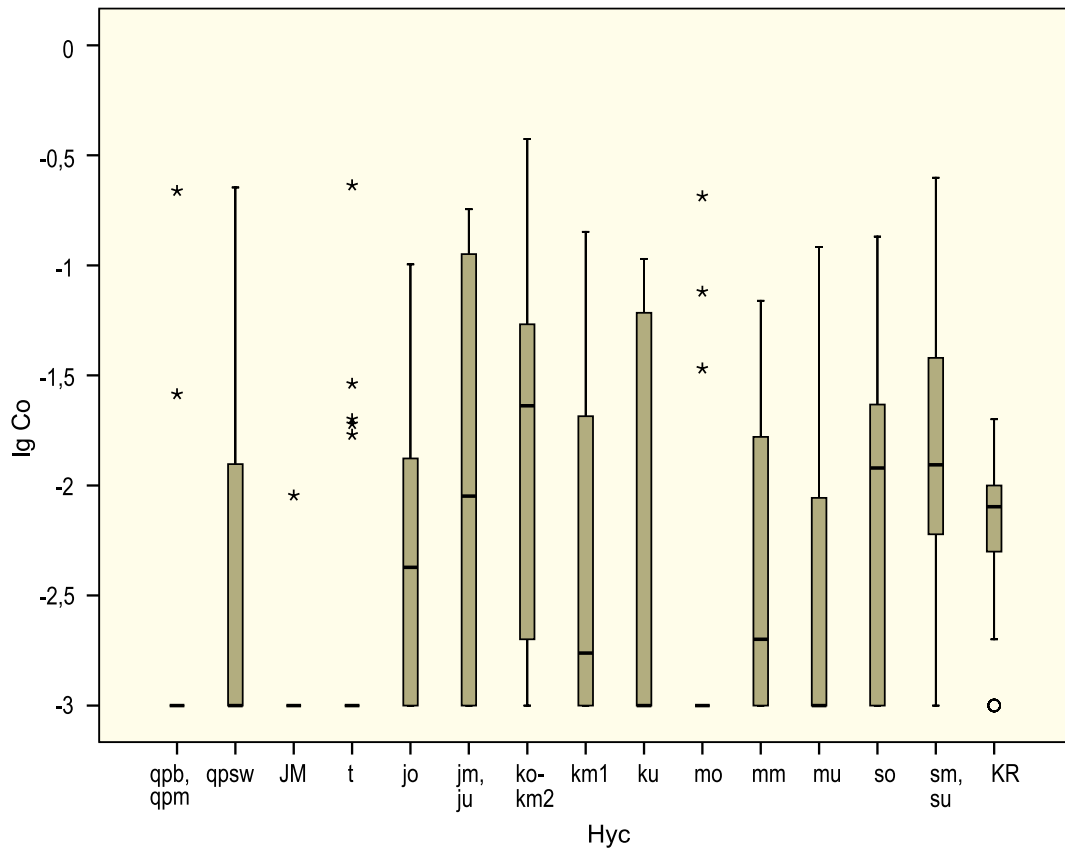


Abb. 4.5.2.21-1: Boxplots für Kobalt; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.21-1: Percentilwerte für Kobalt für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 122.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,199	0,218
Hyc 2	qpsw	31	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,027	0,224
Hyc 3	JM	10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,008	0,009
Hyc 4	t	25	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,024	0,170
Hyc 5	jo	28	< 0,002	< 0,002	0,005	0,050	0,093
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,002	< 0,002	0,009	0,161	0,180
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,002	< 0,002	0,023	0,072	0,285
Hyc 8	km1	4	< 0,002	< 0,002	0,002	0,142	0,142
Hyc 9	ku	7	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,107	0,107
Hyc 10	mo	18	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,089	0,206
Hyc 11	mm	4	< 0,002	< 0,002	0,002	0,069	0,069
Hyc 12	mu	8	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,121	0,121
Hyc 13	so	15	< 0,002	< 0,002	0,012	0,098	0,135
Hyc 14	sm, su	24	< 0,002	< 0,002	0,013	0,115	0,217
Hyc 15	KR	25	< 0,002	< 0,00	0,008	0,015	0,019
Alle Einheiten		250	< 0,002	< 0,002	0,003	0,074	0,125

#### 4.5.2.22 Cr (Chrom)

Chrom kommt natürlich fast ausschließlich in Chromverbindungen vor und besitzt einen Anteil von 0,02 % am Aufbau der Erdkruste. Besonders hohe Gehalte finden sich in Tonsteinen, Magmatiten und Sandsteinen, geringe Gehalte in Karbonatgesteinen und Evaporiten (DVWK 1998).

Für die Chromkonzentration im Niederschlag werden für ländlich geprägte Gebiete  $< 0,2 - 0,26 \mu\text{g/l}$ , für industriell beeinflusste Gebiete  $0,2 - 2,04 \mu\text{g/l}$  angegeben (DVWK 1998). Für den Niederschlag in Baden-Württemberg betragen die medianen Konzentrationen  $0,327 \mu\text{g/l}$  (Freiland) und  $0,468 \mu\text{g/l}$  (Bestand, Kap. 4.5.1).

Im Grundwasser wird die Konzentration von Chrom in starkem Maße durch die Eh/pH-Verhältnisse bestimmt. Bei mittleren pH-Werten dominieren die schwerlöslichen dreiwertigen Chromverbindungen. Eine Mobilisierung in größerem Umfang erfolgt erst in saurem Milieu (DVWK 1998).

In der vorliegenden Untersuchung konnte Chrom in 236 von 250 Grundwasserproben quantitativ nachgewiesen werden. Die medianen Konzentrationen schwanken zwischen  $0,170 \mu\text{g/l}$  (Hyc 5: jo) und  $1,88 \mu\text{g/l}$  (Hyc 3: JM). Neben Hyc 3 besitzen die Einheiten Hyc 2 (qpsw), Hyc 4 (t), Hyc 9 (ku) und Hyc 11 (mm) Medianwerte über  $0,5 \mu\text{g/l}$ . In schwach sauren Grundwässern im Buntsandstein und Kristallin sind keine erhöhten Chromkonzentrationen nachweisbar (Abb. 4.5.2.22-1, Tab. 4.5.2.22-1, Anl. 21).

In den Untersuchungen der LUBW gab es für 458 von 2791 Proben keinen positiven Befund. Tendenziell höhere Werte treten in den Regionen Quartär/Alpenvorland, Albsüdrand und Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg auf (LfU 2001).

Auch in Bayern finden sich mediane Konzentrationen über  $1 \mu\text{g/l}$  in den Muschelkalk- und Keupergesteinen (Bayerisches GLA 2003).



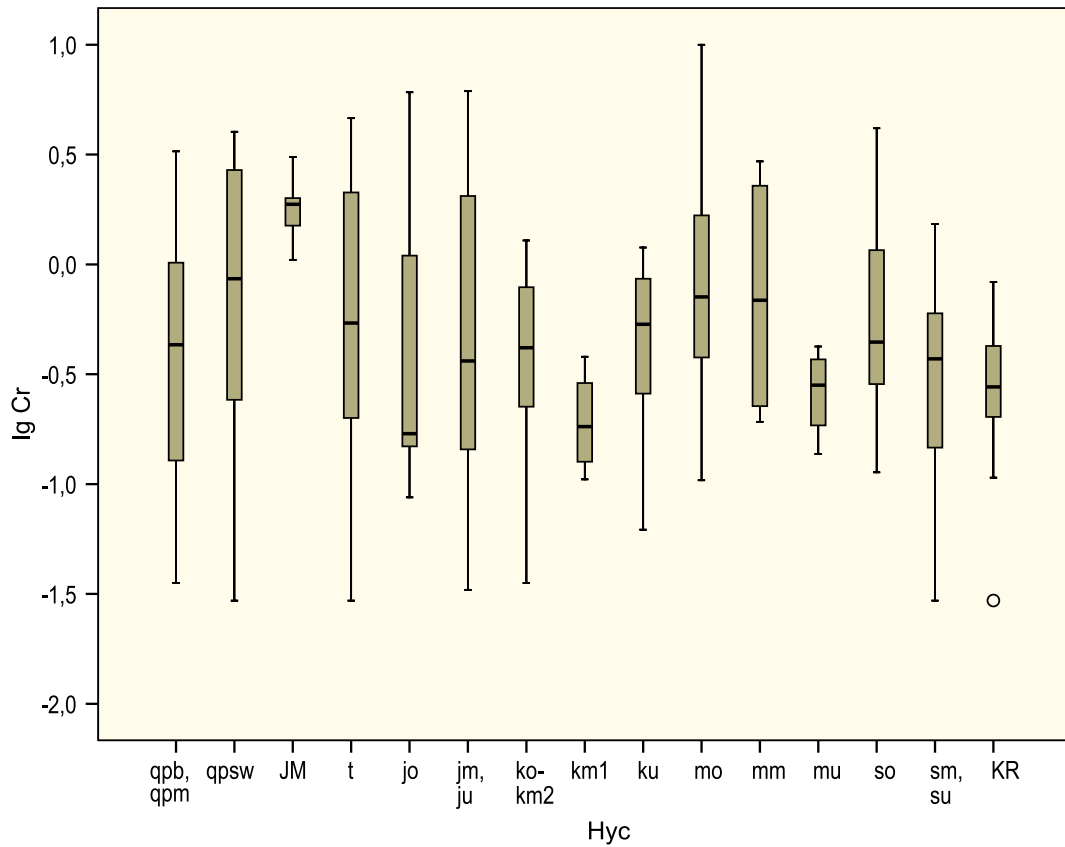


Abb. 4.5.2.22-1: Boxplots für Chrom; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.22-1: Percentilwerte für Chrom für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 14.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,071	0,011	0,454	3,08	3,27
Hyc 2	qpsw	31	0,056	0,139	0,860	3,58	4,02
Hyc 3	JM	10	1,05	1,97	1,88	3,03	3,08
Hyc 4	t	25	< 0,063	< 0,071	0,541	3,64	4,39
Hyc 5	jo	28	0,094	0,108	0,170	5,31	6,04
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,071	0,023	0,365	3,79	6,14
Hyc 7	ko – km2	25	0,042	0,154	0,417	1,01	1,20
Hyc 8	km1	4	0,105	0,105	0,186	0,380	0,380
Hyc 9	ku	7	0,062	0,062	0,534	1,19	1,19
Hyc 10	mo	18	0,104	0,191	0,737	3,86	9,99
Hyc 11	mm	4	0,192	0,192	1,02	2,94	2,94
Hyc 12	mu	8	0,137	0,137	0,283	0,423	0,423
Hyc 13	so	15	0,113	0,130	0,443	2,48	4,17
Hyc 14	sm, su	24	< 0,059	< 0,065	0,372	0,818	1,37
Hyc 15	KR	25	0,032	0,125	0,277	0,674	0,795
Alle Einheiten		250	< 0,071	0,109	0,405	2,93	3,46

#### 4.5.2.23 Cs (Cäsium)

Für den Niederschlag Baden-Württembergs wurden mediane Cäsiumkonzentrationen von 0,018 µg/l (Freiland) und 0,051 µg/l (Bestand) bestimmt. Im Untersuchungszeitraum beträgt die maximale Konzentration 0,48 µg/l (Kap. 4.5.1).

Cäsium kommt in den Grundwässern der meisten hydrogeochemischen Einheiten Baden-Württembergs nur in Spuren vor bzw. ist nicht nachweisbar (in 57 Proben). Mediane Cäsiumkonzentrationen  $\geq 0,5$  µg/l ergeben sich für die Einheiten Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR). Die höchste Cäsiumkonzentration wurde mit 10,3 µg/l für das

Wasser einer Quelle, die im Unteren Muschelkalk entspringt, gemessen (Abb. 4.5.2.23-1, Tab. 4.5.2.23-1, Anl. 22).

In den Untersuchungen des Landesmessnetzes Baden-Württemberg durch die LUBW wurde Cäsium nicht analysiert (LfU 2001).

Geogenes Cäsium wurde in den Grundwässern Bayerns nur in geringen Konzentrationen festgestellt (Median für alle Analysen 0,008 µg/l). Erhöhte Konzentrationen im Buntsandstein und Kristallin, wie in der vorliegenden Untersuchung, wurden nicht festgestellt (Bayerisches GLA 2003).

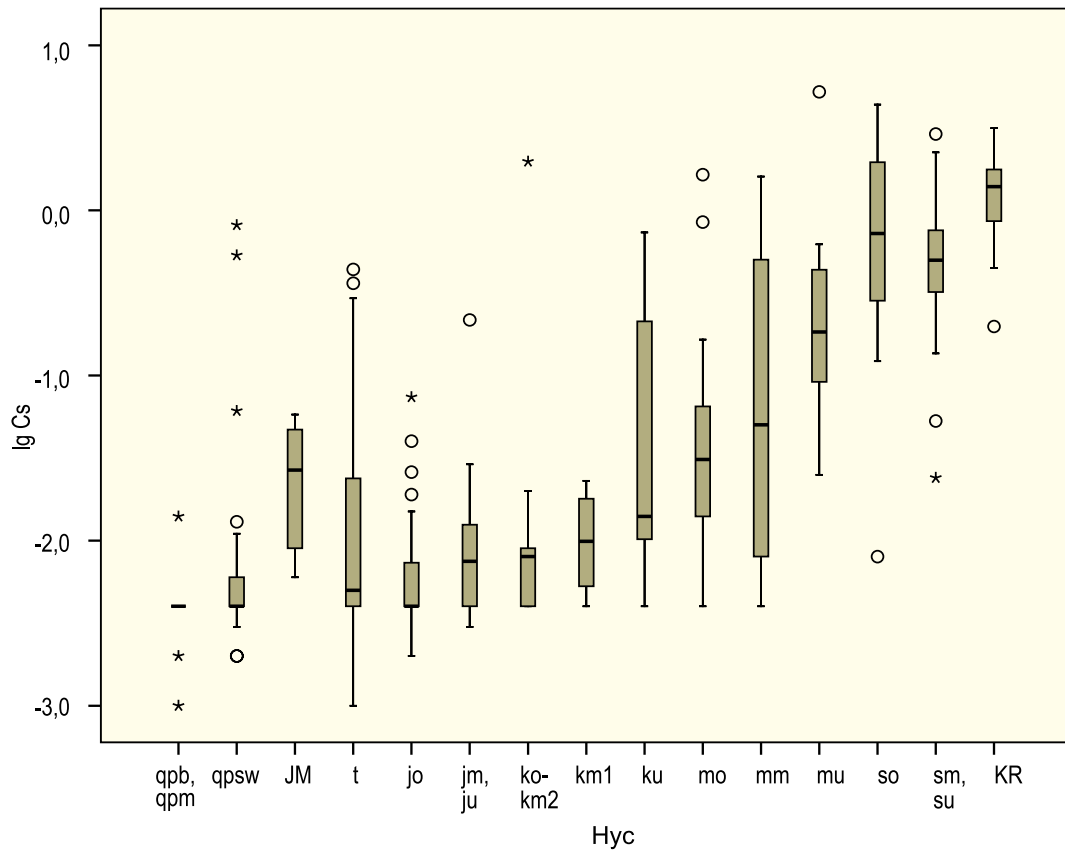


Abb. 4.5.2.23-1: Boxplots für Cäsium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.23-1: Percentilwerte für Cäsium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 57.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,008	< 0,008	< 0,008	0,013	0,014
Hyc 2	qpsw	31	< 0,008	< 0,008	< 0,008	0,051	0,647
Hyc 3	JM	10	0,006	0,006	0,027	0,058	0,058
Hyc 4	t	24	< 0,008	< 0,008	0,005	0,328	0,420
Hyc 5	jo	28	< 0,008	< 0,008	0,003	0,027	0,059
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,008	< 0,008	0,008	0,085	0,217
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,008	< 0,008	0,008	0,016	1,39
Hyc 8	km1	4	< 0,008	< 0,008	0,011	0,023	0,023
Hyc 9	ku	7	< 0,008	< 0,008	0,014	0,736	0,736
Hyc 10	mo	18	< 0,008	0,005	0,031	0,929	1,65
Hyc 11	mm	4	< 0,008	< 0,008	0,087	1,60	1,60
Hyc 12	mu	8	0,025	0,025	0,185	5,22	5,22
Hyc 13	so	15	0,008	0,076	0,724	3,95	4,37
Hyc 14	sm, su	24	0,031	0,095	0,500	2,16	2,74
Hyc 15	KR	25	0,273	0,531	1,39	2,68	3,11
Alle Einheiten		249	< 0,006	< 0,008	0,013	1,39	2,18

#### 4.5.2.24 Cu (Kupfer)

Kupfer ist in der oberen Erdkruste mit 0,007 % vertreten. Es kommt vor allem in Magmatiten (im Mittel 97,7 mg/kg) und Tongesteinen (im Mittel 44,4 mg/kg) vor, in geringeren Konzentrationen auch in Sandsteinen (im Mittel 15,4 mg/kg) und Karbonatgesteinen (im Mittel 4,44 mg/kg, DVWK 1998). Wesentlich größere Konzentrationen finden sich in Kupfererzen.

In die Atmosphäre gelangt Kupfer im Wesentlichen durch industrielle Emissionen. Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane Konzentrationen von 2,62 µg/l (Freiland) und 4,69 µg/l (Be-stand) festgestellt (Kap. 4.5.1).

Im Sicker- und Grundwasser wird die Kupferkonzentration einerseits durch Adsorptionsvorgänge, andererseits durch die Löslichkeit von Kupfersulfiden, -phosphaten, -hydroxiden und -karbonaten beeinflusst. Generell ist die Kupferkonzentration in anthropogen unbelasteten Grundwässern außerhalb von Kupfervererzungen gering (DVWK 1998).

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs wurde Kupfer in allen Proben quantitativ nachgewiesen. Die medianen Konzentrationen variieren nur geringfügig zwischen etwa 0,5 und 1 µg/l. Lediglich in der hydrogeochemischen Einheit Hyc 8 (km1) liegt die mediane Kupferkonzentration mit 1,98 µg/l deutlich darüber. Ausreißer bis über 50 µg/l treten unspezifisch in verschiedenen Einheiten auf (Abb. 4.5.2.24-1, Tab. 4.5.2.24-1, Anl. 23).

In den Untersuchungen der LUBW lagen die medianen Kupferkonzentrationen (Standort Wald) einheitlich im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,001 mg/l oder darunter (LfU 2001).

Die Untersuchungen in Bayern ergaben mediane Kupferkonzentrationen in der Größenordnung zwischen 0,5 und 1 µg/l ohne erkennbare größere Kupferanreicherung in den Grundwässern einzelner hydrogeologischer Einheiten (Bayerisches GLA 2003).

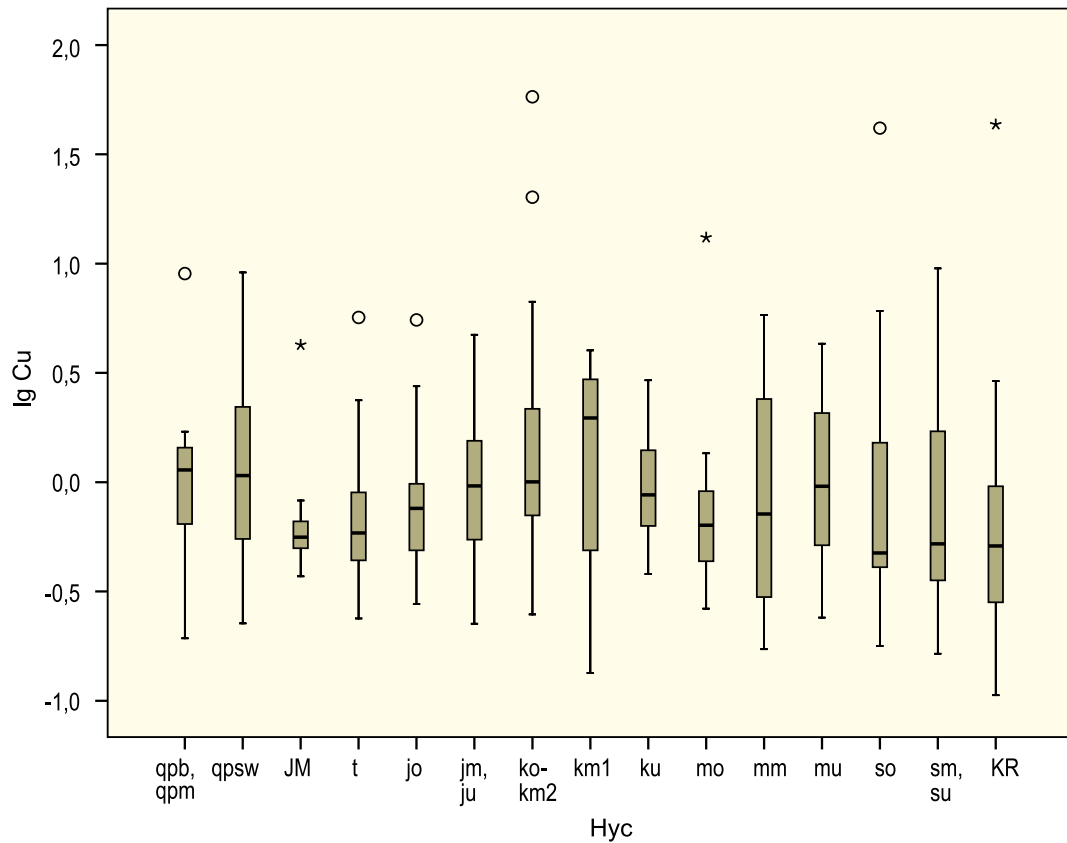


Abb. 4.5.2.24-1: Boxplots für Kupfer; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.24-1: Percentilwerte für Kupfer für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,193	0,217	1,14	8,27	9,00
Hyc 2	qpsw	31	0,249	0,308	1,07	5,96	8,98
Hyc 3	JM	10	0,371	0,383	0,561	3,90	4,25
Hyc 4	t	25	0,249	0,306	0,586	2,28	4,68
Hyc 5	jo	28	0,288	0,316	0,759	1,99	4,27
Hyc 6	jm, ju	16	0,225	0,350	0,962	4,08	4,72
Hyc 7	ko – km2	25	0,319	0,500	1,00	12,1	46,6
Hyc 8	km1	4	0,134	0,134	1,98	4,01	4,01
Hyc 9	ku	7	0,380	0,380	0,874	2,93	2,93
Hyc 10	mo	18	0,264	0,281	0,636	2,54	13,2
Hyc 11	mm	4	0,172	0,172	0,754	5,82	5,82
Hyc 12	mu	8	0,240	0,240	1,08	4,30	4,30
Hyc 13	so	15	0,178	0,291	0,474	20,3	41,7
Hyc 14	sm, su	24	0,177	0,239	0,522	4,31	8,30
Hyc 15	KR	25	0,123	0,164	0,511	2,21	31,2
Alle Einheiten		250	0,226	0,283	0,697	3,17	5,93

#### 4.5.2.25 F (Fluor)

Fluor ist mit 0,028 Gew.-% in der Erdkruste vertreten. Es bildet mit Fluorit ein eigenständiges Salz und ist darüber hinaus in einer großen Anzahl von Mineralen, in erster Linie in Silikaten, Bestandteil des Kristallgitters. Besonders angereichert kommt es in Graniten vor (500 – 3000 mg/kg). Außerdem kann es in weiteren Mineralen aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften die OH-Gruppen ersetzen (DVWK 1996).

Fluor gelangt überwiegend durch industrielle Emissionen in die Atmosphäre. In der Literatur werden Konzentrationen von  $< 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bis  $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$  genannt (DVWK 1996). In wässriger Lösung liegt Fluor als Fluorid vor.

Im Untergrund wird Fluor durch Verwitterung fluorhaltiger Minerale freigesetzt. Prozesse, die möglicherweise die Fluoridkonzentration im Grundwasser begrenzen, sind temperaturabhängige Ionenaustauschreaktionen (ARNORSSON et al. 1978).

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs liegen die medianen Fluoridkonzentrationen zwischen 66 und  $220 \mu\text{g}/\text{l}$ . Niedrige Medianwerte unter  $100 \mu\text{g}/\text{l}$  kommen in den Einheiten Hyc 1 (qpb, qpm), Hyc 2 (qpsw), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) vor, höhere Werte  $> 150 \mu\text{g}/\text{l}$  in den Einheiten Hyc 3 (JM), Hyc 8 (km1), Hyc 9 (ku), Hyc 10 (mo) und Hyc 12 (mu). Die maximal gemessene Fluoridkonzentration beträgt  $840 \mu\text{g}/\text{l}$  (Abb. 4.5.2.25-1, Tab. 4.5.2.25-1, Anl. 24).

In den Untersuchungen der LUBW wurde eine Fluoridanreicherung in den Grundwässern im Muschelkalk und Keuper festgestellt. Die Medianwerte betragen für die Regionen Höherer Keuper/Keuperbergland und Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg (Standort Wald) 0,13 bzw. 0,16 mg/l. Für die übrigen Regionen ergeben sich Medianwerte  $< 0,1 \text{ mg}/\text{l}$ .

Bei den Untersuchungen in Bayern liegen die Fluoridkonzentrationen meist unter der Bestimmungsgrenze (Bayerisches GLA 2003).

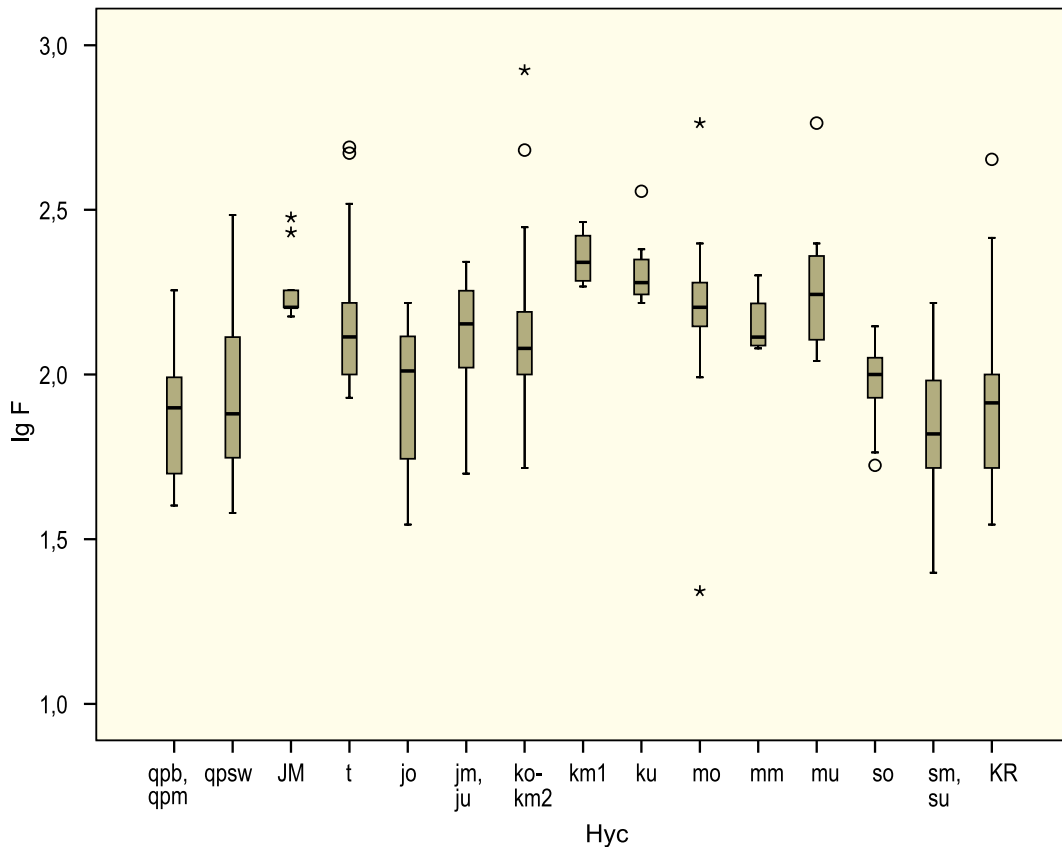


Abb. 4.5.2.25-1: Boxplots für Fluor; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.25-1: Percentilwerte für Fluor für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	40	41	81	175	180
Hyc 2	qpsw	31	39	46	76	188	247
Hyc 3	JM	10	150	150	160	297	300
Hyc 4	t	25	86	90	130	386	484
Hyc 5	jo	28	35	38	103	151	163
Hyc 6	jm, ju	16	50	51	143	206	220
Hyc 7	ko – km2	25	54	64	120	360	732
Hyc 8	km1	4	185	185	220	290	290
Hyc 9	ku	7	165	165	190	360	360
Hyc 10	mo	18	22	90	160	283	580
Hyc 11	mm	4	120	120	130	200	200
Hyc 12	mu	8	110	110	175	580	580
Hyc 13	so	15	53	56	100	125	140
Hyc 14	sm, su	23	25	32	66	143	163
Hyc 15	KR	25	35	38	82	206	393
Alle Einheiten		249	41	50	115	208	285

#### 4.5.2.26 Fe (Eisen)

Eisen ist mit 5 Gew.-% das häufigste Schwermetall in der Erdkruste. Es kommt diffus in Mineralien, vor allem in dunklen Silikaten vor ebenso wie angereichert in Erzlagerstätten. In der Natur dominieren die +2- und +3-wertigen Formen (FeII, FeIII).

In die Atmosphäre gelangt Eisen über Stäube, vulkanische Exhalationen und die ozeanische Gischt, aber auch anthropogen durch die Industrie. In Baden-Württemberg wurden für den Niederschlag mediane Eisenkonzentrationen von 0,004 mg/l (Freiland) und 0,016 mg/l (Bestand) ermittelt. Maximal wurde 0,057 mg/l Eisen nachgewiesen (Kap. 4.5.1).

Im Grundwasser ist die Konzentration gelösten Eisens wegen der unterschiedlichen Löslichkeit der verschiedenwertigen Eisenspezies in starkem Maße von den Milieubedingungen (Eh-/pH-Wert) abhängig. Das stärker lösliche FeII findet sich in reduzierendem saurem Milieu, während bei oxidierenden neutralen und basischen Verhältnissen die geringlöslichen FeIII-Spezies vorherrschen.

In den untersuchten Grundwässern konnte in 99 Proben kein Eisen über der Bestimmungsgrenze festgestellt werden. Die medianen Konzentrationen sind für

die Grundwässer aller hydrogeochemischer Einheiten gering und liegen zwischen < Bestimmungsgrenze und 0,007 mg/l (Abb. 4.5.2.26-1, Tab. 4.5.2.26-1). Diese geringen Werte korrespondieren mit den überwiegend oxidierenden Verhältnissen in den untersuchten Grundwässern (Kap. 4.5.2.3). Lediglich in der Einheit Hyc 2 (qpsw) gibt es einzelne höhere Eisenkonzentrationen (bis 4 mg/l), zurückzuführen auf das gehäufte Vorkommen von organischem Material im Gestein und das dadurch hervorgerufene reduzierende Milieu (vgl. Kap. 4.5.2.3).

Diese Sonderstellung der Region Quartär/Oberreingraben tritt noch deutlicher in der Untersuchung des Landesmessnetzes durch die LUBW hervor (LfU 2001). Während die medianen Eisenkonzentrationen hier bei 0,065 mg/l (Standort Wald) liegen, sind die entsprechenden Werte für die übrigen Regionen deutlich kleiner (Standort Wald: 0,010 mg/l).

Ein vergleichbares Bild zeigen auch die Ergebnisse der Basismessstellen (LfU 1994).

Für die Grundwässer in Bayern wurden einheitlich mediane Eisenkonzentrationen meist < 0,1 mg/l ermittelt (Bayerisches GLA 2003).



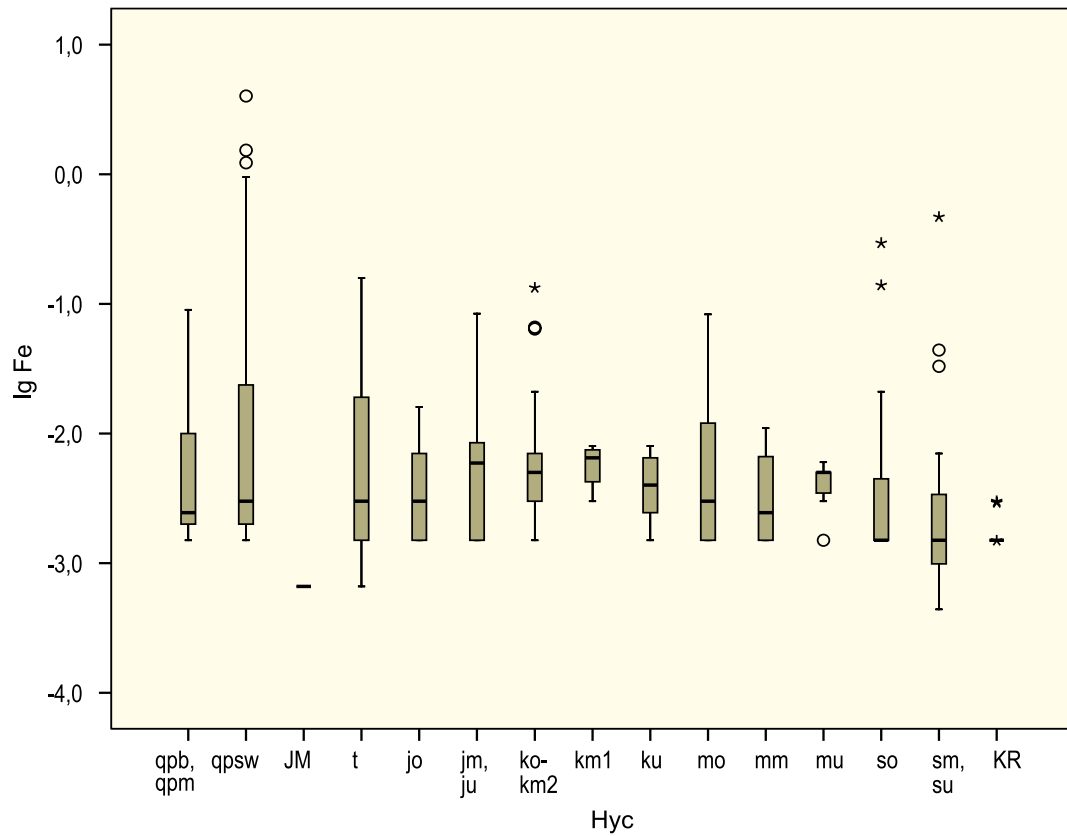


Abb. 4.5.2.26-1: Boxplots für Eisen; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.26-1: Percentilwerte für Eisen für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 99.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,003	< 0,003	0,003	0,088	0,090
Hyc 2	qpsw	31	< 0,003	< 0,003	0,003	1,17	2,52
Hyc 3	JM	10	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Hyc 4	t	25	< 0,003	< 0,003	0,003	0,080	0,14
Hyc 5	jo	28	< 0,003	< 0,003	0,003	0,009	0,013
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,003	< 0,003	0,006	0,050	0,084
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,003	0,001	0,005	0,065	0,11
Hyc 8	km1	4	0,003	0,003	0,007	0,008	0,008
Hyc 9	ku	7	< 0,003	< 0,003	0,004	0,008	0,008
Hyc 10	mo	18	< 0,003	< 0,003	0,003	0,048	0,083
Hyc 11	mm	4	< 0,003	< 0,003	0,002	0,011	0,011
Hyc 12	mu	8	< 0,003	< 0,003	0,005	0,006	0,006
Hyc 13	so	15	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,20	0,29
Hyc 14	sm, su	24	< 0,003	< 0,003	0,001	0,039	0,36
Hyc 15	KR	25	< 0,003	< 0,003	0,003	0,002	0,003
Alle Einheiten		250	< 0,003	< 0,003	0,003	0,040	0,091

#### 4.5.2.27 K (Kalium)

Kalium kommt mit 2,6 Gew.-% in der Erdkruste vor. Wie Natrium ist es vor allem in Feldspäten (Orthoklas, Biotit, Hornblende), Tonmineralen und Halogenverbindungen (Sylvin, Carnalit) vertreten. Eine wichtige Kaliumquelle ist auch Kunstdünger (DVWK 1996).

Wie Natrium und Chlorid stammt auch das Kalium in der Atmosphäre im Wesentlichen aus der ozeanischen Gischt. Für den Niederschlag in Baden-Württemberg betragen die medianen Kaliumkonzentrationen 0,110 mg/l (Freiland) bzw. 1,86 mg/l (Bestand). Maximal wurden 10,6 mg/l gemessen (Kap. 4.5.1).

Kalium gelangt mit der Grundwasserneubildung in das Sicker- und Grundwasser und rührt aus der Verwitterung kaliumhaltiger Minerale her. Nach der Freisetzung aus Primärmineralien wird Kalium in größeren Umfang wieder in Mineralneubildungen eingebunden (z. B. in Illiten und Montmorilloniten, DVWK 1996). Im Boden wird das Verhältnis von Natrium, Kalium und Calcium in starkem Maße durch Ionenaustauschprozesse beeinflusst.

Die für die Grundwässer in Baden-Württemberg bestimmten medianen Kaliumkonzentrationen

schwanken zwischen 0,57 und 2,3 mg/l. Überdurchschnittlich hohe Werte > 1,5 mg/l finden sich in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 3 (JM), Hyc 7 (ko – km2) und Hyc 8 (km1), der niedrigste Wert (0,57 mg/l) in der Einheit Hyc 11 (mm; Abb. 4.5.2.27-1, Tab. 4.5.2.27-1, Anl. 25). Konzentrationen über 5 mg/l dürften deutlich anthropogen beeinflusst sein.

Die Untersuchungen des Landesmessnetzes durch die LUBW ergab mediane Kaliumkonzentrationen in der gleichen Größenordnung wie in der vorliegenden Untersuchung (Standort Wald: 0,6 – 2,15 mg/l). Hier wurde der niedrigste Wert für die Region Malm/Schwäbische Alb ermittelt (LfU 2001).

Bei der Untersuchung der Basismessstellen traten die höchsten Kaliumkonzentrationen in den tiefen Grundwässern auf (LfU 1994).

Die Grundwässer in Bayern besitzen in den relevanten hydrogeologischen Einheiten ebenfalls mediane Kaliumkonzentrationen um 1 mg/l. Lediglich für die Einheit Mittlerer Keuper, salinar beträgt der Wert 6 mg/l (Bayerisches GLA 2003).

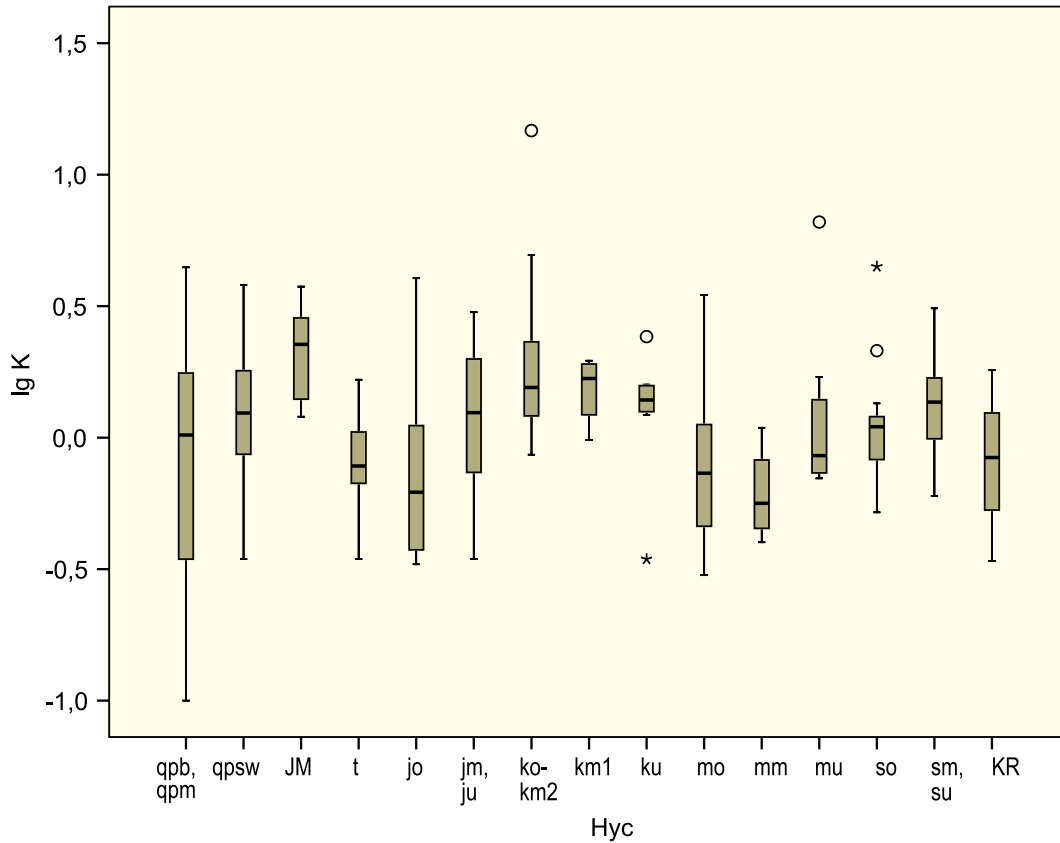


Abb. 4.5.2.27-1: Boxplots für Kalium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.27-1: Percentilwerte für Kalium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 11.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,69	< 0,69	1,1	4,2	4,4
Hyc 2	qpsw	31	< 0,69	0,45	1,2	2,3	3,1
Hyc 3	JM	10	1,2	1,2	2,3	3,7	3,8
Hyc 4	t	25	0,39	0,53	0,78	1,4	1,6
Hyc 5	jo	28	< 0,69	< 0,69	0,62	2,0	4,0
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,69	< 0,69	1,2	2,6	3,0
Hyc 7	ko – km2	25	0,87	0,91	1,6	3,7	12
Hyc 8	km1	4	0,98	0,98	1,7	2,0	2,0
Hyc 9	ku	7	< 0,69	< 0,69	1,4	2,4	2,4
Hyc 10	mo	19	0,30	0,34	0,74	2,0	3,5
Hyc 11	mm	4	0,40	0,40	0,57	1,1	1,1
Hyc 12	mu	8	0,70	0,70	0,86	6,6	6,6
Hyc 13	so	15	0,52	0,61	1,1	3,1	4,5
Hyc 14	sm, su	24	0,61	0,75	1,4	2,5	3,0
Hyc 15	KR	25	0,35	0,39	0,84	1,6	1,8
Alle Einheiten		250	0,35	0,40	1,1	2,4	3,0

#### 4.5.2.28 La (Lanthan)

Lanthan konnte im Niederschlag Baden-Württembergs häufig nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Medianwerte liegen bei 0,002 µg/l (Freiland; 46,8 % Werte < Bestimmungsgrenze) bzw. 0,016 µg/l (Bestand; 5,8 % Werte < Bestimmungsgrenze). Maximal wurden 0,052 µg/l Lanthan gemessen (Kap. 4.5.1).

Als maßgebliche Einflussgrößen, die die Verteilung der Seltene Erdelemente zwischen Wasser und Gestein beeinflussen, werden die Löslichkeit der Trägerminerale, deren Oberflächensummen sowie die Komplexbildung auf den Mineraloberflächen genannt. Im Grundwasser liegen die Seltene Erdelemente überwiegend gelöst als sulfato-, bikarbonato- oder karbonato-Komplexe vor (MÖLLER et al. 1997).

Die Lanthankonzentrationen in den oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs sind sehr gering. Die Medianwerte schwanken zwischen < Bestimmungsgrenze (Hyc 3: JM) und 0,021 µg/l (Hyc 10: mo und Hyc 13: so). Neben den geringen, in Bezug auf die hydrogeochemischen Einheiten vergleichsweise unspezifischen Lanthankonzentrationen gibt es Einzelwerte bis maximal 0,583 µg/l (Abb. 4.5.2.28-1, Tab. 4.5.2.28-1, Anl. 26).

Im Untersuchungsumfang der LUBW war Lanthan nicht enthalten (LfU 2001).

In den Grundwässern in Bayern wurde Lanthan verbreitet nachgewiesen, allerdings ebenfalls in geringen Konzentrationen. Die Medianwerte für die mit Baden-Württemberg vergleichbaren Einheiten reichen bis maximal 0,05 µg/l im Buntsandstein (Bayerisches GLA 2003).

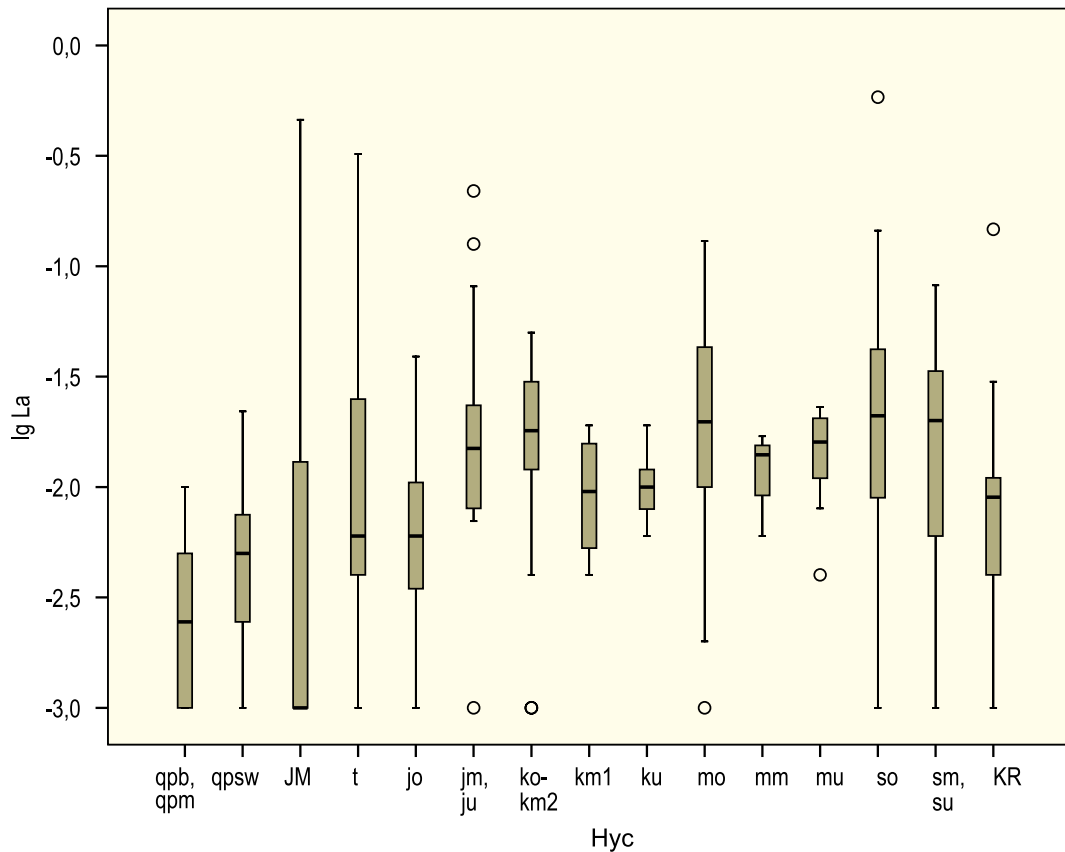


Abb. 4.5.2.28-1: Boxplots für Lanthan; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.28-1: Percentilwerte für Lanthan für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 23.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,002	< 0,002	0,003	0,010	0,010
Hyc 2	qpsw	31	0,002	0,002	0,005	0,016	0,019
Hyc 3	JM	10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,42	0,46
Hyc 4	t	25	0,001	0,002	0,006	0,11	0,29
Hyc 5	jo	28	0,001	0,002	0,006	0,020	0,032
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,002	0,005	0,015	0,15	0,22
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,002	0,002	0,018	0,046	0,049
Hyc 8	km1	4	0,004	0,004	0,010	0,019	0,019
Hyc 9	ku	7	0,006	0,006	0,010	0,019	0,019
Hyc 10	mo	18	< 0,002	0,002	0,021	0,082	0,13
Hyc 11	mm	4	0,006	0,006	0,014	0,017	0,017
Hyc 12	mu	8	0,004	0,004	0,016	0,023	0,023
Hyc 13	so	15	< 0,002	0,002	0,021	0,32	0,58
Hyc 14	sm, su	24	< 0,002	< 0,002	0,020	0,063	0,078
Hyc 15	KR	25	< 0,002	< 0,002	0,009	0,023	0,11
Alle Einheiten		250	< 0,002	0,002	0,009	0,043	0,079

#### 4.5.2.29 Li (Lithium)

Lithium macht nur einen geringen Anteil von 0,006 % am Aufbau der Erdkruste aus. Es ist vor allem in sauren Magmatiten angereichert und hier insbesondere in Granit-Pegmatiten. Des Weiteren wurden höhere Konzentrationen (34 mg/kg) in den Gesteinen des Muschelkalks und Keupers in Mitteldeutschland nachgewiesen (DVWK 1998).

Im Niederschlag in Baden-Württemberg reichen die Lithiumkonzentrationen bis 1,99 µg/l. Die Medianwerte betragen 0,041 µg/l (Freiland) und 0,161 µg/l (Bestand, Kap. 4.5.1).

Lithium verhält sich chemisch ähnlich wie die Alkalimetalle Natrium und Kalium. Allerdings ist das Bestreben von Ionentauschern, Lithium zu binden, kleiner als für alle anderen Kationen. Diese Eigenschaft ist eng mit dem geringen Radius des Lithiumions verknüpft.

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern in Baden-Württemberg wurde Lithium nur in geringen Konzentrationen gefunden (maximal bis 56 µg/l). Die medianen Konzentrationen bewegen sich zwischen 0,929 µg/l (Hyc 14: sm, su) und 19,2 µg/l (Hyc 8: km1). Insgesamt ist eine Tendenz zu höheren Lithiumkonzentrationen im Keuper festzustellen (Abb. 4.5.2.29-1, Tab. 4.5.2.29-1, Anl. 27).

Ähnliche Ergebnisse erbrachte die Untersuchung des Landesmessnetzes Baden-Württemberg. Während in den Regionen Höherer Keuper/Keuperbergland und Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg die Medianwerte um 0,01 mg/l liegen, sind die entsprechenden Werte in den übrigen Regionen deutlich kleiner (Standort Wald: < 0,001 bis 0,004 mg/l; LfU 2001).

Auch in den Untersuchungen in Bayern wurden die höchsten Lithiumkonzentrationen im Keuper gefunden (Bayerisches GLA 2003).

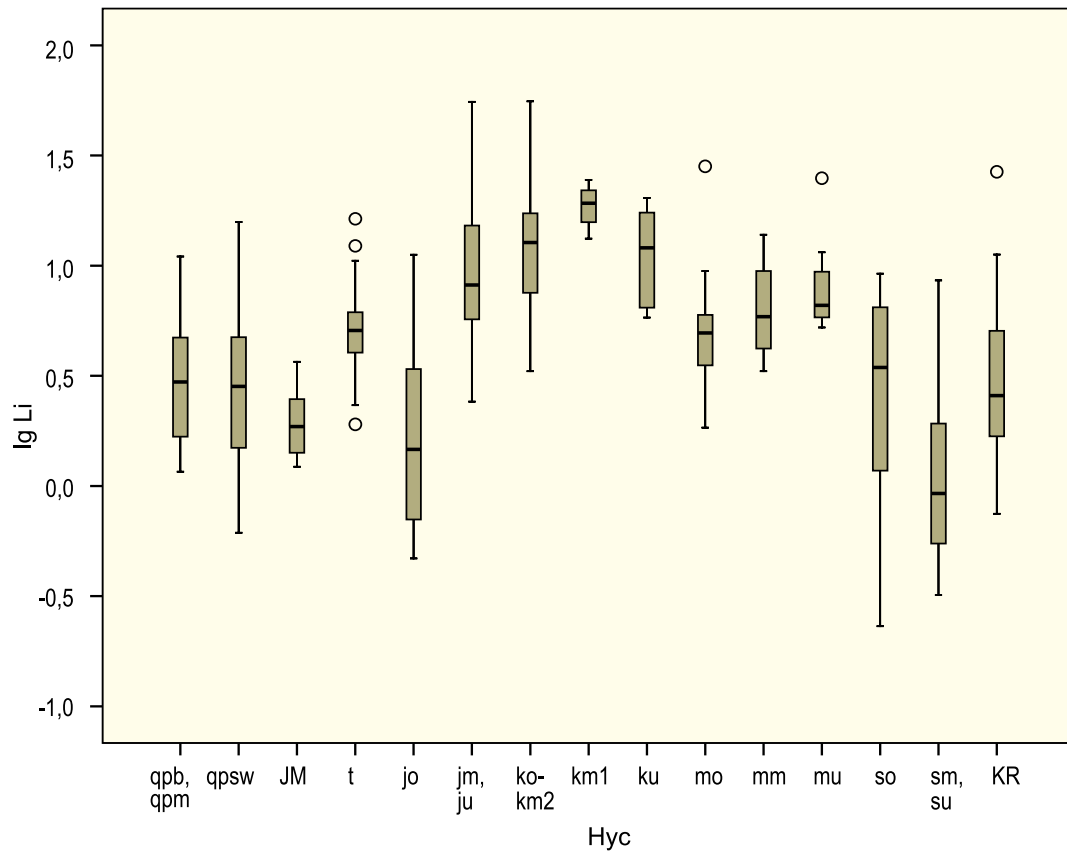


Abb. 4.5.2.29-1: Boxplots für Lithium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.29-1: Percentilwerte für Lithium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	1,16	1,19	2,97	10,8	11,0
Hyc 2	qpsw	31	0,708	0,847	2,83	14,2	15,7
Hyc 3	JM	10	1,22	1,24	1,86	3,55	3,66
Hyc 4	t	25	2,03	2,85	5,07	11,2	15,1
Hyc 5	jo	28	0,474	0,482	1,48	4,94	9,07
Hyc 6	jm, ju	16	2,41	3,85	8,17	34,2	55,4
Hyc 7	ko – km2	25	3,62	5,47	12,7	52,6	55,2
Hyc 8	km1	4	13,3	13,3	19,2	24,5	24,5
Hyc 9	ku	7	5,81	5,81	12,0	20,3	20,3
Hyc 10	mo	10	1,84	2,24	4,96	11,3	28,2
Hyc 11	mm	4	3,32	3,32	5,89	13,8	13,8
Hyc 12	mu	8	5,24	5,24	6,64	24,9	24,9
Hyc 13	so	15	0,231	0,355	3,45	8,63	9,19
Hyc 14	sm, su	24	0,335	0,386	0,929	6,10	8,23
Hyc 15	KR	25	0,756	0,830	2,57	9,05	22,0
Alle Einheiten		250	0,521	0,777	4,16	15,0	21,0

#### 4.5.2.30 Mg (Magnesium)

Magnesium kommt mit 2,1 Gew.-% in der Erdkruste vor. Es findet sich sowohl in magmatischen Gesteinen, überwiegend in den dunklen Mineralen, als auch in Sedimentgesteinen, hier besonders in den Karbonatgesteinen. Wichtigste gesteinsbildende magnesiumhaltige Minerale sind Dolomit, Magnesium-Calzit und Chlorit (DVWK 1996).

In die Atmosphäre gelangt Magnesium in Form von Gesteinsstäuben, in geringerem Umfang auch durch die Gischt des Meerwassers. Die für den Niederschlag Baden-Württembergs gemessenen Konzentrationen reichen bis maximal 1,67 mg/l, die medianen Konzentrationen betragen 0,340 mg/l (Freiland) und 0,620 mg/l (Bestand; Kap. 4.5.1).

Magnesium wird einerseits mit der Grundwasserneubildung in das Grundwasser eingetragen und stammt andererseits aus der Gesteinsverwitterung. Die Verwitterung magnesiumhaltiger Silikate und die Lösung von Dolomit und Magnesium-Calzit sind inkongruente, irreversible Prozesse, wobei es zu einer relativen Magnesiumanreicherung im Grundwasser kommen kann (DVWK 1996). Als Konzentrationsobergrenze für geogenes Magnesium in Süßwässern werden 40 mg/l angegeben (MATTHESS 1994).

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs wurden Konzentrationen bis maximal 57 mg/l gemessen. Die medianen

Konzentrationen schwanken zwischen 1,52 mg/l (Hyc 15: KR) und 46,8 mg/l (Hyc 8: km1). Generell treten höhere Werte im Keuper und im Oberen Muschelkalk (Hyc 7 – Hyc 10) auf, hydrogeochemische Einheiten, die in größerem Umfang Dolomit enthalten. Die niedrigsten Werte finden sich in den karbonatfreien Einheiten Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR, Abb. 4.5.2.30-1, Tab. 4.5.2.30-1, Anl. 28)

Die Untersuchungen der LUBW am Landesmessnetz lieferten vergleichbare Ergebnisse. Auch hier finden sich die höchsten medianen Magnesiumkonzentrationen in den Regionen Höherer Keuper/Keuperbergland und Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg (Standort Wald: 31,0 mg/l bzw. 27,9 mg/l). Für die Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald beträgt der entsprechende Wert dem gegenüber nur 2,0 mg/l (LfU 2001).

Auch die Auswertung der Basismessstellen zeigt dieses Verteilungsmuster (LfU 1994).

Die Untersuchungen in Bayern erbrachten ähnliche Ergebnisse mit hohen Konzentrationen in den hydrogeologischen Einheiten des Keupers (höchster Median 65,0 mg/l im salinaren Mittelkeuper) und besonders niedrigen Werten im Kristallin (Bayerisches GLA 2003).



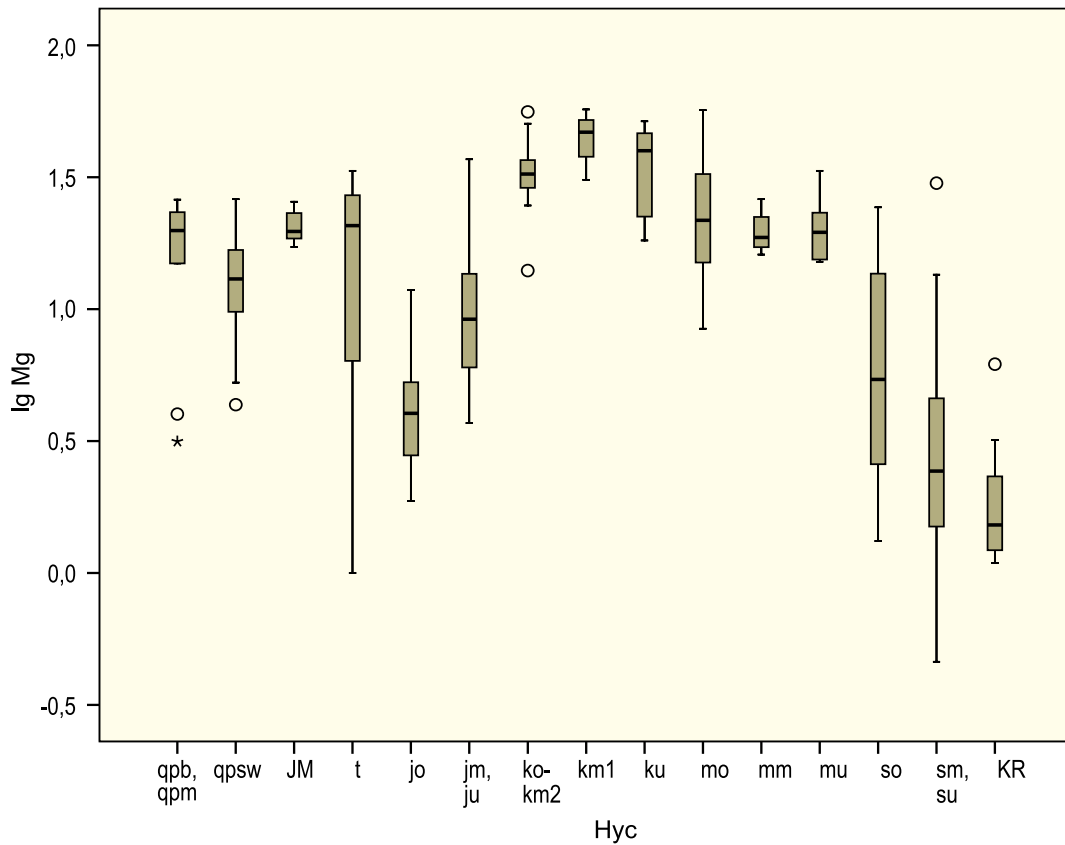


Abb. 4.5.2.30-1: Boxplots für Magnesium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.30-1: Percentilwerte für Magnesium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 4.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	3,15	3,24	19,9	26,0	26,0
Hyc 2	qpsw	31	4,89	6,50	13,0	23,7	24,8
Hyc 3	JM	10	17,2	17,2	19,7	25,3	25,5
Hyc 4	t	25	1,52	2,89	20,7	31,2	33,0
Hyc 5	jo	28	< 4,44	< 4,44	4,03	8,68	11,4
Hyc 6	jm, ju	16	3,70	4,47	9,25	22,1	37,0
Hyc 7	ko – km2	25	17,2	24,8	32,5	49,9	54,3
Hyc 8	km1	4	30,9	30,9	46,8	57,1	57,1
Hyc 9	ku	7	18,2	18,2	39,8	51,5	51,5
Hyc 10	mo	18	8,42	12,5	21,8	39,3	56,8
Hyc 11	mm	4	16,1	16,1	18,7	26,1	26,1
Hyc 12	mu	8	15,1	15,1	19,6	33,4	33,4
Hyc 13	so	15	1,32	1,57	5,41	23,4	24,3
Hyc 14	sm, su	24	0,630	1,24	2,43	9,80	25,9
Hyc 15	KR	25	1,09	1,10	1,52	3,13	5,28
Alle Einheiten		250	1,30	1,67	13,2	33,4	39,3

#### 4.5.2.31 Mn (Mangan)

Mangan ist nach Eisen mit 0,09 Gew. % zweithäufigstes Schwermetall in der Erdkruste. Wie Eisen kommt es angereichert in Lagerstätten, aber auch verteilt als Bestandteil verschiedener Minerale vor. Mangan tritt in der Natur am häufigsten in den Wertigkeitsstufen +2 und +4 (MnII, MnIV; oxidisches Milieu) und +4, +6 und +7 (MnIV, MnVI, MnVII; basisches Milieu) auf (DVWK 1996).

Wie Eisen gelangt auch Mangan über Stäube, vulkanische Exhalationen und die ozeanische Gischt in die Atmosphäre, aber auch anthropogen durch Emissionen an Industriestandorten. In Baden-Württemberg wurden für den Niederschlag mediane Konzentrationen von 0,0057 mg/l (Freiland) und 0,065 mg/l (Bestand) ermittelt. Maximal wurden 1,3 mg/l Mangan gemessen.

Die Mangankonzentration im Grundwasser ist in starkem Maße von den Milieubedingungen (Eh-/pH-Wert) abhängig und wird darüber hinaus von der mikrobiologischen Aktivität gesteuert. Höhere Konzentrationen treten am ehesten in sauren reduzierten Grundwässern auf.

Die Mangankonzentrationen in den untersuchten Grundwässern Baden-Württembergs zeigen ein ähnliches Verteilungsmuster wie die Eisenkonzentrationen (Kap. 4.5.2.26). In allen hydrogeoche-

mischen Einheiten finden sich nur sehr geringe Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze (Abb. 4.5.2.31-1, Tab. 4.5.2.31-1, Anl. 29). Wie beim Eisen gibt es darüber hinaus in der Einheit Hyc 2 (qpsw) einige Proben mit deutlich höherer Konzentration. Es handelt sich um reduzierte Grundwässer, wie sie vor allem im Oberrheingraben aufgrund von hohen Gehalten an organischem Material im Grundwasserleiter auftreten (vgl. Kap. 4.5.2.3).

Diese Befunde werden durch die Untersuchungsergebnisse der LUBW für das Landesmessnetz bestätigt. Auch hier finden sich die höchsten Mangankonzentrationen im Oberrheingraben. Für die Region Quartär/Oberrheingraben beträgt der Medianwert 0,047 mg/l, während für die übrigen Regionen die Medianwerte in der Größenordnung der Bestimmungsgrenze oder darunter liegen (LfU 2001).

In den Basismessstellen waren die Mangankonzentrationen besonders hoch in den tiefen Grundwasservorkommen im Quartär des Oberrheingrabens (LfU 1994)

In Bayern lässt sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Mangankonzentration von den Redox-Verhältnissen feststellen, ohne dass die Ergebnisse im Einzelnen mit denen für Baden-Württemberg vergleichbar sind (Bayerisches GLA 2003).

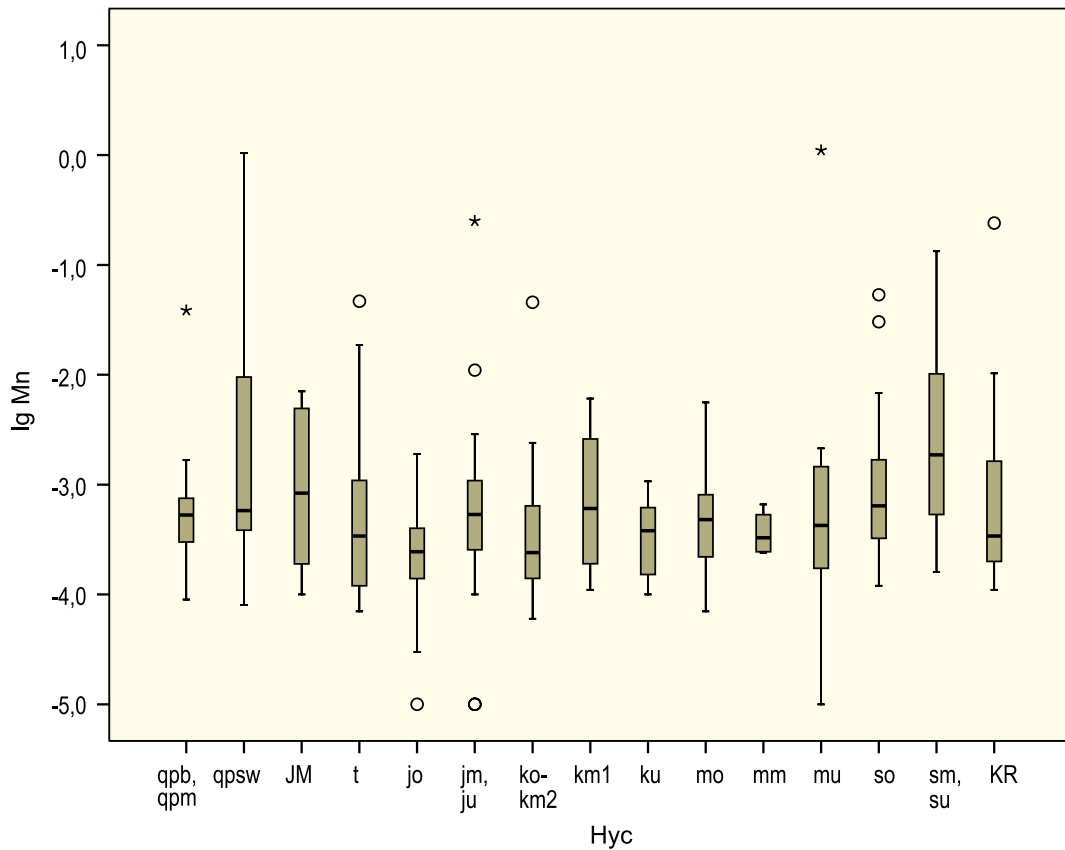


Abb. 4.5.2.31-1: Boxplots für die Mangan; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.31-1: Percentilwerte für Mangan für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 4.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,00009	0,00009	0,00053	0,035	0,039
Hyc 2	qpsw	31	0,00009	0,00010	0,00058	0,60	0,81
Hyc 3	JM	10	0,00010	0,00011	0,0016	0,0069	0,0071
Hyc 4	t	25	0,00007	0,00008	0,00034	0,011	0,038
Hyc 5	jo	28	0,00001	0,00003	0,00024	0,00059	0,0014
Hyc 6	jm, ju	16	<0,00002	<0,00002	0,00054	0,083	0,25
Hyc 7	ko – km2	25	0,00007	0,00009	0,00024	0,0024	0,033
Hyc 8	km1	4	0,00011	0,00011	0,00072	0,0061	0,0061
Hyc 9	ku	7	0,00010	0,00010	0,00038	0,0011	0,0011
Hyc 10	mo	18	0,00007	0,00009	0,00049	0,0043	0,0056
Hyc 11	mm	4	0,00024	0,00024	0,00034	0,00066	0,00066
Hyc 12	mu	8	<0,00002	<0,00002	0,00049	1,1	1,1
Hyc 13	so	15	0,00012	0,00013	0,00064	0,040	0,053
Hyc 14	sm, su	24	0,00017	0,00030	0,0019	0,030	0,11
Hyc 15	KR	25	0,00011	0,00014	0,00034	0,010	0,17
Alle Einheiten		250	0,00009	0,00010	0,00040	0,010	0,050

#### 4.5.2.32 Mo (Molybdän)

Molybdän kommt in der Erdkruste nur in geringen Konzentrationen (geschätzt 1 – 1,5 mg/kg bzw. 0,0014 %) vor. Nach DVWK (1998) enthalten Magmatite 0,2 – 1,5 mg/kg Molybdän, Tonsteine und Schiefer 2,6 mg/kg und Karbonatgesteine 0,4 mg/kg. Angereichert findet sich Molybdän in sulfidischen Lagerstätten.

Für den Niederschlag in Baden-Württemberg liegen die medianen Konzentrationen von Molybdän bei 0,066 µg/l (Freiland) bzw. 0,108 µg/l (Bestand). Die höchste gemessene Molybdänkonzentration beträgt 0,262 µg/l (Kap. 4.5.1).

Molybdän kommt im Wasser in verschiedenen Oxidationsstufen vor, wobei IV-wertiges Molybdän die beständigsten Verbindungen bildet. Unter oxidierenden Milieubedingungen ist Molybdän ein sehr mobiles Element, das sich sehr gut im Wasser löst. Konzentrationsbegrenzend wirken einerseits das geringe Vorkommen von Molybdän im Gestein und andererseits die Tendenz zur Copräzipitation mit Eisen- und Manganhydroxiden (DVWK 1998).

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern wurden nur geringe Molybdänkonzentrationen gemessen. Niedrige Medianwerte unter 0,1 µg/l finden sich einerseits in den karbonatarmen bzw. -freien hydrogeochemischen Einheiten Hyc 13 (so: 0,022 µg/l), Hyc 14 (sm, su: 0,020 µg/l) und Hyc 15 (KR: 0,042 µg/l), andererseits in den Einheiten Hyc 5 (jo: 0,075 µg/l) und Hyc 6 (jm, ju: 0,096 µg/l). Der höchste Medianwert wurde mit 0,634 µg/l für die Einheit Hyc 3 (JM) bestimmt (Abb. 4.5.2.32-1, Tab. 4.5.2.32-1, Anl. 30).

Bei den Untersuchungen der LUBW wurde nur für ein Drittel aller Proben Molybdän quantitativ nachgewiesen. Geringe Molybdänkonzentrationen sind auch hier in den Regionen Malm/Schwäbische Alb und Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald erkennbar (LfU 2001). Die Ergebnisse sind allerdings aufgrund der höheren Bestimmungsgrenze wenig aussagekräftig.

Für alle untersuchten Grundwässer in Bayern liegt der Medianwert für Molybdän etwas über 0,1 µg/l. Höhere Konzentrationen wurden vor allem in tiefen Grundwässern gefunden (Bayerisches GLA 2003).

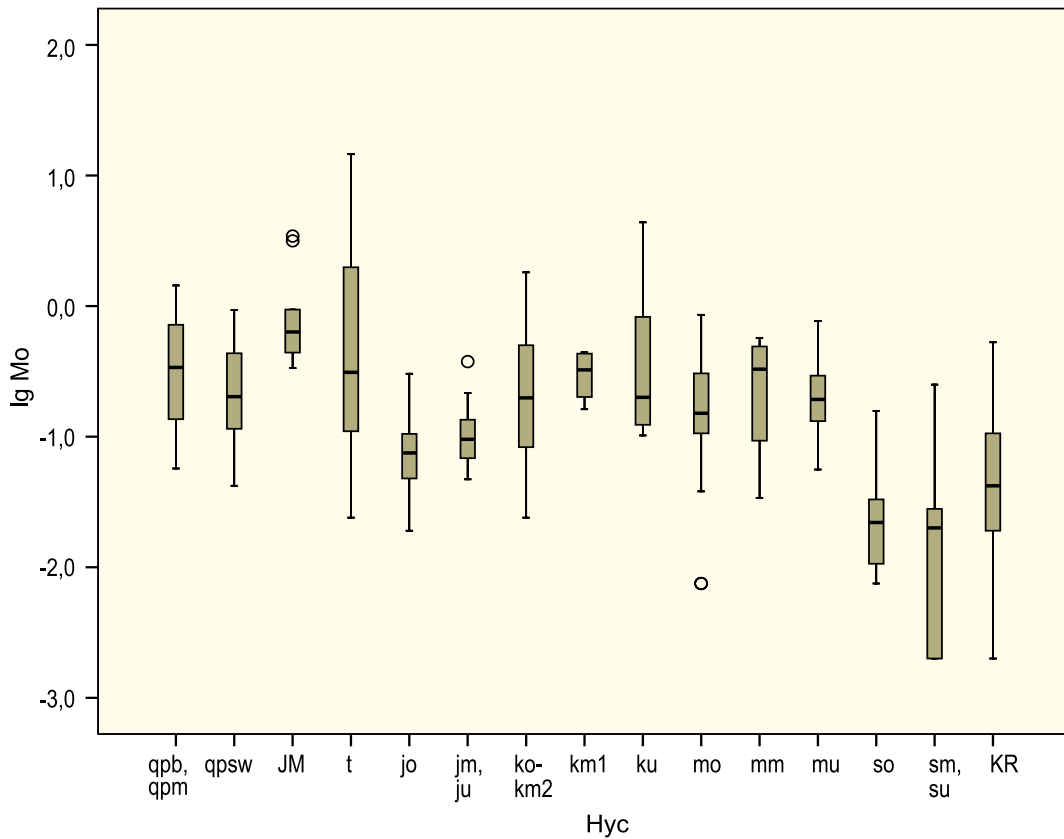


Abb. 4.5.2.32-1: Boxplots für Molybdän; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.32-1: Perzentilwerte für Molybdän für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 19.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Perzentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,057	0,058	0,340	1,41	1,44
Hyc 2	qpsw	31	0,048	0,066	0,202	0,605	0,901
Hyc 3	JM	10	0,334	0,336	0,634	3,40	3,43
Hyc 4	t	25	0,036	0,067	0,310	4,88	11,9
Hyc 5	jo	28	0,021	0,032	0,075	0,152	0,242
Hyc 6	jm, ju	16	0,047	0,055	0,096	0,264	0,375
Hyc 7	ko – km2	25	0,026	0,036	0,198	0,857	1,56
Hyc 8	km1	4	0,162	0,162	0,336	0,442	0,442
Hyc 9	ku	7	0,102	0,102	0,200	4,37	4,37
Hyc 10	mo	17	< 0,015	< 0,015	0,151	0,601	0,855
Hyc 11	mm	4	0,034	0,034	0,339	0,568	0,568
Hyc 12	mu	8	0,056	0,056	0,194	0,769	0,769
Hyc 13	so	15	< 0,015	< 0,015	0,022	0,131	0,157
Hyc 14	sm, su	24	< 0,004	< 0,004	0,020	0,144	0,232
Hyc 15	KR	25	< 0,007	< 0,015	0,042	0,378	0,501
Alle Einheiten		249	< 0,015	0,019	0,119	0,719	1,73

#### 4.5.2.33 N (Stickstoff)

Stickstoff ist als  $N_2$ -Gas mit ca. 78 Vol.-% Bestandteil der Atmosphäre. In der Lithosphäre ist Stickstoff Nebenbestandteil vieler Gesteine und Minerale. Angereichert kommt Stickstoff in Sedimenten mit großen Anteilen an organischem Material vor, besonders in Kaustobiolithen (Torf, Kohle).

In der Atmosphäre finden sich neben dem  $N_2$ -Gas weitere gasförmige Stickstoffverbindungen, so  $NH_3$  und die  $NO_x$ -Gase. Sie entstammen einerseits der mikrobiellen Aktivität im Boden und elektrischen Entladungen in der Atmosphäre, andererseits Emissionen von Industrie und Verkehr (DVWK 1996). Sie reagieren mit dem Niederschlagswasser zu Nitrat ( $NO_3^-$ ), Nitrit ( $NO_2^-$ ) und Ammonium ( $NH_4^+$ ).

Im Niederschlag in Baden-Württemberg wurden für die verschiedenen Stickstoffspezies folgende mediane Konzentrationen ermittelt: für Nitrat 1,59 mg/l (Freiland) und 6,37 mg/l (Bestand) und für Ammonium 0,357 mg/l (Freiland) und 1,47 mg/l (Bestand; Kap. 5.4.1). Die Konzentration von Nitrit ist meist um eine bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die von Nitrat (DVWK 1996).

Ein Großteil des Stickstoffs, der mit der Grundwasserneubildung in den Untergrund gelangt, wird von den Pflanzen für den Aufbau von Biomasse aufgenommen. Andererseits wird Stickstoff im Boden durch die Mineralisation organischen Materials freigesetzt. Der Hauptteil des Stickstoffs im Grundwasser – bei oxidierenden Bedingungen Nitrat – stammt jedoch aus der landwirtschaftlichen Stickstoffdüngung. Nitrat ist deshalb ein Indikator für die Belastung durch landwirtschaftliche Aktivitäten. Bei reduzierenden Verhältnissen kann Nitrat abgebaut werden.

Die für die oberflächennahen Grundwässer Baden-Württembergs ermittelten Medianwerte für Nitrat variieren zwischen etwa 6 und 17 mg/l. Besonders niedrige Werte unter 10 mg/l finden sich in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR), die höchsten Werte über 15 mg/l in den Einheiten Hyc 3 (JM), Hyc 4 (t), Hyc 9 (ku) und Hyc 12 (mu, Abb. 4.5.2.33-1, Tab. 4.5.2.33-1). Die Ergebnisse spiegeln eine unterschiedlich intensive landwirtschaftliche Nutzung der verschiedenen Landschaften wider.

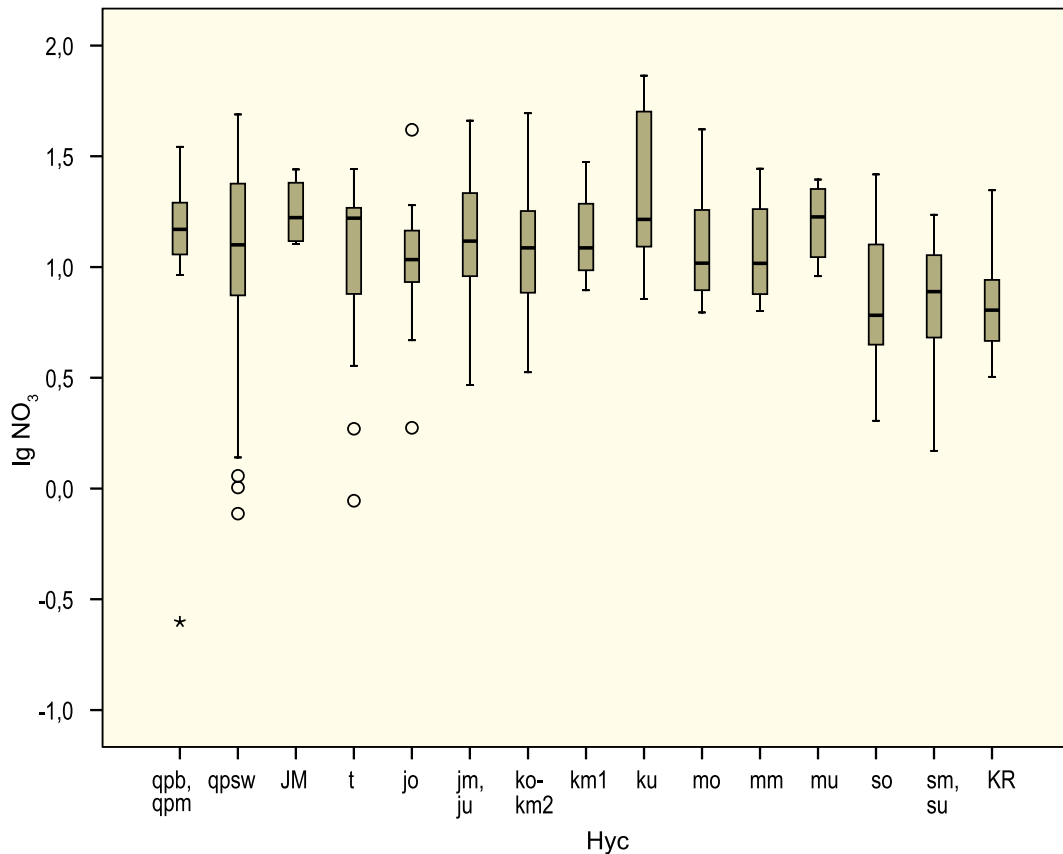


Abb. 4.5.2.33-1: Boxplots für Nitrat; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.33-1: Percentilwerte für Nitrat für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 1.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,5	0,92	14,8	33,9	34,9
Hyc 2	qpsw	31	0,91	1,19	12,6	33,4	43,4
Hyc 3	JM	10	12,7	12,7	16,7	27,5	27,6
Hyc 4	t	25	1,17	2,89	16,6	25,9	27,2
Hyc 5	jo	28	3,14	6,04	10,8	18,3	31,4
Hyc 6	jm, ju	16	2,93	3,69	13,1	36,4	45,8
Hyc 7	ko – km2	25	3,92	5,32	12,2	32,1	48,7
Hyc 8	km1	4	7,86	7,86	12,2	29,8	29,8
Hyc 9	ku	7	7,16	7,16	16,4	73,1	73,1
Hyc 10	mo	18	6,24	6,82	10,4	29,6	41,8
Hyc 11	mm	4	6,33	6,33	10,5	27,8	27,8
Hyc 12	mu	8	9,10	9,10	16,9	24,8	24,8
Hyc 13	so	15	2,02	2,58	6,05	20,9	26,2
Hyc 14	sm, su	24	1,79	2,88	7,76	14,0	16,5
Hyc 15	KR	25	3,21	3,38	6,39	18,4	21,5
Alle Einheiten		250	2,84	3,73	11,5	24,8	32,9

Ammonium konnte in 203 von 250 Proben nicht quantitativ nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen ansonsten nahe der Bestimmungsgrenze (Abb. 4.5.2.33-2, Tab. 4.5.2.33-2). Lediglich in der hydrogeochemischen Einheit Hyc 2 (qpsw) treten einige höhere Einzelwerte auf, hier als Folge der in dieser Einheit bereichsweise auftretenden reduzierten Grundwässer (vgl. Kap. 4.5.2.3).

Die Nitritkonzentration beträgt in nahezu allen Analysen (260 von 264) < Bestimmungsgrenze.

Die Untersuchungen der LUBW für das Landesmessnetz Baden-Württemberg erbrachten für den Standort Wald vergleichbare Ergebnisse. Die niedrigsten medianen Nitratkonzentrationen von 6,0 mg/l

ergaben sich für die Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald. Für die übrigen Regionen liegen die entsprechenden Werte zwischen etwa 10 und 20 mg/l. Ammonium wurde nur in geringen Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze nachgewiesen (LfU 2001).

Für die Basismessstellen liegen die medianen Nitratkonzentrationen meist unter 10 mg/l oder nur geringfügig darüber. Maximal wurden Konzentrationen bis 27 mg/l gemessen (LfU 1994).

Die Untersuchungen in Bayern zeigten ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Nitratkonzentration von der Intensität der landwirtschaftlichen Nutzung der jeweiligen Region (Bayerisches GLA 2003).



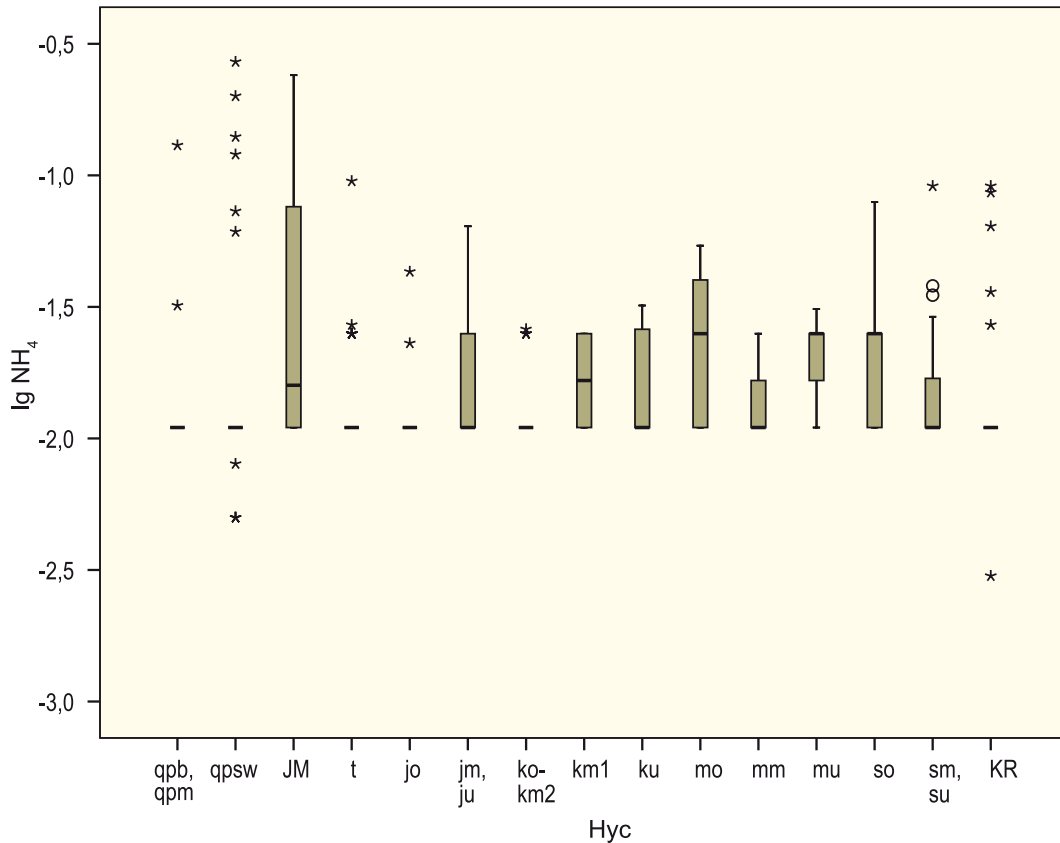


Abb. 4.5.2.33-2: Boxplots für Ammonium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.33-2: Percentilwerte für Ammonium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 203

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,12	0,13
Hyc 2	qpsw	31	< 0,001	< 0,022	< 0,022	0,14	0,23
Hyc 3	JM	10	< 0,022	< 0,022	< 0,034	0,23	0,24
Hyc 4	t	25	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,026	0,075
Hyc 5	jo	28	< 0,02	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,034
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,047	0,064
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,022	< 0,022	< 0,022	< 0,050	< 0,050
Hyc 8	km1	4	< 0,022	< 0,022	< 0,036	< 0,050	< 0,050
Hyc 9	ku	7	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,032	0,032
Hyc 10	mo	18	< 0,022	< 0,022	< 0,050	0,048	0,054
Hyc 11	mm	4	< 0,022	< 0,022	< 0,022	< 0,050	< 0,050
Hyc 12	mu	8	< 0,022	< 0,022	< 0,050	0,031	0,031
Hyc 13	so	15	< 0,022	< 0,022	< 0,050	0,060	0,079
Hyc 14	sm, su	24	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,037	0,078
Hyc 15	KR	25	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,073	0,090
Alle Einheiten		250	< 0,022	< 0,022	< 0,022	0,040	0,077

#### 4.5.2.34 Na (Natrium)

Natrium ist mit 2,8 Gew.-% in der Erdkruste vertreten. Wichtige natriumhaltige Minerale sind Feldspäte (Albit, Hornblende, Glimmer), Tonminerale und Halogenverbindungen (Steinsalz). Ein großer Teil des Natriums liegt im Meerwasser gelöst vor (10,6 g/l) bzw. ist in Steinsalzlagerstätten gebunden (DVWK 1996).

Hauptquelle für Natrium in der Atmosphäre ist die ozeanische Gischt. Wie beim Chlorid ist deshalb auch beim Natrium eine Abhängigkeit der Konzentration von der Entfernung zur Küste festzustellen. Für Baden-Württemberg wurden für den Niederschlag mediane Natriumkonzentrationen von 0,27 mg/l (Freiland) und 0,87 mg/l (Bestand) ermittelt. Die maximale Konzentration im Untersuchungszeitraum beträgt 6,4 mg/l (Kap. 4.5.1).

Im Sicker- und oberflächennahen Grundwasser stammt das Natrium überwiegend aus der Grundwasserneubildung und der Verwitterung silikatischer natriumhaltiger Minerale. In neugebildete Minerale wird Natrium nur zu einem geringen Anteil eingebaut (DVWK 1996). Die Lösung von Steinsalz ist in Nähe der Erdoberfläche meist abgeschlossen und trägt dann nicht mehr zu einer erhöhten Konzentration bei.

Die medianen Natriumkonzentrationen in den oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs

schwanken zwischen 2,18 und 11,5 mg/l. Niedrige Werte < 3 mg/l besitzen die hydrogeochemischen Einheiten Hyc 10 (mo), Hyc 11 (mm) und Hyc 14 (sm, su), die höchsten Werte wurden für die Einheiten Hyc 3 (JM) mit 11,5 mg/l und Hyc 2 (qpsw) mit 7,15 mg/l bestimmt. Einzelne Analysenwerte reichen bis etwa 50 mg/l, in einem Fall bis 100 mg/l (Abb. 4.5.2.34-1, Tab. 4.5.2.34-1, Anl. 31). Hier besteht der Verdacht einer anthropogenen Beeinflussung (z. B. durch Straßensalzung).

In den Untersuchungen der LUBW am Landesmessnetz liegen die medianen Natriumkonzentrationen (Standort Wald) bei etwa 5 – 6 mg/l. Niedrigere Werte wurden für die Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald (2,8 mg/l) und höhere Werte für die Region Quartär/Oberrheingraben (12,8 mg/l) ermittelt (LfU 2001).

Bei der Untersuchung der Basismessstellen wurden höhere Natriumkonzentrationen (bis maximal 191 mg/l) nur in den tiefen Grundwasservorkommen im Tertiär und im Oberjura des Molassebeckens gefunden.

Für die bayerischen Grundwässer ergeben sich für Natrium mehrheitlich ebenfalls Medianwerte unter 10 mg/l. Höhere Werte finden sich nur in salinaren Tiefengrundwässern (Bayerisches GLA 2003).

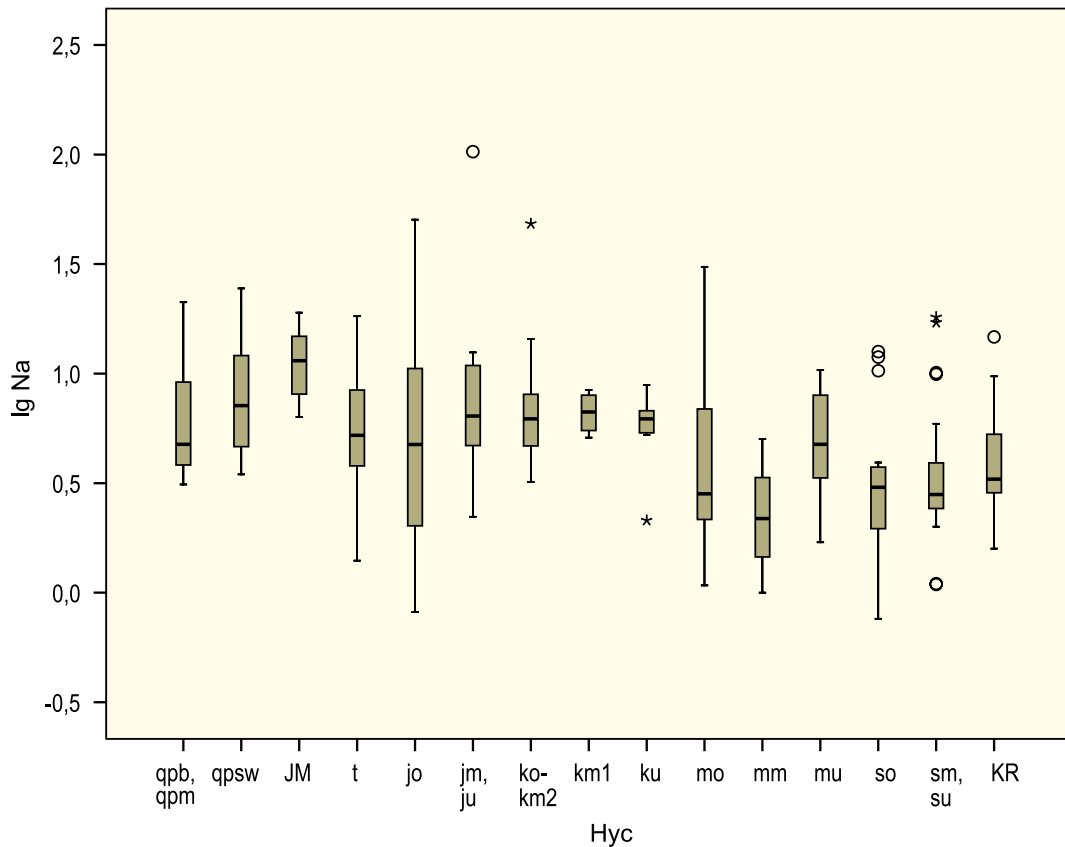


Abb. 4.5.2.34-1: Boxplots für Natrium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.34-1: Percentilwerte für Natrium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 2.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	3,12	3,17	4,76	20,1	21,2
Hyc 2	qpsw	31	3,61	4,12	7,15	15,5	22,6
Hyc 3	JM	10	6,34	6,51	11,5	18,8	19,0
Hyc 4	t	25	1,55	2,14	5,23	17,5	18,2
Hyc 5	jo	28	< 1,63	1,11	4,75	15,7	36,3
Hyc 6	jm, ju	16	2,22	2,71	6,41	39,7	103
Hyc 7	ko – km2	25	3,43	4,24	6,22	12,5	38,1
Hyc 8	km1	4	5,10	5,10	6,74	8,43	8,43
Hyc 9	ku	7	2,14	2,14	6,22	8,87	8,87
Hyc 10	mo	18	1,08	1,79	2,82	12,9	30,7
Hyc 11	mm	4	1,00	1,00	2,18	5,03	5,03
Hyc 12	mu	8	1,70	1,70	4,85	10,4	10,4
Hyc 13	so	15	0,76	0,91	3,03	12,2	12,6
Hyc 14	sm, su	24	1,09	1,55	2,81	13,6	17,9
Hyc 15	KR	25	1,67	2,20	3,30	8,37	13,2
Alle Einheiten		250	1,55	2,06	5,08	14,1	17,6

#### 4.5.2.35 Ni (Nickel)

Nickel kommt in der Erdkruste mit rd. 0,015 % vor. Im Mittel enthalten Magmatite 94 mg/kg, Sandsteine 2,6 mg/kg, Tonsteine 29 mg/kg und Karbonatgesteine 13 mg/kg (DVWK 1998). Vor allem in sulfidischen Erzen ist Nickel anzutreffen.

Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane Nickelkonzentrationen von 3,72 µg/l (Freiland) bzw. 6,64 µg/l (Bestand) ermittelt. Maximal wurde im untersuchten Zeitraum eine Konzentration von 52,0 µg/l gemessen (Kap. 4.5.1).

Nickel gelangt durch die Verwitterung nickelhaltiger Minerale ins Grundwasser, wird jedoch häufig wieder durch Mitfällung mit Eisen- und besonders Manganoxiden in feste Phasen gebunden. Die Nickelkonzentration im Grundwasser wird durch diese Prozesse vermutlich stärker limitiert als durch die Löslichkeit von Nickeloxiden (DVWK 1998).

Für die untersuchten oberflächennahen Grundwässer von Baden-Württemberg liegen die media-

nen Nickelkonzentrationen zwischen 0,366 und 1,22 µg/l. Höhere Werte über 1 µg/l wurden für die hydrogeochemischen Einheiten Hyc 11 (mm) und Hyc 14 (sm, su) gefunden. Für die Einheiten Hyc 6 (jm, ju) und Hyc 13 (so) gibt es einzelne Proben mit höheren Nickelkonzentrationen (Abb. 4.5.2.35-1, Tab. 4.5.2.35-1, Anl. 32).

Die Untersuchungen der LUBW ergaben für alle untersuchten Regionen in Baden-Württemberg mediane Nickelkonzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,001 mg/l oder kleiner. Die Regionalisierung zeigt besonders niedrige Nickelkonzentrationen in den Grundwässern von Schwarzwald und Schwäbischer Alb, leicht erhöhte Werte im Schichtstufenland und im nördlichen Oberrheingraben (LfU 2001).

Für die bayerischen Grundwässer wurde ein Medianwert von 0,5 µg/l festgestellt. Leicht erhöhte Werte ergeben sich hier für den Buntsandstein und den Muschelkalk (Bayerisches GLA 2003).

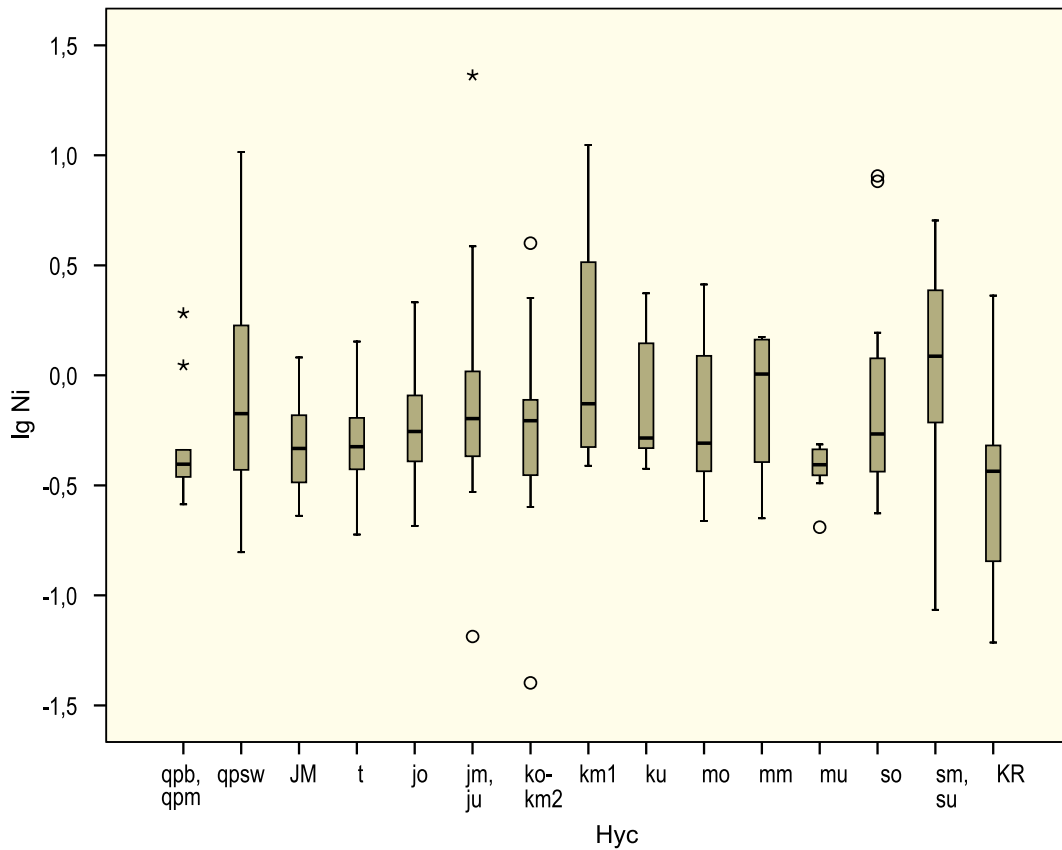


Abb. 4.5.2.35-1: Boxplots für Nickel; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.35-1: Percentilwerte für Nickel für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,259	0,265	0,395	1,83	1,92
Hyc 2	qpsw	31	0,163	0,201	0,670	3,65	9,83
Hyc 3	JM	10	0,230	0,239	0,465	1,17	1,21
Hyc 4	t	25	0,216	0,295	0,474	1,14	1,36
Hyc 5	jo	28	0,248	0,329	0,555	1,22	1,95
Hyc 6	jm, ju	16	0,065	0,226	0,639	9,63	23,1
Hyc 7	ko – km2	25	0,104	0,265	0,622	1,76	3,46
Hyc 8	km1	4	0,388	0,388	0,767	11,1	11,1
Hyc 9	ku	7	0,376	0,376	0,519	2,36	2,36
Hyc 10	mo	18	0,218	0,219	0,492	2,50	2,59
Hyc 11	mm	4	0,224	0,224	1,07	1,50	1,50
Hyc 12	mu	8	0,204	0,204	0,393	0,485	0,485
Hyc 13	so	15	0,236	0,265	0,541	7,79	8,05
Hyc 14	sm, su	24	0,128	0,328	1,22	3,64	4,71
Hyc 15	KR	25	0,067	0,098	0,366	0,853	1,91
Alle Einheiten		250	0,171	0,252	0,499	2,24	3,43

#### 4.5.2.36 O (Sauerstoff)

Sauerstoff ist mit 50,5 Gew.-% das in Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre häufigste Element. Gasförmig ist es als O<sub>2</sub> mit 23,16 % in der Atmosphäre enthalten (DVWK 1996).

Im Niederschlag ist Sauerstoff entsprechend dem herrschenden O<sub>2</sub>-Partialdruck gelöst. Im Temperaturbereich zwischen 0 und 20 °C beträgt die Sättigungskonzentration 9 – 14 mg/l.

In der Bodenluft nimmt die Sauerstoffkonzentration infolge mikrobiologischer Sauerstoffzehrung in der Regel mit zunehmender Tiefe ab. Je nach Gehalt an organischem Material im Gestein verringert sich dadurch auch die O<sub>2</sub>-Konzentration des Sickerwassers. Im Grundwasserraum unter den Bedingungen eines geschlossenen Systems fehlt der Sauerstoffnachschub und die O<sub>2</sub>-Konzentration nimmt mit zunehmender Verweilzeit und Zirkulationstiefe des Grundwassers stetig ab. Neben organischem Material wirken auch anorganische Substanzen als Reduktionsmittel. Der Übergang von aeroben zu anaeroben Bedingungen ist erreicht, wenn aller Sauerstoff verbraucht ist.

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs herrschen in allen Fällen

aerobe Verhältnisse. Die medianen Sauerstoffkonzentrationen bewegen sich zwischen 7 und 11 g/l mit höheren Werten  $\geq 10$  mg/l in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 5 (jo) und Hyc 14 (sm, su). Einzelwerte unter 5 mg/l deuten auf eine einsetzende Sauerstoffzehrung hin (Abb. 4.5.2.36-1, Tab. 4.5.2.36-1, Anl. 33).

Die Untersuchung der LUBW erbrachte ebenfalls auffällig niedrige Konzentrationen für die Grundwässer in der Region Quartär/Oberrheingraben (Standort Wald: Median 1,8 mg/l), die höchsten Werte in den Regionen Malm/Schwäbische Alb und Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald (Standort Wald: Median 9,8 mg/l bzw. 10,2 mg/l; LfU 2001). Die geringen Sauerstoffkonzentrationen im Oberrheingraben sind Folge der verbreitet hohen Gehalte an organischem Material im Gestein und den daraus resultierenden reduzierenden Verhältnissen im Grundwasser.

Für Bayern wurden in den oberflächennahen Grundwässern ebenfalls mediane Sauerstoffkonzentrationen zwischen 8 und 10 mg/l ermittelt. Dies sind etwa 60 bis 80 % der Sättigungskonzentration. Niedrigere Sauerstoffkonzentrationen ergeben sich nur für tiefe Grundwässer (Bayerisches GLA 2003).

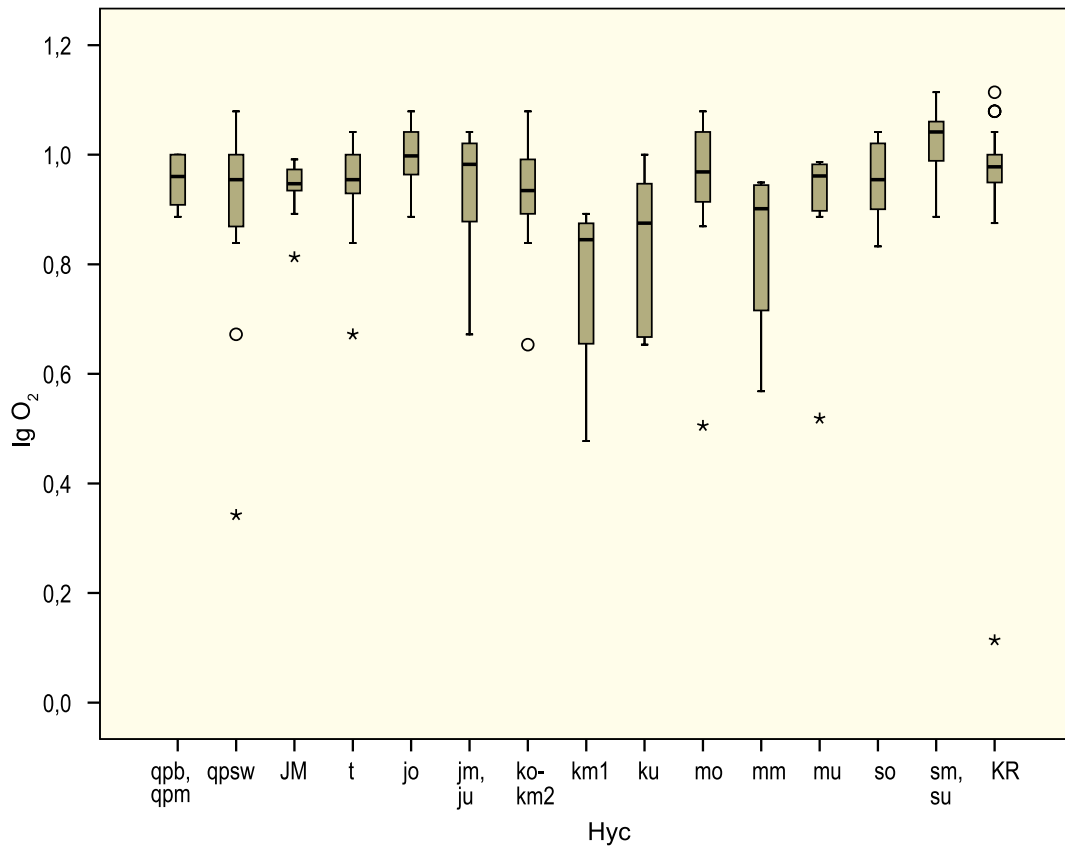


Abb. 4.5.2.36-1: Boxplots für gelösten Sauerstoff; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.36-1: Percentilwerte für gelösten Sauerstoff für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	7,7	7,7	9,2	10	10
Hyc 2	qpsw	23	2,7	5,6	9,0	11,0	11,8
Hyc 3	JM	10	6,5	6,6	8,9	9,8	9,8
Hyc 4	t	25	5,4	6,9	9,0	10	11
Hyc 5	jo	28	8,0	8,6	10	12	12
Hyc 6	jm, ju	16	4,7	4,8	9,6	11	11
Hyc 7	ko – km2	25	5,2	7,0	8,6	11	12
Hyc 8	km1	4	3,0	3,0	7,0	7,8	7,8
Hyc 9	ku	7	4,5	4,5	7,5	10	10
Hyc 10	mo	18	3,2	7,0	9,3	11	12
Hyc 11	mm	4	3,7	3,7	8,0	8,9	8,9
Hyc 12	mu	8	3,3	3,3	9,2	9,7	9,7
Hyc 13	so	15	6,8	6,9	9,0	11	11
Hyc 14	sm, su	24	8,0	8,9	11	13	13
Hyc 15	KR	22	2,2	7,8	9,5	12	13
Alle Einheiten		239	4,7	6,9	9,3	11	12

#### 4.5.2.37 P (Phosphor)

Phosphor ist in der Erdkruste mit 0,09 Gew.-% enthalten. Wichtigstes Mineral ist der Apatit, der als Nebengemengteil in nahezu allen Magmatiten, aber auch in Tonsteinen vorkommt. Geringere Phosphorgehalte finden sich in Karbonaten und Sandsteinen (DVWK 1996).

Die Phosphorkonzentrationen in der Atmosphäre sind in ländlichen Gebieten sehr gering. Neben der Herkunft aus der Gisch des Meerwassers erfolgen zusätzliche anthropogene Phosphoreinträge durch industrielle Emissionen und die Verbrennung organischer Materie (Kraftwerke, Kraftverkehr; DVWK 1998). Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane Gesamt-Phosphor-Konzentrationen

(ortho-Phosphatanteil, Polyphosphate und Organophosphorverbindungen) von 5,0 µg/l (Freiland) und 10,5 µg/l (Bestand) ermittelt. Die höchste, im Niederschlag gemessene Gesamt-Phosphorkonzentration beträgt 1 200 µg/l.

Neben dem Niederschlag gibt es weitere Phosphorquellen für einen Eintrag in den Untergrund, z. B. die landwirtschaftliche Düngung und urbane Abwässer. Im Boden wird Phosphor durch die Gesteinsverwitterung freigesetzt, andererseits wird Phosphor als biophiles Element von den Pflanzen zum Aufbau von Biomasse aufgenommen. In den Grundwasserraum gelangen deshalb nur geringe Mengen Phosphor (DVWK 1996).



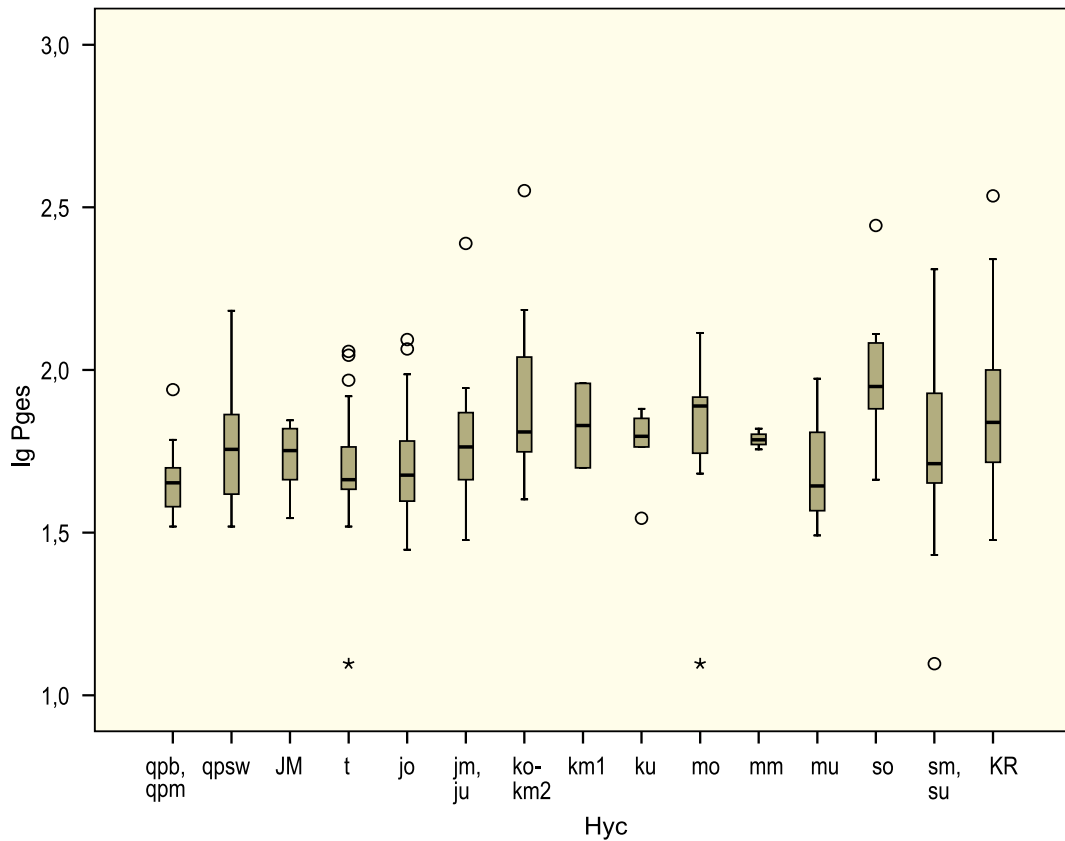


Abb. 4.5.2.37-1: Boxplots für Gesamtphosphor; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.37-1: Percentilwerte für Gesamtphosphor für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 3.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	33	33	45	84	87
Hyc 2	qpsw	31	34	35	57	96	148
Hyc 3	JM	10	35	35	57	70	70
Hyc 4	t	21	< 25	34	46	107	114
Hyc 5	jo	28	28	31	48	99	120
Hyc 6	jm, ju	11	30	31	58	214	245
Hyc 7	ko – km2	24	42	47	65	148	305
Hyc 8	km1	2	50	50	71	91	91
Hyc 9	ku	6	35	35	63	76	76
Hyc 10	mo	12	< 25	< 25	78	118	130
Hyc 11	mm	3	57	57	61	66	66
Hyc 12	mu	3	31	31	44	94	94
Hyc 13	so	10	46	46	89	263	278
Hyc 14	sm, su	24	< 25	27	52	161	197
Hyc 15	KR	25	30	39	69	157	306
Alle Einheiten		220	31	35	58	111	145



In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern liegen die Medianwerte für Gesamtphosphor zwischen 44 µg/l (Hyc 12: mu) und 89 µg/l (Hyc 13: so) und für Phosphat zwischen < Bestimmungsgrenze (Hyc 1: qpb, qpm) und 0,147 mg/l (Hyc 13: so; Abb. 4.5.2.37-2, Tab. 4.5.2.37-2, Anl. 34). Erhöhte mediane Konzentrationen von Gesamtphosphor und von Phosphat wurden für die hydrogeochemischen Einheiten Hyc 7 (ko – km2), Hyc 8 (km1), Hyc 10 (mo), Hyc 13 (so) und Hyc 15 (KR) ermittelt (Abb. 4.5.2.37-2, Tab. 4.5.2.37-2).

Eine vergleichbare Tendenz lässt sich auch aus den Untersuchungsergebnissen der LUBW ablesen. Auch hier liegen die Medianwerte für Phosphat in der Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald mit 0,088 mg/l (Standort Wald) über den Medianwerten für die übrigen Regionen (Standort Wald: 0,030 – 0,050 mg/l; LfU 2001).

Für die Grundwässer Bayerns wurde Phosphor nicht bestimmt (Bayerisches GLA 2003).

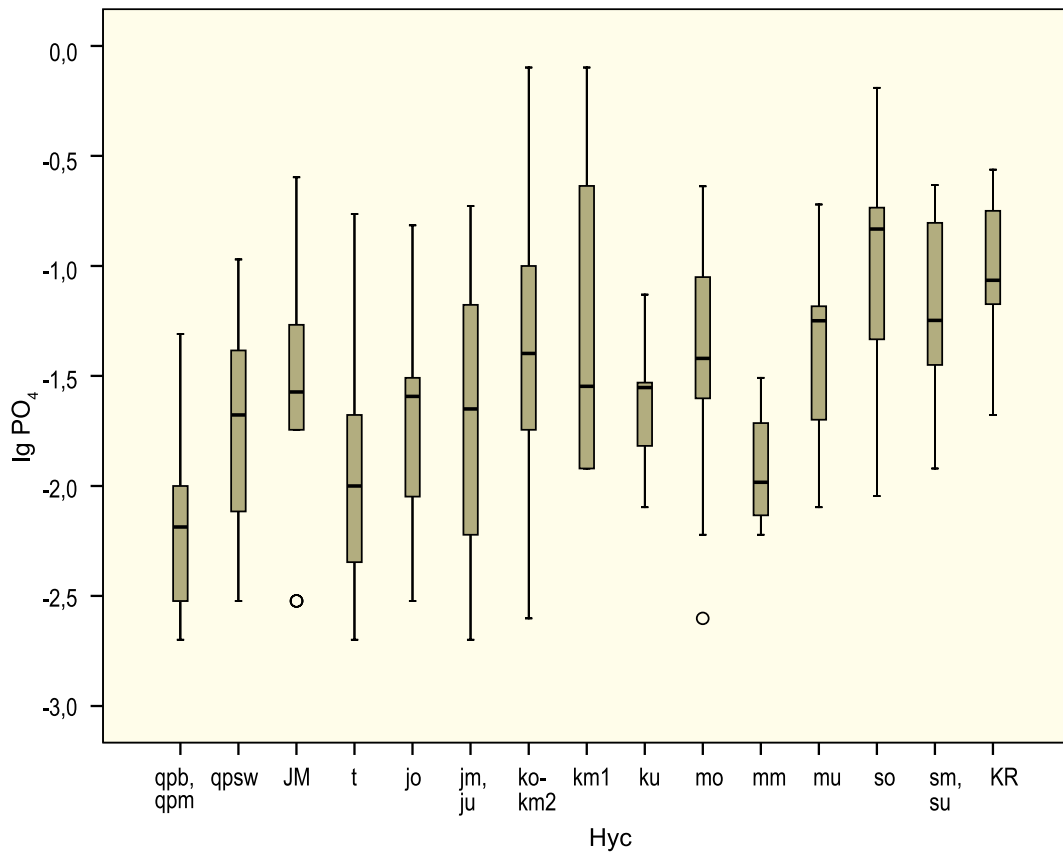


Abb. 4.5.2.37-2: Boxplots für Phosphat; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.37-2: Percentilwerte für Phosphat für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 59.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,004	< 0,004	< 0,013	0,044	0,049
Hyc 2	qpsw	31	< 0,006	< 0,006	0,021	0,082	0,102
Hyc 3	JM	10	< 0,006	< 0,006	0,027	0,236	0,253
Hyc 4	t	25	< 0,005	< 0,006	0,010	0,065	0,146
Hyc 5	jo	28	< 0,006	< 0,009	0,026	0,117	0,137
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,004	< 0,008	0,023	0,127	0,187
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,006	< 0,014	0,040	0,195	0,636
Hyc 8	km1	4	0,012	0,012	0,040	0,797	0,797
Hyc 9	ku	7	< 0,016	< 0,016	0,028	0,074	0,074
Hyc 10	mo	18	< 0,005	< 0,013	0,038	0,142	0,230
Hyc 11	mm	4	< 0,018	< 0,018	0,009	0,031	0,0310
Hyc 12	mu	8	< 0,016	< 0,016	0,057	0,190	0,190
Hyc 13	so	15	< 0,018	0,014	0,147	0,463	0,644
Hyc 14	sm, su	24	0,012	0,017	0,057	0,217	0,233
Hyc 15	KR	25	0,024	0,039	0,086	0,263	0,273
Alle Einheiten		250	< 0,006	< 0,009	0,034	0,172	0,240

#### 4.5.2.38 Pb (Blei)

In der oberen Erdkruste ist Blei mit 0,002 % vertreten. Es kommt vor allem in Tongesteinen vor (im Mittel 80 mg/kg), in geringeren Konzentrationen in Karbonatgesteinen (im Mittel 16,5 mg/kg), Magmatiten (im Mittel 15,6 mg/kg) und Sandsteinen (im Mittel 13,5 mg/kg). Angereichert findet sich Blei in Erzlagerstätten – meistens in Verbindung mit Zink (DVWK 1998).

Blei gelangt überwiegend durch Emissionen (Industrie, Verkehr) in die Atmosphäre. Während für ländliche Gebiete Bleikonzentrationen im Niederschlag von 0,001 – 0,003 µg/l angegeben werden, liegen die entsprechenden Werte für Ballungsgebiete deutlich höher (0,2 – 3 µg/l, DVWK 1998). Für den Niederschlag Baden-Württembergs wurden mediane Konzentrationen von 0,260 µg/l (Freiland) und 0,759 µg/l (Bestand) ermittelt (Kap. 4.5.1).

Die Mobilität von Blei im Grundwasser ist stark von den Milieubedingungen abhängig und bei den oberflächennah herrschenden Eh-/pH-Bedingungen meist gering. Kontrolliert wird die Bleikonzentration durch die Sorption an Tonminerale und Huminstoffe sowie die Löslichkeit der festen Phasen Bleihydroxid, Bleiphosphat und Bleikarbonat (DVWK 1998).

Die für die oberflächennahen Grundwässer in Baden-Württemberg bestimmten medianen Bleikonzentrationen variieren zwischen 0,032 µg/l (Hyc 15: KR) und 0,200 µg/l (Hyc 12: mu). Insgesamt sind die Bleikonzentrationen in den Grundwässern der Keupergesteine höher als in denen der übrigen hydrogeochemischen Einheiten (Abb. 4.5.2.38-1, Tab. 4.5.2.38-1, Anl. 35).

Die Untersuchungen der Bleikonzentrationen durch die LUBW sind wenig aussagekräftig, da nur in einem kleineren Teil der Proben (1275 von 2803) Blei quantitativ nachgewiesen werden konnte (LfU 2001).

In den Basismessstellen treten überdurchschnittlich hohe Bleikonzentrationen in der Grundwasserlandschaft Höherer Keuper, Keuperbergland auf (LfU 1994).

Für alle untersuchten Grundwässer in Bayern wurde ein Medianwert für Blei von 0,05 µg/l ermittelt. Leicht erhöhte Bleikonzentrationen finden sich hier in den Gesteinen des Muschelkalks und Keupers (Bayerisches GLA 2003).

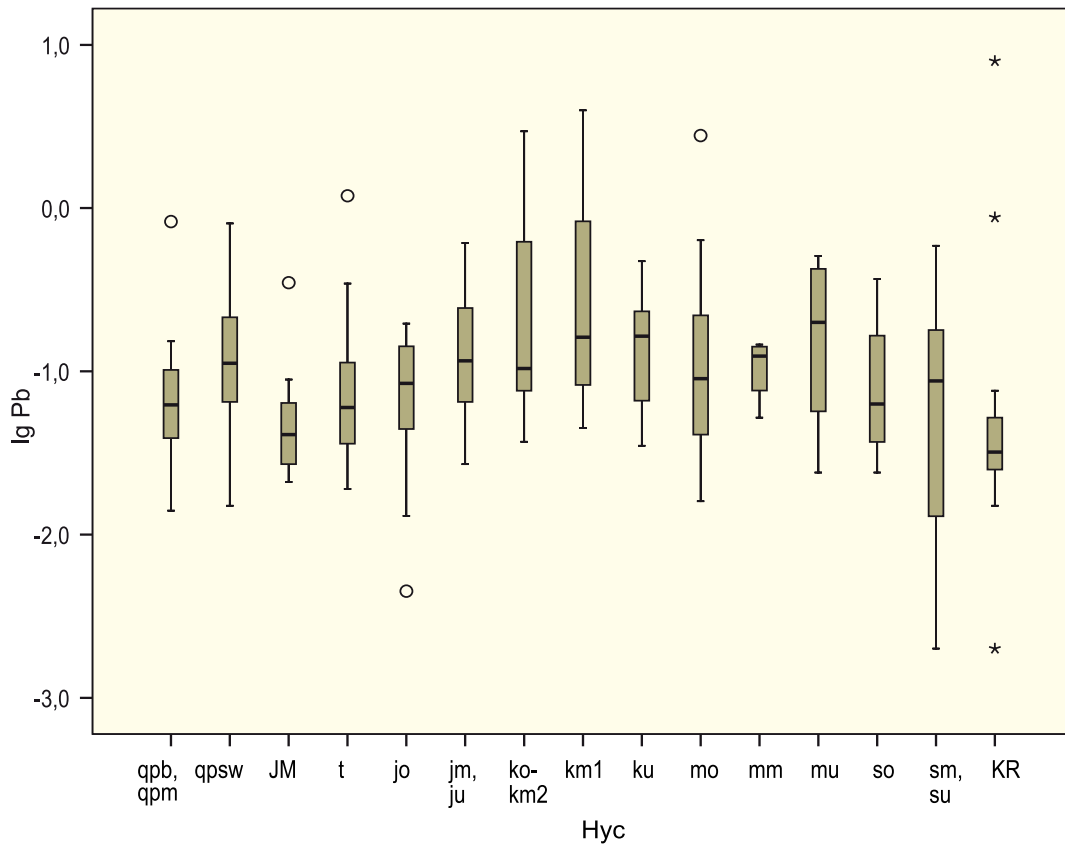


Abb. 4.5.2.38-1: Boxplots für Blei; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.38-1: Percentilwerte für Blei für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 5.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,014	0,015	0,065	0,759	0,826
Hyc 2	qpsw	31	0,037	0,052	0,112	0,414	0,650
Hyc 3	JM	10	0,021	0,021	0,041	0,323	0,349
Hyc 4	t	25	0,020	0,025	0,060	0,284	0,936
Hyc 5	jo	28	0,006	0,014	0,085	0,158	0,187
Hyc 6	jm, ju	16	0,027	0,040	0,116	0,460	0,611
Hyc 7	ko – km2	25	0,042	0,055	0,104	2,01	2,68
Hyc 8	km1	4	0,045	0,045	0,162	3,98	3,98
Hyc 9	ku	7	0,035	0,035	0,164	0,473	0,473
Hyc 10	mo	18	0,016	0,036	0,091	0,851	2,78
Hyc 11	mm	4	0,052	0,052	0,125	0,146	0,146
Hyc 12	mu	8	0,024	0,024	0,200	0,509	0,509
Hyc 13	so	15	0,024	0,029	0,063	0,345	0,368
Hyc 14	sm, su	24	< 0,004	< 0,004	0,088	0,328	0,537
Hyc 15	KR	25	0,005	0,016	0,032	0,396	5,83
Alle Einheiten		250	0,015	0,024	0,079	0,394	0,815

#### 4.5.2.39 Rb (Rubidium)

Über das Vorkommen von Rubidium in der Geosphäre gibt es in der Literatur nur wenige Hinweise. Im Grundwasser verhält sich Rubidium chemisch ähnlich wie Kalium.

Im Niederschlag in Baden-Württemberg wurde Rubidium in allen Proben quantitativ nachgewiesen. Die Medianwerte der Rubidiumkonzentration liegen bei 0,331 µg/l (Freiland) und 6,51 µg/l (Bestand). Die höchste gemessene Rubidiumkonzentration beträgt 78,6 µg/l (Kap. 4.5.1).

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern von Baden-Württemberg kommt Rubidium

in höheren Konzentrationen in den Einheiten Hyc 3 (JM), Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) vor. Die Medianwerte für Rubidium betragen für diese Einheiten 3,92 µg/l, 3,39 µg/l, 3,33 µg/l und 3,17 µg/l. Besonders niedrige Werte ergeben sich für die Einheiten Hyc 2 (qpsw: 0,426 µg/l) und Hyc 5 (jo: 0,544 µg/l, Abb. 4.5.2.39-1, Tab. 4.5.2.39-1, Anl. 36).

Rubidium wurde weder in der Untersuchung der LUBW noch in der des Bayerischen Geologischen Landesamts analysiert (LfU 2001, Bayerisches GLA 2003).

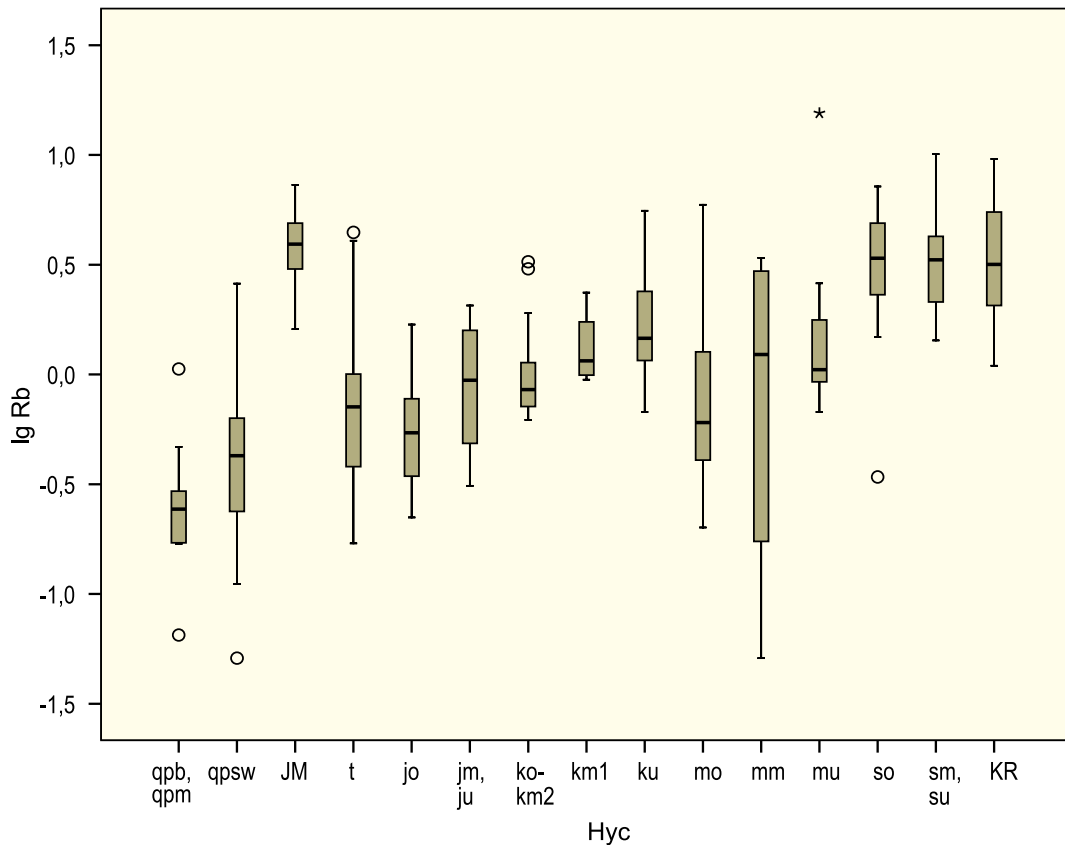


Abb. 4.5.2.39-1: Boxplots für Rubidium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.39-1: Percentilwerte für Rubidium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,065	0,075	0,244	1,00	1,06
Hyc 2	qpsw	31	0,087	0,132	0,426	1,84	2,19
Hyc 3	JM	10	1,61	1,73	3,92	7,11	7,30
Hyc 4	t	25	0,178	0,207	0,711	3,52	4,33
Hyc 5	jo	28	0,242	0,275	0,544	1,07	1,46
Hyc 6	jm, ju	16	0,311	0,317	0,945	2,05	2,06
Hyc 7	ko – km2	25	0,623	0,653	0,853	2,35	3,19
Hyc 8	km1	4	0,946	0,946	1,16	2,36	2,36
Hyc 9	ku	7	0,674	0,674	1,46	5,56	5,56
Hyc 10	mo	18	0,201	0,341	0,612	2,46	5,92
Hyc 11	mm	4	0,051	0,051	1,58	3,40	3,40
Hyc 12	mu	8	0,675	0,675	1,06	15,5	15,5
Hyc 13	so	15	0,341	1,03	3,39	6,78	7,19
Hyc 14	sm, su	24	1,50	1,80	3,33	6,44	9,39
Hyc 15	KR	25	1,23	1,56	3,17	6,61	8,72
Alle Einheiten		250	0,199	0,266	0,986	4,68	5,95

#### 4.5.2.40 S (Schwefel)

Schwefel steht mit 0,052 Gew.-% an 13. Stelle der häufigsten Elemente in der Erdkruste. Es kommt in Form von Sulfid- und Sulfatschwefel in verschiedenen Mineralien vor. Unter aeroben Bedingungen sind Anhydrit und Gips die wichtigsten gesteinsbildenden Schwefelminerale, unter anaeroben Bedingungen dominieren Sulfide (DVWK 1996).

In die Atmosphäre gelangt Schwefel durch vulkanische Exhalationen, in großem Umfang auch durch den Einsatz fossiler Brennstoffe. Als Gase kommen u. a.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in der Atmosphäre vor, im Niederschlag gelöst Sulfat. Seit Einführung der Großfeuerungsverordnung im Jahr 1983 ist die Sulfatkonzentration im Niederschlag stark rückläufig, von 1980 – 1998 um 80 %. So wurden 1989 – 1990 im Niederschlag im Neckar-Odenwaldkreis noch mittlere Sulfatkonzentrationen von 13,4 mg/l festgestellt (PLUM & KREJCI 1997). In der vorliegenden Untersuchung betragen die medianen Sulfatkonzentrationen im Niederschlag nur noch 1,2 mg/l (Freiland) und 2,9 mg/l (Bestand; Kap. 4.5.1).

Im Grundwasser liegt der Schwefel bei aeroben Bedingungen als Sulfat vor, bei anaeroben Bedingungen als Sulfid. Schwefel wird mit der Grundwasserneubildung eingetragen und durch den Abbau organischer Substanz im Boden und die Lösung schwefelhaltiger Sulfatsalze (Gips, Anhydrit) bzw. die Verwitterung sulfidischer Minerale (in erster Linie Pyrit) freigesetzt. Konzentrationsbegrenzend wirkt die Löslichkeit von Gips bzw. Anhydrit. Ein mit Gips im Gleichgewicht stehendes Wasser geringer Ionenstärke besitzt bei 10 °C eine Sättigungskonzentration von etwa 1400 mg/l Sulfat.

In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs variieren die medianen Sulfatkonzentrationen zwischen 5,56 mg/l und 61,9 mg/l. Niedrige Medianwerte unter 10 mg/l wurden für die hydrogeochemischen Einheiten Hyc 3 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) bestimmt, hohe Werte > 50 mg/l für die Einheiten Hyc 8 (km1), Hyc 9 (ku) und Hyc 11 (mm, Abb. 4.5.2.40-1, Tab. 4.5.2.40-1, Anl. 37). Diese Verteilung spiegelt das Vorkommen von Gips und Anhydrit im Gipskeuper (km1) und Mittleren Muschelkalk (mm) wider.

Vergleichbare Ergebnisse lieferten sowohl die Untersuchungen des Landesmessnetzes als auch der Basismessstellen durch die LUBW (LfU 1994, 2001). Im Landesmessnetz wurde mit 5,2 mg/l (Standort Wald) eine niedrige mediane Sulfatkonzentration für die Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald ermittelt, die höchsten Werte mit 63,5 bzw. 63 mg/l (Standort Wald) für die Regionen Quartär/Oberheingraben und Muschelkalk, Lettenkeuper/Gäugebiete, Hohenloher Ebene, Dinkelberg. Die hohen Sulfatkonzentrationen im Oberheingraben sind wahrscheinlich auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen.

In Bayern wurden die höchsten Sulfatkonzentrationen im Grundwasser in den salinaren Grundwasserleitern (u. a. Muschelkalk, Keuper) gemessen. Die Medianwerte für Sulfat liegen für diese Einheiten > 100 mg/l, für die übrigen Einheiten in der gleichen Größenordnung wie in Baden-Württemberg (Bayrisches GLA 2003).



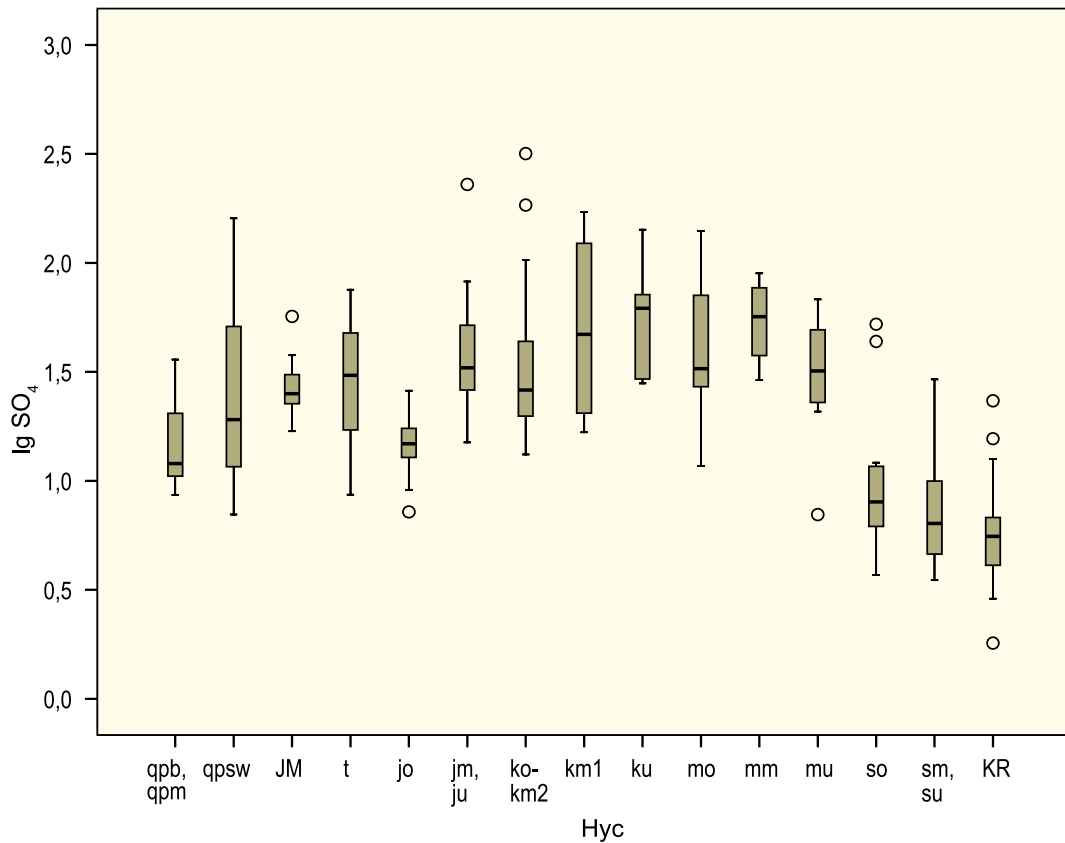


Abb. 4.5.2.40-1: Boxplots für Sulfat; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.40-1: Percentilwerte für Sulfat für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	8,60	8,69	12,0	34,6	36,0
Hyc 2	qpsw	31	7,84	8,80	19,1	109	140
Hyc 3	JM	10	16,9	17,0	25,1	54,9	56,8
Hyc 4	t	25	9,01	13,0	30,5	63,6	72,2
Hyc 5	jo	28	8,06	10,5	14,8	22,6	25,8
Hyc 6	jm, ju	16	15,0	16,1	33,0	126	229
Hyc 7	ko – km2	25	14,0	16,8	26,1	135	277
Hyc 8	km1	4	16,7	16,7	56,7	171	171
Hyc 9	ku	7	28,0	28,0	61,9	142	142
Hyc 10	mo	18	11,7	14,5	32,8	136	140
Hyc 11	mm	4	29,0	29,0	57,3	89,5	89,5
Hyc 12	mu	8	7,00	7,00	32,2	68,0	68,0
Hyc 13	so	15	3,70	4,50	8,00	47,1	52,3
Hyc 14	sm, su	24	3,53	3,76	6,38	15,8	26,1
Hyc 15	KR	25	2,12	3,01	5,56	13,8	21,0
Alle Einheiten		250	4,31	5,56	18,3	67,9	89,0

#### 4.5.2.41 Sb (Antimon)

Antimon kommt in der Erdkruste nur mit einem sehr geringen Anteil vor. Magmatische Gesteine enthalten in der Regel 0,2 µg/kg, Sedimentgesteine meist < 1 µg/kg. Lediglich in Phosphaten und Bauxit können geringfügig höhere Gehalte auftreten (DVWK 1998). In der Atmosphäre tritt Antimon lediglich in Bergbaugebieten in höheren Konzentrationen auf (DVWK 1998). Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane Konzentrationen von 0,131 µg/l (Freiland) und 0,241 µg/l (Bestand) ermittelt (Kap. 4.5.1).

Im Grundwasser werden häufig höhere Antimonkonzentrationen bei reduzierenden Verhältnissen beobachtet, außerdem in bergbaulich beeinflussten Gebieten. Ansonsten ist über das Verhalten von Antimon im Grundwasser wenig bekannt (DVWK 1998).

Die Untersuchungen der oberflächennahen Grundwässer Baden-Württembergs ergaben überwiegend geringe Antimonkonzentrationen (Medianwerte meist unter 0,03 µg/l). Medianwerte  $\geq 0,03$  µg/l wurden für die Grundwässer in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 2 (qpsw), Hyc 8 (km1), Hyc 10 (mo) und Hyc 12 (mu) festgestellt. In der Einheit Hyc 8 (km1) trat mit 0,522 µg/l die höchste Antimonkonzentration auf (Abb. 4.5.2.41-1, Tab. 4.5.2.41-1, Anl. 38).

Bei den Untersuchungen der LUBW wurde Antimon nicht analysiert (LfU 2001).

Für die bayerischen Grundwässer wurde ein Medianwert für Antimon von 0,023 µg/l bestimmt. Auch hier finden sich die höheren Konzentrationen, abgesehen von den tiefen Grundwässern, im Muschelkalk und Keuper (Bayerisches GLA 2003).

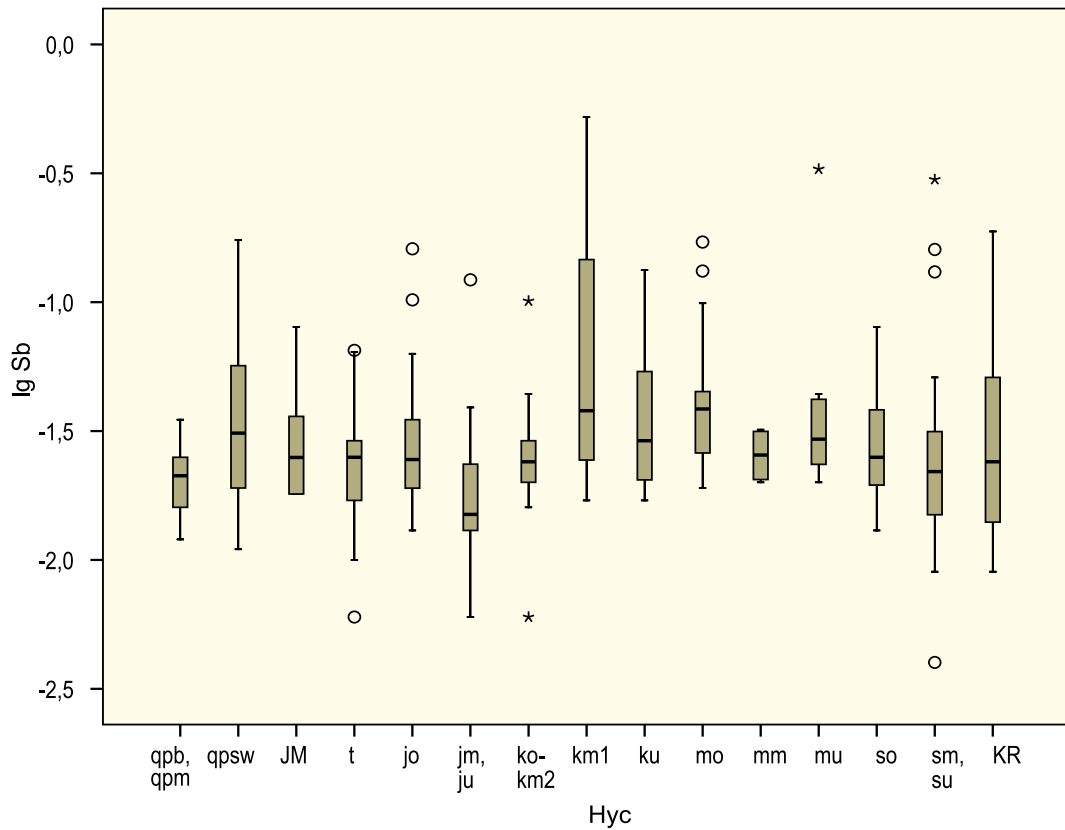


Abb. 4.5.2.41-1: Boxplots für Antimon; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.41-1: Percentilwerte für Antimon für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 2.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,012	0,012	0,022	0,034	0,035
Hyc 2	qpsw	31	0,013	0,014	0,031	0,142	0,172
Hyc 3	JM	10	0,018	0,018	0,025	0,076	0,080
Hyc 4	t	25	0,007	0,010	0,025	0,054	0,065
Hyc 5	jo	28	0,013	0,014	0,025	0,067	0,134
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,015	< 0,015	0,015	0,064	0,122
Hyc 7	ko – km2	25	0,009	0,017	0,024	0,039	0,084
Hyc 8	km1	4	0,017	0,017	0,038	0,522	0,522
Hyc 9	ku	7	0,017	0,017	0,029	0,133	0,133
Hyc 10	mo	18	0,019	0,020	0,039	0,136	0,171
Hyc 11	mm	4	0,020	0,020	0,026	0,032	0,032
Hyc 12	mu	8	0,020	0,020	0,030	0,328	0,328
Hyc 13	so	15	0,013	0,014	0,025	0,061	0,080
Hyc 14	sm, su	24	0,005	0,010	0,022	0,146	0,264
Hyc 15	KR	25	0,009	0,010	0,024	0,121	0,175
Alle Einheiten		250	0,011	0,013	0,025	0,070	0,132

#### 4.5.2.42 Se (Selen)

Selen ist in der Erdkruste nur mit einem geschätzten Anteil von  $8 \cdot 10^{-5} \%$  vertreten und kommt hauptsächlich in Verbindung mit sulfidischen Erzen (Zinkblende, Kupferkies) vor (DVWK 1998).

Im Niederschlag in Baden-Württemberg liegt die Selenkonzentration für 56,5 % (Freiland) bzw. 38,5 % (Bestand) aller Proben unter der Bestimmungsgrenze. Für den Bestandsniederschlag wurde ein Medianwert von  $0,150 \mu\text{g/l}$  ermittelt (Kap. 4.5.1).

Oberirdische Gewässer in Baden-Württemberg wurden zwischen 1971 und 1978 auf Selen untersucht (DFG 1982). Danach enthält der Bodensee  $0,4 - 1,6 \mu\text{g/l}$  Selen (1971 – 1974) und der Rhein  $2,6 - 8,7 \mu\text{g/l}$  (1971 – 1974) bzw.  $0,8 - 1,5 \mu\text{g/l}$  (1975 – 1978).

Im Grundwasser verhält sich Selen ähnlich wie Schwefel. Bei oxidierenden Milieubedingungen liegt Selen in vierwertig positiver Form vor. Bei diesen Milieubedingungen ist Selen sehr mobil, solange es nicht mit Eisenhydroxiden in Kontakt kommt. Bei reduzierenden Verhältnissen kann auch einwertig negatives Selen auftreten. In diesem Fall wird die Selenkonzentration im Grundwasser durch die Löslich-

keit von Selenid begrenzt. Grundwasser mit Selenkonzentrationen  $> 0,2 \text{ mg/l}$  gelten als anthropogen beeinflusst (DVWK 1998).

In den oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs konnte Selen in der überwiegenden Zahl der Fälle quantitativ nachgewiesen werden. Die medianen Konzentrationen schwanken zwischen  $0,118 \mu\text{g/l}$  (Hyc 14: sm, su) und  $0,700 \mu\text{g/l}$  (Hyc 9: ku, Abb. 4.5.2.42-1, Tab. 4.5.2.42-1, Anl. 39). Die höchsten Selenkonzentrationen wurden mit  $10,8 \text{ g } \mu\text{l}$  sowie  $10,1 \mu\text{g/l}$  in Grundwässern aus der Einheit Hyc 7 (ko – km2) gemessen.

In den Untersuchungen des Landesmessnetzes durch die LUBW ist Selen nicht aufgeführt (LfU 2001). In den Basismessstellen wurden überdurchschnittlich hohe Selenkonzentrationen im tiefen Oberjuragrundwasser im Molassebecken nachgewiesen (LfU 1994).

Die Untersuchungen der Grundwässer Bayerns sind wenig aussagekräftig, da die meisten Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze liegen (Bayerisches GLA 2003).

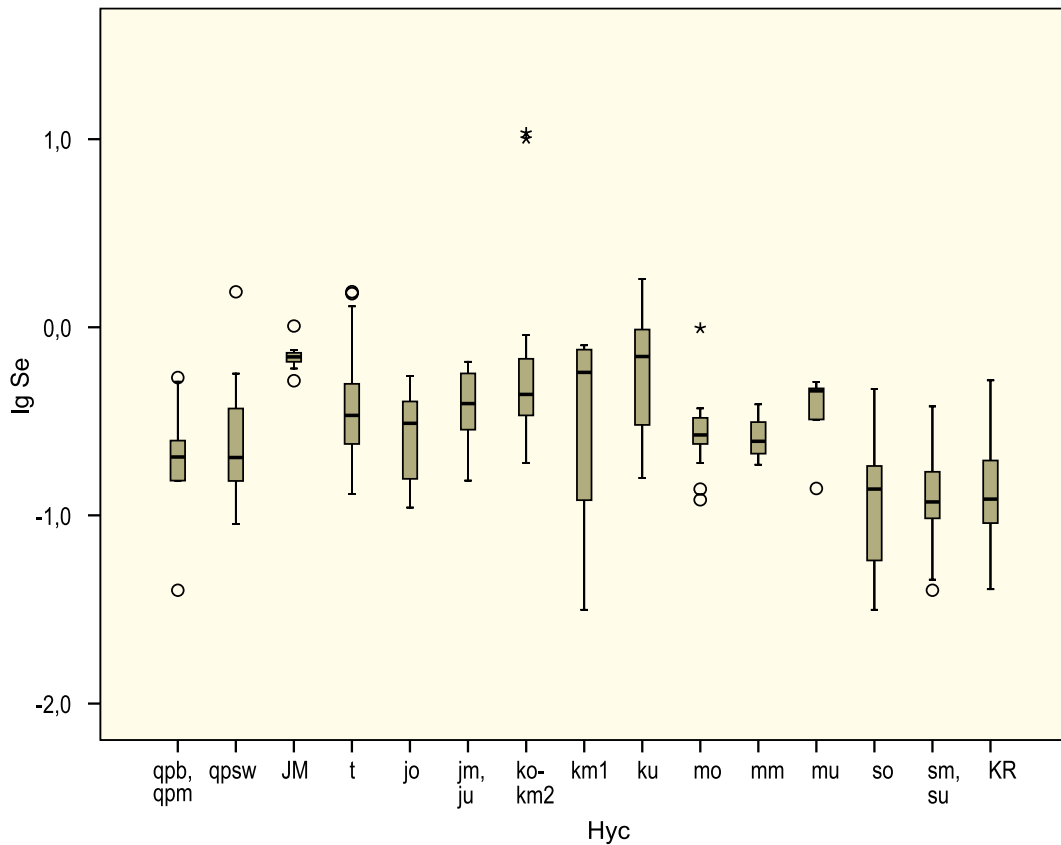


Abb. 4.5.2.42-1: Boxplots für Selen; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.42-1: Percentilwerte für Selen für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 23.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,08	< 0,103	0,205	0,537	0,540
Hyc 2	qpsw	31	0,090	0,094	0,203	0,508	0,958
Hyc 3	JM	10	0,520	0,528	0,696	0,990	1,02
Hyc 4	t	25	0,137	0,153	0,340	1,38	1,53
Hyc 5	jo	28	< 0,031	< 0,031	0,309	0,475	0,537
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,031	0,162	0,393	0,627	0,655
Hyc 7	ko – km2	25	0,217	0,292	0,440	4,57	10,6
Hyc 8	km1	4	< 0,063	< 0,063	0,590	0,802	0,802
Hyc 9	ku	7	0,158	0,158	0,700	1,81	1,81
Hyc 10	mo	18	0,121	0,136	0,268	0,433	0,990
Hyc 11	mm	4	0,186	0,186	0,248	0,390	0,390
Hyc 12	mu	8	0,139	0,139	0,459	0,513	0,513
Hyc 13	so	15	< 0,063	< 0,063	0,138	0,380	0,470
Hyc 14	sm, su	24	< 0,082	< 0,089	0,118	0,272	0,375
Hyc 15	KR	25	< 0,081	< 0,081	0,122	0,260	0,448
Alle Einheiten		250	< 0,089	0,100	0,261	0,688	0,851

#### 4.5.2.43 Si (Silizium)

Silizium ist mit 27,7 Gew.-% nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Erdkruste, weist jedoch nur eine geringe geochemische Mobilität auf. Es ist Bestandteil der Silikate und kommt als Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) in kristalliner Form als Quarz oder amorph, z. B. als Chalcedon oder Opal vor (DVWK 1996).

In die Atmosphäre gelangt Silizium als silikatischer Staub, der sich zu geringen Anteilen im Niederschlag löst. Im Niederschlag in Baden-Württemberg liegen 56,5 % (Freiland) und 28,8 % (Bestand) der  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze. Für den Bestandsniederschlag beträgt der Medianwert 0,185 mg/l (Kap. 4.5.1).

Im Untergrund wird Silizium in größerem Umfang durch die Verwitterung der Silikate freigesetzt. Dabei handelt es sich zum großen Teil um inkongruente Lösungsvorgänge, bei denen in komplexen Reaktionen Tonminerale entstehen. Konzentrationsbegrenzend wirken in Oberflächennähe die Löslichkeiten der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Phasen, aber auch die Verfügbarkeit von Komponenten der schlecht löslichen Alumosilikate (DVWK 1996). Bei längeren Verweilzeiten und tiefen Zirkulationssystemen ist vor allem die Temperatur eine wesentliche Einflussgröße für die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration im Grundwasser (FOURNIER & ROWE 1966). Aber auch für oberflächennahe Grundwässern wurde eine Abhängigkeit der

$\text{SiO}_2$ -Konzentration von der Temperatur nachgewiesen (SWANBERG & MORGAN 1979).

Die für die oberflächennahen Grundwässer Baden-Württembergs festgestellten medianen  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen variieren zwischen 4,50 mg/l (Hyc 5: jo) und 25,8 mg/l (Hyc 3: JM). Bei den jungen Vulkaniten könnte das Vorkommen vulkanischer Gläser im Gestein für die hohen  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen verantwortlich sein. Weitere Einheiten mit Medianwerten über 10 mg/l sind Hyc 1 (qpb, qpm), Hyc 2 (qpsw), Hyc 4 (t), Hyc 7 (ko – km2), Hyc 8 (km1) und Hyc 15 (KR; Abb. 4.5.2.43-1, Tab. 4.5.2.43-1, Anl. 40).

In der Untersuchung des Landesmessnetzes Baden-Württemberg durch die LUBW reichen die medianen  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen maximal bis 11,2 mg/l (Region Quartär/Oberheingraben). Die niedrigsten  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen wurden ebenfalls für die Region Malm/Schwäbische Alb ermittelt (LfU 2001).

Im Basismesstellennetz treten erhöhte  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen bevorzugt in den tiefen Grundwasserleitern auf (LfU 1994).

Die Untersuchungen in Bayern ergaben überwiegend (> 80 %)  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen unter 8,3 mg/l. Höhere Konzentrationen wurden in den silikatischen Gesteinen festgestellt, die höchsten Konzentrationen in vulkanischen Gesteinen (Bayerisches GLA 2003).

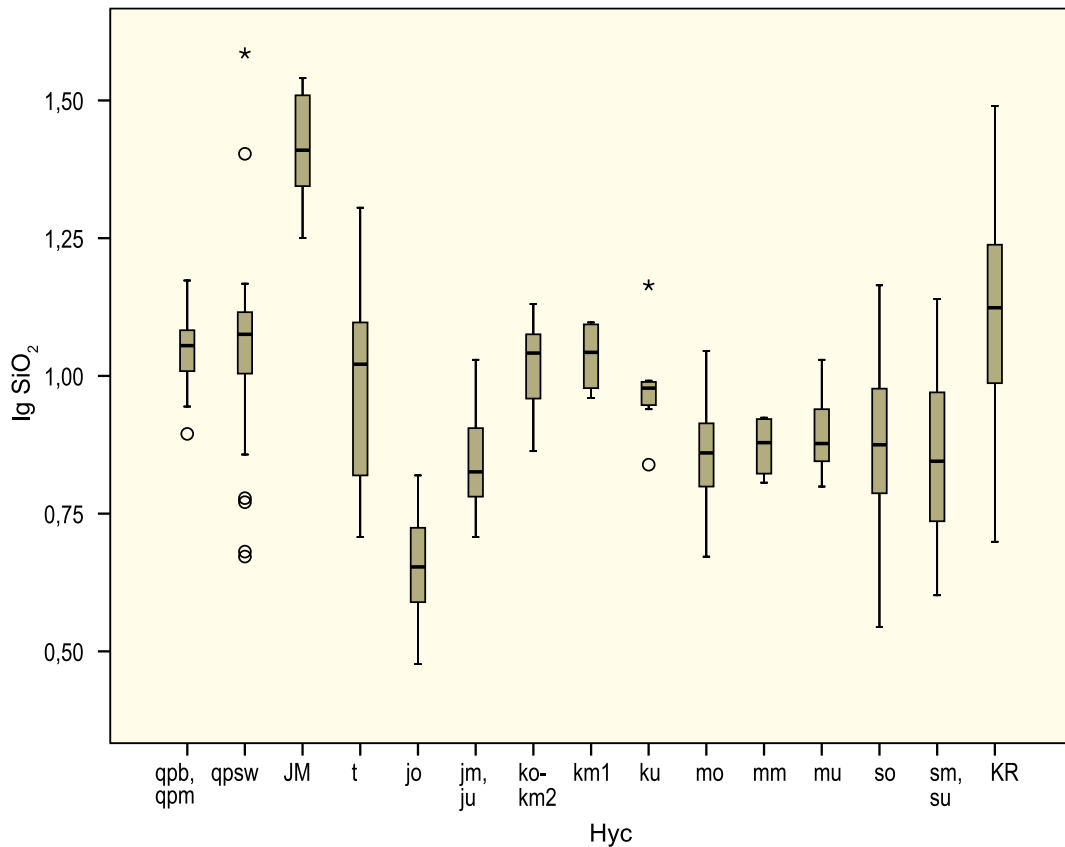


Abb. 4.5.2.43-1 Boxplots für Siliziumdioxid; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in mg/l.

Tab. 4.5.2.43-1: Percentilwerte für Siliziumdioxid für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [mg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	7,85	7,95	11,4	14,8	14,9
Hyc 2	qpsw	31	4,76	5,92	11,9	14,6	30,6
Hyc 3	JM	10	17,8	18,0	25,8	34,6	34,7
Hyc 4	t	25	5,22	5,56	10,5	19,1	20,0
Hyc 5	jo	28	3,06	3,35	4,50	6,11	6,42
Hyc 6	jm, ju	16	5,10	5,45	6,70	10,0	10,7
Hyc 7	ko – km2	25	7,33	7,76	11,0	12,5	13,3
Hyc 8	km1	4	9,12	9,12	11,1	12,5	12,5
Hyc 9	ku	7	6,90	6,90	9,50	14,6	14,6
Hyc 10	mo	18	4,70	5,60	7,25	9,75	11,1
Hyc 11	mm	4	6,40	6,40	7,60	8,40	8,40
Hyc 12	mu	8	6,30	6,30	7,55	10,7	10,7
Hyc 13	so	15	3,50	4,46	7,50	13,7	14,6
Hyc 14	sm, su	24	4,20	4,80	7,00	12,0	13,4
Hyc 15	KR	25	5,69	7,84	13,3	22,5	29,4
Alle Einheiten		250	4,10	4,81	9,05	16,0	21,1

#### 4.5.2.44 Sr (Strontium)

Strontium kommt in der Erdkruste geschätzt mit 0,03 % vor. Es ersetzt in Magmatiten teilweise Calcium und Kalium im Kristallgitter der Silikate. In Sedimenten findet sich Strontium wie Calcium vorwiegend in Karbonat- und Sulfatmineralien, wobei das Verhältnis Strontium/Calcium meist  $< 1 : 1\,000$  ist. Erhöhte Strontiumgehalte wurden in Magmatiten, Evaporiten und Karbonatgesteinen nachgewiesen (DVWK 1998).

Für den Niederschlag in Reinluftgebieten werden Strontiumkonzentrationen von 0,1 bis 0,4  $\mu\text{g/l}$  angegeben, für industriell belastete Regionen Werte von 9,8  $\mu\text{g/l}$  (DVWK 1998). Im Niederschlag in Baden-Württemberg tritt Strontium in medianen Konzentrationen von 1,11  $\mu\text{g/l}$  (Freiland) und 3,03  $\mu\text{g/l}$  (Bestand) auf. Die maximale Konzentration wurde im Untersuchungszeitraum mit 31,1  $\mu\text{g/l}$  für den Freilandniederschlag analysiert (Kap. 4.5.1).

Strontium verhält sich im Grundwasser ähnlich wie Calcium. Obwohl die Strontiumkarbonat- und -sulfatsalze (Strontianit und Celesit) im Vergleich zu den entsprechenden Calciumsalzen geringere Löslichkeitsprodukte aufweisen, sind nicht die Löslichkeiten der festen Phasen für die geringen Strontiumkonzentrationen im Grundwasser verantwortlich, sondern das geringe Vorkommen von Strontium im Gestein (DVWK 1998).

Die für die oberflächennahen Grundwässer Baden-Württembergs ermittelten medianen Strontiumkonzentrationen sind in den karbonatarmen bzw. freien hydrogeochemischen Einheiten Hyc 13 (so), Hyc 14 (sm, su) und Hyc 15 (KR) besonders niedrig (35 – 41  $\mu\text{g/l}$ ). Überdurchschnittlich hohe Werte über 500  $\mu\text{g/l}$  gelten für die Einheiten Hyc 3 (JM), Hyc 7 (ko – km2) und Hyc 8 (km1). Einzelkonzentrationen reichen bis über 2400  $\mu\text{g/l}$  (Abb. 4.5.2.44-1, Tab. 4.5.2.44-1, Anl. 41).

Für das Landesmessnetz der LUBW wurde eine mediane Strontiumkonzentration von 0,361 mg/l ermittelt. Besonders geringe mediane Konzentrationen waren auch bei diesen Untersuchungen in der Region Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald zu finden (Standort Wald: 0,024 mg/l), die höchsten Konzentrationen in der Region Höherer Keuper/Keuperbergland (Standort Wald: 0,477 mg/l; LfU 2001).

Die Untersuchungen in Bayern lieferten für alle Analysen einen Medianwert von 127  $\mu\text{g/l}$ . Höhere Konzentrationen wurden vor allem in Grundwässern aus Salinargesteinen festgestellt, u. a. auch für Muschelkalk und Keuper (Bayerisches GLA 2003).



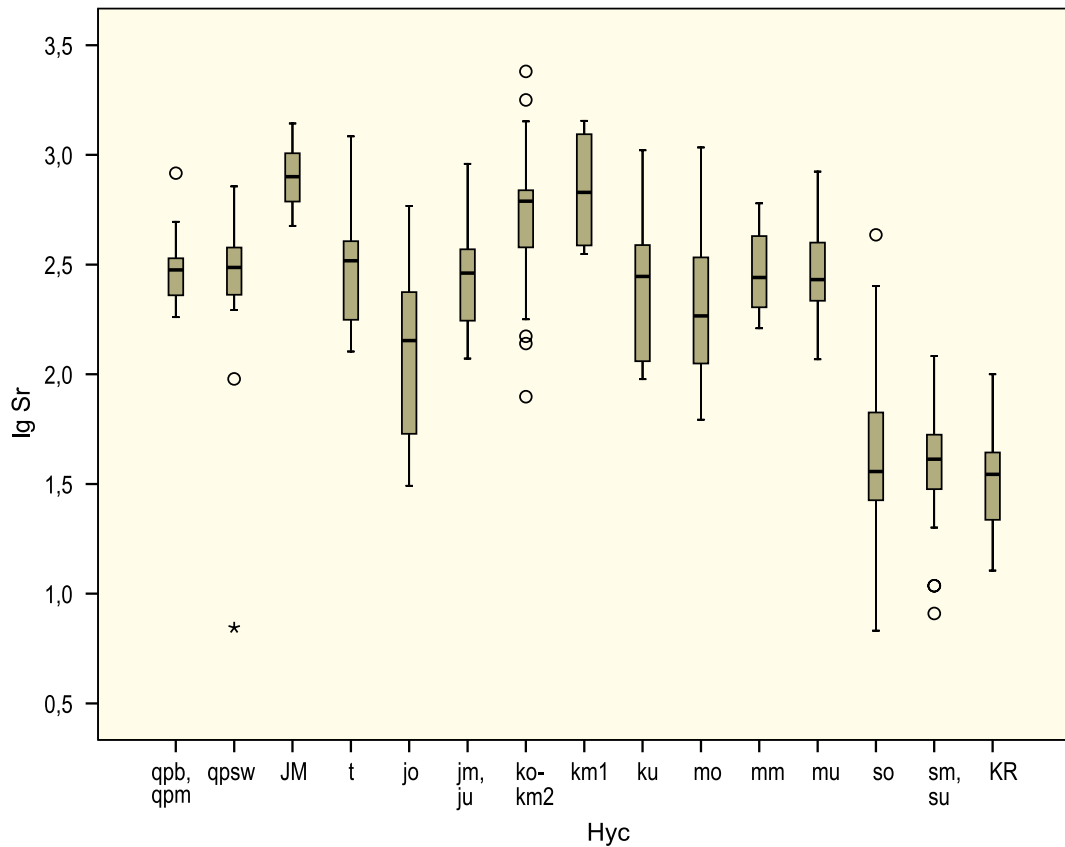


Abb. 4.5.2.44-1: Boxplots für Strontium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.44-1: Percentilwerte für Strontium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 1.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	182	185	299	792	825
Hyc 2	qpsw	31	59,9	197	307	680	681
Hyc 3	JM	10	475	485	796	1370	1390
Hyc 4	t	25	131	151	329	989	1170
Hyc 5	jo	28	31,5	36,5	143	415	566
Hyc 6	jm, ju	16	118	126	289	692	910
Hyc 7	ko – km2	25	96,7	145	615	1560	2210
Hyc 8	km1	4	353	353	750	1430	1430
Hyc 9	ku	7	95,0	95,0	279	1050	1050
Hyc 10	mo	18	62,1	73,7	185	544	1080
Hyc 11	mm	4	162	162	277	601	601
Hyc 12	mu	8	117	117	270	839	839
Hyc 13	so	15	6,78	11,4	36,0	324	432
Hyc 14	sm, su	24	8,80	10,9	41,0	82,5	112
Hyc 15	KR	25	14,1	18,1	35,0	56,3	89,7
Alle Einheiten		250	20,1	32,0	216	699	1030

#### 4.5.2.45 Th (Thorium)

Thorium ist ein radioaktives Element. Seine Konzentration in der Erdkruste wird auf 7 bis 13 mg/kg geschätzt. Es kommt in Silikatmineralien als Spurenelement vor und ist damit in magmatischen, metamorphen und sedimentären Gesteinen enthalten (DVWK 1998).

Im Niederschlag in Baden-Württemberg wurde Thorium nur in sehr geringen medianen Konzentrationen von 0,005 µg/l (Freiland) bzw. 0,013 µg/l (Bestand) aufgefunden. Der analysierte Maximalwert beträgt 0,065 µg/l (Kap. 4.5.1).

Für Grundwässer liegen nur wenige Informationen über Thorium vor. In DVWK (1998) ist eine globale Spannweite von 0,007 µg/l bis 0,1 µg/l angegeben bei einem Median von 0,01 µg/l. Zur Begründung der geringen Konzentrationen im Grundwasser wird einerseits auf die geringe Löslichkeit von Thorianit (ThO<sub>2</sub>) verwiesen, andererseits auf die

große Neigung von Thorium, auf Oberflächen zu sorbieren.

Die für oberflächennahen Grundwässer in Baden-Württemberg ermittelten medianen Thoriumkonzentrationen sind gering. In 124 Proben konnte Thorium nicht quantitativ nachgewiesen werden. In einigen Einzelproben treten unabhängig von der geologischen Situation höhere Konzentrationen bis maximal 0,096 µg/l auf (Abb. 4.5.2.45-1, Tab. 4.5.2.45-1, Anl. 42).

Thorium wurde im Rahmen der Untersuchungen des Landesmessnetzes nicht analysiert (LfU 2001).

Auch in den Untersuchungen der bayerischen Grundwässer liegt die Thoriumkonzentration in etwas weniger als der Hälfte aller Proben unter der Bestimmungsgrenze. Maximal wurden in den Süßwässern einige µg/l gemessen (Bayerisches GLA 2003).

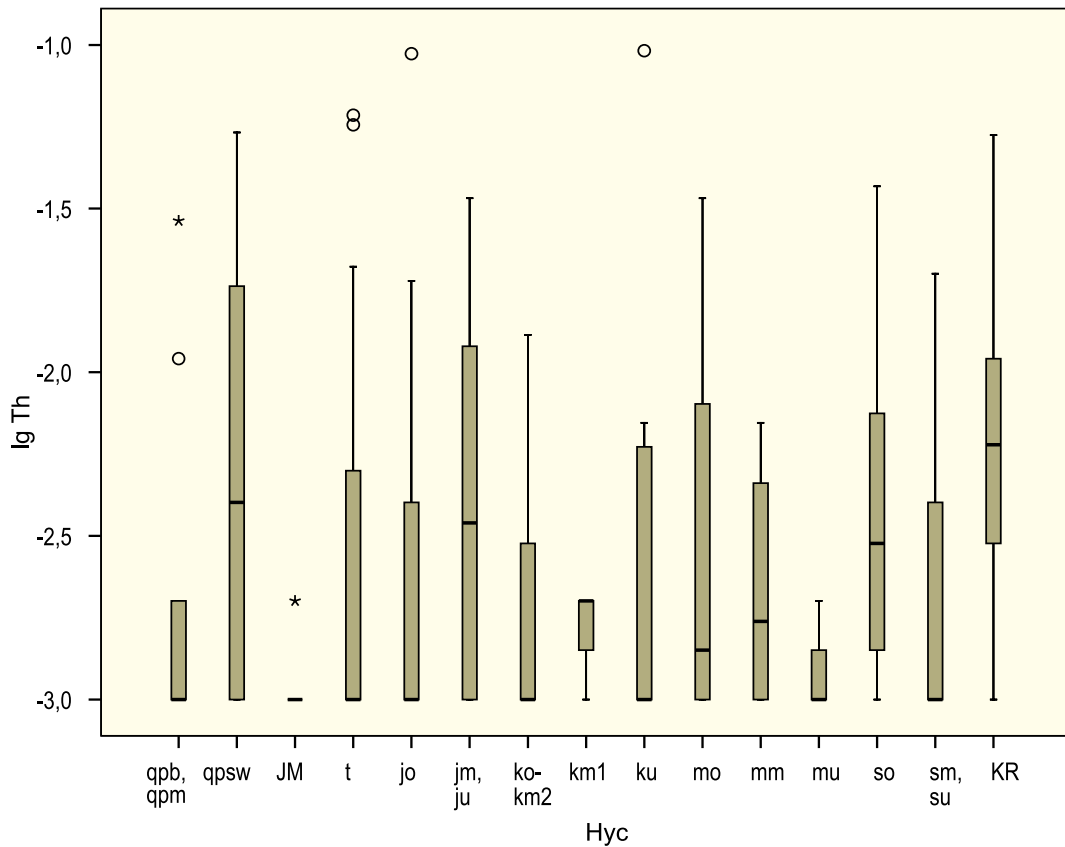


Abb. 4.5.2.45-1: Boxplots für Thorium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.45-1: Percentilwerte für Thorium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 124.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,027	0,029
Hyc 2	qpsw	31	< 0,002	< 0,002	0,004	0,034	0,050
Hyc 3	JM	10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,002	0,002
Hyc 4	t	25	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,035	0,060
Hyc 5	jo	28	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,010	0,060
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,002	< 0,002	0,004	0,019	0,034
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,011	0,013
Hyc 8	km1	4	< 0,002	< 0,002	0,002	0,002	0,002
Hyc 9	ku	7	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,096	0,096
Hyc 10	mo	18	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,033	0,034
Hyc 11	mm	4	< 0,002	< 0,002	0,002	0,007	0,007
Hyc 12	mu	8	< 0,002	< 0,002	0,002	0,002	0,002
Hyc 13	so	15	< 0,002	< 0,002	0,003	0,024	0,037
Hyc 14	sm, su	24	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,008	0,017
Hyc 15	KR	25	< 0,002	< 0,002	0,006	0,018	0,044
Alle Einheiten		250	< 0,002	< 0,002	0,002	0,016	0,032

#### 4.5.2.46 Ti (Titan)

Titan gelangt zu einem beträchtlichen Anteil über anthropogene Emissionen in die Atmosphäre (MATTHESS 1994). Die im Niederschlag in Baden-Württemberg gemessenen Titankonzentrationen sind gering. In 67,7 % (Freiland) bzw. 5,8 % (Bestand) aller Proben konnte Titan nicht quantitativ nachgewiesen werden. Für den Bestandsniederschlag ergibt sich ein Medianwert von 0,281 µg/l. Auch die höchste Konzentration wurde mit 1,21 µg/l im Bestandsniederschlag gemessen (Kap. 4.5.1).

Über das Verhalten von Titan im Grundwasser ist wenig bekannt. In den untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs liegt bei 111 Proben die Titankonzentration unter der Bestimmungsgrenze. Es wurden Medianwerte bis 0,222 µg/l ermittelt. Werte  $\geq 0,1$  µg/l treten in den

hydrogeochemischen Einheiten Hyc 6 (jm, ju), Hyc 7 (ko – km2), Hyc 8 (km1), Hyc 9 (ku) und Hyc 11 (mm) auf. Die maximale Titankonzentration wurde mit 4,27 µg/l in einem Grundwasser der Einheit Hyc 13 (so) gemessen (Abb. 4.5.2.46-1, Tab. 4.5.2.46-1, Anl. 43).

Bei den Untersuchungen des Landesmessnetzes durch die LUBW war Titan nicht im Untersuchungsumfang enthalten (LfU 2001).

Für die Grundwässer Bayerns wurde ein Medianwert von etwa 1 µg/l festgestellt, allerdings in den oberflächennahen Süßwässern selten mehr als 0,1 µg/l. Überdurchschnittlich hohe Werte wurden in den Einheiten Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper gefunden (Bayerisches GLA 2003).

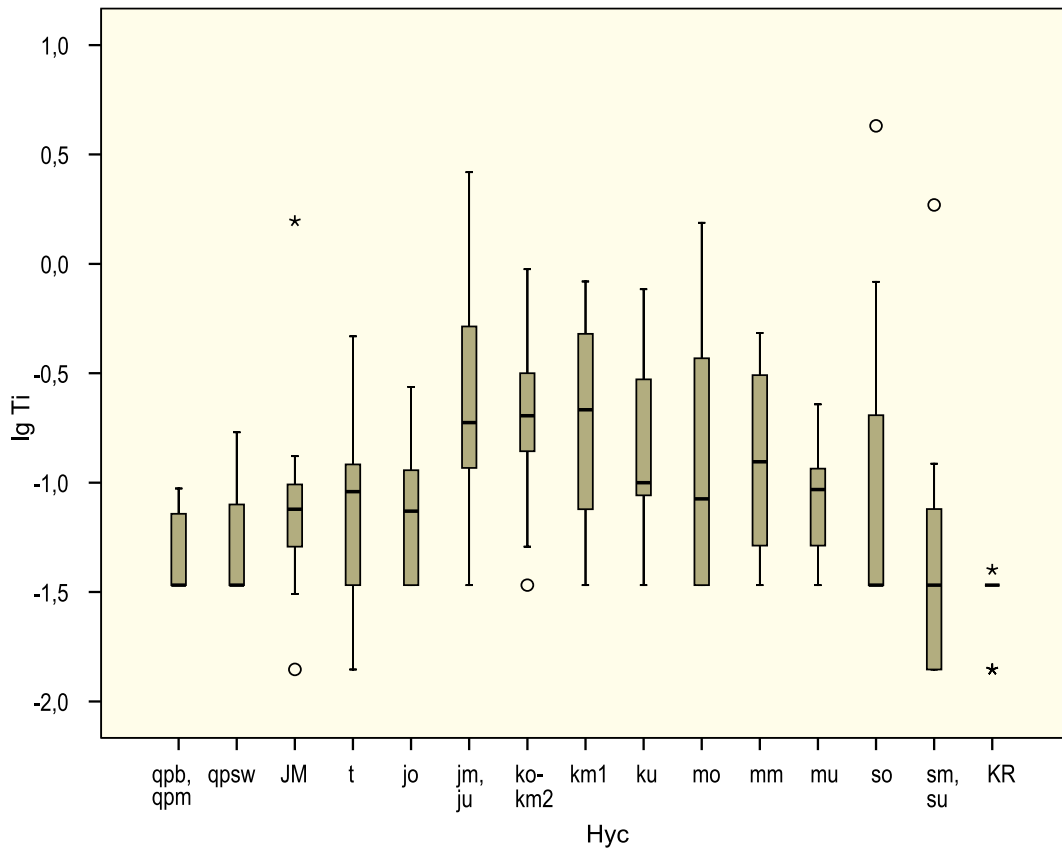


Abb. 4.5.2.46-1: Boxplots für Titan; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.46-1: Percentilwerte für Titan für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 111.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,068	< 0,068	< 0,068	0,093	0,094
Hyc 2	qpsw	31	< 0,068	< 0,068	< 0,068	0,116	0,147
Hyc 3	JM	10	< 0,028	< 0,028	0,076	1,43	1,57
Hyc 4	t	25	< 0,028	< 0,028	0,091	0,219	0,416
Hyc 5	jo	28	< 0,068	< 0,068	0,074	0,156	0,223
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,060	< 0,068	0,188	1,97	2,62
Hyc 7	ko – km2	25	< 0,028	0,067	0,202	0,519	0,893
Hyc 8	km1	4	< 0,068	< 0,068	0,222	0,830	0,830
Hyc 9	ku	7	< 0,068	< 0,068	0,100	0,766	0,766
Hyc 10	mo	18	< 0,068	< 0,068	0,087	0,750	1,54
Hyc 11	mm	4	< 0,068	< 0,068	0,139	0,483	0,483
Hyc 12	mu	8	< 0,068	< 0,068	0,093	0,228	0,228
Hyc 13	so	15	< 0,068	< 0,068	< 0,068	2,21	4,27
Hyc 14	sm, su	24	< 0,028	< 0,028	< 0,068	0,120	1,42
Hyc 15	KR	25	< 0,028	< 0,052	< 0,068	< 0,068	0,028
Alle Einheiten		250	< 0,028	< 0,068	0,072	0,334	0,747

#### 4.5.2.47 TI (Thallium)

Thallium ist in der Erdkruste nur in sehr geringen Konzentrationen vertreten. Der Thalliumanteil wird auf  $3 \cdot 10^{-5}$  % geschätzt. In größeren Konzentrationen findet es sich meist nur in Zink-, Kupfer-, Eisen- oder Bleivererzungen (DVWK 1998).

Im Niederschlag kommen im Allgemeinen nur sehr geringe Thalliumkonzentrationen vor (DVWK 1998). In den Freiland-Niederschlagsproben Baden-Württembergs liegen 73,8 % aller Messwerte unter der Bestimmungsgrenze von 0,009 µg/l. Für den Bestandsniederschlag beträgt die mediane Konzentration 0,035 µg/l. Mit 0,242 µg/l wurde hier auch die höchste Thalliumkonzentration gemessen (Kap. 4.5.1).

Über die Mobilität von Thallium im Grundwasser ist wenig bekannt. Thallium kommt fast ausschließlich in einwertiger Form vor, die im Gegensatz zur dreiwertigen Form nur eine geringe Neigung zur Komplexbildung aufweist. Nur für Mineral-/Thermalwässer und Wässer aus Bergbaugebieten sind Konzentrationen > 1 µg/l bekannt (DVWK 1998).

In den hier untersuchten oberflächennahen Grundwässern ist Thallium in 119 Proben nicht quantitativ nachweisbar. Die medianen Konzentrationen betragen < Bestimmungsgrenze oder sind nur geringfügig größer. Überdurchschnittlich hohe mediane Konzentrationen finden sich in den hydrogeochemischen Einheiten Hyc 9 (ku: 0,030 µg/l), Hyc 10 (mo: 0,028 µg/l) und Hyc 11 (mm: 0,020 µg/l, Abb. 4.5.2.47-1, Tab. 4.5.2.47-1, Anl. 44).

Thallium ist im Untersuchungsprogramm der LUBW nicht enthalten (LfU 2001).

Auch in Bayern liegt die Thalliumkonzentration in über der Hälfte der Grundwasserproben unter der Bestimmungsgrenze von 0,004 µg/l. Werte über 1 µg/l finden sich nur in salinaren Grundwässern. Ansonsten liegen die Konzentrationen generell unter 1 µg/l. Leicht erhöhte Werte finden sich im Muschelkalk und Keuper (Bayerisches GLA 2003).

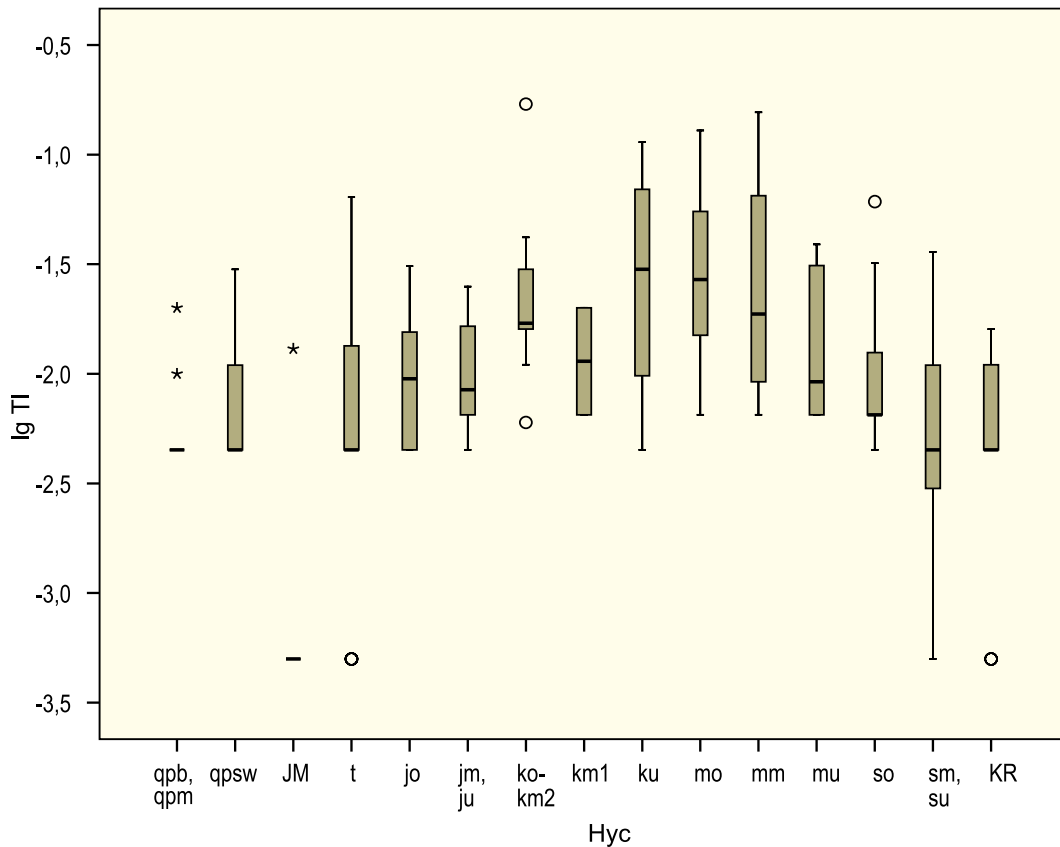


Abb. 4.5.2.47-1: Boxplots für Thallium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.47-1: Percentilwerte für Thallium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 119.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	< 0,009	< 0,009	< 0,009	0,019	0,020
Hyc 2	qpsw	31	< 0,009	< 0,009	< 0,009	0,020	0,025
Hyc 3	JM	10	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,012	0,013
Hyc 4	t	24	< 0,001	< 0,001	< 0,009	0,025	0,055
Hyc 5	jo	28	< 0,009	< 0,009	0,010	0,028	0,030
Hyc 6	jm, ju	16	< 0,009	< 0,009	0,006	0,024	0,025
Hyc 7	ko – km2	25	0,008	0,012	0,017	0,040	0,132
Hyc 8	km1	4	< 0,013	< 0,013	0,010	0,020	0,020
Hyc 9	ku	7	< 0,009	< 0,009	0,030	0,114	0,114
Hyc 10	mo	18	< 0,013	< 0,013	0,028	0,101	0,129
Hyc 11	mm	4	< 0,013	< 0,013	0,020	0,156	0,156
Hyc 12	mu	8	< 0,013	< 0,013	0,007	0,039	0,039
Hyc 13	so	15	< 0,009	< 0,009	< 0,013	0,044	0,061
Hyc 14	sm, su	24	< 0,001	< 0,001	0,002	0,032	0,036
Hyc 15	KR	25	< 0,001	< 0,001	< 0,009	0,014	0,016
Alle Einheiten		249	< 0,001	< 0,009	0,007	0,032	0,054

#### 4.5.2.48 U (Uran)

Uran kommt in der Erdkruste mit 4 mg/kg relativ häufig vor. In Magmatiten ist Uran vor allem in sauren Gesteinen zu finden (bis 10 mg/kg). Für Sandsteine werden Gehalte von 0,45 bis 1,7 mg/kg, für Tonschiefer 3,7 mg/kg und für Kalk- und Dolomitsteine 2,2 mg/kg genannt (DVWK 1998).

Im Niederschlag in Baden-Württemberg wurden nur geringe Urankonzentrationen festgestellt. Die medianen Konzentrationen liegen bei 0,001 µg/l (Freiland) bzw. 0,005 µg/l (Bestand). Die höchste Konzentration wurde im Beobachtungszeitraum mit 0,017 µg/l im Bestand gemessen (Kap. 4.5.1).

Uran kommt in der Natur ganz überwiegend +4 oder +6-wertig vor, wobei die höherwertigen Formen besser löslich sind. Bei reduzierenden Verhältnissen ist Uran weniger mobil, da es verstärkt sorptiv oder durch Ausfällung gebunden wird (DVWK 1998). Die Konzentrationen im Grundwasser sind gering, aber grundwasserleitertypisch (MATTHESS 1994). Besonders hohe Urankonzentrationen > 0,4 mg/l sind in Baden-Württemberg für Mineralwässer aus dem Keuper beschrieben (PRESTEL & SCHLOZ 2008).

Uran ist in allen hier untersuchten oberflächennahen Grundwässern Baden-Württembergs in Konzentra-

tionen über der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Für alle Analysen beträgt der Median 0,489 µg/l. Überdurchschnittlich hohe Medianwerte über 3 µg/l besitzen die hydrogeochemischen Einheiten Hyc 3 (JM) und Hyc 7 (ko – km2), Medianwerte zwischen 3 und 1 µg/l die Einheiten Hyc 4 (t), Hyc 8 (km1) und Hyc 9 (ku). Besonders niedrig sind die medianen Urankonzentrationen für die Einheiten Hyc 14 (sm, su: 0,016 µg/l) und Hyc 15 (KR: 0,054 µg/l; Abb. 4.5.2.48-1, Tab. 4.5.2.48-1, Anl. 45).

Die Untersuchungen der LUBW ergaben vergleichbare Ergebnisse. Niedrige mediane Urankonzentrationen finden sich in den Regionen Buntsandstein, Kristallin/Schwarzwald, Odenwald (Standort Wald: < 0,0001 mg/l) und Malm/Schwäbische Alb (Standort Wald: 0,0002 mg/l). Der höchste Medianwert wurde für die Region Keuper/Keuperbergland ermittelt (Standort Wald: 0,0022 mg/l, LfU 2001).

Für die bayerischen Grundwässer ergaben die Uranuntersuchungen einen Medianwert für alle Proben von etwa 0,4 µg/l. Maximal wurden in Süßwässern einige Zehner µg/l gemessen. Überdurchschnittlich hohe Urankonzentrationen finden sich in Süßwässern in den fluvioglazialen Schottern im Alpenvorland, in der Molasse und im Mittleren und Oberen Keuper (Bayerisches GLA 2003).



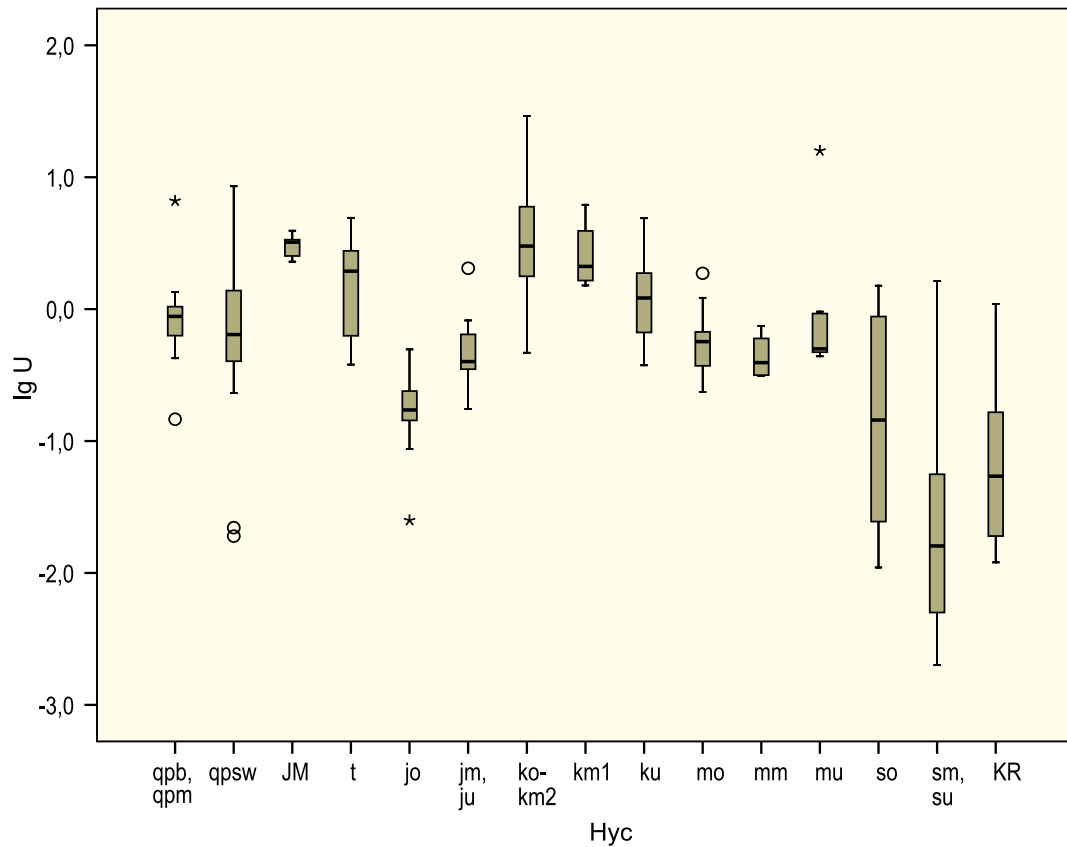


Abb. 4.5.2.48-1: Boxplots für Uran; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.48-1: Percentilwerte für Uran für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,146	0,174	0,882	6,07	6,60
Hyc 2	qpsw	31	0,021	0,244	0,640	3,21	5,45
Hyc 3	JM	10	2,29	2,29	3,21	3,87	3,92
Hyc 4	t	25	0,382	0,392	1,94	3,56	4,61
Hyc 5	jo	28	0,053	0,096	0,172	0,315	0,418
Hyc 6	jm, ju	16	0,175	0,258	0,400	1,19	2,04
Hyc 7	ko – km2	25	0,557	0,822	3,01	17,5	28,8
Hyc 8	km1	4	1,51	1,51	2,13	6,17	6,17
Hyc 9	ku	7	0,375	0,375	1,21	4,88	4,88
Hyc 10	mo	18	0,235	0,278	0,566	1,28	1,87
Hyc 11	mm	4	0,311	0,311	0,401	0,745	0,745
Hyc 12	mu	8	0,439	0,439	0,499	15,9	15,9
Hyc 13	so	15	0,011	0,015	0,144	1,27	1,50
Hyc 14	sm, su	24	0,002	0,003	0,016	0,334	1,31
Hyc 15	KR	25	0,012	0,013	0,054	0,632	0,977
Alle Einheiten		250	0,012	0,019	0,489	3,33	5,29

#### 4.5.2.49 V (Vanadium)

Im Niederschlag in Baden-Württemberg konnte Vanadium in allen Proben quantitativ nachgewiesen werden. Die medianen Konzentrationen betragen 0,178 µg/l (Freiland) und 0,324 µg/l (Bestand). Die maximale Konzentration trat im Untersuchungszeitraum mit 1,74 µg/l im Freilandniederschlag auf (Kap. 4.5.1).

Auch in den oberflächennahen Grundwässern von Baden-Württemberg liegen die Vanadiumkonzentrationen in nahezu allen Proben (238 von 250) über der Bestimmungsgrenze. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten. Überdurchschnittlich hohe mediane Vanadiumkonzentrationen über 1 µg/l ergeben sich für die hydrogeochemischen Einheiten Hyc 3 (JM: 6,89 µg/l), Hyc 7 (ko – km2: 2,23 µg/l)

und Hyc 8 (km1: 1,89 µg/l). In der Einheit Hyc 3 (JM) wurden mit Werten über 10 µg/l auch die höchsten Konzentrationen festgestellt. In allen übrigen Einheiten liegen die Medianwerte unter 0,5 µg/l (Abb. 4.5.2.49-1, Tab. 4.5.2.49-1, Anl. 46).

Vanadium wurde durch die LUBW nicht untersucht (LfU 2001).

Für die Grundwässer in Bayern wurde für alle Analysen ein Medianwert für Vanadium von 0,26 µg/l bestimmt. Die höchsten Konzentrationen treten in tiefen und salinaren Grundwässern auf. Leicht erhöhte Werte wurden für die hydrogeologischen Einheiten Schichtstufen- und Bruchschollenland (Muschelkalk, Keuper) ermittelt (Bayerisches GLA 2003).

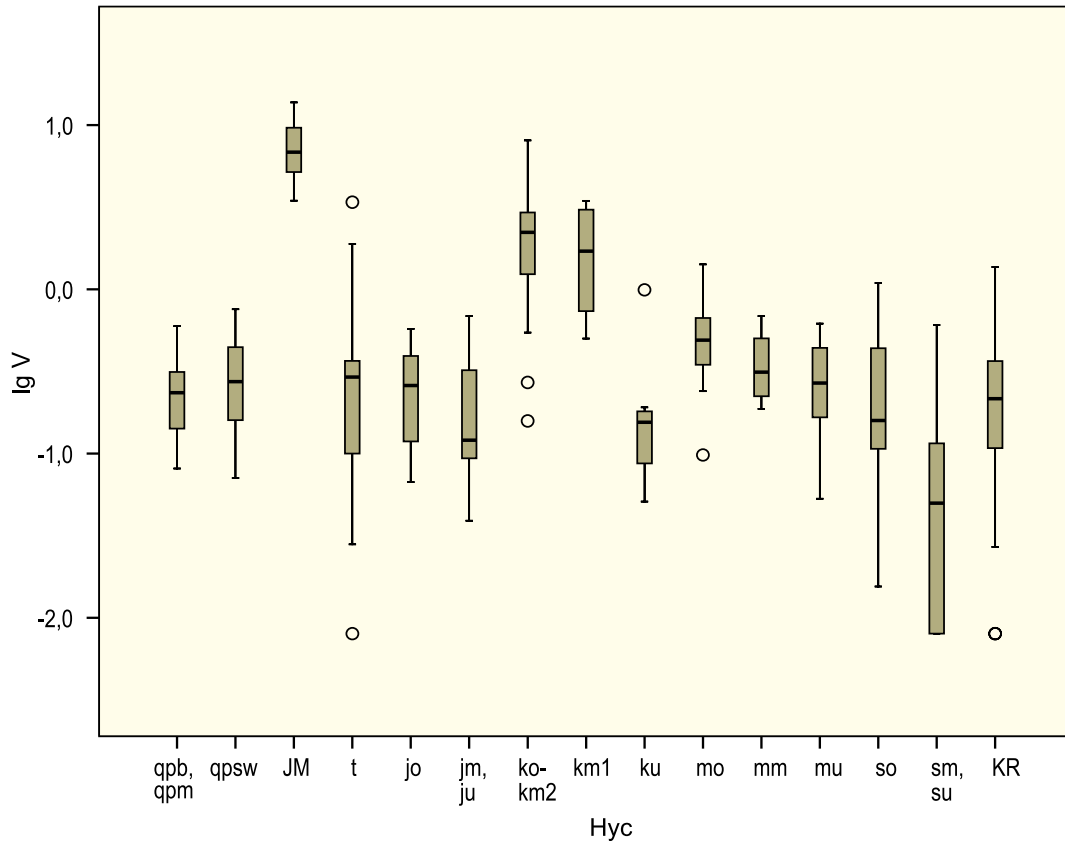


Abb. 4.5.2.49-1: Boxplots für Vanadium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.49-1: Percentilwerte für Vanadium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 12.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,081	0,083	0,236	0,569	0,597
Hyc 2	qpsw	31	0,084	0,104	0,274	0,544	0,678
Hyc 3	JM	10	3,47	3,55	6,89	13,4	13,8
Hyc 4	t	25	0,014	0,029	0,292	1,42	2,94
Hyc 5	jo	28	0,068	0,086	0,262	0,516	0,567
Hyc 6	jm, ju	16	0,039	0,041	0,121	0,579	0,688
Hyc 7	ko – km2	25	0,192	0,436	2,23	4,87	7,51
Hyc 8	km1	4	0,501	0,501	1,89	3,46	3,46
Hyc 9	ku	7	0,051	0,051	0,155	0,993	0,993
Hyc 10	mo	18	0,098	0,226	0,491	0,857	1,42
Hyc 11	mm	4	0,187	0,187	0,318	0,688	0,688
Hyc 12	mu	8	0,053	0,053	0,270	0,619	0,619
Hyc 13	so	15	< 0,031	0,040	0,159	0,913	1,09
Hyc 14	sm, su	24	< 0,016	< 0,016	0,050	0,261	0,527
Hyc 15	KR	25	< 0,016	0,016	0,216	0,931	1,24
Alle Einheiten		250	0,022	0,053	0,291	2,43	3,71

#### 4.5.2.50 Y (Yttrium)

Für den Niederschlag in Baden-Württemberg betragen die medianen Yttriumkonzentrationen 0,005 µg/l (Freiland) und 0,020 µg/l (Bestand). Maximal wurde 0,088 µg/l Yttrium gemessen (Kap. 4.5.1).

Aus Untersuchungen an Mineral-/Thermalwässern aus dem Schwarzwald werden als maßgebliche Wasser-Gesteins-Reaktionen für die Konzentration von Yttrium im Grundwasser die Reaktion des Grundwassers mit Mineraloberflächen des Kontaktgesteins genannt (MÖLLER et al. 1997).

In den hier untersuchten oberflächennahen Grundwässern liegen die medianen Konzentrationen zwischen 0,013 und 0,142 µg/l. Überdurchschnittlich hohe mediane Konzentrationen über 0,05 µg/l treten in den hydrogeochemischen Einheiten des Buntsandsteins (Hyc 13: so und Hyc 14: sm, su) auf, vergleichsweise niedrige Konzentrationen unter 0,02 µg/l in den Einheiten Hyc 1 (qpb, qpm),

Hyc 2 (qpsw), Hyc 9 (ku), Hyc 10 (mo) und Hyc 12 (mu; Abb. 4.5.2.50-1, Tab. 4.5.2.50-1, Anl. 47). Die höchsten Konzentrationen über 1 µg/l wurden in der Einheit Hyc 13 (so) gemessen.

MÖLLER et al. (1997) geben für Thermal- und Mineralwässer aus dem Schwarzwald Yttriumkonzentrationen von 0,024 – 2,86 µg/l an.

Bei den Untersuchungen der LUBW gehörte Yttrium nicht zum Untersuchungsumfang.

In Bayern liegen 90 % aller Yttriumkonzentrationen unter 0,2 µg/l (Median: 0,027 µg/l). Überdurchschnittlich hohe Werte finden sich u. a. in den Grundwässern des Buntsandsteins und des Kristallins, geringere Werte in den quartären Grundwasserleitern im Alpenvorland, im Mittleren und Oberen Keuper und im Muschelkalk (Bayerisches GLA 2003).

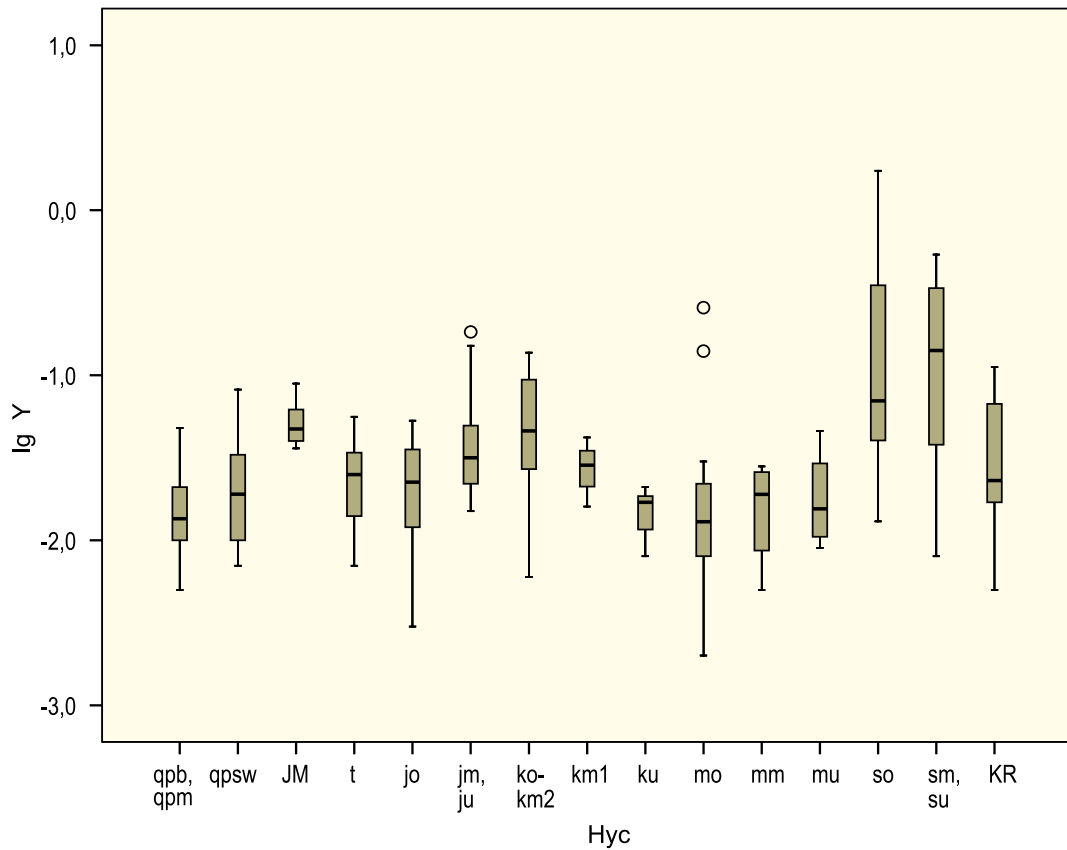


Abb. 4.5.2.50-1: Boxplots für Yttrium; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.50-1: Percentilwerte für Yttrium für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 0.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,005	0,005	0,014	0,046	0,048
Hyc 2	qpsw	31	0,007	0,007	0,019	0,048	0,063
Hyc 3	JM	10	0,036	0,036	0,048	0,087	0,089
Hyc 4	t	25	0,007	0,008	0,025	0,052	0,056
Hyc 5	jo	28	0,003	0,005	0,023	0,046	0,050
Hyc 6	jm, ju	16	0,015	0,016	0,032	0,161	0,183
Hyc 7	ko – km2	25	0,010	0,020	0,046	0,106	0,128
Hyc 8	km1	4	0,016	0,016	0,029	0,042	0,042
Hyc 9	ku	7	0,008	0,008	0,017	0,021	0,021
Hyc 10	mo	18	0,002	0,004	0,013	0,152	0,257
Hyc 11	mm	4	0,005	0,005	0,020	0,028	0,028
Hyc 12	mu	8	0,009	0,009	0,016	0,046	0,046
Hyc 13	so	15	0,013	0,017	0,070	1,44	1,73
Hyc 14	sm, su	24	0,008	0,010	0,142	0,512	0,533
Hyc 15	KR	25	0,006	0,010	0,023	0,111	0,112
Alle Einheiten		250	0,007	0,009	0,027	0,112	0,247

#### 4.5.2.51 Zn (Zink)

Der Anteil von Zink in der Erdkruste wird auf 0,01 % geschätzt. Zink kommt in feinverteilter Form vor allem in Tongesteinen (im Mittel 130 mg/kg), Magmatiten (im Mittel 80 mg/kg), Sandsteinen (im Mittel 16,3 mg/kg) und Karbonatgesteinen (im Mittel 15,6 mg/kg) vor (DVWK 1998). Angereichert findet sich Zink vorwiegend in sulfidischen Lagerstätten, meist in Vergesellschaftung mit Blei.

Zink in der Atmosphäre entstammt ganz überwiegend anthropogenen Emissionen. Für den Niederschlag in Baden-Württemberg wurden mediane Konzentrationen von 20,3 µg/l (Freiland) und 28,9 µg/l (Bestand) ermittelt (Kap. 4.5.1).

Im Grundwasser hängt die Zinkkonzentration stark vom pH-Wert ab. Höhere Konzentrationen finden sich in saurem Milieu, während bei pH-Werten über 7 die Konzentrationen stark zurückgehen. Die Konzentration von Zink wird dabei überwiegend von Sorptionsvorgängen und weniger durch die Löslichkeit von Zinkmineralen kontrolliert. Die geringen Zinkkonzentrationen im Grundwasser sind allerdings eher Folge der meist geringen Zink-Verfügbarkeit im Gestein (DVWK 1998).

Mit Ausnahme einer Probe konnte Zink in allen untersuchten Grundwässern quantitativ analytisch nachgewiesen werden. Die Medianwerte betragen für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten zwischen 0,983 µg/l (Hyc 3: JM) und 14,9 µg/l (Hyc 11: mm). In 4 Proben wurde eine Zinkkonzentration über 100 µg/l gemessen, maximal 1426 µg/l (Abb. 4.5.2.51-1, Tab. 4.5.2.51-1, Anl. 48).

In der Untersuchung der LUBW liegen die medianen Zinkkonzentrationen der verschiedenen Regionen (Standort Wald) meist unter oder im Bereich der Bestimmungsgrenze. Lediglich in der Region Quartär/Oberreingraben gibt es eine Reihe deutlich erhöhter Einzelwerte (Standort Wald, 90 %-Perzentilwert: 0,328 mg/l, LfU 2001).

In Bayern liegen die Zinkkonzentrationen im Allgemeinen zwischen 1 und 50 µg/l, der Median beträgt 6,5 µg/l. Überdurchschnittlich hohe Werte finden sich vor allem in salinaren Grundwässern (Bayerisches GLA 2003).

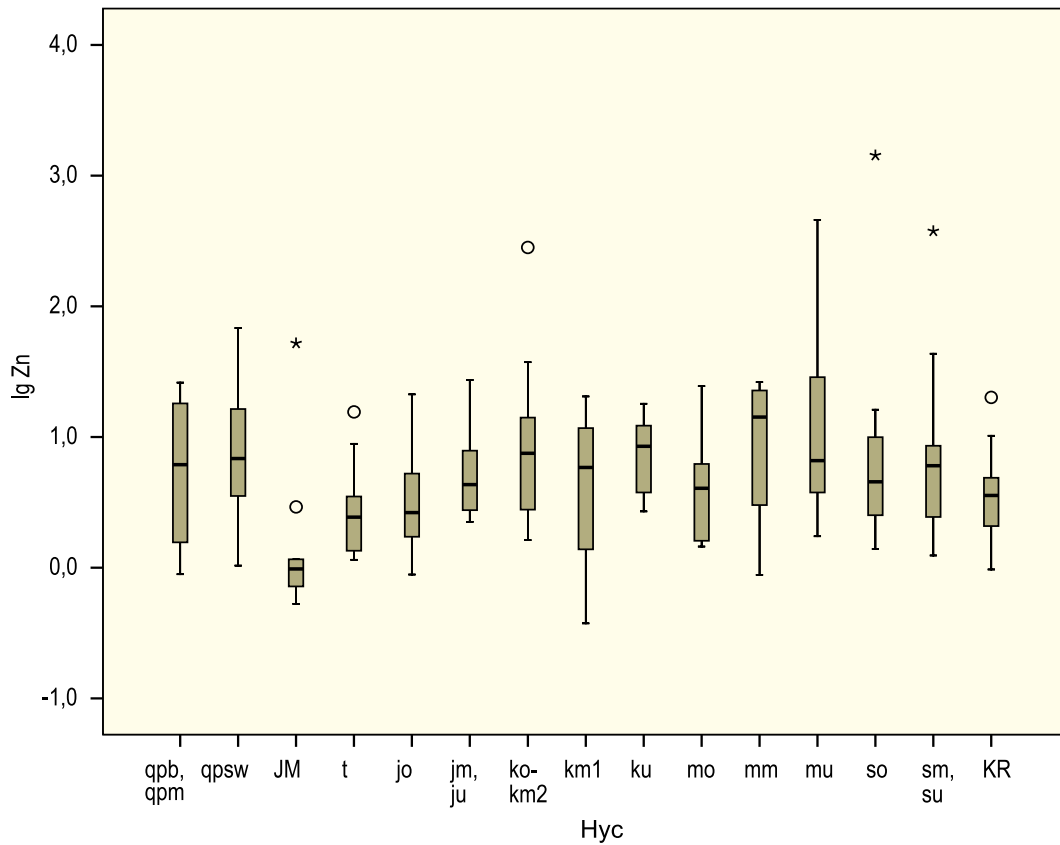


Abb. 4.5.2.51-1: Boxplots für Zink; hydrogeochemische Einheiten vgl. Tab. 4.1-1; Konzentrationen in µg/l.

Tab. 4.5.2.51-1: Percentilwerte für Zink für die verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten; Anzahl der Werte < Bestimmungsgrenze: 1.

Hydrogeochemische Einheit Hyc 500		n	Percentilwert [µg/l]				
			5 %	10 %	50 %	90 %	95 %
Hyc 1	qpb, qpm	10	0,892	0,903	6,42	26,0	26,1
Hyc 2	qpsw	31	1,04	1,28	6,84	48,5	61,6
Hyc 3	JM	10	0,527	0,530	0,983	47,2	52,1
Hyc 4	t	25	1,15	1,17	2,43	7,61	13,5
Hyc 5	jo	28	0,920	0,990	2,64	13,1	18,2
Hyc 6	jm, ju	16	2,24	2,35	4,31	27,2	27,3
Hyc 7	ko – km2	25	1,67	1,86	7,51	36,5	209
Hyc 8	km1	4	< 0,75	< 0,75	5,89	20,4	20,4
Hyc 9	ku	7	2,70	2,70	8,49	17,9	179
Hyc 10	mo	18	1,45	1,48	4,04	20,8	24,5
Hyc 11	mm	4	0,880	0,880	14,9	26,3	26,3
Hyc 12	mu	8	1,74	1,74	6,58	458	458
Hyc 13	so	15	1,39	1,67	4,53	580	1430
Hyc 14	sm, su	24	1,31	1,52	6,02	40,9	293
Hyc 15	KR	25	1,02	1,19	3,56	8,94	17,1
Alle Einheiten		250	0,997	1,23	4,32	21,1	36,9

### 4.5.3 Bewertung der Ergebnisse

In Kap. 4.5.2 sind für Grundwässer aus Grundwasseraufschlüssen mit überwiegend extensiv genutzten Einzugsgebieten statistische Kennzahlen für die Konzentrationen der verschiedenen hydrochemischen Parameter aufgelistet. Zusammen mit den Boxplots geben sie einen Eindruck von der natürlichen Variation der verschiedenen hydrochemischen Parameter im oberflächennahen Grundwasser der hydrogeochemischen Einheiten Baden-Württembergs.

Einschränkungen ergeben sich aus der für einige hydrogeochemische Einheiten sehr geringen Anzahl von Analysen und der Unsicherheiten bezüglich der Abgrenzung der Einzugsgebiete.

Durch die Vorauswahl der Probenahmestellen sind zwar solche mit anthropogen stärker belasteten Einzugsgebieten ausgeschlossen. Jedoch überlagern

sich auch in den hier untersuchten Analysedaten geogene und anthropogene Einflüsse, die in der Regel nicht eindeutig getrennt werden können. Die Form der statistischen Verteilungen der geogenen und anthropogenen Anteile ist nicht bekannt. Die geogen bedingten Konzentrationen der meisten Spurenelemente sind häufig logarithmisch normalverteilt (linksschief). Infolge lokaler Faziesanomalien sind jedoch auch mehrgipflige Verteilungen denkbar. Auch bei den anthropogenen Anteilen kann die Verteilung z. B. aufgrund unterschiedlicher Belastungsschwerpunkte mehrgipflig sein.

In Abb. 4.5.3-1 ist die Überlagerung des geogenen und anthropogenen Anteils eines Spurenstoffs schematisch dargestellt. Im Beispiel überwiegt der geogene Anteil, wie es für viele der hier untersuchten Spurenstoffkonzentrationen typisch sein dürfte (vgl. auch KUNKEL et al. 2004).

Die anthropogene Komponente ist für jeden Inhaltsstoff unterschiedlich groß. Um Erkenntnisse darüber zu erhalten, welche hydrochemischen Parameter stärker und welche weniger stark anthropogen beeinflusst sind, wurden 17 Grundwasseranalysen aus dem Kaiserstuhl (Hyc 3: JM) ausgewertet, die unabhängig von der Landnutzung im Einzugsgebiet der Probenahmestelle gewonnen wurden. Der Flächenanteil von Wald/Weide im Einzugsgebiet variiert bei diesen Grundwasseraufschlüssen zwischen 0 und 100 %.

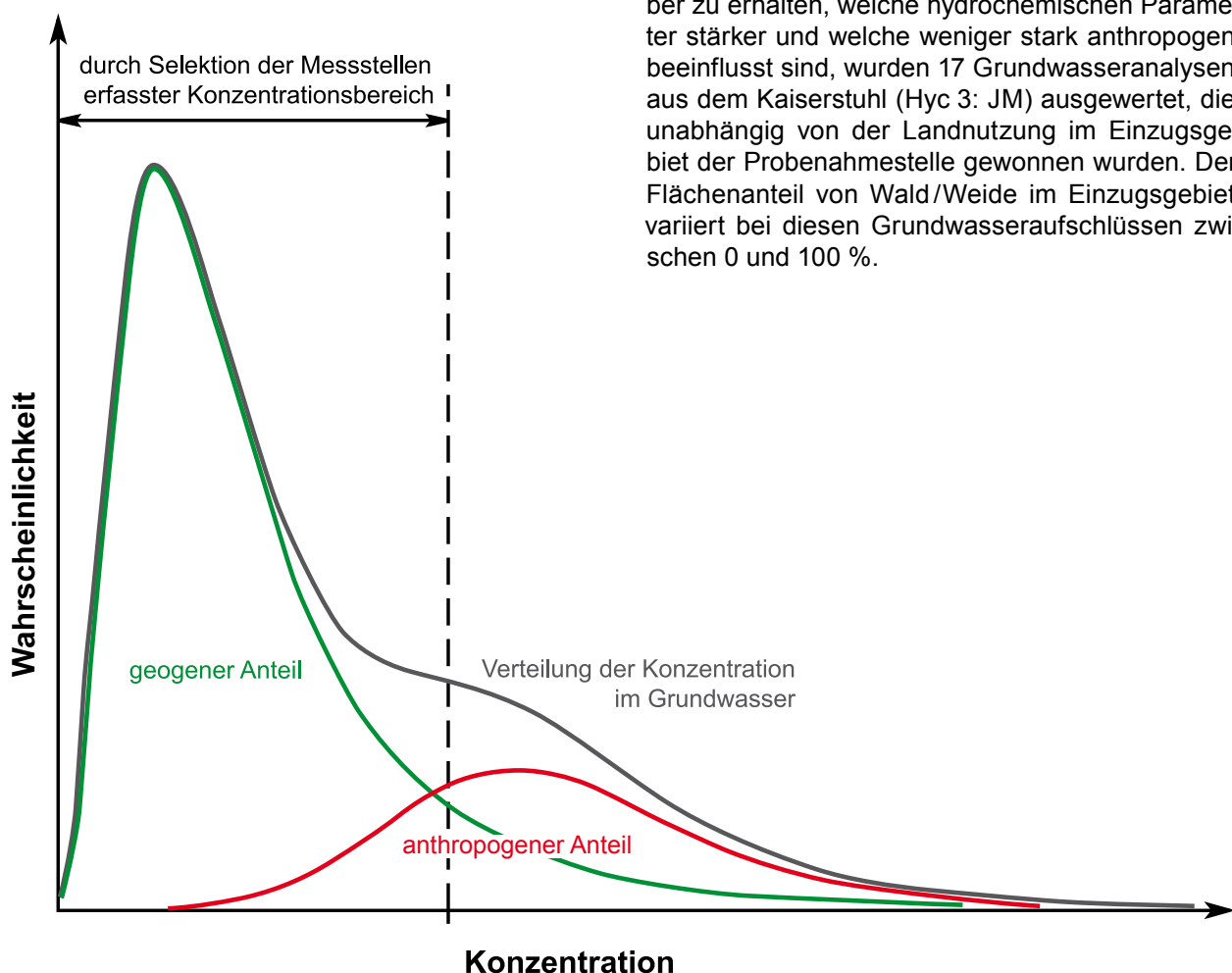


Abb. 4.5.3-1: Überlagerung einer geogenen und anthropogenen Komponente in der Konzentrationsverteilung eines Spurenstoffs im Grundwasser, schematisch (nach KUNKEL et al. 2004) sowie durch die Präselektion erfasster Konzentrationsbereich.





Die Ergebnisse der Korrelation zwischen dem Flächenanteil von Wald/Weide im Einzugsgebiet und den verschiedenen hydrochemischen Parametern findet sich in Tab. 4.5.3-1.

Tab. 4.5.3-1: Signifikante Korrelationen zwischen dem Flächenanteil von Wald/Weide im Einzugsgebiet der Probenahmestelle und den hydrochemischen Parametern; Stichprobenumfang n = 17, Hyc 3: Junge Magmatite (JM).

Hydrochemischer Parameter	Korrelationskoeffizient	Signifikanzniveau [%]
B	- 0,722	1
Cl	- 0,518	5
Eh	+ 0,514	5
K	- 0,505	5
O <sub>2</sub>	+ 0,561	5
Pges	- 0,623	5
Rb	- 0,501	5
Th	- 0,570	5
V	- 0,715	1

Parameter, welche mit zunehmendem Flächenanteil Wald/Weide signifikant abnehmen (negative Korrelation), sind Bor, Chlorid, Kalium, Gesamtphosphor, Rubidium, Thorium und Vanadium, solche, die zunehmen (positive Korrelation) der Eh-Wert und Sauerstoff. Für Nitrat und Natrium ergeben sich jeweils die erwarteten negativen Korrelationen. Diese sind im ausgewerteten Datenkollektiv jedoch nicht signifikant.

Bei den Untersuchungen der LUBW (LfU 2001) zeigen sich für einige Parameter ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Probenahmestellen mit den Standorten Wald und Weide und jenen mit den Standorten Siedlungs- und Ackerfläche. Die medianen Konzentrationen waren für die Parameter Bor, Calcium, Chlorid, Kalium, Natrium und Nitrat beim Standort Wald/Weide deutlich kleiner, der Medianwert für Sauerstoff deutlich größer. KÖHLER (1992) ermittelte mittels Faktorenanalyse die Parameter Chlorid, Natrium und Nitrat als typisch anthropogen beeinflusst. Die Ergebnisse für die Spurenstoffe sind bei beiden Untersuchungen wegen der meist höheren Bestimmungsgrenzen weniger aussagekräftig.

Aufgrund des geringen Stichprobenumfangs und der Unsicherheiten bezüglich der Abgrenzung der Einzugsgebiete sind die Ergebnisse der hier durchgeführten Korrelationsanalyse nicht repräsentativ. Trotzdem geben sie, zusammen mit den Ergebnissen der LUBW, einen ersten Hinweis auf hydroche-

mische Inhaltsstoffe, die anthropogen stärker beeinflusst werden.

Welcher Percentilwert zur Festlegung eines Hintergrundwerts letztlich in Frage kommt, ist in starkem Maße vom Zweck abhängig, für den der Hintergrundwert verwendet werden soll.

- Die 5 oder 10 %-Percentilwerte liegen am unteren Ende des geogenen Konzentrationspektrums, bei dem eine anthropogene Beeinflussung nahezu ausgeschlossen ist. Da sie jedoch nur einen kleinen Teil des geogen vorkommenden Konzentrationsintervalls abdecken, eignen sie sich in aller Regel nicht als Hintergrundwerte.
- Der Medianwert (50 %-Percentilwert) repräsentiert eine Grundwasserbeschaffenheit, wie sie in Gebieten mit extensiver Landnutzung auftritt. Dieser Zustand entspricht am ehesten einer natürlichen Grundwasserbeschaffenheit bzw. ist typisch für den natürlichen Hintergrund (Kap. 1).
- Die 90 oder 95 %-Percentilwerte dürften für viele Spurenstoffe den größten Teil des geogenen Konzentrationsspektrums erfassen; sie sind – von einzelnen Ausreißern abgesehen – als Obergrenzen für die geogen auftretenden Konzentrationen anzusehen. Bei den stärker anthropogen geprägten Parametern liefern die 90 oder 95 %-Percentilwerte jedoch deutlich zu hohe Konzentrationen für die Obergrenzen des geogenen Hintergrunds.

Bei dem hier gewählten Verfahren zur Bestimmung von geogenen Hintergrundwerten – einer Kombination aus der Analyse nominell unbeeinflusster Grundwässer und der Repräsentation durch statistische Kennzahlen (Kap. 3.1) – wurde versucht, die in Kap. 3.1 aufgeführten Nachteile der verschiedenen Ansätze zu vermeiden. So wurde für die Vorauswahl ein Verfahren angewendet, welches nachvollziehbare und in jeder Phase reproduzierbare Ergebnisse liefert. Als Selektionskriterium wurde die Intensität der Nutzung im Einzugsgebiet der beprobten Grundwasseraufschlüsse gewählt, die in Zusammenhang mit der anthropogenen Belastung des Grundwassers steht. Schließlich wurde versucht, die Parameter mit einer deutlichen anthropogenen Beeinflussung zu identifizieren (s. o.). Eine gewisse Unsicherheit bezüglich des anthropogenen Anteils bei den verschiedenen Parametern und damit der Bedeutung der verschiedenen Percentilwerte besteht jedoch nach wie vor. Die ermittelten Percentilwerte liefern deshalb nur gute Schätzwerte für die gesuchten Hintergrundwerte.

Der Vergleich mit anderen Studien zeigt bei KUNKELE et al. (2002) einen ähnlichen Interpretationsansatz. Die Abgrenzung des geogenen vom anthropogenen Anteil erfolgt hier durch Trennung der gemessenen Häufigkeitsverteilung in zwei Einzelverteilungen (Kap. 3.1). Als Obergrenze für ein natürliches Grundwasser geben die Autoren ebenfalls den 90 %-Percentilwert, in Einzelfällen als Untergrenze außerdem den 10 %-Percentilwert der geogenen Verteilung an. Allerdings liefert auch dieses Vorgehen für deutlich anthropogen geprägte Inhaltsstoffe (z. B. Cl, NO<sub>3</sub>) unplausibel hohe Werte für den geogenen Hintergrund.

In den Untersuchungen der LUBW (LfU 1994, 2001) und des Bayerischen Geologischen Landesamts (Bayerisches GLA 2003) ist die Bedeutung der ermittelten Percentilwerte nicht näher erläutert.

## 5 Ergebnisse der Diskriminanzanalyse

Eine erste Klassifizierung der oberflächennahen Grundwässer in Baden-Württemberg, die sich ausschließlich auf die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe stützt, erbrachte die folgenden hydrochemischen Grundwassertypen (LGRB 2008b):

- Grundwasser mit geringem Lösungsgehalt (aus karbonatarmen bzw. -freien Gesteinen)
- Ca- HCO<sub>3</sub>-Grundwasser (aus kalzitischen Gesteinen)
- Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-Grundwasser (aus kalzitischen/dolomitischen Gesteinen)
- Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Grundwasser (aus sulfatischen Gesteinen)
- Grundwasser mit stark wechselndem Lösungsgehalt (aus den Talgrundwasserleitern)

Die hier durchgeführte Diskriminanzanalyse berücksichtigt neben den Hauptinhaltsstoffen auch die Spurenelemente zur Prüfung, inwieweit sich die getroffene Einteilung in hydrogeochemische Einheiten in einem unterschiedlichen Chemismus der darin zirkulierenden Grundwässer widerspiegelt. Letztlich soll die Frage beantwortet werden, ob es für die unterschiedlichen hydrogeochemischen Einheiten jeweils eine typische, unverwechselbare Grundwasserbeschaffenheit bzw. charakteristische Leit-substanzen gibt.

Lassen sich typische Grundwässer identifizieren, können Grundwasserproben unbekannter Herkunft aufgrund ihres Chemismus eindeutig einem Wirtsgestein zugeordnet werden. Auch lassen sich Mischwasserproben besser mit den Endgliedern der Mischung verknüpfen.

Startparameter für die Diskriminanzanalyse sind die durch Logarithmieren transformierten Konzentrationen der Grundwasserinhaltsstoffe sowie als Milieuparameter Wassertemperatur, pH- und Eh-Wert.

Die Diskriminanzanalyse war nach Aufnahme der in Tab. 5-1 aufgeführten 13 Variablen abgeschlossen. Als erste Parameter wurden Ca und Mg in die Diskriminanzanalyse aufgenommen, die am meisten zur Gruppentrennung beitragen, gefolgt von den übrigen Parametern bis SO<sub>4</sub> mit abnehmender Bedeutung. Die nicht aufgenommenen Variablen sind für die Gruppentrennung nicht relevant bzw. werden wegen korrelativer Zusammenhänge mit den bereits aufgenommenen Variablen nicht berücksichtigt.

Tab. 5-1: Reihenfolge der schrittweise in die Diskriminanzanalyse aufgenommenen hydrochemischen Parameter.

Schritt	Hydrochemischer Parameter	Wilks-Lambda*
1	Ig Ca	0,159
2	Ig Mg	0,059
3	Ig V	0,027
4	Ig Rb	0,013
5	Ig B	0,007
6	Ig SiO <sub>2</sub>	0,004
7	Ig Li	0,002
8	Ig Ba	0,001
9	Ig Cs	0,001
10	Ig U	0,001
11	Ig Tl	0,000
12	Ig Sb	0,000
13	Ig SO <sub>4</sub>	0,000

\* Bei jedem Schritt wird die Variable aufgenommen, die das gesamte Wilks-Lambda minimiert.

Die Diskriminanzfunktionen erlauben es, die vorgegebenen Analysengruppen der verschiedenen hydrogeochemischen Einheiten anhand der hydrochemischen Parameter bestmöglich zu unterscheiden. Funktion 1 trennt im Wesentlichen die Grundwässer aus karbonatischen und karbonatarmen (Hyc 13) bzw. karbonatfreien (Hyc 14, 15) hydrogeochemischen Einheiten. Maßgebliche Parameter dafür sind Ca so-

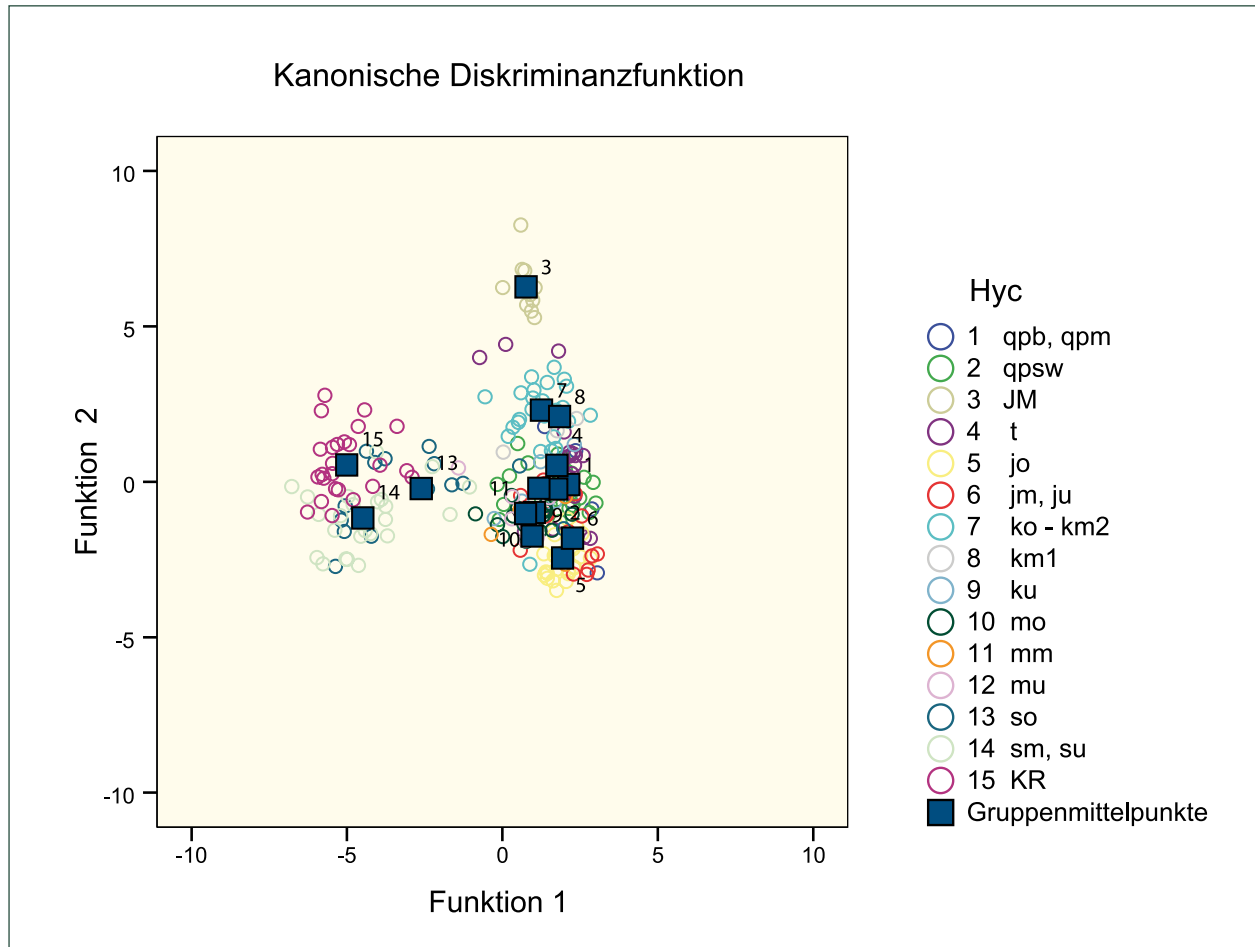


Abb. 5-1: Graphische Darstellung der kanonischen Diskriminanzfunktionen 1 und 2.

wie Mg. Demgegenüber separiert die Funktion 2 die Grundwässer der Jungen Magmatite (Hyc 3) mit  $\text{SiO}_2$  als maßgebliche Variable (Abb. 5-1). Die übrigen Funktionen tragen nur noch in geringerem Umfang zur Gruppentrennung bei.

Die Trennung der verschiedenen Gruppen ist unterschiedlich ausgeprägt. In Tab. 5-2 ist die nach den Ergebnissen der Diskriminanzanalyse für die verschiedenen hydrochemischen Analysen vorhergesagte Gruppenzugehörigkeit aufgelistet. Eine besonders gute Trennung ergibt sich danach für die Einheiten Hyc 3 (JM: 100 %), Hyc 5 (jo 92,9 %), Hyc 7 (ko – km2: 80 %) und Hyc 15 (KR: 96,0 %). Größere Überschneidungen in der hydrochemischen Beschaffenheit zu anderen Gruppen zeigen insbesondere die Grundwässer von Hyc 2 (qpsw), Hyc 9 (ku), Hyc 11 (mm) und Hyc 13 (so). Die durch die Diskriminanzanalyse erreichte Trennung der Grundwässer Baden-Württembergs liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die, die für die Grundwässer Bayerns ermittelt wurde (Zuordnung zur ursprünglichen Gruppe für die verschiedenen

hydrogeologischen Einheiten zwischen 35 und 80 %, im Mittel 50 %; Bayerisches GLA 2003).

Als Ursachen für die teils wenig ausgeprägte hydrochemische Eigenständigkeit der Gruppen kommen in Frage:

- eine große petrographische Vielfalt einzelner hydrogeochemischer Einheiten (Tab. 4.1-2)
- Mischprozesse infolge Leakage oder Cross-Formation-Flow, bei hypopiezometrischen Verhältnissen ein Grundwasserzufluss aus überlagernden Einheiten, bei hyperpiezometrischen Verhältnissen ein Aufstieg aus unterlagernden Einheiten (typisch für die Wässer der Einheiten Hyc 5, 8, 11, 14 und 15, kenntlich an der Zuordnung einer größeren Anzahl von Analysen zu benachbarten Einheiten; Tab. 5-2)
- Mischprozesse, hervorgerufen durch einen stockwerksübergreifenden Grundwasserfluss im Grundwasseraufschluss bei unzureichender Ringraumabdichtung

Tab. 5-2: Nach den Ergebnissen der Diskriminanzanalyse für die einzelnen Grundwässer vorhergesagte wahrscheinlichste Gruppenzugehörigkeit

Hydrogeochemische Einheit		Wahrscheinliche Gruppenzugehörigkeit	
		Eigene Gruppe [%]	Andere Gruppen [%]
Hyc 1	qpb, qpm	60,0	30,0 (Hyc 2), 10,0 (Hyc 4)
Hyc 2	qpsw	45,2	25,8 (Hyc 1), 6,5 (Hyc 4), 6,5 (Hyc 5), 3,2 (Hyc 6), 3,2 (Hyc 9), 6,5 (Hyc 11), 3,2 (Hyc 12)
Hyc 3	JM	100	
Hyc 4	t	60,9	8,7 (Hyc 1), 4,3 (Hyc 2), 4,3 (Hyc 3), 4,3 (Hyc 6), 4,3 (Hyc 7), 8,7 (Hyc 9), 4,3 (Hyc 11)
Hyc 5	jo	92,9	7,1 (Hyc 6)
Hyc 6	jm, ju	62,5	6,3 (Hyc 2), 6,3 (Hyc 4), 6,3 (Hyc 8), 6,3 (Hyc 9), 6,3 (Hyc 10), 6,3 (Hyc 11)
Hyc 7	ko – km2	80,0	16,0 (Hyc 8), 4,0 (Hyc 12)
Hyc 8	km1	50,0	25,0 (Hyc 7), 25,0 (Hyc 9)
Hyc 9	ku	42,9	14,3 (Hyc 4), 14,3 (Hyc 7), 14,3 (Hyc 10), 14,3 (Hyc 11)
Hyc 10	mo	55,6	5,6 (Hyc 2), 11,1 (Hyc 9), 27,8 (Hyc 12)
Hyc 11	mm	25,0	25,0 (Hyc 10), 50,0 (Hyc 12)
Hyc 12	mu	62,5	37,5 (Hyc 9)
Hyc 13	so	40,0	6,7 (Hyc 9), 6,7 (Hyc 10), 26,7 (Hyc 14), 20,0 (Hyc 15)
Hyc 14	sm, su	79,2	20,8 (Hyc 13)
Hyc 15	KR	96,0	4,0 (Hyc 14)

Insgesamt bestätigt sich der ausgeprägte hydrochemische Kontrast zwischen den Grundwässern aus karbonatischen und karbonatfreien Einheiten in Baden-Württemberg, während eine weitere Differenzierung der Grundwässer aus den karbonatischen Einheiten auch mit Hilfe der Spurenstoffe nur bedingt möglich ist. Eine Ausnahme bilden die Grundwässer aus den Jungen Magmatiten, die erstmals als eigenständiger hydrochemischer Grundwassertyp identifiziert wurden.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel des vom LGRB durchgeführten Untersuchungsprogramms ist die Ermittlung der natürlichen geogenen Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg. Hierzu wurden 250 Wasserproben von Grundwasseraufschlüssen mit extensiv genutzten Einzugsgebieten auf ihre hydrochemische Beschaffenheit untersucht. Schwerpunkt der Analytik war die quantitative Bestimmung geogener Spurenstoffe.

Zur Beurteilung des Beitrags der atmosphärischen Deposition zur Grundwasserbeschaffenheit wur-

den über ein Jahr Niederschlagsproben (Freiland, Bestand) von fünf meteorologischen Stationen chemisch analysiert.

Die Grundwasseranalysen wurden für 15 hydrogeochemische Einheiten getrennt ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabellen, Graphiken und Textbeiträgen erläutert.

Die Untersuchungen brachten folgende wesentliche Erkenntnisse:

- Die Analysen des Niederschlags liefern für eine Reihe von Spurenstoffen erstmals verlässliche Basisdaten zur Beurteilung des Beitrags der atmosphärischen Deposition zur Grundwasserbeschaffenheit.
- Für wenig anthropogen belastete Grundwässer aus den bedeutendsten Gesteinsvorkommen in Baden-Württemberg wurden z. T. erstmals Konzentrationsbereiche für mehr als 50 hydrochemische Parameter ermittelt. Die Werte geben eine Vorstellung von der natürlichen Variation der verschiedenen Inhaltsstoffe im Grundwasser. Sie liefern die Basisdaten zur



Festlegung geogener Hintergrundwerte für das Grundwasser in Baden-Württemberg und erlauben zukünftig eine bessere Bewertung von Einzelanalysen. Die Ergebnisse schließen an frühere Untersuchungen zu diesem Thema an (LfU 1994, 2001).

- Die Überprüfung der Klassifikation der Analysen mittels Diskriminanzanalyse ergab für die karbonatfreien Einheiten (Hyc 14: sm, su sowie Hyc 15: KR) und Jungen Magmatite (Hyc 3: JM) jeweils eigenständige hydrochemische Grundwassertypen. Die Grundwässer der übrigen Einheiten lassen sich demgegenüber hydrochemisch auch unter Berücksichtigung der Spurenelemente nicht eindeutig voneinander trennen. Aufgrund der Ergebnisse können ältere Klassifikationsansätze präzisiert werden.

Das gewählte Verfahren zur Bestimmung der natürlichen geogenen Grundwasserbeschaffenheit hat sich als geeignet erwiesen. Kritisch ist dieses Vorgehen für Inhaltsstoffe, die stark anthropogen geprägt sind. Für diese ergeben sich zu große Hintergrundwerte.

Als weitergehende Auswertung ist geplant, die Ursachen für die ermittelten Konzentrationsverteilungen der einzelnen Parameter näher zu betrachten. Je nachdem, ob die Konzentration des jeweiligen Inhaltsstoffs vom atmosphärischen Eintrag, von den Milieubedingungen, von der Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Minerale im Gestein, von konzentrationsbegrenzenden hydrochemischen Reaktionen oder anthropogenen Einflüssen dominiert wird, zeigen sich unterschiedliche Verteilungsmuster. Eine Untersuchung dieser ursächlichen Zusammenhänge erfordert u. a. die Zusammenführung der Grundwasserdaten mit geochemischen und mineralogischen Daten von Böden und Gesteinen.

Weiterhin wird die allmähliche Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit in ausgewählten Grundwasserleitern mit zunehmender Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung verfolgt. Dazu wurden bereits weitere Beprobungskampagnen durchgeführt. Von den Ergebnissen dieser Untersuchungen werden Erkenntnisse über die Fließwege und Neubildungsbedingungen der tiefen Grundwässer sowie über die hydrochemischen Auswirkungen längerer Verweilzeiten des Wassers im Untergrund erwartet.

## Literatur

- Ad-hoc-AG Hydrogeologie [Hrsg.] (1997): Hydrogeologische Kartieranleitung. – Geol. Jb., **G2**: 3–157, 15 Abb., 6 Tab., 10 Anl.; Hannover.
- ARMBRUSTER, V. (2002): Grundwasserneubildung in Baden-Württemberg. – Freiburger Schriften zur Hydrologie, **Bd. 17**: 141 S.; Freiburg i. Br.
- ARNORSSON, S., GRÖNVOLD, K. & SIGURDSSON, S. (1978): Aquifer Chemistry of Four High-Temperature Geothermal Systems in Iceland. – Geochim. Cosmochim. Acta, **42**: 523–536; London.
- Bayerisches GLA (2003): Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Bayerns. – GLA-Fachbericht, **21**: 252 S. 107 Abb., 15 Tab.; München.
- Bund/Länder-AG Wasser (LAWA) [Hrsg.] (2008): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen; Berlin (Erich Schmidt).
- DEV (2005): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. E 29 DIN EN ISO 17294-2 (D), Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – **Teil 2**: Bestimmung von 62 Elementen (Beuth u. Wiley-VCH).
- (2006 a): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – **Teil 1**: Allgemeine Anleitung; (Beuth und Wiley-VCH).
- (2006 b): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. A0-4-Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten (Beuth und Wiley-VCH).
- [Hrsg.] (2009): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische, chemische, biologische und mikrobiologische Verfahren. **Bd. 1–10**; Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN); Berlin, Wien, Zürich (Beuth und Wiley-VCH).
- DFG (1982): DFG-Forschungsbericht: Schadstoffe im Wasser. – **Bd. I**: Metalle; Boppard (Harald Boldt).
- DIN 32645 [Hrsg.] (1994): Chemische Analytik, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN); Berlin (Beuth).
- DVWK (1979): Empfehlungen zu Umfang, Inhalt und Genauigkeitsanforderungen bei chemischen Grundwasseruntersuchungen. DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft, **Heft 111**; Hamburg, Berlin (Paul Parey).
- (1982): Auswertung hydrochemischer Daten. – Schriften, **54**: 193 S., 40 Abb.; Hamburg, Berlin (Paul Parey).
- (1987): Erkundung tiefer Grundwasser-Zirkulationssysteme. – Schriften, **81**: 233 S., 85 Abb., 7 Tab.; Bonn.
- (1989): Grundwasser – Redoxpotentialmessungen und Probenahmegeräte. – Schriften, **84**: 182 S., 56 Abb., 9 Tab.; Bonn.
- (1990): Einflüsse von Meßstellenausbau und Pumpmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe. – Mitteilungen, **20**: 141 S., 17 Abb., 2 Tab.; Bonn.
- (1992): Anwendung hydrogeochemischer Modelle. – Schriften, **100**: 356 S., 77 Abb., 24 Tab.; 1 Diskette; Hamburg, Berlin (Paul Parey).

- (1996): Hydrogeochemische Stoffsysteme, **Teil I.** – Schriften, **110**: 324 S., 83 Abb., 102 Tab.; Bonn.
- (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme, **Teil II.** – Schriften, **117**: 415 S., 84 Abb., 128 Tab., CD-ROM; Bonn.
- EU-WRRL (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik – Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, **L 327**, 43. Jg., 22. Dezember 2000.
- FEUERSTEIN, W. & GRIMM-STRELE, J. (1989): Plausibilitätstests für eine routinemäßige Erfassung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten. – *Vom Wasser*, **73**: 375–398, 15 Abb., 8 Tab.; Weinheim (Chemie).
- FOURNIER, R. O. & ROWE, I. I. (1966): Estimation of Underground Temperature from the Silica Content of Water from Hot Springs and Wet Steam Wells. – *Am. J. Sci.*, **264**: 685–697; New Haven, Conn.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. (1979): *Groundwater*. – 604 S.; London (Prentice-Hall).
- HEINRICHS, G. & UDLUFT, P. (1996): Arsen im Grundwasser Mitteleuropas/Bayern als Indikator für sedimentäre Anreicherung in der Trias. – *Geo-Congress 2*: 161–165; Köln (Sven von Loga).
- HEM, J. D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**: 527–538; London.
- HLfU (1998): Grundwasserbeschaffenheit in Hessen – Auswertung von Grund- und Rohwasseranalysen bis 1997. – **H. 250**; Wiesbaden (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie).
- HUG, R., HEPP, R. & VON WILPERT, K. (2005): 18 Jahre Depositionsmessnetz der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg. – *Berichte Freiburger Forstl. Forsch.*, **59**: 95 S., 35 Abb., 13 Tab.; Freiburg i. Br. (Eigenverlag FVA).
- KÖHLER, W. R. (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. – *TGA C 10*: 144 S., 72 Abb., 31 Tab.; Tübingen.
- KÖLLING, M. (1991): Geogene Grundwasserbeschaffenheit. – *Fachbericht Geowiss. Univ. Bremen*. – 107 S.; Bremen.
- KUNKEL, R., HANNAPPEL, S., VOIGT, H.-J. & WENDLAND, F. (2002): Die natürliche Grundwasserbeschaffenheit ausgewählter hydrostratigraphischer Einheiten in Deutschland. – 97 S.; Jülich (FZ Jülich).
- , VOIGT, H.-J., WENDLAND, F. & HANNAPPEL, S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – *Schriften Forsch.zentr. Jülich, Reihe Umwelt/Environment*, **47**: 204 S.; Jülich (FZ Jülich).
- LANGGUTH, H. R. & VOIGT, R. (1980): *Hydrogeologische Methoden*. – 486 S. 156 Abb., 72 Tab.; Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- LfU (1994): Grundwasserüberwachungsprogramm – Geogen geprägte Hintergrundsbeschaffenheit. Ergebnisse aus dem Basismessnetz; Hintergrundsbeschaffenheit 1985–1991. – *Grundwasserschutz*, **3**: 94 S., Karlsruhe (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).
- (2001): Atlas des Grundwasserzustandes in Baden-Württemberg. – *Grundwasserschutz*, **19**: 124 S., Karlsruhe.
- LGRB (2001): Wechselwirkungen zwischen Baggerseen und Grundwasser. – *LGRB-Informationen*, **10**: 64 S., 42 Abb., 15 Tab., CD-ROM; Freiburg i. Br. (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg).
- (2008a): Verweilzeiten des Grundwassers in oberflächennahen Grundwasserleitern in Baden-Württemberg. – *LGRB-Fachbericht*, **1/2008**: 31 S., 4 Abb., 5 Tab.; Freiburg i. Br. (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Abt. 9 im RPF).
- (2008b): Hydrogeologische Einheiten in Baden-Württemberg. – *LGRB-Informationen*, **20**: 106 S., 79 Abb., 21 Tab.; Freiburg i. Br. (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Abt. 9 im RPF).
- LUBW (2005): Beschaffenheit der Fließgewässer – Jahresdatenkatalog 1972–2005. – Download unter: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/14334/?highlight=beschaffenheit,der,fließgewässer>.
- LUDWIG, F., BERTHOLD, G., KÄMMERLE, D. & LESSMANN, B. (2008): Uran, Arsen und Co. – Spurenstoffe in hessischen Grundwässern. – *FH-GDD-Tagung Göttingen 2008*, *SDGG*, **H. 57**: S. 60; Göttingen.
- MARCZINEK, S., BEER, A., BUDZIAK, D., DREHER, T., ELBRACHT, J., FRITSCH, G., HOTZMAN, G., HÜBSCHMANN, M., PANTELEIT, B., PETERS, A., POESER, H., SCHUSTER, H., WAGNER, B., WALTER, T., WIRSING, G., WITTHÖFT, M. & WOLTER, R. (2008): Natürliche Hintergrundwerte im Grundwasser – Erste Ergebnisse. – *FH-GDD-Tagung Göttingen 2008*, *SDGG*, **H. 57**: S. 155; Göttingen.
- MATTHESS, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – *Lehrbuch der Hydrogeologie (3. Aufl.)*, **Bd. 2**: 499 S.; Berlin, Stuttgart (Borntraeger).
- MÖLLER, P., STÖBER, I. & DULSKI, P. (1997): Seltenerdelement-, Yttrium-Gehalte und Bleisotope in Thermal- und Mineralwässern des Schwarzwaldes. – *Grundwasser*, **H. 3**, **Bd. 2**: 118–132, 8 Abb., 5 Tab.; Berlin (Springer).
- PAGENKOPF, G. K. (1978): *Introduction to natural water chemistry*. – 272 S.; New York, Basel.
- PLUM, H. & KREJCI, D. (1997): Auswertung hydrochemischer Daten im Rahmen der Grundwasserüberwachung von Deponien – Erfahrungen bei der SAD Billigheim. – *Jh. Geol. L.-Amt Baden-Württ.*, **36**: 263–304, 13 Abb., 4 Tab.; Freiburg i. Br.
- PRESTEL, R. & SCHLOZ, W. (2008): Der Urangehalt der Nürtinger Heinrichsquelle. – *Jh. Ges. Naturkde. Württemberg*, 164. Jg., 118–130, 3 Abb., 2 Tab.; Stuttgart.
- SCHENK, V. (2003): Natürliche Grundwasserbeschaffenheit – Definition und Abgrenzung gegen verwandte Begriffe. – 245 S.; Weinheim (Wiley-VCH).
- SCHLEYER, N. & KERNDORF, H. (1992): Die Grundwasserqualität deutscher Trinkwasserressourcen. – (Wiley-VCH).
- SWANBERG, C. A. & MORGAN, P. (1979): A Linear Relationship between Temperatures based on the Silica Content of Groundwater and Regional Heat Flow: a new Heat Flow map of the United States. – *Pageoph.*, **117**: 227–241; Basel.



# Anlagen

1	Wassertemperatur (Tw) .....	145
2	pH-Wert (pH) .....	146
3	Redox-Potenzial (Eh) .....	147
4	Gesamtlösungsgehalt (TDS).....	148
5	Spezifische elektrische Leitfähigkeit (Lf) .....	149
6	Gesamthärte (GH) .....	150
7	Säurekapazität (KS 4.3) .....	151
8	Basenkapazität (KS 8.2) .....	152
9	Spektrale Absorptionskoeffizienten (SAK 254) .....	153
10	Aluminium (Al) .....	154
11	Arsen (As) .....	155
12	Bor (B) .....	156
13	Barium (Ba).....	157
14	Beryllium (Be) .....	158
15	Wismut (Bi) .....	159
16	Calcium (Ca) .....	160
17	Cadmium (Cd).....	161
18	Cer (Ce) .....	162
19	Chlor (Cl) .....	163
20	Kobalt (Co).....	164
21	Chrom (Cr) .....	165
22	Cäsium (Cs) .....	166
23	Kupfer (Cu) .....	167
24	Fluor (F) .....	168
25	Kalium (K) .....	169
26	Lanthan (La) .....	170
27	Lithium (Li) .....	171
28	Magnesium (Mg) .....	172
29	Mangan (Mn).....	173
30	Molybdän (Mo) .....	174
31	Natrium (Na) .....	175
32	Nickel (Ni) .....	176
33	Sauerstoff (O <sub>2</sub> ) .....	177
34	Phosphat (PO <sub>4</sub> ).....	178
35	Blei (Pb) .....	179
36	Rubidium (Rb) .....	180
37	Sulfat (SO <sub>4</sub> ).....	181
		143



38	Antimon (Sb) .....	182
39	Selen (Se) .....	183
40	Siliziumdioxid (SiO <sub>2</sub> ) .....	184
41	Strontium (Sr) .....	185
42	Thorium (Th) .....	186
43	Titan (Ti) .....	187
44	Thallium (Tl) .....	188
45	Uran (U) .....	189
46	Vanadium (V) .....	190
47	Yttrium (Y) .....	191
48	Zink (Zn) .....	192





# Anlage 1

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

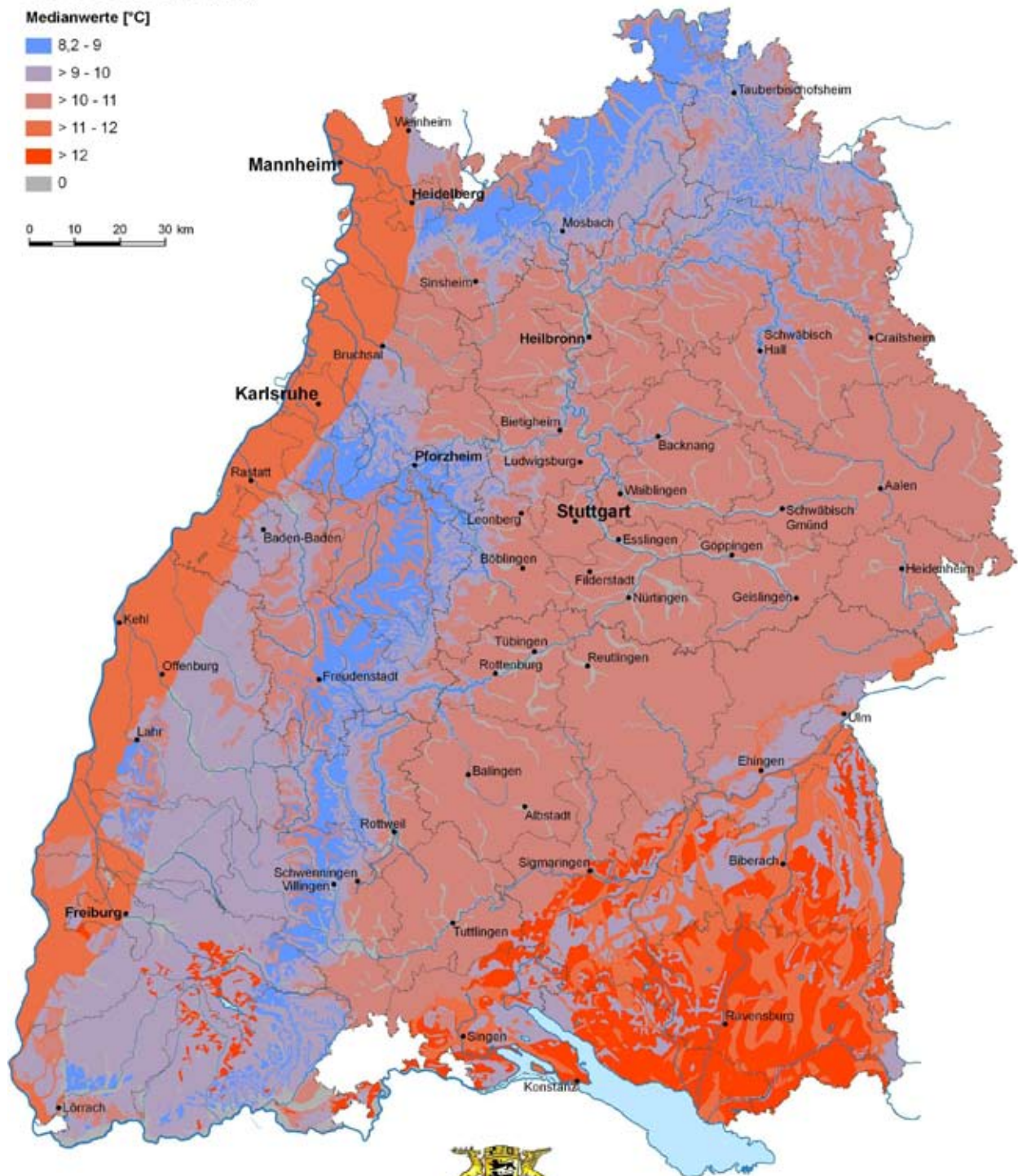
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Wassertemperatur (Tw)

Medianwerte [°C]

- 8,2 - 9
- > 9 - 10
- > 10 - 11
- > 11 - 12
- > 12
- 0

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 2

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### pH-Wert

#### Medianwerte [pH]

≤ 6,5

> 6,5 - 6,75

> 6,75 - 7

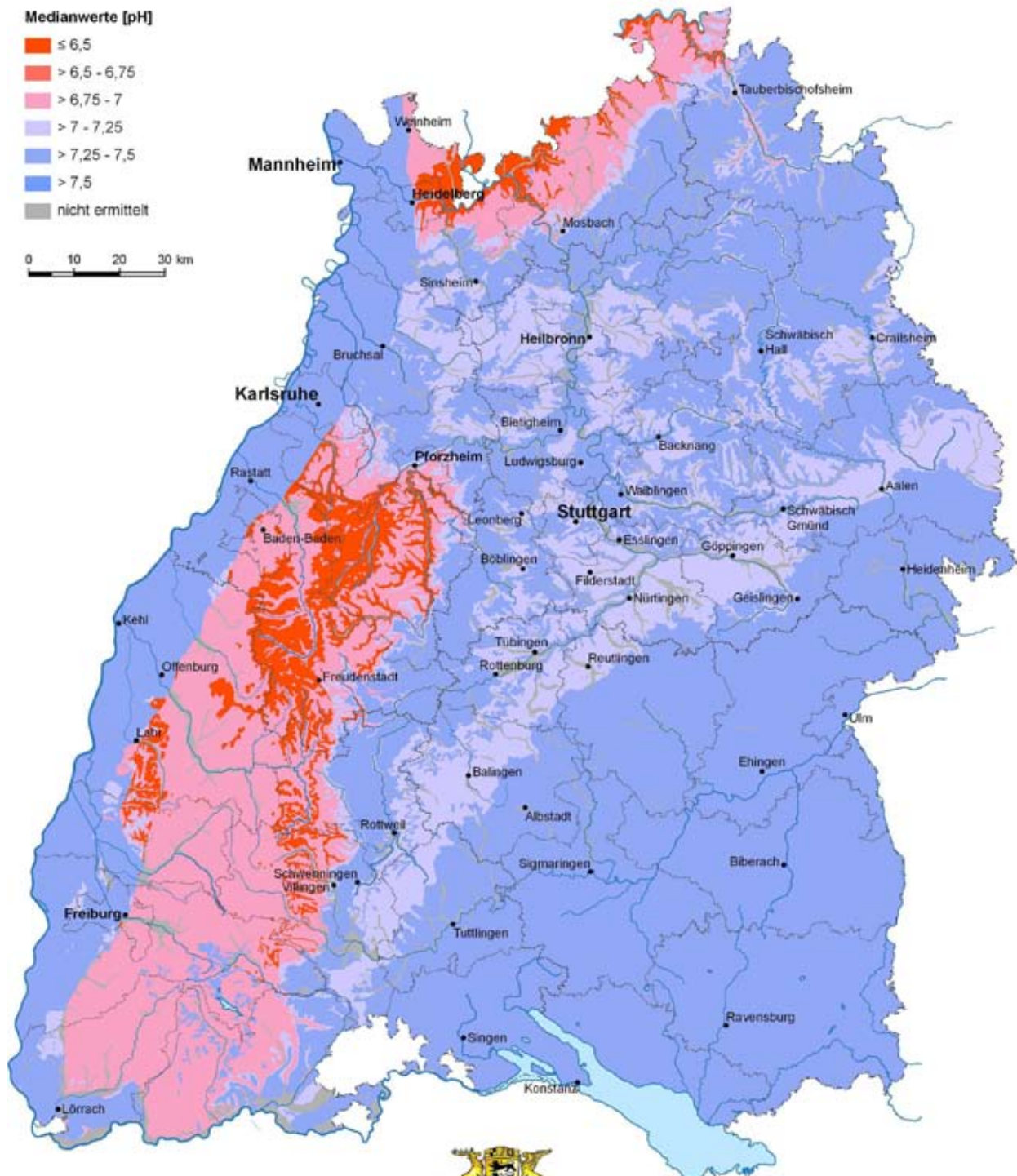
> 7 - 7,25

> 7,25 - 7,5

> 7,5

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 3

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

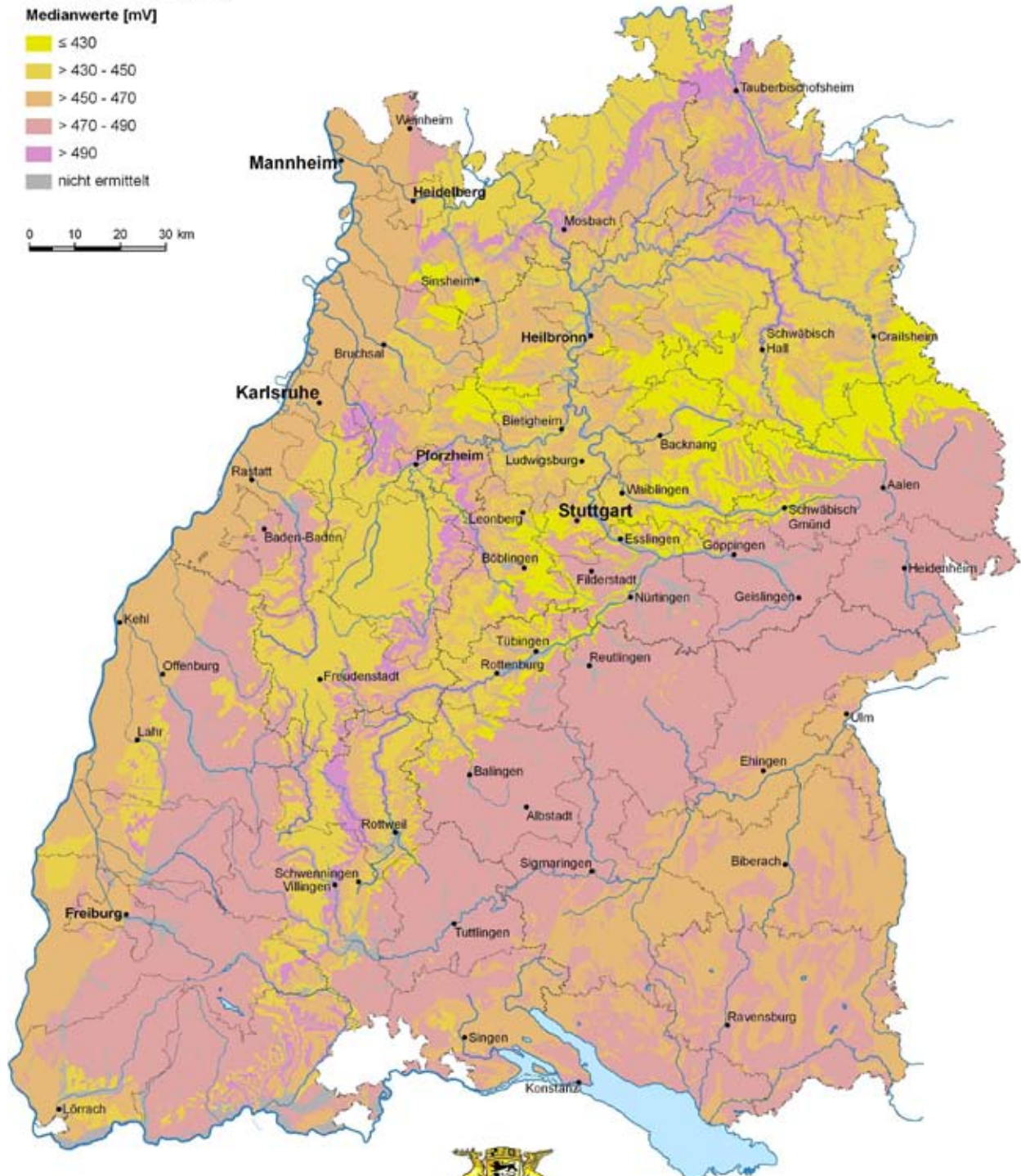
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Redox-Potenzial (Eh)

Medianwerte [mV]

- ≤ 430
- > 430 - 450
- > 450 - 470
- > 470 - 490
- > 490
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 4

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Gesamtlösungsgehalt (TDS)

Medianwerte [mg/l]

≤ 100

> 100 - 300

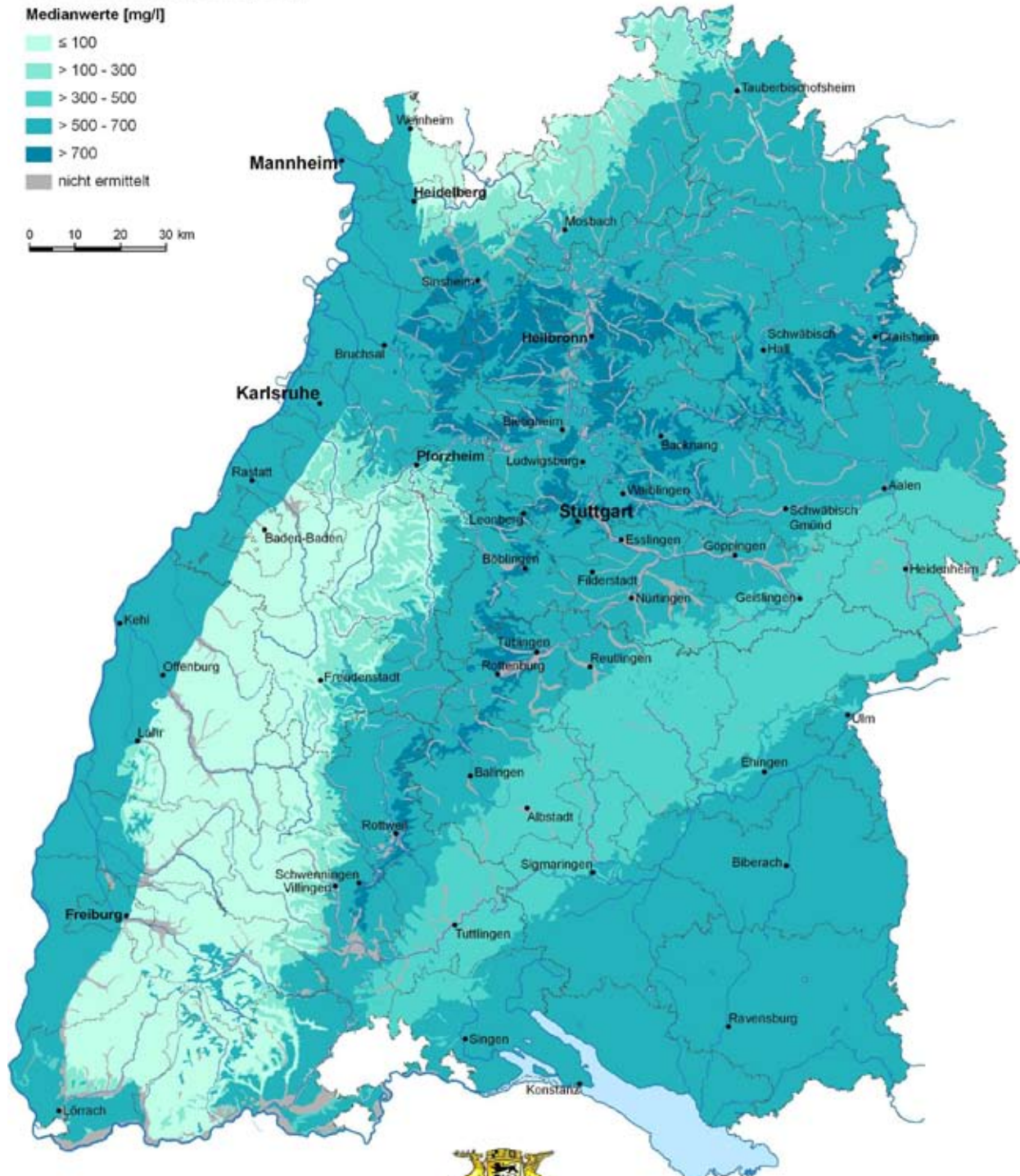
> 300 - 500

> 500 - 700

> 700

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 5

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

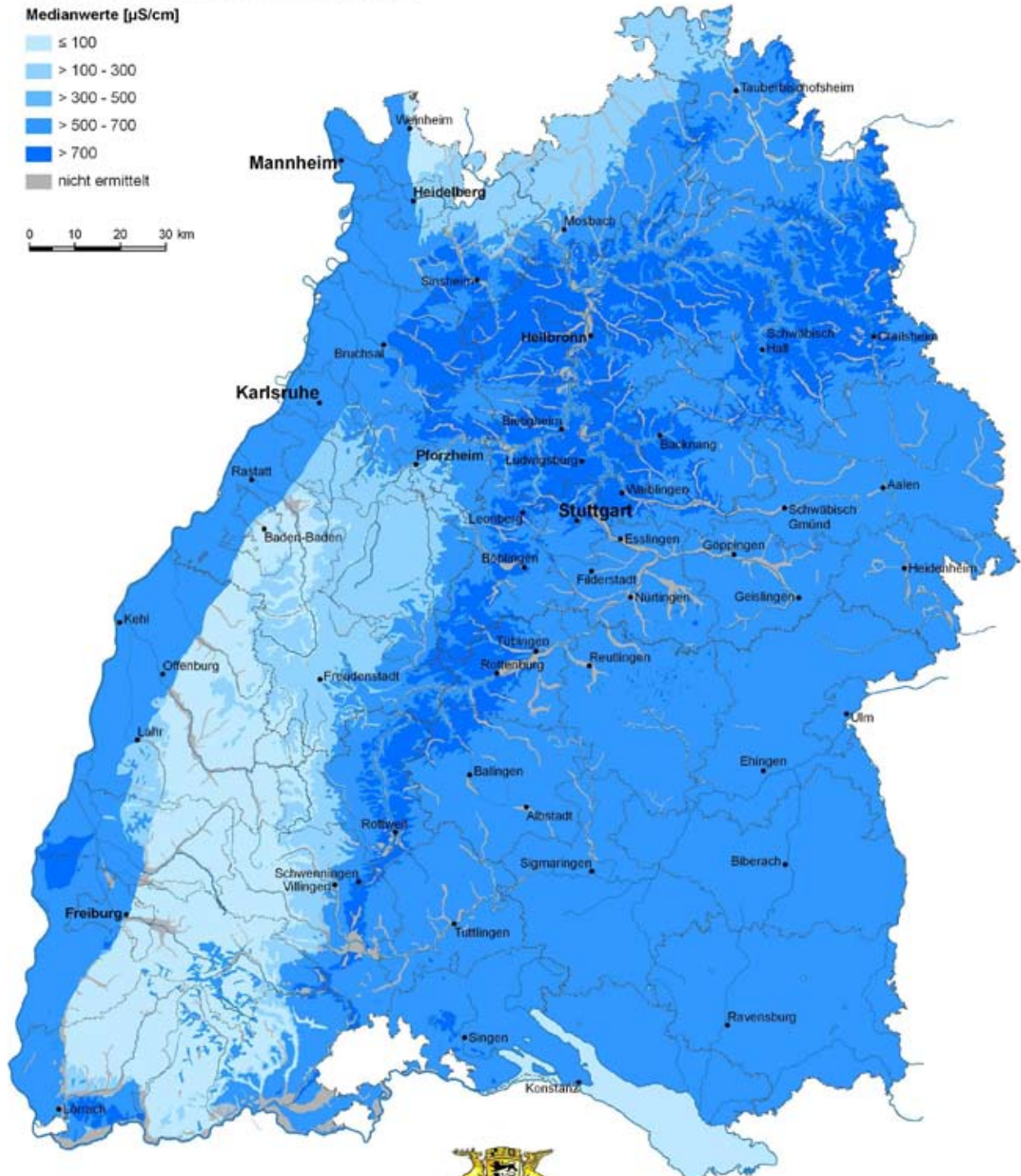
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Spezifische elektrische Leitfähigkeit (Lf)

Medianwerte [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]

- $\leq 100$
- $> 100 - 300$
- $> 300 - 500$
- $> 500 - 700$
- $> 700$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 6

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Gesamthärte (GH)

Medianwerte [mmol(eq)/l]

≤ 2

> 2 - 4

> 4 - 6

> 6 - 8

> 8 - 10

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 7

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Säurekapazität (KS 4.3)

Medianwerte [mmol(eq)/l]

≤ 1

> 1 - 3

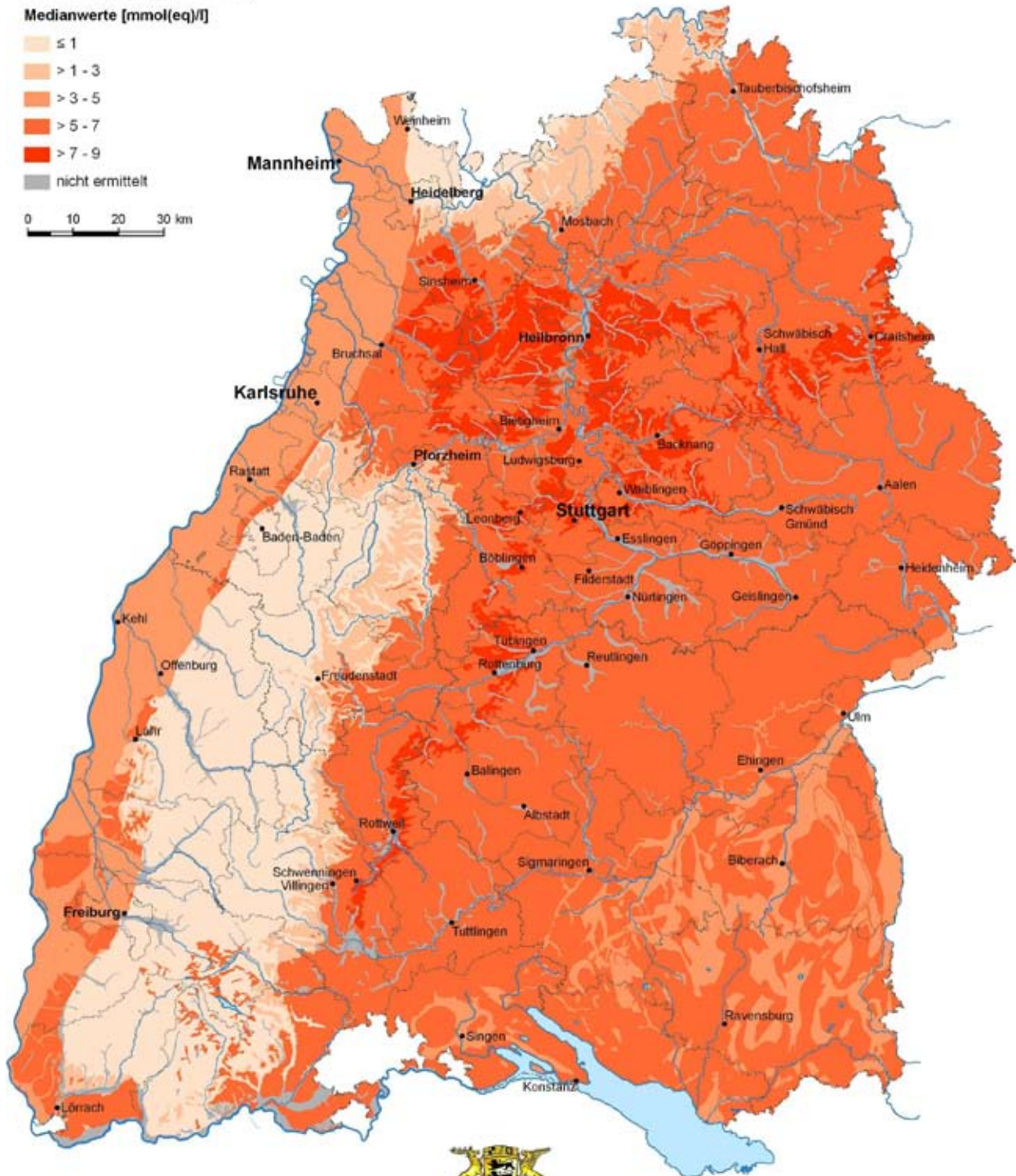
> 3 - 5

> 5 - 7

> 7 - 9

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 8

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Basenkapazität (KS 8.2)

Medianwerte [mmol(eq)/l]

≤ 0,2

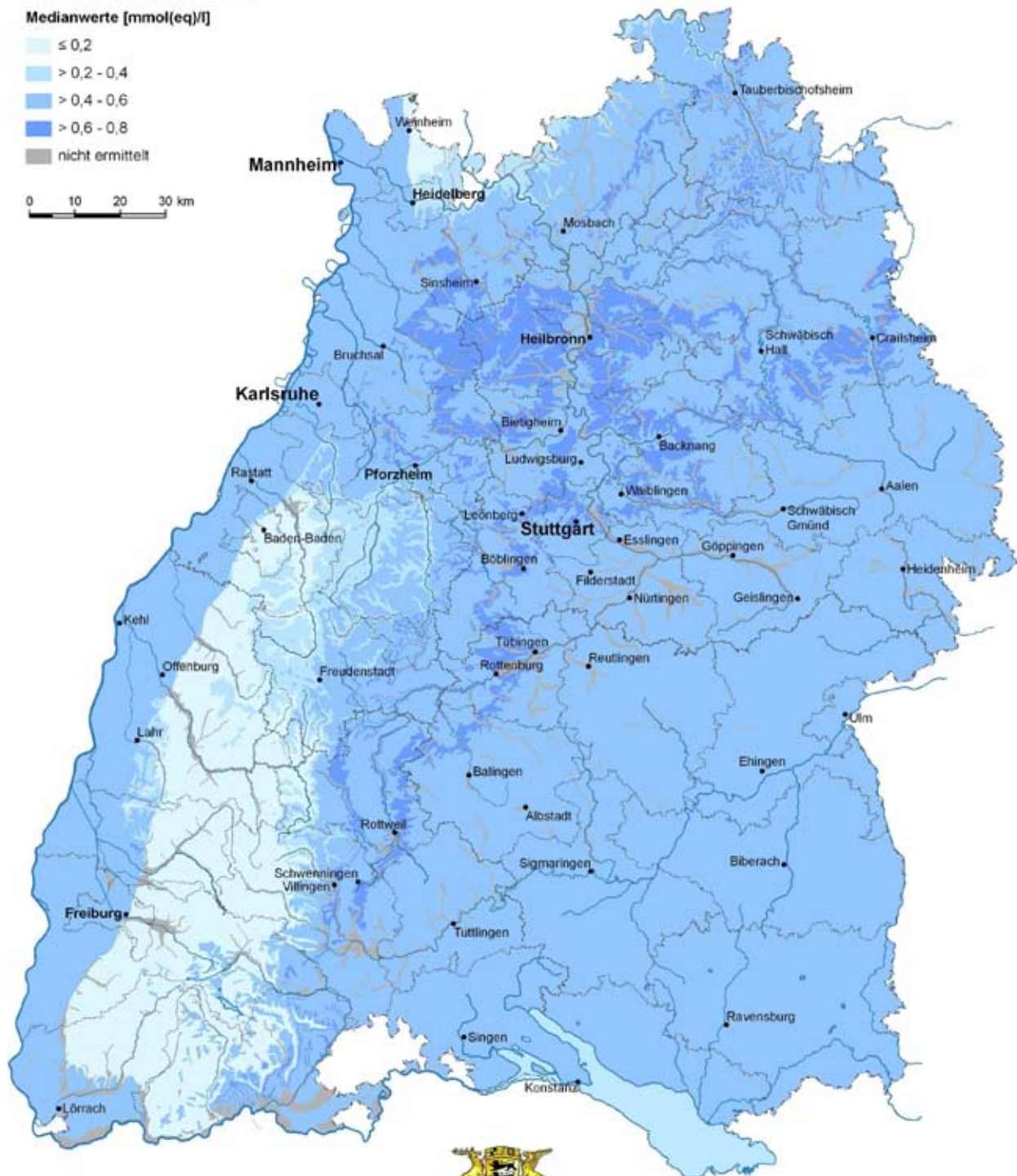
> 0,2 - 0,4

> 0,4 - 0,6

> 0,6 - 0,8

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 9

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

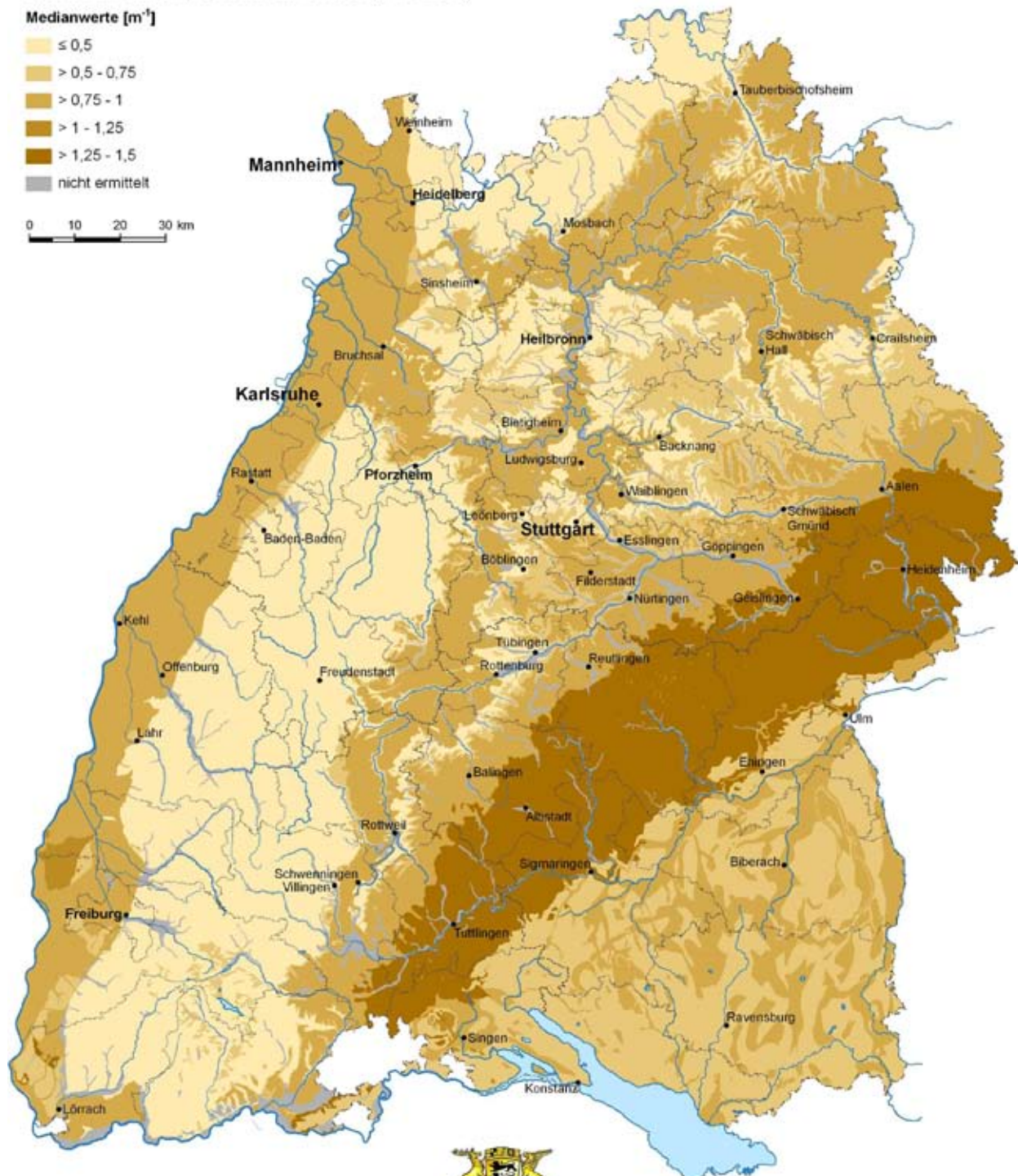
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Spektrale Absorptionskoeffizienten (SAK 254)

Medianwerte [ $m^{-1}$ ]

- $\leq 0,5$
- $> 0,5 - 0,75$
- $> 0,75 - 1$
- $> 1 - 1,25$
- $> 1,25 - 1,5$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

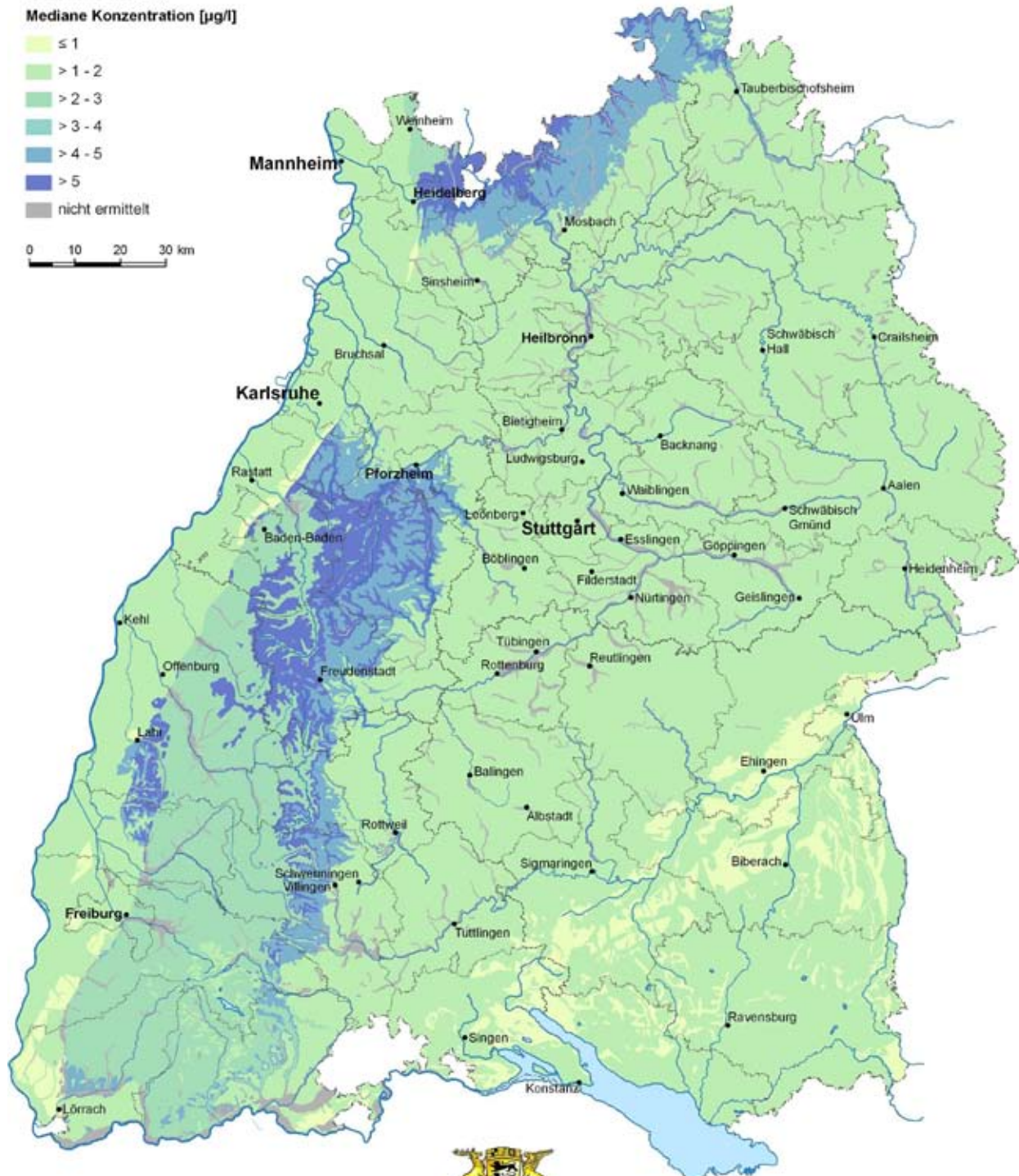
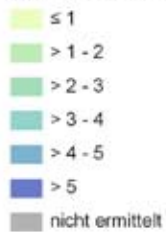
## Anlage 10

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Aluminium (Al)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]







# Anlage 11

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

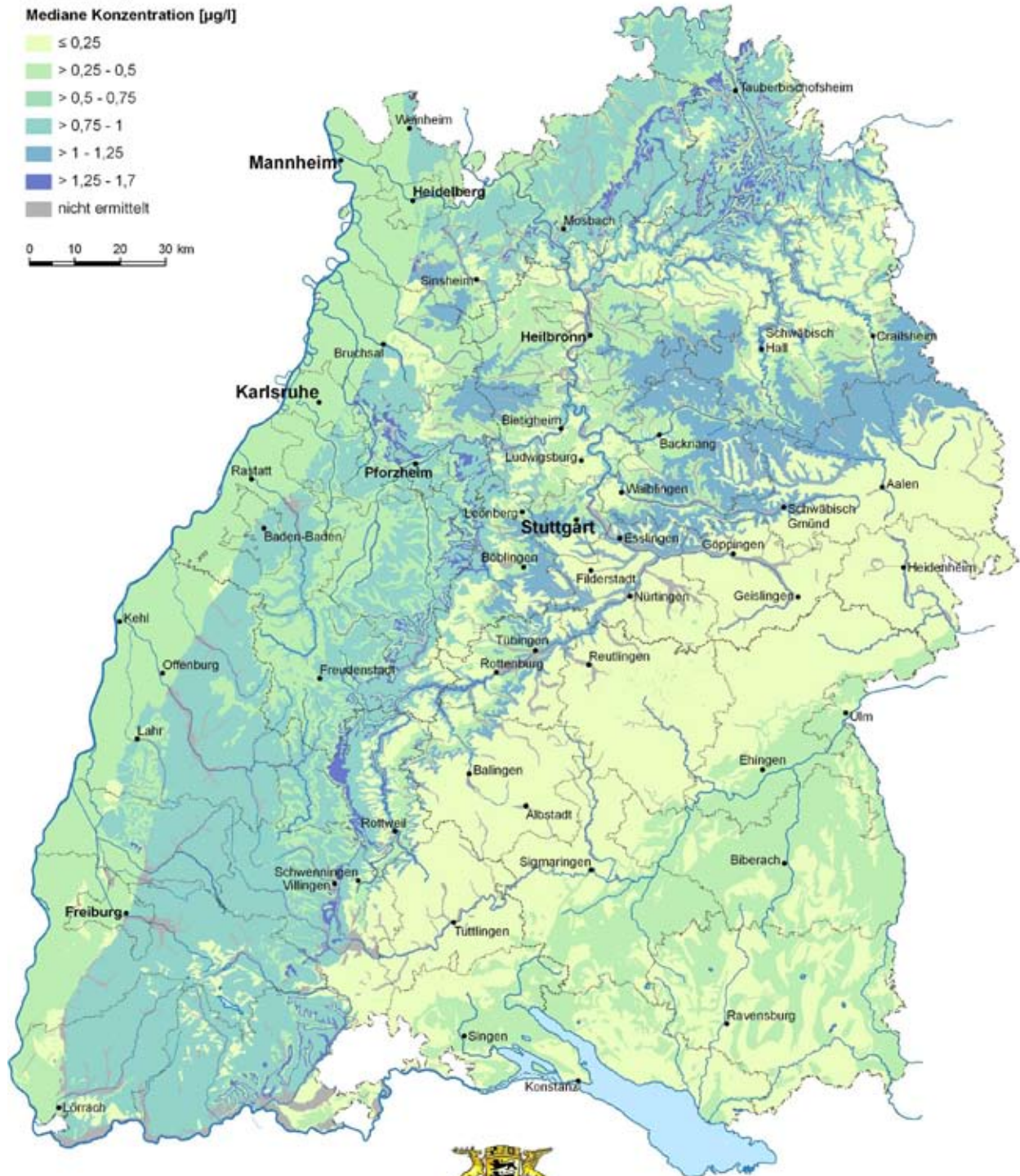
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Arsen (As)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,25$
- $> 0,25 - 0,5$
- $> 0,5 - 0,75$
- $> 0,75 - 1$
- $> 1 - 1,25$
- $> 1,25 - 1,7$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
 REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 12

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Bor (B)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

$\leq 7,5$

$> 7,5 - 15$

$> 15 - 22,5$

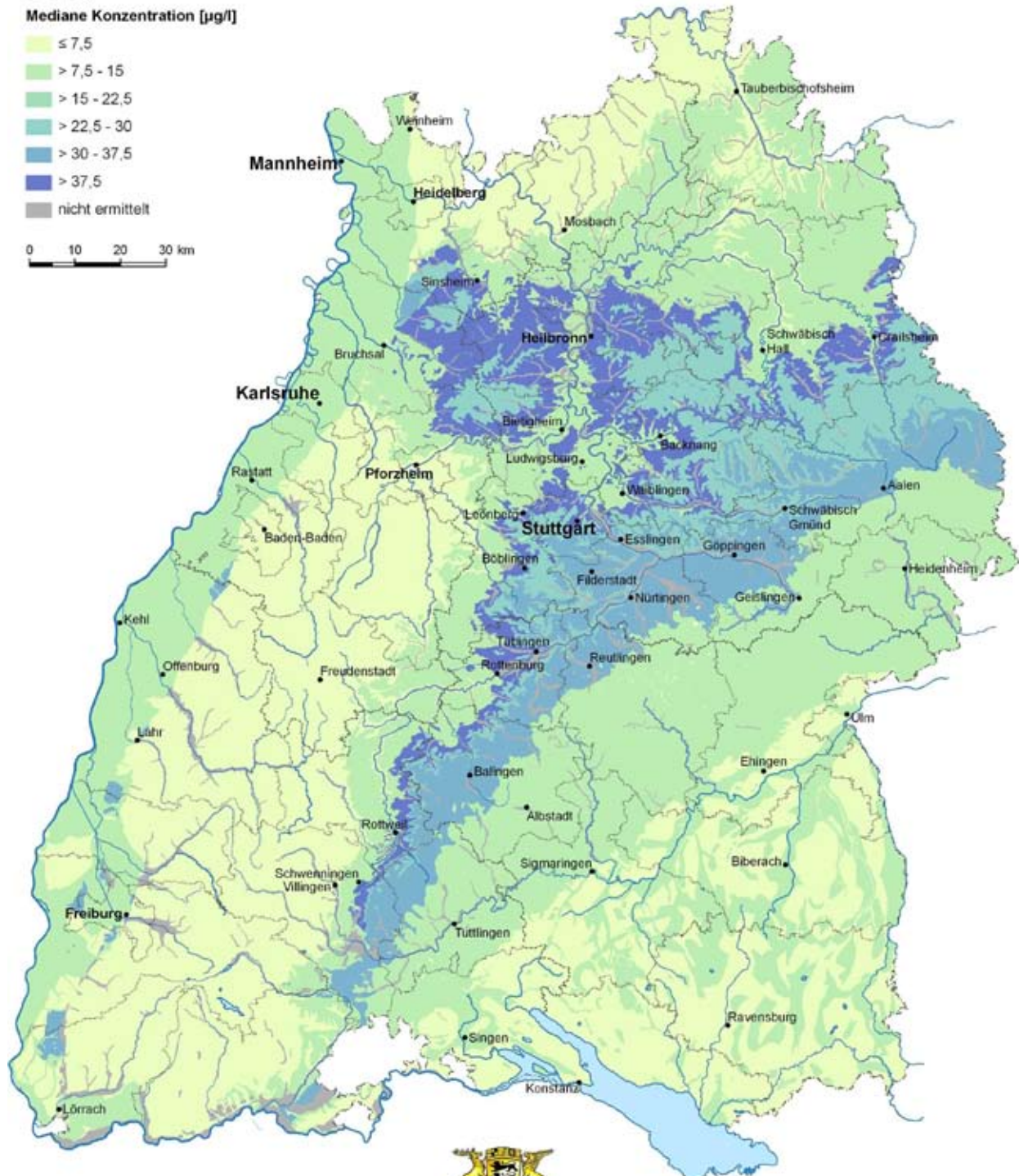
$> 22,5 - 30$

$> 30 - 37,5$

$> 37,5$

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



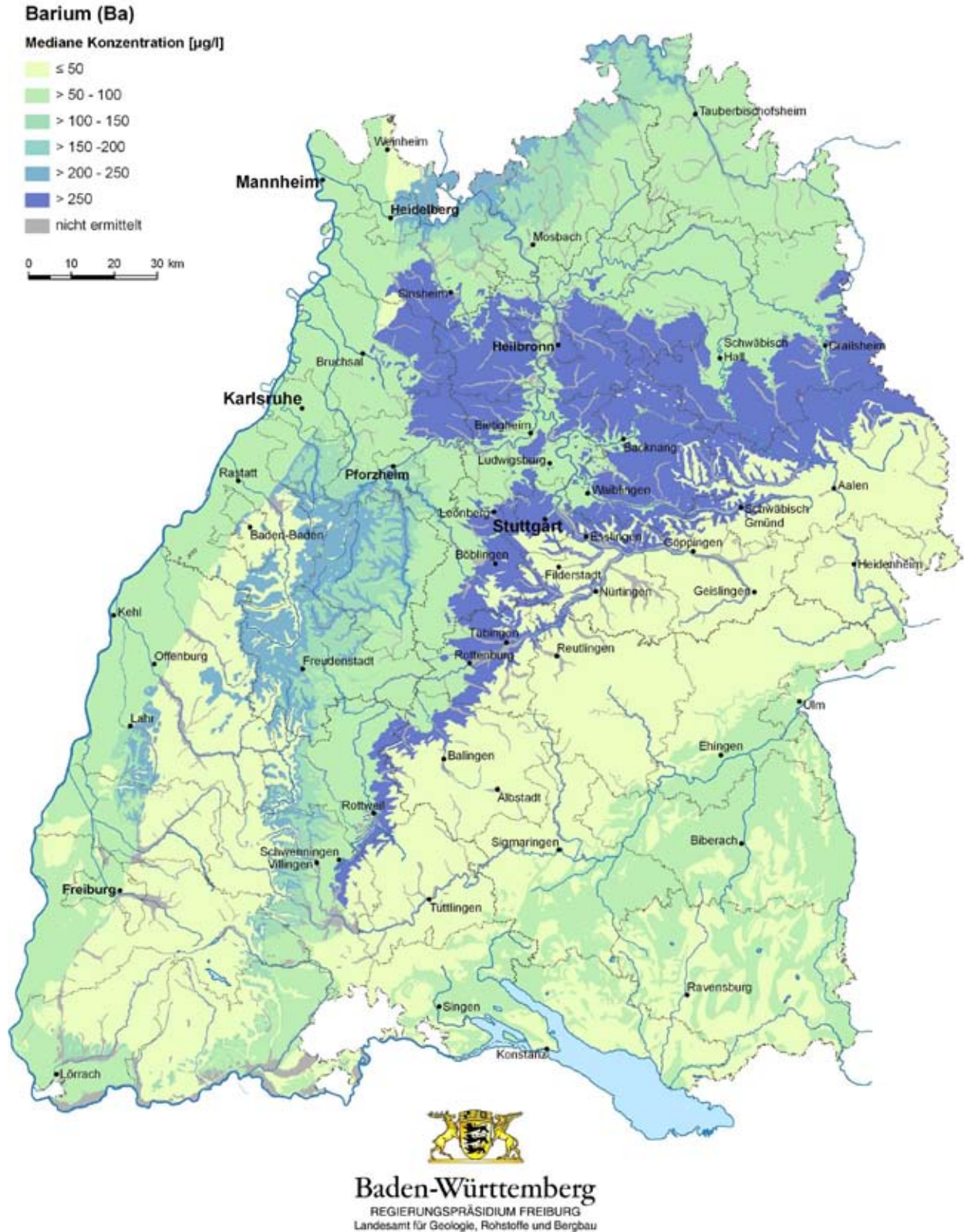
Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 13

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers





# Anlage 14

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

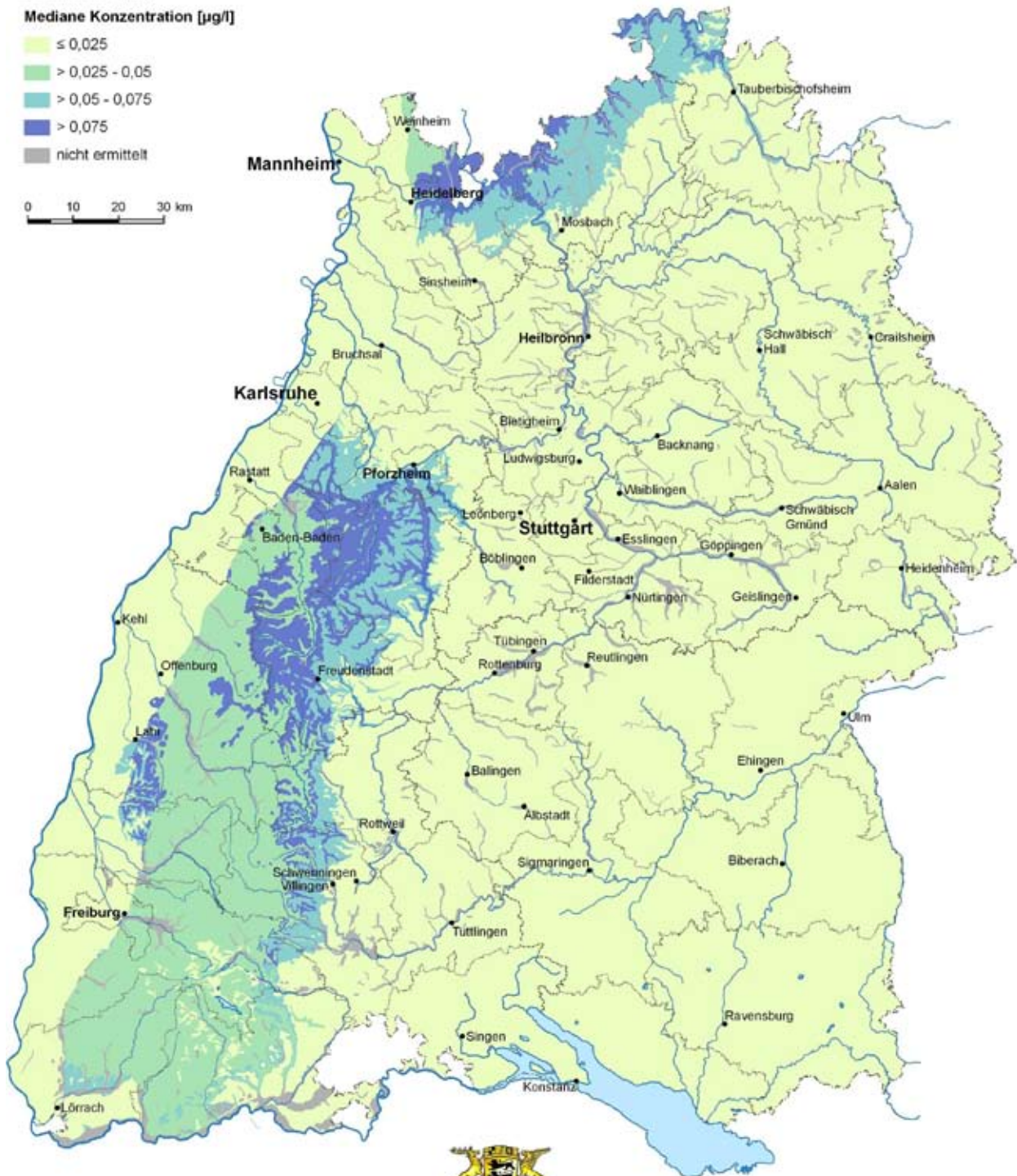
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Beryllium (Be)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,025$
- $> 0,025 - 0,05$
- $> 0,05 - 0,075$
- $> 0,075$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km





## Anlage 15

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

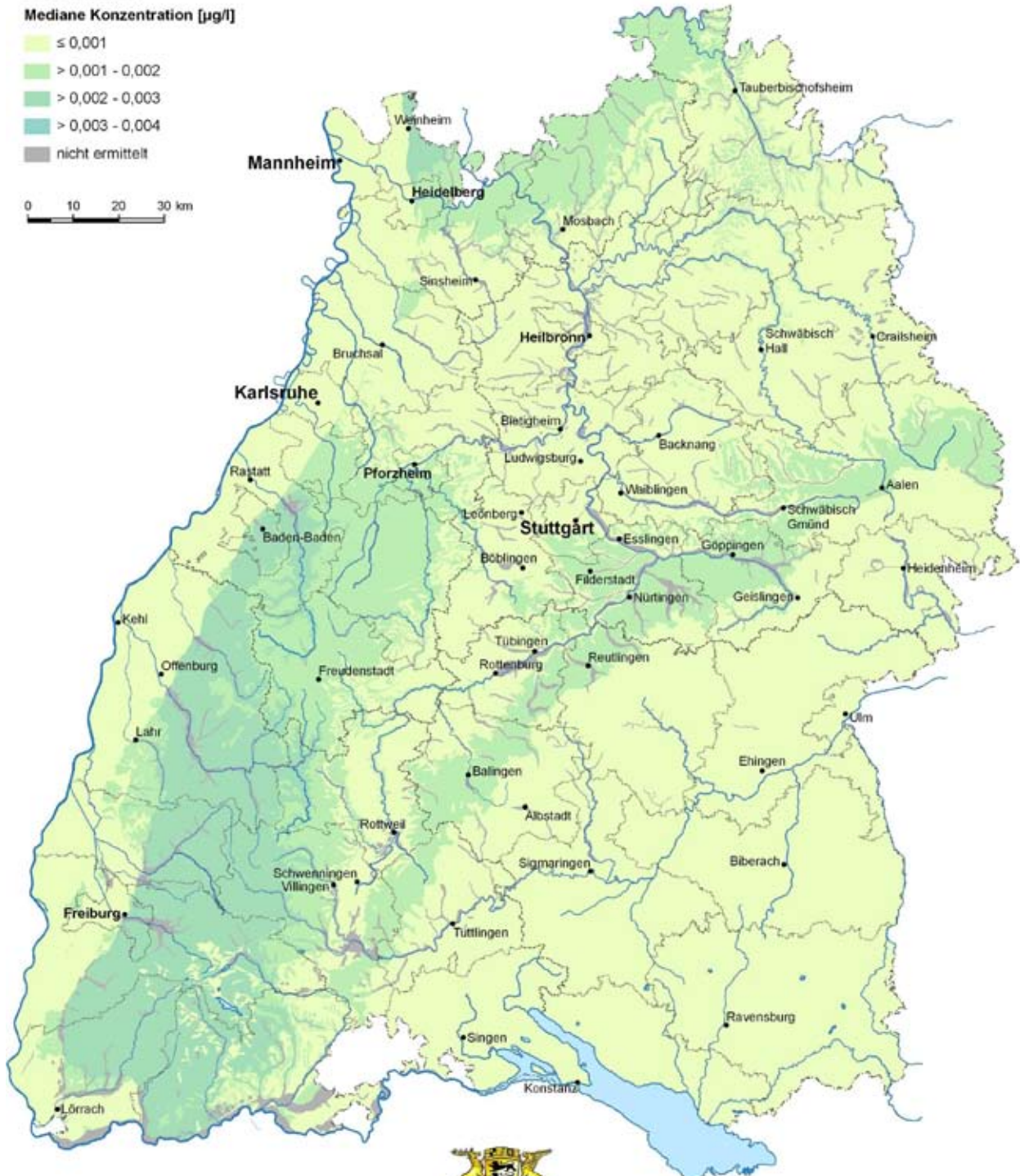
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Wismut (Bi)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,001$
- $> 0,001 - 0,002$
- $> 0,002 - 0,003$
- $> 0,003 - 0,004$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 16

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

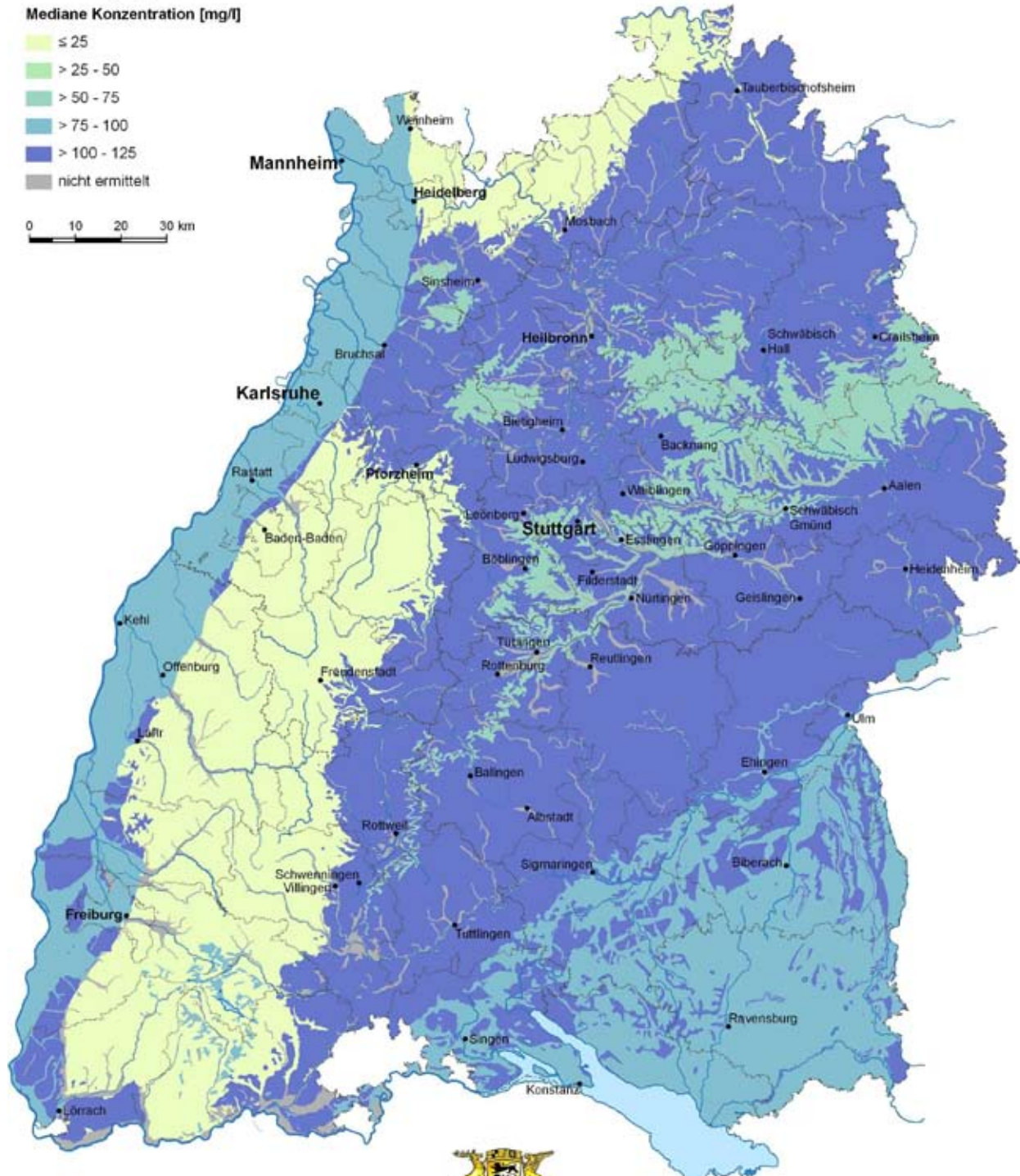
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Calcium (Ca)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 25
- > 25 - 50
- > 50 - 75
- > 75 - 100
- > 100 - 125
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 17

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

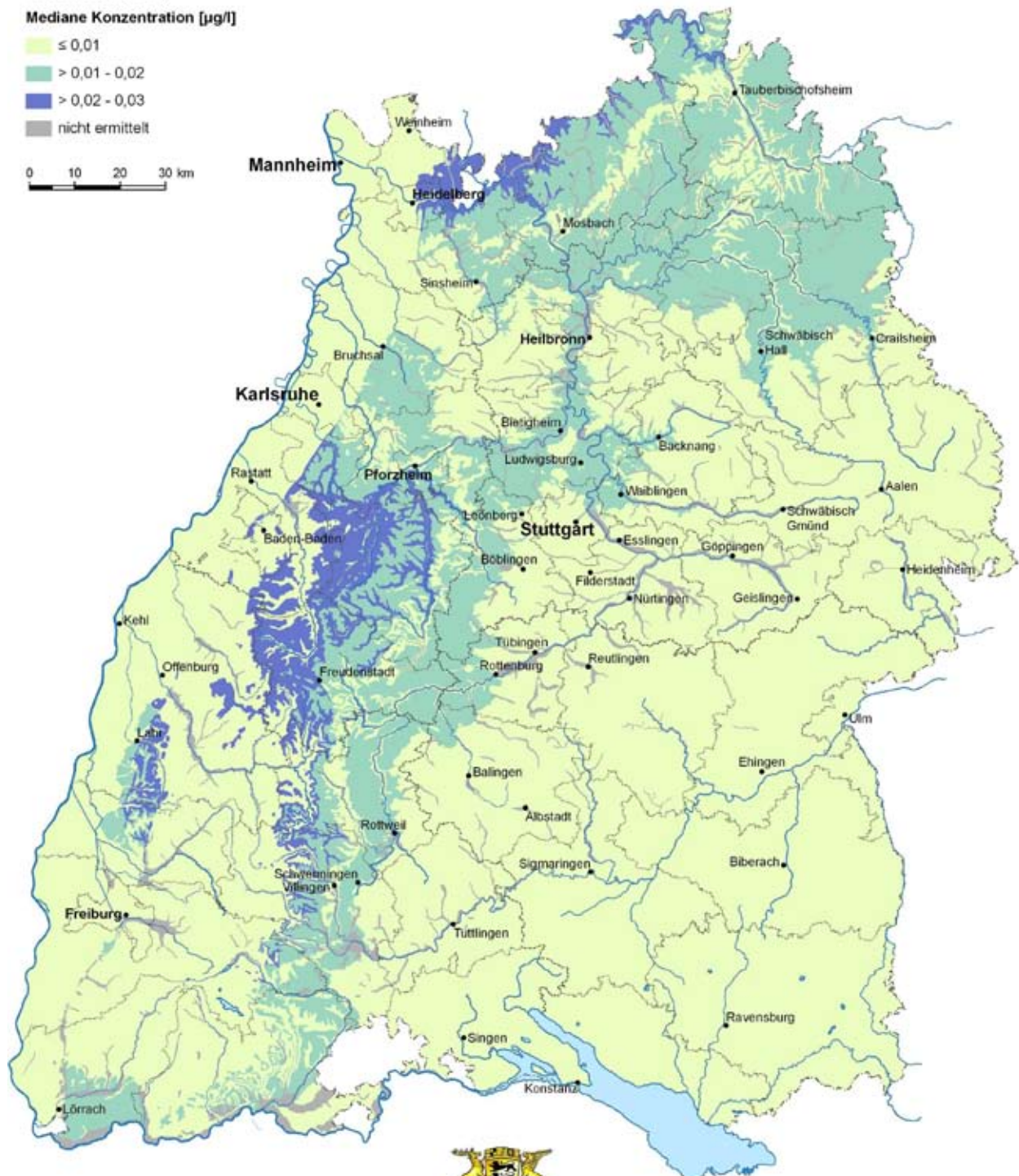
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Cadmium (Cd)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,01$
- $> 0,01 - 0,02$
- $> 0,02 - 0,03$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



## Anlage 18

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

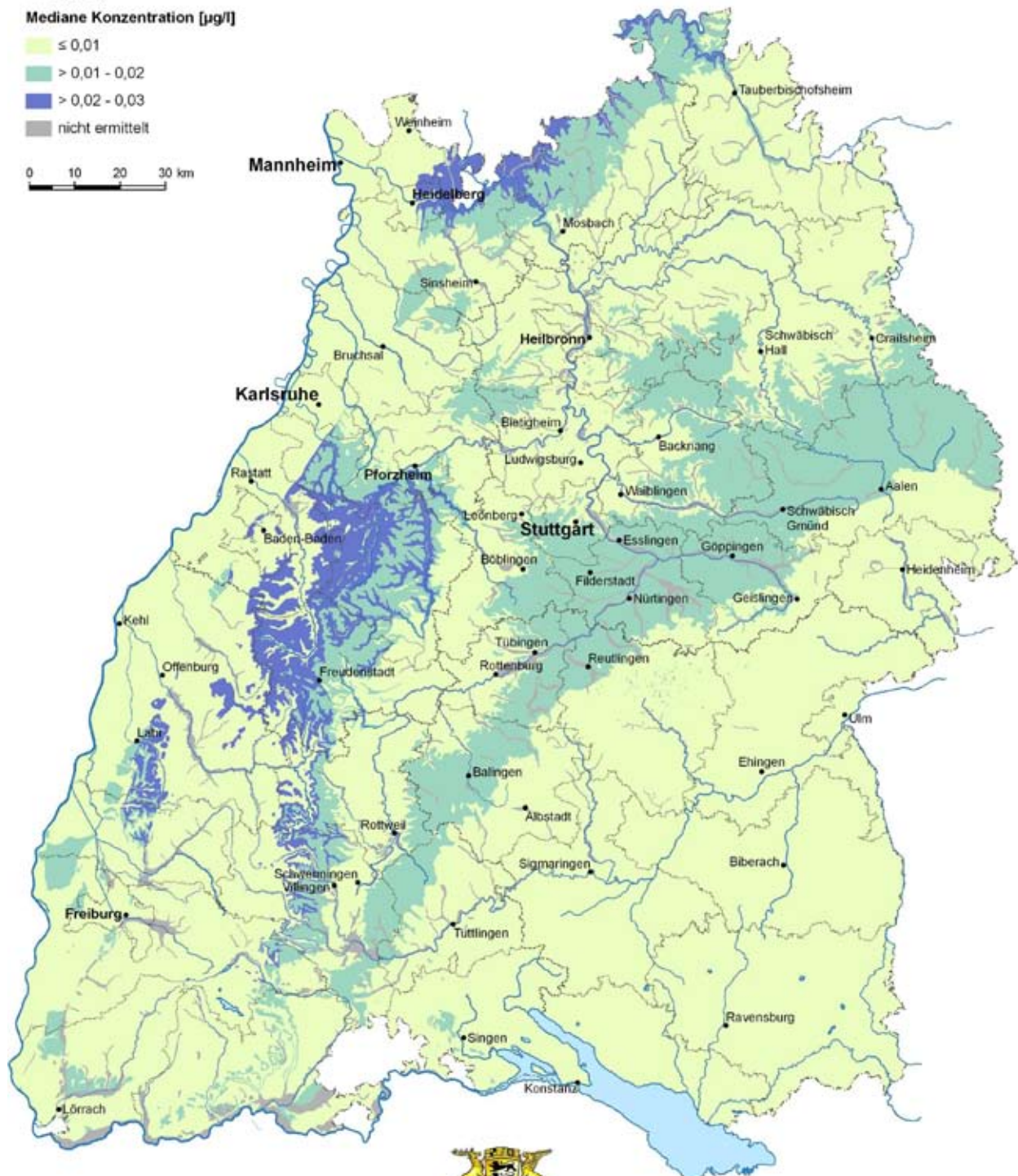
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Cer (Ce)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,01$
- $> 0,01 - 0,02$
- $> 0,02 - 0,03$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 19

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

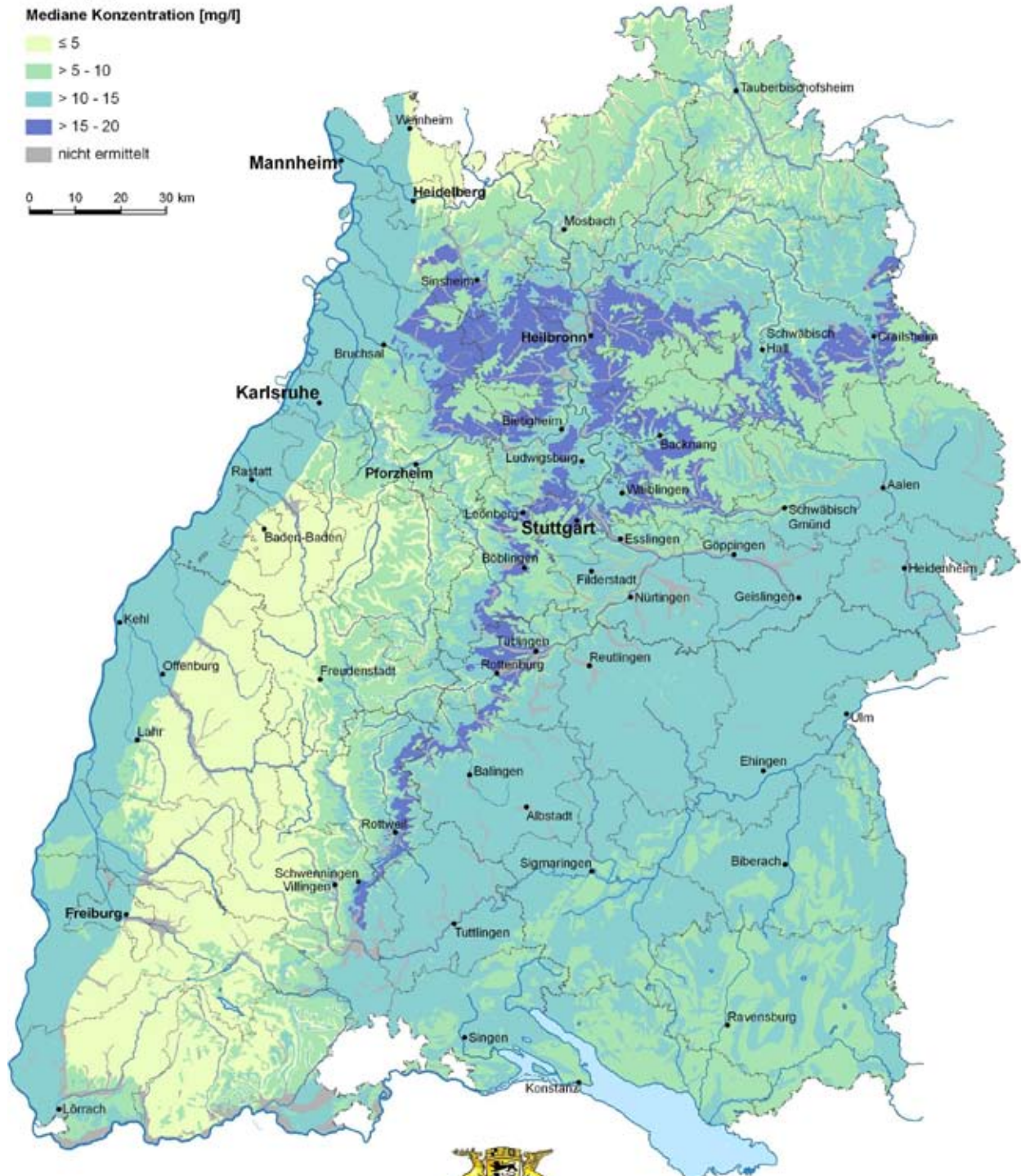
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Chlor (Cl)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 5
- > 5 - 10
- > 10 - 15
- > 15 - 20
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 20

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

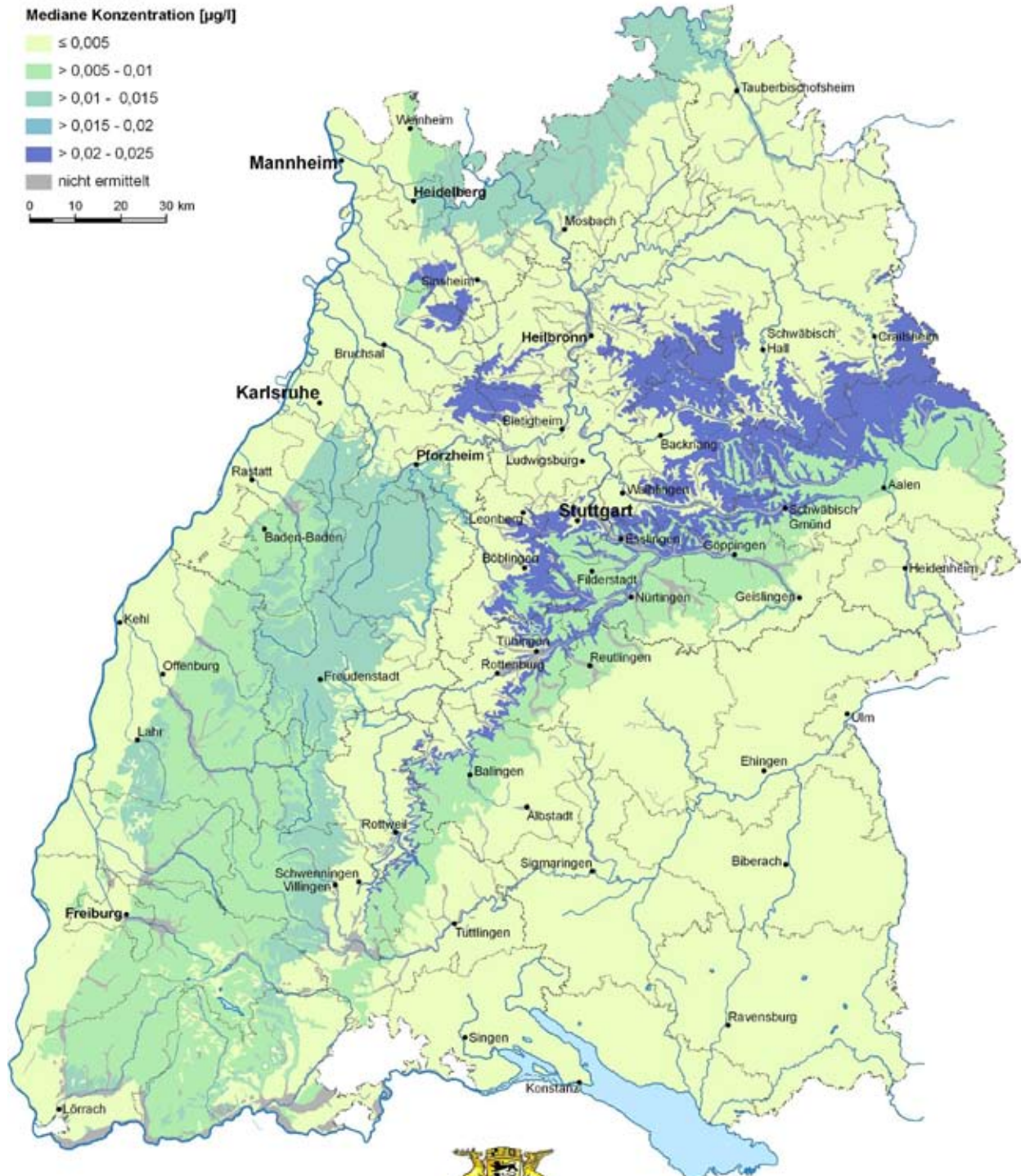
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Kobalt (Co)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,005$
- $> 0,005 - 0,01$
- $> 0,01 - 0,015$
- $> 0,015 - 0,02$
- $> 0,02 - 0,025$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





# Anlage 21

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

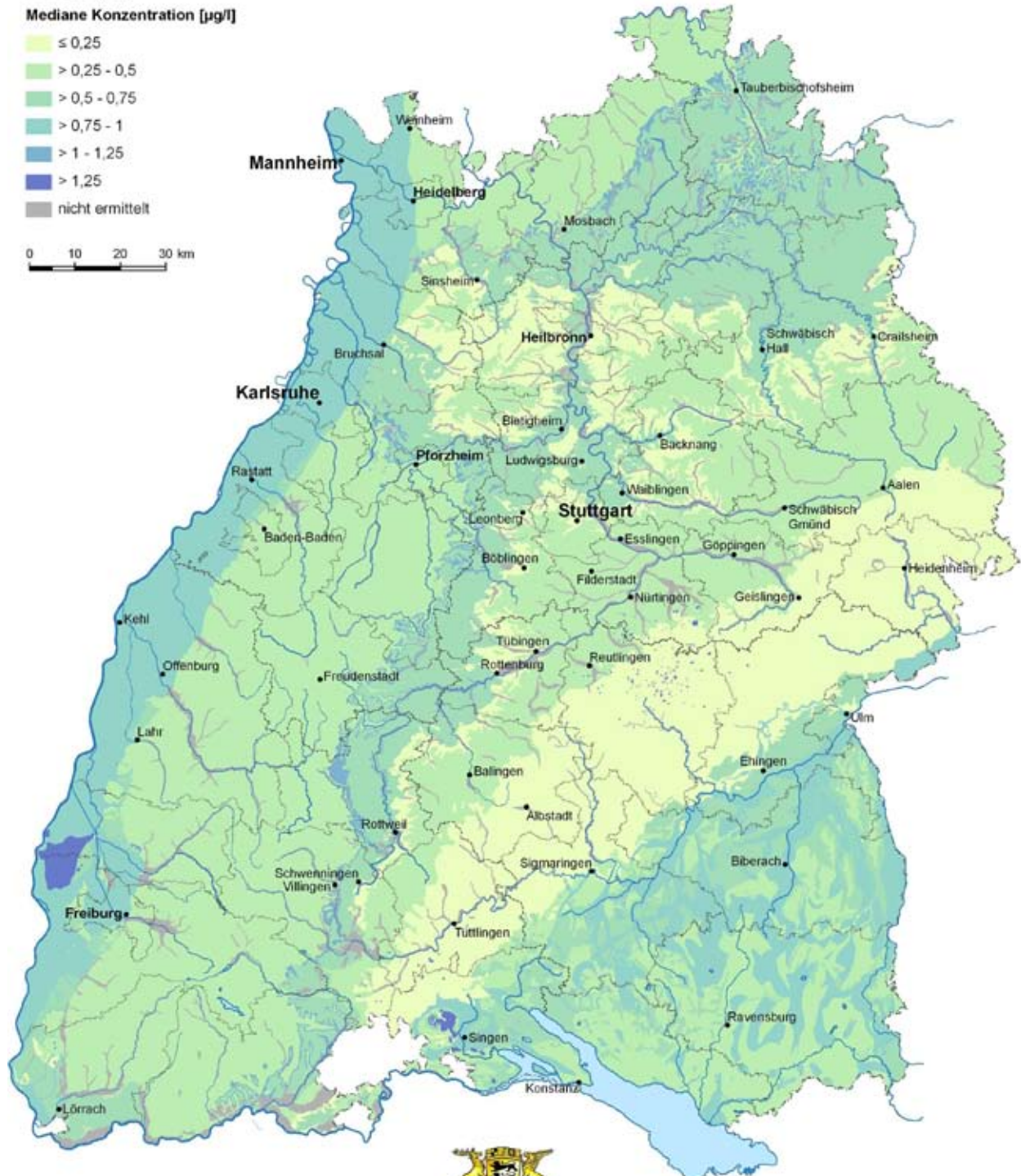
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Chrom (Cr)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,25$
- $> 0,25 - 0,5$
- $> 0,5 - 0,75$
- $> 0,75 - 1$
- $> 1 - 1,25$
- $> 1,25$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



## Anlage 22

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Cäsium (Cs)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

$\leq 0,25$

$> 0,25 - 0,5$

$> 0,5 - 0,75$

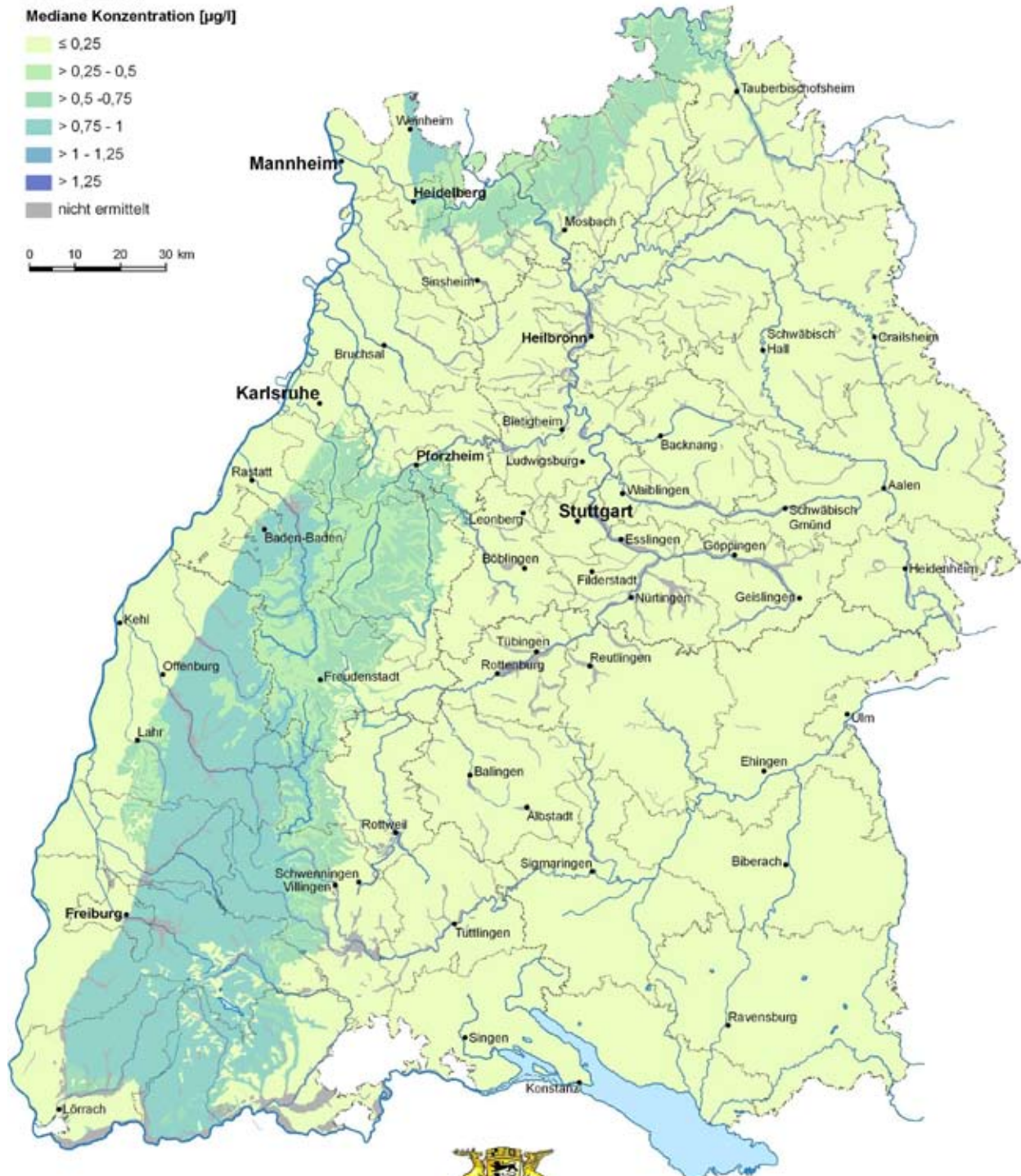
$> 0,75 - 1$

$> 1 - 1,25$

$> 1,25$

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg

REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 23

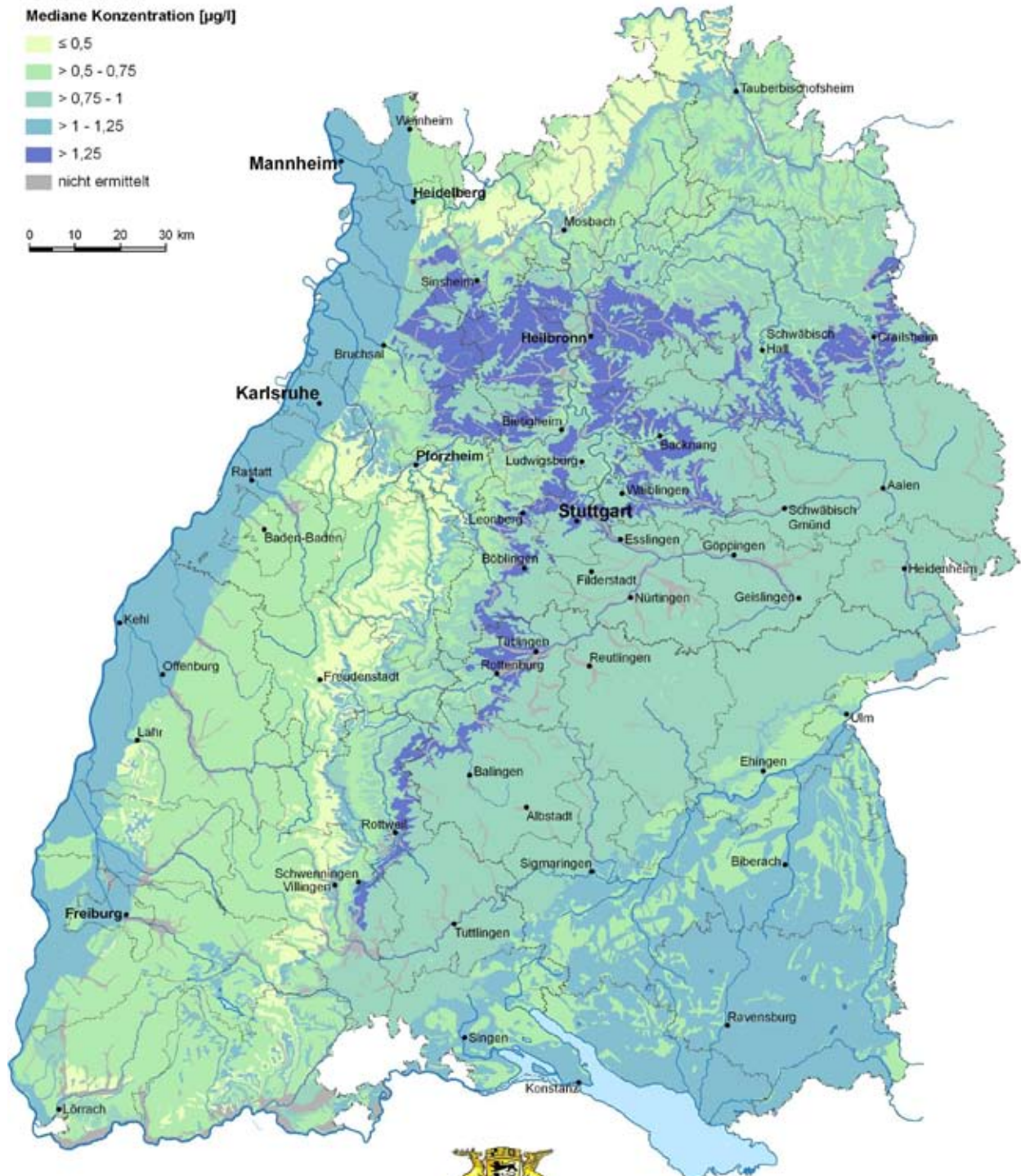
### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Kupfer (Cu)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,5$
- $> 0,5 - 0,75$
- $> 0,75 - 1$
- $> 1 - 1,25$
- $> 1,25$
- nicht ermittelt



**Baden-Württemberg**  
 REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 24

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Fluor (F)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

$\leq 75$

$> 75 - 100$

$> 100 - 125$

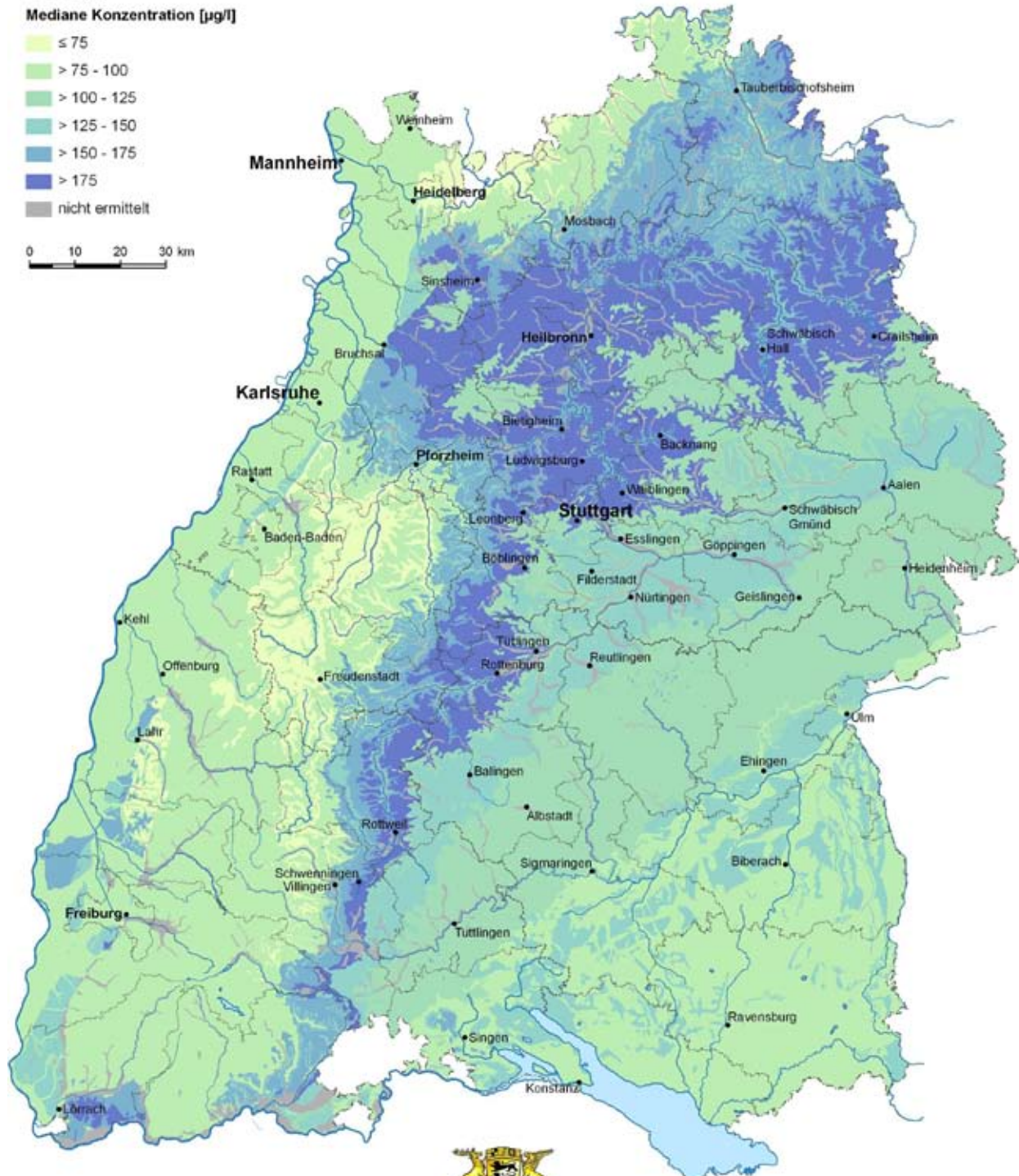
$> 125 - 150$

$> 150 - 175$

$> 175$

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 25

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

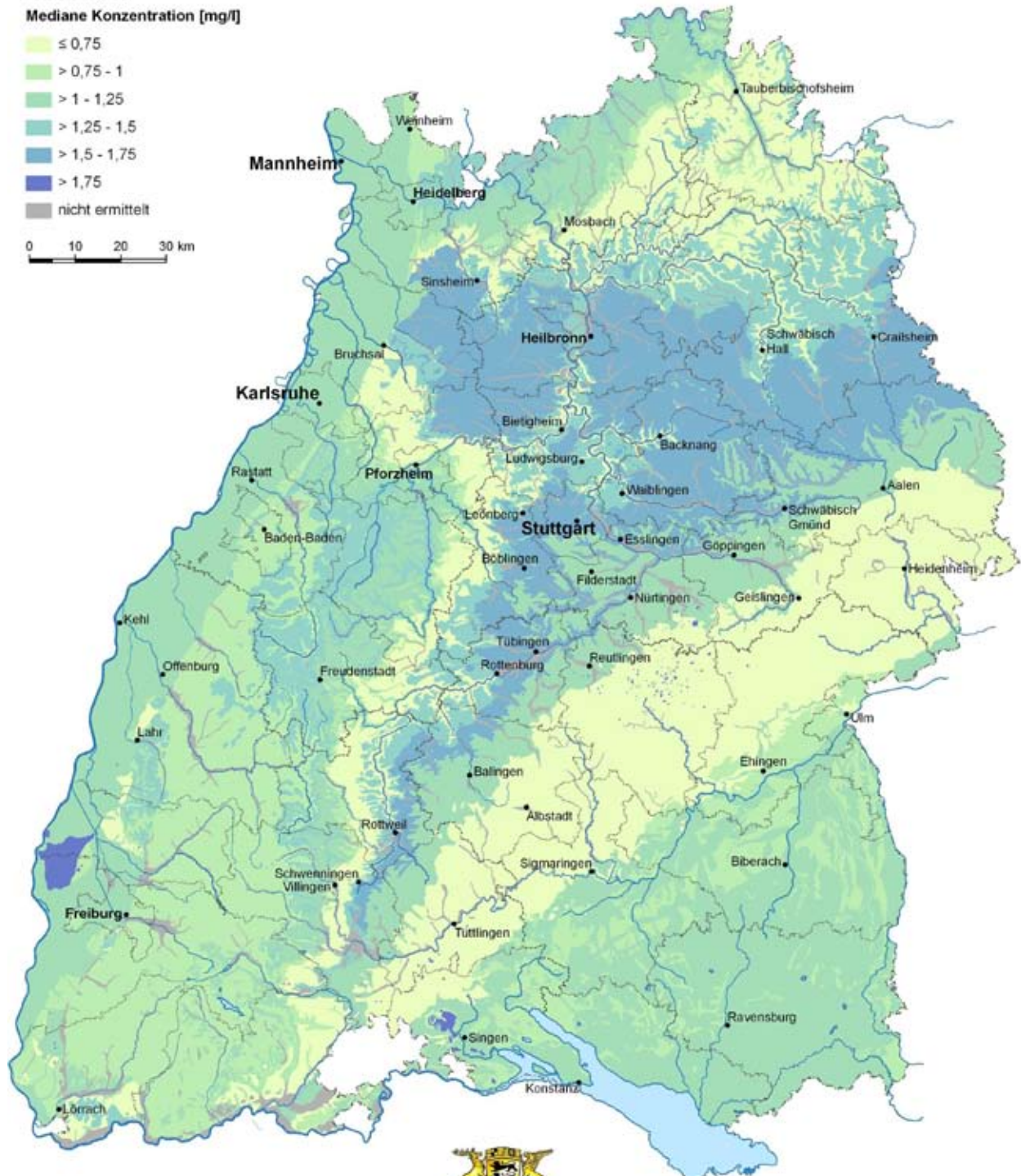
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Kalium (K)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 0,75
- > 0,75 - 1
- > 1 - 1,25
- > 1,25 - 1,5
- > 1,5 - 1,75
- > 1,75
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
 REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 26

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

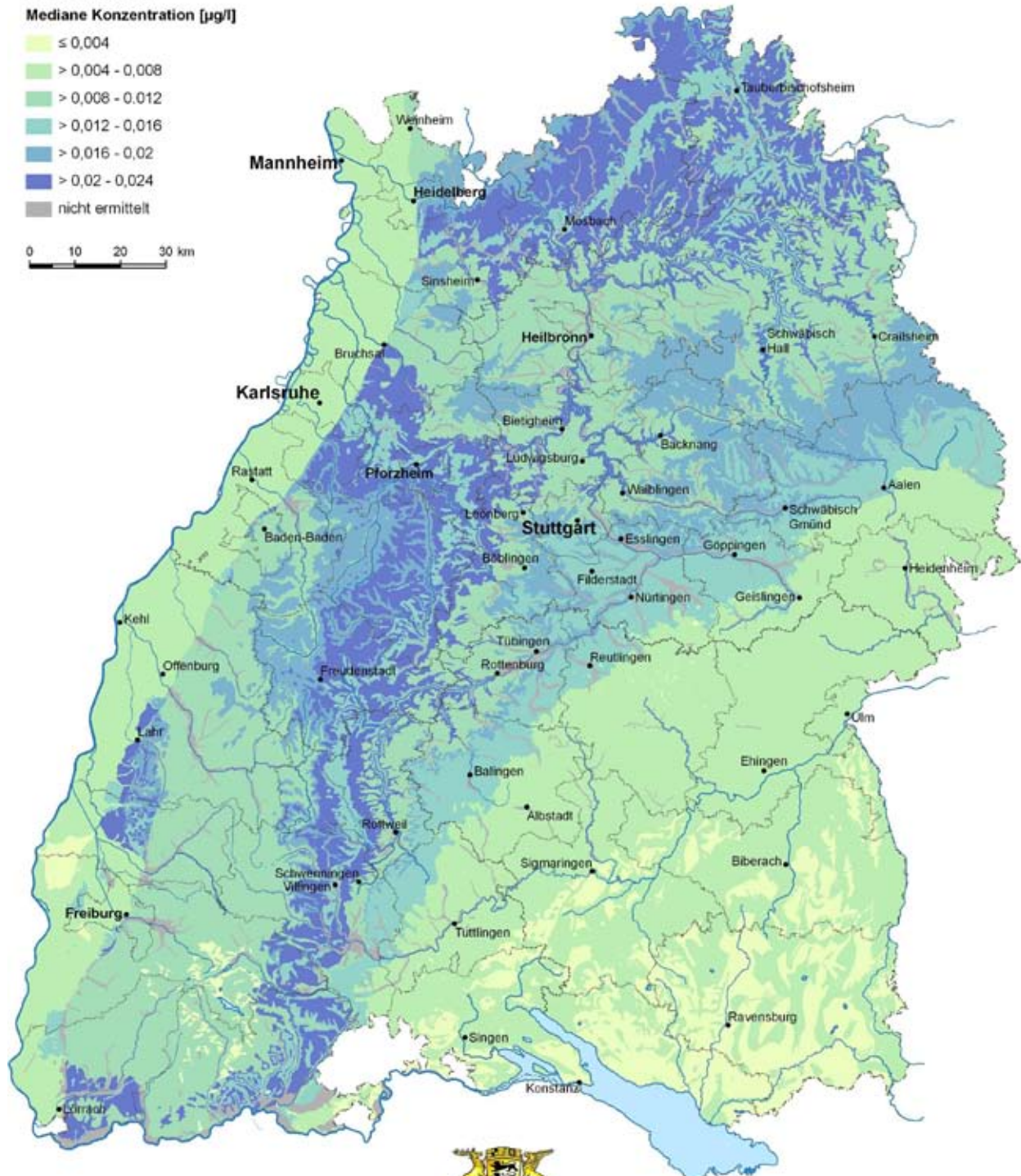
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Lanthan (La)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,004$
- $> 0,004 - 0,008$
- $> 0,008 - 0,012$
- $> 0,012 - 0,016$
- $> 0,016 - 0,02$
- $> 0,02 - 0,024$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 27

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

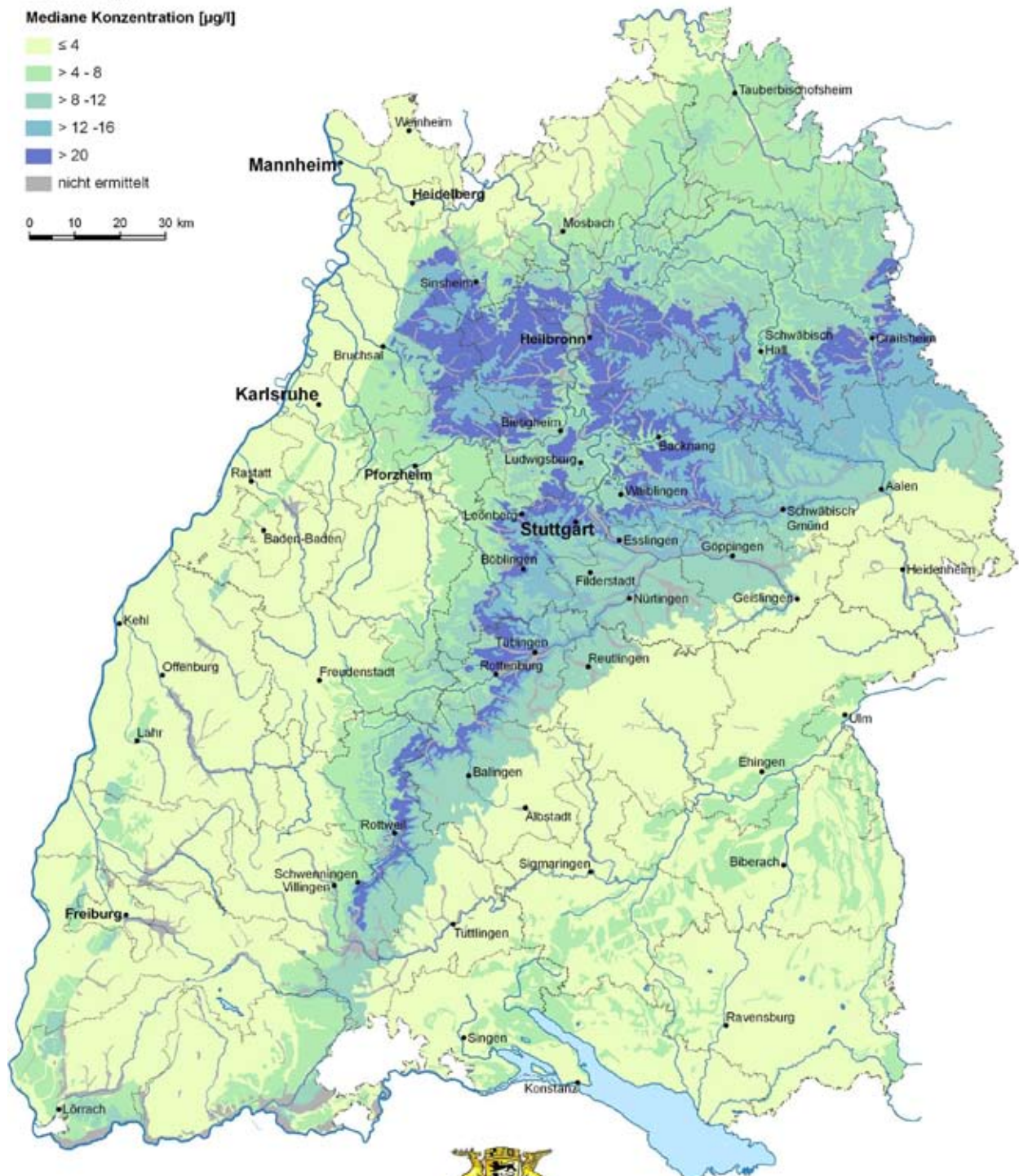
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Lithium (Li)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 4$
- $> 4 - 8$
- $> 8 - 12$
- $> 12 - 16$
- $> 20$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau

## Anlage 28

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Magnesium (Mg)

Mediane Konzentration [mg/l]

≤ 10

10 - 20

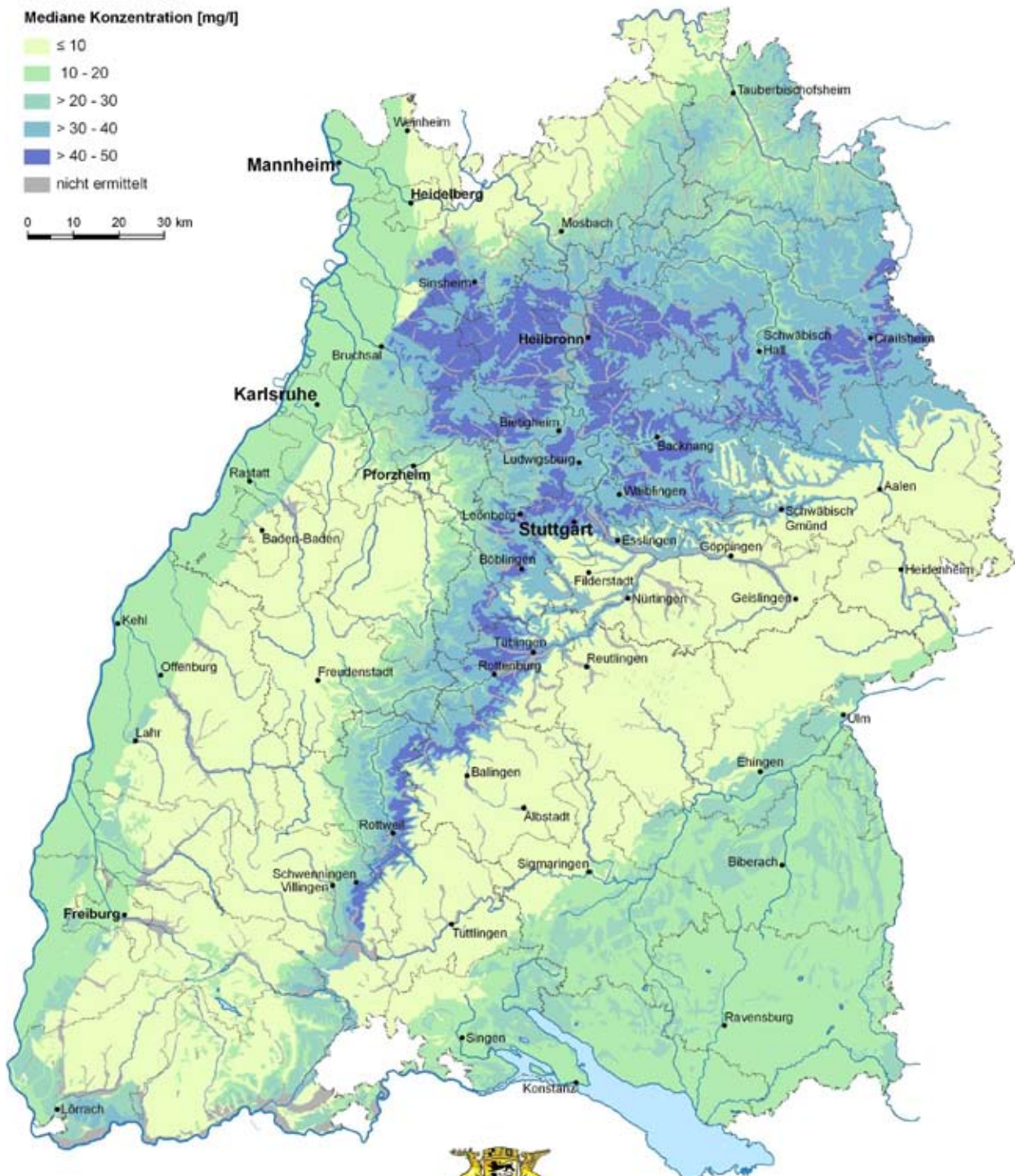
> 20 - 30

> 30 - 40

> 40 - 50

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## Anlage 29

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

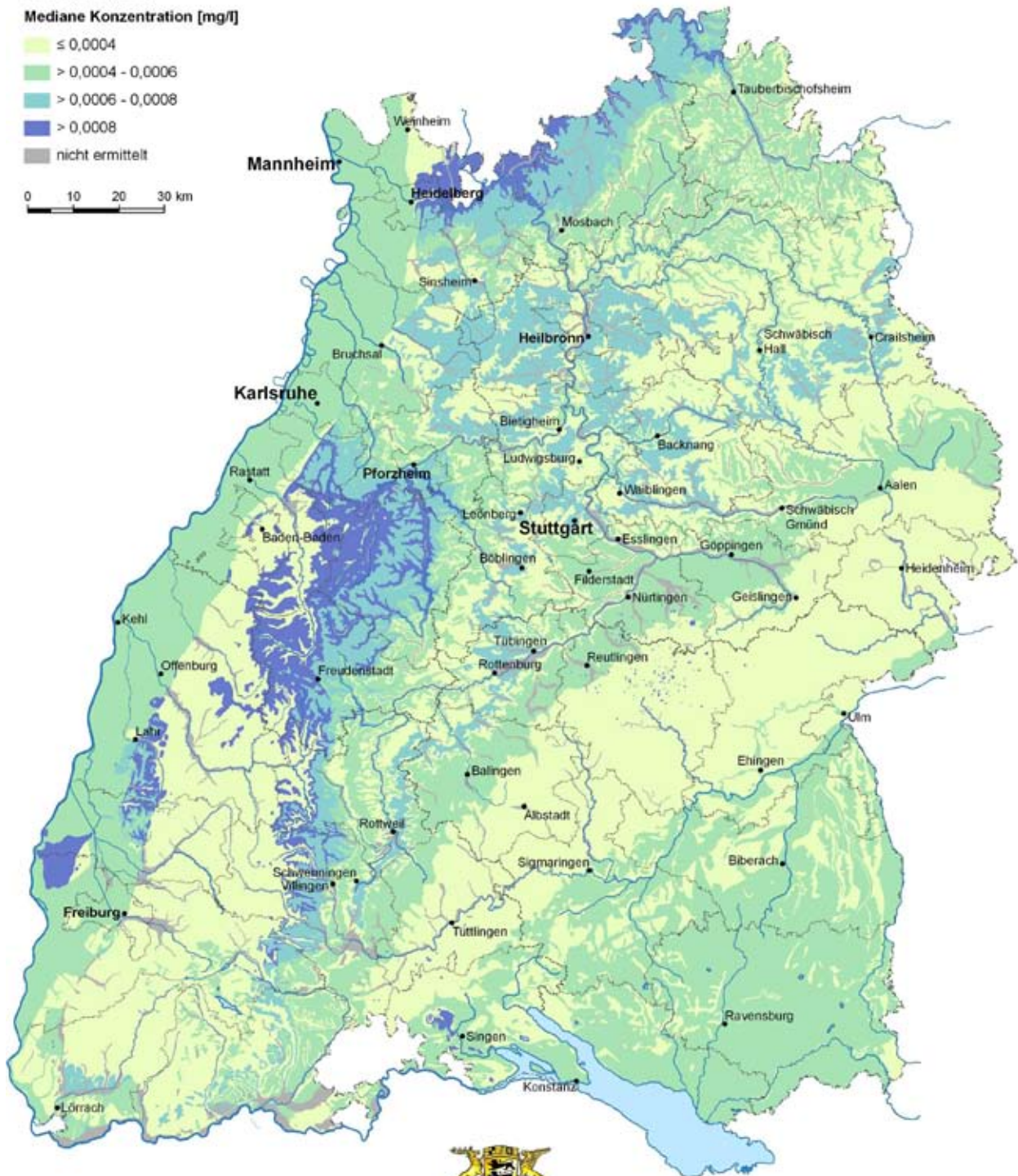
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Mangan (Mn)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 0,0004
- > 0,0004 - 0,0006
- > 0,0006 - 0,0008
- > 0,0008
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 30

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Molybdän (Mo)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

$\leq 0,1$

$> 0,1 - 0,2$

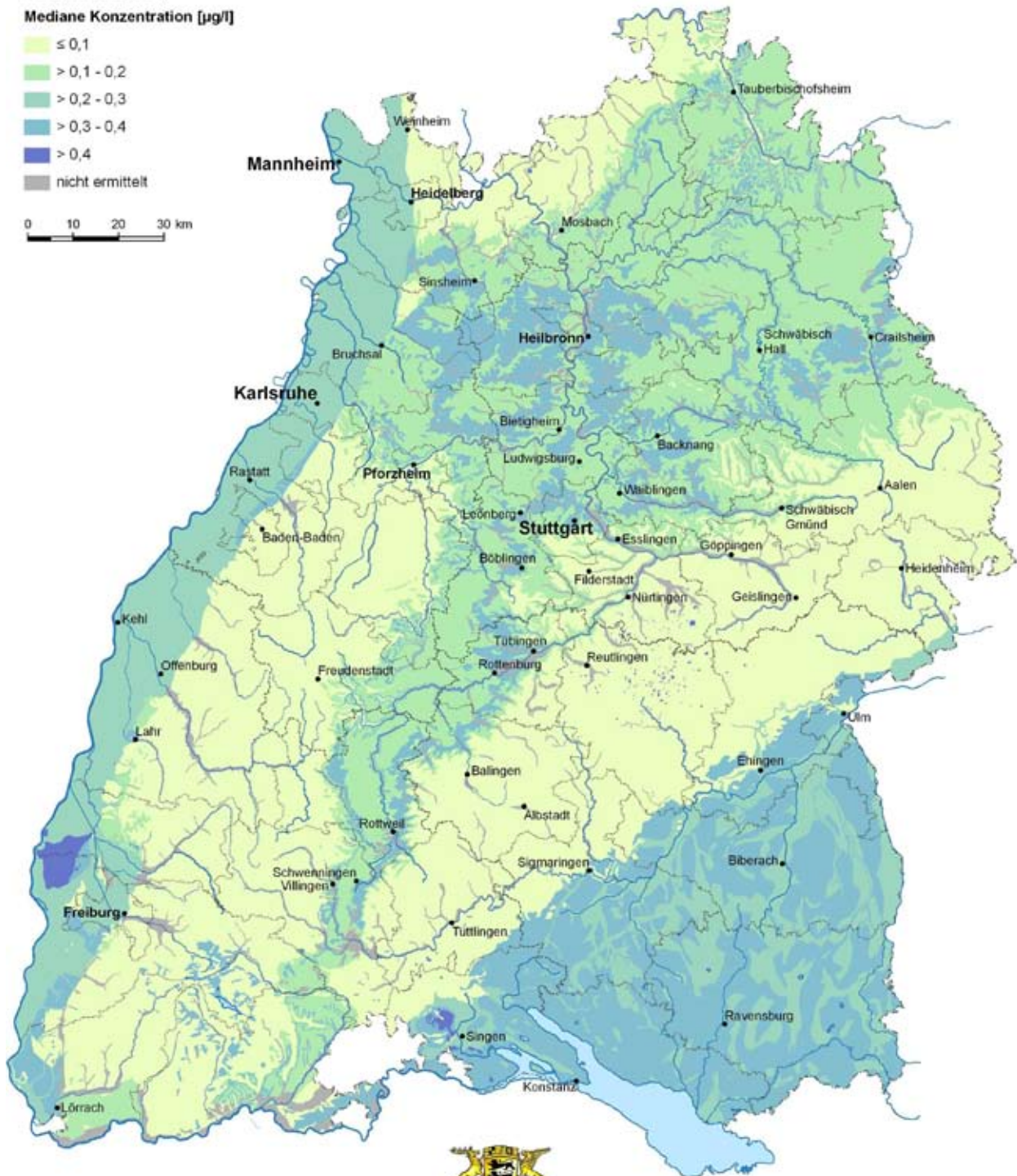
$> 0,2 - 0,3$

$> 0,3 - 0,4$

$> 0,4$

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg

REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 31

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

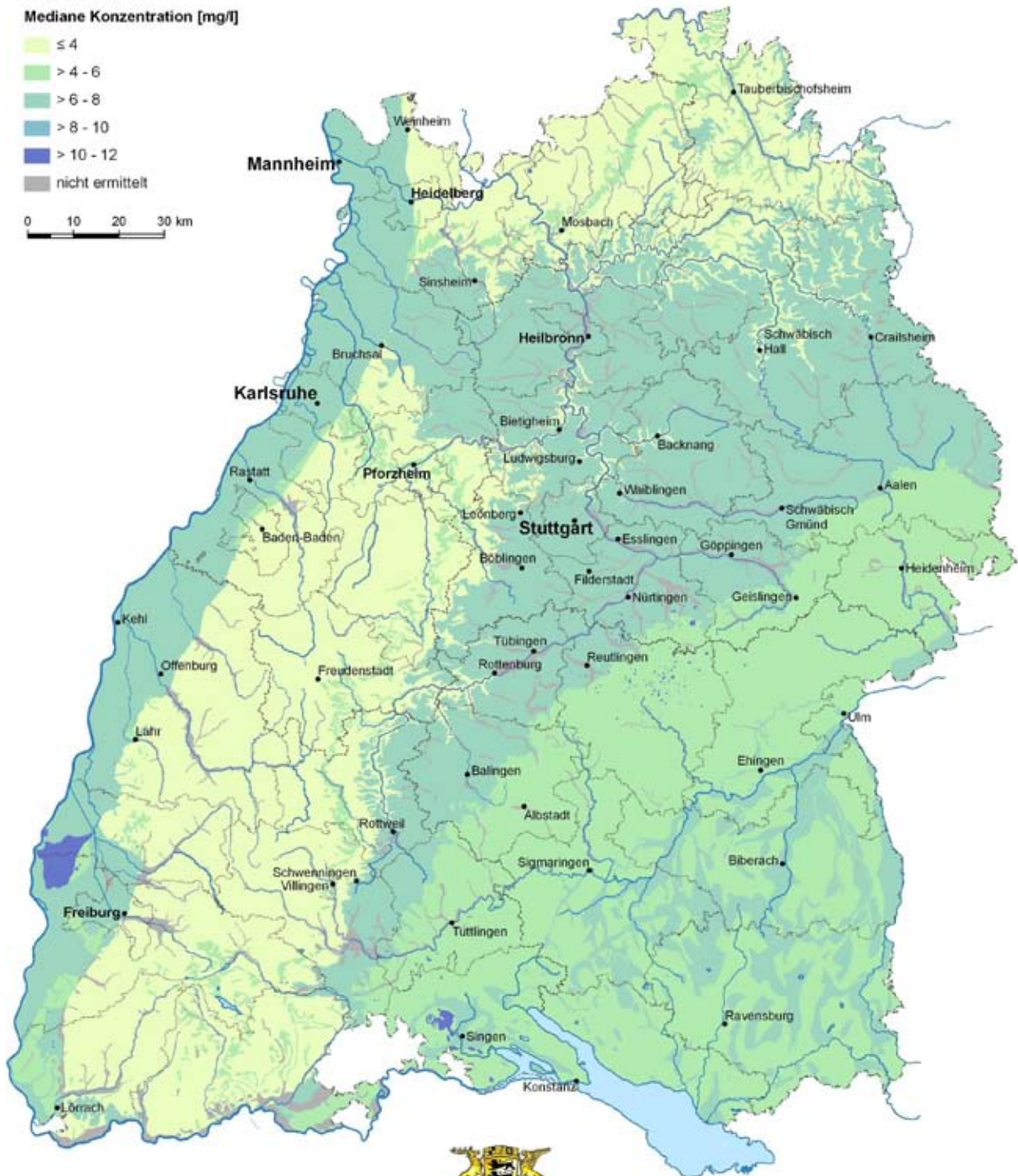
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Natrium (Na)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 4
- > 4 - 6
- > 6 - 8
- > 8 - 10
- > 10 - 12
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
 REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 32

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

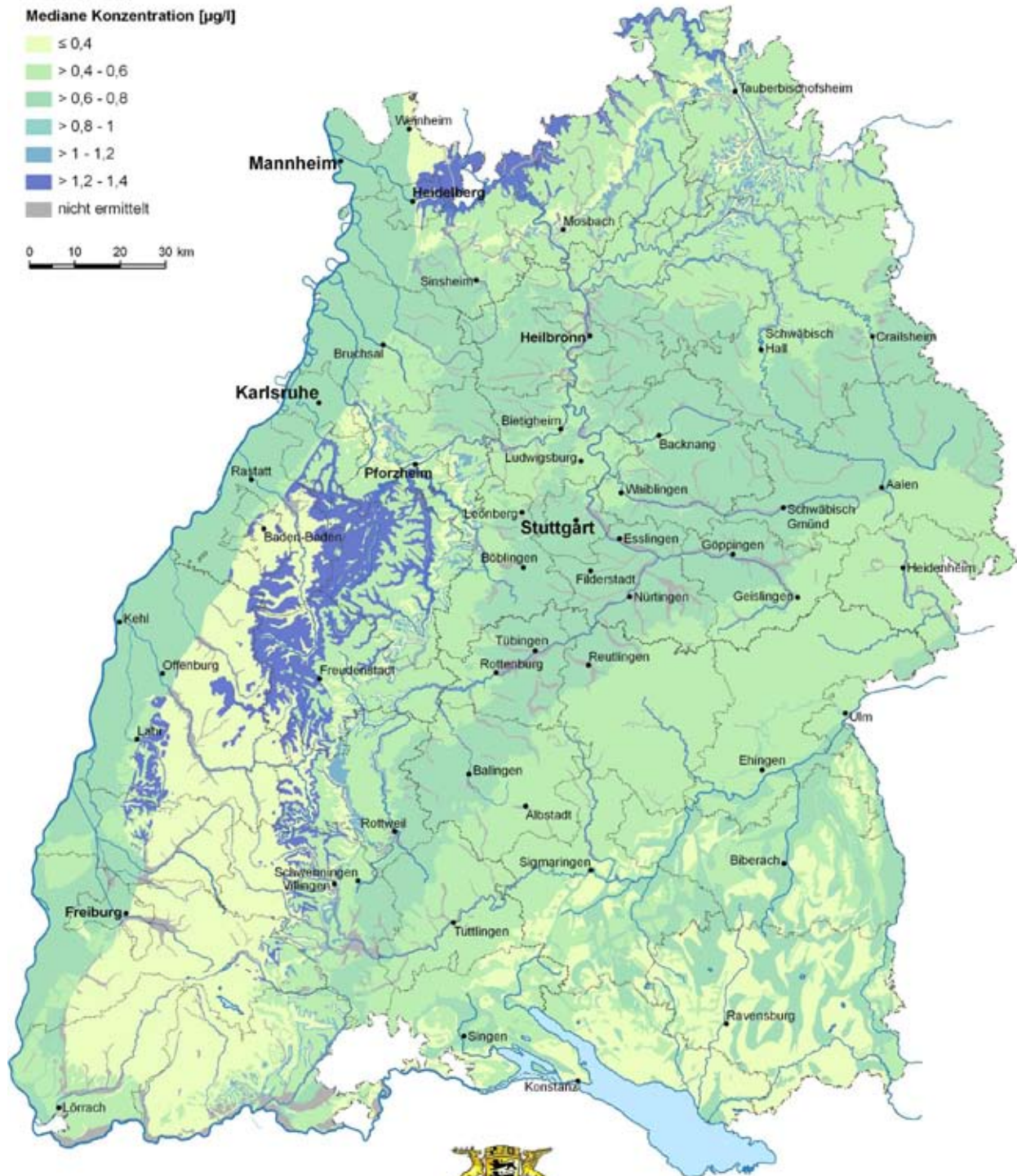
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Nickel (Ni)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,4$
- $> 0,4 - 0,6$
- $> 0,6 - 0,8$
- $> 0,8 - 1$
- $> 1 - 1,2$
- $> 1,2 - 1,4$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 33

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

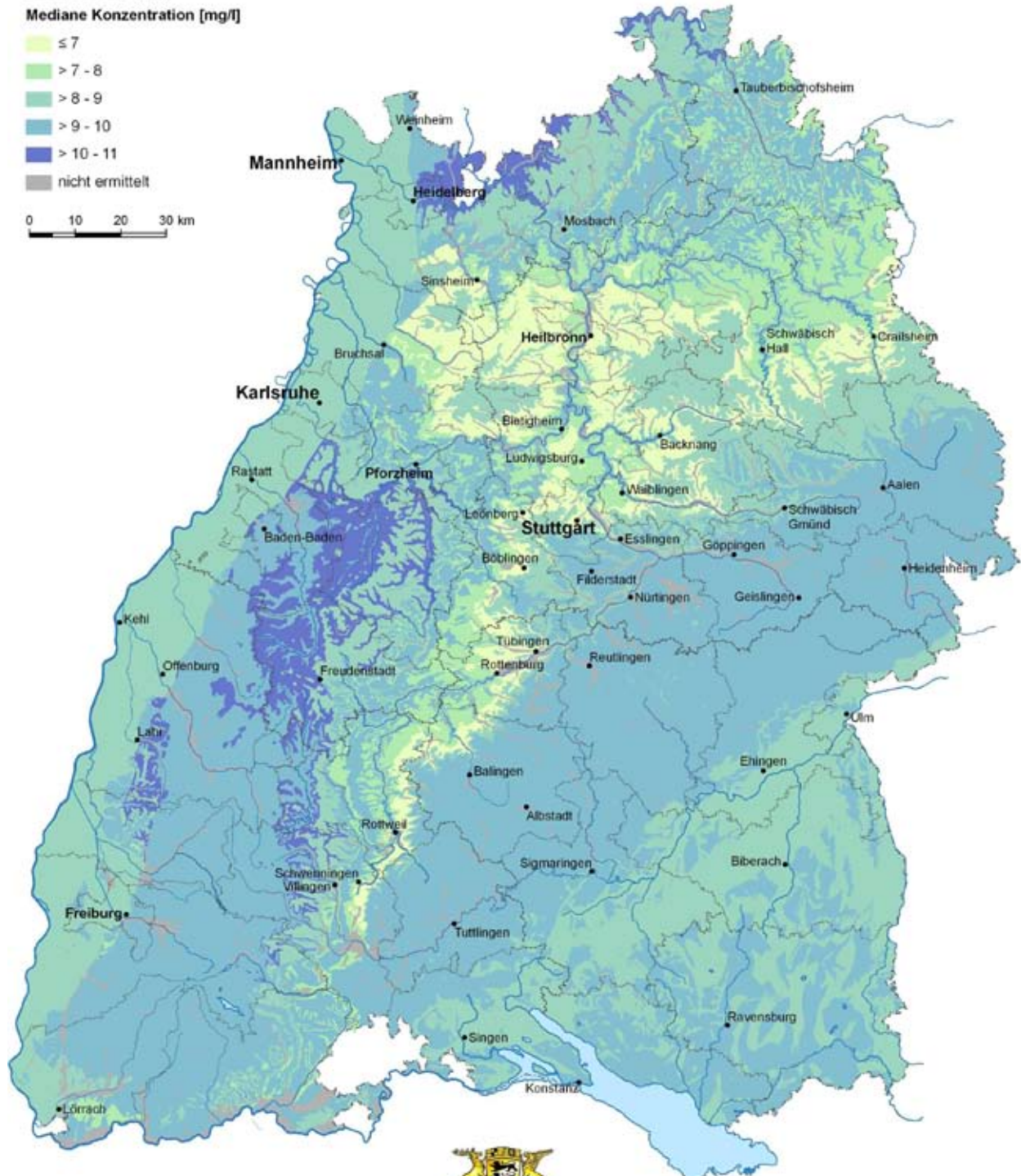
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Sauerstoff (O<sub>2</sub>)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 7
- > 7 - 8
- > 8 - 9
- > 9 - 10
- > 10 - 11
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 34

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

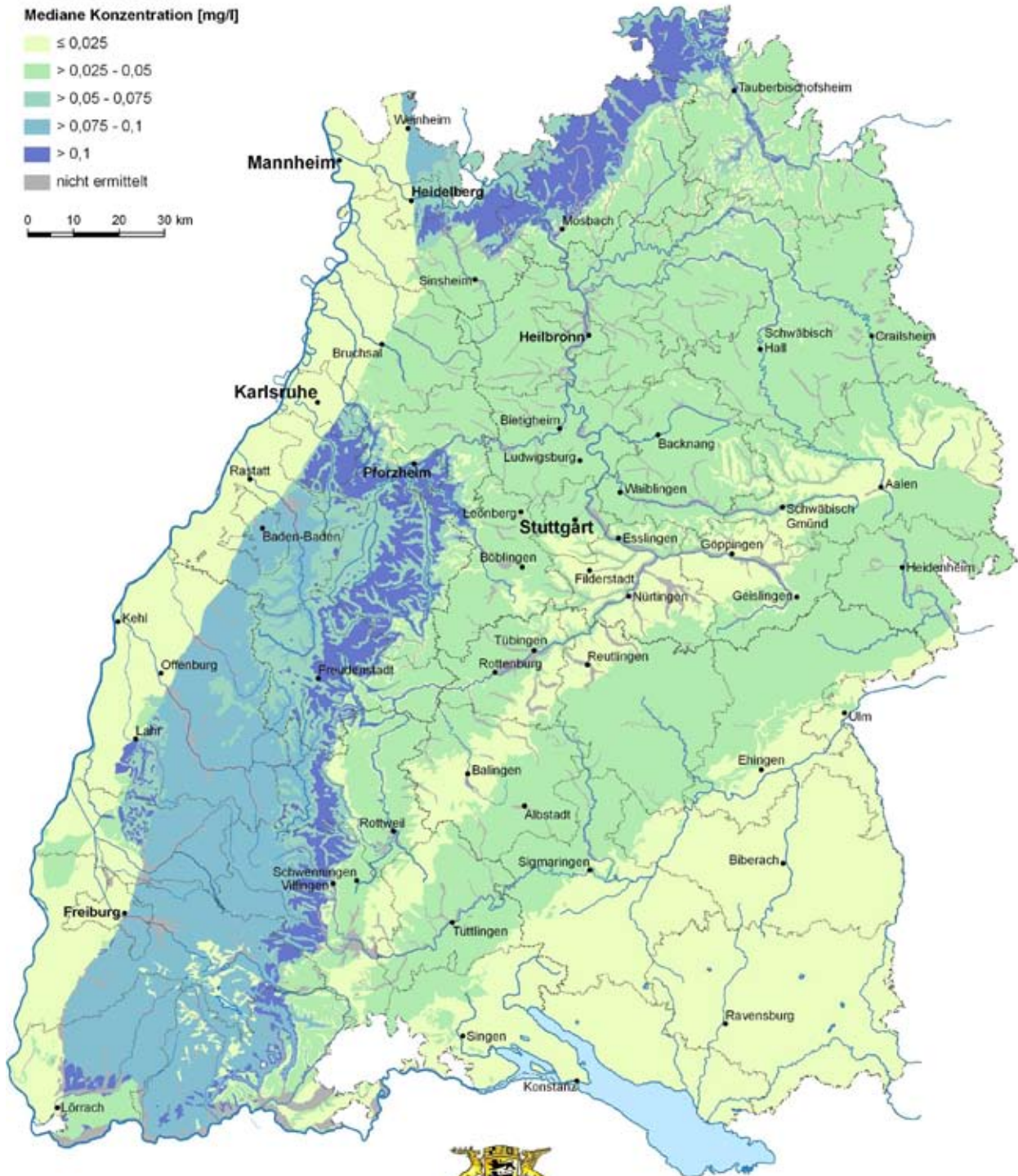
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Phosphat ( $PO_4$ )

Mediane Konzentration [mg/l]

- $\leq 0,025$
- $> 0,025 - 0,05$
- $> 0,05 - 0,075$
- $> 0,075 - 0,1$
- $> 0,1$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 35

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

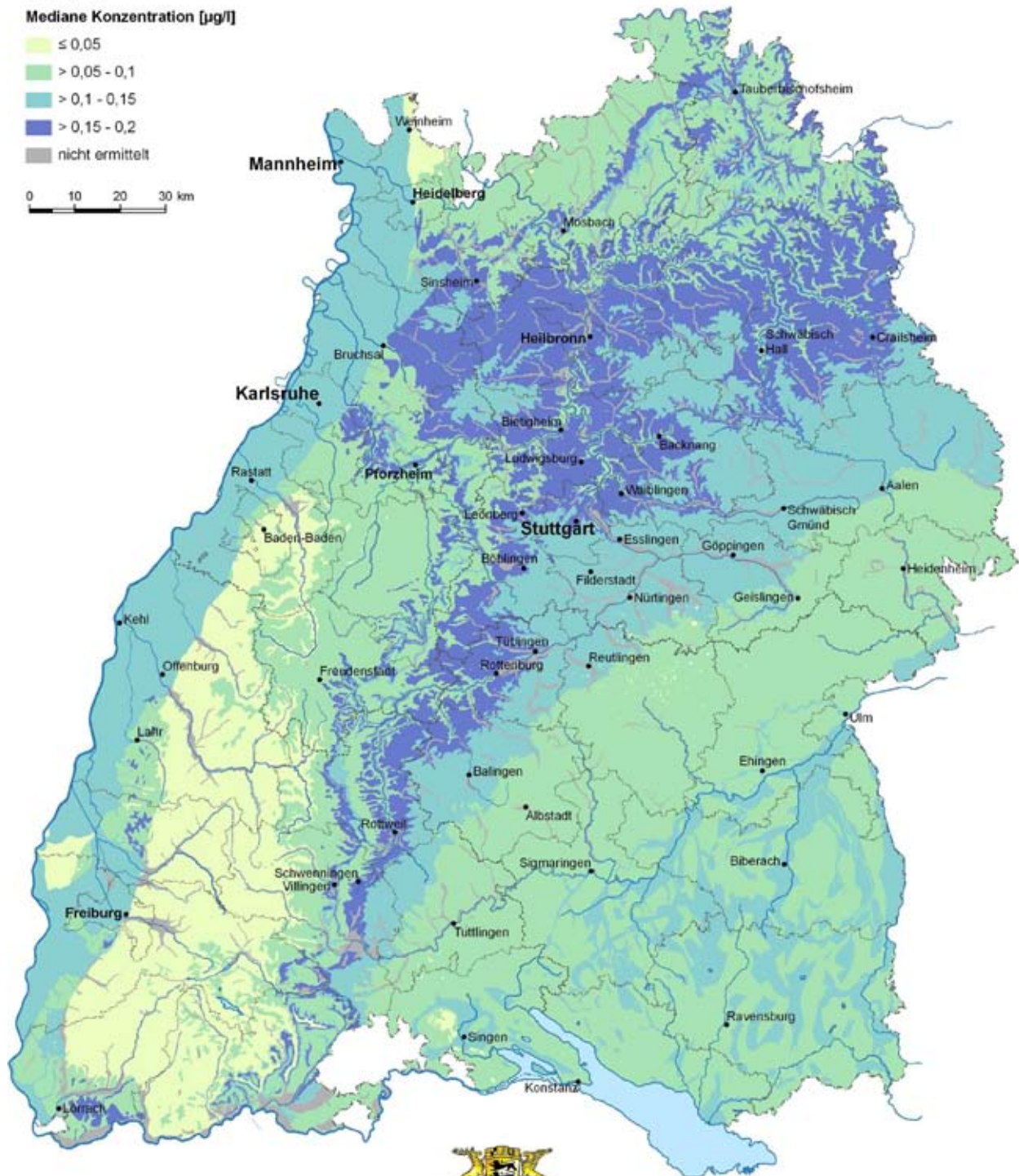
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Blei (Pb)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,05$
- $> 0,05 - 0,1$
- $> 0,1 - 0,15$
- $> 0,15 - 0,2$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 36

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

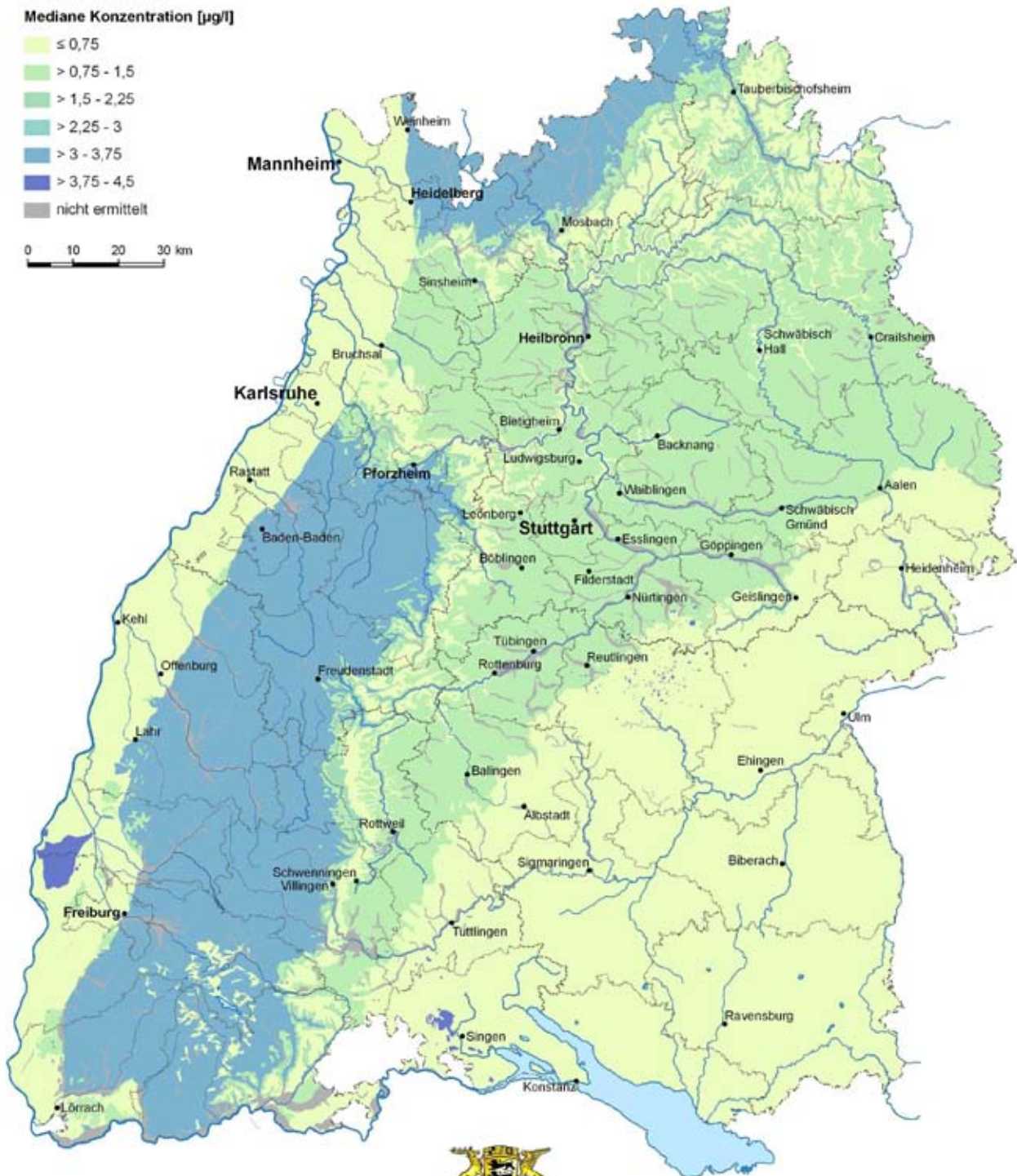
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Rubidium (Rb)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,75$
- $> 0,75 - 1,5$
- $> 1,5 - 2,25$
- $> 2,25 - 3$
- $> 3 - 3,75$
- $> 3,75 - 4,5$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km





# Anlage 37

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

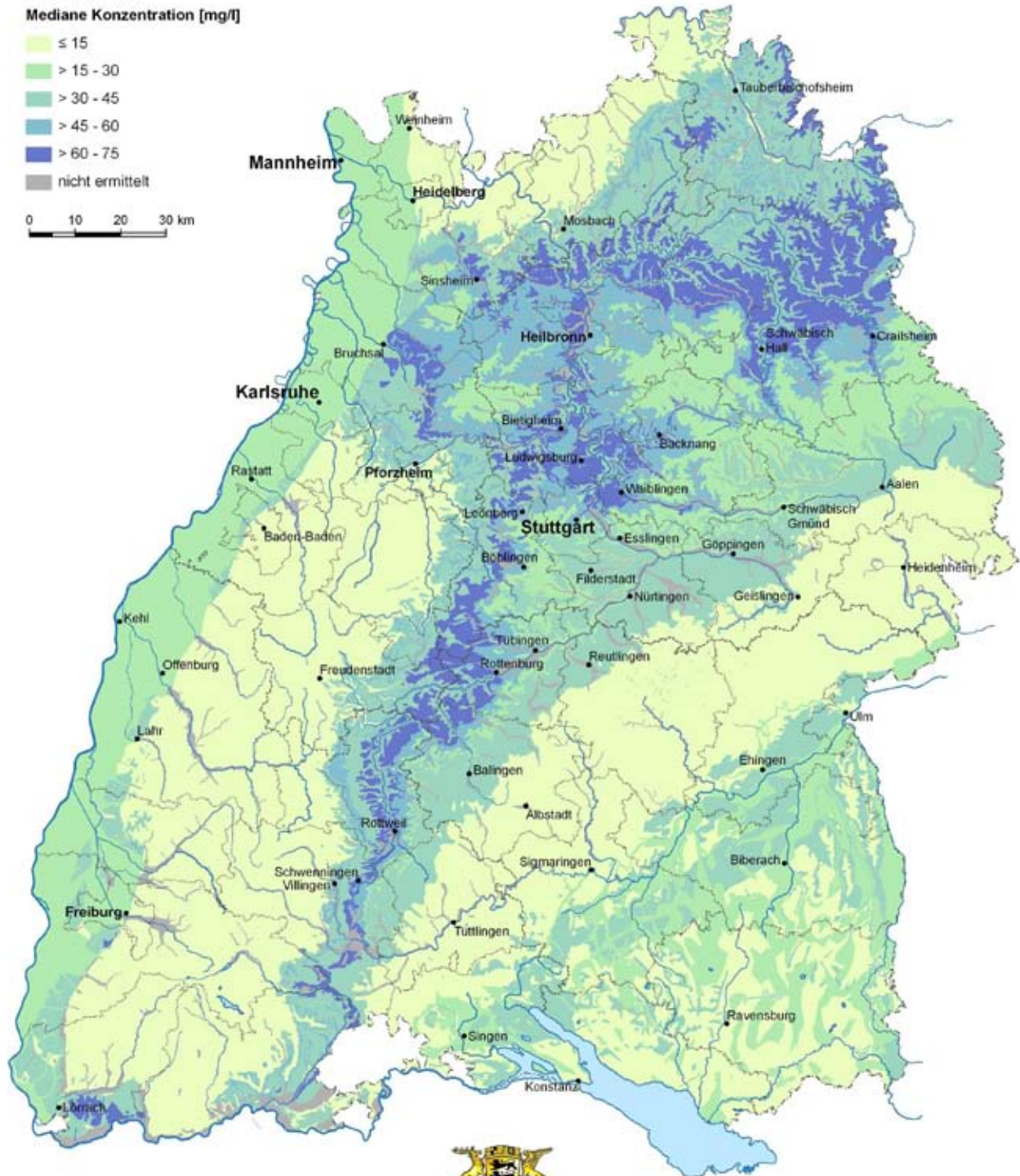
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Sulfat (SO<sub>4</sub>)

Mediane Konzentration [mg/l]

- ≤ 15
- > 15 - 30
- > 30 - 45
- > 45 - 60
- > 60 - 75
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
 REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 38

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Antimon (Sb)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

$\leq 0,02$

$> 0,02 - 0,025$

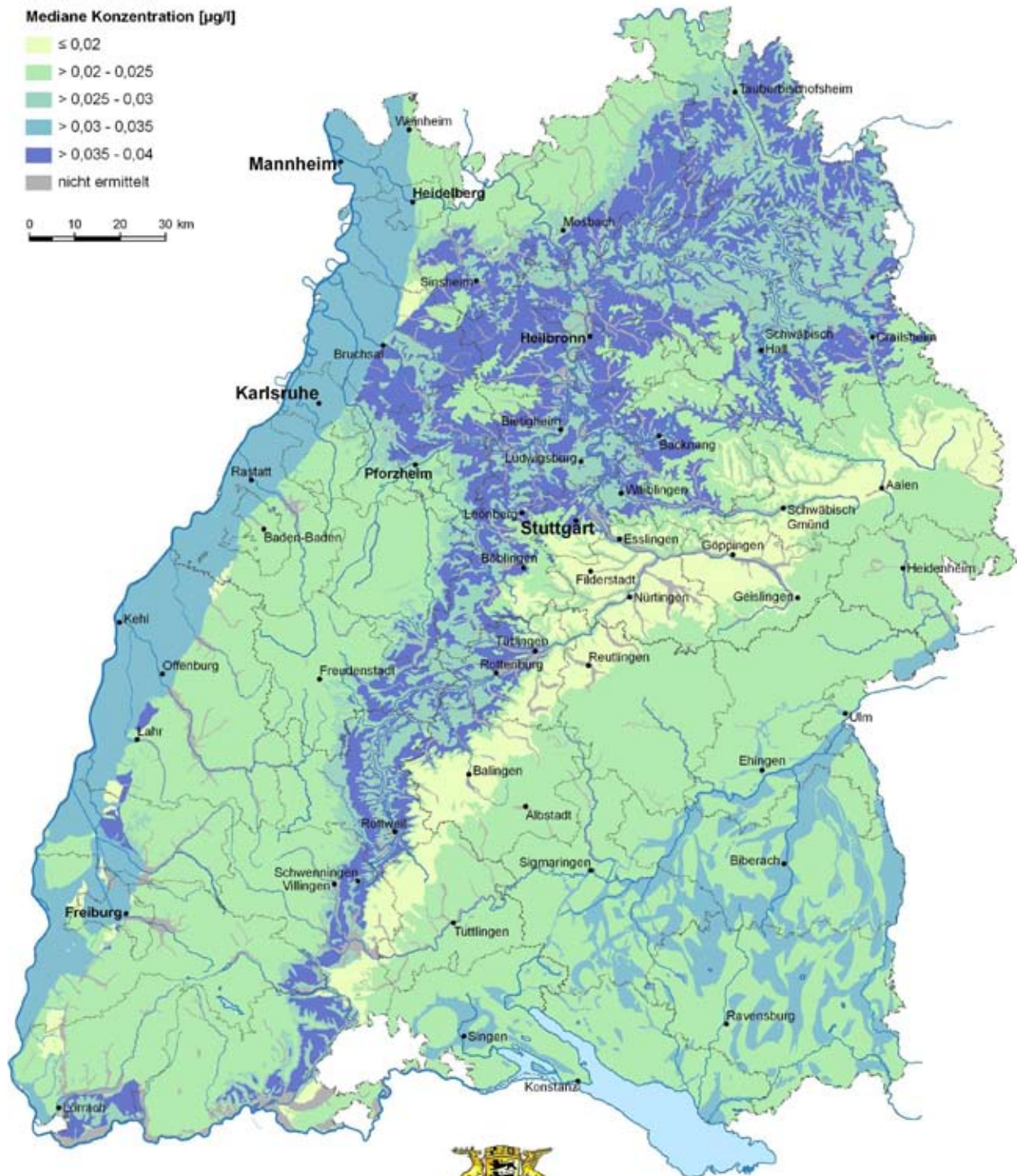
$> 0,025 - 0,03$

$> 0,03 - 0,035$

$> 0,035 - 0,04$

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



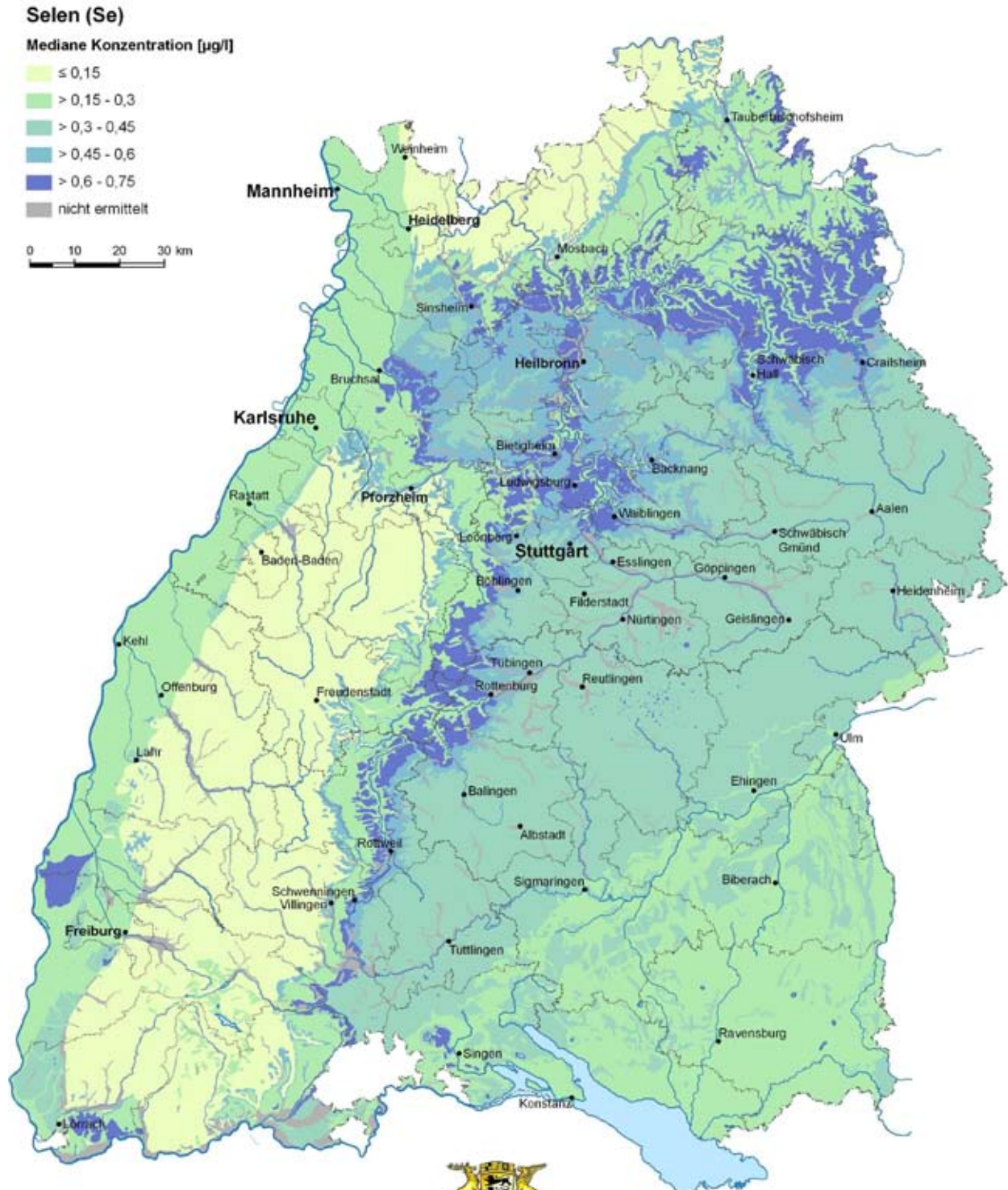
Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 39

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers





## Anlage 40

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>)

Mediane Konzentration [mg/l]

≤ 7,5

> 7,5 - 10

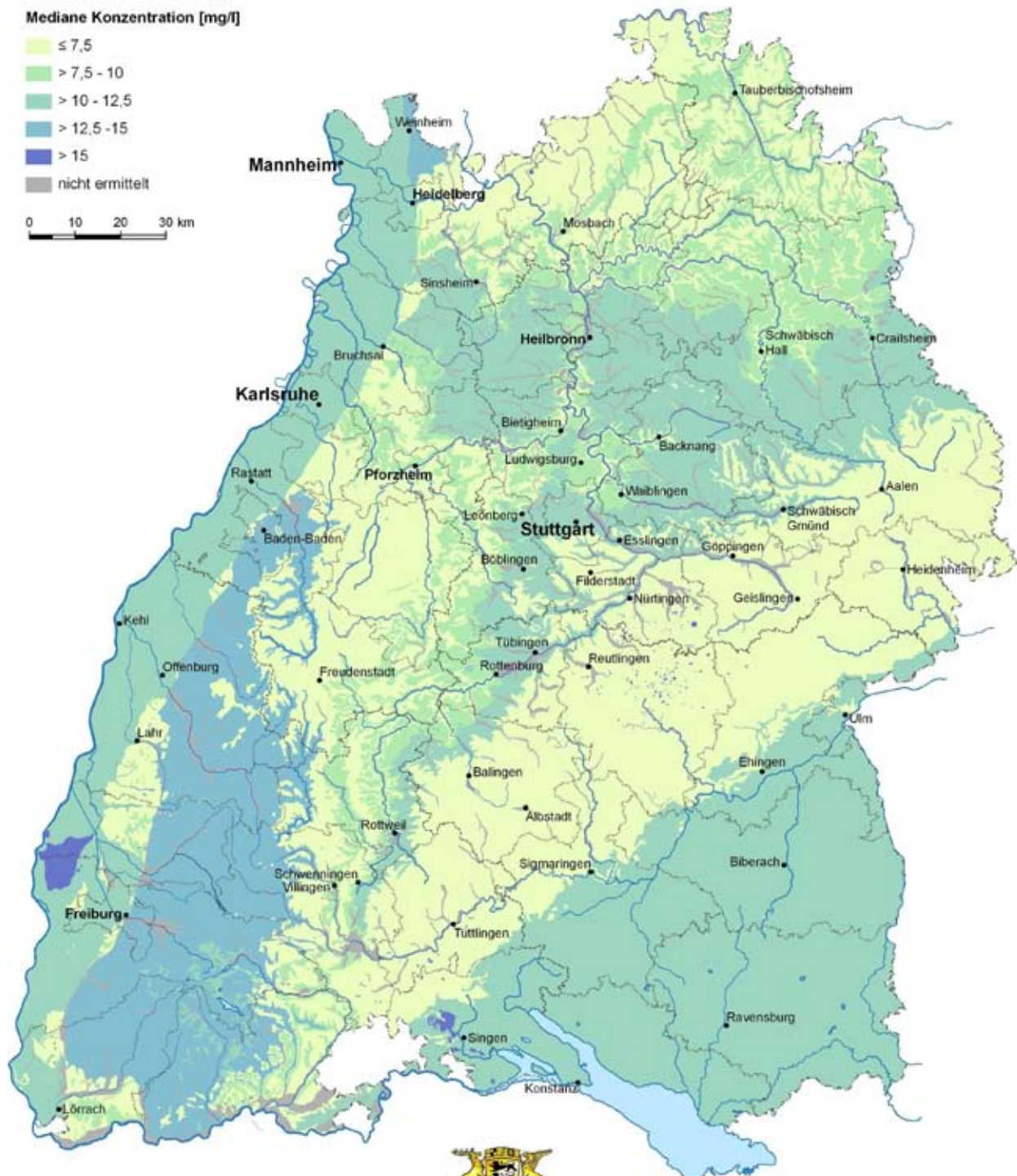
> 10 - 12,5

> 12,5 - 15

> 15

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 41

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

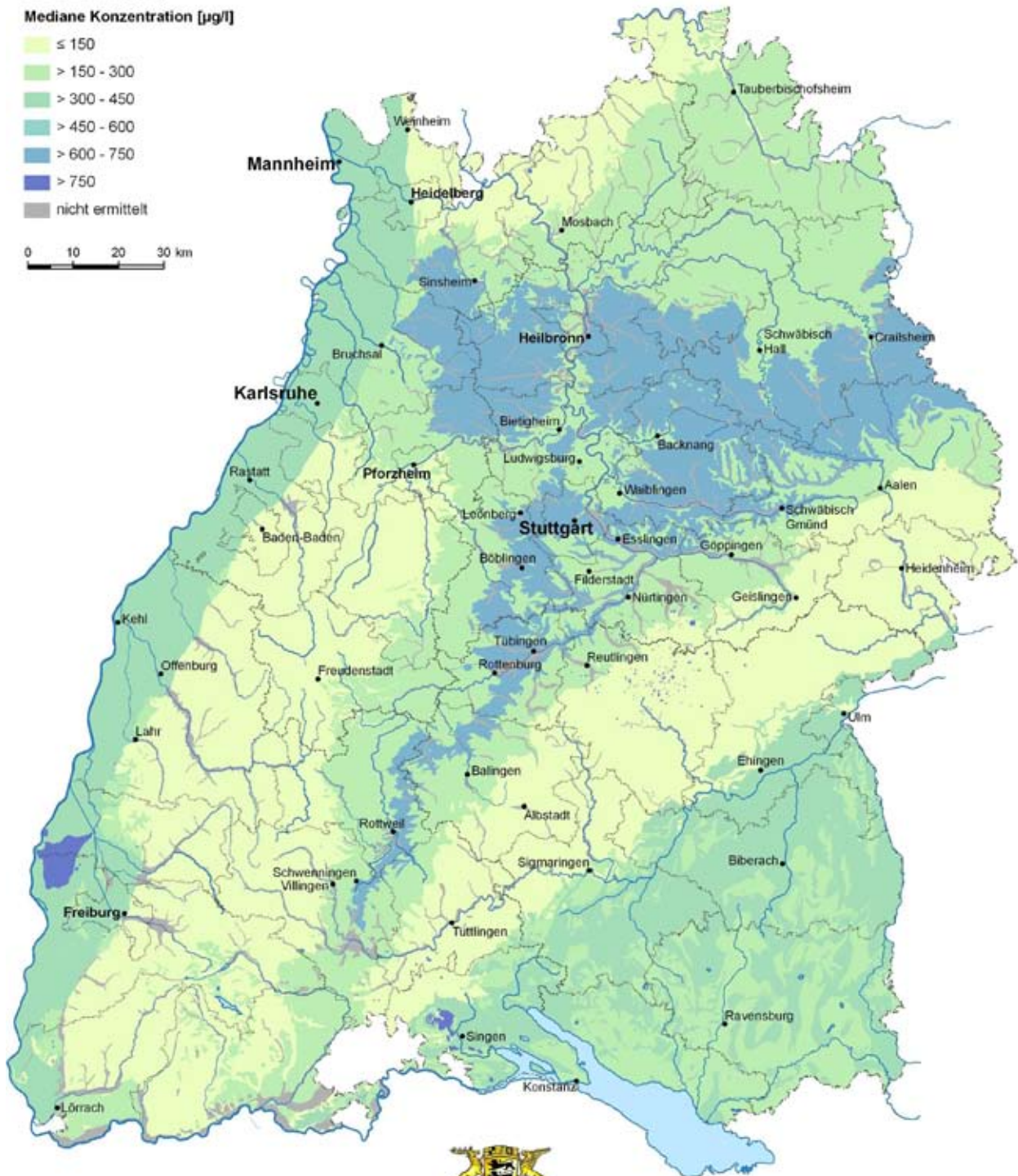
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Strontium (Sr)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 150$
- $> 150 - 300$
- $> 300 - 450$
- $> 450 - 600$
- $> 600 - 750$
- $> 750$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
 REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 42

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

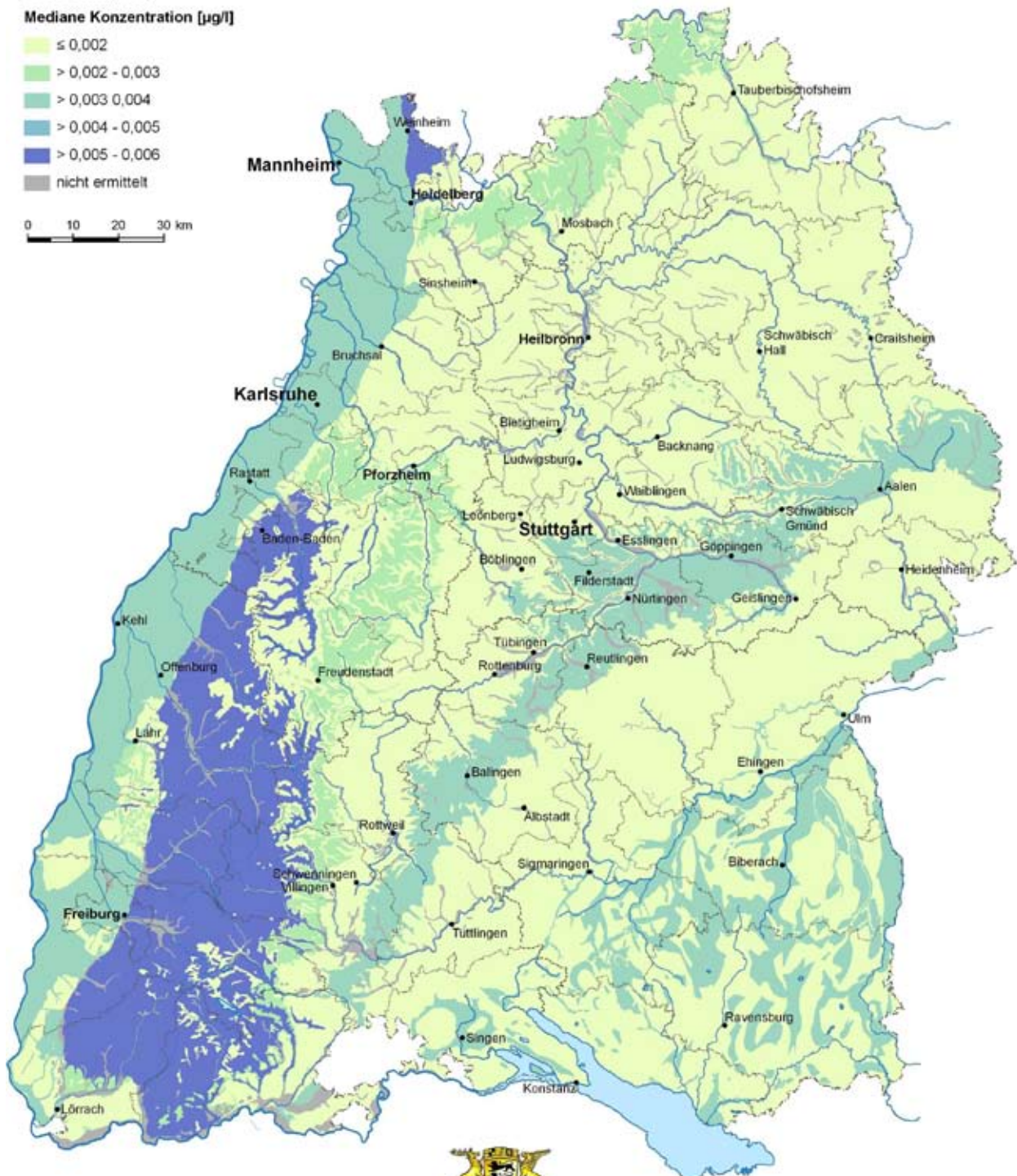
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Thorium (Th)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,002$
- $> 0,002 - 0,003$
- $> 0,003 - 0,004$
- $> 0,004 - 0,005$
- $> 0,005 - 0,006$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 43

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

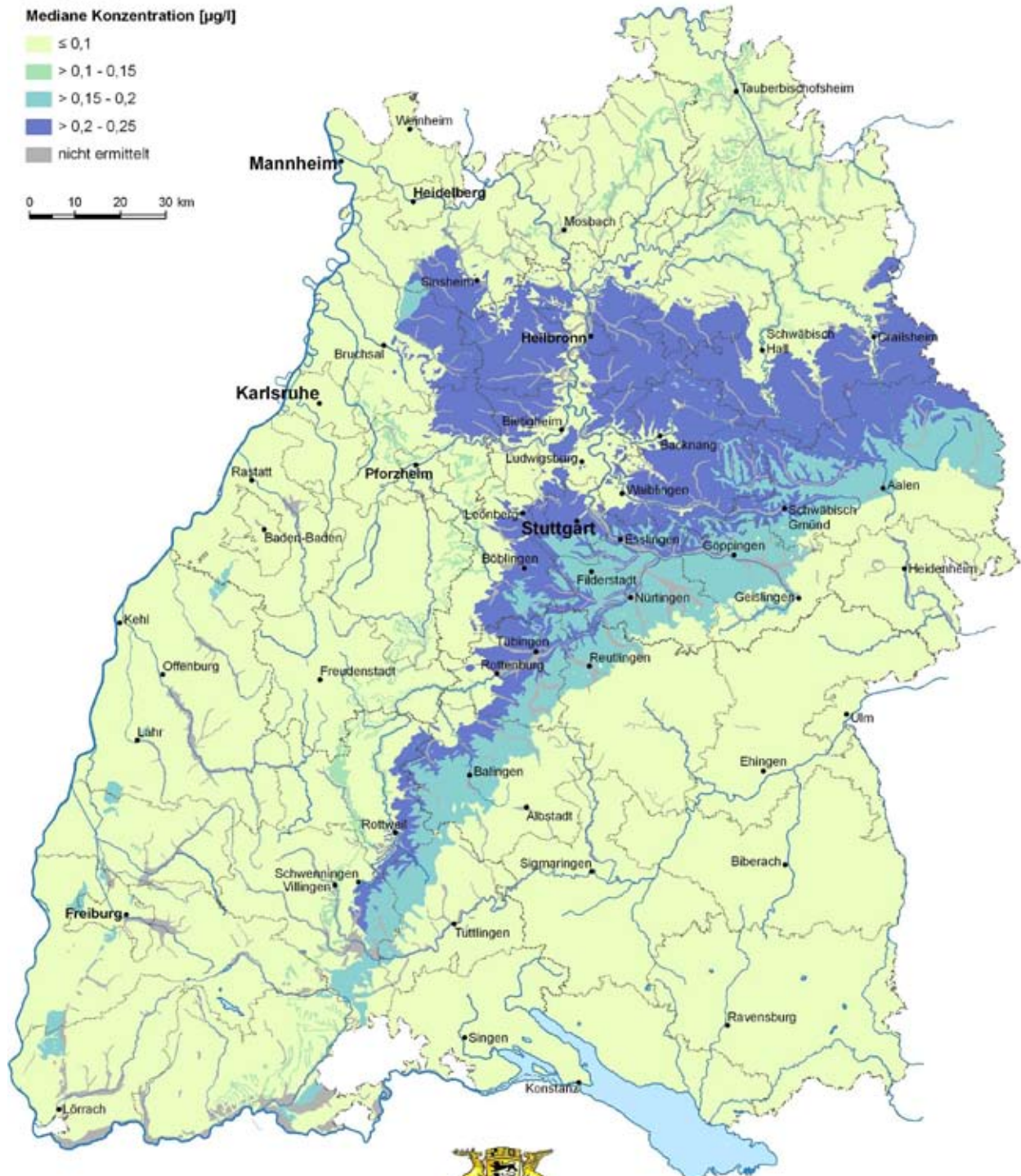
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Titan (Ti)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,1$
- $> 0,1 - 0,15$
- $> 0,15 - 0,2$
- $> 0,2 - 0,25$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 44

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

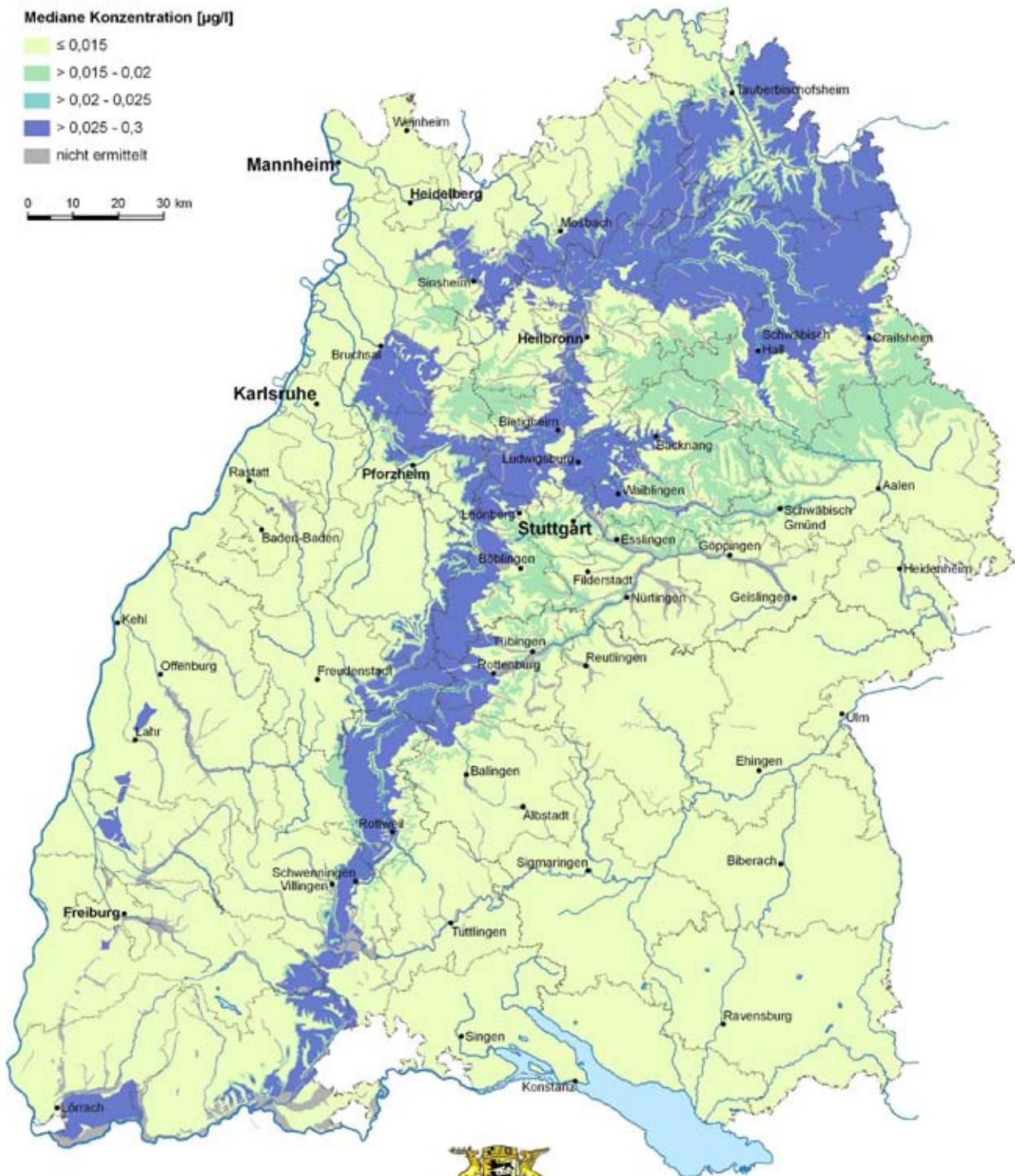
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Thallium (Tl)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,015$
- $> 0,015 - 0,02$
- $> 0,02 - 0,025$
- $> 0,025 - 0,3$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 45

### Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

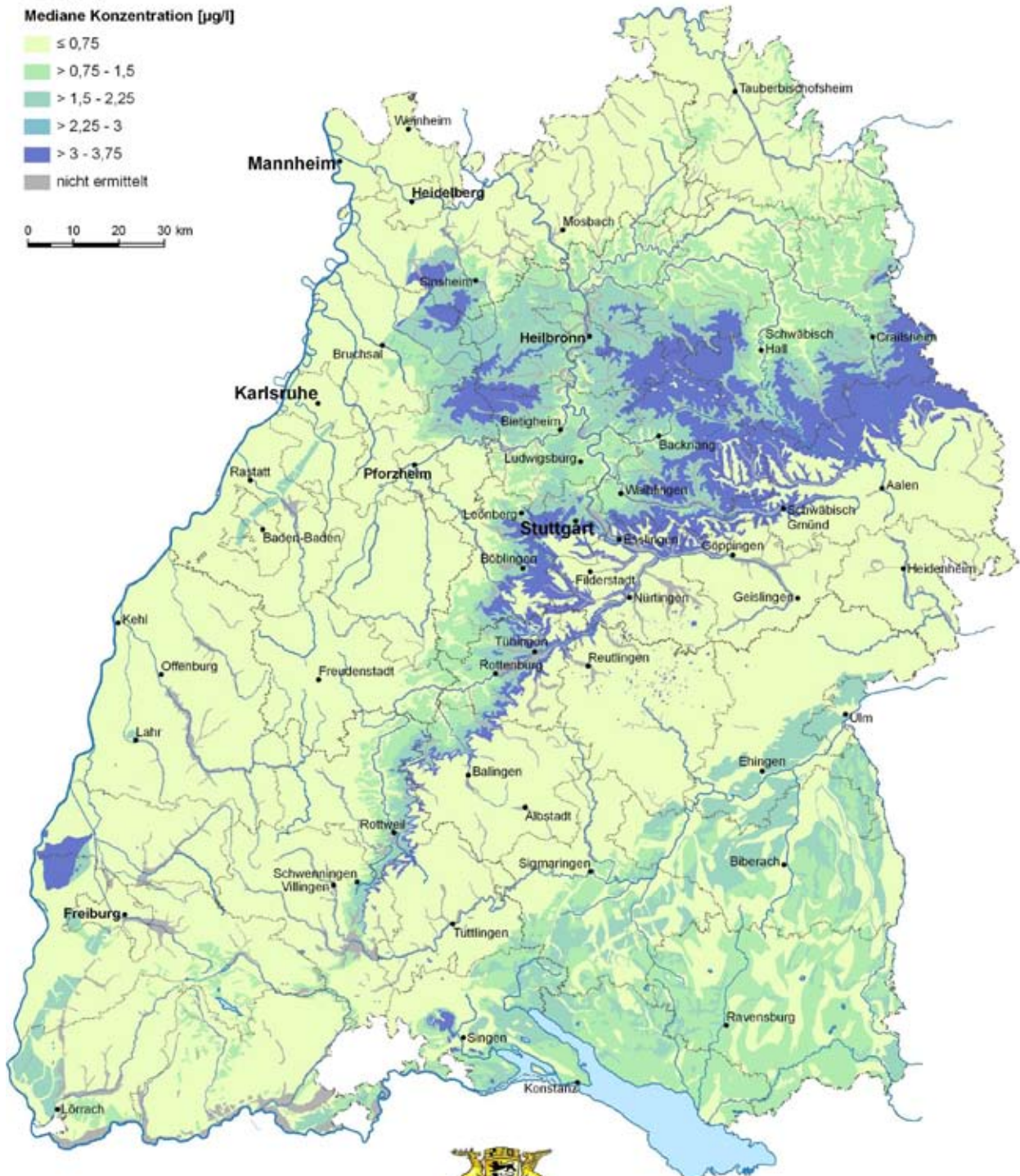
#### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

##### Uran (U)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,75$
- $> 0,75 - 1,5$
- $> 1,5 - 2,25$
- $> 2,25 - 3$
- $> 3 - 3,75$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 46

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Vanadium (V)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

$\leq 0,5$

$> 0,5 - 1$

$> 1 - 1,5$

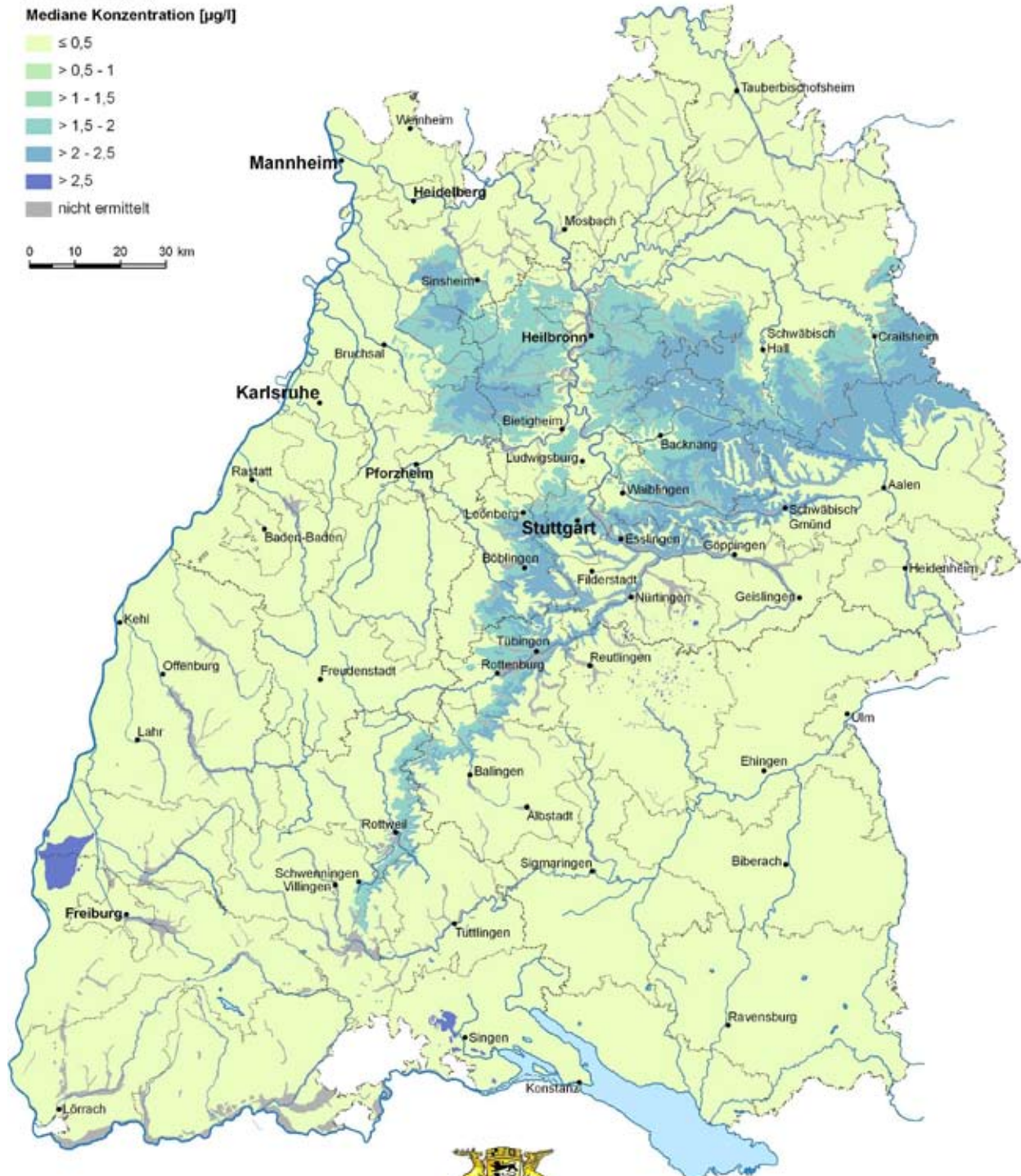
$> 1,5 - 2$

$> 2 - 2,5$

$> 2,5$

nicht ermittelt

0 10 20 30 km



Baden-Württemberg  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



## Anlage 47

# Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

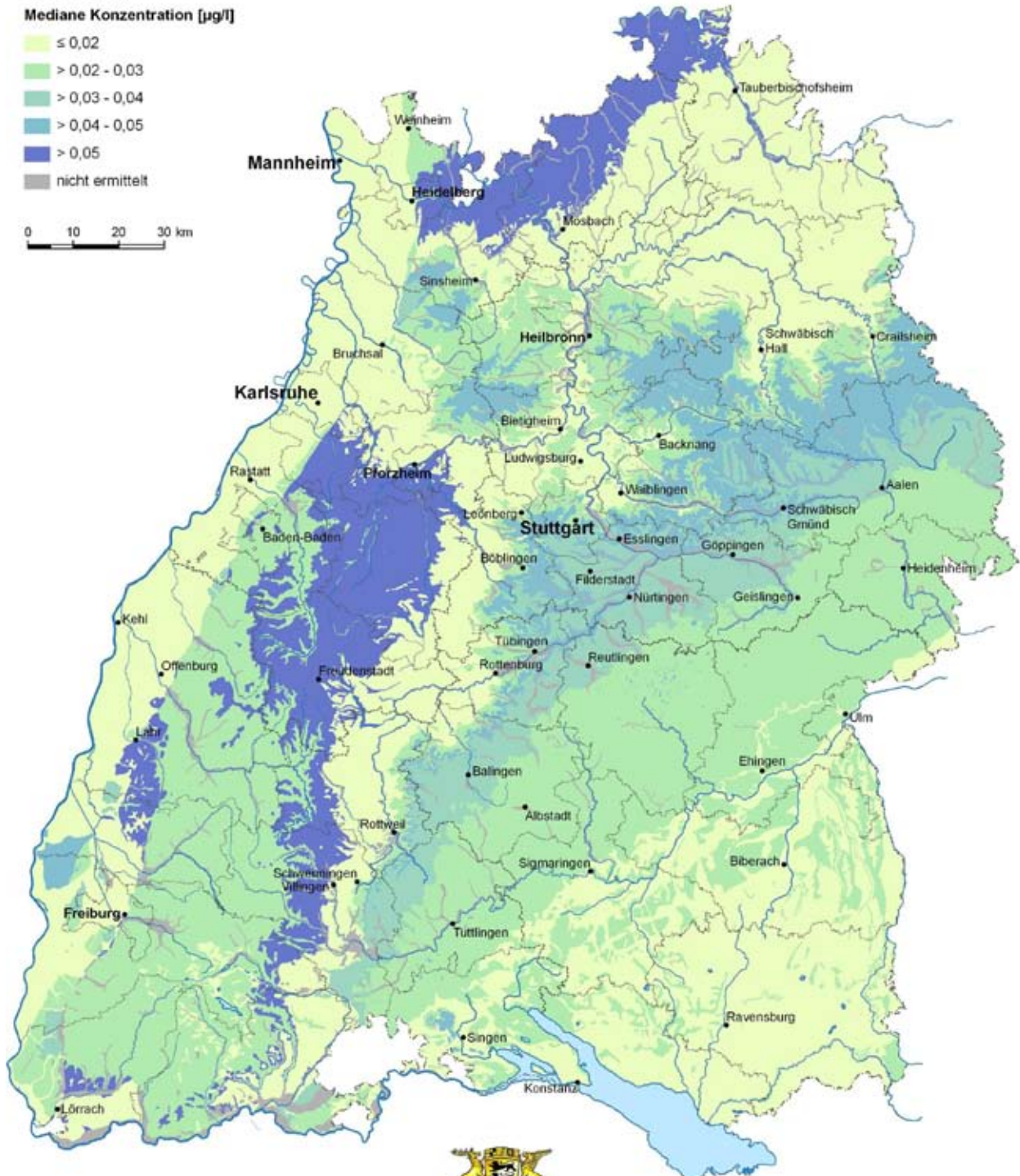
## Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

### Yttrium (Y)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 0,02$
- $> 0,02 - 0,03$
- $> 0,03 - 0,04$
- $> 0,04 - 0,05$
- $> 0,05$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau



# Anlage 48

## Hydrogeochemische Karte von Baden-Württemberg

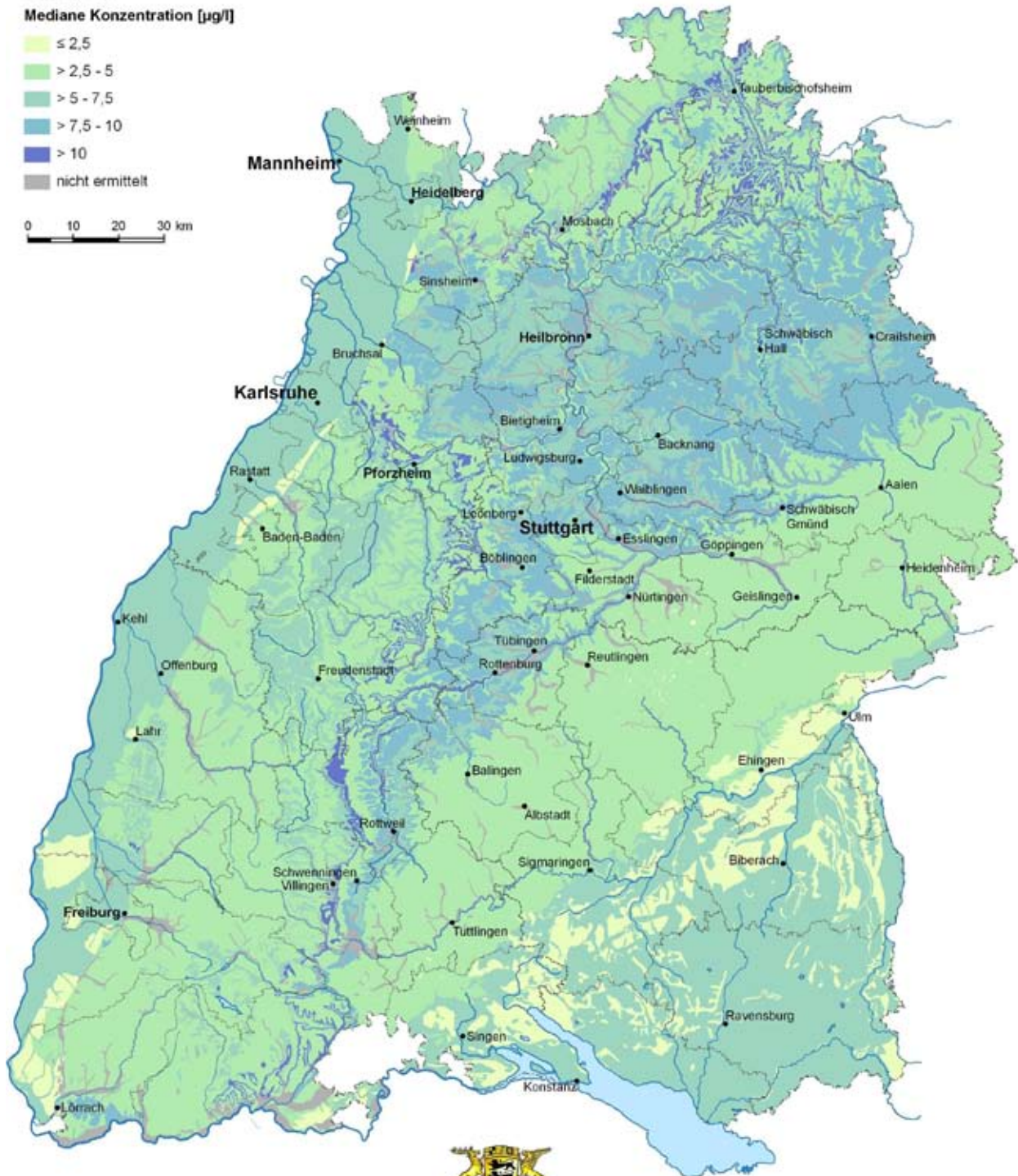
### Geogene Beschaffenheit des oberflächennahen Grundwassers

#### Zink (Zn)

Mediane Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]

- $\leq 2,5$
- $> 2,5 - 5$
- $> 5 - 7,5$
- $> 7,5 - 10$
- $> 10$
- nicht ermittelt

0 10 20 30 km



**Baden-Württemberg**  
REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG  
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau





## **LGRB** – Informationen des Regierungspräsidium Freiburg · **Abteilung 9**

Bis Heft 9 Informationen des GLA – Geologisches Landesamt Baden-Württemberg · Bis Heft 15  
Informationen des LGRB – Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg

 <b>Heft 6</b> (1994)	Ergiebigkeitsuntersuchungen in Festgesteinsaquiferen 114 S., 65 Abb., 11 Tab. ....	10,- €
 <b>Heft 10</b> (2001)	Wechselwirkungen zwischen Baggerseen und Grundwasser 64 S., 42 Abb., 15 Tab., 1 CD-ROM .....	10,- €
 <b>Heft 12</b> (1999)	Freiburg im Breisgau — Geologie und Stadtgeschichte 60 S., 28 Abb., 2 Tab., 1 Taf., Beilage: 2 Kt. ....	5,- €
 <b>Heft 15</b> (2004)	Exotische Gehölze im Kirchheimer-Arboretum Freiburg 36 S., 48 Abb. ....	5,- €
 <b>Heft 16</b> (2005)	Ingenieurgeologische Gefahren in Baden-Württemberg 79 S., 46 Abb. ....	10,- €
 <b>Heft 17</b> (2005)	Ergebnisse neuer Forschungsbohrungen in Baden-Württemberg 150 S., 17 Abb., 7 Tab., 3 Taf. ....	10,- €
 <b>Heft 18</b> (2006)	Rohstoffbericht Baden-Württemberg 2006 202 S., 209 + 12 Abb., 15 Tab., 1 Kt. ....	10,- €
 <b>Heft 19</b> (2007)	Hydrogeologischer Bau und Aquifereigenschaften der Lockergesteine im Oberrheingraben (Baden-Württemberg) 130 S., 118 Abb., 12 Tab. ....	10,- €
 <b>Heft 21</b> (2008)	Das Geologische Landesmodell von Baden-Württemberg: Datengrundlagen, technische Umsetzung und erste geologische Ergebnisse 82 S., 36 Abb., 3 Tab im Anh., 10 Beil. ....	15,- €
 <b>Heft 22</b> (2009)	Beiträge zur Lithostratigraphie in Baden-Württemberg 146 S., 54 Abb., 5 Tab. ....	[im Druck]

*Preise zuzüglich Versandkosten.*

Nicht aufgeführte Heft-Nummern sind zurzeit vergriffen