

**Der Einfluss anthropogen eingetragener Metallkationen auf das
Lösungsverhalten verschiedener Karbonatgesteine**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation
vorgelegt von **Dipl.-Geol.**

Paul Mießner

aus Bonn

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. Nat. Thomas R. Rüde
Univ.-Prof. Dr. rer. Nat. Dr. h. c. (USST) Rafiq Azzam

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Mai 2016

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei meinem Betreuer Prof. Thomas R. Rüde bedanken, der mich in den letzten Jahren stets inhaltlich begleitet und gefördert hat. Zusätzlich zeigte er sich darüber hinaus sehr verständnisvoll für meine sich ändernde familiäre Situation und hat dieses jederzeit unterstützt und mir dadurch eine erfolgreiche Arbeit ermöglicht.

Ich danke allen aktiven und ehemaligen Kollegen, die stets in freundschaftlicher Art und Weise meinen Arbeitsalltag begleitet haben: Andre Banning, Christoph Weidner, Claudia Kind, David Burs, Lisa Krienen, Thomas Demmel, Thomas Putranto und Timm Reisinger.

Ich danke allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern der RWTH Aachen und sonstiger involvierter Institutionen, die mich durch ihren Einsatz bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben: Andreas Rueck, Astrid Besmehn, Bernd Meyer, Dennis Künkel, Elco ten Bokum, Gabi Losch, Gabor Lang, Irene Knisch, Jochen Wilden, Prof. Lahcen Benaabidate und Thorsten Tonnesen.

Zu guter Letzt danke ich natürlich meiner wundervollen Familie, insbesondere meinen Eltern und Lydia & Felix, die mich alle immer und überall nach ihren Möglichkeiten unterstützt haben und mich sehr glücklich machen.

Abbildungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	10
Abkürzungen und Symbole	12
1 Einleitung	13
1.1 Einleitende Fragestellung und Zielsetzung	13
1.2 Karstgrundwasserleiter	15
1.2.1 Allgemeine Einführung und Hydrogeologie	15
1.2.2 Anthropogene Einflüsse auf den Grundwasserchemismus	16
1.3 Karbonatlösungs und -fällungsprozesse	18
1.3.1 Allgemeine Grundlagen	18
1.3.2 Natürliche chemische und physikalische Einflussgrößen auf die Karbonatlösung	21
1.3.3 Der Einfluss anthropogen angereicherter Stoffe auf die Karbonatlösung	29
2 Untersuchungsgebiete und Materialien	37
2.1 Regionale Geologie und Hydrogeologie	37
2.1.1 Regionale Geologie und Hydrogeologie von Sefrou, Marokko	37
2.1.2 Regionale Geologie und Hydrogeologie von Wuppertal, Deutschland	41
2.1.3 Regionale Geologie und Hydrogeologie von Maastricht, Niederlande	44
2.2 Lithologie der Gesteinsproben	49
2.2.1 Lithologische Beschreibung des Liassischen Dolomits, Sefrou	49
2.2.2 Lithologische Beschreibung der Mitteldevonischen Riffkalke, Wuppertal	50
2.2.3 Lithologische Beschreibung der Maastrichter Kreide, Maastricht	52
2.3 Beschreibung der beprobten Wassertypen	53
3 Methodik	55
3.1 Analyse der Gesteinsproben	56
3.1.1 Gesteinsprobenahme und Aufbereitung	56
3.1.2 Gesteinsanalytik	56
3.2 Analyse der Wasserproben	59
3.2.1 Wasserprobenahme und Analytik	59
3.2.2 Synthetisierung der Wässer zur Durchführung der Lösungsversuche	60
3.3 Lösungsversuche	63
3.3.1 Durchführung der Schüttelversuche	63
3.3.2 Durchführung der Rührversuche	65
3.3.3 Durchführung der Druckzellenversuche	66
3.3.4 Durchführung der Säulenversuche	68
3.4 Inverse hydrochemische Modellierungen	69
4 Ergebnisse und Diskussion	71
4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	71
4.1.1 Eigenschaften der genutzten Wässer	71

4.1.2 Eigenschaften der Gesteine vor Durchführung der Lösungsversuche	75
4.2 Ergebnisse der Lösungsversuche	80
4.2.1 Ergebnisse der Schüttelversuche	80
4.2.2 Ergebnisse der Rührversuche	94
4.2.3 Ergebnisse der Druckzellenversuche	104
4.2.4 Ergebnisse der Säulenversuche	111
4.3 Gesteins-Wasser-Wechselwirkung während der Lösungsversuche	120
5 Synthese	125
5.1 Physikochemische Einflüsse auf die Karbonatlöslichkeit	125
5.2 “Anthropogene” Beeinflussung der Karbonatlösung	127
5.3 Wechselwirkung von Metallen, speziell Nickel, mit Calcit und Dolomit	132
5.4 Übertragbarkeit auf natürliche Grundwassersysteme	134
6 Zusammenfassung	135
7 Literaturverzeichnis	139
8 Anhang	157
8.1 Beispiel eines PHREEQC Eingabeprotokolls der inversen Modellierung (Rührversuch mit Dolomit und 10 mg L^{-1} Cadmium).	157
8.2 Ergebnisse aller durchgeführten Messungen der Hg-Porosimetrie	160
8.3 Messwerte der durchgeführten Schüttelversuche unter Zugabe verschiedener synthetisierter oder natürlicher Wasserproben	162
8.4 Ergebnisse der Schüttelversuche mit Riffkalk unter der Zugabe diverser Metalle im Konzentrationsbereich $< 1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ und mit Leitungswasser	164
8.5 Graphen und Messwerte der Schüttelversuche unter Zugabe hoher Metallkonzentrationen in verschiedene pH – Pufferlösungen	169
8.6 Messwerte der Druckzellenversuche	188
8.7 Haptionen der Wässer vor und nach Durchführung der Säulenversuche	191
8.8 Ergebnisse der geochemischen Gesteinsanalysen	192

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Konzeptionelles Modell eines Karstgrundwasserleiters mit möglichen Fließwegen der verschiedenen Wassertypen (nachgezeichnet nach Ford & Williams 2007).	16
Abb. 2:	Idealisiertes Kristallgitter eines stöchiometrisch reinen Dolomits (a) und schematische Struktur des Kristallwachstums aus wässriger Lösung eines mit Ca^{2+} angereicherten Dolomits mit hydratisierenden Wassermolekülen (b) (nachgezeichnet nach Warren 2000).	18
Abb. 3:	Theoretische Löslichkeit von Calcit, Dolomit und Calcit plus Dolomit in purem Wasser bei 25°C in Abhängigkeit vom CO_2 - Partialdruck und den Konzentrationen von Calcium und Magnesium in Lösung (nachgezeichnet nach Langmuir 1997).	22
Abb. 4:	Löslichkeitsprodukte von Aragonit, Calcit und Dolomit von 0 bis 90°C bei $p = 1$ bar (nachgezeichnet nach Langmuir 1997).	23
Abb. 5:	Löslichkeitsraten verschiedener Karbonate in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25°C (nachgezeichnet nach Chou et al. 1989).	23
Abb. 6:	Schematische Darstellung der Calcitlösekinetik in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert (nachgezeichnet nach Sjöberg & Rickard 1984).	24
Abb. 7:	Vergleich der Calcitlösung (Ca^{2+} -Konzentration) eines reinen Calcits (obere Linie) mit drei natürlichen Proben (nachgezeichnet nach Svensson & Dreybrodt 1992).	25
Abb. 8:	Vergleich der Löslichkeit zweier biogener Calcite (1 + 2) und eines synthetischen Calcits (3) in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes an MgCO_3 (nachgezeichnet nach Tribble et al. 1995).	25
Abb. 9:	Adsorbierter Anteil verschiedener Metalle abhängig vom pH-Wert an Calcit in einer Lösung im Gleichgewicht von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ - $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ (nachgezeichnet nach Zachara et al. 1991).	31
Abb. 10:	Sorption von Cd^{2+} an Calcitkristallen und anschließende Rekristallisation als Mischkristall als Beispiel für mögliche Wechselwirkungen von Metallkationen an der Calcit-Wasser-Grenzfläche (nachgezeichnet nach Davis et al. 1987).	32
Abb. 11:	Die Löslichkeit von Calcit (a) bzw. Dolomit (b) unter dem Einfluss verschiedener organischer Säuren in einer 0,1 M NaCl-Lösung bei 20°C (nachgezeichnet nach Thomas et al. 1993).	35
Abb. 12:	Vereinfachte geologische Karte der Region um Sefrou (Marokko) am Fuße des Mittleren Atlas (nachgezeichnet nach Hamidi et al. 1997).	38
Abb. 13:	Vereinfachte geologische Karte des nördlichen Rheinischen Schiefergebirges mit Lage des Arbeitsgebietes (nachgezeichnet nach Henningsen & Katzung 2002).	41
Abb. 14:	Jährliche Niederschlagssummen der Klimastation Wuppertal-Buchenhofen und reelle Evapotranspiration nach Turc im Zeitraum 1937-2010.	44
Abb. 15:	Stark vereinfachte, abgedeckte (Prä-Quartär) geologische Karte Südlimburgs (nachgezeichnet nach Rijks Geologische Dienst 1984).	45
Abb. 16:	Gesteinsprobe des Liassichen Dolomits (Sefrou, Marokko) als Außenansicht und im frischen Anschlag.	49
Abb. 17:	Anstehender Massenkalk (Givet) im stillgelegten Steinbruch Wuppertal-Dornap.	50

Abb. 18:	Handstücke des Mitteldevonischen Riffkalks, Wuppertal-Dornap, in drei verschiedenen Faziestypen: Riffkörper (a), Grobdetritus (b) und Feindetritus (c-d).	51
Abb. 19:	Typisches Handstück der Maastrichter Kreide mit einer fossilen Muschel von ca. 2 cm Durchmesser (Van Aaken 2013).	52
Abb. 20:	Fotos des Oued Aggai in Sefrou, Marokko: Wasserfall mit Travertinbildung oberhalb des Stadtgebietes (links) und tief eingegrabenes und befestigtes Bachbett im Innenstadtbereich (rechts).	53
Abb. 21:	Grundwassersee im stillgelegten Kalksteinbruch Wuppertal-Dornap.	54
Abb. 22:	Methodenbaum der genutzten Analytik und der durchgeführten Lösungsversuche.	55
Abb. 23:	Prinzipskizze eines Rührversuchs im Inneren der Glove-Box.	65
Abb. 24:	Bohrkerne des marokkanischen Dolomits (a) und des deutschen Riffkalks (b) zur Durchströmung in einer Triaxialzelle. Die teilweise dunklere Farbe des Kalksteins ergibt sich durch Wasser, das nach der Reinigung auf den Kernen verblieben ist.	66
Abb. 25:	Prinzipskizze der Druckzellenversuche nach DIN 18130-1 (1998) (a) und Detailansicht eines zersägten Bohrkerns (b). Die Pfeile markieren die durchströmte "Kluft" und deren Durchströmungsrichtung von unten nach oben.	67
Abb. 26:	Prinzipskizze der Säulenversuche (Van Aaken 2013).	69
Abb. 27:	Intrusionskurve der Hg-Porosimetrie an einer Probe des marokkanischen Dolomits.	76
Abb. 28:	Intrusionskurve der Hg-Porosimetrie an einer Probe des Riffkalks aus Wuppertal.	78
Abb. 29:	Darstellung der Messwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , sowie deren Verhältnisse vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit dem Dolomit aus Sefrou, Marokko.	81
Abb. 30:	Darstellung der Durchschnittswerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} und HCO_3^- , sowie deren Verhältnisse vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit dem Riffkalk aus Wuppertal, Deutschland.	82
Abb. 31:	Darstellung der Durchschnittswerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} , HCO_3^- und DOC [mg L^{-1}] vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit der Kreide aus Maastricht, Niederlande.	84
Abb. 32:	Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} und HCO_3^- nach Durchführung der Schüttelversuche mit dem Wuppertaler Riffkalk und verschiedenen Metallen und Bor im Konzentrationsbereich von 0 – 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.	87
Abb. 33:	Darstellung des gemessenen pH Wertes und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit Nickel in den Konzentrationen 0; 1; 5 und 10 mg L^{-1} in einer pH 7-Pufferlösung.	90
Abb. 34:	Darstellung der gemessenen Konzentrationen von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- [meq L^{-1}] sowie Ni [mg L^{-1}] nach Durchführung der Schüttelversuche mit Nickel in den Konzentrationen 0; 1; 5 und 10 mg L^{-1} in einer pH 7-Pufferlösung.	92

Abb. 35:	Verlauf von CO_2 -Konzentration und Lufttemperatur während einer Versuchsreihe der Rührversuche im Inneren der Glove-Box.	94
Abb. 36:	Verlauf des pH-Werts während der fünf Versuchsreihen der Rührversuche im Inneren der Glove-Box.	96
Abb. 37:	Verlauf der Differenz der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zum Startwert während der fünf Versuchsreihen der Rührversuche im Inneren der Glove-Box.	97
Abb. 38:	Absolute Äquivalentmengen von Ca^{2+} und HCO_3^- während der fünf Rührversuche mit Riffkalk aus Wuppertal, Deutschland.	98
Abb. 39:	Absolute Äquivalentmengen von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- während der fünf Rührversuche mit Dolomit aus Sefrou, Marokko.	99
Abb. 40:	Verlauf von pH-Wert und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit in den ersten 50 h der Rührversuche.	101
Abb. 41:	Ionenverhältnisse von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- zueinander während der Durchführung der Rührversuche.	102
Abb. 42:	Sättigungszustände für Dolomit bzw. Calcit bei der Durchführung der Rührversuche.	103
Abb. 43:	Darstellung der Messwerte des Druckzellenversuchs mit dem marokkanischen Dolomit; Versuch 1 mit dem "natürlichen" Wassertypen des "Wasserfalls".	105
Abb. 44:	Darstellung der Messwerte des Druckzellenversuchs mit dem marokkanischen Dolomit; Versuch 2 mit dem "belasteten" Wassertypen des "Stadtwassers".	106
Abb. 45:	Darstellung von pH-Wert und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit des Druckzellenversuchs mit dem Wuppertaler Riffkalk; Versuch 1 mit dem "natürlichen" Wassertypen "Dornap" und Versuch 2 mit dem "belasteten" Wassertypen "Buchenhofen".	107
Abb. 46:	Darstellung von Ca^{2+} und HCO_3^- [meq L^{-1}] des Druckzellenversuchs mit dem Wuppertaler Riffkalk; Versuch 1 mit dem "natürlichen" Wassertypen "Dornap" und Versuch 2 mit dem "belasteten" Wassertypen "Buchenhofen".	108
Abb. 47:	Per inverser Modellierung berechnete gelöste und ausgefallene Mineralmengen [mg L^{-1}] zur Abbildung der Druckzellenversuche mit dem marokkanischen Dolomit.	110
Abb. 48:	Per inverser Modellierung berechnete Lösungsmengen von Calcit [mg L^{-1}] zur Abbildung der Druckzellenversuche mit dem Wuppertaler Riffkalk.	111
Abb. 49:	Darstellung des pH-Wertes in den Säulenversuchen mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.	113
Abb. 50:	Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in den Säulenversuchen mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.	114
Abb. 51:	Darstellung der Ca^{2+} Konzentration [meq L^{-1}] in den Säulenversuchen mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.	115
Abb. 52:	Darstellung der HCO_3^- Konzentration [meq L^{-1}] in den Säulenversuchen mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.	116

Abb. 53:	Per inverser Modellierung bestimmte Umsatzmengen von Calcit bei den Säulenversuchen mit Maastrichter Kreide und den Wassertypen "Grundwasser" und "Stadtwasser".	117
Abb. 54:	Per inverser Modellierung bestimmte Umsatzmengen von Calcit bei den Säulenversuchen mit Maastrichter Kreide und den Wassertypen Bunderbos und Referenz.	118
Abb. 55:	Ermittelte k_f -Werte der Maastrichter Kreide im Verlauf der gesättigten Säulenversuche.	119
Abb. 56:	XPS Übersichtsspektren dreier Messpunkte des Riffkalks vor (Calcit) und nach Durchführung des Rührversuchs mit $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ (Calcit Ni).	121
Abb. 57:	XPS Übersichtsspektren des Dolomits vor (Dolomit MP 1-5) und nach Durchführung des Rührversuchs mit $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ (Dolomit Ni MP 1-5).	122
Abb. 58:	Calcitlösungsraten $\Delta c/\Delta t$ [$\text{mol Ca}^{2+} \text{ s}^{-1}$] über den Verlauf der durchgeführten Säulenversuche mit Maastrichter Kreide.	126
Abb. 59:	Calcit- und Dolomitlösungsraten $\Delta c/\Delta t$ über den Verlauf der durchgeführten Rührversuche mit Wuppertaler Riffkalk und Marokkanischem Dolomit.	127
Abb. 60:	Calcit- und Dolomitlösungsraten $\Delta c/\Delta t$ über den Verlauf der durchgeführten Druckzellenversuche mit Wuppertaler Riffkalk und Marokkanischem Dolomit.	129
Abb. 61:	Gelöste Stoffmengen der drei Gesteine (Dolomit, Riffkalk, Kreide) [mol g^{-1}] bei den Schüttelversuchen mit regional typisch belasteten und unbelasteten Wassertypen.	130
Abb. 62:	Gelöste Stoffmengen des Riffkalks [mol g^{-1}] bei den Rührversuchen unter der Zugabe diverser (Schwer)Metalle in verschiedenen Konzentrationsbereichen.	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Publizierte Massenwirkungskonstanten für die Lösung von Calcit.	27
Tabelle 2:	Publizierte Massenwirkungskonstanten für die Lösung von Dolomit.	29
Tabelle 3:	Mittlere hydrochemische Eigenschaften natürlicher Grundwässer des Mitteldevonischen Massenkalkes. Ermittelt nach Daten der BGR (2014).	43
Tabelle 4:	Publizierte hydraulische Kennwerte der Maastrichter Kreide in europäischen Grundwasserleitern außerhalb der Niederlande.	47
Tabelle 5:	Typische hydrochemische Eigenschaften von Wässern dreier Kreidegrundwasserleiter.	48
Tabelle 6:	Übersicht über die verwendete Analytik für die verschiedenen Gesteinsproben: Dolomit (Sefrou, Marokko), Riffkalk (Wuppertal, Deutschland) und Kreide (Maastricht, Niederlande).	58
Tabelle 7:	Gewählte Zusammensetzung eines "typischen" Grundwassers der Maastrichter Kreide. Alle Werte in $[\text{mg L}^{-1}]$.	60
Tabelle 8:	Einwaagemassen benötigter Salze zur Synthetisierung von 1 L einer "Grundwasserprobe" für den Bereich Maastricht, Niederlande.	61
Tabelle 9:	Einwaagemassen und Volumen benötigter Salze und Standardlösungen zur Synthetisierung von 1 L der Wasserproben aus Wuppertal, Deutschland.	61
Tabelle 10:	Einwaagemassen und Volumen benötigter Salze und Standardlösungen zur Synthetisierung von 1 L der Wasserproben aus Sefrou, Marokko.	62
Tabelle 11:	Übersicht aller durchgeführten Schüttelversuche zum Lösungsverhalten der verschiedenen Karbonatgesteine.	64
Tabelle 12:	Gelöste Haupt- und Nebeninhaltsstoffe der Wasserproben aus Sefrou (Marokko) in $[\text{mg L}^{-1}]$ und $[\text{meq L}^{-1}]$.	71
Tabelle 13:	Nachgewiesene Spurenstoffe der Wasserproben aus Sefrou, Marokko.	72
Tabelle 14:	Gelöste Haupt- und Nebeninhaltsstoffe der Wasserproben aus Wuppertal (Deutschland) in $[\text{mg L}^{-1}]$ und $[\text{meq L}^{-1}]$.	73
Tabelle 15:	Nachgewiesene Spurenstoffe der Wasserproben aus Wuppertal, Deutschland.	74
Tabelle 16:	Hauptinhaltsstoffe der Maastrichter Wasserproben zur Durchführung der Säulen- und Schüttelversuche mit der Maastrichter Kreide.	75
Tabelle 17:	Geochemische und mineralogische Eigenschaften der Dolomitgesteine aus Sefrou, Marokko.	77
Tabelle 18:	Geochemische und mineralogische Eigenschaften des Dornaper Massenkalkes (Riffkörper) mit Darstellung des Glühverlusts (GLV).	78
Tabelle 19:	Geochemische und mineralogische Eigenschaften der Maastrichter Kreide.	79
Tabelle 20:	Umgesetzte Stoffmengen bei den Rührversuchen mit Dolomit unter der Zugabe variabler Konzentrationen von Ni oder Cd. Positive Werte bezeichnen die Lösung und negative Werte die Fällung von Mineralen.	104

Tabelle 21:	Geochemische Änderungen der Maastrichter Kreide nach Durchführung der Säulenversuche mit den vier verschiedenen Wassertypen.	120
Tabelle 22:	(Semi)quantitative Auswertung der XPS-Analysen der Oberfläche des Wuppertaler Riffkalks und des marokkanischen Dolomits vor und nach Durchführung des Rührversuchs mit 10 mg L ⁻¹ Ni.	123
Tabelle 23:	Ergebnisse der RFA-Analysen vor und nach Durchführung der Rührversuche mit 10 mg L ⁻¹ Ni. Alle Elemente die in keiner Probe nachgewiesen werden konnten sind nicht enthalten.	123
Tabelle 24	Metallkonzentrationen in der wässrigen Lösung nach Durchführung der Schüttelversuche unter der Metallzugabe von 1; 5 oder 10 mg L ⁻¹ mit allen drei Gesteinsarten.	132

Abkürzungen und Symbole

AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SI	Sättigungsindex
TDS	Total Dissolved Solids (gesamter Lösungsinhalt)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

c	Konzentration	[mg L ⁻¹]
K	Massenwirkungskonstante	[-]
k _f	Durchlässigkeitsbeiwert	[m s ⁻¹]
LF	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	[μS cm ⁻¹]
M	Molarität	[mol L ⁻¹]
P, p	(Partial)Druck	[bar]

1 Einleitung

1.1 Einleitende Fragestellung und Zielsetzung

Aufgrund der verhältnismäßig guten Wasserlöslichkeit der beiden gesteinsbildenden Karbonate Calcit und Dolomit gegenüber den Silikaten, wird in den Geowissenschaften bereits seit über einem Jahrhundert intensiv an der Beschreibung dieser Lösungsvorgänge gearbeitet. Von besonderem Interesse ist dieses System von jeher, da die weit verbreiteten Karbonate als Karstgrundwasserleiter dienen und somit heute die Lebensgrundlage für bis zu 25 % der gesamten Weltbevölkerung darstellen (Ford & Williams 2007). Da in Karstgebieten überwiegend nur eine unzureichende Filter- und Schutzwirkung durch die vadosa Zone gegeben ist, sind sie darüber hinaus häufig sehr anfällig für hydrochemische Beeinflussungen, wie sie etwa durch gesteigerte anthropogene Einflüsse im urbanen und landwirtschaftlich geprägten Raum auftreten können.

Obwohl aufgrund der langen und intensiven Forschungsgeschichte, auf deren Ergebnisse in den Kapiteln 1.3.1 bis 1.3.3 eingegangen wird, die grundsätzlichen Einflussgrößen der wässrigen Karbonatlösung gut bekannt und beschrieben sind, kann es in natürlichen und anthropogen beeinflussten Systemen durchaus zu einem abweichendem Verhalten kommen. Ein gutes Beispiel für ungewöhnliche und nicht zu erwartende Lösungsvorgänge beschreibt Huber (2002) in seiner Dissertation zu Deponiegasdränschichten. Er stellte darin fest, dass auch karbonatreiche Drainagematerialien unter Deponien trotz der Durchströmung mit Deponiegasen mit hohen CO_2 Konzentrationen deutlich schlechter löslich sind, als es die reinen Laborarbeiten zur Calcitlöslichkeit vermuten lassen.

Zu den Stoffen, die insbesondere durch anthropogene Aktivitäten in natürliche Grundwassersysteme eingetragen werden können, gehört eine Vielzahl von (Schwer)Metallen, die häufig eine starke Tendenz zur Sorption an Calcit- und Dolomitoberflächen haben (vgl. Kapitel 1.3.3). Da diese Sorptionsvorgänge aber überwiegend in Arbeiten beschrieben werden, die sich mit der Reinigung von Abwässern (z.B. saurer Bergbauwässer) beschäftigen, ist häufig der genaue Einfluss auf die jeweilige Lösungskinetik der Karbonate unbekannt, bzw. nur für wenige Metallkationen beschrieben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in diesem Zusammenhang mit der Fragestellung, wie sich erhöhte Konzentration typischerweise anthropogen eingetragener Wasserinhaltsstoffe im Labormaßstab auf die Löslichkeit natürlicher Karbonatgesteine auswirken, und ob sich diese Erkenntnisse auf natürliche Karstsysteme übertragen lassen. Der Schwerpunkt der Experimente liegt dabei besonders auf dem Einfluss diverser (Schwer)Metalle auf die Löslichkeit der Karbonate; und es werden zusätzlich gesteigerte Konzentrationen von Nitrat und erhöhte DOC-Werte untersucht, wie sie typischerweise in landwirtschaftlich geprägten Regionen vorkommen.

Um eine möglichst große Bandbreite an Karbonaten untersuchen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit drei natürliche Karbonate genutzt, die in ihren jeweiligen Verbreitungsgebieten als regionale Grundwasserleiter dienen und ein breites lithologisches Spektrum repräsentieren. Dies sind zum einen ein fast reiner und massiver Liassischer Dolomit aus dem Mittleren Atlas (Sefrou, Marokko) und ein sehr reiner Mitteldevonischer Riffkalk aus dem nördlichem Rheinischen Schiefergebirge (Wuppertal, Deutschland) als Festgesteine und zum anderen die Maastrichter Kreide (Maastricht, Niederlande) als mäßig verfestigtes Karbonatgestein.

Einleitung

Experimentell wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den drei verschiedenen Gesteinen eine Vielzahl von Lösungsversuchen unter der Zugabe naturnaher oder "belasteter" Wassertypen durchgeführt. Diese sollten sowohl durch kurzzeitige Batch-Versuche an fein gemahlenem Material möglichst maximale Lösungsvorgänge produzieren, als auch in langfristigen Versuchen das "natürliche" Grundwassersystem abbilden. Für die beiden Festgesteine wurde dazu eine Druckzelle nach DIN 18130-1 (1998) genutzt und für die Maastrichter Kreide gesättigte Säulenversuche durchgeführt, die sich an DIN 19528 (2009) orientieren.

1.2 Karstgrundwasserleiter

1.2.1 Allgemeine Einführung und Hydrogeologie

Verkarstungsfähige Gesteine (Karbonate, Gips, Anhydrit, Halit) stehen in etwa 20 % der kontinentalen und eisfreien Erde oberflächennah an und bilden als Grundwasserleiter die Lebensgrundlage für bis zu 25 % der gesamten Weltbevölkerung, die in ihrer Versorgung zu großen Teilen oder ausschließlich von diesen Wässern abhängig ist. Nutzbare und aktive Karstgrundwasserleiter finden sich dabei überwiegend in Karbonatgesteinen auf etwa 10 – 15 % der Landmasse (z.B. Drew & Hötzl 1999; Ford & Williams 2007). Obwohl auch Gips, Anhydrit und Halit weitverbreitet anstehen, bilden sich in diesen Gesteinen aufgrund der erheblich besseren Wasserlöslichkeit weit weniger "echte" Karstsysteme aus; auf die genauen Vorgänge und Prozesse wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Zur Bildung von Karstgrundwasserleitern kommt es in wasserlöslichen Gesteinen aufgrund der Durchsickerung mit zumeist meteorischem Wasser (Abb. 1), was eine Aufweitung des vorhandenen Poren- bzw. Kluftraumes bewirkt und somit zu verbesserten Wegsamkeiten für einen effektiven Grundwasserfluss führt. Da sich diese Vorgänge überwiegend an sekundären Hohlräumen (Klüften) und weniger im primären Porenraum abspielen, sind somit Gebirgsstruktur und Lithologie entscheidend. Reine Gesteine mit einem geringen primären Porenraum und einer starken sekundären Klüftung sind am besten verkarstungsfähig, wohingegen sich z.B. in Karbonaten mit einem sehr hohen primären Porenraum wie der Maastrichter Kreide (etwa 40 %) meist kein ausgeprägter Karst entwickelt (Gunn 2004). Aufgrund der kontinuierlichen Lösung in aktiven Karstgrundwasserleitern kommt es im Laufe der Zeit, im Gegensatz zu Porengrundwasserleitern, zu einer gesteigerten Durchlässigkeit und Transmissivität, wodurch ein zunächst laminarer Grundwasserfluss in stark erweiterten Hohlräumen und Höhlen turbulent werden kann (Ford & Williams 2007). In extremen Fällen werden so Grundwasserfließgeschwindigkeiten von mehreren 100 m h^{-1} erreicht und Karstquellen können sehr starke Schüttungen im Maximalbereich von $30 - 40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ aufweisen. Da viele Karstsysteme hydraulisch schnell auf Niederschlagsereignisse reagieren, variieren die Schüttungsmengen häufig im Jahresverlauf sehr stark (Bakalowicz 2005).

Wie in Kapitel 1.3.2 beschrieben, ist die Löslichkeit von Calcit und Dolomit in erster Linie vom CO_2 Partialdruck und Gehalt des Wassers abhängig, der in natürlichen Systemen überwiegend durch organische Prozesse in der Bodenzone erhöht wird und dort gegenüber der Atmosphäre bis zu 100 mal höher konzentriert ist. In vielen Karstlandschaften kommt es zusätzlich (z.B. in Quellbereichen) aufgrund der geänderten chemischen Rahmenbedingungen (Druck, Temperatur, CO_2 Gehalt) zur Umkehr der reversiblen Karbonatlösung und somit zur Bildung sekundären Calcits (Travertin). Aufgrund der in Kapitel 1.3.1 beschriebenen Lösungsvorgänge und Reaktionen haben reine Karstwässer, abhängig vom CO_2 Partialdruck, einen eher geringen Lösungsinhalt von maximal $300 - 450 \text{ mg L}^{-1} \text{ TDS}$. Wo diese Werte deutlich überschritten werden, spricht dies entweder für eine zusätzliche Lösung von Gips, Anhydrit oder Steinsalz im Einzugsgebiet (geogen), oder für einen anthropogenen Eintrag von Fremdstoffen (z.B. Nitrat, vgl. Kapitel 1.2.2) (Ford & Williams 2007).

Einleitung

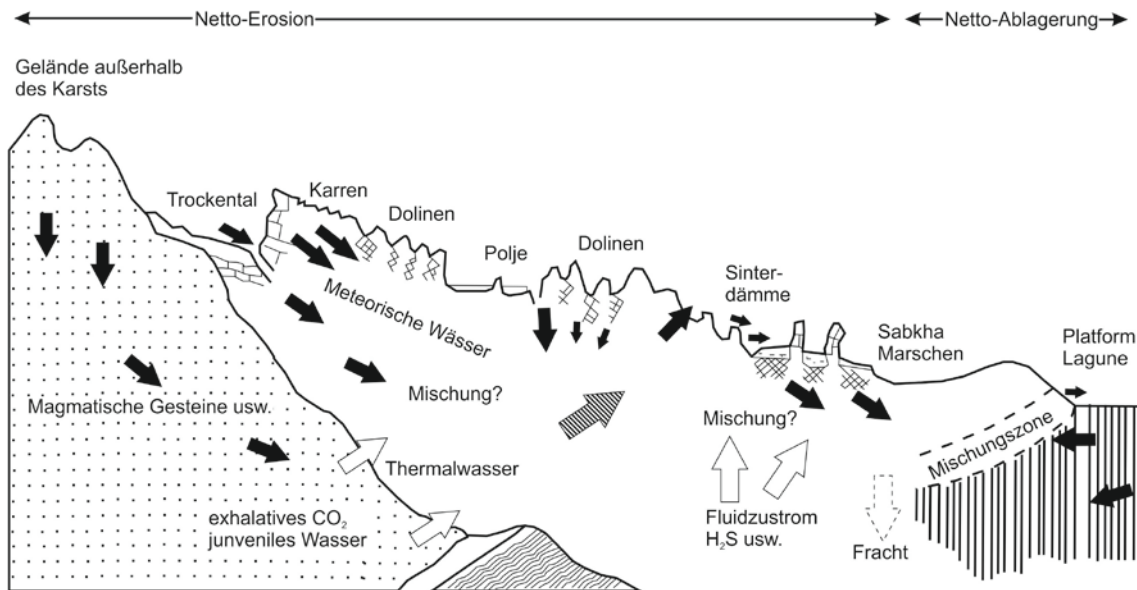


Abb. 1: Konzeptionelles Modell eines Karstgrundwasserleiters mit möglichen Fließwegen der verschiedenen Wassertypen (nachgezeichnet nach Ford & Williams 2007).

Dolomit hat zwar aufgrund der Volumenreduktion bei der Bildung häufig einen erhöhten primären Porenraum von 5 – 15 %, im unverkarsteten Zustand, aber keine höheren Durchlässigkeiten, da diese Poren in der Regel nicht zusammenhängend sind (Ford & Williams 2007). Obwohl reiner Dolomit im Labormaßstab deutlich schwerer löslich ist als Calcit (vgl. Kapitel 1.3.1 und 1.3.2) kommt es in natürlichen Systemen aufgrund der geologisch langen Zeiträume auch in dolomitischen Gesteinen zur Ausbildung echter Karstsysteme (Lerner et al. 1990). Beispiele finden sich unter anderem in den USA (Deike 1990), Sambia (De Waele et al. 2004) und Südafrika (Veltman & Usher 2008).

Auf die vielfältigen geomorphologischen Phänomene von Karstlandschaften sowie deren stetigen, durch Lösungsvorgänge induzierten Wandel (z.B. durch Dolineneinbrüche) und die häufig komplexen hydraulischen Bedingungen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund der rein hydrochemischen Fragestellung nicht eingegangen.

1.2.2 Anthropogene Einflüsse auf den Grundwasserchemismus

Aufgrund der speziellen Geologie und Hydrogeologie vieler Karstgrundwasserleiter können sie sehr anfällig für alle Arten anthropogener Verunreinigungen sein. Qualitative Probleme ergeben sich häufig aus der gering ausgeprägten oder völlig fehlenden Bodenüberdeckung, so dass es während der Passage durch die ungesättigte Zone kaum zur Filterung oder Retention von Schadstoffen kommt. Zusätzlich sorgen stark aufgeweitete Klüfte und Hohlräume für einen unter Umständen sehr schnellen Grundwasserfluss (vgl. Kapitel 1.2.1), so dass auch punktuelle Verunreinigungen in kurzen Zeiträumen über weite Strecken transportiert und verteilt werden können (z.B. Prohic 1989; Drew & Hötzl 1999; Appleyard 2004; Ford & Williams 2007).

Neben gelösten organischen und anorganischen Schadstoffen können in Karstgrundwässern vor allem Leicht- und Schwermetalle, Pathogene und im Extremfall Schrott und größerer partikulärer Müll eingetragen werden (z. B. Drew & Hötzl 1999; Vesper et al. 2000). In der vorliegenden Arbeit wird im

Folgenden nur auf den Eintrag und den Transport von (Schwer)Metallen und das Verhalten ausgewählter gelöster Schadstoffe (z.B. Nitrat, Phosphat) auf die Grundwasserchemie und die damit verbundene Karbonatlösung eingegangen (vgl. Kapitel 1.3.3). Alle weiteren anthropogenen Einflüsse, die z.B. die hydraulischen Eigenschaften oder den Wasserhaushalt von Karstgebieten (negativ) beeinflussen können, werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

Neben lokalen geogenen Eintragsquellen können vor allem verschiedene anthropogene Aktivitäten zum erhöhten Eintrag variabler Metalle in (Karst)Grundwasserleiter beitragen. Dazu gehören neben dem Bergbau im industriellen Bereich besonders die allgemeine Erz- und Metallverarbeitung (Eintrag von: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) und der Korrosionsschutz (z.B. Zn, Cd) (Förstner 2008), sowie die Lederverarbeitung (Cr) (Aravindhan et al. 2004). Abhängig von den hydrochemischen Rahmenbedingungen werden Metallkationen in Lösung, oder als Hydroxide oder Karbonate gefällt (vgl. Kapitel 1.3.3) und dann überwiegend Partikel- bzw. Kolloidgebunden, durch den Grundwasserraum transportiert (Vesper et al. 2000).

Gravierend können außerdem die direkten anthropogenen Einflüsse auf Karstgrundwässer im urbanen Raum sein, insbesondere in Städten in denen eine unkontrollierte und schnelle Urbanisierung stattfindet. Weite Bereiche solcher Großstädte, besonders in Afrika, Asien und Lateinamerika haben kein funktionierendes Kanal- und Abwassersystem, so dass teilweise über 50 % der anthropogen belasteten Abwässer direkt und ungeklärt in den unterlagernden Karst eindringen können. Beispiele sind unter anderem: Boshan, China (Zhu et al. 1997), Lusaka, Sambia (De Waele & Follesa 2003; De Waele et al. 2004), Mérida, Mexiko (Graniel et al. 1999; Appleyard 2004) und Jerusalem, Israel (Amiel et al. 2010). Besonders in ariden Gebieten kann der Abwasseranteil im urbanen Grundwasser in Trockenzeiten sehr hoch sein und z.B. in Jericho (Westjordanland) bis zu 20 % betragen (Schmidt et al. 2012). Abhängig von Alter und Zustand des Kanalnetzes versickern auch in infrastrukturell hoch entwickelten Ländern Mitteleuropas mindestens 5 - 25 % des anfallenden Abwassers in den Untergrund (Forschergruppe-Kanalleckagen 2002; Garcia-Fresca 2007). Typischerweise enthalten urban geprägte Grundwässer durch diese Einträge erhöhte Konzentrationen verschiedener Schwermetalle (z.B. Cd, Cr, Ni, Zn), sowie Natrium, Kalium, Chlorid, Sulfat, Phosphat, Bor, Stickstoffverbindungen, eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit und einen reduzierten Sauerstoffgehalt (z.B. Eiswirth & Hötzl 1997; Zhang et al. 2004; Held et al. 2007). Auch der Anteil gelösten Kohlenstoffs (DOC) ist mit Maximalwerten von 6 – 9 mg L⁻¹ gegenüber einem geogenen Normalwert von < 2 mg L⁻¹ häufig deutlich erhöht (Foster & Chilton 2004).

Besonders in landwirtschaftlich geprägten Gebieten kann es zusätzlich durch die Nutzung von Stickstoffdüngern zum verstärkten Eintrag von Nitrat in Karstgrundwässer kommen. Da dieses in den überwiegend oxidierenden Verhältnissen im Karst kaum sorbiert, wird es meist ungehindert durch den Grundwasserraum transportiert (Drew & Hötzl 1999).

1.3 Karbonatlösungen und -fällungsprozesse

1.3.1 Karbonatlösung und -fällung – Allgemeine Grundlagen

Die beiden wichtigsten gesteinsbildenden Karbonatminerale, deren grundsätzliche Lösungs- und Fällungsreaktionen in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, sind Calcit (CaCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Reiner Calcit besteht aus wechselnden Lagen von Ca^{2+} und Karbonationen und bildet trigonale Kristalle, die mit sehr verschiedenem Habitus auftreten können. Ideal stöchiometrische Dolomitminerale haben eine hexagonale Kristallsymmetrie und bestehen aus einer gleichmäßigen Wechsellagerung von Karbonationen mit Calcium- und Magnesium-Kationen (Abb. 2) und somit aus 30,4 % CaO, 21,9 % MgO und 47,7 % CO_2 (Ford & Williams 2007). In natürlichen Mineralen liegt das Verhältnis überwiegend zwischen $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{1,04}(\text{CO}_3)_2$ und $\text{Ca}_{1,06}\text{Mg}_{0,94}(\text{CO}_3)_2$ für magnesium- bzw. calciumreiche Dolomite (Warren 2000). Neben zahlreichen weiteren Variationen, bei denen in nicht stöchiometrisch reinen Mineralen Calcium und Magnesium in variablen Verhältnissen vorliegen können (z.B. Mg-Calcite), substituieren aufgrund der Ladung und des vergleichbaren Ionenradius häufig zusätzlich relevante Mengen von Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} und Zn^{2+} für Ca^{2+} oder Mg^{2+} .

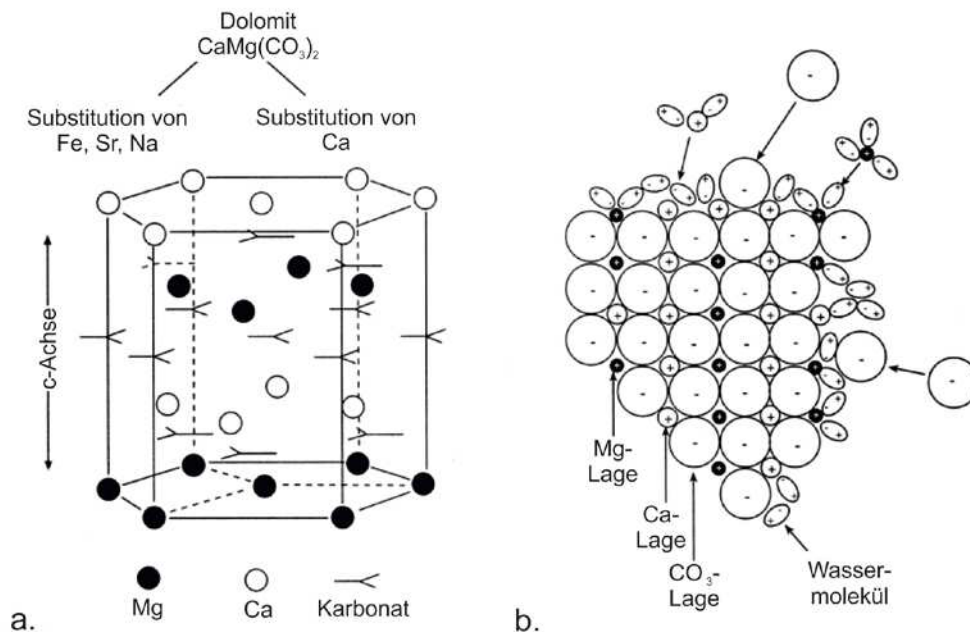
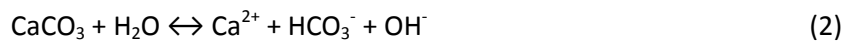
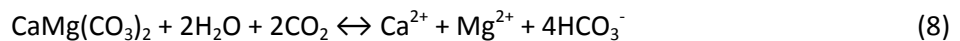
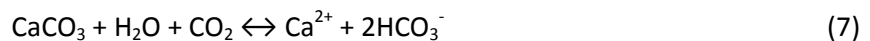


Abb. 2: Idealisiertes Kristallgitter eines stöchiometrisch reinen Dolomits (a) und schematische Struktur des Kristallwachstums aus wässriger Lösung eines mit Ca^{2+} angereicherten Dolomits mit hydratisierenden Wassermolekülen (b) (nachgezeichnet nach Warren 2000).

Abhängig von den hydrochemischen Bedingungen gibt es drei ratenbestimmende Lösungsvorgänge der Karbonate (am Beispiel des Calcits) in Wasser, die parallel auftreten (Plummer et al. 1978). Die Karbonatlösung ist im sehr sauren Milieu maßgeblich vom Protonenangriff abhängig (Formel 1) und bei hohen pH-Werten von der reinen Hydrolyse nach Gleichung (2). Unter den gegebenen Bedingungen der meisten natürlichen Grundwassersysteme (Druck-, Temperaturbedingungen, pH-Wert, CO_2 Partialdruck) werden die Karbonate entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts gelöst, da die nach Formel (3) ablaufende Eigendissoziation des Wassers nur geringe Mengen an H^+ -Ionen zur Verfügung stellt. Die Karbonatlösung ist dann besonders von der langsamen Bildung und schnellen Dissoziation der stärkeren Kohlensäure (H_2CO_3) entsprechend der Gleichungen (4) – (6) abhängig.



Zusammenfassend lassen sich diese Reaktionen zur Lösung von Calcit (7) und Dolomit (8) in wässriger Lösung dann formulieren als:



Unter der Annahme einer vollständigen und kongruenten Lösung ist die maximal lösliche Menge der beiden Minerale in diesem System somit nahezu vollständig abhängig vom gelösten CO_2 -Gehalt und der damit einhergehenden Kohlensäurebildung und Dissoziation. Abhängig vom CO_2 -Partialdruck (P_{CO_2} von $10^{-3} - 10^{-1}$ bar) lösen sich z.B. bei 25°C und 1 bar maximal 60 bis 400 mg L^{-1} Calcit und 50 bis 300 mg L^{-1} Dolomit, während in deionisiertem Wasser lediglich 14 mg L^{-1} CaCO_3 (0,06 mmol L^{-1} Ca^{2+}) gelöst werden können (z.B. Appelo & Postma 2005). Aufgrund der schlechteren Wasserlöslichkeit von CO_2 nimmt die gesamte Karbonatlöslichkeit mit steigender Temperatur ab; bei atmosphärischen Bedingungen ($P_{\text{CO}_2} = 0,03\%$) z.B. für Calcit von 75 mg L^{-1} bei 0°C auf 55 mg L^{-1} bei 25°C (Ford & Williams 2007). Weiterhin ist es für die Lösungskinetik entscheidend, ob es sich im Bezug zu CO_2 um offene oder geschlossene Systeme handelt, auf die in Kapitel 1.3.2 näher eingegangen wird. Zusätzlich kann das zur Karbonatlösung benötigte H^+ -Ion neben der Kohlensäure auch aus anderen Quellen stammen. Ein Beispiel ist die Schwefelsäure (H_2SO_4), die sich in verschiedenen geologischen Milieus zumeist durch bakteriologische Aktivität aus H_2S bilden kann; diese Systeme spielen geogen nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Da es sich bei allen zuvor beschriebenen Reaktionen um reversible Prozesse handelt, stellt sich das Reaktionsgleichgewicht dynamisch und abhängig von den physikalischen Rahmenbedingungen entsprechend des Massenwirkungsgesetzes (9) ein, so dass jede Reaktionskonstante (K) sich nach Gleichung (10) für diesen Zustand beschreiben lässt als (z.B. Ford & Williams 2007):



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (10)$$

Einleitung

Für Calcit und Dolomit mit der reinen Mineralphase als Edukt also:

$$K_{\text{Calcit}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (11)$$

$$K_{\text{Dolomit}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (12)$$

In der Literatur wird für diese temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtskonstanten häufig der pK-Wert angegeben (negative, dekadische Logarithmus); höhere Zahlenwerte stehen somit für eine schlechtere Wasserlöslichkeit. Die Tabellen 1 und 2 (Kapitel 1.3.2) zeigen verschiedene pK-Werte für Calcit und Dolomit, die neben den physikalischen Rahmenbedingungen auch stark von den experimentellen Methoden abhängig sein können (Sjöberg & Rickard 1983), aber deutlich belegen, dass Calcit etwa doppelt so gut wasserlöslich ist wie Dolomit.

In natürlichen Systemen kommt es vor allem durch den Verlust von CO_2 in Oberflächengewässern oder durch Temperaturänderungen zur Ausfällung von Calcit (Travertin). Weitere Ausfällungen entstehen z.B. bei der Bildung von Stalagmiten und Stalaktiten in Höhlen oder als Kluftfüllungen. Die Kristallisation reinen Dolomits konnte bei niedrigen Temperaturen bisher weder in natürlichen Systemen noch in experimentellen Arbeiten direkt beobachtet werden (z.B. Hsu 1963; Sherman & Barak 2000; Morse et al. 2007), wofür vor allem kinetische Barrieren aufgrund der hohen Hydratationsenergie von Mg^{2+} verantwortlich sein sollen. Auch nach über 30 Jahren kam es in Laborversuchen trotz theoretisch deutlicher Übersättigung von Dolomit nur zur Ausbildung vorläufiger Mineralphasen wie Hydromagnesit, Aragonit und Vaterit (Land 1998). Auf diese, als "Dolomitproblem" bekannte und viel diskutierte Frage, wie es in der Erdgeschichte dennoch zur Bildung von primären bzw. frühdiagenetischem Dolomit gekommen ist (z.B. Warren 2000), wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Zur Zustandsbeschreibung einer Lösung gegenüber einer bestimmten Mineralphase wird abhängig von der Massenwirkungskonstante häufig der Sättigungsindex (SI) nach Langmuir (1971) beschrieben als:

$$\text{SI} = \log \text{IAP}/K_{\text{eq}} \quad (13)$$

IAP = Ionenaktivitätsprodukt; K = Massenwirkungskonstante

Dabei beschreibt ein SI von 0 den Gleichgewichtszustand; negative Werte eine Untersättigung (die Möglichkeit zur weiteren Lösung) und positive Werte eine Übersättigung (potentielle Ausfällung) der betrachteten Minerale. Trotz dieser Beschreibung können reale Wasserproben rechnerisch deutlich übersättigt sein, ohne dass eine Mineralausfällung zu beobachten ist. Für Calcit und Dolomit können die Gründe etwa in einer fehlerhaften pH Messung liegen, dem Eintrag von Ionen aus der Lösung weiterer Minerale (z.B. Ca^{2+} aus der Gipslösung) oder kinetisch bedingt sein (z.B. schnelle CO_2 Entgasung) (Langmuir 1971).

Die Lösung reinen Calcits verläuft entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts stets kongruent, wobei alle Bestandteile in gleichen Anteilen in Lösung gehen. Die Dolomitlösung kann teilweise inkongruent verlaufen, so dass zunächst Calcium verstärkt aus dem Mineralverband gelöst wird. Bei einer hohen Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung (z.B. aus der Lösung von Gips) kann es außerdem zur Bildung sekundären Calcits unter der gleichzeitigen Freisetzung von Mg^{2+} kommen (Dedolomitisierung; vgl. Kapitel 1.3.2).

1.3.2 Natürliche chemische und physikalische Einflussgrößen auf die Karbonatlösung

Ob Wasser in der Lage ist Minerale zu lösen, ist in natürlichen Systemen von seinem Sättigungszustand gegenüber der entsprechenden Phase abhängig. Für die Lösung von Calcit und Dolomit entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts also von der Möglichkeit weitere Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- - Ionen aufnehmen zu können (vgl. Kapitel 1.3.1). Wie groß diese Menge ist, bedingt sich für Karbonate in erster Linie durch den CO_2 Gehalt und somit primär durch dessen bestimmende Faktoren: CO_2 Partialdruck, Temperatur, pH-Wert und ob es sich um ein für CO_2 offenes oder geschlossenes System handelt (z.B. Ford & Williams 2007). In einem offenen System gibt es einen quasi unendlichen Vorrat an CO_2 , der mit der Flüssigkeit in Kontakt steht, so dass diese immer den gleichen Gehalt, bzw. CO_2 Partialdruck beibehält (z.B. Oberflächengewässer). Im geschlossenen System gibt es einen primären Gehalt an CO_2 bzw. H_2CO_3 , der durch die Karbonatlösung verbraucht wird (z.B. langsame Tiefengrundwässer ohne Atmosphärenkontakt und deutlichen Zustrom). Abhängig von der Menge dieser reaktiven Kohlensäure kann in diesen Systemen also unter Umständen keine vollständige Karbonatsättigung eintreten (z.B. Langmuir 1997).

Seit über 50 Jahren wird wegen der geologischen Relevanz dieses Systems (z.B. bei der Karstbildung) und seiner Komplexität vor allem in Laborexperimenten intensiv an einer möglichst genauen Beschreibung der ablaufenden Lösungsprozesse und deren Kinetik gearbeitet, die im folgenden Kapitel beschrieben werden. Ein umfassendes Review der zu dieser Thematik vor dem Jahrtausendwechsel publizierten Arbeiten haben Morse & Arvidson (2002) verfasst, in dem sie neben der Beschreibung der ablaufenden und relevanten Lösungsprozesse besonders auf die Probleme der Vergleichbarkeit eingehen. Diese liegen vor allem darin, dass die klassischen Arbeiten überwiegend mit Batch-Systemen gearbeitet haben, in denen sich Lösungsraten "nur" aus den makroskopisch zu beobachtenden Änderungen der flüssigen und kristallinen Phasen berechnen ließen. Im Gegensatz dazu werden aufgrund der neuen analytischen Möglichkeiten Lösungsexperimente mit Karbonaten aktuell überwiegend an Einkristallen durchgeführt und deren Oberflächen während der Lösungs- und Fällungsvorgänge mikroskopisch genau betrachtet (z.B. per AFM).

Aufgrund der zahlreichen experimentellen Ansätze und darüber hinaus dem Einfluss zahlreicher weiterer Faktoren, wie Fremdionen, Ionenstärke, Versuchsaufbau, reaktiver Oberfläche, Mineralzusammensetzung, Fließ- und Reaktionsgeschwindigkeit kam es im Laufe der Zeit zu diversen Werten für die jeweiligen Massenwirkungskonstanten (K) (vergleiche Kapitel 1.3.1) für Calcit und Dolomit, die in den Tabellen 1 und 2 am Ende dieses Kapitels verglichen werden. Die bis heute gebräuchlichsten pK-Werte, die unter anderem auch in der PHREEQC Datenbank zur hydrochemischen Modellierung genutzt werden, betragen bei 25 °C und 1 atm CO_2 Partialdruck 8,48 für reinen Calcit (Plummer & Busenberg 1982) und 17,09 für die kongruente Lösung geordneten Dolomits (Nordstrom et al. 1990). Der pK-Wert für Calcit wurde dabei auch experimentell für die Mineralfällung bestätigt (Inskeep & Bloom 1985). Da sich im Labormaßstab bisher keine Dolomitkristallisation nachvollziehen ließ, berechnen Moore et al. (2004) für die rezente Bildung in organikreichen Meeressedimenten vor Westafrika pK-Werte von 16,1 – 16,4, was gut mit den Löslichkeitswerten für ungeordneten Dolomit übereinstimmt, der grundsätzlich etwas besser löslich ist, als es die ermittelten pK-Werte für stöchiometrisch reinen Dolomit angeben (Langmuir 1997). Wie es im Laufe der Zeit zu den zahlreichen weiteren Werten und Ergebnissen gekommen ist wird im Folgenden anhand der verschiedenen relevanten Einflussgrößen erläutert, wobei der Einfluss überwiegend oder möglicherweise anthropogen bedingter Stoffe (z.B. Schwermetalle, Phosphat) außer Acht gelassen und in Kapitel 1.3.3 separat betrachtet wird.

Einleitung

Entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts ergibt sich für deutlich untersättigte Lösungen ein direkter Zusammenhang zwischen dem CO_2 Partialdruck des Wassers und der Karbonatlösung, wobei unter regulären atmosphärischen Bedingungen höhere Werte eine bessere Löslichkeit bewirken (z.B. Plummer et al. 1978; Busenberg & Plummer 1982; Langmuir 1997) (Abb. 3). Bei sehr hohen Partialdrücken sehen Pokrovsky et al. (2005; 2009) aber eine Grenze dieses Einflusses auf die Löslichkeit der beiden wichtigsten Karbonate. Im Bereich von 1 – 20 atm pCO_2 steigt die Calcitlöslichkeit um etwa das dreifache an, um bei Drücken zwischen 25 und 50 atm zu stagnieren bzw. sogar leicht rückläufig zu sein. Für Dolomit beschreiben Sie einen Anstieg der Löslichkeit bis etwa 10 atm pCO_2 und einen anschließend konstanten Wert bis 50 atm. Da höhere Wassertemperaturen die Aufnahmefähigkeit für gasförmiges CO_2 reduzieren, ist eine Steigerung der Temperatur gegenläufig zur Löslichkeit von Karbonatmineralen (Abb. 4), so dass z.B. die von Calcit im Temperaturbereich von 0 bis 90°C um etwa das 6-fache reduziert ist und die von Dolomit um einen Faktor von 14 (Langmuir 1997). Für höhere Umgebungsdrücke wird eine bessere Calcitlöslichkeit beschrieben (Schott et al. 2009).

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich und in zahlreichen experimentellen Arbeiten bestätigt, begünstigen niedrige pH-Werte die Karbonatlöslichkeit, wobei sich für Werte bis etwa $\text{pH} < 5$ ein linearer Zusammenhang herausstellt, der bei steigenden pH-Werten abflacht (z.B. Chou et al. 1989). In Übereinstimmung dazu wird z.B. von Pokrovsky & Schott (2001) die Dolomitlösung im pH Bereich von 6 - 8 als nahezu pH unabhängig beschrieben, während sie bei höheren Werten deutlich abnimmt. In freien Systemen wird die Karbonatsättigung in der Regel bei pH-Werten zwischen 8 und 10 erreicht (Langmuir 1997).

Neben diesen drei grundlegenden Einflussgrößen behandeln zahlreiche Arbeiten vor allem die Reaktionskinetik der Karbonatlösungsvorgänge an der Mineraloberfläche und deren relevante Einflussgrößen.

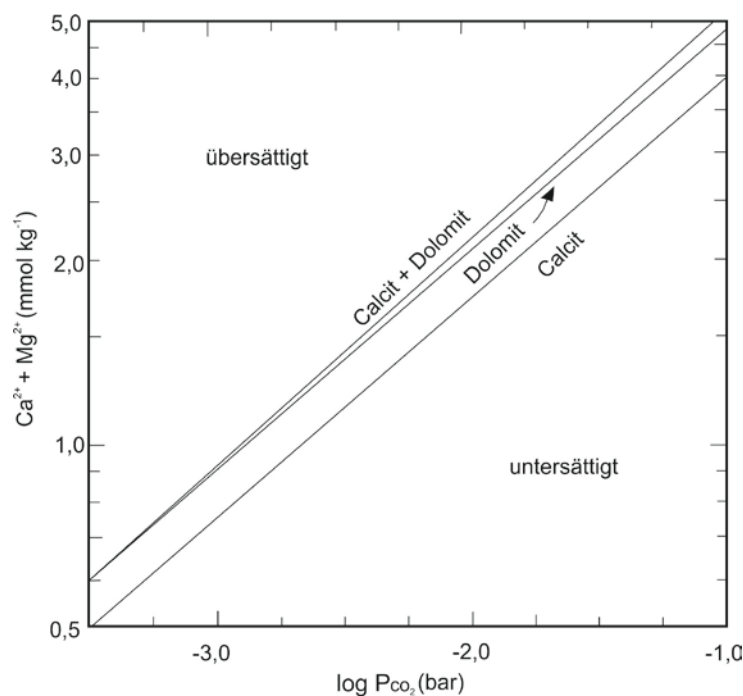


Abb. 3: Theoretische Löslichkeit von Calcit, Dolomit und Calcit plus Dolomit in reinem Wasser bei 25°C in Abhängigkeit vom CO_2 Partialdruck und den Konzentrationen von Calcium und Magnesium in Lösung (nachgezeichnet nach Langmuir 1997).

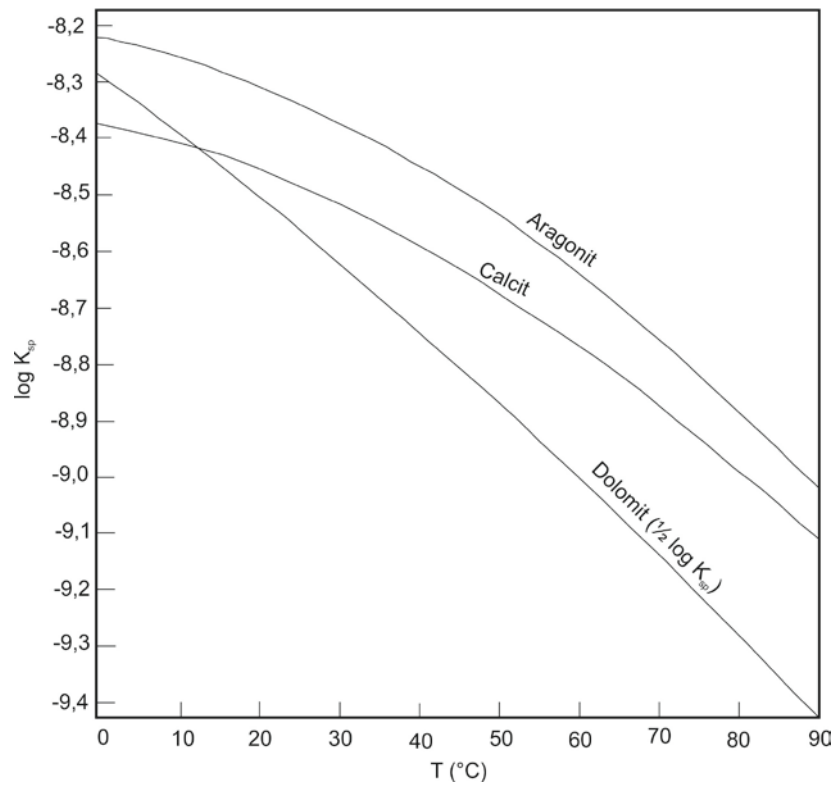


Abb. 4: Löslichkeitsprodukte von Aragonit, Calcit und Dolomit von 0 bis 90°C bei p = 1 bar (nachgezeichnet nach Langmuir 1997).

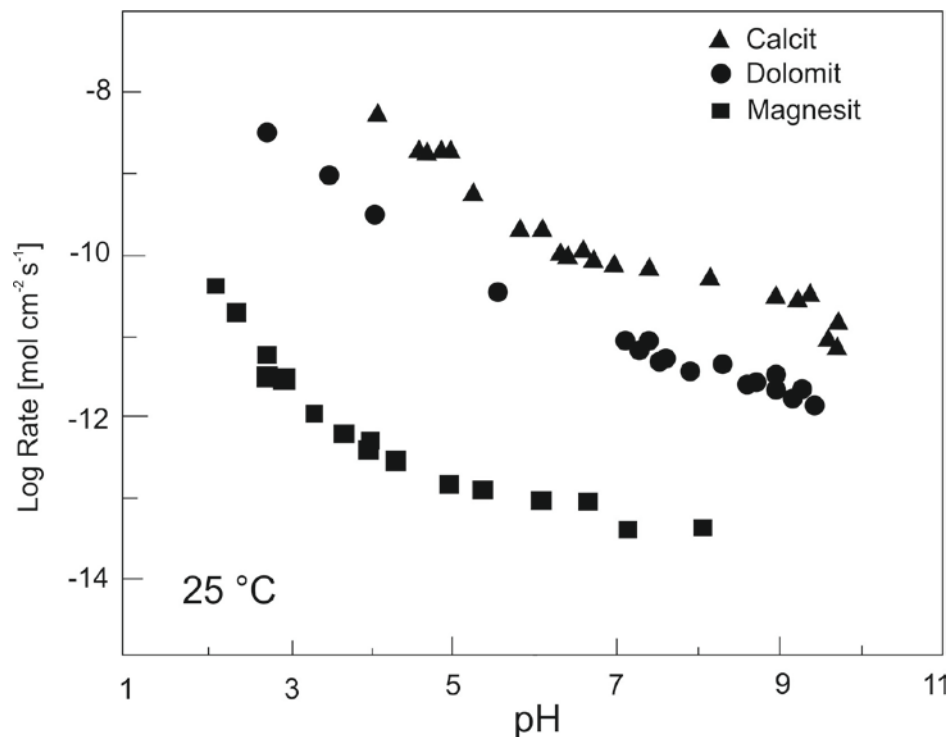


Abb. 5: Löslichkeitsraten verschiedener Karbonate in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25°C (nachgezeichnet nach Chou et al. 1989).

Um Minerale lösen zu können müssen die an der Oberfläche entstehenden Produkte (Ionen) im Lösungsmittel vom Reaktionsort entfernt werden, da sonst ohne einen Konzentrationsgradienten keine weitere Kapazität zur Lösung vorhanden ist. Da für die gesamte Lösungskinetik der langsamste Pro-

Einleitung

zess dieses Massentransfers von der festen in die flüssige Phase entscheidend ist, unterscheidet man allgemein zwischen transportbedingter Lösungskinetik (Transportgeschwindigkeit < Reaktionsgeschwindigkeit) oder reaktionsbedingter Lösungskinetik (Reaktionsgeschwindigkeit < Transportgeschwindigkeit), wobei auch Mischformen möglich sind. Für Calcit wird außerdem eine Grenzschicht unmittelbar an der Mineraloberfläche beschrieben, deren Lösungsinhalt nicht direkt von der Transportbewegung des umströmenden Wassers erfasst wird, sondern mit diesem in diffusivem Austausch steht und deren Dicke von der Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur abhängt (z.B. Plummer & Wigley 1976; Sjöberg & Rickard 1984).

Aufgrund der hohen Säurelöslichkeit ist die Kinetik der **Calcitlösung** in bewegtem Wasser bei niedrigen pH-Werten (etwa 4 – 5) transportbedingt und darüber reaktionsbedingt, bzw. gemischt kinetisch. Die genaue Lage dieses Übergangsbereichs ist temperaturabhängig (Abb. 6) und liegt bei tieferen Temperaturen höher, so dass die Gesamtreaktion stärker chemisch beeinflusst ist und bei höheren Temperaturen eher transportbedingt wird (Rickard & Sjöberg 1983; Sjöberg & Rickard 1984). Detaillierte Betrachtungen von Buhmann & Dreybrodt (1985a) und von Liu & Dreybrodt (1997) identifizieren darüber hinaus die langsame Konversion von gelöstem CO_2 zu H_2CO_3 und/oder den diffusiven Austausch von Ionen durch die Grenzschicht als mögliche ratenbestimmende Prozesse, so dass sie z.B. im turbulenten Wasserfluss bei geringerer Mächtigkeit der Grenzschicht bis zu 5 mal mehr Calcitlösung und -fällung beobachten.

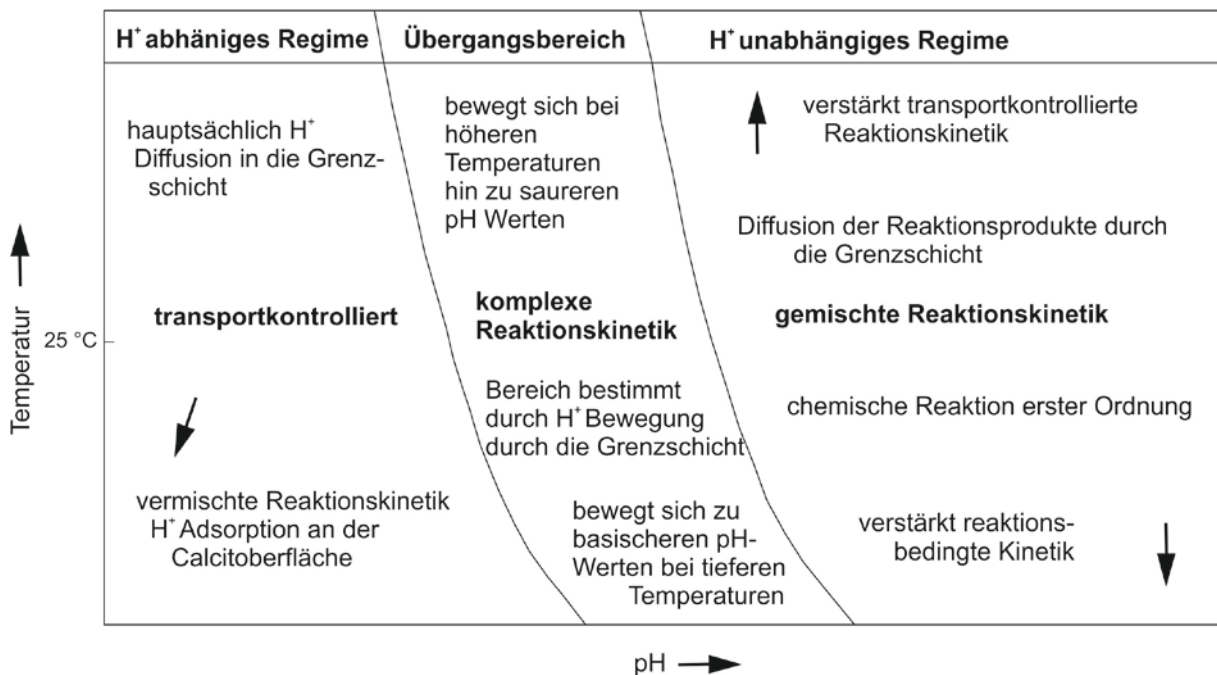


Abb. 6: Schematische Darstellung der Calcitlösungskinetik in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert (nachgezeichnet nach Sjöberg & Rickard 1984).

Nähert sich das gesamte System der Calcitsättigung an, wird die Reaktionsrate für natürlichen Calcit aufgrund von in Lösung befindlicher Fremdionen (z.B. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) deutlich herabgesetzt, so dass die Transportgeschwindigkeit irrelevant wird (Plummer & Wigley 1976). In diesem Bereich kann die Lösungsreaktion durch die starke Tendenz vieler zweiwertiger Kationen zur Sorption an den aktiven Kristallpositionen des Calcits fast zum Erliegen kommen (vergleiche Kapitel 1.3.3). Aufgrund des häufig hohen Anteils von Fremdionen in natürlichen Calciten sind alle zuvor beschriebenen Vorgänge somit streng genommen nur für reinen Calcit gültig, da natürliche Gesteine, wie Abbildung 7 zeigt,

experimentell deutlich abweichende Ergebnisse produzieren (Svensson & Dreybrodt 1992). Gegenätzlich zu diesem Trend wirkt sich der strukturelle Einbau größerer Mengen MgCO_3 auf die Calcitstabilität aus. Wie Abbildung 8 zeigt, sind Hoch-Mg-Calcite (mit bis zu 20 mol% MgCO_3), aufgrund der gestörten und instabileren Kristallstruktur deutlich besser löslich als reiner Calcit, dessen Lösungsminimum bei etwa 2 mol% MgCO_3 liegt (z.B. Tribble et al. 1995; Morse et al. 2007).

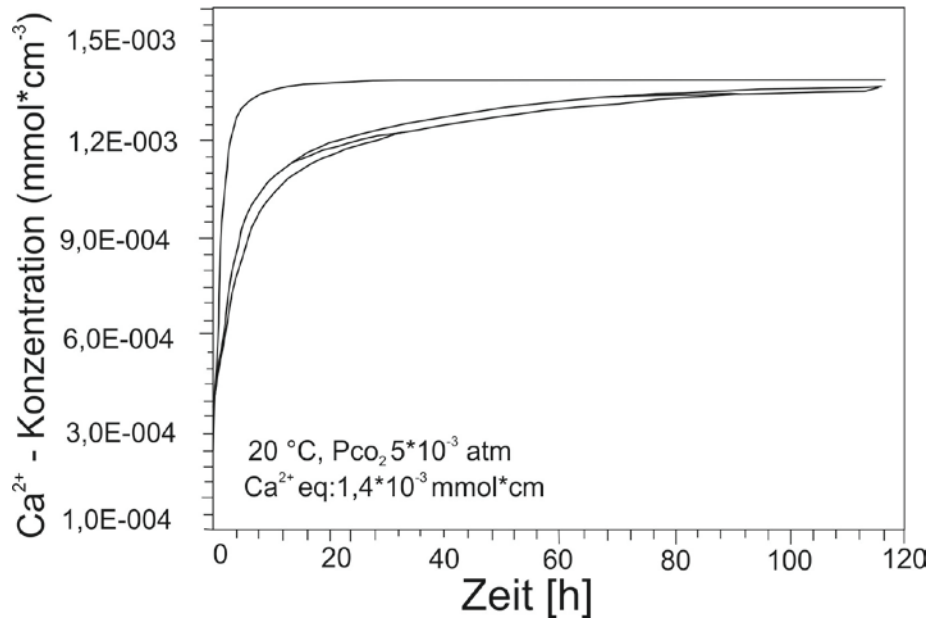


Abb. 7: Vergleich der Calcitlösung (Ca^{2+} Konzentration) eines reinen Calcits (obere Linie) mit drei natürlichen Proben (nachgezeichnet nach Svensson & Dreybrodt 1992).

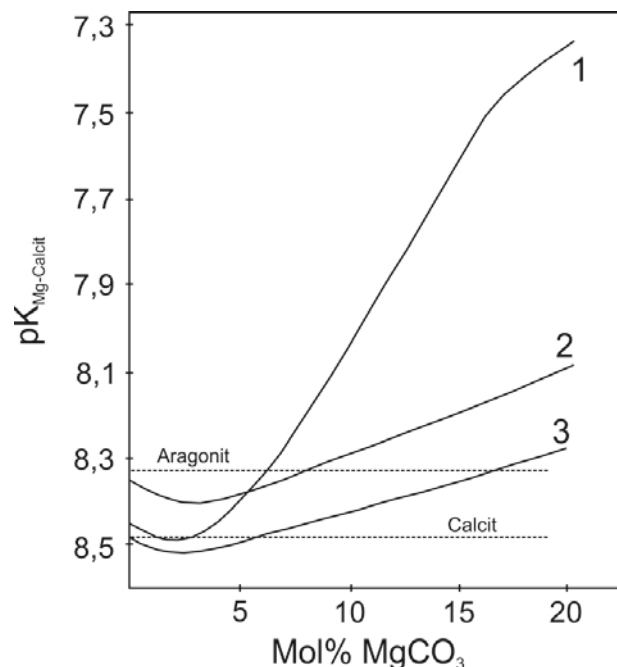


Abb. 8: Vergleich der Löslichkeit zweier biogener Calcite (1 + 2) und eines synthetischen Calcits (3) in Abhängigkeit des Gesamtgehaltes an MgCO_3 (nachgezeichnet nach Tribble et al. 1995).

Nach Sjöberg (1978) ist die Lösungsrate des Calcits direkt proportional zur seiner reaktiven Oberfläche und bereits in Lösung befindliche Ca^{2+} und untergeordnet Mg^{2+} Ionen reduzieren seine Löslichkeit im neutralen pH Bereich deutlich. Für Calcium erklärt sich dies durch den "common ion effect", der

Einleitung

durch die geänderte Sättigung der Lösung bewirkt, dass bereits in Lösung befindliche Ionen desselben Typs die Löslichkeit eines Minerals reduzieren. Mg^{2+} bewirkt im neutralen pH-Bereich vor allem in karbonatgepufferten Systemen eine starke Reduktion der Löslichkeit (Arvidson et al. 2006). Im sehr sauren pH-Bereich (< 3) sind diese Einflüsse nicht mehr nachweisbar, da entweder der Effekt im Gegensatz zur Säurelösung zu gering ist, oder die Sorption an der Mineraloberfläche aufgrund der dann positiven Ladung unterbunden wird (Sjöberg & Rickard 1985; Alkattan et al. 2002). Im Gegensatz dazu können größere Mengen von Fremdionen (z.B. Na^+ , K^+ , Cl^-) durch die gesteigerte Ionenstärke und damit verbundene reduzierte Aktivität von Ca^{2+} und HCO_3^- die Karbonatlösung begünstigen (z.B. Wolf et al. 1989; Gledhill & Morse 2006; Ruiz-Agudo et al. 2010).

Die Übertragung all dieser verschiedenen Einflussgrößen aus dem Labormaßstab in reale (Karst)Systeme ist nicht einfach, da sie sich vielfach überlagern und z.B. der Effekt von Fremdionen in geringer Konzentration höchstens eine Änderung der Lösungsrate von etwa 10 % erwarten lässt, was im geologischen Zeitrahmen unbedeutend oder schwer nachzuweisen ist (Buhmann & Dreybrodt 1987). Zusätzlich können sich aufgrund der wechselnden Hydrodynamik (laminarer oder turbulenter Grundwasserfluss) immer wieder wechselnde Bedingungen im Wasser/ Oberflächenverhältniss einstellen (Dreybrodt 1981) oder variable pH-Bedingungen und CO_2 Gehalte vorliegen (Sjöberg & Rickard 1983). Dass die berechneten Lösungsraten zusammenfassend im turbulenten Fließen eine Größenordnung höher sind als im laminaren Bereich könnte aber den häufig zu beobachteten Sprung in der hydraulischen Dynamik vieler Karstgrundwasserleiter erklären (Buhmann & Dreybrodt 1985b).

Die **Dolomitlösung** wird als zweistufiger Prozess beschrieben, bei dem im neutralen und basischen pH-Bereich zunächst die CaCO_3 -Anteile entsprechend des Calcits gelöst werden und anschließend der MgCO_3 -Anteil in Lösung geht (z.B. Busenberg & Plummer 1982; Herman & White 1985; Sherman & Barak 2000; Pokrovsky & Schott 2001). Im sauren Bereich löst sich Dolomit überwiegend kongruent während die Diskrepanz zwischen der Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Freisetzung im neutralen Bereich zu Reaktionsbeginn am deutlichsten ausgeprägt ist, so dass sich zunächst Ca/Mg Verhältnisse > 1 ergeben. Im weiteren Reaktionsverlauf gleicht sich das Verhältnis anschließend an. Nach einem zweijährigen Lösungsversuch mit Dolomitkristallen in einem für CO_2 offenen System messen Sherman & Barak (2000) ein Ca/Mg Verhältnis von 1/1. Da der zweite Reaktionsschritt viel langsamer abläuft bestimmt er die gesamte Reaktionskinetik des Dolomits, was bisher mit der schlechteren Hydratisierbarkeit des Magnesiums im Vergleich zu Calcium begründet wurde (z.B. Herman & White 1985). Neuste AFM-Studien zur Löslichkeit von Dolomitkristallen an Ätzgruben bestätigen diese Deutung nicht. Mikroskopisch beobachten Urosevic et al. (2012) keinen inkongruenten Vorgang, sondern eine Lösung unter paralleler Ausfällung Mg-reicher Phasen an der Mineraloberfläche, die den Ca^{2+} -Überschuss im Lösungsmittel bewirkt. Sie können diese Phase zwar nicht eindeutig identifizieren, vermuten aber die Ausfällung von Nesquehonit ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), und erklären die spätere Angleichung von Ca^{2+} und Mg^{2+} im Wasser durch die erneute Auflösung dieses Minerals.

Wie beim Calcit sind die Lösungsraten von Dolomit pH-abhängig und werden bei Werten > 8 deutlich geringer und zusätzlich durch bereits in Lösung befindliche Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- Ionen verlangsamt. Dieser Effekt ist im basischen Bereich bereits bei geringen Calciumkonzentrationen ($> 10^{-4,5} \text{ mol L}^{-1}$) wirksam, während er bei pH Werten unter 4 nahezu irrelevant ist (Pokrovsky & Schott 2001). Aufgrund des "common ion effects" macht sich dieser hemmende Einfluss entsprechend auch bei Karbonationen bemerkbar (Gautelier et al. 2007). Höhere Ca^{2+} -Konzentrationen im Wasser (z.B. im natürlichen System aus der Gipslösung) können außerdem zur Dedolomitisierung führen, also der

makroskopisch inkongruenten Dolomitlösung unter der Bildung sekundären Calcits. Im Gegensatz zum Calcit, bei dem eine 1:1 Proportionalität zwischen der H^+ -Aktivität und der Löslichkeit vorliegt, werden für Dolomit geringere Raten beschrieben, die bei 25°C zwischen 0,2 und 0,75 variieren (Gau-telier et al. 1999). Unter Laborbedingungen kommt es beim Dolomit nach Erreichen der Sättigung nicht zur Ausfällung (Rückreaktion), sondern zum Erliegen der gesamten Reaktion (Busenberg & Plummer 1982). In natürlichen Systemen wird die spärlich zu beobachtende rezente Dolomitbildung mit einer Begünstigung durch die bakterielle Sulfatreduktion erklärt, da vorhandenes Sulfat ansonsten mit Magnesium reagieren würde und so die Dolomitkristallisation verhindert (Warthmann et al. 2005; Wacey et al. 2007).

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Problemen der Vergleichbarkeit verschiedener Studien sind aufgrund der deutlich geringeren Anzahl experimenteller Arbeiten zur Lösung von Dolomit die Ergebnisse und Vorgänge mit größerer Unsicherheit behaftet als beim Calcit. Lüttge et al. (2003) untersuchten z.B. mikroskopisch die Dolomitlösung und sehen an präparierten Ätzgruben eine 10-mal höhere Lösungsrate als an den ungestörten Kristallflächen. Insgesamt ergeben sich aber im Vergleich zu dieser Studie aus den "älteren" publizierten Batch-Versuchen aufgrund der viel größeren reaktiven Oberfläche bis zu 100-mal höhere Raten der Dolomitlöslichkeit. Zusätzlich können vor allem weitere Unbekannte in der spezifischen Kristallchemie und -physik die Vergleichbarkeit der einzelnen Studien weiter erschweren, da z.B. schlecht geordnete Dolomite oder solche mit einem klaren Ca^{2+} Überschuss deutlich besser löslich sind als das stöchiometrische, geordnete Mineral (Morse & Arvidson 2002).

Tabelle 1: Publierte Massenwirkungskonstanten für die Lösung von Calcit (Dezimalstellen entsprechen den Originalquellen).

Versuchsaufbau / Sonstiges	T [°C]	CO ₂ Partial-druck	pK Calcit	Quelle
Kurzzeitige Batchversuche (< 25 h)	25	1 atm	8,37	Berner 1967
Neuberechnung älterer Versuchsreihen anhand thermodynamischer Werte	25	1 atm	8,4	Langmuir 1968
Neuberechnung älterer Versuchsreihen anhand thermodynamischer Werte	0 5 10 15 20 25	Unbekannt	8,34 8,345 8,355 8,37 8,385 8,4	Langmuir 1971
Neuberechnung älterer Versuchsreihen ohne Berücksichtigung der Komplexbildung	0 25 50	Unbekannt	8,35 8,42 8,635	Jacobson & Langmuir 1974
Neuberechnung älterer Versuchsreihen unter Berücksichtigung der Komplexe $CaCO_3^0 + CaHCO_3^+$	0 25 50	Unbekannt	8,39 8,47 8,7	
Auswertung eigener Rührversuche ohne Berücksichtigung der Komplexbildung	5 15 35 50	0,8 – 1,2 atm	8,355 8,375 8,51 8,63	
Auswertung eigener Rührversuche unter Berücksichtigung der Komplexe $CaCO_3^0 + CaHCO_3^+$	5 15 35 50	0,8 – 1,2 atm	8,394 8,42 8,578 8,7	

Einleitung

Tabelle 1: Fortsetzung

Versuchsaufbau / Sonstiges	T [°C]	CO ₂ Partial- druck	pK Calcit	Quelle
In zahlreichen Rührversuchen ermittelt; die drei genannten Werte entsprechen Minimum, Maximum und Mittelwert	0,1 25 89,7	1 atm 1 atm 0,3 atm	8,37 8,48 9,14	Plummer & Busenberg 1982
Serie von Wachstumsversuchen mit Calcitkristallen	25	< 0,01 atm	8,48	Inskeep & Bloom 1985
Durchschnittswert zahlreicher Rührversuche in verschieden hoch konzentrierten NaCl Lösungen	25	1 kPa	8,47	Wolf et al. 1989
Durchschnittswerte verschiedener Lösungsstudien des USGS	25	1 atm	8,47 8,3 8,61	Nordstrom et al. 1990
Batchversuche	25	1 atm	8,6	Arakaki & Mucci 1995
Rotating Disk Versuche mit natürlichen Kalksteinen mit variablen Dolomitanteilen	25	Unbekannt	8,2 8,35 8,76 8,72 8,88 8,89	Letterman 1995
Literaturzitate	0 5 10 15 20 25 30 50 70 90	1 atm	8,38 8,39 8,41 8,42 8,45 8,49 8,52 8,66 8,85 9,36	Ford & Williams 2007

Tabelle 2: Publierte Massenwirkungskonstanten für die Lösung von Dolomit (Dezimalstellen entsprechen den Originalquellen).

Versuchsaufbau / Sonstiges	T [°C]	CO ₂ Partialdruck	pK Dolomit	Quelle
Berechnet aus Grundwasserproben im Gleichgewicht mit Calcit und Dolomit	25	1 atm	16,7	Hsu 1963
Kurzzeitige Batchversuche (< 25 h)	25	1 atm	17	Berner 1967
Neuberechnung älterer Versuchsreihen anhand thermodynamischer Werte	25	Unbekannt	17	Langmuir 1971
	25		17,05	
	0		16,56	
	5		16,63	
	10		16,71	
	15		16,79	
	20		16,89	
Berechnet aus natürlichen Wasserproben im Gleichgewicht mit Calcit und Dolomit (nicht stöchiometrisch; Ca-Überschuss)	10	Unbekannt	16,49	
	25		16,85	
Durchschnittswerte verschiedener Lösungsstudien des USGS für geordneten bzw. ungeordneten Dolomit	25 25	1 atm	17,09 16,54	Nordstrom et al. 1990
Langzeitlösungsversuche (2 Jahre) mit Dolomitkristallen	25	1 atm	17,2	Sherman & Barak 2000
Berechnete Bildungsraten in rezenten organikreichen Sedimenten Westafrikas	Unbek.	Unbekannt	16,1 – 16,4	Moore et al. 2004
Literaturzitate	0	1 atm	16,56	Ford & Williams 2007
	5		16,63	
	10		16,71	
	15		16,49	
	20		16,89	
	25		17,00	
	30		17,90	
Rührversuche	80	Unbekannt	17,95	Gautelier et al. 2007

1.3.3 Der Einfluss anthropogen angereicherter Stoffe auf die Karbonatlösung und -fällung

Wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, können durch anthropogene Aktivitäten im urbanen und landwirtschaftlich geprägten Bereich eine Vielzahl von Stoffen in erhöhten Konzentrationen in das Grundwasser eingetragen werden und in Karstgebieten zu einer geänderten Lösungskinetik der verschiedenen Karbonate beitragen. Dazu zählen insbesondere Schwermetalle, Phosphat, Nitrat und organische Säuren. Da diese Stoffe einen eindeutigen Einfluss auf die Lösungskinetik von Calcit haben können, der sich in natürlichen Systemen aber nur schwer von den dominierenden Prozessen wie Änderung von CO₂ Gehalt, pH-Wert, Druck- oder Temperatur unterscheiden lässt, bzw. von diesen überlagert wird, stützen sich alle der im Folgenden erwähnten Quellen auf Laborexperimente.

Eine der ersten Arbeiten zum Einfluss von **Metallkationen** auf die Karbonatlösung stammt von Terjesen et al. (1961) und beschreibt den hemmenden Einfluss bereits geringer Konzentrationen von Sc, Pb, Cu, Au, Zn, Mn, Ni, Ba und Mg auf die Löslichkeit von Calcit. Salem et al. (1994) bestätigen dies für geringe Konzentrationen von Cobalt, Mangan, Kupfer und Nickel ($2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹; ca. 0,1 mg L⁻¹),

Einleitung

die die Lösungsfähigkeit von Calcitkristallen um 60 % (Co) bis 84 % (Ni) reduzieren. Sie erklären dies durch Adsorption an den reaktiven Positionen der Calcitoberfläche, nennen aber keine Details zu den vorherrschenden Sorptionsprozessen.

Da mit dem Begriff der Sorption (im weiteren Sinne) häufig alle möglichen Prozesse beschrieben werden, die zu einer Immobilisierung gelöster und partikulärer Stoffe durch eine Festphase beitragen können (z.B. Adsorption, Absorption, Ionenaustausch, Mineralfällung) beschäftigen sich zahlreiche experimentelle Arbeiten der letzten 30 Jahre mit der Klärung der genauen Prozesse an der Calcit-Wasser-Grenzfläche, wobei abhängig vom Metall spezifisch unterschiedliche Vorgänge beschrieben werden. Aufgrund der zweiwertig positiven Kationenladung und einem vergleichbaren Ionenradius zu Calcium haben viele der häufig untersuchten Metalle (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn und Co) eine starke Affinität zur Sorption an Calcit (und Aragonit), deren Verlauf häufig durch Langmuir-Isothermen gut abgebildet werden kann. Da Calcit somit vielfach erfolgreich zur Reinigung stark belasteter Abwässer genutzt wird und Metallkonzentrationen im Bereich bis zu mehreren 10er mg L⁻¹ zu über 90 % entfernt werden können (z.B. Aziz et al. 2008; Sdiri et al. 2012a, 2012b; Merrikhpour & Jalali 2012), geht es in vielen Arbeiten aber primär um die Sorptions- und Retentionsfähigkeit oder um detaillierte kristallographische Prozesse bei der Mineralausfällung. Der absolute Einfluss auf die Löslichkeit des Calcits wurde bisher nur untergeordnet untersucht.

Für Dolomit sind vergleichbare Studien erst in den letzten 10 - 15 Jahren verstärkt publiziert worden, da er zuvor nur selten zur Abwasserreinigung herangezogen wurde. Seither erfolgreich durchgeführte Anwendungen sind die Reinigung bzw. Entfernung verschiedenster Stoffe aus wässriger Lösung: Verschiedene radioaktive Actinoide (Brady et al. 1999), Farbstoffe aus der Textilindustrie (Walker et al. 2003), Kupfer (Walker et al. 2004), verschiedene Metalle aus Werftabwässern (Walker et al. 2005), Pentachlorphenol (Marouf et al. 2006), Blei und Cadmium (Kocaoba 2007), Kupfer und Blei (Pehlivan et al. 2009), Arsen (Salameh et al. 2010), Strontium und Barium (Ghaemi et al. 2011) und Chrom(VI) (Albadarin et al. 2012). Um die Sorptionseigenschaften zu verbessern und die Oberfläche zu vergrößern wird der Dolomit zuvor häufig thermisch behandelt und somit in CaCO₃, MgO und CO₂ aufgespalten. Da die ablaufenden Sorptionsmechanismen zu denen des Calcits vergleichbar und überwiegend auf die Calciumlagen des Dolomits zurückzuführen sind; werden sie im Folgenden anhand des deutlich häufiger untersuchten Calcits beschrieben.

Für alle zweiwertigen Metallkationen wird in der Regel ein zweistufiger Sorptionsprozess beobachtet, bei dem diese zunächst schnell hydratisiert werden und an Calcit adsorbieren. Anschließend kommt es abhängig vom speziellen Ionenradius und der Dehydratationsenthalpie entweder zur Rekristallisation als Mischkristall mit Calcit (z.B. Cd, Mn) oder zur Ausfällung als eigene Mineralphase auf der Oberfläche (z.B. Zn, Co, Ni). Die stark hydratisierten Metalle sind zum Großteil desorbierbar (> 80 %), während aus den Solid-Solutions wenig desorbiert werden kann (< 20 %) (Blanchard Jr. & Baer 1992). Grundsätzlich sorbieren alle Metalle bei höheren pH-Werten besser an Calcit (Abb. 9), während sich die maximal möglichen Mengen je nach Stoff unterscheiden (Zachara et al. 1991). Im Folgenden wird auf die relevanten Prozesse der einzelnen Metallkationen eingegangen.

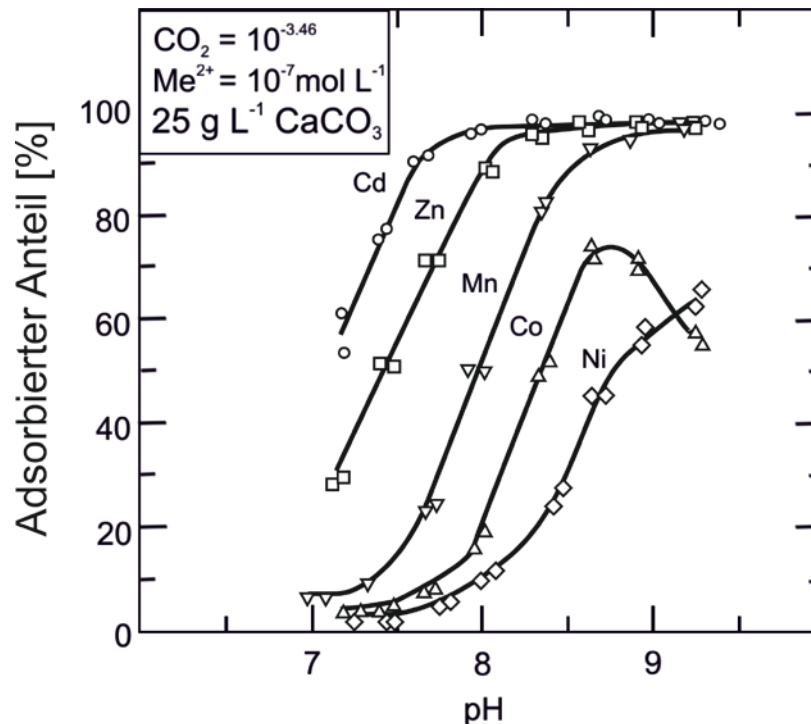


Abb. 9: Adsorbierter Anteil verschiedener Metalle abhängig vom pH-Wert an Calcit in einer Lösung im Gleichgewicht von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ - $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ (nachgezeichnet nach Zachara et al. 1991).

Für **Cadmium** beschreiben Davis et al. (1987) einen zweistufigen Sorptionsprozess, der mit einer schnellen und teilweise reversiblen Adsorption an der hydratisierten Calcitoberfläche innerhalb der ersten 0,5 - 24 h Reaktionszeit beginnt. Im weiteren Verlauf kommt es über Tage zur Diffusion ins Mineralinnere und zur Bildung von Mischkristallen aus CaCO_3 und CdCO_3 in neu gebildeten Oberflächenschichten. (Abb. 10) García-Sánchez & Álvarez-Ayuso (2002) erklären den schnellen Sorptionsprozess für Cd durch einen Kationenaustausch mit Ca^{2+} aufgrund des sehr ähnlichen Ionenradius von Calcium und Cadmium. Bei höheren Cd Konzentrationen ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, bzw. $0,6 - 1,2 \text{ mol Cd g}^{-1} \text{ CaCO}_3$) kann es oberflächlich zur Bildung von reinem Otavit (CdCO_3) kommen, der die Reaktionsfläche des Calcits blockiert (Papadopoulos & Rowell 1988), so dass sich dieser deutlich schlechter löst. Martin-Garin et al. (2003) berichten von bis zu 75 % langsameren Lösungsraten und Cubillas et al. (2005) von 1 – 2 Größenordnungen. Nach Schipek & Merkel (2012) sollen bereits sehr geringe Mengen Cd von $7,65 \cdot 10^{-6} \text{ mmol L}^{-1}$ ($< 0,001 \text{ mg L}^{-1}$) die Löslichkeit von Calcit um etwa 40 % reduzieren.

Mangan reagiert in wässriger Lösung ebenfalls schnell mit der Oberfläche von Calcitkristallen, wo es zunächst durch Ionenaustausch adsorbiert (Blanchard Jr. & Baer 1992) und anschließend Mischkristalle bildet ($\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$) oder als reiner Rhodochrosit (MnCO_3) ausfällt (Comans & Middelburg 1987). Der Mineralüberzug sorgt dafür, dass die Löslichkeit von Calcit bereits bei geringen Konzentration von $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ($8,98 \cdot 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$) gelöstem Mangan um etwa ein Drittel reduziert sein soll (Schipek & Merkel 2012) und bei $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (ca. $0,11 \text{ mg L}^{-1}$) und pH-Werten $> 8,5$ innerhalb von 24 h beinahe zum Erliegen kommt (Vinson et al. 2007). Vergleichbares gilt auch für die Kristallisation von Calcit, die durch höhere Mangankonzentrationen stark gehemmt wird (Dromgoole & Walter 1990a). In stark konzentrierten NaCl-Lösungen finden die Sorptionsprozesse deutlich langsamer statt und hohe Mg^{2+} -Konzentrationen, wie sie z.B. in Seewasser vorliegen, verhindern die

Einleitung

Kristallisation von MnCO_3 vollständig, wodurch die Gesamtsorption von Mn deutlich reduziert wird (Franklin & Morse 1983).

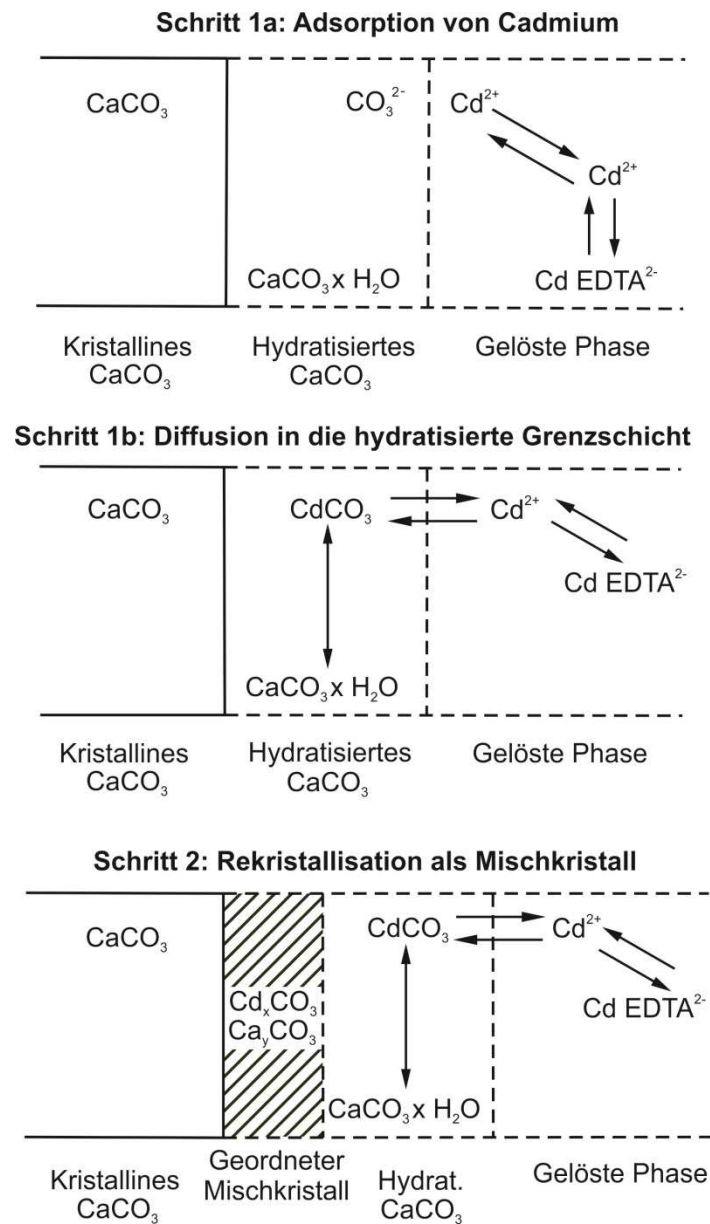


Abb. 10: Sorption von Cd^{2+} an Calcitkristallen und anschließende Rekristallisation als Mischkristall als Beispiel für mögliche Wechselwirkungen von Metallkationen an der Calcit-Wasser-Grenzfläche (nachgezeichnet nach Davis et al. 1987).

Auch **Zink** hat eine starke Affinität zur Sorption an Calcit und es zeigen sich makroskopisch vergleichbare Sorptionsvorgänge, bei denen es zu einem Übergang von schneller Adsorption zu langfristiger Fällung auf der Calcitoberfläche kommt (Comans & Middelburg 1987). Aufgrund der schlechteren Kompatibilität von Zn zur Calcitstruktur ergeben sich allerdings im Detail andere Vorgänge: Im ersten, schnellen Sorptionsvorgang werden maximal 10 % der oberflächlich zur Verfügung stehenden Positionen im Kristallgitter durch einen Kationenaustausch mit Zink besetzt (Zachara et al. 1989). Anschließend kommt es zwar zunächst ebenfalls zur Mischkristallbildung ($\text{Zn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$) (Papadopoulos & Rowell 1989), bei höheren Zinkkonzentrationen aber nicht zur Bildung von reinem Smithsonit (ZnCO_3). García-Sánchez & Álvarez-Ayuso (2002) wiesen per XPS-Analyse der Oberflächenstruktur

nach, dass vorhandene Mineralausfällung aus Hydrozincit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) bestehen, wie es bereits von Zachara et al. (1989) vermutet wurde, da dieser unter den atmosphärischen Rahmenbedingungen die stabilere Mineralphase ist. Aufgrund der durchschnittlichen Ionenabstände (Zn-O) und der Koordination im Kristallgitter bezweifeln Elzinga & Reeder (2002) diese Deutung und sehen für Zink an der Calcitoberfläche tetrahedrale Karbonat-Komplexe (Elzinga et al. 2006). Durch diese Bildungen wird die Calcitlöslichkeit angeblich nur wenig beeinflusst, während die Kristallisation gehemmt ist (Freij et al. 2005).

Da **Kupfer** wegen seines geringeren Ionenradius schlechter in die Calcitstruktur zu integrieren ist, kommt es bei der Sorption von Cu lediglich zur schnellen Adsorption aber auch über lange Zeiträume (2,5 Jahre) nicht zur Diffusion und Inkorporation ins Mineralinnere (Elzinga et al. 2006). Ob es zur Bildung oberflächlicher Mineralausfällungen kommt, hängt stark von den hydrochemischen Rahmenbedingungen und Sättigungszuständen ab. Papadopoulos & Rowell (1989) beschreiben schnelle Ausfällung an der Oberfläche als Hydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), wodurch die Oberflächensorption blockiert wird. Nach Elzinga & Reeder (2002) sind isomorphe Bildungen von CuCO_3 nicht bekannt, während sie im Widerspruch dazu von Sdiri et al. (2012a) beschrieben werden. Lee et al. (2005) sehen überhaupt keine Mineralausfällungen, da die reine Sorption kinetisch begünstigt ist. Kupfer wird bei basischen pH-Werten und erhöhten Konzentrationen organischer Säuren (z.B. Huminsäuren) etwas schlechter an Calcit sorbiert, da es verstärkt zur Bildung von Kupferorganischen Komplexen kommt (Lee et al. 2005). Insgesamt erscheint die Calcitlöslichkeit unter dem Einfluss von Kupferionen leicht reduziert (Papadopoulos & Rowell 1989) und die Kristallisation durch die Bildung von Kupferhydroxid- und Kupferkarbonatkomplexen gehemmt (Parsiegla & Katz 1999; 2000).

Auch **Blei** sorbiert in wässriger Lösung sehr schnell (< 10 min) und in großen Mengen an der Calcitoberfläche und fällt dort im weiteren Reaktionsverlauf überwiegend als Cerussit (PbCO_3) oder Hydrocerussit ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) aus (bei hohen pH-Werten > 12 sind PbO -Phasen und Plumbonacrit ($\text{Pb}_5\text{O}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$) thermodynamisch stabil) (Godelitsas et al. 2003; Sdiri et al. 2012a, 2012b). Der Anteil der Kopräzipitation an der Gesamtmenge des sorbierten Bleis ist zusätzlich pH-abhängig und z.B. für Bleikonzentrationen von $1 \mu\text{M}$ bei pH Werten von 7,3 und 9,4 höher als bei pH 8,2 (Rouff et al. 2005). Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Sorptionsvorgängen der anderen Metallkationen kommt es dabei während des gesamten Prozesses zur verstärkten Lösung des Calcits unter Freisetzung von Ca^{2+} . Godelitsas et al. (2003) vermuten zudem, dass es bei hohen Konzentrationen ($C(\text{Pb}) = 10 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$) parallel zur Adsorption von Pb auch zur Absorption und Bildung von Mischkristallen im Mineralinneren kommt, was Elzinga et al. (2006) verneinen. Ihrer Meinung nach bilden sich über lange Zeiträume auf der Mineraloberfläche trigonale oder quadratisch pyramidale Blei-Karbonat-Komplexe, was den Einbau in die Kristallstruktur des Calcits verhindert.

Für **Cobalt** beschreiben Kornicker et al. (1985) ebenfalls eine schnelle Adsorption (1 – 3 h) an der Calcitoberfläche, die nach längerer Reaktionszeit (> 500 min) in eine Kopräzipitation übergeht. Im Gegensatz zu Mn und Cd, die als reine Karbonate ausfallen, bildet sich aber auch bei theoretisch deutlicher Übersättigung kein reiner Sphärocobaltit (CoCO_3), sondern basisches Cobalt(II)-Karbonat ($2\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Barber et al. 1975) oder ein reines Hydroxid ($\text{Co}(\text{OH})_2$) (Zachara et al. 1991). In AFM (atomic force microscopy) Experimenten stellten Freij et al. (2004) fest, dass Cobalt somit sehr stark mit der Oberfläche von angeritzten Calcitkristallen reagiert und die detaillierten Kristallisations- und Lösungsvorgänge beeinflusst. Zwar lassen sich experimentell auch Mischkristalle erzeugen ($\text{Co}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$), diese weisen aber bei atmosphärischen Bedingungen (25°C , 1 atm) eine nicht ideale Mischbarkeit auf und enthalten maximal ca. 30 % Cobaltkationen (Katsikopoulos et al. 2008).

Einleitung

Das Verhalten von **Nickel** in Wechselwirkung mit Calcit ist bisher deutlich weniger untersucht worden als für die zuvor beschriebenen Metalle. Die ablaufenden Sorptionsprozesse sind zwar generell vergleichbar, scheinen aber deutlich langsamer abzulaufen. Aufgrund der sehr hohen Dehydrationsenthalpie kam es in einem 2-jährigen Versuch nur sehr untergeordnet zur Inkorporation von Ni in Calcitkristallen, so dass dieser Prozess in natürlichen Systemen erst über Jahrtausende zur echten Anreicherung führen kann (Hoffmann & Stipp 2001). Bei geringer Ionenstärke und einem pH-Wert von 8,4 beobachteten Green-Pedersen et al. (1997) für geringe Nickelkonzentrationen überhaupt keine Adsorption an Calcit. Lakshtanov & Stipp (2007) führten außerdem Kopräzipitationsversuche durch, bei denen sie die Bildung von echten Mischkristallen beobachteten, deren Ni-Anteil proportional von der Konzentration der wässrigen Lösung abhängig ist. Die Geschwindigkeit der Rekristallisation ist dabei ebenfalls langsamer als für Cadmium und Zink. Nach Zachara et al. (1991) könnte es alternativ zur Ausfällung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kommen.

Die Wechselwirkungen von **Eisen** und **Aluminium** mit der Oberfläche von Karbonatmineralen sind bisher nur sehr wenig untersucht worden, da diese beiden Elemente in der Regel als Oxide oder Hydroxide gefällt werden, wobei z.B. Calcit zur Erhöhung des pH-Wertes genutzt wird. Einzelne Arbeiten beschreiben zwar den Einfluss auf die Fällung dieser beiden Metalle aus sauren Bergbauwässern, allerdings nicht durch direkte Reaktionen mit den Calcitkristallen. Durch die Erhöhung des pH-Wertes durch Kalk fallen sie als Hydroxide aus und bilden Überzüge aus $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Cravotta III & Trahan 1999), die sich im durchströmten Medium nicht bzw. nur minimal auf die Karbonatlösung auswirken dürften. Bei Kopräzipitationsversuchen unter regulären atmosphärischen Bedingungen wird trotz Übersättigung nur ein geringer Prozentsatz von Eisen in Calcit mitgefällt ($< 0,4 \text{ mol\% FeCO}_3$) (Dromgoole & Walter 1990b) und sehr hohe Eisenkonzentrationen können die Kristallisation von Calcit stark reduzieren oder fast vollständig verhindern (Takasaki et al. 1994). Dies gilt sowohl für Fe^{2+} als auch für Fe^{3+} , da die Kationen entweder an den aktiven Kristallisationspositionen sorbieren können oder als Hydroxidüberzug das Wachstum behindern (Katz et al. 1993). In einer aktuellen Arbeit beschreiben Mettler et al. (2009) die Wechselwirkungen von Fe mit der Calcitoberfläche vergleichbar mit den zuvor beschriebenen zweiwertigen Kationen als einen zweistufigen Sorptions- und Präzipitationsvorgang.

Wie **organische Stoffe** die Löslichkeit von Calcit und sonstiger Karbonate unmittelbar beeinflussen hängt vor allem von ihrer Sorptionsneigung ab, so dass stark sorbierende Stoffe (z.B. Fettsäuren und Carboxyl-Polymere) die Löslichkeit von Calcit und Dolomit bei Temperaturen von 20°C bis 80°C deutlich hemmen, während die schwach oder nicht sorbierenden Stoffe praktisch keinen Einfluss haben (Abb. 11). Diese Reduktion der Löslichkeit ist ab pH-Werten oberhalb von 4,5 - 5 wirksam, da bei saureren pH-Werten viele der untersuchten organischen Verbindungen ungelöst vorliegen (Thomas et al. 1993). Für pH-Werte unter 4 beschreiben Compton & Sanders (1993) ebenfalls eine Reduktion der reinen Säurelösung durch Huminstoffe. Oelkers et al. (2011) stellen in einer aktuellen Arbeit das Gegenteil fest und beschreiben im pH Bereich von ca. 8 – 9 eine gesteigerte Löslichkeit von Calcit durch verschiedene organische Stoffe in Konzentrationen von $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, die besonders bei Citrat und EDTA sehr deutlich ist. Bei hohen Konzentrationen organischer Stoffe, z.B. in Seewasser, können diese die komplette Oberfläche von Calcitkristallen blockieren und somit die Reaktivität in der wässrigen Lösung bestimmen (Suess 1970). Bei gleichzeitigen Adsorptionsversuchen von Calcit mit Huminsäuren und Zink, Blei oder Kupfer zeigte sich, dass gesteigerte Gehalte verschiedene Auswirkungen auf die Sorption der Metallkationen haben: höhere Konzentrationen

begünstigen die Sorption von Cu und Pb an Calcit, während sie die von Zn reduzieren (Petrović et al. 1999).

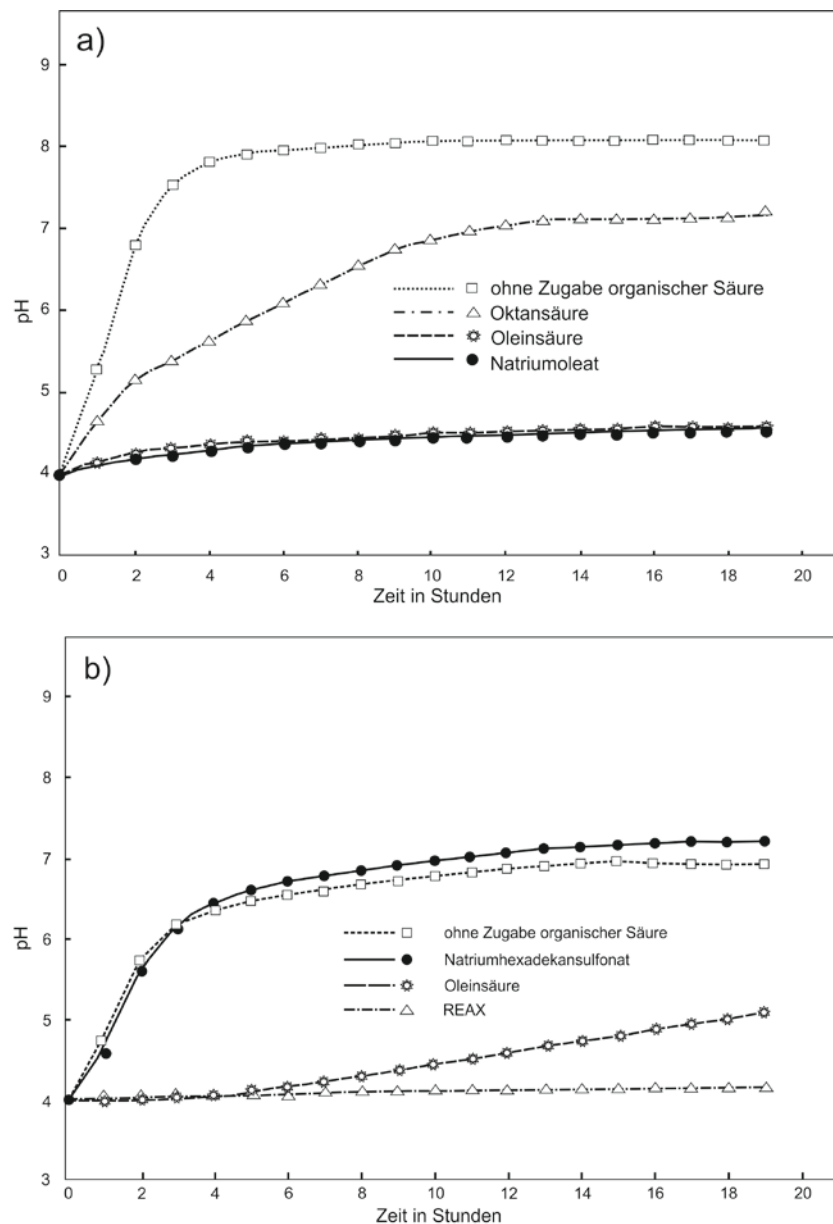


Abb. 11: Die Löslichkeit von Calcit (a) bzw. Dolomit (b) unter dem Einfluss verschiedener organischer Säuren in einer 0,1 M NaCl-Lösung bei 20°C (nachgezeichnet nach Thomas et al. 1993).

Harrison & Thyne (1992) modellierten aus theoretischen Werten, dass die Stabilität von Karbonaten in Wechselwirkung mit organischen Säureanionen zwischen 0 und 200°C bei verschiedenen pH-Werten reduziert sein sollte, da sich stabilere Calciumkomplexe bilden können.

Die Kristallisation von Calcit aus übersättigten Lösungen ist unter dem Einfluss hydrophober organischer Säuren deutlich reduziert und kommt bei Konzentrationen von 5 mg L⁻¹ fast vollständig zum Erliegen (Hoch et al. 1999). Vergleichbares gilt auch für Humin- und Fulvinsäuren, da deren Anionen stabile Ca-Komplexe eingehen und somit die Bildung von Calcit effektiv verhindern (Lebron & Suarez 1996; 1998). Dass Huminsäuren die Kristallisation von Calcit in Salzwasser hemmen, stellten auch Zuddas et al. (2003) fest, begründen dies aber wiederum mit der Adsorption an aktiven

Einleitung

Wachstumsplätzen und nicht mit der Komplexierung des gelösten Ca^{2+} . Für Alginat beschreiben Lakshtanov et al. (2011) eine starke Adsorption an Calcit und eine temporär deutlich reduzierte Kristallisationsrate, die sich wieder normalisiert, sobald das Alginat von weiteren Kristallschichten überwachsen wird. In einem umfassenden Review stellen Ganor et al. (2009) somit für einen Großteil der gelösten organischen Stoffe im Salz- und Süßwassermilieu eher einen hemmenden Einfluss auf die Karbonatlöslichkeit und -kristallisation fest, der überwiegend durch Sorption an den aktiven Kristallpositionen bedingt ist.

Auch **Phosphat** reduziert die Löslichkeit von Calcit sowohl bei neutralen pH-Werten (z.B. Sjöberg 1978; Svensson & Dreybrodt 1992) als auch im sauren Milieu (pH 1 – 3) (Alkattan et al. 2002) sehr deutlich und hemmt das Kristallwachstum durch die Adsorption an aktive Wachstumspositionen. Bereits geringe Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ Orthophosphat reduzieren die Kristallisationsrate von Calcit bei 25°C um 50 % (Reddy 1977; 1978). Lin & Singer (2006) stellen in einer aktuelleren Arbeit fest, dass die sorbierende Spezies $\text{CaHPO}_{4(\text{aq})}$ ist und dieser Effekt durch höhere Ca^{2+} -Konzentrationen und niedrigere pH-Werte verstärkt wird. **Sulfat** hat in geringen Konzentrationen bis zu $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ keinen deutlichen Einfluss auf die Kristallisation und das Wachstum von Calcit (Reddy & Nancollas 1976), während es in höheren Konzentrationen, z.B. in Meerwasser, ebenfalls als Inhibitor wirken kann (Zuddas & Mucci 1994) und die Lösungsrate herabsetzt (Sjöberg 1978). Zum Einfluss von **Nitrat** auf die Löslichkeit oder die Ausfällung von Karbonaten ist wenig bekannt. Da es aber kaum Tendenzen zeigt an Calcit zu sorbieren (Drew & Hötzl 1999), dürfte der Einfluss nicht sehr ausgeprägt sein. So erwähnen Lito et al. (2012) in einem Review zur Sorption anionischer Schadstoffe die Karbonatminerale nicht einmal als mögliche Sorptionsmittel zur Reduzierung von Nitratkonzentrationen und Visser (2009) konnte in einer experimentellen Diplomarbeit keinen direkten Einfluss von Nitrat auf die Travertinbildung erkennen.

2 Untersuchungsgebiete und Materialien

Zur Durchführung der Lösungsversuche der vorliegenden Arbeit (vgl. Kapitel 3) wurden an drei verschiedenen Lokalitäten Gesteins- und Wasserproben entnommen und im weiteren Verlauf genutzt. Die Auswahl der drei nachfolgend beschriebenen Arbeitsgebiete richtete sich dabei zunächst nach den jeweils typischen, großflächig anstehenden Karbonatgesteinen. Diese stellen in ihrem Verbreitungsgebiet alle einen wichtigen Grundwasserleiter dar, der durch anthropogene Aktivitäten beeinflusst sein kann. Dies sind:

- Liassischer Dolomit (Sefrou, Marokko)
- Mitteldevonischer Massenkalk (Wuppertal, Deutschland)
- Maastrichter Kreide (Maastricht, Niederlande)

Zusätzlich wurden bei der Auswahl bereits bestehende Vorarbeiten (Forschungsarbeiten, Kooperationen, gemeinsame Projekte) berücksichtigt, die eine unproblematischere Geländearbeit ermöglichen.

2.1 Regionale Geologie und Hydrogeologie

2.1.1 Regionale Geologie und Hydrogeologie von Sefrou, Marokko

Die **Geologie Marokkos** wird in der Regel in vier große Regionen unterteilt, die sich stratigraphisch und strukturell deutlich voneinander unterscheiden: den Anti Atlas, die Meseta Region, die Atlas Gebirgskette und das Rif Gebirge (Schlüter 2006). Der Anti Atlas, im Süden des Landes, besteht über einem teilweise aufgeschlossenem Präkambrischen Sockel überwiegend aus leicht verfalteten alt-paläozoischen Sedimentgesteinen und stellt einen Randbereich des westafrikanischen Kratons dar. In den Hochebenen der Meseta Region stehen überwiegend herzynisch verfaltete paläozoische Gesteine an. Teilweise werden diese diskordant von tektonisch unbeanspruchten Sedimenten des Meso- und Känozoikums überdeckt, die fast horizontal lagern (Hoepffner et al. 2005). Die Meseta wird im zentralen Marokko durch den Faltengürtel des Mittleren Atlas in einen westlichen (Marokkanische Meseta) und einen östlichen Teil (Oran Meseta) getrennt. Das marokkanische Atlssystem ist Teil einer Gebirgskette, die sich von Agadir an der Atlantikküste bis ins östliche Tunesien fortsetzt, und intern in den Hohen und den Mittleren Atlas unterteilt wird. In diesen Gebirgszügen sind die mesozoischen Sedimentgesteine deutlich mächtiger und stark gefaltet. Nur im geringen Ausmaß tritt das paläozoische (teils präkambrische) Grundgebirge zutage, besonders in der Region südlich von Marrakesch (Piqué 2001). Hier liegt auch der mit 4167 m höchste Gipfel des Landes, der „Djebel Toubkal“. Das küstennahe Rif Gebirge im Norden des Landes setzt sich östlich im algerischen Tell fort und bildet mit diesem einen Teil der alpidischen Gebirgskette in dem sich typischerweise komplexe Deckenstrukturen und Überschiebungsbahnen befinden. Die beiden Gebirgszüge sind insbesondere

Untersuchungsgebiete und Materialien

mit den Betischen Kordillern im Süden Spaniens vergleichbar. Beim nordwestafrikanischen Atlas-system (inklusive Rif und Tell) handelt es sich um das einzige phanerozoische Faltengebirge Afrikas, sowie um die einzige Hochgebirgsregion neben den Südafrikanischen Küstengebirgen (Petters 1991).

Das **Untersuchungs- bzw. Probenahmegebiet** der vorliegenden Arbeit befindet sich in der Ortschaft Sefrou (Abb. 12), deren Einwohnerzahl in den letzten 30 Jahren sehr stark gestiegen ist und aktuell etwa 70.000 beträgt. Sie befindet sich ca. 30 km südöstlich von Fès, am Fuße des Mittleren Atlas, der sich im östlichen Marokko in SW-NE-Richtung vom Zentralen Hohen Atlas zum südlichen Mittelmeer erstreckt. Mit einer Durchschnittshöhe von etwa 2000 m, und einem höchsten Punkt von 3356 m (Jbel Bou Naceur), überragt er die umgebenden Mesetas um etwa 800 m. Der Mittlere Atlas unterteilt sich im nördlichen Teil entlang der mit 40° - 50° streichenden „Nördlichen Mittleren Atlas Störung“ in zwei deutlich unterscheidbare Strukturelemente, den Mittleren Atlas „Causse“ im Nordwesten (causse (frz.) = großflächige Kalkebenen, auch „Tabular Middle Atlas“) und den gefalteten Mittleren Atlas im Südosten. Das größte tektonisches Element im Bereich der Karbonatplattformen ist die mit ca. 20° in SW-NE-Richtung streichende „Tizi –n´Trettène“-Störung, an der im Quartär ausgeprägte sinistrale Bewegungen stattgefunden haben. Sie erstreckt sich im zentralen Bereich dieser Region mindestens bis in den Bereich der Ortschaft Sefrou hinein und ist Teil der „Trans-Alboranen“-Störungszone, die sich über eine Länge von etwa 1500 km von Südspanien durch ganz Marokko hindurch verfolgen lässt (Jacobshagen 1992). Die flachen Bereiche des Mittleren Atlas bestehen fast ausschließlich aus jurassischen Karbonaten des Lias, die annähernd horizontal lagern und entlang kleinerer SW-NE streichender Brüche in einzelne Blöcke unterteilt werden. Sie bilden dabei ein ca. 1500 m hoch gelegenes Plateau und tauchen im Westen langsam unter das Rif Gebirge bzw. wie bei der Ortschaft Sefrou unter die lakustrinen Kalke und klastischen Sedimente des Saiss Beckens ab (Herbig 1988).

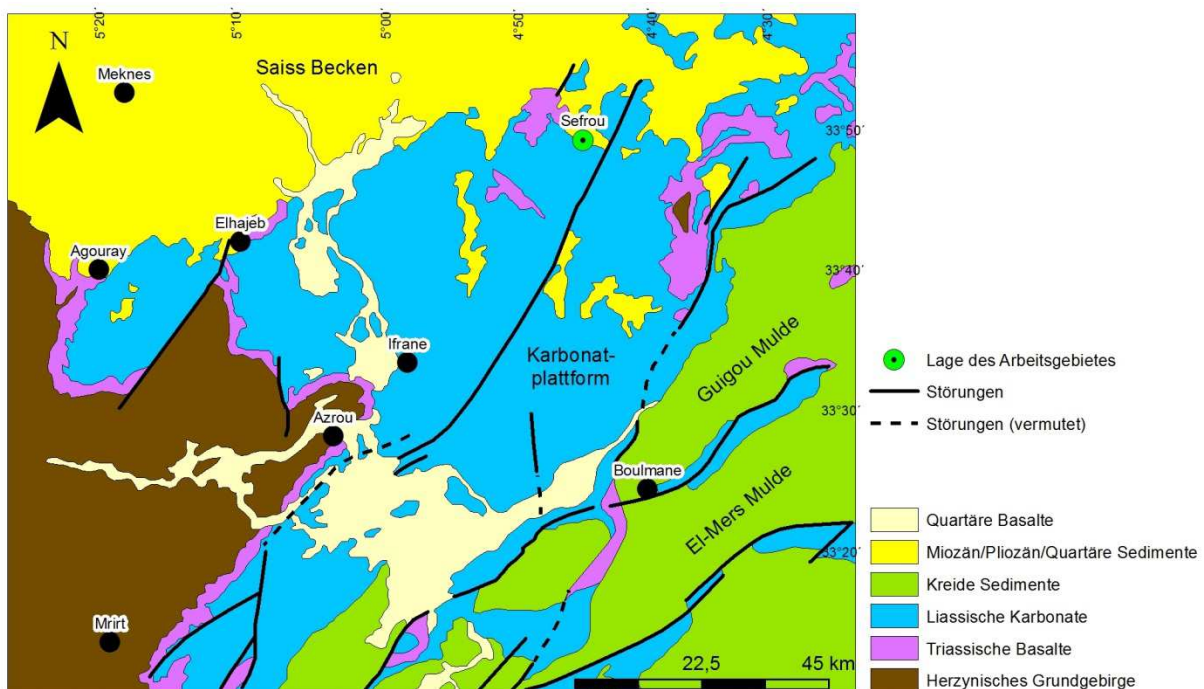


Abb. 12: Vereinfachte geologische Karte der Region um Sefrou (Marokko) am Fuße des Mittleren Atlas (nachgezeichnet nach Hamidi et al. 1997).

Wie weite Teile des gefalteten Mittleren Atlas bestehen die anstehenden und beprobten Gesteine aus massiven Dolomiten des Unteren bis Mittleren Lias, die in einer weitläufigen Karbonatplattform abgelagert wurden (Du Dresnay 1988). Sie stehen in drei verschiedenen Fazies an und lagern diskordant über einem bereits gebrochenen Untergrund, dessen Tektonik somit zu einem früheren Zeitpunkt stattgefunden hat (Laville et al. 2004). Im Gebiet von Sefrou haben sie eine Mächtigkeit von etwa 50 – 100 m; eine genaue Beschreibung ihrer Lithologie findet sich in Kapitel 2.2.1. Das nördlich angrenzende Saiss Becken ist ein Vorlandbecken des Rif Gebirges, welches sich auf einer Fläche von ca. 100 x 30 km in ONO'-Richtung zwischen dem Rif und dem Mittleren Atlas befindet. Es ist Teil eines Flachland- und Beckenbereiches, der sich von Fès in westlicher Richtung im Gharb-Becken bis zur Atlantikküste fortsetzt und in nordöstlicher Richtung im Taza-Guerzif-Becken jenseits des Mittleren Atlas. Bei dieser „Rif-Straße“ (Rifian Corridor) handelte es sich im Miozän um eine der letzten Meeresverbindung zwischen dem Atlantik und dem Mittelmeer. Das Saiss-Becken besteht seit etwa 7,8 Ma (Tortonium), die mittlere Meerestiefe betrug zwischen 30 und 100 m. Über den marinen Sedimentgesteinen stehen im Saiss Becken überwiegend lakustrine Mergel, Kalke und Konglomerate an; die gesamte Beckenfüllung ist maximal 1200 m mächtig (Barbieri & Ori 2000; Bargach et al. 2004).

Die **regionale Hydrogeologie** von Sefrou wird durch die im Süden anstehenden verkarsteten Liassischen Dolomite des Mittleren Atlas geprägt, die nach Norden hin von jüngeren Sedimenten des Saiss Beckens überdeckt werden. Die Dolomite haben im Mittleren Atlas eine Mächtigkeit von bis zu 300 m, bilden für den Atlas typische Grundwasserleiter und stehen auf etwa 10 % Marokkos außerhalb der Sahara an (ca. 30.000 km²). Obwohl der Lias auch in dieser Region einen sehr ergiebigen Karstgrundwasserleiter darstellt, sind großräumige und deutliche Verkarstungserscheinungen wie Höhlensysteme aufgrund der sehr geringen primären Porosität kaum vorhanden und es ergibt sich im gesamten Mittleren Atlas ein eher langsames Grundwasserfließen (Amraoui 2005). Durch das Stadtgebiet von Sefrou fließt der „Oued Aggai“, der sich tief in das anstehende Gestein eingeschnitten hat. Oberhalb der Altstadt bildet er an einer Querstörung, die von Sefrou in nördlicher Richtung verläuft, einen kleinen Wasserfall aus, an dem eine der Wasserproben entnommen wurde (vgl. Kapitel 2.3 und 3.2.1). An diesem Wasserfall kommt es seit dem Pliozän zur Travertinausfällung, was typisch für die Fließgewässer der näheren Umgebung ist (Gourari et al. 2000; Gourari 2001).

Die Region entwässert über zahlreiche Flüsse, die aus dem Mittleren Atlas kommen und das Saiss Becken in nördlicher Richtung durchfließen. Aufgrund der verkarsteten Karbonate im Einzugsgebiet und den relativ hohen Niederschlägen im Gebirge führen die meisten dieser Flüsse auch in den eigentlich trockenen Sommermonaten Wasser. Der größte Vorfluter der Region ist der Sebou, dessen Einzugsgebiet sich fast über das gesamte nördliche Marokko erstreckt (Fogg 1931) und somit Teile des Mittleren Atlas, des Saiss Beckens und des Prärifs beinhaltet. In der insgesamt semi-ariden Region gibt es einen mittleren Jahresniederschlag von 524 mm, der überwiegend von Dezember bis März fällt, während es in den Sommermonaten Juli und August quasi keinen Niederschlag gibt. Mit realen Evapotranspirationsraten im Bereich von 400 mm a⁻¹ stehen jährlich maximal 20 % dieser Menge überhaupt für den Oberflächenabfluss oder die Grundwasserneubildung zur Verfügung (Benaabidate 2000).

Der Mittlere Atlas gehört neben dem küstennahen Rif-Gebirge zu den niederschlagsreichsten Regionen Marokkos. Die mittleren Jahresniederschläge steigen mit topographischer Höhe von durch-

Untersuchungsgebiete und Materialien

schnittlich 500 – 600 mm im Flachland auf über 1000 mm im Hochgebirge, wo auch der Infiltrationsanteil mit bis zu 20 – 30 % am größten ist. Sefrou hat einen durchschnittlichen Niederschlag von 659 mm a^{-1} bei einer Durchschnittstemperatur von 16°C (Gourari 2001). Die nächstgelegene Klimastation Imouzzer (zwischen Sefrou und Ifrane) zeigt ähnliche Werte von ca. 630 mm (Amraoui 2005), während das Klima etwa 30 km südlich (Dayet Afourgagh) bereits gebirgig sub-humid geprägt ist. Die Verteilung der bis zu 1100 mm Jahresniederschlag unterliegt wiederum einer starken Saisonalität und es kam auch hier im Laufe der letzten Jahre zu verstärkten Trockenheiten (Detriche et al. 2008). Bei Ifrane, ca. 50 km südwestlich von Sefrou, auf etwa 1600 m über NN herrscht gemäßigttes Klima mit einem mittleren Jahresniederschlag von 1122 mm und einer Durchschnittstemperatur von $10,9^\circ\text{C}$ (Dekayir & El-Maataoui 2001).

Für den Liassichen Hauptgrundwasserleiter, der insgesamt etwa 4000 km^2 einnimmt, ergibt sich am Fuße des Mittleren Atlas ein hydraulischer Übergang von freien Verhältnissen im Gebirge zu gespannten unterhalb der jüngeren Deckschichten. Der Dolomit senkt sich unterhalb des Saiss Beckens durch einige Abschiebungen begleitet überwiegend kontinuierlich ab, so dass sich seine Basis am Nordrand bereits auf einer Tiefe von bis zu 1000 m befindet und es teils zu artesischen Verhältnissen kommt (Essahlaoui et al. 2000). Bei einem hydraulischen Gradienten von etwa 2 % ergeben sich Transmissivitäten im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, die zu 80 % zwischen 10^{-4} und $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen. Die entsprechenden k_f -Werte schwanken zwischen 10^{-7} und 10^{-3} m s^{-1} , mit einem Schwerpunkt im Bereich von 10^{-4} m s^{-1} (Amraoui 2005). Aufgrund der gesteigerten Entnahmeraten der letzten Jahre und deutlichen Niederschlagsdefiziten seit den 80er Jahren des 20. Jhds. kommt es zu einer Übernutzung und stark fallenden Grundwasserständen innerhalb des Dolomits, deren Ausmaß bereits um die Jahrtausendwende ca. $1,5$ bis 3 m a^{-1} betragen hat und sich danach unvermindert fortsetzte (Amraoui et al. 2005; Benaabidate & Fryar 2010). Im Saiss Becken findet sich zusätzlich ein weiterer phreatischer Grundwasserleiter in den jüngsten Deckschichten (Pliozän – Quartär) (Benaabidate 2000).

Die natürliche **Hydrochemie** der Karstwässer wird entsprechend der Geologie durch Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- geprägt und ist als gut zu bezeichnen. 90 % der Grundwasserproben einer Probenahmekampagne im Jahre 2002 hatten eine recht geringe spezifische elektrische Leitfähigkeit im Bereich von 500 – $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ und einen zugehörigen Lösungsinhalt von ca. $0,5 \text{ g L}^{-1}$ TDS (Amraoui 2005). In der Regel liegt das Ca/Mg-Verhältnis knapp unter 1 und die Wässer stehen mit Calcit und Dolomit im Gleichgewicht bzw. sind leicht übersättigt. Wo Travertine gebildet werden ist dieses Verhältnis deutlich geringer und es entwickeln sich stärker Mg^{2+} - HCO_3^- -dominierte Wässer (Gourari 2001). Teils hohe Sulfatkonzentrationen (bis zu 30 %) ergeben sich durch Interaktion mit der unterlagernden Trias und einer dort stattfindenden Gipslösung. Im Saiss Becken gibt es einige Thermalquellen mit Temperaturen über 50°C , die teilweise eine deutlich höhere Leitfähigkeit haben ($> 3000 \mu\text{S cm}^{-1}$) und hohe Na^+ und Cl^- Gehalte aus der Lösung von Halit aufweisen (Benaabidate 2000). Aufgrund von Isotopenuntersuchungen vermuten Benaabidate & Fryar (2010) die Grundwasserneubildung im Mittleren Atlas in Höhenlagen zwischen 600 und 1300 m über NN, aus der Infiltration von Niederschlagswässern ohne vorherige Evaporationsprozesse.

Bereits in den Jahren 1989 bis 1994 ließen sich im Abstrom von Sefrou erhöhte Nitrat- und Phosphatkonzentrationen nachweisen, die allerdings geringer waren als heute. Auch eine deutliche bakteriologische Belastung war bereits messbar, da damals wie heute die städtischen Abwässer ungeklärt in den Aggai eingeleitet wurden und werden (Gourari et al. 2000; Gourari 2001). Mit dem weiteren Wachstum der Stadt wird dieses Problem voraussichtlich nicht kleiner werden. Auch Wasser und Sedimente weiterer Bäche der Region und des deutlich größeren Flusses Sebou sind besonders im

Abstrom größerer Städte wie Fès durch diverse Schwermetalle, Organika, Stickstoffverbindungen und reduzierte Sauerstoffgehalte belastet. Hauptverursacher sind neben der Landwirtschaft vor allem die Leder- und Metallindustrie sowie der Abstrom von Haldenwasser (Khamar et al. 2000; Azzaoui et al. 2002; Koukal et al. 2004; Saddiki et al. 2010; Derwich et al. 2011).

Zusammenfassend ergibt sich für die Region somit seit Jahrzehnten ein steigender Nutzungsdruck auf die zur Verfügung stehenden Wasserreserven, der in den letzten Jahren besonders durch häufigere Trockenphasen und nachlassende Niederschläge, sowie durch gesteigerte Entnahmeraten und Schadstoffeinträge verstärkt wird (z.B. Benaabidate 2000; Amraoui 2005).

2.1.2 Regionale Geologie und Hydrogeologie von Wuppertal, Deutschland

Die **regionale Geologie** des westlichsten deutschen Bundeslandes Nordrhein-Westfalen wird maßgeblich von drei geologischen Großstrukturen geprägt. Weite Teile werden vom SW-NO (Herzynisch) streichenden Rheinischen Schiefergebirge dominiert und es stehen überwiegend Devonische Sedimentgesteine des Rhenoherynikums an, die während der asturischen Phase der variszischen Orogenese verfaltet und geschiefert wurden (Abb. 13). Nördlich daran schließen sich das Ruhrgebiet, das aus Karbonischen Gesteinen einer variszischen Randsenke entstanden ist, und das Münstersche Kreidebecken an. Im Nordwesten des Landes ist im Tertiär etwa keilförmig die Niederrheinische Bucht in das Rheinische Schiefergebirge eingebrochen, die überwiegend aus flachmarinen Sanden und terrestrischen Lockersedimenten aufgebaut wird und mächtige Braunkohleflöze enthält (Henningsen & Katzung 2002).

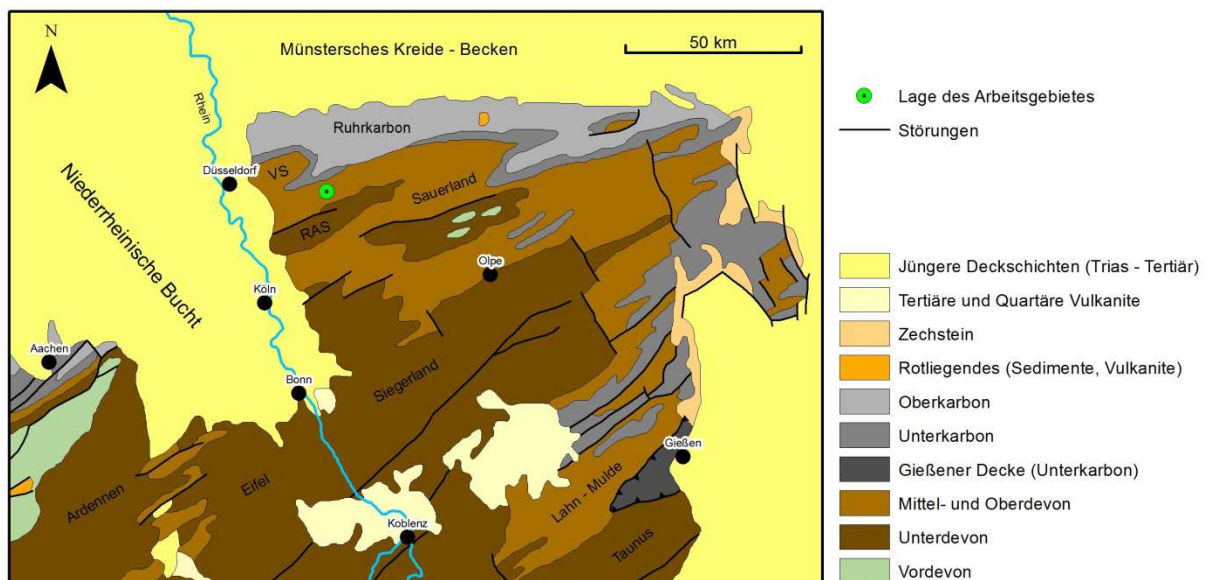


Abb. 13: Vereinfachte geologische Karte des nördlichen Rheinischen Schiefergebirges mit Lage des Arbeitsgebietes (nachgezeichnet nach Henningsen & Katzung 2002).

Das weit verbreitete Unterdevon wird fast ausschließlich aus feinkörnigen klastischen Sedimenten (Tonstein, Schluffstein, Sandstein und deren Wechselfolgen) aufgebaut und ist im Süden des Landes, neben der ausgeprägten Auffaltung, häufig stark geschiefert. Ab dem Mitteldevon verstärkte sich die fazielle Differenziation der Sedimentationsräume und es kam flachmarin zu verstärkter Karbonat-sedimentation und ausgeprägtem Riffwachstum. Lokal maximale Mächtigkeiten der Riffkarbonate

von 500 – 1000 m sprechen für ein zunächst gleichmäßiges und langsames Absinken (Hesemann 1975). Spätestens im unteren Oberdevon (Adorf-Stufe) konnten die Riffe die dann schnellere Meerestransgression nicht mehr ausgleichen und versanken, worauf sich eine tiefer marine Stillwasserfazies ausbildete (Richter 1996). Die variszische Orogenese erreichte ihren Höhepunkt an der Wende Unter-/Oberkarbon (Namur – Westfal) und schritt im Rhenoheryzynikum von Süden nach Norden fort, so dass heute im nördlichen Bereich quasi keine Schieferung zu finden und auch die Deformation des Faltenbaues deutlich schwächer ausgeprägt ist (Walter 1995; Henningsen & Katzung 2002).

Die **Gesteinsprobenahme** für die vorliegende Arbeit wurde im Bergischen Land nahe der Stadt Wuppertal (Abb. 13) im temporär stillgelegten Steinbruch Dornap durchgeführt. Der anstehende Mittel- bis Oberdevonische Massenkalk (auch Schwelmer Kalk) wird in der Region von der Rheinkalk GmbH als Baustoff und Brandkalk abgebaut; eine detaillierte Beschreibung seiner faziellen Ausbildung und Lithologie findet sich in Kapitel 2.2.2. Insgesamt erstreckt sich der Massenkalkzug hier mit einer Mächtigkeit von 350 m auf einer Fläche von etwa 7,5 x 2 km und fällt bei einem herzynischen Streichen mit durchschnittlich 30 – 35° nach Nordosten ein. Im Steinbruch Dornap gibt es drei Hauptkluftrichtungen (60 – 70°, 170°, 210°) und die Klüfte fallen sehr steil oder fast saiger in Richtung Südwesten ein. Da sie allerdings sehr glattwandig und überwiegend geschlossen sind, erlauben sie keinen aktuellen Grundwasserfluss (Gotthardt 1962; Vogler 1977). Gebildet wurden die massiven Riffkalke überwiegend im oberen Mitteldevon (Givet), teilweise setzte sich ihr Aufbau, wie auch im Raum Dornap, bis ins untere Oberdevon fort (Adorf-Stufe). Da ihr Wachstum sich im Flachwasserbereich um bestehende Hochflächen herum verteilte, lassen sich die verschiedenen Massenkalkzüge auf geologischen Karten gut umlaufend um diese verfolgen und treten z.B. im Sauerland an zahlreichen weiteren Positionen zutage (Grabert 1980).

Die **regionale Hydrogeologie** wird besonders durch die zuvor beschriebenen Massenkalke geprägt, die vielfach stark verkarstet sind (Höhlenbildung im Sauerland; z.B. Balver Höhle, Attahöhle) und somit lokal einen effektiven Grundwasserfluss ermöglichen. Nach BGR (2014) liegt die mittlere Gesamtdurchlässigkeit im Bereich von etwa 10^{-4} bis 10^{-3} m s^{-1} . Köhler (1990) differenzierte in seiner Arbeit vier verschiedene Faziestypen innerhalb des Massenkalkes (vgl. Kapitel 2.2.2) und ermittelte etwas geringere Durchlässigkeiten, die für den gesamten Kalkzug bei ca. $1,5 – 2 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ liegen. Wegen der relativ großen Entfernungen zueinander stehen die einzelnen Vorkommen nicht in hydraulischem Kontakt, sondern stellen kleinräumig isolierte Grundwassersysteme dar. Aufgrund des geringen primären Porenraums von 0,7 – 2,8 % und einem wenig höheren effektiven von 1,0 – 2,9 %, sowie k_f -Werten der Matrix von $3,6 \cdot 10^{-16} – 2,3 \cdot 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$ stellen die Massenkalke in unverkarsteten Zustand keinen Grundwasserleiter dar. Zusätzlich sind wegen des intensiven Kalkabbaus in der Region die tatsächlichen Grundwasserverhältnisse bereits seit den 60er Jahren des 20. Jhds. deutlich gestört (Kohlhaas 1972; Köhler 1990). Das Alter und die Genese der Verkarstung sind nicht eindeutig bekannt, da sich aber teils Oligozäne bis Pliozäne Meeressande in alten Karstformen finden, setzte die Hochphase vermutlich im frühen Tertiär ein und sich im Grundwasserraum bis heute fort. Zu den aktuell zu beobachtenden, oberflächlichen Karstformen gehören Trockentäler, Erdfälle, Dolinen und Ponore, in denen kleinere Gerinne fast vollständig verschwinden. Bei größeren Gewässern bleibt in der Regel, mit Ausnahme von Trockenzeiten, ein oberflächlicher Abflussanteil bestehen (Kohlhaas 1972; Richter 1996). Die umgebenden klastischen Sedimente sind nur sehr schlecht wasser-durchlässig und können lediglich in oberflächennahen Verwitterungsdecken geringe Mengen von

Grundwasser transportieren. Die Region entwässert im Endeffekt über die beiden größten Vorfluter Wupper und Düsseldorf in den Rhein (Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen 1979).

Die **Hydrochemie** der natürlichen Grundwässer der Region ist bisher nur wenig untersucht worden. Einzelne Studien in einem vergleichbaren Karstgrundwasserleiter im Warsteiner Massenkalk zeigen relativ gering mineralisierte Wässer mit einem TDS von $< 520 \text{ mg L}^{-1}$ und spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten im Bereich von $150 - 500 \mu\text{S cm}^{-1}$. Die klar dominierenden Ionen sind Ca^{2+} und HCO_3^- mit untergeordneten Mg^{2+} und SO_4^{2-} Anteilen. Wo in stark verkarsteten Bereichen ein schneller Eintrag von Oberflächenwasser möglich ist, finden sich häufig erhöhte Nitratkonzentrationen bis zu 150 mg L^{-1} aufgrund eines Eintrages von Düngemitteln aus der Landwirtschaft (Busch & Ewald 2000). Eine großräumige deutschlandweite Betrachtung der geogenen Grundwasserbeschaffenheit des BGR (2014), die online frei einsehbar ist, gibt für die Mitteldevonischen Massenkalk der Region typische Werte aller untersuchten Grundwasserproben an (90 % Perzentile), die in Tabelle 3 dargestellt sind. Bis auf Eisen sind keine Spurenstoffe in der Datenbank gegeben, da die Datenlage keine statistische Auswertung zulässt (vgl. Wagner et al 2011).

Tabelle 3: Mittlere hydrochemische Eigenschaften natürlicher Grundwässer des Mitteldevonischen Massenkalkes. Ermittelt nach Daten der BGR (2014).

pH-Wert	LF	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2	Fe
	$[\mu\text{S cm}^{-1}]$	$[\text{mg L}^{-1}]$							
7,3 – 7,9	625 - 1250	120 - 180	30 - 45	3,5 – 7,5	345 - 460	60 - 125	60 – 120	> 30	0,2 - 1

Das Klima des Untersuchungsgebietes wird anhand eigener Auswertungen der Monatswerte für Temperatur (Durchschnittswert) und Niederschlag (Monatssumme) der Wetterstation Buchenhofen des Deutschen Wetterdienstes (ID: 5717; 51,23°N/7.11°E; 130 m+NN) beschrieben. Die Daten liegen durchgehend von Januar 1937 bis September 2011, mit einer Unterbrechung der Aufzeichnung von Januar 1943 – Dezember 1947, vor. Das Klima ist maritim, subatlantisch geprägt und zeichnet sich durch relativ kühle Sommer, milde Winter und verhältnismäßig hohe Niederschläge aus. Die mittlere Jahrestemperatur im Aufzeichnungszeitraum beträgt $9,6^\circ\text{C}$, die Sommermonate Juli und August sind mit etwa $17 - 19^\circ\text{C}$ am wärmsten. Dezember und Januar sind die kältesten Monate. Die Temperatur liegt aber auch dann mit durchschnittlich $2 - 3^\circ\text{C}$ meistens im positiven Bereich, nur vereinzelt kommt es zu Monatswerten unterhalb des Gefrierpunktes. Der mittlere Jahresniederschlag beträgt 1133 mm , mit Extremwerten von 697 mm (1959) bis 1503 mm (1966). Nach Turc (1954) beträgt die reelle Evapotranspiration durchschnittlich 522 mm a^{-1} , bzw. 47% des Niederschlags (Abb. 14).

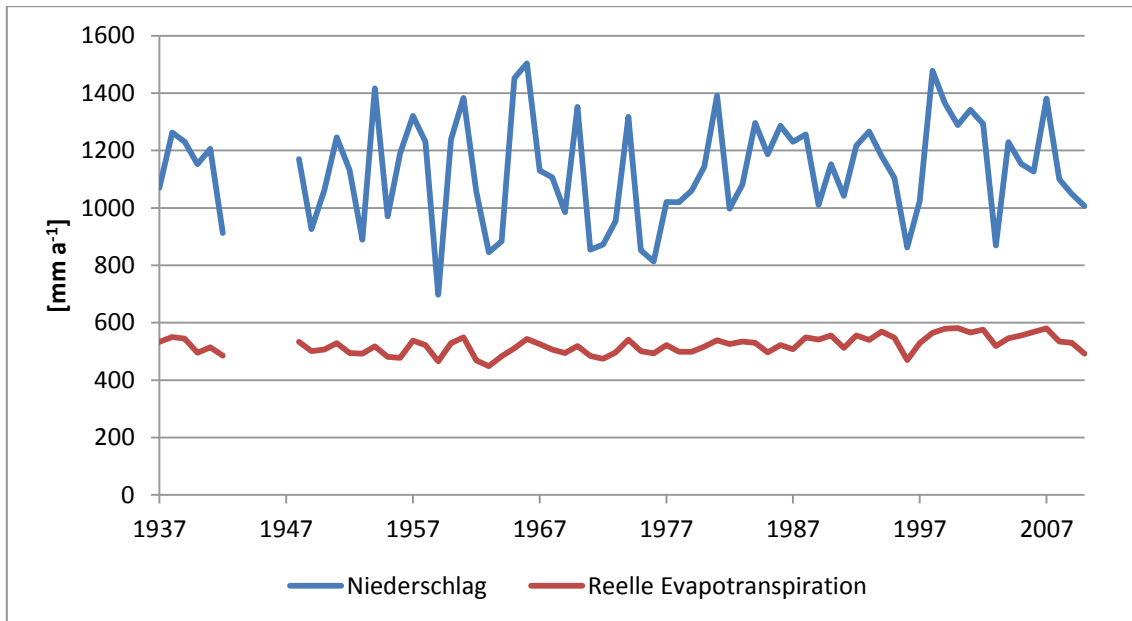


Abb. 14: Jährliche Niederschlagssummen der Klimastation Wuppertal-Buchenhofen und reelle Evapotranspiration nach Turc im Zeitraum 1937-2010.

Eine genauere Betrachtung der zehn hydrologischen Jahre von November 2000 – Oktober 2010, zeigt ähnliche Bedingungen. Die Temperatur liegt im Schnitt bei 10,4 °C und damit fast ein Grad über dem langjährigen Mittel. Der mittlere Jahresniederschlag beträgt 1145 mm, bei einer realen Evapotranspiration von 549 mm a⁻¹, entsprechend 48,3 %. Zu Niederschlägen kommt es in der Regel über das ganze Jahr verteilt, die Spitzen werden im November (117 mm) und August (120 mm) erreicht. Die trockensten Monate sind April und Juni mit 70 bzw. 76 mm Niederschlag. Aufgrund dieser Verteilung und dem Jahresgang der Temperatur kann es theoretisch bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Juni/Juli 2006) ganzjährig zur Grundwasserneubildung kommen, die im Schnitt nach BGR (2014) etwa 200 – 300 mm pro Jahr beträgt.

2.1.3 Regionale Geologie und Hydrogeologie von Maastricht, Niederlande

Die Stadt Maastricht ist die Hauptstadt der südlichsten niederländischen Region Südlimburg, deren **regionale Geologie** vor allem von weit verteilten Kreidezeitlichen und Tertiären Sedimentgesteinen dominiert wird. Die in dieser Arbeit behandelten Kreidegesteine des Maastrichtiums haben hier ihre Typuslokalität und liegen relativ geringmächtig und großräumig diskordant über dem unterlagernden variszischen Grundgebirge. Nur im äußersten Süden sind im Göhlthal kleinräumig ältere Gesteine aus dem Karbon aufgeschlossen (Abb. 15).

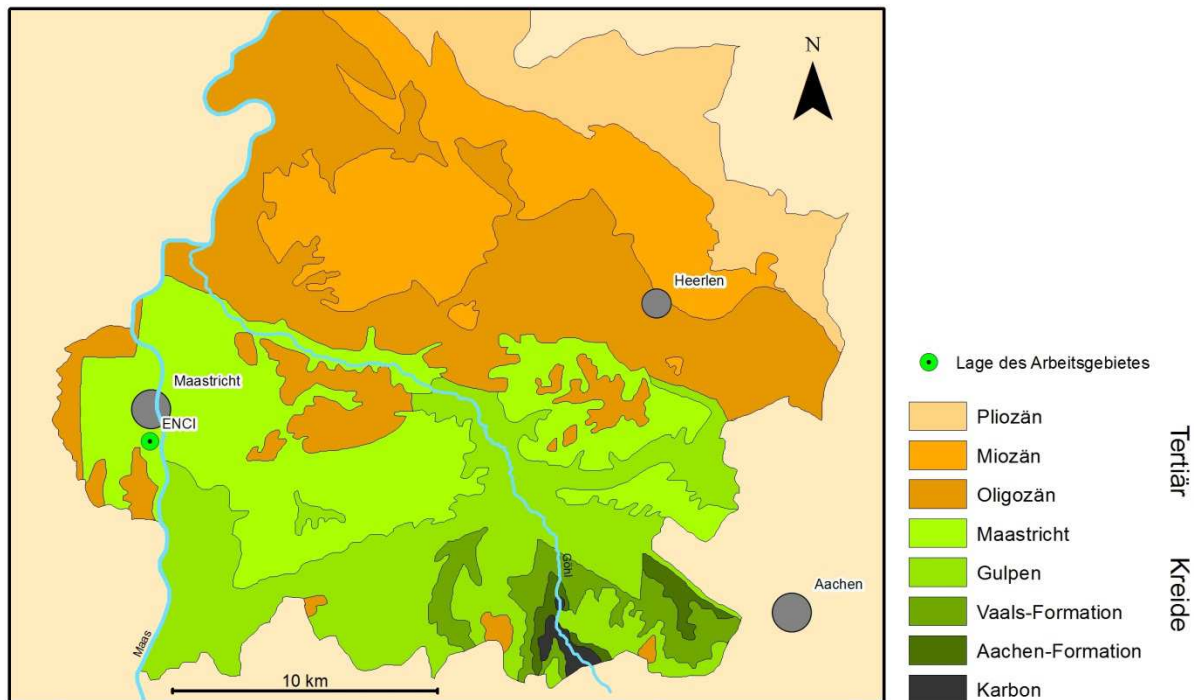


Abb. 15: Stark vereinfachte, abgedeckte (Prä-Quartär) geologische Karte Südlimburgs (nachgezeichnet nach Rijks Geologische Dienst 1984).

Die Kreide ist neben den Niederlanden in weiten Teilen Nordeuropas verbreitet (z.B. Belgien, Nordfrankreich, Südengland, Norddeutschland, Dänemark, Polen) und wird häufig als ergiebiger Grundwasserleiter genutzt. Ihre maximale Mächtigkeit beträgt in Grabensystemen unterhalb der Nordsee bis zu 2000 m, an den Beckenrändern, an denen Kreidegesteine auch oberflächlich anstehen durchschnittlich 300 – 350 m. Unterhalb der Nordsee und Norddeutschlands, wo die Kreide von bis zu 2000 m mächtigen Tertiären und Quartären Sedimenten überdeckt wird, stellt sie zusätzlich ein Speichergestein für Erdöl und Erdgas dar (Downing et al. 1993b). Bei den typischen Gesteinen der Oberen Kreide handelt es sich um sehr reine Karbonate, die überwiegend aus Coccolithen bestehen und als feiner Kalkschlamm im warmen flachmarinen Raum (ca. 100 - 300 m Wassertiefe) abgelagert wurden, der sich über weite Teil Europas erstreckte. Die sehr reinen Kalksteine konnten sich im weit verbreiteten Schelfmeer ablagern, da die gesamte Oberkreide tektonisch sehr stabil und von geringen Erosionsraten geprägt war, so dass es quasi keinen kontinentalen klastischen Eintrag gab (Bell et al. 1999; Herngreen & Wong 2007). Die genaue Lithologie wird in Kapitel 2.2.3 näher erläutert.

Die in Südlimburg anstehenden Kretazischen Gesteine bestehen an der Basis aus zwei flachmarinen Sandsteinen der Aachen- und der Vaals-Formation. Die gut sortierten Feinsande der Aachen-Formation enthalten dünne Tonschichten und Kohleflöze, während die gelblich grünen Gesteine der Vaals-Formation stark glaukonitisch ausgeprägt sind. Diese beiden Sande werden von den weit verbreiteten Kreidegesteinen der Gulpen- und Maastricht-Formation überlagert, die schwach nach Nordwesten einfallen und im ENCI Steinbruch (Eerste Nederlandse Cement Industrie) südlich der Stadt Maastricht ihre Typuslokalität haben (Herngreen & Wong 2007). Die Kreide wird hier aktiv zur Zementproduktion abgebaut und es wurden im Rahmen dieser Arbeit Gesteinsproben entnommen (vgl. Kap. 3.1.1). Die Hauptklufrichtungen liegen in einem Streichen von 40° und 120°, und die Klüfte ziehen sich aufgrund der typischen Lithologie der schwach verfestigten Kreide, häufig tief in das Gestein und sind als breite Schwächezonen ausgebildet (Van Rooijen 1993). Obwohl die Kreide flächendeckend über die gesamten Niederlande sedimentiert wurde, ist sie heute nur in Südlimburg

Untersuchungsgebiete und Materialien

anstehend. Aufgrund einer tektonischen Inversion der ehemaligen Grabensysteme im Rest des Landes ist sie im zentralen Bereich erodiert worden oder findet sich an den Flanken erst in Teufen von bis zu 1500 m unter der Erdoberfläche. Im Untersuchungsgebiet haben die Kreidegesteine eine Mächtigkeit von etwa 250 m und lagern direkt auf älteren Gesteinen des variszischen Grundgebirges, da sie hier im Randbereich des Schelfmeeres direkt auf diese abgelagert wurden (Herngreen & Wong 2007).

Die **regionale Hydrogeologie** Südlimburgs wird ebenfalls durch die verbreitet anstehenden Kreidegesteine geprägt, die über ihr gesamtes Verbreitungsgebiet in Europa regional bedeutende und ergiebige Grundwasserleiter darstellen. Ihre hydraulischen und hydrochemischen Eigenschaften sind besonders in England intensiv untersucht und beschrieben worden. Bei der überwiegend sehr feinkörnigen und mehr oder weniger weichen Kreide handelt es sich typischerweise um einen doppelt porösen Kluftgrundwasserleiter. Obwohl es sich um ein fast reines Karbonatgestein handelt sind aufgrund der speziellen Lithologie echte Karsterscheinungen selten und es kommt nur sehr selten zu Phänomenen wie Höhlenbildung oder Ähnlichem (z.B. im Pariser Becken; Südengland) (Downing et al. 1993b).

Die Gesteinsmatrix hat aufgrund der schlechten Verfestigung durch die langsame und unvollständige submarine Diagenese einen sehr hohen primären Porenraum, der etwa 40 % des Gesamtvolumens einnimmt (Reeves 1979; Lawrence et al. 1990; Lerner et al. 1990; Bloomfield 1996; Hiscock et al. 1996; Bell et al. 1999; Ford & Williams 2007; Gillon et al. 2010). Aufgrund der sehr geringen Größe dieser Poren, die in der Regel maximal 1 μm beträgt, ist die hydraulische Leitfähigkeit der reinen Matrix gering, und ein relevanter Grundwasserfluss kommt erst in geklüfteten Bereichen des Gesteins zustande. Obwohl die durch Lösungsvorgänge aufgeweiteten Klüfte maximal 2 – 3 % des Gesamtvolumens einnehmen steigern sich die k_f -Werte um bis zu mehrere Größenordnungen und die Transmissivität wird stark erhöht. Tabelle 4 zeigt einen Vergleich publizierter hydraulischer Kennwerte der Kreide außerhalb der Niederlande, wobei die stark schwankende Transmissivität auffällt, die sich durch die ungleichmäßige Verteilung abflusswirksamer Klüfte und deren Häufigkeit und Öffnungsweite ergibt. Da sich die Klüfte unter höherem Druck innerhalb der Kreide schnell schließen und ihre Häufigkeit nachlässt, können meistens nur die obersten 50 – 60 m als nutzbarer Grundwasserleiter betrachtet werden (Reeves 1979; Hiscock et al. 1996) und es ergibt sich z.B. im Londen Becken eine deutlich Anisotropie, so dass die horizontale Durchlässigkeit in der Regel größer ist als die vertikale (Lerner et al. 1990). Obwohl der Grundwasserfluss fast ausschließlich über die Klüfte stattfindet, bewegen sich infiltrierende Niederschläge bei der Grundwasserneubildung nur zu etwa 15 % durch diese, während 85 % sehr langsam (ca. 1 m a^{-1}) in der Matrix die vadosen Zone durchfließen (Downing et al. 1993) was z.B. in England einem Volumen von 1000 Millionen m^3 Grundwasser pro Jahr entspricht (Price et al. 2000).

Entsprechend der zuvor beschriebenen Eigenschaften handelt es sich auch in Südlimburg bei der Maastrichter Kreide um den wichtigsten Grundwasserleiter der Region. Dieser ist im Süden des Landes überwiegend frei ausgeprägt und im Norden unter der Überdeckung von Tertiären Sedimenten gespannt. Typischerweise ist trotz des hohen primären Porenraums von 30 – 48 % die hydraulische Durchlässigkeit der Matrix mit k_f -Werten von ca. $1 - 3 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ eher gering und es kommt lediglich in geklüfteten Gesteinsbereichen zu einem nutzbaren Grundwasserdargebot. Quasi das gesamte Trinkwasser der Region wird aus Brunnen in der Kreide gewonnen, wobei fast ausschließlich die obersten 10 – 20 m wirklich ergiebig sind und die Förderleistungen in höheren Teufen schnell nachlassen. Aus Pumpversuchen ermittelte k_f -Werte der durchlässigen Bereiche liegen zwischen 2 und

$7 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ (Van Rooijen 1993). Wie im Londoner Becken ließ sich auch im Maastrichter Stadtgebiet durch einen Multi-Tracer-Test eine ausgeprägte Anisotropie der hydraulischen Durchlässigkeit beobachten, die in diesem Versuch ca. $5,3 - 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ in horizontaler und etwa $3 - 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ in vertikaler Richtung beträgt (Rüde 2010). Wie auch in den weiteren Verbreitungsgebieten sind kaum echte Verkarstungserscheinungen zu beobachten und die regelmäßig vorkommenden, schichtparallelen Feuersteinlagen sind für den regionalen Grundwasserfluss nicht maßgeblich.

Tabelle 4: Publierte hydraulische Kennwerte der Maastrichter Kreide in europäischen Grundwasserleitern außerhalb der Niederlande.

k_f-Werte (Matrix) [m s⁻¹]	k_f-Werte (Gesamtgestein) [m s⁻¹]	Transmissivität [m² s⁻¹]	Quelle
$1,2 \cdot 10^{-10} - 1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-2}$	---	Reeves 1979
---	---	$5,8 \cdot 10^{-4} - 2,9 \cdot 10^{-2}$	Edmunds et al. 1987
$5,8 \cdot 10^{-13} - 2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-2}$	Lawrence et al. 1990
---	---	$9,8 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-2}$	Bloomfield 1996
$1,2 \cdot 10^{-9} - 1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7} - 1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4} - 2,3 \cdot 10^{-2}$	Hiscock et al. 1996
---	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-4} - 2,3 \cdot 10^{-2}$	Bell et al. 1999
$10^{-9} - 10^{-7}$	max. 10^{-6}	---	Gillon et al. 2010

Auch die **hydrochemischen Eigenschaften** typischer Grundwässer der Maastrichter Kreide sind bisher vor allem aus England und Dänemark beschrieben worden. Entsprechend der Ausprägung der Kreide aus weitgehend reinem Calcit wird der ionare Lösungsinhalt eindeutig von Ca^{2+} und HCO_3^- dominiert, während Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} und Cl^- untergeordnet vorkommen. Das Grundwasser ist in der Regel nah an der Calcitsättigung, die durch Lösungsvorgänge in der Regel sehr schnell, zum Großteil bereits in der vadosen Zone, erreicht wird. Im weiteren Fließverlauf im Grundwasserraum erhöhen sich die Mg/Ca und Sr/Ca Verhältnisse wegen der Ausfällung sekundären Calcits leicht, bleiben aber aufgrund der recht geringen Ausgangsgehalte im Gestein stets niedrig (Gillon et al. 2010). Weitere Vorgänge, die den Lösungsinhalt im Grundwasserraum beeinflussen können, wie z.B. Ionenaustausch oder Gipslösung, treten nur sehr untergeordnet auf und haben somit keinen deutlichen Einfluss auf die Wasserchemie. In geringen Mengen regelmäßig auftretende Nebenbestandteile oder Spurenstoffe sind: Li^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , F^- , Br^- , I^- , SiO_2 , Bor und Eisen; weitere (Schwer)Metalle sind aus geogenen Quellen selten in relevanten Mengen zu finden (Edmunds et al. 1987). Auch der TOC-Gehalt ist mit durchschnittlich $2 - 3 \text{ mg L}^{-1}$ gering (Edmunds & Shand 2008). In tieferen Bereichen der Kreide finden sich häufig höher salinare Wässer mit einem großen Na^+ und Cl^- Anteil, was sich durch die Vermischung mit altem Porenwasser ergibt (Hiscock et al. 1996). Tabelle 5 zeigt die typischen, natürlichen hydrochemischen Kennwerte zweier Kreidegrundwasserleiter in England und Dänemark (Edmunds & Shand 2008) und die Ergebnisse zweier umfassender Beprobungen im zentralen Bereich Südlimburgs (Van Rooijen 1993; Hendrix & Meinardi 2004).

Untersuchungsgebiete und Materialien

Tabelle 5: Typische hydrochemische Eigenschaften von Wässern dreier Kreidegrundwasserleiter.

pH Wert	LF	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ort	Quelle
---	[μS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]							---	---
k.A.	600 - 700	120 - 130	8 - 12	6 - 10	1,5 - 3	300 - 400	30 - 50	15 - 40	Südlmburg, Niederlande	Van Rooijen 1993
7 - 8	600 - 1000	ca. 112	ca. 7	ca. 11	ca. 2,3	ca. 307	ca. 55	k.A.	Südlmburg, Niederlande	Hendrix & Meinardi 2004
7,1	633	114	19	20	3,7	320	82	47	Kopenhagen, Dänemark	Edmunds & Shand 2008
7,2	586	106	2,5	11	1,7	269	14	21	Wessex Becken, Südengland	

Zusammenfassend lässt sich die Grundwasserqualität der Kreide, sowohl in den Niederlanden, als auch in den weiteren europäischen Verbreitungsgebieten als gut bezeichnen. Lediglich der verstärkte Eintrag von Düngemitteln und die damit verbundene Nitratbelastung führen seit den 70er Jahren des 20. Jhds. zu verstärkten Problemen, so dass der Nitratgrenzwert von 50 mg L⁻¹ heute vielerorts (deutlich) überschritten wird. Problematisch für diesen Eintrag sind vor allem die hydraulischen Eigenschaften der Maastrichter Kreide, da zum Einen punktuelle Einträge über das Kluftsystem sehr schnell in das Grundwasser gelangen, es zum anderen aber aufgrund des langsamen Matrixflusses auch zu einem kontinuierlichen Eintrag über Jahrzente kommt (Lawrence et al. 1990; Downing et al. 1993).

Südlmburg hat einen durchschnittlichen Jahresniederschlag von etwa 750 - 900 mm, der sich relativ gleichmäßig auf das gesamte Jahr verteilt. Die mittleren Monatstemperaturen liegen stets im positiven Bereich mit einem Temperaturminimum von etwa 2 – 3 °C im Dezember und Januar und einer Höchsttemperatur von ca. 17 °C im Juli und August. Zur Grundwasserneubildung kommt es nur in den freien Bereichen des Grundwasserleiters im Süden des Landes, die Menge beläuft sich auf etwa 35 % des Niederschlags (Van Rooijen 1993). Die Region entwässert im Endeffekt über die Maas in den Rhein und somit in die Nordsee.

2.2 Lithologie der Gesteinsproben

2.2.1 Lithologische Beschreibung des Liassischen Dolomits, Sefrou

Am 10.12.2010 wurde in einer Baugrube in Sefrou, oberhalb des Wasserfalls, eine repräsentative Probe des anstehenden Gesteins genommen. Das 5,62 kg schwere Handstück besteht aus hellgrauem, massivem Dolomit und zeigt keine Reaktion mit verdünnter Salzsäure. Es enthält wenige Calcitadern und oberflächliche Lösungserscheinungen mit einer Länge von maximal 1 cm. Besonders an einer Seite der Probe befindet sich eine großflächige Schicht rotbrauner (Eisen)Oxide von 2-3 mm Mächtigkeit, die sich dort wahrscheinlich als Kluftfüllung abgelagert hat (Abb. 16). Intern zeigt das grobkristalline Gestein ein Dolomit-typisches, "zuckerkörniges" Gefüge und durch das Handstück ziehen sich vereinzelte Mikroklüfte, ohne eine erkennbare Öffnungsweite. Entlang dieser Klüfte und in der Matrix verteilt befinden sich weitere Lösungshohlräume, die denen an der Gesteinsoberfläche gleichen. Die meisten sind länglich geformt und überschreiten nur selten eine Maximalgröße von etwa 1 cm. Auch innerhalb dieser Hohlräume sind häufig rostrote Oxide ausgefallen.



Abb. 16: Gesteinsprobe des Liassischen Dolomits (Sefrou, Marokko) als Außenansicht und im frischen Anschlag.

In der Literatur wird das Gestein, das weite Teile des Mittleren Atlas aufbaut, als Bildung einer Karbonatplattform im Mittleren Lias beschrieben (El Arabi et al. 2004). Das Alter der ausgeprägten Dolomitisierung der Karbonate der Region ist nicht eindeutig bekannt, eine synsedimentäre oder frühdiagenetische Bildung, bei der das benötigte Mg^{2+} aus dem Meerwasser stammt, ist aber anzunehmen (Auajjar & Boulègue 2003). Der nahezu reine Dolomit ist überwiegend massig, teilweise sandig oder brekziös ausgeprägt und enthält nur untergeordnet Calcit, der sich teils sekundär durch Ausfällungen aus zirkulierenden Wässern gebildet hat. Die durchschnittliche Größe der Dolomitkristalle beträgt 0,25 – 2 mm und er zeigt aufgrund eines Eisenanteils häufig rote Verwitterungsfarben (Gourari 2001).

2.2.2 Lithologische Beschreibung der Mitteldevonischen Riffkalke, Wuppertal

Für die vorliegende Arbeit wurden am 26.07.2011 im Steinbruch Wuppertal-Dornap (Rheinkalk GmbH) drei repräsentative Gesteinsproben genommen, deren Masse jeweils zwischen 11 und 20 kg betrug. Diese spiegeln die drei verschiedenen Lithologien im Steinbruch wieder, die sich vom Liegenden zum Hangenden in den Riffkern, den Grobdetritus und den Feindetritus unterscheiden lassen (Köhler 1990). Das gesamte Schichtpaket des Riffkörpers ist hier etwa 300 m mächtig und fällt nach Nordosten ein (Abb. 17). In dem momentan stillgelegten Steinbruch wurde seit den 50er Jahren des 20. Jhds. bis zum Jahre 2007 sowohl Kalkstein abgebaut als auch Kalk gebrannt. Aktuell steht der Steinbruch kurz vor einer erneuten Inbetriebnahme und einer Süderweiterung der Abbaufläche. Da bereits alle ehemaligen Brennöfen deinstalliert worden sind, ist zukünftig nur der Abbau von Bruchmaterial geplant.



Abb. 17: Anstehender Massenkalk (Givet) im stillgelegten Steinbruch Wuppertal-Dornap.

Die Handstücke der verschiedenen Faziestypen des Dornaper Massenkalkes ähneln sich in ihren grundlegenden Eigenschaften weitgehend. Alle drei bestehen aus einem dunkelgrauen, massiven, mikritischen Kalkstein, der von Calcitadern durchzogen ist. Die dunkle Farbe spricht für einen hohen Anteil organischer Substanz, was sich auch durch einen deutlichen bituminösen Geruch beim Anschlag der Gesteine bestätigt. Der eigentliche Riffkörper zeigt in seiner Matrix praktisch keinerlei Struktur und enthält keine makroskopisch erkennbaren Fossilien. Im Vergleich zu den beiden anderen Faziestypen ist das Gestein von den meisten Calcitadern durchzogen, die bis zu 1 cm breit sind. Diese befinden sich überwiegend in zwei verschiedenen Vorzugsrichtungen im Gestein, die sich in einem Winkel von ca. 40 - 50 ° schneiden und somit zwei verschiedene tektonische Beanspruchungsphasen repräsentieren (Abb. 18-a). Das Gestein des Grobdetritus unterscheidet sich vor allem durch seine Struktur von den anderen beiden Faziestypen. Obwohl die dunkelgraue Matrix an sich ebenfalls recht hart ist erscheint das gesamte Handstück deutlich "ungeordneter" und bricht leichter an den vorhandenen Kluftflächen bzw. Calcitadern. Diese sind hier überwiegend parallel zueinander ange-

ordnet und alle sehr geringmächtig. Vereinzelt enthält das Gestein auch fossile Schalenbruchstücke und Trochiten, die einen Durchmesser von etwa 1 cm haben (Abb. 18-b). Der Feindetritus ähnelt dem Riffkörper in seiner Struktur deutlich und ist ebenfalls sehr hart und massiv. Unterschiede bestehen hauptsächlich darin, dass deutlich weniger und schmalere Calcitadern vorhanden sind, und es sehr fossilreiche Bereiche im Gestein gibt. Dabei handelt es sich überwiegend um ca. 2-3 mm große und ringförmige Strukturen (Abb. 18 c-d), wahrscheinlich Crinoidenstielglieder (Trochiten).



Abb. 18: Handstücke des Mitteldevonischen Riffkalks, Wuppertal-Dornap, in drei verschiedenen Faziestypen: Riffkörper (a), Grobdetritus (b) und Feindetritus (c-d).

Das Gestein gehört zu den in der Region weit verbreiteten Riffkalken des obersten Mitteldevons (Givet), der in der Geologischen Karte und Literatur als Massenkalk, bzw. Schwelmer Kalk (tmk₁) bezeichnet wird. Es handelt sich um einen sehr reinen biogenen Calcit (bis zu 97 %) eines ehemaligen Stromatoporen-Riffs, der im Gesamtgestein nur jeweils etwa 1 – 2 % SiO₂ und MgCO₃ enthält. Höher ist der Magnesiumgehalt lediglich in geringmächtig dolomitisierten Bereichen, die sich überwiegend auf den Nahbereich hydraulisch wirksamer Klüfte beschränken (Kohlhaas 1972; Vogler 1977; Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen 1979). Wann und wie diese sekundäre Dolomitisierung stattgefunden hat ist unklar, am wahrscheinlichsten ist ein frühdiagenetischer Zeitraum im Bereich der variszischen Orogenese, zwischen dem Oberdevon und dem Oberkarbon, durch aufsteigende Tiefenwässer (Gotthardt 1962; Richter 1996).

2.2.3 Lithologische Beschreibung des Maastrichter Kreide, Maastricht

Die für diese Arbeit genutzten Proben der Maastrichter Kreide stammen aus dem aktiven ENCI Zementsteinbruch südlich der niederländischen Stadt Maastricht. Es handelt sich um einen sehr reinen, blass-gelblichen und nur mäßig verfestigten Kalkstein. Das sehr feinkörnige Material lässt sich im trockenen Zustand mit der bloßen Hand zerbröseln, da es zwischen den feinen Sedimentpartikeln quasi kein Bindemittel gibt. Es enthält in Handstücken immer wieder makroskopisch erkennbare Fossilien, überwiegend Muschelschalen und deren Bruchstücke (Abb. 19), und im größeren Maßstab des Steinbruchs verschiedene schichtparallele Lagen dunklen Feuersteins.



Abb. 19: Typisches Handstück der Maastrichter Kreide mit einer fossilen Muschel von ca. 2 cm Durchmesser (Van Aaken 2013).

Bei der Kreide, die im oberen Maastrichtium der Oberkreide über weite Teile Nordeuropas sedimentiert wurde, handelt es sich überwiegend um einen sehr reinen Calcit, mit einem geringen Mg^{2+} Gehalt, der sich als feiner Coccolithen-Kalkschlamm im tropischen Gewässer gebildet hat. Publiizierte Calcitgehalte des Gesamtgesteins liegen meist über 95 % (Hancock 1993; Bell et al. 1999; Gillon et al. 2010). Neben Magnesium häufig auftretende Nebenbestandteile sind vor allem Strontium, Mangan und Eisen. Nur in vereinzelt Schichtgliedern und lokal begrenzten Bereichen enthält das Gestein maximal 10 – 12 % anderer Minerale, überwiegend Tonminerale und Quarz, welcher sich entweder diffus im Gesamtgestein befindet oder als regelmäßig auftretende Lagen von Feuerstein zu finden ist (Edmunds et al. 1987; Herngreen & Wong 2007; Edmunds & Shand 2008). Dolomit ist sehr selten.

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben hat die Kreide meist einen sehr hohen primären Porenraum von etwa 40 %, und somit eine recht geringe Trockendichte. Diese liegt in weiten Teilen zwischen 1,3 und 1,6 g cm⁻³ (Bloomfield 1996) und steigt lediglich in stärker verfestigten Bereichen mit einem geringeren Porenraum auf Werte von maximal 2 bis 2,3 g cm⁻³ (Bloomfield et al. 1995; Bell et al. 1999).

2.3 Beschreibung der beprobten Wassertypen

Um die diversen Lösungsversuche im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen, wurden in den drei Untersuchungsgebieten verschiedene Wasserproben entnommen, die sowohl die natürlichen Gegebenheiten, als auch einen anthropogenen Einfluss repräsentieren.

In **Sefrou, Marokko** wurden zwei Schöpfproben des Oued Aggai entnommen, der direkt aus dem Karst des Mittleren Atlas entspringt und somit im natürlichen Zustand weitgehend dem Grundwasserchemismus der Region entspricht. Die "natürliche" Wasserprobe wurde im Bereich des Wasserfalls entnommen (Abb. 20 - links), der sich oberhalb des Stadtzentrums befindet, so dass im Gewässer noch kein deutlicher urbaner Einfluss zu erwarten ist. Die zweite Probe wurde im innerstädtischen Bereich der Medina von Sefrou genommen, wo sich der Aggai ein tiefes Bett in den oberflächlich anstehenden Dolomit gegraben hat (Abb. 20 - rechts). Im Altstadtbereich lässt sich häufig eine direkte Einleitung (vermutlich) ungeklärter Abwässer beobachten. Zusätzlich befand sich unmittelbar am Ort der Probenahme eine "wilde" Müllkippe am Ufer des Flusses, so dass auch aus diesem Ablauf eine Gewässerbelastung mit typisch urban geprägten Stoffen zu erwarten war.

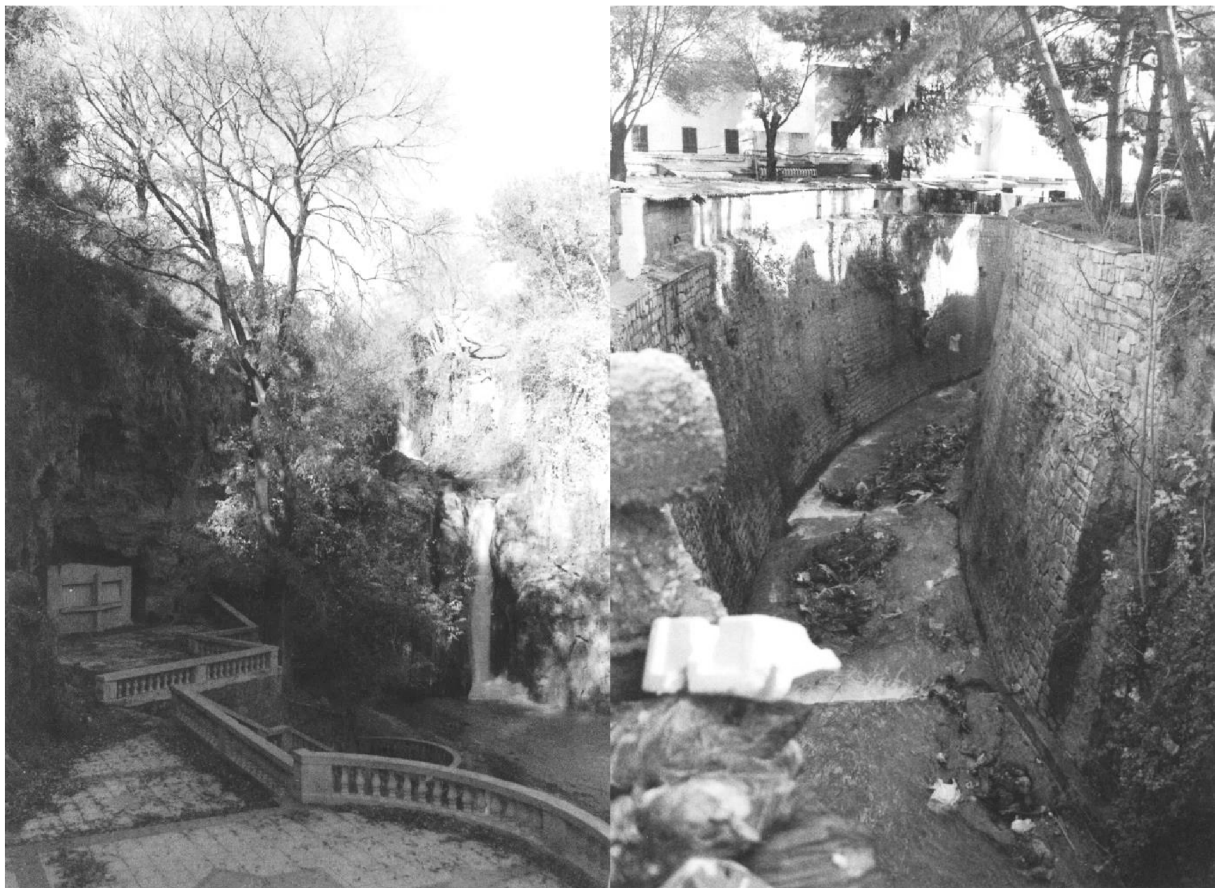


Abb. 20: Fotos des Oued Aggai in Sefrou, Marokko: Wasserfall mit Travertinbildung oberhalb des Stadtgebietes (links) und tief eingegrabenes und befestigtes Bachbett im Innenstadtbereich (rechts).

Im Bereich von **Wuppertal, Deutschland**, stammt die natürliche Wasserprobe aus demselben Steinbruch in Wuppertal (Dornap) wie die genutzten Gesteinsproben (vgl. Kapitel 2.1.2 und 3.1.1). Auf der untersten Sohle des temporär stillgelegten Steinbruchs hat sich, aufgrund der Einstellung der Absenkungsmaßnahmen, durch aufsteigendes Grundwasser ein See gebildet (Abb. 21), dem eine Schöpfprobe entnommen wurde. Diese entspricht somit, bis auf minimale Verdünnungseffekte durch

Untersuchungsgebiete und Materialien

Niederschläge, dem lokalen Grundwasser. Bei der anthropogen belasteten Vergleichsprobe der Region handelt es sich um ein ungeklärtes Zulaufwasser des Klärwerks Buchenhofen, das vom Wupperverband betrieben wird. Das Werk befindet sich ca. 4 km südöstlich des Steinbruchs und erhält fast die gesamten privaten Abwässer des Wuppertaler Stadtgebietes mit über 340.000 Einwohnern.



Abb. 21: Grundwassersee im stillgelegten Kalksteinbruch Wuppertal-Dornap.

Im Bereich der Stadt **Maastricht, Niederlande**, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Wasserprobe genommen werden, die den natürlichen Gegebenheiten im Kreidegrundwasserleiter entspricht. Für die Lösungsversuche wurde ein entsprechendes Wasser anhand von Literaturwerten für vergleichbare Wassertypen synthetisiert, und teilweise ein entsprechender urbaner Eintrag durch die Zugabe typischer Schwermetalle simuliert (vgl. Kapitel 2.1.3 und 3.2.2). Im landwirtschaftlich geprägten Südlimburg wurde eine Wasserprobe genommen, die diesen Einfluss abbilden sollte. Sie stammt aus einer Quelle im Bunderbos, einem Waldstück etwa 7 km nördlich von Maastricht, in dessen Umgebung intensive Landwirtschaft betrieben wird, so dass eine entsprechende Prägung wahrscheinlich erscheint.

Da für die diversen Lösungsversuche die Wasserproben überwiegend nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen wurden auch die verschiedenen Wassertypen aus Sefrou und Wuppertal anhand ihrer gemessenen Werte im Labor synthetisiert. Zum genauen Vorgang und den benötigten Ausgangsmaterialien vergleiche Kapitel 3.2.2.

3 Methodik

Im folgenden Kapitel werden sowohl die verschiedenen Analysemethoden erläutert, die zur möglichst genauen Charakterisierung der Gesteins- und Wasserproben herangezogen wurden, als auch ein Überblick über die im Labor durchgeführten Lösungsversuche gegeben. Abbildung 22 zeigt zunächst eine grundlegende Übersicht des methodischen Vorgehens und verweist auf die entsprechenden Unterkapitel, in denen die verschiedenen Methoden genauer erläutert werden.

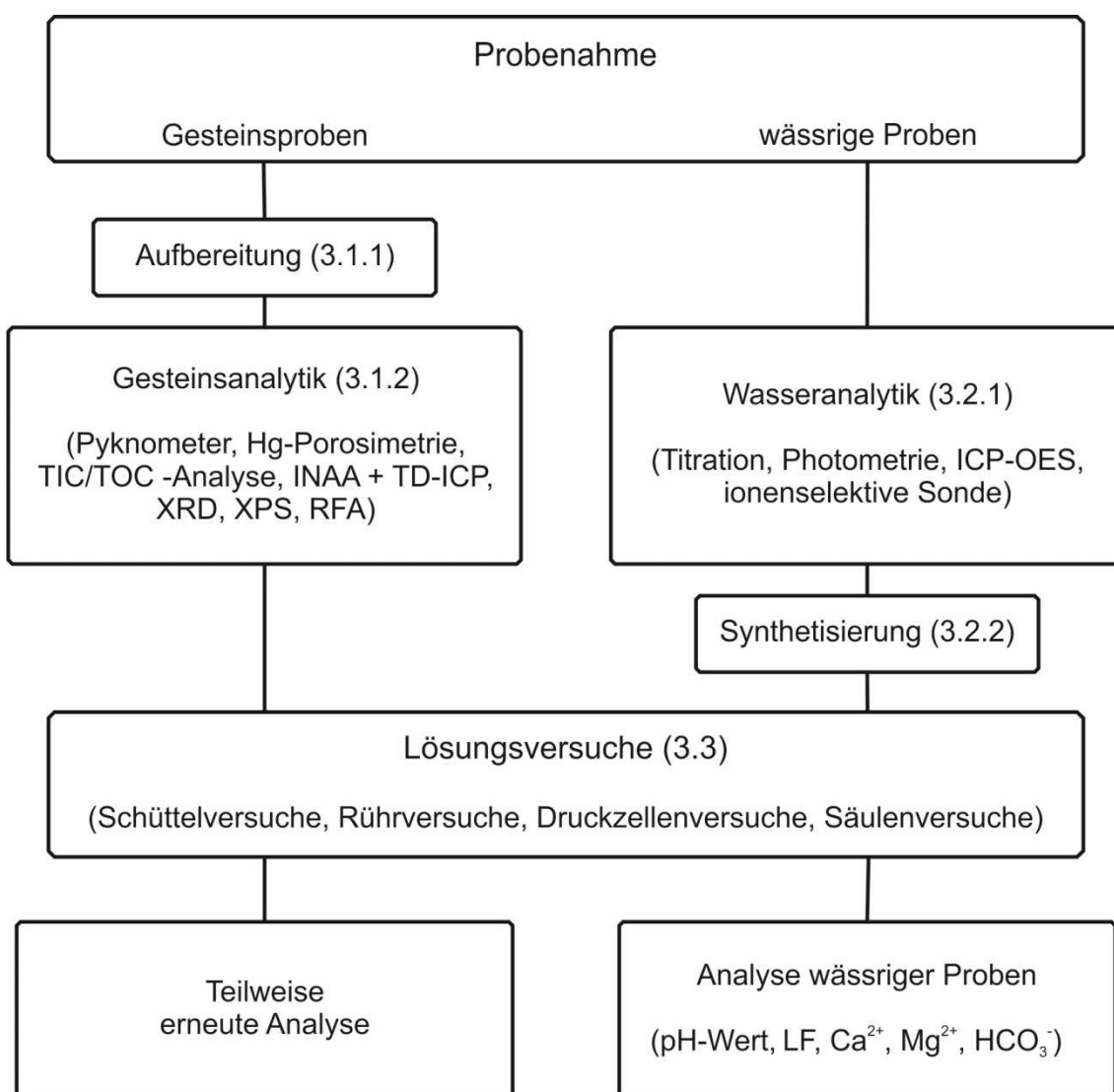


Abb. 22: Methodenbaum der genutzten Analytik und der durchgeführten Lösungsversuche.

3.1 Analyse der Gesteinsproben

3.1.1 Gesteinsprobenahme und Aufbereitung

Zur Durchführung der verschiedenen Gesteinsanalysen und Lösungsversuche wurden in allen drei Untersuchungsgebieten repräsentative Proben der anstehenden Gesteine genommen. Diese stammen aus einer offenen Baugrube (Sefrou, Marokko) oder aus Steinbrüchen (Wuppertal, Deutschland und Maastricht, Niederlande) (vergleiche Kapitel 2.2.1 – 2.2.3). Um eine ausreichende Menge an frischem Gesteinsmaterial zur Verfügung zu haben wurden die Handstücke der einzelnen Proben in Massen von ca. 10 – 20 kg entnommen. Wo sie bereits angewitterte Oberflächen hatten wurde zur weiteren Bearbeitung stets mit frischem Material aus dem Inneren der Proben gearbeitet.

Bei der Bearbeitung zur Gesteinsanalytik wurden die beiden Festgesteine aus Sefrou und Wuppertal zunächst manuell auf Bruchstücke im cm Bereich zerkleinert, die dann unter anderem zur Tauchwägung und der Hg-Porosimetrie zur Ermittlung des primären Porenraums genutzt wurden. Zur weiteren Zerkleinerung wurde für diese beiden Gesteine eine Scheibenschwingmühle genutzt, die das Gesteinsmaterial zur geochemischen Analytik und für die Schüttel- und Rührversuche (vgl. Kapitel 3.1.2, 3.3.1 und 3.3.2) homogenisiert und auf Korngrößen im Bereich $< 0,2$ mm bringt. Die Maastrichter Kreide wurde aufgrund ihrer geringen Verfestigung manuell mit Hilfe eines Achatmörser zerkleinert und homogenisiert. Zur mineralogischen Charakterisierung per XRD-Analyse wurden alle Gesteine im Lehr- und Forschungsgebiet Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen (CIM) per McCrone Mühle weiter verfeinert.

Eine genaue Beschreibung der genutzten Analysemethoden folgt in Kapitel 3.1.2, sowie eine Beschreibung der verschiedenen Lösungsversuche in den Kapiteln 3.3.1 bis 3.3.4.

3.1.2 Gesteinsanalytik

Für eine möglichst genaue Charakterisierung der genutzten Karbonatgesteine, sowie teilweise zur Überprüfung der abgelaufenen Lösungsprozesse, wurden diverse hydrochemische und mineralogische Analysen durchgeführt, die im Folgenden näher beschrieben werden. Eine Übersicht über alle genutzten Verfahren und Proben gibt Tabelle 6 am Ende dieses Kapitels.

Für alle drei Gesteine wurde zunächst mit Hilfe eines Kapillarpyknometers nach DIN 18124 (2011) die Korndichte bestimmt, für die Maastrichter Kreide geschah dies auch für das ausgebaute Material nach Durchführung der Säulenversuche (vgl. Kapitel 3.3.4). Für die beiden Festgesteine Dolomit und Riffkalk wurde dann der primäre Porenraum der Matrix bestimmt, wobei zunächst eine Abschätzung anhand einer Tauchwägung mit der Präzisions- und Analysewaage KERN PLJ 510 3M durchgeführt wurde. Dabei wird zunächst in Luft und deionisiertem Wasser die spezifische Dichte der Probe bestimmt und anschließend mit der bekannten Korndichte des Gesteins der absolute Porenraum berechnet. Zur genaueren Qualifizierung des Porenraums wurden zusätzlich am Institut für Bau- forschung der RWTH Aachen (ibac) Messungen per Hg-Porosimetrie durchgeführt. Bei dieser Methode wird Quecksilber unter Hochdruck in Gesteinsbruchstücke gepresst, wobei es abhängig von der angelegten Druckstufe immer kleinere Porenräume ausfüllen kann. Neben der Ermittlung des gesamten Porenraumes lassen sich so zusätzliche Aussagen über die Größenverteilung der Poren machen, die z.B. für die hydraulischen Eigenschaften des Gesteins von Interesse sein können. Für den

Injektionswinkel des Quecksilbers, der die Auswertung maßgeblich beeinflussen kann, wurden 135° gewählt. Dieser Wert führt nach Wardlaw et al. (1988) zu guten und vergleichbaren Ergebnissen bei der Untersuchung verschiedener natürlicher Karbonate. Bei den Proben der Kreide wurde auf die Bestimmung des Matrixporenraums verzichtet, da sie für die Perkolation im Säulenversuch nicht ungestört eingebaut werden konnte, so dass das Korngefüge nicht mehr dem Ausgangsmaterial entsprochen hat und der primäre Porenraum irrelevant war.

Für die geochemische Beschreibung der drei Gesteine wurden sie zum einen am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle der RWTH Aachen (LEK) auf den Gehalt an gesamtem und organischem Kohlenstoff untersucht und zum anderen von einem kommerziellen Labor (Actlabs - Activation Laboratories Ltd.) die weiteren Elementgehalte analysiert. Abhängig vom zu bestimmenden Element werden diese dort entweder aus der festen Probe per Instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) bestimmt, oder nach einer stufenweisen Auflösung nass-chemisch nachgewiesen, wobei zunächst Flusssäure genutzt wird, anschließend eine Mischung aus Salpetersäure und Perchlorsäure und abschließend Königswasser. Für die Maastrichter Kreide wurden diese Elementanalysen auch nach den Säulenversuchen mit den verschiedenen Wassertypen durchgeführt und die Proben des Wuppertaler Riffkalks wurden zusätzlich von der Rheinkalk GmbH per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf ihre geochemischen Hauptinhaltsstoffe untersucht. Im weiteren Untersuchungsverlauf ergab sich zusätzlich die Notwendigkeit den marokkanischen Dolomit und den Wuppertaler Riffkalk vor und nach Durchführung der Rührversuche am Institut für Gesteins-hüttenkunde der RWTH Aachen (GHI) erneut per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Klärung der chemischen Zusammensetzung untersuchen zu lassen. Dabei wurde die wellenlängendispersive Analytik (WDRFA) genutzt, deren Nachweisgrenzen für alle untersuchten Elemente im Bereich < 100 ppm (0,01 %) liegt.

Die mineralogische Analyse der Karbonate erfolgte am Lehr- und Forschungsgebiet Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen (CIM) per XRD-Analyse mit anschließender Rietveld Auswertung mit dem Programm BGMN für Windows (Taut et al. 1998). Diese Methode ermöglicht neben einer rein qualitativen Aussage auch eine quantitative Bestimmung der verschiedenen gesteinsbildenden Minerale ab einem Gesamtgehalt von etwa 0,1 %. Zur Kontrolle, ob es durch die Lösungsversuche auch zu mineralogischen Änderungen kommen kann wurden auch Proben des Dolomits nach Durchführung von Schüttelversuchen (vgl. Kapitel 3.3.1) auf diese Art analysiert.

Die beiden Proben, mit denen die Rührversuche durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 3.3.2), Dolomit und Riffkalk, wurden abschließend vor und nach diesem Versuch mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Diese analytische Methode beruht auf dem photoelektrischen Effekt, durch den die Elektronen des analysierten Materials emittiert werden. Sie ermöglicht bei optimalen Bedingungen sowohl eine qualitative und quantitative Aussage über die Elemente an der Probenoberfläche als auch eine Aussage über ihre Oxidationszustände. In der vorliegenden Arbeit sollte so überprüft werden, ob und wie größere Mengen von Nickel bei der Lösung verschiedener Karbonate mit deren Oberfläche reagieren. Die XPS-Analyse wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach erfolgreich für die Charakterisierung dieser Wechselwirkungen von Calcit und Dolomit mit anderen Metallen (Cd, Co, Cr, Pb, Zn) genutzt (z.B. Zachara et al. 1989; Stipp & Hochella Jr. 1991; Blanchard Jr. & Baer 1992; Stipp et al. 1992; Xu et al. 1996; Sturchio et al. 1997; Hoffmann & Stipp 2001; García-Sánchez & Álvarez-Ayuso 2002; Godelitsas et al. 2003; Lakshtanov et al. 2011). Die Messungen wurden am Forschungszentrum Jülich (FZJ) vom Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA) mit dem PHI 5000 VersaProbe II mit monochromatischer Al-K α Strahlung

Methodik

durchgeführt. Die Dimensionierung eines Messpunktes betrug 200 * 200 µm, bei einer oberflächlich analysierten Mächtigkeit von 5 nm.

Tabelle 6: Übersicht über die verwendete Analytik für die verschiedenen Gesteinsproben: Dolomit (Sefrou, Marokko), Riffkalk (Wuppertal, Deutschland) und Kreide (Maastricht, Niederlande).

Probe	Analyseverfahren	Ergebnis
Dolomit	Pyknometer nach DIN 18124	Korndichte
	Hg-Porosimetrie	Primärer Porenraum, Porengröße, Korndichte
	TIC/TOC - Analyse	Organischer und anorganischer Kohlenstoffgehalt
	INAA + TD-ICP	Elementgehalte
	XRD	Mineralogie
	XPS	Elementgehalte und Oxidationsstufen
	RFA	Elementgehalte
Dolomit (nach Schüttelversuch)	XRD	Mineralogie
Dolomit (nach Rührversuch)	XPS	Elementgehalte und Oxidationsstufen
	RFA	Elementgehalte
Riffkalk	Pyknometer nach DIN 18124	Korndichte
	Hg-Porosimetrie	Primärer Porenraum, Porengröße, Korndichte
	TIC/TOC - Analyse	Organischer und anorganischer Kohlenstoffgehalt
	INAA + TD-ICP	Elementgehalte
	RFA	Hauptinhaltsstoffe
	XRD	Mineralogie
	XPS	Elementgehalte und Oxidationsstufen
Riffkalk (nach Rührversuch)	RFA	Elementgehalte
	XPS	Elementgehalte und Oxidationsstufen
Kreide	RFA	Elementgehalte
	Pyknometer nach DIN 18124	Korndichte
	TIC/TOC - Analyse	Organischer und anorganischer Kohlenstoffgehalt
	INAA + TD-ICP	Elementgehalte
Kreide (nach Säulenversuch)	XRD	Mineralogie
	Pyknometer nach DIN 18124	Korndichte
	TIC/TOC - Analyse	Organischer und anorganischer Kohlenstoffgehalt
Kreide (nach Säulenversuch)	INAA + TD-ICP	Elementgehalte

3.2 Analyse der Wasserproben

3.2.1 Wasserprobenahme und Analytik

Die Positionen der im Gelände genommenen Wasserproben und deren damit verbunden zu erwartenden hydrogeochemischen Eigenschaften sind in Kapitel 2.3 beschrieben.

In **Sefrou, Marokko** wurden am Wasserfall 2 x 0,5 L, im Innenstadtbereich 4 x 0,5 L Wasser in verschließbaren Plastikflaschen möglichst kopfgasfrei entnommen. Aufgrund der Bedingungen im Gelände mussten die Proben unbehandelt nach Deutschland transportiert werden, wo sie schnellstmöglich gekühlt gelagert und, da sie teils durch Schwebstoffe getrübt waren, zur hydrochemischen Analyse gefiltert wurden (Whatman Rundfilter 589/3, 2µm). Im Bereich der Stadt **Wuppertal, Deutschland** wurde die natürliche Wasserprobe wie beschrieben ebenfalls als Schöpfprobe mit einem Volumen von 2 L kopfgasfrei aus einem See im Steinbruch Dornap entnommen. Die Probe des Zulaufwassers des Klärwerks Buchenhofen wurde vom Wuppertalverband zur Verfügung gestellt. Sie enthielt ebenfalls ca. 2 L Wasser und war eine ungeklärte Mischprobe der Wuppertaler Haushaltsabwässer über einen Zeitraum von etwa 48 h. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, wurde bei **Maastricht, Niederlande** nur eine Wasserprobe genommen, die den landwirtschaftlichen Eintrag darstellen sollte. Sie stammt aus einer Quelle im Bunderbos und enthielt ein Volumen von ca. 30 L, so dass mit dieser Probe direkt die Säulenversuche mit der Maastrichter Kreide (vgl. Kapitel 3.3.4) durchgeführt werden konnten.

Bei allen Probenahmen wurden im Gelände die physikochemischen Vor-Ort-Parameter: pH-Wert, spezifische elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S cm}^{-1}$] und Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] der Wasserproben aufgenommen. In Wuppertal wurden vor Ort zusätzlich der Gehalt an gelöstem Sauerstoff [mg L^{-1}] und das RedOx-Potential [mV] gemessen. Alle Messungen erfolgten mit geeigneten Messgeräten und entsprechenden Sonden der Firma WTW, die entweder frisch kalibriert waren, oder deren Funktionalität zuvor überprüft wurde.

Die anschließende hydrochemische Laboranalyse der Wasserproben erfolgte abhängig von den Analyten nach verschiedenen Methoden. Das gelöste Hydrogenkarbonat aller Wasserproben wurde nach DIN 38409-7 (2005) durch die Titration mit 0,1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,3 (Säurekapazität) bestimmt. Die weiteren Anionen der Proben aus Sefrou und Wuppertal (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat) und Ammonium wurden photometrisch (Dr. Lange Spektralphotometer CADAS 100) mit den entsprechenden Testsets der Firma Merck gemessen. Die Messung der gelösten Kationen und Metalle erfolgte im Labor für Geochemie und Umweltanalytik der RWTH Aachen mittels ICP-OES (Ca, Co, Cr, K, Mg, Na, Sr) bzw. ICP-MS (As, Al, B, Cd, Cu, Mn, Ni, Zn, Pb). Die ionaren gelösten Hauptinhaltsstoffe der Maastrichter Wässer vor und nach Durchführung der Säulenversuche wurden am Lehr- und Forschungsgebiet Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen (CIM) per Ionenchromatographie (IC) gemessen.

Im weiteren Verlauf der Lösungsexperimente (vgl. Kapitel 3.3.1 – 3.3.4) fielen eine Vielzahl weiterer wässriger Proben an, deren Gehalt an Ca^{2+} durch die Direktpotentiometrie per ionenselektiver Messkette bestimmt wurde (Degner & Heilbock 1986; Honold & Honold 1991). Die Messtechnik beruht auf der Messung einer Spannungsdifferenz (Potential) zwischen der ionenselektiven Sonde (Ca^{2+}) und einer Bezugselektrode, und lässt über die Nernstsche Gleichung die Calciumkonzentration berech-

Methodik

nen. Aufgrund möglicher gerätespezifischer Abweichungen innerhalb der Messkette wurde vor jeder Messreihe eine Kalibration im Konzentrationsbereich $C(\text{Ca}^{2+}) = 10 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$ durchgeführt.

Für Teile der Wasserproben, die während der verschiedenen Lösungsversuche angefallen sind, konnte mit Hilfe der Hochtemperaturoxidation unter Zugabe von Sauerstoff (high-temperature catalytic oxidation - HTCO; Messgerät: analytik jena – multi N/C 3000) (Sugimura & Suzuki 1988) der Gehalt an gesamtem und organischem Kohlenstoff bestimmt werden. Da die genutzten Proben zuvor durch eine $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ Membran gefiltert wurden, kann man davon ausgehen, dass es sich bei den analysierten Gehalten um den gelösten Kohlenstoffanteil handelt. Für Teile der Schüttelversuche, die mit pH-Pufferlösungen durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 3.3.1), und somit nicht mit der Säuretitration analysierbar waren, konnte so ebenfalls der Gehalt an gelöstem HCO_3^- berechnet werden.

3.2.2 Synthetisierung der Wässer zur Durchführung der Lösungsversuche

Da die überwiegende Anzahl der beprobten Wässer nicht in ausreichender Menge zur Durchführung aller Lösungsversuche zur Verfügung standen, wurden sie größtenteils anhand ihres gemessenen Lösungsinhalts im Labor synthetisiert. Abhängig von den benötigten Eingabemengen der verschiedenen Stoffe wurden dazu entweder Salze als Feststoffe oder Standardlösungen (Merck Certipur; $C = 1000 \text{ mg L}^{-1}$) in deionisiertem Wasser gelöst. Zur vollständigen Lösung der benötigten Mengen an Calcium- und Magnesiumkarbonat musste dem Wasser bei diesem Vorgang permanent gasförmiges CO_2 zugeführt werden. Das jeweilige "Gegenion" der eingegebenen Salze und Lösungen wurde bei der stöchiometrischen Berechnung der benötigten Mengen stets berücksichtigt und dessen weiterer Bedarf entsprechend angepasst.

Auf diese Art und Weise wurden jeweils beide Wasserproben aus Sefrou, Marokko und Wuppertal, Deutschland nachgestellt, als auch ein "natürliches" Grundwasser für den Bereich von Maastricht, Niederlande produziert. Aufgrund der fehlenden Geländebeprobung wurden dessen Eigenschaften anhand von Literaturwerten vergleichbarer Kreidegrundwasserleiter gewählt (vgl. Kapitel 2.3; Van Aaken 2013). Sie ermittelte dazu eine durchschnittliche Zusammensetzung anhand verschiedener Literaturquellen (Gray & Morgan-Jones 1980; Edmunds et al. 1987; Hendrix & Meinardi 2004; Edmunds & Shand 2008) und korrigierte den Nitratgehalt auf einen zu erwartenden Gehalt von 10 mg L^{-1} nach unten. Den daraus resultierenden Hauptioneninhalt eines typischen Kreidegrundwassers zeigt Tabelle 7. Eine Übersicht der zur Synthese gewählten Eingabestoffe und deren Mengen ist aus den Tabellen 8 - 10 ersichtlich, die daraus resultierenden Lösungsinhalte orientieren sich für die Wasserproben aus Sefrou, Marokko und Wuppertal, Deutschland an den Ergebnissen der hydrochemischen Analysen der Originalproben, die in Kapitel 4.1.1 dargestellt sind.

Tabelle 7: Gewählte Zusammensetzung eines "typischen" Grundwassers der Maastrichter Kreide. Alle Werte in $[\text{mg L}^{-1}]$.

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
120	15	15	3	320	60	30	10

Tabelle 8: Einwaagemassen benötigter Salze zur Synthetisierung von 1 L einer "Grundwasserprobe" für den Bereich Maastricht, Niederlande.

Inhaltsstoff	Feststoff	Einwaage [mg]
Ca^{2+}	CaCO_3	287,8
Mg^{2+}	$(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	114,6
$\text{Na}^+; \text{Cl}^-$	NaCl	38,1
K^+	KHCO_3	7,6
SO_4^{2-}	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	154,0
NO_3^-	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38,1

Tabelle 9: Einwaagemassen und Volumen benötigter Salze und Standardlösungen zur Synthetisierung von 1 L der Wasserproben aus Wuppertal, Deutschland.

Inhaltsstoff	Feststoff	Einwaage [mg]	
		"GW Dornap"	"Buchenhofen"
Ca^{2+}	CaCO_3	68,52	117,20
Mg^{2+}	$(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	59,95	49,96
Na^+	NaHCO_3	20,77	95,02
K^+	KHCO_3	5,71	29,66
NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0	147,88
Al	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0	6,10
SO_4^{2-}	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73,30	29,50
Cl^-	NaCl	19,02	67,75

Inhaltsstoff	Standardlösung	Volumen [mL]	
		"GW Dornap"	"Buchenhofen"
NO_3^-	NaNO_3	2,85	0
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	0	4,90
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,08	0,14
B	H_3BO_3	0,0171	0,2038
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,00013	0,0674
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,00236	0,1563
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,00047	0,283
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0	0,01
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0	0,0376
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0	0,23
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0,12	0,21
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0	0,2089

Methodik

Tabelle 10: Einwaagemassen und Volumen benötigter Salze und Standardlösungen zur Synthetisierung von 1 L der Wasserproben aus Sefrou, Marokko.

Inhaltsstoff	Feststoff	Einwaage [mg]	
		“Wasserfall“	“Stadtwasser“
Ca ²⁺	CaCO ₃	105,49	118,95
Mg ²⁺	(MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O	147,87	130,69
Na ⁺	NaHCO ₃	21,12	15,26
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	58,68	32,81

Inhaltsstoff	Standardlösung	Volumen [mL]	
		“Wasserfall“	“Stadtwasser“
Cl ⁻	NaCl	0	5,63
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	0	6,00
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	0	0,78
K ⁺	KNO ₃	0,90	1,53
Sr	Sr(NO ₃) ₂	0,30	0,40
B	H ₃ BO ₃	0,0124	0,0277
Co	Co(NO ₃) ₂	0,04	0,04
Ni	Ni(NO ₃) ₂	0,0123	0,019
Al	Al(NO ₃) ₃	0,0041	0,007
Cu	Cu(NO ₃) ₂	0	0,0011
Zn	Zn(NO ₃) ₂	0	0,0029

3.3 Lösungsversuche

Zur Ermittlung des Einflusses anthropogen eingetragener Wasserinhaltsstoffe, insbesondere zweiwertiger Metallkationen, auf das Lösungsverhalten der drei untersuchten Karbonatgesteine wurden im Labor sowohl kurzzeitige Batch-Versuche (ca. 1 bis 7 Tage) als auch langzeitige Lösungsversuche (ca. 3 – 6 Monate) durchgeführt, die in den folgenden Kapiteln beschrieben sind.

Da in den Batch-Versuchen in einem möglichst kurzen Zeitraum ein möglichst großer Effekt erzielt werden sollte, wurden neben einer möglichst großen Reaktionsoberfläche teils stark gesteigerte Metallkonzentrationen im Lösungsmittel genutzt, wodurch der geologisch relevante Faktor "Zeit" kompensiert werden sollte.

3.3.1 Durchführung der Schüttelversuche

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Charakterisierung der schnellen Lösungsreaktionen der drei Karbonatgesteine insgesamt 228 Schüttelversuche mit verschiedenen wässrigen Lösungen durchgeführt. Diese lassen sich in fünf verschiedene Serien unterteilen; eine Übersicht über alle genutzten Gesteine und Lösungen gibt Tabelle 11 am Ende des Kapitels. Unabhängig von den Materialien wurden alle Versuche als geschlossene "pH-Drift"-Systeme durchgeführt, so dass der pH Wert nicht konstant gehalten wird und das System durch die Minerallösung eine Sättigung anstrebt (z.B. Ford & Williams 2007). Der Versuchsaufbau orientiert sich an DIN 19529 (2009), weicht jedoch im Wasser/Feststoff-Verhältnis deutlich von dieser Norm ab, welches zur Maximierung der Minerallösung mit 25:1 deutlich höher gewählt wurde. Für jeden Versuch wurden somit 20 g der Gesteinsprobe in PE-Weithalsflaschen mit 500 mL des Lösungsmittels bei 10 Umdrehungen pro Minute 24 h im Überkopfschüttler bewegt. Im Anschluss wurden die Lösungen zur Sedimentation von Schwebstoffen ca. 20 – 30 min ruhig stehen gelassen und danach zur weiteren hydrochemischen Analyse gefiltert. Zum Nachweis der Karbonatlösung wurden in der Regel vor und nach der Versuchsdurchführung die spezifische elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert des Lösungsmittels bestimmt, sowie die Konzentration von Ca^{2+} , (Mg^{2+}) und HCO_3^- gemessen.

Für die beiden ersten Versuchsreihen wurden jeweils die marokkanischen Dolomite und die Wuppertaler Riffkalke im doppelten Ansatz mit den synthetisierten Wässern der entsprechenden Untersuchungsgebiete geschüttelt. Bei den Mitteldevonischen Kalken aus Wuppertal wurden dabei zunächst alle drei verschiedenen Lithologien (vgl. Kapitel 2.2.2) genutzt. Die Proben der Maastrichter Kreide wurden von Van Aaken (2013) im Rahmen ihrer Masterarbeit ebenfalls in Schüttelversuchen untersucht. Sie orientierte sich bei den genutzten Lösungen an der Versuchsdurchführung der Säulenversuche (vgl. Kapitel 3.3.4) und führte einen vierfachen Ansatz pro Lösungsmittel durch. Die genutzten Wässer entsprachen dem synthetisierten "Grundwasser", einem "Grundwasser" unter Zugabe von jeweils 1 mg L^{-1} der Metalle B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb und Zn zur Abbildung eines urbanen Einflusses, dem landwirtschaftlich geprägtem Wasser des Bunderbos und deionisiertem Wasser als Referenzlösung. Zwei Proben des Bunderbos wurde zusätzlich zur Steigerung des gelösten organischen Kohlenstoffanteils auf einen sehr hohen Wert von ca. 50 mg L^{-1} mit Kaliumhydrogenphthalat versetzt.

Methodik

Zur weiteren Qualifizierung und Quantifizierung des Einflusses typischerweise anthropogen induzierter (Schwer)Metalle auf das Lösungsverhalten der Karbonate wurden zwei weitere, umfassende Serien von Schüttelversuchen durchgeführt. Bei der ersten wurde der Wuppertaler Riffkalk (Riffkörper) mit Lösungen untersucht, die relativ geringe Konzentrationen (50; 100; 250; 500; 750; 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) der Stoffe Al, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn in deionisiertem Wasser enthielten. Zum Vergleich wurde jeweils eine Probe je Metall in deionisiertem Wasser und in Leitungswasser gelöst. Der Einfluss fast aller dieser Stoffe wurde zusätzlich in einem höheren Konzentrationsbereich von 1; 5 und 10 mg L^{-1} für alle drei Gesteine untersucht, wobei Bor und Chrom nicht genutzt wurden. In dieser Versuchsreihe sollte versucht werden die Lösungserscheinungen weitgehend unabhängig vom pH-Wert zu gestalten, so dass für das Lösungsmittel anstatt deionisiertem Wasser verschiedene pH-Pufferlösungen gewählt wurden. Die Auswahl der genutzten pH-Werte orientierte sich an der Arbeit von Baes & Mesmer (1976), so dass die untersuchten Metalle trotz der recht hoch gewählten Konzentrationen in Lösung bleiben können. Die jeweiligen Pufferlösungen wurden nach Küster & Thiel (2008) aus: KH-Phthalat/NaOH (pH 5), KH_2PO_4 /NaOH (pH 7, pH 8), H_3BO_3 /KCl/NaOH (pH 9) oder KCl/NaOH (pH 12) hergestellt. Ein Großteil dieser letzten Versuchsreihe wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit von Soetermanns (2013) durchgeführt.

Tabelle 11: Übersicht aller durchgeführten Schüttelversuche zum Lösungsverhalten der verschiedenen Karbonatgesteine.

Gestein	Lösungsmittel	n	Zugabestoff
Dolomit	“Wasserfall“	2	Kein weiterer
	“Stadtwasser“	2	
Riffkalk (Riffkörper, Feindetritus, Grobdetritus)	“Dornap“	6	Kein weiterer
	“Buchenhofen“	6	
Kreide	“Grundwasser“	4	Kein weiterer
	“Stadtwasser“	4	B, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn ($c = 1 \text{ mg L}^{-1}$)
	Bunderbos	4	2 x Kein weiterer 2 x Kaliumhydrogenphthalat
	Deionisiertes H_2O	4	Kein weiterer
Riffkalk	Leitungswasser	11	Kein weiterer
	Deionisiertes H_2O	11	Kein weiterer
		66	Al, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ($c = 50; 100; 250; 500; 750; 1000 \mu\text{g L}^{-1}$)
Dolomit, Riffkalk, Kreide	pH 5 - Puffer	12	Cu ($c = 0; 1; 5; 10 \text{ mg L}^{-1}$)
	pH 7 - Puffer	24	Co, Ni ($c = 0; 1; 5; 10 \text{ mg L}^{-1}$)
	pH 8 - Puffer	36	Cd, Fe, Zn ($c = 0; 1; 5; 10 \text{ mg L}^{-1}$)
	pH 9 - Puffer	12	Mn ($c = 0; 1; 5; 10 \text{ mg L}^{-1}$)
	pH 12 - Puffer	24	Al, Pb ($c = 0; 1; 5; 10 \text{ mg L}^{-1}$)

3.3.2 Durchführung der Rührversuche

Über eine Serie von Rührversuchen an fein aufgemahlenem Gesteinspulver der beiden Festgesteine aus Wuppertal, Deutschland (Mitteldevonischer Riffkalk) und Sefrou, Marokko (Liassicher Dolomit) sollte insbesondere der Einfluss von Nickel auf die Lösung von Calcit und Dolomit untersucht werden.

Vergleichbar zu den Schüttelversuchen (vgl. Kapitel 3.3.1) wurden auch diese Versuche als pH “free drift” Experimente mit demselben Wasser/Feststoff-Verhältniss von 25:1 durchgeführt. Im Unterschied dazu, handelt es sich um ein für CO₂ offenes System, wobei in einem Becherglas auf einer Rührplatte in einem Liter Wasser 40 g des Gesteinspulvers gerührt wurden (Abb. 23). Für jedes der beiden Gesteine wurden je drei Versuche mit verschiedenen Nickelkonzentrationen im Wasser durchgeführt (1; 5; 10 mg L⁻¹) und sie ergänzend zum Vergleich in deionisiertem Wasser und unter der Zugabe von Cadmium (C = 10 mg L⁻¹) gerührt. Die Lösungen wurden zu Versuchsbeginn auf einen etwa neutralen pH Wert eingestellt. Alle Versuche wurden über einen Zeitraum von etwa sieben Tagen (164 – 168 h) in einer Glove-Box durchgeführt, deren Atmosphäre an CO₂ kontinuierlich auf einen Wert von 5000 – 6000 ppm (0,5 – 0,6 Vol%) angereichert wurde, so dass dieses für die Lösungsreaktionen in quasi unbegrenzter Menge zur Verfügung stand. Während der gesamten Versuchslaufzeit wurden zum Nachweis der ablaufenden Lösungsprozesse mit WTW-Messgeräten stündliche Messwerte des pH-Wertes und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit aufgezeichnet, sowie die Parameter CO₂ Gehalt [ppm], Temperatur [°C] und relative Luftfeuchtigkeit [%] der Atmosphäre mit einem automatischen Klimadatenlogger (Trotec BZ 30) aufgenommen (Abb. 23). In Abständen von ein bis maximal vier Tagen wurden zusätzlich jeweils 50 mL der Lösung zur Analyse auf Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ und den enthaltenen Zusatzstoff (Ni oder Cd) entnommen. Für die abschließende Analyse per XPS und RFA (vgl. Kapitel 3.1.2) wurden die Gesteinspulver nach Abschluss der Versuche jeweils kurz mit deionisiertem Wasser gereinigt und bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Vergleichbare Batch-Systeme wurden bereits vielfach für Lösungsstudien an Karbonaten, insbesondere Calcit (z.B. Svensson & Dreybrodt 1992) und weiteren Mineralen (z.B. Gips) (Zorn et al. 2009) genutzt.

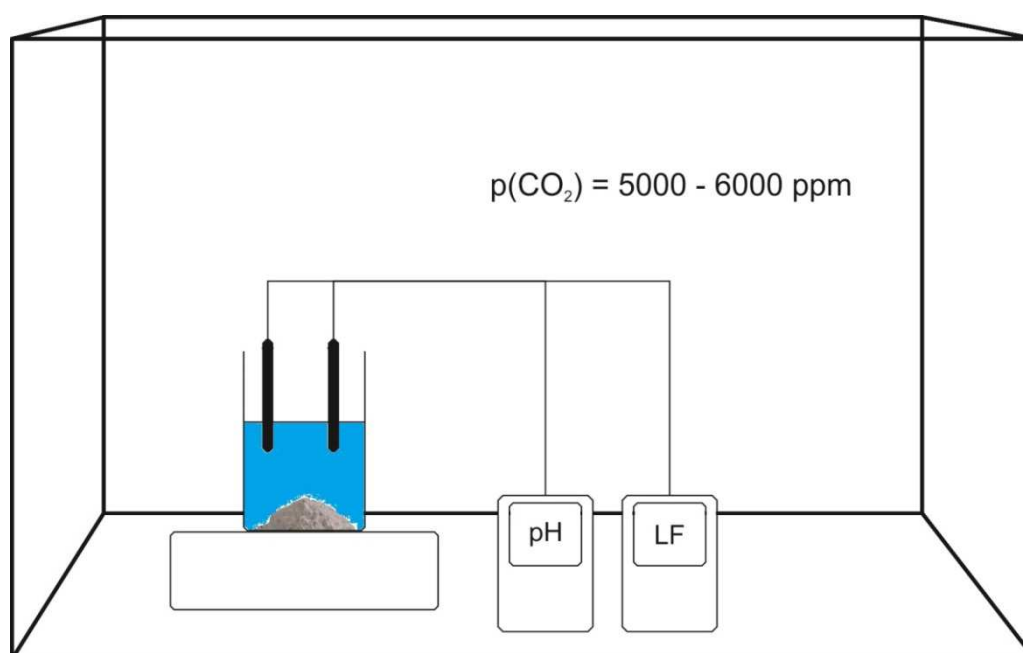


Abb. 23: Prinzipskizze eines Rührversuchs im Inneren der Glove-Box.

3.3.3 Durchführung der Druckzellenversuche

Die beiden Festgesteinsproben aus Sefrou, Marokko und Wuppertal, Deutschland wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben den Batch-Versuchen (vgl. Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) auch in Langzeitexperimenten in einer geschlossenen Druckzelle untersucht. Der Versuchsaufbau dieser Anlage entspricht einer Triaxialzelle mit einem konstanten hydraulischen Gefälle nach DIN 18130-1 (1998) zur Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit bei Gesteinen mit k_f -Werten $< 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, in der die Probe in gesättigtem Zustand von unten nach oben durchströmt wird. Dabei lässt sich über eine Steuerungseinheit die hydraulische Druckhöhe (Innendruck) auf einen Wert von maximal etwa 1,2 bar (12 m) einstellen. Über einen entsprechend höheren Außendruck im Wasser um die Probe, die in einer Kautschukhülle eingefasst ist, werden Randumläufigkeiten bei der Durchströmung verhindert (Abb. 25-a). Neben der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes der jeweiligen Gesteinsmatrix, sollten in diesem Fall auch Lösungsvorgänge unter möglichst realitätsnahen Strömungsverhältnissen abgebildet werden.

Zur Durchführung der Versuche wurden zum Einbau in die Zellen in der Werkstatt des Lehrstuhls für Geotechnik im Bauwesen der RWTH Aachen (GIB) zunächst aus dem Inneren der Handstücke jeweils zwei Zylinder mit einem Durchmesser von 38 mm und einer Länge von 80 mm gebohrt (Abb. 24). Pro Versuchsreihe wurden diese dann zunächst für 102 (Dolomit) bzw. 103 Tage (Kalkstein) mit den entsprechend synthetisierten Wässern durchströmt, die das natürliche oder urban belastete System darstellen. Da alle vier Proben aufgrund der sehr dichten Matrix nur sehr schlecht durchflossen werden konnten, viel in diesem ersten Versuchszeitraum in keinem Fall genug Wasser für eine hydrochemische Analyse an, so dass der Versuchsaufbau angepasst werden musste.

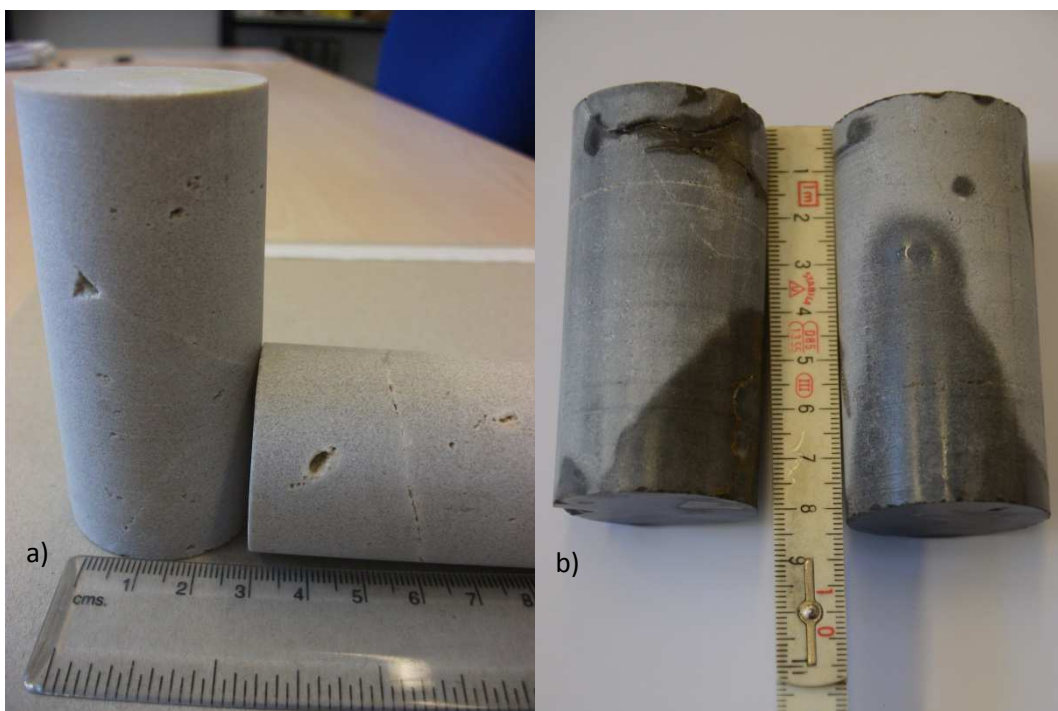


Abb. 24: Bohrkern des marokkanischen Dolomits (a) und des deutschen Riffkalks (b) zur Durchströmung in einer Triaxialzelle. Die teilweise dunklere Farbe des Kalksteins ergibt sich durch Wasser, das nach der Reinigung auf den Kernen verblieben ist.

Um einen Wasserdurchfluss zu garantieren wurden die Bohrkerns daher anschließend für den weiteren Versuchsverlauf mittig zersägt und erneut in die Triaxialzelle eingebaut (Abb. 25-b). Durch den anliegenden Außendruck wurde dadurch eine hydraulisch wirksame Kluft simuliert, durch die das jeweilige Wasser fließen konnte. Die Öffnungsweiten dieser quasi planparallelen Klüfte und deren damit verbundene hydraulische Durchlässigkeiten waren im Folgenden sehr stark vom anliegenden hydraulischen Druck abhängig. Dieser wurde mit Werten $< 0,5$ bar möglichst so gewählt oder eingestellt, dass zwar eine ausreichende Wassermenge zur hydrochemischen Analyse anfiel, es aber auch nicht zu einem zu schnellen Fließen kommen konnte, was die Reaktionszeit zu stark verkürzt hätte.

Die beiden Proben des marokkanischen Dolomits wurden so parallel weitere 191 Tage durchströmt, wobei dazu bei dem einen das synthetisierte natürliche Wasser des "Wasserfalls" genutzt wurde und für den anderen das synthetische "Stadtwater". Da es bei einer der beiden Proben des Wuppertaler Riffkalkes zu Problemen bei der Einstellung eines konstanten Wasserflusses kam, wurden die beiden Versuche mit den verschiedenen Wassertypen an demselben Kern durchgeführt, der somit zunächst 162 Tage mit dem natürlichen Wasser "Dornap" durchströmt wurde und anschließend 126 Tage mit dem anthropogen belasteten Wasser "Buchenhofen".

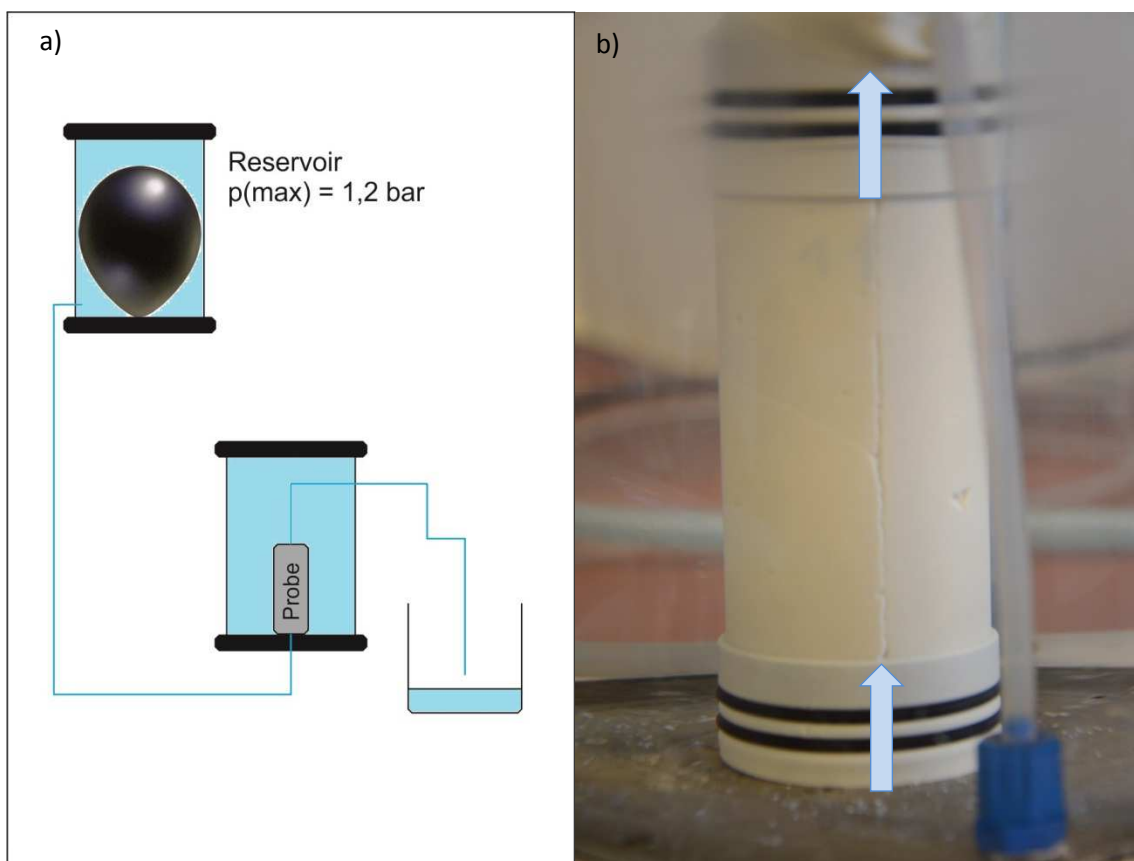


Abb. 25: Prinzipskizze der Druckzellenversuche nach DIN 18130-1 (1998) (a) und Detailansicht eines zersägten Bohrkerns (b). Die Pfeile markieren die durchströmte "Kluft" und deren Durchströmungsrichtung von unten nach oben.

Methodik

Neben der Charakterisierung möglicher Lösungsprozesse lässt sich aus diesem Versuchsaufbau nach DIN 18130-1 (1998) mit Gleichung (14) der Durchlässigkeitsbeiwert k_f der verschiedenen Gesteinsproben ermitteln:

$$k_f = \frac{Q * l}{A * \Delta h} \quad (14)$$

Q = Durchfluss [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$], l = durchströmte Länge [m], A = Querschnittsfläche des Probenkörpers [m^2], Δh = Druckhöhenunterschied [m]

3.3.4 Durchführung der Säulenversuche

Da die Maastrichter Kreide im trockenen Zustand eine höchstens mäßig verfestigte Gesteinsmatrix hat, wurden die Proben zur Charakterisierung des langzeitlichen Lösungsverhaltens im Grundwasserleiter nicht wie die beiden anderen Gesteine in einer Druckzelle untersucht (vgl. Kapitel 3.3.3), sondern in gesättigten Säulenversuchen. Dazu wurde das Gesteinsmaterial zunächst zerkleinert und homogenisiert und anschließend als Lockermaterial unter Wasserzugabe möglichst dicht und gleichmäßig in Plexiglassäulen mit einer Länge von 20 cm und einem Innendurchmesser von 9 cm eingebracht. Der Versuch orientiert sich somit an DIN 19528 (2009) und wurde von Van Aaken (2013) im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt.

Insgesamt wurden dabei vier Säulen parallel mit den verschiedenen Wassertypen: "Grundwasser", "Stadtwater", Bunderbos und deionisiertem Wasser als Referenz (vgl. Kapitel 2.3 und 3.2.2) von unten nach oben mit einem konstanten hydraulischen Gradienten i von 3,9 durchflossen. Die Versuche wurden in zwei Zeiträumen von 39 bzw. 34 Tagen Dauer, mit einer Unterbrechung von 23 Tagen durchgeführt, wobei in beiden Versuchszeiträumen zwar dasselbe Material, aber jeweils frische Wässer genutzt wurden. Diese zirkulieren während des Versuchs in einem offenen Kreislauf, so dass sie durch die Karbonatlösung einen Sättigungszustand anstreben können. Dem landwirtschaftlich geprägten Wasser des Bunderbos wurden zur Steigerung des DOC Gehaltes im ersten $21,3 \text{ mg L}^{-1}$ und im zweiten Versuchszeitraum $106,5 \text{ mg L}^{-1}$ Kaliumhydrogenphthalat hinzugefügt, was einer organischen Kohlenstoffkonzentration von 10 bzw. 50 mg L^{-1} entspricht. Abbildung 26 zeigt eine Prinzipskizze des Wasserkreislaufs. Im Ablauf der Säulen wurden täglich pH-Wert, RedOx-Potential und die Ca^{2+} Konzentration gemessen, sowie das aktuelle Durchflussvolumen bestimmt. Wöchentlich entnommene Proben mit einem Volumen von etwa 100 mL wurden zusätzlich auf HCO_3^- und den organischen Kohlenstoffgehalt untersucht.

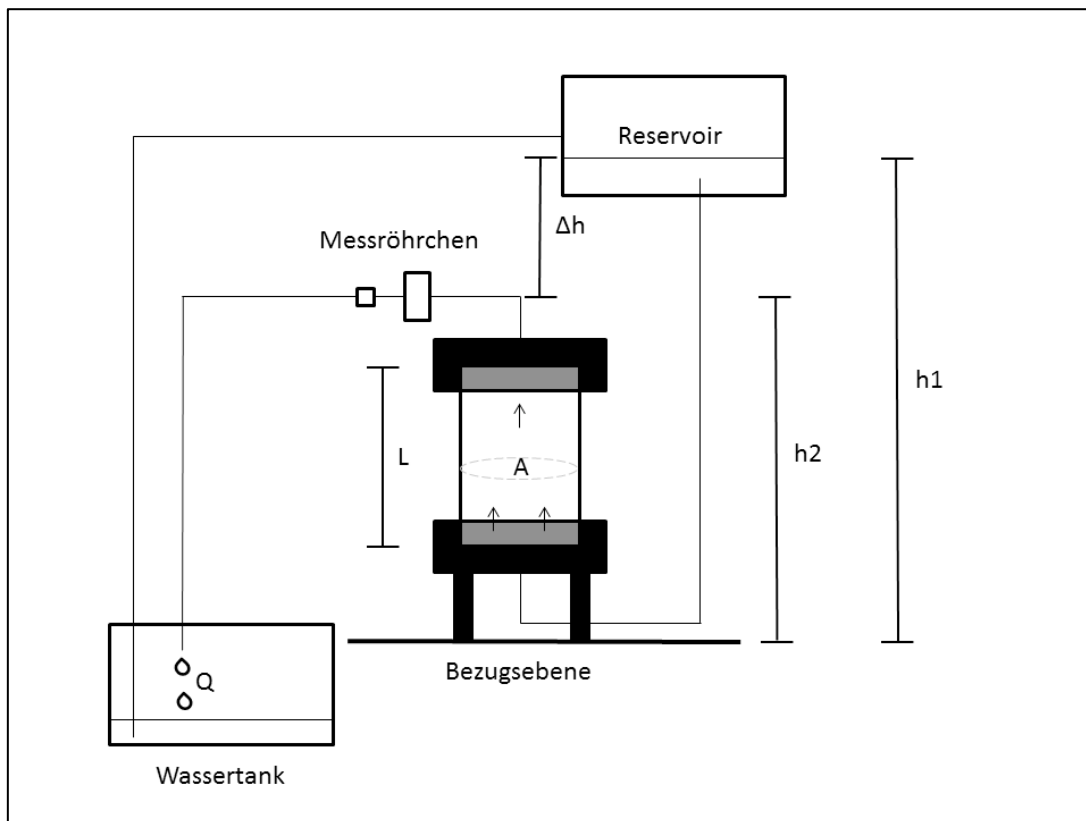


Abb. 26: Prinzipskizze der Säulenversuche (Van Aaken 2013).

3.4 Inverse hydrochemische Modellierungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, alle durchgeführten Lösungsversuche per inverser Modellierung abzubilden, wobei aus der Angabe der chemischen Zusammensetzung der Ausgangs- und der resultierenden Lösungen und der reaktiven Mineralphasen die hydrochemische Entwicklung des Wassers abgebildet wird. Neben den Sättigungsindizes der Wässer mit allen möglichen Mineralphasen ergibt sich dabei für die zu erwartenden Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen die Menge an gelösten oder ausgefallenen Mineralen, insbesondere Calcit und Dolomit. Die inverse Modellierung wurde mit Hilfe des hydrogeochemischen Modellierungsprogrammes PHREEQC (Version 2 für Windows (Post 2011); Parkhurst & Appelo 1999) durchgeführt.

Bei allen durchgeführten Modellierungen wurde die interne Datenbank *wateq4f.dat* genutzt und die Wasserproben so genau wie möglich charakterisiert. Bei unvollständigen Analysen wurde die Ionenstärke über den Zusammenhang zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit abgeschätzt (etwa 1 : 100) und wenn nötig der interne Ladungsausgleich der Proben jeweils über HCO_3^- vorgenommen. Als Mineralphasen wurden je nach Gestein stets die reinen Karbonate Calcit oder Dolomit genutzt, wobei bei Letzterem zusätzlich die Ausfällung von Calcit als möglicher Vorgang integriert wurde. Aufgrund der Versuchsdurchführung wurde bei der inversen Modellierung der Rührversuche zusätzlich (vgl. Kapitel 3.3.2) der gesteigerte CO_2 Gehalt von durchschnittlich etwa 0,55 Vol% berücksichtigt. Ein exemplarisches Eingabeprotokoll des Rührversuchs mit Dolomit unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Cadmium ist in Anhang 8.1 dargestellt.

Methodik

Hydrogeochemische Modellierungsprogramme, insbesondere PHREEQC, werden regelmäßig zur Qualifizierung und Quantifizierung von Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen genutzt und ihre grundsätzliche Entwicklung ausgehend von einem Schwerpunktprogramm des USGS in Plummer et al. (1983) beschrieben. Trotz dieser langen Anwendungsphase und Weiterentwicklung haben auch aktuelle Versionen hydrochemischer Modelle grundsätzliche Vor- und Nachteile. Zwar liefern sie in der Regel schnelle und scheinbar perfekte Berechnungen, deren Überprüfung jedoch nahezu unmöglich ist und die stark von den getroffenen Annahmen abhängig sind. Dies ist insbesondere problematisch, da somit fehlerhafte oder unvollständige Wasseranalysen schnell zu falschen Ergebnissen führen können. Zusätzlich arbeiten die Programme mit internen thermodynamischen Datenbanken, deren Werte für die Berechnungen als richtig angesehen werden müssen, obwohl es für viele Mineralphasen nur wenige oder keine experimentellen Befunde gibt (Oelkers et al. 2009). Für die beiden Karbonate Calcit und Dolomit dürfte dieses Problem nur eine untergeordnete Rolle spielen, da deren Lösungs- und Fällungsreaktionen in zahlreichen Studien untersucht wurden und thermodynamisch gut beschrieben sind (vgl. Kapitel 1.3.2). Zur inversen Modellierung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die in PHREEQC implementierte Datenbank *wateq4f.dat* genutzt.

Weiterführende Ausführungen zu hydrogeochemischen Modellierungsprogrammen, sowie zahlreiche Anwendungsbeispiele für PHREEQC, finden sich vor allem in Appelo & Postma (2005) sowie in den beiden deutschsprachigen Büchern von Merkel & Planer-Friedrich (2008) und Wisotzky (2011).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

4.1.1 Eigenschaften der genutzten Wässer

Die Ergebnisse der hydrochemischen Analyse der beiden **marokkanischen Wasserproben aus Sefrou** zeigen die Tabellen 12 und 13. Die Äquivalentkonzentrationen der Inhaltsstoffe sind nach DVWK (1992) berechnet worden, bei Messwerten unterhalb der Nachweisgrenze wurde die halbe Nachweisgrenze genutzt. Dass die Abweichung in der Ionenbilanz des Stadtwassers mit über 11 % etwas zu hoch ausfällt, erklärt sich durch die ungünstigen Geländebedingungen, bei denen eine Filterung, Stabilisierung und Kühlung der Wasserproben nicht möglich war. Nach internationalen Standards relativiert sich diese Abweichung allerdings, da diese dort um einen Faktor zwei kleiner sind (z.B. Appelo & Postma 2005).

Tabelle 12: Gelöste Haupt- und Nebeninhaltsstoffe der Wasserproben aus Sefrou (Marokko) in $[\text{mg L}^{-1}]$ und $[\text{meq L}^{-1}]$.

	[μS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]				
	LF	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sr ²⁺
Wasserfall	487	52,2	37,0	5,8	0,9	0,3
Stadtwasser	536	53,2	32,7	10,7	1,9	0,4
		[mg L ⁻¹]				
	pH-Wert	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Wasserfall	7,6	330	< 2,5	32,8	< 5	< 0,05
Stadtwasser	7,7	363	5,6	20,4	6,0	0,8
		[meq L ⁻¹]				
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Σ _(Kationen)
Wasserfall	2,60	3,04	0,25	0,02	0,01	5,93
Stadtwasser	2,65	2,69	0,47	0,04	0,01	5,86
		[meq L ⁻¹]				
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Σ _(Anionen)
Wasserfall	5,40	0,04	0,53	0,05	0,00	6,02
Stadtwasser	5,95	0,16	0,33	0,12	0,02	6,59

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 13: Nachgewiesene Spurenstoffe der Wasserproben aus Sefrou, Marokko.

	[µg L ⁻¹]						
	Al	As	B	Co	Cu	Ni	Zn
Wasserfall	4,1	0,1	12,4	40	< 0,3	12,3	< 0,7
Stadtwasser	7,0	0,3	27,7	40	1,1	19,0	2,9

Wie im dolomitisch geprägten Einzugsgebiet zu erwarten, sind die eindeutig dominierenden Kationen beider Proben Mg^{2+} und Ca^{2+} , die zusammen jeweils einen Anteil von über 90 % zur Äquivalentmenge beisteuern. Wie Tabelle 12 zeigt, ist Magnesium anteilig etwas höher konzentriert als Calcium; das Ca/Mg-Verhältnis beträgt 0,86 in der Probe des Wasserfalls und 0,99 im städtischen Wassertyp. Das leicht reduzierte Ca/Mg-Verhältnis im Bereich des Wasserfalls kann auf die dort aktive Travertinbildung (Calcit ausfällung) zurückzuführen sein. Die Konzentrationen von Natrium und Kalium sind im Stadtwasser mit 10,7 bzw. 1,85 mg L⁻¹ etwa doppelt so hoch wie in den Proben des Wasserfalls. Strontium ist in beiden Wässern in ähnlich geringen Konzentrationen messbar. Das mit Abstand am höchsten konzentrierte Anion ist das Hydrogenkarbonat aus der Dolomitlösung, das in beiden Proben etwa 90 % der gesamten Anionenkonzentration ausmacht, so dass es sich jeweils um Mg-Ca-HCO₃-Wässer handelt. Die ermittelten Werte des (Ca+Mg)/HCO₃-Verhältnisses von 1,05 und 0,90 sprechen eindeutig für eine kongruente Dolomitlösung im Einzugsgebiet als maßgeblichen Prozess zur hydrochemischen Entwicklung des Grundwassers, so dass sich beide Wässer mit den Karbonaten Dolomit und Calcit im Gleichgewicht befinden bzw. mit SI-Werten von gut 0,6 für Dolomit und 0,25 – 0,3 für Calcit minimal übersättigt sind. Beide Proben sind mit einem gesamten Lösungsinhalt von etwa 450 – 500 mg L⁻¹ nur relativ schwach mineralisiert. Chlorid, Sulfat und Phosphat sind im Stadtwasser aufgrund anthropogener Aktivitäten leicht erhöht und am Wasserfall nicht nachweisbar. Die Nitratkonzentrationen der Proben liegen mit 32,8 bzw. 20,4 mg L⁻¹ zwar über einem zu erwartenden geogenen Hintergrundwert von maximal 10 mg L⁻¹ (Mattheß 1994) und sind auf eine geringe landwirtschaftliche Beeinflussung im Einzugsgebiet des Mittleren Atlas zurückzuführen, erreichen aber keine kritischen Konzentrationen. Wie aus Tabelle 13 ersichtlich enthalten beide Proben geringe Mengen von Bor, Cobalt, Nickel, Aluminium und Arsen, von denen aber kein Stoff die Empfehlungen oder Grenzwerte der WHO (2006) überschreitet. Die Konzentration fast aller Spurenelemente ist im Stadtwasser höher als im Wasserfall. Kupfer und Zink konnten mit 1,1 bzw. 2,9 µg L⁻¹ nur im Stadtwasser gemessen werden. Diese nachgewiesenen Spurenstoffe (Al, As, Co, Cu, Ni, Sr und Zn) sind im untersuchten Ausgangsgestein ebenfalls enthalten (vgl. Kapitel 4.1.2) und somit in den Wasserproben wohl überwiegend geogener Natur. Die ebenfalls analysierten Metalle Cadmium, Chrom, Eisen, Mangan und Blei lassen sich in keiner der beiden Proben nachweisen.

Die Tabellen 14 und 15 zeigen die Eigenschaften und den analysierten Lösungsinhalt der beiden **Wasserproben aus Wuppertal, Deutschland**. Nicht dargestellt sind der ebenfalls gemessene Sauerstoffgehalt, der mit 7,8 mg L⁻¹ im Wasser des Dornaper Steinbruchs 80 % der Sättigung beträgt und im Klärwerkswasser mit 0,7 mg L⁻¹ sehr gering ist. Entsprechend ausgeprägt ist der gemessene Eh-Wert von +197 bzw. -250 mV.

Wie aus Tabelle 14 ersichtlich ist Ca^{2+} das dominierende Kation des natürlichen Grundwassers aus dem Steinbruch Dornap; es folgen Mg^{2+} , Na^+ und K^+ . Mit einem Verhältnis von 1,8 tragen Calcium und Magnesium über 80 % zur Summe der analysierten Kationen bei. Das mit über 60 % deutlich domi-

nierende Anion ist HCO_3^- , gefolgt von SO_4^{2-} in einer verhältnismäßig hohen Konzentration von ca. 40 mg L^{-1} . Die Wasserprobe aus dem Steinbruch Dornap repräsentiert somit das natürliche Grundwassersystem der Region, dessen Chemismus mit einem Ca/HCO_3 -Verhältnis von 1,06 eindeutig aus der Calcitlösung stammt. Mit einem SI von 0,67 steht die Probe auch rechnerisch mit Calcit im Gleichgewicht bzw. ist minimal übersättigt. Zusätzlich relativ hohe Sulfatmengen könnten aus der Lösung von Gips im Einzugsgebiet stammen, dessen Vorkommen und Verteilung aber nicht weiter untersucht wurde. Chlorid und Nitrat spielen nur eine untergeordnete Rolle, wobei leicht erhöhte Werte für Na^+ und Cl^- wahrscheinlich aus dem anthropogenen Einsatz von Streusalz in der Region stammen. Das relativ schwach mineralisierte Wasser ist somit vom $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ -Typ, und hat einen gesamten Lösungsinhalt von etwa 260 mg L^{-1} . Wie Tabelle 15 zeigt, ließen sich im Grundwasser aus Dornap an Neben- und Spurenstoffen lediglich Mangan und Bor in Konzentration $> 10 \text{ µg L}^{-1}$ nachweisen, während Cobalt, Nickel, Aluminium, Kupfer und Arsen mit sehr geringen Gehalten von maximal $2,4 \text{ µg L}^{-1}$ gemessen wurden. Da diese gemessenen Spurenstoffe auch im Gestein des Massenkalks nachweisbar sind (vgl. Kapitel 4.1.2), sind sie in diesen geringen Mengen somit wohl geogenen Ursprungs. Zink, Cadmium, Eisen und Blei liegen unter der Nachweisgrenze.

Tabelle 14: Gelöste Haupt- und Nebeneinhaltsstoffe der Wasserproben aus Wuppertal (Deutschland) in $[\text{mg L}^{-1}]$ und $[\text{meq L}^{-1}]$.

	$[\mu\text{S cm}^{-1}]$	$[\text{mg L}^{-1}]$					
	LF	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Sr^{2+}	NH_4^+
Dornap	362	44,5	15,0	14,4	2,2	0,1	< 0,01
Buchenhofen	865	53,8	12,5	52,7	13,6	0,1	33,9

	pH-Wert	$[\text{mg L}^{-1}]$				
		HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Dornap	8,5	128	11,5	3,2	40,9	< 0,2
Buchenhofen	6,7	323	41,1	< 0,9	21,6	4,9

	$[\text{meq L}^{-1}]$						$\Sigma_{(\text{Kationen})}$
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Sr^{2+}	NH_4^+	
Dornap	2,22	1,24	0,63	0,06	0,00	0,00	4,14
Buchenhofen	2,68	1,03	2,29	0,35	0,00	1,88	6,35

	$[\text{meq L}^{-1}]$					$\Sigma_{(\text{Anionen})}$
	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
Dornap	2,10	0,33	0,05	0,85	0,00	3,33
Buchenhofen	5,30	1,16	0,01	0,45	0,15	7,07

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 15: Nachgewiesene Spurenstoffe der Wasserproben aus Wuppertal, Deutschland.

	[µg L ⁻¹]										
	Al	As	B	Cd	Co	Cu	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn
Dornap	0,3	0,2	17,1	< 0,01	0,1	0,5	2,4	< 10	120	< 0,05	< 10
Buchenhofen	963	0,8	204	37,6	67,4	283	156	230	210	209	10

Im Vergleich zeigt das Zulaufwasser des Klärwerks Buchenhofen erwartungsgemäß einen starken urbanen Einfluss auf seine anorganisch chemischen Eigenschaften, der sich zunächst in der deutlich höheren Gesamtmineralisation zeigt. Auch hier ist HCO_3^- das eindeutig dominante Anion, die Probe enthält aber darüber hinaus einen deutlich erhöhten Chloridgehalt und geringe Mengen an Phosphat, die im natürlichen Wasser nicht messbar sind. Neben Ca^{2+} enthält die Probe insbesondere große Mengen an Na^+ , die diesem mengenmäßig fast gleichkommen und etwa 6-mal mehr K^+ als die natürliche Probe. Lediglich die Gehalte von Mg^{2+} und Sr^{2+} sind mit der natürlichen Probe vergleichbar, da diese beiden Ionen nicht gesteigert über anthropogene Aktivitäten eingetragen werden. Typisch für ungeklärte häusliche Abwässer sind außerdem über 30 mg L⁻¹ Ammonium, welches überwiegend beim biologischen Abbau organischer Stickstoffverbindungen entsteht. Die Probe ist mit dieser Zusammensetzung ein Ca-Na-NH₄-HCO₃ Wasser. Auch die enthaltenen Mengen der Nebenbestandteile sind anthropogen deutlich gesteigert, so dass die typisch urbane geprägten Konzentrationen von Bor und den (Schwer)Metallen Al, Cu, Fe, Ni und Pb deutlich über 100 µg L⁻¹ liegen mit einem Maximum von fast 1 mg L⁻¹ für Aluminium. Lediglich die Konzentrationen von Arsen und Zink liegen unter 10 µg L⁻¹, die von Cadmium und Cobalt zwischen 10 und 100 µg L⁻¹. Chrom ließ sich in keiner der beiden Proben nachweisen.

Für die **Wasserproben aus dem Bereich von Maastricht, Niederlande**, die für die Säulen- und Schüttelversuche der Maastrichter Kreide genutzt wurden, wurde lediglich der Hauptioneninhalte bestimmt, der in Tabelle 16 dargestellt ist. Da die beiden Wasserproben für das "natürliche" und das "städtische" System für jeden Versuchszeitraum neu synthetisiert wurden (vgl. Kapitel 3.2.2 und 3.3.4), werden sie jeweils getrennt voneinander gezeigt. Auch für das Wasser des Bunderbos, wurden aufgrund des großen benötigten Volumens zwei Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen (vgl. Van Aaken 2013). Die eingestellten pH Werte lagen zu Beginn jeweils im etwa neutralen Bereich zwischen pH 6 und pH 8 für alle Wassertypen, die spezifische elektrische Leitfähigkeit lag überwiegend zwischen 600 und 1000 µS cm⁻¹.

Wie durch die gemachten Annahmen und Vorgaben bei der Auswahl und Zusammenstellung typischer Kreidegrundwässer (vgl. Kapitel 2.1.3 und 3.2.2) enthalten die "natürlichen" und "städtischen" Wässer Ca^{2+} als dominierendes Kation mit einem untergeordneten Anteil von Mg^{2+} , Na^+ und K^+ , die in den Kreidegebieten der genutzten Publikationen aus der Calcitlösung stammen. Die einzig echte Wasserprobe der Region aus dem Bunderbos enthält neben dem dominanten Kation Ca^{2+} vor allem relativ hohen Mengen von Na^+ und Cl^- , die auf anthropogene Aktivitäten schließen lassen. Bei den Anionen dominieren Nitrat und Sulfat mit Konzentrationen von überwiegend > 100 mg L⁻¹ deutlich und deuten somit auf einen starken landwirtschaftlichen Einfluss und den Einsatz von Düngemitteln in der Region hin. Auch die Natriumkonzentration im natürlich beprobten Wasser aus dem Bunderbos ist mit über 20 mg L⁻¹ jeweils höher. Im natürlichen System ist HCO_3^- das dominierende Anion mit maximalen Konzentrationen der weiteren Anionen von etwa 100 mg L⁻¹ für Sulfat. Die Wässer

müssten dementsprechend als Ca-Mg-HCO₃-(SO₄) bzw. Ca-(Mg)-NO₃-HCO₃ Wässer typisiert werden. Die Wässer des Bunderbos werden von SO₄²⁻ und NO₃⁻ dominiert und enthalten ebenfalls relativ hohe Chloridkonzentrationen von etwa 50 mg L⁻¹. Für die zweite Probe ist der Hydrogenkarbonatgehalt mit lediglich 18,3 mg L⁻¹ recht gering. Es handelt sich bei den beiden Proben somit um ein Ca-SO₄-NO₃ bzw. ein Ca-Cl-NO₃-SO₄ Wasser. Die aus der Tabelle ersichtlich sehr hohe Nitratkonzentration der "Stadtwässer" ergibt sich aus der Zugabe einer Reihe von Metallstandardlösungen, da diese überwiegend durch die Lösung von Metall-Nitrat-Salzen in Salpetersäure hergestellt sind.

Tabelle 16: Hauptinhaltsstoffe der Maastrichter Wasserproben zur Durchführung der Säulen- und Schüttelversuche mit der Maastrichter Kreide.

	[mg L ⁻¹]							
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
"natürlich" – 1. Versuchsreihe	103	29,9	18,9	5,5	482	101	31,0	26,1
"städtisch" - 1. Versuchsreihe	158	30,3	18,0	4,4	238	111	31,2	528
Bunderbos 1	107	10,7	24,0	10,3	73,2	145	49,9	140
"natürlich" – 2. Versuchsreihe	119	43,8	15,1	2,9	476	67,7	22,9	18,9
"städtisch" - 2. Versuchsreihe	142	52,6	14,9	2,8	226	72,8	22,9	358
Bunderbos 2	69,9	9,0	21,6	3,1	18,3	95,5	50,9	120

4.1.2 Eigenschaften der Gesteine vor Durchführung der Lösungsversuche

Im folgenden Kapitel werden zunächst die physikalischen und (geo)chemischen Eigenschaften der drei verschiedenen Gesteine vor den Lösungsversuchen entsprechend der durchgeführten Analysen (vgl. Kapitel 3.1.2) zusammengefasst und interpretiert.

Aus den nachfolgend beschriebenen Eigenschaften des **Liassischen Dolomits aus Sefrou, Marokko**, ergibt sich, dass es sich bei dieser Probe um ein für die Region typisches Gestein handelt, das aus fast reinem Dolomit besteht (vgl. Kapitel 2.1.1 und 2.2.1). Das sehr kompakte Gestein stellt im Mittleren Atlas den bedeutendsten Karstgrundwasserleiter dar, der sich über tausende von Quadratkilometern erstreckt und oberflächlich ansteht. Die nach DIN 18124 (2007) mit dem Kapillarpiknometer bestimmte Korndichte liegt bei 2,803 g cm⁻³, und somit nur leicht unter Literaturwerten für reinen Dolomit von 2,85 – 2,95 g cm⁻³ (z.B. Munatchehr-Danai 2009). Der Messwert bestätigt sich durch die Quecksilber-Porosimetrie-Messungen an drei Proben des Dolomits, bei denen Korndichten zwischen 2,77 g cm⁻³ und 2,85 g cm⁻³ berechnet wurden. Für den absoluten Porenraum der Gesteinsmatrix ergeben sich aus der Tauchwägung Werte von maximal 1,88 % und per Quecksilber-Porosimetrie Hohlraumanteile zwischen 0,78 % und 1,47 % (vgl. Anhang 8.2). Abbildung 27 zeigt beispielhaft eine Hg-Intrusionskurve der drei untersuchten Proben, die beiden weiteren finden sich in Anhang 8.2. Wie daraus ersichtlich, liegen die Dimensionen der einzelnen Gesteinsporen etwa zwischen 0,02 µm und maximal 25 µm. In allen drei Proben verteilt sich das Größenspektrum der Poren fast über diese komplette Bandbreite mit einem Schwerpunkt im Bereich von ca. 20 µm. In "Dolomit 4" ist dieser Peak mit ca. 15 % des gesamten Porenraumes am stärksten ausgeprägt, wodurch sich die höchsten

Ergebnisse und Diskussion

Median- und Mittelwerte im Porenradius ergeben, die $4,58\ \mu\text{m}$ bzw. $2,16\ \mu\text{m}$ betragen. Insgesamt sind auch Porenradien zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $6\ \mu\text{m}$ in allen drei Proben relativ häufig vertreten. Wie die beiden Bohrkerne zeigen, die für die Durchführung der Druckzellenversuche hergestellt wurden, befinden sich im Gesteinsinneren darüber hinaus auch Mikroklüfte, die eine minimale Öffnungsweite haben und zahlreiche Lösungshohlräume mit einer maximalen Länge von etwa $3\ \text{mm}$, die überwiegend regellos und unzusammenhängend in der kompakten Gesteinsmatrix verteilt sind (vgl. Abb. 16, Kapitel 3.3.3).

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich somit, dass aufgrund eines sehr geringen primären Porenraums von maximal etwa $1,5\ \%$, der zudem kaum hydraulisch verbunden erscheint und nur geringe Porengrößen von maximal $25\ \mu\text{m}$ aufweist, ein effektiver Grundwasserfluss nur in geklüfteten oder verkarsteten Gesteinsbereichen auftreten kann. Dies bestätigt sich bei der Durchführung der Druckzellenversuche (vgl. Kapitel 3.3.3 und 4.2.3), bei denen zunächst versucht wurde das massive Gestein mit Wasser zu durchströmen. Dabei durchflossen in einem Zeitraum von zwei Monaten nur etwas mehr als $4\ \text{mL}$ Wasser einen der beiden $8\ \text{cm}$ langen Bohrkerne, was nach Gleichung (14) (S. 67) einem k_f -Wert von ca. $4,5 \cdot 10^{-12}\ \text{m s}^{-1}$ entspricht und somit einer sehr geringen Wasserdurchlässigkeit. Durch den zweiten Kern gelangte im selben Zeitraum überhaupt kein Wasser, so dass die hydraulische Leitfähigkeit als noch geringer angesehen werden muss.

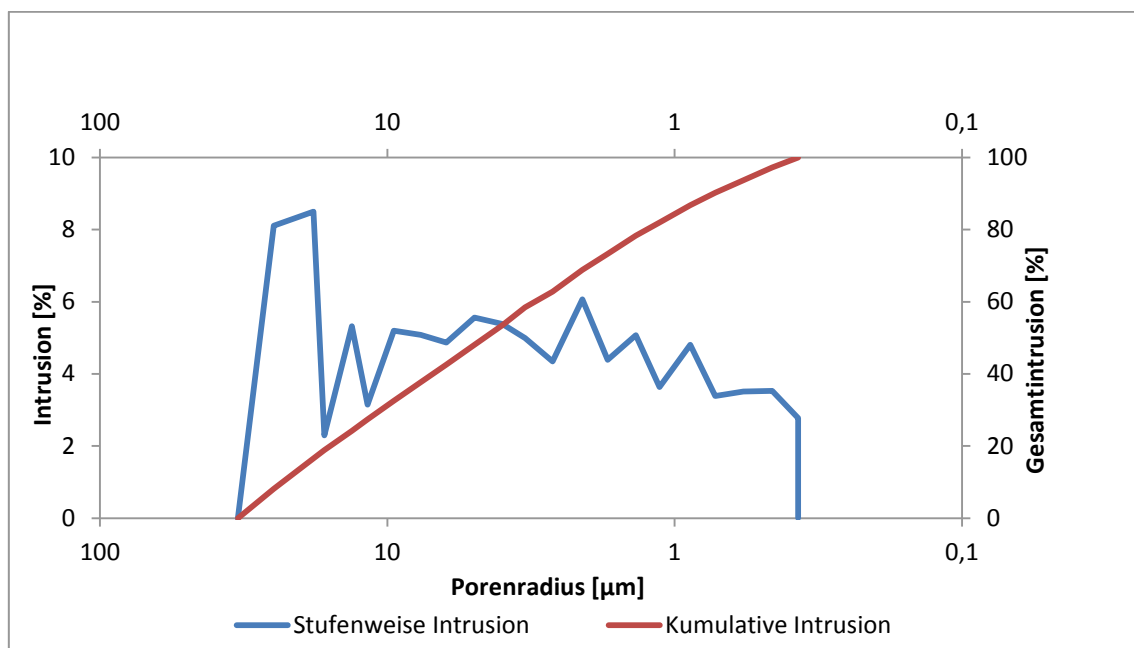


Abb. 27: Intrusionskurve der Hg-Porosimetrie an einer Probe des marokkanischen Dolomits.

Der Dolomit enthält entsprechend der geochemischen Analyse (vgl. Anhang 8.8) $17,9\ \%$ Calcium und $11,4\ \%$ Magnesium, was oxidierten Anteilen von $25,05\ \%$ und $18,9\ \%$ entspricht (Tabelle 17). Von den insgesamt gemessenen $13,92\ \%$ Kohlenstoff sind $13,69\ \%$ anorganisch und $0,24\ \%$ organischen Ursprungs. Zusätzlich relevante Bestandteile, die in geringen Anteilen gemessen wurden: Eisen, Aluminium, Schwefel, Natrium, Kalium und Phosphor sind in Konzentrationen von maximal $0,5\ \%$ enthalten. Weitere nachgewiesene Spurenstoffe mit Konzentrationen von maximal $50\ \text{ppm}$ sind As, Br, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sb, Sc, Sm, Sr, V, W und Zn. Mineralogisch ließen sich im Gesamtgestein per Rietveld-Analyse nur die Minerale Dolomit, Calcit und Quarz quantifizieren, und es handelt sich wie Tabelle 17 zeigt um einen fast reinen Dolomit.

Tabelle 17: Geochemische und mineralogische Eigenschaften der Dolomitgesteine aus Sefrou, Marokko.

	Gewichts [%]
CaO	29,1 – 32,1
MgO	20,9 – 22,4
Fe₂O₃	0,51
Al₂O₃	0,34
SO₃	0,27
Na₂O	0,13
K₂O	0,10
P₂O₅	0,01

Mineral	Gewichts [%]
Dolomit [CaMg(CO₃)₂]	98,2
Calcit [CaCO₃]	1,6
Quarz [SiO₂]	0,2

Bei den beprobten **Riffkalken** des Steinbruchs Dornap bei **Wuppertal, Deutschland**, handelt es sich um typische Mitteldevonische “Massenkalken” des nördlichen Rheinischen Schiefergebirges (vgl. Kapitel 2.1.2 und 2.2.2). Die massiven Kalken bestehen in allen drei verschiedenen Lithologien aus fast reinem Calcit, der nur einen sehr geringen Mg²⁺ Anteil aufweist. Die nach DIN 18124 (2007) mit dem Kapillarpyknometer bestimmten Korndichten des Mitteldevonischen Riffkalks aus Wuppertal, Deutschland liegen zwischen 2,706 g cm⁻³ (Riffkörper) und 2,719 g cm⁻³ (Grobdetritus) und somit in einem typischen Bereich für reinen Calcit von 2,6 - 2,8 g cm⁻³ (z.B. Munatchehr-Danai 2009). Zur Ermittlung des absoluten Porenraums wurde von jeder der drei verschiedenen Lithologien mit jeweils 5 Proben eine Tauchwägung durchgeführt. Mit den zuvor bestimmten Korndichten ergibt sich in den Gesteinen des Riffkörpers mit Werten zwischen 1,16 und 3,81 % der größte Porenraum der drei verschiedenen Gesteinsfazies. Im Vergleich zu diesen Werten liegen die Ergebnisse der Hg-Porosimetrie mit einem ermittelten maximalen Porenraum von etwas über 1 % im Riffkörper deutlich niedriger, zeigen aber im absoluten Verhältnis der drei Proben untereinander ein vergleichbares Bild. Der ermittelte Porenraum des Feindetritus ist mit 0,2 % am geringsten (vgl. Anhang 8.2). Abbildung 28 zeigt exemplarisch die Größenverteilung des Porenraums im Gestein des Riffkörpers, die Kurven der beiden anderen Lithologien finden sich in Anhang 8.2. In allen drei Faziestypen ist der überwiegende Anteil der vorhandenen Poren mit Durchmessern zwischen 10 und 50 µm relativ groß. Da vor allem aber das Gestein des Riffkörpers ein zweites Maximum der Porenverteilung im Größenbereich unter 1 µm zeigt, sind die Median- und Mittelwert dieser Probe mit 5,41 µm und 1,29 µm Durchmesser eher gering. Auch im Gesteinsinneren lassen sich nur wenige feine Klüfte ohne Vorzugsrichtung erkennen, die aber mit dem bloßen Auge keine Öffnungsweite zu haben scheinen, bzw. durch sekundären Calcit verschlossen sind.

Vergleichbar zu den marokkanischen Dolomitgesteinen ist somit auch im Devonischen Massenkalk der primäre Porenraum mit maximal gut 1 % sehr gering, und es gibt im Gesteinsinneren der Handstücke keine offensichtlich hydraulisch verbundenen oder wirksamen Hohlräume. Ein regional effektiver Grundwasserfluss ist also wiederum nur in geklüfteten und verkarsteten Bereichen des Gesteins zu erwarten, was sich mit den Beschreibungen zuvor publizierter Arbeiten deckt (z.B. Köhler 1990). Im ersten Druckzellenversuch mit zwei Kernen des Riffkörpers strömten in über 100 Tagen wenig mehr als 100 mL Wasser durch einen der Kerne, während der zweite nicht durchflossen werden konnte. Die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte des Gesteins betragen maximal $9,4 \cdot 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$, was in einem natürlichen System kaum einen relevanten Grundwasserfluss ermöglichen würde.

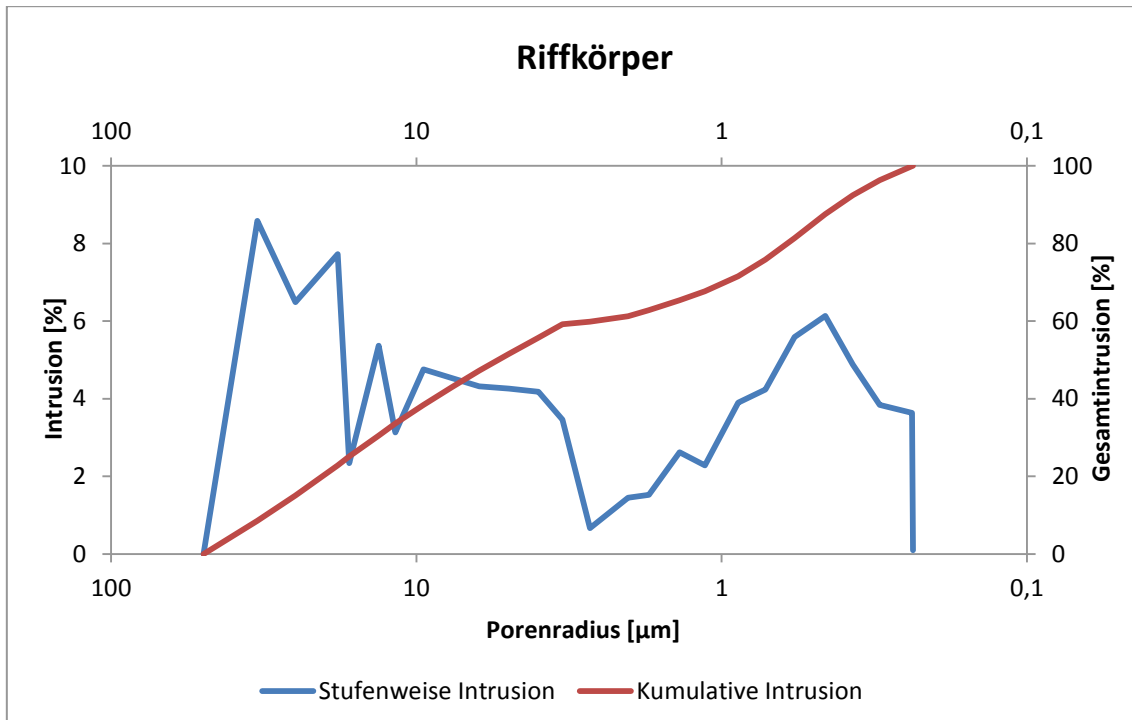


Abb. 28: Intrusionskurve der Hg-Porosimetrie an einer Probe des Riffkalks aus Wuppertal.

Die Ergebnisse der von der Firma Rheinkalk durchgeführten geochemischen Analysen der verschiedenen Riffkalke aus dem Steinbruch Dornap sind in Tabelle 18 dargestellt. Es wird deutlich, dass das gesamte Gestein aus fast reinem Calcit (56 % CaO, 44 % CO₂; Ford & Williams 2007) besteht, der untergeordnet Magnesium, Silizium, Schwefel, Eisen, Aluminium, Mangan und Kalium enthält. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Eigenschaften der drei Faziestypen wurde das Gestein des Riffkörpers zur Durchführung aller weiteren Untersuchungen und der Lösungsexperimente ausgewählt. In diesem ließen sich zusätzlich sehr geringe Gehalte von As, Br, Cr, Cu, La, Ni, Sb, Sc, Sm, Ta, U, V, Y und Zn im Bereich von maximal 9 ppm messen, sowie leicht erhöhte Werte für Barium (80 ppm), Strontium (144 ppm) und Mangan (212 ppm). Von den insgesamt 12,99 % Kohlenstoff sind 0,17 % organischer Natur. Auch die XRD-Analyse bestätigt den sehr reinen Calcit, der 98,7 % des Gesamtgesteins ausmacht. Mineralogische Nebenbestandteile sind Quarz (0,9 %), Gips (0,3 %) und Dolomit (0,1 %).

Tabelle 18: Geochemische und mineralogische Eigenschaften des Dornaper Massenkalkes (Riffkörper) mit Darstellung des Glühverlusts (GLV).

	Gewichts [%]
CaO	54,6
MgO	0,60
SiO₂	0,51
Fe₂O₃	0,10
Al₂O₃	0,14
SO₃	0,03
K₂O	0,03
Mn₂O₃	0,04
GLV	43,6

Mineral	Gewichts [%]
Calcit [CaCO₃]	98,7
Quarz [SiO₂]	0,9
Gips [CaSO₄·2H₂O]	0,3
Dolomit [CaMg(CO₃)₂]	0,1

Bei den in dieser Arbeit genutzten Gesteinsproben aus dem ENCI-Steinbruch nahe der Stadt **Maastricht, Niederlande**, handelt es sich um typische Gesteine der **Maastrichter Kreide**. Das nur mäßig verfestigte, helle und feinkörnige Material zerbröselt im trockenen Zustand sehr gut und erscheint verhältnismäßig leicht, was sich durch den typischerweise sehr hohen primären Porenanteil von etwa 40 % begründet (vgl. Kapitel 2.2.3). Die nachfolgend dargestellten Gesteinseigenschaften stammen aus der Arbeit von Van Aaken (2013), die die entsprechenden Untersuchungen im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt hat. Wie bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnt, wurde der Porenraum des Gesteins aufgrund der instabilen Struktur nicht untersucht, sondern das wenig verfestigte Gestein wie ein Lockermaterial behandelt. Da das Material zur Durchführung der gesättigten Säulenversuche somit nicht ungestört eingebaut werden konnte ergaben sich in allen durchgeführten Versuchen k_f -Werte im Bereich von $1,1 \cdot 10^{-7}$ bis $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, die in einem schwach bis mittelmäßig gut durchlässigem Bereich liegen, der sich laut Literatur etwa zwischen dem der reinen Matrix und dem geklüfteten Gesamtgestein befindet (vgl. Kapitel 2.1.3). Die mit dem Kapillarpyknometer ermittelte Korndichte liegt bei $2,732 \text{ g cm}^{-3}$, und somit ebenfalls im zu erwartenden Bereich für Calcit.

Die Gehalte der im Prozentbereich analysierten Bestandteile des Gesteins finden sich in Tabelle 19. An weiteren Nebenbestandteilen ließen sich Ag, Cd, Cu, Mo, Ni, Y und Zn in sehr geringen Konzentrationen unter 3 ppm nachweisen, sowie Mangan und Strontiumgehalte von 70 ppm bzw. 610 ppm. Von den insgesamt enthaltenen 12,77 % Kohlenstoff sind 0,19 % organisch. Auch die mineralogischen Ergebnisse der XRD-Analyse in Tabelle 19 zeigen eindeutig einen fast reinen Calcit, was aufgrund der typischen Beschreibungen der Maastrichter Kreide in der Literatur (vgl. Kapitel 2.2.3) eher ungewöhnlich erscheint, da die durchschnittlichen SiO_2 Gehalte höher liegen sollten. Anscheinend handelt es sich bei der beprobten Lithologie um ein ungewöhnlich reines Karbonatgestein.

Tabelle 19: Geochemische und mineralogische Eigenschaften der Maastrichter Kreide.

	Gewichts [%]
CaO	42,05
MgO	0,90
Fe₂O₃	0,17
Al₂O₃	0,04
SO₃	0,52
Na₂O	0,03
K₂O	0,02
P₂O₅	0,02

Mineral	Gewichts [%]
Calcit [CaCO₃]	99,15
Quarz [SiO₂]	0,61
Gips [MgSO₄·2H₂O]	0,24

4.2 Ergebnisse der Lösungsversuche

4.2.1 Ergebnisse der Schüttelversuche

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Schüttelversuche dargestellt, die sich aus den hydrochemischen Änderungen im jeweiligen Lösungsmittel ergeben. Diese werden entsprechend der fünf verschiedenen Versuchsreihen (vgl. Kapitel 3.3.1) geordnet und sind teilweise bereits in Miessner & Rude (2014) publiziert worden. Die gemessenen Werte des Lösungsinhalts von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- werden zur besseren Vergleichbarkeit jeweils in Äquivalentkonzentrationen dargestellt; alle Messwerte finden sich tabellarisch in Anhang 8.3 – 8.5. Entsprechend der Durchführung der über 200 Schüttelversuche wird im folgenden Kapitel versucht deren Ergebnisse zu interpretieren und dabei auf erkennbare Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei den Lösungsvorgängen der Karbonate unter Nutzung der verschiedenen Lösungsmittel einzugehen. Grundsätzlich zeigt sich in fast allen Versuchen sowohl eine Erhöhung des pH-Wertes, die sich entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts (vgl. Kapitel 1.3.1) ergibt, da bei der Karbonatlösung H_3O^+ Ionen “verbraucht” werden, als auch eine Steigerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, da der ionare Lösungsinhalt zunimmt.

Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse der **Schüttelversuche mit dem marokkanischen Dolomit** und den beiden synthetisierten Wassertypen des “Wasserfalls” und des “Stadtwassers”. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben sind beide Versuche im doppelten Ansatz durchgeführt worden. Die pH-Werte der Lösungen steigen während des 24-stündigen Schüttelvorgangs von 5,7 bzw. 5,8 um jeweils 0,9 Einheiten auf Werte von 6,6 und 6,7. Auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit steigt in allen vier Versuchen sehr gleichmäßig von jeweils etwa $560 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf Werte zwischen $1126 \mu\text{S cm}^{-1}$ und $1159 \mu\text{S cm}^{-1}$. Die Konzentrationen der beiden Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} steigen in allen Versuchen von ca. 50 mg L^{-1} auf $110 - 140 \text{ mg L}^{-1}$ für Calcium und von etwa 30 mg L^{-1} auf Werte um 60 mg L^{-1} für Magnesium. Wie aus Abbildung 29 ersichtlich entspricht dies einer Steigerung der Äquivalentkonzentrationen der beiden Stoffe von jeweils etwa $2,5 - 2,8 \text{ meq L}^{-1}$ auf Maxima von $6,9 \text{ meq L}^{-1}$ für Ca^{2+} und knapp 5 meq L^{-1} für Mg^{2+} . Entsprechend dieser Verhältnisse, die somit eine maximale Steigerung der Calciumkonzentration um das 2,8 fache bedeuten, aber nur höchstens eine Verdoppelung des Magnesiums, reichert sich Ca^{2+} im Verhältnis zu Mg^{2+} stärker in den Lösungen an. Das zu Beginn ausgewogene Verhältnis erhöht sich auf Werte zwischen knapp 1,2 und 1,5. Die Konzentration von Hydrogenkarbonat erhöht sich in den Wässern um das maximal 2,5 fache von etwa $275 - 325 \text{ mg L}^{-1}$ ($4,5 - 5,3 \text{ meq L}^{-1}$) auf Werte von $670 - 740 \text{ mg L}^{-1}$ ($11,0 - 12,1 \text{ meq L}^{-1}$). Das zu Beginn etwa ausgeglichene $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{HCO}_3^-$ -Verhältnis entwickelt sich somit nahezu gleichbleibend auf Werte zwischen 0,87 und 1,05. Es wird somit deutlich, dass in allen Versuchen mit beiden Wassertypen zwar unverkennbare Mengen des Dolomits gelöst wurden, sich aber aufgrund der recht ähnlichen genutzten Wässer nur minimale Unterschiede im Lösungsverhalten ergeben. Die entsprechenden Sättigungsindizes entwickeln sich von einer jeweils deutlichen Untersättigung zu Beginn (< -3) zu Werten von $-0,05$ und $-0,07$ bzw. $-0,31$ und $-0,33$ nach Versuchsende, so dass die Wässer mit Dolomit im Gleichgewicht stehen. Auffällig ist dabei vor allem das gesteigerte Ca/Mg-Verhältnis aller Proben, was inkongruente Lösungsvorgänge anzeigt, bei denen Ca^{2+} verstärkt freigesetzt wird. Dies wurde bei der kurzfristigen bzw. beginnenden Dolomitlösung bereits vielfach beobachtet und beschrieben (z.B. Busenberg & Plummer 1982; Herman & White 1985). Die Ergebnisse der inversen Modellierung mit PHREEQC ergeben für diese Versuche gelöste Dolomitmengen von etwa 350 mg L^{-1} im “Wasserfall” und gut 370 mg L^{-1} im “Stadtwasser”. Aufgrund der geringen Variationen im

Lösungsinhalt der beiden Wässer können diese Unterschiede aber nicht zwangsläufig auf den Einfluss anthropogen induzierter Stoffe zurückgeführt werden. Dass z.B. das "Stadtwasser" vor Versuchsbeginn einen etwas niedrigeren pH-Wert hatte, dürfte einen wahrscheinlicheren Grund dafür darstellen.

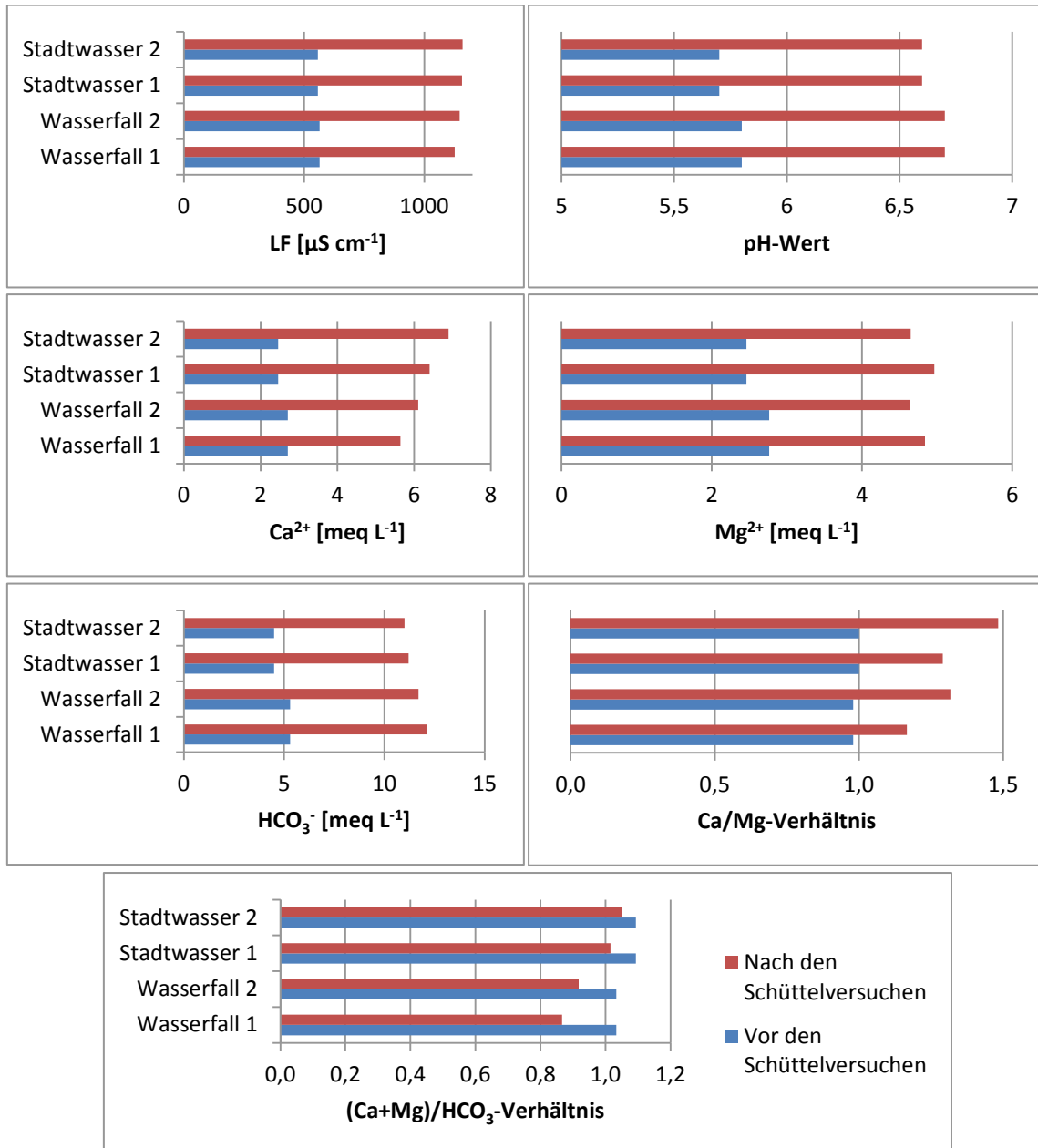


Abb. 29: Darstellung der Messwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , sowie deren Verhältnisse vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit dem Dolomit aus Sefrou, Marokko.

Mit den drei **Gesteinsproben der Mitteldevonischen Riffkalke** und den beiden synthetisierten Wässern der Gegend "Dornap" als natürliches System, und "Buchenhofen" als anthropogen belastetes System sind insgesamt 12 Schüttelversuche durchgeführt worden. Dabei wurden pro Wassertyp jeweils zwei Proben der drei verschiedenen Lithologien des Gesteins genutzt. Da sich die verschiedenen Gesteinsproben nur sehr wenig voneinander unterscheiden sind auch die Ergebnisse der Schüttelversuche primär von den beiden genutzten Wässern abhängig. In Abbildung 30 und im Text

Ergebnisse und Diskussion

sind daher nur die berechneten Mittelwerte der jeweils sechs Versuche mit den beiden unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. In beiden Fällen steigen die pH-Werte und die spezifische elektrische Leitfähigkeit an, und zwar jeweils deutlicher im natürlichen Wassertypen von pH 5,3 auf 6,1 und von ca. $350 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf über $1200 \mu\text{S cm}^{-1}$. Die durchschnittliche Erhöhung dieser beiden Werte im "Klärwerkswasser" beträgt hingegen nur 0,6 pH Einheiten, von 5,7 auf 6,3, und etwa $570 \mu\text{S cm}^{-1}$, von gut $800 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf $1375 \mu\text{S cm}^{-1}$. Bei den beiden relevanten gelösten Ionen Ca^{2+} und HCO_3^- verhält es sich ähnlich. Die Calciumkonzentrationen erhöhen sich in allen Versuchen etwa um das 4- bis 5-fache und steigen von Werten um 2 meq L^{-1} (ca. 40 mg L^{-1}) auf $8,6 - 9,2 \text{ meq L}^{-1}$ (ca. $170 - 180 \text{ mg L}^{-1}$) an. Beim Hydrogenkarbonat assimilieren sich die Ergebnisse über den Versuchsverlauf, da die beiden Wässer mit recht unterschiedlichen Gehalten starten (ca. 150 mg L^{-1} , bzw. $2,45 \text{ meq L}^{-1}$ für "Dornap" und ca. 380 mg L^{-1} , bzw. $6,25 \text{ meq L}^{-1}$ für "Buchenhofen"), aber zum Versuchsende vergleichbare Konzentrationen von $14,4 \text{ meq L}^{-1}$ und $15,3 \text{ meq L}^{-1}$ ($880 - 930 \text{ mg L}^{-1}$) aufweisen. Dies bedeutet in einen Fall eine dem Calcium vergleichbare Erhöhung der Konzentration um knapp das 6-fache, zum anderen eine Steigerung um den Faktor 2,4. Dementsprechend entwickeln sich die Ca/HCO_3^- -Verhältnisse von 0,74 und 0,34 auf 0,64 und 0,56. Offensichtlich ist somit, dass sich die beiden Lösungen, die zu Beginn sehr unterschiedliche Eigenschaften haben, durch die Schüttelversuche, in den untersuchten Parametern deutlich ähnlicher werden.

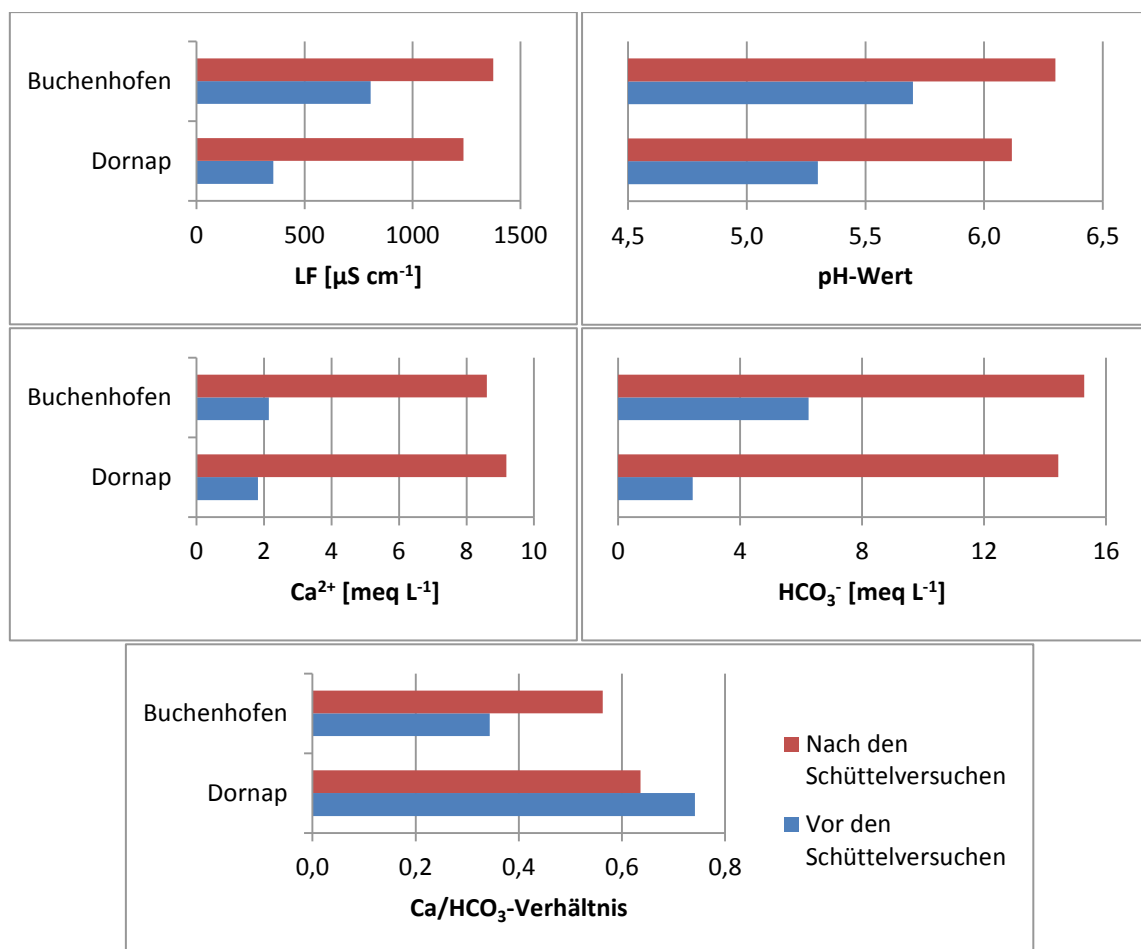


Abb. 30: Darstellung der Durchschnittswerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} und HCO_3^- , sowie deren Verhältnisse vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit dem Riffkalk aus Wuppertal, Deutschland.

Obwohl sich die beiden genutzten Wassertypen bei diesen zwölf Schüttelversuchen mit den Wuppertaler Riffkalken deutlich stärker unterscheiden als die marokkanischen Wässer, fallen auch hier die ermittelten Ergebnisse vergleichbar aus. Für beide Wässer ergibt sich eine deutlich Lösung des untersuchten Calcits, so dass die Sättigungsindizes von -2,42 auf -0,82 bis -0,30 ("Dornap") bzw. von -1,56 auf -0,46 bis -0,17 ("Buchenhofen") ansteigen. Die Calcitsättigung wird also in allen Versuchen fast erreicht, wobei in beiden Wassertypen vergleichbare Mengen des Calcits gelöst wurden. Für die Proben "Buchenhofen" liegen diese überwiegend zwischen ca. 360 und 450 mg L⁻¹ und für "Dornap" zwischen 320 und 440 mg L⁻¹. In beiden Wässern zeigen drei Proben des Grobdetritus mit Lösungsmengen von ca. 260 – 300 mg L⁻¹ eine etwas schlechtere Löslichkeit, die aber nicht auf den Chemismus des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Da die Unterschiede in den berechneten Lösungsmengen wiederum gering ausfallen, lässt sich auch in dieser Versuchsreihe kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Lösungsinhalt des synthetischen Abwasser und der minimal gesteigerten Calcitlösung herstellen. Diese könnte z.B. auch in der etwas höheren Ionenstärke und der damit verbundenen Aktivität des Wassers liegen.

Die Ergebnisse der **Schüttelversuche mit der Maastrichter Kreide** entstammen wiederum aus der Arbeit von Van Aaken (2013), die die Löslichkeit des Gesteins wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben jeweils viermal mit vier verschiedenen Lösungen untersucht hat. Auch hier werden in Abbildung 31 die Durchschnittswerte der jeweiligen Wässer dargestellt, da sich die Ergebnisse innerhalb nur unwesentlich unterscheiden. Für die Wasserproben des landwirtschaftlich geprägten Bunderbos werden jeweils die Werte zweier Versuche dargestellt, da in diesem Fall die Ausgangslösung teils zusätzlich mit Kaliumhydrogenphthalat versetzt wurde, um den DOC-Gehalt künstlich zu steigern. Durch die Schüttelversuche stieg in allen Fällen die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Lösungen an. Am deutlichsten ist dies in den Versuchen mit den synthetisierten "Grundwässern" und "Stadtwässern" ausgeprägt mit durchschnittlichen Erhöhungen von ca. 930 µS cm⁻¹ auf knapp 1300 µS cm⁻¹, bzw. 1050 µS cm⁻¹ auf fast 1600 µS cm⁻¹. In allen weiteren Versuchen mit dem Wasser des Bunderbos und dem deionisierten Wasser fällt die Steigerung mit Beträgen von ca. 40 µS cm⁻¹ demgegenüber gering aus. Gegensätzlich dazu verhält sich der pH-Wert; hier ist die Steigerung in diesen Proben um etwa 2 pH-Einheiten (von 6,2/6,4 auf 8,1/8,4 bzw. 7,5 auf 9,4) deutlich höher als im "Grund-" und "Stadtwasser", wo der pH-Wert von durchschnittlich 5,9 und 5,5 auf 6,4 und 6,3 ansteigt. Ein Anstieg der Calciumkonzentration ist ebenfalls in allen Wässern messbar, fällt aber wiederum sehr unterschiedlich aus. Im deionisierten Wasser der Referenzversuche befinden sich nach Versuchsende ca. 6 mg L⁻¹ (0,3 meq L⁻¹) Ca²⁺. Auch in den Versuchen mit den Wasserproben des Bunderbos ist die Steigerung der Calciumgehalte, unabhängig vom zugegebenen DOC, um nur etwa 2 – 3 mg L⁻¹ sehr gering. In den Versuchen mit dem synthetisierten Grundwasser hingegen verdoppeln sich die Werte beinahe und steigen von 120 mg L⁻¹ (knapp 6 meq L⁻¹) auf über 210 mg L⁻¹ (10,6 meq L⁻¹) an. Ähnlich stark ausgeprägt sind die Steigerungen in den "Stadtwässern" mit einer Entwicklung von ca. 140 mg L⁻¹ (7,1 meq L⁻¹) auf 215 mg L⁻¹ (10,7 meq L⁻¹). Die Konzentrationen von Hydrogenkarbonat konnten in diesen beiden Wässern nicht bestimmt werden, da sich noch große Mengen von gelöstem CO₂ aus der Synthetisierung in den Lösungen befunden haben. In den anderen Versuchen ergibt sich eine leichte Erhöhung der HCO₃⁻-Konzentration, die in ihrer Größenordnung der des Ca²⁺ entspricht. Absolut steigern sich die Werte jeweils um ca. 8 – 12 mg L⁻¹ bzw. maximal 0,2 meq L⁻¹. Unabhängig von der Ausgangskonzentration der Lösung wurde in allen Versuchen nur sehr wenig organischer Kohlenstoff aus dem Gestein gelöst. In keinem Fall betrug die Zunahme mehr als 1 mg L⁻¹.

Ergebnisse und Diskussion

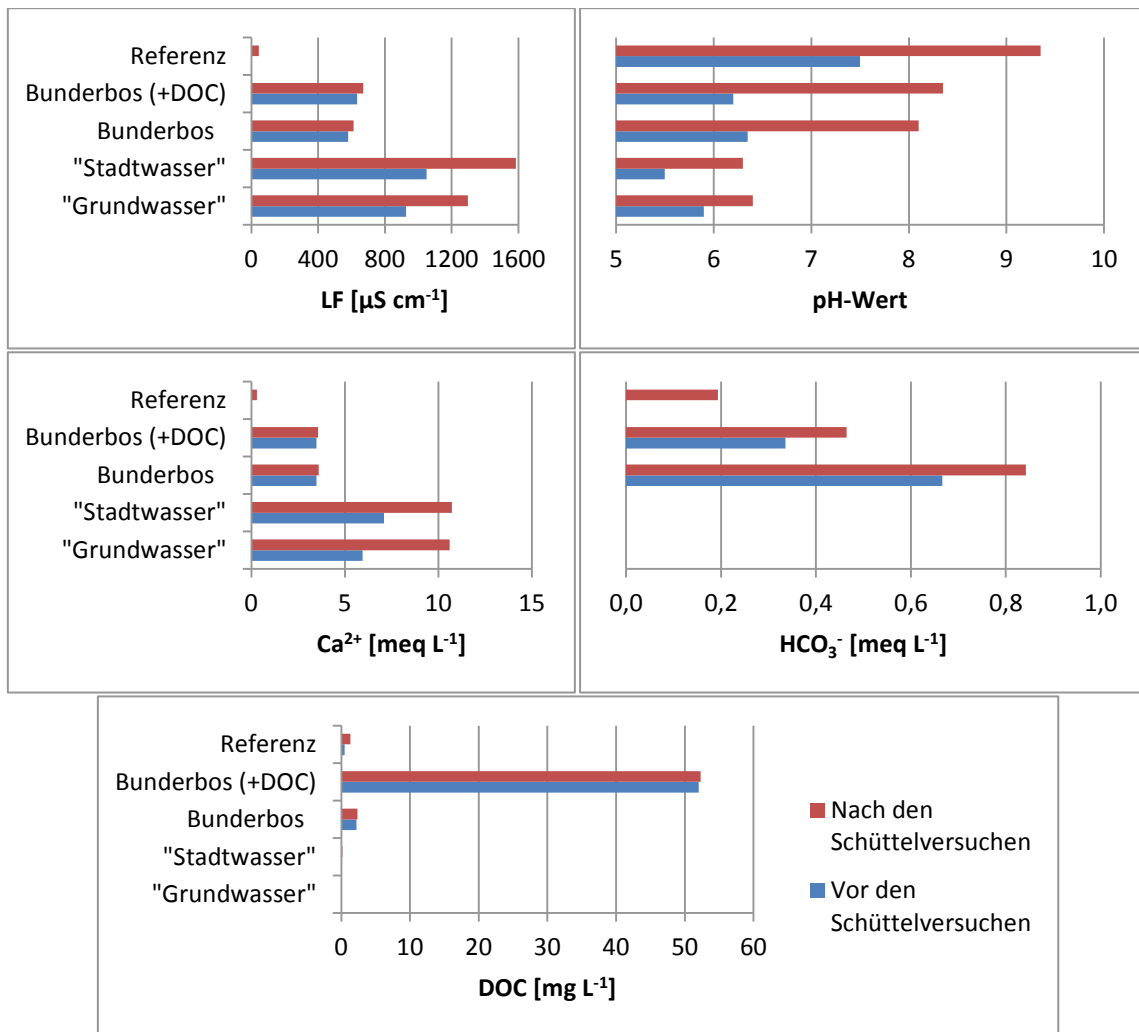


Abb. 31: Darstellung der Durchschnittswerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} , HCO_3^- und DOC [mg L $^{-1}$] vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit der Kreide aus Maastricht, Niederlande.

Betrachtet man die Ergebnisse der Schüttelversuche mit der Maastrichter Kreide fällt auf, dass nur in den Versuchen mit dem synthetisierten "Grundwasser" und dem "Stadtwasser" vergleichbar große Mengen Calcit gelöst werden wie in den zuvor beschriebenen Versuchen mit Liassischem Dolomit und Devonischem Riffkalk. Dies sind im Falle des "Grundwassers" ca. 300 – 350 mg L $^{-1}$ Calcit, wodurch die Calcitsättigung erreicht wird, so dass der SI der Proben sich von -0,95 auf -0,05 bis +0,02 steigert. Für die Proben des "Stadtwassers" konnten per inverser Modellierung aufgrund der sehr hohen Nitratkonzentration zwar keine plausiblen Lösungsmengen berechnet werden, da die freigesetzten Ca^{2+} Mengen aber fast gleich groß waren, kann man auch von vergleichbaren Werten ausgehen die nur unwesentlich tiefer liegen. Dass die Ca^{2+} Freisetzung im "Stadtwasser" etwas geringer ausfällt, könnte somit verschiedene Gründe haben und sich entweder durch die Zugabe der verschiedenen Metalle ergeben, oder durch die Tatsache, dass in dieser Lösung bei der Synthetisierung etwas weniger des durchströmten CO_2 gebunden wurde. Dass in diesen beiden Wässern der pH-Wert nach Versuchsdurchführung mit Werten unter 7 noch deutlich tiefer liegt als im Calcitgleichgewicht zu erwarten, spricht außerdem dafür, dass jeweils noch CO_2 vorhanden sein muss, das zur weiteren Kohlensäureproduktion beiträgt. In den beiden anderen Wassertypen des Bunderbos und im deionisierten Wasser lösen sich deutlich geringere Mengen von Calcit. Dies sind für die Proben des

Bunderbos zwischen 18 und 28 mg L⁻¹, wobei die beiden mit Kaliumhydrogenphthalat versetzten Proben jeweils den geringeren Wert berechnen lassen, und alle Wässer nach Versuchsende mit SIs von etwa +0,5 - +0,6 minimal mit Calcit übersättigt sind. Im deionisierten Wasser werden aufgrund der fehlenden Ionenstärke bis zum Erreichen des Gleichgewichts weniger als 5 mg L⁻¹ Calcit gelöst.

In den folgenden Versuchsreihen sollte besonders der Einfluss verschiedener Metallkationen auf die Karbonatlöslichkeit untersucht werden. Dazu wurden zunächst relativ geringe Konzentrationen von **elf verschiedenen Zusatzstoffen im Bereich von 0 – 1000 µg L⁻¹** genutzt und diese Lösungen mit aufgemahlenen **Gesteinsproben der Mitteldevonischen Riffkalke** aus Wuppertal geschüttelt (vgl. Kapitel 3.3.1). In Abbildung 32 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt, wobei auf der Abszissenachse die Konzentration des jeweiligen Zugabestoffs dargestellt ist. Die Ausgangswerte der Lösungen vor den Versuchen werden im Text beschrieben und finden sich graphisch in Anhang 8.4.

Vor den Versuchen haben die Lösungen abhängig von der Konzentration des Zusatzstoffes spezifische Leitfähigkeiten, die im Bereich von 0 bis etwa 160 – 180 µS cm⁻¹ liegen. Lediglich für Bor, dessen Standardlösung auf der schwachen Borsäure (H₃BO₃) beruht, haben alle Ausgangslösungen eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 0 µS cm⁻¹. Korrespondierend zu diesen Ausgangswerten sind auch die Leitfähigkeiten nach den Schüttelversuchen und zeigen Werte, die etwa zwischen 40 und 130 µS cm⁻¹ liegen. Wiederum sind die Ergebnisse der Bor-haltigen Versuche für alle Konzentrationsbereiche sehr gering und befinden sich wie nach den Versuchen mit deionisiertem Wasser im Bereich von ca. 40 µS cm⁻¹, während sich die Maximalwerte der anderen Versuche zwischen 103 µS cm⁻¹ (Nickel) und 126 µS cm⁻¹ (Aluminium) befinden. Auffällig ist, dass sie somit in den beiden Konzentrationsbereichen 750 und 1000 µg L⁻¹ stets tiefer sind als zu Beginn und zwischen 0 und 250 µg L⁻¹ über den Ausgangswerten liegen. Bei C = 500 µg L⁻¹ entsprechen die resultierenden Werte etwa den Ausgangswerten bzw. liegen knapp darüber oder darunter. Da bis auf Bor alle genutzten Standardlösungen auf der Lösung der Metall-Nitrate in HNO₃ beruhen sind quasi alle Ausgangslösungen der Schüttelversuche dieser Serie schwach bis sehr sauer. Im höchsten genutzten Konzentrationsbereich von 1000 µg L⁻¹ Metallkation, was der Zugabe von 1 mL Lösung zu einem Liter deionisiertem Wasser entspricht, ergeben sich pH-Werte im Bereich von 3,3 – 3,6. Nach Durchführung der Versuche sind alle pH-Werte im deutlich basischen Bereich. Sie liegen im deionisierten Wasser (und in den verschiedenen Borlösungen) im Bereich von 8,9 bis 9,6 und bei minimal 7,7 bis 8,2 für die Metallkonzentrationen von 1000 µg L⁻¹. Auch bei den gemessenen Konzentrationen von Ca²⁺ und HCO₃⁻ ergeben sich bis auf wenige Ausnahmen nur geringe Unterschiede zwischen den diversen Schüttelversuchen dieser Serie. Beide Ionen sind in der Regel nur in geringen Mengen vorhanden, die für Ca²⁺ zwischen 4 und 13 mg L⁻¹ liegen (0,2 – 0,7 meq L⁻¹). In der Versuchsreihe mit Blei wurden mit Werten von 17 – 44 mg L⁻¹ (0,9 – 2,2 meq L⁻¹) deutlich höhere Werte gemessen, die nachträglich nach unten korrigiert wurden, da auch die Vergleichsmessungen mit deionisiertem Wasser und Leitungswasser deutlich höher liegen als in allen anderen Versuchen. Die geringsten gemessenen Konzentrationen finden sich wiederum für die Versuche mit Borzugabe mit Maxima von 5,1 mg L⁻¹ (0,3 meq L⁻¹); auch die maximalen Ca²⁺-Konzentrationen der Lösungen von Fe, Mn und Zn liegen unter 10 mg L⁻¹. In ähnlich geringen Mengen wird das Hydrogenkarbonat gemessen, dessen Konzentration überwiegend zwischen 18 und 40 mg L⁻¹ (0,3 – 0,7 meq L⁻¹) liegt und grundsätzlich mit höheren Metallzugabemengen steigt. Auch bei diesen Messungen ergeben sich für Blei in fast allen Fällen höhere Werte. Das Ca/HCO₃-Verhältnis der Wässer entwickelt sich überwiegend von Werten um 0,6 im deionisierten Wasser zu etwa ausgeglichenen Verhältnissen in den Lösungen mit Metallkonzentrationen von 1000 µg L⁻¹. Nur für Bor, Chrom, Eisen, Mangan und Zink liegt es auch bei diesen Konzentrationen mit

Ergebnisse und Diskussion

Werten von maximal 0,4 bis 0,8 deutlich darunter. Für Blei ergibt sich ein maximales Ca/HCO_3^- -Verhältnis von 3,3, was wiederum die Überschätzung des Ca^{2+} -Wertes deutlich macht und nach der Korrektur bei ca. 1,7 liegt.

Parallel zu jeder dieser elf Versuchsreihen wurde der Kalkstein jeweils einmal mit Leitungswasser geschüttelt, was am Tage der Versuchsdurchführung aus dem Hahn entnommen wurde. Die Werte dieser elf weiteren Versuche und die graphische Darstellung finden sich in Anhang 8.4. Da sich aber in keinem der Versuche eine deutlich relevante Änderung der Eigenschaften ergab, wird von einer detaillierteren Betrachtung abgesehen. Auffällig ist lediglich, dass Versuch Nr. 11, der am selben Tag gemessen wurde wie die Pb-Versuchsreihe, ebenfalls sehr hohe Ca^{2+} Konzentrationen aufweist.

In dieser Versuchsreihe mit dem Wuppertaler Riffkalk unter der Zugabe verschiedener Metalle im Konzentrationsbereich bis maximal $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ergeben sich, für die als Referenz durchgeführten Versuche mit deionisiertem Wasser, geringe Werte für die gelöste Calcitmenge, die zwischen 3,6 und $15,5 \text{ mg L}^{-1}$ liegen. Auch im Leitungswasser sind die berechneten Mengen überwiegend in derselben Größenordnung, teilweise wird durch PHREEQC sogar eine potentielle Ausfällung von wenigen mg L^{-1} Calcit berechnet. Dass in fast allen Versuchen dieser Reihe der pH-Wert durch die Schüttelversuche ansteigt, spricht trotz der gleichzeitig ungewöhnlichen Reduktion der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für eine Calcitlösung. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit könnte entgegen der Erwartung sinken, da z.B. die zugegebenen Metalle während des Schüttelvorgangs am Calcit sorbieren oder als Minerale ausfallen, wodurch sie nicht mehr ionar gelöst vorliegen. In der Freisetzung von Ca^{2+} und HCO_3^- zeigen sich zwischen den verschiedenen Zusatzstoffen nur schwache Unterschiede und es kommt in allen Fällen nur zu einem geringen Konzentrationsanstieg der beiden Ionen. Die zugehörige Calcitlösung kann durch die inverse Modellierung aufgrund der geringen Konzentrationen und der damit verbundenen größeren Unsicherheiten bei der Analyse für einen großen Teil der Versuche nicht quantifiziert werden. Wo dies möglich war, ergeben sich Werte, die im Allgemeinen nicht über 30 mg L^{-1} herausgehen und mit höheren Metallkonzentrationen durchschnittlich steigen. Die absolut niedrigsten Werte ergeben sich für Al, Co, Cu, Fe und Ni, gegenüber etwas höheren für Bor, Cd, Cr, Mn und Zn. Da aber alle Metalle überwiegend als Standardlösungen basierend auf der Lösung von Metall-Nitraten in HNO_3 zugegeben wurden, ergibt sich dieser Zusammenhang wahrscheinlich eher aus den daraus resultierenden niedrigeren pH-Werten vor der Versuchsdurchführung. Durch die Schüttelversuche entwickelt sich in allen Fällen der Sättigungsindex für Calcit von stark untersättigten Werten im Bereich von etwa -3 bis -6 zu Werten, die überwiegend eine schwache Untersättigung anzeigen (ca. -0,3 - -0,9). Dass es nur in wenigen Ausnahmefällen zu einem wirklichen Gleichgewicht oder einer minimalen Übersättigung kommt, könnte dafür sprechen, dass die Zugabe der Metalle die Lösungskinetik des Calcits leicht hemmt, wobei zwischen den verschiedenen Stoffen nur wenig differenziert werden kann.

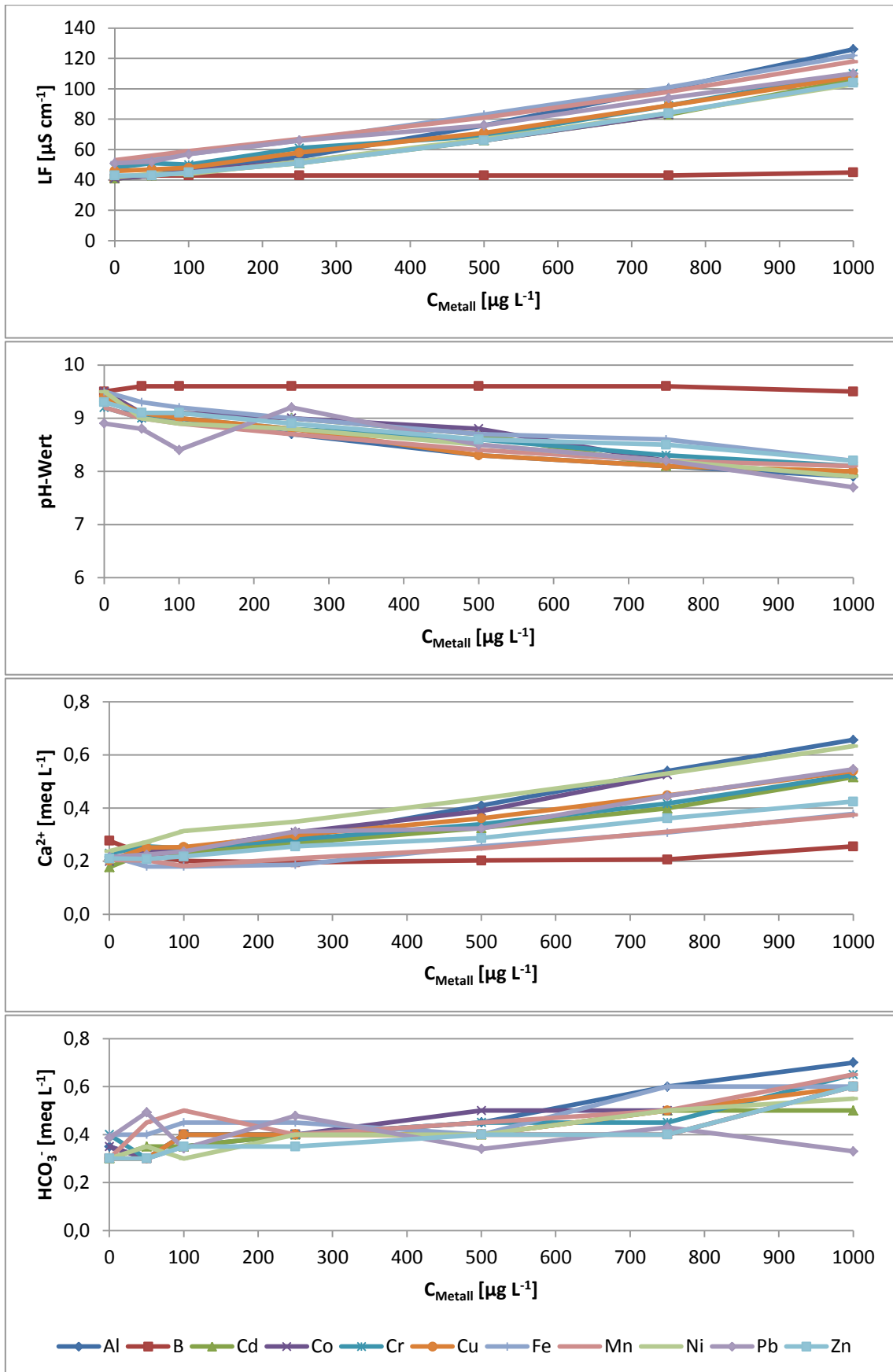


Abb. 32: Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Gehalte von Ca^{2+} und HCO_3^- nach Durchführung der Schüttelversuche mit dem Wuppertaler Riffkalk und verschiedenen Metallen und Bor im Konzentrationsbereich von 0 – 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Ergebnisse und Diskussion

In den Versuchsreihen unter der **Zugabe höherer Metallkonzentrationen (1; 5; 10 mg L⁻¹)** wurden anschließend in verschiedenen pH-Pufferlösungen im Bereich von pH 5 – 12 alle drei verschiedenen Gesteine untersucht. Aufgrund der Vielzahl von Versuchen und der starken Variationen in den Ergebnissen werden in den Abbildungen 33 und 34 beispielhaft nur die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Nickel in pH 7 dargestellt. Alle weiteren Ergebnisse finden sich tabellarisch und graphisch in Anhang 8.5 und werden im Folgenden beschrieben, wobei zunächst die Änderungen des pH Wertes und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und anschließend die analysierten Elementgehalte erläutert werden. Zu bemerken ist, dass aufgrund der genutzten pH Pufferlösungen eine Bestimmung des HCO₃⁻-Gehaltes durch Titration mit 0,1 M Salzsäure nicht möglich war. Nur in den Versuchen mit Nickel (alle Gesteine), Cobalt (alle Gesteine), Zink (Riffkalk und Kreide) und Cadmium (Riffkalk und Kreide) wurde der Kohlenstoffgehalt der Wässer analysiert (vgl. Kapitel 3.2.1) und daraus die HCO₃⁻ Konzentration berechnet. Teils fielen die ermittelten Ca²⁺ Werte sehr gering aus, insbesondere in den Lösungen für pH 7 und 8 (KH₂PO₄/NaOH - Puffer), so dass z.B. die berechneten Ca/Mg- oder Ca/HCO₃⁻-Verhältnisse deutlich unter 0,1 lagen, was sich über natürliche Lösungsprozesse kaum erklären lässt. Aufgrund dieser Schwierigkeiten und der teils unvollständigen Analysen war es für einen Großteil der Versuche nicht möglich, die gelösten Karbonatmengen per inverser Modellierung korrekt zu bestimmen. Das Verhalten der genutzten Lösungen bei den Schüttelversuchen ändert sich durch die Durchführung der Schüttelversuche mit den drei verschiedenen Gesteinen in Abhängigkeit von den genutzten Pufferlösungen und den zugegebenen Metallen. Wie bei den pH-Werten und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit sind auch die gemessenen Konzentrationen von Ca²⁺, Mg²⁺ und HCO₃⁻ nach Durchführung der Schüttelversuche sehr variabel.

Am stärksten ändern sich die Eigenschaften im **pH 5 Puffer unter Kupferzugabe**. Alle pH Werte steigen hier um etwa 1,5 – 1,8 Einheiten auf Werte von maximal 6,8 nach der Versuchsdurchführung. Auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit steigt unabhängig vom genutzten Gestein deutlich um ca. 1 – 1,2 mS cm⁻¹ an. Die mit Abstand höchste Freisetzung von Ca²⁺-Ionen ergibt sich in den Versuchen mit Kupfer in einer pH 5 Pufferlösung. Die Konzentrationen liegen hier für die Versuche mit der Kreide und dem Wuppertaler Riffkalk im Bereich von ca. 470 – 680 mg L⁻¹ (24 – 34 meq L⁻¹), mit einer Tendenz zu höheren Werten bei größerer Cu-Konzentration. Auch in den Versuchen mit dem Sefrouer Dolomit sind mit etwa 370 – 390 mg L⁻¹ (18,5 – 19,3 meq L⁻¹) recht hohe Calciumwerte und korrespondierende Mg²⁺ Konzentrationen von 180 – 190 mg L⁻¹ bzw. 14,8 – 15,7 meq L⁻¹ messbar, womit das Ca/Mg-Verhältnis bei ca. 1,25 liegt. HCO₃⁻ wurde in diesen Fällen nicht untersucht. Die nach Versuchsdurchführung gemessenen Kupferkonzentrationen liegen stets unter den Ausgangswerten, variieren aber stark von < 2 % bis ca. 86 % des jeweiligen Ausgangswertes. In diesen Versuchen lösen sich offensichtlich große Mengen der untersuchten Karbonate. Dies wird aus der sehr starken Freisetzung von Ca²⁺ (und Mg²⁺) und dem deutlichen Anstieg der pH-Werte um jeweils mehr als 1,5 Einheiten deutlich, wodurch alle Proben nach Versuchsdurchführung stark an Calcit (und Dolomit) übersättigt sind. Die Calciumkonzentrationen erscheinen mit höheren Cu-Gehalten etwas zu steigen und liegen entsprechend der grundlegend schlechteren Löslichkeit in den Versuchen mit Dolomit deutlich niedriger als bei den vergleichbaren Kalksteinen. Das resultierende Ca/Mg-Verhältnis von jeweils ca. 1,25 spricht dafür, dass der Dolomit sich leicht inkongruent löst und verstärkt Ca²⁺ freigesetzt wird. Da sich nach der Versuchsdurchführung in fast allen Fällen noch größere Mengen des Kupfers in Lösung befinden, kann man davon ausgehen, dass dieses nur untergeordnet an den beiden Karbonaten sorbiert und deren Lösungsvorgänge somit stärker vom sauren pH-Wert abhängig sind, als von den Cu-Konzentrationen.

Alle Versuche mit den Pufferlösungen im Bereich von **pH 7 und pH 8 (unter Zugabe von Nickel, Cobalt, Zink, Eisen oder Cadmium)** zeigen deutliche Ähnlichkeiten. In allen Fällen erhöhen sich die pH-Werte in den basischeren Bereich, was allerdings für die Versuche mit dem Sefrouer Dolomit stets deutlich schwächer ausgeprägt ist als in den Versuchen mit den beiden anderen Gesteinen (Abb. 33). Die pH Werte erhöhen sich hier durch die Schüttelversuche im Schnitt um ca. 0,2 – 0,4 Einheiten während der Anstieg in den weiteren Fällen häufig mehr als eine ganze Einheit beträgt. Unter Ni-Zugabe erhöhen sich alle pH-Werte nach den Versuchen mit der Maastrichter Kreide und des Wuppertaler Riffkalks um mindestens 0,7 – 1,2 pH Einheiten, mit Cobalt liegt das Maximum bei + 1 pH (Kreide) und ca. + 1,15 pH (Riffkalk). Mit Zink ist die Erhöhung in den Versuchen mit dem Riffkalk mit Werten von + 1,3 – 1,7 am stärksten ausgeprägt und beträgt bis zu 1,5 Einheiten mit der Maastrichter Kreide; mit Eisen liegen die entsprechenden Messwerte vergleichbar hoch mit + 1,6 und + 1 – 1,4. Im Falle der Cadmium-Zugabe steigen die pH Werte in den Versuchen mit der Maastrichter Kreide am stärksten (ca. + 1,6) und mit dem Riffkalk etwas weniger (ca. + 1 – 1,3). Bis auf zwei vermutliche Fehlmessungen ändern sich die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in all diesen pH 7/8 Lösungen nur relativ wenig. In der Versuchsreihe mit Nickel liegen sie nach dem Schüttelvorgang in allen Fällen um ca. 0,24 – 0,34 mS cm⁻¹ höher als zuvor; mit Cobalt sind es + 0,1 – 0,44 mS cm⁻¹. In den Versuchen mit Zink und Eisen erhöht sich die Leitfähigkeit bei den Versuchen mit Dolomit überwiegend leicht um Werte von ca. 0,1 – 0,2 mS cm⁻¹, während sie bei den beiden anderen Gesteinen quasi unverändert bleibt, bzw. sogar eine leichte Reduktion um bis zu 0,1 mS cm⁻¹ aufweist. Unter Cadmiumzugabe ergeben sich für alle drei Gesteine vergleichbare Änderungen die teils positiv und teils negativ ausfallen.

In der Versuchsreihe mit Nickel in einem pH 7 Puffer (Abb. 34) liegen die maximal gemessenen Ca²⁺-Konzentrationen mit dem Riffkalk und der Kreide nur bei ca. 8 mg L⁻¹ (0,4 meq L⁻¹) und beim Dolomit mit 13 mg L⁻¹ (0,65 meq L⁻¹) etwas höher. Diese Werte stehen in einer starken Diskrepanz zu den HCO₃⁻ Gehalten, die mit bis zu 1500 mg L⁻¹ (25 meq L⁻¹) gemessen wurden. Auch beim Dolomit liegen die Hydrogenkarbonatgehalte mit Werten von 9,4 – 10,6 meq L⁻¹ (ca. 570 – 650 mg L⁻¹) deutlich höher, entsprechen damit aber fast den ebenfalls hohen Mg²⁺ Werten von 12,3 – 14,7 meq L⁻¹ (ca. 150 – 180 mg L⁻¹). Die maximalen Ni-Konzentrationen nach der Versuchsdurchführung liegen zwischen ca. 2,7 mg L⁻¹ (Riffkalk) und 8,2 mg L⁻¹ (Dolomit).

Ein sehr ähnliches Bild zeigt sich in der Versuchsreihe mit Cobalt. Auch hier liegen die maximalen Ca²⁺ Gehalte mit allen drei Gesteinen bei maximal 14 mg L⁻¹ (0,7 meq L⁻¹), gegenüber einer HCO₃⁻ -Konzentration von bis zu 1500 mg L⁻¹ (24,5 meq L⁻¹). Beim Hydrogenkarbonat zeigt sich dabei vor allem mit der Maastrichter Kreide und dem Dolomit ein deutlicher Trend zu geringeren Gehalten bei höheren Metallkonzentrationen mit einer Reduktion um das Vierfache. Auch die Mg²⁺ Freisetzung aus dem Dolomit beträgt in der reinen Pufferlösung maximal 260 mg L⁻¹ (21,65 meq L⁻¹) aber nur 100 mg L⁻¹ (8,25 meq L⁻¹) beim Versuch mit einer Zugabe von 10 mg L⁻¹ Cobalt. Nach den Versuchen mit dem Riffkalk und dem Dolomit ließen sich in allen Fällen nur noch geringe Co-Konzentrationen unter 1 mg L⁻¹ nachweisen, während mit der Kreide etwa 50 % des Cobalts erhalten bleiben.

Bei den Versuchen mit Zink in pH 7/pH 8 erscheinen die Ergebnisse vor allem vom Gestein abhängig zu sein. Mit dem Riffkalk ergeben sich sehr geringe Ca²⁺ Konzentrationen von maximal 20 mg L⁻¹ (1 meq L⁻¹) und ungleich höhere HCO₃⁻ Werte von bis zu 22 meq L⁻¹ (ca. 1345 mg L⁻¹). Auch in der reinen Pufferlösung im Kontakt zur Maastrichter Kreide ergeben sich ähnlich ungleiche Werte, während unter der Zugabe von Zn unabhängig von der Konzentration die Verhältnisse etwa ausgewogen sind: Ca²⁺ von ca. 60 – 95 mg L⁻¹ (3,1 – 4,75 meq L⁻¹) und HCO₃⁻ von 230 – 320 mg L⁻¹ (3,7 –

Ergebnisse und Diskussion

5,2 meq L⁻¹). Unter Dolomitzugabe lassen sich nur geringe Ca²⁺ Werte im Bereich von 11 – 13 mg L⁻¹ (ca. 0,6 – 0,7 meq L⁻¹) messen aber höhere Mg²⁺ Mengen, die von 86 mg L⁻¹ (7 meq L⁻¹) in der reinen Pufferlösung mit steigender Zinkmenge auf 14,5 mg L⁻¹ (1,2 meq L⁻¹) abnehmen. Nach Versuchsende ist Zink in der überwiegenden Anzahl der Lösungen nicht mehr nachweisbar, bzw. nur in geringen Konzentrationen von maximal 0,5 mg L⁻¹ zu messen.

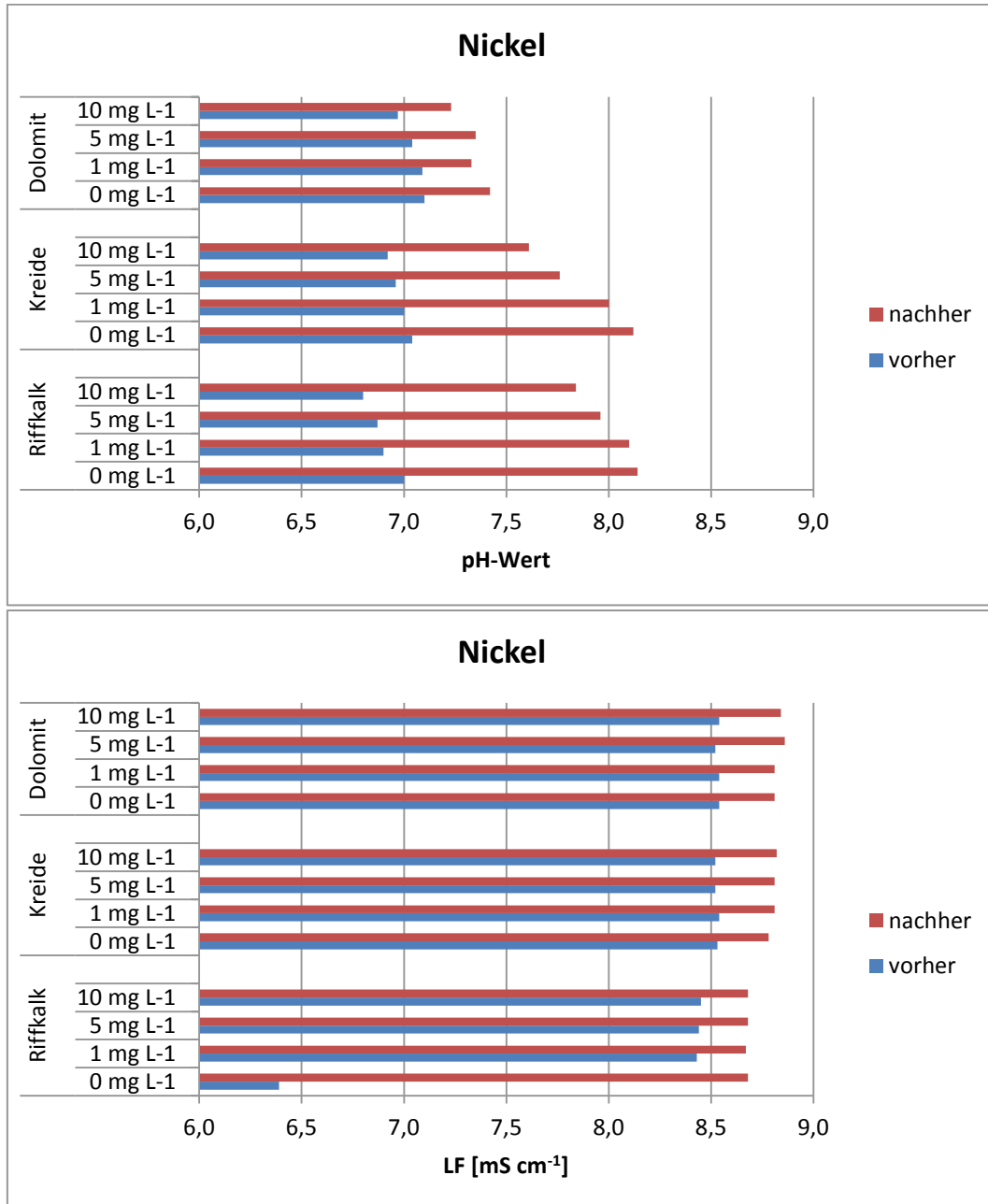


Abb. 33: Darstellung des gemessenen pH Wertes und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vor und nach Durchführung der Schüttelversuche mit Nickel in den Konzentrationen 0; 1; 5 und 10 mg L⁻¹ in einer pH 7-Pufferlösung.

In den Lösungen der Schüttelversuche mit Eisen und dem Riffkalk bzw. der Maastrichter Kreide sind in allen Fällen nur sehr geringe Ca²⁺ Gehalte von maximal etwa 2 mg L⁻¹ bzw. 0,1 meq L⁻¹ messbar. Mit dem Dolomit sind es etwas höhere Werte von ca. 10 – 13 mg L⁻¹ (0,5 – 0,65 meq L⁻¹), die aber auch deutlich unter denen des Mg²⁺ von ca. 30 – 68 mg L⁻¹ (2,4 – 5,6 meq L⁻¹) liegen. Die Magnesiumwerte

steigen deutlich mit einem höheren Eisengehalt. HCO_3^- wurde in keinem dieser Versuche gemessen und Eisen ist in keinem Fall nach der Durchführung nachweisbar.

Auch unter der Zugabe von Cadmium in die pH 8 Pufferlösung sind die Ca^{2+} Werte aller Versuche mit Messwerten von höchstens 34 mg L^{-1} ($1,7 \text{ meq L}^{-1}$) eher gering. Dies gilt besonders gegenüber den maximalen HCO_3^- Werten für Riffkalk und Kreide von über 2100 mg L^{-1} ($34,9 \text{ meq L}^{-1}$) und 1260 mg L^{-1} ($20,7 \text{ meq L}^{-1}$). Auch die Mg^{2+} Werte der Dolomitlösungen liegen mit Messwerten von ca. $17 - 22 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,4 - 1,8 \text{ meq L}^{-1}$) niedriger als in den zuvor beschriebenen Versuchsreihen. Cd ließ sich wiederum nur in drei von neun Fällen mit einer Maximalkonzentration von etwa $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ nachweisen.

Aufgrund der starken Diskrepanz der Ca^{2+} Messwerte in der pH 7 Pufferlösung unter Nickelzugabe, zum gemessenen HCO_3^- Gehalt, fällt es schwer die Lösungsvorgänge eindeutig zu charakterisieren. Zwar wird in der Literatur vielfach die starke Hemmung der Calcitlöslichkeit durch Phosphat beschrieben (Sjöberg 1978, Svensson & Dreybrodt 1992; Alkattan et al. 2002); wenn dies ausschlaggebend sein sollte, dürften sich aber auch nur sehr geringe Konzentrationen von HCO_3^- und Mg^{2+} messen lassen, was nicht der Fall ist. Wahrscheinlicher erscheint es daher, dass durch die ionenselektive Messtechnik nur das freie Ca^{2+} gemessen wurde und der Großteil des Calciums als CaHPO_4 gebunden ist, und somit nicht in der Lösung analysiert werden konnte. PHREEQC bestätigt diese Annahme und bildet bei der inversen hydrochemischen Modellierung den CaHPO_4 Anteil am gesamten Calcium mit ca. 65 – 75 % ab, während der Anteil des Ca^{2+} Ions bei 10 – 20 % liegt. Das analysierte Hydrogenkarbonat als Maß für die Karbonatlösung zeigt aber an, dass diese stattgefunden haben muss, so dass nach Versuchsdurchführung beim Dolomit auch hohe Mg^{2+} Konzentrationen von ca. $12 - 15 \text{ meq L}^{-1}$ gemessen wurden. Dass die HCO_3^- -Konzentrationen für die beiden untersuchten Kalksteine etwa doppelt so hoch wie beim Dolomit liegen, bestätigt die zu erwartende bessere Calcitlöslichkeit. Bei den verschiedenen Versuchen zeigt sich kein klarer Trend zur verstärkten Karbonatlösung bei höheren Ni-Konzentrationen und dieses wird durch Sorption auch nur untergeordnet aus der Lösung entfernt.

Für den Zusatz von Cobalt in den pH 7 Puffer ergeben sich überwiegend vergleichbare Ergebnisse, bei denen ebenfalls aus der jeweiligen HCO_3^- Freisetzung und dem stärkeren pH-Anstieg auf die deutlich besser Löslichkeit des Calcits gegenüber Dolomit geschlossen werden kann. Im Gegensatz zu Nickel zeigt sich aber in allen Versuchen ein deutlicher Zusammenhang zwischen höheren Co-Konzentrationen und der Reduktion der Karbonatlöslichkeit, die sich aus der stärkeren Sorption des Cobalts an die Gesteinsproben ergibt.

Grundsätzlich ähnliche Ergebnisse liefern auch die entsprechenden Experimente bei pH 8 unter der Zugabe von Zink, Eisen oder Cadmium. In allen Versuchen zeigt sich dabei die bessere Calcitlöslichkeit durch den jeweils stärkeren pH Anstieg der Wässer und die durchschnittlich höheren HCO_3^- Konzentrationen. Obwohl alle drei Metalle nach der Durchführung der Versuche durch Sorption oder Ausfällung an den Mineraloberflächen nahezu vollständig aus der Lösung entfernt wurden, zeigen sich uneinheitliche Zusammenhänge. Bei den Versuchen unter der Zugabe von Zink ergeben sich bei höheren Konzentrationen etwa in den Versuchen mit der Maastrichter Kreide steigende Ca^{2+} Werte aber fallende HCO_3^- Konzentrationen und für den Dolomit reduzierte Mg^{2+} Mengen. Neben den mit PHREEQC berechneten Werten der Calcitlösung von ca. $380 - 480 \text{ mg L}^{-1}$ aus der Maastrichter Kreide und der Lösung von etwa $7 - 14 \text{ mg L}^{-1}$ des Dolomits ergibt sich rechnerisch auch eine Ausfällung von bis zu 20 mg L^{-1} Smithsonit (ZnCO_3) pro Versuch. Unter der Zugabe von Eisen erscheint die Löslichkeit

Ergebnisse und Diskussion

aller Gesteinsproben stark reduziert zu sein, da sich neben den geringen Ca^{2+} Mengen auch nur relativ niedrige Mg^{2+} Konzentrationen messen lassen die nicht von der Pufferlösung beeinflusst sind. Aufgrund der Zusammensetzung der Lösungen könnten Überzüge von Eisenoxiden oder Hydroxiden dafür verantwortlich sein.

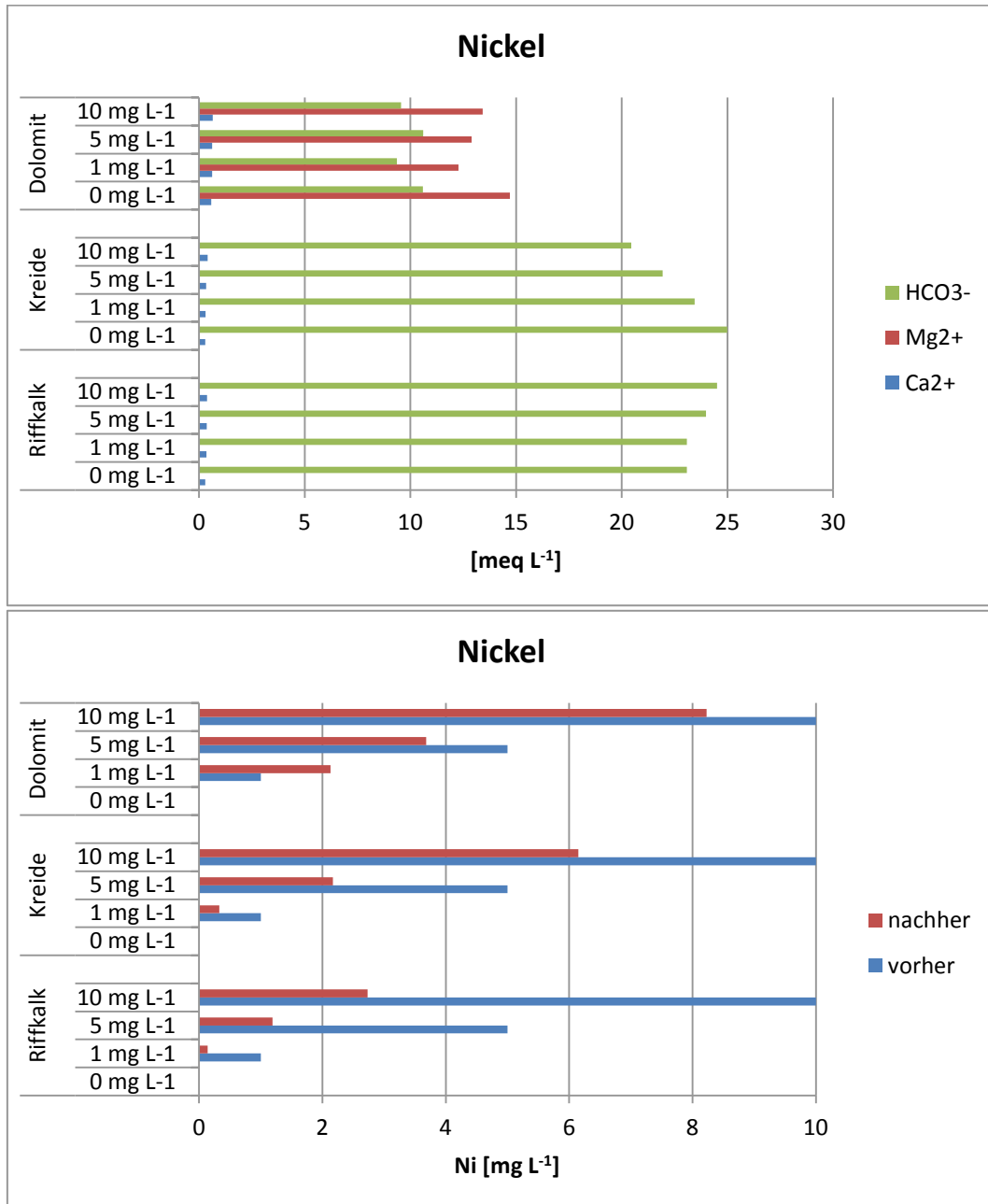


Abb. 34: Darstellung der gemessenen Konzentrationen von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- [meq L⁻¹] sowie Ni [mg L⁻¹] nach Durchführung der Schüttelversuche mit Nickel in den Konzentrationen 0; 1; 5 und 10 mg L⁻¹ in einer pH 7-Pufferlösung.

Bei den Versuchen unter Zugabe von **Mangan in eine pH 9 Pufferlösung** ergeben sich nur bei den Versuchen mit der Maastrichter Kreide positive pH-Wert Änderungen um etwa 0,5 Einheiten und minimale Reduktionen im Falle des Riffkalks und des Dolomits. Auch die Erhöhungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit fällt mit Werten von ca. + 0,1 – 0,2 gering aus. Nach den Schüttelversuchen mit Mangan lassen sich recht einheitliche Konzentrationen von Ca^{2+} messen, die bei der Kreide

zwischen 17 und 20 mg L⁻¹ (ca. 0,9 – 1,0 meq L⁻¹) liegen und beim Riffkalk und Dolomit von 37 – 45 mg L⁻¹ (ca. 1,9 – 2,2 meq L⁻¹) reichen. In derselben Größenordnung liegen die Mg²⁺ Werte des Dolomits zwischen 29 und 32 mg L⁻¹ (2,4 – 2,6 meq L⁻¹); das Ca/Mg-Verhältnis beträgt also etwa 0,85. Nach den Versuchen liegt die Mangankonzentration überwiegend unterhalb der Nachweisgrenze oder bei höchstens 0,2 mg L⁻¹.

Mangan scheint in den Versuchen bei pH 9 die Löslichkeit von Calcit gegenüber der des Dolomits in allen Konzentrationsbereichen zu reduzieren. Dies zeigt sich in den inversen Modellierungen der Schüttelversuche, bei denen für den Wuppertaler Riffkalk gelöste Calcitmengen von etwa 95 – 115 mg L⁻¹ berechnet werden und für den marokkanischen Dolomit Werte von ca. 180 – 200 mg L⁻¹. Parallel dazu ergibt sich rechnerisch jeweils die Ausfällung von maximal 21 mg L⁻¹ Rhodochrosit (MnCO₃), was plausibel erscheint, da das gesamte Mangan nach der Versuchsdurchführung nicht mehr in der Lösung vorhanden ist. Da in den Versuchen mit dem Dolomit auch das Ca/Mg-Verhältnis mit Werten von ca. 0,85 stets unter 1 bleibt, scheint Mn somit verstärkt an den CaCO₃ Lagen zu sorbieren und die Calciumfreisetzung zu blockieren.

Vergleichbare Ergebnisse liefern die Schüttelversuche mit einem **pH Puffer im sehr basischen Bereich (pH 12) unter der Zugabe von Aluminium oder Blei**. Hier ergibt sich nur für den Dolomit eine weitere Erhöhung des pH Wertes um bis zu 0,4 Einheiten (mit Al) bzw. um 0,05 Einheiten (mit Pb). Alle weiteren Schüttelversuche bei pH 12 zeigen eine negative Änderung von bis zu 0,7 pH Einheiten. In allen Versuchen mit dieser Pufferlösung zeigt sich unabhängig vom Gestein eine Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit um etwa 0,1 – 0,4 mS cm⁻¹. In den pH 12 Pufferlösungen ließ sich sowohl unter der Zugabe von Aluminium als auch bei Blei Ca²⁺ aus allen drei Gesteinstypen nur in Konzentrationen messen die alle unter 0,7 mg L⁻¹ (0,03 meq L⁻¹) liegen; in einem Fall ist es unter der Nachweisgrenze. Auch das Magnesium aus dem Dolomit ist ähnlich gering konzentriert, die Werte reichen hier von 0,2 – 0,3 mg L⁻¹ (0,02 – 0,03 meq L⁻¹) mit Aluminium bis ca. 0,4 – 2 mg L⁻¹ (0,03 – 0,16 meq L⁻¹) mit Blei. HCO₃⁻ wurde in keiner der Lösungen bestimmt. Die abschließenden Metallkonzentrationen variieren bei Al sehr stark, zwischen „unterhalb der Nachweisgrenze“ (mit Dolomit) bis zu über 9,7 mg L⁻¹ (mit Riffkalk), was fast der Ausgangskonzentration von 10 mg L⁻¹ entspricht. Blei ist nur nach den Versuchen mit dem Dolomit noch in geringen Mengen von maximal 0,03 mg L⁻¹ messbar und liegt in allen anderen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze.

In den Versuchen bei pH 12 unter der Zugabe von Aluminium oder Blei ließ sich in keinem Fall eine relevante Karbonatlösung nachweisen. Die pH-Werte und die spezifische elektrische Leitfähigkeit blieben quasi unverändert und die Konzentration von Ca²⁺ (und Mg²⁺) beträgt jeweils maximal 1 – 2 mg L⁻¹, was auch etwa den berechneten Mengen der dabei gelösten Minerale entspricht. Der einzige Unterschied im Verhalten der beiden Zusatzstoffe zeigt sich, da das dreiwertige Aluminium sich nach Versuchsdurchführung noch überwiegend in Lösung befindet, während Blei nahezu vollständig entfernt wurde. Dies spricht für eine starke Sorption von Pb an Calcit und Dolomit, oder die mit PHREEQC berechnete Ausfällung von Cerussit (PbCO₃).

Zusammenfassend zeigt diese Versuchsreihe, dass sich die möglichen Einflüsse von Fremdionen auf die Karbonatlösung am besten im neutralen pH-Bereich untersuchen lassen, da in deutlich saureren oder basischeren Wässern die potentielle Beschleunigung oder Hemmung dieser Vorgänge, z.B. durch die Sorption von Metallen an der Mineraloberfläche, durch die Effekte des pH-Wertes überdeckt wird.

4.2.2 Ergebnisse der Rührversuche

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Rührversuche in einer kontrollierten Atmosphäre mit dem marokkanischen Dolomit und dem Wuppertaler Riffkalk dargestellt. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurden die Versuche jeweils parallel mit den beiden Gesteinen in einer Glove-Box mit verschiedenen zugegebenen Konzentrationen von Nickel oder Cadmium für etwa eine Woche durchgeführt. Abbildung 35 zeigt zunächst beispielhaft den Verlauf der CO_2 Konzentration und der Lufttemperatur während der Durchführung einer Versuchsreihe. Wie ersichtlich wurde die CO_2 Konzentration im Bereich von 5000 – 6000 ppm gehalten, nur in einer Versuchsreihe liegt sie langfristig darunter und ist am Ende auf knapp 4500 ppm reduziert. Während der Versuche wird der Atmosphäre kontinuierlich CO_2 entzogen, was in unregelmäßigen Abständen durch weitere Zugaben des reinen Gases in die Glove-Box ausgeglichen wurde. Die Temperaturkurven der Versuche zeigen tagestypische Schwankungen, die in der Größenordnung von etwa 1 °C liegen und über den gesamten Verlauf maximal 2 – 3 °C betragen. Alle durchschnittlichen Werte der einzelnen Versuchsreihen liegen im Bereich von 23 bis 26 °C.

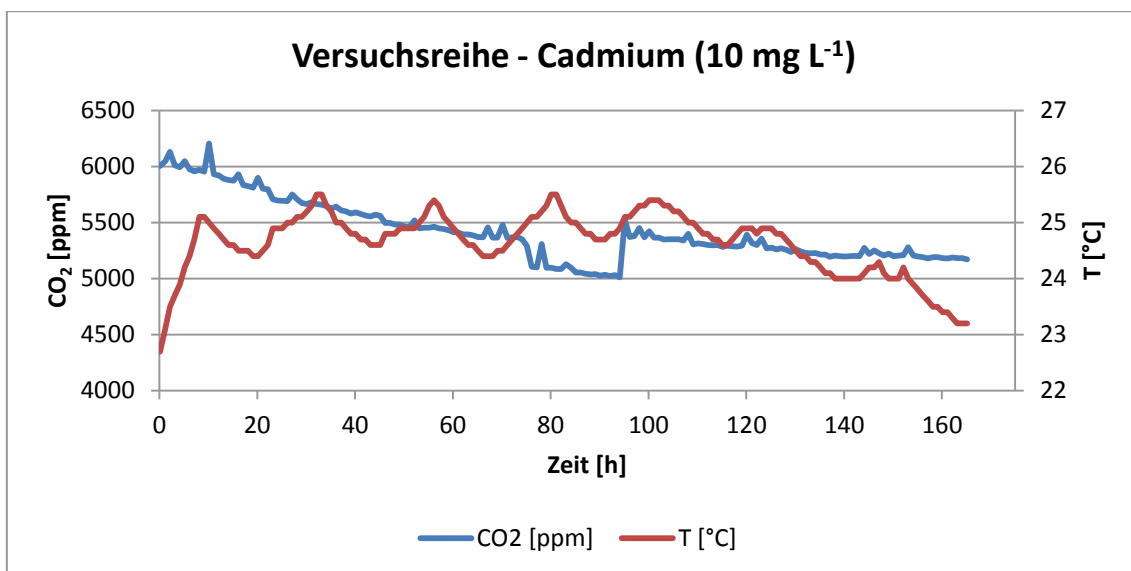


Abb. 35: Verlauf von CO_2 Konzentration und Lufttemperatur während einer Versuchsreihe der Rührversuche im Inneren der Glove-Box.

Die eingestellte CO_2 Konzentration von ca. 5000 – 6000 ppm entspricht einem Anteil von 0,5 – 0,6 Vol%. Dieser Wert ist somit gegenüber der Atmosphäre etwa 20-mal erhöht und spiegelt einen realistischen Bereich für Bodenluft (und Wasser) bei starker organischer Aktivität wider. Über die jeweilige Versuchsdauer von 7 Tagen nahm die CO_2 Konzentration im Inneren der Glove-Box jeweils mehr oder weniger konstant ab, was sich unabhängig von eventuellen Undichtigkeiten, durch die kontinuierliche Bildung von H_2CO_3 in den Versuchsgefäßen erklären lässt. Diese Kohlensäure stand somit für die Eigendissoziation und anschließende Karbonatlösung quasi unbegrenzt zur Verfügung. Aus diesem Zusammenhang erklärt sich auch der in allen Versuchen zu beobachtende ungewöhnlich starke Anstieg der pH-Werte aller Lösungen zum Versuchsbeginn, da durch die schnell einsetzende Lösung des Calcits oder Dolomits zunächst ein Großteil der vorhandenen Kohlensäure verbraucht wird. Im weiteren Verlauf reduzieren sich aufgrund der beginnenden Sättigung und der damit verbundenen Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit die pH-Werte durch die erneute Bildung von H_2CO_3 bis zum Erreichen eines Gleichgewichts im pH-Bereich von etwa 7,3 - 8. Entsprechend dieser

Lösungskinetik steigt auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit in fast allen Versuchen im Laufe der ersten 20 – 30 h am stärksten an, um im weiteren Verlauf beinahe zu stagnieren. Die beiden Versuche unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Nickel zeigen zu Versuchsbeginn einen etwas differenzierten Ablauf der Lösungsvorgänge, auf den zum Ende des Kapitels anhand von Abbildung 40 näher eingegangen wird.

Zu Beginn steigen in allen Versuchen die pH-Werte aus dem neutralen Bereich stark an und betragen nach einer Stunde bei den Versuchen unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Nickel über pH 10. In allen weiteren Versuchen steigen sie innerhalb der ersten beiden Stunden auf Werte zwischen pH 8,7 und pH 9,5 an; im Versuch mit Dolomit und 1 mg L^{-1} Nickel wurden aufgrund eines Gerätedefekts keine pH-Werte aufgezeichnet. Bei den weiteren Versuchen mit Dolomit fallen nach dem ersten Anstieg alle pH-Werte schnell wieder ab und liegen nach 7 h ($\text{Cd} - 10 \text{ mg L}^{-1}$), 9 h ($\text{Ni} - 5 \text{ mg L}^{-1}$) bzw. 19 h (ohne Metallzugabe; $\text{Ni} - 10 \text{ mg L}^{-1}$) wieder unter pH 8. Ab diesem Zeitpunkt bzw. spätestens nach 20 h Versuchsdauer pendeln sich die Werte in diesem Bereich ein und liegen bis zum Versuchsende etwa zwischen pH 7,6 und 7,9. In den Versuchen mit dem Mitteldevonischen Riffkalk zeigt sich in fast allen Fällen ein sehr ähnlicher Verlauf. Bereits nach 4 bis 8 h liegen in vier von fünf Fällen alle pH-Werte wieder unter pH 8 und verlaufen ab etwa 15 h quasi gleichbleibend bis zum Ende zwischen pH 7,35 und pH 7,65. Nur der Versuch unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Nickel verläuft etwas anders und es kommt zeitverzögert zum Absinken des pH-Wertes, das zusätzlich langsamer stattfindet. Erst nach 24 h fällt der pH-Wert hier unter pH 8 und erreicht nach etwa 35 h den ab dann konstanten Wert von ca. pH 7,6.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit steigt in den meisten Versuchen mit Dolomit zu Beginn sehr schnell an und erreicht nach etwa 30 h einen Wert der unabhängig vom Startwert eine Steigerung von etwa $300 \mu\text{S cm}^{-1}$ beträgt. Ab diesem Zeitpunkt steigen die Werte deutlich langsamer und liegen zum Ende bei ca. $400 \mu\text{S cm}^{-1}$ (ohne Metallzugabe; $\text{Ni} - 1 \text{ mg L}^{-1}$) bzw. $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ ($\text{Ni} - 5 \text{ mg L}^{-1}$). Der Versuch mit der Zugabe von 10 mg L^{-1} Cadmium steigt in der Leitfähigkeit etwas stärker an und erreicht die Differenz von $500 \mu\text{S cm}^{-1}$ bereits nach 110 h Versuchsdauer. Kurz nach diesem Zeitpunkt lieferte das Messgerät keine vertrauenswürdigen Ergebnisse mehr, da die Messsonde aufgrund der relativ hohen Verdunstung im Versuchsbehälter trockengefallen ist. Im Versuch unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Nickel steigt die spezifische elektrische Leitfähigkeit besonders zu Beginn deutlich langsamer an und erreicht erst nach etwa 70 h eine positive Differenz von $300 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ab diesem Zeitpunkt steigt sie langsam kontinuierlich an und erreicht zum Versuchsende ebenfalls einen Wert von ca. $400 \mu\text{S cm}^{-1}$. Auch bei den Versuchen mit dem Riffkalk zeigt diese Lösung ein differenziertes Verhalten, in dem die spezifische elektrische Leitfähigkeit zunächst sinkt und nach 6 – 7 h über $30 \mu\text{S cm}^{-1}$ tiefer liegt als zu Versuchsbeginn. Ab da an steigen die Werte wieder und erreichen nach 17 h eine positive Differenz, die ab 20 h deutlich schneller steigt. Nach etwa 50 h ist bei einem Wert von knapp $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ ein Plateau erreicht, von dem die Werte bis zum Versuchsende nur noch leicht auf ca. $250 \mu\text{S cm}^{-1}$ steigen. In allen weiteren Versuchen mit dem Riffkalk steigt die spezifische elektrische Leitfähigkeit in den ersten 20 h stark an und erreicht zunächst konstant bleibende Werte im Bereich von $240 - 250 \mu\text{S cm}^{-1}$, die im weiteren Verlauf kontinuierlich mehr oder weniger stark wachsen und zum Versuchsende Maxima erreichen, die zwischen $260 \mu\text{S cm}^{-1}$ und über $400 \mu\text{S cm}^{-1}$ ($\text{Cd} - 10 \text{ mg L}^{-1}$) liegen. Bei all diesen Werten bleibt zu berücksichtigen, dass während der Versuche fortwährend Wasser verdunstet ist und regelmäßig Proben entnommen wurden, so dass die langsamen Anstiege der Leitfähigkeit sich auch daraus ergeben können.

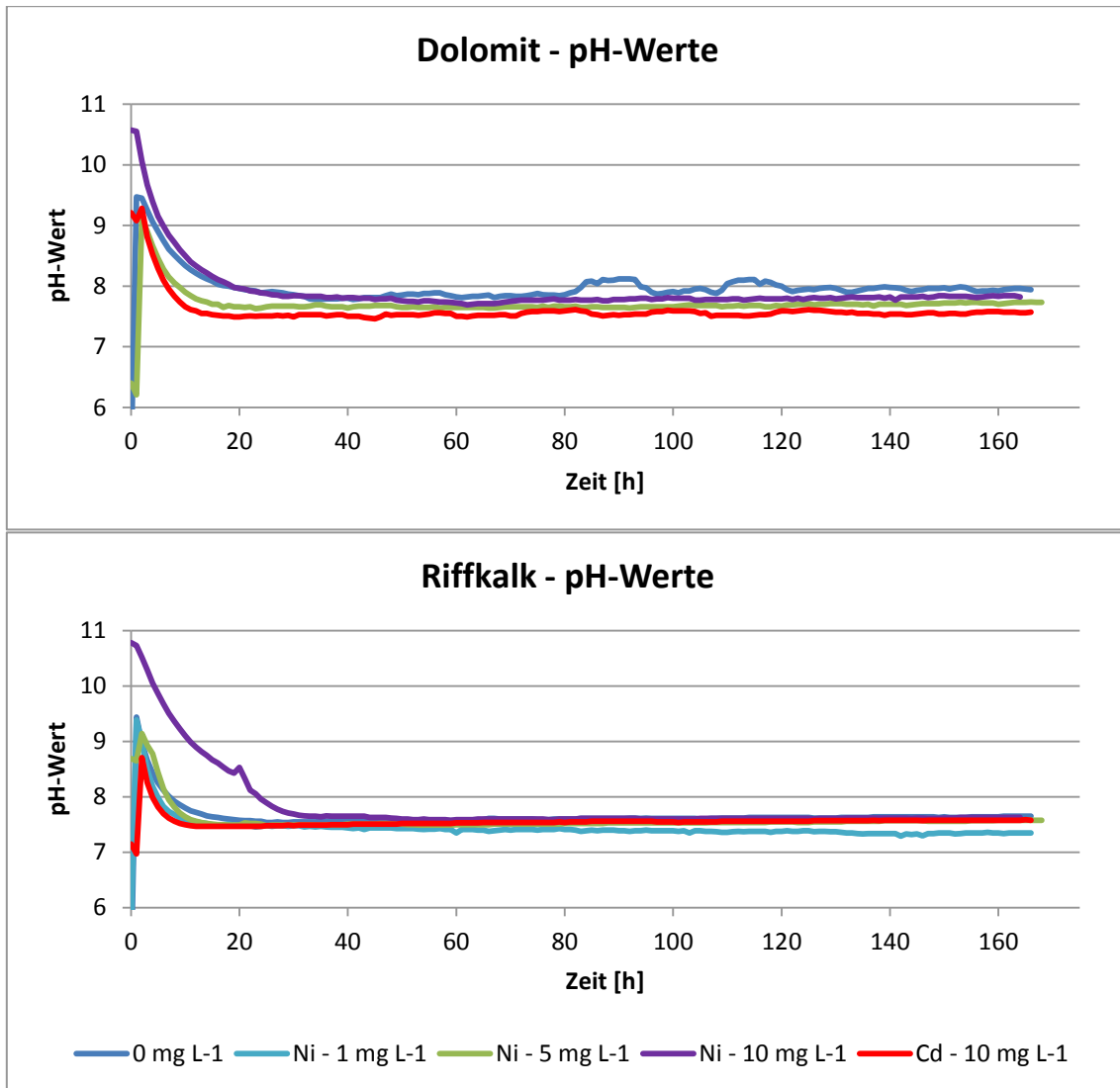


Abb. 36: Verlauf des pH-Werts während der fünf Versuchsreihen der Rührversuche im Inneren der Glove-Box.

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen die gemessenen Äquivalentmengen von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- in den Proben der Rührversuche. Die dargestellten Absolutwerte ergeben sich dabei zunächst aus der Umrechnung der gemessenen Konzentration von $[\text{mg L}^{-1}]$ in $[\text{meq L}^{-1}]$ und der anschließenden Multiplikation mit dem aktuellen Wasservolumen während der Beprobung, wobei die Verdunstung über den Versuchszeitraum berücksichtigt wurde.

Abbildung 39 zeigt die Werte für die Versuchsreihen mit dem marokkanischen Dolomit und es ist deutlich, dass vor allem die Mengen von Ca^{2+} und HCO_3^- über den Versuchszeitraum in allen Fällen sehr ähnlich und konstant sind. Bei der ersten Beprobung nach ca. 20 – 24 h liegen alle Ca^{2+} -Werte zwischen 0,5 und 0,7 meq. Im weiteren Verlauf bewegen sie sich mit geringen Schwankungen in einem vergleichbaren Bereich mit einer leichten Tendenz zu abnehmenden Gehalten zum Versuchsende, an dem die Werte zwischen knapp 0,4 und 0,6 meq liegen. Der Versuch unter der Zugabe von 10 mg L⁻¹ Nickel zeigt stets die geringsten Werte. Auch die HCO_3^- -Werte haben in allen Fällen nur geringe Variationen und bewegen sich zwischen 2,8 und 3 meq bei der ersten Beprobung und 2,5 und 3 meq zum Abschluss. Die zugehörigen Mg^{2+} -Werte der Proben variieren etwas stärker und liegen zu Beginn überwiegend im Bereich von knapp 1,8 bis 2,1 meq und bei dem Versuch unter Zugabe von 10 mg L⁻¹ Cadmium mit 3,6 meq deutlich höher. Da Sie aber in diesem Fall im weiteren Verlauf

kontinuierlich sinken und in den anderen Versuchen steigen gleichen sie sich zum Versuchsende mehr oder weniger an und liegen etwa im Bereich von 2 bis 3 meq. Ein einzelner Wert fällt mit über 4 meq aus dem Gesamtbild heraus und könnte einen Ausreißer darstellen.

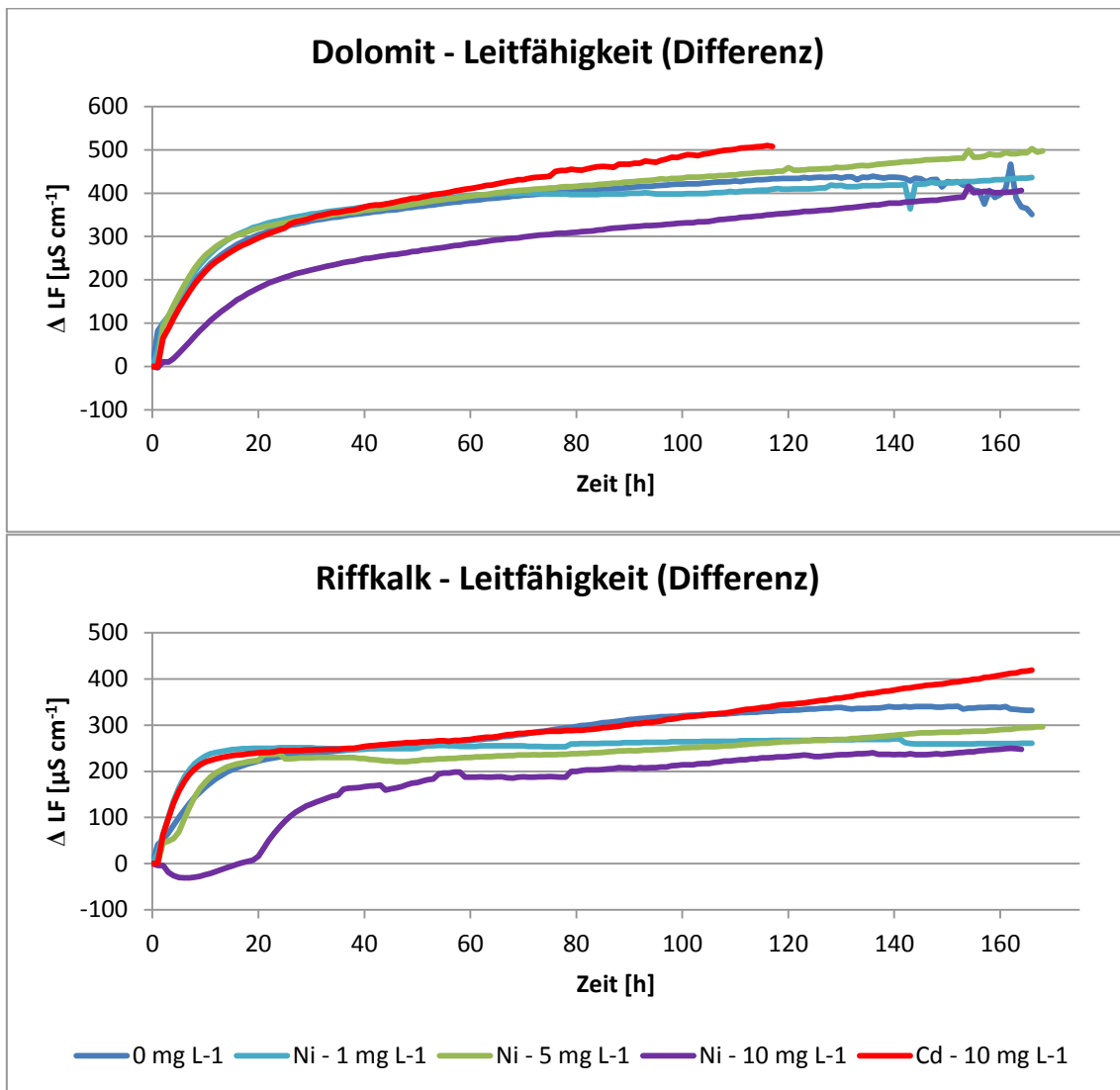


Abb. 37: Verlauf der Differenz der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zum Startwert während der fünf Versuchsreihen der Rührversuche im Inneren der Glove-Box.

Für die Versuche mit dem Wuppertaler Riffkalk ergeben sich für Ca^{2+} und HCO_3^- überwiegend vergleichbare Entwicklungen der Elementgehalte, allerdings mit anderen Absolutwerten (Abb. 38). In vier Versuchen sind in der ersten Probe zwischen 0,8 und 1,2 meq Calcium enthalten, die zum Ende mehr oder weniger kontinuierlich auf knapp 0,7 bis 0,9 meq absinken. Beim Versuch unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Nickel liegt der erste Wert mit 0,3 meq deutlich tiefer und steigt zur zweiten Probe nach 47 h auf knapp 0,9 meq an. Ab diesem Zeitpunkt sinkt er erneut auf gut 0,5 meq zum Versuchsende. Quasi parallel dazu verläuft die Entwicklung des HCO_3^- Gehaltes. In den vier weiteren Versuchen sinken sie zwischen der ersten und letzten Beprobung langsam von 2 – 2,5 meq auf knapp 1,4 – 1,7 meq ab. Im Versuch mit 10 mg L^{-1} Nickel steigen die Werte vom ersten verhältnismäßig geringen Wert von 1,5 meq auf 2,4 meq nach 47 h Versuchsdauer. Ab diesem Zeitpunkt liegen die Werte im Vergleich am höchsten und sinken zum Ende auf 1,9 meq ab.

Ergebnisse und Diskussion

Unabhängig vom Gestein und der zugegebenen Konzentration von Nickel oder Cadmium liegen die gemessenen Werte dieser beiden Metalle in allen Fällen in einem sehr geringen Bereich. Nur für die Versuche die mit Werten von 10 mg L^{-1} gestartet wurden, ergeben sich in den ersten Proben nach etwa 24 h absolute Höchstwerte von etwa $200 \mu\text{g}$, was lediglich 2 % des Ausgangswertes darstellt. Diese Werte sinken im weiteren Verlauf noch weiter ab, so dass in allen Proben zum Versuchsende maximale Mengen von etwa $50 \mu\text{g}$ enthalten sind und der Großteil zwischen 3 und $13 \mu\text{g}$ liegt.

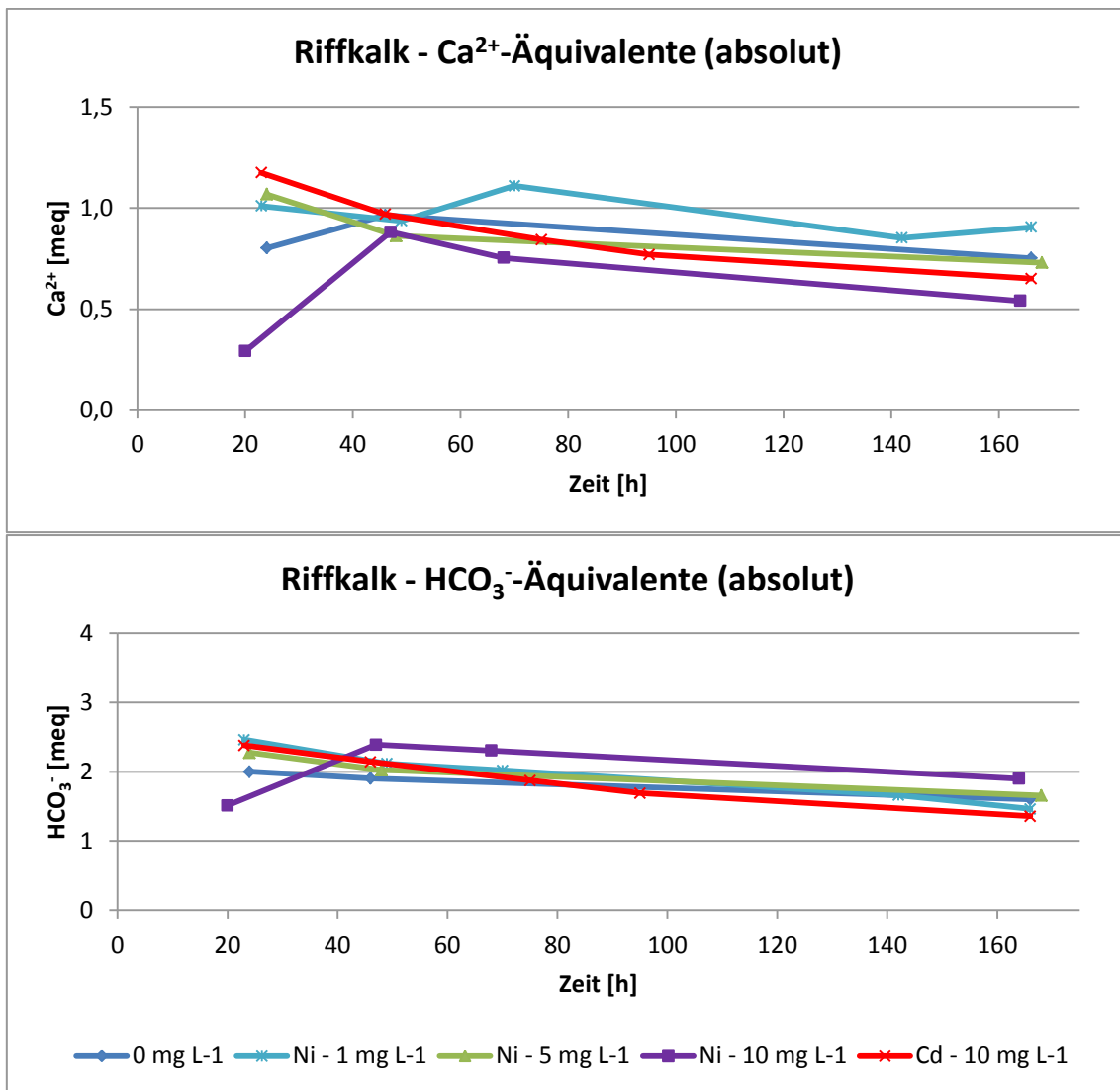


Abb. 38: Absolute Äquivalentmengen von Ca^{2+} und HCO_3^- während der fünf Rührversuche mit Riffkalk aus Wuppertal, Deutschland.

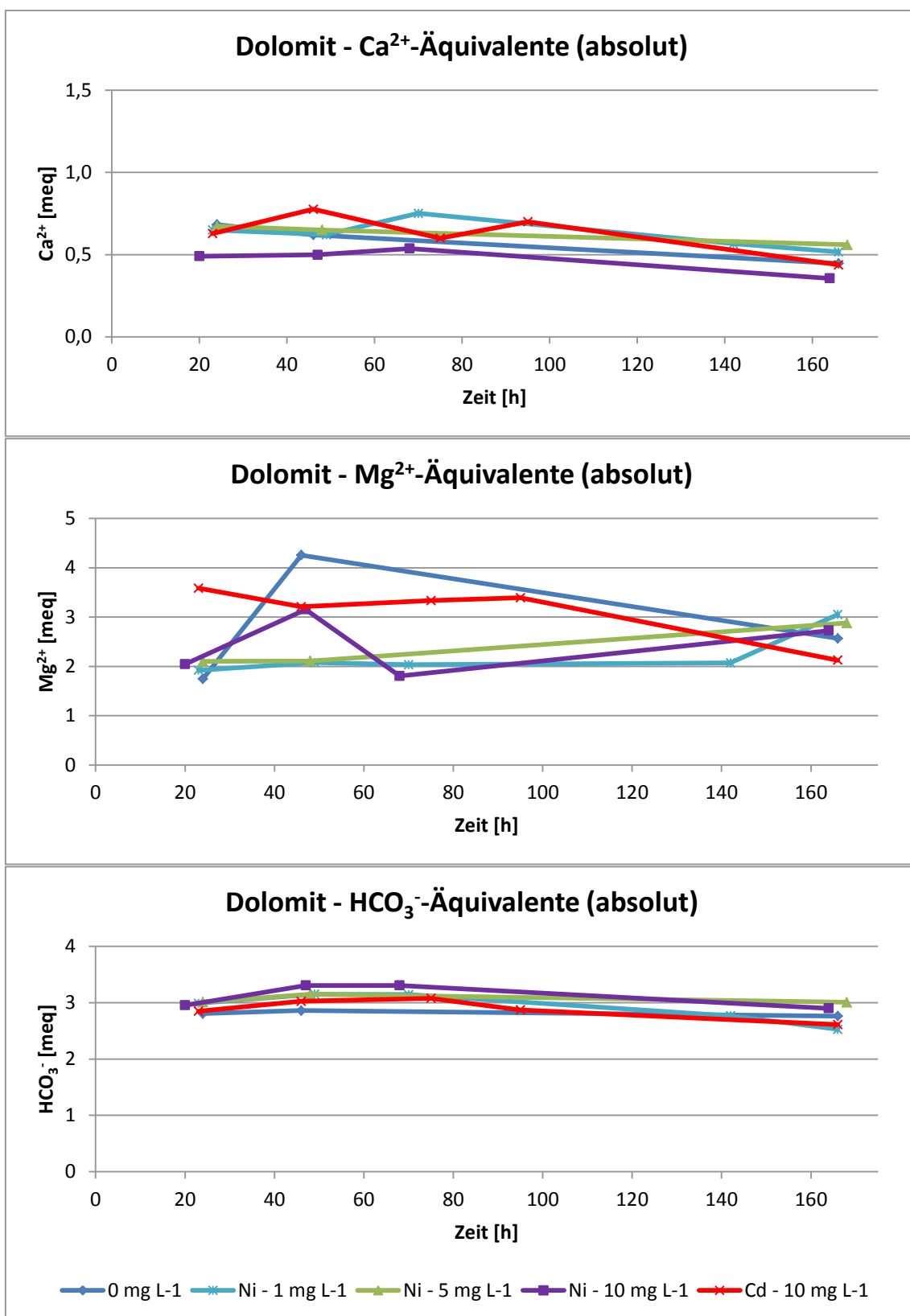


Abb. 39: Absolute Äquivalentmengen von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- während der fünf Rührversuche mit Dolomit aus Sefrou, Marokko.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 40 zeigt die Entwicklung der pH-Werte und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten im Zeitraum der ersten 50 h Versuchsdauer und macht deutlich, dass die Karbonatlösungsvorgänge unter der Zugabe von $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ für beide Gesteine zu Beginn deutlich langsamer und verzögert ablaufen. Dies ist besonders anhand der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ersichtlich, die beim Dolomit nach etwa 4 h Versuchsdauer und beim Riffkalk erst nach 20 h deutlich zu steigen beginnt. Die vorhergehende leichte Abnahme lässt sich durch die schnelle Sorption des Nickels an die Mineraloberflächen erklären, die scheinbar beim Calcit stärker ausgeprägt ist. Erst nach etwa 20 Stunden setzt in diesem Fall also die Calcitlösung ein, was auch die deutlich geringeren Konzentrationen von Ca^{2+} und HCO_3^- der ersten Probe dieser Versuchsreihe gegenüber allen weiteren Proben erklärt, die jeweils im Zeitraum zwischen 20 und 23 h entnommen wurden. Die nachfolgenden Proben aller Versuche liegen dann für Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- in vergleichbaren Größenordnungen, da die Lösungsvorgänge im weiteren Versuchsverlauf viel langsamer ablaufen. Da nur ein Messwert für Mg^{2+} mit über 4 meq L^{-1} deutlich nach oben abweicht (Probe 2; $\text{Ni} = 0 \text{ mg L}^{-1}$) handelt es sich dabei wahrscheinlich um eine Fehlmessung, die sich aufgrund des geringen Probenvolumens ergeben haben kann.

Die starke und schnelle Adsorption von Nickel und Cadmium, sowohl an Calcit als auch an Dolomit wird deutlich, da bereits nach 20 h Versuchsdauer fast die gesamten Massen von maximal 10 mg aus der Lösung entfernt wurden. Lediglich im Falle der Zugabe von $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ lässt sich eine minimale Resorption zum Versuchsende vermuten, deren Anteil aber höchstens $0,5 \%$ der sorbierten Menge entspricht.

Im weiteren Versuchsverlauf stellen sich für die pH-Werte und die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten etwa konstante Werte ein, die in allen Versuchen mit dem Dolomit zum Ende etwas höher liegen als in den Versuchen mit Calcit. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Metallzugabe jeweils die Löslichkeit des Calcits stärker gehemmt wird, da diese an den Ca^{2+} Positionen im Kristallgitter sorbieren und so die Freisetzung verhindern. Der Dolomit erscheint in diesem Fall etwas besser löslich zu sein, da hier auch überwiegend die Ca-Karbonatlagen betroffen sind, während Mg^{2+} im Überschuss freigesetzt wird. Dies belegen die in Abbildung 41 dargestellten Verhältnisse von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- zueinander.

Auffällig ist zusätzlich das geringe Ca/HCO_3^- -Verhältnis (Abb. 41), das sich bei der Calcitlösung aus den Wuppertaler Riffkalken ergibt. Dies erklärt sich wiederum aus der reduzierten Freisetzung von Ca^{2+} und der gleichzeitig kontinuierlichen Bildung und Dissoziation von H_2CO_3 was zu einem deutlichen Überschuss an Hydrogenkarbonat führt. Aufgrund der kaum gehinderten Freisetzung von Mg^{2+} aus dem Dolomit ergibt sich bei dessen Lösung kein deutlicher Überschuss von HCO_3^- .

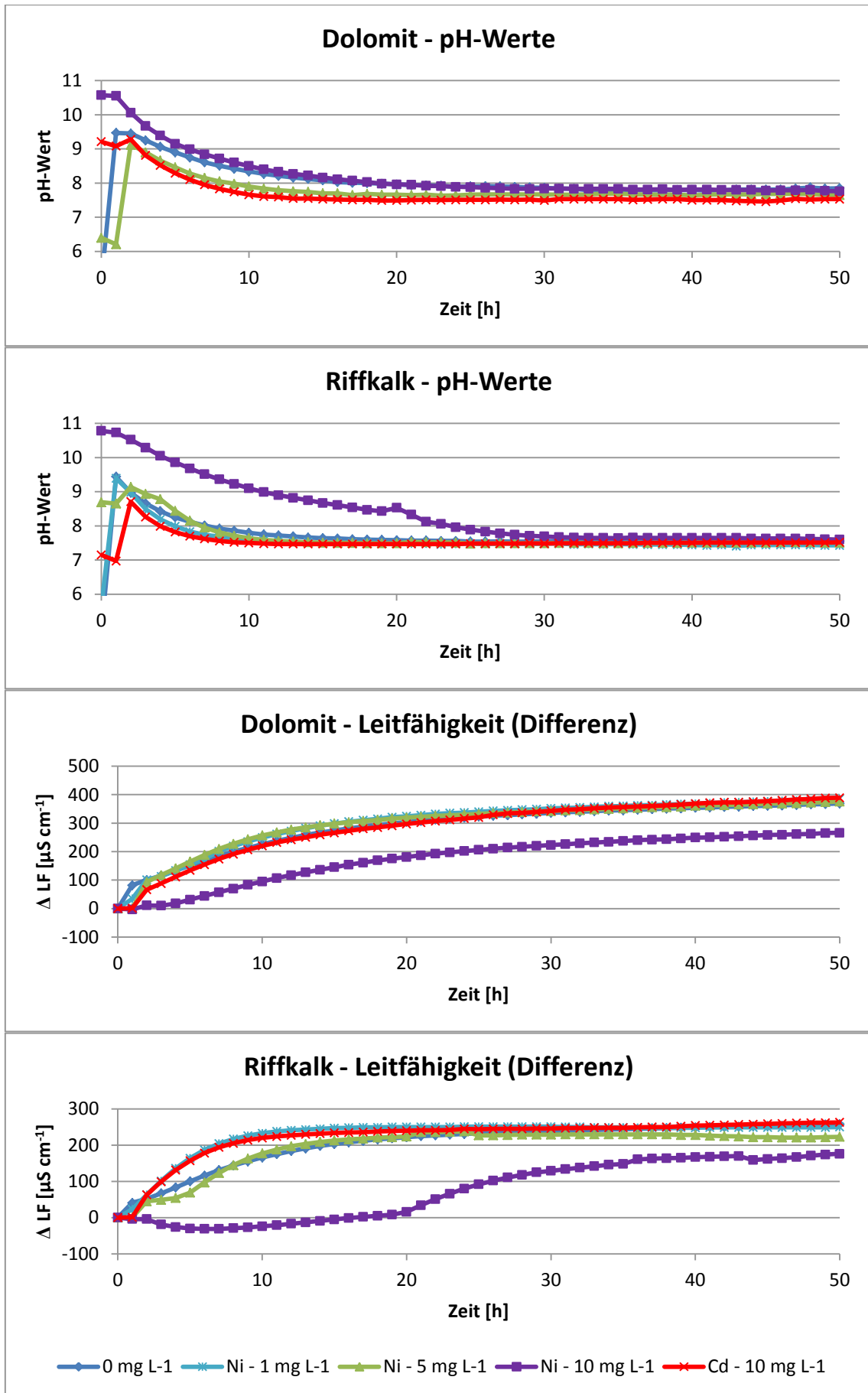


Abb. 40: Verlauf von pH-Wert und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit in den ersten 50 h der Rührversuche.

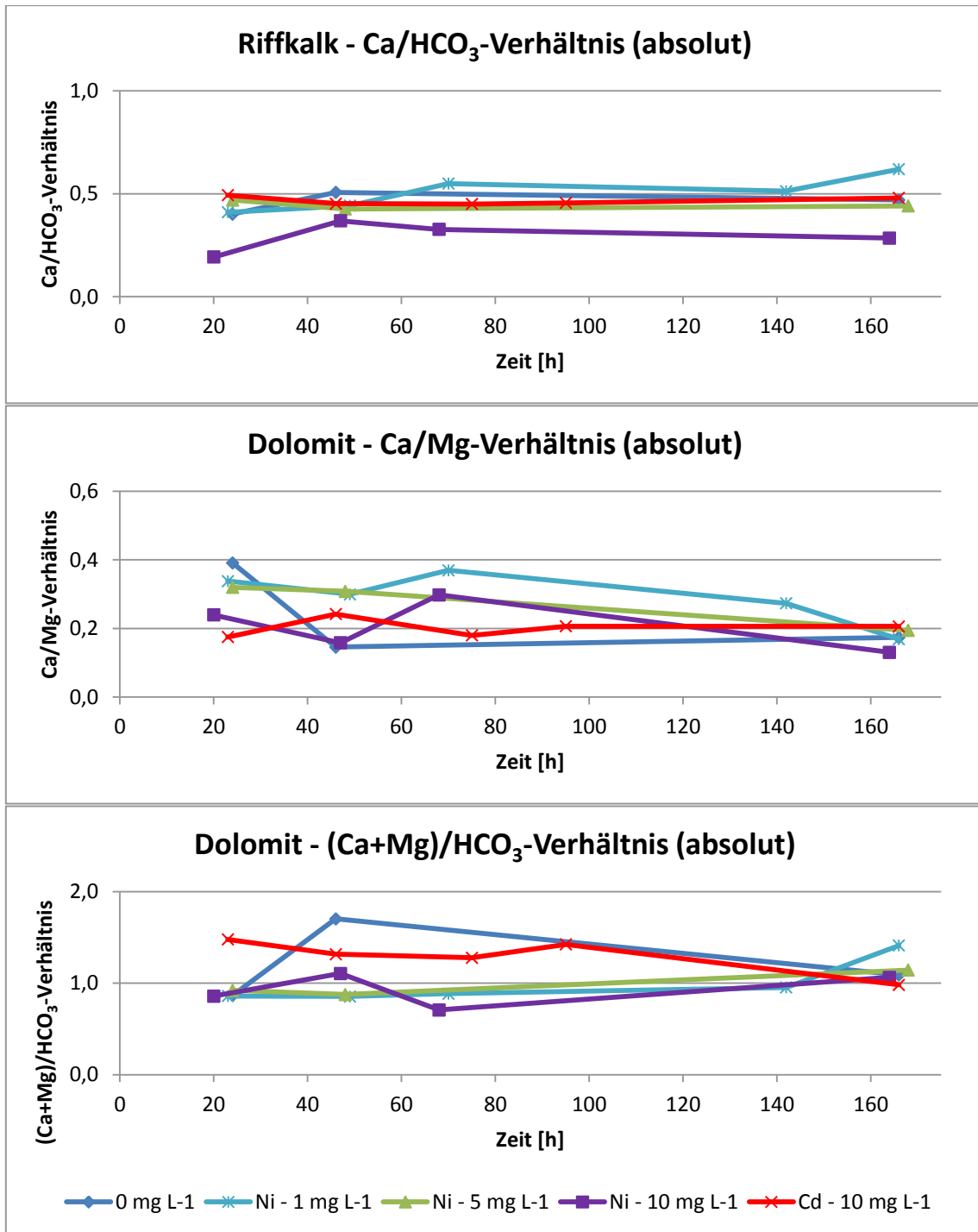


Abb. 41: Ionenverhältnisse von Ca²⁺, Mg²⁺ und HCO₃⁻ zueinander während der Durchführung der Rührversuche.

Für die inverse Modellierung der durchgeführten Rührversuche mit PHREEQC wurde die umgebende Gasphase mit einem CO₂ Wert von 0,55 Vol% definiert, was in etwa dem Mittel der gemessenen Konzentrationen entspricht. Alle Dolomitlösungsversuche wurden sowohl mit als auch ohne die potentielle Ausfällung von Calcit abgebildet und die beiden Metalle Ni und Cd wurden jeweils nur als reine Karbonatphasen NiCO₃ und CdCO₃ (Otavit) berücksichtigt. Abbildung 42 zeigt zunächst die jeweils bestimmten Sättigungszustände und macht erneut deutlich, dass die Zugabe von Ni die Calcitlösung stärker hemmt als die Dolomitlösung, so dass in keinem Fall eine Sättigung erreicht oder überschritten wird.

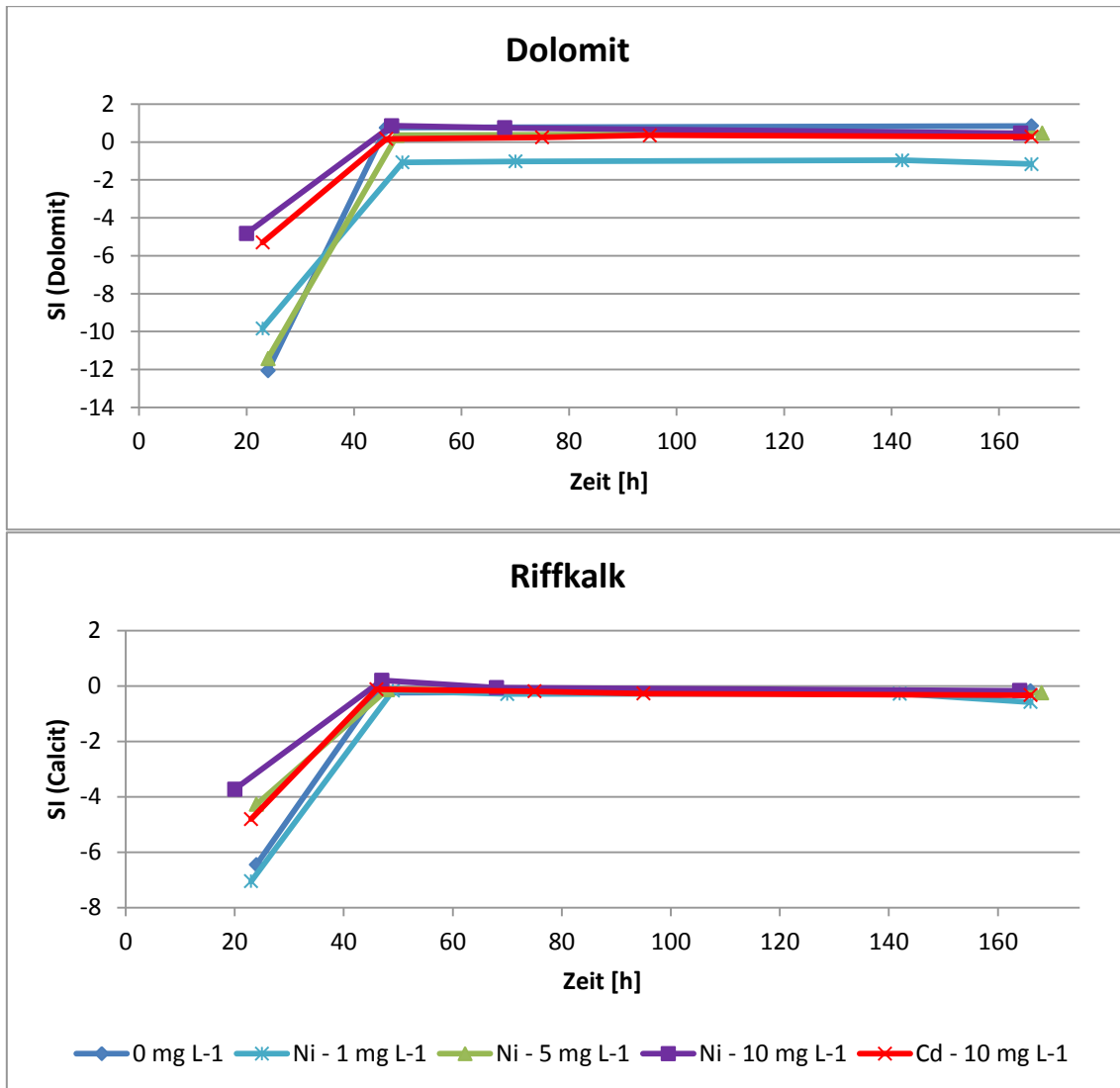


Abb. 42: Sättigungszustände für Dolomit bzw. Calcit bei der Durchführung der Rührversuche.

Betrachtet man die möglichen Ergebnisse der inversen Modellierung in Tabelle 20, so fällt auf, dass die theoretisch umgesetzten Stoffmengen zum einen für den Dolomit deutlich höher sind als für Calcit und zum anderen unter Metallzugabe reduziert sind. Es ergeben sich für den Versuch mit Dolomit ohne Metallzugabe die Lösung von 122 mg L^{-1} bei der gleichzeitigen Ausfällung von 48 mg L^{-1} Calcit oder alternativ die reine Lösung von 78 mg L^{-1} Dolomit. Unter der Zugabe von Nickel reduzieren sich diese Werte jeweils, so dass im Ergebnis quasi keine Dolomitlösung mehr berechnet wird. Cd scheint die Dolomitlösung weniger zu hemmen, aber gleichzeitig die Calcit ausfällung zu verstärken. In den Versuchen mit dem Riffkalk ergibt sich rechnerisch im deionisierten Wasser eine Lösung von etwa 86 mg L^{-1} Calcit, während für alle anderen Versuche nur Stoffumsätze von unter 3 mg L^{-1} berechnet werden und teils eine absolute Ausfällung des Calcits.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20: Umgesetzte Stoffmengen bei den Rührversuchen mit Dolomit unter der Zugabe variabler Konzentrationen von Ni oder Cd. Positive Werte bezeichnen die Lösung und negative Werte die Fällung von Mineralen.

Zugabestoff – und Konzentration	Umgesetzte Mineralmengen unter Berücksichtigung der Calcitfällung		Lösung ohne Calcitfällung
	Dolomit	Calcit	
keine Zugabe	122,1	-47,6	77,8
Ni – 1 mg L ⁻¹	49,1	-52,8	0,0
Ni – 5 mg L ⁻¹	26,7	-25,3	0,5
Ni – 10 mg L ⁻¹	39,6	-46,5	0,0
Cd – 10 mg L ⁻¹	88,2	-94,7	0,0

4.2.3 Ergebnisse der Druckzellenversuche

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Druckzellenversuche beschrieben, die, wie in Kapitel 3.3.3 dargestellt, mit den beiden Festgesteinsproben durchgeführt wurden. Die Ergebnisse des marokkanischen Dolomits sind teilweise bereits in Miessner & Rude (2014) veröffentlicht worden. Die Messwerte zu den in den Abbildungen 43 bis 46 dargestellten Kurven finden sich in Anhang 8.6. In allen Abbildungen stellen die roten Kurven die Messwerte im Auslauf der Proben dar und die blauen Punkte die Werte der jeweiligen Reservoirs vor dem Durchströmen des Gesteins.

Abbildung 43 zeigt zunächst die Ergebnisse des ersten Versuchs mit dem marokkanischen Dolomit und dem "natürlichen" Wasser des "Wasserfalls", der über einen Zeitraum von etwas über sechs Monaten (4600 h) lief. Alle gemessenen pH-Wert im Auslauf der Probe liegen zwischen pH 7,8 und 8,2 und damit jeweils deutlich höher als im Zulauf, dessen Werte zwischen pH 6,3 und 7,2 liegen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit bewegt sich zunächst im Bereich des Zulaufs bei Werten zwischen 510 und 550 $\mu\text{S cm}^{-1}$ und sinkt nach knapp 4000 h auf den Minimalwert von 460 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ab. Die Ca^{2+} und Mg^{2+} Konzentrationen des Zulaufwassers sind mit Werten von etwa 2 meq L⁻¹ für Ca^{2+} und 2,5 meq L⁻¹ für Mg^{2+} recht konstant. Ausgehend von diesen Werten liegt die Ca^{2+} -Konzentration zu Versuchsbeginn mit gut 2,6 meq L⁻¹ etwas höher und sinkt dann schnell auf das absolute Minimum von 0,8 meq L⁻¹ nach ca. 650 h Versuchsdauer ab. Anschließend steigt sie mehr oder weniger konstant bis knapp 3000 h auf über 2,3 meq L⁻¹ an und sinkt anschließend erneut auf einen Wert von 1 meq L⁻¹ zum Versuchsende. Die Änderungen der Mg^{2+} Konzentration zeigen einen vergleichbaren Verlauf, ändern sich aber in den absoluten Werten deutlich schwächer und sinken kaum unter die Konzentrationen des Zulaufwassers. Sie liegen zu Beginn bei fast 3 meq L⁻¹, sinken dann nach knapp 750 h auf 2,5 meq L⁻¹ ab um bis 1500 h wieder zu steigen. Nach einer wiederholten Reduktion auf Werte im Bereich von 2,4 – 2,6 meq L⁻¹ erreichen sie nach ca. 3000 h erneut knapp 3 meq L⁻¹ und bleiben bis zum Versuchsende auf diesem Niveau. Die Messwerte für HCO_3^- liegen für das Zulaufwasser stets im Bereich von 4,6 – 5,1 meq L⁻¹. Im Auslauf wurden in den Proben bis ca. 3000 h vergleichbare Konzentrationen bestimmt; nur ein Wert liegt anschließend bei ca. 3850 h Versuchsdauer mit unter 4 meq L⁻¹ deutlich tiefer.

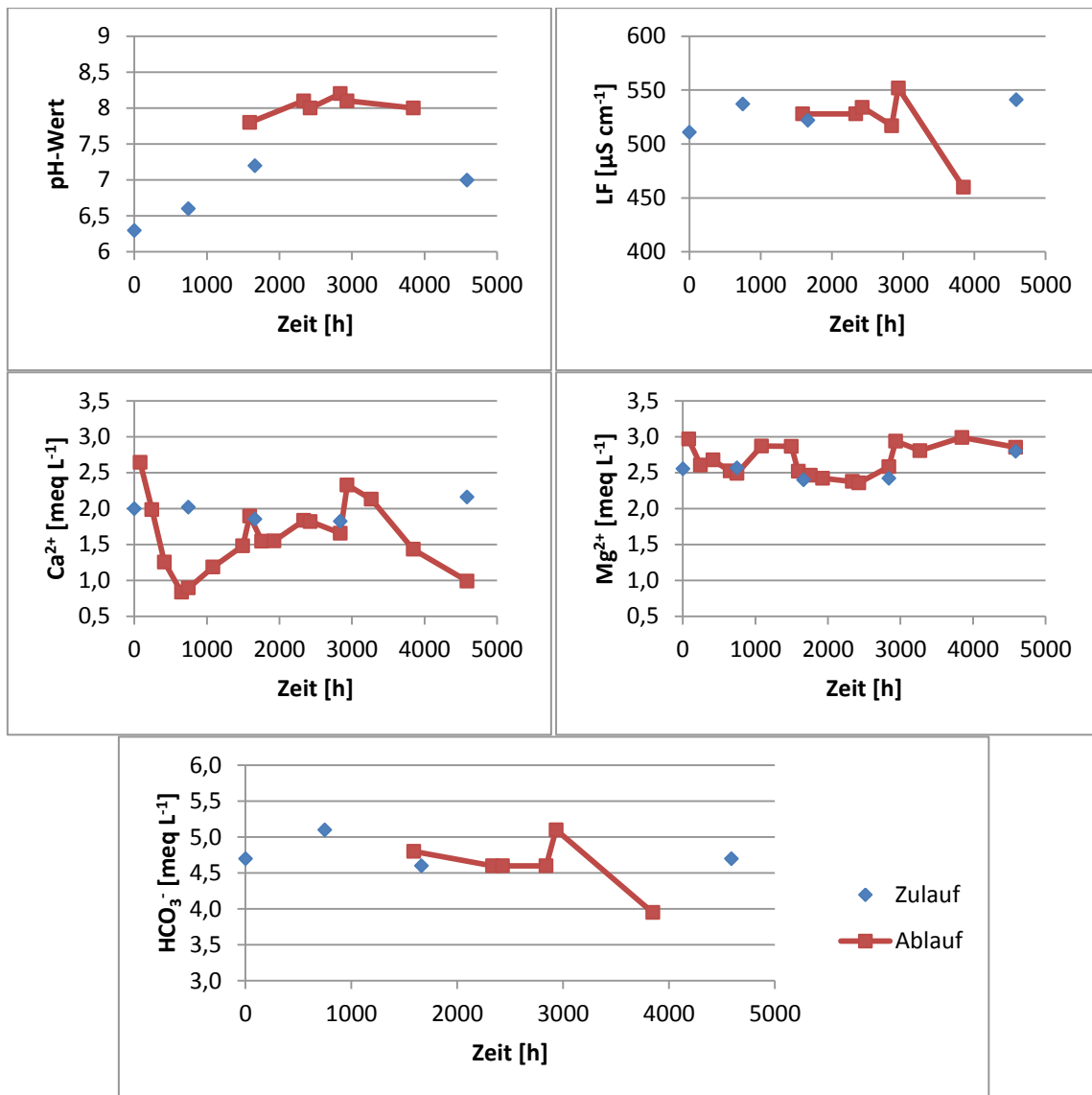


Abb. 43: Darstellung der Messwerte des Druckzellenversuchs mit dem marokkanischen Dolomit; Versuch 1 mit dem "natürlichen" Wassertypen des "Wasserfalls".

Abbildung 44 zeigt die entsprechenden Werte des parallelen Versuchs, der mit dem anthropogen belasteten "Stadtwasser" durchgeführt wurde. Da zum Versuchsende kein ausreichender Wasserfluss für eine Beprobung zustande kam musste dieser Versuch bereits nach knapp 3000 h beendet werden. Die pH-Werte des Zulaufs steigen im Versuchsverlauf von pH 5,9 auf 6,5 und im Auslauf von zunächst pH 6,6 auf etwa pH 7. Zum Versuchsende wird der mit Abstand höchste Wert von pH 8,2 gemessen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit schwankt um etwa $600 \mu\text{S cm}^{-1}$ und zeigt ihren tiefsten Wert mit ca. $570 \mu\text{S cm}^{-1}$ am Versuchsende. Sie liegt somit überwiegend knapp über den Werten des Zulaufs von ca. $550 - 600 \mu\text{S cm}^{-1}$ und unterliegt keinen sehr ausgeprägten Änderungen. Die Zugabemengen von Calcium und Magnesium sind auch in diesem Versuch recht konstant und betragen zwischen $2,3$ und $2,7 \text{ meq L}^{-1}$ für Ca^{2+} und $1,9 - 2,5 \text{ meq L}^{-1}$ für Mg^{2+} . Auch der Verlauf der Konzentrationsänderungen der beiden Kationen im Ausfluss ist wiederum vergleichbar und zeigt parallele Entwicklungen. Ca^{2+} steigt zu Beginn auf ein Maximum von über $3,1 \text{ meq L}^{-1}$ an, um anschließend auf knapp $2,1 \text{ meq L}^{-1}$ nach ca. 650 h Versuchszeit zu fallen. Anschließend steigen die Messwerte wieder und bewegen sich ab ca. 1000 h mit leichten Variationen zwischen $2,5$ und 3 meq L^{-1} bis zum Versuchsende. Wie im ersten Versuch ändern sich die Mg^{2+} Werte in

Ergebnisse und Diskussion

geringerem Ausmaß, zeigen aber zu denselben Zeitpunkten Minima und Maxima. Sie steigen zunächst auf über $2,5 \text{ meq L}^{-1}$ an und fallen auf gut 2 meq L^{-1} nach ca. 650 h Versuchsdauer ab. Weitere Konzentrationsmaxima werden nach etwa 1500 h und kurz vor Versuchsende mit fast $2,6 \text{ meq L}^{-1}$ erreicht und sind durch Werte getrennt die wiederum bis auf knapp 2 meq L^{-1} abfallen. Die HCO_3^- Konzentrationen der Proben sinken über den untersuchten Versuchszeitraum von etwa 1000 h bis zum Ende von knapp 6 meq L^{-1} auf $5,2 \text{ meq L}^{-1}$ ab, und liegen damit zu Beginn deutlich und zum Ende leicht über dem Zulauf mit Werten zwischen 5 und $5,3 \text{ meq L}^{-1}$.

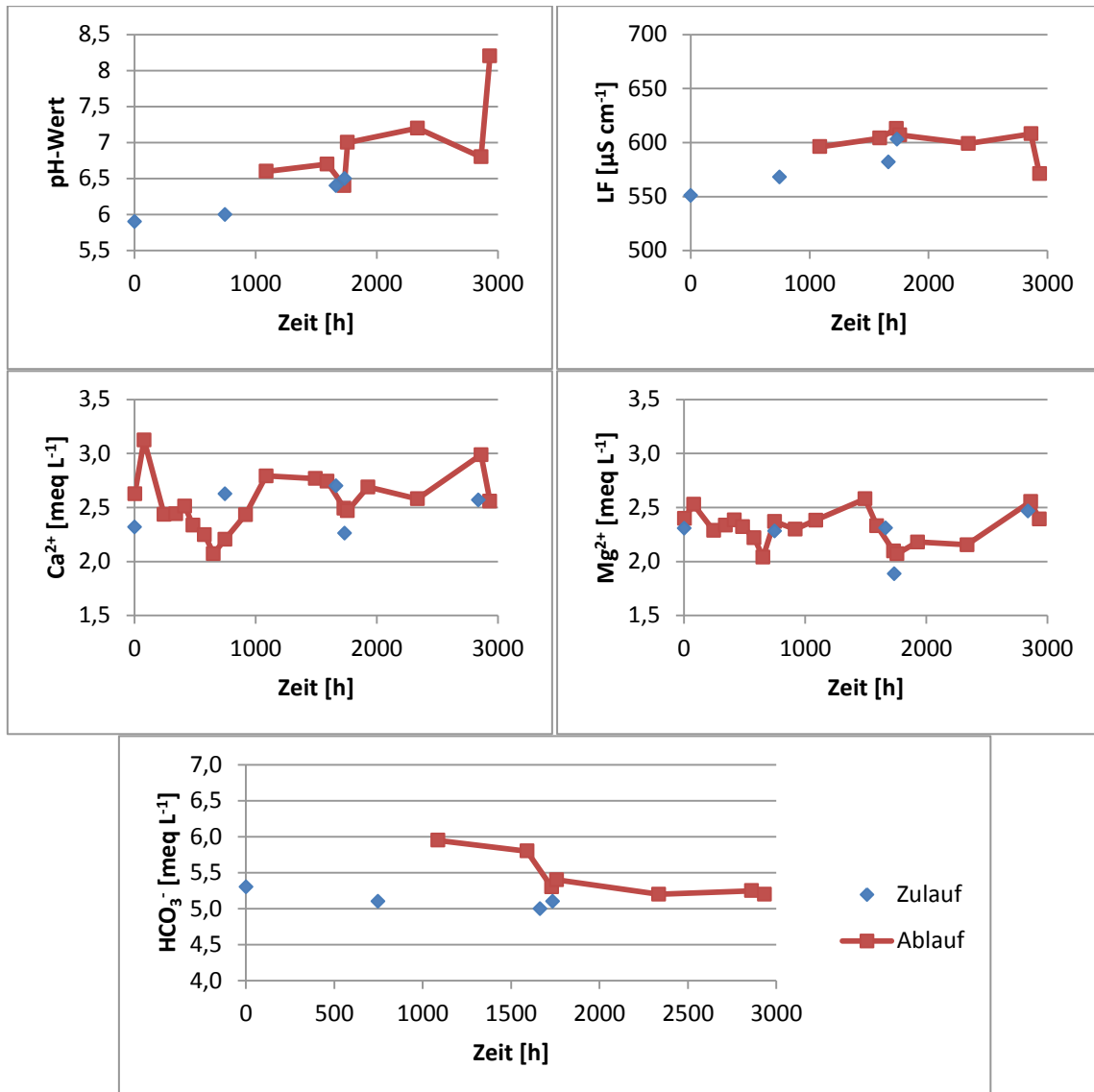


Abb. 44: Darstellung der Messwerte des Druckzellenversuchs mit dem marokkanischen Dolomit; Versuch2 mit dem "belasteten" Wassertypen des "Stadtwassers".

In den Abbildung 45 und 46 sind die beiden Versuche mit dem Wuppertaler Riffkalk dargestellt. Entsprechend der Versuchsdurchführung, bei der die beiden verschiedenen Wassertypen nacheinander denselben Kern durchflossen haben (vgl. Kapitel 3.3.3) sind die Ergebnisse auch jeweils in einem Graphen dargestellt und werden im Folgenden gemeinsam beschrieben.

Im ersten Versuchszeitraum mit dem "natürlichen" Wasser "Dornap" liegt der pH-Wert im Zulauf im leicht sauren Bereich zwischen pH 6,4 und 6,8 und im Auslauf stets darüber. Er steigt zu Beginn

schnell auf pH 7,7 und fällt anschließend auf pH 7 nach ca. 1700 h Versuchsdauer. Danach steigt er mehr oder weniger kontinuierlich bis auf einen Höchstwert von pH 8,2 nach 3400 h und beträgt 8,0 zum Versuchsende. Nach dem Wechsel auf den "anthropogen belasteten" Wassertypen "Buchenhofen" sinkt der pH-Wert auf 7,4 und steigt anschließend auf konstante Werte zwischen pH 8,1 und 8,3 von ca. 5400 bis 7100 h Versuchsdauer. Der Zulauf lag auch in diesem zweiten Zeitraum im neutralen bis leicht sauren Bereich zwischen pH 7,2 und 6,1. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Zulaufs des ersten Versuchszeitraums ist mit Werten von ca. 350 – 370 $\mu\text{S cm}^{-1}$ sehr konstant und liegt zu Versuchsbeginn bis etwa 2500 h auch im Auslauf in einem ähnlichen Bereich von ca. 360 – 410 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Anschließend ergibt sich ein Peak mit einer Erhöhung auf gut 480 $\mu\text{S cm}^{-1}$, und eine erneute Reduktion auf 380 $\mu\text{S cm}^{-1}$ zum Ende des ersten Versuchszeitraums. Da der Zulauf im zweiten Zeitraum mit Werten von ca. 590 – 860 $\mu\text{S cm}^{-1}$ eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist steigen auch die Werte des Auslaufs anschließend kontinuierlich bis auf etwa 600 – 640 $\mu\text{S cm}^{-1}$ an und bleiben von etwa 5400 – 7100 h Versuchsdauer konstant in diesem Bereich.

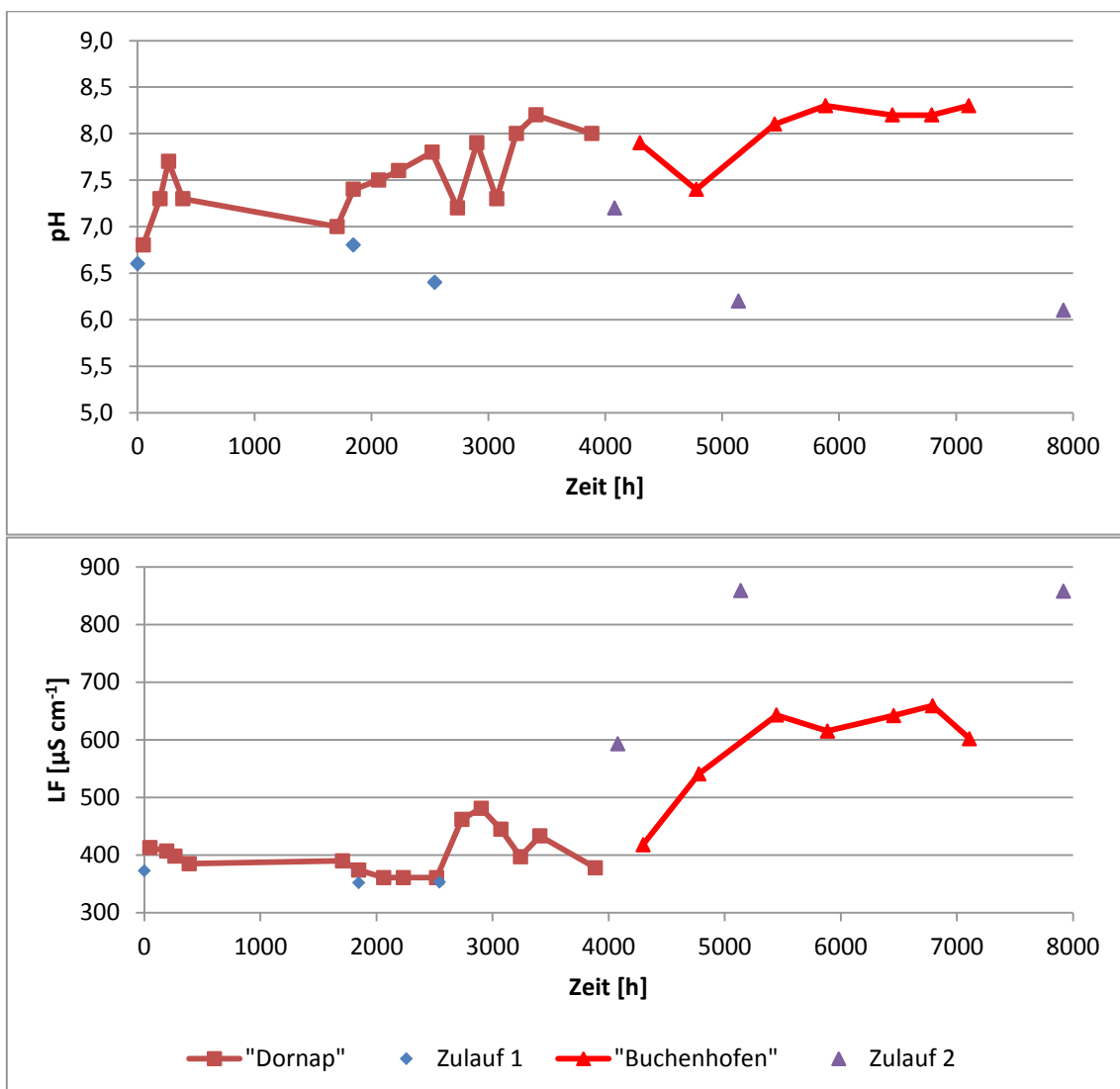


Abb. 45: Darstellung von pH-Wert und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit des Druckzellenversuchs mit dem Wuppertaler Riffkalk; Versuch 1 mit dem "natürlichen" Wassertypen "Dornap" und Versuch2 mit dem "belasteten" Wassertypen "Buchenhofen".

Ergebnisse und Diskussion

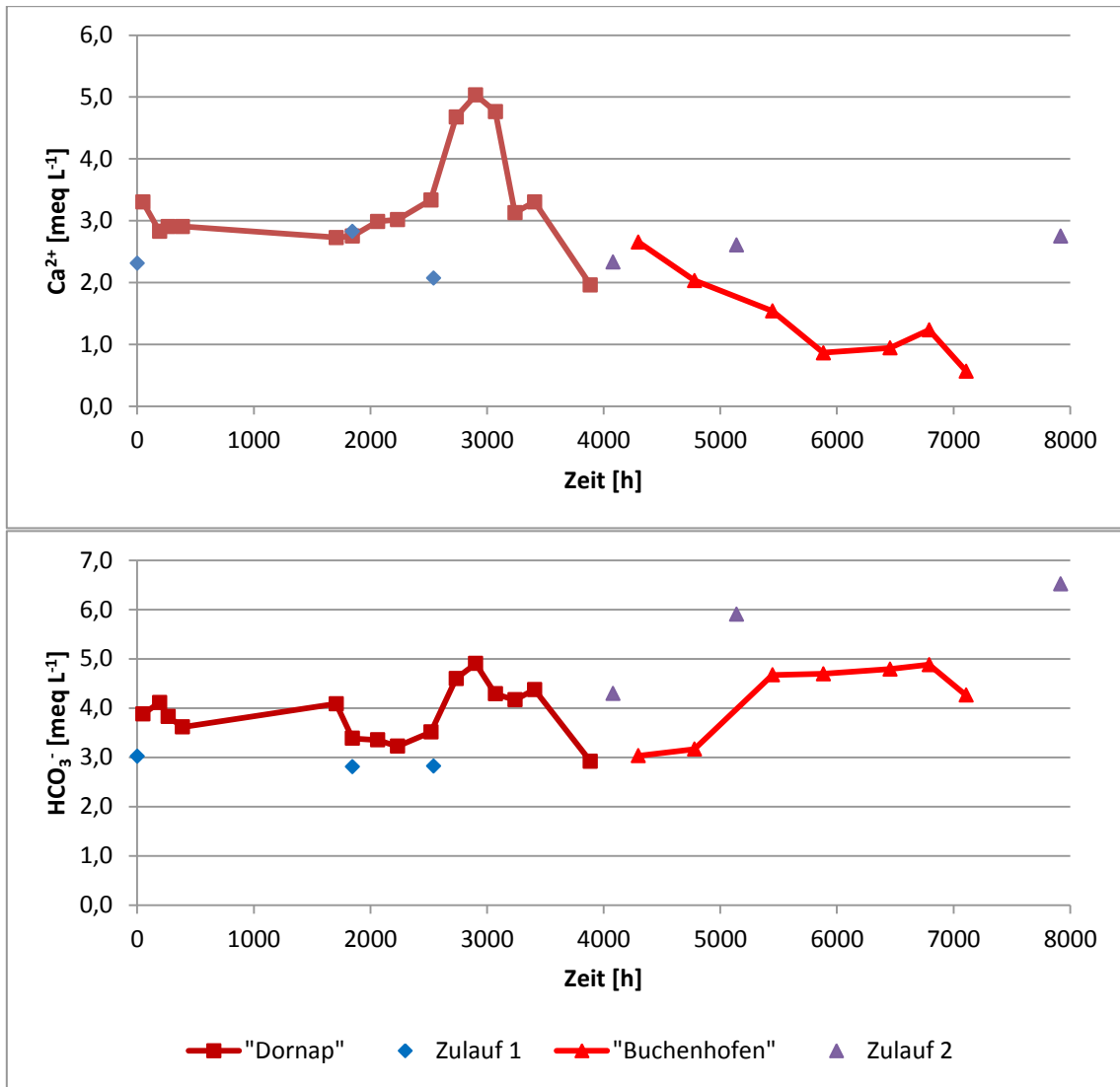


Abb. 46: Darstellung von Ca^{2+} und HCO_3^- [meq L⁻¹] des Druckzellenversuchs mit dem Wuppertaler Riffkalk; Versuch 1 mit dem "natürlichen" Wassertypen "Dornap" und Versuch 2 mit dem "belasteten" Wassertypen "Buchenhofen".

Die Konzentration von Ca^{2+} liegt in beiden Ausgangswässern stets im Bereich zwischen etwa 2,1 und 2,8 meq L⁻¹ und zu Versuchsbeginn mit Werten von maximal 3,3 meq L⁻¹ im Auslauf überwiegend leicht darüber. Nach etwa 2700 h steigt der Wert schnell bis zu seinem Maximum von gut 5 meq L⁻¹ nach 2900 h an und sinkt anschließend auf geringere Werte als im Zulauf auf knapp 2 meq L⁻¹ zum Ende des ersten Versuchszeitraums. Dieser Trend setzt sich auch im zweiten Versuchszeitraum fort und die Ca^{2+} Konzentration sinkt mit leichten Variationen stetig von ca. 2,7 meq L⁻¹ auf ein Minimum von unter 0,6 meq L⁻¹ zum Versuchsende. Für HCO_3^- zeigt sich im ersten Zeitraum ein vergleichbares Bild. Gegenüber den konstanten Zulaufwerten im Bereich von 2,8 – 3 meq L⁻¹ sind die Messwerte zunächst nur leicht erhöht und erreichen ihr Maximum nach 2900 h mit einem Wert von 4,9 meq L⁻¹. Anschließend fallen sie auf ca. 2,9 meq L⁻¹ zum Ende des ersten Versuchszeitraums. Im zweiten Zeitraum des Versuchs steigen die Werte erneut langsam von 3 meq L⁻¹ auf ca. 4,3 – 4,9 meq L⁻¹ an und bewegen sich bis zum Ende konstant in diesem Bereich. Wie Abbildung 43 zeigt sind sie somit stets unter denen des zweiten Zulaufs "Buchenhofen" mit Werten von etwa 4,3 – 6,5 meq L⁻¹.

Aufgrund der sehr langen Versuchszeiten und der geringen Reaktionsoberfläche zur Wasser-Gesteins-Wechselwirkung im Inneren der durchflossenen "Klüfte" können aus diesen Versuchen nur wenig Erkenntnisse zum Einfluss verschiedener Wassertypen auf die Lösungskinetik der Karbonate gewonnen werden. Sie müssen daher primär als Referenz bzw. Vergleichsversuch der hydraulischen Eigenschaften der beiden Festgesteine aus Wuppertal und Sefrou angesehen werden.

Zu diesem Zweck wurden zunächst für alle vier durchgeführten Versuche mit den nach Formel 14 (S. 67) ermittelten k_f -Werten die zugehörigen Kluftöffnungsweiten (Apertur a) berechnet, die sich nach Nicholl et al. (1999) aus Formel (15), unter der Annahme der gesättigten Durchströmung einer parallelen Kluft ergeben.

$$a = \frac{3}{\sqrt{\Delta h \cdot \rho \cdot g}} \sqrt{\frac{12 \cdot Q \cdot \mu \cdot l_x}{l_y}} \quad (15)$$

Q = Durchfluss [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$], μ = Dynamische Viskosität des Wassers [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$], l_x = Länge der Kluft [m], Δh = Druckhöhenunterschied [m], ρ = Dichte des Wassers [kg m^{-3}], g = Erdbeschleunigung [m s^{-2}], l_y = Breite der Kluft [m]

Für den marokkanischen Dolomit ergeben sich demnach durchströmte Kluftöffnungsweiten zwischen etwa 2 und 27 μm sowie korrespondierende k_f -Werte von ca. $2,9 \cdot 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ bis $5,1 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. Bei einem kritischen Wert von ca. 1 μm zum Ende der zweiten Versuchsreihe ist die Durchströmung so stark verlangsamt, dass quasi kein Durchfluss mehr gegeben ist. Für den Wuppertaler Riffkalk betragen die Öffnungsweiten etwa 6 bis 44 μm und die k_f -Werte $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ bis $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. In allen Fällen bewegt man sich somit in einem realistischen Bereich geringer Kluftöffnungsweiten, wie sie auch von Liu et al. (2005) in Ihren Experimenten ermittelt wurden, wodurch die hydraulische Durchlässigkeit des Gesteins gegenüber der ungeklüfteten Matrix um bis zu 5 Größenordnungen gesteigert wird. Wie bereits in Miessner & Rude (2014) für den Dolomit dargestellt ergibt sich auch im Riffkalk kein Zusammenhang zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und dem gemessenen Lösungsinhalt von Ca^{2+} , Mg^{2+} und HCO_3^- .

Betrachtet man die einzelnen Versuche detaillierter so fällt auf, dass das Ca/Mg-Verhältnis im Versuch mit dem "Wasserfall"-Wasser stets < 1 ist und sich im Versuch mit dem "Stadtwater" überwiegend zwischen 1 und 1,2 befindet. Da das resultierende (Ca+Mg)/ HCO_3^- -Verhältnis in allen Fällen im Bereich von 0,9 – 1,1 liegt kann man von plausiblen Werten ausgehen, die sich durch die Ergebnisse der inversen Modellierung erklären lassen. Im ersten Versuch sind die Proben überwiegend mit Dolomit und Calcit übersättigt und der resultierende Chemismus erklärt sich aus der parallelen Lösung von Dolomit und der Ausfällung von Calcit (Dedolomitisierung), wodurch der Magnesiumüberschuss zustande kommt (Abb. 47). Im zweiten Versuch gibt das Modell trotz gleicher Voraussetzungen die reine Lösung von Dolomit an, so dass der leicht geänderte Chemismus scheinbar die Calcitfällung verhindert. In einer Probe wird theoretisch die minimale Ausfällung von Dolomit berechnet, was aufgrund kinetischer Barrieren (z.B. Hsu 1963, Sherman & Barak 2000, Morse et al. 2007) aber nicht real ablaufen kann.

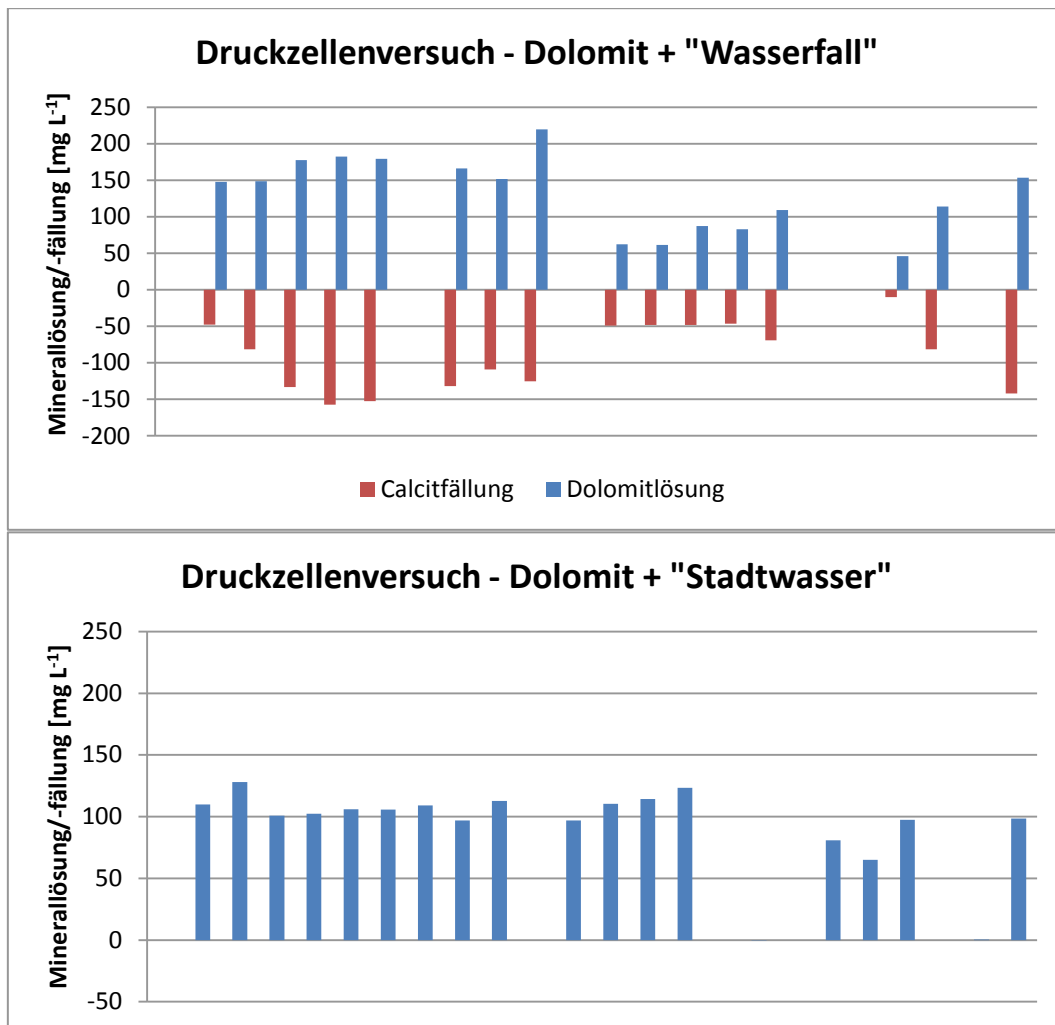


Abb. 47: Per inverser Modellierung berechnete gelöste und ausgefallene Mineralmengen [mg L⁻¹] zur Abbildung der Druckzellenversuche mit dem marokkanischen Dolomit.

Im Versuch mit dem Wuppertaler Riffkalk sprechen die Ergebnisse zunächst für eine Calcitlösung, die nach etwa 2500 h Stunden Versuchsdauer ihr Maximum erreicht und anschließend deutlich reduziert wird, bzw. in eine Fällung übergehen könnte. Trotz des geänderten Chemismus des durchströmenden Wassers im zweiten Teil des Experiments scheint sich diesen Trend unverändert fortzusetzen und die zu beobachtende Erhöhung von spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und dem HCO_3^- Gehalt ergibt sich lediglich aus den Eigenschaften des geänderten Versuchswassers. Die kontinuierliche Abnahme der Ca^{2+} Konzentration nach dem Peak bei ca. 3000 h spricht für die Fällung von Calcit im Inneren der Kluft, was sich durch die Beobachtung stützen lässt, dass im Verlauf des Versuches die hydraulische Durchlässigkeit des Probenkörpers trotz einem unveränderten Druckhöhenunterschied ebenfalls kontinuierlich abnimmt. Die ermittelten sinken in diesem Zeitraum von etwa um eine Größenordnung von $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ auf $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$. Wie aus Abbildung 48 ersichtlich decken sich diese Beobachtungen zunächst gut mit den per inverser Modellierung bestimmten Werten der Calcitlösung. Im zweiten Versuchszeitraum ergibt sich dabei aber im Gegensatz zu den sonstigen Beobachtung ebenfalls die Lösung von Calcit, was wahrscheinlich durch die gesteigerten Mengen an HCO_3^- durch das geänderte Versuchswasser zustande kommt. Betrachtet man das Ca/HCO_3^- Verhältnis über den gesamten Versuchsverlauf fällt auf, dass dieses im ersten Zeitraum mit Werten von etwa 0,7 – 1,1 plausibel erscheint, im zweiten Abschnitt aber von knapp 0,9 auf unter 0,2

absinkt. Diese Werte können wiederum nur bedeuten, dass entweder die Ca^{2+} -Konzentrationen anhand der ionenselektiven Messtechnik unterschätzt wurden, oder das synthetisierte Versuchswasser abermals noch größere Mengen von CO_2 enthalten hat, die zur Produktion des überschüssigen HCO_3^- geführt haben.

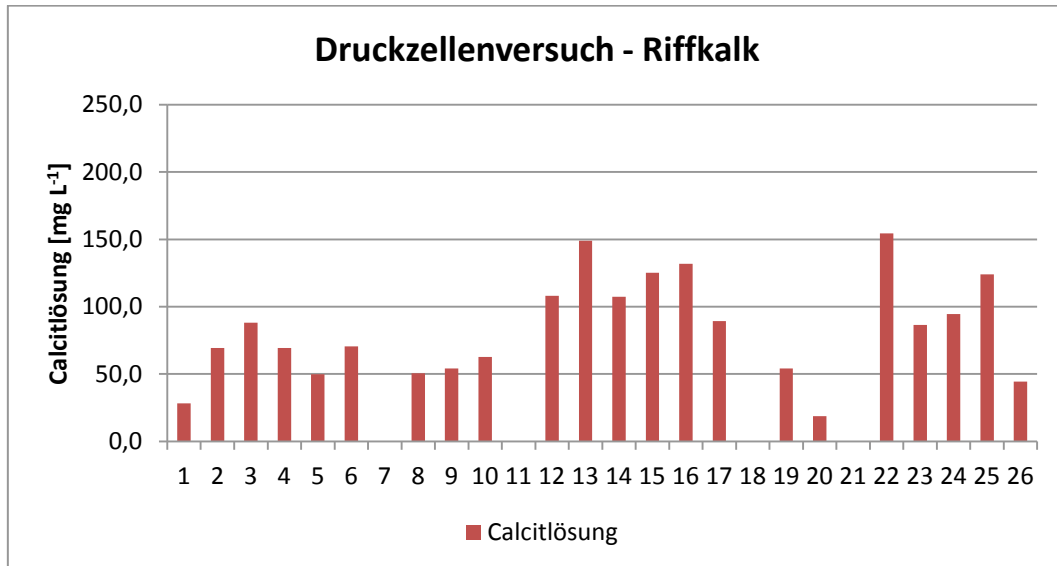


Abb. 48: Per inverser Modellierung berechnete Lösungsmengen von Calcit [mg L⁻¹] zur Abbildung der Druckzellenversuche mit dem Wuppertaler Riffkalk.

4.2.4 Ergebnisse der Säulenversuche

Die im folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse der gesättigten Säulenversuche mit der Maas-trichter Kreide stammen aus der Arbeit von Van Aaken (2013) und finden sich in Anhang 8.7. Anders als in ihrer Arbeit werden in den folgenden Abbildungen des Kapitels die beiden Versuchsdurchgänge gemeinsam dargestellt und beschrieben. Im ersten Versuchszeitraum kam es durch einen Pumpen-defekt zu einer etwa 9-tägigen Unterbrechung des Versuchs in drei von vier Säulen, wodurch sich die Lücken in den Diagrammen erklären.

Die Abbildungen 49 und 50 zeigen zunächst den Verlauf der pH-Werte und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in den vier durchflossenen Säulen. Die Werte zeigen in den beiden Versuchen für die vier verschiedenen Wassertypen mit leichten Variationen jeweils vergleichbare Verläufe. Die pH-Werte aller Wässer unterliegen jeweils zu Beginn stärkeren Änderungen und assimilieren sich über die Versuchszeiträume untereinander mehr oder weniger. Die Referenzsäule mit deionisiertem Wasser zeigt jeweils zu Beginn nach etwa 50 h Versuchsdauer mit Werten um pH 9 die absoluten Maxima der beiden Zeiträume. Anschließend sinken sie bis etwa 200 h und pendeln sich bis zum Versuchsende in einem Bereich ein, der im ersten Zeitraum zwischen pH 7,7 und 8,2 liegt und im zweiten zwischen pH 8,1 und 8,4. Die beiden synthetisierten Wassertypen des “Grundwassers” und des “Stadtwassers” haben zum Versuchsbeginn jeweils leicht saure pH-Werte im Bereich zwischen pH 6,4 und 6,9, die zu Beginn der Versuche schnell ansteigen. Die “städtischen” Wässer liegen in beiden Versuchen nach etwa 100 h Dauer im Bereich von pH 7,7 – 7,8 und steigen ab diesem Zeitpunkt nur noch sehr langsam an bzw. erreichen etwa stabile Werte von pH 8. Aufgrund eines defekten Schlauches musste im ersten Versuchszeitraum nach knapp 200 h das “Grund-

Ergebnisse und Diskussion

wasser“ erneut zugegeben werden wodurch sich eine erneute Reduktion des pH-Wertes auf 7,1 ergibt. Der erneut schnelle pH Anstieg führt zu Werten über pH 8, die sich bis zum Versuchsende bei pH 8,4 einpendeln. Auch im zweiten Versuch steigt der pH-Wert in diesem Wasser etwas stärker als im “Stadtwasser“ und liegt zwischen ca. 165 h Versuchsdauer und dem Ende im Bereich von pH 8,2 – 8,5. Das Wasser des Bunderbos weist in beiden Versuchen die geringsten Variationen des pH-Wertes auf, der im ersten Fall von pH 7,3 auf maximal 7,9 steigt und sich im gesamten Zeitraum mit leichten Schwankungen in diesem Bereich bewegt. Im zweiten Versuch steigt der pH-Wert zu Beginn von pH 7,8 unmittelbar auf ein Maximum von pH 8,3 und fällt nach gut 70 h auf pH 7,6 ab. In diesem Bereich bewegt er sich mit minimalen Variationen bis zum Versuchsende nach knapp 650 h.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ändert sich in beiden Versuchen vergleichbar zum pH-Wert in Abhängigkeit von den verschiedenen Wassertypen. Das deionisierte Wasser der Referenzsäule weist in beiden Versuchen zu Beginn sehr geringe Werte auf, die über die gesamte Dauer langsam und mehr oder weniger kontinuierlich auf maximal knapp $200 \mu\text{S cm}^{-1}$ steigen. Die “Stadtwässer“ haben zu Beginn mit ca. 1300 bzw. $1700 \mu\text{S cm}^{-1}$ jeweils die höchste spezifische elektrische Leitfähigkeit, die innerhalb der ersten knapp 100 h auf etwa $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ sinkt und sich bis zum Ende in diesem Bereich bewegt. Nur zum Ende des zweiten Zeitraums sinkt der Wert sprunghaft auf ca. $860 \mu\text{S cm}^{-1}$ ab. Die “Grundwässer“ zeigen in beiden Versuchen mit etwas geringeren Werten einen äquivalenten Verlauf, bei dem die Leitfähigkeit jeweils von ca. 950 und $1400 \mu\text{S cm}^{-1}$ schnell auf Werte von knapp $600 \mu\text{S cm}^{-1}$ sinkt und dort stagniert. Die bereits erwähnte Zugabe des neuen Wassers im ersten Versuchszeitraum führt zu einem zwischenzeitlichen Anstieg auf knapp $1100 \mu\text{S cm}^{-1}$, nach dem sich der Wert aber wiederum nach etwa 100 h auf ca. $600 \mu\text{S cm}^{-1}$ absenkt. Wie bei den pH-Werten sind auch die Änderungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in den Wässern des Bunderbos nur gering. Im ersten Versuchszeitraum steigt der Wert von ca. $640 \mu\text{S cm}^{-1}$ langsam auf ca. $720 \mu\text{S cm}^{-1}$ zum Versuchsende an. Im zweiten Versuch steigt die Leitfähigkeit von ca. $680 \mu\text{S cm}^{-1}$ auf zunächst $820 \mu\text{S cm}^{-1}$ nach 550 h Dauer an und sinkt zum Ende wieder auf gut $680 \mu\text{S cm}^{-1}$ ab.

Während der beiden Versuche wurde auch das RedOx-Potential der Wässer gemessen. Es schwankt in allen Fällen sehr stark etwa im Bereich von +150 bis +300 mV und zeigt im ersten Zeitraum eher einen positiven Trend und im zweiten einen negativen. Da sich somit nur wenig Aussagen treffen lassen und RedOx-Änderung für das betrachtete System nicht sehr relevant sind, wird das RedOx-Potential im weiteren Verlauf nicht zur Interpretation herangezogen.

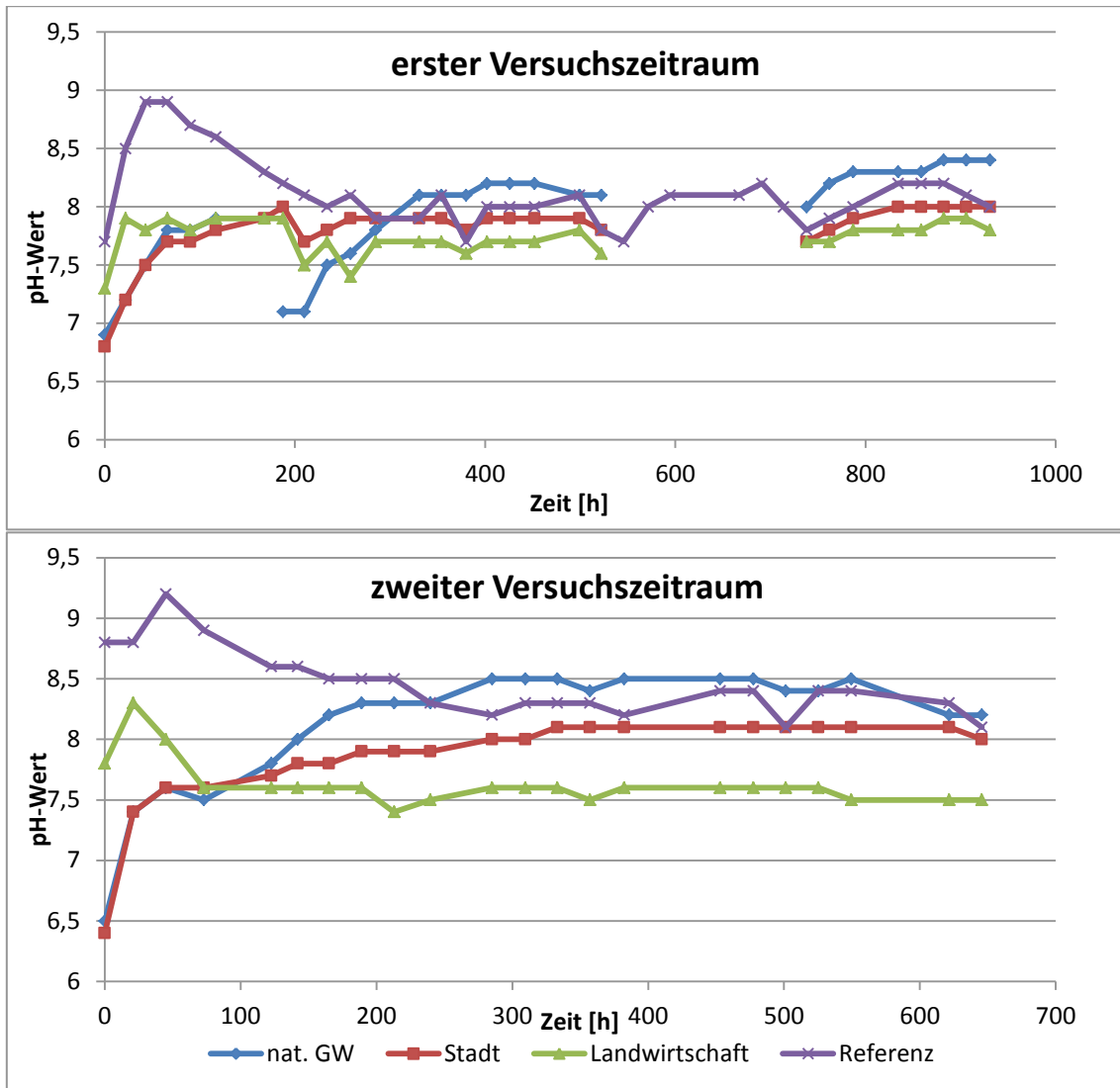


Abb. 49: Darstellung des pH-Wertes in den Säulenversucher mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.

Wie aus Abbildung 51 ersichtlich zeigt die Ca^{2+} Konzentration im ersten Versuchszeitraum zwischen etwa 150 h und 250 h in allen Wassertypen unverhältnismäßig hohe Messwerte, die anhand aller weiteren Werte nicht plausibel erscheinen. Wie sich im Nachhinein herausstellte handelt es sich um Fehlmessungen, die durch einen Kabelbruch in der ionenselektiven Messkette hervorgerufen wurden. In der weiteren Beschreibung und Deutung des Versuchs wird dieser Zeitraum daher ignoriert. Vor diesem Zeitpunkt zeigen fast alle Wassertypen ein Maximum in ihrer Calciumkonzentration, was im "städtischen" Wasser mit einem Anstieg von knapp 14 meq L^{-1} auf über 19 meq L^{-1} nach etwa 90 h Versuchsdauer am stärksten ausgeprägt ist. Die Höchstwerte des "Grundwassers" und des Bunderbos liegen zu diesem Zeitpunkt im Bereich von ca. $8 - 12 \text{ meq L}^{-1}$. Nach der Unterbrechung liegen die Werte aller Wässer bis zum Versuchsende mehr oder weniger konstant bei Werten um 6 bis $6,5 \text{ meq L}^{-1}$ (Bunderbos), $3 - 3,5 \text{ meq L}^{-1}$ ("Stadtwater") und $1,5 - 2 \text{ meq L}^{-1}$ ("Grundwasser"). Im Falle der Referenzsäule steigen die Werte zu Beginn leicht an und variieren über den gesamten Zeitraum bei ebenfalls maximal 2 meq L^{-1} . Im zweiten Versuchszeitraum zeigt die Referenzsäule einen äquivalenten Verlauf der Calciumwerte, die zwischenzeitig maximal auf knapp $2,8 \text{ meq L}^{-1}$ steigen und sich ansonsten in derselben Größenordnung bewegen. Alle anderen Wassertypen haben zu

Ergebnisse und Diskussion

Versuchsbeginn deutlich höhere Ca^{2+} Konzentrationen, die aber überwiegend schnell abnehmen. Im Falle des „Grundwassers“ sinken sie von ca. $17,5 \text{ meq L}^{-1}$ auf knapp 3 meq L^{-1} nach etwa 120 h Stunden Versuchsdauer ab und bewegen sich ab da im Bereich der Referenzsäule. Die Ca^{2+} -Konzentrationen der beiden weiteren Säulen fallen zu Beginn ebenfalls deutlich und nach ca. 50 h etwas langsamer von maximal etwa 24 meq L^{-1} („Stadtwasser“) und ca. $10 - 12 \text{ meq L}^{-1}$ (Bunderbos) auf konstante Werte im Bereich von 5 meq L^{-1} nach 200 – 300 h Versuchsdauer. Es ergibt sich somit zum Versuchsende eine deutliche Zweiteilung der verschiedenen Wassertypen in Bezug auf ihren Calciumgehalt.

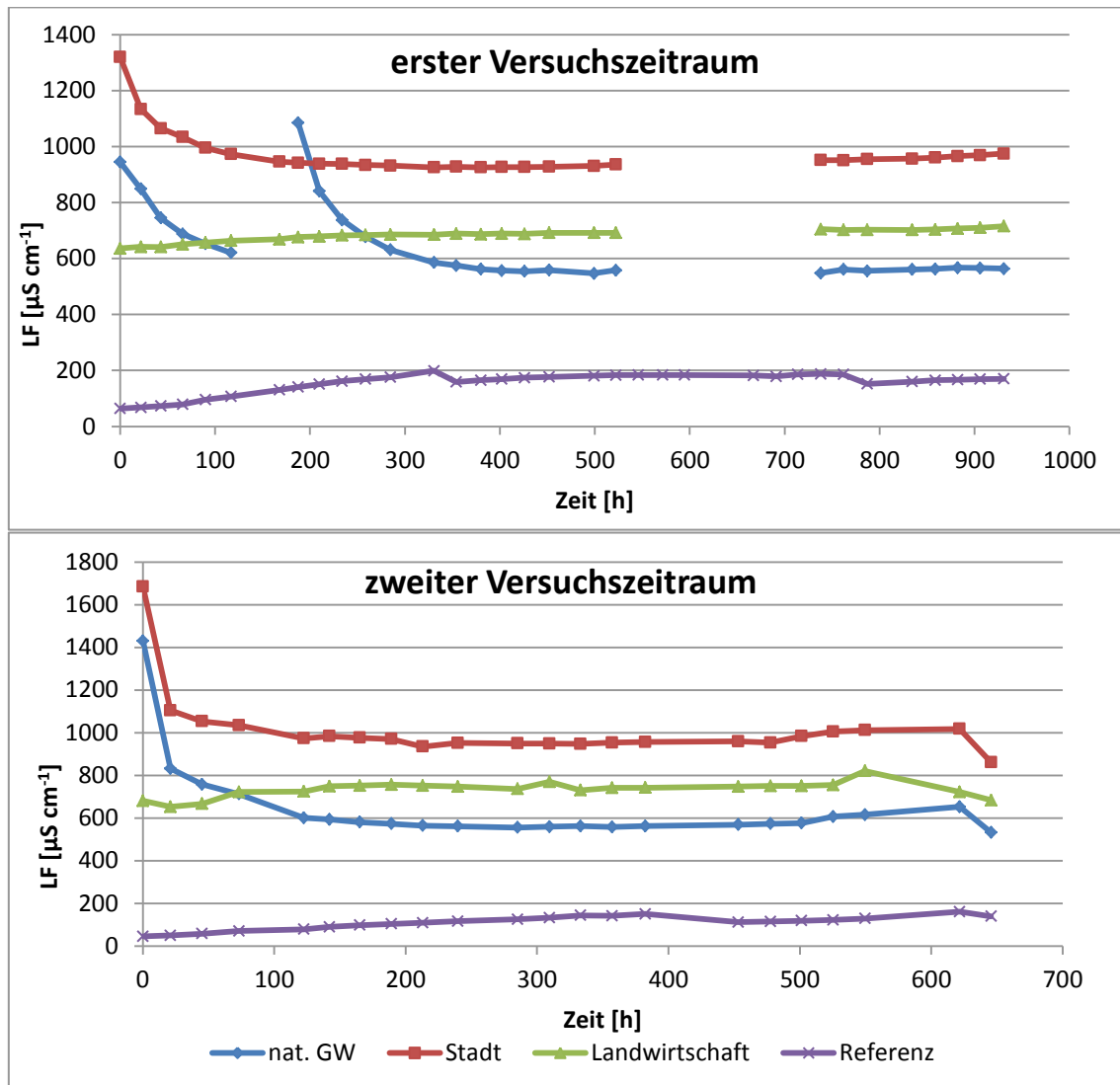


Abb. 50: Darstellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in den Säulenversucher mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.

Die zugehörigen Hydrogenkarbonatkonzentrationen der verschiedenen Wässer zeigen in den beiden Versuchen vergleichbare Ergebnisse (Abb. 52). Im ersten Zeitraum startet das „Grundwasser“ mit knapp 8 meq L^{-1} mit dem deutlich höchsten Messwert, der sich nach einem zwischenzeitlichen Maximum von über 10 meq L^{-1} bei ca. 200 h Versuchsdauer auf einen Betrag von etwa $3,5 \text{ meq L}^{-1}$ reduziert und ab 350 h bis zum Versuchende in diesem Bereich verbleibt. Alle drei anderen Wassertypen haben etwa ab diesem Zeitpunkt fast gleiche HCO_3^- Konzentrationen, die stets unter 2 meq L^{-1} bleiben. Das „Stadtwasser“ zeigt zuvor den Höchstwert bereits nach ca. 22 h mit $4,8 \text{ meq L}^{-1}$ und die

Maximalkonzentration im Bunderbos beträgt $2,6 \text{ meq L}^{-1}$ nach knapp 190 h. Das Wasser der Referenzsäule steigt zuvor langsam und gleichmäßig vom Ausgangswert ohne Lösungsinhalt und zeigt kein Maximum. Im zweiten Versuchszeitraum steigen die HCO_3^- Werte dieser Säule in äquivalenter Art aber auf einen geringeren maximalen Betrag von $1,2 \text{ meq L}^{-1}$. Die Konzentrationen des Bunderboswassers steigen hingegen kontinuierlich von $0,3 \text{ meq L}^{-1}$ zu Beginn auf maximal $3,7 \text{ meq L}^{-1}$ deutlich stärker an. Wie im ersten Versuchszeitraum halbieren sich Die HCO_3^- Konzentrationen des "Grundwassers" etwa von $3,7 \text{ meq L}^{-1}$ zu Beginn auf $1,8 \text{ meq L}^{-1}$ am Ende des Versuchs. Auch das "Stadtwasser" zeigt mit einer Reduktion von $7,8$ auf $3,6 \text{ meq L}^{-1}$ einen vergleichbaren Verlauf, mit dem Unterschied, dass es zu Beginn keine Steigerung der Werte gibt.

In den verschiedenen Wässern wurde nach Abschluss der Säulenversuche auch der DOC-Gehalt gemessen, der im ersten Versuch im Wasser des Bunderbos leicht von ca. $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ auf $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ steigt, was auch der Zunahme der anderen Säulen im zweiten Versuchszeitraum entspricht, die jeweils etwa 2 mg L^{-1} beträgt. Im zweiten Versuch wurde dem landwirtschaftlich geprägten Wasser wie in Kapitel 3.3.4 beschrieben eine große Menge organischen Kohlenstoffs von ca. 50 mg L^{-1} zugegeben, die sich im Versuchsverlauf beinahe halbiert und auf 28 mg L^{-1} sinkt.

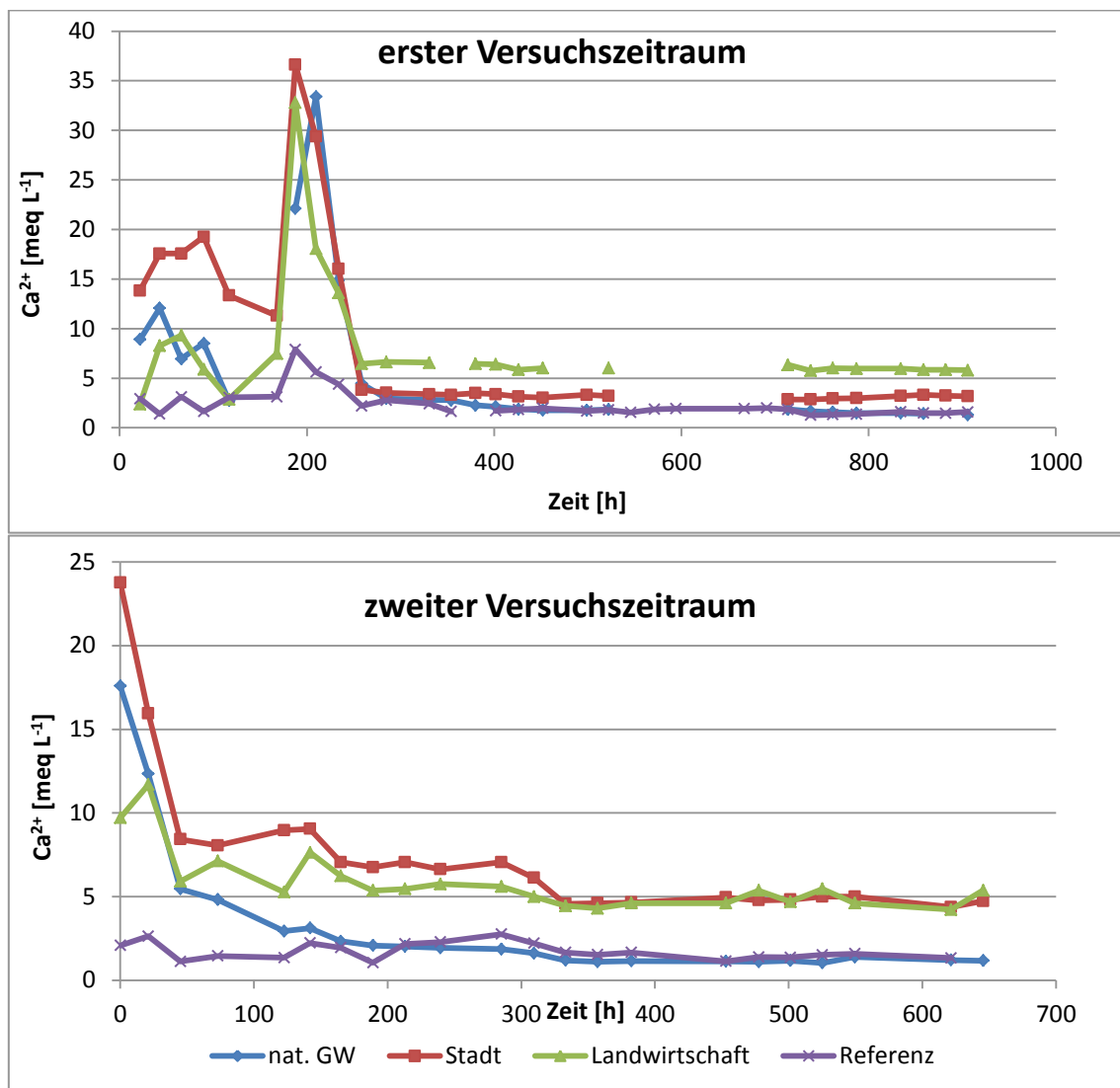


Abb. 51: Darstellung der Ca^{2+} Konzentration [meq L^{-1}] in den Säulenversucher mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.

Ergebnisse und Diskussion

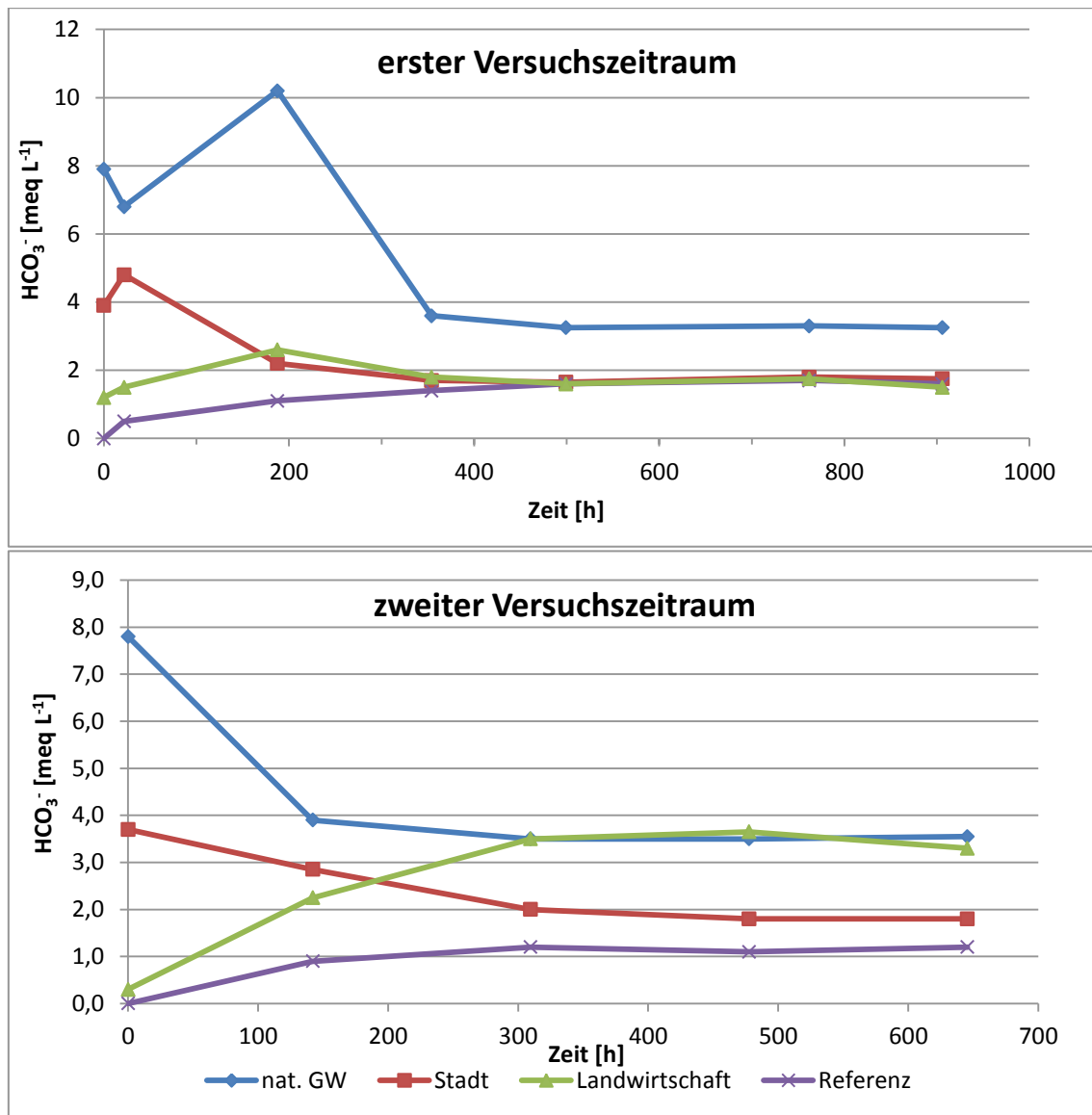


Abb. 52: Darstellung der HCO_3^- Konzentration [meq L^{-1}] in den Säulenversuchen mit der Maastrichter Kreide für beide Versuchszeiträume.

Wie in der Arbeit von Van Aaken (2013) werden die gesättigten Säulenversuche mit der Maastrichter Kreide im Folgenden anhand der vier unterschiedlichen Wassertypen charakterisiert und versucht daraus mögliche Unterschiede oder Gemeinsamkeiten im Lösungsverhalten abzuleiten. Wie Sie bereits ausführte werden die erhobenen RedOx-Werte aufgrund der großen Unsicherheiten nicht weiter berücksichtigt.

In beiden Versuchszeiträumen zeigen sich, wie zuvor dargestellt, besonders für die Versuche mit "Grundwasser" und dem "Stadtwasser" vergleichbare Verläufe der gemessenen Parameter. Obwohl die Ca^{2+} Gehalte im ersten Zeitraum wohl überschätzt werden, ergibt sich jeweils zu Beginn eine sehr starke Calcitlösung, die sich nach kurzer Zeit deutlich abschwächt oder in eine Fällung übergeht. Die inverse Modellierung mit PHREEQC bestätigt diese Interpretation und zeigt, dass die Wässer sich nach spätestens 1 – 2 Tagen Versuchsdauer im Calcitgleichgewicht befinden und bis zum Ende verbleiben. Wie aus Abbildung 53 ersichtlich entsprechen die Ca^{2+} und HCO_3^- Gehalte der ersten Tage Lösungsmengen von ca. 50 – 80 mg L^{-1} , die sich nach spätestens 5 Versuchstagen auf überwiegend minimale Mengen reduzieren.

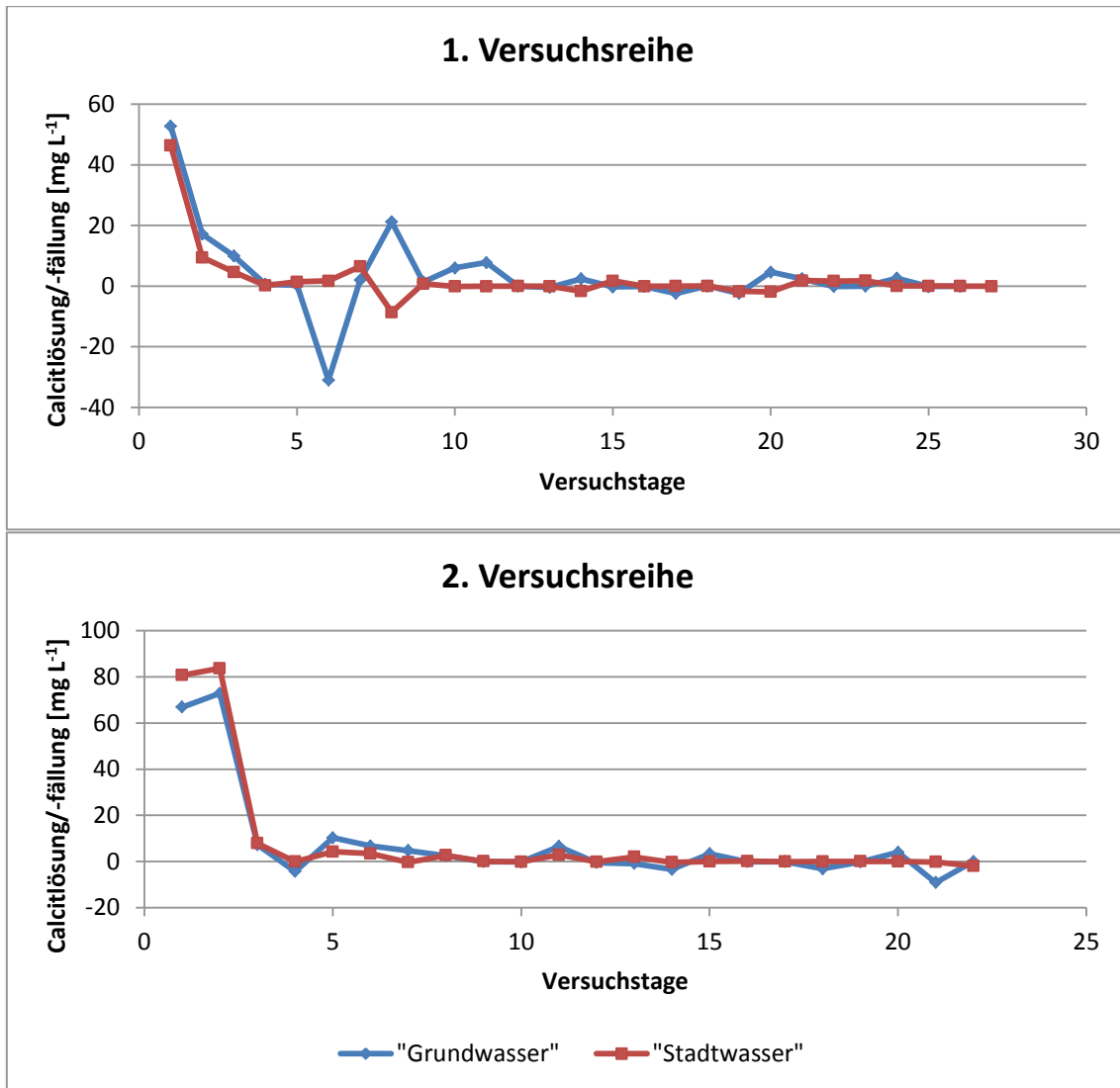


Abb. 53: Per inverser Modellierung bestimmte Umsatzmengen von Calcit bei den Säulenversuchen mit Maastrichter Kreide und den Wassertypen "Grundwasser" und "Stadtwater".

Ab diesem Zeitpunkt kommt es in beiden Säulen jeweils zu einem stetigen Wechsel von Lösung und Fällung des Calcits, der sich in der relativen Konstanz der Messwerte widerspiegelt. Die besonders starken Lösungserscheinungen ergeben sich in diesen beiden Wassertypen wahrscheinlich wieder besonders deutlich, da sich aus der Synthetisierung erhöhte CO_2 Konzentrationen darin befunden haben, die zu einer verstärkten Produktion von Kohlensäure geführt haben. Wie aus dem quasi parallelen Verlauf der Kurven ersichtlich hatten in den durchgeführten Säulenversuchen weder die zugegebenen Metallmengen des "Stadtwaters", noch dessen daraus resultierende sehr hohe Nitratkonzentration einen relevanten Einfluss auf die ablaufenden Lösungs- und Fällungsreaktionen des vorhandenen Calcits.

In den Versuchen mit dem natürlichen Wasser des Bunderbos und der Referenzsäule mit deionisiertem Wasser zeigen sich grundsätzlich vergleichbare Vorgänge, deren gesamte Stoffumsätze jedoch deutlich geringer ausgeprägt sind. Auch diese beiden Wässer befinden sich jeweils bereits nach einem Versuchstag im Calcitgleichgewicht, aufgrund der deutlich geringeren Ionenstärke der Wässer, bzw. dem verhältnismäßig größeren Anteil von Fremdionen im Bunderbos, ist dazu aber nur die Lösung deutlich geringerer Mengen von Calcit berechnet worden. Wie Abbildung 54 zeigt entspricht

Ergebnisse und Diskussion

das Lösungsmaximum des Bunderbos-Wassers zu Beginn des zweiten Versuchszeitraums etwas über 16 mg L^{-1} ; die hohen Werte der Referenzsäule zum Ende der ersten Versuchsreihe werden als unplausibel hoch angesehen. Im weiteren Verlauf kommt es auch in diesen beiden Säulen jeweils zum ständigen Wechsel von Calcitlösung und Fällung, so dass sich die resultierende Wasserchemie nur wenig ändert.

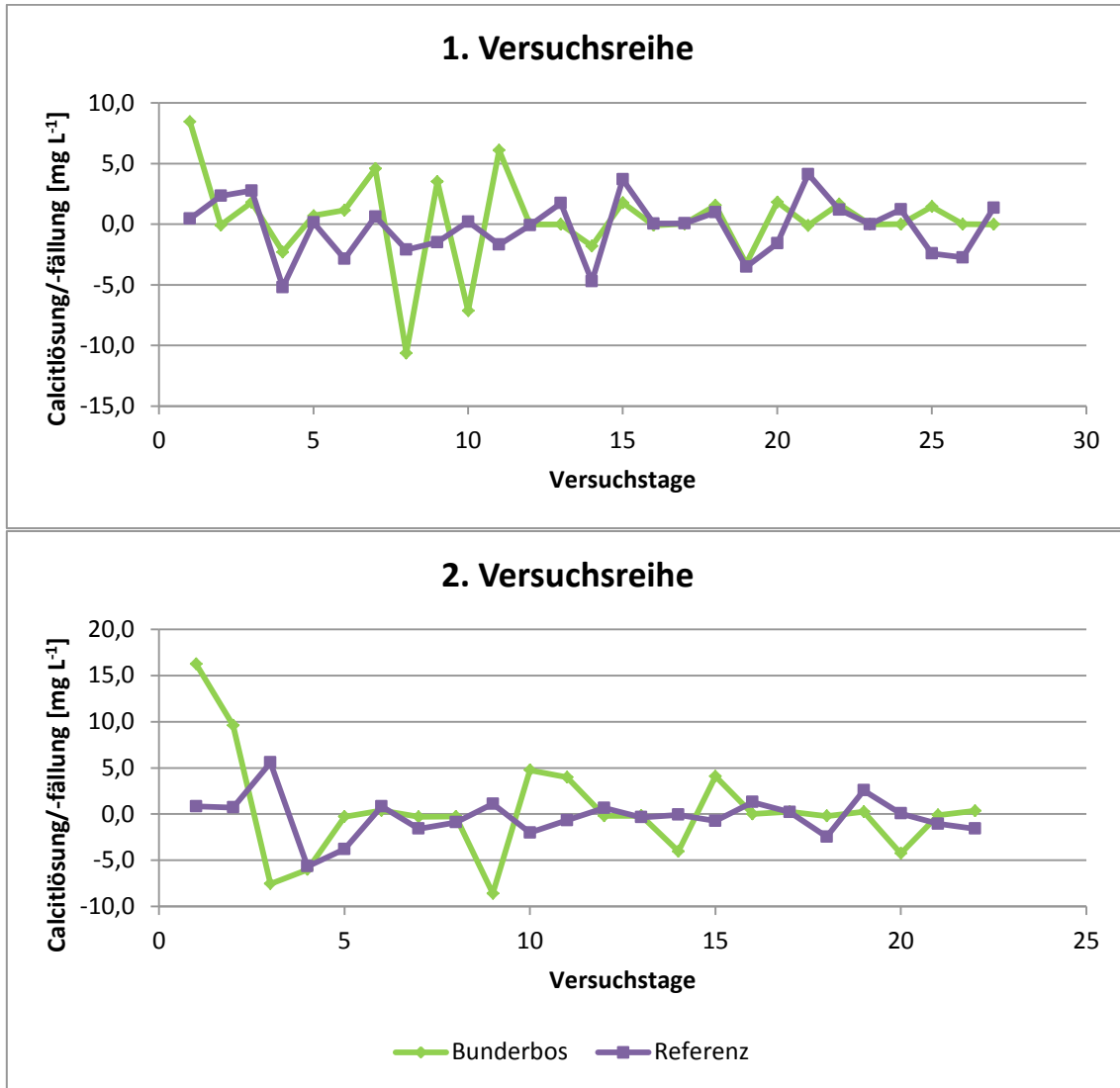


Abb. 54: Per inverser Modellierung bestimmte Umsatzmengen von Calcit bei den Säulenversuchen mit Maastrichter Kreide und den Wassertypen Bunderbos und Referenz.

Abbildung 55 zeigt zum Vergleich die von Van Aaken (2013) für die Säulenversuche berechneten k_f Werte der Maastrichter Kreide. Besonders im ersten Versuchszeitraum deckt sich die Entwicklung der hydraulischen Durchlässigkeit demnach sehr gut mit den ermittelten Lösungs- oder Fällungsraten, da besonders zu Versuchsbeginn durch die starke Lösung auch ein höherer Durchfluss gegeben ist. Dieser reduziert sich mit Beginn der Calcit ausfällung vor allem im "Grundwasser" und "Stadt-wasser" bis zum Versuchsende von etwa $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ auf knapp $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Den sehr starken Abfall der hydraulischen Durchlässigkeit fast aller Säulen im zweiten Versuchszeitraum erklärt sie durch die Ausbildung einer Zonierung, bei der es im Einlauf zu einer Calcitlösung kommt und im Aus-lauf zu einer Fällung, wodurch die feinen Filterplatten verstopft werden. Dies würde erklären, warum sich der resultierende Chemismus im Ablauf nicht so stark ändert, wie es zu erwarten wäre.

Bei der Betrachtung der weiteren Entwicklung der in den Wässern enthaltenen Hauptionen (vgl. Anhang 8.7) fällt besonders im landwirtschaftlich geprägten Wasser des Bunderbos während des zweiten Versuchszeitraums die deutliche Abnahme des Nitratgehaltes auf. Van Aaken (2013) interpretiert dies aufgrund der Zugabe größerer Mengen organischen Kohlenstoffs in diese Säule als Denitrifikationsprozess, da auch Nitrit gebildet wird und nach Ende des Versuchs im Wasser vorliegt. Da dabei neben der Reduktion des Stickstoffs durch mikrobielle Aktivität auch HCO_3^- und CO_2 freigesetzt werden, könnte dieser Prozess in einem organikreichen Sediment somit ebenfalls zur Lösungskinetik der Karbonate beitragen. Da aber sowohl CO_2 freigesetzt wird, welches die Lösung grundsätzlich beschleunigt, als auch HCO_3^- , welches bei einer resultierenden Calcitübersättigung die Fällung begünstigen könnte, resultiert daraus im durchgeführten Versuch im Endeffekt keine deutliche Änderung gegenüber dem ersten Versuchszeitraum.

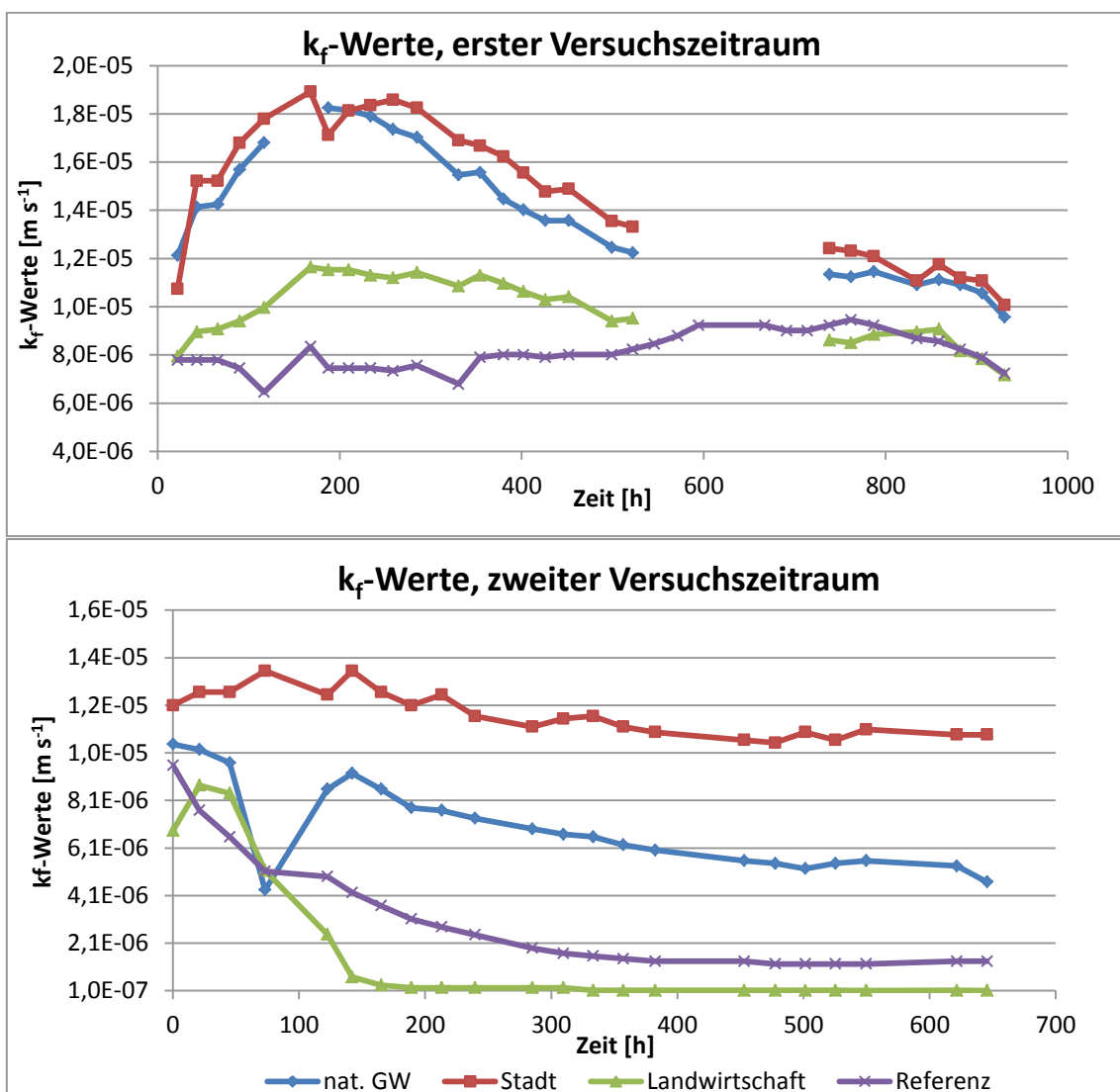


Abb. 55: Ermittelte k_f -Werte der Maastrichter Kreide im Verlauf der gesättigten Säulenversuche.

4.3 Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen während der Lösungsversuche

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurden einige der Gesteinsproben nach der Durchführung der verschiedenen Lösungsversuche erneut untersucht, um mögliche geochemische oder mineralogische Änderungen nachvollziehen zu können. Aufgrund des teils geringen Probenvolumens konnten dabei nicht alle Proben analysiert werden; eine Übersicht über die genutzten Gesteine und Methoden findet sich in Tabelle 6 (S. 58).

Drei der vier Proben des **marokkanischen Dolomits** wurden nach Durchführung der Schüttelversuche mit den beiden Wassertypen der Region erneut per XRD mineralogisch untersucht. Dabei ergab sich in keiner der Proben eine messbar geänderte Zusammensetzung gegenüber dem Ausgangsmaterial wie es in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist. Die Ergebnisse der RFA- und XPS-Analysen des Dolomits und des **Wuppertaler Riffkalks** werden an dieser Stelle näher betrachtet und zur detaillierten Charakterisierung der Gesteins-Wasser-Wechselwirkung während der durchgeführten Rührversuche herangezogen.

Die **Maastrichter Kreide** wurde nach Durchführung der Säulenversuche nach dem Durchfluss aller vier Wassertypen entsprechend des Ausgangsmaterials erneut analysiert. Für den organischen Kohlenstoffgehalt ergeben sich keine Änderungen gegenüber dem Ausgangsmaterial und auch die Korndichte bleibt unverändert. Diese liegt in den vier Proben wiederum zwischen 2,71 und 2,73 g cm³ und somit im Bereich der Messungenauigkeit. Auch die geochemische Zusammensetzung der Kreide ändert sich lediglich in den Spurenstoffen im ppm-Bereich, während die Hauptelemente dem Ausgangsmaterial entsprechen, welches zweifach beprobt wurde. Tabelle 21 zeigt einen Auszug der Analyseergebnisse mit den relevantesten Änderungen; die gesamte Tabelle aller Werte findet sich in Anhang 8.8. Am deutlichsten ist der Anstieg der Zinkgehalte in dem Material aller Säulen von maximal 1 ppm auf Werte zwischen 13 und 78 ppm, auch Kupfer erhöht sich in allen Fällen aber mit Gehalten von 2 – 11 ppm deutlich schwächer. In den Säulen des "Grund-" und "Stadtwassers" erhöht sich zusätzlich der Nickelgehalt auf über 20 ppm, gegenüber 2 -3 ppm vor der Versuchsdurchführung. Leicht erhöhte Konzentrationen von Cadmium, Cobalt und Blei finden sich im Bereich von 6 – 13 ppm nur in der Säule des "Stadtwassers". Dies zeigt, dass die zweiwertigen Metallkationen zwar eine teils starke Tendenz zur Sorption an Calcit haben, sich in den Säulenversuchen aber in diesen geringen Konzentrationen keine relevanten Änderungen an dessen Lösungsverhalten ergeben (vgl. Kapitel 4.2.4).

Tabelle 21: Geochemische Änderungen der Maastrichter Kreide nach Durchführung der Säulenversuche mit den vier verschiedenen Wassertypen.

Probe	[µg g ⁻¹]					
	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Kreide 1	< 0,3	< 1	1	2	< 3	< 1
Kreide 2	0,3	< 1	1	3	< 3	1
"Grundwasser"	0,3	< 1	5	22	< 3	78
"Stadtwasser"	8	13	11	21	6	32
"Bunderbos"	< 0,3	< 1	2	< 1	< 3	13
"Referenz"	< 0,3	< 1	4	< 1	< 3	20

Bei den durchgeführten Rührversuchen in einer kontrollierten Atmosphäre sollte insbesondere der Einfluss erhöhter Konzentrationen von Nickel auf die Löslichkeit des Riffkalks und des Dolomits untersucht werden, sowie dessen Interaktion mit den Mineraloberflächen. Zur detaillierten Charakterisierung dieser Wechselwirkungen wurden, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, beide Gesteine vor und nach der Versuchsdurchführung unter der Zugabe von $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ per XPS-Analyse untersucht.

Dabei zeigt sich bereits in den Übersichtsspektren (Abb. 56 und Abb. 57), dass die untersuchten Messpunkte nach der Versuchsdurchführung gegenüber dem Ausgangsmaterial verändert sind und sich ein deutlicher Nickel-Peak zeigt, der im Ausgangsmaterial nicht erkennbar ist. Man kann also davon ausgehen, dass das aus der Lösung entfernte Nickel sowohl an der Oberfläche des Calcits als auch an der des Dolomits sorbiert ist und sich auch durch das kurze waschen des Materials überwiegend nicht desorbieren ließ.

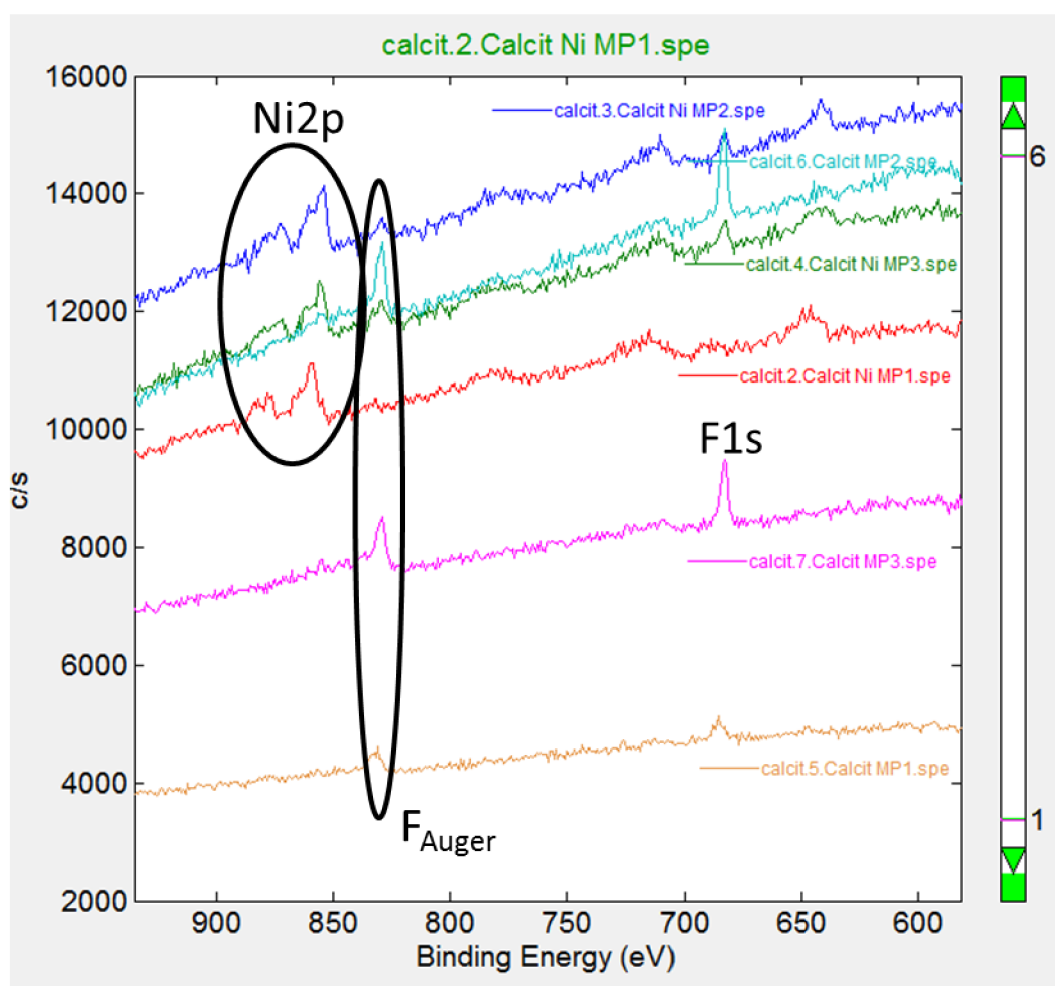


Abb. 56: XPS Übersichtsspektren dreier Messpunkte des Riffkalks vor (Calcit) und nach Durchführung des Rührversuchs mit $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ (Calcit Ni).

Wie aus beiden Abbildungen zusätzlich ersichtlich, finden sich in verschiedenen Proben relevante Mengen von Fluor, die ebenfalls deutliche Peaks hervorrufen. Da diese sich aber unregelmäßig über die Messpunkte verteilen kann man von einer oberflächlichen Verunreinigung ausgehen, die sich aus dem mechanischen Abrieb der Teflon-Beschichtung der Rührfische während der Versuchsdurchführung ergeben hat. Dies bestätigt sich, da in den RFA-Analysen beider Gesteine (vgl. Tabelle 23) kein Fluorid nachgewiesen werden konnte. Dass sich die emittierten Elektronen-

Ergebnisse und Diskussion

spektren von Nickel und Fluor teilweise überlagern erschwert, bzw. verfälscht die (semi)quantitative Analyse der prozentualen Zusammensetzung der untersuchten Oberfläche. Die in Tabelle 22 dargestellten Ni-Werte unterschätzen somit wahrscheinlich den tatsächlichen Gesamtgehalt nach Durchführung der Rührversuche.

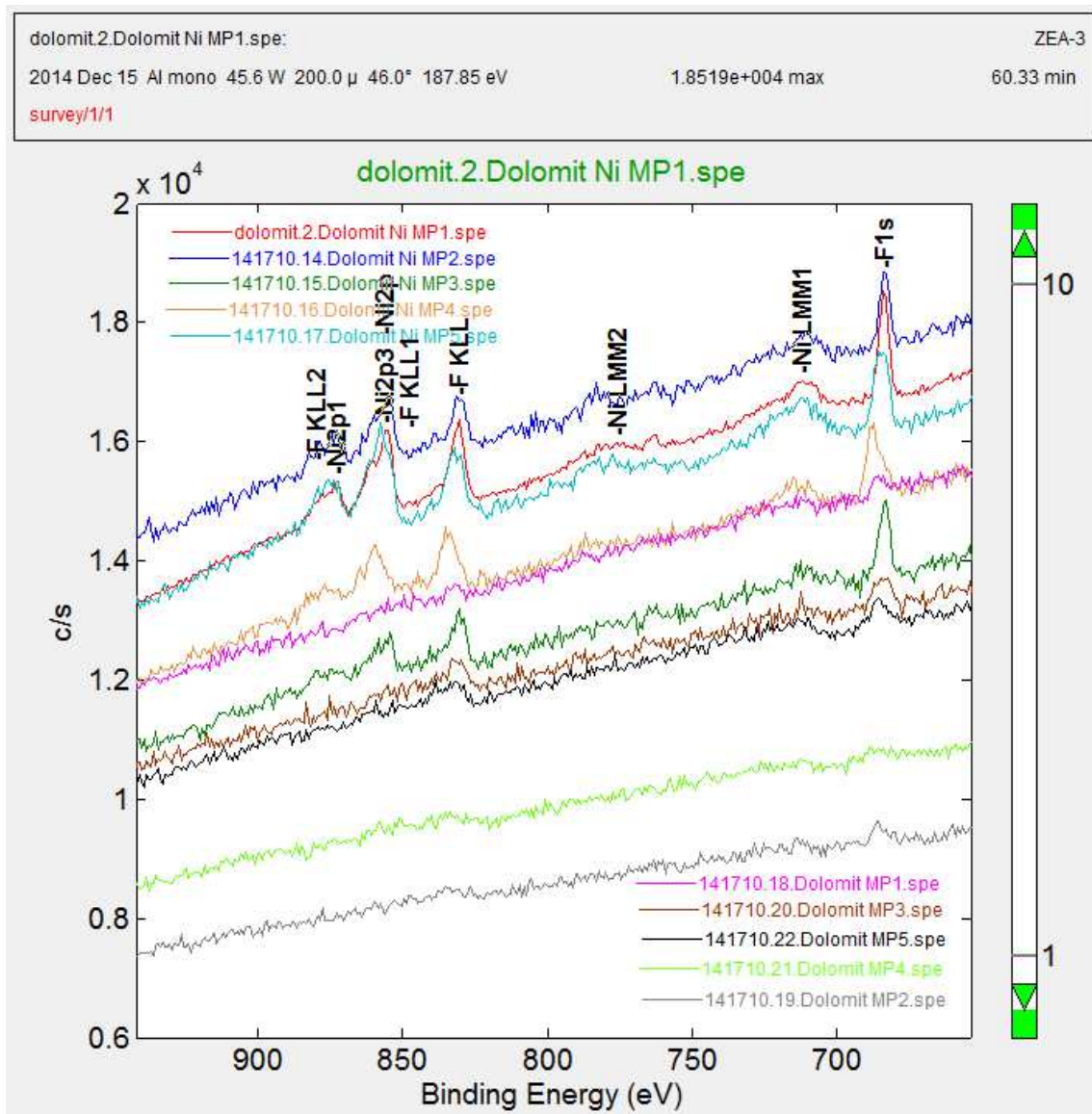


Abb. 57: XPS Übersichtsspektren des Dolomits vor (Dolomit MP 1-5) und nach Durchführung des Rührversuchs mit $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$ (Dolomit Ni MP 1-5).

Betrachtet man zum Vergleich die Ergebnisse der durchgeführten RFA-Analysen in Tabelle 23, so fällt auf, dass auch dort für beide Gesteine eine Zunahme des Nickelgehaltes messbar ist. Diese fällt an den Dolomitproben mit 0,06 Gew% deutlich höher aus als beim Riffkalk mit 0,02 Gew%. Diese Abweichung könnte auch durch leichte geochemische Variationen des Ausgangsmaterials zustande kommen, wie es z.B. für die Gehalte an Si, Al oder Fe der Fall sein dürfte. Ebenfalls ersichtlich ist, dass sich die Verhältnisse im CaO und MgO Gehalt des Dolomits nach der Versuchsdurchführung deutlich geändert haben. Da eine so große Variation innerhalb des Ausgangsmaterials unwahrscheinlich erscheint bestätigt dies die Beobachtungen der Rührversuche (vgl. Kapitel 5.2.2). Die Sorption des Ni findet hauptsächlich an den CaCO_3 -Lagen des Dolomits statt, so dass die Freisetzung von Ca^{2+} gegen-

über der von Mg^{2+} aus den MgCO_3 -Lagen reduziert wird, wodurch sich der anteilige CaO Gehalt erhöht.

Tabelle 22: (Semi)quantitative Auswertung der XPS-Analysen der Oberfläche des Wuppertaler Riffkalks und des marokkanischen Dolomits vor und nach Durchführung des Rührversuchs mit $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$.

Probe	[Atom-%]									
	O	C	Ca	Mg	F	Si	Cl	Ni	N	Na
Calcit MP1	56,5	20,7	16,1	---	5,7	0,7	0,3	---	---	---
Calcit MP2	59,6	22,0	15,5	---	1,8	0,9	0,2	---	---	---
Calcit MP3	62,2	19,2	15,3	---	2,3	0,9	< 0,1	---	---	---
Calcit Ni MP1	63,0	19,5	15,7	---	---	0,6	---	1,1	---	---
Calcit Ni MP2	62,7	19,9	14,6	---	---	0,8	---	0,9	1,1	---
Calcit Ni MP3	62,6	20,9	14,3	---	0,7	0,7	---	0,5	0,3	---
Dolomit MP 1	54,6	28,8	9,3	5,8	---	1,5	---	---	---	---
Dolomit MP 2	57,1	22,9	9,5	8,1	0,5	1,5	---	---	---	0,3
Dolomit MP 3	57,8	20,8	10,0	9,3	1,2	1,0	---	---	---	---
Dolomit MP 4	53,7	29,9	9,1	5,8	---	1,4	---	---	---	---
Dolomit MP 5	57,0	24,4	9,8	6,5	0,6	1,5	---	---	---	0,1
Dolomit Ni MP 1	54,8	18,9	9,7	10,3	1,9	1,1	---	1,0	---	2,2
Dolomit Ni MP 2	56,1	18,9	9,2	9,9	1,2	1,7	---	0,8	---	1,2
Dolomit Ni MP 3	55,7	19,3	10,0	9,1	1,6	1,7	---	0,4	---	2,1
Dolomit Ni MP 4	55,1	20,1	9,7	9,1	2,2	1,2	---	0,7	---	1,2
Dolomit Ni MP 5	56,3	19,0	9,0	9,1	2,0	1,0	---	1,4	---	2,2

Tabelle 23: Ergebnisse der RFA-Analysen vor und nach Durchführung der Rührversuche mit $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$. Alle Elemente die in keiner Probe nachgewiesen werden konnten sind nicht enthalten.

Oxid	[Gew-%, ohne GLV]			
	Riffkalk vor Versuch	Riffkalk + $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$	Dolomit vor Versuch	Dolomit + $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}$
SiO_2	0,36	0,23	1,58	0,32
Al_2O_3	0,79	1,10	1,15	1,25
Fe_2O_3	0,16	0,14	0,78	0,18
CaO	97,57	97,63	54,41	59,34
MgO	0,95	0,61	41,88	38,65
MnO	0,07	0,08	0,01	0,00
SO_3	0,00	0,03	0,00	0,00
NiO	0,07	0,09	0,05	0,11
SrO	0,03	0,04	0,00	0,00
Cl	0,00	0,00	0,03	0,00
ZnO	0,00	0,04	0,12	0,15
GLV (1050 °C)	43,12	42,44	46,44	45,95

5 Synthese

5.1 Physikochemische Einflüsse auf die Karbonatlöslichkeit

Obwohl in der vorliegenden Arbeit in erster Linie der Einfluss anthropogen gesteigerter Konzentrationen verschiedener Wasserinhaltsstoffe auf die Karbonatlöslichkeit untersucht werden sollte, ergeben sich aus den Ergebnissen auch grundsätzliche Aussagen zu den bekannten physikochemischen Einflussgrößen. Aus den durchgeführten Experimenten lassen sich so insbesondere Aussagen zum Einfluss des CO_2 Gehaltes und untergeordnet zum pH Wert des Wassers treffen, während Temperatur und Eh-Werte unberücksichtigt bleiben.

Den stärksten Einfluss auf die Karbonatlöslichkeit hat in einer Vielzahl der durchgeführten Versuche offensichtlich der gesteigerte CO_2 Gehalt, der sich aus der Synthetisierung der Versuchswässer ergeben hat. Wie in zahlreichen experimentellen und untersuchenden Arbeiten bestätigt, (z.B. Plummer et al. 1978; Busenberg & Plummer 1982; Langmuir 1997) bewirken auch hier gesteigerte CO_2 Gehalte eine deutlich stärkere Lösung der beiden Karbonatminerale Calcit und Dolomit, so dass die Lösungs-raten etwa zu Versuchsbeginn der Säulenversuche bis zu 60 mal höher lagen als im weiteren Verlauf (Abb. 58). Als Maß für die Calcitlösung wird in dieser und den folgenden Abbildungen 59 und 60 die Änderung der Ca^{2+} Konzentration pro Zeit in $[\text{mol s}^{-1}]$ dargestellt; die Maximalwerte zu Beginn der Säulenversuche betrugen im Stadtwasser ca. $1 - 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ s}^{-1}$. Diese Raten liegen somit auch deutlich höher als in allen durchgeführten Rührversuchen (Abb. 59) und bestätigen somit die Relevanz des gelösten Anteils des CO_2 im Vergleich zu einer lediglich erhöhten atmosphärischen Konzentration. Zwar stand bei der Durchführung der Rührversuche CO_2 in stark erhöhten Luftkonzentrationen zur Verfügung, durch die langsame Kinetik lief aber die Bildung und anschließende Dissoziation der schwachen Kohlensäure (H_2CO_3) zu langsam ab, um für gesteigerte Löslichkeiten der untersuchten Gesteine sorgen zu können. Bereits Liu & Dreybrodt (1997) sahen diesen Prozess unter Umständen als ratenbestimmend für die Calcitlösung an. In den durchgeführten Druckzellenversuchen (Abb. 60) zeigt sich ebenfalls zu Beginn jeweils eine leicht erhöhte Löslichkeitsrate, die aufgrund der insgesamt sehr geringen Raten in diesen langfristigen Versuchen aber nicht zwingend auf gelöstes CO_2 zurück zu führen ist, sondern eher das Fortschreiten der ersten Lösungsfront mit entsprechend höheren Raten darstellt. Aufgrund der geringen Kluftöffnungsweiten von wenigen μm (vgl. Kapitel 4.2.3) und den damit korrespondierenden niedrigen Kluftvolumina von maximal 0,03 mL in den Probenkörpern lagen die Probenvolumina bei diesen Versuchen um 3 – 4 Größenordnungen höher, wodurch sich durchgehend geringe Lösungs-raten berechnen, die im Bereich $< 10^{-6} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ s}^{-1}$ liegen.

Die Ergebnisse der Schüttelversuche sind in den Abbildungen 61 und 62 dargestellt, wobei aufgrund der Durchführung die Calcit- oder Dolomitlösung nicht als $\Delta c/\Delta t$ gezeigt ist, sondern als $\Delta c/m$. Auch hier zeigt sich in einigen Versuchen ein leichter Überschuss an HCO_3^- gegenüber den Ca^{2+} Konzentrationen, der aber überwiegend gering ausfällt und nicht auf die gesteigerte Lösung durch enthaltenes CO_2 hinweist. Die starke Diskrepanz in einigen Rührversuchen unter der Zugabe hoher Metallkonzentrationen ergibt sich, wie in Kapitel 4.2.1 ausgeführt, aus der Komplexbildung großer Teile des gelösten Ca^{2+} , so dass diese Anteile nicht analysiert werden konnten. Bei der Durchführung der Schüttelversuche mit Riffkalk unter der Zugabe diverser Metalle in Konzentrationen $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ergeben sich Lösungsmengen im Bereich von ca. $0,5 - 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ g}^{-1}$, die korrespondierend zu den

geringeren pH Werten durch die Zugabe der Metallstandardlösungen (vgl. Kapitel 4.2.1) ansteigen. Auch dieses pH abhängige Lösungsverhalten ist typisch für alle Karbonate und bereits vielfach beschrieben (z.B. z.B. Chou et al. 1989; Pokrovsky & Schott 2001)

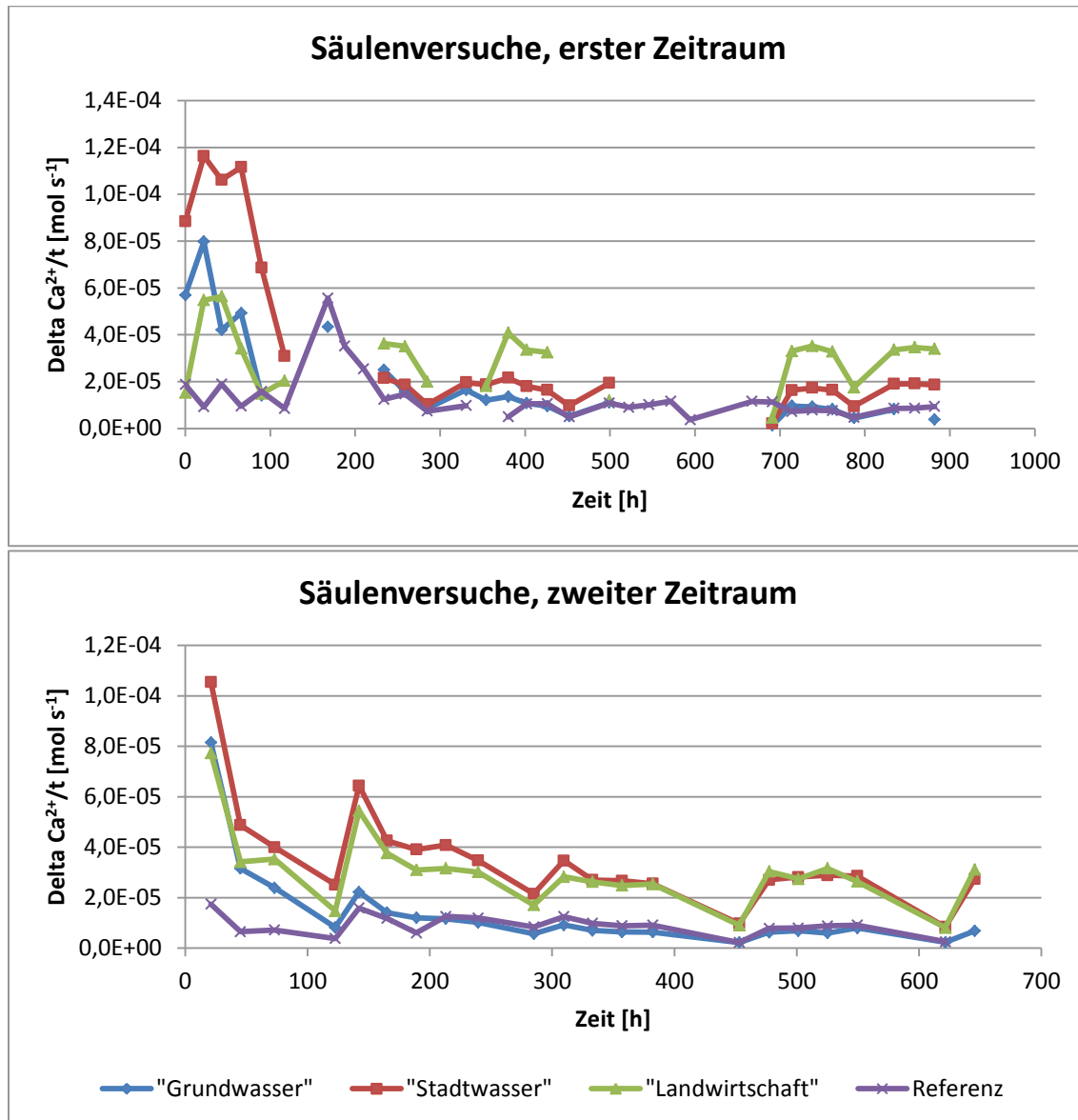


Abb. 58: Calcitlösungsdaten $\Delta c/\Delta t$ [$\text{mol Ca}^{2+} \text{ s}^{-1}$] über den Verlauf der durchgeführten Säulenversuche mit Maastrichter Kreide.

5.2 “Anthropogene” Beeinflussung der Karbonatlösung

Wie in einigen experimentellen Arbeiten beschrieben (vgl. Kapitel 1.3.3) zeigt sich auch im Rahmen der durchgeführten Lösungsversuche, dass insbesondere (Schwer)Metalle, durch Sorptionsvorgänge an der Mineraloberfläche, in der Lage sind die Karbonatlöslichkeit zu beeinflussen. Aufgrund der zuvor beschriebenen, starken Abhängigkeit von gelösten CO_2 Konzentrationen, ließ sich dies aber nur für hohe Metallkonzentrationen im Bereich von $1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ und für gesteigerte Lösungsraten durch eine möglichst große Reaktionsoberfläche eindeutig nachweisen.

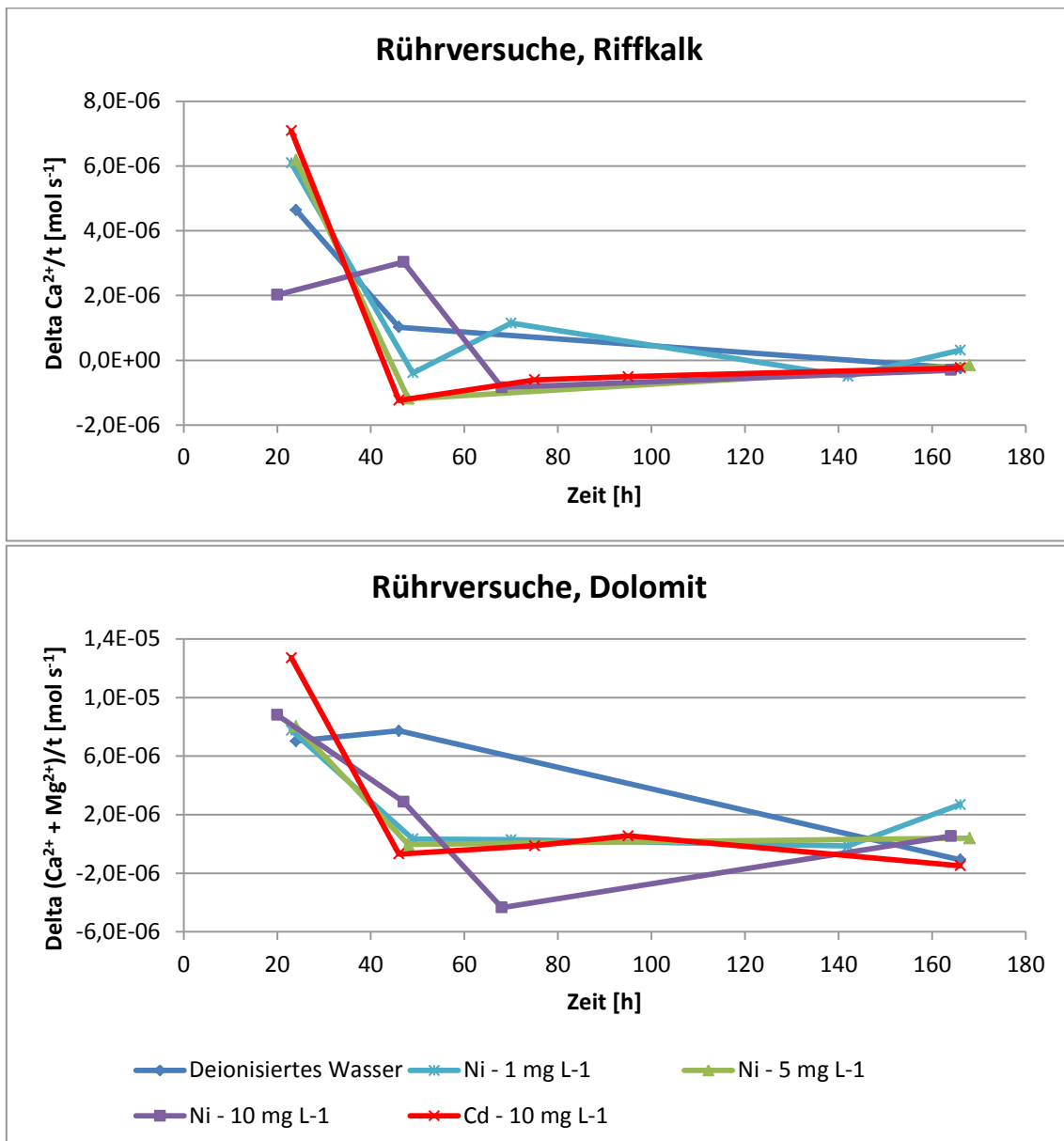


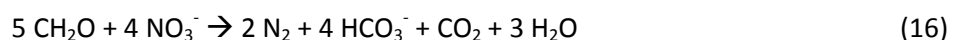
Abb. 59: Calcit- und Dolomitlösungsraten $\Delta c/\Delta t$ über den Verlauf der durchgeführten Rührversuche mit Wuppertaler Riffkalk und Marokkanischem Dolomit.

Wie Abbildung 59 zeigt, ergibt sich bei den Rührversuchen mit dem Wuppertaler Riffkalk unter der Zugabe von 10 mg L^{-1} Nickel zu Beginn eine reduzierte Lösungsrate von ca. $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ s}^{-1}$, gegenüber 2 – 3 mal höheren Werten unter der Zugabe geringerer Konzentrationen oder deionisierten Wassers. Auch die verzögert auftretende Maximalrate liegt mit Werten von $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ s}^{-1}$ tiefer als in allen anderen Versuchen. Für die Rührversuche mit Dolomit ergibt sich in allen Konzentrationsbereichen von 1 – 10 mg L^{-1} Nickel- oder Cadmiumzugabe ein Lösungsverhalten, dass sich, vor allem in den ersten 48 h Versuchszeit, durch geringere Lösungsraten vom deionisierten Wasser unterscheidet.

In allen weiteren Versuchen, in denen anthropogen belastete Wässer genutzt wurden, unterscheiden sich die Ergebnisse nur unwesentlich von denen der Vergleichsexperimente, so dass daraus keine weiteren eindeutigen Aussagen zum Einfluss von Metallkationen auf die Karbonatlöslichkeit getroffen werden können. Die Lösungsraten in den Säulen- und Druckzellenversuchen (Abb. 58 und 60) variieren zwar im zeitlichen Verlauf, die "Stadtwässer" zeigen aber deutliche Parallelen zu den weiteren Versuchen, so dass diese Variationen auf andere Faktoren, wie etwa den CO_2 Gehalt (vgl. Kapitel 5.1) oder die hydraulischen Durchlässigkeiten zurückführbar sind. Auch in den durchgeführten Schüttelversuchen (Abb. 61) mit den drei verschiedenen Karbonatgesteinen liegen die Lösungsraten der "anthropogenen" Wässer stets im Bereich der "natürlichen" Wässer und die geringen Unterschiede lassen sich durch leicht variierende pH-Werte und Ionenstärken erklären. Im Konzentrationsbereich $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ (Abb. 62) zeigen sich zwischen den genutzten Metallen keine relevanten Unterschiede und die Tendenz zur gesteigerten Löslichkeit bei steigenden Konzentrationen ergibt sich wiederum aus den niedrigeren pH-Werten und der etwas höheren Ionenstärke.

Die Ionenstärke tritt darüber hinaus besonders in den Schüttelversuchen unter der Zugabe höherer Metallkonzentrationen als maßgebliche Einflussgröße auf die Karbonatlöslichkeit hervor. Sie wird an dieser Stelle behandelt, da die genutzten pH-Pufferlösungen sehr hohe spezifische elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von ca. $8 - 11 \text{ mS cm}^{-1}$ haben, die in natürlichen Wässern in der Regel nicht erreicht werden, sondern sich etwa in extremen anthropogenen Abwässern oder der Bergbauindustrie ergeben können. Diese Versuche zeigen die absolut höchsten Lösungsraten mit Werten von maximal ca. $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ g}^{-1}$ gegenüber Minimalwerten des natürlichen Wassers des Bunderbos (Maastrichter Kreide) von $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol Ca}^{2+} \text{ g}^{-1}$, und liegen somit um mehr als das 450-fache höher.

In den von Van Aaken (2013) durchgeführten Säulenversuchen mit der Maastrichter Kreide ergab sich zum Einfluss landwirtschaftlich geprägter Wässer, dass auch sehr hohe Nitratkonzentrationen von mehreren 100 mg L^{-1} keinen direkten Einfluss auf die Calcitlöslichkeit haben, da NO_3^- nicht an der Calcitoberfläche sorbiert (Drew & Hötzl 1999). Zu einem veränderten Lösungsverhalten könnte es durch Nitrat nur im Zusammenhang mit hohen Konzentrationen organischer Stoffe kommen, wenn die Bedingungen zur Denitrifikation gegeben sind, da bei dieser Reaktion nach Gleichung (16) HCO_3^- und freies CO_2 gebildet werden (Appelo & Postma 2005), die das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflussen (Van Aaken 2013):



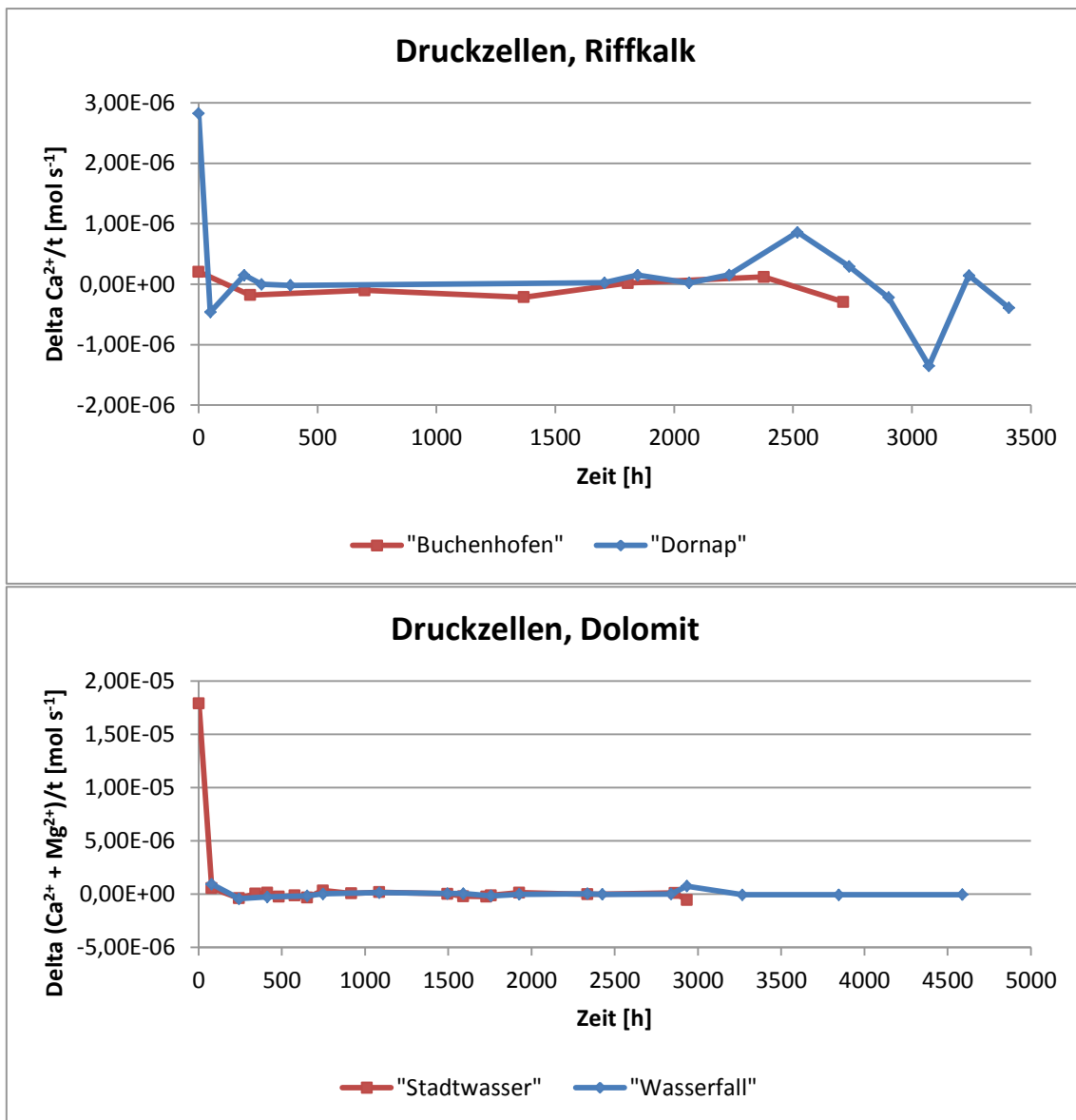


Abb. 60: Calcit- und Dolomitlösungsraten $\Delta c/\Delta t$ über den Verlauf der durchgeführten Druckzellenversuche mit Wuppertaler Riffkalk und Marokkanischem Dolomit.

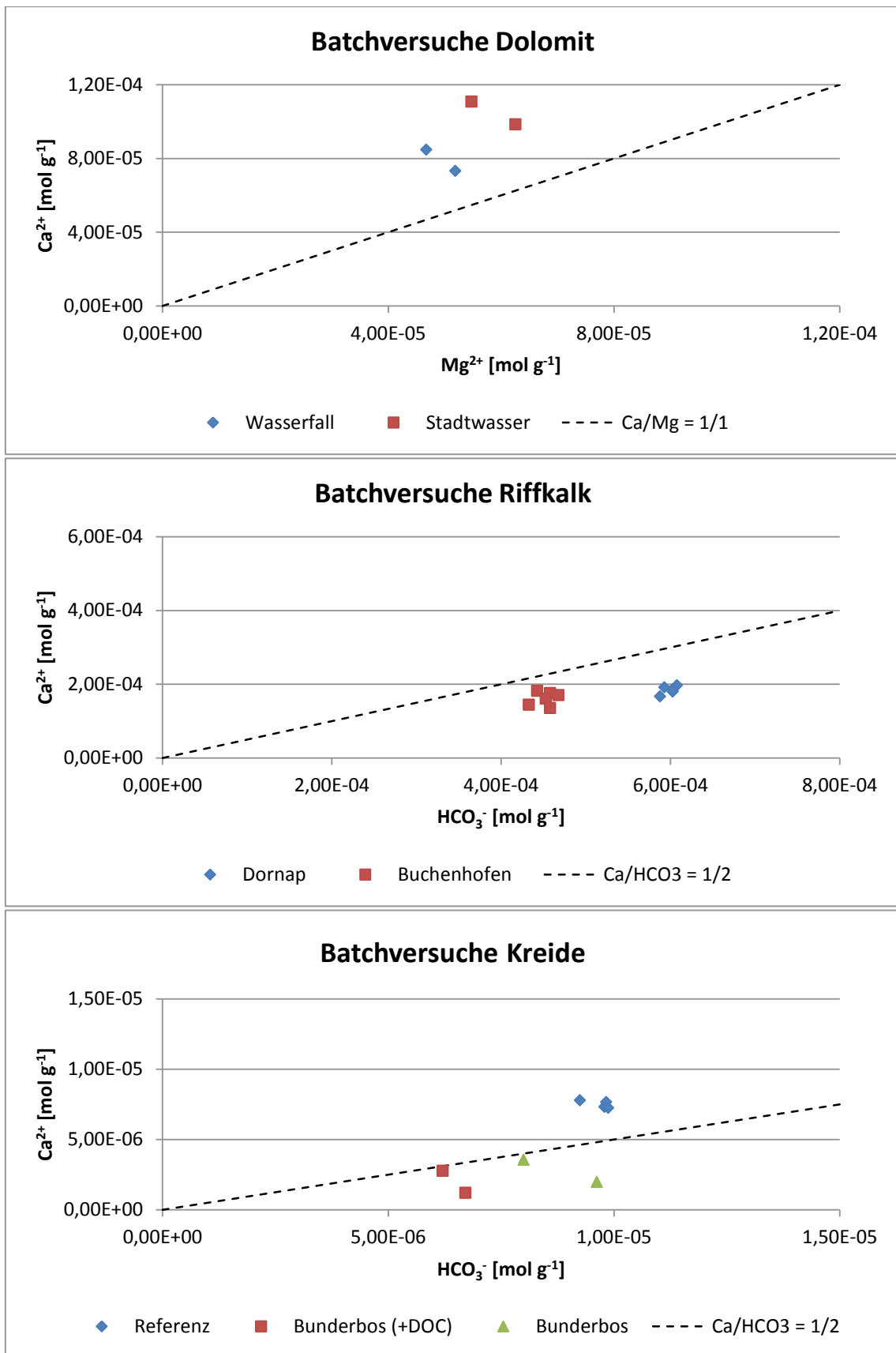


Abb. 61: Gelöste Stoffmengen der drei Gesteine (Dolomit, Riffkalk, Kreide) [mol g⁻¹] bei den Schüttelversuchen mit regional typisch belasteten und unbelasteten Wassertypen.

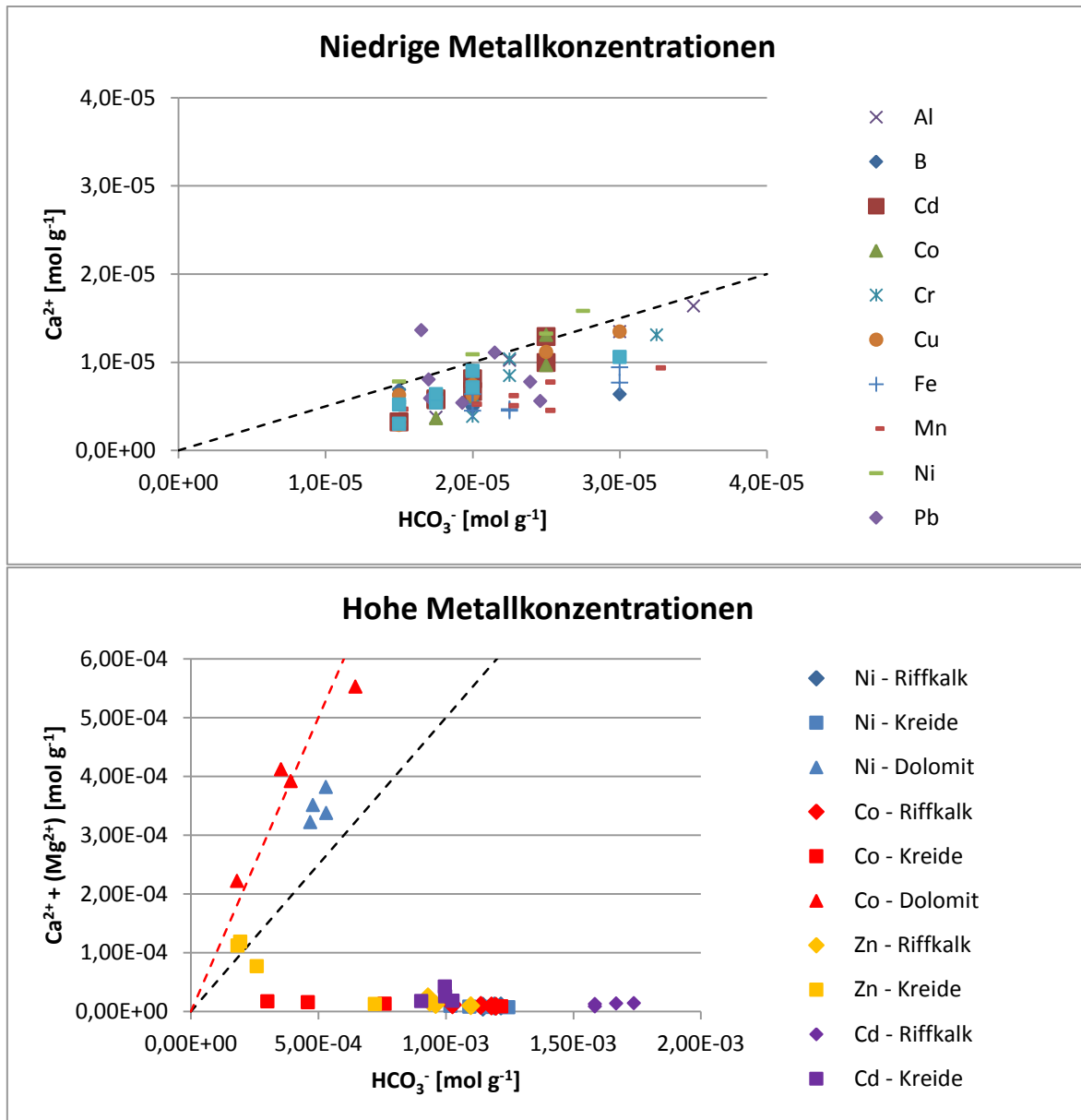


Abb. 62: Gelöste Stoffmengen des Riffkalks [mol g⁻¹] bei den Rührversuchen unter der Zugabe diverser (Schwer)Metalle in verschiedenen Konzentrationsbereichen.

5.3 Wechselwirkung von Metallen, speziell Nickel, mit Calcit und Dolomit

In einer Vielzahl der durchgeführten Lösungsexperimente wird deutlich, dass diverse (Schwer)Metallkationen an der Mineraloberfläche von Calcit und Dolomit sorbieren. Dies lässt sich aufgrund der hohen genutzten Metallkonzentrationen von bis zu 10 mg L^{-1} besonders gut in den entsprechenden Schüttel- und Rührversuchen nachweisen, wobei neben der Metallkonzentration die physikochemischen Rahmenbedingungen (Ionenstärke, pH-Wert) einen starken Einfluss auf die Sorption haben.

In den Schüttelversuchen unter der Metallzugabe von 1; 5 oder 10 mg L^{-1} differieren die sorbierten Metallmengen teils sehr deutlich, was jeweils auf die Eigenschaften der Metalle, des Lösungsmittels oder des genutzten Gesteins zurückzuführen ist (Tab. 24). Die Sorption von Kupfer, Nickel und Cobalt in pH-Pufferlösungen mit pH Werten von 5 bzw. 7 variieren abhängig vom genutzten Gestein und der Konzentration deutlich, wobei im Versuch mit Riffkalk und $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}$ dieses der Lösung vollständig entzogen wird. In allen anderen Fällen beträgt die sorbierte Menge in den höheren Konzentrationsbereichen maximal 50 %, mit dem geringsten Wert im Versuch mit der Maastrichter Kreide und $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}$, bei dem nur knapp 15 % des Kupfers aus der Lösung fehlen. Auch Nickel sorbiert in dieser Versuchsreihe am besten am Wuppertaler Riffkalk und am wenigsten am Dolomit, wo über 80 % der Ausgangskonzentrationen erhalten bleiben. Im Gegensatz dazu wurde Cobalt sowohl durch den Riffkalk, als auch den Dolomit nahezu vollständig aus den Lösungen entfernt, während mit der Maastrichter Kreide nur etwa 50 % sorbiert sind. Dies spricht dafür, dass für diese drei Stoffe unter den gegebenen Rahmenbedingungen einer sehr hohen Ionenstärke und neutralen bis sauren pH-Werten die Sorptionsfähigkeit stark durch den Sorbenten geprägt wird. In diesem Fall können etwa leichte Unterschiede in der chemischen oder strukturellen Zusammensetzung der verwendeten Calcit- oder Dolomitminerale eine differenzierte Sorption bewirken, die sich z.B. durch die Radien der sorbierenden Spezies bedingt.

Tabelle 24: Metallkonzentrationen in der wässrigen Lösung nach Durchführung der Schüttelversuche unter der Metallzugabe von 1; 5 oder 10 mg L^{-1} mit allen drei Gesteinsarten.

	Ausgangs- konzentration	[mg L ⁻¹]								
		Cu pH 5	Ni pH 7	Co pH 7	Zn pH 8	Fe pH 8	Cd pH 8	Mn pH 9	Al pH 12	Pb pH 12
Riffkalk	1	0,25	0,14	<0,03	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	4,14	<0,01
	5	<0,1	1,19	0,20	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	6,20	<0,01
	10	5,05	2,73	0,16	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	9,74	<0,01
Kreide	1	0,48	0,33	0,44	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	0,91	<0,01
	5	2,77	2,17	2,52	<0,01	<0,1	<0,05	0,03	4,42	<0,01
	10	8,62	6,15	5,36	<0,01	<0,1	<0,05	0,17	7,40	<0,01
Dolomit	1	0,35	2,13	0,44	0,02	<0,1	0,01	<0,01	<0,01	0,01
	5	2,89	3,68	0,77	0,16	<0,1	0,07	<0,01	<0,01	0,02
	10	6,43	8,23	0,52	0,51	<0,1	0,42	0,18	<0,01	0,03

In fast allen weiteren Versuchen in basischen pH-Pufferlösungen werden die untersuchten Stoffe (Zn, Fe, Cd, Mn, Al, Pb) den wässrigen Lösungen nahezu vollständig entzogen. Eine Ausnahme bildet Aluminium, welches an den beiden Kalksteinen zu maximal 25 % sorbiert, während es in den Versuchen mit Dolomit vollständig aus der Lösung entfernt wird. Diese Ergebnisse decken sich weitgehend mit denen von Zachara et al. (1991) zur Sorption von Cd, Co, Mn, Ni und Zn an Calcit, die

feststellten, dass bei zunehmenden pH-Werten die Sorption bei pH 8 bis zu 100 % betragen kann, während sie bei pH 7 noch deutlich niedriger ist (vgl. Abb. 9, S. 31, Kapitel 1.3.3).

In den Rührversuchen in einer kontrollierten Atmosphäre unter gesteigertem CO₂ Einfluss, sollte insbesondere die Wechselwirkung von Nickel mit dem Wuppertaler Riffkalk und dem Marokkanischen Dolomit untersucht werden. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Schüttelversuchen sorbierte Nickel in dieser Versuchsreihe, mit neutralen Wässern und einer geringeren Ionenstärke, an beiden Gesteinen sehr stark, so dass bereits nach 24 h Dauer die zugegebenen Nickelkonzentrationen von bis zu 10 mg L⁻¹ jeweils fast vollständig aus der Lösung entfernt wurden. Bis zum Versuchsende nach jeweils etwa 7 Tagen kam es in keinem Fall zu einer nennenswerten Desorption. Wie die Abbildungen 56 (S. 121) und 57 (S. 122) zeigen, ließ sich Nickel nach der Versuchsausführung an allen untersuchten Messpunkten per XPS Analytik nachweisen. Die dabei ermittelten atomaren Prozentanteile auf der Mineraloberfläche betrugen jeweils zwischen 0,4 und 1,4 %. Es ist somit eindeutig nachgewiesen, dass Nickel auf den Mineraloberflächen von Calcit und Dolomit sorbiert, obwohl in der vorliegenden Arbeit die vorherrschenden Prozesse nicht abschließend geklärt werden konnten.

Am wahrscheinlichsten ist die Sorption von Nickel an den Karbonaten durch Kationenaustausch mit Ca²⁺ zu erklären, wie sie bereits für eine Vielzahl zweiwertiger Metallkationen beschrieben wurde (vgl. Kapitel 1.3.3). Die Bildung von Solid-Solutions bei der Rekristallisation an der Mineraloberfläche ist unwahrscheinlich, da selbst unter hohen Temperaturen und Drücken eine große Mischungslücke besteht und Nickel nur sehr untergeordnet in natürlichen Karbonaten zu finden ist (Goldsmith & Northrop 1965). Typische Gehalte für Calcit liegen im Bereich von etwa 100 ppm (0,01 %) (Strnad et al. 2009). Ob Nickelionen auch in das Mineralinnere eindringen konnten, und somit adsorbiert wurden, konnte aufgrund der vorliegenden Probenform (Pulverproben) nicht nachgewiesen werden. Dies ließe sich mit einer Sputter-XPS an einem Einkristall feststellen, die schichtweise ins Mineralinnere vordringt und somit eine Aussage über die Elementverteilung innerhalb der betrachteten Atomlagen ermöglicht. Dass Nickel als reines Karbonat (NiCO₃) auf der Mineraloberfläche ausgefallen ist, ist ebenfalls unwahrscheinlich, da diese Phase mit einem pK Wert von 6,87 eine bessere Löslichkeit als Calcit aufweist und somit nicht primär aus der Lösung ausfallen würde (Langmuir 1997). Mineralogisch sind wenige weitere reine Nickel-(Hydro)Karbonate beschrieben, deren Bildung aber ebenfalls ausgeschlossen werden kann, da sie in der Regel nur in sehr geringen Mengen im Bereich hydrothermalen Nickelvererzungen und deren Verwitterungsprodukten gefunden wurden. Beispiele sind Hellyerit (NiCO₃·6H₂O), Nullaginit (Ni₂CO₃(OH)₂) und Zaraitit (Ni₃CO₃(OH)₄·4H₂O) (Gaines et al. 1997).

5.4 Übertragbarkeit auf natürliche Grundwassersysteme

Aufgrund der zahlreichen verschiedenen Einflussgrößen auf die Karbonatlösung und der jeweils kurzen Reaktionsdauer ist es nicht einfach die zuvor beschriebenen experimentellen Ergebnisse auf natürliche Grundwassersysteme zu übertragen. Dies liegt zum einen an den Variationen der durchgeführten Experimente und zum anderen an den zusätzlich wechselnden Bedingungen in natürlichen Grundwasserleitern, wo z.B. der pH-Wert, CO_2 -Gehalt, Durchfluss- und Reaktionsgeschwindigkeit räumlich oder zeitlich variieren können. Betrachtet man die gewonnenen Erkenntnisse, lassen sich aber dennoch einige Aussagen treffen, die im Folgenden ausgeführt werden.

Wie aus den Ergebnissen in Kapitel 4 sowie den Kapiteln 5.1 und 5.2 deutlich wird, gibt es, vor allem bei höheren (Schwer)Metallkonzentrationen der wässrigen Lösung einen messbar hemmenden Einfluss auf die Löslichkeit von Calcit und Dolomit. Dieser zeigt sich besonders deutlich bei Konzentrationen im Bereich von 5 – 10 mg L^{-1} Metallzugabe und unter stark beschleunigter Reaktionskinetik an einer möglichst großen Reaktionsoberfläche. In natürlichen Systemen würden sich diese Effekte aufgrund der überwiegend geringeren Konzentrationen von Metallkationen erst in deutlich längeren Zeiträumen bemerkbar machen und könnten z.B. zu einem geänderten Lösungsinhalt der resultierenden Grundwässer beitragen. Dies gilt beispielsweise für die beschriebene Verschiebung der Calcium- und Magnesiumfreisetzung bei der Dolomitlesung durch die verstärkte Sorption zweiwertiger Metallkationen an den Calcitlagen des Dolomits.

Wie Kapitel 5.1 deutlich macht, werden solche Einflüsse aber insbesondere kurzfristig von einer Vielzahl weiterer Faktoren überdeckt, die jeweils einen deutlicheren Einfluss auf die Lösungskinteik der Karbonatminerale Calcit und Dolomit haben. Entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zeigt der CO_2 Partialdruck erwartungsgemäß den deutlichsten Einfluss. Auch variierende pH-Werte zeigen einen stärkeren Einfluss, so dass z.B. eine Reduktion des pH Wertes sowohl die Karbonatlöslichkeit verstärkt, als auch die Sorptionsfähigkeit vieler zweiwertiger Metallkationen reduziert. Dieses differenzierte Sorptionsverhalten erschwert die Übertragbarkeit des Metalleinflusses auf die Karbonatlöslichkeit im Grundwasserleiter zusätzlich, da sie etwa durch wechselnde Ionenstärken oder pH-Werte in verschiedenen Bereichen mehr oder weniger Einfluss nehmen können.

Es zeigt sich auch in den naturnahen Langzeitversuchen der Druckzellen, die den Grundwasserfluss in einer Kluft simulieren, und den gesättigten Säulenversuchen ein untergeordneter Einfluss zugegebener Metallkonzentrationen auf die Karbonatlöslichkeit. Dieser bewirkt etwa die verstärkte Dedolomitisierung, was ebenfalls zu einem langfristig reduzierten Ca/Mg-Verhältnis im Grundwasserleiter führen würde. Variierende Lösungsraten lassen sich in diesen Versuchen ebenfalls stark auf die CO_2 -Konzentrationen des Wassers zurückführen. In natürlichen Kluft- und Karstsystemen könnten zusätzlich hydraulische Parameter zu geänderten Durchfluss- und Reaktionszeiten beitragen. Die ebenfalls untersuchten, häufig landwirtschaftlich eingetragenen, Stoffe Nitrat und DOC zeigen keinen direkten Einfluss auf die Calcitlöslichkeit.

6 Zusammenfassung

Aufgrund der recht guten Wasserlöslichkeit der gesteinsbildenden Karbonate Calcit und Dolomit und deren weiten Verbreitung stellen Karstgrundwasserleiter für bis zu 25 % der gesamten Weltbevölkerung eine unverzichtbare Quelle nutzbaren Trinkwassers dar. Wegen ihrer speziellen Geologie und Hydrogeologie, die häufig von einer geringmächtigen vadosen Zone und schnellem Grundwasserfluss geprägt sind, sind diese Grundwasserleiter überwiegend sehr anfällig für alle Arten anthropogener Verunreinigungen. Dabei werden vor Allem gelöste Schadstoffe unter Umständen sehr schnell und weit im Grundwasserraum transportiert, die besonders in urban geprägten Gebieten in großen Mengen eingetragen werden können.

Die vorliegende Arbeit behandelt in diesem Zusammenhang den Einfluss anthropogen eingetragener Wasserinhaltsstoffe auf die Löslichkeit dreier natürlicher Karbonatgesteine. Der Schwerpunkt liegt besonders bei der Frage, ob diverse zweiwertige (Schwer)Metallionen die Löslichkeit der Karbonate beschleunigen oder hemmen und ob ein möglicher Einfluss relevante Auswirkungen auf reale Grundwassersysteme haben kann. Zusätzlich werden gesteigerte Konzentrationen von Nitrat und erhöhte DOC-Werte untersucht, wie sie typischerweise in landwirtschaftlich geprägten Regionen vorkommen.

Unabhängig von diesen anthropogenen Einflüssen wird die Löslichkeit der Karbonate in erster Linie über den CO_2 Partialdruck des Wassers bestimmt sowie über die weiteren physikochemischen Parameter pH-Wert und Temperatur. Entsprechend des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts löst sich Calcit in der Regel kongruent und reversibel, während Dolomit teils inkongruent gelöst wird und eine Ausfällung bisher nie direkt beobachtet werden konnte. Grundsätzlich steigert ein höherer CO_2 Gehalt durch die Bildung und anschließend schnelle Dissoziation von Kohlensäure die Löslichkeit der Karbonate, wobei Calcit etwa doppelt so gut löslich ist wie Dolomit. Beide Minerale können zur Entfernung zweiwertiger Metallkationen aus Abwässern genutzt werden, da diese eine starke Tendenz zur Sorption an Calcit und Dolomit haben. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens wurde aktuell für verschiedene Schadstoffe vielfach getestet und beschrieben und könnte eine kostengünstige Alternative zur Abwasserreinigung darstellen (z.B. Walker et al. 2004, 2005; Kocaoba 2007; Aziz et al. 2008; Pehlivan et al. 2009; Salameh et al. 2010; Ghaemi et al. 2011; Albadarin et al. 2012; Merrikhpour & Jalali 2012; Sdiri et al. 2012a, 2012b). Da diese Metalle überwiegend die aktiven Positionen im Kristallgitter einnehmen, ist dadurch die Löslichkeit der Karbonate in der Regel deutlich gehemmt. Der Einfluss organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Löslichkeit der Karbonate ist stark von deren Sorptionsfähigkeit abhängig.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Lösungsversuche wurden im Labor an drei fast reinen Karbonatgesteinen durchgeführt, die in ihren jeweiligen Verbreitungsgebieten regionale Grundwasserleiter darstellen und eine möglichst große lithologische Bandbreite abdecken. Dies sind ein massiver Liassicher Dolomit vom Fuße des Mittleren Atlas bei Sefrou (Marokko), ein massiver Mitteldevonischer Riffkalk aus dem nördlichen Rheinischen Schiefergebirge bei Wuppertal (Deutschland) und die mäßig verfestigte Maastrichter Kreide aus einem Steinbruch bei Maastricht (Niederlande). Zusätzlich wurden zur Durchführung in allen drei Gebieten Wasserproben entnommen, die sowohl das natürliche Grundwassersystem als auch einen anthropogenen Einfluss abbilden. Da diese überwiegend nicht in ausreichenden Mengen beprobt werden konnten, wurden sie nach hydro-

Zusammenfassung

chemischen Analysen im Labor synthetisiert. Um die Löslichkeit der drei Gesteinsproben zu untersuchen, wurden zum einen kurzzeitige "pH free drift" Batch-Versuche (Schüttel- und Rührversuche) an fein gemahlenem Material durchgeführt, die die Reaktionsraten maximieren sollten, und zum anderen Langzeitexperimente, die möglichst die natürlichen Verhältnisse im Grundwasserleiter abbilden sollten. Im mehrfachen Ansatz wurden dabei zum Vergleich entweder natürliche Wasserproben verwendet, oder "anthropogen" eingetragene Metalle im Konzentrationsbereich von maximal 10 mg L^{-1} zugegeben. Aufgrund der verschiedenen Lithologien wurden die beiden Festgesteine aus Marokko und dem Rheinischen Schiefergebirge dazu mit einer künstlichen Kluft versehen und nach DIN 18130-1 (1998) in Triaxialdruckzellen untersucht, und die Maastrichter Kreide als Lockermaterial in gesättigten Säulenversuchen durchströmt, die sich an DIN 19528 (2009) orientieren. Zusätzlich zur Analyse der resultierenden Wässer wurden die Gesteine jeweils vor und nach der Versuchsdurchführung strukturell, geochemisch und mineralogisch möglichst genau charakterisiert und die ablaufenden Lösungsprozesse per inverser Modellierung mit PHREEQC abgebildet.

Bei allen drei Gesteinen handelt es sich um fast monomineralisch reine Phasen, die entweder aus Calcit oder Dolomit bestehen und maximal 2 % akzessorischer Minerale wie Quarz oder Gips enthalten. Der untersuchte Liassische Dolomit steht in weiten Teilen des Mittleren Atlas in Marokko an und bildet den regional bedeutendsten Grundwasserleiter. Der Grundwasserfluss vollzieht sich nur in geklüfteten oder verkarsteten Bereichen, da die Matrix des massiven Gesteins im ungeklüfteten Zustand quasi wasserundurchlässig ist. Dies bestätigt sich in der vorliegenden Arbeit, in der für das Gestein ein Durchlässigkeitsbeiwert von $4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$ ermittelt wurde. Ähnliche Eigenschaften weisen die Mitteldevonischen Riffkalke aus der Gegend von Wuppertal im Rheinischen Schiefergebirge auf. Auch diese bilden einen regional bedeutenden Karstgrundwasserleiter mit einer hydraulisch fast dichten Matrix, deren k_f -Werte maximal $9,4 \cdot 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ betragen. Bei der Maastrichter Kreide handelt es sich um einen weit verbreiteten und nur mäßig verfestigten Kalkstein, der in weite Teilen Mittel- und Nordeuropas einen ergiebigen Grundwasserleiter darstellt. Obwohl die primäre Matrixporosität mit ca. 40 % sehr hoch ist, tritt auch hier der überwiegende Grundwasserfluss in geklüfteten Gesteinsbereichen auf, da die Matrixporen in der Regel aufgrund ihrer sehr geringen Größe hydraulisch nicht wirksam sind.

Die typischen, natürlichen Grundwässer der drei Untersuchungsgebiete werden entsprechend der anstehenden Gesteine deutlich durch die Karbonatlösung im Einzugsgebiet geprägt und sind somit vom Ca-HCO_3 bzw. Ca-Mg-HCO_3 Typ, und eher gering mineralisiert. Im Bereich von Sefrou (Marokko) zeigt sich der anthropogene Eintrag im Stadtzentrum durch leicht erhöhte Gehalte diverser Schwermetalle und eine Steigerung von Na^+ , K^+ und Cl^- . Bei Wuppertal wurde als Vergleichswasser eine ungeklärte Abwasserprobe entnommen, die deutlich höhere Konzentrationen verschiedener Metalle von bis zu 1 mg L^{-1} (Al) aufwies und zusätzlich Ammonium in Konzentrationen von über 30 mg L^{-1} . Im Bereich der Maastrichter Kreide wurden die Versuchswässer überwiegend anhand von Literaturwerten synthetisiert und der urbane Eintrag durch die Zugabe von Schwermetallen in Konzentrationen von 1 mg L^{-1} abgebildet, sowie eine landwirtschaftlich beeinflusste Wasserprobe entnommen.

In beinahe allen durchgeführten Versuchen konnte die Löslichkeit der Karbonate bestätigt werden, die sich überwiegend durch einen pH Anstieg und eine Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in den Wasserproben zeigt. Korrespondierend entwickeln sich die Sättigungsindizes für Calcit oder Dolomit in fast allen Fällen von einer starken Untersättigung zu gesättigten Verhältnissen. Vielfach ergibt sich zu Versuchsbeginn eine deutlich höhere Lösungsrate, die überwiegend auf gesteigerte CO_2 Gehalte aus der Synthetisierung der Versuchswässer zurückzuführen ist. Im geringen

Konzentrationsbereich ist der Einfluss gelöster (Schwer)Metallionen auf diese Lösungsvorgänge kaum wahrnehmbar und wird zumeist durch die starke Einflussnahme von gelöstem CO_2 und dem pH-Wert überprägt. Erst im Konzentrationsbereich von $5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ zeigt sich auch in der vorliegenden Arbeit, dass zweiwertige Metalle in Rühr- und Schüttelversuchen die Löslichkeit von Calcit und Dolomit reduzieren.

Diese Vorgänge wurden speziell für Nickel detailliert betrachtet und charakterisiert, indem die untersuchten Gesteine des Marokkanischen Dolomits und des Wuppertaler Riffkalks nach Durchführung der Rührversuche per XPS analysiert wurden. Bei diesen Versuchen und der Analyse der Mineraloberflächen zeigt sich, dass Nickel eine starke Neigung hat an den beiden Karbonaten zu sorbieren und dadurch deren Löslichkeit zu reduzieren. Am Dolomit sorbiert Nickel als Ni^{2+} -Kation, wie an Calcit, überwiegend an den CaCO_3 Lagen und reduziert somit die Freisetzung von Ca^{2+} gegenüber Mg^{2+} , wodurch sich inkongruente Lösungsverhältnisse ergeben und im Wasser ein Ca/Mg-Verhältnis von < 1 . Der genaue Sorptionsvorgang konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwar nicht qualifiziert werden, aufgrund kinetischer Überlegungen scheint aber ein einfacher Ionenaustausch für Ca^{2+} gegenüber der Mischkristallbildung oder der Ausfällung reiner Ni-Karbonatphasen auf der Mineraloberfläche am wahrscheinlichsten.

Des Weiteren bestätigte sich, dass hochsalinare Lösungen, deren Ursprung auch anthropogen bedingt sein können, durch die gesteigerte Ionenstärke, die Löslichkeit der Karbonate verstärken. Nitrat hat auch in hohen Konzentrationen von mehreren 100 mg L^{-1} keinen direkten Einfluss auf die Löslichkeit der beiden gesteinsbildenden Karbonate, könnte aber bei der Anwesenheit größerer Mengen organischen Kohlenstoffs und entsprechender mikrobieller Aktivität durch die Denitrifikation zur Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts beitragen.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass anthropogen induzierte Stoffe, insbesondere (Schwer)Metalle in Grundwasserleitern in typischen Konzentrationsbereichen von wenigen mg L^{-1} nur einen untergeordneten Einfluss auf die Karbonatlöslichkeit ausüben. Da zahlreiche natürliche Variationen der hydro- und physikochemischen Parameter, insbesondere der CO_2 Gehalt und der pH-Wert diese deutlich stärker prägen können, und auch bei natürlichen Lösungsraten relevant sind, wird es somit in natürlichen Grundwassersystemen nur schwer möglich sein diese Einflüsse zu qualifizieren oder zu quantifizieren. Durch die teils beobachtete Verschiebung in der Freisetzung von Calcium und Magnesium und das daraus resultierende geringere Ca/Mg-Verhältnis können zweiwertige Metallkationen langfristig zu einem geänderten Lösungsinhalt der entstehenden Grundwässer beitragen.

Um den absoluten Einfluss zweiwertiger Metallkationen auf die Löslichkeit der Karbonate besser quantifizieren zu können, wäre experimentell eine stärkere Kontrolle oder Minimierung der weiteren Einflussgrößen (z.B. CO_2 -Gehalt, pH-Wert) notwendig. Zusätzlich ließe sich die Qualität der inversen Modellierungen mit PHREEQC durch stets vollständige Wasseranalysen weiter verbessern und eine einheitliche Analytik würde die Vergleichbarkeit der verschiedenen Versuche erhöhen.

7 Literaturverzeichnis

- Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M. (2012): Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. – *Chemical Engineering Journal* **179**, 193-202; Amsterdam
- Alkattan, M., Oelkers, E.H., Dandurand, J.L., Schott, J. (2002): An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25 °C in the presence of NaPO₃ and MgCl₂. – *Chemical Geology* **190**, 291-302; Amsterdam
- Amiel, R.B., Grodek, T., Frumkin, A. (2010): Characterization of the hydrogeology of the sacred Gihon Spring, Jerusalem: a deteriorating urban karst spring. – *Hydrogeology Journal* **18**, 1465-1479; Berlin/Heidelberg
- Amraoui, F. (2005): Contribution a la connaissance des aquifers karstiques: Cas du Lias de la plaine du Sais et du Causse Moyen Atlasique Tabulaire (Maroc). – Dissertation, Université des Sciences et Techniques du Languedoc (USTL-Montpellier-France), 249 S.; Montpellier
- Amraoui, F., Razack, M., Bouchaou, L.H. (2005): Impact of a long drought period on a large carbonate aquifer: the Liassic aquifer of the Sais plain and Middle Atlas plateau (Morocco). – *Regional Hydrological Impacts of Climatic Change-Hydroclimatic Variability*, IAHS Publ. **296**, 184-193; Wallingford
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd edition). – 649 S.; Leiden/London/New York/Philadelphia/Singapore
- Appleyard, S. (2004): Cities overlying karst and karst-like aquifers. – 181-204; in: Lerner, D.N. (Ed.) (2004): *Urban Groundwater Pollution*. – *International Contributions to Hydrogeology* **24**, 277 S.; Lisse/Abingdon/Exton/Tokyo
- Arakaki, T. & Mucci, A. (1995): A Continuous and Mechanistic Representation of Calcite Reaction-Controlled kinetics in Dilute Solutions at 25°C and 1 Atm Total Pressure. – *Aquatic Geochemistry* **1**, 105-130, Amsterdam
- Aravindhan, R., Madhan, B., Raghava Rao, J., Unni Nair, B., Ramasani, T. (2004): Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse. – *Environ. Sci. Technol.* **38**, 300-306; Washington
- Arvidson, R.S., Collier, M., Davis, K.J., Vinson, M.D., Amonette, J.E., Luttge, A. (2006): Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 583-594; Amsterdam
- Auajjar, J. & Boulègue, J. (2003): Dolomitization patterns of the Liassic platform of the Tazekka Pb-Zn district, Taza, eastern Morocco: petrographic and geochemical study. – *Journal of South American Earth Sciences* **16**, 167-178; Amsterdam

Literaturverzeichnis

- Aziz, H.A., Adlan, M.N., Ariffin, K.S. (2008): Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. – *Bioresource Technology* **99**, 1578-1583; Amsterdam
- Azzaoui, S., El Hanbali, M., Leblanc, M. (2002): Cuivre, plomb, fer et manganèse dans le bassin versant du Sebou ; Sources d'apport et impact sur la qualité des eaux de surface. – *Water Qual. Res. J. Canada* **37**, 773-784; Burlington
- Baes, C.F. & Mesmer, R.E. (1976): *The Hydrolysis of Cations*. – 489 S.; New York
- Bakalowicz, M. (2005): Karst groundwater: a challenge for new resources. - *Hydrogeology Journal* **13**, 148-160; Berlin/Heidelberg
- Barber, D.M., Malone, P.G., Larson, R.J. (1975): The Effect of Cobalt Ion on Nucleation of Calcium-Carbonate Polymorphs. – *Chemical Geology* **16**, 239-241; Amsterdam
- Barbieri, R. & Ori, G.G. (2000): Neogene palaeoenvironmental evolution in the Atlantic side of the Rifian Corridor (Morocco). – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **163**, 1-31; Amsterdam
- Bargach, K., Ruano, P., Chabli, A., Galindo-Zaldívar, J., Chalouan, A., Jabaloy, A., Akil, M., Ahmamou, M., Sanz De Galdeano, C., Benmakhlouf, M. (2004): Recent Tectonic Deformations and Stresses in the Frontal Part of the Rif Cordillera and the Saiss Basin (Fes and Rabat Regions, Morocco). – *Pure appl. geophys.* **161**, 521-540; Basel
- Bell, F.G., Culshaw, M.G., Cripps, J.C. (1999): A review of selected engineering geological characteristics of English Chalk. – *Engineering Geology* **54**, 237-269; Amsterdam
- Benaabidate, L. (2000): Caractérisation du bassin versant de Sebou: hydrogéologie, qualité des eaux et géochimie des sources thermales. – Docteur Es-Sciences, Univ-SMBA, 228 S.; Fes
- Benaabidate, L. & Fryar, A.E. (2010): Controls on Ground Water Chemistry in the Central Couloir Sud Rifain, Morocco. – *Ground Water* **48**, 306-319; Hoboken
- Berner, R.A. (1967): Comparative Dissolution Characteristics of Carbonate Minerals in the Presence and Absence of Aqueous Magnesium Ion. – *American Journal of Science* **265**, 45-70; Yale
- BGR (2014): Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Geoviewer. – Internet: <http://geoviewer.bgr.de/>. Zugriff: 15.08.2014
- Blanchard Jr., D.L. & Baer, D.R. (1992): The interactions of Co, Mn and water with calcite surfaces. – *Surface Science* **276**, 27-39; Amsterdam
- Bloomfield, J. (1996): Characterisation of hydrogeologically significant fracture distributions in the Chalk: an example from the Upper Chalk of southern England. – *Journal of Hydrology* **184**, 355-379; Amsterdam
- Bloomfield, J.P., Brewerton, L.J., Allen, D.J. (1995): Regional trends in matrix porosity and dry density of the Chalk of England. – *Quarterly Journal of Engineering Geology* **28**, 131-142; London

- Brady, P.V., Papenguth, H.W., Kelly, J.W. (1999): Metal sorption to dolomite surfaces. – *Applied Geochemistry* **14**, 569-579; Amsterdam
- Buhmann, D. & Dreybrodt, W. (1985a): The Kinetics of Calcite Dissolution and Precipitation on Geologically Relevant Situations of Karst Areas 1. Open System. – *Chemical Geology* **48**, 189-211; Amsterdam
- Buhmann, D. & Dreybrodt, W. (1985b): The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas 2. Closed System. – *Chemical Geology* **53**, 109-124; Amsterdam
- Buhmann, D. & Dreybrodt, W. (1987): Calcite dissolution kinetics in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$ with participation of foreign ions. – *Chemical Geology* **64**, 89-102; Amsterdam
- Busch, G. & Ewald, S. (2000): Flache und tiefe Grundwässer im Warsteiner Massenkalk. – *Mitteilungen zur Ingenieurgeologie und Hydrogeologie* **76**, 73-87; Aachen
- Busenberg, E. & Plummer, L.N. (1982): The Kinetics of Dissolution of Dolomite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 Atm P_{CO_2} . – *American Journal of Science* **282**, 45-78; Yale
- Chilton, J. et al. (Eds.) (1997): Groundwater in the Urban Environment – Volume **1** - Problems, Processes and Management. – 682 S.; Rotterdam
- Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R. (1989): Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. – *Chemical Geology* **78**, 269-282; Amsterdam
- Comans, R.N.J. & Middelburg, J.J. (1987): Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2587-2591; Amsterdam
- Compton, R.G. & Sanders, G.H.W. (1993): The Dissolution of Calcite in Aqueous Acid: The Influence of Humic Species. – *Journal of Colloid and Interface Science* **158**, 439-445; Amsterdam
- Cravotta III, C.A. & Trahan, M.K. (1999): Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. – *Applied Geochemistry* **14**, 581-606; Amsterdam
- Cubillas, P., Köhler, S., Prieto, M., Causserand, C., Oelkers, E.H. (2005): How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled CaCO_3 dissolution- CdCO_3 precipitation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5459-5476; Amsterdam
- Davis, J.A., Fuller, C.C., Cook, A.D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1477-1490; Amsterdam
- De Waele, J. & Follesa, R. (2003): Human impact on karst: The example of Lusaka (Zambia). – *Int. J. Speleol.* **32**, 71-83; Bologna
- De Waele, J., Nyambe, I.A., Di Gregorio, A., Di Gregorio, F., Simasiku, S., Follesa, R., Nkemba, S. (2004): Urban waste landfill planning and karstic groundwater resources in developing countries: the example of Lusaka (Zambia). – *Journal of African Earth Sciences* **39**, 501-508; Amsterdam

Literaturverzeichnis

- Degner, R. & Heilbock, J. (1986): Fibel zur ionenselektiven Meßtechnik. – 62 S.; Selbstverlag, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH & Co.KG; Weilheim
- Deike, R.G. (1990): Dolomite dissolution rates and possible Holocene dedolomitization of water-bearing units in the Edwards aquifer, south-central Texas. – *Journal of Hydrology* **112**, 335-373; Amsterdam
- Dekayir, A. & El-Maataoui, M. (2001): Minéralogie et bilan de matière de l'altération supergène d'un basalte alcalin du Moyen Atlas Marocain. – *Journal of African Earth Sciences* **32**, 619-633; Amsterdam
- Derwich, E., Benziane, Z., Benaabidate, L. (2011): Diagnostic of physicochemical and bacteriological quality of fez wastewaters rejected in Sebou River: Morocco. – *Environ Earth Sci* **63**, 839-846; Berlin/Heidelberg
- Detriche, S., Breheret, J.G., Zarki, H., Karrat, L., Macaire, J.J., Fontugne, M. (2008): Late Holocene palaeohydrology of lake Afourgagh (Middle-Atlas, Morocco) from deposit geometry and facies. – *Bulletin de la Societe Geologique de France* **179**, 41-50; Paris
- DIN 18124 (2011): Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korndichte – Kapillarpyknometer, Weithalspyknometer, Gaspyknometer. – 18 S.; Berlin
- DIN 18130-1 (1998): Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes – Teil 1: Laborversuche. – 20 S.; Berlin
- DIN 19528 (2009): Elution von Feststoffen - Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen. – 24 S.; Berlin
- DIN 19529 (2009): Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2l/kg. – 13 S.; Berlin
- DIN 38409-7 (2005): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7). – 28 S.; Berlin
- Downing, R.A., Price, M., Jones, G.P. (1993a) (Eds.): The Hydrogeology of the Chalk of North-West Europe. – 300 S.; Oxford
- Downing, R.A., Price, M., Jones, G.P. (1993b): The making of an aquifer. – 1-13; in: Downing, R.A., Price, M., Jones, G.P. (1993a) (Eds.): The Hydrogeology of the Chalk of North-West Europe. – 300 S.; Oxford
- Drew, D. & Hötzl, H. (Eds.) (1999): Karst Hydrogeology and Human Activities. - *International Contributions to Hydrogeology* **20**, 322 S.; Rotterdam
- Dreybrodt, W. (1981): Kinetics of the dissolution of calcite and its application to karstification. – *Chemical Geology* **31**, 245-269; Amsterdam

- Dromgoole, E.L. & Walter, L.M. (1990a): Inhibition of calcite growth rates by Mn^{2+} in $CaCl_2$ solutions at 10, 25, and 50°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2991-3000; Amsterdam
- Dromgoole, E.L. & Walter, L.M. (1990b): Iron and manganese incorporation into calcite: Effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. – *Chemical Geology* **81**, 311-336; Amsterdam
- Du Dresnay, R. (1988): Recent Data on the Geology of the Middle-Atlas (Morocco). – 293-320; in: Jacobshagen, V. (Ed.) (1988): *The Atlas System of Morocco*. – *Lecture Notes in Earth Sciences* **15**, 499 S.; Berlin/Heidelberg
- DVWK (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. – DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft **128**, 36 S.; Hamburg/Berlin
- Edmunds, W.M. & Shand, P. (Eds.) (2008): *Natural Groundwater Quality*. – 488 S.; Oxford
- Edmunds, W.M., Cook, J.M., Darling, W.G., Kinniburgh, D.G., Miles, D.L., Bath, A.H., Morgan-Jones, M., Andrews, J.N. (1987): Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, U.K.: a basis for groundwater quality management. – *Applied Geochemistry* **2**, 251-274; Amsterdam
- Eiswirth, M. & Hötzl, H. (1997): The impact of leaking sewers on urban groundwater. – 399-404; in: Chilton et al. (Eds.) (1997): *Groundwater in the Urban Environment – Volume 1 - Problems, Processes and Management*. – 682 S.; Rotterdam
- El Arabi, H., Canérot, J., Ouahhabi, B., Charrière, A., Kerchaoui, S. (2004): The Selloum Basin: new element of the Middle Liassic paleogeography in the southern Middle Atlas (Morocco). – *Journal of African Earth Sciences* **39**, 393-400; Amsterdam
- Elzinga, E.J. & Reeder, R.J. (2002): X-ray absorption spectroscopy study of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3943-3954; Amsterdam
- Elzinga, E.J., Rouff, A.A., Reeder, R.J. (2006): The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2715-2715; Amsterdam
- Essahlaoui, A., Sahbi, H., El Yamine, N. (2000): Application de la Géophysique (Méthode Géoélectrique) à la Reconnaissance du Plateau de Meknès (Bassin de Saiss), Maroc. – *Geologica Belgica* **3**, 35-53; Brüssel
- Fogg, W. (1931): The Sebou Basin (Morocco). – *Scottish Geographical Journal* **47**, 80-97; New York
- Ford, D. & Williams, P. (2007): *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. – 576 S.; Chichester
- Forschergruppe-Kanalleckagen (2002): Gefährdungspotential von Abwasser aus undichten Kanälen für Boden und Grundwasser. – Zwischenbericht an die DFG, 90 S.; Karlsruhe
- Förstner, U. (2008): *Umweltschutztechnik*. – 475 S.; Berlin/Heidelberg
- Foster, S.S.D. & Chilton, P.J. (2004): Downstream of downtown: urban wastewater as groundwater recharge. – *Hydrogeology Journal* **12**, 115-120; Berlin/Heidelberg

Literaturverzeichnis

- Franklin, M.L. & Morse, J.W. (1983): The interaction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. – *Marine Chemistry* **12**, 241-254; Amsterdam
- Freij, S.J., Godelitsas, A., Putnis, A. (2005): Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. – *Journal of Crystal Growth* **273**, 535-545; Amsterdam
- Freij, S.J., Putnis, A., Astilleros, J.M. (2004): Nanoscale observations of the effect of cobalt on calcite growth and dissolution. – *Journal of Crystal Growth* **267**, 288-300; Amsterdam
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B., Rosenzweig, A. (1997): *Dana's New Mineralogy*. – 1872 S.; Hoboken
- Ganor, J., Reznik, I.J., Rosenberg, Y.O. (2009): Organics in Water-Rock Interactions. – *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70**, 259-369; Chantilly
- Garcia-Fresca, B. (2007): Urban-enhanced groundwater recharge: review and case study of Austin, Texas, USA. – 3-18; in: Howard, K.W.F. (Ed.) (2007): *Urban Groundwater – Meeting the Challenge*. – IAH Selected Papers **8**, 307 S.; Leiden/London/New York
- García-Sánchez, A. & Álvarez-Ayuso, E. (2002): Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. – *Minerals Engineering* **15**, 539-547; Amsterdam
- Gautelier, M., Oelkers, E.H., Schott, J. (1999): An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C. – *Chemical Geology* **157**, 13-26; Amsterdam
- Gautelier, M., Schott, J., Oelkers, E.H. (2007): An experimental study of dolomite dissolution rates at 80 °C as a function of chemical affinity and solution composition. – *Chemical Geology* **242**, 509-517; Amsterdam
- Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen (1979): Erläuterungen zu Blatt 4708 Wuppertal-Elberfeld, Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25 000. – 93 S.; Krefeld
- Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Ghannadi-Maragheh, M. (2011): Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. – *Journal of Hazardous Materials* **190**, 916-921; Amsterdam
- Gillon, M., Crancon, P., Aupiais, J. (2010): Modelling the baseline geochemistry of groundwater in a Chalk aquifer considering solid solutions for carbonate phases. – *Applied Geochemistry* **25**, 1564-1574; Amsterdam
- Gledhill, D.K. & Morse, J.W. (2006): Calcite dissolution kinetics in Na-Ca-Mg-Cl brines. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 5802-5813; Amsterdam
- Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A. (2003): Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions. – *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3351-3360; Washington

- Goldsmith, J.R. & Northrop, D.A. (1965): Subsolidus Phase Relations in the Systems $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CoCO}_3$ and $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-NiCO}_3$. – The Journal of Geology **73**, 817-829; Chicago
- Gotthardt, R. (1962): Geologie des Dornaper Massenkalkes. – Dissertation, RWTH Aachen, 107 S.; Aachen
- Gourari, L. (2001): Etude hydrochimique, morphologique, lithostratigraphique, sédimentologique et pétrographique des dépôts travertins – détritiques actuels et plio-quaternaires du bassin karstique de l'Oued Aggai (Causse de Sefrou, Moyen-Atlas, Maroc). – Dissertation, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, La Faculté des Sciences de Dhar el Mehraz, Fes, 408 S.; Fès
- Gourari, L., Alaoui-Mhamdi, M., Boushaba, A., Fedan, B. (2000): Variations des paramètres physico-chimiques des eaux de l'Oued Aggai: significations géo-environnementales et conséquences sur la précipitation des travertins actuels (Causse de Sefrou, Moyen-Atlas – Maroc).- Journal of African Earth Sciences **30**, 283-293; Amsterdam
- Grabert, H. (1980): Oberbergisches Land – Zwischen Wupper und Sieg. – Sammlung geologischer Führer **68**, 178 S.; Berlin/Stuttgart
- Granier, C.E., Morris, L.B., Carrillo-Rivera, J.J. (1999): Effects of urbanization on groundwater resources of Merida, Yucatan, Mexico. – Environmental Geology **37**, 303-312; Berlin/Heidelberg
- Gray, E. M. & Morgan-Jones, M. (1980): A Comparative Study of Nitrate Levels at Three Adjacent Ground-Water Sources in a Chalk Catchment Area West of London. – Ground Water **18**, 159-167; Hoboken
- Green-Pedersen, H., Jensen, B.T., Pind, N. (1997): Nickel adsorption on MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Montmorillonite, Humic Acid and Calcite: A comparative study. – Environmental Technology **18**, 807-815; London
- Gunn, J. (Ed.) (2004): Encyclopedia of Caves and Karst Science. – 1940 S.; London
- Hamidi, E.M., Boulangé, B., Colin, F. (1997): Altération d'un basalte triasique de la région d'Elhajeb, Moyen Atlas, Maroc. – Journal of African Earth Sciences **24**, 141-151; Amsterdam
- Hancock, J.M. (1993): The formation and diagenesis of chalk. – 14-34; in: Downing, R.A., Price, M., Jones, G.P. (1993a) (Eds.): The Hydrogeology of the Chalk of North-West Europe. – 300 S.; Oxford
- Harrison, W.J. & Thyne, G.D. (1992): Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. – Geochimica et Cosmochimica Acta **56**, 565-586; Amsterdam
- Held, I., Klinger, J., Wolf, L., Hötzl, H. (2007): Direct measurements of exfiltration in a sewer test site in a medium-sized city in southwest Germany. – 65-77; in: Howard, K.W.F. (Ed.) (2007): Urban Groundwater – Meeting the Challenge. – IAH Selected Papers **8**, 307 S.; Leiden/London/New York
- Hendrix, W.P.A.M. & Meinardi, C.R. (2004): Bronnen en bronbeken van Zuid-Limburg; Kwaliteit van grondwater, bronwater en beekwater: RIVM rapport 500003003/2004. - 82 S.; Utrecht

Literaturverzeichnis

- Henningsen, D. & Katzung, G. (2002): Einführung in die Geologie Deutschlands. – 214 S.; Heidelberg/Berlin
- Herbig, H.G. (1988): Synsedimentary Tectonics in the Northern Middle Atlas (Morocco) During the Late Cretaceous and Tertiary. – 321-337; in: Jacobshagen, V. (Ed.) (1988): The Atlas System of Morocco. – Lecture Notes in Earth Sciences **15**, S.; Berlin/Heidelberg
- Herman, J.S. & White, W.B. (1985): Dissolution kinetics of dolomite: Effects of lithology and fluid flow velocity. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2017-2026; Amsterdam
- Herngreen, G.F.W. & Wong, T.E. (2007): Cretaceous. – 127-150; in: Wong, T.E., Batjes, D.A.J., de Jager, J. (Eds.) (2007): *Geology of the Netherlands*. – 354 S.; Chicago
- Hesemann, J. (1975): *Geologie Nordrhein-Westfalens*. – 416 S., Paderborn
- Hiscock, K.M., Dennis, P.F., Saynor, P.R., Thomas, M.O. (1996): Hydrochemical and stable isotope evidence for the extent and nature of the effective Chalk aquifer of north Norfolk, UK. – *Journal of Hydrology* **180**, 79-107; Amsterdam
- Hoch, A.R., Reddy, M.M., Aiken, G.R. (1999): Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 61-72; Amsterdam
- Hoepffner, C., Soulaïmani, A., Piqué, A. (2005): The Moroccan Hercynides. - *Journal of African Earth Sciences* **43**, 144-165; Amsterdam
- Hoffmann, U. & Stipp, S.L.S. (2001): The behaviour of Ni^{2+} on calcite surfaces. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 4131-4139; Amsterdam
- Honold, F. & Honold, B. (1991): *Ionenselektive Elektroden*. – 295 S.; Basel/Boston/Berlin
- Howard, K.W.F. (Ed.) (2007): *Urban Groundwater – Meeting the Challenge*. –IAH Selected Papers **8**, 307 S.; Leiden/London/New York
- Hsu, K.J. (1963): Solubility of dolomite and composition of Florida ground waters. – *Journal of Hydrology* **1**, 288-310; Amsterdam
- Huber, A. (2002): Deponiegasdränschichten – Geotechnische und geochemische Untersuchungen. – *Münchner Geol. Hefte* **B 16**, 199 S.; München
- Inskeep, W.P. & Bloom, P.R. (1985): An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at $p\text{CO}_2$ less than 0.01 atm and pH greater than 8. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2165-2180; Amsterdam
- Jacobshagen, V. (1992): Major fracture zones of Morocco: The South Atlas and the Transalboran fault system. – *Geologische Rundschau* **81/1**, 185-197; Stuttgart
- Jacobson, R.L. & Langmuir, D. (1974): Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**, 301-318; Amsterdam

- Katsikopoulos, D., Fernández-González, Á., Prieto, A.C., Prieto, M. (2008): Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. – *Chemical Geology* **254**, 87-100; Amsterdam
- Katz, J.L., Reick, M.R., Herzog, R.E., Parsiegla, K.I. (1993): Calcite Growth Inhibition by Iron. – *Langmuir* **9**, 1423-1430; Washington
- Khamar, M., Bouya, D., Ronneau, C. (2000): Pollution métallique et organique des eaux et des sédiments d'un cours d'eau marocain par les rejets liquides urbains. – *Water Qual. Res. J. Canada* **35**, 147-161; London
- Kocaoba, S. (2007): Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. – *Journal of Hazardous Materials* **147**, 488-496; Amsterdam
- Köhler, H.J. (1990): Geologische und hydrogeologische Verhältnisse im Raum Gruit-Dornap und die Auswirkungen von Wasserhaltungsmaßnahmen in Steinbrüchen devonischer Massenkalk. – *Mitteilungen zur Ingenieurgeologie und Hydrogeologie* **40**, 198 S.; Aachen
- Kohlhaas, W. (1972): Geologie, Hydrogeologie und Wasserhaushalt des Massenkalkes im nördlichen Sauerland und Bergischen Land (Remscheid-Altenaer Sattel, Herzkamper Mulde, Velberter Sattel, Rheinisches Schiefergebirge). - Dissertation, RWTH Aachen, 119 S.; Aachen
- Kornicker, W.A., Morse, J.W., Damasceno, R.N. (1985): The chemistry of Co^{2+} interaction with calcite and aragonite surfaces. – *Chemical Geology* **53**, 229-236; Amsterdam
- Koukal, B., Dominik, J., Vignati, D., Arpagaus, P., Santiago, S., Ouddane, B., Benaabidate, L. (2004): Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). – *Environmental Pollution* **131**, 163-172; Amsterdam
- Küster, F.W. & Thiel, A. (2008): Rechentafeln für die Chemische Analytik (106. Auflage, bearbeitet von Alfred Ruland). – 397 S.; Berlin/ New York
- Lakshtanov, L.Z. & Stipp, S.L.S. (2007): Experimental study of nickel(II) interaction with calcite: Adsorption and coprecipitation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3686-3697; Amsterdam
- Lakshtanov, L.Z., Bovet, N., Stipp, S.L.S. (2011): Inhibition of calcite growth by alginate. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 3945-3955; Amsterdam
- LaMoreaux, P.E., Prohic, E., Zoetl, J., Tanner, J.M., Roche, B.N. (Eds.) (1989): Hydrology of Limestone Terranes – Annotated Bibliography of Carbonate Rocks, Volume Four. – *International Contributions to Hydrogeology* **10**, 267 S.; Hannover
- Land, L.S. (1998): Failure to Precipitate Dolomite at 25 °C from Dilute Solution Despite 1000-Fold Oversaturation after 32 Years. – *Aquatic Geochemistry* **4**, 361-368; Amsterdam
- Langmuir, D. (1968): Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **32**, 835-851; Amsterdam

Literaturverzeichnis

- Langmuir, D. (1971): The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **35**, 1023-1045; Amsterdam
- Langmuir, D. (1997): *Aqueous Environmental Geochemistry*. – 600 S.; London
- Laville, E., Piqué, A., Amrhhar, M., Charroud, M. (2004): A restatement of the Mesozoic Atlasic Rifting (Morocco). – *Journal of African Earth Sciences* **38**, 145-153; Amsterdam
- Lawrence, A.R., Chilton, P.J., Barron, R.J., Thomas, W.M. (1990): A method for determining volatile organic solvents in chalk pore waters (Southern and Eastern England) and its relevance to the evaluation of groundwater contamination. – *Journal of Contaminant Hydrology* **6**, 377-386; Amsterdam
- Lebron, I. & Suarez, D.L. (1996): Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25°C and pH > 7.5. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2765-2776; Amsterdam
- Lebrón, I. & Suárez, D.L. (1998): Kinetics and mechanisms of precipitation of calcite as affected by P_{CO_2} and organic ligands at 25°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 405-416; Amsterdam
- Lee, Y.J., Elzinga, E.J., Reeder, R.J. (2005): Cu(II) adsorption at the calcite-water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular-scale characterization. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 49-61; Amsterdam
- Lerner, D.N. (Ed.) (2004): *Urban Groundwater Pollution*. – International Contributions to Hydrogeology **24**, 277 S.; Lisse/Abingdon/Exton/Tokyo
- Lerner, D.N., Issar, A.S., Simmers, I. (Eds.) (1990): *Groundwater Recharge*. - International Contributions to Hydrogeology **8**, 345 S.; Hannover
- Letterman, R.D. (1995): Calcium Carbonate Dissolution Rate in Limestone Contactors. – U.S. EPA Bericht, 112 S.; Cincinnati
- Lin, Y.P. & Singer, P.C. (2006): Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: Speciation and thermodynamic considerations. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2530-2539; Amsterdam
- Lito, P.F., Aniceto, J.P.S., Silva, C.M. (2012): Removal of Anionic Pollutants from Waters and Wastewaters and Materials Perspective for Their Selective Sorption. – *Water, Air, & Soil Pollution* **223**, 6133-6155; Berlin/Heidelberg
- Liu, J., Polak, A., Elsworth, D., Grader, A. (2005): Dissolution-induced preferential flow in a limestone fracture. – *Journal of Contaminant Hydrology* **78**, 53-70; Amsterdam
- Liu, Z. & Dreybrodt, W. (1997): Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H_2O - CO_2 solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $H_2O + CO_2 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2879-2889; Amsterdam

- Lüttge, A., Winkler, U., Lasaga, A.C. (2003): Interferometric study of the dolomite dissolution: A new conceptual model for mineral dissolution. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1099-1116; Amsterdam
- Manutchehr-Danai, M. (2009): Dictionary of Gems and Gemology. – 1034 S.; Berlin/Heidelberg
- Marouf, R., Khelifa, N., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Khelifa, A. (2006): Removal of pentachlorophenol from aqueous solutions by dolomitic sorbents. – *Journal of Colloid and Interface Science* **297**, 45-53; Amsterdam
- Martin-Garin, A., Van Cappellen, P., Charlet, L. (2003): Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2763-2774; Amsterdam
- Mattheß, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – 499 S.; Berlin/Stuttgart
- Merkel, B.J. & Planer-Friedrich, B. (2008): Grundwasserchemie. – 242 S.; Berlin/Heidelberg
- Merrikhpour, H. & Jalali, M. (2012): Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions. – *Clean Techn Environ Policy* **14**, 845-855; Berlin/Heidelberg
- Mettler, S., Wolthers, M., Charlet, L., von Gunten, U. (2009): Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1826-1840; Amsterdam
- Miessner, P. & Rüde, T.R. (2014): The solubility of different carbonate rocks in natural and anthropogenically influenced waters. – 15-29; in: Razowska-Jaworek, L. (Ed.) (2014): Calcium and magnesium in groundwater: occurrence and significance for human health. – IAH Selected Papers **21**; Leiden/London/New York
- Moore, T.S., Murray, R.W., Kurtz, A.C., Schrag, D.P. (2004): Anaerobic methane oxidation and the formation of dolomite. – *Earth and Planetary Science Letters* **229**, 141-154; Amsterdam
- Morse, J.W. & Arvidson, R.S. (2002): The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. – *Earth-Science Reviews* **58**, 51-84; Amsterdam
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., Lüttge, A. (2007): Calcium Carbonate Formation and Dissolution. – *Chemical Reviews* **107**, 342-381; Washington
- Nicholl, M.J., Rajaram, H., Glass, R.J., Detwiler, R. (1999): Saturated flow in a single fracture: Evaluation of the Reynolds equation in measured aperture fields. – *Water Resources Research* **35**, 3361-3373; Washington
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F., Parkhurst, D.L. (1990): Revised Chemical Equilibrium Data for Major Water-Mineral Reactions and Their Limitations. – *Chemical Modelling of Aqueous Systems II*, 398-413; Columbus
- Oelkers, E.H., Bénézech, P., Pokrovski, G.S. (2009): Thermodynamic Databases for Water-Rock Interaction. – *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **70**, 1-46; Chantilly
- Oelkers, E.H., Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., Bénézech, P. (2011): Do organic ligands affect calcite dissolution rates? – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**, 1799-1813; Amsterdam

Literaturverzeichnis

- Papadopoulos, P. & Rowell, D.L. (1988): The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. – *Journal of Soil Science* **39**, 23-36; Hoboken
- Papadopoulos, P. & Rowell, D.L. (1989): The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. – *Journal of Soil Science* **40**, 39-48; Hoboken
- Parkhurst, L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. – *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 S.; Denver
- Parsieglä, K.I. & Katz, J.L. (1999): Calcite growth inhibition by copper(II) I. – Effect of supersaturation. – *Journal of Crystal Growth* **200**, 213-226; Amsterdam
- Parsieglä, K.I. & Katz, J.L. (2000): Calcite growth inhibition by copper(II) II. – Effect of solution composition. – *Journal of Crystal Growth* **213**, 368-380; Amsterdam
- Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., Parlayıcı, S. (2009): Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder. – *Journal of Hazardous Materials* **167**, 1044-1049; Amsterdam
- Petrović, M., Kaštelan-Macan, M., Horvat, A.J.M. (1999): Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. – *Water, Air, and Soil Pollution* **111**, 41-56; Dordrecht
- Petters, S.W. (1991): Regional Geology of Africa. – *Lecture Notes in Earth Sciences* **40**, 722 S.; Berlin/Heidelberg
- Piqué, A. (2001): Geology of Northwest Africa. – *Beiträge zur regionalen Geologie der Erde* **29**, 310 S.; Berlin/Stuttgart
- Plummer, L.N. & Busenberg, E. (1982): The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1011-1040; Amsterdam
- Plummer, L.N. & Wigley, T.M.L. (1976): The dissolution of calcite in CO_2 -saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 191-202; Amsterdam
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. (1983): Development of reaction models for ground-water systems. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 665-686; Amsterdam
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L. (1978): The Kinetics of Calcite Dissolution in CO_2 -Water Systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 Atm CO_2 . – *American Journal of Science* **278**, 179-216; Yale
- Pokrovsky, O.S. & Schott, J. (2001): Kinetics and Mechanism of Dolomite Dissolution in Neutral to Alkaline Solutions Revisited. – *American Journal of Science* **301**, 597-626; Yale
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J. (2005): Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm $p\text{CO}_2$. – *Chemical Geology* **217**, 239-255; Amsterdam
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., Castillo, A. (2009): Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55

- atm $p\text{CO}_2$: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins. – *Chemical Geology* **265**, 20-32; Amsterdam
- Price, M., Low, R.G., McCann, C. (2000): Mechanisms of water storage and flow in the unsaturated zone of the Chalk aquifer. – *Journal of Hydrology* **233**, 54-71; Amsterdam
- Prohic, E. (1989): Pollution Assessment in Carbonate Terranes – A Review. – 61-82; in: LaMoreaux, P.E., Prohic, E., Zoetl, J., Tanner, J.M., Roche, B.N. (Eds.) (1989): *Hydrology of Limestone Terranes – Annotated Bibliography of Carbonate Rocks, Volume Four*. – *International Contributions to Hydrogeology* **10**, 267 S.; Hannover
- Razowska-Jaworek, L. (Ed.) (2014): Calcium and magnesium in groundwater: occurrence and significance for human health. – *IAH Selected Papers* **21**; Leiden/London/New York
- Reddy, M.M. (1977): Crystallization of Calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorus-containing anions I. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25°C. – *Journal of Crystal Growth* **41**, 287-295; Amsterdam
- Reddy, M.M. (1978): Kinetic inhibition of calcium carbonate formation by wastewater constituents. – 31-58; in: Rubin, A.J. (Ed.) (1978): *Chemistry of Wastewater Technology*. – 498 S.; Ann Arbor
- Reddy, M.M. & Nancollas, G.H. (1976): The crystallization of calcium carbonate IV. The effect of magnesium, strontium and sulfate ions. – *Journal of Crystal Growth* **35**, 33-38; Amsterdam
- Reeves, M.J. (1979): Recharge and pollution of the English Chalk: some possible mechanisms. – *Engineering Geology* **14**, 231-240; Amsterdam
- Richter, D. (1996): Ruhrgebiet und Bergisches Land – Zwischen Ruhr und Wupper. – *Sammlung geologischer Führer* **55**, 222 S.; Berlin/Stuttgart
- Rickard, D. & Sjöberg, E.L. (1983): Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. – *American Journal of Science* **283**, 815-830; Yale
- Rijks Geologische Dienst (1984): *Geologische kaart van ZUID-LIMBURG en omgeving – Pré-Kwartair*; Haarlem
- Rouff, A.A., Elzinga, E.J., Eeder R.J., Fisher, N.S. (2005): The influence of pH on the kinetics, reversibility and mechanisms of Pb(II) sorption at the calcite-water interface. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5173-5186; Amsterdam
- Rüde, T.R. (2010): Tracing hydraulic properties of fault zone and rocks. – unveröffentlichter Projektbericht, AV2I-PR492659-0190, 44 S.; Maastricht
- Ruiz-Agudo, E., Kowacz, M., Putnis, C.V., Putnis, A. (2010): The role of background electrolytes on the kinetics and mechanism of calcite dissolution. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 1256-1267; Amsterdam
- Saddiki, N., Benaabidate, L., Bahaj, T., El Wartiti, M. (2010): Assessment of Sebou watershed water quality downstream the cities of Fez and Meknes, Morocco. – 265-268 – in: Birkle, P. & Torres-Alvarado, I.S. (Eds.): *Water-Rock Interaction 13, Proceedings of the 13th International*

Literaturverzeichnis

- Conference on Water-Rock Interaction WRI-13, Guanajuato, Mexico, 16–20 August 2010, 983 S.; London
- Salameh, Y., Ahmad, M., Allen, S., Walker, G., Albadarin, A., Al-Lagtah, N. (2010): Kinetic and Thermodynamic Investigations on Arsenic Adsorption onto Dolomitic Sorbents. – Chemical Engineering Transactions **21**, 793-798; DOI: 10.3303/CET1021133
- Salem, M.R., Mangood, A.H., Hamdona, S.K. (1994): Dissolution of calcite crystals in the presence of some metal ions. – Journal of Materials Science **29**, 6463-6467; London
- Schipek, M. & Merkel, B.J. (2012): Liming of acid surface waters: Effect of water constituents and material impurities on calcite dissolution kinetics. – In: McCullough, C.D., Lund, M.A., Wyse, L (Eds.): International Mine Water Association Symposium, 275-283; Bunbury
- Schlüter, T. (2006): Geological Atlas of Africa. – 272 S.; Berlin/Heidelberg
- Schmidt, S., Geyer, T., Toll, M., Samhan, S., Zayed, O., Guttman, J., Sauter, M. (2012): Charakterisierung von Karbonatgrundwasserleitern durch zeitlich hochauflösende Messungen von Quellsignalen: Der Zusammenhang der Jericho-Quellen im Westjordanland. – SDGG, Heft **78** – Grundwasserschutz und Grundwassernutzung – FH-DGG-Tagung –Dresden 2012, 38; Hannover
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H. (2009): The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry. – Reviews in Mineralogy and Geochemistry **70**, 207-258; Chantilly
- Sdiri, A., Higashi, T., Chaabouni, R., Jamoussi, F. (2012a): Competitive Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Montmorillonitic and Calcareous Clays. – Water Air Soil Pollution **223**, 1191-1204; Berlin/Heidelberg
- Sdiri, A., Higashi, T., Jamoussi, F., Bouaziz, S. (2012b): Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. – Journal of Environmental Management **93**, 245-253; Amsterdam
- Sherman, L.A. & Barak, P. (2000): Solubility and Dissolution Kinetics of Dolomite in Ca-Mg-HCO₃/CO₂ Solutions at 25°C and 0.1 MPa Carbon Dioxide. – Soil Sci. Soc. Am. J. **64**, 1959-1968; Madison
- Sjöberg, E.L. (1978): Kinetics and Mechanism of Calcite Dissolution in Aqueous Solutions at Low Temperatures. – Dissertation, University of Stockholm, 102 S.; Stockholm
- Sjöberg, E.L. & Rickard, D. (1983): The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. – Geochimica et Cosmochimica Acta **47**, 2281-2285; Amsterdam
- Sjöberg, E.L. & Rickard, D.T. (1984): Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. – Geochimica et Cosmochimica Acta **48**, 485-493; Amsterdam
- Sjöberg, E.L. & Rickard, D.T. (1985): The Effect of Added Dissolved Calcium on Calcite Dissolution Kinetics in Aqueous Solutions at 25°C. – Chemical Geology **49**, 405-413; Amsterdam

- Soetermanns, T. (2013): Der Einfluss von Metallionen auf die Löslichkeit verschiedener Karbonatgesteine im pH-Bereich 5 – 12. – unveröffentlichte Bachelorarbeit, RWTH Aachen, 64 S.; Aachen
- Stipp, S.L. & Hochella Jr., M.F. (1991): Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1723-1736; Amsterdam
- Stipp, S.L. & Hochella Jr., M.F., Parks, G.A., Leckie, J.O. (1992): Cd^{2+} uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1941-1954; Amsterdam
- Strnad, L., Ettler, V., Mihaljevic, M., Hladil, J., Chrastny, V. (2009): Determination of Trace Elements in Calcite Using Solution and Laser Ablation ICP-MS: Calibration to NIST SRM Glass and USGS MACS Carbonate, and Application to Real Landfill Calcite. – *Geostandards and Geoanalytical Research* **33**, 347-355; Hoboken
- Sturchio, N.C., Chiarello, R.P., Cheng, L., Lyman, P.F., Bedzyk, M.J., Qian, Y., You, H., Yee, D., Geissbühler, P., Sorensen, L.B., Liang, Y., Baer, D.R. (1997): Lead adsorption at the calcite-water interface: Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 251-263; Amsterdam
- Suess, E. (1970): Interaction of organic compounds with calcium carbonate – I. Association phenomena and geochemical implications. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 157-168; Amsterdam
- Sugimura, Y. & Suzuki, Y. (1988): A High-Temperature Catalytic Oxidation Method for the Determination of Non-Volatile Dissolved Organic Carbon in Seawater by Direct Injection of a Liquid Sample. – *Marine Chemistry* **24**, 105-131; Amsterdam
- Svensson, U. & Dreybrodt, W. (1992): Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO_2 -water systems approaching calcite equilibrium. – *Chemical Geology* **100**, 129-145; Amsterdam
- Takasaki, S., Parsieglä, K.I., Katz, J.L. (1994): Calcite growth and the inhibiting effect of iron(III). – *Journal of Crystal Growth* **143**, 261-268; Amsterdam
- Taut, T., Kleeberg, R., Bergmann, J. (1998): The new Seifert Rietveld Program BGMN and its Application to Quantitative Phase Analysis. – *Materials Structure* **5**, 57-66; Prag
- Terjesen, S.G., Erga, O., Thorsen, G., VE, A. (1961): Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids - The inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide. – *Chemical Engineering Science* **14**, 277-288; Amsterdam
- Thomas, M.M., Clouse, J.A., Longo, J.M. (1993): Adsorption of organic compounds on carbonate minerals 3. – Influence on dissolution rates. – *Chemical Geology* **109**, 227-237; Amsterdam

Literaturverzeichnis

- Tribble, J.S., Arvidson, R.S., Lane III, M., Mackenzie, F.T. (1995): Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: applications to petrologic problems. – *Sedimentary Geology* **95**, 11-37; Amsterdam
- Turc, L. (1954): Le bilan d'eau des sols. Relation entre la précipitation, l'évaporation et l'écoulement. – *Ann. Agron.* **5**, 491-596; Paris
- Urosevic, M., Rodriguez-Navarro, C., Putnis, C.V., Cardell, C., Putnis, A., Ruiz-Agudo, E. (2012): In situ nanoscale observations of the dissolution of {1 0 1 4} dolomite cleavage surfaces. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **80**, 1-13; Amsterdam
- Van Aaken, L. (2013): Einfluss von landwirtschaftlich und städtisch überprägten Grundwässern auf das Lösungsverhalten der Maastricht Kreide. – unveröffentlichte Masterarbeit, RWTH Aachen, 124 S.; Aachen
- Van Rooijen, P. (1993): The Netherlands. – 170-185; in: Downing, R.A., Price, M., Jones, G.P. (Eds.) (1993a): *The Hydrogeology of the Chalk of North-West Europe*. – 300 S., Oxford
- Veltman, S. & Usher, B.H. (2008): The development of a methodology for groundwater management in dolomitic terrains of South Africa. – 165-182; in: Carrillo, J.J. & Ortega, M.A. (Eds.) (2008): *Groundwater Flow Understanding*. - IAH Selected Papers **12**, 186 S.; Leiden/London/New York
- Vesper, D.J., Loop, C.M., White, W.B. (2000): Contaminant transport in karst aquifers. – *Theoretical and Applied Karstology* **13**, 63-73; Bukarest
- Vinson, M.D., Arvidson, R.S., Luttge, A. (2007): Kinetic inhibition of calcite (1 0 4) dissolution by aqueous manganese(II). – *Journal of Crystal Growth* **307**, 116-125; Amsterdam
- Visser, N. (2009): Travertinführende Quellen in Süd-Limburg – geogene und anthropogene Einflüsse. – unveröffentlichte Diplomarbeit, RWTH Aachen, 89 S.; Aachen
- Vogler, H. (1977): *Nutzbare Festgesteine in Nordrhein-Westfalen*. – 65 S.; Krefeld
- Wacey, D., Wright, D.T., Boyce, A.J. (2007): A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong Region, South Australia. – *Chemical Geology* **244**, 155-174; Amsterdam
- Wagner, B., Walter, T., Himmelsbach, T., Clos, P., Beer, A., Budziak, D., Dreher, T., Fritsche, H.G., Hübschmann, M., Marczynek, S., Peters, A., Poeser, H., Schuster, H., Steinle, A., Wagner, F., Wirsing, G. (2011): Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Deutschlands als Web Map Service. – *Grundwasser* **16**, 155-162; Berlin/Heidelberg
- Walker, G.M., Connor, G., Allen, S.J. (2004): Copper (II) removal onto dolomitic sorbents. – *Chemical Engineering Research and Design* **82**, 961-966; Amsterdam
- Walker, G.M., Hanna, J.A., Allen, S.J. (2005): Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. – *Water Research* **39**, 2422-2428; Amsterdam
- Walker, G.M., Hansen, L., Hanna, J.A., Allen, S.J. (2003): Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. – *Water Research* **37**, 2081-2089; Amsterdam
- Walter, R. (1995): *Geologie von Mitteleuropa*. – 566 S.; Stuttgart

- Wardlaw, N.C., McKellar, M., Li, Y. (1988): Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation. – *Carbonates and Evaporites* **3**, 1-15; Berlin/Heidelberg
- Warren, J. (2000): Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. – *Earth-Science Reviews* **52**, 1-81; Amsterdam
- Warthmann, R., Vasconcelos, C., Sass, H., McKenzie, J.A. (2005): *Desulfovibro brasiliensis* sp. nov., a moderate halophilic sulphate-reducing bacterium from Lagoa Vermelha (Brazil) mediating dolomite formation. – *Extremophiles* **9**, 255-261; Berlin/Heidelberg
- WHO (2006): Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. – 3rd ed. – Electronic version for the Web.; 595 S.
- Wisotzky, F. (2011): Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrochemische Modellierung. – 449 S.; Berlin/Heidelberg
- Wolf, M., Bretkopf, O., Puk, R. (1989): Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10° and 60°C and at CO₂ partial pressures of about 1 kPa. – *Chemical Geology* **76**, 291-301; Amsterdam
- Xu, N., Hochella Jr., M.F., Brown Jr., G.E., Parks, G.A. (1996): Co (II) sorption at the calcite-water interface: I. X-ray photoelectron spectroscopic study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2801-2815; Amsterdam
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T. (1991): Sorption of divalent metals on calcite. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1549-1562; Amsterdam
- Zachara, J.M., Kittrick, J.A., Dake, L.S., Harsh, J.B. (1989): Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 9-19; Amsterdam
- Zhang, S., Howard, K., Otto, C., Ritchie, V., Sililo, O.T.N., Appleyard, S. (2004): Sources, types, characteristics and investigation of urban groundwater pollutants. – 53-108; in: Lerner, D.N. (Ed.) (2004): Urban Groundwater Pollution. – International Contributions to Hydrogeology **24**, 277 S.; Lisse/Abingdon/Exton/Tokyo
- Zhu, X.Y., Xu, S.H., Zhu, J.J., Zhou, N.Q., Wu, C.Y. (1997): Study on the Contamination of Fracture-Karst Water in Boshan District, China. – *Ground Water* **35**, 538-545; Hoboken
- Zorn, T., Küchler, R., Noack, K., Dittmar, T., Worch, E. (2009): Zur Gipsauflösung in Batch- und Säulenversuchen. – *Grundwasser* **14**, 287-295; Berlin/Heidelberg
- Zuddas, P. & Mucci, A. (1994): Kinetics of calcite precipitation from seawater: I. A classical chemical kinetics description for strong electrolyte solutions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4353-4362; Amsterdam
- Zuddas, P., Pachana, K., Faivre, D. (2003): The influence of dissolved humic acids on the kinetics of calcite precipitation from seawater solutions. – *Chemical Geology* **201**, 91-101; Amsterdam

8 Anhang

Anhang 8.1: Beispiel eines PHREEQC Eingabeprotokolls der inversen Modellierung (Rührversuch mit Dolomit und 10 mg L⁻¹ Cadmium).

Input file: C:\Users\miessner\AppData\Local\Temp\phrq0000.tmp

Output file: D:\Miessner\Diss\PHREEQC\Rührversuche\Rührversuch - Dolomit - Cadmium 10.out

Database file: C:\Program Files (x86)\Phreeqc\Databases\wateq4f.dat

Reading data base.

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END
```

Reading input data for simulation 1.

```
title Rührversuch - Dolomit - Cadmium 10
gas_phase 1
N2(g) 0.7845
O2(g) 0.21
CO2(g) 0.0055
solution 470 Start
units mmol/l
ph 9.21
C(4) 0.01
Ca 0.01
Mg 0.01
Cd 10 mg/l
solution 471 Probe 1
units mmol/l
ph 7.5
C(4) 2.85
Ca 0.63
Mg 3.58
Cd 220.7 ug/l
solution 472 Probe 2
units mmol/l
ph 7.49
C(4) 3.03
Ca 0.78
```

Anhang

Mg 3.21
Cd 134.7 ug/l
solution 473 Probe 3
units mmol/l
ph 7.58
C(4) 3.08
Ca 0.6
Mg 3.33
Cd 99.2 ug/l
solution 474 Probe 4
units mmol/l
ph 7.54
C(4) 2.87
Ca 0.7
Mg 3.39
Cd 70.5 ug/l
solution 475 Ende
units mmol/l
ph 7.57
C(4) 2.61 charge
Ca 0.44
Mg 2.13
Cd 7.2 ug/l
inverse_modeling 1
solutions 470 471
uncertainty 1
phases
Dolomite dis
Otavite
calcite prec
balances
H(0)
inverse_modeling 2
solutions 471 472
uncertainty 1
phases
Dolomite dis
Otavite
calcite prec
balances
H(0)
inverse_modeling 3
solutions 472 473
uncertainty 1
phases
Dolomite dis
Otavite
calcite prec
balances
H(0)
inverse_modeling 4
solutions 473 474

```
uncertainty 1
phases
  Dolomite dis
  Otavite
  calcite prec
balances
H(0)
inverse_modeling 5
solutions 474 475
uncertainty 1
phases
  Dolomite dis
  Otavite
  calcite prec
balances
H(0)
inverse_modeling 6
solutions 470 475
uncertainty 1
phases
  Dolomite
balances
H(0)
Cd
end
```

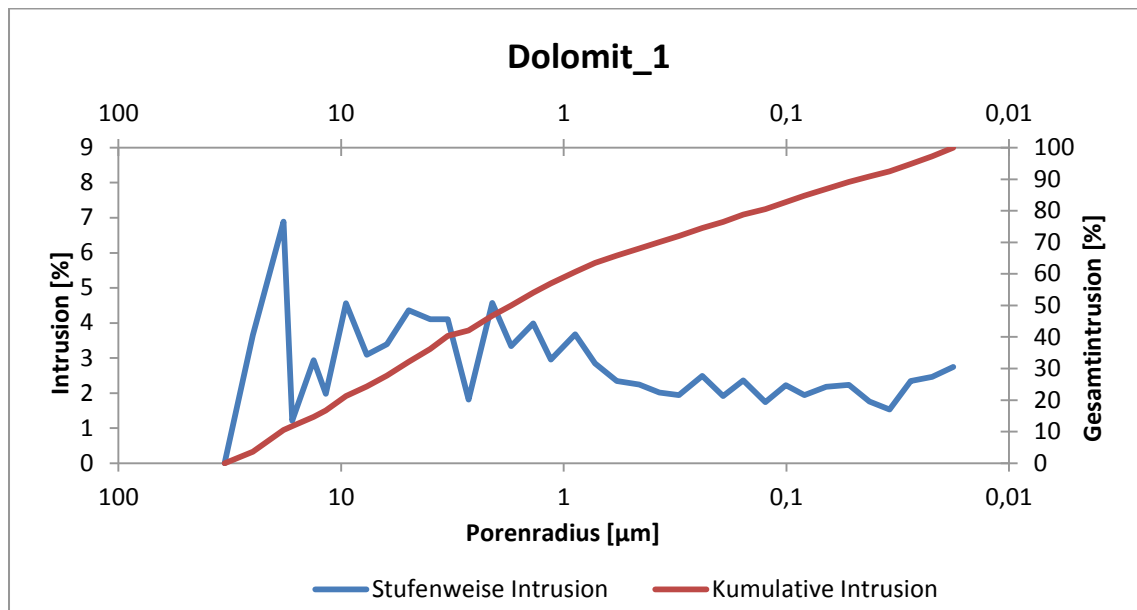
```
-----
TITLE
-----
```

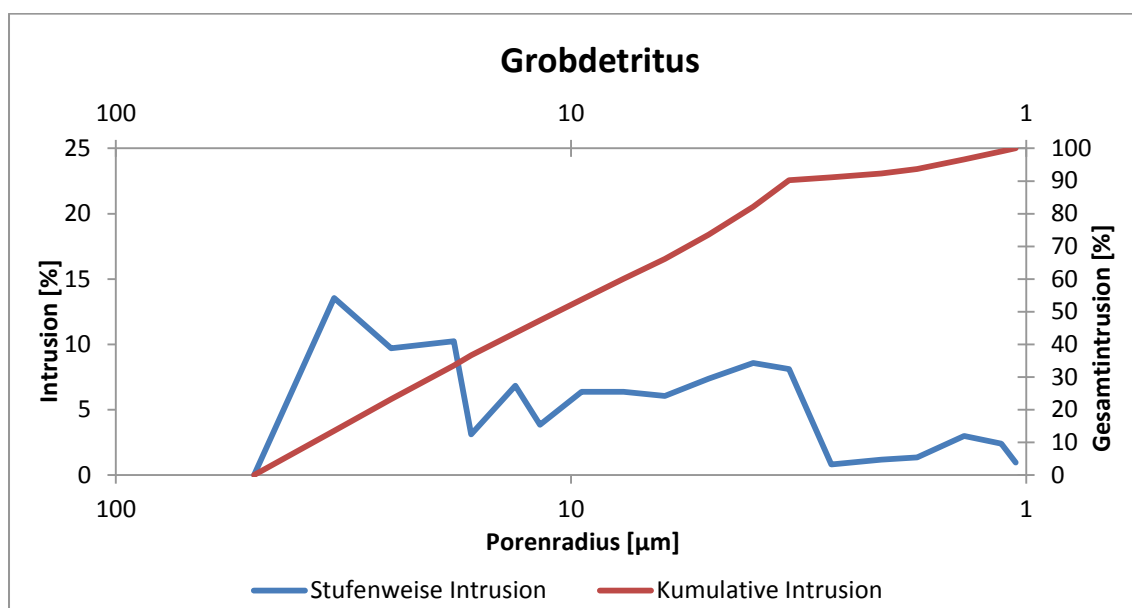
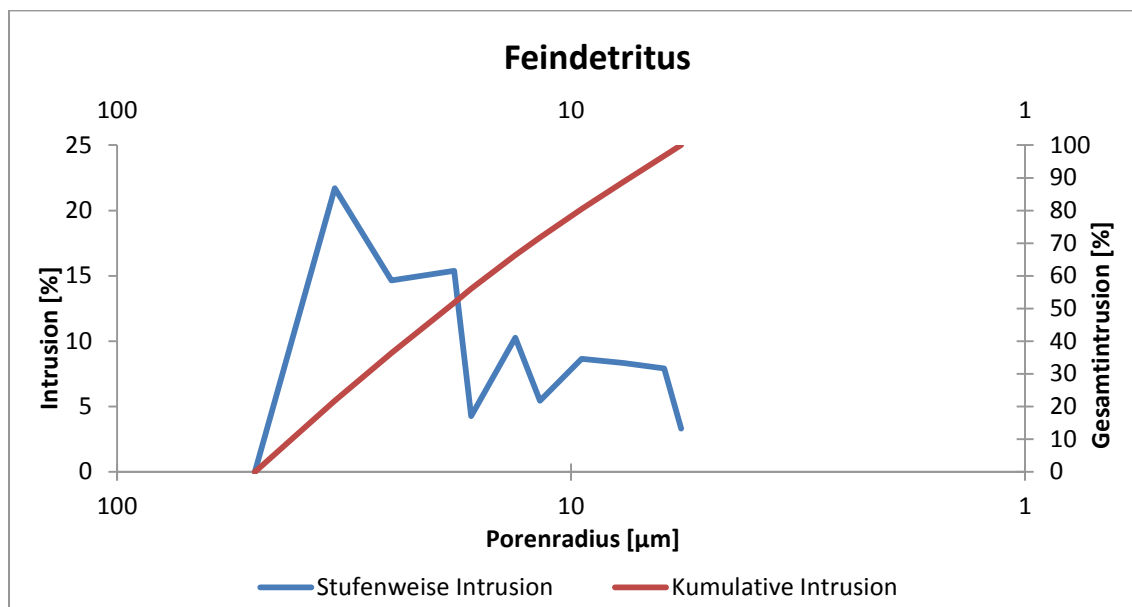
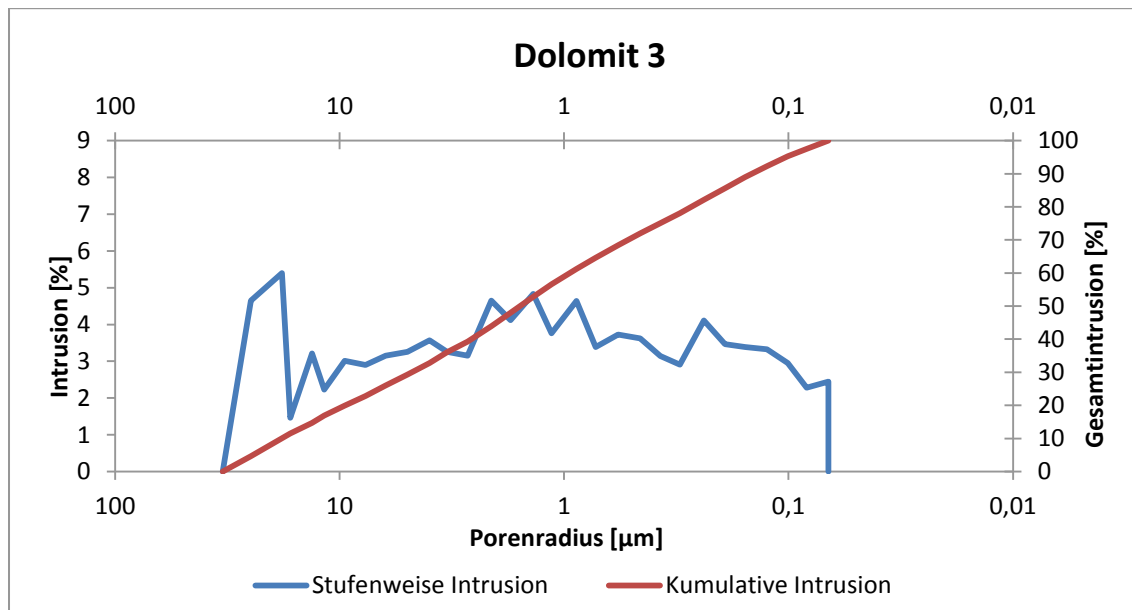
Anhang

Anhang 8.2: Ergebnisse aller durchgeführten Messungen der Hg-Porosimetrie

	Dolomit_1	Dolomit 3	Dolomit 4
Masse [g]	13,46	18,31	19,17
Maximale Druckstufe [MPa]	38,53	10,32	1,85
Korndichte [g/cm ³]	2,769	2,779	2,852
Porosität [%]	0,78	1,47	0,94
Median Porenradius [μm]	1,73	1,57	4,58
Mittlerer Porenradius [μm]	0,17	0,47	2,16

	Riffkörper	Feindetritus	Grobdetritus
Masse [g]	18,57	16,54	16,68
Maximale Druckstufe [MPa]	2,9	0,12	0,65
Korndichte [g/cm ³]	2,71	1,63	2,68
Porosität [%]	1,02	0,18	0,47
Median Porenradius [μm]	5,41	18,75	10,73
Mittlerer Porenradius [μm]	1,29	15,15	6,26





Anhang

Anhang 8.3: Messwerte der durchgeführten Schüttelversuche unter Zugabe verschiedener synthetisierter oder natürlicher Wasserproben

Bezeichnung	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		Mg ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Batch 1 – “Wasserfall“	5,8	6,7	565	1126	54,3	113,1	33,6	58,8	323,4	738,3
Batch 2 – “Wasserfall“	5,8	6,7	565	1146	54,3	122,3	33,6	56,3	323,4	713,9
Batch 3 – “Stadtwasser“	5,7	6,6	557	1156	49,3	128,3	29,9	60,3	274,6	683,4
Batch 4 – “Stadtwasser“	5,7	6,6	557	1159	49,3	138,2	29,9	56,5	274,6	671,2

Bezeichnung	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Batch 5 – Riff – “Dornap“	5,3	6,3	355	1228	36,4	194,6	149,5	890,8
Batch 6 – Riff – “Dornap“	5,3	6,2	355	1245	36,4	180,7	149,5	884,7
Batch 7 – Fein – “Dornap“	5,3	6,1	355	1250	36,4	185,6	149,5	884,7
Batch 8 – Fein – “Dornap“	5,3	6,1	355	1228	36,4	190,0	149,5	872,5
Batch 9 – Grob – “Dornap“	5,3	6,0	355	1238	36,4	182,4	149,5	884,7
Batch 10 – Grob – “Dornap“	5,3	6,0	355	1231	36,4	170,3	149,5	866,4
Batch 11 – Riff – “Buchenhofen“	5,7	6,4	806	1387	43,0	183,9	381,4	939,7
Batch 12 – Riff – “Buchenhofen“	5,7	6,3	806	1366	43,0	188,7	381,4	921,4
Batch 13 – Fein – “Buchenhofen“	5,7	6,3	806	1341	43,0	158,7	381,4	909,2
Batch 14 – Fein – “Buchenhofen“	5,7	6,3	806	1368	43,0	171,9	381,4	933,6
Batch 15 – Grob – “Buchenhofen“	5,7	6,2	806	1399	43,0	179,6	381,4	951,9
Batch 16 – Grob – “Buchenhofen“	5,7	6,3	806	1386	43,0	151,5	381,4	939,7

Bezeichnung	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L^{-1}]		HCO ₃ ⁻ [mg L^{-1}]		DOC [mg L^{-1}]	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Maastrichter Kreide										
nat. GW 1	5,9	6,4	927	1296	119,1	224,2	n. b.		0,0	0,0
nat. GW 2	5,9	6,4	926	1310	119,1	218,3	n. b.		0,0	0,0
nat. GW 3	5,9	6,4	926	1287	119,1	203,4	n. b.		0,0	0,0
nat. GW 4	5,9	6,4	926	1291	119,1	203,4	n. b.		0,0	0,0
Stadt 1	5,5	6,3	1049	1584	142,1	238,6	n. b.		0,0	0,0
Stadt 2	5,5	6,3	1049	1583	142,1	228,2	n. b.		0,0	0,0
Stadt 3	5,5	6,3	1049	1594	142,1	194,6	n. b.		0,0	0,6
Stadt 4	5,5	6,3	1049	1579	142,1	198,0	n. b.		0,0	0,0
Landwirt. 1	6,4	8,1	579	613	69,9	72,7	40,6	50,4	2,2	2,4
Landwirt. 2	6,3	8,1	580	613	69,9	71,5	40,6	52,4	2,2	2,3
Landwirt. 3 (+ DOC)	6,2	8,3	634	670	69,9	70,8	20,5	28,7	52,0	52,2
Landwirt. 4 (+ DOC)	6,2	8,4	634	670	69,9	72,1	20,5	28,0	52,0	52,4
Referenz 1	7,4	9,4	1	44	0,0	6,3	0,0	11,3	0,5	1,3
Referenz 2	7,8	9,3	1	43	0,0	5,9	0,0	11,9	0,5	1,5
Referenz 3	7,5	9,3	1	43	0,0	6,1	0,0	12,0	0,5	1,3
Referenz 4	7,3	9,4	1	52	0,0	5,8	0,0	12,0	0,5	1,2

Anhang

Anhang 8.4: Ergebnisse der Schüttelversuche mit Riffkalk unter der Zugabe diverser Metalle im Konzentrationsbereich $< 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ und mit Leitungswasser

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L^{-1}]		HCO ₃ ⁻ [mg L^{-1}]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Al – 0	8,3	9,4	0	41	1,1	4,1	0,0	21,4
Al – 50	6,9	9,0	5	43	n.b.	4,6	n.b.	18,3
Al – 100	5,8	9,0	13	48	n.b.	4,6	n.b.	21,4
Al – 250	4,5	8,7	41	55	n.b.	5,7	n.b.	24,4
Al – 500	3,6	8,3	87	76	n.b.	8,2	n.b.	27,5
Al – 750	3,4	8,1	133	100	n.b.	10,8	n.b.	36,6
Al – 1000	3,3	7,9	178	126	n.b.	13,2	n.b.	42,7

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L^{-1}]		HCO ₃ ⁻ [mg L^{-1}]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
B – 0	6,5	9,5	0	41	0,0	5,5	0,0	18,3
B – 50	5,8	9,6	0	43	n.b.	4,5	n.b.	18,3
B – 100	6,0	9,6	0	43	n.b.	4,0	n.b.	24,4
B – 250	6,0	9,6	0	43	n.b.	3,9	n.b.	24,4
B – 500	6,4	9,6	0	43	n.b.	4,1	n.b.	24,4
B – 750	6,3	9,6	0	43	n.b.	4,1	n.b.	24,4
B – 1000	5,3	9,5	0	45	n.b.	5,1	n.b.	36,6

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L^{-1}]		HCO ₃ ⁻ [mg L^{-1}]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Cd – 0	n.b.	9,4	0	41	1,0	3,6	0,0	18,3
Cd – 50	4,8	9,1	4	43	n.b.	4,7	n.b.	21,4
Cd – 100	4,5	9,1	12	45	n.b.	4,6	n.b.	21,4
Cd – 250	4,1	9,0	37	51	n.b.	5,4	n.b.	24,4
Cd – 500	3,8	8,7	80	66	n.b.	6,5	n.b.	24,4
Cd – 750	3,6	8,1	117	83	n.b.	8,0	n.b.	30,5
Cd – 1000	3,5	8,0	156	106	n.b.	10,3	n.b.	30,5

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L^{-1}]		HCO ₃ ⁻ [mg L^{-1}]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Co – 0	6,5	9,5	0	41	1,0	4,0	0,0	21,4
Co – 50	n.b.	9,1	49	43	n.b.	4,9	n.b.	18,3
Co – 100	n.b.	9,1	51	46	n.b.	4,9	n.b.	24,4
Co – 250	n.b.	9,0	53	52	n.b.	6,2	n.b.	24,4
Co – 500	n.b.	8,8	67	66	n.b.	7,8	n.b.	30,5
Co – 750	n.b.	8,2	81	83	n.b.	10,5	n.b.	30,5
Co – 1000	n.b.	n.b.	158	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Cr – 0	5,7	9,2	0	48	1,5	4,6	0,0	24,4
Cr – 50	4,8	9,0	4	51	n.b.	5,1	n.b.	18,3
Cr – 100	4,5	9,0	10	50	n.b.	5,0	n.b.	24,4
Cr – 250	4,0	8,8	32	61	n.b.	5,6	n.b.	24,4
Cr – 500	3,7	8,6	69	69	n.b.	6,8	n.b.	27,5
Cr – 750	3,6	8,3	115	89	n.b.	8,4	n.b.	27,5
Cr – 1000	3,5	8,1	159	110	n.b.	10,5	n.b.	39,7

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Cu – 0	n.b.	9,4	0	46	1,7	4,1	0,0	18,3
Cu – 50	n.b.	9,1	5	47	n.b.	5,0	n.b.	18,3
Cu – 100	6,8	9,0	12	48	n.b.	5,1	n.b.	24,4
Cu – 250	3,9	8,8	48	58	n.b.	6,0	n.b.	24,4
Cu – 500	3,7	8,3	88	71	n.b.	7,2	n.b.	24,4
Cu – 750	3,5	8,1	132	89	n.b.	9,0	n.b.	30,5
Cu – 1000	3,4	8,0	174	108	n.b.	10,8	n.b.	36,6

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Fe – 0	4,0	9,5	0	52	0,2	4,4	0,0	24,4
Fe – 50	4,1	9,3	5	54	n.b.	3,6	n.b.	24,4
Fe – 100	4,2	9,2	13	57	n.b.	3,6	n.b.	27,5
Fe – 250	4,1	9,0	36	66	n.b.	3,7	n.b.	27,5
Fe – 500	3,8	8,7	72	83	n.b.	5,1	n.b.	24,4
Fe – 750	3,8	8,6	114	101	n.b.	6,2	n.b.	36,6
Fe – 1000	3,5	8,2	170	122	n.b.	7,6	n.b.	36,6

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Mn – 0	n.b.	9,2	0	53	0,3	4,1	0,0	18,3
Mn – 50	4,8	9,0	5	56	n.b.	4,1	n.b.	27,5
Mn – 100	4,5	8,9	13	59	n.b.	3,6	n.b.	30,5
Mn – 250	4,1	8,7	39	67	n.b.	4,2	n.b.	24,4
Mn – 500	3,8	8,4	80	81	n.b.	5,0	n.b.	27,5
Mn – 750	3,6	8,2	118	98	n.b.	6,2	n.b.	30,5
Mn – 1000	3,6	8,1	162	118	n.b.	7,5	n.b.	39,7

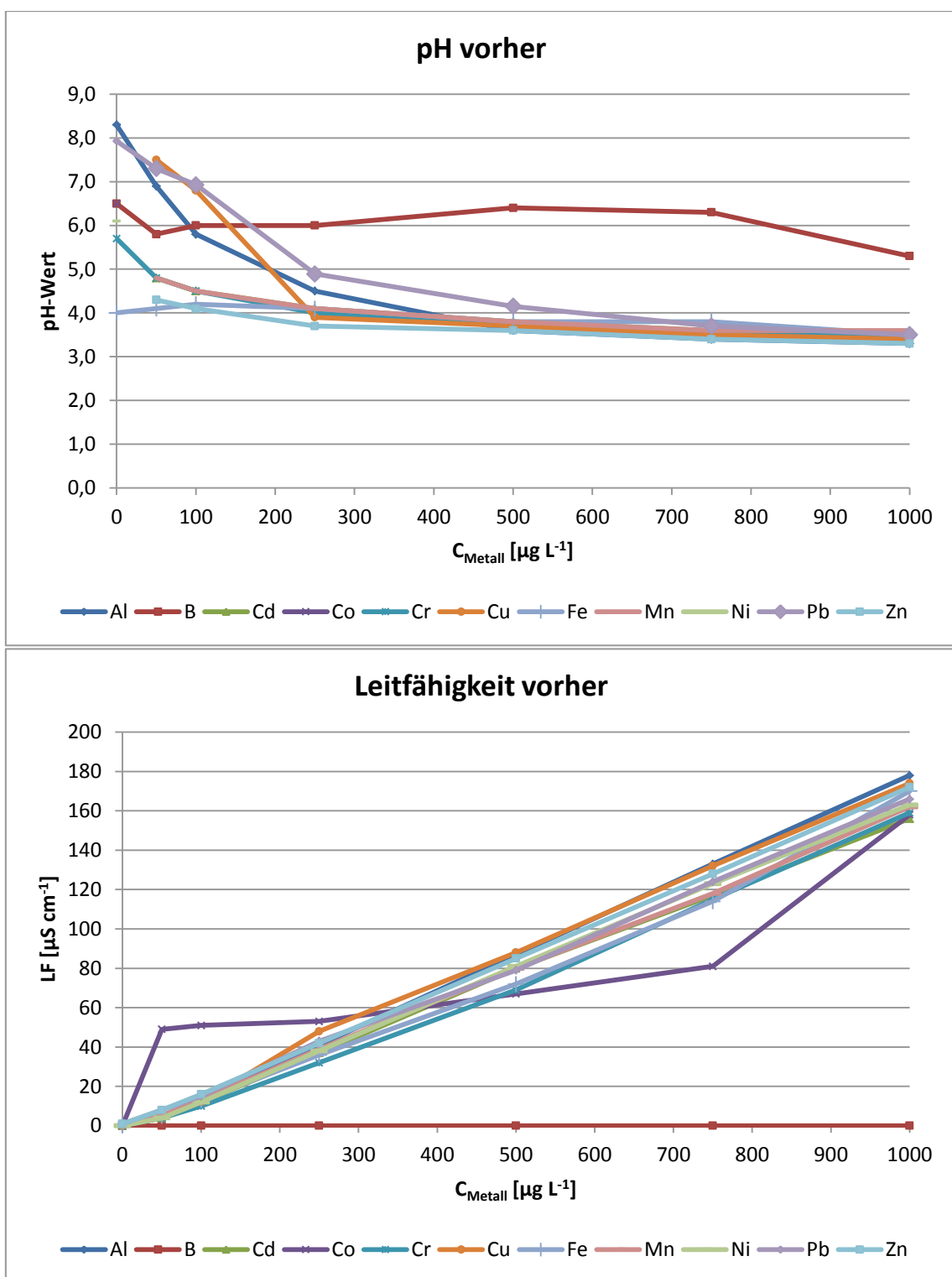
Anhang

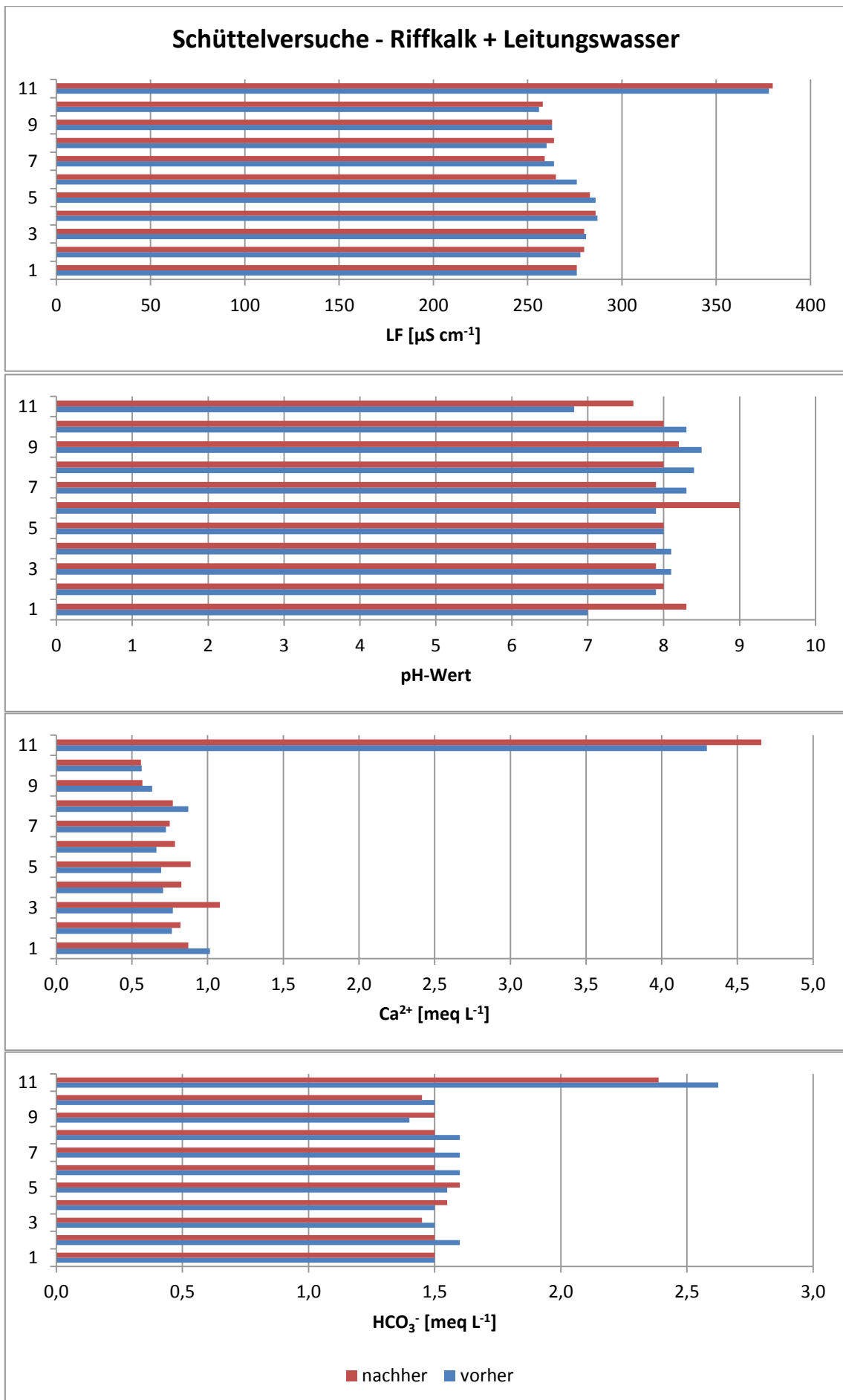
Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Ni – 0	6,1	9,5	0	42	1,9	4,8	0,0	18,3
Ni – 50	n.b.	9,0	4	44	n.b.	5,4	n.b.	21,4
Ni – 100	n.b.	8,9	12	44	n.b.	6,3	n.b.	18,3
Ni – 250	n.b.	8,8	38	52	n.b.	7,0	n.b.	24,4
Ni – 500	n.b.	8,5	81	67	n.b.	8,7	n.b.	24,4
Ni – 750	n.b.	8,2	123	84	n.b.	10,6	n.b.	30,5
Ni – 1000	n.b.	7,9	163	103	n.b.	12,7	n.b.	33,6

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Pb – 0	7,9	8,9	1	51	n.b.	17,3	n.b.	47,1
Pb – 50	7,3	8,8	8	52	n.b.	18,0	n.b.	60,0
Pb – 100	6,9	8,4	15	57	n.b.	18,9	n.b.	41,7
Pb – 250	4,9	9,2	43	66	n.b.	25,0	n.b.	58,3
Pb – 500	4,2	8,5	79	76	n.b.	25,9	n.b.	41,5
Pb – 750	3,7	8,2	124	94	n.b.	35,7	n.b.	52,5
Pb – 1000	3,5	7,7	166	110	n.b.	43,8	n.b.	40,3

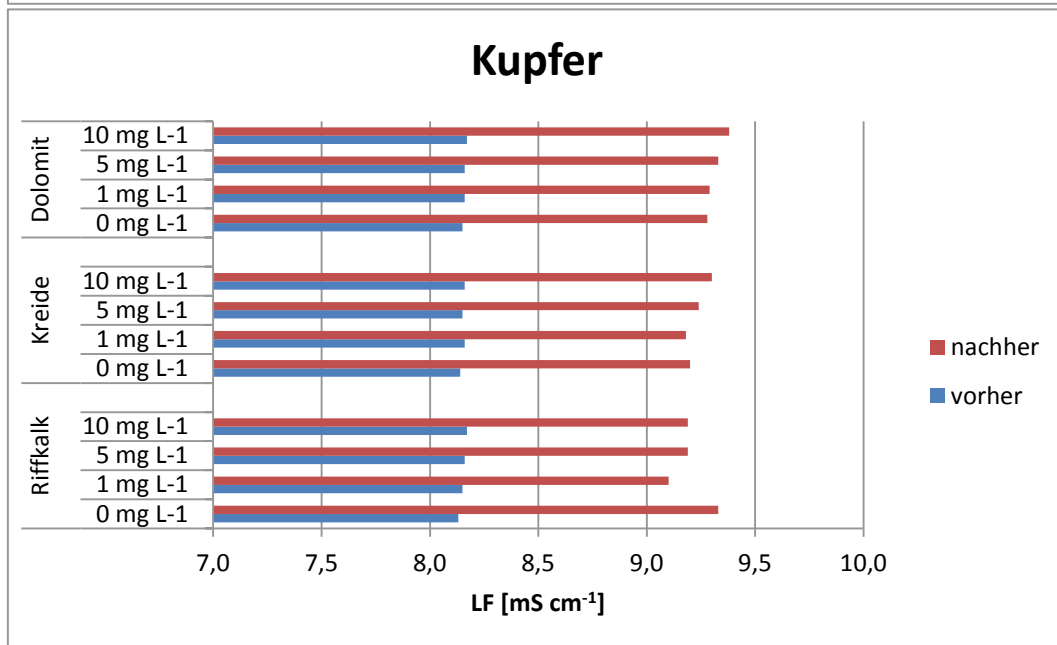
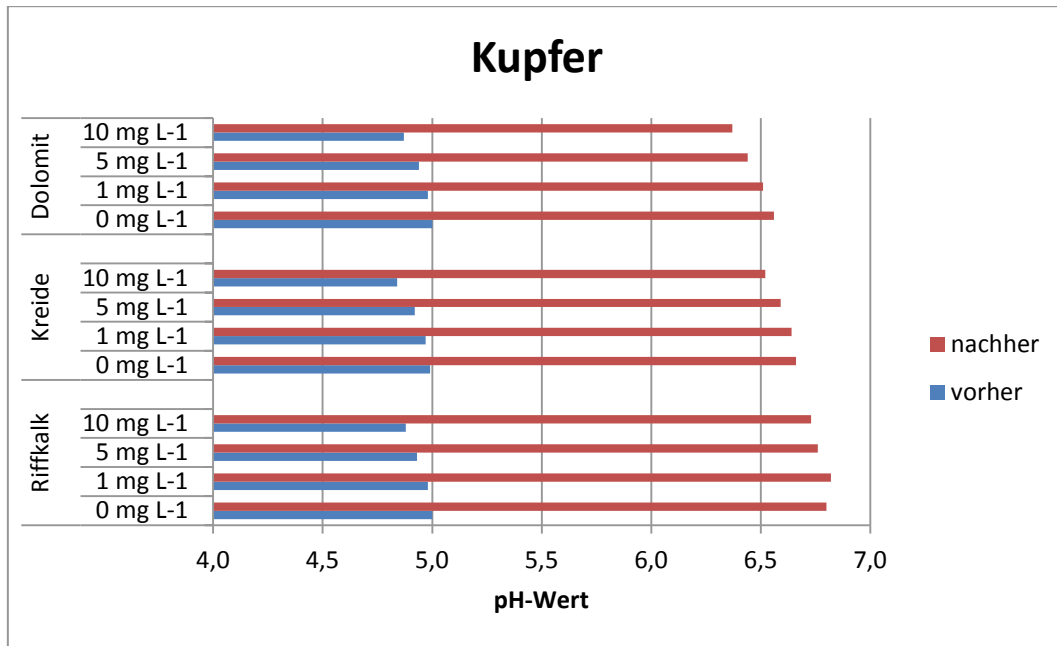
Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
[$\mu\text{g L}^{-1}$]	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Zn – 0	n.b.	9,3	1	43	1,8	4,2	0,0	18,3
Zn – 50	4,3	9,1	8	43	n.b.	4,2	n.b.	18,3
Zn – 100	4,1	9,1	16	45	n.b.	4,4	n.b.	21,4
Zn – 250	3,7	8,9	42	51	n.b.	5,1	n.b.	21,4
Zn – 500	3,6	8,6	85	66	n.b.	5,7	n.b.	24,4
Zn – 750	3,4	8,5	128	84	n.b.	7,2	n.b.	24,4
Zn – 1000	3,3	8,2	172	104	n.b.	8,5	n.b.	36,6

Zusatzstoff	pH-Wert		LF [$\mu\text{S cm}^{-1}$]		Ca ²⁺ [mg L ⁻¹]		HCO ₃ ⁻ [mg L ⁻¹]	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Leitungswasser	7,0	8,3	276	276	20,3	17,5	91,5	91,5
Leitungswasser	7,9	8,0	278	280	15,3	16,4	97,6	91,5
Leitungswasser	8,1	7,9	281	280	15,4	21,7	91,5	88,5
Leitungswasser	8,1	7,9	287	286	14,1	16,6	91,5	94,6
Leitungswasser	8,0	8,0	286	283	13,9	17,8	94,6	97,6
Leitungswasser	7,9	9,0	276	265	13,3	15,7	97,6	91,5
Leitungswasser	8,3	7,9	264	259	14,5	15,0	97,6	91,5
Leitungswasser	8,4	8,0	260	264	17,5	15,4	97,6	91,5
Leitungswasser	8,5	8,2	263	263	12,7	11,4	85,4	91,5
Leitungswasser	8,3	8,0	256	258	11,3	11,2	91,5	88,5
Leitungswasser	6,8	7,6	378	380	86,1	93,3	160,1	145,7

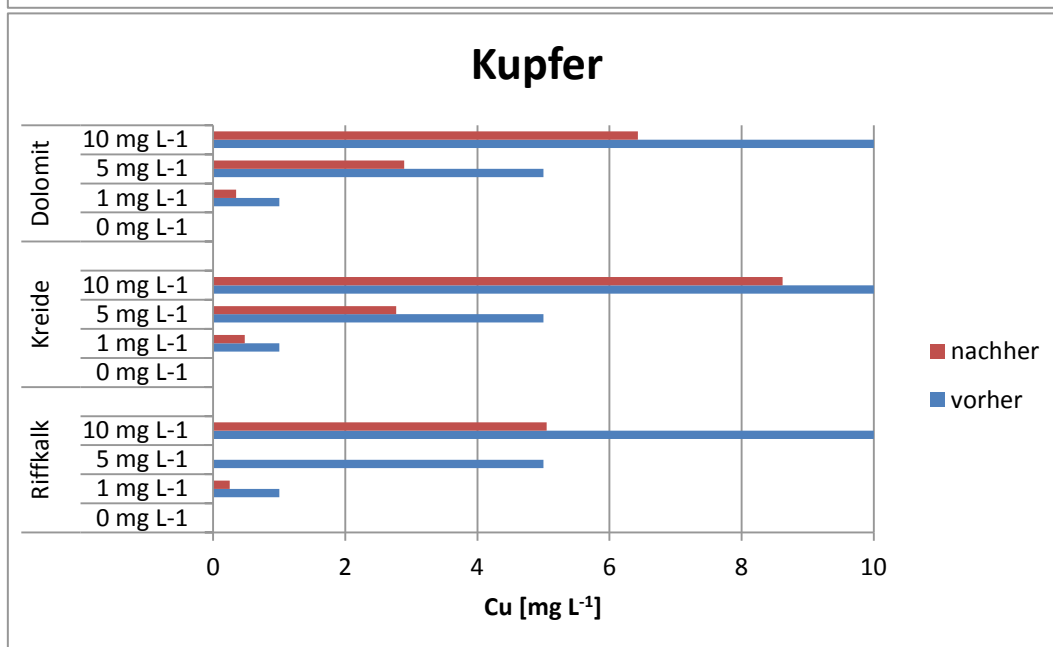
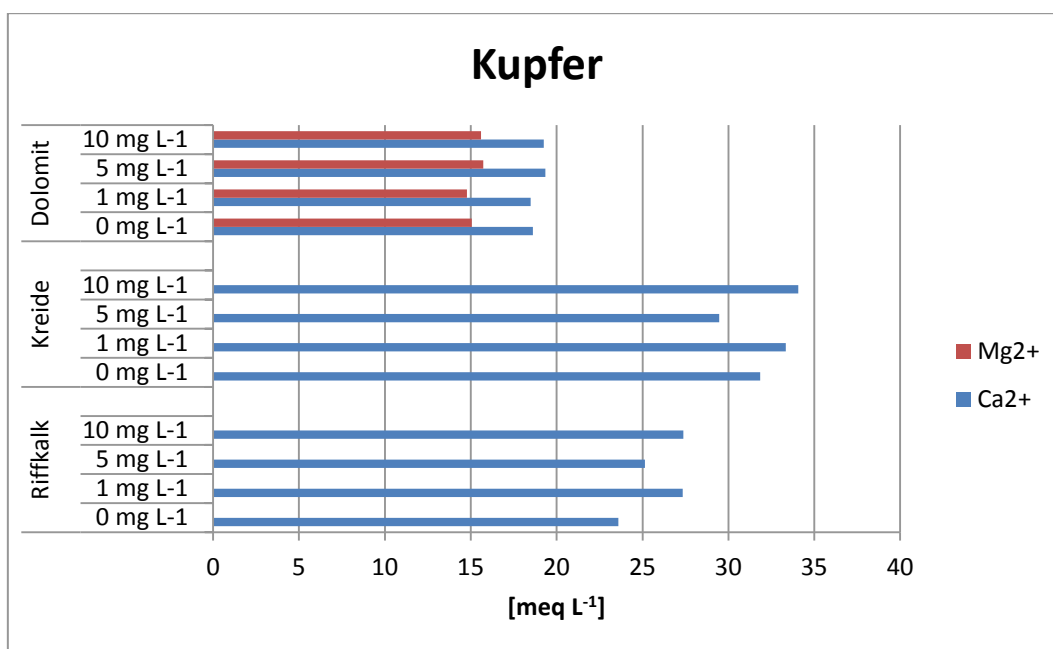




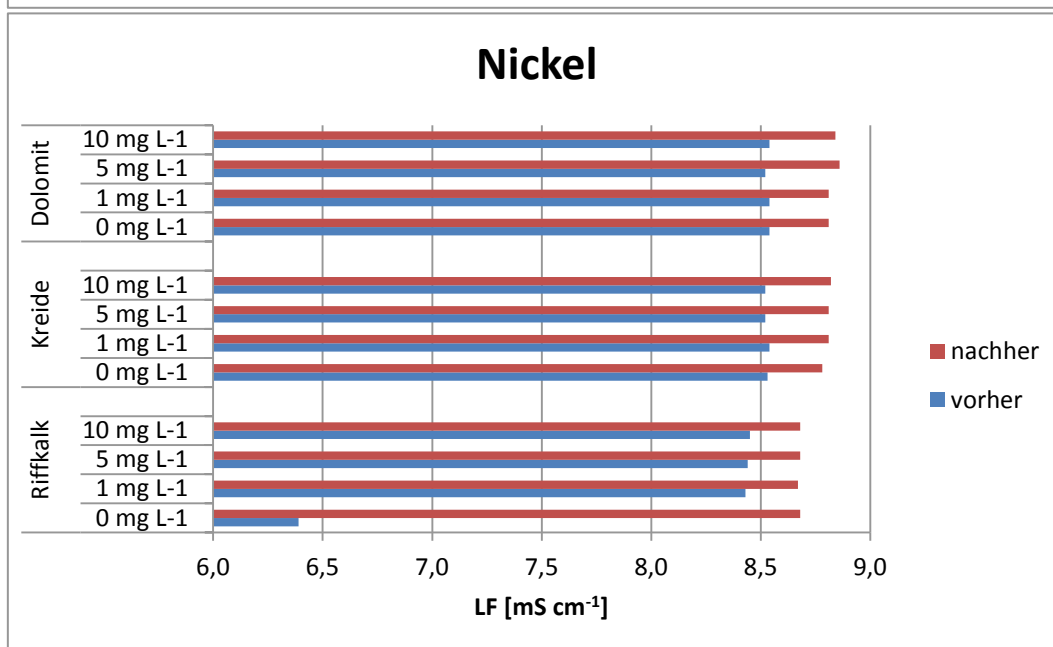
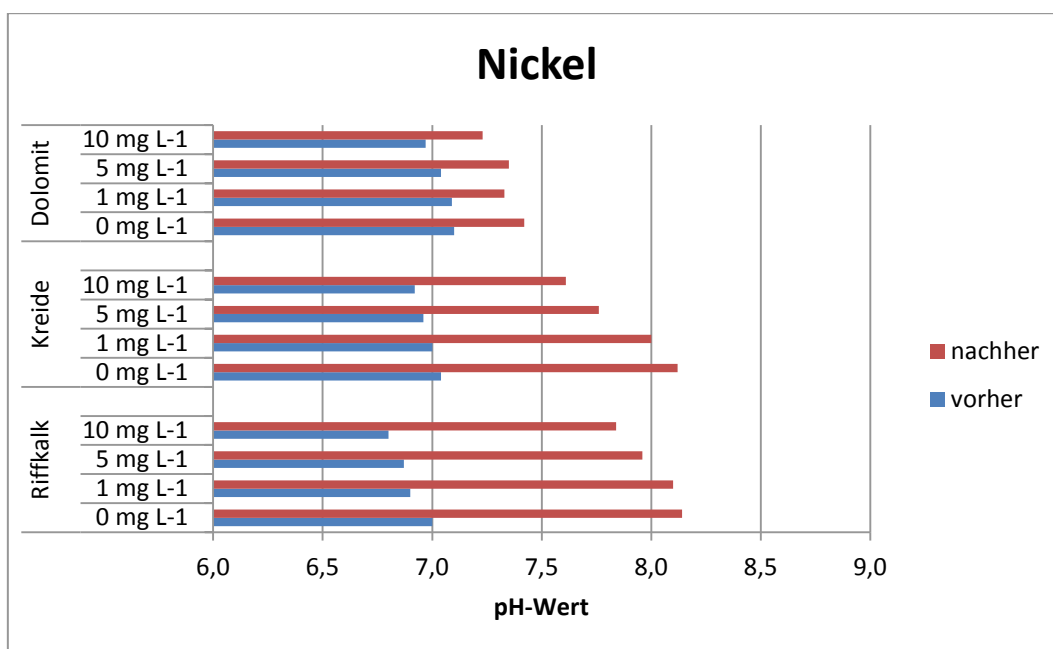
Anhang 8.5: Graphen und Messwerte der Schüttelversuche unter Zugabe hoher Metallkonzentrationen in verschiedene pH – Pufferlösungen



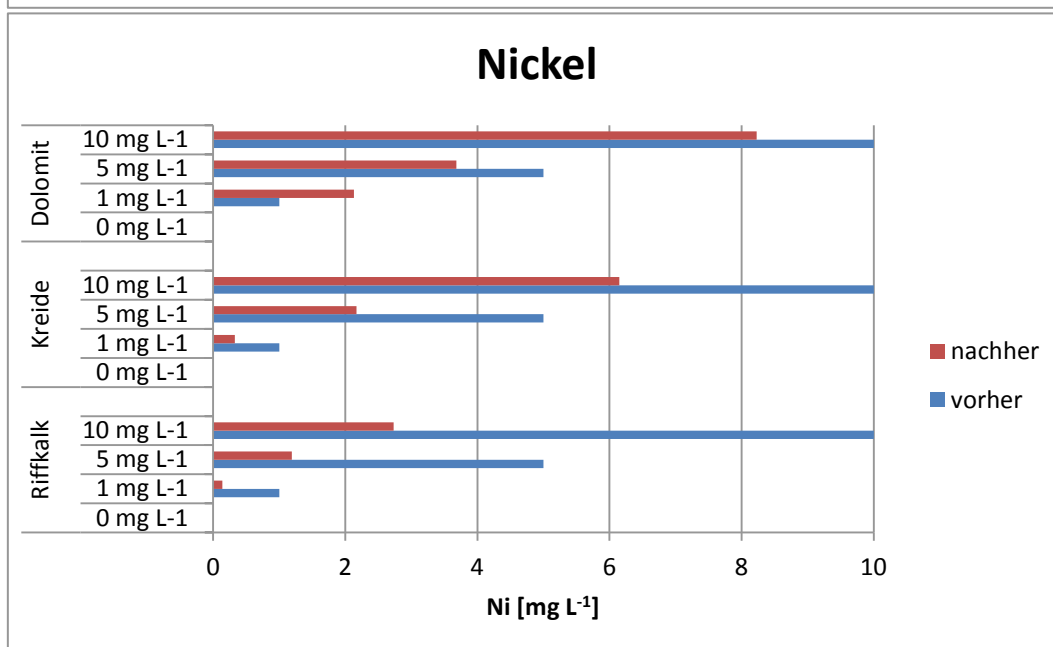
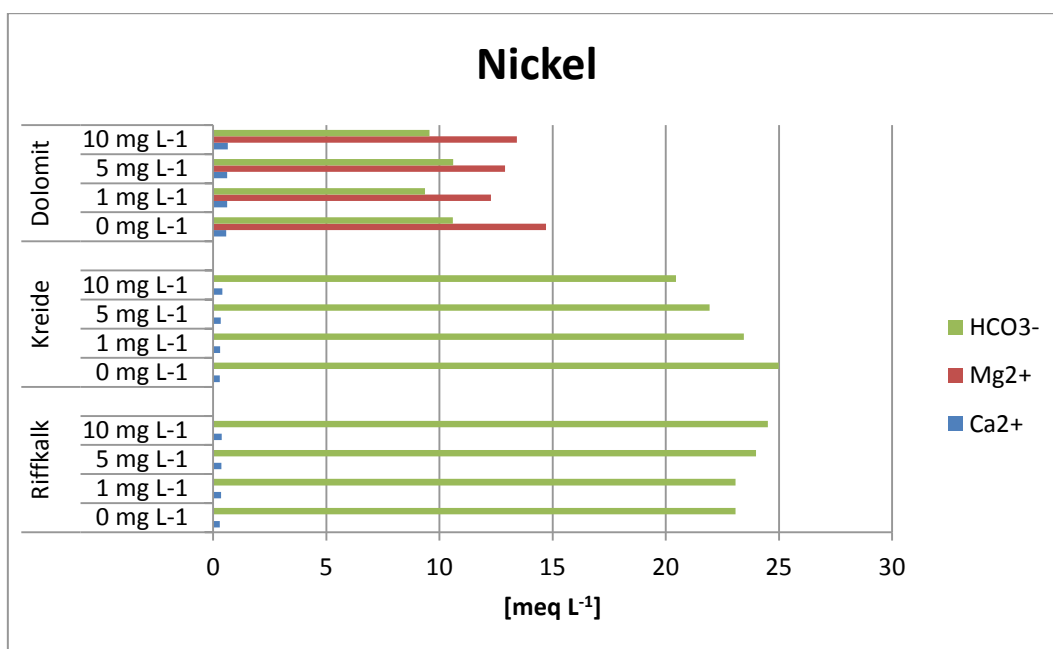
Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	5,00	6,80	8,13	9,33
	1	4,98	6,82	8,15	9,10
	5	4,93	6,76	8,16	9,19
	10	4,88	6,73	8,17	9,19
Kreide	0	4,99	6,66	8,14	9,20
	1	4,97	6,64	8,16	9,18
	5	4,92	6,59	8,15	9,24
	10	4,84	6,52	8,16	9,30
Dolomit	0	5,00	6,56	8,15	9,28
	1	4,98	6,51	8,16	9,29
	5	4,94	6,44	8,16	9,33
	10	4,87	6,37	8,17	9,38



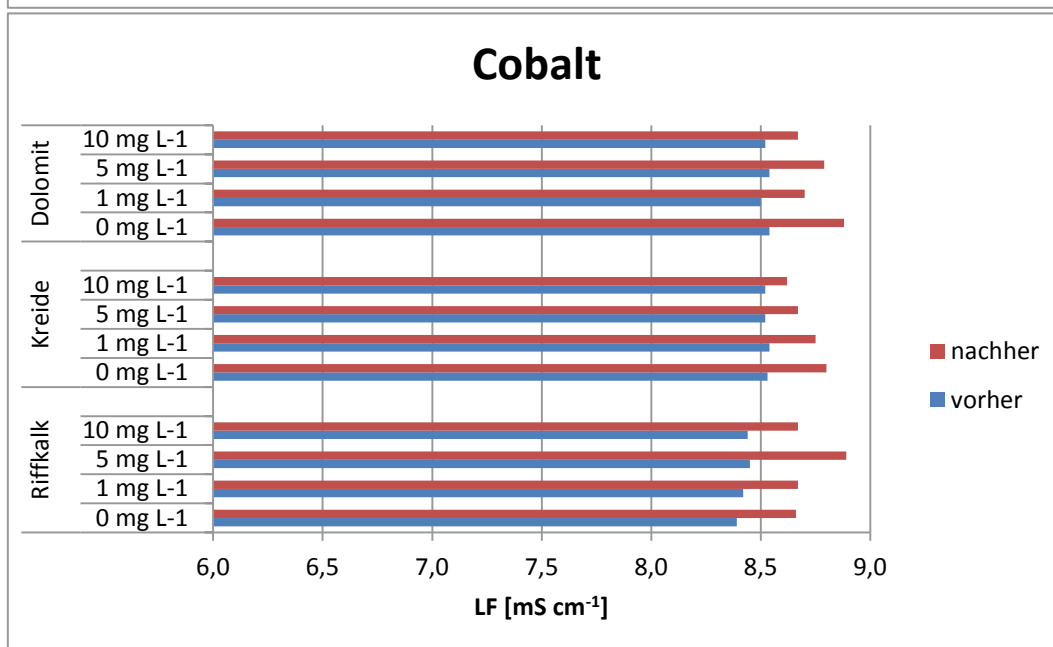
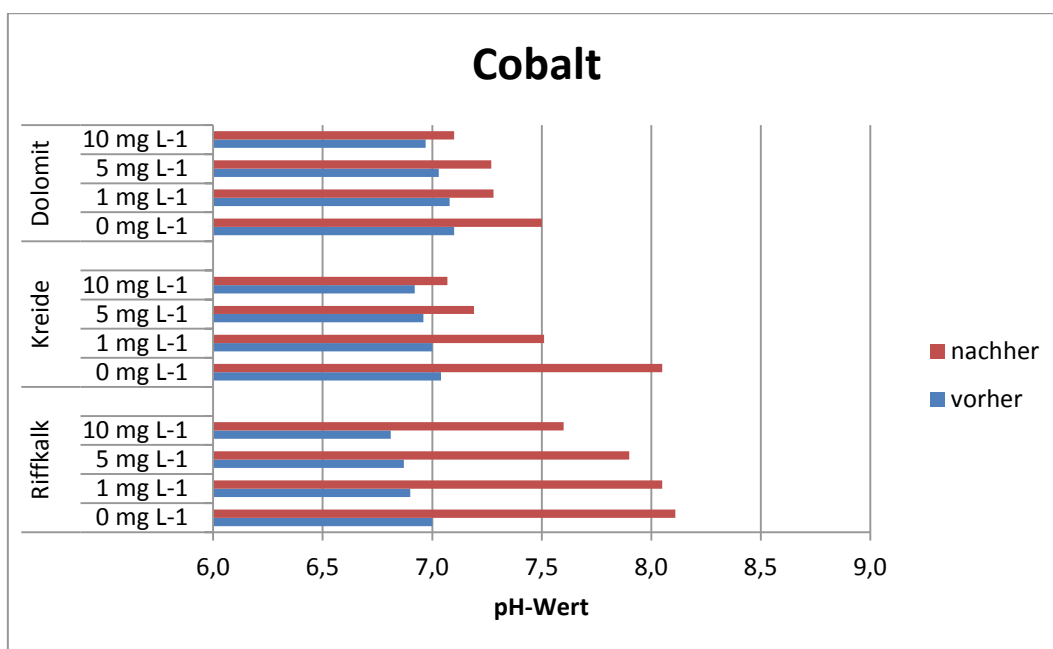
Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Cu
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	
Riffkalk	0	472,8	23,59					
	1	547,8	27,34					0,25
	5	503,8	25,14					<0,1
	10	548,7	27,38					5,05
Kreide	0	638,2	31,85					
	1	668,1	33,34					0,48
	5	590,5	29,47					2,77
	10	682,5	34,06					8,62
Dolomit	0	373,2	18,62	182,9	15,05			
	1	370,5	18,49	179,6	14,78			0,35
	5	387,6	19,34	191,0	15,72			2,89
	10	385,6	19,24	189,6	15,60			6,43



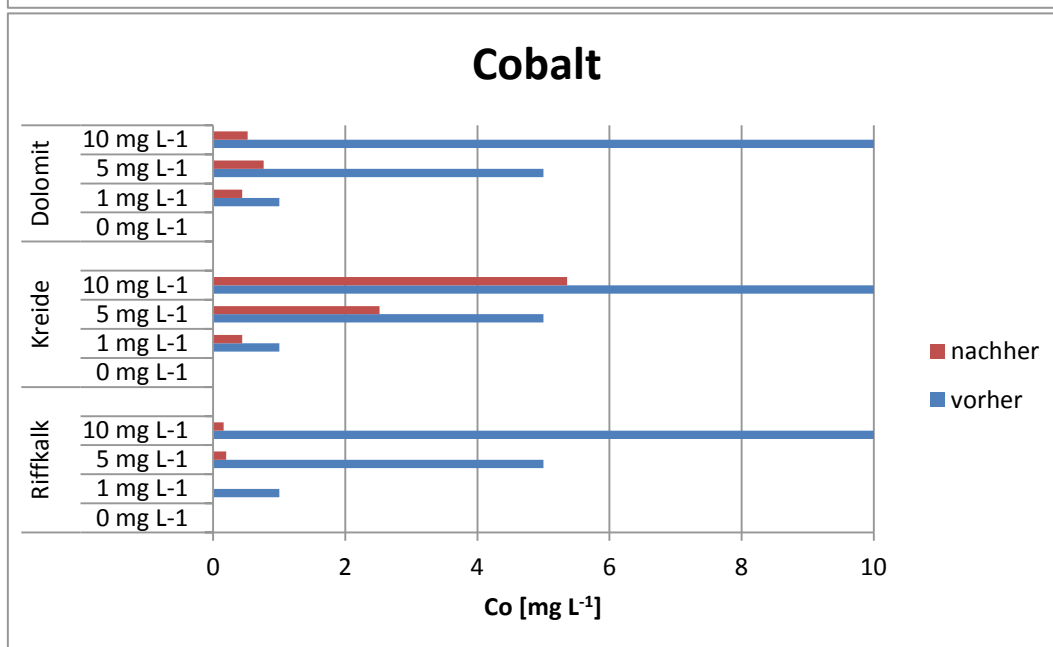
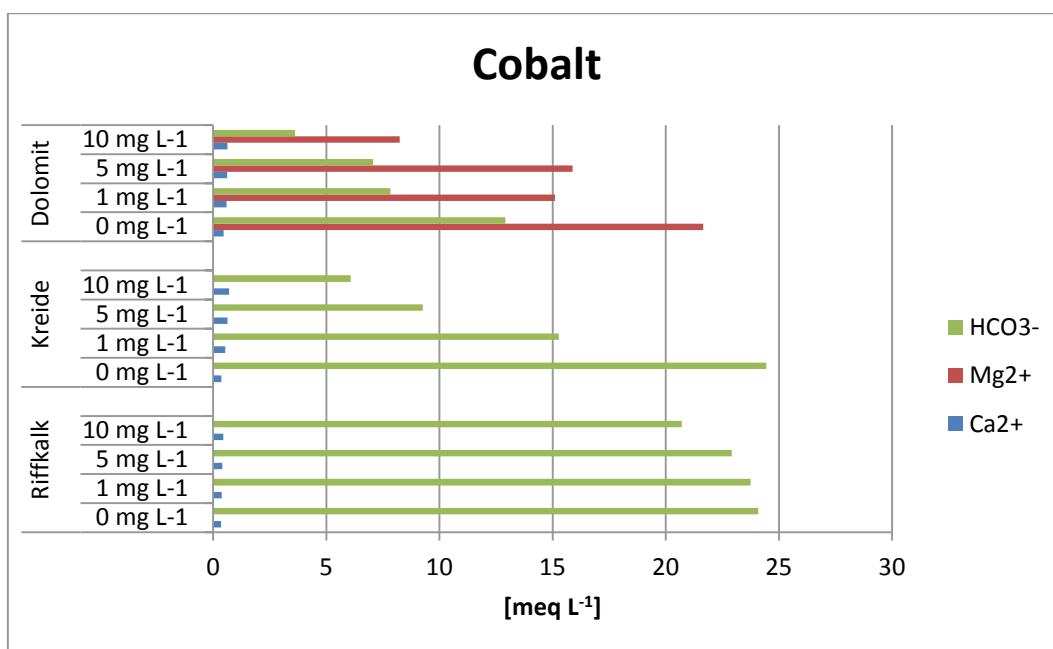
Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	7,00	8,14	6,39	8,68
	1	6,90	8,10	8,43	8,67
	5	6,87	7,96	8,44	8,68
	10	6,80	7,84	8,45	8,68
Kreide	0	7,04	8,12	8,53	8,78
	1	7,00	8,00	8,54	8,81
	5	6,96	7,76	8,52	8,81
	10	6,92	7,61	8,52	8,82
Dolomit	0	7,10	7,42	8,54	8,81
	1	7,09	7,33	8,54	8,81
	5	7,04	7,35	8,52	8,86
	10	6,97	7,23	8,54	8,84



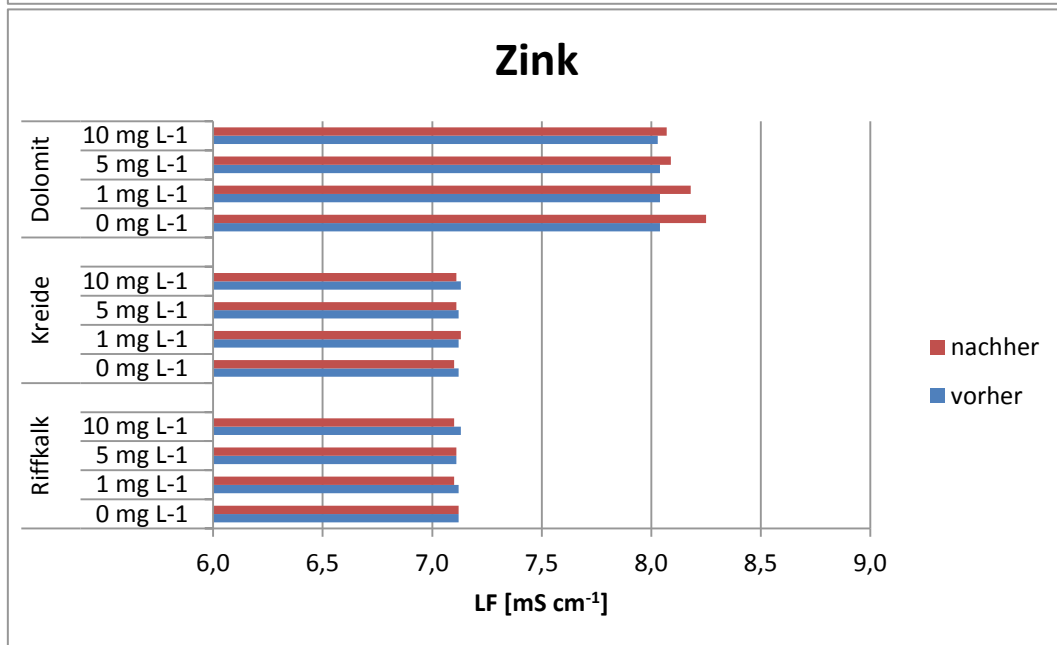
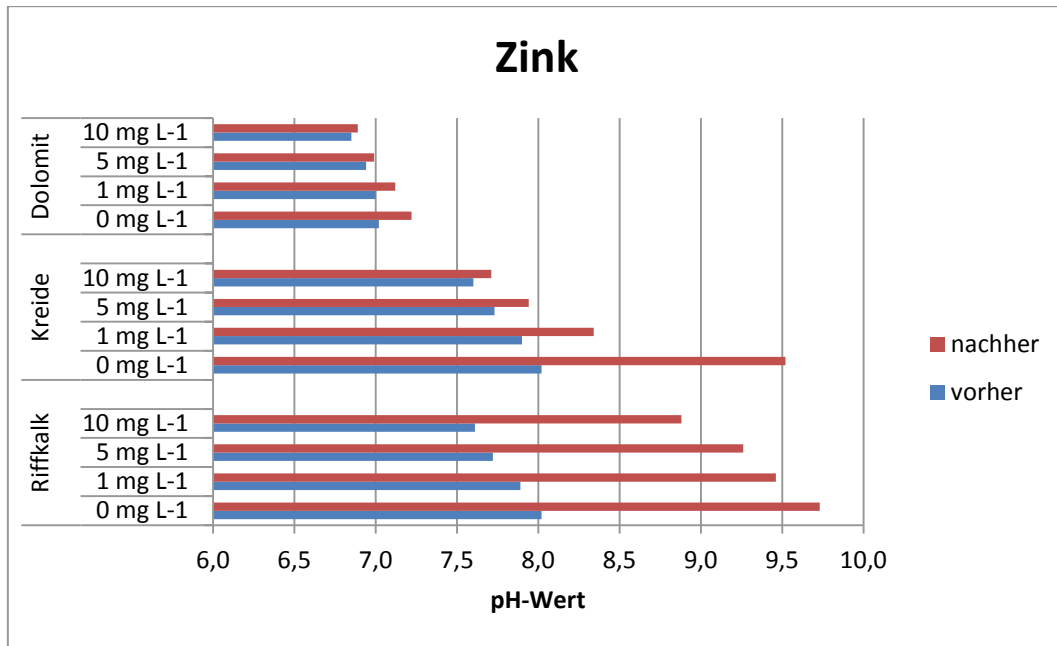
Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Ni
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Riffkalk	0	5,9	0,29			1408,3	23,08	
	1	7,0	0,35			1407,9	23,07	0,14
	5	7,3	0,36			1463,7	23,99	1,19
	10	7,6	0,38			1495,1	24,50	2,73
Kreide	0	6,0	0,30			1524,5	24,99	
	1	6,2	0,31			1430,7	23,45	0,33
	5	6,8	0,34			1338,1	21,93	2,17
	10	8,1	0,40			1247,7	20,45	6,15
Dolomit	0	11,5	0,57	178,7	14,70	645,8	10,58	
	1	12,5	0,62	149,2	12,28	571,3	9,36	2,13
	5	12,4	0,62	156,7	12,89	647,2	10,61	3,68
	10	13,0	0,65	163,1	13,42	583,3	9,56	8,23



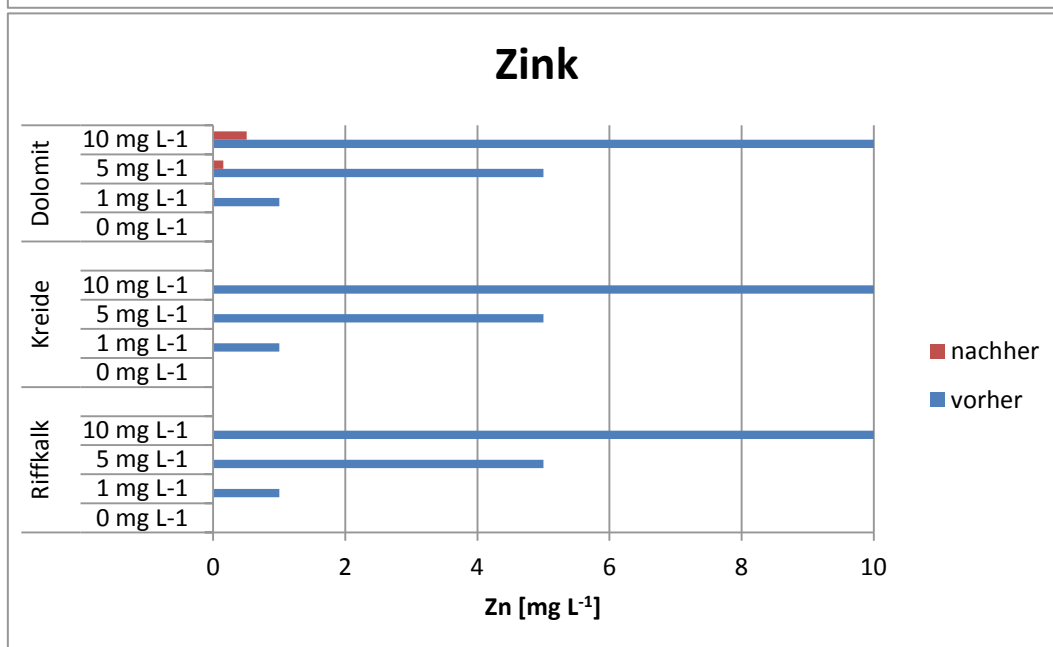
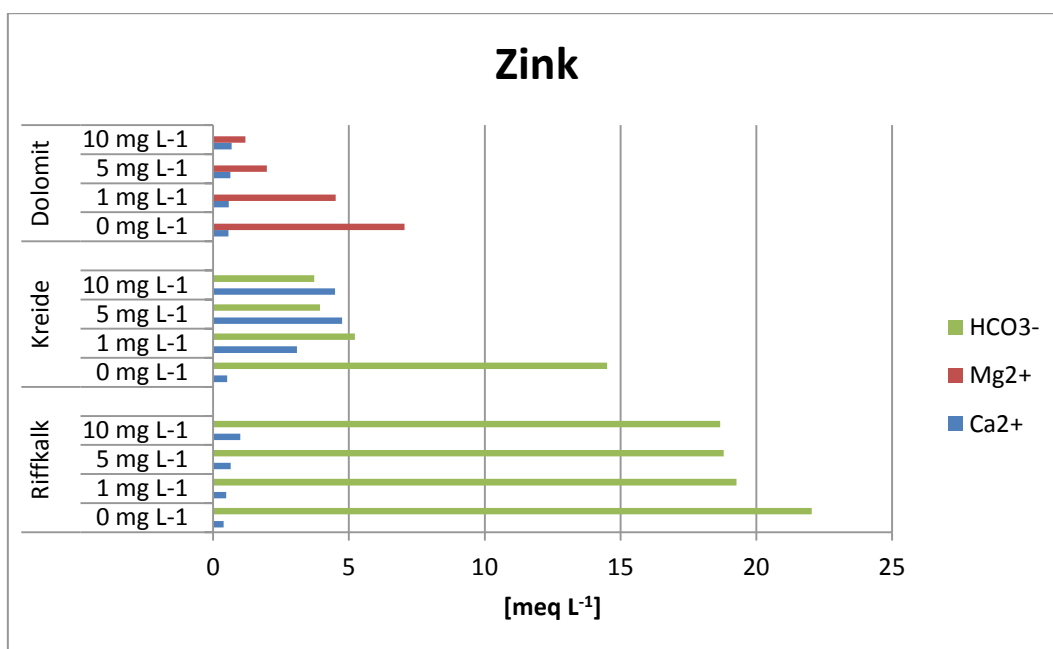
Gestein	Metallzugabe [mg L ⁻¹]	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
		vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	7,00	8,11	8,39	8,66
	1	6,90	8,05	8,42	8,67
	5	6,87	7,90	8,45	8,89
	10	6,81	7,60	8,44	8,67
Kreide	0	7,04	8,05	8,53	8,80
	1	7,00	7,51	8,54	8,75
	5	6,96	7,19	8,52	8,67
	10	6,92	7,07	8,52	8,62
Dolomit	0	7,10	7,50	8,54	8,88
	1	7,08	7,28	8,50	8,70
	5	7,03	7,27	8,54	8,79
	10	6,97	7,10	8,52	8,67



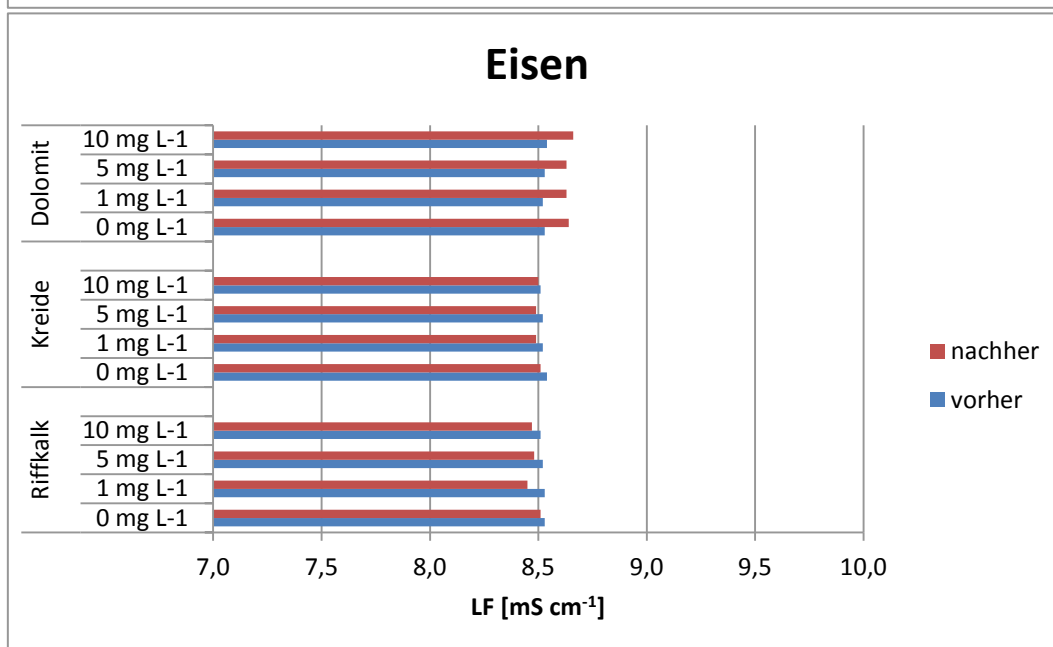
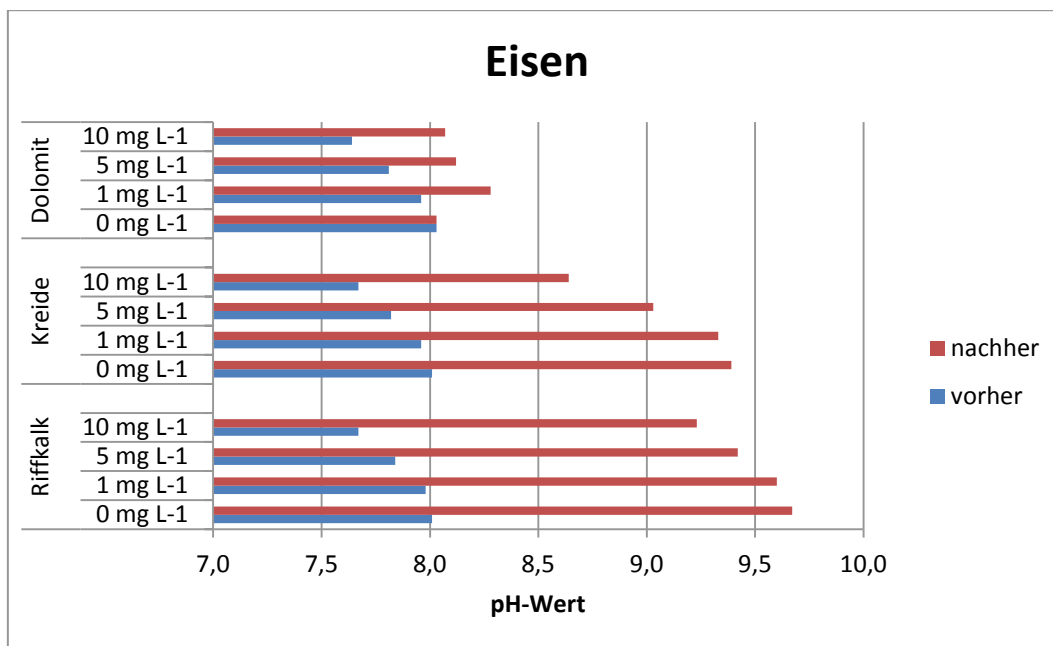
Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Co
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Riffkalk	0	7,1	0,35			1469,9	24,09	
	1	7,5	0,38			1448,8	23,74	<0,03
	5	8,3	0,41			1398,0	22,91	0,2
	10	9,1	0,46			1263,1	20,70	0,16
Kreide	0	7,2	0,36			1491,4	24,44	
	1	10,7	0,54			932,0	15,27	0,44
	5	12,6	0,63			565,3	9,26	2,52
	10	14,1	0,70			370,9	6,08	5,36
Dolomit	0	9,4	0,47	263,1	21,65	787,9	12,91	
	1	11,7	0,58	183,5	15,10	478,3	7,84	0,44
	5	12,4	0,62	192,9	15,87	431,3	7,07	0,77
	10	12,8	0,64	100,2	8,25	220,7	3,62	0,52



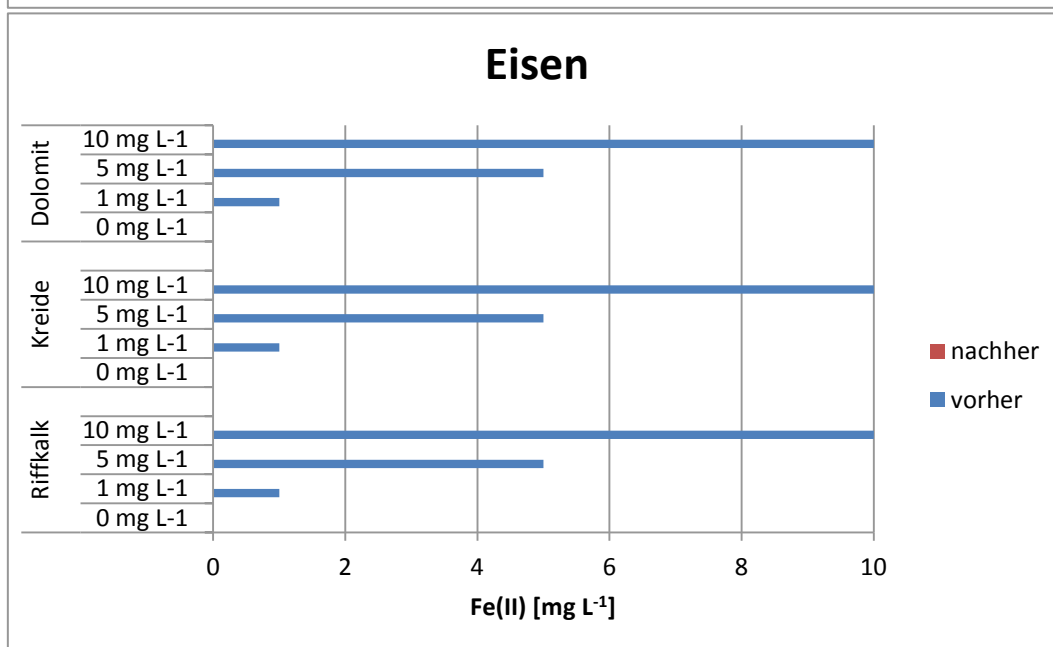
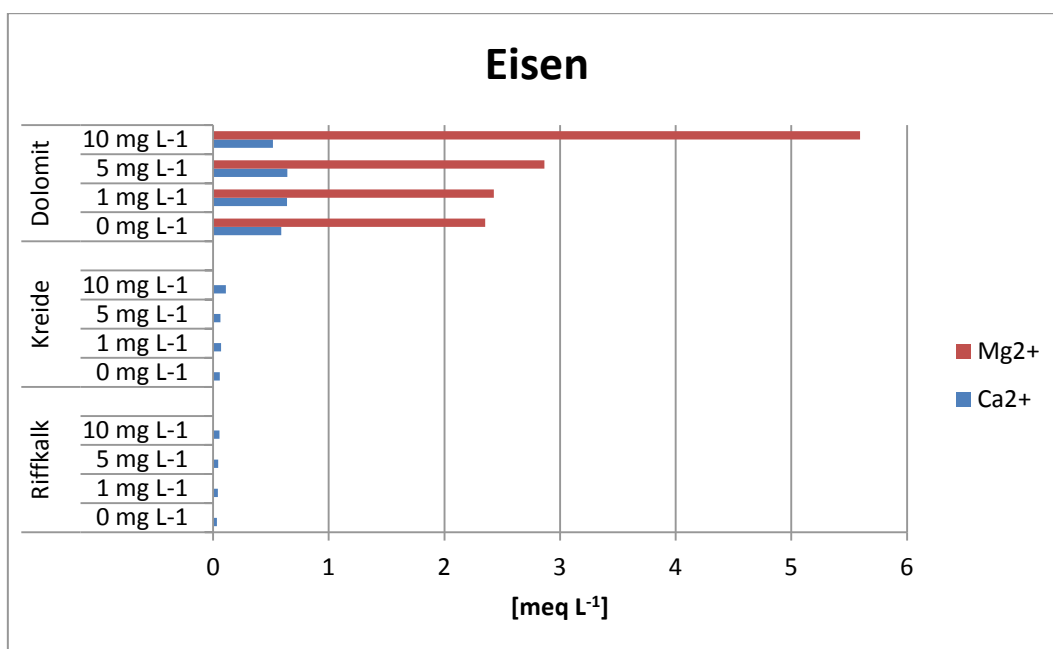
Gestein	Metallzugabe [mg L ⁻¹]	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
		vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	8,02	9,73	7,12	7,12
	1	7,89	9,46	7,12	7,10
	5	7,72	9,26	7,11	7,11
	10	7,61	8,88	7,13	7,10
Kreide	0	8,02	9,52	7,12	7,10
	1	7,90	8,34	7,12	7,13
	5	7,73	7,94	7,12	7,11
	10	7,60	7,71	7,13	7,11
Dolomit	0	7,02	7,22	8,04	8,25
	1	7,00	7,12	8,04	8,18
	5	6,94	6,99	8,04	8,09
	10	6,85	6,89	8,03	8,07



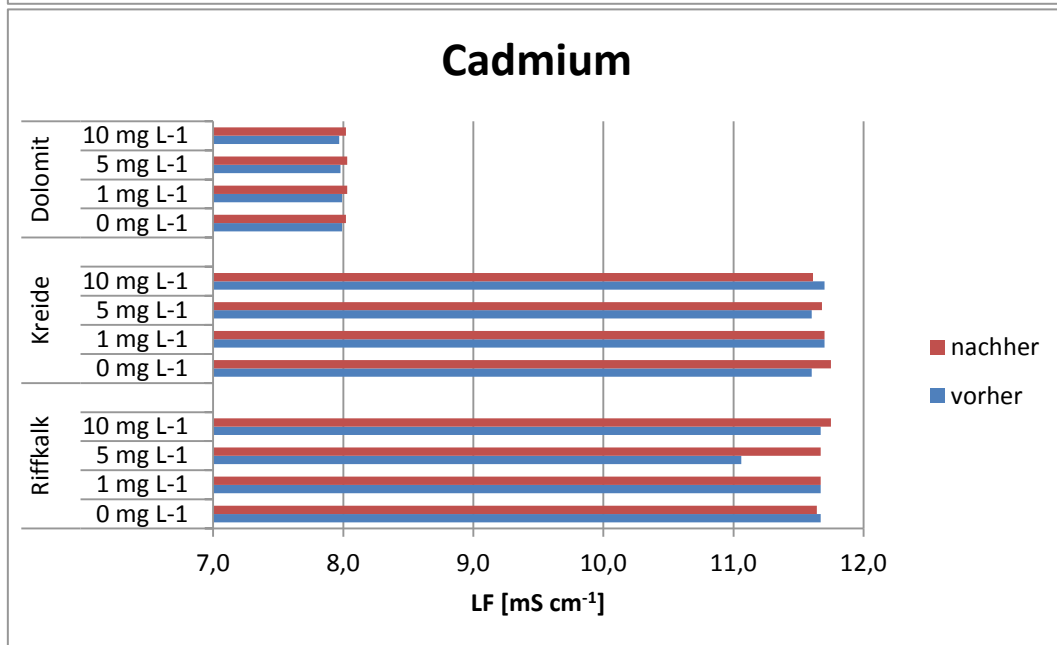
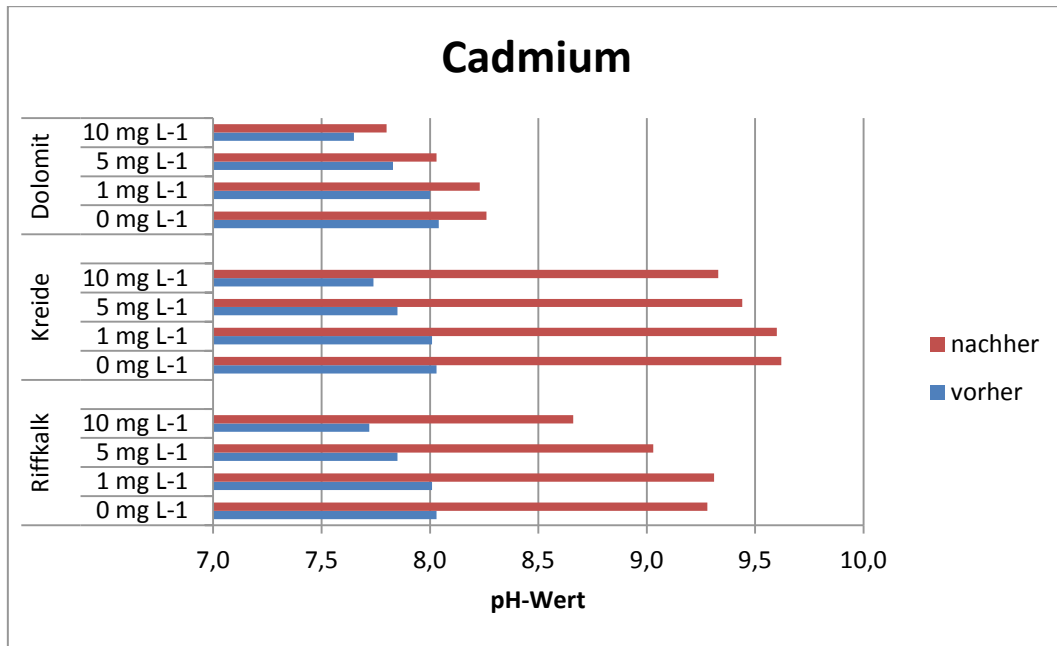
Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Zn
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Riffkalk	0	7,8	0,39			1344,5	22,03	
	1	9,7	0,48			1175,6	19,27	<0,01
	5	12,9	0,64			1147,0	18,80	<0,01
	10	20,1	1,00			1139,3	18,67	<0,01
Kreide	0	10,4	0,52			884,9	14,50	
	1	61,9	3,09			318,7	5,22	<0,01
	5	95,1	4,75			240,3	3,94	<0,01
	10	90,1	4,49			226,8	3,72	<0,01
Dolomit	0	11,4	0,57	85,6	7,04			
	1	11,6	0,58	54,8	4,51			0,02
	5	12,6	0,63	24,0	1,97			0,16
	10	13,6	0,68	14,5	1,19			0,51



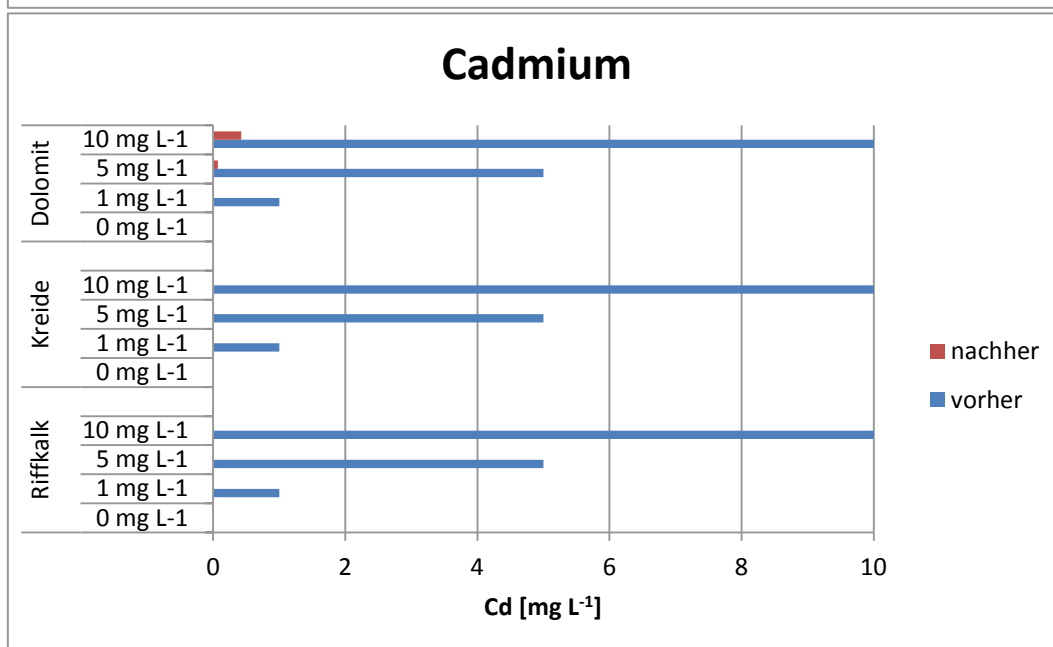
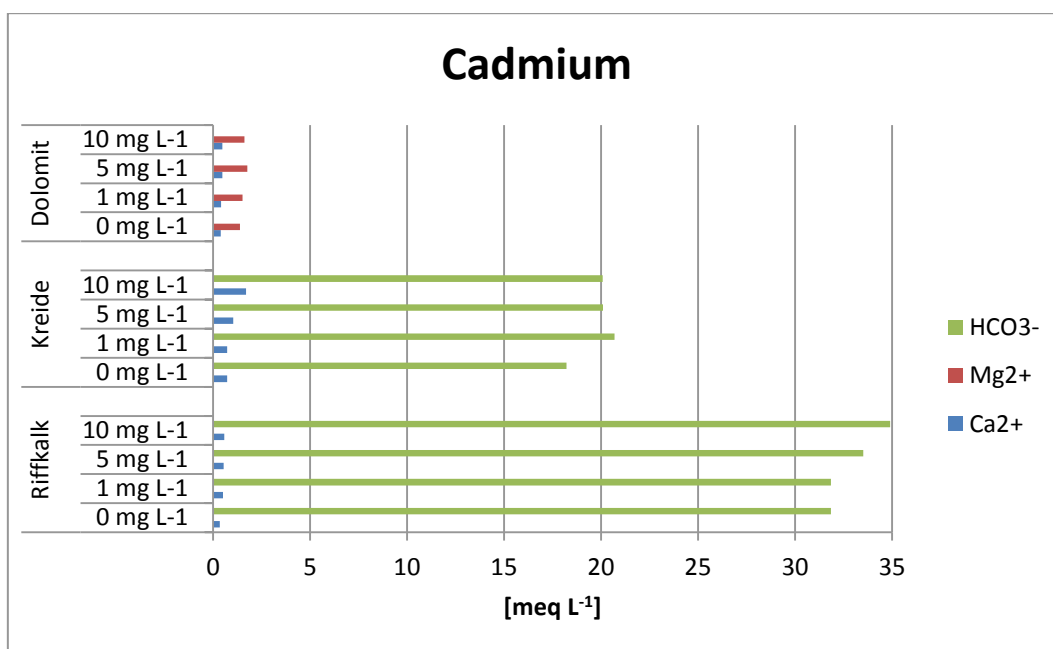
Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	8,01	9,67	8,53	8,51
	1	7,98	9,60	8,53	8,45
	5	7,84	9,42	8,52	8,48
	10	7,67	9,23	8,51	8,47
Kreide	0	8,01	9,39	8,54	8,51
	1	7,96	9,33	8,52	8,49
	5	7,82	9,03	8,52	8,49
	10	7,67	8,64	8,51	8,50
Dolomit	0	8,03	8,03	8,53	8,64
	1	7,96	8,28	8,52	8,63
	5	7,81	8,12	8,53	8,63
	10	7,64	8,07	8,54	8,66



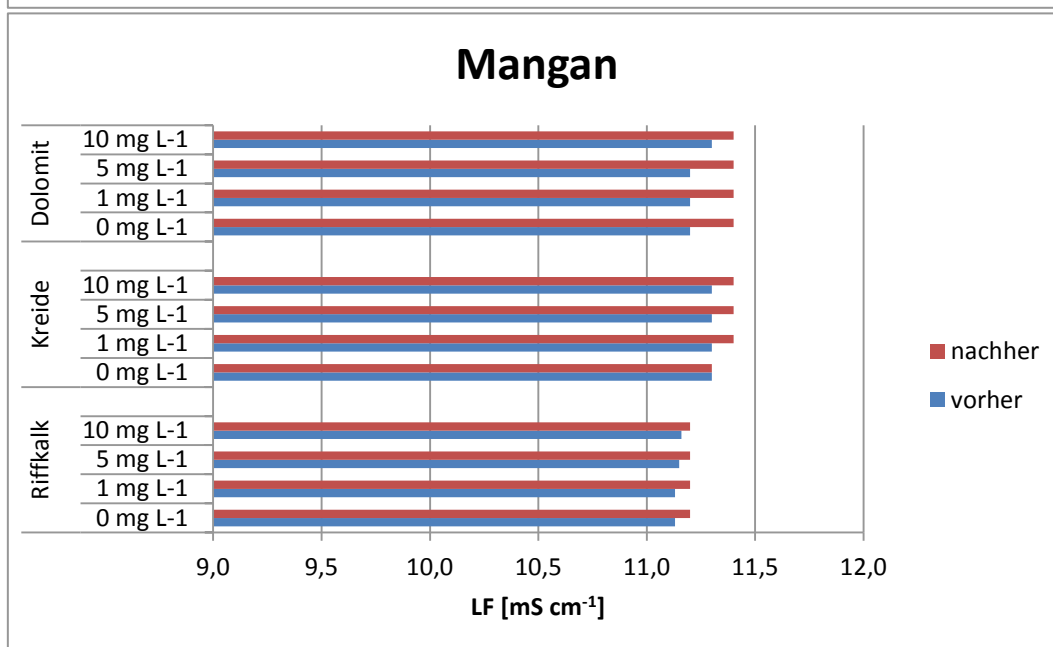
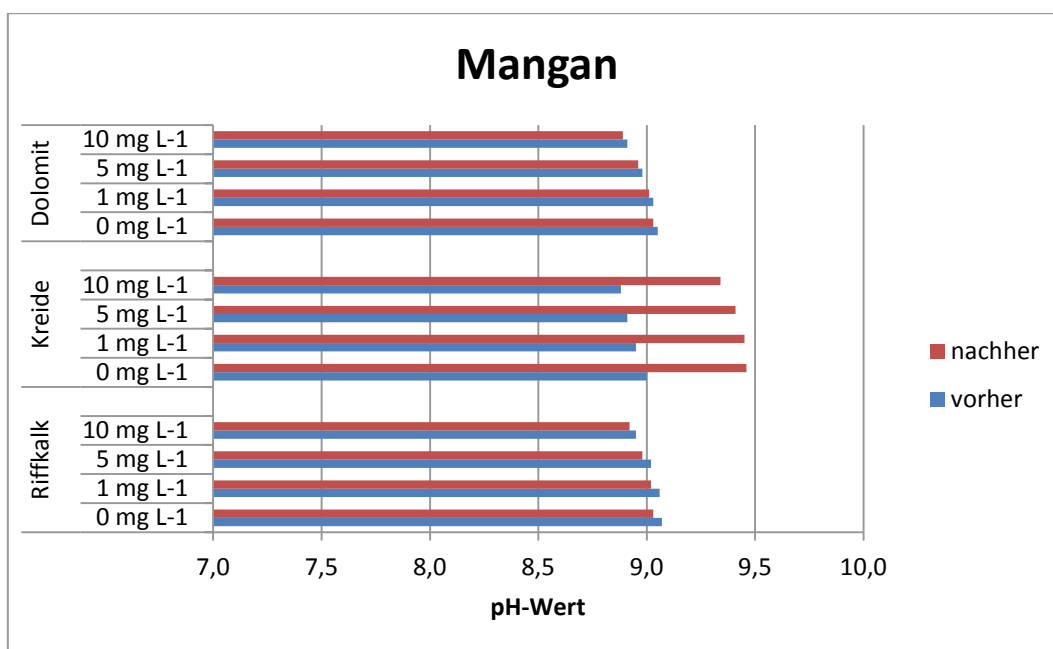
Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Fe
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Riffkalk	0	0,6	0,03					
	1	0,8	0,04					<0,1
	5	0,9	0,04					<0,1
	10	1,1	0,05					<0,1
Kreide	0	1,1	0,06					
	1	1,4	0,07					<0,1
	5	1,3	0,06					<0,1
	10	2,2	0,11					<0,1
Dolomit	0	11,8	0,59	28,6	2,35			
	1	12,8	0,64	29,5	2,43			<0,1
	5	12,8	0,64	34,8	2,86			<0,1
	10	10,4	0,52	68,0	5,60			<0,1



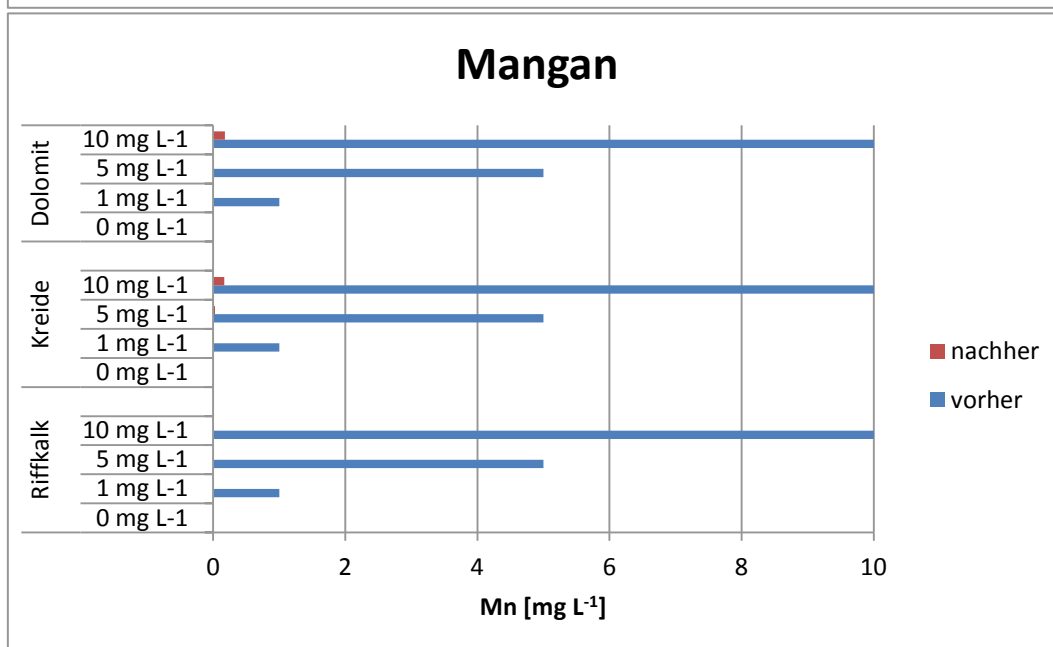
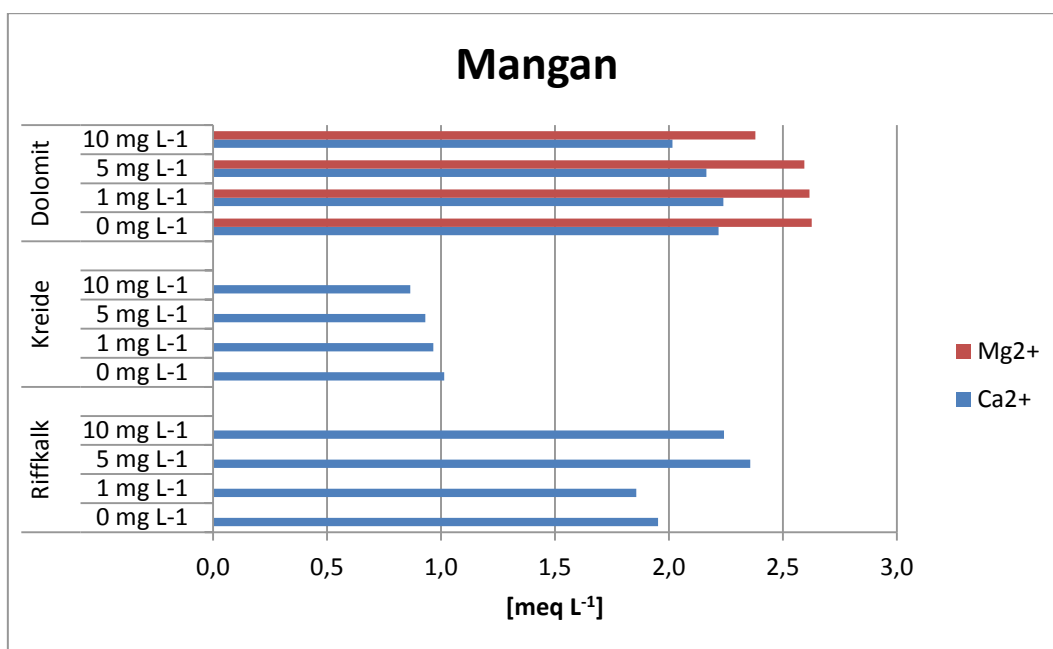
Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	8,03	9,28	11,67	11,64
	1	8,01	9,31	11,67	11,67
	5	7,85	9,03	11,06	11,67
	10	7,72	8,66	11,67	11,75
Kreide	0	8,03	9,62	11,60	11,75
	1	8,01	9,60	11,70	11,70
	5	7,85	9,44	11,60	11,68
	10	7,74	9,33	11,70	11,61
Dolomit	0	8,04	8,26	7,99	8,02
	1	8,00	8,23	7,99	8,03
	5	7,83	8,03	7,98	8,03
	10	7,65	7,8	7,97	8,02



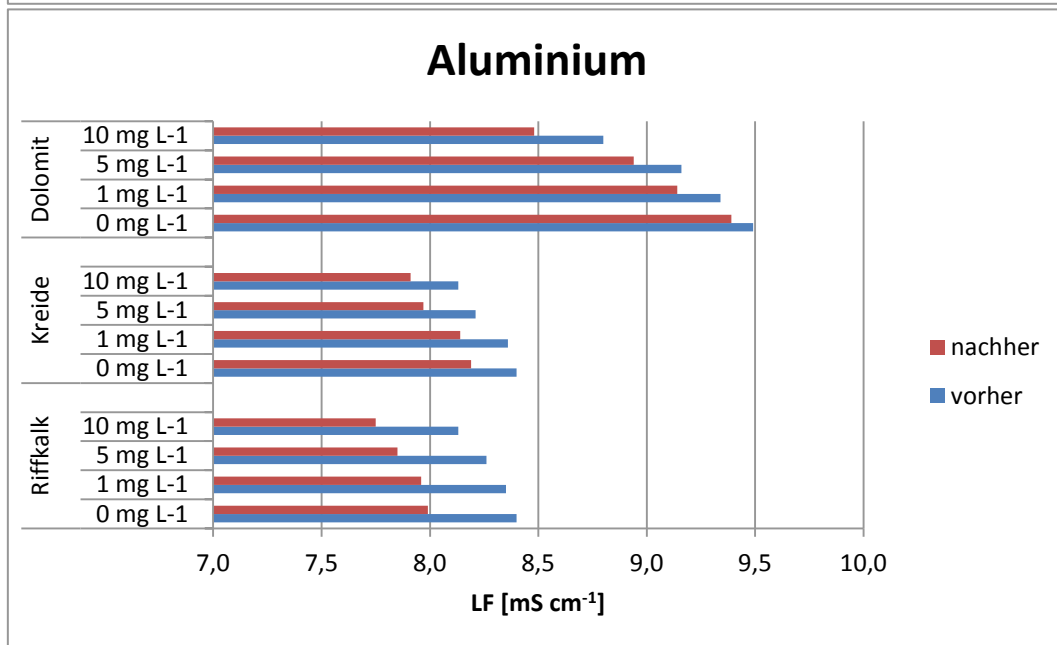
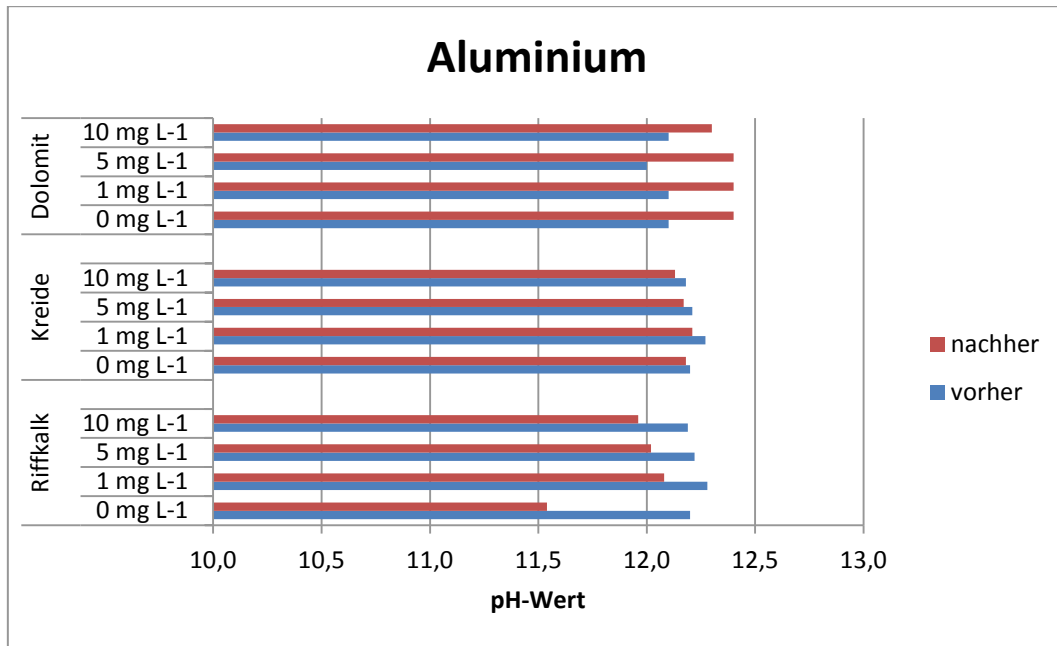
Gestein	Metallzugabe	Ca^{2+}		Mg^{2+}		HCO_3^-		Cd
	[mg L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[meq L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[meq L^{-1}]	[mg L^{-1}]	[meq L^{-1}]	
Riffkalk	0	6,9	0,34			1943,0	31,84	
	1	10,2	0,51			1943,3	31,85	<0,05
	5	11,0	0,55			2044,8	33,51	<0,05
	10	11,4	0,57			2129,0	34,89	<0,03
Kreide	0	14,5	0,72			1111,8	18,22	
	1	14,6	0,73			1262,5	20,69	<0,05
	5	20,8	1,04			1226,5	20,10	<0,05
	10	34,0	1,70			1225,5	20,08	<0,05
Dolomit	0	7,94	0,40	16,8	1,38			
	1	8,25	0,41	18,4	1,51			0,01
	5	9,50	0,47	21,5	1,77			0,07
	10	9,38	0,47	19,7	1,62			0,42



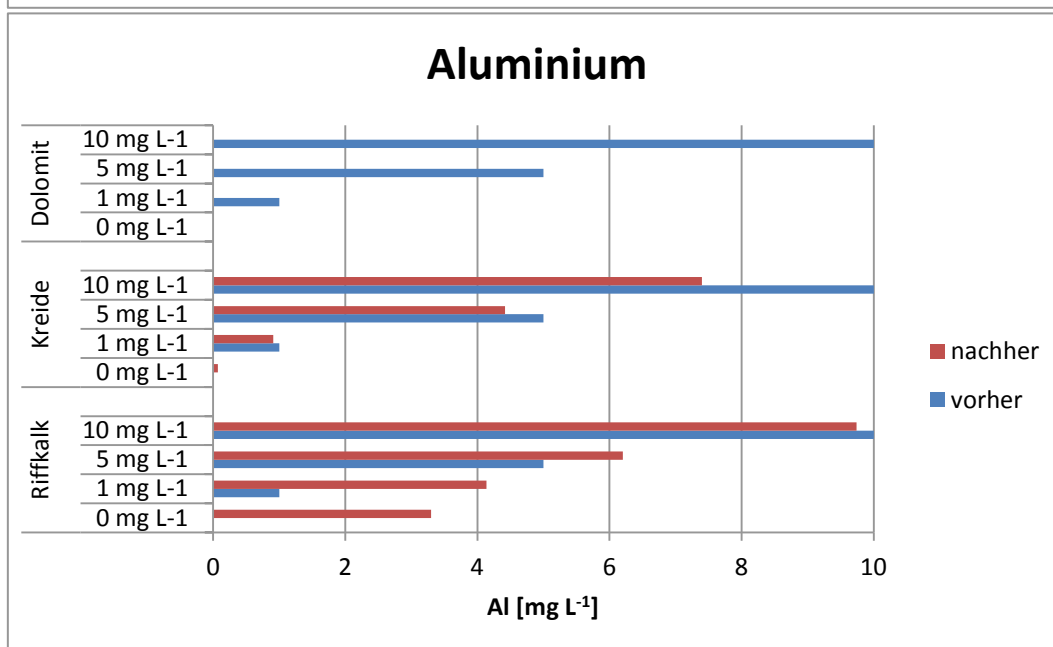
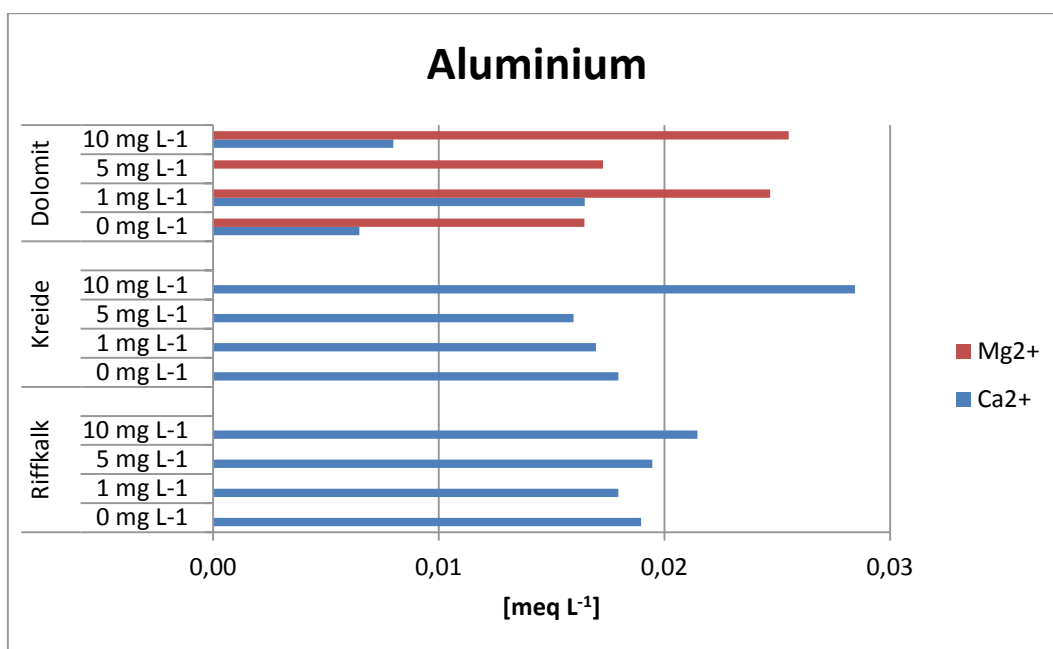
Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	9,07	9,03	11,13	11,20
	1	9,06	9,02	11,13	11,20
	5	9,02	8,98	11,15	11,20
	10	8,95	8,92	11,16	11,20
Kreide	0	9,00	9,46	11,30	11,30
	1	8,95	9,45	11,30	11,40
	5	8,91	9,41	11,30	11,40
	10	8,88	9,34	11,30	11,40
Dolomit	0	9,05	9,03	11,20	11,40
	1	9,03	9,01	11,20	11,40
	5	8,98	8,96	11,20	11,40
	10	8,91	8,89	11,30	11,40



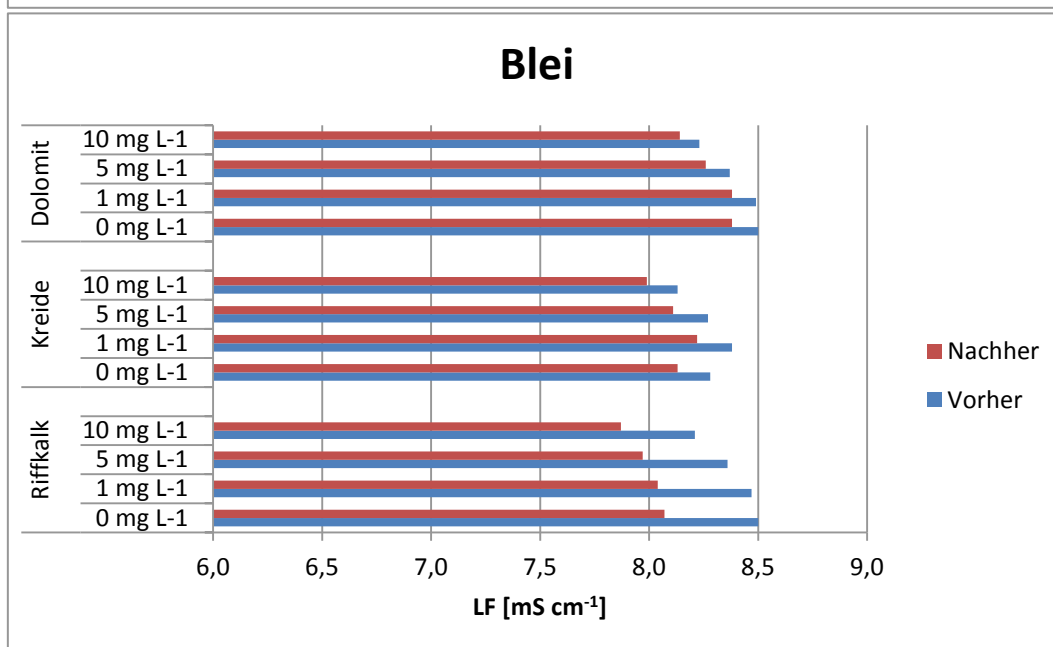
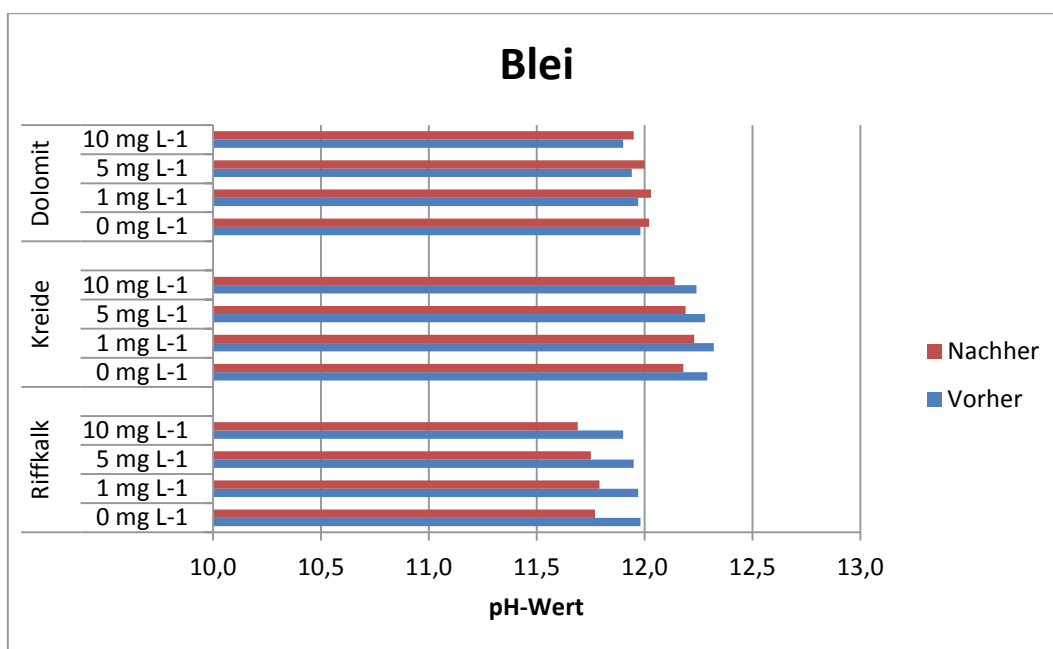
Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Mn
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	
Riffkalk	0	39,1	1,95					
	1	37,2	1,86					<0,007
	5	47,2	2,36					<0,007
	10	44,9	2,24					<0,007
Kreide	0	20,3	1,01					
	1	19,4	0,97					<0,007
	5	18,7	0,93					0,03
	10	17,3	0,86					0,17
Dolomit	0	44,4	2,22	31,9	2,63			
	1	44,9	2,24	31,8	2,62			<0,007
	5	43,4	2,16	31,5	2,59			<0,007
	10	40,4	2,01	28,9	2,38			0,18



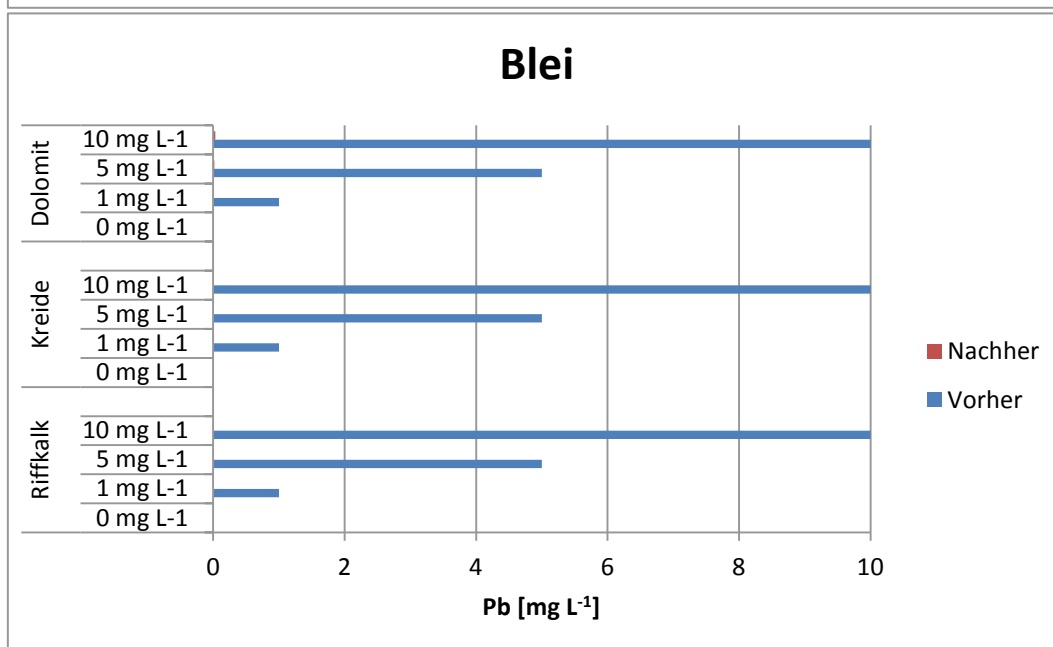
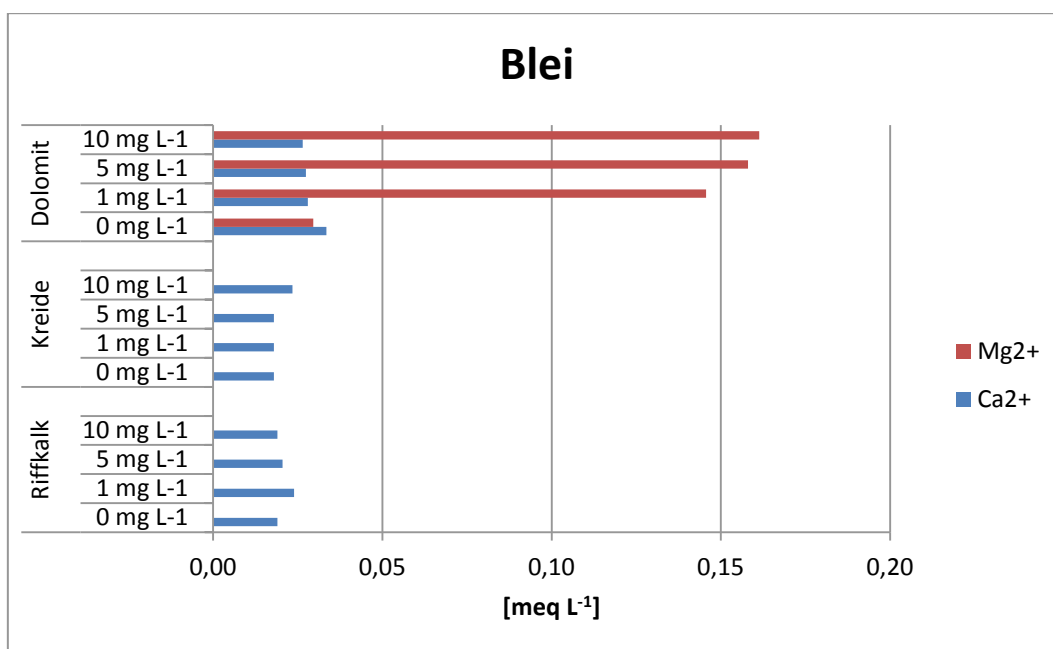
Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	12,20	11,54	8,40	7,99
	1	12,28	12,08	8,35	7,96
	5	12,22	12,02	8,26	7,85
	10	12,19	11,96	8,13	7,75
Kreide	0	12,20	12,18	8,40	8,19
	1	12,27	12,21	8,36	8,14
	5	12,21	12,17	8,21	7,97
	10	12,18	12,13	8,13	7,91
Dolomit	0	12,10	12,40	9,49	9,39
	1	12,10	12,40	9,34	9,14
	5	12,00	12,40	9,16	8,94
	10	12,10	12,30	8,80	8,48



Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Al
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Riffkalk	0	0,38	0,02					3,3
	1	0,36	0,02					4,14
	5	0,39	0,02					6,2
	10	0,43	0,02					9,74
Kreide	0	0,36	0,02					0,07
	1	0,34	0,02					0,91
	5	0,32	0,02					4,42
	10	0,57	0,03					7,4
Dolomit	0	0,13	0,01	0,2	0,02			
	1	0,33	0,02	0,3	0,02			< 0,005
	5	< 0,1		0,2	0,02			< 0,005
	10	0,16	0,01	0,3	0,03			< 0,005



Gestein	Metallzugabe	pH-Wert		LF [mS cm ⁻¹]	
	[mg L ⁻¹]	vorher	nachher	vorher	nachher
Riffkalk	0	11,98	11,77	8,50	8,07
	1	11,97	11,79	8,47	8,04
	5	11,95	11,75	8,36	7,97
	10	11,90	11,69	8,21	7,87
Kreide	0	12,29	12,18	8,28	8,13
	1	12,32	12,23	8,38	8,22
	5	12,28	12,19	8,27	8,11
	10	12,24	12,14	8,13	7,99
Dolomit	0	11,98	12,02	8,50	8,38
	1	11,97	12,03	8,49	8,38
	5	11,94	12,00	8,37	8,26
	10	11,90	11,95	8,23	8,14



Gestein	Metallzugabe	Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Pb
	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[meq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
Riffkalk	0	0,38	0,02					
	1	0,48	0,02					< 0.001
	5	0,41	0,02					< 0.001
	10	0,38	0,02					< 0.001
Kreide	0	0,36	0,02					
	1	0,36	0,02					< 0.001
	5	0,36	0,02					< 0.001
	10	0,47	0,02					< 0.001
Dolomit	0	0,67	0,03	0,36	0,03			
	1	0,56	0,03	1,77	0,15			0,01
	5	0,55	0,03	1,92	0,16			0,02
	10	0,53	0,03	1,96	0,16			0,03

Anhang

Anhang 8.6: Messwerte der Druckzellenversuche

Versuch	Probe	Zeit	pH	LF	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	K _f -Wert
		[h]		[μS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[m s ⁻¹]
Dolomit - Wasserfall	Reservoir	0,0	6,3	511	40,0	31,0	286,8	
Dolomit - Wasserfall		78,5			53,0	36,1		
Dolomit - Wasserfall		243,0			39,8	31,7		
Dolomit - Wasserfall		413,0			25,2	32,5		2,8E-08
Dolomit - Wasserfall		651,3			16,8	30,6		6,1E-09
Dolomit - Wasserfall		746,5			17,9	30,3		1,0E-08
Dolomit - Wasserfall	Reservoir	746,8	6,6	537	40,5	31,2	311,2	
Dolomit - Wasserfall		1085,5			23,8	34,9		3,8E-09
Dolomit - Wasserfall		1494,0			29,7	34,8		3,4E-09
Dolomit - Wasserfall		1589,5	7,8	528	38,0	30,6	292,9	1,4E-07
Dolomit - Wasserfall	Reservoir	1662,5	7,2	522	37,1	29,2	280,7	
Dolomit - Wasserfall		1757,0			31,0	29,9		1,7E-08
Dolomit - Wasserfall		1926,5			31,1	29,4		8,6E-09
Dolomit - Wasserfall		2335,0	8,1	528	36,8	28,9	280,7	3,2E-08
Dolomit - Wasserfall		2426,0	8,0	534	36,5	28,7	280,7	2,3E-07
Dolomit - Wasserfall		2838,5	8,2	517	33,2	31,4	280,7	3,6E-08
Dolomit - Wasserfall	Reservoir	2839,0			36,6	29,4		
Dolomit - Wasserfall		2933,0	8,1	552	46,6	35,7	311,2	1,3E-07
Dolomit - Wasserfall		3267,0			42,7	34,1		5,1E-08
Dolomit - Wasserfall		3845,8	8,0	460	28,7	36,3	241,0	3,2E-08
Dolomit - Wasserfall	Reservoir	4588,8	7,0	541	43,3	34,0	286,8	
Dolomit - Wasserfall		4588,8			19,9	34,7		2,9E-09

Versuch	Probe	Zeit	pH	LF	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	K _f -Wert
		[h]		[μS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[m s ⁻¹]

Dolomit - Stadtwasser	Reservoir	0,0	5,9	551	46,5	28,0	323,4	
Dolomit - Stadtwasser		1,5			52,7	29,2		
Dolomit - Stadtwasser		78,5			62,6	30,7		
Dolomit - Stadtwasser		243,0			48,8	27,8		
Dolomit - Stadtwasser		341,0			48,9	28,4		2,2E-06
Dolomit - Stadtwasser		413,0			50,4	29,0		1,1E-07
Dolomit - Stadtwasser		482,0			46,8	28,2		
Dolomit - Stadtwasser		577,0			45,0	27,0		4,2E-08
Dolomit - Stadtwasser		651,3			41,5	24,8		5,4E-08
Dolomit - Stadtwasser		746,5			44,2	28,8		2,1E-08
Dolomit - Stadtwasser	Reservoir	746,8	6,0	568	52,6	27,7	311,2	
Dolomit - Stadtwasser		916,5			48,8	27,9		1,2E-08
Dolomit - Stadtwasser		1085,5	6,6	596	56,0	29,0	363,1	2,1E-07
Dolomit - Stadtwasser		1494,0			55,5	31,4		2,9E-09
Dolomit - Stadtwasser		1589,5	6,7	604	55,0	28,3	353,9	2,7E-07
Dolomit - Stadtwasser	Reservoir	1662,5	6,4	582	54,1	28,1	305,1	
Dolomit - Stadtwasser		1729,5	6,4	613	49,9	25,5	323,4	
Dolomit - Stadtwasser	Reservoir	1733,5	6,5	603	45,4	22,9	311,2	
Dolomit - Stadtwasser		1757,0	7,0	607	49,5	25,2	329,5	5,1E-06
Dolomit - Stadtwasser		1926,5			53,9	26,5		3,2E-08
Dolomit - Stadtwasser		2335,0	7,2	599	51,7	26,2	317,3	9,9E-08
Dolomit - Stadtwasser	Reservoir	2839,0			51,5	30,0		
Dolomit - Stadtwasser		2860,5	6,8	608	59,9	31,1	320,3	
Dolomit - Stadtwasser		2933,0	8,2	571	51,3	29,1	317,3	1,3E-07

Anhang

Versuch	Probe	Zeit	pH	LF	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	K _f -Wert
		[h]		[μS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[m s ⁻¹]

Riffkalk - Dornap	Reservoir 1	0,0	6,6	373	46,4	184,5	
Riffkalk - Dornap		48,8	6,8	413	66,2	236,7	8,6E-07
Riffkalk - Dornap		192,0	7,3	407	56,7	250,9	2,3E-06
Riffkalk - Dornap		264,8	7,7	398	58,3	233,8	8,5E-07
Riffkalk - Dornap		386,5	7,3	385	58,3	220,6	7,1E-07
Riffkalk - Dornap		1706,5	7,0	390	54,7	249,4	1,1E-08
Riffkalk - Dornap		1845,8	7,4	374	55,2	206,5	1,5E-07
Riffkalk - Dornap	Reservoir 1	1846,0	6,8	352	56,7	171,3	
Riffkalk - Dornap		2062,8	7,5	361	59,9	204,5	1,5E-07
Riffkalk - Dornap		2231,0	7,6	361	60,5	196,7	9,4E-08
Riffkalk - Dornap		2518,3	7,8	361	66,9	214,3	7,4E-08
Riffkalk - Dornap	Reservoir 1	2541,8	6,4	353	41,6	172,3	
Riffkalk - Dornap		2735,3	7,2	462	93,8	280,7	9,2E-08
Riffkalk - Dornap		2901,8	7,9	481	100,9	299,2	6,9E-08
Riffkalk - Dornap		3071,0	7,3	445	95,5	261,6	5,3E-08
Riffkalk - Dornap		3239,3	8,0	397	62,7	254,3	3,1E-08
Riffkalk - Dornap		3407,0	8,2	433	66,2	267,0	3,4E-08
Riffkalk - Dornap		3885,5	8,0	378	39,3	178,2	1,5E-08

Versuch	Probe	Zeit	pH	LF	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	K _f -Wert
		[h]		[μS cm ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[m s ⁻¹]

Riffkalk - Buchenhofen	Reservoir 2	0,0	7,2	593	46,8	262,1	
Riffkalk - Buchenhofen		217,0	7,9	418	53,3	185,0	1,5E-08
Riffkalk - Buchenhofen		698,5	7,4	541	40,8	193,3	8,8E-09
Riffkalk - Buchenhofen	Reservoir 2	1059,3	6,2	859	52,3	360,2	
Riffkalk - Buchenhofen		1367,8	8,1	643	30,9	285,1	1,3E-08
Riffkalk - Buchenhofen		1804,8	8,3	615	17,3	286,5	1,0E-08
Riffkalk - Buchenhofen		2376,8	8,2	642	18,9	292,4	1,3E-08
Riffkalk - Buchenhofen		2711,8	8,2	659	24,8	297,8	1,2E-08
Riffkalk - Buchenhofen		3028,5	8,3	602	11,4	260,2	5,0E-09
Riffkalk - Buchenhofen	Reservoir 2	3840,0	6,1	858	55,2	397,8	

Anhang 8.7: Hauptionen der Wässer vor und nach Durchführung der Säulenversuche

Erster Versuchszeitraum, Ausgangswerte								
	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	[mg L ⁻¹]							
Nat. GW.	103,0	5,5	29,9	18,9	31,0	482,1	26,1	100,6
Stadt	158,4	4,4	30,3	18,0	31,2	238,0	528,0	111,1
Landwirt.	107,1	10,3	10,7	24,0	49,9	73,2	140,3	145,2
Referenz	12,7	0,7	0,9	0,6	1,7		1,5	3,3

Erster Versuchszeitraum, Endwerte								
	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	[mg L ⁻¹]							
Nat. GW.	21,9	4,3	50,1	19,3	32,1		11,5	86,5
Stadt	94,0	4,0	56,6	19,2	34,6		424,9	89,3
Landwirt.	90,1	8,8	11,5	27,4	54,5		114,3	129,6
Referenz	31,2	2,0	1,1	0,9	2,8		0,8	1,7

Zweiter Versuchszeitraum, Ausgangswerte								
	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	[mg L ⁻¹]							
Nat. GW.	119,1	2,9	43,8	15,1	22,9	476,0	18,9	67,7
Stadt	142,1	2,8	52,6	14,9	22,9	225,8	357,9	72,8
Landwirt.	69,9	3,1	9,0	21,6	50,9	18,3	119,9	95,5
Referenz	12,7	0,7	0,9	0,6	1,7		1,5	3,3

Zweiter Versuchszeitraum, Endwerte								
	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	[mg L ⁻¹]							
Nat. GW.	24,6	4,1	53,2	24,2	41,0		17,3	83,9
Stadt	85,2	3,8	50,1	24,2	41,6		455,2	82,2
Landwirt.	101,5	26,9	11,0	31,3	73,8		11,5	115,9
Referenz	26,9	0,9	0,9	5,9	8,9		4,6	1,5

Anhang

Anhang 8.8: Ergebnisse der geochemischen Gesteinsanalysen

Analyte Symbol	Au	Ag	Cu	Cd	Mo	Pb	Ni	Zn	S	Al	As	Ba	Be	Bi	Br	Ca	Co	Cr	Cs	Eu
Unit Symbol	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm
Detection Limit	2	0.3	1	0.3	1	3	1	1	0.01	0.01	0.5	50	1	2	0.5	0.01	1	2	1	0.2
Analysis Method	INAA	MULT INAA / TD-ICP	ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	MULT INAA / TD-ICP	MULT INAA / TD-ICP	ICP	TD-ICP	INAA	INAA	TD-ICP	TD-ICP	INAA	TD-ICP	INAA	INAA	INAA	INAA
Sefrou-Dolomit	< 2	< 0.3	5	< 0.3	< 1	< 3	50	2	0.11	0.09	3.5	< 50	< 1	< 2	4.6	17.9	2	22	< 1	< 0.2
Dornap-Riff	< 2	< 0.3	1	< 0.3	< 1	< 3	4	2	0.21	0.08	2.3	80	< 1	< 2	1.9	29.4	< 1	9	< 1	< 0.2

Analyte Symbol	Fe	Hf	Hg	Ir	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	Sb	Sc	Se	Sr	Ta	Ti	Th	U	V	W	Y	La	Ce	Nd	Sm
Unit Symbol	%	ppm	ppm	ppb	%	ppm	%	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Detection Limit	0.01	1	1	5	0.01	1	0.01	1	0.01	0.001	15	0.1	0.1	3	1	0.5	0.01	0.2	0.5	2	1	1	0.5	3	5	0.1
Analysis Method	INAA	INAA	INAA	INAA	ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	INAA	TD-ICP	INAA	INAA	INAA	INAA	TD-ICP	INAA	TD-ICP	INAA	INAA	TD-ICP	INAA	TD-ICP	INAA	INAA	INAA	INAA
Sefrou-Dolomit	0.18	< 1	< 1	< 5	0.04	< 1	11.4	46	0.05	0.002	< 15	0.3	0.3	< 3	18	< 0.5	0.01	< 0.2	< 0.5	3	3	< 1	< 0.5	< 3	< 5	0.2
Dornap-Riff	0.1	< 1	< 1	< 5	0.04	< 1	0.31	212	0.03	0.001	< 15	0.2	0.3	< 3	144	0.6	0.01	< 0.2	1.4	3	< 1	1	1.1	< 3	< 5	0.2

Analyte Symbol	Sn	Tb	Yb	Lu	Mass
Unit Symbol	%	ppm	ppm	ppm	g
Detection Limit	0.01	0.5	0.2	0.05	0.05
Analysis Method	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA
Sefrou-Dolomit	<	0.01	< 0.5	< 0.2	1.39
Dornap-Riff	<	0.01	< 0.5	< 0.2	1.29

Probe	Gestein	CaO	MgO	SiO2	S	Fe2O3	Al2O3	Mn2O3	K2O	Summe	GLV
DO1	Riffkalk	54,61	0,60	0,011	0,10	0,03	0,04	0,03	99,66	43,61	
DO2	Feindetritus	54,79	0,50	0,010	0,04	0,01	0,10	0,01	99,65	43,67	
DO3	Grobdetritus	54,86	0,57	0,012	0,07	0,00	0,10	0,00	99,71	43,83	

Analyte Symbol	Ca	Na	Al	Fe	K	Mg	P	S	Zn	Mn	Be	Bi	Cd	Co	Mo	Cu	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Y	Ag
Unit Symbol	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm
Detection Limit	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	1	1	1	2	0.3	1	1	1	1	3	1	0.01	2	2	0.3
Analysis Method	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP
Maastricht Chalk-1	30,1	0,02	0,02	0,12	< 0,01	0,55	0,009	0,21	< 1	64	< 1	< 2	< 0,3	< 1	3	1	2	< 3	618	< 0,01	< 2	2	0,3
Maastricht Chalk-2	30	0,02	0,02	0,11	0,02	0,53	0,009	0,2	1	75	< 1	< 2	0,3	< 1	1	1	3	< 3	602	< 0,01	< 2	2	0,4
natural groundwater	30,6	0,02	0,02	0,12	< 0,01	0,55	0,009	0,21	78	74	< 1	< 2	0,3	< 1	2	5	22	< 3	607	< 0,01	< 2	2	0,4
urban groundwater	30,4	0,02	0,02	0,11	< 0,01	0,54	0,009	0,21	32	79	< 1	< 2	8	13	3	11	21	6	612	< 0,01	< 2	2	0,4
agricultural groundwater	29,6	0,02	0,04	0,13	< 0,01	0,53	0,01	0,2	13	68	< 1	< 2	< 0,3	< 1	3	2	< 1	< 3	590	< 0,01	< 2	2	< 0,3
reference	30	0,02	0,02	0,12	< 0,01	0,53	0,009	0,2	20	76	< 1	< 2	< 0,3	< 1	2	4	< 1	< 3	584	< 0,01	< 2	2	0,4