

IWW Zentrum Wasser

Mangan, Uran, Chrom

– Prognose der Grundwasserbeschaffenheit –

Sichere Wasserversorgung: Schutzkonzepte und Versorgung

24. Juni 2014

Christine Kübeck, Axel Bergmann



Institut an der

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken



Gliederung

- **Schwermetalle in der aquatischen Umwelt**
 - **Grenzwerte, Toxizität**
 - **Befunde**

- **Mobilisationprozesse**
 - **Zusammenhang mit der Nitratproblematik**
 - **Andere Mobilisationsprozesse**

- **Prognosemodelle**
 - **Hydrochemische Modellierung**

- **Zusammenfassung**

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

■ Schwermetall: keine eindeutige Definition

- Dichte höher als 5 g/cm^3
- 4. Periode: Chrom, Mangan (Übergangsmetalle)
- Uran (Actinoid)

Periodensystem

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
Lanthanoide		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinoide		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 $> 5 \text{ g/cm}^3$

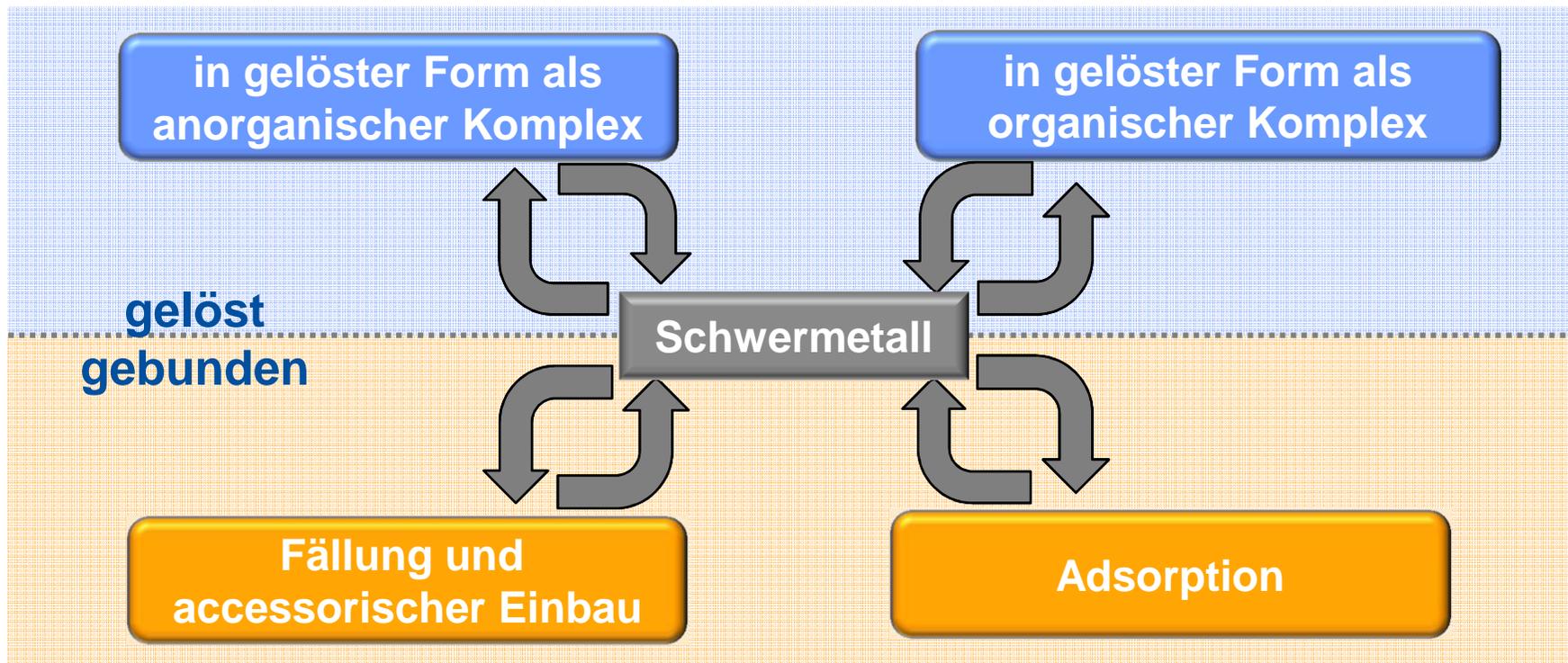
 $> 10 \text{ g/cm}^3$

 $> 20 \text{ g/cm}^3$

Quelle: wikipedia

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

- Schwermetalle werden in der aquatischen Umwelt nicht abgebaut
 - Akkumulation in der Pedosphäre und Lithosphäre
- Speziation von Schwermetallen bestimmt die Verteilung zwischen gelöster Phase und Feststoffphase (Lösung / Fällung)
 - abhängig von Redoxpotenzial und pH-Wert
 - abhängig von gelösten Ionenkonzentrationen (Wassermatrix)



1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

Element	Gehalt in der Erdkruste [mg/kg]	Oxidationsstufen rot : häufigste Form in der aquatischen Umwelt
Mangan	950	-1, 0, 2 , 3, 4, 6, 7
Chrom	100	0, 2, 3 , 4, 5, 6
Uran	2,4	3, 4, 5, 6

Feststoffphasen in Porengrundwasserleitern

Element	Aerob	Übergangsbereich	Anaerob
Mangan	Braunstein (Mn(IV)oxid)	Hausmanit <i>Mn(III/II)oxid</i>	Rhodochrosit (Mn(II)karbonat)
	Manganit (Mn(III)hydroxid)		Alabandin (Mn(II)sulfid, accessorisch in Pyrit enthalten)
Uran	Uranglimmer (Phosphate, Carbonate, Arsenate)		Uraninit (U(IV)oxid)
Chrom	Chromat (Chrom(VI)oxid-Verbindung)		Chrom(III)oxid/hydroxid

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

Mangan

- **Essenzieller Nährstoff, der u.a. an den biochemischen Reaktionen verschiedener Enzyme und beim Eisenstoffwechsel beteiligt ist.**
- **akute/chronische Toxizität**
 - Anreicherung im Gehirn
 - neurotoxisch (Manganismus), Parkinson-ähnliche Symptome
- **Ableitung eines Trinkwassergrenzwerts von 50 µg/l**

Uran

- **radiotoxisch: durch ionisierende Strahlung (α -Strahler)**
- **Chemotoxizität: akut/chronisch**
 - Nierenschädigung durch Akkumulation
- **Ableitung eines Trinkwassergrenzwerts von 10 µg/l**

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

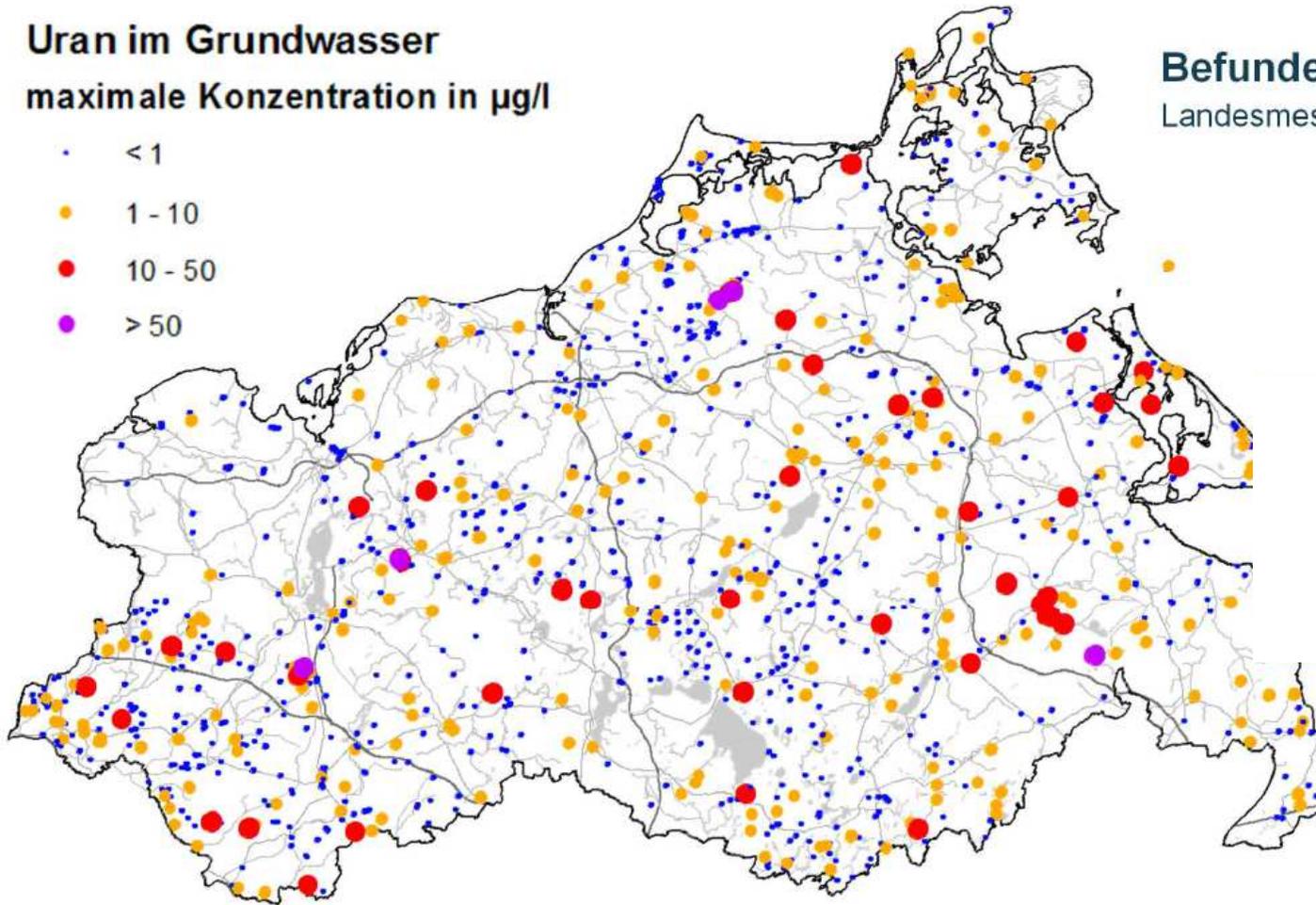
Chrom

- **Speziation bestimmt Auswirkungen auf lebende Substanz**
- **Cr(III) ist ein essenzielles Spurenelement (Glucosestoffwechsel (Insulin), Funktion der Schilddrüse, Stoffwechsel von Nukleinsäuren)**
- **Cr(VI) ist toxisch**
 - akut: Wirkt ätzend auf Haut und Schleimhäuten, führt zu Leber-, Nieren- und Lungenschäden
 - chronisch: genotoxisch krebserregend
- **Ableitung eines Trinkwassergrenzwertes für Gesamtchrom von 50 µg/l**
- **Vorschlag UBA vom 05.12.2013**
 - lebenslang akzeptabler Leitwert (LW_{70}) von 0,3 µg/l Cr(VI)
 - vorläufiger Maßnahmenhöchstwert (MHW_{10}) von 1,6 µg/l Cr(VI)
- **Bisherige Annahmen:**
 - Chrom liegt unter natürlichen Bedingungen als Cr(III) vor; Cr(VI) nur lokal auftretende anthropogene Kontaminationen

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

Uran im Grundwasser
maximale Konzentration in $\mu\text{g/l}$

- < 1
- 1 - 10
- 10 - 50
- > 50



Befunde im Grundwasser
Landesmessnetz und Förderbrunnen

+ Kleinanlagen

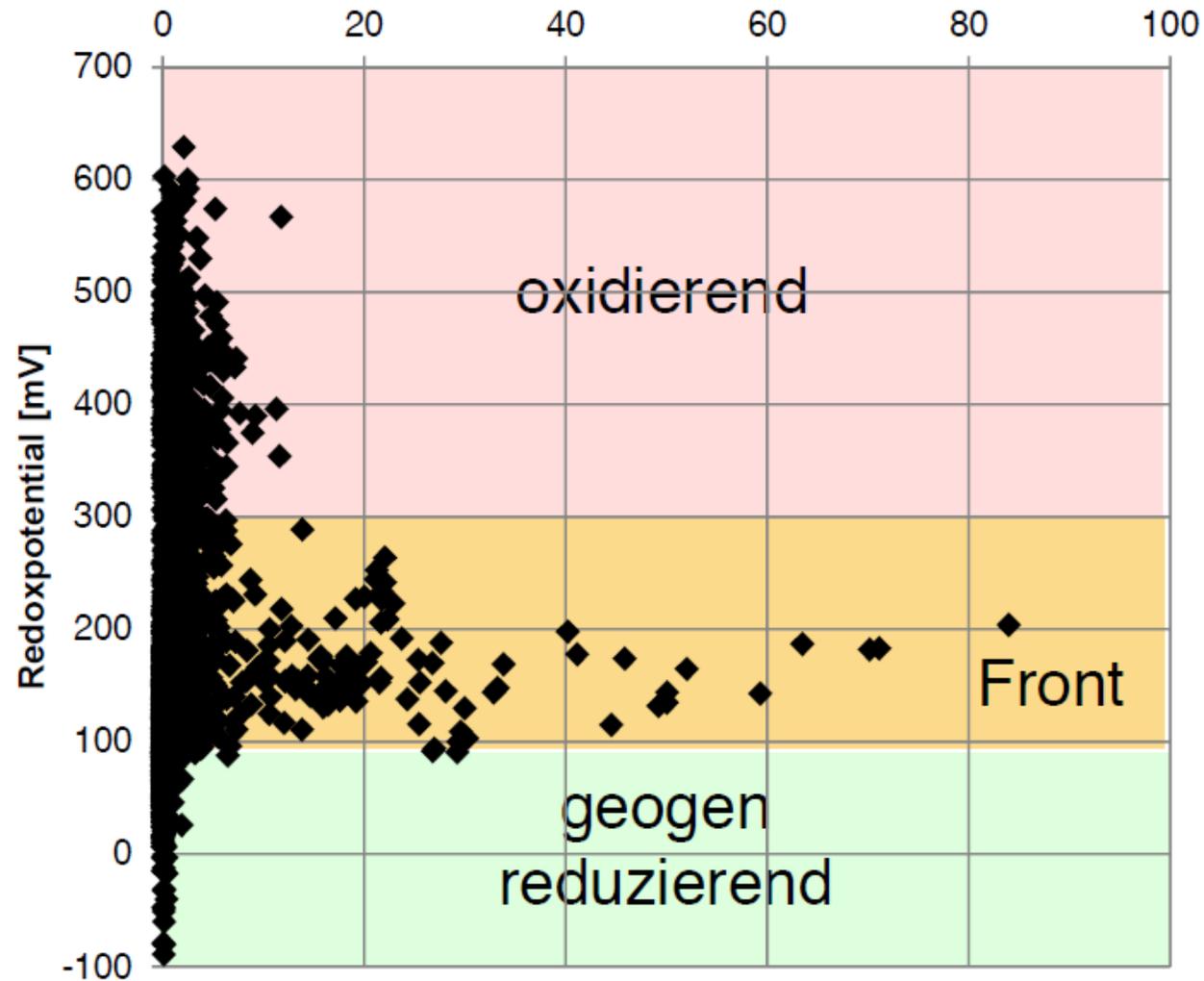
Quelle: LUNG Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Mecklenburg-Vorpommern 2015

Studien des LUNG zeigen ein flächenhaftes Auftreten erhöhter Urankonzentrationen

➤ Mobilisation wird in Zusammenhang mit Nitrateinträgen gesetzt

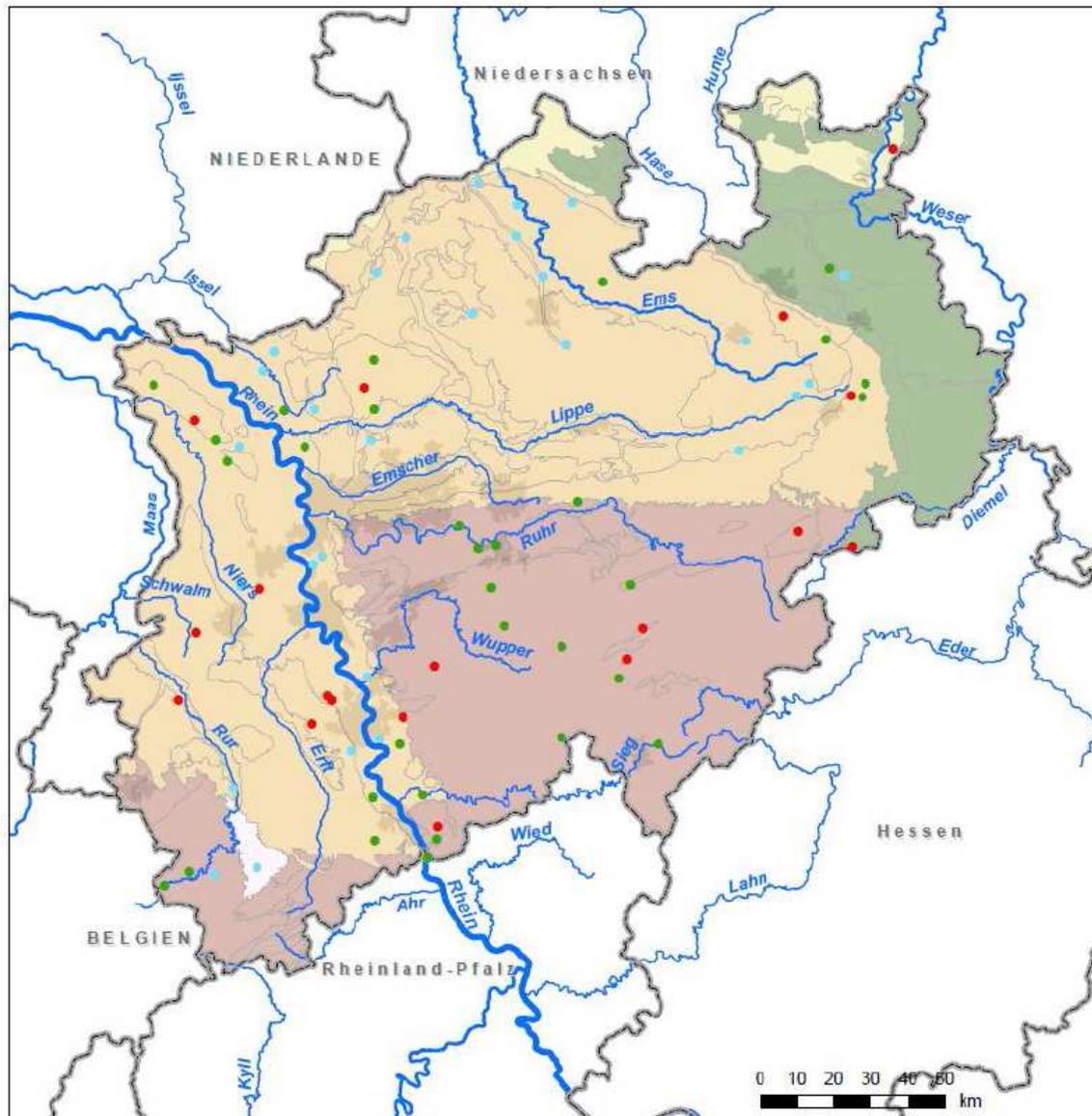
1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

Uran-Gehalte in $\mu\text{g/l}$ in den Landesmessstellen
M-V 2007-2014



Schwerdfeger 2015: DVGW LAWA Forum Uran in Kassel

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt



Chrom VI Grundwasser NRW

- CrVI > LW (LW: 0,3 µg/l)
- CrVI ≤ LW
- CrVI < BG (BG: < 0,025 µg/l)

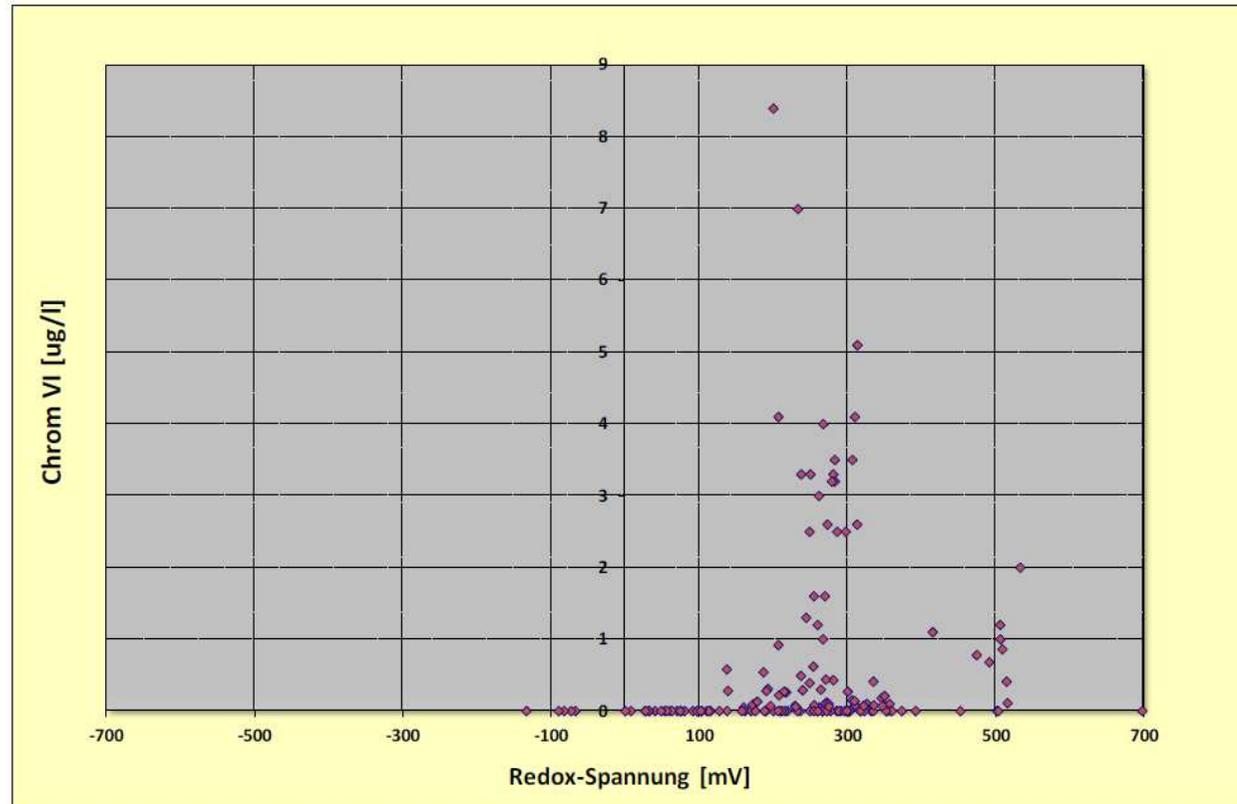
Hydrogeologische Großräume

- Mitteldeutsches Bruchschollenland
- Nord- und mitteldeutsches Lockergesteinsgebiet
- Rheinisch-Westfälisches
- West- und mitteldeutsches Grundgebirge
- West- und süddeutsches Schichtstufen- und Bruchschollenland

18 von 78 Grundwasserproben > 0,3 µg/l (23 %)

LANUV NRW 2014

1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt

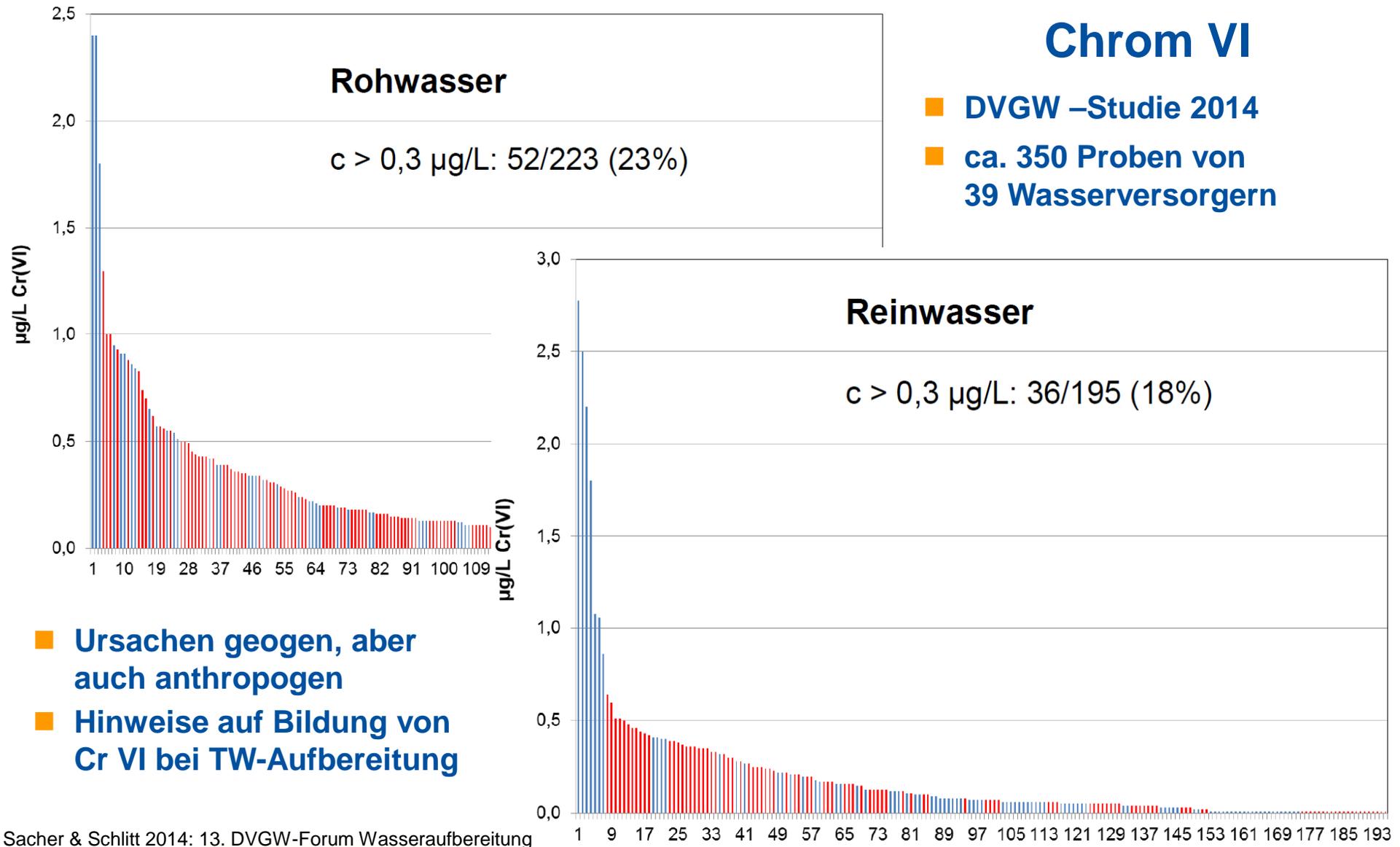


Rückert 2014: 1. Wiesbadener Grundwassertag

Chrom VI Grundwasser Hessen

- **Beprobung von über 400 anthropogen unbeeinflussten Grundwassermessstellen**
- **Ergebnis:**
 - 50 % über BG von 0,05 µg/l
 - 25 % aller Proben über 0,3 µg/l
- **Chrom(VI)-Konzentrationen abhängig von Redoxpotenzial und pH-Wert**
- **Positivbefunde in der Regel geogen bedingt (Magmatite, Vulkanite)**

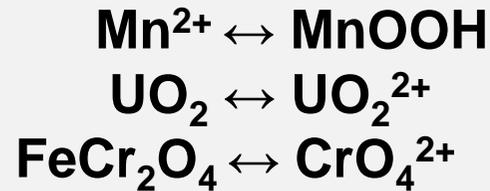
1 Schwermetalle in der aquatischen Umwelt



Chrom VI

- DVGW –Studie 2014
- ca. 350 Proben von 39 Wasserversorgern

2 Mobilisationsprozesse



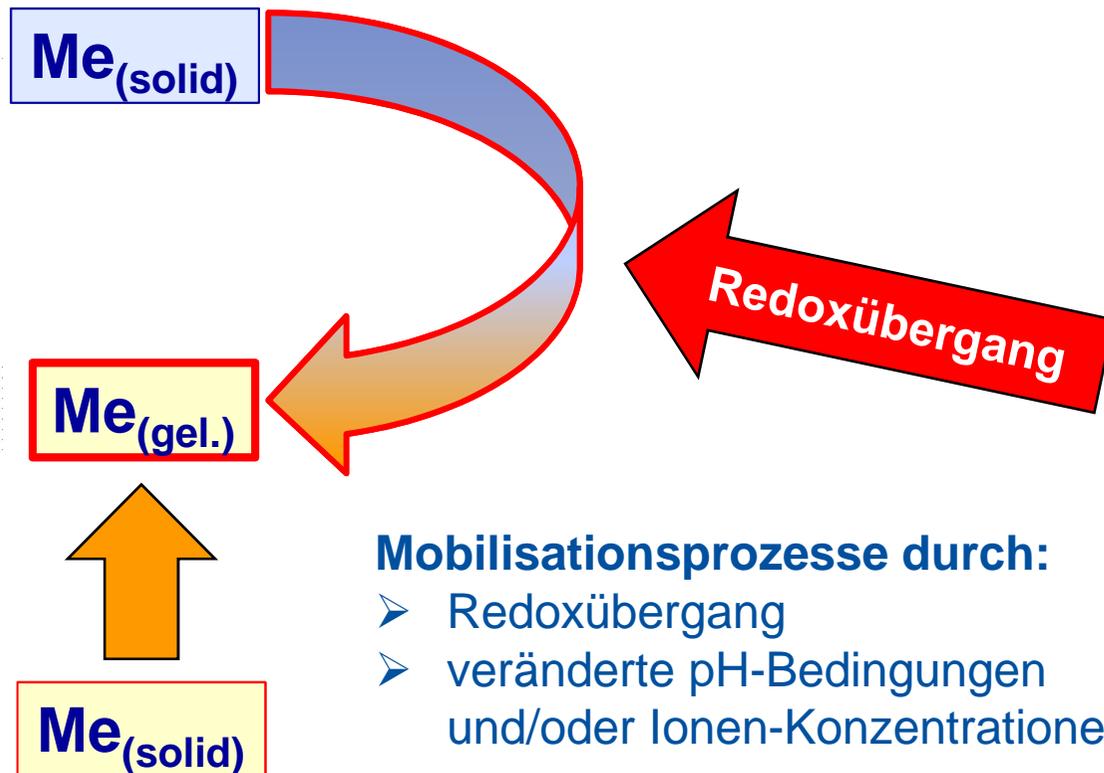
Mangan

Aerob
Anaerob

Anaerob
Aerob

Uran und Chrom

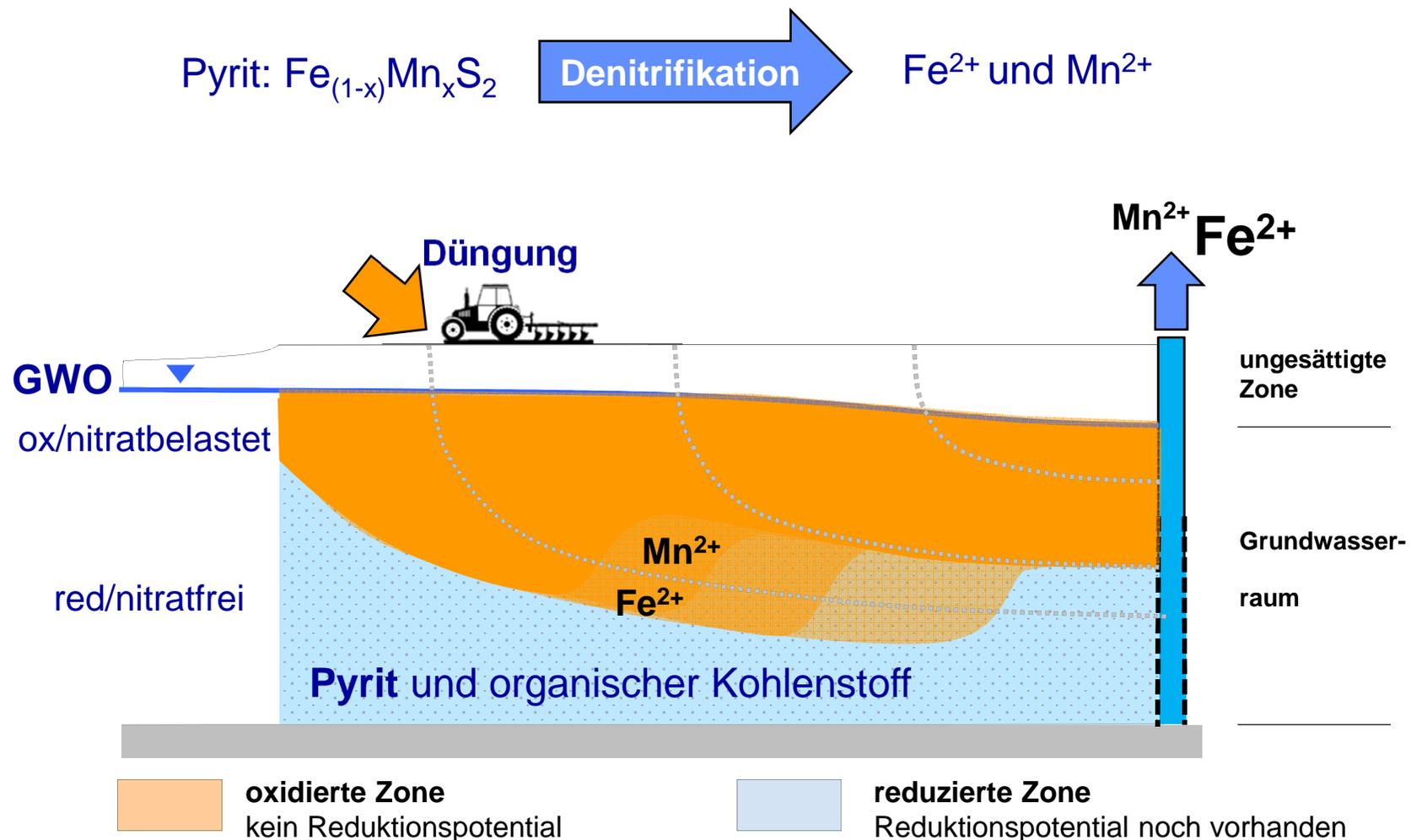
Bindung in primären und sekundären Mineralphasen
Sorption an Huminstoffe und organische Bestandteile



2 Mobilisationsprozesse - Nitratproblematik

Typisch für viele Grundwasserleiter mit Redoxschichtung

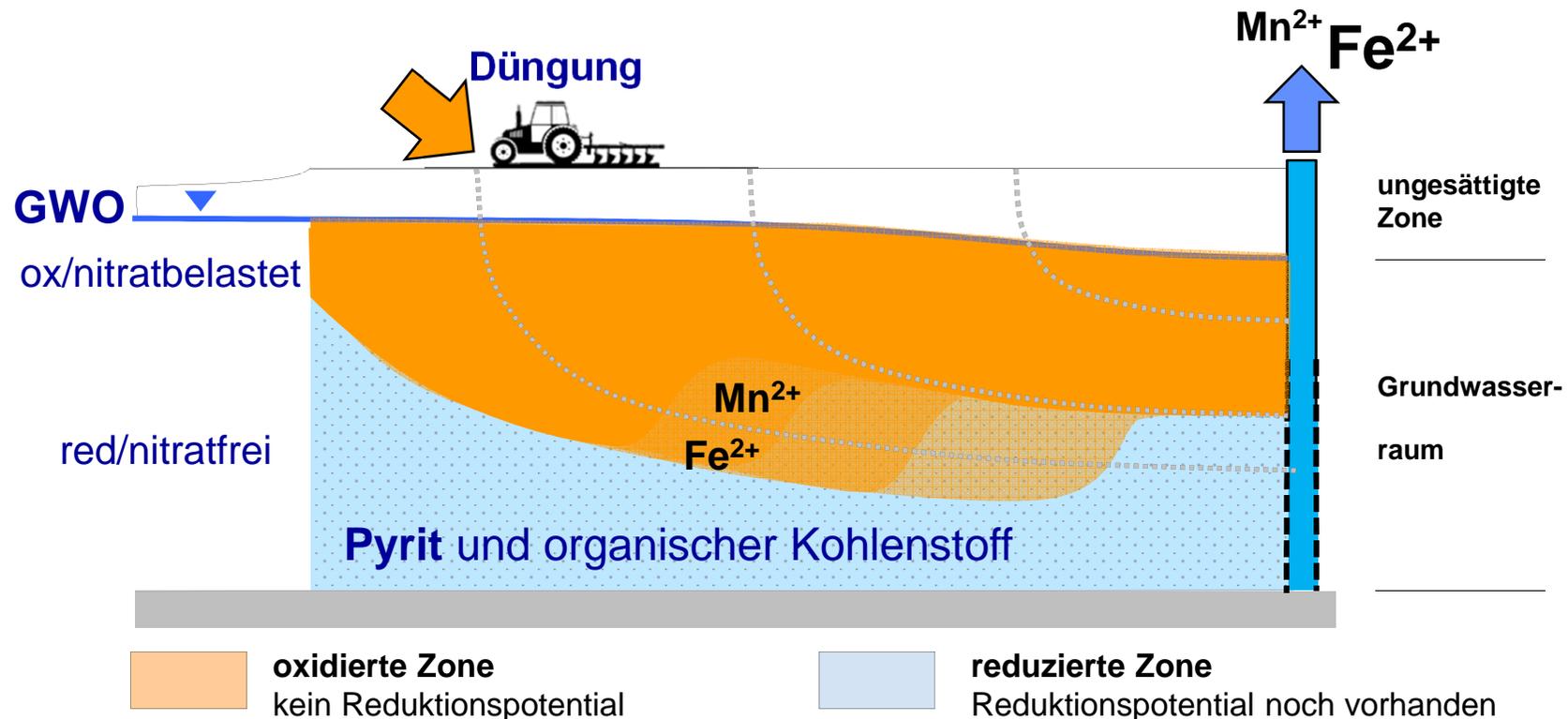
- Eisen- und Mangankonzentrationen steigen mit Zunahme der Düngintensität



2 Mobilisationsprozesse - Nitratproblematik

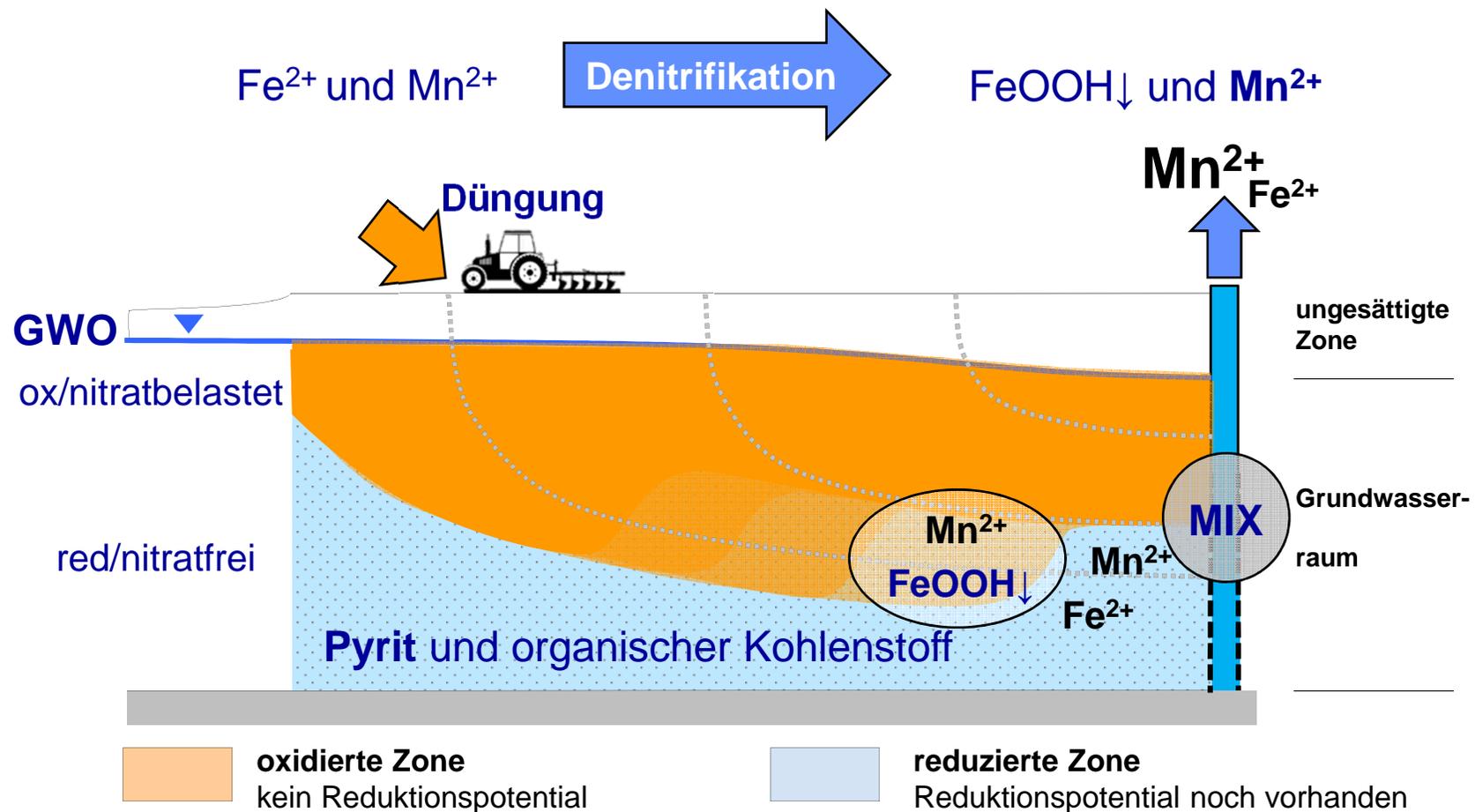
Typisch für viele Grundwasserleiter mit Redoxschichtung

- Eisen- und Mangankonzentrationen steigen mit Zunahme der Düngeintensität
- Schutzmaßnahmen: nachhaltige Bewirtschaftungsstrategien mit einer Verminderung des Nitratreintrags in das Grundwasser



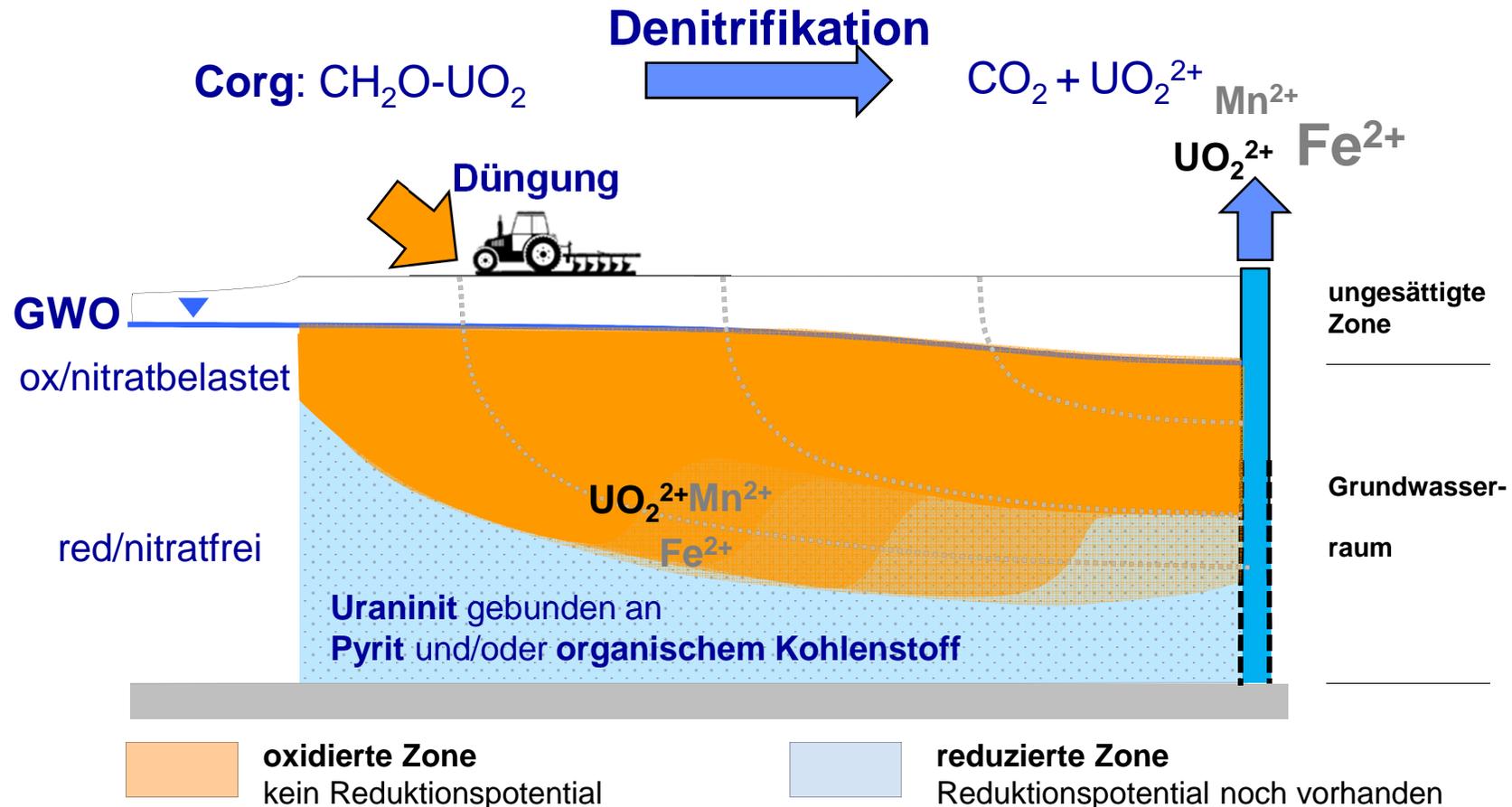
2 Mobilisationsprozesse - Nitratproblematik

- Bildung von Manganoxid/-hydroxidphasen kinetisch gehemmt
 - „Aufkonzentration“ von Mangan im Vergleich zu Eisen



2 Mobilisationsprozesse - Nitratproblematik

- **Uran liegt gebunden an Pyrit oder organischem Kohlenstoff (Corg) vor**
 - unter reduzierenden Bedingungen nahezu unlöslich (U (IV); UO_2 , Uraninit)
 - unter oxidierenden Bedingungen wasserlöslich (U(VI); UO_2^{2+} , Uranyl)
- **Urankonzentrationen hängen von Urangehalten und der Umsatzrate von Pyrit und Corg ab: hohe Umsatzrate = hohe Freisetzung**



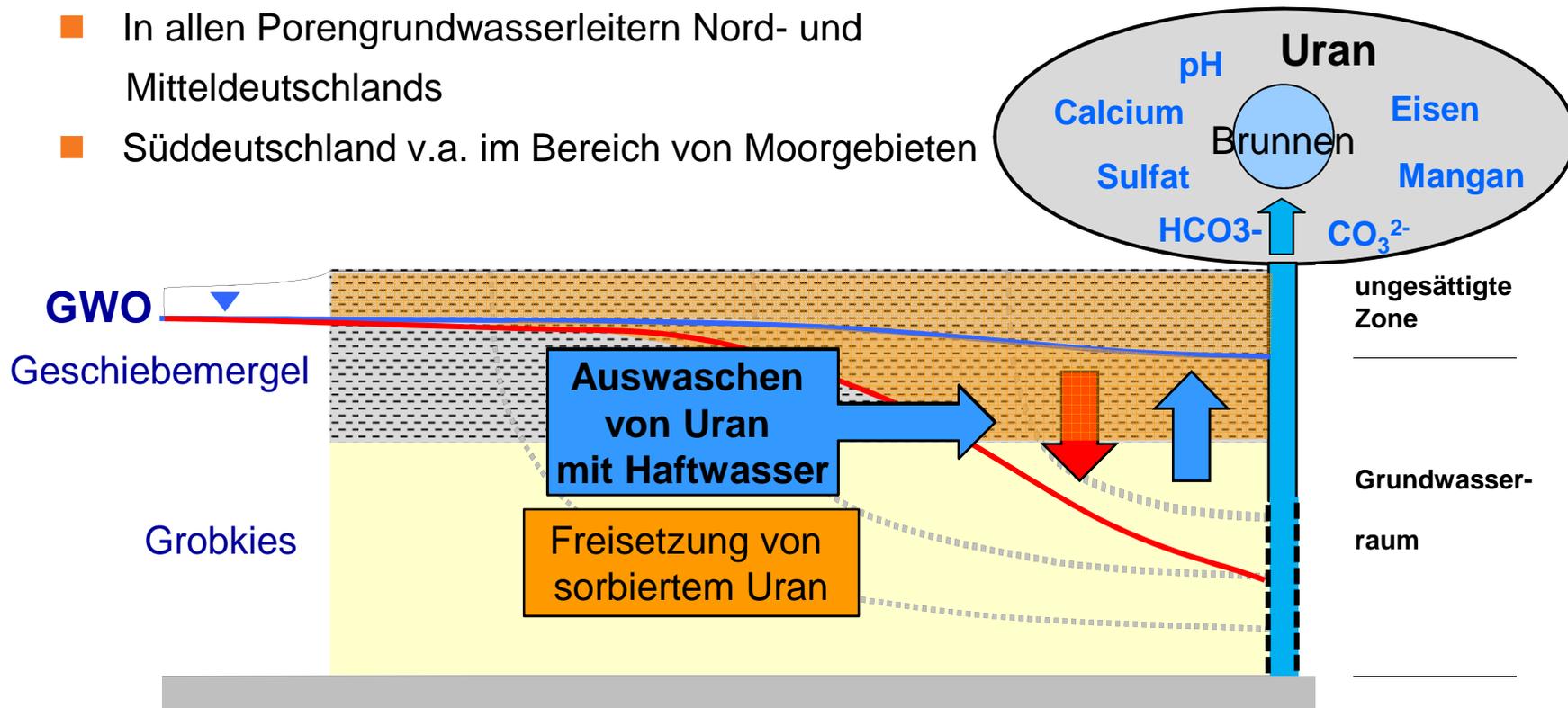
2 Mobilisationsprozesse - GW-Schwankungen

Uranmobilisierung durch Schwankungen der Grundwasseroberfläche

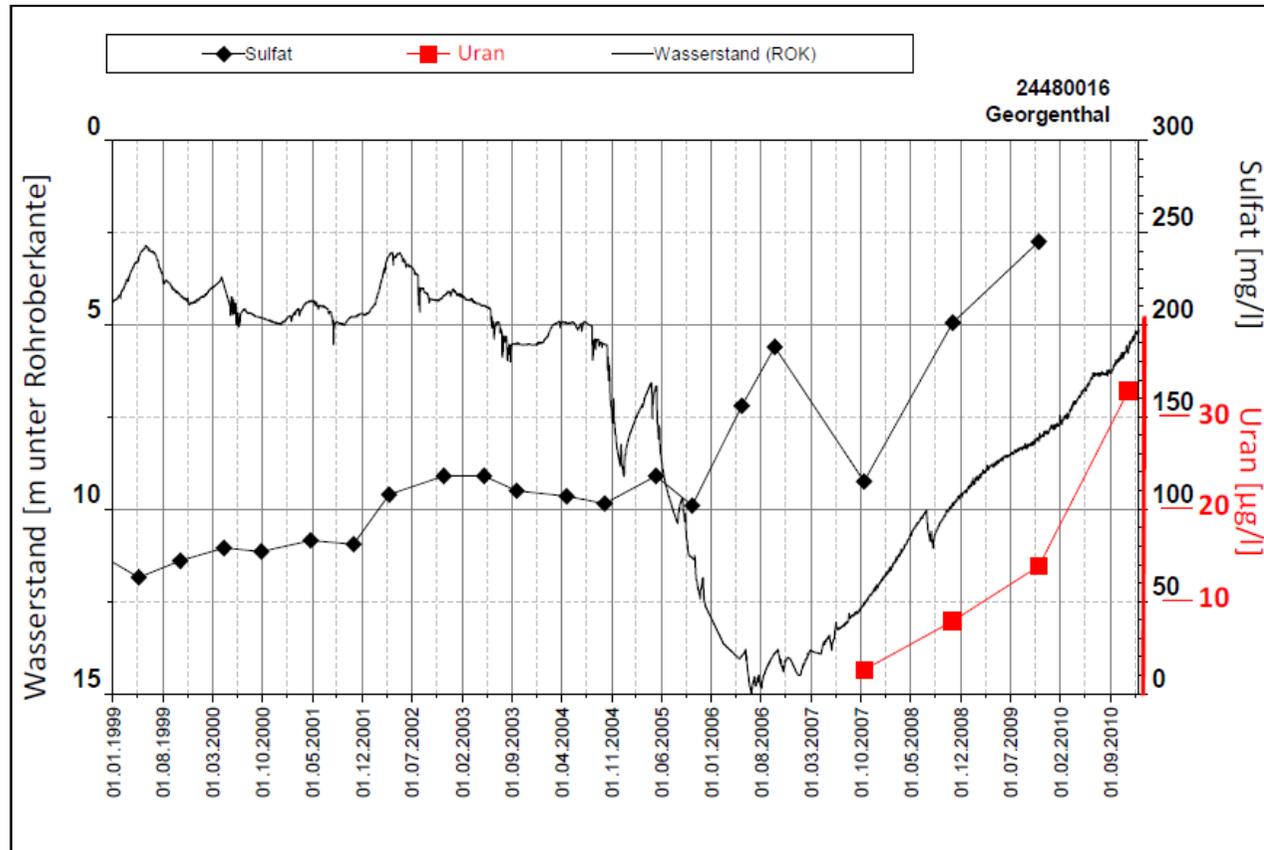
- Oxidative Freisetzung von Uran

Vergleichbare Verhältnisse

- In allen Porengrundwasserleitern Nord- und Mitteldeutschlands
- Süddeutschland v.a. im Bereich von Mooregebieten



2 Mobilisationsprozesse - GW-Schwankungen



- **Entnahmestelle** (Trinkwasser/Bewässerung)
 - 13,3 - 20 m u. GOK (Grobkies)
 - Überdeckung mit Geschiebemergel
- **ab 2004 Absenkung, seit 2006 Anstieg der GW-Oberfläche**
- **mit dem Anstieg der GW-Oberfläche**
- ⇒ **Anstieg der Urankonzentration von 2,6 $\mu\text{g/l}$ auf 32 $\mu\text{g/l}$**

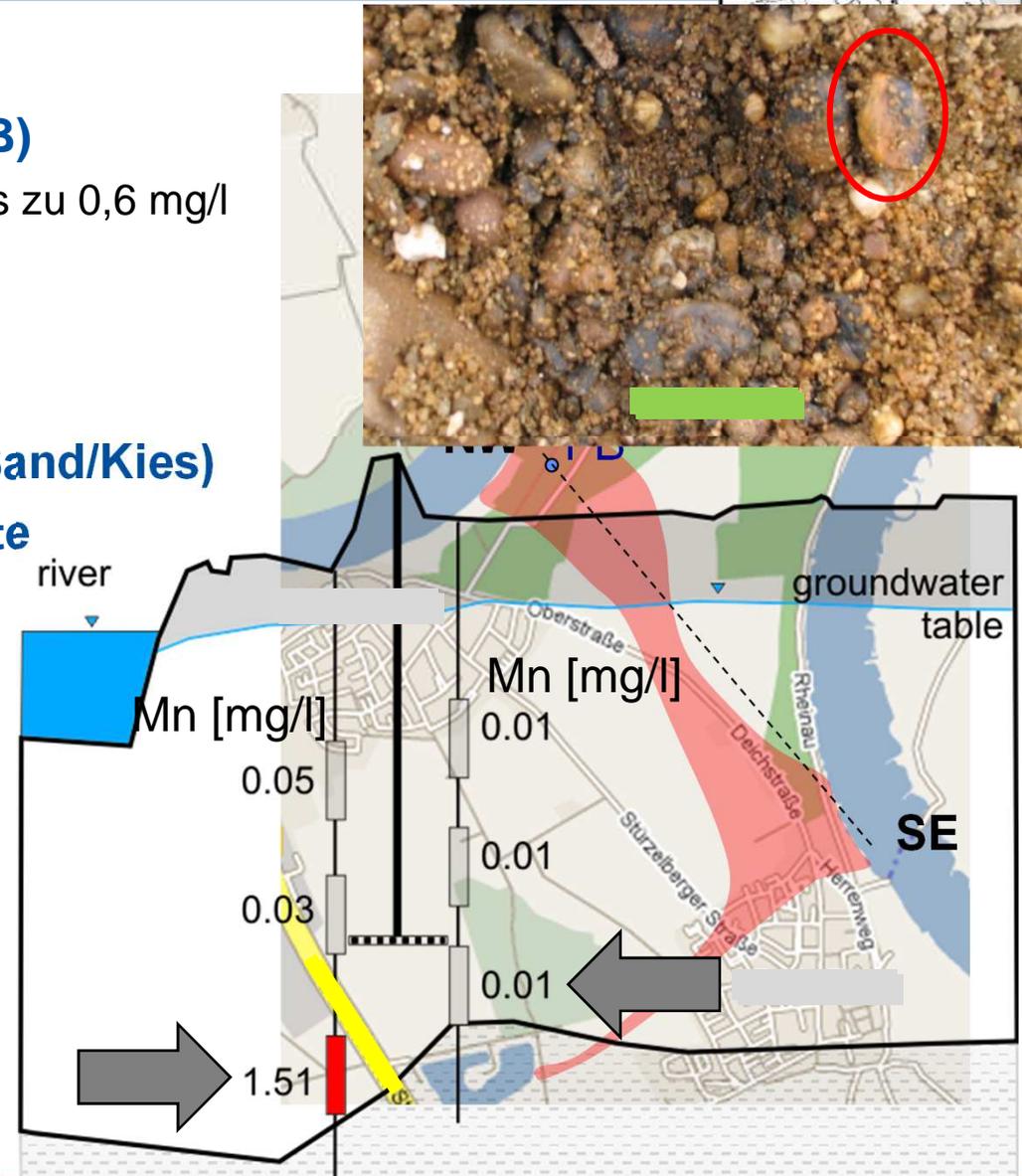
2 Mobilisationsprozesse - Uferfiltration

Wassergewinnung am Rhein

- Rohwasser eines Brunnens (FB)
 - Hohe Mangankonzentrationen bis zu 0,6 mg/l (Grenzwert 0,05 mg/l)
- Förderrate: 6.7 Mio m³/a
- Aquifer: fluviatile Sedimente (Sand/Kies)
- Aquiferbasis: tertiäre Sedimente (Schluff/Ton)

Erkundung des Geosystems

- Bohrungen
- Grundwasseranalysen (Mangankonzentration mg/l)
- Geochemische Sedimentanalysen



2 Mobilisationsprozesse - Uferfiltration

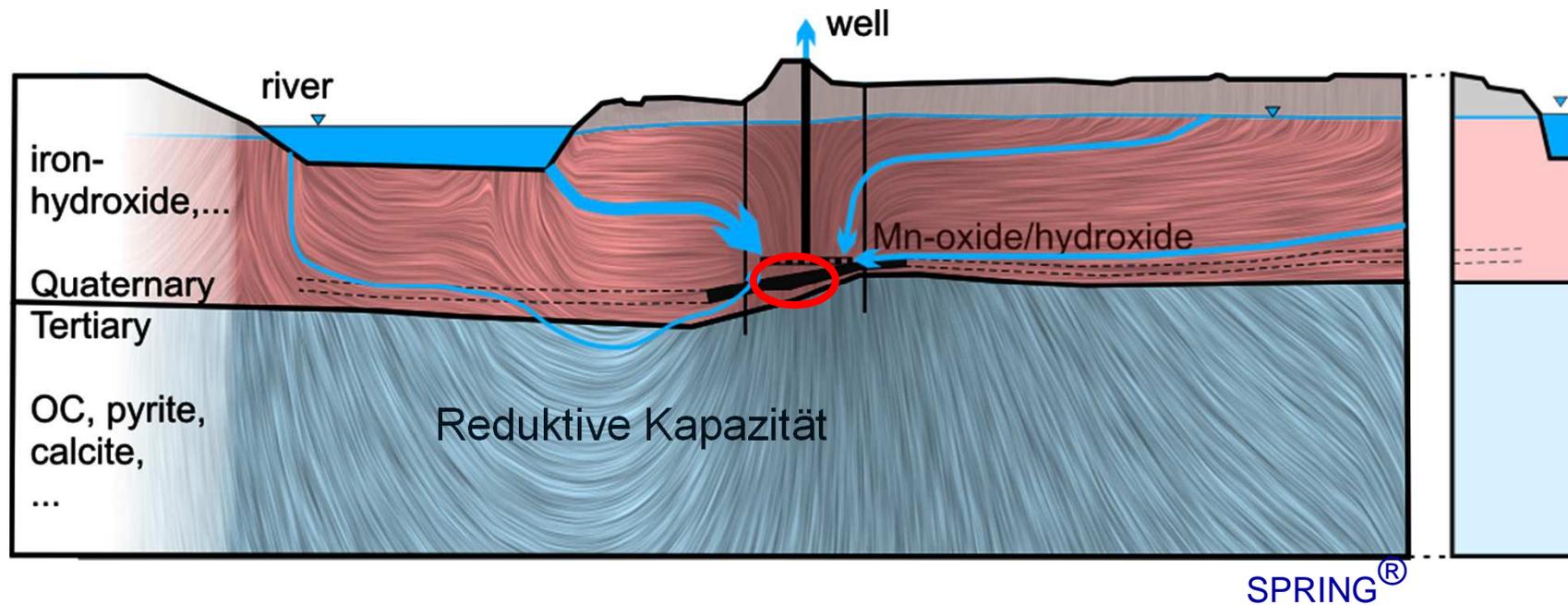
Rohwasser ist eine Mischung aus:

- **Uferfiltrat (NW und SE)**

- keine Reaktion, da oxische Bedingungen

- **Grundwasser, welches aus den tertiären Sedimenten zuströmt**

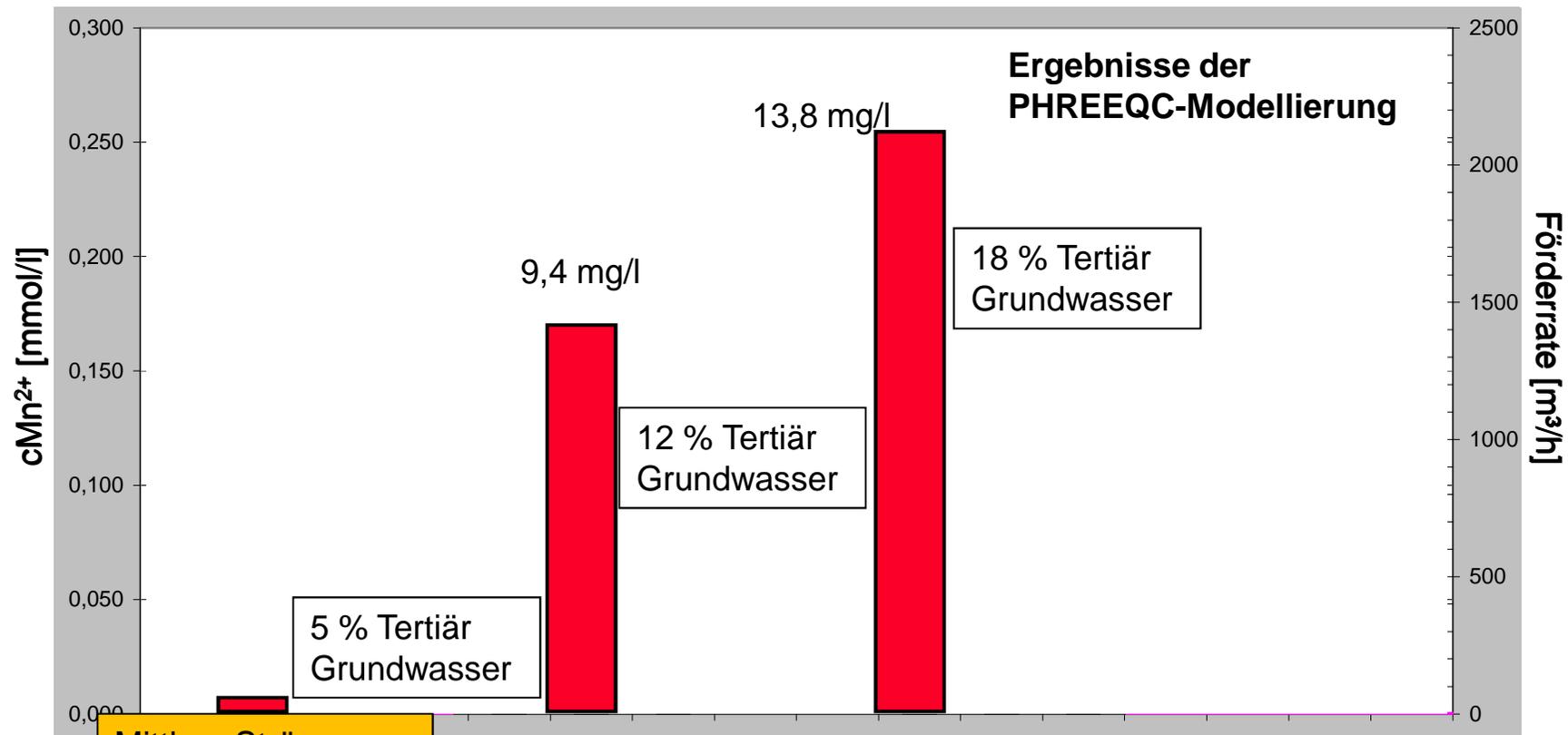
- Strömung durch quartäre Ablagerungen mit Mangan-Coatings nahe der Aquiferbasis
- reduktive Lösung von Manganphasen



2 Mobilisationsprozesse - Uferfiltration

Aus der hydraulischen Modellierung lässt sich ableiten, dass:

- der Anteil des Grundwassers aus dem Tertiär im Rohwasser mit der Förderrate schwankt
- Maßnahmen: Regulation der Mangankonzentration über die Förderrate



Mittlere Strömungs-Verhältnisse

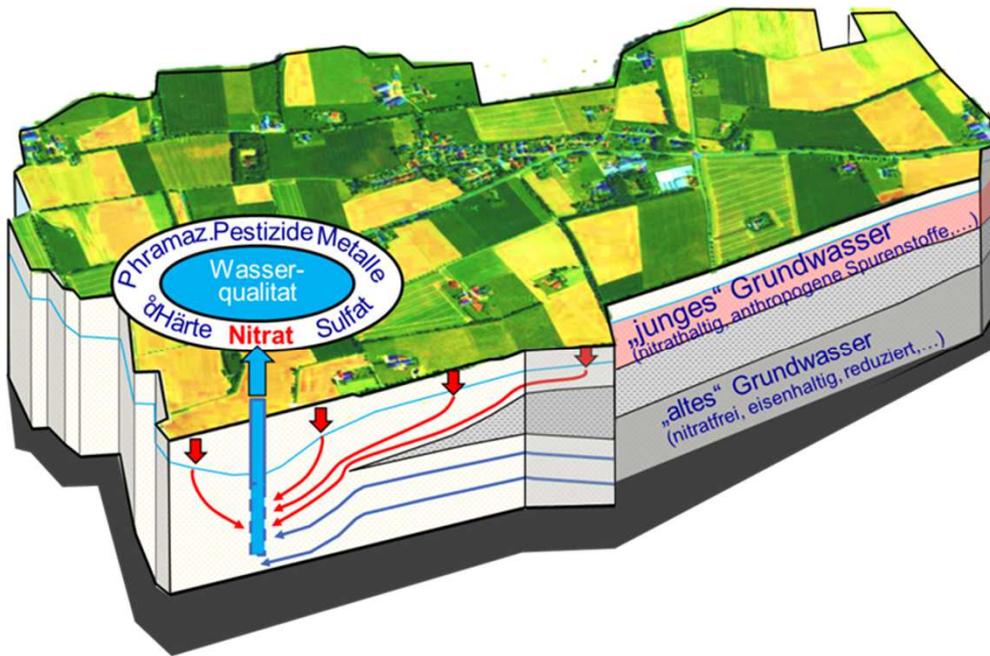
3 Prognosemodelle

Zielsetzung

- Frühzeitiges Erkennen von **Entwicklungstrends** in der Grundwasserquantität und -qualität bei sich ändernden:
 - Hydraulischen Bedingungen
 - Landnutzungsbedingungen
 - Klimatischen Bedingungen
- **Schutzmaßnahmen** rechtzeitig einleiten
- Abschätzung der **Effizienz** von Maßnahmen (Kosten-Nutzen)



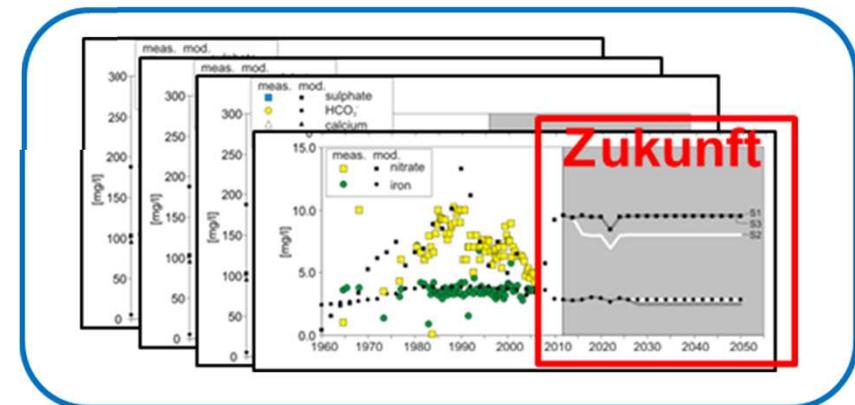
3 Prognosemodelle



- Berechnung der Rohwasserqualität und -quantität und
- Berechnung von Prognoseszenarien (unter sich ändernden Umweltbedingungen)

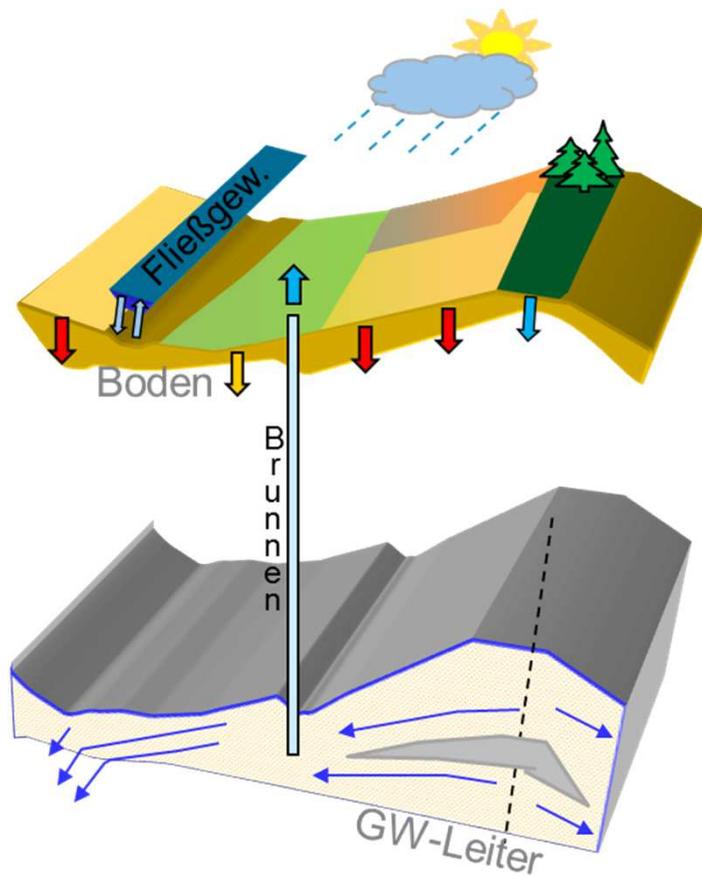
Softwaretool entwickelt zur:

- flächenhaften Erfassung und Auswertung von Systeminformationen
- Erfassung aller relevanten Prozesse im Grundwasserleiter (Hydraulik/Hydrochemie)



Nitrat, Eisen, Sulfat, Chlorid, Calcium, Spurenstoffe etc.

3 Prognosemodelle



Hydrochemische Modellierung

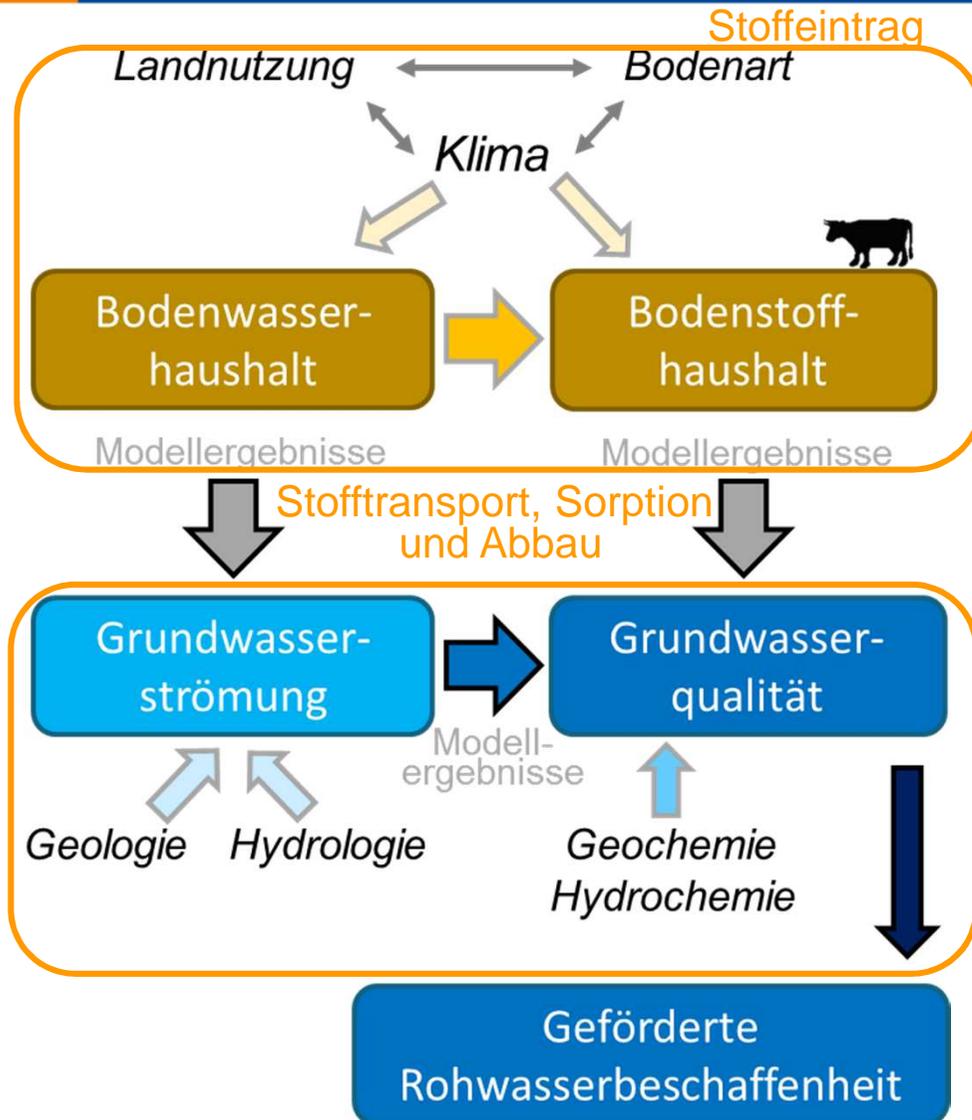
- Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas-, Wasser- und Feststoff
- Speziesverteilung, pH und E_H
- Sorption, Ionentausch etc.

Berechnung der Grund- und Rohwasserbeschaffenheit:

➤ Haupt- und Nebenbestandteile

➤ darauf basierend Berechnung von Mobilisations- und Transportprozessen von Spurenstoffen wie Schwermetalle

3 Prognosemodelle



Hydrochemische Modellierung

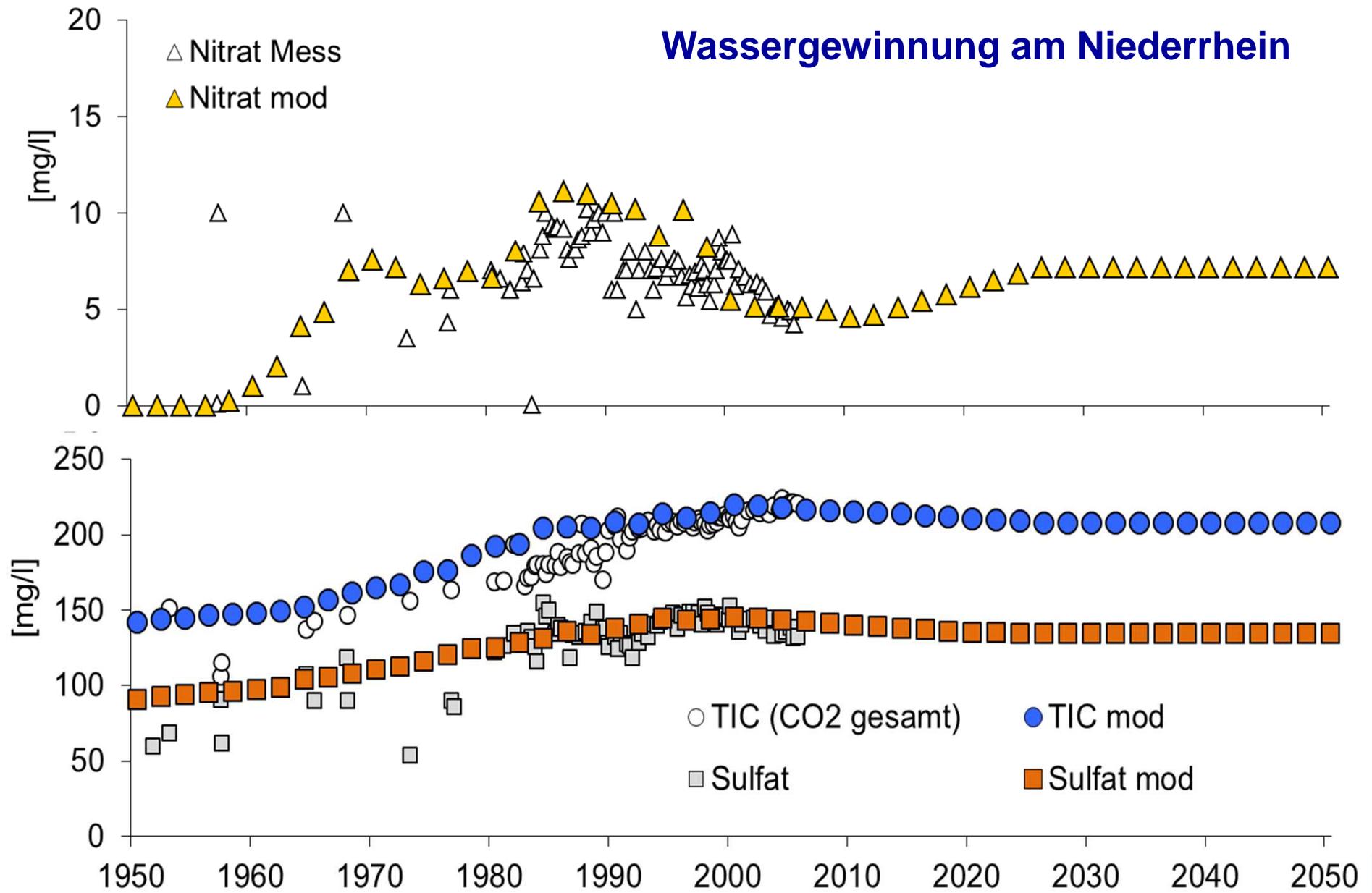
- Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas-, Wasser- und Feststoff
- Speziesverteilung, pH und E_H
- Sorption, Ionentausch etc.

Berechnung der Grund- und Rohwasserbeschaffenheit:

➤ Haupt- und Nebenbestandteile

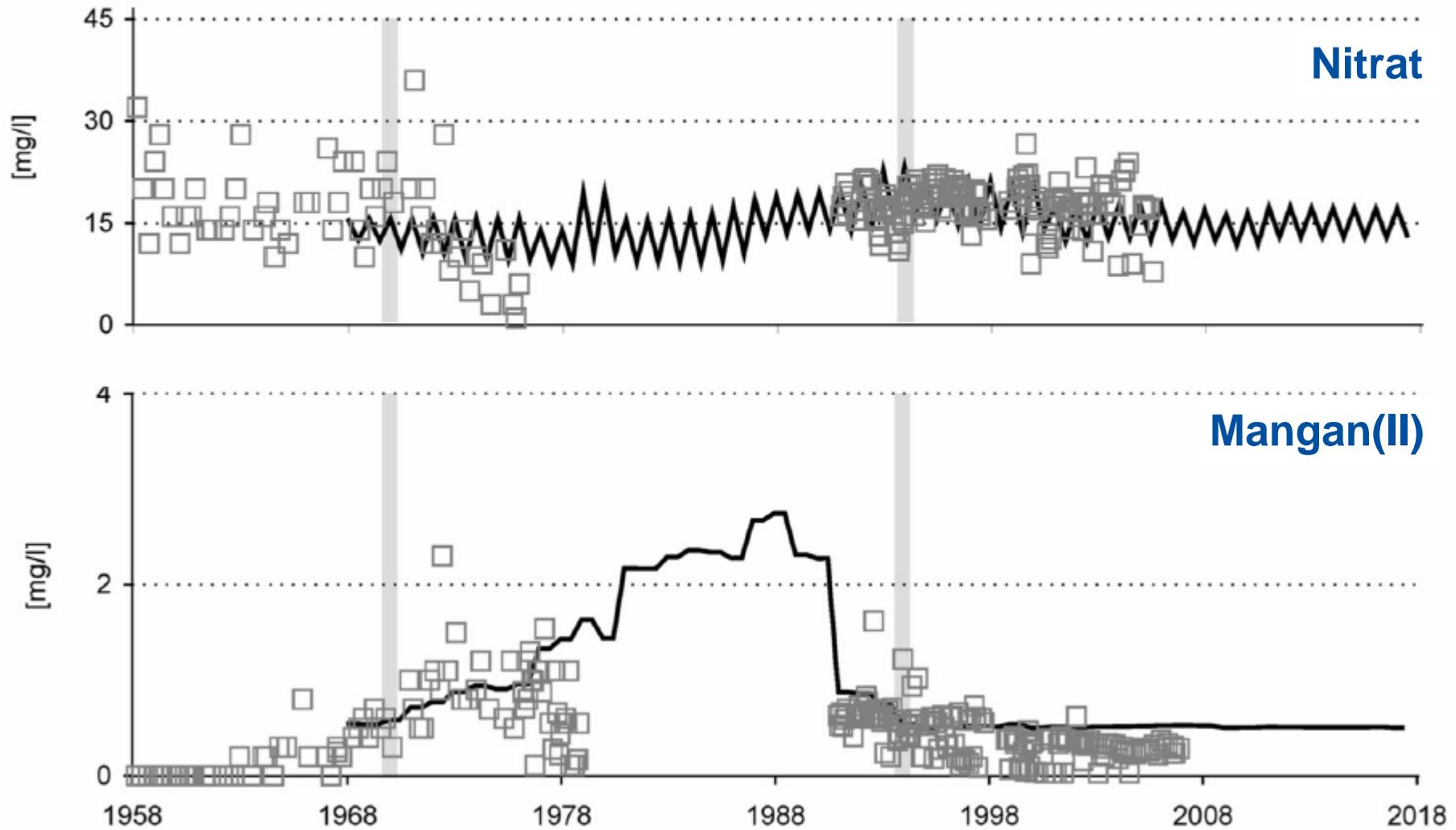
➤ darauf basierend Berechnung von Mobilisations- und Transportprozessen von Spurenstoffen wie Schwermetalle

3 Prognosemodelle



3 Prognosemodelle

Beispiel Uferfiltration



Kübeck et al. 2009

Zusammenfassung

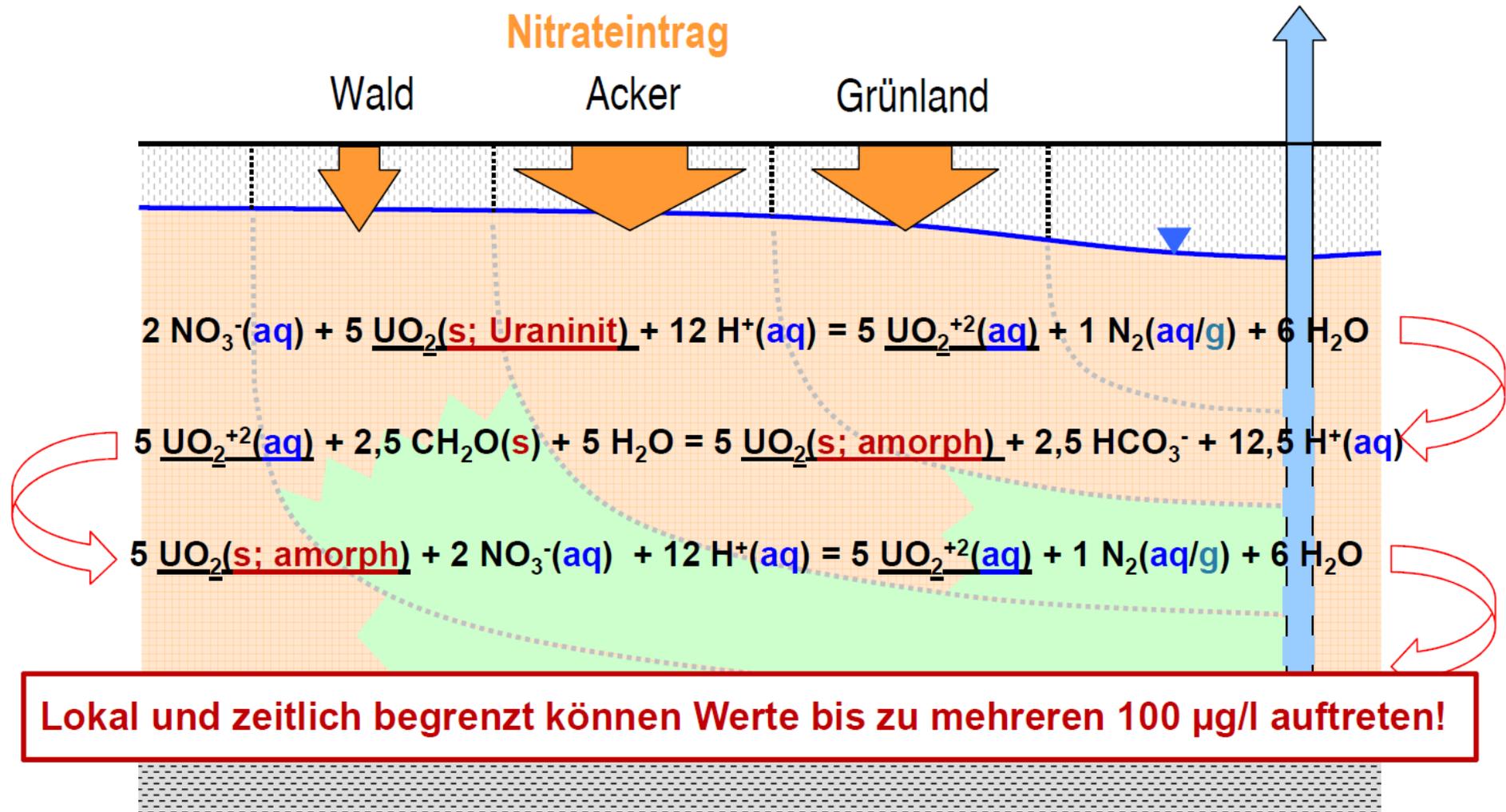
- **Regional erhöhte Mangan-, Uran- und Chromkonzentrationen im Grund-, Roh- und Trinkwasser nachweisbar**
 - **Positivbefunde sehr häufig geogen bedingt**
 - **anthropogen verursachte Freisetzung durch Veränderung der pH- und Redoxbedingungen**, z. B. durch Eintrag von Oxidationsmitteln wie Nitrat in den Grundwasserleiter
- **Einsatz von hydrochemischen Modellen ist vielfältig**
 - **Identifizierung und Quantifizierung der hydraulischen und hydrochemischen Prozesse in Raum und Zeit**
 - Ursachenrecherche für Kontaminationen
 - Prognose der Auswirkungen auf Rohwasserbeschaffenheit durch
 - veränderte hydraulische Bedingungen
 - landwirtschaftliche Flächennutzung
 - Klimawandel
- **Anhand von Prognoseszenarien können langfristige Trends in der Quantität und Qualität von Sicker-/Grund-/Rohwasser berechnet werden**

Zusammenfassung

■ Nutzen für die Wasserwirtschaft

- **Instrumentarium für eine Gefährdungs- und Risikobewertung**
 - Frühzeitiges Erkennen von Langzeittrends / sensibler Bereiche in Wassergewinnungsgebieten
 - Prozessbasierte Erarbeitung von Handlungsoptionen
 - Gegenüberstellung von Handlungsoptionen (Kosten / Nutzen Verhältnis)
- **Kommunikations- und Planungsinstrumentarium für eine mittel- bis langfristig vorausschauende Planung und Umsetzung von Grundwasserschutzstrategien**
 - Gezielter Einsatz der Finanzmittel für Grundwasserschutzmaßnahmen
 - Wirkung von Handlungsoptionen, z.B. Kauf oder Extensivierung von Flächen, können bzgl. ihrer Wirkungen auf die Qualität des Rohwassers bewertet werden

2 Mobilisationsprozesse - Nitratproblematik



Schwerdtfeger 2015: DVGW LAWA Forum Uran in Kassel