

## Die zeitliche Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit in den verschiedenen Grundwasserleitern des Rheintales zwischen Worms und Ludwigshafen

THOMAS DREHER

**Kurzfassung:** Die hydrochemische Zusammensetzung in den verschiedenen Grundwasserleitern des nördlichen Oberrheingrabens verändert sich sowohl kurz- als auch langfristig. Anhand monatlicher Beprobungen kann nachgewiesen werden, daß im oberflächennahen Grundwasser im Unterstrom landwirtschaftlich genutzter Flächen jahreszeitliche Konzentrationsschwankungen der Hauptinhaltsstoffe auftreten, die auf Auswaschungen aus dem Sickerwasserraum zurückgeführt werden können. Im tieferen Bereich des Oberen Grundwasserleiters sowie im Abstrom von Waldgebieten können diese Periodizitäten nicht beobachtet werden, sofern keine wasserwirtschaftliche Nutzung vorliegt.

Auch im Mittleren Grundwasserleiter können keine jahreszeitlichen Konzentrationsschwankungen beobachtet werden. Bei geeigneten hydraulischen und lithofaziellen Gegebenheiten können erhöhte Stoffkonzentrationen aus dem oberflächennahen Grundwasser jedoch in das zweite Grundwasserstockwerk verfrachtet werden. Kritisch ist zunächst nicht die Tatsache der erhöhten Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe zu sehen. Vielmehr ist relevant, daß diese Entwicklung seit über 20 Jahren unvermindert anhält und ein Ende nicht abzusehen ist. Man muß jedenfalls davon ausgehen, daß auch Schadstoffe diesen wasserwirtschaftlich bedeutsamen Leiter erreichen können und langfristig nicht von einem geschützten Grundwasserleiter ausgegangen werden kann.

**Abstract:** The Upper Rhinegraben is one of the most important areas for municipal and industrial water-supply in Southwest Germany. Its hydrogeologic system consists of a leakage multiaquifer formation. The hydrochemical composition in the different aquifer layers can be distinguished by the main components (i.e. calcium, magnesia, sulfate, chloride). Time Series Analysis of the hydrochemical compositions were made to recognize the length of periods and to describe the development of the concentrations.

In the different aquifer layers the chemical composition of groundwater is changing at short and long terms. Monthly taken samples of the shallow groundwater in the downstream of agricultural areas show seasonally changing concentrations of the main components. These are accumulated in the unsaturated zone during a dry period and washed out at the beginning of the recharge. Comparable seasonalities are missing in the lower part of the upper aquifer layer and in the downstream of woodlands as well as in the deeper aquifer layers.

The second aquifer layer is the most important water resource. Under distinct hydraulic and lithofacial conditions the concentrations rose significantly since 20 years and more. The hydrochemical composition of this groundwater can be interpreted as a mixture between the first and the second aquifer layer. The results of the Time Series Analysis show that the concentrations of the main components tend increasingly towards the

composition of the upper aquifer. The forecasts until 2000 predict that these processes will last undiminished. At long term it is therefore possible that pollutants as pesticides or chlorated hydrocarbons, which can be detected in the unconfined aquifer, reach the pumping wells.

### 1. Einleitung

Die Trinkwasserversorgung wird im nördlichen Oberrheingraben heute hauptsächlich durch Tiefbrunnen sichergestellt. Die Filterstrecken liegen in Tiefen zwischen 30 und 150 Metern, zum Teil können auch 200 Meter überschritten werden. Die grundwasserleitenden Gesteine gehören dem Quartär bis Pliozän an (KARCHER 1987). Es handelt sich um Sande und sandige Kiese, die durch verschiedene tonig-schluffige Horizonte hydraulisch unvollständig getrennt sind. Im Untersuchungsgebiet ist besonders der Obere Zwischenhorizont (OZH) von Bedeutung, der den anthropogen stark beeinflussten Oberen Grundwasserleiter (OGL) von den tieferen Grundwasservorkommen trennt. Der OZH ist von der östlichen bis zur westlichen Grabenscholle (Abb. 1) großflächig verbreitet und flasert in nördlicher und südlicher Richtung auf. In der Zwischenscholle fehlt der OZH weitgehend. Nordöstlich von Mannheim können Fenster im OZH durch feinsandige Einschaltungen vorkommen, so daß hydraulische Kontakte zwischen den verschiedenen Aquifere vorliegen. In der Nähe von Sandhausen-Walldorf ist er sandig-kiesig ausgebildet. Im Raum Schwetzingen ist innerhalb des jungquartären Mittleren Grundwasserleiters (MGL) ein feinkörniger Trennhorizont eingeschaltet, der als Unterer Zwischenhorizont bezeichnet wird. Die großräumige Verbreitung der tiefer liegenden Trennhorizonte ist im Einzelnen nicht bekannt. Unterhalb des MGL kommt ein altquartärer Aquifer vor (UGL), der von mehreren pliozänen Grundwasserleitern (PGL) unterlagert wird.

Ausgewertet werden die Hauptinhaltsstoffe des Grundwassers: die Kationen (Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium) sowie die Anionen (Hydrogenkarbonat, Sulfat, Chlorid und Nitrat). Die vorliegende Veröffentlichung basiert auf einer Dissertation an der Universität Karlsruhe, Institut für Angewandte Geologie (DREHER 1993).

Drei charakteristische Grundwasser-Typen können im MGL unterschieden werden (DREHER 1993). Kennzeichnend für den unbeeinflussten MGL ist das Grundwasser des Typs I. Dieser ist durch eine Vormacht von Hydrogenkarbonat gekennzeichnet, das an Calcium und Magnesium gebunden ist. Natrium, Kalium, Chlorid und Sulfat kommen in geringen Konzentrationen vor, Nitrat ist nicht nachweisbar. Das Grundwasser des Typs II zeichnet sich durch erhöhte  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen bei verringerten  $\text{Ca}^{2+}$ -Anteilen aus und das dominierende Anion  $\text{HCO}_3^-$  ist zum Teil an  $\text{Na}^+$  gebunden. Letzteres ist ein deutlicher Hinweis auf den Ionenaustausch von Natrium gegen Calcium. Dieser Grundwassertyp tritt in den tieferen Grundwasserleitern (UGL und PGL) sehr weit verbreitet auf, wobei  $\text{Ca}^{2+}$  gegenüber  $\text{Na}^+$  zurücktreten kann. Wenn kein trennender OZH ausgebildet ist, kommt der anthropogen beeinflusste Typ III in flächiger Verbreitung in den tieferen Grundwasserleitern vor. Er ist durch erhöhte Anteile an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie in Einzelfällen durch das Vorkommen von Nitrat gekennzeichnet. Die beiden Untertypen IIIa und IIIb zeigen die fortschreitende Beeinflussung auf. Sie unterscheiden sich durch die Gesamtmineralisation, die erst bei dem Typ IIIb im Vergleich zum Typ I erhöht, und durch eine Vormacht von Sulfat gegenüber Hydrogenkarbonat gekennzeichnet ist.

Ziel der Zeitreihen-Analysen ist es, Art und Umfang der seit über 20 Jahren nachweisbaren Veränderungen (NOLL 1972) zu beschreiben. In speziellen hydrogeologischen Bereichen können die allgemein im MGL und in den tieferen Grundwasserleitern beobachteten Phänomene detailliert aufgezeigt und schließlich eine Prognose für die zukünftige hydrochemische Entwicklung abgegeben werden.

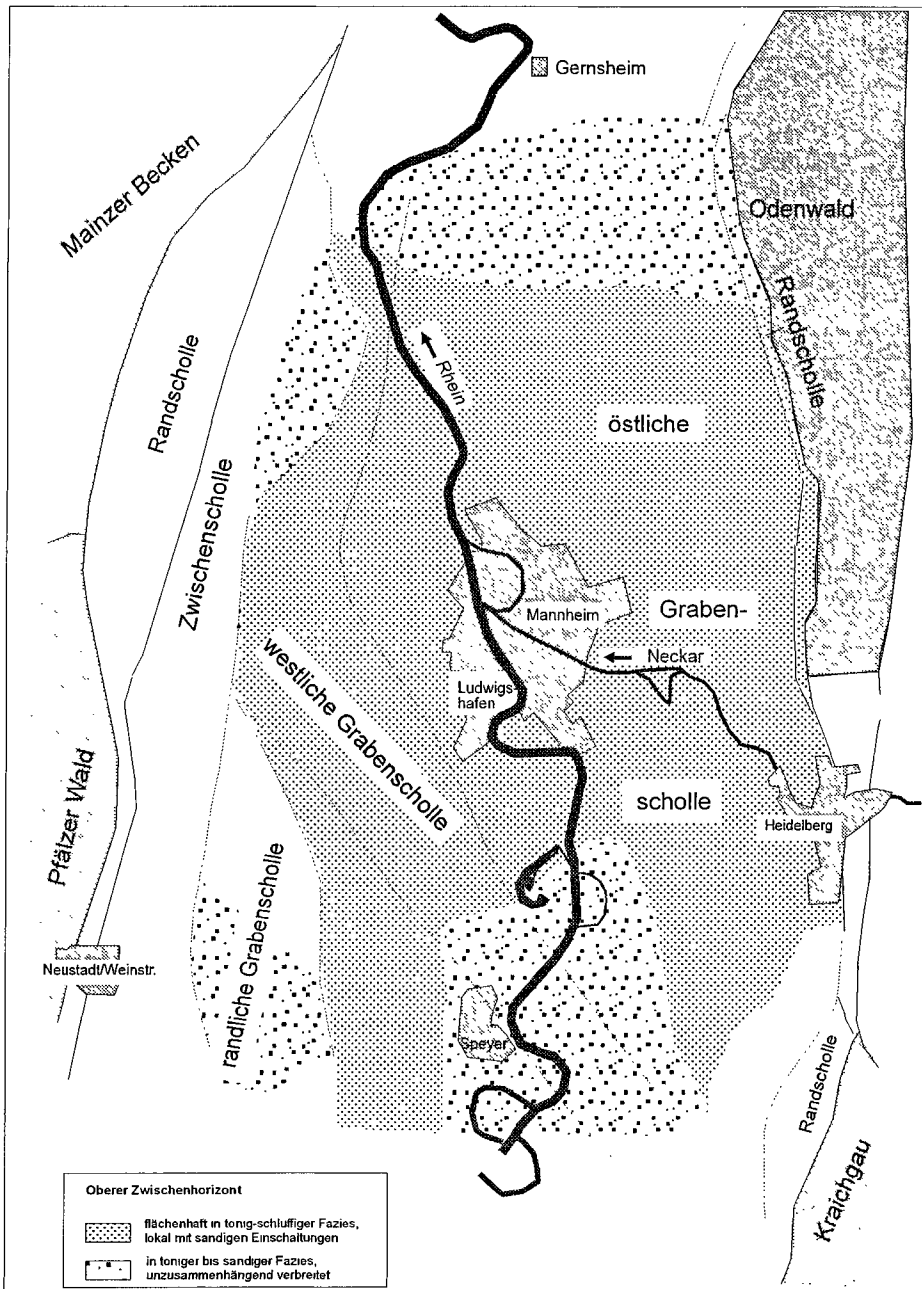


Abb. 1: Untersuchungsgebiet mit der Schollengliederung des Oberrheingrabens und der Verbreitung des Oberen Zwischenhorizontes (nach: MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG et al. 1987 und KARCHER, mdl. Mitt.).

Aus dem OGL und dem MGL werden die Grundwässer zweier Wasserwerke bei Mannheim und bei Schwetzingen ausgewertet, die beispielhaft für einzelne hydrogeologische Gebiete sind und in denen die Wechselwirkungen zwischen den beiden Grundwasserstockwerken deutlich werden. Es liegen Zeitreihen von etwa 30 Jahren vor und die Beprobungen wurden regelmäßig durchgeführt. Soweit bekannt ist, stammen die Grundwässer der beiden Grundwasserleiter jeweils aus unveränderten Einzugsgebieten (NOLL 1972, MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG et al. 1980, 1987 und 1988, MORLER 1988). Ähnlich lange Zeitreihen liegen aus dem nördlichen Oberrheingraben nicht vor. Ergänzend müssen deshalb kürzere Zeitreihen, besonders aus den tieferen Leitern, ausgewertet werden. So wird ein weiterer Brunnen seit 1977 vierteljährlich untersucht. Von einer Meßstelle liegen zwischen 1962 bis 1973 monatliche Analysen vor, z. Zt. wird sie jährlich untersucht.

Die meisten Zeitreihen bestehen aus Jahreseinzelwerten, da es sich um Regeluntersuchungen analog der Trinkwasserverordnung (TrinkWVO) handelt. Es muß deshalb überprüft werden, ob diese Werte repräsentativ für längere Zeiträume sind oder ob sie, bedingt durch interne Zyklizitäten, z.B. von Jahreszeiten, abhängen. Zu dieser Überprüfung eignen sich Daten, die in kürzeren (hier: monatlichen) Abständen entnommen wurden. Monatsproben liegen aus vier Gütemeßstellen des OGL und aus einer des MGL vor.

Für die Analyse von Zeitreihen müssen spezielle statistische Verfahren eingesetzt werden, da die Stichproben instationär, d. h. von Zeitpunkt, Anzahl und Abstand der Beprobung abhängig sind. Zum Erkennen zeitlicher Entwicklungen wird die Trendanalyse verwendet, durch die mathematische Gleichungen an die Stichproben approximiert werden. Sie stellt somit eine spezielle Form der Regressionsanalyse dar (STATGRAPHICS 1989) und analog zu dieser werden verschiedene Kennzahlen für die Güte der Anpassung berechnet, um die Differenzen zwischen den Meßwerten und dem berechneten Trend aufzuzeigen (z. B. absoluter Fehler des Mittels). Anfangs ist die Entscheidung zu treffen, welches Modell dem System zugrunde liegt. Dabei kann man zwischen linearen, quadratischen und hyperbelförmigen Approximationen unterscheiden.

Im unbeeinflussten Grundwasser (Typ I) haben sich die chemischen Gleichgewichte bei Grundwasseraltern von über 3500 Jahren weitestgehend eingestellt. Deshalb kann hier eine stationäre Zeitreihe – die Konzentration der Einzelstoffe ist dann von dem Zeitpunkt der Probenahme unabhängig – angenommen werden. Die hydrochemische Zusammensetzung wird mit einem linearen Modell beschrieben, dessen Steigung je Zeiteinheit gleich Null ist.

Wird dem Grundwasser eines Leiters Fremdwasser in konstanten Anteilen zugemischt, kann man ebenfalls ein lineares Modell erwarten, dessen Steigung ungleich Null ist und vom Kontrast der Stoffkonzentrationen in den Ausgangswässern und ihren Anteilen im Mischwasser abhängt. Die vorliegenden Zeitreihen beginnen meistens bei unbeeinflussten hydrochemischen Verhältnissen, später können dann in einigen Einflüsse aus dem OGL nachgewiesen werden. Es findet ein Übergang vom Grundwassertyp I zum Typ IIIa statt. Durch die Kombination der beiden Zeitabschnitte entsteht der Eindruck eines parabelförmigen Kurvenverlaufes, der quadratisch angenähert werden kann. Dies äußert sich auch in geringfügig besseren Kennzahlen für die Güte der Approximation. Die quadratischen Trends sind nicht für Vorhersagen geeignet, da sie aufgrund der symmetrischen mathematischen Form nach dem Ende der Beobachtungszeit einen Wendepunkt durchlaufen und einen dem beobachteten Trend spiegelbildlichen prognostizieren. Für die Prognose der Grundwasserbeschaffenheit eignen sich dagegen Hyperbelfunktionen, die die beiden

Achsenabschnitte (unbeeinflusst und beeinflusst) gemeinsam mit der besten Annäherung beschreiben können.

Zur Erkennung von Zyklizitäten und deren Dauer wird die Spektralanalyse eingesetzt. Die Ergebnisse werden als Periodogramm dargestellt, in dem die Frequenz der Meßwerte gegen die Varianz aufgetragen wird. Die Zyklusdauer kann aus dem Produkt der Beobachtungsdauer und der Frequenz berechnet werden. Die Signifikanz des Zyklus kann auf dem Niveau von 95% mit dem statistischen Test nach KOLMOGOROFF und SMIRNOFF in einem integrierten Periodogramm (SACHS 1982) überprüft werden. Die Güte des Zusammenhanges zwischen zwei Parametern wird mit dem Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) beschrieben. Ein Koeffizient von  $r = \pm 1,0$  bedeutet einen vollständigen Zusammenhang zwischen den Variablen (HOTZL 1982); ist  $r \geq \pm 0,80$ , wird der Zusammenhang als signifikant angesehen.

## 2. Monatliche und vierteljährliche Beprobungen

Der Probenahme-Rhythmus bestimmt die Periode der erkennbaren Zyklizitäten. So können aus Monatsproben nur mehrmonatige, nicht aber kürzere (z.B. wöchentliche) Schwankungen abgelesen werden. Um die Dauer von Zyklen erkennen zu können, müssen Messungen von mindestens drei Extremwerten vorliegen (SCHONWIESE 1985). Monatsproben aus dem OGL wurden entnommen, um die jahreszeitlichen Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit zu beobachten (HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT 1990). Außerdem wird eine Gütemeßstelle des MGL monatlich beprobt, um die Repräsentativität der Jahreswerte zu überprüfen.

### 2.1. Monatliche Beprobungen im Oberen Grundwasserleiter

Zur Auswertung liegen jeweils 24 bis 26 Monatsproben aus vier Gütemeßstellen des OGL vor, die nach der vorherrschenden Bodenart (HESSISCHES LANDESAMT FÜR BODENFORSCHUNG 1990) und -nutzung im Einzugsgebiet ausgewählt wurden:

- Wald auf sandigen Böden westlich von Lorsch (Abb. 2)
- Ackerbau (Sonderkulturen, Getreide) auf lehmigen Hochflutablagerungen in zwei Teufen bis 8 m bzw. zwischen 30 und 40 m u. GOK südlich von Büttelborn (Abb. 3)
- Ackerbau und Weidewirtschaft auf tonigen Hochflutlehmern südlich von Heppenheim (Abb. 5).

Die Hauptinhaltsstoffe im Grundwasser unter waldbenutzten Flächen schwanken im Laufe der Beobachtung nur geringfügig (Abb. 2). Die berechneten Trends steigen generell flach. Die größte Konzentrationssteigerung im beobachteten Zeitraum kann bei  $\text{Ca}^{2+}$  mit 0,26 und bei  $\text{SO}_4^{2-}$  mit 0,22 mg/l und Monat, die geringste Zunahme bei  $\text{Mg}^{2+}$  mit 0,01 mg/l beobachtet werden. Die relativen Steigerungsraten liegen bei allen Parametern um 3% pro Jahr. Der unruhige Verlauf der  $\text{Na}^+$ - und der  $\text{K}^+$ -Gehalte ist nicht erklärbar. Die vergleichsweise hohen Steigerungsraten der Konzentrationen müssen wegen der nur kurzen Beobachtungsdauer im Zusammenhang mit den langjährigen Meßreihen gesehen werden (Kap. 3.1.) und könnten Teil eines längeren Zyklus sein. Die Grundwasserbeschaffenheit und ihre geringe Variabilität lassen keine anthropogenen Beeinflussungen erkennen. Die Einträge dürften aus ubiquitären, luftgetragenen Depositionen stammen, die über die wenig bindigen Böden rasch in das Grundwasser gelangen. Eine Akkumulation im Sickerraum findet während der Trockenperioden offenbar nicht statt.

Im Grundwasserabstrom von Sonderkulturen können oberflächennah sehr stark mineralisierte Wässer, durch erhöhte Konzentrationen aller Hauptinhaltsstoffe (Abb. 3) auftreten. Von diesen sind die Nitrat-Konzentrationen von bis über 120 mg/l besonders gravie-

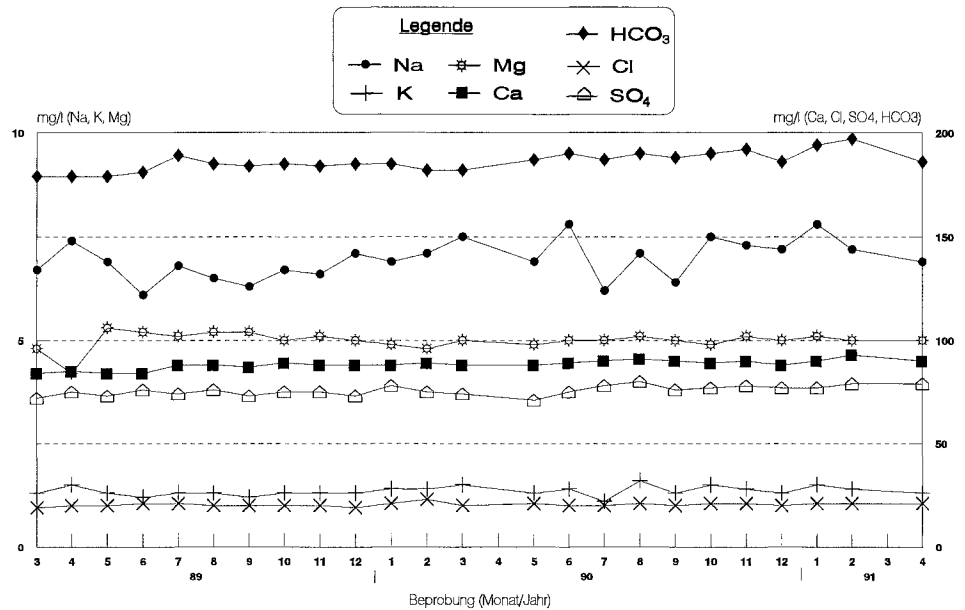


Abb. 2: Ganglinie der Hauptinhaltsstoffe in einer Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters unter waldbenutzten Sandböden.

rend, da der Grenzwert der TrinkWVO (50 mg/l) um mehr als das Doppelte überschritten wird. Die Periodogramme der Hauptinhaltsstoffe sind bei  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  im Grundwasser der flachen Meßstelle signifikant und bestätigen die jahreszeitliche Abhängigkeit der Stoffkonzentrationen. Am Beispiel von  $\text{NO}_3^-$  sieht man (Abb. 4), daß das Maximum bei der Frequenz 0,04 erreicht wird, das dem jahreszeitlichen Zyklus entspricht. Der deutliche Jahresgang wird durch das integrierte Periodogramm mit einer Signifikanz von über 95 % bestätigt. Die Trendberechnungen ergeben lineare Steigerungsraten von +2,2 % ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) bis +17 % ( $\text{NO}_3^-$ , entsprechend 16 mg/l). Die langfristige Beobachtung muß zeigen, ob diese Steigerungen Teil einer übergeordneten Zyklizität sind.

Im Grundwasser der tieferen Meßstelle im OGL sind bei insgesamt niedrigeren Stoffkonzentrationen kaum Fluktuationen zu erkennen. Auch die Spektralanalyse gibt keine Hinweise auf Zyklen. Nicht berücksichtigt werden dürfen hier die deutlichen Peaks von Sulfat und Chlorid, die probenahmebedingt sind (DREHER 1993). Die Zumischung von oberflächennahem Grundwasser kann beim  $\text{Ca}^{2+}$  nur vermutet werden. Die Trends von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{Na}^+$  liegen bei 0,5 bzw. 1,5 % pro Jahr und die Stoffkonzentrationen sind durch die Probenahme nicht erkennbar beeinflusst.

Der Vergleich ausgewählter Parameter aus dem Grundwasser der beiden tiefendifferenzierten Meßstellen zeigt, daß die im oberflächennahen Grundwasser beobachteten saisonalen Unterschiede im tieferen Horizont des OGL nicht mehr erkennbar sind. Vermutlich führen dispersive Vorgänge zur Homogenisierung der hydrochemischen Zusammensetzung des Grundwassers, so daß innerhalb des laminar geschichteten Grundwassers die Zeiteffekte mit zunehmender Teufe verloren gehen.

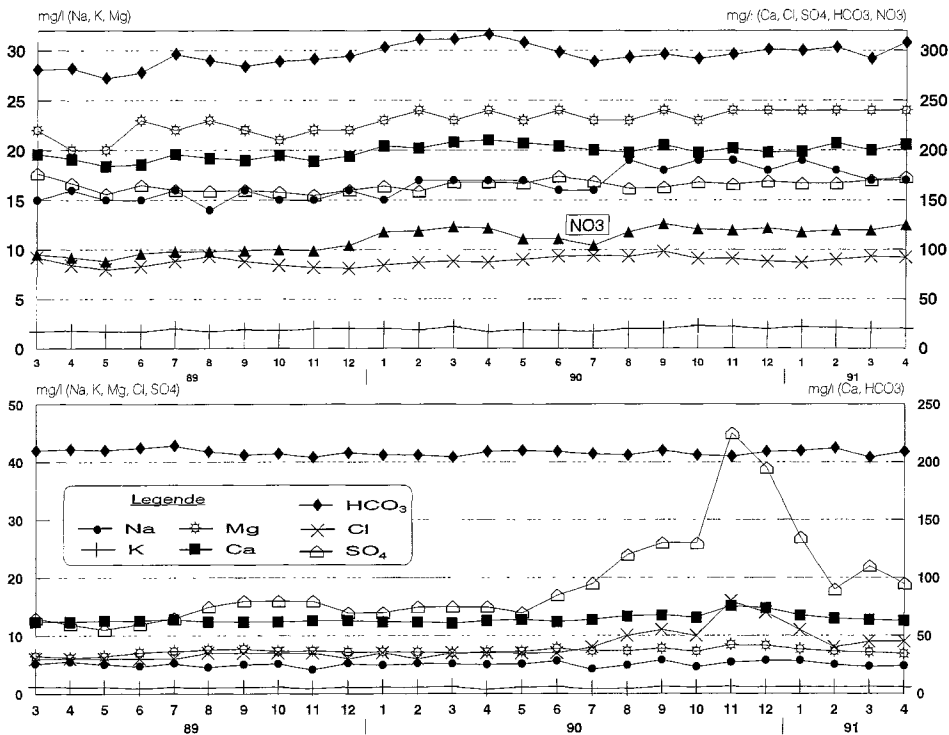


Abb. 3: Ganglinien der Hauptinhaltsstoffe in der tiefendifferenzierten Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters unterhalb landwirtschaftlicher Nutzflächen. Oben flacher, unten tieferer Horizont des Aquifers. Zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe der Ordinaten.

Auch in der Meßstelle unter Grünland und ackerbaulich genutztem Gelände (Abb. 5) fallen die im Abstand von 12 Monaten im Winterquartal auftretenden Konzentrationsmaxima der Hauptinhaltsstoffe ins Auge. Die jahreszeitlichen Perioden sind jedoch nicht signifikant. Nur Kalium und HCO<sub>3</sub> sind von den Zyklizitäten nicht erkennbar betroffen.

Die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe durchlaufen schwach ausgeprägte Minima in meist breiter Front und erreichen in vielen Fällen eine Art Plateau. Im Gegensatz dazu treten die Maxima fast unvermittelt als Peaks auf und fallen rasch wieder ab. Wie die Ganglinie des Grundwasserspiegels zeigt, können die Peaks als Stoßbelastung am Anfang der Grundwasserneubildungsphase erklärt werden, wenn die akkumulierten Stoffe aus dem Sickerraum ausgewaschen werden und das Grundwasser erreichen. Die Plateaus kennzeichnen die Stoffeinträge, die aus dem Oberstrom der Meßstelle zufließen. Der Spiegelgang des Grundwassers ist negativ mit den Gehalten von Cl<sup>-</sup> ( $r = -0,84$ ), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $r = -0,70$ ) und den Erdalkalien ( $r > -0,6$ ) korreliert. Dies bedeutet, daß die Stoffkonzentrationen bei steigenden Grundwasserhältnissen verdünnt werden.

## 2.2. Monatliche Beprobungen im Mittleren Grundwasserleiter

Eine westlich von Lorsch im Wald gelegene Meßstelle des MGL wird monatlich beprobt. Der OZH ist in toniger Fazies weit verbreitet und hydraulische Fenster sind hier

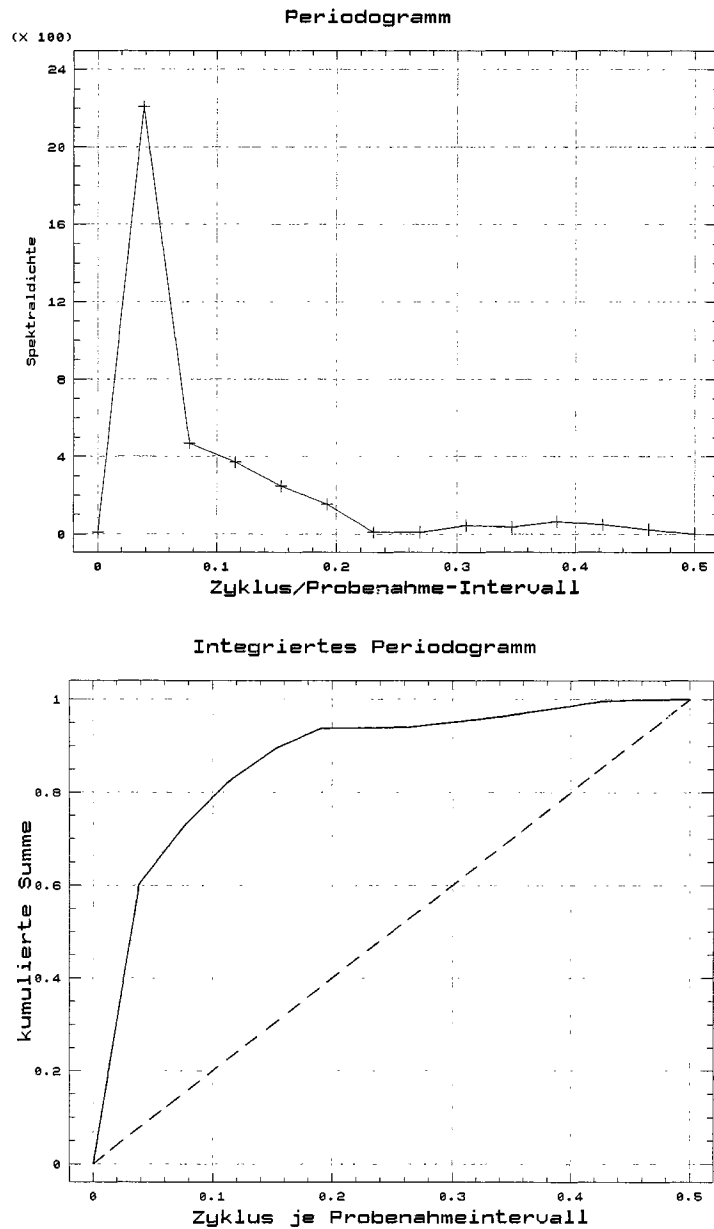


Abb. 4: Periodogramm von Nitrat in der flachen Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters unter Sonderkulturen (oben). Auf der Abszisse ist der Beobachtungszeitraum (26 Monate) aufgetragen, das Maximum bei 0,038 entspricht einer monatlichen Periodizitat. Unten: Die Signifikanzprüfung mit den 75 %- und 95 %-Grenzen nach KOLMOGOROFF und SMIRNOFF (SACHS 1982). Die Überschreitung der 95 %-Grenze durch die kumulierte Häufigkeit belegt, daß die Schwankungen der  $\text{NO}_3^-$ -Gehalte mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von unter 5 % jahreszeitlich bedingt sind.



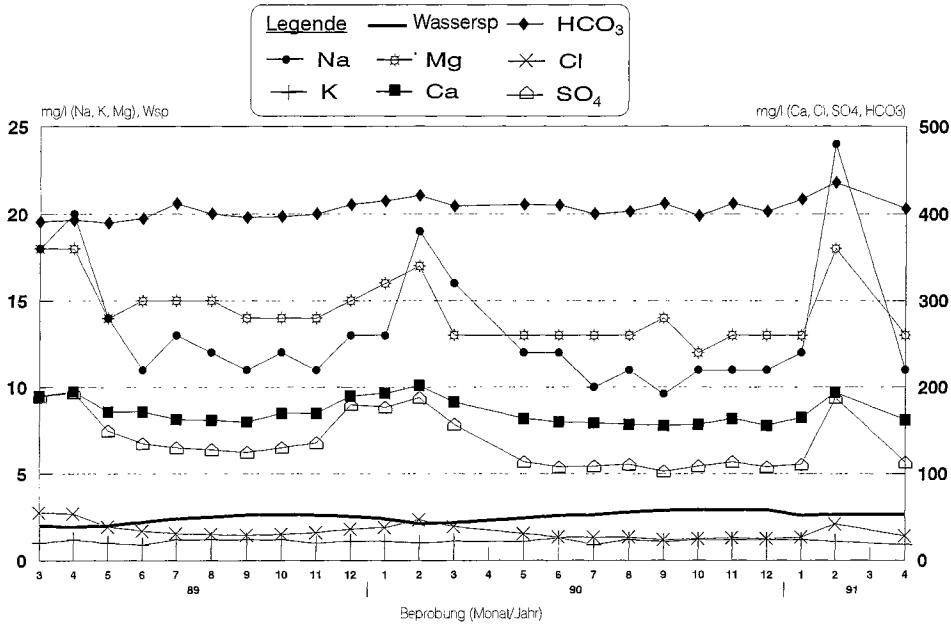


Abb. 5: Ganglinie der Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters in einem Gebiet mit Ackerbau und Grünlandnutzung. Die Angabe des Wasserspiegels (fette Linie) erfolgt in Metern unter Gelände. Wasserstand und Stoffkonzentrationen sind miteinander korreliert.

nicht bekannt (MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG et al. 1987). Die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe (Grundwasser-Typ I) verlaufen recht einförmig (Abb. 6) und die Trendberechnungen ergeben im beobachteten Zeitraum minimale Veränderungen von jährlich  $-0,4$  und  $+0,6\%$ . Absolut betrachtet sinken die Gehalte der Alkalien jährlich um  $0,01$  bis  $0,05$  mg/l und die  $Mg^{2+}$ -Konzentration nimmt um  $0,3$  mg/l ab. Steigerungen werden bei den  $Ca^{2+}$ -,  $Cl^-$ - und  $HCO_3^-$ -Gehalten um  $0,52$ ,  $0,3$  und  $2,1$  mg/l pro Jahr berechnet. Die Abweichungen der Trendfunktionen von den Meßwerten sind bei den quadratischen Approximationen geringfügig kleiner als bei den linearen. Auf den gesamten Beobachtungszeitraum gesehen ist der maximale Unterschied beider Rechenansätze vernachlässigbar gering (unter  $0,5\%$ ). Die fluktuierenden  $Mg^{2+}$ - und  $Cl^-$ -Gehalte entstehen durch nicht ausreichende Anzahl signifikanter Stellen in den Analysenprotokollen. Zyklizitäten sind mit der Autokorrelationsanalyse nicht erkennbar. Die sehr niedrigen Konzentrationsveränderungen lassen vermuten, daß die Meßstelle qualitativ nicht beeinflusst wird.

### 2.3. Vierteljährliche Beprobung im Mittleren Grundwasserleiter

Bei Heidelberg wird in der Nähe des Odenwaldrandes ein Brunnen im MGL seit 1977 vierteljährlich beprobt, dessen filterwirksame Strecke zwischen  $113$  und  $270$  m u. GOK liegt. Bis 1987 wurden die Beprobungen am Hochbehälter durchgeführt (Reinwasser nach Belüftung), seitdem werden jedoch Rohdaten erhoben. Um die Daten gemeinsam verwenden zu können, müssen die getrennten Datensätze auf signifikante Unterschiede geprüft werden. Beim Vergleich der Mittelwerte (SACHS 1982) muß für  $Cl^-$  und  $NO_3^-$  die

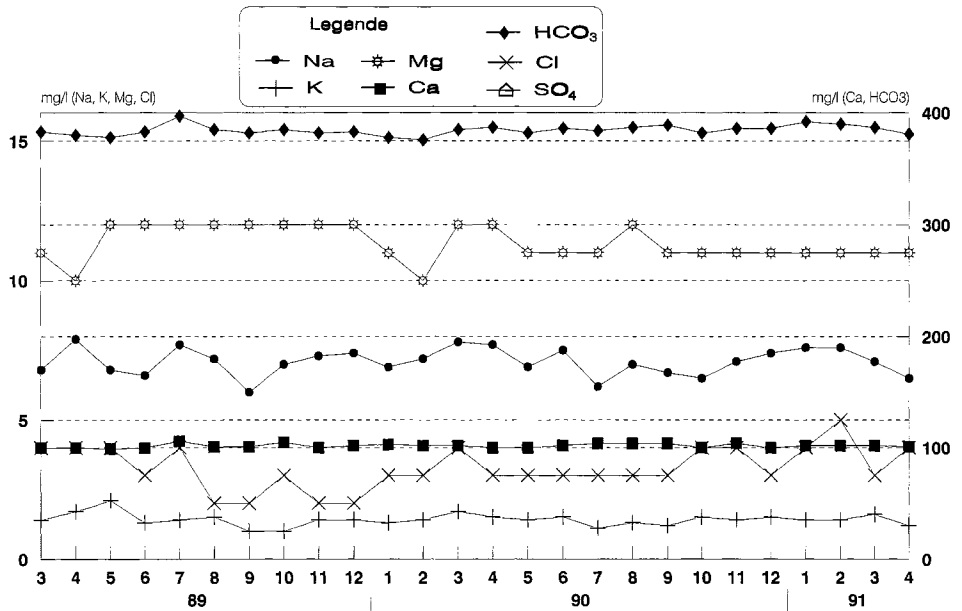


Abb. 6: Ganglinie der Meßstelle des Mittleren Grundwasserleiters im Westen von Lorsch innerhalb eines größeren Waldgebietes. Eine hydrochemische Beeinflussung durch oberflächennahes Grundwasser ist nicht erkennbar. Kurzfristige Zyklizitäten sind ebenfalls nicht zu erkennen.

Annahme von Gleichheit auf dem 90% Signifikanz-Niveau abgelehnt werden, auch die Vertrauensbereiche der Mittelwerte überschneiden sich nicht. Betrachtet man die Ganglinien der beiden Stoffe, tritt beim Wechsel des Probenahmeortes jedoch kein sichtbarer Sprung auf. Die Tendenz zu niedrigeren ( $\text{Cl}^-$ ) oder höheren Werten ( $\text{NO}_3^-$ ) setzt deutlich vor der Umstellung bereits Anfang 1984 bzw. 1986 ein (Abb. 7). In den scheinbar unterschiedlichen Populationen ist folglich eine echte Tendenz enthalten. Das Auftreten von Nitrat im reduzierenden Milieu des Rohwassers widerspricht den Erwartungen, zumal es unter oxidierenden Bedingungen gefehlt hat.

Die linearen Trendberechnungen ergeben nur geringe Veränderungen der Beschaffenheit während der 14jährigen Beobachtung, ausgenommen  $\text{NO}_3^-$ , das deutlich gestiegen ist. Bei den Parametern  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  können langsam steigende, bei allen sonstigen Hauptinhaltsstoffen leicht abnehmende Gehalte beobachtet werden (Tab. 1). Das Auftreten von  $\text{NO}_3^-$  in Teufen von über 110 m u. GOK kann nur durch einen raschen vertikalen Transport oberflächennahen Grundwassers in die Tiefe erklärt werden, wie er auch weiter im Norden in der Nähe des Rheingrabenrandes beobachtet werden kann (DREHER 1993). Die ansteigenden Trends von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  deuten ebenfalls auf einen zunehmenden Anteil oberflächennahen Grundwassers. Durch die wachsende Zumischung von oberflächennahem Wasser findet mit der Zeit eine Verringerung des Tiefenwasseranteils im geförderten Grundwasser statt, die an den abnehmenden Trends von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  erkennbar ist.

### 3. Jährliche Beprobungen

Die verschiedenen Methoden zur Zeitreihenanalyse setzen gleichbleibende Probenahme-Intervalle voraus, die bei den vorliegenden Jahresmeßreihen nicht gegeben sind.

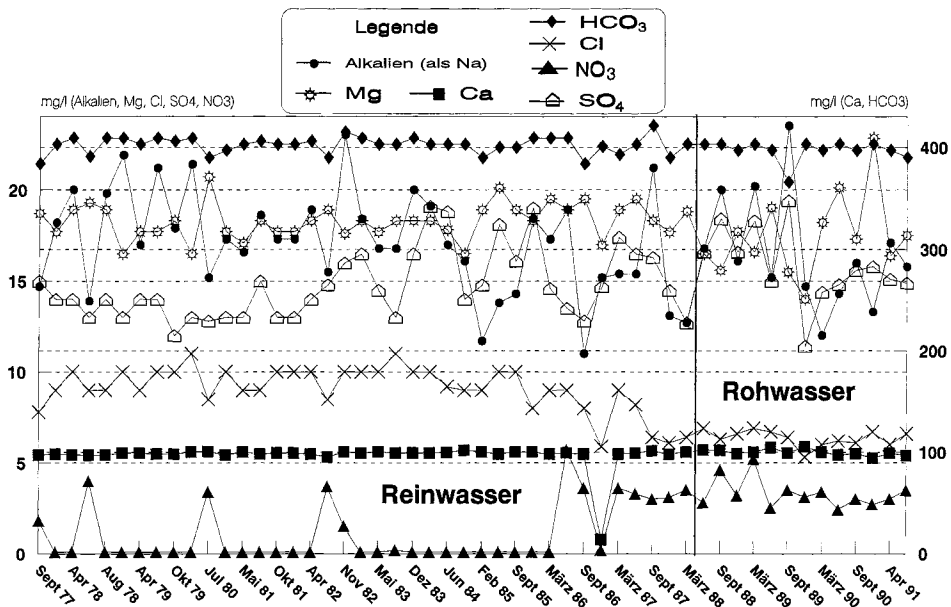


Abb. 7: Ganglinie für die Hauptinhaltsstoffe im Grundwasser (Typ II) des Tiefbrunnens im Mittleren Grundwasserleiter bei Heidelberg (Filterstrecke von 113 bis 270 m u. GOK). Die Alkalien sind als Na<sup>+</sup> berechnet dargestellt.

Tab. 1: Ergebnisse der linearen Trendberechnungen für den seit 1977 vierteljährlich beobachteten Brunnen bei Heidelberg (s. Abb. 7).

Parameter [in mg/l]	berechnete Ausgangskonzentration	Steigerung je Quartal	Steigerung in % pro Jahr
Alkalien (als Na <sup>+</sup> )	18,5	-0,06	-1,2
Ca <sup>2+</sup>	98,5	+0,03	+0,1
Mg <sup>2+</sup>	18,3	-0,001	-0,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	404	-0,13	-0,1
Cl <sup>-</sup>	10,6	-0,08	-3,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13,7	+0,05	+1,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,15	+0,07	+184

Da Zyklen im MGL durch die Monatsbeprobungen ausgeschlossen werden können (Kapitel 2.2.), dürfen die Meßwerte in den Datensätzen trotzdem als repräsentativ für die hydrochemische Zusammensetzung über längere Zeiträume angesehen werden. Die in Zeitreihen enthaltenen Trends begrenzen die Länge dieser Zeitabschnitte je nach den Steigerungsraten mehr oder weniger stark. Bei Wiederholungsmessungen der Konzentrationen von Hauptinhaltsstoffen sind Meßungenauigkeiten von mehreren Prozent nachge-

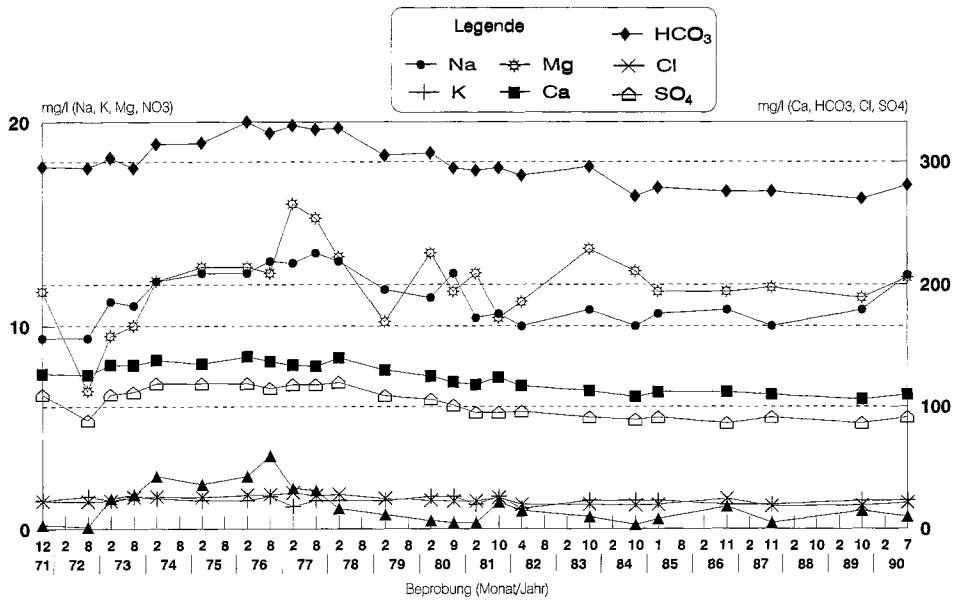


Abb. 8: Ganglinie der Hauptinhaltsstoffe in einem Brunnen des Oberen Grundwasserleiters (Schwetzingen). Die Extremwerte der Hauptinhaltsstoffe treten zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf (der Wert von  $Mg^{2+}$  1984 wurde korrigiert, da es sich offensichtlich um einen Fehler handelt).

wiesen (NORDSTROM et al. 1985). Daher kann man Steigerungen von wenigen Promillen bei den linearen Trendberechnungen vernachlässigen, auch wenn die Zeitpunkte der Probenahmen um mehr als ein Quartal differieren.

### 3.1. Jahresreihen im Wasserwerk bei Schwetzingen

#### 3.1.1. Oberer Grundwasserleiter

Im Einzugsgebiet eines Wasserwerkes bei Schwetzingen beginnen die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe im OGL von Ende 1971 bis 1976/77 etwa gleichzeitig anzusteigen, um danach wieder abzusinken. 1987 durchlaufen sie ein Minimum und steigen seitdem wieder schwach an (Abb. 8). Die Auswertung der Periodogramme zeigt für die Parameter  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  und  $NO_3^-$  signifikante Maxima bei der Frequenz von 0,022, entsprechend eines Zyklus von 8,5 Jahren.

Die Konzentrationsmaxima der Einzelstoffe treten zu verschiedenen Zeiten auf.  $Cl^-$  erreicht ein erstes Maximum im August 1972, das bis 1976 andauert.  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Na^+$  erreichen ihren Gipfel im Februar 1974, der zwischen Ende 1976 und Anfang 1978 abklingt. Etwas später kann der Maximalwert von  $HCO_3^-$  im August 1975 beobachtet werden, der bis 1978 anhält.

Die einheitliche Zyklusdauer der Hauptinhaltsstoffe spricht für die gemeinsame Herkunft der zusätzlichen Stoffkonzentrationen. Das  $Cl^-$  steigt wesentlich früher als die restlichen Hauptinhaltsstoffe, da es die geringste Retardation (MATTHESS 1990) aufweist.

Etwa 5,5 km im Oberstrom des Wasserwerkes wurde zwischen 1950 und 1965 Abwasser versickert. Bei einer Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers von 1,5 bis 1 Meter/

Tag errechnet sich für die Strecke eine Fließdauer von 10 bis 15 Jahren. Die ursprünglichen hydrochemischen Verhältnisse können in den Brunnen folglich nicht mehr erkannt werden, da die Kontaminations-Spitze die Brunnengalerie bereits vor dem Beobachtungsbeginn 1970 passiert hat.

Setzt man das  $\text{Cl}^-$ -Maximum in der Brunnenreihe gleich dem Zeitpunkt Null, ergibt sich für die Hauptinhaltsstoffe  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  eine im Vergleich zum  $\text{Cl}^-$  längere Laufzeit von etwa eineinhalb Jahren. Daraus folgt, daß die Retardation für diese Stoffe im Grundwasser ca. 10% höher ist, als beim Chlorid. Beim  $\text{NO}_3^-$  handelt es sich wahrscheinlich um eine scheinbare Verzögerung, da der Retardationsfaktor ähnlich dem  $\text{Cl}^-$  ist (MATTHESS 1990). Anfangs wird  $\text{NO}_3^-$  denitrifiziert, so daß es zunächst nicht nachweisbar bleibt. Durch die Einträge wird das Redoxpotential zunehmend erhöht, so daß der  $\text{NO}_3^-$ -Abbau nicht mehr stattfinden kann und das Nitrat dann die Brunnen erreicht. Die seit 1980 deutlich abnehmenden Konzentrationen könnten das Ende der Beeinflussung durch die Abwasserversickerung widerspiegeln.

### 3.1.2. Mittlerer Grundwasserleiter

Der MGL muß in diesem Gebiet in zwei Teilstockwerke untergliedert werden, die durch den Unteren Zwischenhorizont hydraulisch getrennt werden. Im Osten bildet der obere Teil des MGL eine hydraulische Einheit mit dem OGL, da der OZH in sandiger und kiesiger Fazies auftritt und erst weiter im Westen tonig-schluffig ausgebildet ist (MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG et al. 1987). Die beiden Horizonte des MGL werden in einer Brunnengalerie durch mitteltiefe und tiefe Brunnen erfaßt.

Im oberen Abschnitt des MGL (Abb. 9, oben) sind von 1972 bis 1990 leicht abnehmende Gehaltstrends bei fast allen Hauptinhaltsstoffen (Grundwassertyp I) zu beobachten, die deutlich unter  $-1\%$  pro Jahr liegen. Ausgenommen ist  $\text{SO}_4^{2-}$ , dessen Konzentrationen um  $-1,5\%$  jährlich abnehmen. Als einziger Stoff verzeichnet  $\text{Mg}^{2+}$  schwach steigende Gehalte von jährlich  $+0,2\%$ , die nicht signifikant unterschiedlich von Null sind. Die Trends im tieferen Abschnitt des MGL (Abb. 9, unten) verlaufen tendenziell in derselben Richtung wie im oberen. Die maximale Abnahme kann bei den  $\text{Cl}^-$ -Gehalten mit  $-2,7\%$  jährlich festgestellt werden, die anderen Hauptinhaltsstoffe liegen deutlich unter  $-1\%$ . Beim  $\text{SO}_4^{2-}$  werden nicht signifikante Steigerungsraten von unter  $+0,2\%$  pro Jahr berechnet.

### 3.1.3. Vergleich der Grundwasserbeschaffenheiten

Die absoluten Konzentrationen der einzelnen Hauptinhaltsstoffe unterscheiden sich im OGL (Abb. 8) deutlich von den Horizonten im MGL (Abb. 9). Auch die prozentualen stofflichen Zusammensetzungen differieren deutlich. In Tab. 2 ist die Streuung der gemessenen Konzentrationen im Vergleich dargestellt. Im oberen Horizont des MGL sind die Gehalte von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  deutlich niedriger als im OGL und in dem tieferen Horizont. Zwischen dem OGL und dem tieferen Abschnitt des MGL bestehen dagegen größere Ähnlichkeiten. Die  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Gehalte sind im OGL nur zum Teil niedriger als im tieferen Abschnitt des MGL. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen sind mindestens doppelt so hoch,  $\text{HCO}_3^-$  ist dagegen deutlich niedriger.

Die in der Tiefe erhöhten Sulfat-Konzentrationen können aus zwei verschiedenen Quellen stammen. Entweder sickert im Gebiet von Sandhausen-Walldorf sulfatreiches Grundwasser aus dem OGL zu, der vom MGL hydraulisch nicht getrennt ist. Flächennutzungen sind in dem Gebiet Siedlungen und Landbau, außerdem sind Altlasten (verfüllte Kiesgruben) vermutlich vorhanden und im oberflächennahen Grundwasser sind Sulfat-Gehalte von meist 100 bis 120 mg/l nachgewiesen. Im weiteren Abstrom kann das Grundwasser nach und nach von sulfatärmeren Grundwässern überschichtet werden

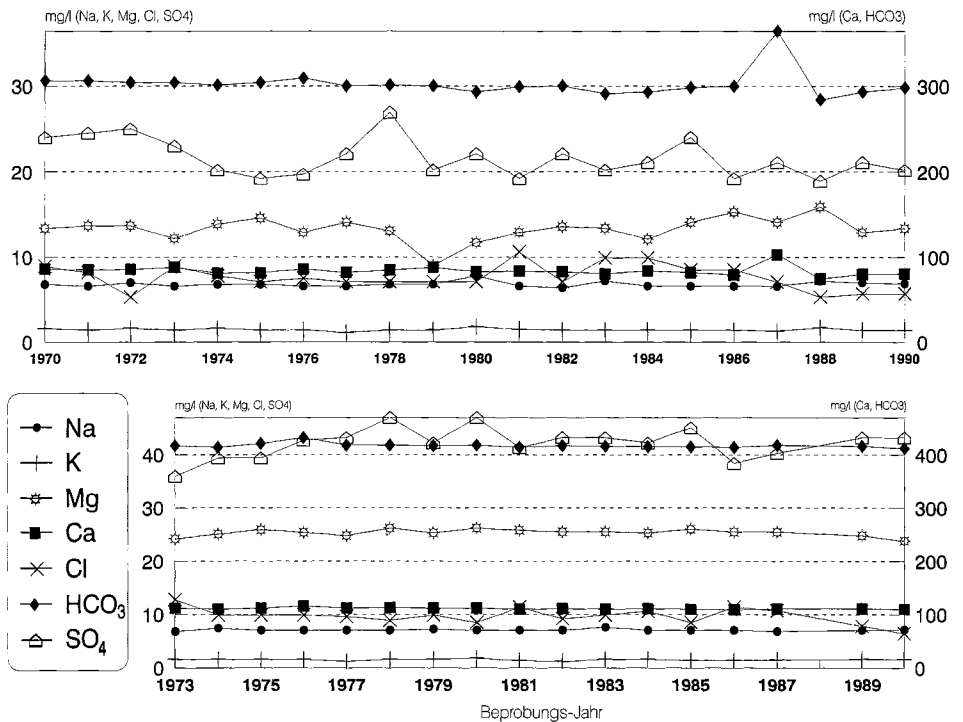


Abb. 9: Ganglinien der Hauptinhaltsstoffe in zwei Brunnen des Wasserwerkes Schwetzingen. Der Mittlere Grundwasserleiter wird hydraulisch in zwei Teilstockwerke oberhalb (oben) bzw. unterhalb des Unteren Zwischenhorizontes (unten) getrennt. Das Grundwasser gehört im unteren Abschnitt dem Typ III mit höheren  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalten an, die vermutlich aus größerer Entfernung stammen. Es wird von einem  $\text{SO}_4^{2-}$ -ärmeren Grundwasser des Typs I überschichtet.

Tab. 2: Vergleich der durchschnittlichen Grundwasserbeschaffenheit im Grundwasser des Wasserwerkes bei Schwetzingen. Der Mittlere Grundwasserleiter kann durch den Unteren Zwischenhorizont in einen flachen und tiefen Abschnitt untergliedert werden. Die Konzentrationen der wichtigsten Hauptinhaltsstoffe in mg/l.

Leiter	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
OGL	6,6- 13,6	5,6-23,6	101- 141	12,8-29,5	257-332	70,1- 120
MGL, flach	6,4- 7,8	9,0-15,3	79-103	5,3-10,7	291-364	18,2- 26,9
MGL, tief	6,8- 8,6	23,6-27,6	108-116	6,4-14,9	410-432	36,2- 47,0

(DVWK 1983), das aus den westlich anschließenden waldgenutzten Flächen stammt. Schließlich erreicht das sulfatreiche Grundwasser die tiefen Brunnen, während das sulfatärmeres Grundwasser in die mitteltiefen Brunnen gelangt. Als zweite Möglichkeit könnten die erhöhten  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte aus der am östlichen Grabenrand gelegenen tertiären Rand-

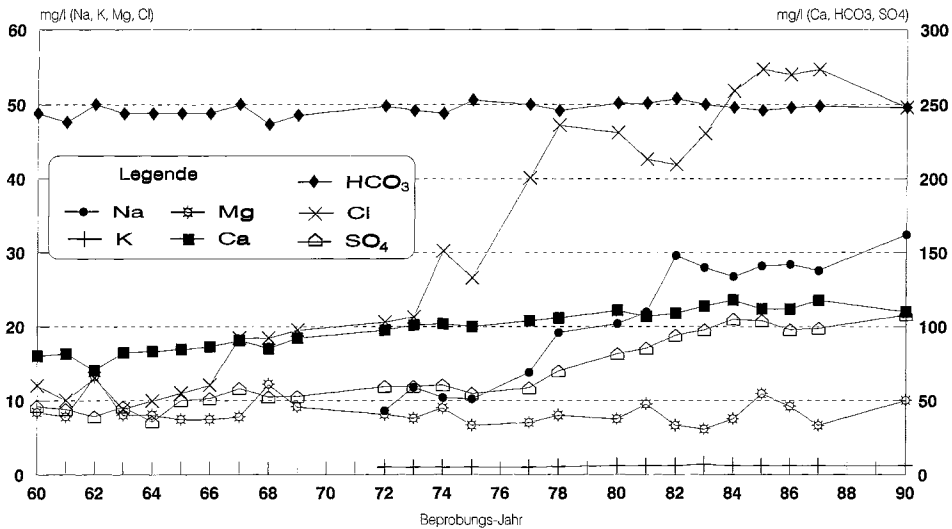


Abb. 10: Ganglinie der Hauptinhaltsstoffe in einer Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters, die nach dem Bau einer Autobahn durch Sickerwässer zunehmend beeinflusst wird. Diese sind vor allem an den stark steigenden  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen zu erkennen. Gleichzeitig steigen auch die  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte, die wahrscheinlich aus zunehmender Düngung und aus Deponien stammen.

scholle von Rot-Malsch abgeleitet werden, in der gipsführende miozäne Mergel vorkommen (BARTZ 1982). Die recht ähnlichen Beschaffenheiten der Grundwässer aus dem unteren Teil des MGL und des OGL sprechen für die erste Herkunft.

### 3.2. Jahresreihen im Wasserwerk bei Mannheim

Im Einzugsgebiet der Brunnenreihe eines Wasserwerk im Nordosten von Mannheim kommen überwiegend sandige Grundwasser-Deckschichten vor (HESSISCHES LANDESAMT FÜR BODENFORSCHUNG 1990), die hohe Wasserdurchlässigkeiten aufweisen. Diese Flächen sind in der näheren Umgebung der Brunnen waldbestanden, in kleineren Bereichen sind landwirtschaftliche Nutzflächen vorhanden. In der Nähe von Viernheim befinden sich entlang der Bundesautobahn (BAB) A 67 aufgelassene Sand- und Kiesgruben, die heute mit Bauschutt verfüllt sind. Nördlich der Brunnenreihe verläuft in Ost/West-Richtung die BAB A 6.

Wasserwirtschaftlich genutzt wird sowohl der OGL als auch der MGL. Im nördlichen und südlichen Teil der Brunnenreihe ist der OZH in tonig-schluffiger Fazies verbreitet, im zentralen Bereich treten Feinsande auf. In diesem hydraulischen Fenster findet ein Zustrom von oberflächennahem Grundwasser in den tieferen Leiter statt.

#### 3.2.1. Oberer Grundwasserleiter

Die Grundwasserbeschaffenheit muß im OGL differenziert betrachtet werden, da im Oberstrom verschiedene anthropogene Einflußquellen vorhanden sind (MORLER 1988). Im nördlichen Teil der Brunnenreihe sind steigende Konzentrationen von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Na}^+$  zu erkennen (Abb. 10), die sich zwischen 1972 und 1984 verstärkt hatten. Die Stoffeinträge können mit dem Zufluß streusalzhaltiger Sickerwässer seit dem Bau der BAB A 6 in

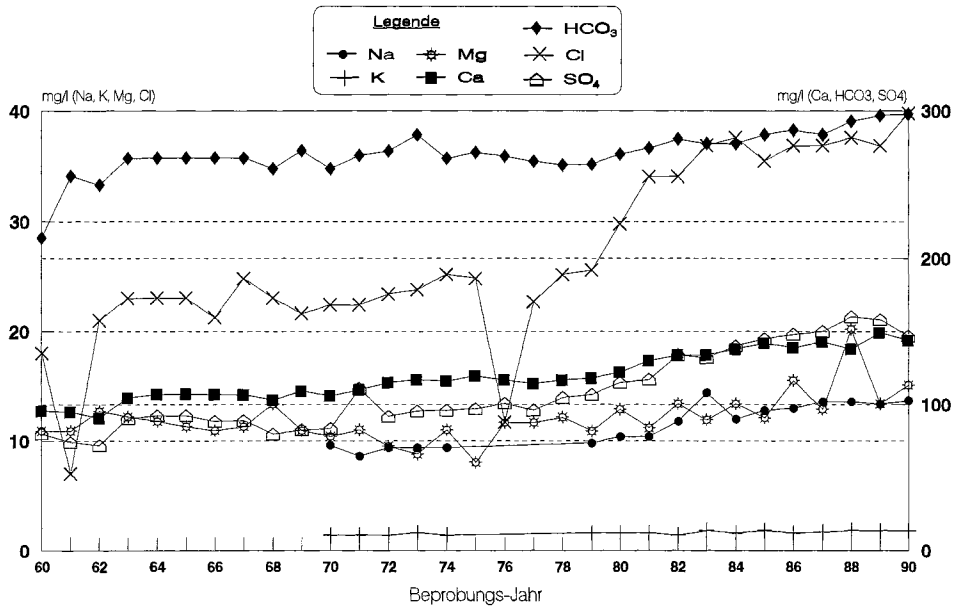


Abb. 11: Ganglinie der Hauptinhaltsstoffe in einer Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters im Westen von Viernheim, beeinflusst durch diverse anthropogene Einträge (Autobahn, Altlasten). Diese wirken sich durch einen Anstieg aller Parameter aus, wobei die Cl-Steigerung, die sich seit 1979 verstärkt hat, durch die Achsenwahl überproportional auffällt.

Verbindung gebracht werden. Die Gehaltssteigerungen scheinen beim Na<sup>+</sup> etwa zwei bis vier Jahre nach dem Cl<sup>-</sup> einzusetzen, es fehlen jedoch zu viele Meßwerte, um dies genauer eingrenzen zu können. Der Einfluß der Autobahn wird nach Süden schwächer (MORLER 1988), bleibt jedoch vermutlich von der etwa Nord/Süd-laufenden BAB A 67 erhalten (s. unten). Die seit 1975 ebenfalls steigenden Ca<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen weisen auf eine gemeinsame Quelle hin. Wahrscheinlich spielen die verfüllten Gruben entlang der BAB A 67 sowie steigende Düngereinträge eine Rolle (MORLER 1988). Weder HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> noch K<sup>+</sup> folgen diesen Entwicklungen erkennbar.

Im südlich anschließenden Abschnitt der Brunnenreihe steigen die Konzentrationen derselben Parameter wie im Norden, jedoch zeitlich versetzt. Zwischen 1978 und 1982 bzw. 1979 und 1983 kann hier ein deutlicher Anstieg der Gehalte von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> beobachtet werden, die bei den Kationen Ca<sup>2+</sup> und Na<sup>+</sup> (Abb. 11) und erst ein bzw. zwei Jahre später auftreten. Die Einträge von Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> können durch steigende Düngung auf vergrößerten landwirtschaftlichen Flächen erklärt werden (MORLER 1988). Da NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einträge unter reduzierenden Bedingungen mikrobiell abgebaut werden und durch die dabei stattfindende Oxidation von Sulfiden aus den Gesteinen zu erhöhten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen (BOTTCHE & STREBEL 1985) führen, kommen zu den direkten Sulfat-Einträgen (z. B. durch Bauschutt) zusätzlich indirekte Einträge hinzu.

Der räumliche Abstand der Cl<sup>-</sup>-Quelle (Autobahn) liegt nur unwesentlich weiter von der Meßstelle entfernt als die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Einträge, die aus den verfüllten Kiesgruben unmittelbar westlich der Autobahn stammen. Die Verzögerung zwischen der Cl<sup>-</sup>- und der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-



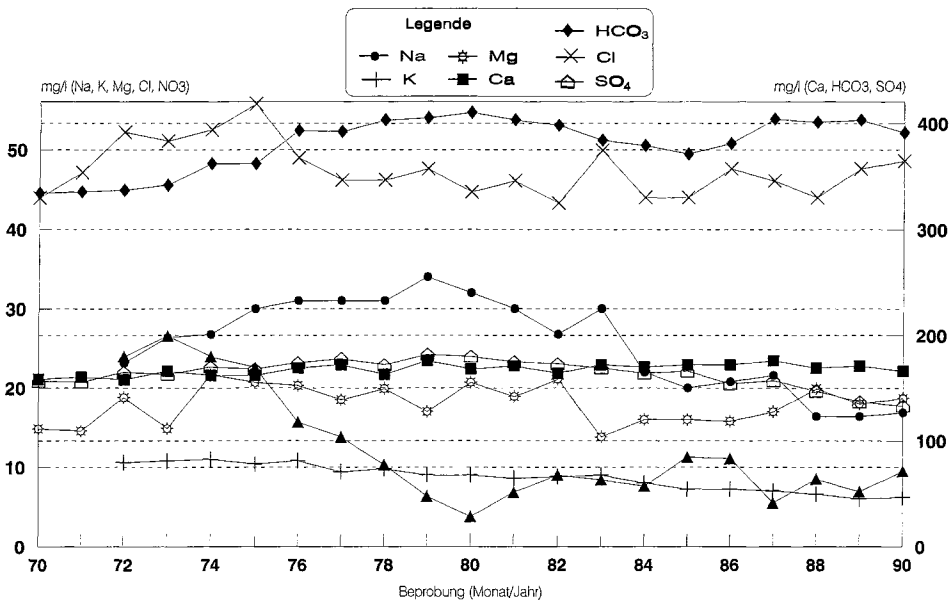


Abb. 12: Ganglinie der Hauptinhaltsstoffe in einer Meßstelle des Oberen Grundwasserleiters, beeinflusst durch diverse anthropogene Einträge mit nachlassenden Konzentrationen. Es ist nicht erkennbar, ob eine stärkere Verdünnung der Stoffe oder nachlassende Einträge die Verringerungen bewirken.

Kurve von etwa einem Jahr ist daher mit der unterschiedlichen Retardation erklärbar. Die Retardation von  $\text{Cl}^-$  ist etwa 10 bis 15 % größer als die von  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Im südlichen Teil der Brunnenreihe ist eine andere Entwicklung der hydrochemischen Verhältnisse zu beobachten (Abb. 12). Die bereits 1970 sehr hohe Gesamtmineralisation kann auf unterschiedliche anthropogene Einträge zurückgeführt werden. Zusätzlich zu den vorgenannten Belastungen gesellen sich größere bebauten Flächen mit undichten Kanalnetzen (HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT 1986). Die nachlassenden Konzentrationen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  seit 1975 bzw. 1979 könnte auf verringerte Streusalzverwendung zurückgeführt werden, während die sinkenden  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalte auf verringerte Düngung in Wasserwerknahe schließen lassen, während sich  $\text{SO}_4^{2-}$  als Folgeprodukt der Denitrifizierung kaum vermindert hat. Die Grundwasserbeschaffenheit des OGL läßt in diesem Teileinzugsgebiet keine Beziehungen zu den herrschenden Grundwasserständen erkennen. Daher kann gefolgert werden, daß die intensiven anthropogenen Beeinflussungen die geogenen hydrochemischen Verhältnisse im oberen Grundwasserleiter weitgehend verändert haben.

### 3.2.2. Mittlerer Grundwasserleiter

Die zeitliche Entwicklung im MGL kann mit der unmittelbaren Lage bezüglich des hydraulischen Fensters in Beziehung gesetzt werden (Abb. 13). Im nördlichen und südlichen Abschnitt der Brunnenreihe werden seit 1960 kaum Veränderungen von dem geogen geprägten Grundwasser-Typ I beobachtet. Die berechneten Ausgangskonzentrationen liegen durchwegs deutlich unter den in anderen Gebieten nachgewiesenen Gehalten.

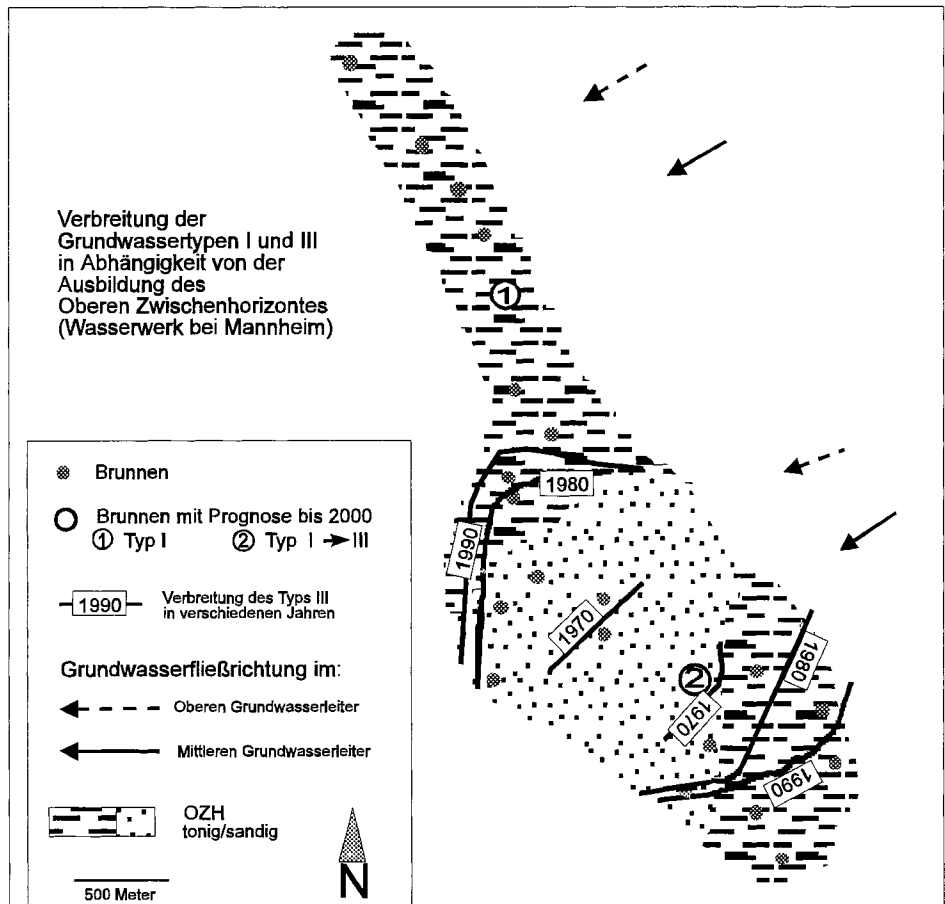


Abb. 13: Ausbreitung des Grundwasser-Typs III seit 1970 in den Brunnen des Wasserwerkes bei Mannheim.

Hydrochemisch auffällige Leakage-Wässer, die aus Tonlagen zwischen einem oberen und einem tieferen Grundwasserleiter stammen und wie sie z. B. von SCHENK (1983) beschrieben werden, fehlen in dem gesamten Beobachtungszeitraum. Daraus kann gefolgert werden, daß der OZH auch in schluffig-toniger Fazies prinzipiell wasserdurchlässig ist und beim Auftreten von Potentialdifferenzen zwischen dem OGL und dem MGL großflächig durchströmt wird. Im Einzugsbereich des Wasserwerkes fließt dem MGL großflächig Grundwasser aus dem OGL zu, da dessen Druckspiegel tiefer als der freie Wasserspiegel liegt.

*Grundwasser Typ I*

Bei den Kationen sowie bei  $\text{Cl}^-$  und  $\text{HCO}_3^-$  können in den verschiedenen Brunnen des Typs I sowohl Konzentrationssteigerungen wie -abnahmen meist unter 1% und nur in einer Meßstelle ausnahmsweise bis maximal 3% jährlich berechnet werden. Wesentlich

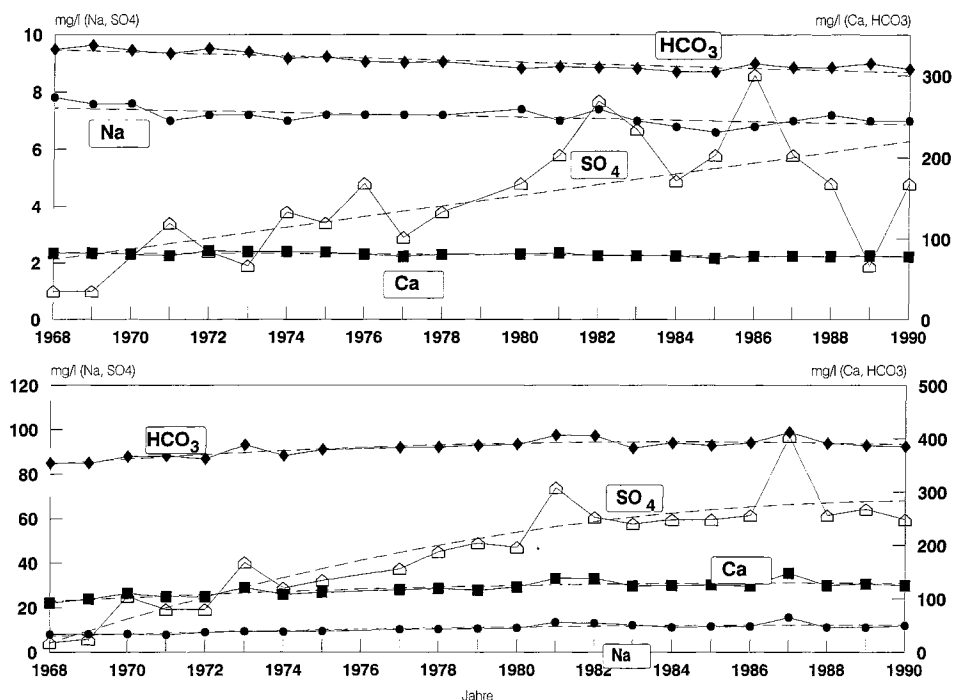


Abb. 14: Vergleich der Meßwerte (Symbole auf durchgezogenen Linien) mit den berechneten Trendlinien (gerissen). Dargestellt sind nur ausgewählte Parameter, die für die anthropogenen Einflüsse ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) bzw. als Indikatoren für einen Ionenaustausch ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) charakteristisch sind. Oben Meßstelle des Typ I mit linearen Trends und unten Meßstelle, in der sich das Grundwasser vom Typ I zum Typ III entwickelt mit quadratischen Approximationen. Die Maßstäbe in den beiden Abbildungen sind unterschiedlich. Die zugehörigen Geradengleichungen sind in Tab. 3 aufgelistet.

höhere Raten werden bei  $\text{SO}_4^{2-}$  von +5,5% bis +14,5% pro Jahr beobachtet (Abb. 14, oben). Die konstanten Gehalte der Hauptinhaltsstoffe belegen, daß die Ionenkonzentrationen anthropogen nicht beeinflußt werden und sich nur innerhalb der Meßgenauigkeit bewegen. Bisher können also hydrochemische Belege für die großflächige Durchströmung des feinkörnigen OZH nicht gefunden werden. Ausschließlich die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte, die deutlich ansteigen und zudem stark schwanken, können eventuell auf diese Einflüsse hindeuten. Der Anstieg der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte könnte aber auch durch eine Veränderung des Redoxpotentials erklären werden. Bereits eine geringfügige Verschiebung kann ausreichen, um aus dem sulfidischen Stabilitätsfeld in den sulfatischen Bereich zu gelangen. Die Folge wäre dann eine Oxidation von Sulfiden, die in den grundwasserleitenden Gesteinen vorkommen, zu wasserlöslichen Sulfaten.

#### Übergang vom Grundwasser Typ I zum Grundwasser Typ III

Innerhalb des hydraulischen Fensters im mittleren Bereich der Brunnenreihe kann der Übergang vom Grundwasser-Typ I zum Typ III verfolgt werden, der sich bei den meisten Brunnen zwischen 1975 und 1981, zum Teil bereits seit 1970 abzeichnet. Vorher ist im gesamten Bereich des Fensters Grundwasser vom Typ I nachgewiesen. Bei den Kationen

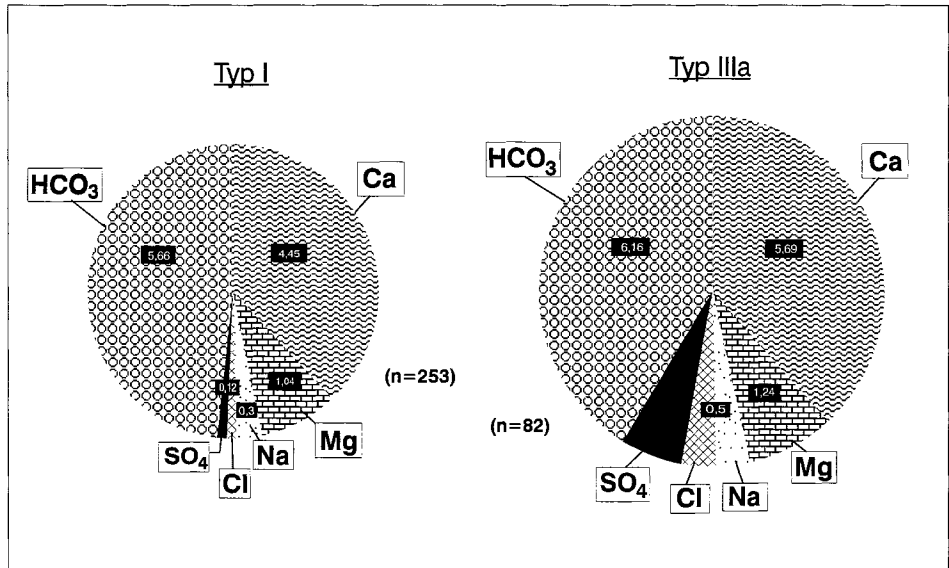


Abb. 15: Kreisdiagramme der beiden Wassertypen I (links, 253 Werte) und IIIa (rechts, 82 Werte). Dargestellt sind die Mediane der wichtigsten Hauptinhaltsstoffe in meq/l. Eine deutliche Zunahme von Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Ca<sup>2+</sup> ist erkennbar, die Steigerung der anderen Ionen ist geringer. Der Durchmesser der Kreise ist proportional zum Lösungsinhalt.

sind durchweg geringe Konzentrationsanstiege vorhanden, die bei den Erdalkalien und beim K<sup>+</sup> um 0,4 bis 1,5 % jährlich liegen, beim Na<sup>+</sup> von knapp 0,8 % bis 2,9 % reichen (Abb. 14, unten). Cl<sup>-</sup> verzeichnet Steigerungsraten von fast 5 % bis über 10 % jährlich, während beim SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> häufig eine jährliche Steigerung von über 30 % berechnet wird. Einzig beim HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> werden mit einer Ausnahme (+0,5 %) sinkende Gehalte von 0,2 % beobachtet. Diese Zahlen beruhen auf linearen Trendberechnungen. Der Übergang vom Typ I zum Typ III wird mit quadratischen Trendgleichungen mathematisch wesentlich besser approximiert (Abb. 14, unten), als mit linearen (Kap. 1.).

#### Grundwasser Typ III

Ein Brunnen im zentralen Fensterbereich ist bereits seit Beginn der Beprobung 1975 dem Grundwasser-Typ III zuzuordnen. Die Steigerungsraten der Hauptinhaltsstoffe sind generell geringer als in den Brunnen des Übergangstyps und schwanken zwischen +3,2 % beim HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und +33 % beim Cl<sup>-</sup>. Die mit Abstand höchsten Anstiege werden bei den SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen mit bis zu +140 % jährlich berechnet. Das bedeutet, die Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit im MGL erreichen auch nach über fünfzehnjährigen Beeinflussungen noch keine Konstanz, sondern die Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe steigen durch die anhaltenden Fremdwasserzuflüsse weiter an.

#### 3.2.3. Vergleich der Grundwasserbeschaffenheiten

Die Stoffkonzentrationen liegen im OGL z.T. erheblich über dem MGL des Typs I. Betrachtet man die Konzentrations-Unterschiede zwischen den Grundwässern vom Typ I und III, fallen besonders die deutlich höheren SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Gehalte auf. Die Konzentrationen der anderen Ionen weichen nur geringfügig voneinander ab (Abb. 15). Die Beein-

Tab. 3: Berechnete lineare, quadratische und hyperbelförmige Trendgleichungen für die beiden in Abb. 14 dargestellten Meßstellen. Ergänzt sind die nicht abgebildeten Parameter. T als Abszissen-Abschnitt entspricht hier Jahren, T<sub>0</sub> ist 1968. Der absolute Fehler des Mittels ist ein Maß für die Güte der Anpassung der Trendgeraden an die Meßwerte und sollte möglichst nahe Null sein. Die Angabe 0,0 steht für eine Steigerung kleiner 0,005, negative Werte entsprechen nicht nachweisbaren Konzentrationen. Bei den hyperbelförmigen Funktionen sind die Exponenten angegeben.

Grund- wassertyp Parameter	T r e n d g e r a d e n			Absoluter Fehler des Mittels		
	linear	quadratisch	hyperbelförmig	linear	quadra- tisch	hyperbel- förmig
Typ I						
Na <sup>+</sup>	7,5-0,0T	7,7-0,1T+0,0T <sup>2</sup>	1,91+0,89/T	0,2	0,2	0,2
K <sup>+</sup>	1,5-0,0T	1,5-0,0T+0,0T <sup>2</sup>	0,33+0,69/T	0,1	0,1	0,1
Ca <sup>2+</sup>	83,3-0,2T	82,7-0,1T-0,0T <sup>2</sup>	4,39+0,03/T	1,3	1,3	1,7
Mg <sup>2+</sup>	13,2-0,1T	15,1-0,5T+0,0T <sup>2</sup>	2,52+0,44/T	1,1	0,9	1,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	332-1,2T	341 -3,3T+0,1T <sup>2</sup>	5,75+0,14/T	4,1	2,7	7,5
Cl <sup>-</sup>	4,2-0,0T	4,4-0,1T+0,0T <sup>2</sup>	1,32+0,75/T	0,82	0,80	1,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,9+0,2T	- 0,4+0,8T-0,0T <sup>2</sup>	1,12-0,32/T	1,2	0,95	2,0
Typ I zu III						
Na <sup>+</sup>	7,9+0,2T	6,8+0,5T-0,0T <sup>2</sup>	2,52-0,34/T	0,7	0,7	1,4
K <sup>+</sup>	2,9+0,03T	2,5+0,1T-0,0T <sup>2</sup>	0,75-0,24/T	0,3	0,3	1,2
Ca <sup>2+</sup>	100,7+1,5T	91,7+3,8T-0,1T <sup>2</sup>	4,8 -0,19/T	6,0	5,4	7,7
Mg <sup>2+</sup>	13,0+0,2T	12,3+0,3T-0,0T <sup>2</sup>	2,64-0,05/T	1,1	1,0	1,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	362+1,7T	347+5,5T-0,2T <sup>2</sup>	5,94+0,03/T	8,2	5,9	4,7
Cl <sup>-</sup>	10,9+0,6T	7,6+1,4T-0,0T <sup>2</sup>	2,96-0,43/T	3,0	2,7	6,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10,4+2,9T	- 1,6+5,9T-0,1T <sup>2</sup>	3,79-1,77/T	7,5	6,5	14,9

flussungen des MGL durch den OGL beginnen zunächst mit einer Verschiebung der Ionenanteile, denen später bei steigenden Einträgen auch Konzentrationserhöhungen folgen. Die Zusammensetzung entwickelt sich in Richtung der im OGL auftretenden. Von den beobachteten Brunnen kommen die hier beschriebenen des Typs I der ursprünglichen, geogenen Grundwasserbeschaffenheit des MGL in Gebieten großräumiger hydraulischer Trennung vom OGL am nächsten. Veränderungen der hydrochemischen Zusammensetzung durch höhere Fließgeschwindigkeiten können nahezu ausgeschlossen werden, da sich die chemischen Gleichgewichte bei den hohen Grundwasseraltern weitestgehend eingestellt haben dürften.

Ursächlich für die Abflachung der Steigungen bei den Brunnen des Übergangstyps von I nach III ist die zunehmende hydrochemische Annäherung beider Leiter. Ob die Verringerung der Wasserspiegeldifferenzen relevant ist und ob dies mit der Stilllegung von zwei Brunnen im Fensterbereich zusammenhängt, ist nicht geklärt.

### 3.3. Jahresreihen der tieferen Grundwasserleiter

#### 3.3.1. Mittlerer und Unterer Grundwasserleiter in Frankenthal

Ein Wasserwerk zwischen Frankenthal und Bobenheim-Roxheim fördert Grundwasser aus Brunnen, die im MGL und zum Teil übergreifend in den UGL zwischen 80 und über

Tab. 4: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit in den Leitern, unterteilt in Grundwasser-Typen (Wasserwerk bei Mannheim). Angegeben ist die Spannweite der Konzentrationen der wichtigsten Hauptinhaltsstoffe in mg/l.

Leiter / Typ	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
OGL	5,4-34,0	6,6-20,7	70-176	2,1-55,7	184-410	35,5-185
MGL I	6,8- 8,6	23,6-27,6	108-116	6,4-14,9	410-432	36,2- 47,0
IIIa	7,0-22	10,4-20,0	80-141	7,0-35,5	332-435	14,4- 97,9
IIIb	9,4-29,6	10,0-21,9	120-174	14,2-48,3	346-446	57,6-162

250 m u. GOK verfiltriert sind. Zwei Brunnen mit möglichst unterschiedlichen Filterstrecken werden zum Vergleich gegenübergestellt (Abb. 16). Oben ist die Ganglinie des flacheren Brunnens dargestellt, der mit einer Endtiefe von 120 Metern im MGL ausgefiltert ist. Darunter ist die hydrochemische Entwicklung im Grundwasser des tiefsten Brunnens aufgezeigt, der bis 250 m u. GOK ausgebaut ist und die Basis des UGL erreicht (KARCHER 1987). Eine längere Zeitreihe liegt von keinem Brunnen vor, deshalb sind Trendberechnungen nicht zulässig. Die vorhandenen Daten geben aber Aufschluß über die hydrochemische Zusammensetzung des Grundwassers in den verschiedenen Teufen.

In dem flacheren Brunnen des MGL (Abb. 16, oben) ist über die Jahre hinweg eine recht konstante Zusammensetzung des Grundwassers zu erkennen, bei der die Gehalte der Ionen Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> und Mg<sup>2+</sup> leicht steigende Tendenzen aufweisen. In der tieferen Brunnen des MGL bis UGL (Abb. 16, unten) sind in der Zeitreihe unterschiedliche Tendenzen erkennbar. Die Ca<sup>2+</sup>- und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen fallen im Laufe der Jahre, während die Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Gehalte, wie in der flacheren Meßstelle, ansteigen. Gleichzeitig sind einzelne Parameter jeweils hoch korreliert, bei Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> kann ein signifikanter Korrelationskoeffizient von  $r = +0,93$ , bei Ca<sup>2+</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> von  $r = +0,92$  berechnet werden.

In den Brunnen kann die Grundwasserbeschaffenheit zum Teil schwanken, obwohl in größeren Tiefen chemisch einheitlich zusammengesetzte Wasser erwartet werden. Die Variabilität läßt darauf schließen, daß kein stabiles hydraulisches Gleichgewicht vorhanden ist. In den langen Filterstrecken wird ein Mischwasser mit wechselnden Anteilen tieferen und flacheren Grundwassers gefördert. Die Mischwasserkomponenten unterscheiden sich durch wechselnde Ionenanteile, während die Mineralisationen mit 10 bis 13 meq/l relativ konstant bleiben. Die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalte sind im MGL (bis 40 mg/l) leicht erhöht, in den tieferen Brunnen ist SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nicht nachweisbar oder nur bis maximal 20 mg/l vorhanden. Alle Wässer werden unter der Kategorie Grundwasser-Typ II eingestuft. Der Grundwasser-Typ II ist hier durch höhere Na<sup>+</sup>- und niedrigere Ca<sup>2+</sup>-Gehalte gekennzeichnet als in den anderen Gebieten. Das gleichzeitige Vorhandensein höherer Cl<sup>-</sup>-Gehalte und deutlicher Anteile an berechnetem NaHCO<sub>3</sub> belegen, daß Grundwasser aus größeren Tiefen zugemischt ist (DREHER 1993).

Die erhöhten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalte im Grundwasser des flacheren Brunnens stammen aus dem oberen Bereich des MGL. Dies kann durch den Vergleich von Analysen eines benachbarten, 120 Meter tiefen Brunnens abgeleitet werden, dessen obere Filterstrecke zwischen 35 und 65 m u. GOK wegen eines Sandeinbruchs abgedichtet wurde. Vor der Reparatur lag der Lösungsinhalt bei 14,4 meq/l und ging danach auf etwa 12 meq/l zurück. Diese Veränderung hat sich durch die Abnahme von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> (um je 50 %) und Ca<sup>2+</sup> (um ca. 20 %) ergeben. Versucht man eine einfache Mischwasserberechnung, entspricht die

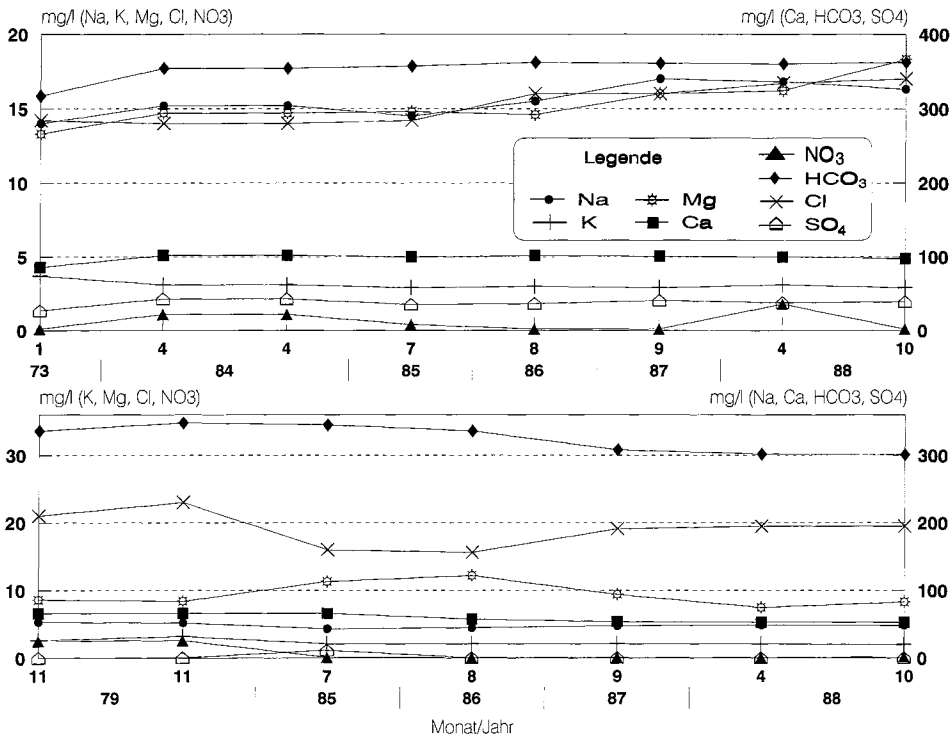


Abb. 16: Zwei Meßstellen des Mittleren Grundwasserleiters (oben) und des mittleren bis unteren Aquifers (unten) bei Frankenthal mit den Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe. Die Grundwässer unterscheiden sich vorwiegend durch nach unten abnehmende  $\text{Ca}^{2+}$ - und zunehmende  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen infolge Ionenaustausches.

berechnete hydrochemische Zusammensetzung im abgedichteten oberen Teil des MGL dem Typ III und weist deutliche Charakteristika der oberflächennahen Wässer auf. Wie das Beispiel zeigt, können unerwünschte Mischwasseranteile durch die Abdichtungsmaßnahmen in bestehenden Brunnen effizient eliminiert werden. Neue Brunnen sollten daher von vornherein entsprechend tief abgedichtet werden.

### 3.3.2. Zeitreihe des Salinarwassers bei Hähnlein

Die Beschaffenheit des salinaren Grundwassers in einer Meßstelle zwischen Gernsheim und Zwingenberg wurde zwischen Ende 1962 und 1976 zwei- bis viermal jährlich untersucht, seitdem finden jährliche Beprobungen statt. Die Rohrtour der Meßstelle ist zwischen 409 und 410 m u. GOK perforiert worden, die Grundwasser-Proben stammen somit aus dem tieferen Pliozän, das zwischen 140 und über 435 Metern erbohrt wurde (KUPFAHL et al. 1972). Der Lösungsinhalt liegt im Mittel bei 637 meq/l. Die Standardabweichungen der einzelnen Hauptinhaltsstoffe belegen die großen Variationsbreiten der Stoffkonzentrationen, die über eine Zehnerpotenz schwanken können (Tab. 5). In einem Teil der Proben (1976) ist anhand der Ionenbilanzen erkennbar, daß offenbar Dezimalfehler bei den Chlorid-Konzentrationen für die Diskrepanzen verantwortlich sind. Die Ionenverteilung

Tab. 5: Statistische Kennzahlen der Grundwasserbeschaffenheit im salinaren Tiefengrundwasser bei Alsbach-Hähnlein. Konzentrationen der wichtigsten Hauptinhaltsstoffe in mg/l. Zumindest ein Teil der Differenzen kann auf Dezimalfehler zurückgeführt werden.

	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Minimum	4150	52	183	1130	67	3,1
Maximum	6940	365	1770	13850	670	200
Standardabweichung	577,8	91	271	2,4	144	47
Mittel	5041	203	1317	11270	464	33,8
Median	5080	204	1350	11300	500	17,8
Fehler	118	19	57	0,5	33	11,5

im Grundwasser zeigt, daß in allen Proben ein Teil des Ca an Cl<sup>-</sup> gebunden vorkommt und weist damit auf Regenerationswässer hin (DREHER 1993). Die schwankenden Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe sind nicht erklärbar, wenn die Vorgaben für die Probenahme eingehalten wurden und diese, für die Entnahme aus flachen Grundwässern entwickelten Methoden, auch für die Beprobung salinärer Tiefengrundwässer geeignet sind. Beim Aufstieg der Wasserprobe kann es vermutlich zu erheblichen Beeinflussungen der chemischen Gleichgewichte infolge von Druck- und Temperaturveränderungen kommen. Wasserzutritte aus der Strecke der Vollrohre können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Trendberechnungen können nicht durchgeführt werden, da die Maßzahlen der Güte zu große Abweichungen belegen. Eine zeitliche Entwicklung ist auch bei dem Einsatz gleitender Mittelwerte nicht erkennbar.

### 3.3.3. Zeitreihen von Mischwässern am Nordende des Oberrheingrabens

Am nördlichen Ende des Oberrheingrabens bei Mainz ist der Aufstieg von Salzwässern lange bekannt (SCHMITT & STEUER 1974). Ein Wasserwerk fördert in diesem Gebiet Grundwasser aus mehreren Brunnen, die entweder von 20 bis 50 m u. GOK (flache Brunnen) oder zwischen ca. 30 bis 100 m (tiefe Brunnen) ausgefiltert sind und in denen unterschiedliche Wassertypen vorkommen. Nach den Schichtenverzeichnissen kann innerhalb der Filterstrecken keine hydrogeologische Differenzierung vorgenommen werden. In den flachen Brunnen wird ein sulfatreiches Wasser gefördert, das Grundwasser in den tiefen Brunnen weist dagegen erhöhte Cl<sup>-</sup>- und Na<sup>+</sup>- Anteile auf.

Innerhalb der Zeitreihen von 1980 bis 1989 – die älteren Analysen werden nicht berücksichtigt, da sie unvollständig sind – ergeben sich zum Teil deutliche Konzentrationschwankungen bei den Hauptinhaltsstoffen (Abb. 18). Im flachen Grundwasser steigen die Alkali- und Cl<sup>-</sup>-Gehalte an und deuten auf einen zunehmenden salinaren Grundwasser-Anteil. Im Grundwasser der tiefen Brunnen ist während desselben Zeitraumes eine Zunahme der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen zu beobachten, die in den flachen nicht auftritt. Da somit das sulfatreiche, oberflächennahe Grundwasser als Quelle ausscheidet, stammen die Sulfate entweder aus der Oxidation sulfidischer Gesteinsanteile infolge der Mischwasserbildung oder werden aus gipsführenden tertiären Mergeln abgeleitet (SCHMITT & STEUER 1974).

## 4. Prognose zur zukünftigen Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit im Mittleren Grundwasserleiter bis in das Jahr 2000

Trendberechnungen können nicht nur zur mathematischen Approximation von Zeitreihen verwendet werden, sondern eignen sich auch für die Vorhersage von Entwicklungen.



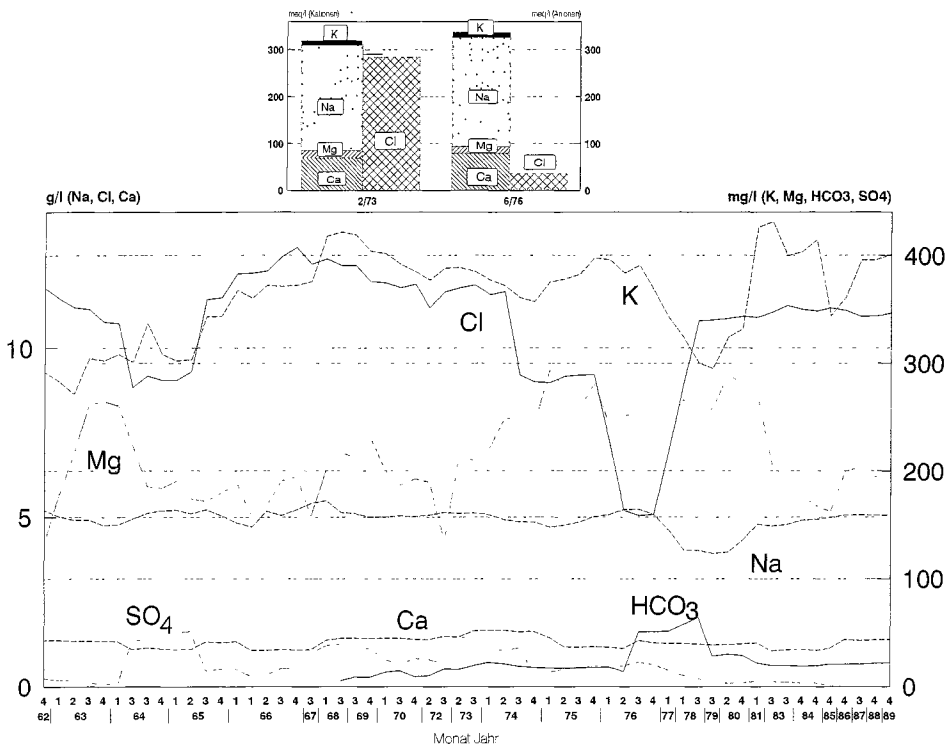


Abb. 17: Meßstelle des salinaren Grundwassers bei Hähnlein in der Tiefe von 410 m u. GOK. Die hydrochemische Zusammensetzung des Grundwassers ist durch einen extrem hohen Anteil von  $\text{Cl}^-$  (95% der Anionen) sowie von  $\text{Na}^+$  (70%) gekennzeichnet. Dargestellt sind die gleitenden Mittelwerte, die mit je zwei vorherigen und zwei folgenden Werten berechnet wurden. Ein Teil des  $\text{Ca}^{2+}$  ist an  $\text{Cl}^-$  gebunden. Die starken Sprünge in den  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen im Jahr 1976 sind wahrscheinlich durch einen Dezimalfehler bedingt, wie die oben eingezeichneten Ionenbilanzen erkennen lassen.

Als Maß der Anpassung benötigt man neben der Güte der Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Funktion (absoluter Fehler des Mittels, Kap. 2.) auch ein Maß für die Güte der Vorhersage, den Mittelwert-Fehler (STATGRAPHICS 1989). Dieser beschreibt die Abweichung der Trendfunktion von dem Mittelwert der Messungen.

Die Prognose der Grundwasserbeschaffenheit kann nur mit längeren Beobachtungsreihen durchgeführt werden, da diese eine ausreichende Stützung der Vorhersage durch die Meßwerte gewährleisten. Außerdem müssen die hydraulischen Verhältnisse bekannt sein. Diese Voraussetzungen sind im Wasserwerk bei Mannheim gegeben, in dem außerdem auch die Beschaffenheit des OGL recht gut dokumentiert ist. Hier kann auch die fortschreitende hydrochemische Beeinflussung des MGL durch den OGL beobachtet werden, da Zeitreihen vorliegen, die den Übergang des Grundwasser-Typs I zum Typ III dokumentieren. Bei einem beobachteten Zeitraum von 23 Jahren (1968 bis 1990) ist eine Prognose für 10 Jahre vertretbar (STATGRAPHICS 1989), da die Stützung der Zeitreihe ausreichend groß ist.

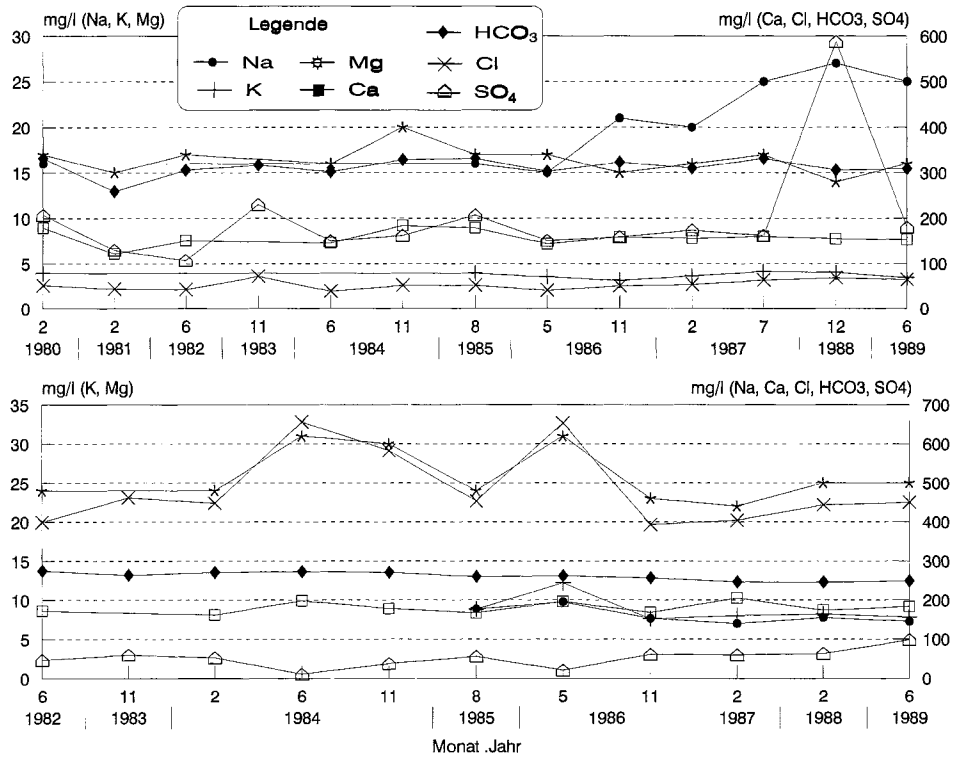


Abb. 18: Zwei Brunnen unterschiedlicher Tiefe in einem Gebiet mit aufsteigenden Salinarwässern am Nordende des Oberrheingrabens. Oben ist die flachere, unten die tiefere Meßstelle abgebildet.

Die hydraulischen Verhältnisse werden für die letzten Jahre als konstant bleibend beschrieben (MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG et al. 1980, 1987). Dies hat zur Folge, daß sich die anfänglich starken Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich des Fensters relativ verlangsamt haben und sich stabilen Verhältnissen annähern und die Komponenten des Mischwassers in einem weitgehend konstanten Verhältnis zueinander stehen.

Die Prognose für einen ausgewählten Brunnen des Grundwasser-Typs I ergibt mit linearen Trends, die die beste Anpassung der beobachteten und der vorhergesagten Entwicklung liefert, einen deutlichen Anstieg der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalte (Abb. 19). Die anderen Hauptinhaltsstoffe bleiben fast stabil (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) oder verringern sich (Tab. 5).

Die Grundwasserbeschaffenheit in einer Meßstelle des Übergangstyps von I nach III wurde rückblickend durch quadratische Trends am besten angenähert (Kap. 3.2.2.). Dies trifft auf die Vorhersage nicht zu, da die Trendgleichungen während des prognostizierten Zeitraumes ihre jeweiligen Wendepunkte durchlaufen und zukünftig fallende Konzentrationen erwarten lassen. Dieses Modell wäre allenfalls geeignet, wenn sich die Zuflüsse aus dem OGL verringern und so die ursprünglichen Verhältnisse wieder einstellen würden. Die Steigerungen der linearen Trendgeraden, die etwas schlechtere Anpassungen an

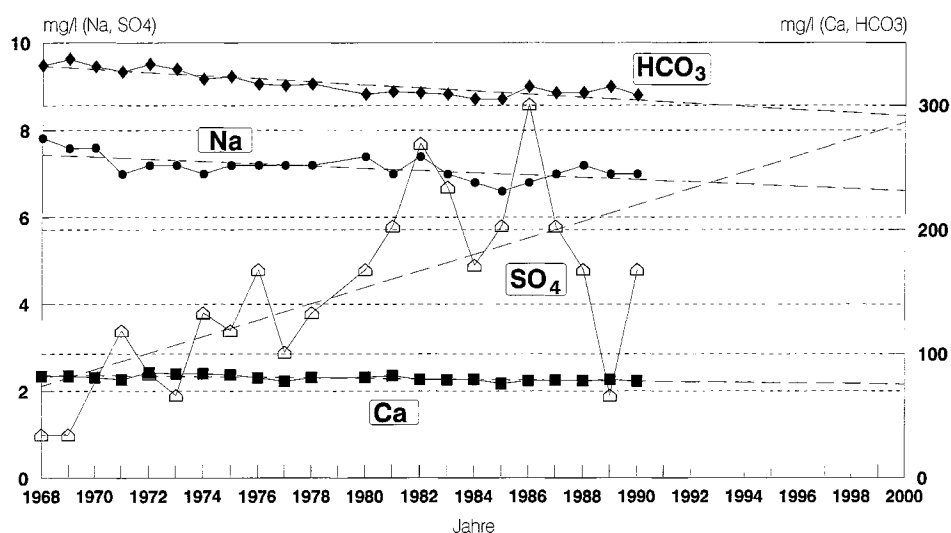


Abb. 19: Beobachtete Zeitreihen der hydrochemischen Beschaffenheit des Grundwasser-Typs I (durchgezogene Linien) und lineare Trendberechnungen (gerissene Linien) bis in das Jahr 2000. Dargestellt sind nur ausgewählte Parameter.

Tab. 6: Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe im unbeeinflussten Grundwasser des Mittleren Grundwasserleiters (Typ I) für verschiedene Jahre. Bis 1990 gemessen, 1995 und 2000 durch lineare Trends vorhergesagt. Die stärksten Veränderungen ergeben sich für Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

mg/l	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000
Na <sup>+</sup>	7,6	7,2	7,4	6,6	7,0	6,7	6,6
K <sup>+</sup>	1,4	1,3	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4
Mg <sup>2+</sup>	14,9	11,7	10,9	13,4	13,4	11,9	11,6
Ca <sup>2+</sup>	81	83	81	76	78	77	76
Cl <sup>-</sup>	4,3	3,6	3,9	3,5	5,7	3,4	3,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	330	232	309	305	308	298	292
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nn	3,4	4,8	5,8	4,8	7,2	8,2

die beobachteten Konzentrationen liefern als die quadratischen, führen in der Zukunft zu unrealistisch hohen Konzentrationen. Für die Prognose der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich des hydraulischen Fensters (Tab. 6) werden als Folge der konstanten hydraulischen Verhältnisse angenäherte hydrochemische Zusammensetzungen von OGL und MGL entstehen. Dieser Annahme tragen die hyperbelförmigen Trends Rechnung, die mit der Zeit konstante absolute und damit geringer werdende prozentuale Steigerungen aufweisen.

Der Vergleich der einzelnen Trendgleichungen zeigt vor allem beim SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> für die hyperbelförmige Approximation im Beobachtungszeitraum 1981 bis 1990 zu niedrige Werte

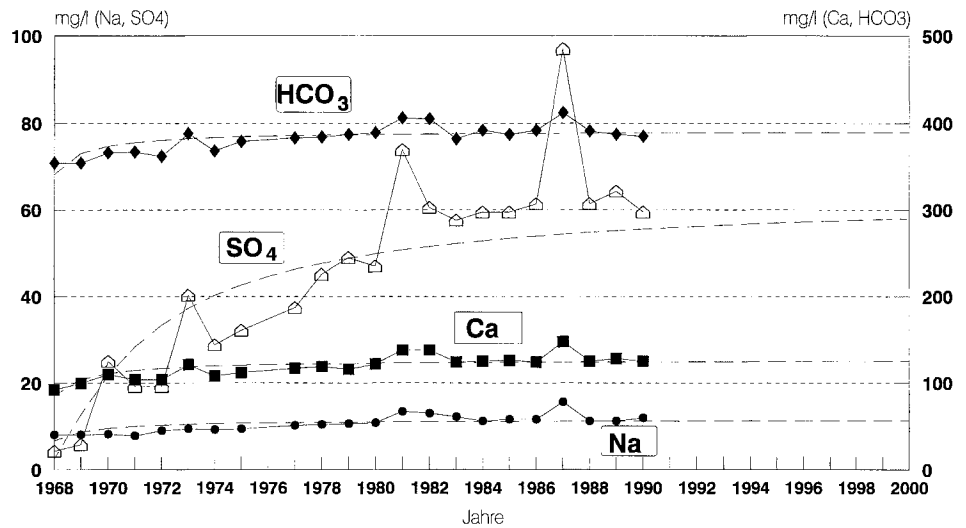


Abb. 20: Beobachtete Zeitreihen der hydrochemischen Beschaffenheit des Mittleren Grundwasserleiters in einer Meßstelle mit dem Übergang vom Grundwasser-Typ I zum Typ III (durchgezogene Linien) und hyperbelförmige Trendberechnungen bis in das Jahr 2000. Vorausgesetzt sind stabile hydraulische Verhältnisse ohne weitere Absenkung des Grundwasserdruckspiegels im Mittleren Grundwasserleiter. Dargestellt sind nur ausgewählte Parameter.

Tab. 7: Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe im beeinflussten Grundwasser des Mittleren Grundwasserleiters (Typ III), das aus dem Typ I hervorgegangen ist. Bis 1990 gemessene Konzentrationen, für 1995 und 2000 durch hyperbelförmige Modelle angenäherte Trends. Die stärksten Veränderungen ergeben sich auch hier bei  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ .

mg/l	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000
$\text{Na}^+$	8,2	9,4	10,8	11,6	11,9	11,2	11,3
$\text{K}^+$	3,0	2,9	3,6	3,2	3,1	3,3	3,3
$\text{Mg}^{2+}$	12,2	14,4	15,6	15,8	14,8	15,4	15,4
$\text{Ca}^{2+}$	110	112	122	126	125	125	125
$\text{HCO}_3^-$	366	379	389	387	385	389	390
$\text{Cl}^-$	12,1	13,9	19,9	21,3	19,9	19,0	19,1
$\text{SO}_4^{2-}$	25,0	32,2	47,0	59,5	59,5	57	58

(Abb. 20), während die quadratische Anpassung (Abb. 14) deutlich besser paßt. Ursache dieser Unterschiede könnten entweder die sensiblen Meßergebnisse sein oder es wurden zusätzlich zu dem eingetragenen  $\text{SO}_4^{2-}$  auch Schwefelverbindungen im Grundwasserleiter (z. B. Sulfide) durch das veränderte chemische Milieu mobilisiert.

Unter den gegenwärtigen Bedingungen muß mit einem verbreiteten Auftreten von  $\text{NO}_3^-$  im MGL zunächst nicht gerechnet werden. Wenn zukünftig eine zusätzliche Absen-

kung des Grundwasserspiegels im MGL erfolgt, müssen verstärkt steigende Stoffkonzentrationen erwartet werden. Verändern sich in der Zukunft die hydraulischen Rahmenbedingungen durch steigende Druckwasserspiegel, verzögern sich die berechneten Entwicklungen.

## 5. Zusammenfassung

Die hydrochemische Zusammensetzung im Oberen Grundwasserleiter wird weitgehend durch die im Einzugsgebiet der Brunnen und Meßstellen vorherrschenden Flächennutzungen bestimmt. Man muß kurzfristige Veränderungen im Jahresverlauf und längerfristige Entwicklungen unterscheiden. Im Abstrom größerer, zusammenhängender Waldgebiete treten niedrige Stoffkonzentrationen auf, besonders Sulfat und Nitrat treten zurück bzw. sind nicht nachweisbar; jahreszeitliche Schwankungen der Grundwasserbeschaffenheit sind nicht erkennbar. Kommen im Einzugsgebiet vorwiegend Weiden und Ackerflächen vor, können zum Beginn der Grundwasserneubildung erhöhte Stoffkonzentrationen durch die Auswaschung aus dem Sickerraum nachgewiesen werden. Im oberflächennahen Bereich des Oberen Grundwasserleiters können im Jahresverlauf durchwegs sehr hohe Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe nachgewiesen werden, die zur Tiefe hin geringer werden.

Die langfristige Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit im Oberen Grundwasserleiter ist durch meist steigende Konzentrationen bei vielen Hauptinhaltsstoffen gekennzeichnet. In einigen Gebieten können besondere Einträge in das Grundwasser durch den spezifischen Anstieg einzelner Parameter verfolgt werden, z. B. der Anstieg von Chlorid durch den Eintrag von Streusalz nach Inbetriebnahme einer Autobahn. In den Zeitreihen ist vor allem der Anstieg von Sulfat überproportional groß, ein Hinweis auf die Oxidation sulfidischer Gesteinsanteile.

Die langfristige Entwicklung im Mittleren Grundwasserleiter ist abhängig von der lithologischen Ausbildung der Grundwasser-Überdeckung und den hydraulischen Gegebenheiten. Einflüsse aus dem Oberen Grundwasserleiter sind an der Zunahme von Calcium, Sulfat und Chlorid sowie an der Verringerung des Hydrogenkarbonates identifizierbar. Sie treten auf, wenn ein hydraulischer Kurzschluß zwischen den beiden Leitern vorliegt und wenn der Druckspiegel im Mittleren Grundwasserleiter unter dem Wasserspiegel des Oberen Grundwasserleiters liegt. Die seit den siebziger Jahren nachgewiesenen Veränderungen im Mittleren Leiter sind zunehmend stärker geworden und haben sich räumlich stark ausgedehnt. Die durchgeführten Prognoseberechnungen belegen, daß diese Trends auch zukünftig anhalten werden und keine Stabilisierung der Stoffkonzentrationen zu erwarten ist. Man muß befürchten, daß nicht nur die Hauptinhaltsstoffe, sondern auch Schadstoffe aus dem Oberen Grundwasserleiter in den Mittleren Grundwasserleiter verfrachtet werden können.

In dem altquartären Grundwasserleiter sind Trendberechnungen nicht möglich, da keine ausreichend langen Datenreihen vorliegen. In einigen Gebieten können Entwicklungstendenzen der Grundwasserbeschaffenheit aufgezeigt werden. Dabei ist zu erkennen, daß neben der originären Grundwasserzusammensetzung auch Anteile aus größeren Tiefen (Pliozän) oder auch saline Wässer (Miozän) in geringen Anteilen zugemischt sein können. Diese Gebiete sind gebunden an tiefreichende Störungszonen in Bereichen mit großen Grundwasserförderungen und der entsprechend starken Druckentlastung in den quartären Aquiferen.

**Schriften**

- BARTZ, J. (1982): Quartär und Jungtertiär II im Oberrheingraben im Großraum Karlsruhe [mit Beiträgen von BRELIE, G. von der & MAUS, H.]. – Geol. Jb., **A63**, 237 S., 28 Abb., 8 Tab., 2 Taf., Hannover.
- BOTTCHER, J. & STREBEL, O. (1985): Redoxpotential und  $E_h$ -/pH-Diagramme von Stoffumsetzungen in reduzierendem Grundwasser (Beispiel Fuhrberger Feld). – Geol. Jb., **C40**, 34 S., 14 Abb., 5 Tab., Hannover.
- DREHER, T. (1993): Die chemische Beschaffenheit der tieferen Grundwasservorkommen im nördlichen Oberrheingraben. Diss. Univ. Karlsruhe, 138 S., 59 Abb., 1 Anhang, Karlsruhe.
- DVWK (1983): Beiträge zu tiefen Grundwässern und zum Grundwasser-Wärmehaushalt. – DVWK-Schriften, **61**, 181 S., 30 Abb., 3 Tab., Hamburg, Berlin.
- HESSISCHES LANDESAMT FÜR BODENFORSCHUNG [Hrsg.] (1990): Bodenkarte der nördlichen Oberrheinebene 1:50000 (2 Ktn.), Wiesbaden.
- HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT [Hrsg.] (1986): Verunreinigung des Grundwassers in Hessen durch leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe – CKW-Studie Hessen, Stand 31. 12. 1985. – Umweltplanung und Umweltschutz, **36**, 506 S., zahlreiche Abb., 7 Tab., Wiesbaden.
- (1990): Staatliche Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit in Hessen – Arbeitsergebnisse 1984/89. – Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz **98**, 150 S., 50 Abb., 13 Tab., 6 Anl., Wiesbaden.
- HOTZL, H. (1982): Statistische Methoden zur Auswertung hydrochemischer Daten. – DVWK-Schriften, **51**, S. 1-69, Hamburg, Berlin.
- KARCHER, T. (1987): Beiträge zur Lithologie und Hydrogeologie der Lockergesteinsablagerungen (Pliozän, Quartär) im Raum Frankenthal, Ludwigshafen-Mannheim, Speyer. – Jber. Mitt. Oberrhein geol. Ver., NF, **69**, S. 279-320, 17 Abb., 2 Tab., Stuttgart.
- KUPFAHL, H.-G. & MEISL, S. & KUMMERLE, E. (1972): Erläuterungen zur geologischen Karte von Hessen, Blatt 6217 Zwingenberg a.d. Bergstraße. 2. Aufl., 276 S., 67 Abb., 48 Tab., Wiesbaden.
- MATTHESS, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2, (2. Aufl.), 498 S., 139 Abb., 116 Tab., Berlin, Stuttgart.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG & HESSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT & MINISTERIUM FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT, RHEINLAND-PFALZ (1980): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum – Analyse des Ist-Zustandes. 71 S., 12 Abb., 10 Tab., 14 Anl., Stuttgart, Wiesbaden, Mainz.
- (1987): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum – Situation heute, Möglichkeiten und Grenzen künftiger Entwicklungen. 107 S., 42 Abb., 16 Tab., 12 Anl., Stuttgart, Wiesbaden, Mainz.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG & MINISTERIUM FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT, RHEINLAND-PFALZ (1988): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung im Raum Karlsruhe–Speyer. – Analyse des Ist-Zustandes, Aufbau eines mathematischen Grundwassermodells. 111 S., 23 Abb., 9 Tab., 11 Anl., Stuttgart, Mainz.
- MORLER, A. (1988): Einfluß der hydrogeologischen Situation und der Nutzung eines Wassereinzugsgebietes auf die qualitative Zusammensetzung von Grundwasser. Diplomarbeit Univ. Freiburg, 69 S., 23 Abb., 32 Tab., Freiburg. – [unveröff.]
- NOLL, K. (1972): Untersuchungen zur Grundwasser-Entnahme aus den pleistozänen Sedimenten des Rheintalgrabens. Diss. TH Karlsruhe, 143 S., 38 Abb., 25 Tab., 1 Anl., Karlsruhe.

- NORDSTROM, D. K. & ANDREWS, J. N. & CARLSSON, L. & FONTES, J.-C. & FRITZ, P. & MOSER, H. & OLSSON, T. (1985): Hydrogeological and Hydrogeochemical Investigations in Boreholes – Final Report of the Phase I Geochemical Investigations of the Stripa Groundwaters. – Nagra Tech. Ber., 86-56, zahlreiche Seiten, Abb., Tab., Baden/CH.
- SACHS, L. (1982): Angewandte Statistik – Anwendung statistischer Methoden. 6. Aufl., 552 S., 59 Abb., 190 Tab., Berlin, Heidelberg, New York.
- SCHENK, V. (1983): Die Veränderung der Beschaffenheit des Grundwassers bei seiner Regeneration über Leakage. – Z. deutsch. geol. Ges., 134, S. 1043-1054, 4 Abb., Hannover.
- SCHMITT, O. & STEUER, A. (1974): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000, Blatt 6016 Groß-Gerau. 2. Aufl., 202 S., 13 Abb., 5 Tab., 3 Taf., 1 Beibl., Wiesbaden.
- SCHONWIESE, C. D. (1985): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. 231 S., 66 Abb., 62 Tab., 9 Anl., Berlin, Stuttgart.
- STATGRAPHICS [Hrsg.] (1989): Statgraphics – Statistical Graphics System (Part 1 & 2). Zahlreiche Seiten, Abb., (STSC Inc.), Rockville.

Anschrift des Autors: Dr. THOMAS DREHER, Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz,  
Emmeransstraße 36,  
D-55116 Mainz.

Manuskript eingegangen am 22. 10. 1993.