

Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser

Von

Georg Matthess

Wiesbaden

Mit 3 Abbildungen und 31 Tabellen

Herausgabe und Vertrieb

Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden, Leberberg 9-11

Wiesbaden 1961

Abhandlungen des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung

Herausgegeben vom
Hessischen Landesamt für Bodenforschung

Heft 35

Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser

Von

Georg Matthes

Wiesbaden

Mit 3 Abbildungen und 31 Tabellen

Herausgabe und Vertrieb

Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden, Leberberg 9–11

Wiesbaden 1961

Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch.	35	85 S.	3 Abb.	31 Tab.	Wiesbaden, 25. 5. 1961
--------------------------------	----	-------	--------	---------	------------------------

Kurzfassung

Der Sulfatgehalt des Grundwassers wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

1. vom Sulfatgehalt des Niederschlagswassers, der in seiner Höhe örtlich verschieden ist. Er hängt von der Entfernung zum Meer und zu Rauchgasquellen (häusliche und industrielle Feuerungen, Sulfid-erzhütten u. a.) und von den Klimaverhältnissen (Niederschlagshöhe, Windrichtung, Windstärke) ab.
2. von den Vorgängen in der belebten Bodenzone und im Sickerwasserbereich. Die Sulfat-Ionen werden im Boden adsorptiv nur in geringem Umfange festgehalten, so daß sie in starkem Maße der Auswaschung unterliegen. Der biologische Schwefelkreislauf im Boden (Aufnahme von Sulfat-Ionen aus dem Boden durch die höheren Pflanzen, Produktion von Sulfat-Ionen durch die Mikroflora des Bodens, Rückkehr eines Teiles des Schwefels mit dem Laubfall in den Boden) ruft eine jahreszeitliche Schwankung des Angebotes an auswaschbaren Sulfaten hervor.
3. von anthropogenen Einwirkungen
 - a) Düngung
 - b) Abfallstoffe der Siedlungen und der Industrien.
4. von Art und Menge des Sulfatangebotes im Grundwasserleiter, von der Grundwassertemperatur, von der Kontaktzeit und von der Kontaktfläche. Die Gesteine werden hinsichtlich ihrer Einwirkung auf den Sulfatgehalt des Grundwassers in 2 Gruppen zusammengefaßt:
 - a) Gesteine, die ganz oder zum größten Teil aus löslichen Sulfaten oder oxydierbaren Schwefelverbindungen aufgebaut sind (Gips-, Anhydrit- und Salzgesteine, Sulfid-erzlagertstätten).
 - b) Gesteine, die keinen oder nur einen verhältnismäßig geringen Anteil an löslichen Sulfaten oder an oxydierbaren Schwefelverbindungen enthalten (Magmatische Gesteine und kristalline Schiefer, Sandsteine, Kalk- und Dolomitgesteine, Mergelgesteine, Tongesteine, Kiese und Sande, Kaustobiolithe).
5. von Grundwasserspiegelschwankungen.
6. von sulfathaltigen oberirdischen Gewässern (Meer-, See- und Flußwasser). Die Möglichkeiten der Verminderung des Sulfatgehaltes im Grundwasser werden kurz beschrieben.

Abstract

The following factors influence the sulphate content of the groundwater:

1. the sulphate content of the precipitation, which is locally different in its quantity. It depends on the distance to the ocean and to sources of flue-gases of domestic and industrial origin, of sulphide ore foundries etc., as well as on climatic conditions (quantity of precipitation, direction and velocity of the wind).
2. processes in the zone of aeration. The sulphate ions are absorbed only in a small proportion so that they are highly washed out. The biological cycle of sulphur in the soil (absorption of sulphate ions of the soil by vegetation, production of sulphate ions by the microflora of the soil, return of a part of the sulphur into the soil with the falling leaves) causes that the offer of sulphates removable by leaching differs seasonally.

3. anthropogene influences
 - a) fertilizing
 - b) waste of settlements and industry works.
4. the kind and quantity of the sulphate offer in the aquifer, the temperature of the groundwater, the time and surface of contact.
The rocks are summed up in two groups regarding their influence to the sulphate content of the groundwater:
 - a) rocks, totally or in their greatest part built by soluble sulphates or oxidable sulphurous compounds (gypsum, anhydrite, saliferous rocks, sulphide ore deposits),
 - b) rocks containing no or only a relatively small part of soluble sulphates or oxidable sulphurous compounds (igneous and metamorphic rocks and crystalline schists, sandstones, limestones and dolomites, marls, clay, gravels and sands, organic sediments).
5. the fluctuation of the subsurface water-level.
6. surface water containing sulphate (water of the ocean, of lakes and rivers).
A short description of the possibilities to diminish the sulphate content of the groundwater will be given.

Résumé

La teneur de sulfate de l'eau souterraine est influencée par les facteurs suivants:

1. par la teneur de sulfate (dont la quantité diffère localement) de la précipitation. Elle dépend de la distance à la mer et aux sources de gaz de fumée (foyers domestiques et industriels, usines métallurgiques pour des minerais sulfurés etc.) et des conditions climatiques (quantité de précipitation, direction et vitesse du vent) de la précipitation.
2. par les événements dans la zone vivifiée du sol et dans la zone de l'eau suintée. Les ions de sulfate sont seulement peu absorbés dans le sol de sorte qu'ils sont fortement lessivés. Le circuit biologique du soufre dans le sol (absorption d'ions de sulfate du sol par la végétation, production d'ions de sulfate par la flore microscopique du sol, rentrée d'une partie du soufre dans le sol avec la chute des feuilles) provoque une variation saisonnière dans l'offre de sulfates lessivables.
3. par des influences anthropogènes
 - a) engraissement
 - b) ordures des habitations et de l'industrie.
4. par le genre et la quantité des sulfates offerts dans l'aquifère, par la température de l'eau souterraine, par la durée de contact et la surface d'attaque.
Regardant leur influence à la teneur de sulfate de l'eau souterraine, on diffère 2 groupes de roches:
 - a) roches composées entièrement ou en majeure partie de sulfates solubles ou de combinaisons sulfureuses oxydables (roches de gypse, d'anhydrite et de sel, couches de minerais sulfurés),
 - b) roches qui ne contiennent pas ou seulement une partie relativement petite de sulfates solubles ou de combinaisons sulfureuses oxydables (roches magmatiques et schistes cristallins, grès, roches calcaires et roches dolomitiques, marnes, argiles, graviers et sables, sédiments organiques).
5. par les variations de la nappe d'eau souterraine.
6. par des eaux superficielles qui contiennent des sulfates (eaux de la mer, de lacs et de fleuves).
Les possibilités en vue d'une diminution de la teneur de sulfate dans l'eau souterraine sont brièvement décrites.

Inhalt

1. Vorwort	7
2. Der Schwefelkreislauf mit besonderer Berücksichtigung der in ihm auftretenden Sulfate	9
3. Die Faktoren, die den Sulfatgehalt des Grundwassers bestimmen	17
a) Vorbemerkungen	17
b) Die Zufuhr von Sulfaten durch die Niederschläge	20
c) Die Einwirkung des Bodens und des Bodenlebens auf den Sulfatgehalt des Sickerwassers	28
d) Die Zufuhr von Sulfaten durch die Düngung	30
e) Die Beeinflussung des Sulfatgehaltes des Grundwassers durch die Abfallstoffe von Siedlungen und Industrien	37
f) Die Abhängigkeit des Sulfatgehaltes des Grundwassers von der Beschaffenheit des Grundwasserleiters	50
Gips-, Anhydrit- und Salzgesteine	50
Sulfidzlagertstätten	53
Magmatische Gesteine und kristalline Schiefer	55
Sandsteine	58
Kalk- und Dolomitgesteine	59
Mergelgesteine	61
Tongesteine	61
Kiese und Sande	62
Kaustobiolithe	65
g) Die Veränderung des Sulfatgehaltes durch Spiegelschwankungen	67
h) Die Abhängigkeit des Sulfatgehaltes des Grundwassers von sulfathaltigen oberirdischen Gewässern	68
4. Vorgänge, die zu einer Verminderung der Sulfat-Ionen im Grundwasser führen können	73
5. Schriftenverzeichnis	76

1. Vorwort*)

Die häufigsten Anionen im Grundwasser sind Cl' -, HCO' -, NO_3' - und SO_4'' -Ionen. Alle diese Stoffe sind für die hygienische Beurteilung eines Quell- oder Brunnenwassers von Bedeutung und geben wichtige Hinweise auf die Herkunft des Wassers und damit auch auf Verunreinigungen. Die relativ zeitraubende gravitative Sulfatbestimmung ist wohl als Ursache dafür anzusehen, daß sehr viele Wasseranalysen, die für die hygienische Beurteilung angefertigt werden, auf eine gesonderte Bestimmung der Sulfate verzichten, so daß nur in der Größe der Resthärte (= Nichtkarbonathärte) Hinweise auf den Sulfatgehalt gefunden werden können. Hinzu kommt, daß die Sulfate in hygienischer Hinsicht nur in verhältnismäßig wenigen Fällen unmittelbar gesundheitsschädigend sind: Sulfatgehalte von mehr als 200 bis 300 mg $\text{SO}_4''/1$, das entspricht 11,7 bis 17,5° dH Sulfathärte, können Störungen der

*) In gekürzter Form als Vortrag gehalten bei der Monatsversammlung der Deutschen Geologischen Gesellschaft am 30. April 1959 in Wiesbaden (MATTHES, G.: Über die Herkunft von Sulfat-Ionen im Grundwasser. - Z. deutsch. geol. Ges., 111, 3, S. 781, Hannover 1960).

Darmpfunktio­nen verursachen (HÖLL 1958, S. 69). VOGEL (1925, S. 295—296) hat die Ansicht vertreten, daß ein Gehalt von 500 mg/l Natrium- und Magnesiumsulfat auf Säuglinge keine abführende Wirkung hervorrufen könnte. Erwachsene hingegen sollen 1 g/l dieser Sulfate ohne Schaden genießen können. Zahlreiche Beispiele sind bekannt, wo Wässer mit Sulfatgehalten bis zu 720 mg SO_4''/l und darüber seit langer Zeit als Trinkwasser genutzt werden, ohne daß bei den Benutzern irgendwelche erkenntliche nachteilige Auswirkungen festzustellen sind.

Bei der technischen Wasseranalyse wird dem Sulfatgehalt des Grundwassers mehr Aufmerksamkeit geschenkt, da er in vieler Hinsicht wichtig ist: Als Kesselspeisewasser eignen sich z. B. gipshaltige Wässer nicht. Grundwässer mit Sulfatgehalten über 150 bis 200 mg SO_4''/l greifen Beton, Zement und Mörtel an, besonders wenn MgSO_4 im Wasser vorhanden ist, so daß das Auftreten solcher Wässer besondere Schutzmaßnahmen erforderlich macht. Sulfate neben Chloriden und Nitraten fördern die Korrosion an Metallteilen in Brunnenanlagen.

Bei der Durchsicht der Chemischen Wasserstatistik der deutschen Wasserwerke (GIEBLER 1959) auf Wässer mit höheren Sulfatgehalten, die in zentralen Wasserversorgungsanlagen genutzt werden, fanden sich 124 Analysen mit Sulfatgehalten über 100 mg SO_4''/l , 32 Analysen sogar mit Sulfatgehalten über 200 mg SO_4''/l . Den höchsten Sulfatgehalt (= 1076 mg SO_4''/l) unter den abgedruckten Analysen hat das Wasser des Negenborns der Stadtwerke Schöningen. Von den 1106 abgedruckten Analysen weisen allerdings nur 623 Analysen Sulfatbestimmungen auf. Legt man diese Zahl zu Grunde, zeigen rund 20% aller analysierten Wässer Sulfatgehalte über 100 mg/l (bzw. 5,1% über 200 mg/l).

Im folgenden wird ein Überblick über die Faktoren gegeben, die Art und Höhe des Sulfatgehaltes im Grundwasser bestimmen. Die angegebenen Zahlen sind nur als Beispiele für die möglicherweise auftretenden Sulfatgehalte zu betrachten.

Die aus den verschiedensten Zeiten und Ländern stammenden Analysenbeispiele wurden nach Möglichkeit in die Form mg SO_4''/l umgerechnet. Die in der älteren chemischen Literatur gebräuchliche Form der Angabe als „Schwefelsäure“ bezieht sich in der Regel auf das Schwefelsäureanhydrid, das Schwefeltrioxyd SO_3 . Das weit verbreitete „parts per million“ (p. p. m.) wurde als mg/kg wiedergegeben.

Aus mg SO_4''/l kann durch Division mit dem Äquivalentgewicht des Sulfat-Ions (= $\frac{96,066}{2,033}$) schnell der Wert mval/l errechnet werden.

Folgenden Personen möchte ich für die Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit sehr herzlich danken:

Den Amtsleitern des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung, Herrn Professor Dr. H. UDLUFT und Herrn Direktor i. R. Professor Dr. F. MICHELS, für ihr Interesse und die Förderung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen. Die Herren Regierungsgeologen Dr. F. NÖRING, Dr. A. SCHWARZ und Diplom-Geologe Dr. J.-D. THEWS gaben mir wertvolle Hinweise und Ratschläge und machten mich auf Beispiele aufmerksam. Herr A. KARSCHNY las die Korrekturen.

Herr Dr. O. BOETTCHER von der Geschäftsführung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern e. V., Frankfurt am Main, förderte die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem Sulfatgehalt und den Vorgängen im belebten Boden. Bei diesen noch laufenden Arbeiten erfreue ich mich der Unterstützung der Stadtwerke Frankfurt am Main, vertreten durch die Herren Direktor STADAGER und Dr. HAMANN,

der Stadtwerke Wiesbaden, vertreten durch die Herren Direktor VOGEL und Dr. IWANOWSKI, der Harzwasserwerke des Landes Niedersachsen und der Berliner Wasserwerke.

Wertvolle Hinweise und Anregungen verdanke ich außerdem Herrn Dr. C. PFAFF, Landwirtschaftliche Versuchsanstalt der Badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen in Limburgerhof.

2. Der Schwefelkreislauf mit besonderer Berücksichtigung der in ihm auftretenden Sulfate

Die Sulfate im Grundwasser sind ein Teil des Schwefelkreislaufes (siehe Abb. 1). Die Beschreibung des Schwefelkreislaufes folgt RANKAMA & SAHAMA (1952, S. 749—752).

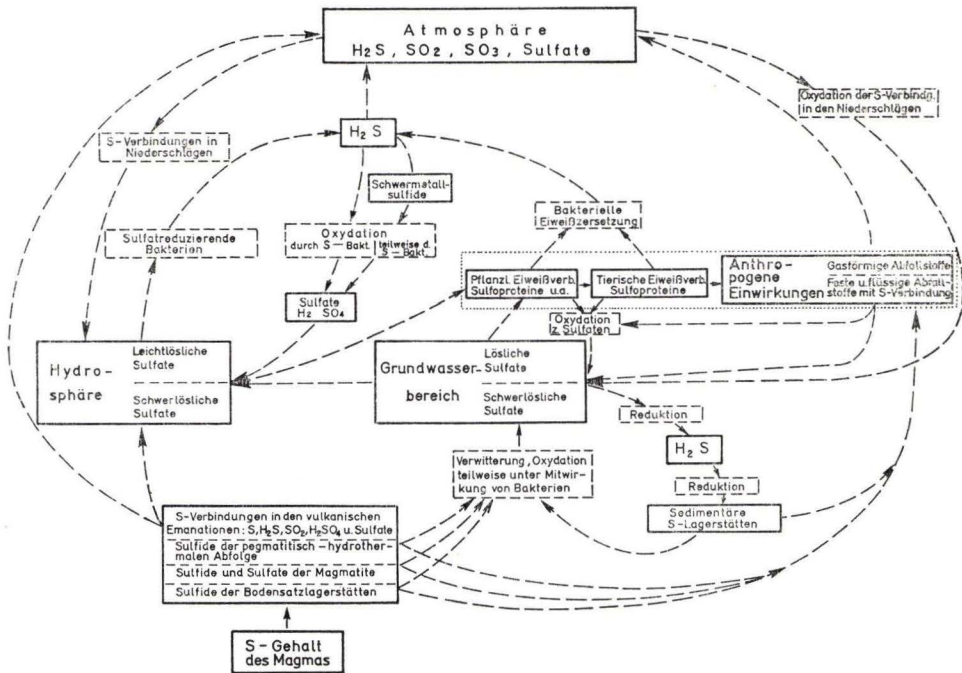


Abb. 1. Schematische Darstellung des Schwefelkreislaufes.

Der Schwefel ist der bezeichnende Bestandteil der Sulfidschale der Erde.

Im Magma trennen sich infolge der bei sinkender Temperatur immer mehr nachlassenden Mischbarkeit der Sulfid- und Silikatschmelzen die Sulfide (meist Eisensulfide) bereits vor der Hauptkristallisation der Silikate von der Gesteinsschmelze. Unter dem Einfluß der Schwerkraft kann es zur Bildung von sulfidischen Bodensatzlagerstätten kommen.

Die Eruptivgesteine enthalten nur wenig Schwefel (durchschnittlich 520 mg S/kg) (CLARKE 1924, S. 34), der fast ausschließlich als Sulfid, z. B. Pyrit, Pyrrhotin (Magnet-

kies), Chalkopyrit (Kupferkies), gebunden ist. Nur Minerale der Sodalitgruppe, der Skapolithe sowie manchmal der Apatit enthalten Schwefel als Sulfid oder Sulfat.

In der pneumatolytischen und hydrothermalen Phase findet erneut eine Anreicherung des Schwefels statt, die sich in der großen Anzahl der Sulfide und Sulfosalze der magmatischen Erzfolge bemerkbar macht.

Die Sulfide verwittern unter dem Einfluß der Atmosphäriken zu Sulfaten. Pyrit und Markasit z. B. werden im Laufe der Verwitterung bei Zutritt von Luft oder unter Mitwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs zu Brauneisen und Schwefelsäure zersetzt.

Die freie Schwefelsäure setzt sich mit vorhandenen Basen zu Sulfaten um. Z. B. bildet sich bei Gegenwart kalkhaltiger Gesteine Gips. Aluminiumsulfathaltige Wässer entstehen bei der Einwirkung auf Tonerdesilikate. Der FeSO_4 -Gehalt von Quellwässern kann auf Oxydationsvorgänge in pyrit- und anderen sulfidhaltigen Gesteinen zurückgeführt werden (BISCHOF 1864, S. 187; LERSCH 1870, S. 283 u. v. a.). Die freie Schwefelsäure, die man gelegentlich in Mineralwässern beobachtet, entsteht entweder durch die erwähnte Oxydation von Sulfiden oder von Schwefelwasserstoff, oder aber es handelt sich um Schwefelsäure in Wässern vulkanischen Ursprungs (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 277).

Eine Eisensulfatquelle am Kap der Guten Hoffnung enthält 3,79 g/kg Eisen und 14,70 g $\text{SO}_4^{''}$ /kg im Wasser (HINTZ & GRÜNHUT 1916, S. 245).

Bei Erzlagerstätten und Gesteinen ist die Oxydation der Sulfide an den Fortschritt der Verwitterung geknüpft. Auch durch den Zerfall der Mineralien, die $\text{SO}_4^{''}$ -Gruppen enthalten, werden Sulfate frei. Über den Erzlagerstätten kommt es zur Bildung des sogenannten eisernen Hut, der u. a. durch die Oxydation der Sulfide zu Sulfaten gekennzeichnet ist. Diese Sulfate sind alle, wenn auch verschieden gut, löslich. Schwer lösliche Sulfate, wie Baryt (BaSO_4), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und Anglesit (PbSO_4), fallen aus. Die löslichen Sulfate werden vom Wasser weggeführt und gelangen ins Meer oder in abflußlose Becken.

Das Wasser des Meeres enthält in seinen gelösten Salzen nur etwa halb so viel Schwefel (2,53% S) wie das Fluß- und Seewasser (4% S). Dies ist auf die Eigenart des $\text{SO}_4^{''}$ -Ions zurückzuführen. Das komplexe $\text{SO}_4^{''}$ -Ion umhüllt sich in wäßriger Lösung mit H_2O -Molekülen und ist so außerordentlich stabil. Da aber die Erdalkalisulfate nur wenig löslich sind, wird ein beträchtlicher Anteil der Sulfat-Ionen aus dem Meerwasser in Verbindung mit Kalzium als Gips bzw. Anhydrit entfernt.

In geschlossenen Meeresbecken mit stagnierendem Wasser tritt infolge mangelnder Zirkulation und der damit verbundenen Unterbindung der Sauerstoffzufuhr von der Oberfläche Sauerstoffzehrung und Sauerstoffmangel im Wasser auf. Unter solchen Bedingungen können die im Meerwasser enthaltenen Sulfate unter Mitwirkung von Bakterien reduziert werden, so daß Schwefelwasserstoff und Sulfide entstehen. Auch bei der Zersetzung organischer Schwefelverbindungen aus Pflanzen durch Bakterien wird im stagnierenden Wasser Schwefelwasserstoff gebildet. Stagnierendes Wasser findet sich z. B. in einigen norwegischen Fjorden, in zahlreichen tropischen Lagunen und einigen Salzseen. Im Schwarzen Meer ist das Wasser ab 180 m Tiefe schwefelwasserstoffhaltig, bei 1500 m Tiefe wurden 617 ml H_2S /l beobachtet.

Auch in Süßwasserseen sind diese Vorgänge zu beobachten (OHLE 1958, S. 144—145).

Am Grunde stagnierender Gewässer setzt sich ein an organischen Resten reicher Sapropelschlamm ab, der durch seinen beträchtlichen Schwefelgehalt gekennzeichnet ist. Bei der Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanzen (z. B. Sulfoproteine) und bei bakterieller Reduktion von löslichen Sulfaten des Meerwassers oder unlöslichen Sulfaten der Sedimente wird Schwefelwasserstoff frei, der etwa anwesende Schwermetall-Ionen als Schwermetallsulfide, z. B. Eisen- und Kupfersulfide, im Schlamm ausfällt. Die marinen schwarzen Tone enthalten gewöhnlich Eisensulfide (meist weniger als 2%). Auch reiner Schwefel ist in einigen Sedimenten enthalten. Er stammt entweder aus der bakteriellen Reduktion von im Meerwasser gelösten Sulfaten zu Schwefelwasserstoff, der anschließend zu Schwefel oxydiert wurde, oder er wurde von bestimmten Bakterienarten in elementarer Form in ihren Zellen abgelagert.

Elementarer Schwefel kann auch bei der Reaktion von vulkanischen Gasen mit Meer- oder Süßwasser entstehen oder als Verwitterungsprodukt von Sulfidmineralen. Außerdem findet sich Schwefel als Abscheidung in der Umgebung von Quellen, die Schwefelwasserstoff und Sulfate in ihrem Wasser enthalten. Sedimentäre Schwefelagerstätten entstehen nach AHLFELD (1933/34, S. 614—621) schließlich auch in Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Erdölvorkommen durch Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff, der dann durch den Luftsauerstoff zu Schwefel oxydiert wird, wobei die Kohlenwasserstoffe die Oxydation zu SO_2 verhindern.

Die letzten Erscheinungen der magmatischen Abfolge, die vulkanischen Exhalationen, enthalten S-Dämpfe, H_2S , SO_2 , SO_3 sowie H_2SO_4 und Sulfate (BUNSEN 1851, S. 241; BEHREND & BERG 1927, S. 200). In der Atmosphäre kommt es unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs zur Oxydation der schwefelhaltigen Verbindungen. Schwefelsäure und Sulfate sind schließlich die letzten Oxydationsprodukte.

BUNSEN berichtet in seiner Untersuchung „Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands“ (1851, S. 243) über Sublimationsprodukte: in einem Falle bestand ein Salzanflug zu 63,41% aus CaSO_4 . Als Beispiel für den Schwefelwasserstoffgehalt von Exhalationen nennt BUNSEN drei Solfataren in Krivusiks, von der die erste 1,17%, die zweite 6,97%, die dritte 15,71% H_2S in ihren Gasen enthielt.

In Gasexhalationen verschiedener Temperatur fanden sich nach BEHREND & BERG (1927, S. 199) folgende HS_2 - bzw. SO_2 -Gehalte:

Tabelle I. Schwefeldioxyd- und Schwefelwasserstoffgehalte in vulkanischen Emanationen, geordnet nach der Temperatur

Vulcano	250° C	12,0% H_2S
Vulcano	120° C	5,6% SO_2
Canaria	100° C	6,5% H_2S
Átna	99° C	5,8% SO_2
Pozzuoli	96° C	11,8% H_2S
Vulcano	94° C	62,3% SO_2
Pozzuoli	92° C	16,5% H_2S
Átnakrater	60° C	6,5% SO_2

BEHREND & BERG entnahmen ihre Angaben aus einer Zusammenstellung von WOLFF (1914, S. 555—560). [Es handelt sich höchstwahrscheinlich um Volumenprozent, da in Fällen, wo dieselbe Analyse noch einmal aufgeführt ist, z. B. WOLFF, (1914, S. 564), ausdrücklich „Volumenprozent“ genannt ist.]

MASON (1958, S. 139/140) gibt für die nach seiner Ansicht am besten untersuchten vulkanischen Gase des Lavasees am Kilauea, Hawaii, folgende Anteile des Schwefels und seiner Oxyde an:

	Vol.-% bei 1200° und 760 mm	Durchschnitt Vol.-%	Durchschnitt Gew.-%
SO ₂	0,00—29,83	7,03	16,67
S ₂	0,00— 8,61	1,04	2,47
SO ₃	0,00— 5,51	1,86	5,51

Die mit steigender Temperatur zunehmende Instabilität der Schwefelsäure kommt in der räumlichen Verteilung von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zum Ausdruck. Während 80 m vom Lavasee des Kilauea in den heißen Gasen nur SO₂ enthalten war, enthielten 2,5 km entfernte wasserreiche fumarolen elementaren Schwefel, Sulfate und freie Schwefelsäure (BEHREND & BERG 1927, S. 201).

Dieselben Autoren (BEHREND & BERG 1927, S. 202) führen als weiteres Beispiel Beobachtungen auf Java an. Die dem Vulkan Pampandagan am nächsten gelegenen Fumarolen enthielten Schwefel und SO₂, während in 500 m vom Zentrum entfernten heißen Quellen Sulfate vorkamen.

Nach LOTZE (1938, S. 82) und RANKAMA & SAHAMA (1952, S. 187) finden sich Sulfate, besonders Alkalisulfate wie Glaserit [NaK₃(SO₄)₂] und Lithiumsulfat in den Sublimaten vulkanischer Emanationen an Kraterwänden und Fumarolenöffnungen, während Kalzium-, Magnesium- und Aluminiumsulfat, die ebenfalls vorhanden sind, auch als Ergebnisse chemischer Umsetzungen angesehen werden können.

Die Reaktion von Schwefelsäure oder von SO₂ in Gegenwart von Luftsauerstoff mit dem umgebenden Gestein führt bei Tonerdesilikaten zur Alaunbildung, bei Kalksteinen zur Entstehung von Gips, wie dies z. B. LERSCH (1870, S. 665) aus der Toskana, von Lipari und Vulcano beschreibt.

CHEBOTHAREV (1955, S. 162) bringt einige Beispiele von vulkanisch beeinflussten Geiserwässern aus den USA:

Geyser Beowawe, Nevada	97 mg SO ₄ ''/kg
Steamboat Spring, Nr. 21, Nevada	156 mg SO ₄ ''/kg
Sulphur Bank, Californien	1984 mg SO ₄ ''/kg

Freie Schwefelsäure wird ebenfalls in vulkanisch beeinflussten Wässern beobachtet. Z. B. weist LINDGREN (1933, S. 52) auf den Gehalt an freier Schwefelsäure im Wasser des Geysers „Devils inkpot“, Yellowstone Nationalpark, hin und LERSCH (1870, S. 277, 283—285) führt Beispiele von Java, Neu-Granada und Santorin an. Das bemerkenswerteste Vorkommen ist nach HUTCHINSON (1957, S. 783) der Kratersee Kata-numa, Präfektur Miyagi, Japan. Das Wasser zeigt einen pH-Wert von 1,4 und einen Schwefelsäuregehalt von 474 mg SO₄''/l. Die Schwefelsäure entsteht durch Oxydation von Schwefel und Pyrit in der unmittelbaren Umgebung des Sees.

Aus der geochemischen Feststellung, daß die Schwefelgesamtmenge, die heute im Meerwasser enthalten ist [Nach CLARKE (1924, S. 23) enthält das Ozeanwasser 0,09% S], fast 3mal so hoch ist wie die Menge, die als Ergebnis der Verwitterungsprozesse im Laufe der Erdgeschichte entstand und dem Meere zugeführt wurde, folgt, daß zusätzliche Schwefelquellen vorhanden sind, die den Schwefel durch vulkanische Aushauchungen direkt ins Meer bringen.

Nach ZIES (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 751) treten im Tal der Zehntausend Dämpfe, Alaska, in den Fumarolengasen 0,029 Vol.-% H₂S auf. Er schätzt eine jährliche Menge (1919) von 0,3 · 10⁶ t H₂S, von der mindestens ³/₄ direkt dem Meer zugeführt wurden.

Die Menge an juvenilem Schwefel ist kaum abzuschätzen, doch ist es wahrscheinlich eine bemerkenswerte Menge, die dem Meere auf diesem Wege zugeführt wurde und wird. [GOLDSCHMIDT (1938, S. 101) schätzt den Betrag an Schwefel, der durch Entgasung des Magmas frei wurde, auf 475 g S/cm² Erdoberfläche]. Dabei ist die Schwefelmenge, die in den Sulfidzerkörpern innerhalb der magmatischen Gesteine enthalten ist, nicht mit in die Überschlagsmenge dieses Elementes in den Eruptivgesteinen einbezogen. Die Schwefelmenge, die bei der Verwitterung von Sulfidzerzen in den Wasserkreislauf geht, kann nicht abgeschätzt werden.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht hervor, daß für den Schwefelkreislauf eine bemerkenswerte Anreicherung von Schwefel im Meerwasser charakteristisch ist. Darüber hinaus ist es möglich, daß bereits im ersten Meerwasser Schwefel enthalten war (GOLDSCHMIDT 1937, S. 667).

Im Meerwasser sind im Mittel 2,648 g SO₄''/kg enthalten (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 287). Der Salzgehalt liegt bei 35 g/kg. Bei Abschnürung einzelner Teilbecken und Buchten werden höhere Salzgehalte beobachtet. Z. B. enthält das Wasser der Karabugasbucht rd. 285 g/kg gegenüber rd. 129 g/kg im Wasser des Kaspischen Binnenmeeres (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 218).

In der Karabugasbucht kommt es zum Absatz von Gips in der Nähe der Karabugas-Mündung. Auch im Beckeninnern ist der Boden des Sees mit einer Gipsschicht bedeckt, die in der Beckenmitte noch von einer Lage Glaubersalz (Na₂SO₄ · 10 H₂O) überschichtet ist. Gleichartige Beispiele sind der Große Bittersee bei Suez und die sogenannten Leways an der Nord- und Westseite von Ceylon (LOTZE 1938, S. 109—111).

Natriumsulfatwässer finden sich z. B. nach ZYKA (1957, S. 392) längs der rumänischen Schwarzmeerküste in einer Reihe von Seen, die höher konzentrierte Meerwasserrelikte enthalten. Westlich des Schwarzen Meeres in der Campia Romana (Baragan) findet sich eine Seenzone, deren Na₂SO₄-haltige Wässer eine viel höhere Mineralisation als das Wasser des Schwarzen Meeres und die relikten Meerwässer zeigen. Sie enthalten insgesamt 58 g Salz im Liter, außer Chloriden meist Natriumsulfat.

Weitere Beispiele mariner Salzseen nennt LOTZE (1938, S. 99—107): Salton Sink an der Mündung des Colorado in den kalifornischen Meerbusen, Dankalische Tiefe (Erythräa und Abessinien), Kaspisches Binnenmeer, Rann von Cutch (Indien), Salzpfannen Unter-Ägyptens und an den Küsten des Roten Meeres, Assal-See in Französisch-Somaliland u. v. a.

Die Wiederauflösung von Salzlagerstätten führt zur Bildung von „deszendente Salzlösungen“. Als Beispiel für ein sulfatreiches Seewasser dieser Art wird der Ritomsee östlich vom St. Gotthardt-Paß, Schweiz, erwähnt, bei dem SO₄'' 69,89% des Gesamtsalzgehaltes ausmacht (= 1,66 g SO₄''/kg) (LOTZE 1938, S. 116—117).

In welchem Maße der Schwefel bei der Sedimentation aus dem Meerwasser entfernt wird, kann aus den folgenden Durchschnittsschwefelgehalten von Sedimenten (CLARKE 1924, S. 34) entnommen werden:

Sandsteine	300 mg S/kg
Tonsteine	2600 mg S/kg
Kalksteine	1100 mg S/kg.

Möglicherweise ist die geringe Menge des Schwefels im Sandstein nicht nur auf einen geringen primären Schwefelgehalt, sondern auch auf nachträgliche Auslaugung der Sulfate zurückzuführen.

Der größte Teil des Schwefels wird aus dem Meerwasser entweder als Sulfat niedergeschlagen oder zu Sulfid reduziert und zusammen mit den Tonmineralien abgelagert.

Zusammen mit Ca- und Mg-karbonaten wird ein kleiner Teil der Sulfate chemisch ausgefällt. Bei Erhöhung der Salzkonzentration innerhalb abgeschlossener Meeres-teile durch die Verdunstung kommt es entsprechend der geringen Löslichkeit des Kalziumsulfates zur Festlegung des Schwefels in großen Gips- und Anhydritlagern. Nur ein kleiner Teil des Schwefels bleibt in Lösung und bildet bei weiterer Konzentrierung der Salzlauge mit den Chloriden zusammen die K-Mg-Doppelsalze der Kalilagerstätten. Auf den Festländern werden bei ariden Bedingungen Natrium-, Kalium- und Kalziumsulfate, die in den Oberflächenwässern vorkommen, bei der Verdunstung dieses Wassers auf oder unmittelbar unter der Erdoberfläche angereichert. Auch gipshaltige Quellwässer können bei der Verdunstung des Wassers Gipsvorkommen bilden. In vielen abflußlosen Becken finden sich Sulfate, insbesondere Na_2SO_4 , in bemerkenswerten Mengen.

Die Bildung von Salzböden und -krusten ist in ariden Klimaten bei fehlendem oder stark verlangsamtem Abfluß ein weitverbreiteter Vorgang. Insbesondere wird er durch die Verdunstung des Grundwassers gefördert, die mit zunehmender Annäherung des Grundwasserspiegels an die Erdoberfläche, besonders wenn der Abstand 2—3 m und weniger beträgt, zu einer Salzanreicherung im Boden führt. Gipskrusten, die teilweise auch in geologisch älterer Zeit entstanden sind, sind aus ariden Gebieten von Nordafrika, Zentralasien und Transkaukasien bekannt. In Usbekistan wurden Gipskrusten und -horizonte mit 60—80% CaSO_4 und in Aserbeidschan und Georgien mit 80—95% CaSO_4 beobachtet. Die Gipskrusten sind meist 10 bis 20 cm mächtig, jedoch können sie auch 50—100 cm erreichen. Innerhalb der Gruppe der Salzböden in Trockengebieten weist der Solontschak den höchsten Gehalt an leicht-löslichen Salzen in den obersten Horizonten (0—30 cm, 0—40 cm) auf. Der Gesamtsalzgehalt, der 1—2% überschreitet, kann 30% erreichen. Sulfat-Solontschak enthält Natrium-, Magnesium- und Kalziumsulfat meist zusammen mit Chloriden. Noch aktive Solontschaks stehen mit dem Grundwasser dauernd in Verbindung, so daß ein Salzaufstieg möglich ist.

Fossile Solontschaks, bei denen der Grundwasserspiegel sich tiefer als 10 m unter der Erdoberfläche befindet, wurden in ariden Gebieten in Afrika, Zentral-Asien und Transkaukasien beobachtet.

Solontschakähnliche Böden enthalten in der Wurzelregion (bis 1 m Tiefe) leicht lösliche Salze in Konzentrationen von 0,3—0,8%. Auch unter diesen Böden gibt es vorwiegend sulfathaltige.

Bei den Solonetz-Böden sind die leichtlöslichen Salze in einer Tiefe von 30—100 cm konzentriert (KOVDA 1958, S. 2—12).

ARANY (1933, S. 207) untersuchte die Böden einer Depression in Ungarn, die eine größere Fläche einnimmt. Die Oberfläche ist zum Innern hin geneigt, so daß dort alles Wasser zusammenfließt, was zu einer Anreicherung der im Wasser gelösten Salze geführt hat. Im Beckeninnern ist in den oberen 1,2 m des Bodenprofils eine Anhäufung von Chloriden und Sulfaten festzustellen. Das Sulfat ist hauptsächlich an Natrium gebunden. In Ungarn findet man nach ARANY stets größere SO_4 -Anhäufungen in Bodenprofilen geringerer Qualität.

Die Wässer der zu- und abflußlosen Seen im Österreichischen Seewinkel, die ihren Salzgehalt durch Auslaugung mariner salzreicher Sedimente erhalten, weisen Sulfatgehalte zwischen 131 und 2255 mg SO_4 "/l auf (KNIE 1958, S. 121).

LOTZE (1938, S. 86—87) unterscheidet zwei Typen abflußloser Seen:

1. mit vorwiegend karbonatischen Verwitterungssalzen und
2. mit sulfatischen Verwitterungssalzen.

Die karbonatischen Verwitterungssalze entstehen vorwiegend in humiden Klimaten, wo reichlich Wasser und infolge einer üppigen Vegetation reichlich Kohlensäure zur Verfügung stehen. Wenn die unter humiden Verhältnissen entstandenen Wässer dann in aride abflußlose Becken gelangen, verdunsten sie, und die Salze kristallisieren aus.

Als Beispiel wird der Owens Lake, Inyo County, Californien, genannt (LOTZE 1938, S. 86 bis 89; RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 284—285). Er gehört zu einer Kette alkalischer Seen, die sich in den Rocky Mountains von Kalifornien und West-Nevada bis nach Kanada erstreckt. Der Salzgehalt, in der Hauptmasse Natriumkarbonat und -sulfat, besteht zu 9,89% aus SO_4'' (= 11 750 mg SO_4''/kg). Im bereits weitgehend ausgetrockneten Searles Lake in der Mohave-Wüste sind bereits Ablagerungen von besser löslichen Alkalichloriden, -karbonaten und -sulfaten, z. B. Hanksit $\text{KNa}_{22} [\text{Cl}/(\text{CO}_3)_2/(\text{SO}_4)_9]$, Glaserit $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, Sulfohalit $\text{Na}_6 [\text{FCl}/(\text{SO}_4)_2]$, vorhanden.

Weitere Beispiele von Seen mit karbonatischen Verwitterungssalzen aus Nordamerika, Mexiko, Brasilien und der Sowjet-Union (Kalunda-Steppe) führt LOTZE (1957, S. 120 bis 121) an.

Sulfatische Verwitterungssalze entstehen unter ariden Bedingungen, wo die Karbonatbildung zurücktritt und für die Sulfatbildung günstige Verhältnisse vorliegen (z. B. Sulfidreichtum der anstehenden Gesteine).

Als Beispiel für abflußlose Seen mit sulfatischen Verwitterungssalzen beschreibt LOTZE (1938, S. 90—92) die Seen des Minussinsk-Beckens (Südsibirien). Die Sulfatgehalte der Seewässer machen 14,55—63,62% des Gesamtsalzgehaltes aus (7,31—92,7 g SO_4''/kg).

Weitere Beispiele von Sulfatseen nennt LOTZE (1957, S. 122—124) aus Südsibirien (zwischen Kaspischem Meer und Transbaikalien), aus Wyoming, Kalifornien, Yukatan (Mexiko) und Saskatchewan [HUTCHINSON (1957, S. 570): Redberry Lake und Little Manitou Lake].

Eine Salzprobe aus einem der tunesischen Salzseen, deren Salzgehalt in Handch ech Cheib und Erg Djencien vorwiegend aus Sulfaten besteht, hatte nach SCHOELLER (1934, S. 405) die folgende Zusammensetzung:

Na_2SO_4	95,36%
Ca SO_4	2,21%
Mg SO_4	0,72%
Wasser	1,71%

Verschiedene Bakteriengruppen sind an den chemischen Umsetzungen innerhalb des Schwefelkreislaufs wesentlich beteiligt. Unter Anlehnung an die schematische Darstellung der biologischen Vorgänge im Schwefelkreislauf nach SCHWARTZ (1958, S. 5) (siehe Abb. 2) werden nachstehend die wichtigsten Gruppen behandelt:

Der Schwefel, der in organischen Verbindungen (Sulfoproteinen u. a.) vorhanden ist, wird von aeroben und besonders von anaeroben Bakterien zu Schwefelwasserstoff umgesetzt. Dieser kann bei aeroben Verhältnissen schnell zu elementarem Schwefel und zu Sulfaten oxydiert werden (GMELIN 1953, S. 147).

Schwefelwasserstoff wird auch durch sulfatreduzierende anaerobe Bakterien gebildet (Desulfurikation). Anscheinend handelt es sich nur um eine Gattung (*Sporovibrio*), die den Sauerstoff für ihre Stoffwechselvorgänge aus den Sulfaten gewinnt. Die Beteiligung einiger anderer Bakterienarten bei diesen Prozessen ist noch nicht eindeutig geklärt. Voraussetzung für diese Umsetzungen ist das Vorhandensein von organischen Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. fettsaure Salze, Chitin, Kohlenwasserstoff, oder aber von CO_2 oder Bikarbonaten in Gegenwart von Wasserstoff. Schwermetallsulfate werden durch die Desulfurikation in Sulfide umgewandelt. Der frei werdende Schwefelwasserstoff kann sich mit den vorhandenen Schwermetallverbindungen zu Sulfiden umsetzen oder aber er verläßt das reduzierende Medium (GMELIN 1953, S. 145—146, SCHWARTZ 1958, S. 6—7).

Der Gruppe der Schwefelwasserstoff und Sulfide erzeugenden Bakterien steht eine Gruppe gegenüber, die diese Verbindungen zu Sulfaten oder zu Schwefel oxydieren.

Die Oxydation der Schwermetallsulfide wird durch aerobe Bakterien der Gattung *Thiobacterium* beeinflusst und beschleunigt. Markasit und Pyrit werden unter Mitwirkung von *Thiobacterium ferrooxydans* und *Thiobacterium thiooxydans* zu Eisensulfat oxydiert. Bei der Oxydation von Polysulfiden tritt freie Schwefelsäure auf. Auch bei der Oxydation sulfidischer Kupfer- und Zinkerze wirken diese Bakterien wahrscheinlich mit (SCHWARTZ 1958, S. 8).

Thiobacterium gehört zur Gruppe der farblosen Schwefelbakterien, die die Energie für die Assimilation des Kohlenstoffs chemosynthetisch durch die Oxydation von

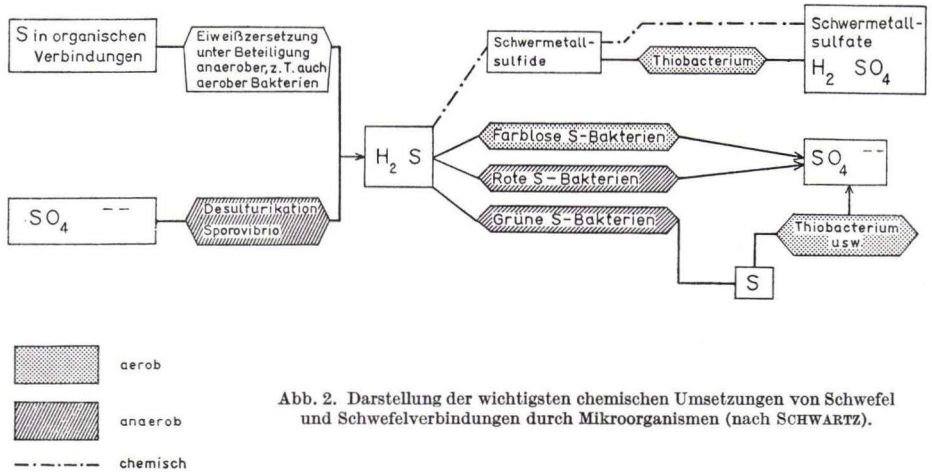


Abb. 2. Darstellung der wichtigsten chemischen Umsetzungen von Schwefel und Schwefelverbindungen durch Mikroorganismen (nach SCHWARTZ).

Schwefelwasserstoff, von Schwefel und — wie bereits erwähnt — von Sulfiden zu Sulfaten gewinnen. Auch andere Schwefelverbindungen, wie z. B. Thiosulfate und Sulfito werden oxydiert. Der Oxydationsvorgang ist mit einer zeitweisen Speicherung von elementarem Schwefel innerhalb oder außerhalb der Zellen verbunden.

Die farblosen Schwefelbakterien leben mit Ausnahme solcher Arten, die den Sauerstoff für die Oxydation durch die Reduktion von Nitraten gewinnen, aerob. Das in alkalischen Wässern lebende *Thiobacterium denitrificans* kann den für die Oxydation des Schwefels benötigten Sauerstoff aus Nitraten gewinnen:



Die farblosen Schwefelbakterien finden sich in Salz-, Brack- und Süßwässern sowie in Schwefelquellen. Einige Formen wie *Thiobacterium thiooxydans* und *Thiobacterium thioparus* kommen im Boden vor. Diese beiden Arten können bei der Oxydation von Schwefel zu Schwefelsäure im Boden pH-Werte von weniger als 1,0 hervorrufen (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 339, GMELIN 1953, S. 144—145).

Die roten und grünen Schwefelbakterien sind anaerob und assimilieren den Kohlenstoff photosynthetisch.

Die roten Schwefelbakterien spalten aus dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff ab, den sie für die Assimilation benötigen. Die Reaktion, bei der auch H_2O beteiligt ist, verläuft über die Zwischenstufe von elementarem Schwefel zu Sulfat.

Die grünen Schwefelbakterien zersetzen H_2S zu Wasserstoff und Schwefel, den sie nach außen abscheiden. In aerobem Medium kann dieser Schwefel dann unter Beteiligung von farblosen Schwefelbakterien zu Sulfat oxydiert werden (GMELIN 1953, S.143).

3. Die Faktoren, die den Sulfatgehalt des Grundwassers bestimmen

a) Vorbemerkungen

Nach NÖRING (1951a, S. 124) ist der Grundwasserchemismus von folgenden Faktoren abhängig:

1. von der zeitlich wechselnden Beschaffenheit der Niederschläge, die ihrerseits von der Temperatur und der Entfernung vom Meer und von Rauchgasquellen abhängig ist,
- 1a. von der zeitlich wechselnden Beschaffenheit des aus Oberflächengewässern oder andersartigen Grundwasserleitern (vielfach über Verwerfungen) in einen Grundwasserleiter spezifischer Eigenschaften eintretenden Wassers,
2. von den zeitlich wechselnden Einflüssen im Sickerwasserbereich, vor allem im Einflußbereich der Vegetation,

Tabelle 2.

Die Löslichkeit von Sulfaten, Natriumchlorid und Kalziumkarbonat (nach D'ANS & LAX 1949, S. 910—941 und LANDOLT-BÖRNSTEIN 1923, S. 636—688)

Bodenkörper	Löslichkeit in g/100 g H_2O bei einer Temperatur von			
	0° C	10° C	20° C	30° C
NaCl	35,60	35,70	35,85	36,15
$Na_2SO_4 \cdot 7 H_2O$	18,45	30,49	44,73	
$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	4,56	9,14	19,08	40,87
Na_2SO_4			53,25	50,37
K_2SO_4	7,33	9,2	11,15	12,91
$(NH_4)_2SO_4$	70,4	72,7	75,4	78,1
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$		30,05	35,6	40,8
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O \beta$	34,65	38,7	42,8	
$MgSO_4 \cdot 6 H_2O$	63,9		70,5	
$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	0,176	0,1925	0,2036	0,210
$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$			0,885	0,73
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	14,8		20,09	
$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	41,6	47,1	53,8	61,3
$Al_2(SO_4)_3$	31,2		36,3	
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	15,6	20,5	26,6	
$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	27,9		37,8	
	0,37° C		19,95° C	
$PbSO_4$	$3,34 \cdot 10^{-3}$		$4,25 \cdot 10^{-3}$	
	3,35° C		17,65° C	
$BaSO_4$ (Schwerspat)	$2,07 \cdot 10^{-4}$		$2,62 \cdot 10^{-4}$	
			18° C	
$CaCO_3$ (Aragonit)			$1,5 \cdot 10^{-3}$	

- 2a. von den zeitlich wechselnden künstlichen Einflüssen (Abwasserversenkung, Siedlungseinflüsse, Einflüsse der Düngung und der übrigen menschlichen Kultur: Entnahme, Bodenkultur, Pflasterung, Bebauung, Bohrungen u. a.),
3. von der chemischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters,
4. von der zeitlich wechselnden Reaktionszeit,
5. von der zeitlich wechselnden Wegänderung des Grundwassers, z. B. durch Spiegelschwankungen.

Die folgenden Ausführungen sind weitgehend nach dieser Zusammenstellung gegliedert.

Die Auflösung von Sulfaten im Wasser ist ein physikalisch chemischer Vorgang, der von der Art der Sulfate, ihren Lösungsgenossen und der Temperatur abhängt. Die Druckabhängigkeit der Löslichkeit kann in diesem Zusammenhange vernachlässigt werden.

Die vorhergehende Tabelle enthält außer Angaben über die Löslichkeit der wichtigsten Sulfate zum Vergleich auch die Werte für NaCl und CaCO₃.

Die meisten Sulfate sind gut löslich. Der relativ schlecht lösliche Gips ist in reinem Wasser im Vergleich zu Aragonit um 2 Zehnerpotenzen löslicher. Als Beispiel für schwerlösliche Sulfate sind hier PbSO₄ und BaSO₄ genannt.

Die Löslichkeit wird durch die Lösungsgenossen verändert: Durch die Gegenwart von Elektrolyten mit fremden Ionen vergrößert sich im allgemeinen die Löslichkeit schwerlöslicher Salze, wohingegen die Gegenwart gleichartiger Ionen die Löslichkeit herabsetzt, soweit keine Komplexbildung eintritt (EGGERT 1937, S. 449). Im Grundwasser finden sich Chlorid-, Sulfat-, Hydrogenkarbonat- und Nitrat-Ionen zusammen mit Kalzium-, Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Eisen-Ionen. Die Verbesserung der Löslichkeit von CaSO₄ durch die Gegenwart von NaCl zeigt die folgende Tabelle (D'ANS & LAX 1949, S. 910—941):

Tabelle 3. System CaSO₄—NaCl—H₂O bei 20° C

0	17,2	20,0	24,4	29,28	35,85	g NaCl/100 g H ₂ O
0,2036	0,787	0,823	0,820	0,614	0,709	g CaSO ₄ /100 g H ₂ O

Die Gegenwart eines zweiten Kalzium-Salzes hingegen setzt die Löslichkeit herab:

Tabelle 4. System CaSO₄—CaCl₂—H₂O bei 25° C

0	5,24	9,94	18,9	40,8	g CaCl ₂ /100 g H ₂ O
0,208	0,103	0,086	0,077	0,0355	g CaSO ₄ /100 g H ₂ O

Wie SCHOELLER (1956, S. 113, 132—133; 1958, S. 14) herausstellt, wird die Sulfatkonzentration des Grundwassers hauptsächlich durch die Löslichkeit des Kalziumsulfates bestimmt: Das Löslichkeitsprodukt des Kalziumsulfates begrenzt den Sulfatgehalt. Bereits oben wurde auf die möglichen Veränderungen des Löslichkeitsproduktes durch Lösungsgenossen hingewiesen. In einem an CaSO₄ gesättigtem Wasser, das durch Basenaustausch weitere Ca⁺⁺-Ionen zugeführt erhält, muß es entsprechend dem Löslichkeitsprodukt zum Ausfallen von CaSO₄ und damit zur Verminderung der SO₄^{''}-Ionen im Wasser kommen. Eine Verminderung des Ca⁺⁺-Gehaltes der Lösung, etwa durch Basenaustausch oder Ausfällung als CaCO₃, erhöht dagegen den SO₄^{''}-Gehalt der Lösung, da neues CaSO₄ in Lösung gehen kann.

Ein weiterer Faktor bei der Auflösung von Salzen in einem Grundwasserleiter ist die Reaktionszeit (NÖRING 1951a, S. 126). Von ihr hängt ab, ob das Wasser in ein chemisches Gleichgewicht mit dem Grundwasserleiter kommen und die dem Gestein entsprechenden charakteristischen Eigenschaften annehmen kann. Außerdem ist Größe und Art der Kontaktfläche zwischen Grundwasserleiter und Grundwasser wichtig. Porenwasser findet z. B. eine größere Angriffsfläche vor als Kluftwasser.

Die Konzentration an gelösten Stoffen im Grundwasser hängt schließlich von den Klimafaktoren Niederschlag, Verdunstung und Temperatur ab. Mit steigenden Niederschlagshöhen nehmen im allgemeinen die Sickerwassermengen und die Auswaschungsbeträge zu, während die Salzkonzentrationen im Sickerwasser sinken. Die Verdunstung hingegen bewirkt eine Konzentrationserhöhung. Mit zunehmender Verdunstung kommt es zu einer Konzentrierung der Salzgehalte.

Bei starker Verdunstung wird den obersten Bodenschichten so viel Wasser entzogen, daß bei oberflächennahem Wasserspiegel durch Kapillarkräfte Wasser aus der Tiefe gehoben wird und verdunstet. Mit dieser Wasserbewegung ist ein Transport der gelösten Salze verbunden. Bei sehr intensiver Verdunstung, wie sie in semiariden und ariden Klimaten vorkommt, blühen die Salze an der Oberfläche aus. Alle natürlichen und künstlichen Vorgänge, wie Berieselung und andere Maßnahmen, die zu einer Erhöhung des Grundwasserspiegels führen, begünstigen die Verdunstung und damit die Konzentrierung des Salzgehaltes des Grundwassers (TISON 1958, S. 3). Wenn die Wassermenge der Niederschläge nicht dazu ausreicht, daß Sickerwasser bis zum Grundwasserspiegel hinabsinkt, kommt es zu einer zeitweiligen Auflösung und einem Abstieg der Salze. Bei anschließender Verdunstung erfolgt ein erneuter Wiederaufstieg, wobei es schließlich bei fortschreitender Konzentration des Salzgehaltes zur Auskristallisation kommt. Nur wenn starke Regenfälle auftreten, dringt das Sickerwasser bis zum Grundwasserspiegel hinunter und schleppt die gelösten Salze mit (SCHOELLER 1941, S. 268), die — wie BURDON & MAZLOUM (1958, S. 11) ausführen — nicht nur aus dem Boden stammen, sondern auch vom Niederschlagswasser aus der Atmosphäre mitgebracht werden.

Die Wirkung der Verdunstung wird an einem Beispiel aus Tunesien deutlich: In eozänen und kampanischen Kalken wurden im Wadi el Kébir im Massiv von Bargou, 100 km südlich von Tunis, im tieferen Untergrund Wässer mit Sulfatgehalten zwischen 2 und 89 mg SO_4 "/l (Mittel aus 10 Analysen 39 mg SO_4 "/l) gefunden, während das oberflächennahe Wasser Sulfatgehalte zwischen 59 und 142 mg SO_4 "/l (Mittel aus 7 Analysen 115 mg SO_4 "/l) aufwies (SCHOELLER 1934, S. 406—410).

MARGAT (1958, Tab. 2) bringt 15 Beispiele aus Marokko von Grundwässern aus geschlossenen Becken und den ariden Zonen am Rande der Sahara. Die Wässer, die durch Verdunstung z. T. außerordentlich hohe Salzkonzentrationen aufweisen, enthalten zwischen 15 und 13201 mg SO_4 "/l. 2 Wässer haben weniger als 1000 mg/l, 9 zwischen 1000 und 10000 mg/l; der Rest weist über 10000 mg SO_4 "/l auf.

Bei den mitteleuropäischen Klimaverhältnissen ist nur in trockenen Sommern mit einem zeitweiligen Salzaufstieg durch Kapillarwirkung zu rechnen, während im allgemeinen die Auswaschung überwiegt. Die Temperatur wirkt als Geschwindigkeitsfaktor bei den chemischen und physikalischen Vorgängen und bestimmt die Lösefähigkeit des Wassers. Schließlich wirkt sie auf die Tätigkeit der Bodenorganis-

men ein, deren Stoffwechselprodukte, z. B. Kohlensäure, bei der Zersetzung vieler Minerale und bei der Lösung der Erdalkal karbonate wichtig sind.

b) Die Zufuhr von Sulfaten durch die Niederschläge

Die Menge und Zusammensetzung der Stoffe, die im Regenwasser enthalten sind, ist sehr variabel, da diese Größen von der Nähe des Meeres, der Art der umgebenden Landschaften, der Bevölkerungsdichte und der Industrie abhängen (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 311—312). Sie setzen sich aus den „zyklischen“ Salzen und den Stoffen zusammen, die als anthropogene Verunreinigungen (Rauchgase der Siedlungen und der Industrie) in die Atmosphäre gelangen.

Die „zyklischen“ Salze nehmen an einem Kreislauf ähnlich dem des Wassers teil. Sie werden in der Atmosphäre durch den Wind vom Meer auf das Land transportiert, gelangen mit den Niederschlägen zu Boden und können in den Gewässern gelöst das Meer wieder erreichen. Die wichtigsten „zyklischen“ Salze sind Chloride, Sulfate, Nitrate und Nitrite von Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium.

Das Vorhandensein „zyklischer Sulfate“ läßt sich nach RANKAMA & SAHAMA (1952, S. 276) dadurch feststellen, daß der Sulfatgehalt von Flußwasser aus Einzugsgebieten mit Sedimentgesteinen mehr als das 3fache der Menge beträgt, die aus der Verwitterung und Auslaugung dieser Gesteine stammen kann. Sulfatlagerstätten, vulkanische Emanationen sowie die Verbrennung von Kohlen reichen nicht aus, den Differenzbetrag zu decken. Die „zyklischen“ Sulfate stammen hauptsächlich von Schwefelwasserstoff her, der einmal in den Flachmeergebieten durch bakterielle Reduktion im marinen Schlamm, zum anderen auch durch die Zersetzung von organischen Substanzen im Meer, besonders im Küstenbereich, und auf dem Festland entsteht und in die Atmosphäre gelangt. So findet sich nach LERSCH (1870, S. 242) bisweilen Schwefelwasserstoff im Regen, besonders in der Nähe des Meeres. Der Schwefelwasserstoff unterliegt rasch der Oxydation. Bei heftigen Stürmen werden aus den Schaumkronen mit den Wasserteilchen auch Salzpartikel in die Luft geblasen und in der Luft weggeführt. Nach SUGAWARA (HUTCHINSON 1957, S. 549) bilden die nicht hygroskopischen CaSO_4 -Partikel ein stabiles Aerosol, d. h. sie können vom Wind weit verfrachtet werden. [KALLE (1943, S. 105) will die atmosphärischen Schwefelverbindungen weniger aus dem Meer als vielmehr aus vulkanischen Emanationen herleiten]. Auch durch Staubstürme können in ariden Klimaten (RANKAMA & SAHAMA 1952, S. 314; HEM 1959, S. 101) Sulfate in die Atmosphäre gelangen.

Das Vorkommen von Salzen im Regenwasser ist bereits seit langer Zeit bekannt (BACCIUS 1587, THURNEISSER zum THURN 1612, v. LIEBIG 1840, S. 67—68, 95). GMELIN (1852, S. 836—837) nennt außer LIEBIG bereits 23 Autoren, die sich mit den gelösten Stoffen in den Niederschlägen beschäftigen. ERIKSSON (1952, S. 296—303) führt in einer Bibliographie 317 Titel von Arbeiten an, die sich mit der Zusammensetzung des Regenwassers befassen.

Auch der Sulfatgehalt des Regenwassers wurde untersucht. Nach LERSCH (1870, S. 118—119) stellte BARRAL in Paris im Regenwasser durchschnittlich 1,13 mg SO_4 ''/kg fest. MARCHAND fand vor 1852 im Regen einen Sulfatgehalt von 7,47 mg SO_4 ''/kg, im Schnee einen Sulfatgehalt von 11,2 mg SO_4 ''/kg. Außer diesen Autoren nennen LERSCH und GMELIN (1852, S. 836—837) noch die Chemiker VEEHOF, VON DRIESSEN, DARCET, CHEVALLIER, VON BRANDES, BERTELS, CHATIN u. a.

Die Untersuchung der Niederschläge in der Normandie durch PIERRE (LOTZE 1957, S. 23) im Jahre 1851 ergab $1,9 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2$ im Jahr.

COLLINS & WILLIAMS (1933, S. 944—945) fanden in den Regenwasserproben, die sie in der Nähe des Meeres sammelten, je nach Windrichtung, Windstärke und Entfernung von der Küste eine unterschiedliche Vermischung der Niederschläge mit den Sprühteilen, die bei landwärts wehenden Winden in das Landesinnere getragen werden; z. B. ist die Beobachtungsstation in Wailuku, Maui (Hawaii) in verschiedenen Richtungen verschieden weit vom Meer entfernt (Entfernung vom Strand 300 m bis 13500 m). Der höchste beobachtete Wert ($9,9 \text{ mg SO}_4''/\text{kg}$) trat auf, als der Wind etwa 300 m über den Strand auf das Auffanggefäß zublies, der niedrigste ($2 \text{ mg SO}_4''/\text{kg}$), als ein schwacher Wind etwa 11 km über Land wehte.

CHILINGAR (1956, S. 195) berichtet, daß 190 Proben von atmosphärischen Niederschlägen (Regen, Schnee, Hagel) in der USSR einen mittleren Gehalt von $9,17 \text{ mg SO}_4''/\text{l}$ aufwiesen. Die Bearbeiter, DUROV & FEDEROVA (1955), erkannten den Staub aus den ariden Teilen des Kontinentes als Hauptquelle dieses Salzgehaltes. Anthropogene Ursachen wurden von ihnen anscheinend nicht in Betracht gezogen.

Die Niederschläge in der Umgebung von Städten und Industriegebieten zeigen einen erhöhten Gehalt an Sulfat-Ionen. Diese sind auf die bedeutenden SO_2 -Mengen zurückzuführen, die in den Rauchgasen der Kohlenfeuerungen und den Auspuffgasen der Verbrennungsmotoren enthalten sind. Bei der Verbrennung von Kohlen werden die in ihnen enthaltenen Schwefelverbindungen mit Ausnahme der Sulfate zu flüchtigem SO_2 oxydiert. Auch der in den Veredlungsprodukten der Kohle (z. B. Koks, Öl und Gas) enthaltene Schwefel wird bei der Verbrennung dieser Stoffe oxydiert. In den Feuerungsrückständen bleibt ein Teil des Schwefels, insbesondere die primär vorhandenen Sulfate, zurück (MUEHLERT 1930, S. 13).

Die in den USA heute verwendeten Schweröle haben Schwefelgehalte von 2,5—4%. Moderne Kesselanlagen, die je Woche 2500 t Öl verbrauchen, haben also einen Ausstoß von 1000 t SO_2 in diesem Zeitraum. Etwa 5% des SO_2 wird im Ofen zu SO_3 oxydiert, wobei dieser Vorgang durch Katalysatoren (Vanadium, Stahl der Kessel, Eisensulfat), hohen Schwefelgehalt des Öls, Luftüberschuß, hohe Temperaturen bis 1700°C und hohen Durchsatz begünstigt wird. In den kälteren Zonen der Anlagen bei Temperaturen von 110 bis 127°C schlägt sich Schwefelsäure und schwefelsäurehaltiger Ruß nieder, der bis zu 75% Schwefelsäure enthalten kann.

Eine Vorstellung über die ungeheuren Mengen des durch die Ölfeuerungen entstehenden Gases vermittelt die Nachricht, daß allein in New York jährlich 2500000 t Schwefeldioxyd aus Verbrennungsanlagen ausgeworfen werden (WIGAN 1959).

Das SO_2 gelangt mit den Rauchgasen in die Atmosphäre. Ein Teil wird direkt vom Boden oder von Pflanzen absorbiert (ERIKSSON 1952, S. 280) oder oxydiert in der Luft zu Schwefelsäure und wird schließlich mit den Niederschlägen auf den Boden gebracht. Die Oxydation zu Schwefelsäure erfolgt nur langsam, doch wird sie durch besondere Wetterformen, wie z. B. Nebel, begünstigt. Auch Sonnenlicht, besonders die UV-Strahlung, beschleunigt die Reaktion. Schwermetalloxyde wirken als Katalysatoren (GMELIN 1953, S. 132). LIESEGANG (1933, S. 287) nennt außer Eisenoxyd noch Glas, Porzellan, Platin und Selen. In den Niederschlägen finden sich meist Schwefelsäure oder bei Gegenwart von Basen Sulfate. Schweflige Säure läßt sich nur selten nachweisen (LIESEGANG 1927, S. 322). Auch H_2S kommt gelegentlich in meßbaren Mengen vor. Die Erhöhung der SO_2 -Konzentration in der Luft im Windschatten einer Immissionsquelle (Kohlenfeuerungen, Zellstoffabriken, Sulfidierhütten u. a.) ist abhängig von der ausgestoßenen Schwefeldioxydmenge, der Schornsteinhöhe, der Windge-

schwindigkeit, der Windrichtung, von der Entfernung vom Schornstein und von der Größe des Austausches, der durch die Austauschströmungen in der freien Luft hervorgerufen wird (PITTMER 1952, S. 338). Sie reicht je nach Wetterlage 3—6 km weit. Bei Schornsteinhöhen von 80—100 m ist nach STRATMANN (1955, S. 706) der Einflußbereich einer Rauchfahne im allgemeinen nicht weiter als 3 km festzustellen.

Es muß hier allerdings erwähnt werden, daß manche Forscher — HUTCHINSON (1957, S. 548) nennt COSTE & WRIGHT (1935) — eine so rasche Oxydation von SO_2 zu SO_3 anzweifeln. Die genannten Autoren stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß in der SO_2 -reichen Londoner Luft nur etwa 1% des anwesenden SO_2 zu SO_3 oxydiert war.

Im Winter ist infolge der größeren verbrannten Kohlenmenge der Sulfatgehalt der Niederschläge in den stark besiedelten und industrialisierten Gebieten höher als im Sommer (KÖNIG 1893, S. 1142—1143; RIFFENBURG 1925, S. 34—35; STRELL 1955, S. 8; GERICKE & KURMIES 1957, S. 286; u. v. a. Autoren).

Der $\text{SO}_4^{''}$ -Gehalt der Niederschläge, der von dem SO_2 -Gehalt der Luft abhängt, wird von der SO_2 -Menge in den industriellen und häuslichen Rauchgasen, von der Art und der Menge der Niederschläge, der Windrichtung, der Windgeschwindigkeit und den jahreszeitlichen Schwankungen des Rauchgasausstoßes beeinflusst. Außer den Rauchgasen nennt GORHAM (1955, S. 236) als mögliche Quellen sulfatliefernder Luftverunreinigungen Ruß, Asche, Dünger, Staub von kultivierten und unkultivierten Ländereien. Er hält es für möglich, daß der Schwefelgehalt des Rußes in der Atmosphäre oxydiert wird. Nach ERIKSSON (1952, S. 284) ist der $\text{SO}_4^{''}$ -Gehalt der Niederschläge als empfindlicher Indikator für atmosphärische Verunreinigungen anzusehen.

Die Sulfatkonzentration der Niederschläge nimmt im allgemeinen mit der Zunahme der Niederschlagshöhe ab (DRISCHEL 1940, S. 324; GERICKE & KURMIES 1957, S. 286). Ausnahmen von dieser Regel, wie sie die Beobachtungen von COLLISON & MENSCHING (1932) zeigen, sind wohl auf die Summierung einzelner schwacher Niederschläge mit höheren Sulfatgehalten zu einer größeren Niederschlagsmenge innerhalb eines Untersuchungszeitraumes zurückzuführen.

J. SCHROEDER (KÖNIG 1893, S. 1143) fand als Jahresmittel in einer rauchigen Gegend (Tharandt) 2,2 mg $\text{SO}_4^{''}$ /l Regenwasser, in einer Waldgegend (Grillenburg) 1,04 mg. R. A. SMITH (LERSCH 1870, S. 119—120) fand im Regenwasser in Manchester 41,2 mg $\text{SO}_4^{''}$ /l, in späteren Untersuchungen 18 bis 68 mg.

VOLK, TIDMORE & MEADOWS (1945, S. 428) berichten, daß die Sulfatzufuhr in den Niederschlägen pro Flächeneinheit in einem Industriegebiet in Alabama 4,9—10,6 mal so groß war wie in ländlichen Bezirken. Sie reichten in ländlichen Bezirken von 0,97—2,1 g/m², in der Stadt Birmingham bis zu 10,33 g $\text{SO}_4^{''}$ /m² im Jahr.

RANKAMA & SAHAMA (1952, S. 312) geben für Knoxville (Tennessee) 14,5 mg $\text{SO}_4^{''}$ /l Regenwasser an. 2,4 km vom Stadtzentrum von Knoxville fanden sich noch 5,6 mg $\text{SO}_4^{''}$ /kg Regenwasser.

GORHAM (1955, S. 238—239) stellte fest, daß 5 rußfreie Regenwasserproben aus dem englischen Seendistrikt im Mittel 1,7 mg $\text{SO}_4^{''}$ /kg (1,1—2,3 mg $\text{SO}_4^{''}$ /kg) enthielten, während die Niederschläge über englischen Industriestädten (Leeds, London, Manchester, Sheffield, Glasgow und Newcastle) in den Jahren 1944—1949 im Mittel 20,6 mg $\text{SO}_4^{''}$ /kg aufwiesen.

SCHULZ (1930, S. 157—158) fand 1,8—39,8 mg $\text{SO}_4^{''}$ /l in den Niederschlägen 7,5 km von Hamburg und 16,7—54,5 mg $\text{SO}_4^{''}$ /l im Hafen von Hamburg.

GERICKE & KURMIES (1957, S. 287) weisen auf Einzelangaben im Schrifttum hin mit Werten zwischen 4,8 und 39,6 mg SO_4''/l , während in Niederschlägen über Industriegebieten 157 und 175 mg SO_4''/l festgestellt wurden.

Nebel, Schnee, Sprühregen und Tau führen eine raschere und konzentriertere Niederschlagung des SO_4'' -Gehaltes der Luft herbei.

RUSSEL (1892, S. 75) untersuchte den Niederschlag von Nebel in Manchester. Innerhalb der letzten 14 Tage des Februar 1891 fanden sich auf Dächern in Kew 1,8 g Rückstände/ m^2 , davon 93 mg SO_4'' , in Chelsea 2,4 g Rückstand/ m^2 , davon 115 mg SO_4'' . In Nebelablagerungen auf Blättern fand er 6—9% „Schwefelsäure“, die meist als Sulfat vorlag. Außerdem stellte er einen sauren Geschmack fest, der auf freie Schwefelsäure hinweist.

Gefallener Schnee nimmt SO_2 und SO_3 besonders stark auf (STRELL 1955, S. 8), so daß bei längerer Liegezeit eine Zunahme des SO_4'' -Gehaltes im Schnee beobachtet werden kann.

MARCHAND (LERSCH 1870, S. 118—119) fand im Schnee eine 1,5mal so große Sulfatmenge wie im Regen.

SENDTNER (KÖNIG 1893, S. 1142—43) stellte in München in 1 kg frisch gefallenem Schnee 7 mg, nach 16 Tagen 62,2 mg, nach 24 Tagen 91,8 mg Schwefelsäure fest.

LIESEGANG (1927, S. 323) beobachtete in 1 l Schneewasser nach 9stündigem Liegen 4,4 mg SO_4'' , nach 175stündigem Liegen 6,8 mg SO_4'' .

Nach STOKLASA (LIESEGANG 1927, S. 323) enthielt frisch gefallener Schnee in Prag in 1 l Schmelzwasser 17 mg SO_4''/l , nach 264 Stunden 84,5 mg SO_4''/l .

Nach Beeinflussung durch Rauchgase sind ebenfalls hohe SO_4'' -Gehalte im Schnee zu beobachten.

LEHMANN (LIESEGANG 1927, S. 324) fand im Hofe einer Sulfitzellulosefabrik 87,4 bis 109 mg SO_4'' in 1 l Schmelzwasser.

Es muß hier noch erwähnt werden, daß eine Konzentrierung des Ionengehaltes des Regenwassers durch die Verdunstung in der Zeit zwischen dem Niederschlag und dem Erreichen des Grundwasserspiegels durch das Sickerwasser erfolgt, eine Erscheinung, die naturgemäß mit zunehmender Verdunstungshöhe an Bedeutung gewinnt (BURDON & MAZLOUM 1958, S. 10).

Die Angabe eines gewogenen Mittels der Sulfatgehalte der Niederschläge in Deutschland ist heute kaum möglich, da die Einflußbereiche der Wohn- und Industriegebiete ohne ein ausreichendes Meßnetz nicht abgegrenzt werden können, jedoch liegen bereits einige Ergebnisse vor.

In Amerika gibt RIFFENBURG (1925, S. 34—35) 5 mg/kg als durchschnittlichen SO_4'' -Gehalt des Regenwassers an (23 Proben, die in Washington, D. C., 1923/24 gesammelt wurden, ergaben Werte zwischen 1 und 17 mg/kg). COLLINS & WILLIAMS (1933, S. 944 bis 945) hingegen nennen als normalen Sulfatgehalt der Niederschläge 2 mg/kg. Sie messen den Werten in Städten und Industriegebieten nur geringe Bedeutung zu.

In Schweden wurde in den letzten Jahren die Untersuchung der Bestandteile der Atmosphäre und der Niederschläge durch eine systematische Einrichtung von Meßstellen vorangetrieben (ROSSBY & EGNÉR 1955; EGNÉR & ERIKSSON 1955). Die schwedischen Meteorologen untersuchten die in der Luft und in den Niederschlägen vorkommenden Stoffe. Es zeigte sich, daß in Schweden die Gehalte an Salzen in den Niederschlägen wesentlich niedriger als in den stärker industrialisierten Ländern sind (EGNÉR 1956, S. 91). Die Werte nehmen von Südschweden nach Nordschweden ab. EGNÉR (1954, S. 46) gibt Mittelzahlen von 6 Beobachtungsstellen in Schweden für den Zeitraum vom 1. 9. 1951—31. 8. 1953 an. Die Werte schwanken zwischen 1,08 und 2,61 g SO_4''/m^2 und Jahr, der Mittelwert ist 1,69 g SO_4''/m^2 und Jahr.

In Deutschland befindet sich ein entsprechendes Netz von Beobachtungspunkten im Aufbau. Nach schwedischem Vorbild werden vom Deutschen Wetterdienst in

Tabelle 5.
Sulfatgehalte und Sulfatzufuhr in atmosphärischen Niederschlägen in Deutschland

Meßstelle	Niederschläge mm	mg SO ₄ ''/l	g SO ₄ ''/m ² Jahr
1. Husum	724	33,6	23,85
2. Edewechterdamm, westlich Oldenburg	860	13,2	11,3
3. Kleve-Kellen, am Niederrhein	785	25,2	19,9
4. Münster	851	31,2	27,0
5. Bückeberg	802	48,0	38,7
6. Hilders, Rhön, östlich Fulda	987	20,4	20,2
7. Freystadt, Obpf.	702	34,8	24,6
8. Puch b. München	974	28,8	28,0
9. Feld, Krs. Wangen	1164	20,4	23,8
10. Limburgerhof südwestlich Ludwigshafen/Rhein			8,0
11. Gießen	391,5	87,3	34,2
12. Müncheberg/Mark	500 (387,7—670,8)	11,3 (7,9—14,2)	5,65 (4,03*)—6,56)
13. Berlin-Dahlem	603 (408,1—705,4)	15,95 (10,4—22,3)	9,6 (7,2—11,8)
14. Berlin-Mitte	583 (477*)—668)	26,6 (22,5—32,6)	15,5 (11,9*) — 21,6)
15. Essen	698 (486,3— 900,1)	31,3 (26,8—37,8)	21,8 (17,8—29,0)
16. Dortmund	810 (678,8—1083,7)	29,2 (23,2—39,5)	23,6 (17,2—30,2)
17. Hürth, südwestlich Köln	685 (594,0—760,3)	145 (106*)—199)	99,5 (71,4*)—133,3)
18. Essen-Bredene			
5.54— 4.55	1073	108	116
1.55—12.55	808	162	131
10.55— 9.56	950	159	151
19. Baden			4,47
20. Mannheim-Ludwigshafen			6,0—29,9
21. Limburgerhof bei Ludwigshafen/Rhein			12,9
22. Dürkheim-Weinberg			15,0—24,0
23. Griessheim			9,0—18,0
24. Garthe, Westfalen			17,7
25. Ludwigshafen-Oppau			29,9—89,7
26. Reinerz/Schlesien		3,9	
27. Oberschreiberhau		0,97	
28. Feldberg/Schwarzwald		2,9	

*) Errechnet aus dem Monatsmittel.

seinen Stationen Günterstal bei Freiburg im Breisgau und Feldberg im Schwarzwald luft- und niederschlagschemische Untersuchungen ausgeführt (NEUWIRTH 1956). Die vorliegenden Einzelergebnisse erlauben es nicht, eine Karte der SO_4 -Niederschlagsmengen für Deutschland zu zeichnen, wie sie von MEETHAM (1950, S. 360) für die Sulfatmengen in England, von SCHOELLER (1960) für die monatlichen und jährlichen Chloridmengen in der Aquitain (Frankreich) und ERIKSSON (1955) für die Chloridmengen in Schweden entworfen wurden. Damit ist die Berechnung eines gewogenen Mittels für Deutschland nicht möglich. Die vorhergehende Tab. 5 vermittelt eine Vorstellung über die Höhen der Sulfatgehalte der Niederschläge bzw. der Sulfatzufuhr durch die Niederschläge.

Meßstellen 1—9: GERICKE & KURMIES (1957, S. 282—284):

Beobachtungszeitraum November 1955—Oktober 1956.

10: PFAFF (1937, S. 113).

11: SCHARRER & FAST (1951, S. 98):

Beobachtungszeitraum September 1948—August 1949.

12—17: LIESEGANG (1933, 1934), NEHLS (1935, 1936, 1937, 1939, 1940). Es wurden die mehrjährigen Mittelwerte angegeben. Die Grenzwerte der Jahresmittel sind in Klammern beigefügt.

12: Müncheberg/Mark: 50 km östlich von Berlin. Garten des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Züchtungsforschung. Beobachtungszeitraum: Mai 1933—März 1940.

13: Berlin-Dahlem: Nördlich und östlich erstreckt sich Berlin. Garten der Preußischen Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Luft-hygiene. Beobachtungszeitraum: April 1932—März 1940.

14: Berlin-Mitte: Dach des Preußischen Meteorologischen Instituts am Schinkelplatz. Die Industrie befindet sich östlich davon. Beobachtungszeitraum: Mai 1933—März 1940.

15: Essen: Dach des Hauses der Technik. Stadtmitte. 500 m westlich, nordwestlich und südwestlich davon liegen die Krupp-Werke, 400 m südlich befindet sich der Hauptbahnhof. Beobachtungszeitraum: Mai 1933—März 1940.

16: Dortmund: Dach der Technischen Lehranstalten. Die Stadt erstreckt sich 2,5 km nach Norden, 1,5 km nach Nordwesten, 2,5 km nach Nordosten. Beobachtungszeitraum: April 1933—September 1939.

17: Hürth: Garten am Westrande des Dorfes. Etwa 1,5 km entfernt im Westen steht das Goldenbergkraftwerk mit einer täglichen Verbrennung von 15000 t Braunkohle. Beobachtungszeitraum: April 1934—September 1939.

18: GERICKE & KURMIES (1957, S. 288): Beobachtungszeitraum Mai 1954 bis September 1956. Die Werte in den einzelnen Vierteljahren schwankten zwischen 64,7 und 266 mg SO_4 /l. Mittel über den gesamten Untersuchungszeitraum 140,5 mg SO_4 /l.

19: KRETZDORN, H.: Tätigkeitsbericht 1948 bis 1957 der Staatlichen Landwirtschaftlichen Versuchs- u. Forschungsanstalt Augustenberg, S. 57.

20: HELLER, G.: Ber. Inst. für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, 24. 10. 1957.

21—25: WEISSFLOG, J.: Unveröff. Ber. Versuchsstat. Limburgerhof (nach BUCHNER 1958, S. 86).

- 26: DRISCHEL (1940, S. 327—328): Mittel aus 33 Analysen, nur Sommermonate.
- 27: DRISCHEL (1940, S. 327—328): Mittel aus 47 Analysen (meist Winter).
- 28: FAST & SAUER (1958, S. 75): Station des Deutschen Wetterdienstes, Juli—Oktober 1958.

Die Jahresmittel der Sulfatgehalte in den Niederschlägen bewegen sich zwischen 7,9 und 199 mg SO_4''/l , wobei die Extremwerte einerseits in einem rein landwirtschaftlichen Gebiet (Müncheberg/Mark), andererseits in einer Meßstelle in der Nähe eines Rauchgaserzeugers (Hürth, 1,5 km östlich Goldenbergkraftwerk) festgestellt wurden. Verunreinigungen durch Rauchgase zeigen: Hürth, Essen-Bredeneu, Gießen (Werte von 80—200 mg SO_4''/l). Die rein landwirtschaftlichen Gebiete (Müncheberg/Mark, Edewechterdamm) weisen Werte von 7,9—14,2 mg SO_4''/l auf.

In einer älteren Arbeit von DRISCHEL (1940, S. 327—328) werden als typische Sulfatgehalte in den Niederschlägen in der Nähe bestimmter Industrien, wie Sulfidröstereien, Kokereien, bis mehr als 450 mg SO_4''/l , bei indifferenten Industrien 60 bis 150 mg SO_4''/l , in Großstädten ohne ausgesprochenen industriellen Charakter 18,0 (12,0—30,0) mg SO_4''/l und im ländlichen Inland 4,5—6,0 (3—12) mg SO_4''/l angenommen.

JUNGE (1954, S. 23) gibt als Richtwerte für Industrieorte 30—200 mg SO_4''/l , für Großstädte 10—25 mg SO_4''/l , Kleinstädte 5—15 mg SO_4''/l und ländliche Gegenden 1—8 mg SO_4''/l Niederschlag an.

In Anlehnung an diese Angaben kann man annehmen, daß in rein landwirtschaftlichen Gebieten in Deutschland im Jahresmittel weniger als 20 mg SO_4''/l in den Niederschlägen enthalten sind. Die Werte können in der Nähe von Siedlungen und Industrieanlagen je nach dem Grade der Verunreinigung der Atmosphäre über 100 mg SO_4''/l (200 mg SO_4''/l) erreichen.

Eine Überschlagsrechnung gibt eine Vorstellung, wie groß die Flächen sind, die in der Nähe von SO_2 -Immissionsquellen höhere Sulfat-Niederschläge erhalten.

An der Meßstelle Hürth beträgt der SO_4'' -Niederschlag im Mittel rd. 100 g/m² Jahr (siehe Tab. 5). Das nahegelegene Goldenberg-Kraftwerk hat eine tägliche Verbrennung von rd. 15000 t Braunkohle = rd. 5470000 t/Jahr. Nach MUHLERT (1930, S. 5) hat die rheinische Braunkohle 0,4% Gesamtschwefel. Nimmt man an, daß diese Menge als verbrennbarer Schwefel vorliegt, was sicher nicht ganz der Fall ist, so verbrennen im Goldenberg-Kraftwerk pro Jahr 21880 t Schwefel, d. h. es entstehen 65550 t SO_4'' . Bei einer SO_4'' -Zufuhr von rd. 100 g/m² im Jahre reicht eine Fläche von rd. 6,56 km², also eine erstaunlich kleine Fläche, zur Aufnahme aus.

Die mittlere Sulfatzufuhr durch die Niederschläge ist aus denselben Gründen wie der mittlere Sulfatgehalt der Niederschläge für Deutschland sehr schwer abzuschätzen.

KURMIES (1957, S. 272) nimmt für das gesamte Bundesgebiet als Mittel 20,4 g SO_4''/m^2 im Jahr an, die mit den Niederschlägen dem Boden zugeführt werden. Er geht sicher von einem zu hohen Wert aus: Seine Untersuchungsergebnisse sind im Vergleich zu den anderen Autoren anscheinend zu hoch. Ob seine Bestimmungen, wie das BUCHNER (1958, S. 86—87) andeutet, durch nachträgliche Absorption von Schwefeldioxyd bzw. schwefliger Säure aus der Luft durch die aufgefangenen Nieder-

schläge oder bei Verwendung eines Metalltrichters durch diesen verändert wurden, ist nicht zu beurteilen, da keine Hinweise in seiner Arbeit über die Versuchsanordnung vorhanden sind. Die von BUCHNER (1958, S. 86) angenommene durchschnittliche Sulfatzufuhr von $6 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2$ durch die Niederschläge scheint dem richtigen Wert näher zu sein. (Die Sulfatzufuhr in der Nähe von Industrie- und Wohngebieten reicht über $30 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2$ hinaus, in abgelegenen und dünnbesiedelten Gebieten findet man $1,5\text{--}3 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2$, in Mitteleuropa auch in den ländlichen Gebieten mindestens $3,6$ bis $4,5 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2$.)

Die Sulfatzufuhr durch die Niederschläge erfaßt andererseits nicht den gesamten Betrag an SO_4'' , der aus der Atmosphäre in den Boden gelangt: bereits oben (S. 21) wurde auf die direkte Absorption von SO_2 aus der Luft durch den Boden und die Pflanzen hingewiesen. Die Pflanzen können ihren Schwefelbedarf auch durch Aufnahme von SO_2 und SO_3 aus der Luft decken. Die auf diese Weise dem Boden zugeführten Schwefelmengen können beträchtlich über dem Betrag liegen, der in den Niederschlägen enthalten ist, wie die Zahlenangaben aus der neueren Literatur zeigen. BUCHNER (1958, S. 88) nennt Beispiele von $48 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2\cdot\text{Jahr}$ (Versuchsfeld Limburgerhof), ungefähr $9 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2\cdot\text{Jahr}$ (Staat Indiana, USA) und rd. $18 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2 \times \text{Jahr}$ (Lysimeteranlage Groningen, Holland). Er nimmt für Mitteleuropa eine Sorption von $6\text{--}7,5 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2\cdot\text{Jahr}$ an. Auf die landwirtschaftliche Nutzfläche der Bundesrepublik Deutschland (= $14,2 \cdot 10^6 \text{ ha}$) kommt danach eine Gesamtmenge von $0,85$ bis $1,06 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''$, auf die Gesamtfläche (= $24,5 \cdot 10^6 \text{ ha}$) — auch die nicht landwirtschaftlich genutzten Flächen sorbieren SO_2 und SO_3 — kommen $1,7\text{--}1,84 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''$. Rechnet man die Sulfatmenge der Niederschläge hinzu, die — wenn man den von BUCHNER angenommenen Mittelwert von $6 \text{ g SO}_4''/\text{m}^2$ zugrunde legt — für die landwirtschaftliche Nutzfläche $0,85 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''$ und für die Gesamtfläche $1,47 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''$ beträgt, erhält man eine Gesamtmenge der Sulfate aus der Luft von rd. 3 bis $3,3 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''/\text{Jahr}$.

Die Herkunft dieser beachtlichen Menge ist außer in den zyklischen Salzen in erster Linie in dem SO_2 -Gehalt der Rauchgase zu suchen. Als jährlichen Kohlenverbrauch in der Bundesrepublik nimmt STRATMANN (1956, S. 60) rd. $80 \cdot 10^6 \text{ t}$ Steinkohlen und $50 \cdot 10^6 \text{ t}$ Braunkohlen an. Er setzt für Steinkohle zwischen 1 und $1,5\%$ S und für Braunkohle $2\text{--}4\%$ S in die Rechnung ein. Da nach seiner Rechnung bis zu 80% des in der Kohle vorhandenen Schwefels in den Rauchgasen als SO_2 entweichen, und 80% der Kohlen verfeuert werden, beträgt der jährliche SO_2 -Ausstoß etwa $3 \cdot 10^6 \text{ t SO}_2$ (rd. $4,5 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''/\text{Jahr}$).

Der Gesamt- SO_4'' -Zufuhr aus der Atmosphäre von rd. $3\text{--}3,3 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''$ stehen also rd. $4,5 \cdot 10^6 \text{ t SO}_4''$ gegenüber, die durch Verbrennung von Kohlen entstanden sind, d. h. es ist möglich, die Sulfatzufuhr aus den anthropogenen Quellen zu erklären.

Die Atmosphäre ist in Mitteleuropa bereits mit Schwefelverbindungen beladen, deren Quellen in den stark besiedelten und industrialisierten Ländern Frankreich, Belgien, Holland und England zu suchen sind, und die durch den Wind aus diesen Ländern nach Deutschland gebracht werden. Andererseits werden auch atmosphärische Verunreinigungen aus Deutschland hinausgeweht.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Niederschläge bereits einen Sulfatgehalt mit sich bringen, der in Deutschland in ländlichen Bezirken unter $20 \text{ mg SO}_4''/\text{l}$

im Jahresmittel liegt. Höhere Werte bis zu mehreren 100 mg SO_4'' /l treten bei Beeinflussung durch Rauchgase und in der Nähe des Meeres auf.

c) Die Einwirkung des Bodens und des Bodenlebens
auf den Sulfatgehalt des Sickerwassers

Das Niederschlagswasser muß, bevor es zum Grundwasserspiegel gelangt, zunächst den darüberliegenden Boden durchsickern.

Die im Boden vorhandenen löslichen Sulfate werden in humiden Klimaten im allgemeinen vollständig ausgewaschen, soweit sie nicht von Pflanzen aufgenommen werden, da das SO_4'' -Ion von den Sorptionsträgern des Bodens nur in geringem Maße festgehalten wird. Es kann unter Salzbildung mit Hydroxylgruppen des Aluminiums der Tonminerale und anderer Sorptionsträger festgelegt werden (SÜCHTING 1949, S. 68). Nur wasserunlösliche basische Sulfate des dreiwertigen Eisens sind im humiden Klima im Boden gegen Auswaschung geschützt.

Neugewonnene Marschböden, die primär reich an Sulfaten (SCHEFFER & WELTE 1955, S. 97) sind, werden in humiden Klimaten rasch ausgewaschen.

In schlecht durchlüfteten Böden kommt es in Gegenwart organischer Substanz zur mikrobiellen Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff.

In ariden und semiariden Gebieten hingegen finden sich auch leicht lösliche Sulfate, wie Natriumsulfat, im Boden.

Der Gesamtschwefelgehalt beträgt in normalen mitteleuropäischen, nicht organogenen Böden im allgemeinen um 0,2—0,8 g S je kg trockenen Bodens (BUCHNER 1958, S. 79), in Moorböden kann er bis 5,0 g S/kg erreichen. Der Schwefel ist überwiegend organisch in den Humusbestandteilen gebunden. Der größte Teil ist als Sulfid, vorwiegend Eisensulfid, vorhanden. Nur ein Bruchteil, etwa 10—15%, liegt in wasserlöslicher Form als Sulfat vor (RIPPEL 1928, S. 6—7, BAUMEISTER 1952, S. 84). Infolge der Tätigkeit der Bodenbakterien kann der lösliche Anteil aber merklich zunehmen, da durch die Bakterien die Mineralisation der organisch gebundenen Schwefelverbindungen und die Oxydation der Sulfide vollzogen wird. Derartige Bodenbakterien treten vorwiegend in basenarmen Böden auf. Die freiwerdende Schwefelsäure setzt sich, wenn Basen vorhanden sind, zu Sulfaten um. Vermehrt wird der Schwefelgehalt des Bodens durch die bei der Verwitterung der Gesteine freiwerdenden Schwefelverbindungen, durch die Absorption von SO_2 aus der Luft und durch die Niederschläge. Dagegen wird ihm Schwefel durch die Vegetation und die Auswaschung entzogen.

Von den höheren Pflanzen werden SO_4'' -Ionen aufgenommen, die teilweise mit dem Laubstreu wieder in den Kreislauf zurückgegeben werden. Die Aufnahme der SO_4'' -Ionen durch die höheren Pflanzen ist im Laufe des Jahres verschieden stark, wie aus den Ermittlungen von BLANCK & EVLIA (1932, S. 303—304) hervorgeht. Der Gesamtschwefelgehalt in Buchenblättern steigt vom Frühjahr bis zum Herbst ständig an, d. h. dem Boden wird SO_4'' entzogen. Der Anteil des wasserlöslichen SO_3 in den Blättern nimmt im Herbst stark zu. In einem Falle erreichte er 51,35% des gesamten Schwefels.

Tab. 6 zeigt, daß im Frühjahr und Sommer die Gehalte an Gesamtschwefel und an SO_3 in löslicher Form im Boden gering, im Herbst wesentlich höher sind. Wahr-

scheinlich ist die Aufnahme von $\text{SO}_4^{''}$ -Ionen während der Vegetationsperiode durch die höheren Pflanzen die Hauptursache für die Schwankungen im Schwefelgehalt des Bodens. Der starke Anstieg der Schwefelgehalte im Herbst ist zum großen Teil auf die Schwefelzufuhr, die mit der Laubstreu in den Boden kommt, zurückzuführen. Auch die Micorrhiza-Pilze, die symbiotisch mit den Waldbäumen leben und diese mit Stickstoff und Schwefel versorgen, erzeugen Schwefelsäure. Ihre Tätigkeit für die Erzeugung freier Schwefelsäure wird im Herbst wirksam, wenn sie weiterhin Schwefelsäure erzeugen, die von den Waldbäumen nicht mehr aufgenommen wird, da diese bereits ihre Lebenstätigkeit eingestellt haben (STREMMER 1950, S. 93—94).

Tabelle 6.

Jahreszeitliche Änderungen des Schwefelgehaltes im Buchenrohhumus
(BLANCK & EVLIA 1932, S. 309)

Zeitpunkt der Probenahme	Gesamtschwefel (S) in Trockensubstanz %	Wasserlösliches SO_3 in Trockensubstanz als S in %	SO_3 -Schwefel in % des Gesamtschwefels in Trockensubstanz
1930			
10. Juli	0,112	0,002	1,38
6. August	0,182	0,007	3,40
29. August	0,128	0,019	12,83
28. September	0,139	0,009	5,38
15. Oktober	0,184	0,028	13,00
2. November	0,152	0,034	18,37
3. Dezember	0,122	0,018	12,32
1931			
12. Januar	0,131	0,005	3,38
17. Februar	0,157	0,002	1,05
24. April	0,147	0,002	1,00
18. Mai	0,143	0,003	1,80

In sauren Waldböden tritt neben organischen Säuren die Schwefelsäure auf, die auch bei der Bildung von Bleichhorizonten beteiligt ist. Sulfate und Schwefelsäure bilden sich 1. aus dem Schwefel der verwesenden Substanz unter Mitwirkung der Bakterien (s. o.) und 2. bei der Oxydation von Sulfiden und Schwefel. Der exakte Nachweis von freier Schwefelsäure in sauren Waldböden wurde von HEIMATH (1933) erbracht, der auch den Zusammenhang der niedrigen pH-Werte der sauren Waldböden mit dem Auftreten von freier Schwefelsäure klärte. Er führte aus, daß bei pH-Werten von 3,5 in sauren Moorböden nur noch *Thiobacterium thiooxydans* lebensfähig ist, so daß durch Bakterientätigkeit ausschließlich Schwefelsäure gebildet wird. KAPPEN & ZAPPE (1917, S. 343) wiesen auf die Gegenwart von freier Schwefelsäure in Moorböden hin.

Über den Schwefelgehalt des Bodens gibt eine Bestimmung von RIPPEL (1928, S. 7) Auskunft, der in alkalilöslicher Humussubstanz eines Ackerbodens 1,06% S fand.

Die jährliche Schwefelzufuhr durch Laubstreu auf Waldböden berechnete BLANCK (1929, S. 274) zu 0,3824 g SO_3/m^2 für Buchenlaubstreu, 0,2165 g/m² für Fichtennadelstreu und 0,1682 g/m² für Kiefernadelstreu. Die Asche von Buchenlaubstreu enthält 2,11% SO_3 , die von Kiefernadelstreu 3,94%, Fichtennadelstreu 1,63% und Weißtannennadelstreu 2,42%.

Aus dem vorhergehenden wird die Bedeutung der biologischen Vorgänge in basenarmen Böden für die Auswaschung der Sulfate deutlich. Es liegt nahe, einen jahres-

zeitlichen Rhythmus in den Sulfatgehalten des Sickerwassers und damit des Grundwassers zu erwarten, wie dies für Nitrat- und CO_2 -Gehalt bereits bewiesen werden konnte.

RÖHRER (1933) fand eine Abhängigkeit des Nitratgehaltes einiger Pforzheimer Brunnenwässer vom Lebensrhythmus nitraterzeugender Bakterien und nitratverbrauchender Pflanzen in den Waldungen des Einzugsgebietes.

BECKSMANN (1955 a, S. 25—27) legt dar, daß der für die Karbonatlösefähigkeit des Wassers bestimmende CO_2 -Gehalt nicht nur aus der Luft stammt, sondern auch von der CO_2 -Produktion der Pflanzenwurzeln und der Bodenbakterien abhängt, so daß auch Schwankungen des CO_2 -Gehaltes des Grundwassers mit dem jahreszeitlichen Lebensrhythmus der Pflanzen in Beziehung gebracht werden können.

OHLE (1955, S. 17—19) berichtet über den zeitlichen Ablauf des Sulfatentzuges aus Seewasser durch die Wasserpflanzen. Während der Sulfatgehalt von Januar bis März gleichbleibt, findet ein starker Sulfatentzug von April bis Juni statt. Er läßt von Juli bis August sehr nach und klingt bis Dezember aus. Das Maximum der Sulfatfestlegung beobachtet OHLE im Lebeensee im Juni während der Blütezeit von *Ranunculus aquatilis*. Auch die bakterielle Sulfatreaktion hatte im Zeitraum April bis Juni ihr Maximum.

Die Schwankungen müssen durch das Vorhandensein verschieden alten Grundwassers, die jahreszeitlichen Schwankungen der Grundwasserneubildung und den Konzentrationsausgleich durch Diffusion und Konvektion verwischt werden, so daß nicht in allen Fällen eindeutige Abhängigkeiten festzustellen sind. Für die Sulfationen im Grundwasser fehlen meines Wissens bisher entsprechende Untersuchungen, doch wird beim Hessischen Landesamt für Bodenforschung mit freundlicher Förderung des Deutschen Vereins der Gas- und Wasserfachmänner e. V., Frankfurt am Main, an der Klärung dieser Frage gearbeitet.

d) Die Zufuhr von Sulfaten durch die Düngung

Durch die Düngung wird die SO_4 -Menge im Boden erhöht. Dies geschieht a) unmittelbar durch die Einbringung von löslichen Sulfaten mit den Handelsdüngemitteln oder von Schwefelverbindungen in den Wirtschaftsdüngemitteln (Stallmist, Jauche) und schließlich b) mittelbar durch Belebung der Bakterienflora.

VOGEL (1913, S. 57—59) beobachtete, daß nach Verwendung von Handelsdüngemitteln das Grundwasser eine Anreicherung an Sulfaten und Chloriden zeigte. Er berechnet für das Jahr 1905 in der Provinz Hannover bei einer Düngung von $1,026 \text{ g K}_2\text{O}/\text{m}^2$ eine Sulfatmenge von $1,85 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$ (Provinz Sachsen $0,928 \text{ g K}_2\text{O}/\text{m}^2$, d. h. $1,67 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$ landwirtschaftliche Nutzfläche) und nimmt an, daß das in den zum Düngen verwendeten Kalisalzen enthaltene Sulfat zu 90% in den Grundwasserstrom übergeht. NÖRING (1951 b, S. 190) errechnete auf Grund von Angaben aus den dreißiger Jahren über den Jahresverbrauch an Kali durch die deutsche Landwirtschaft eine Gesamtmenge von $385182 \text{ t SO}_4/\text{Jahr}$ in den damals aufgebrachten Düngemitteln, d. h. bei 296714 km^2 landwirtschaftlicher Nutzfläche $1,3 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$ Nutzfläche, bzw. bei 468780 km^2 Gesamtfläche $0,8 \text{ g SO}_4/\text{m}^2$ Gesamtfläche im Jahr. Diese Sulfatmenge ist aber ausschließlich unter Berücksichtigung der Cl'-haltigen Düngemittel berechnet worden, während die Cl'-freien Düngemittel nicht in die Rechnung eingingen. Bei einer Grundwasserneubildung von 10 mm bedeutet das bei völliger Auswaschung der Sulfate aus den Düngemitteln 130 mg

SO₄''/l, bei 100 mm Versickerung 13 mg/l. Treten Oberflächenverluste durch Abschwemmung ein, so ist anzunehmen, daß die dem Grundwasser zugeführten Salzmengen geringer sind.

OHLE (1955, S. 13) stellte fest, daß das Seewasser der Holsteiner Seen, deren Einzugsgebiet landwirtschaftlich intensiv erschlossen ist, im Laufe der letzten Jahrzehnte sulfatreicher geworden ist.

Die Handelsdüngemittel enthalten in wechselnden Mengen Sulfate. Die Werte der mittleren Schwefelgehalte der Düngemittel sind einer Zusammenstellung von BUCHNER (1958, S. 83) entnommen.

Tabelle 7. Mittlerer Schwefelgehalt wichtiger Düngemittel

Düngemittel	% S	Düngemittel	% S
Schwefelsaures Ammoniak	24,0	Schwefelsaures Kali	17,0
Ammonsulfatsalpeter	12,0	Patentkali	18,0
Kalkammonsalpeter	0,15	Nitrophoska rot	0,3
Superphosphat	11,5	Nitrophoska blau	8,0
Thomasphosphat	0,1	Nitrophoska grau	3,8
Glühphosphate	0,4	Kampka 12/12/18	8,8
Stallmist	0,06	Spezialvolldünger Hoechst	7,5
40% Kalisalz	2,0 (1—8)	Ruhrvolldünger 10/8/18	4,0

Der Anteil der Schwefelzufuhr verteilt sich nach den Berechnungen von BUCHNER (1958, S. 84) folgendermaßen:

Tabelle 8. Jährliche Schwefelzufuhr durch Düngemittel im Bundesgebiet im Durchschnitt der Jahre 1953/56

Düngemittel	Düngemittel- verbrauch t	% S	Schwefel- zufuhr t S
N-Dünger			
Schwefelsaures Ammoniak	230 000	24,0	55 200
Kalkammonsalpeter	1 000 000	0,16	1 600
Ammonsulfatsalpeter	62 000	12,0	7 400
Kalkstickstoff	370 000	0,35	1 300
P-Dünger			
Superphosphat	300 000	11—12	34 500
Thomasphosphat	2 000 000	0,1	2 000
Rhenaniaphosphat	70 000	0,4	300
K-Dünger			
Kainit	500 000	4,5 (0—23)	22 500
38—42% Kalisalz	1 300 000	2,0 (1—8)	26 000
48—52% Kalisalz	120 000	1,0 (0,4—1,5)	1 200
Kalimagnesia	140 000	18,0	26 500
Schwefelsaures Kali	12 000	17,0	2 100
Mehrnährstoffdünger	700 000	—	30 000
Kalkdünger	1 200 000	0,3—0,4	4 400

BUCHNER (1958, S. 85) gibt als mittlere Sulfatzufuhr durch Düngemittel in der Bundesrepublik für die Jahre 1953/56 durch

Handelsdüngemittel	645 000 t SO ₄ ''
und Wirtschaftsdünger	162 000 t SO ₄ ''
insgesamt also	807 000 t SO ₄ ''

an, die auf 14,2 Millionen ha Nutzfläche aufgebracht wurden, je Quadratmeter also 5,68 g SO₄''.

KURMIES (1957, S. 270) errechnete eine Sulfatzufuhr von 5,73 g SO₄''/m² als Mittel der Jahre 1951/56, einen Wert, der sehr gut mit dem von BUCHNER übereinstimmt. Die Gleichheit der Ergebnisse trotz der naturgemäßen Unsicherheiten der Berechnung rechtfertigt es, wenn an dieser Stelle auf eine erneute Berechnung unter Einbeziehung des Düngemittelverbrauches der Jahre 1957—1958 verzichtet wird. Der Wert dürfte heute etwas höher angenommen werden. Der Verbrauch an Handelsdüngern liegt im Mittel der Jahre 1957/58 um rd. 15% über dem der Jahre 1953/56. Der Verbrauch an Kalidüngern im Mittel der Jahre 1957/58 liegt um 10% über dem von 1953/56, wie den Statistischen Jahrbüchern 1958 (S. 143) und 1959 (S. 146) zu entnehmen ist. Während bei der Auswaschung von Cl⁻-Ionen aus Düngemitteln angenommen werden kann, daß von den Pflanzen keine wesentlichen Mengen absorbiert werden, muß bei Sulfaten mit einer Aufnahme durch die Pflanzen gerechnet werden.

Schwefel gehört zu den unentbehrlichen Nährstoffen der Pflanzen. Er wird im allgemeinen als SO₄''-Ion aus dem Boden aufgenommen und ist am Aufbau organischer Verbindungen, z. B. der Sulfoproteine, und am gesamten Stoffwechsel beteiligt. Zum Teil wird er auch als Sulfat in den Pflanzen gespeichert (KURMIES 1957, S. 258). Besonders die höheren Pflanzen sind bei ihrer Ernährung auf SO₄''-Ionen angewiesen. Andere Schwefelverbindungen, wie z. B. Sulfit, Hyposulfit, Rhodanit, haben sich als schädlich oder sogar als giftig herausgestellt (SCHEFFER & WELTE 1955, S. 99).

Die Pflanze findet im Boden Sulfate von verschiedener Herkunft vor:

1. Die primär im Boden vorhandenen Schwefelverbindungen. Wie bereits S. 28 erwähnt wurde, ist nur ein Bruchteil (10—15%) des Gesamtschwefelgehaltes löslich. Durch die Tätigkeit der Bodenbakterien kann der lösliche Anteil allerdings vergrößert werden.
2. Auf der landwirtschaftlichen Nutzfläche mit den Düngemitteln zugeführte Sulfate.
3. Die Sulfate, die durch die Niederschläge in den Boden gelangen (siehe S. 20—28).
4. Sulfate, entstanden durch direkte Sorption von SO₂ im feuchten Boden (STRATMANN 1955, S. 712; EGNÉR 1956, S. 93; u. a.). Bei hohen SO₂-Gehalten der Luft ist die direkt durch den Boden absorbierte Menge ein wesentlich höherer Betrag, als in den Niederschlägen herunterkommt (BUCHNER 1958, S. 87—88).

Bei Schwefelmangel können die Pflanzen auf den SO₂-Gehalt der Luft zurückgreifen (STRATMANN 1956, S. 64; BUCHNER 1958, S. 87—88).

Wieviel Sulfat die Pflanzen dem Boden entziehen, kann durch die Bestimmung des Schwefelgehaltes der Pflanzen festgestellt werden. Die Angaben hierüber schwanken in einem beträchtlichen Ausmaße, was KURMIES (1957, S. 259—260) auf unzureichende Analysemethoden besonders der älteren Autoren zurückführt. Wahr-

scheinlich sind die Abweichungen auch dadurch zu erklären, daß die Schwefelaufnahme in einem gewissen Umfange vom Schwefelangebot abhängig ist.

VOLK, TIDMORE & MEADOWS (1945, S. 429, 431) stellten fest, daß Schwefelzugaben in den Boden den prozentualen Anteil von SO_3 in den Pflanzenzellen merklich erhöhten. Elementarer Schwefel bewirkte eine Erhöhung von 94 bis 160% je nach dem benutzten Phosphordünger, Gips erreichte Erhöhungen von 176—213%; bei zusätzlicher Gabe von Superphosphat vergrößerte sich die Konzentration um 312%. Auch eine Ertragssteigerung wurde beobachtet: durch elementaren Schwefel allein durchschnittlich um 81,4%, zusammen mit Kalk um durchschnittlich 132%. Gips war wirkungsvoller als der elementare Schwefel, da dieser erst oxydiert werden mußte. Die Wirkung der Schwefelgaben war auch von der Pflanzenart abhängig.

PFAFF (BUCHNER 1958, S. 82) fand, daß die Pflanzen nur bei gleichzeitiger Stickstoffgabe Düngersulfat, in diesem Falle Gips, resorbieren.

Tab. 9 enthält Angaben des Schwefelgehaltes und des Schwefelentzuges verschiedener Kulturpflanzen nach KURMIES (1957, S. 261).

Tabelle 9.

Schwefelgehalt und Schwefelentzug verschiedener Kulturpflanzen
(in lufttrockener oder frischer Substanz)

Pflanzenart	Ertrag (Mittel 1951/55) dz/ha	Schwefelgehalt i. d. Erntemasse % SO_3	Schwefel- entzug g SO_4''/m^2
Roggen, Körner	24,2	0,30	0,88
Roggen, Stroh	48,0	0,37	2,14
Weizen, Körner	27,8	0,38	1,27
Weizen, Stroh	50,0	0,40	2,40
Gerste, Körner	26,1	0,46	1,44
Gerste, Stroh	36,0	0,37	1,59
Hafer, Körner	24,9	0,42	1,26
Hafer, Stroh	40,0	0,54	2,59
Kartoffeln, Knollen	213,0	0,10	2,56
Kartoffeln, Kraut	70,0	0,50	4,20
Zuckerrüben, Wurzeln	342,0	0,08	3,29
Zuckerrüben, Blätter	200,0	0,16	3,84
Futterrüben, Wurzeln	440,0	0,08	4,22
Futterrüben, Blätter	150,0	0,16	2,88
Wiesenheu	53,0	0,54	3,43
Kleeheu	65,0	0,85	6,63
Luzerneheu	74,0	0,83	7,36
Mais, Körner	27,2	0,38	1,24
Mais, Stroh	40,0	0,48	2,30
Lupinen, grün	250,0	0,20	6,00
Zwiebeln, Knollen	171,0	0,16	3,29
Zwiebeln, Kraut	—	0,30	—
Weißkohl	401,0	0,16	7,70
Sellerie, Wurzeln	190,0	0,41	9,34

PFAFF (1950, S. 114) ermittelte bei Lysimeterversuchen als durchschnittlichen Sulfatentzug bei Volldüngung die in der folgenden Tab. 10 zusammengestellten Werte, denen die Durchschnittswerte von KURMIES zum Vergleich beigefügt sind. Es zeigt sich, daß die Werte von KURMIES meist etwas tiefer liegen.

Tabelle 10.

Schwefelentzug durch Kulturpflanzen nach Lysimeteruntersuchungen und Schwefelgehaltsbestimmungen

Pflanzenart	PFAFF (1950) g SO ₄ ''/m ²	Pflanzenart	KURMIES (1957) g SO ₄ ''/m ²	
Kartoffeln	6,7	Knollen	2,56	} 6,76
		Kraut	4,20	
Winterweizen	3,9	Weizen Körner	1,27	} 3,67
		Stroh	2,40	
Winterroggen	3,8	Roggen Körner	0,88	} 3,02
		Stroh	2,14	
Hafer	4,4	Körner	1,26	} 3,85
		Stroh	2,59	

PFAFF (1950, S. 114) fand, daß es von der Art des Düngemittels abhängt, wieviel Sulfat von den Pflanzen aufgenommen wird: aus Superphosphat (31% SO₃) kein SO₄'', aus Schwefelammoniak hingegen 1,6—5% SO₄''.

KURMIES (1957, S. 262) errechnet unter Berücksichtigung des verschiedenen Schwefelbedarfs der einzelnen Kulturpflanzen auf Grund der statistischen Ertragsangaben und der Anbauflächen in den Jahren 1951—1956 einen jährlichen Gesamtentzug von 552360 t SO₄'' aus 14,2 Millionen ha Nutzfläche in der Bundesrepublik, d. h. 3,9 g SO₄''/m² · Jahr.

BUCHNER (1958, S. 80—81) geht von etwas anderen Schwefelgehalten der Kulturpflanzen aus. Sein Ergebnis für den Gesamtschwefelentzug bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche der Bundesrepublik im Mittel der Jahre 1953/56 stimmt jedoch recht gut mit der bereits genannten Zahl von KURMIES (1957) überein. BUCHNER berechnet einen Gesamtschwefelentzug von 176000 t S = 526000 t SO₄'' aus 14,2 · 10⁶ ha landwirtschaftlicher Nutzfläche, d. h. 3,7 g SO₄''/m² · Jahr.

Tabelle 11.

Durchschnittlicher jährlicher Schwefelentzug einer normalen Fruchtfolge (ohne Zuckerrüben). Versuchsergebnisse der landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof (nach BUCHNER 1958, S. 81)

Boden	Versuchsdauer Jahre	g SO ₄ ''/m ² ungedüngt	g SO ₄ ''/m ² gedüngt	
			PK	NPK
alkalischer Sand	17	3,3	3,3	4,25
alkalischer Lehm	15	3,9	4,0	5,2
saurer Sand	12	4,5	4,25	6,05
neutraler Sand	12	3,7	3,65	5,5
saurer Lehm	12	3,3	—	5,2

Die Werte der ungedüngten und der mit PK gedüngten Parzellen entsprechen dem Durchschnittswert des Bundesgebietes der Jahre 1953/56. Die vollgedüngten (NPK) Parzellen zeigten mit gesteigerten Ernteerträgen auch gesteigerten Schwefelentzug.

Bemerkenswert ist, daß durch eine Kalkung die Tätigkeit der Bakterien derartig gesteigert wird, daß eine größere Menge von löslichen Sulfaten im Boden festzustellen ist. Diese Beobachtung erklärt sich dadurch, daß die Bakterien den vorher in unlöslicher Form, z. B. in organischer Bindung, vorliegenden Schwefel zu Sulfat oxydieren. Versuche von KURMIES (1957, S. 265—266) stellten nach einer Kalkung ein sprunghaftes Ansteigen der ausgewaschenen Sulfatmenge fest, und PFAFF (1937, S. 113) beobachtete nach der Kalkung aus einem sauren Boden eine um 100% höhere Sulfatauswaschung.

Die Auswaschungsbeträge aus Ackerböden hängen von der Bodenart, der Düngung und der Bodenbearbeitung ab. Durch verbesserte Durchlüftung des Bodens bei der Bearbeitung kommt es selbst auf ungedüngtem Boden durch erhöhte Schwefeloxydation zu größeren Sulfatauswaschungen, wie dies in Lysimeterversuchen und Dränwässern festgestellt wurde. Die Auswaschung hängt auch von der Art des Düngemittels, in dem das Sulfat enthalten ist, ab: Im Superphosphat wird es zu 57%, im Schwefelammoniak zu etwa 80% ausgewaschen (PFAFF 1950, S. 114).

Lysimeterversuche ergeben die Höhe der Sulfatauswaschung aus gedüngten und ungedüngten Böden. In der folgenden Tab. 12 sind die Sulfatverluste nach Lysimeterversuchen und Dränwasseranalysen wiedergegeben, wobei die Angaben von BUCHNER (1958, S. 82) durch einige Ergänzungen (Laufende Nummern 3, 13 und 14) erweitert wurden.

Tabelle 12. Schwefelverluste des Bodens nach Lysimeterversuchen und Dränwasseranlagen pro Jahr

Art und Dauer des Versuches	Grenzwerte g SO ₄ ''/m ²	Mittelwert g SO ₄ ''/m ²
1. 16jähriger Versuch mit 2 Böden	9—23,4	15,3
2. 5jähriger Versuch mit bepflanzt und unbepflanzten Böden	21,6—26,0	23,8
3. 4 Ackerböden gedüngt	19,3—25,6	23,0
ungedüngt	17,8—25,3	21,5
4. 10jähriger Durchschnitt von Dränungen	12,9—15,0	14,1
5. 2jähriger Versuch mit 6 Böden		11,7
6. 3jährige Forstversuche	3,9—11,4	9
7. 15jähriger Durchschnitt auf Sand		11,4
8. 8jähriger Lysimeterversuch mit 12 Böden		13,2
9. 5jähriger Durchschnitt von 4 Bodenarten	5,7—28,4	11,4
10. 4 Bodenarten; 12—18jähriger Durchschnitt	3,9—63	37,8
11. 4jähriger Durchschnitt; 2 Bodenarten	28,2—42,3	35
12. 5jähriger Lysimeterversuch mit 2 Böden	4,5—19,8	12,0
13. 1jähriger Versuch (Dränwasser einer 4,81 ha großen Dränfläche)		29,2
14. 12jähriger Durchschnittswert		
Alkalischer Sandboden		31
Saurer Sandboden		24

1. COLLISON, R. C. & J. E. MENSCHING: Techn. Bull. Nr. 193 u. 212, New York Stat. Agr. Exp. Stat. 1932 u. 1933.
2. DEMOLON & BASTISSE (1937, S. 1496).

3. GERLACH (1926, S. 712—713).
4. HENDRICK, J. & H. D. WELSH: Proc. and Papers, I. Internat. Congr. Soil Sci. 2, S. 358, 1927.
HENDRICK, J.: Sigmund-Sonderh. d. Z. Landw. u. naturwiss. Forsch. Ungarns, VI, S. 501, 1933.
5. JOFFE, J. S. (1933, S. 244—245, 250—251, 254).
6. LUNT, H.: Bull. 394, Connecticut Agr. Exp. Stat. 1933.
7. LYON, L. T. & J. A. BIZZELL: Cornell Univ. Exp. Stat., 41, 1936.
8. MACINTIRE, W. H.: Bull. 152, Univ. of Tennessee, Agr. Exp. Stat., 1934.
9. MORGAN, M. F., Bull. 384, Connecticut Agr. Exp. Stat. 1936.
10. PFAFF (1937, S. 109—110).
11. SCHROPP, W.: Briefliche Mitteilung (an die landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof), 1940.
12. SEELHORST, v.: J. Landwirtschaft 61, S. 213, 1913.
13. CREYDT, v. SEELHORST & WILMS (1901): Versuchszeitraum 28. 7. 1899—27. 7. 1900.
14. PFAFF (1937, S. 110).

Die Werte zeigen beträchtliche Schwankungen von 3,9 bis 63 g $\text{SO}_4''/\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}$. Als Mittelwert errechnet sich 20,1 g $\text{SO}_4''/\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}$. Dieser Wert liegt zwischen dem von KURMIES (1957, S. 268—269) aus 4 Angaben gemittelten Betrag von 26,4 g $\text{SO}_4''/\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}$ und dem von BUCHNER (1958, S. 82) angegebenen Betrag von 17,7 g $\text{SO}_4''/\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}$.

Die hohen Auswaschungsbeträge, die in den Lysimetern festgestellt wurden, sind nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse im freien Felde zu übertragen. 1. sind sie wahrscheinlich zum Teil auf die Auflockerung des Bodens in den Lysimetern zurückzuführen, wenn es sich um eingefüllten und daher aufgelockerten Boden handelt, 2. ist das Sickerwasser in den Auffanggefäßen der Lysimeter nicht mehr durch Pflanzenwurzeln erreichbar und kann auch nicht durch kapillare Kräfte wieder gehoben werden, zwei Faktoren, die im freien Felde zu einem Wiederanstieg der ausgewaschenen Salze führen werden. Die Auswaschungsbeträge sind wahrscheinlich in den ungestörten Böden niedriger. KURMIES kürzt daher den von ihm errechneten Wert willkürlich um ein Drittel, BUCHNER halbiert seinen Mittelwert, um so die abweichenden Verhältnisse in ungestörten Bodenprofilen zu berücksichtigen: Nach KURMIES muß man mit rd. 18 g SO_4''/m^2 und nach BUCHNER mit etwa 9 g SO_4''/m^2 mittlerem jährlichen Auswaschungsverlust rechnen.

KURMIES und BUCHNER stellten für die landwirtschaftlichen Nutzflächen in Deutschland Schwefelbilanzen auf, in denen sie der Schwefelzufuhr durch Niederschläge, durch Absorption aus der Luft und durch Düngung die Schwefelverluste durch die Ernteprodukte und die Auswaschung gegenüberstellten. In diesen Berechnungen konnten, wie aus den vorhergehenden Ausführungen deutlich wurde, die einzelnen Beträge verschieden genau angegeben werden. Die Sulfatzufuhr durch die Düngung und die Sulfatentnahme mit den Ernteprodukten sind recht genau zu berechnen. Die Auswaschung und die Absorption aus der Luft müssen weitgehend geschätzt werden und bei der Sulfatzufuhr durch die Niederschläge darf nicht vergessen werden, daß im freien Felde je nach der Geländeform ein unterschiedlicher Anteil der Niederschläge einschließlich der in ihm gelösten Stoffe direkt oberirdisch abfließt. Auf Grund der Unsicherheit der genannten Größen wurde an dieser Stelle auf eine Bilanzrechnung verzichtet.

Für die vorliegende Arbeit interessiert weniger der Auswaschungsbetrag der Sulfate aus den landwirtschaftlichen Nutzflächen als vielmehr der Sulfatgehalt der Sickerwässer. Die folgende Tab. 13 der durchschnittlichen Sulfatgehalte von Lysimetersickerwässern und Dränwässern geht bis auf wenige Ergänzungen (Laufende Nummern 11 und 12) auf die Zusammenstellung von BUCHNER (1958, S. 83) zurück.

Tabelle 13. Durchschnittliche Sulfatgehalte von Lysimetersickerwässern und Dränwässern

Bodenart	mg SO ₄ ''/l
1. Sandiger Lehm	49,7
2. Humushaltige sandige Lehmböden, gedüngt	42,1
ungedüngt	38,8
3. Leichte Böden von Schottland	17,7
4. Saure Lehmböden	45,6
5. Verschiedene Bodenarten	30,9
6. Verschiedene Böden mit reguliertem Grundwasser (1936—1939)	105,0
7. Sandiger Lehm	33,0
8. Sand und Lehmboden im 15jährigen Durchschnitt	192,4
9. Lehm, toniger Lehm, Sand	59,4
10. Lehmiger Sand bis Lehm	19,8
11. Sandboden, alkalisch	134
sauer	117
12. Lehmiger Sand, sauer	15—33

1. BRAADLIE, O.: Tidskr. norske landbr., S. 94—109, 1934.
2. GERLACH (1926, S. 712—713).
3. HENDRICK, J. & H. D. WELSH: Proc. and Papers, 1. Internat. Congr. Soil Sci. 2, S. 358, 1927.
HENDRICK, J.: Sigmund-Sonderh. Z. landw. u. naturw. Forsch. Ungarns, VI, S. 501, 1933.
4. JOFFE, J. S. (1933).
5. LYON, L. T. & BIZZELL, J. A.: Cornell Univ. Exp. Stat., 41, 1936.
6. MASCHHAUPT, J. G.: Rijkslandbowproefstation en bodenkundig instituut te Groningen.
7. ØDELIEN, M. & T. VIDME: Norges Landbr. høgsk. Jordkulturforsøk 1940, Meld. Nr. 22 und 1945, Meld. Nr. 29.
8. PFAFF, C.: Unveröff. Bericht der Versuchsstation Limburgerhof.
9. CREYDT, v. SEELHORST & WILMS (1901).
10. THERON, J. J.: Sci. Bull. 288 of Dep. of Agro Pretoria, 29.
11. PFAFF (1937, S. 110).
12. PFAFF (Briefl. Mitt. vom 5. 6. 1959 an den Verfasser): Nicht veröff. Versuchsergebnisse mit Lysimetern, die im Wald aufgestellt waren.

Die Sickerwässer weisen Sulfatgehalte zwischen 17,7 und 192,4 mg SO₄''/l auf. Das gewogene Mittel aus etwa 600 Sickerwasseranalysen (BUCHNER 1958, S. 83) liegt bei 52,8 mg SO₄''/l.

- e) Die Beeinflussung des Sulfatgehaltes des Grundwassers durch die Abfallstoffe von Siedlungen und Industrien
- α) Die Erhöhung des Sulfatgehaltes des Grundwassers durch menschliche und tierische Abgänge

Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß Brunnen- und Quellwasser innerhalb von unkanalisierten Siedlungen eine Erhöhung ihres Lösungsinhaltes zeigen. Unter anderem findet man erhöhte SO_4'' -Gehalte im Grundwasser, ohne daß eine geologisch-petrographische Ursache hierfür in Frage kommt. Die Vermutung liegt nahe, daß diese Sulfate aus den menschlichen und tierischen Abgängen stammen.

Der tierische Organismus nimmt mit der pflanzlichen Nahrung Eiweißstoffe (Sulfoproteine) auf. Der S-Gehalt der Sulfoproteine wird im Stoffwechsel zu SO_4'' oxydiert und gelangt zur Ausscheidung. Die Menge der Gesamtschwefelausscheidung richtet sich daher in erster Linie nach dem Eiweißumsatz. Durch einen Versuch stellte man fest, daß bei gemischter Kost von einem Menschen täglich 3,96 g SO_4'' ausgeschieden wurden, dagegen fand man nur 0,84 g SO_4'' bei nahezu eiweißfreier Kost (OPPENHEIMER 1925, S. 494).

Bei der starken Abhängigkeit der SO_4'' -Ausscheidung von der aufgenommenen Nahrung ist es verständlich, wenn keine verbindlichen Mittelwerte für die Schwefelausscheidung von Mensch und Tier angegeben werden können. Die nachstehende Tab. 14 bringt Angaben über die Höhe der Schwefelausscheidung.

Tabelle 14.
Sulfat-Ausscheidung im Harn von Menschen und Haustieren

Autor	Mensch g SO_4'' /Tag	Hund g SO_4'' /Tag	Pferd g SO_4'' /Tag	Rind g SO_4'' /Tag	Huhn g SO_4'' /Tag
1	2—5				
2	1,8—3,6				
3	2,8		12,6		
4	2,82	0,89	12,4		
5			ca. 20	ca. 19	
6					0,086

1. NEUMEISTER (1897, S. 274).
2. REIN (1949, S. 243).
3. WINTERSTEIN (1924, S. 816).
4. OPPENHEIMER (1925, S. 487).
5. OPPENHEIMER (1925, S. 488): Pferd (Nahrung: Heu, Hafer, Stroh),
Rind (Nahrung: Haferstroh, Kleeheu, Raps).
6. OPPENHEIMER (1925, S. 480).

Bei Menschenversuchen wurden etwa 90% der Gesamtschwefelausscheidung im Harn und die restlichen 10% in den Festabgängen (Fäces) und im Schweiß festgestellt (OPPENHEIMER 1925, S. 398). Etwa neun Zehntel des Schwefelgehaltes des Harnes liegen als SO_4'' vor, der Rest ist entweder als SO_4'' an organische Hydroxylverbindungen (Alkohole, Phenole) gebunden oder es handelt sich um minderoxydierte Schwefelverbindungen (Thioschwefelsäure u. a.).

Das Eindringen von Jauchestoffen in den Untergrund wurde schon früh als Quelle der Verunreinigungen von Quell- und Brunnenwässern innerhalb von menschlichen Ansiedlungen angesehen. Nach KÖNIG (1893, S. 1149—50) nahm v. PETTENKOFER an, daß in München vor der Kanalisation neun Zehntel der Abgänge in den Untergrund

gelangten. REICH schätzte für Berlin, daß vor der Kanalisation sieben Zehntel der Abgänge in den Untergrund eindringen.

LUEDECKE (1899, S. 251—257; 1901, S. 140—141) weist auf die Erhöhung des Gesamtrückstandsgehaltes von Grundwässern hin, die durch Abfallstoffe, Dünger und Jauche im Untergrund von Siedlungen in den hessischen Provinzen Starkenburg und Rheinhessen verursacht wurde. Als Beispiel stellt er 211 mg SO_4 "/l in einem verunreinigten Brunnenwasser aus Rüsselsheim/Main dem Mittelwert (27,6 mg SO_4 "/l) von 4 nach seiner Ansicht

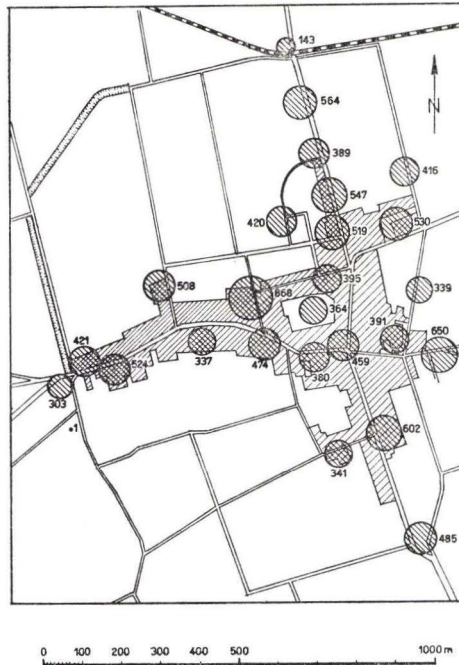


Abb. 3. Die Sulfatgehalte in Brunnenwässern einer Ortschaft bei Ludwigshafen/Rhein. Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Analysendarstellung nach UDLUFT (1953). Die Flächengröße der Kreise ist ein Maß für den Sulfatgehalt. Die beigefügte Zahl ist der Sulfatgehalt in mg SO_4 "/l.

reinen Wässern aus Rüsselsheim gegenüber. Den höchsten SO_4 ''-Wert nennt er aus Darmstadt-Arheilgen mit 332 mg/l. Das verunreinigte Wasser des Pfarrbrunnens Mommenheim/Rheinhessen mit 262 mg SO_4 "/l stellt er einem reinen Wasser aus dem Rupelton mit 99,6 mg SO_4 "/l gegenüber.

LANGBEIN (REICHARDT 1880, S. 26) fand im Brunnen der Bürgerschule zu Leipzig 430 mg SO_4 ''/kg Wasser und erklärte diesen Sulfatgehalt mit Verunreinigungen durch menschliche und tierische Abgänge.

FISCHER (KÖNIG 1893, S. 1151—1152) gibt aus Städten einige Beispiele von verunreinigten Wässern, die Sulfatgehalte mit mehreren 100 mg SO_4 "/l aufweisen.

Der Verfasser hatte Gelegenheit, die Erhöhung des Sulfatgehaltes durch menschliche und tierische Abgänge sowie häusliche Abwässer am Beispiel einer Ortschaft bei Ludwigshafen/Rhein zu studieren, wo die geologischen Verhältnisse eine eindeutige Aussage über die Herkunft der Sulfate erlauben.

Über den Aufbau des tieferen Untergrundes gibt eine im Jahre 1956 ausgeführte 100 m tiefe Bohrung auf Wasser Auskunft: Nach 0,60 m Mutterboden und sandigem Lehm

wurde bis 4,70 m Teufe grob- bis feinkörniger Sand, teilweise mit Feinkies, erbohrt. Es folgten darunter bis 20 m Ton und bis 31,70 m sandiger Ton. In den liegenden Fein- und Mittelsanden, die, unterbrochen durch Tonlagen, bis zur Endteufe angetroffen wurden, fand sich ein weiches, sulfatarmes Wasser (Analyse vom Juli 1956 = 1 mg SO_4 /l). Dieses tiefere Grundwasserstockwerk wird durch die rund 27 m mächtigen Tonschichten von dem oberen Grundwasserstockwerk abgetrennt, aus dem ein hartes, sulfatreiches Wasser (143—868 mg SO_4 "/l) gefördert wird (MATTHESS 1958, S. 338—339). Die Tatsache, daß ein sulfatarmes Wasser in der Tiefe erbohrt wurde, während im oberen Grundwasserstockwerk ein sulfatreiches Grundwasser fließt, beweist, daß die Sulfate in diesem Falle nicht auf aufsteigende Solwässer zurückzuführen sind. Es liegt nahe, die Herkunft der Sulfate in den tierischen und häuslichen Abfallstoffen zu suchen. Ein Hinweis hierfür ist, daß, wie die Karte (Abb. 3) zeigt, die Sulfatgehalte regellos verteilt erscheinen, daß jedoch eine gewisse Zunahme der Sulfatmenge in Richtung der Grundwasserbewegung, die wahrscheinlich von Westen nach Osten gerichtet ist, festzustellen ist. Auf derartige Verunreinigungen weisen auch die Gehalte an Ammoniak hin, die in 19 Fällen festgestellt wurden (MATTHESS 1958, S. 353—354). Das Fehlen einer schützenden Decklehmschicht ermöglicht den direkten Kontakt der verunreinigenden Stoffe, besonders in den Abfallgruben, mit dem Grundwasser. Der Wasserspiegel wurde z. Z. der Untersuchung im Juni 1956 nur 1,2 m unter Geländeoberkante angetroffen.

Berechnet man unter Zugrundelegung der auf S. 38 angegebenen Menge der täglichen Sulfatausscheidung der Tiere und Menschen für diese Ortschaft die täglich und jährlich anfallenden Sulfatmengen, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Zahl der Einwohner und der Haustiere (mit Ausnahme der Schweine und Ziegen) folgende Zusammenstellung:

Tabelle 15. Täglicher bzw. jährlicher Sulfat-Anfall im Harn,
berechnet für eine Ortschaft bei Ludwigshafen

	Anzahl	g SO_4 "/Tag u. Kopf im Harn	Gesamtmenge SO_4 "/Tag	Gesamtmenge SO_4 "/Jahr
Menschen	1732	2,8	4,85 kg	1770 kg
Pferde	101	16,3 (12,6—20)	1,65 kg	602 kg
Rinder	445	19,1	8,5 kg	3100 kg
Hühner	3085	0,0862	0,26 kg	97 kg
		Summe:	15,26 kg	5569 kg

Es fallen demnach rund 5570 kg SO_4 "/Jahr an. Nimmt man auf Grund der obigen Ausführungen an, daß im Harn nur rd. 90% der Schwefelmenge ausgeschieden werden, so dürfte sich die jährliche Gesamtmenge an Schwefel auf rd. 6200 kg SO_4 " belaufen. Diese Zahl vermittelt eine Vorstellung über die Größenordnung der durch die Bewohner und Haustiere ausgeschiedenen Sulfatmengen.

Der Sulfatgehalt, der im Unterstrom der Ortschaft zu erwarten ist, kann aus folgenden Werten errechnet werden: 1. aus der jährlich anfallenden Sulfatmenge, die rund 6200 kg SO_4 " beträgt und 2. aus dem benetzten Querschnitt. Die Sohle des oberen Grundwasserstockwerkes wurde in der oben erwähnten Bohrung 4,70 m und der Wasserspiegel 1,20 m unter Geländeoberkante festgestellt. Die Entfernung des Grundwasserspiegels von der liegenden undurchlässigen Tonschicht ist also 3,5 m. Die Ortsbreite quer zur Grundwasserfließrichtung ist ungefähr 1200 m. Der benetzte Querschnitt ist also ungefähr $3,50 \times 1200 \text{ m}^2 = 4200 \text{ m}^2$. Bei einer Annahme von 15% nutzbarem Porenhohlraum und einer täglichen Abstandsgeschwindigkeit von 1 m errechnet sich die jährlich unter der Ortschaft durchfließende Wassermenge zu 230000 m^3 und der Sulfatgehalt zu 27 mg

SO_4 "/l, d. h. er ist auf alle Fälle um eine Zehnerpotenz zu niedrig, um die hohen beobachteten Werte erklären zu können. Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß 1. bereits das Grundwasser im Oberstrom der Ortschaft sulfathaltig ist (entsprechend der Absätze b und d) und daß 2. die Lage der Wassergewinnungsanlagen zu den jeweiligen Verunreinigungsstellen die Werte bestimmt. Z. T. sind die Entfernungen zwischen Brunnen und Sickergruben sehr gering. Im Grundwasserleiter fließen mehr oder weniger verunreinigte Wässer fadenförmig nebeneinander her, so daß Brunnen, die unmittelbar im Unterstrom von Verunreinigungsstellen liegen, höhere Sulfatgehalte zeigen als benachbarte Brunnen.

Damit findet auch die auf der Karte feststellbare Regellosigkeit in der Verteilung der hohen Werte ihre Erklärung. Auch muß an Überschichtung verschiedener Grundwasserarten gedacht werden. Schließlich muß man in Ortschaften mit anderen schwefelhaltigen Abfallstoffen, wie z. B. mit gipshaltigem Bauschutt, mit Asche und Schlacken, rechnen. Andererseits muß man bedenken, daß ein großer Teil der Abgänge als Wirtschaftsdünger auf die Felder gebracht wird. Allerdings unterliegen die Hausgärten einer besonders intensiven Düngung. Außerdem entsteht bei den Fäulnisvorgängen in den Abfallstoffen aus einem Teil des Schwefelgehaltes Schwefelwasserstoff, der dann in die Luft entweicht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das Grundwasser im Unterstrom unkanalisierter Siedlungen durch Verunreinigung mit Abfallstoffen beträchtliche Sulfatgehalte aufweisen kann, die besonders bei durchlässigen Böden oft mehrere 100 mg SO_4 "/l erreichen. Durch die Kanalisation werden natürlich die Verunreinigungsmöglichkeiten geringer, doch können bei Zerstörungen und Undichtigkeiten der Leitungen — und dann örtlich sehr konzentriert — sulfathaltige Abwässer in den Boden gelangen.

β) Die Erhöhung des Sulfatgehaltes des Grundwassers durch industrielle und städtische Abfallprodukte

In Siedlungen und Industrieanlagen fallen feste, flüssige und gasförmige Abfallprodukte an, die den Sulfatgehalt des Grundwassers beeinflussen können.

Die gasförmigen Abfallprodukte, die Rauchgase und ihr Schwefelgehalt wurden bereits bei den Niederschlägen behandelt (siehe Seite 21—28).

Bei den festen Abfallprodukten handelt es sich um Aschen, Flugaschen, Schlacken, Müll, Bauschutt (auch der Trümmerschutt zerstörter Siedlungen), Kiesabbrände, Berge von Steinkohlen-, Steinsalz- und Kaligruben, pyritreicher Abfall von Schieferbrüchen u. a.. Diese werden auf Halden, oft aber auch in Kiesgruben und anderen Bodenvertiefungen gesammelt. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs oxydieren die Sulfide zu löslichen Sulfaten, die dann durch Regenwasser oder auch bei Hochwässern durch Flußwässer ausgelaugt werden (Siehe Tabelle 16).

Es ist verständlich, wenn beachtliche Sulfatgehalte in den Wässern beobachtet werden, die sulfat- oder sulfidhaltige Abfälle ausgelaugt haben. So findet man in den Sickerwässern aus Zechenhalden (WIEGMANN 1952, S. 82) fast immer Sulfate in hoher Konzentration.

Die Auslaugungswässer von Kiesabbränden weisen ebenfalls hohe Sulfatgehalte auf. In Fabriken, die sulfathaltige Produkte herstellen (z. B. Düngemittelindustrie), können bei Kriegszerstörungen und sonstigen Unglücksfällen derartige Stoffe in den Untergrund gelangen und dort Sulfatgehalte von über 1000 mg SO_4 "/l im Grundwasser verursachen.

Aufschüttungen von Schlacken und Fabrikabgängen in der Nähe eines Flusses wurden bei Hochwässern überstaut. Bei Rückgang der Hochwässer trat am Fuße der Aufschüt-

Tabelle 16. S-Gehalte in festen Abfallstoffen

1 Müll (Berlin)	11,9 —13,6% SO ₃
2 Flugasche	1,19% SO ₃ (Sulfid-S 0,0012%)
3 Flugasche	0,4 — 0,8% SO ₃
4 Flugasche	6,8% SO ₃
5 Flugstaub 5 Analysen	0,4 — 3,2% SO ₃
Aschen von Steinkohlen	
USA	0,1 —12% SO ₃
Virginia 5 Proben	0,5 —10,1% SO ₃
Westvirginia 33 Proben	0,3 —11,3% SO ₃
England	1 —12% SO ₃
Deutschland	4 —10% SO ₃
Ruhrkohlen	
Stückkohlen 4 Analysen	2,0 — 8,8% SO ₃
Nußkohlen 4 Analysen	1,4 — 3,2% SO ₃
Gewaschene Feinkohlen 4 Analysen	0,6 — 3,0% SO ₃
Schlackengranulat 2 Analysen	0,2 — 0,3% SO ₃
Koksasche (Mittelwert aus 4 Proben)	2,3% SO ₃
Ölaschen	
USA	
Californien	35,6% SO ₃
Texas	20,9% SO ₃
Venezuela	45,5% SO ₃
	33,0% SO ₃
	13,9% SO ₃

1. NAUMANN (1938, S. 164—166): Berliner Müll enthält 70—80% Asche. Die Berliner Braunkohlenbrikettasche enthält 17% SO₃.
2. OST & MIRISCH (1955, S. 647): Kraftwerk Scholven. Analysen von 51 Proben aus dem Zeitraum von 1951—53.
3. KNICKMANN (1950, S. 290): Kraftwerk Hallendorf.
4. KNICKMANN (1950, S. 290): Angabe aus der Literatur.
5. GUMZ, KIRSCH & MACKOWSKY (1958, S. 77, 79, 80, 179, 194, 196, 296).

tungen ein Wasser zutage, das durch Auslaugung der Abfälle hohe SO₄'-Gehalte aufwies: 1560 mg SO₄'/l (EGGER 1942, S. 126).

Im Grundwasser, das durch Sickerwasser aus der Schlackenhalde eines Hüttenwerkes verunreinigt ist, wurden Sulfatgehalte bis 3814 mg SO₄'/l angetroffen. Das pyrihaltige Bergematerial, mit dem im Werksgelände auch aufgefüllt wurde, verursacht gleichfalls eine Erhöhung des Sulfatgehaltes im Grundwasser (SEMMLER 1960, S. 538—540).

In pyrihaltigem Bergematerial einer Zechenhalde, das in einem Werk der Eisenindustrie zum Bau eines Bahndammes verwendet wurde, oxydierten die Sulfide. Die neuentstandenen Sulfate wurden vom Regenwasser gelöst und bei der Versickerung in das Grundwasser eingebracht. In 3 benachbarten Brunnen wurde daher 1958 eine Erhöhung des Sulfatgehaltes zwischen 20 und 90 mg SO₄'/l gegenüber 1941 festgestellt (SEMMLER 1960, S. 540—541).

Ein weiteres Beispiel verdankt der Verfasser der freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn Dr. A. SCHWARZ, Hessisches Landesamt für Bodenforschung. Im Winter 1958/59 wurden zur Baugrunderkundung für eine neue Rheinbrücke mehrere Bohrungen etwa 250 m ostwärts vom Ostrand des Hafenbeckens Wiesbaden-Schierstein niedergebracht. In einer Bohrung ($r = 344369$ $h = 554530$) wurden in 17,8 m Tiefe 1504 mg SO₄'/l, in einer anderen Bohrung ($r = 344368$ $h = 554530$) in 5 m Tiefe 2275 mg SO₄'/l im Wasser angetroffen. Die Ursache für diese hohen Sulfatgehalte ist in dem Auffüllungsmaterial zu sehen, das in der erstgenannten Bohrung mit 3,10 m und in der zweiten Boh-

rung mit 3,25 m Mächtigkeit angetroffen wurde und das aus städtischem Müll, Industrieabfall und Bauschutt besteht.

Die Auslaugung des Abfalles einer seit 50 Jahren stillgelegten Düngemittelfabrik ließ die Gesamthärte des Grundwassers im Unterstrom von ursprünglich 20° dH auf 40° dH ansteigen (EGGER 1942, S. 125).

RÖSSLER (1951, S. 44—59) untersuchte ein Grundwasservorkommen, das durch eine Müllhalde aufgehärtet wurde, auf die in den Jahren 1913—1929 schätzungsweise 500 000 m³ Müll abgelagert wurde. Der Müll hatte durch eine ausgebagerte Kies- und Sandgrube teilweise direkten Kontakt mit dem Grundwasser. Die ersten Erscheinungen konnten bereits 9 Jahre nach Beginn der Müllablagerungen in einem Brunnen festgestellt werden, der ca. 2 km im Unterstrom der Halde liegt: Der Gehalt an „Schwefelsäure“ stieg von 125 mg/l im Jahre 1921 auf 197 mg/l im folgenden Jahr. Der höchste beobachtete Wert war 609 mg/l im Jahre 1926. Bis 1939 war der Schwefelsäuregehalt auf 135 mg/l zurückgegangen.

Ein ca. 5 km von der Müllhalde entfernter Brunnen, dessen Wasser normalerweise „Schwefelsäure“-Gehalte zwischen 80 und 110 mg/l aufweist, förderte zwischen 1926 und 1931 Wasser mit stark erhöhtem Sulfatgehalt. Der höchste beobachtete Wert war 394 mg „Schwefelsäure“/l am 16. 6. 1928.

Ein ca. 6 km entfernter Brunnen förderte in der Zeit von 1926—1939 Wasser mit erhöhtem „Schwefelsäure“-Gehalt; der höchste Wert, 382 mg/l, wurde am 23. 2. 1938 beobachtet.

Ein gleichfalls 6 km von der Müllhalde entfernter Brunnen hatte zwischen 1926 und 1939 höhere Sulfatgehalte. Der höchste beobachtete Wert war 263 mg/l „Schwefelsäure“ im Jahre 1928.

Asche, die in einer Sandgrube gelagert war (HAUPT 1935, S. 526), wurde ausgelaugt, so daß im Untergrund Wasser mit stark überhöhten Sulfatgehalten beobachtet wurde: Das Grundwasser aus einem 500 m entfernten Brunnen enthielt 43,2 mg SO₄''/l, ein Sammelbrunnen in 300 m Entfernung von der Grube zeigte 240 mg SO₄''/l. Ein Bohrloch am Rande der Sandgrube brachte Wasser mit 1134 mg SO₄''/l, schließlich fanden sich im Grundwasser unmittelbar unter der Grube 1372 mg SO₄''/l.

KAMMAN & MÜLLER (1932, S. 53—58) beobachteten bei einer Brückengründung Grundwässer, die Sulfatgehalte zwischen 216 und 1723 mg SO₄''/l aufwiesen. Sie führten diese erhöhten Werte auf die Oxydation von sulfidhaltigem Moor oder Faulschlamm zurück, was durchaus möglich ist, jedoch könnten in diesem Falle die Sulfate möglicherweise auch von der nahegelegenen Halde eines Gaswerkes stammen.

EGGER (1942, S. 125) berichtet von einer seit 40 Jahren stillgelegten Gasteerfabrik, deren Abfallstoffe, die an löslichen Stoffen reich waren, zur Auffüllung des tieferen Geländes verwendet wurden. Sie verursachten noch nach diesem Zeitraum einen Sulfatgehalt von 1200 mg SO₄''/l im Grundwasser.

Die flüssigen Abfallprodukte von Siedlungen und Industrien werden beseitigt

1. durch Einleitung in oberirdische Gewässer, gegebenenfalls nach erfolgter Behandlung,
2. durch Versickerung mittels Versickerungsgruben in den Untergrund,
3. durch ober- oder unterirdische Verrieselung, wobei die Nährstoffe zur Düngung verwendet werden, ebenso durch Verregnung geeigneter Abwässer,
4. durch Versenkung in den tieferen Untergrund mit Hilfe von Schluckbohrungen oder alten Schachtanlagen,
5. durch Vernichtung der Abwässer (Trocknung und Verbrennung der Abfallstoffe).

Die Abwassereinleitung in die Vorfluter kann zu einer Beeinflussung des Grundwasserchemismus in der Nachbarschaft der Gewässer führen. Das oberirdische Wasser hat bei einer durchlässigen Sohle Gelegenheit, in das Grundwasser überzu-

treten, falls der Grundwasserspiegel unter dem Flußwasserspiegel liegt (z. B. wenn der Absenkungstrichter einer Entnahmestelle unter den Fluß reicht) oder falls das spezifisch schwerere, abwasserbelastete Flußwasser absinkt und das spezifisch leichtere Grundwasser verdrängt (MARTINI 1952, S. 32—33). Weiterhin können Flußwässer bei der Uferfiltration, bei Grundwasseranreicherungen auf Rieselfeldern, bei Hochwässern auf den Überschwemmungsgebieten in den Untergrund eindringen.

Auf die Verunreinigungsmöglichkeiten des Grundwassers durch Abfallstoffe, die aus Versickerungsgruben in den Untergrund gelangen, wurde bereits auf Seite 40—41 eingegangen.

Die Abwasserverrieselung und -verregnung führt, besonders weil hierzu aufbereitete Abwässer benutzt werden, zu einer weitgehenden Reinigung des Abwassers durch die Bodenorganismen und den Boden. Dennoch ist auch hier mit einer Erhöhung des Gehaltes an anorganischen Salzen im Grundwasser zu rechnen.

Die Abwasserversenkung in geeignete Speichergesteine kann zu einer erfolgreichen Abwasserbeseitigung führen. Jedoch wurden Fälle bekannt, wo derartige Abwässer erneut aufstiegen und in das Grundwasser und die oberirdischen Gewässer eintraten.

Bei der Abwasserverbrennung ist eine Beeinflussung des Grundwassers nur dann möglich, wenn Schwefeldioxyd dabei entsteht, das in der Atmosphäre zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird und mit den Niederschlägen in den Boden gelangt.

Neben diesen Möglichkeiten muß auf die unkontrollierten Gelegenheiten des Übertrittes von Abwässern und Laugen hingewiesen werden. Durch Kriegs- und Korrosionsschäden u. a. Einflüsse undicht gewordene Leitungen innerhalb der Werke oder Städte geben den Flüssigkeiten Gelegenheit, in den Untergrund zu gelangen und sich mit dem Grundwasser zu mischen.

Eine Vorstellung über die anfallenden Abwassermengen vermitteln die folgenden Zahlen:

In Deutschland sind rd. 36 Millionen Einwohner an öffentliche Kanalisationen angeschlossen. 1956 fielen täglich rd. 4,3 Millionen m³ häuslichen Abwassers an. Rund 3,6 Millionen m³/Tag industrieller Abwässer werden durch die öffentliche Kanalisation abgeleitet und rd. 11,6 Millionen m³ industrieller Abwässer werden unmittelbar in die Gewässer abgelassen (Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft 1958, Tab. 1 und 3).

Außer bei den städtischen Abwässern treten besonders bei folgenden Industriezweigen sulfathaltige Abwässer oder auch sulfathaltige Laugen innerhalb des Fabrikationsprozesses auf: bei Schwefelsäurefabriken, Düngemittelfabriken, bei der Kaliszucker-, Textil-, Papier- und Zellstoffindustrie, bei Salinen und Salzbergwerken, Kokereien, Braunkohlenschwelereien, Akkumulatorenwerken, chemischen Betrieben, Betrieben der Erzgewinnung und -verarbeitung und der metallverarbeitenden Industrie. Hinzu kommen sulfathaltige Abwässer aus Industriezweigen, bei denen die Sulfate sekundär durch die Oxydation von Sulfiden entstanden sind und durch nachträgliche Auslaugung in die Abwässer gelangen: Steinkohlen- und Braunkohlengrubenwässer, Abwässer von Berge- und Schutthalden (siehe S. 41—43) und von Erzhöfen (z. B. der Zink-, Blei- und Silberverhüttung).

Die städtischen Abwässer setzen sich zusammen aus den häuslichen Abwässern, die ihrerseits menschliche und tierische Abgänge, Küchenabfälle, Wasch-, Bade- und

Küchenspülwasser, Scheuerwasser und Seifenlaugen der Wäsche enthalten, den Regen- und Schmelzwässern, den Wässern der Straßenreinigung (die Sand, Öl und Teer enthalten), den Abwässern der städtischen (Schlachthöfe, Fuhrparks und Müllverwertungsanlagen) und gewerblichen Betriebe (SIERP 1939 a, S. 209). Der Schwefelgehalt ändert sich je nach dem Anteil der industriellen Abwässer.

Tabelle 17. Sulfat- bzw. Schwefelwasserstoffgehalt städtischer Abwässer (nach SIERP 1939 a, S. 218—219, Tab. 7)

	SO ₄ '' mg/l	H ₂ S mg/l
Leipzig	203	0,8
Breslau	149	—
Magdeburg	300	6
Essen-Nord	107	1
Bochum	191	6
Wanne-Nord	303	1
Oberhausen	171	8

KROLL (1928, S. 484—487) teilt mit, daß die Berliner Abwässer, die nur durchschnittlich 12,5% industrielle Abwässer enthalten, wenn sie auf den Rieselfeldern ankommen, einen H₂S-Gehalt von durchschnittlich 4 bis 5 (4,5) mg H₂S/l haben. Bei einer täglichen Abwassermenge von 157,3 l je Kopf entspricht dies 707 mg H₂S/Kopf und Tag.

ZUNKER (1936, S. 37) gibt 5,9 g H₂S/Kopf und Tag als Mittel der Breslauer Abwässer an.

Die industriellen Abwässer setzen sich nach SIERP (1939 b, S. 489) zusammen aus:

1. Küchen-, Wasch- und Badewässern, menschlichen Abgängen,
2. Kondens-, Kühl- und Waschwässern der Betriebe und
3. den eigentlichen Fabrikationsabwässern.

Die in den Abwässern von Textilfabriken auftretenden Sulfide und Sulfite werden nach JUNG (1952, S. 102) chemisch gebunden oder oxydiert, so daß Sulfate entstehen.

Bei der Zellstoffabrikation nach dem Sulfitverfahren fallen je Tonne erzeugten Zellstoffs 8—10 m³ Ablauge an. 1950 wurden in der Bundesrepublik rd. 500000 t Sulfitzellstoff erzeugt (PEGGAU 1952, S. 111), d. h. es fielen rd. 4—5 Millionen m³ Ablauge an. Die Ablauge enthält 9—10% Trockensubstanz. 5—10% der Trockensubstanz sind anorganische Bestandteile und rd. 50% sind Ligninverbindungen in Form von Ligninsulfosäuren und ihren Ca-Salzen.

Die anorganischen Bestandteile der Ablaugen setzen sich zum größten Teil aus dem Aufschlußmittel [Ca(HSO₃)₂ bzw. Mg(HSO₃)₂] zusammen, das zum Teil in Sulfit und Sulfat übergegangen ist (LIEBMANN 1952, S. 118). Nach HEIDUSCHKA & MUNDS (1929) enthalten die Ablaugen nachweisbare Säuregehalte: schweflige Säure und Spuren von Schwefelsäure sowie von organischen Säuren.

Die Abwässer werden entweder in benachbarte Flüsse geleitet oder aber eingedickt und verbrannt. Bei der Verbrennung von Ablaugen tritt in den Rauchgasen SO₂ auf (PEGGAU 1952, S. 113).

Möglichkeiten einer wirtschaftlichen Verwertung von Ablaugen, etwa durch Vergärung zur Gewinnung von Sulfitspiritus, werden hier nicht behandelt.

Bei der Einleitung von Abwässern in einen Vorfluter tritt bei der Verdünnung der Abwässer über das Verhältnis 1 : 100 hinaus H_2S auf, der von Bakterien bei der Zersetzung der Ligninsulfosäuren erzeugt wird. Dieser Vorgang, der bei 5°C nur in geringem Maße erfolgt, erfährt bei 20°C eine Beschleunigung, so daß eine starke Sauerstoffzehrung eintritt (LIEBMANN 1952, S. 119).

Bei der Zellstoffherstellung nach dem Viskoseverfahren wird eine alkalische, wasserhaltige Viskose in ein natriumsulfathaltiges Schwefelsäurebad verdüst. Je Tonne Faser tritt ein Verlust von 600 kg Na_2SO_4 und 200 kg H_2SO_4 ein. Die Zellstoffindustrie ist zum Teil bemüht, diese Stoffe aus den Abwässern zurückzugewinnen. Die Abwässer enthalten darüber hinaus noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und freien Schwefel (SANDER 1952, S. 135—138).

Bei der Kupferseideherstellung werden u. a. Kupfersulfat und Schwefelsäure verwendet. In den Abwässern treten Ammonsulfat und Natriumsulfat auf (GERSTNER 1952, S. 143—144).

Die Abwässer von Melassespiritus- und Preßhefefabriken weisen beachtliche Sulfatgehalte auf. MEINCK, STOOFF & KOHLSCHÜTTER (1956, S. 281) nennen Sulfatgehalte von 2045 mg SO_4 ''/l Abwasser.

In der Eisenindustrie werden zum Beizen von Stahl und Schmiedeeisen Beizgemische mit 10—20% H_2SO_4 , für Gußeisen solche mit 5—10% H_2SO_4 verwendet. Die sauren Beizereiabwässer enthalten neben den Säureresten die entsprechenden Eisensalze (SIERP 1952, S. 42—43). Schwefelsaure Abfallbeizen der Eisenindustrie im Ruhrgebiet enthalten nach MEINCK, STOOFF & KOHLSCHÜTTER (1956, S. 124) H_2SO_4 -Gehalte zwischen 59,5 und 277 g/l.

Beizereiabwässer, die aus schadhafte Abwasserleitungen eines abwasserverarbeitenden Werkes in den Untergrund eindringen, ließen den Sulfatgehalt des Grundwassers von 218 auf 900 mg SO_4 ''/l ansteigen (EGGER 1942, S. 125).

Undichte Behälter für die Schwefelsäure und Undichtigkeiten im Boden und in der Kanalisation im Beizereibetrieb eines Stahlwerkes erlaubten den schwefelsäure- und sulfathaltigen Wässern in den Untergrund einzudringen, so daß in 6 im Werksgelände vorhandenen Brunnen Wasser mit Sulfatgehalten zwischen 278 und 867 mg SO_4 ''/l (Mittelwert aus den 6 untersuchten Wässern 532 mg SO_4 ''/l) auftraten (SEMMLER 1960, S. 535—536). In diesem Beispiel wird auch eine Ursache erwähnt, an die auch sonst gedacht werden muß: Im Werksgelände war ein Ballon Schwefelsäure geplatzt und im Untergrund versickert. Neben den Undichtigkeiten in den Leitungen und Behältern sind also auch Unfälle und menschliche Unachtsamkeit als Ursache bei Verunreinigungen von Bedeutung.

In Metallwarenfabriken und Galvanisieranlagen werden Säuren- und Salzgemische mit Schwefelsäure und Sulfaten verwendet (SIERP 1952, S. 64, 75; WEINER 1958, S. 21—22).

Die Waschwässer von der Naßaufbereitung der Steinkohle enthalten nach amerikanischen Angaben zwischen 120 und 1700 mg Sulfat/l (MEINCK, STOOFF, KOHLSCHÜTTER 1956, S. 320).

Auch die Abwässer der Hydrierwerke sind sulfathaltig. Ein nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren betriebenes Hydrierwerk hat als Mittelwert des gesamten Abwassers 182—226 mg SO_4 ''/l (MEINCK, STOOFF, KOHLSCHÜTTER 1956, S. 333).

Das Gesamtabwasser des Braunkohlenkombinats „Otto Grotewohl“ in Böhlen, in dem die Abwässer sowohl der Braunkohlengrube als auch der Braunkohlenverarbeitung (Kohlung, Schwelung, Hydrierung sowie Gewinnung von Nebenprodukten) vereinigt ist, enthält als mittleren Wert in den Jahren 1959/60 127 mg SO_4''/l (MEISSNER 1960, S. 349 bis 351).

Abwässer aus einem Steinkohlenbergwerk und einer Kokerei, die durch eine unsachgemäß errichtete Kläranlage in den Untergrund eingedrungen sind, haben im Jahre 1958 in 3 Brunnenwässern den Sulfatgehalt zwischen 320 und 480 mg SO_4''/l gegenüber den Verhältnissen im Jahre 1938 erhöht (SEMMLER 1960, S. 539—540).

Bei der Sodaherstellung nach dem Ammoniakverfahren fallen je Tonne Soda etwa 10 m³ Abwasser an. Dieses enthält außer anderen Stoffen 2—3,5 g SO_4''/l (KAEDING 1958, S. 25).

Im Kalibergbau treten eine Reihe von Laugentypen auf, die meist beachtliche Sulfatgehalte aufweisen. BAUMERT (1927, S. 52—53) unterscheidet sechs Hauptgruppen von Laugen nach ihrer Entstehung:

1. Laugen, die sich innerhalb der Lagerstätte gebildet haben (Urtaugen, Resttaugen).
Diese Arten von Laugen sind wegen ihrer geringen Menge kaum von Bedeutung.
2. Laugen, die sich im Zusammenhang mit dem Bergbau durch von außen zutretendes Wasser gebildet haben: Wettertaugen (in allen Carnallitbergwerken), Schachttropfwasser, Versatztaugen und Tagestaugen.

Schachttropfwässer im Schacht Alicenhall bei Verden-Aller enthielten 4,4–6 g/l Kalzium- und Magnesiumsulfat (BAUMERT 1928, S. 17—18).

Weitere Beispiele für derartige Laugen sind in den folgenden Tab. 18 und 19 enthalten, die nach Angaben von BAUMERT (1928, S. 43, 44, 46, 50, 51, 67) zusammengestellt sind. Aus den Gehalten von Kalzium- und Magnesiumsulfat wurde der SO_4'' -Gehalt errechnet, der allerdings bei Anwesenheit von Alkalisulfaten oder anderen Sulfaten noch höher sein wird.

Tabelle 18. Sulfatgehalte von Tagestaugen des deutschen Kalibergbaus

Name des Bergwerkes	Zeitpunkt der Beobachtung	Teufe	Art und Menge der Sulfate	g SO_4''/l
Reinhardtbrunn (Solling)	1914	830 m Sohle	MgSO_4 4,8 g/l CaSO_4 3,9 g/l	6,582
Bernterode	2. 7. 1922		CaSO_4 2 g/l	1,412
Bismarckhall-Bischofferode	1914	582 m Sohle	MgSO_4 4,8 g/l	3,83
Wintershall			MgSO_4 34 g/l	27,14
Alexandershall			MgSO_4 42,2 g/l	33,68
Sachsen-Weimar			MgSO_4 5 g/l	3,99

Unter Tagestaugen versteht BAUMERT Laugen, die bei dem Zutritt von Grundwasser zu der Lagerstätte im Zusammenhang mit dem Bergbau entstehen, z. B. Salzspiegeltaugen, Gipshutlaugen und Einbruchtaugen.

Tabelle 19. Sulfatgehalte in Restlaugen und Rückstandslaugen des deutschen Kalibergbaus

Name des Bergwerkes	Teufe	Gebirge	MgSO ₄	g SO ₄ ''/l
Mathildenhall	578 m	Anhydrit	9 g/l	7,18
Ronnenberg I	560 m	Anhydrit	12 g/l	9,58
Hohenzollern	270 m	Anhydrit	51 g/l	40,7
Wilhelmshall I	224 m	Kainit	50 g/l	39,9
Carlsfund I	540 m	Kainit	18 g/l	14,36
Asse III	725 m	Carnallit	31 g/l	24,74
Hedwigsburg	195 m	Carnallit	29 g/l	23,14
Reinhardtsbrunn	830 m	Steinsalz	5 g/l	3,99
Bischofferode	582 m	Steinsalz	5 g/l	3,99
Iberstadt		Carnallit	45 g/l	35,91

Unter Restlaugen versteht BAUMERT Laugen, die bereits vor Beginn des Bergbaus in der Lagerstätte vorhanden waren. Rückstandslaugen treten hingegen im Zusammenhang mit dem Versatz von Grubenanlagen durch Rückstände der Kalifabrikation auf.

Die Abwässer der Kaliindustrie hängen in Menge und Zusammensetzung vom Rohsalz und vom hergestellten Produkt ab. Bei der Sylvinit- und Hartsalzverarbeitung fallen z. B. nur geringe Abwassermengen an. Der Laugenhaushalt mancher Werke der Sylvinitverarbeitung ist daher ausgeglichen, so daß außer Haldenwässern, die bei der Durchsickerung der Halden durch Niederschlagswasser entstehen, und Schachtlaugen kein Abwasser anfällt (KAEDING 1954, S. 433).

Für die Abwasserfrage sind allein die Abwässer der Carnallit- und Hartsalzverarbeitung von praktischer Bedeutung (SEIFERT 1952, S. 159).

Bei der Verarbeitung von 1 t Carnallit fallen 0,3—0,5 m³ Endlaugen an [Als Faustregel: je Tonne Rohcarnallitverarbeitung 0,5 m³ Endlauge mit 200 kg gelösten Salzen (KAEDING 1954, S. 435)]. Bei der Verarbeitung je Tonne Hartsalz fallen 2—2,5 m³ Waschwasser an.

Die folgende Tabelle vermittelt eine Vorstellung über den Sulfatgehalt von Kaliabwässern:

Tabelle 20. Zusammensetzung der Kaliabwässer des Werra-Kaligebietes (SEIFERT 1952, S. 159—160)

1. Endlauge der Carnallitverarbeitung	48 g SO ₄ ''/l
2. Steinsalzlauge der Kieseritgewinnung, Kieseritwaschwasser . . .	4 g SO ₄ ''/l
3. Endlauge der Sulfatfabrikation	60 g SO ₄ ''/l
4. Endlauge der Glaubersalzfabrikation	28 g SO ₄ ''/l
5. Mutterlauge der KCl-Fabrikation	48 g SO ₄ ''/l

Die Abwassermengen, nach KAEDING (1955, S. 315) 80—90 Millionen m³ im Jahr, werden entweder in die benachbarten Flüsse geleitet oder in geeignete Speichergesteine versenkt. Da das Flußwasser nicht über ein bestimmtes Maß mit Salzen belastet werden darf, um nicht andere Wassernutzer, etwa Wassergewinnungs-

anlagen zu schädigen, darf nur eine bestimmte Salzkonzentration im Flußwasser auftreten. Zum Beispiel soll das Weserwasser bei Bremen nicht härter als 23° dGH sein und den Chloridgehalt von 350 mg Cl/l nicht überschreiten (MEINCK, STOOFF, KOHLSCHÜTTER 1956, S. 163). Die eingeleiteten Abwassermengen und die auftretenden Konzentrationen, die begrifflicher Weise bei Niedrigwasser am höchsten sind, werden von den Flußwasserüberwachungsämtern festgesetzt und überwacht. Man benutzt auch andere Möglichkeiten der Beseitigung der Kaliabwässer: Ein Teil wird weiterverarbeitet (Abwässer der Kaliumsulfatfabriken). Die Möglichkeit des Eindampfens und Wiedereinbringens in die durch den Abbau entstandenen Hohlräume (Versatz) (BÖSENBERG & LÜTTIG 1959, S. 579—580) ist sehr aufwendig. Teilweise werden die Endlaugen in geeignete geologische Strukturen versenkt.

Im Werragebiet wurden bisher mehr als 30 Versenkbohrungen auf den als Speicher- raum dienenden Plattendolomit des Zechsteins niedergebracht. Im Jahre 1950 wurden rund 11 Millionen m³ Kaliabwässer versenkt (insgesamt von 1925—1950 mehr als 130 Millionen m³). Da der Plattendolomit nicht allseitig von undurchlässigen Gesteinen abgeschlossen wird, kommt es zum Wiederaustritt eines Teils der Abwässer (UDLUFT 1957, S. 44). Die Austrittsstellen eines Teils der versenkten Laugen an Verwerfungen und Basaltgängen wurden gefaßt und das Wasser in die Werra geleitet (SEIFERT 1952, S. 170 bis 172).

Der Salzgehalt von oberirdischen Gewässern wird durch Kaliabwässer beeinflusst. Zum Beispiel zeigt der Salzgehalt im Rheinwasser, besonders der Chloridgehalt, eine Abhängigkeit vom Arbeitsrhythmus der Kaliwerke im südlichen Oberrheintal.

Am Wochenende ruht die Arbeit der Kaliwerke, so daß keine Abwässer in den Rhein geleitet werden. In Mannheim beobachtet man daher einen Minimumsalzgehalt etwa am Dienstag (EGGER 1951, S. 198; WESLY 1955, S. 753). In erster Linie ist dies eine Schwankung des Chloridgehaltes, während der Sulfatgehalt keine nennenswerten Änderungen erfährt. Dies erklärt sich aus der Art der elsässischen Kalisalzlagstätte, die aus chloridischen Kalisalzen, in erster Linie aus Sylvin (KCl) und Carnallit (KCl · MgCl₂ · 6 H₂O) aufgebaut ist. Die Menge an Sulfaten, die in den Kaliabwässern anfällt, ist daher zu gering, um eine wesentliche Erhöhung des Sulfatgehaltes im Rheinwasser hervorzurufen. Die aus der folgenden Zahlenangabe von EGGER (1951, S. 199) ersichtliche geringe Zunahme ist zweifellos auch durch die übrigen sulfathaltigen Abwässer anderer Industrien beeinflusst.

	1907—1921	1936—1944
Anzahl der Proben	29	252
Mittel SO ₄ ''/l	22,8	26,4
Streuung SO ₄ ''/l	14,4—46,7	10,8—50,4

In den Flüssen, in die Abwässer aus der nord- und mitteldeutschen Kaliindustrie eingeleitet werden, die vorwiegend sulfatische Kalisalze abbaut, treten naturgemäß hohe Sulfatgehalte auf. Z. B. stellt KAEDING (1958, S. 26) fest, daß die Monatsmittelwerte der Saale in den letzten Jahren an der Beobachtungsstelle Dürenberg a. d. Saale wiederholt 400 mg SO₄''/l überschritten, die Maximalwerte lagen sogar über 500 mg SO₄''/l. Dürenberg liegt unterhalb der Unstrutmündung und oberhalb des Industriegebietes.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß im Grundwasser durch die Auslaugung von festen Abfallstoffen und durch das Eindringen sulfathaltiger Abwässer und Industrielaugen in den Untergrund örtlich beträchtliche Sulfatgehalte (bis über 1000 mg SO₄''/l) auftreten können, wohingegen die durch menschliche und tierische Abgänge verursachten Sulfatgehalte einige 100 mg SO₄''/l erreichen.

f) Die Abhängigkeit des Sulfatgehaltes des Grundwassers von der Beschaffenheit des Grundwasserleiters

Wie in den vorhergehenden Abschnitten bereits dargelegt wurde, hat das Sickerwasser, ehe es chemisch mit dem Gestein des Untergrundes reagieren kann, bereits einen durch die chemische Zusammensetzung der Niederschläge und die Einwirkung des belebten Bodens bestimmten Sulfatgehalt. Die Beeinflussung des Sulfatgehaltes durch die petrographische Beschaffenheit der Grundwasserleiter soll im folgenden an Hand von Zahlenbeispielen behandelt werden, die entweder aus dem Arbeitsgebiet des Verfassers stammen oder Handbüchern entnommen wurden. Schließlich fanden sich weitere Angaben in den Erläuterungen zu den 14 Kartenblättern der Hydrogeologischen Übersichtskarte 1 : 500 000 der Bundesrepublik Deutschland, die vom Hydrogeologischen Arbeitskreis beim Bundesministerium für Wirtschaft in den Jahren 1952—1957 herausgegeben wurden (ANDRES & CLAUS 1956, ANDRES & PFEIFFER 1955, CARLÉ & PFEIFFER 1952, CLAUS 1954, DIETZ & PREUL 1955, HASEMANN & PFEIFFER 1953, JOHANNSEN 1954a, KOCH, NIEDERMAYER & WEVERINCK 1954, PFEIFFER & QUITZOW 1955, PFEIFFER, SCHÄDEL & SCHERER 1953, RICHTER 1954a, TRAUB 1956, UDLUFT 1957, WIEGEL 1957). Eine darüber hinausgehende, auf Vollständigkeit zielende Bearbeitung etwa des gesamten in Deutschland vorliegenden Analysenmaterials ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich und nach deren Zielsetzung auch nicht erforderlich.

Die Gesteine lassen sich hinsichtlich ihrer Einwirkung auf den Sulfatgehalt des Grundwassers in zwei Gruppen zusammenfassen:

1. Gesteine, die ganz oder zum größten Teil aus löslichen Sulfaten oder oxydierbaren Schwefelverbindungen aufgebaut sind.
2. Gesteine, die keinen oder nur einen verhältnismäßig geringen Anteil an löslichen Sulfaten oder an oxydierbaren Schwefelverbindungen enthalten. Sie teilen sich in Grundwasserleiter
 - a) mit vorwiegend oder ausschließlich Kluftwasser und
 - b) mit vorwiegend oder ausschließlich Porenwasser.

1. Gesteine, die ganz oder zum größten Teil aus löslichen Sulfaten oder oxydierbaren Schwefelverbindungen aufgebaut sind

In erster Linie sind das Grundwasserleiter, die Kluftgrundwasser enthalten, doch sind immerhin Fälle denkbar, wo Porengrundwasser in Kiesen oder Brekzien von Gips oder Anhydrit enthalten sind. Bei der Behandlung dieser Gesteinsgruppe erscheint der Unterschied unerheblich.

Gips-, Anhydrit- und Salzgesteine

Bei der Entstehung von Salzlagerstätten lagern sich Anhydrit und Gips nach der Ausscheidung von Kalk und Dolomit ab, ehe sich das Steinsalz gemeinsam mit einem zurücktretenden Anteil an Anhydrit niederschlägt. Bei vollständigen Salzlagern werden anschließend die Kalisalze (hauptsächlich Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium) abgelagert. Schließlich wird oft als Beginn eines neuen Zyklus die Lagerstätte nach oben durch den sogenannten Salzton abgedichtet. Bei unvollständigen Lagerstätten fehlen die Kalisalze oder sogar das Steinsalz.

Erhält das Grundwasser Zutritt zu einer Salzlagerstätte, so kommt es zur subterranean Auslaugung, der für die humiden Klimazonen üblichen sogenannten Subrosion. Entsprechend der Löslichkeit der einzelnen Salze geht die Auflösung der Kalisalze und des Steinsalzes sehr rasch vor sich, während der schlechter lösliche Gips bzw. Anhydrit zurückbleibt und den sogenannten Gipshut bildet. Bei der Subrosion entstehen Wässer mit beachtlichen Salzgehalten, die in erster Linie NaCl-Gehalte sind. Die geringere Löslichkeit des Kalziumsulfates ist die Ursache dafür, daß der Sulfatgehalt in den meisten Fällen gegenüber dem Chloridgehalt weit zurücktritt. Wässer mit Salzgehalten über 1000 mg/l kommen häufig vor, die in Deutschland nach der Verordnung über Tafelwässer vom 12. November 1934, RGBl. I S. 1183 in der Fassung vom 11. Februar 1938, RGBl. I S. 199 als „Mineralwässer“ zu bezeichnen sind.

Die weitverbreitete Versalzung im nordwestdeutschen Flachland ist auf die Subrosion von Salzstöcken zurückzuführen (WAGER, RICHTER & FLATHE 1957, S. 636—640; WAGER 1958, S. 31—32).

Quellwasser, das aus dem Gipshut eines Salzstockes am Zam Rud nahe Teheran, Persien, entspringt, enthält 2780 mg SO_4 ''/l (HUBER 1958, S. 7).

Zur Entstehung von Mineralwässern sind nicht unbedingt kompakte Salzlagerstätten erforderlich, wie dies CARLÉ (1950, S. 302—305) an Mineralwässern des Röt in Südwestdeutschland zeigt. Die Salze sind im Gestein fein verteilt. Infolge der langsamen Wasserbewegung in dem wenig wasserwegsamem Grundwasserleiter können nach und nach genügend viel Salze ausgelaugt werden, so daß hohe Konzentrationen erreicht werden.

Über die regionale Verbreitung der Salz- und Gipsvorkommen in Mitteleuropa geben die paläogeographischen Darstellungen von LOTZE (1938, S. 389, 401, 476, 573, 581, 592, 599) und RICHTER-BERNBURG (1953, S. 172—173) einen Überblick. Erdgeschichtlich gesehen kommen die salinaren Ablagerungen in Mitteleuropa in den folgenden Zeitabschnitten vor (FRICKE 1953a, S. 113—114; RICHTER-BERNBURG 1953, S. 167):

- Altpaläozoikum (ostpreußische Solquellen),
- höheres Oberrotliegendes (Stade),
- Zechstein (Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Hessen u. a.),
- Scyth (Alpen),
- Röt (Mergentheim u. v. a.),
- Mittlerer Muschelkalk (Friedrichshall u. v. a.),
- Mittlerer Keuper (Lothringen),
- Kimmeridge (Sulfatfazies: oberes Allertal),
- Münder Mergel (Weser- und Wiehengebirge),
- Tertiär (Oberrheingraben).

Wenn auch die Mineralwässer im allgemeinen eng an das Vorhandensein von löslichen Salzen im Untergrund geknüpft sind, sind zum Teil recht weite Wanderungen von derartigen Wässern bekannt geworden, z. B. werden die Mineralwässer am Taunussüdrand aus den Zechsteinvorkommen des Fulda-Werragebietes abgeleitet (MICHELS 1926).

Eine weitgehend vollständige Aufzählung der deutschen Mineralwässer mit Angaben über ihre Hauptbestandteile bringen die 14 Erläuterungen zur Hydrogeologischen Übersichtskarte 1 : 500000 der Bundesrepublik Deutschland, auf die bereits Seite 50 hingewiesen wurde.

Der weiten Verbreitung der Gips- und Anhydritvorkommen entsprechend sind Mineralwässer, die Kalziumsulfat als Hauptbestandteil enthalten, recht häufig. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Sulfates ist der Salzgehalt von CaSO_4 -Mineralwässern verhältnismäßig niedrig. Hier werden nur ein paar Beispiele gebracht:

Eine Quelle aus Gipssteinen bei Rudolstadt weist nach REICHARDT (1880, S. 34) 1328 mg SO_4 ''/kg auf. Derselbe Autor (1880, S. 14) führt Quellwässer bei Buttstädt mit Sulfatgehalten zwischen 1390 und 1600 mg SO_4 ''/kg an, die ihren Sulfatgehalt wahrscheinlich bei der Auslaugung des Mittleren Keupers (SCHMID 1872) der Umgebung von Buttstädt erhalten.

Der Sulfatgehalt von 1452 mg SO_4 ''/kg im Wasser bei den Teufelslöchern bei Jena (REICHARDT 1880, S. 14) ist wohl auf das dortige, etwa 20 m mächtige Gipslager im Röt (so_1) (NAUMANN 1928, S. 14, Tafel II) zurückzuführen.

Die von REICHARDT (1880, S. 17) erwähnte Gipsquelle von Orlamünde mit 434 bis 977 mg SO_4 ''/kg erhält wahrscheinlich ebenfalls ihren Sulfatgehalt aus benachbarten Rötgipsvorkommen.

Die Brunnen der Stadtwerke Schöningen nehmen ihr Wasser aus dem Mittleren und Oberen Muschelkalk. DIETZ & PREUL (1955, S. 48) geben 844 mg SO_4 ''/l als Durchschnittswert an, während nach GIEBLER (1959) der Negenborn bei Schöningen mit 1076 mg SO_4 ''/l den höchsten Sulfatgehalt in der Chemischen Wasserstatistik der deutschen Wasserwerke aufweist.

VAN WERVEKE (1916/17a, S. 302) berichtet von einer Bohrung bei Farschweiler (Elsaß-Lothringen), die im Mittleren Muschelkalk gipshaltiges Wasser mit 1221 mg SO_4 ''/l erschrotete.

Die Mineralwässer von Rülchingen (Saar), die ihren Salzgehalt aus dem Mittleren Muschelkalk erhalten, zeigen folgende Sulfatgehalte (SEMMLER 1952, S. 292):

Victoria-Quelle	1320	mg/kg CaSO_4	}	947 mg SO_4 ''/kg
	18	mg/kg Na_2SO_4		
Augusta-Quelle	1791	mg/kg CaSO_4	}	2201 mg SO_4 ''/kg
		7,991 mg/kg SrSO_4		
	1169	mg/kg MgSO_4		

Wasser aus dem Dakota Sandstein von Ransom County, Nord-Dakota enthält 1260 mg SO_4 ''/kg. Dieser Sulfatgehalt ist auf Salzrückstände im Dakota Sandstein zurückzuführen (HEM 1959; siehe auch Tab. 25, S. 58).

Wässer aus Marokko, die sich in gipshaltigen Grundwasserleitern quartären, tertiären, kretazischen und triassischen Alters bewegen oder in Grundwasserleitern, die im Liegenden derartige Gesteine haben, enthalten zwischen 111 und 6700 mg SO_4 ''/l. Der Mittelwert aus 21 Analysen beträgt 1800 mg SO_4 ''/l. 12 Analysen weisen mehr als 1000 mg/l nach (MARGAT 1958, Tab. 2).

Bei der Vermischung von Mineralwässern mit salzarmen Wässern entstehen geringer mineralisierte Wässer. Zum Beispiel ist der SO_4 ''-Gehalt von 241 mg/l der Quelle Lutterode, die aus dem Unteren Buntsandstein austritt, wohl auf Mineralwasser aus dem Muschelkalk zurückzuführen (DIETZ & PREUL 1955, S. 48).

Tritt Salzwasser aus Klüften in einen Grundwasserleiter ein, der Süßwasser führt, so unterschichtet das spezifisch schwerere Salzwasser das spezifisch leichtere Süßwasser.

Im Thierer Feld bei Bramsche wurde innerhalb eines Grundwasserleiters (pleistozäne Sande und Kiese) eine Unterschichtung des Süßwassers, das in etwa 12 m Tiefe 2,4—12 mg SO_4''/l enthält, durch Salzwasser festgestellt, das in Klüften aus dem Untergrund aufsteigt. Bereits in 25 m Tiefe wurden 636 mg SO_4''/l gefunden. Die Grenzschicht liegt bei etwa 30 m Tiefe: bei 35 m Tiefe enthielt das Wasser 1480 mg/l und bei 50 m Tiefe 1450 mg SO_4''/l (KELLER 1956, S. 430—431).

Natriumsulfathaltige Wässer können entsprechend der besseren Löslichkeit von Natriumsulfat wesentlich höhere Sulfatgehalte aufweisen als Kalziumsulfatwässer. Zum Beispiel enthält das Mineralwasser von Nürtingen 6,4 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{kg}$, d. h. 4,33 g SO_4''/kg (CARLÉ & PFEIFFER 1952, S. 63). Die Natriumsulfatwässer können nach ZYKA (1957, S. 389) einmal durch Kontakt mit salzhaltigen Gesteinen entstehen oder aber durch Mischung von NaHCO_3 -haltigen und CaSO_4 -haltigen Wässern. Nach SCHWILLE (1955, S. 18) ist die Entstehung von Natriumsulfatwässern in Deutschland — meist in tieferliegenden Grundwasserstockwerken — durch Ionen-Umtauschvorgänge zu erklären. Zum Beweis zieht er folgende Argumente heran: 1. Glaubersalzlagerstätten oder -imprägnierungen, die zur Erklärung herangezogen werden könnten, sind dort, wo die Wässer auftreten, noch nicht nachgewiesen, sondern nur aufgrund des Wasserchemismus vermutet worden. 2. Auffälligerweise ist der Sulfatgehalt nie größer als in Kochsalzsolen, die auf Gips eingewirkt haben. Die Auflösung von Natriumsulfat, das bedeutend löslicher ist als Kalziumsulfat (siehe Seite 17), müßte jedoch gelegentlich in einem Wasser einen höheren, der Löslichkeit von Natriumsulfat entsprechenden Sulfatgehalt hervorrufen.

SCHOELLER (1934, S. 402—404) beschreibt Natriumsulfatwässer aus Tunesien, die durch Basenaustausch aus CaSO_4 -Wässern entstanden sind. In der Ebene des Wadi el Fekka nahe bei Sidi Bou Zid, die von jungpleistozänen Schichten (Schlamm, feinen Sanden und Kiesen) gebildet wird, treten Natriumsulfatwässer mit SO_4'' -Gehalten zwischen 641 und 4701 mg SO_4''/l auf (Mittelwert aus 22 untersuchten Wässern 1770 mg SO_4''/l). Die recht hohe Salzkonzentration dieser Wässer wird durch Verdunstung des Grundwassers hervorgerufen: Der Grundwasserspiegel liegt im Tal 1—5 m unter der Erdoberfläche, so daß das Grundwasser durch die Kapillarität aufsteigen und sich durch Verdunstung konzentrieren kann, was zu einer Versalzung der Böden führt.

Eine weitere Möglichkeit der Entstehung von Natriumsulfatwässern berichtet LANG (1941), der annimmt, daß das Natriumsulfat durch Reaktionen zwischen Kalzium- und Magnesiumhydrogenkarbonat und den Alkalichloriden entsteht, die in den von ihm untersuchten Gips- und Anhydritvorkommen von New Mexico primär vorhanden sind. Während die schwer löslichen CaCO_3 und CaSO_4 ausfallen, reichert sich die Natriumsulfatlösung an. Vier Analysenbeispiele von Wässern aus 30—90 m tiefen Bohrungen im Eddie County, New Mexico, zeigen Werte zwischen 187,2 und 304,5 g SO_4''/l . Weiterhin finden sich nach LANG (1941, S. 159) auch unter Seebecken (High Plain Lakes) im Llano Estacado, Verde River Valley (Java Pai County, Arizona) und Soda Lake (Ward County, Texas) Sulfat-Solen.

Sulfiderzlagerstätten

können sowohl magmatischer und postmagmatischer als auch sedimentärer Entstehung sein. Sind sie in oberflächennahen Lagerstätten der Verwitterung ausgesetzt, so werden unter dem Einfluß der Atmosphärien die Sulfide zu Sulfaten oxydiert. Die Wanderung der Schwermetallsulfate aus der Oxydationszone in die

Reicherzzone (Zementationszone) läßt in Sulfiderzvorkommen sulfathaltige Wässer erwarten. In der Tat findet man in den Grubenwässern Sulfatgehalte von mehreren 1000 mg SO_4''/kg .

Die Abhängigkeit des Sulfatgehaltes von der Einwirkung sauerstoffhaltiger Grubenwässer bzw. von der Einwirkung des Sauerstoffgehaltes der Grubenluft auf die Sulfiderze im Zusammenhang mit dem Abbaufortschritt verdeutlichen die von HEYL (1954, S. 24—28, Tab. IV) ausgeführten Analysen von Grubenwässern. Er untersuchte die Wässer von den verschiedenen Sohlen der Grube Eupel bei Niederhövels (Sieg) (Tab. 21).

Tabelle 21.

Sulfatgehalte von Grubenwässern verschiedener Teufe der Grube Eupel

Sohle	Art der Probe	mg SO_4''/l	Datum
54 m	Röschenwasser	1401,6	3. — 9. 2.53
94 m	Röschenwasser	1680,0	3. — 9. 2.53
132 m	Röschenwasser	624,0	31.7.53
172 m	Röschenwasser	883,2	3. — 9. 2.53
		129,2	4. — 5.12.53
212 m	Röschenwasser	297,6	3. — 9. 2.53
		868,2	4. — 5.12.53
250 m	Röschenwasser	840,0	3. — 9. 2.53
300 m	Kluftwasser	108,0	30.6.— 1. 7.53
		98,4	30.6.— 1. 7.53
360 m	Röschenwasser	480,0	5. — 6. 3.53
420 m	Kernbohrlochwasser verschied. Stellen	Sp.	17. —19. 3.53
		4,3	17. —19. 3.53
		1640,0*	16. —20. 6.53
		28,8	16. —20. 6.53
480 m	Kernbohrlochwasser	40,8	25. —26. 6.53
		48,0	25. —26. 6.53
480 m	Revier Glückstern Kernbohrlochwasser	4,8	13. —14. 5.53
		0	25. —30. 3.53
		24,0	8. —11. 5.53
		31,2	13. —14. 5.53
540 m	Kernbohrlochwasser	110,4	10. —12. 6.53
		100,8	10. —12. 6.53
600 m	Neu aufgefahrene Sohle, Kernbohrlochwasser .	0	23. —24. 6.53
		0	23. —24. 6.53

* Nähe des Hauptganges.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß im allgemeinen der Sulfatgehalt mit wachsender Teufe abnimmt und z. B. in der neuaufgefahrenen 600 m-Sohle sogar völlig fehlt. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß das Vorhandensein der löslichen Sulfate von dem Fortschreiten der Verwitterung und der damit verbundenen Oxydation abhängt. Diese wird auch durch die reichliche Sauerstoffzufuhr beim Fortgang des Abbaus begünstigt. Die gelegentlich auch in größerer Tiefe festgestellten

höheren Sulfatgehalte sind auf den Zufluß von Wasser aus höheren Regionen des Bergwerkes auf besonders wasserwegsamem Gesteinspartien zu erklären.

Weitere Beispiele gibt die Tab. 22.

Tabelle 22.
Sulfatgehalte von Grubenwässern

Ort der Probenahme		mg SO ₄ ''/kg
Missouri	1 Zinc Region, Joplin district	2715
	1 Alabama Coon Mine	6153,2
	1 Victor Mine	1647,6
Michigan	2 Republic iron mine, 17. Sohle	1045
Comstock Lode	2 Savage mine, 600-Fuß-Sohle	380,3
	2 C. u. C. Schacht, 2250-Fuß-Sohle	474,0
	2 Zentralstollen (Wasser aus der Oxydationszone)	209100
Montana, Butte	1 Mountain View Mine	71053,3
	1 St. Lawrence Mine	2672,0
	2 Greenmountain mine, 2200-Fuß-Sohle	406,5
	2 St. Lawrence, 1200-Fuß-Sohle	2672,0
Tennessee, Ducktown	1 Burra Burra Mine	6664,0
	2 Calloway	
	90 Fuß u. Geländeoberkante (Grundwasserspiegel)	415,8
	127 Fuß u. Geländeoberkante	476,8
2 Colorado, Cripple Creek, El Paso-Stollen	1088,0	
2 Mexico, Cananea, 300-Fuß-Sohle		2039,5
	900-Fuß-Sohle	5064
2 Sachsen, Freiberg, Rothschönberger Stollen		4457
3 Siegerland, Grube Wolf bei Herdorf		124,8
	500-m-Sohle	52890*

* mg SO₄''/l.

1 CLARKE (1924, S. 191, 646—647).

2 LINDGREN (1933, S. 59—63).

3 HEYL (1954, S. 62, Tab. V): Eisensulfatlösung mit Cu, Ni, Al, Zn, Co, Erdalkalien. Lösung entstand durch Auslaugung der Oxydationszone eines Spateisenerzganges mit sulfidischen Begleiterzen. Die Oxydationszone reicht keilförmig bis zur 400-m-Sohle.

2. Gesteine, die keinen oder nur einen verhältnismäßig geringen Anteil an löslichen Sulfaten oder an oxydierbaren Schwefelverbindungen enthalten

a) Grundwasserleiter mit Kluftwasser

Magmatische Gesteine und kristalline Schiefer

erlauben im allgemeinen nur eine Grundwasserbewegung auf den Klüften. Der Schwefelgehalt (in magmatischen Gesteinen im Durchschnitt 520 g S/t) liegt in erster

Linie in Form von Sulfiden vor. Außerdem sind in geringerer Menge Sulfate in Silikaten und Phosphaten eingebaut. Die Sulfide werden bei der Verwitterung durch den Luftsauerstoff oder den Sauerstoffgehalt des Grundwassers zu Sulfaten oxydiert. Die in Silikaten und Phosphaten gebundenen Sulfate werden beim Zerfall dieser Minerale frei. Die Verwitterung greift an den Kluftwänden an. Das Fortschreiten der hydrolytischen Zersetzung der Silikate in der Verwitterung ist von der Größe der Kontaktfläche (= Kluftwände), der Temperatur und dem CO_2 -Gehalt des Grundwassers abhängig und erfolgt im Vergleich zur Auflösung der Sulfate sehr langsam, so daß durch diesen Vorgang nur ein geringer Sulfatgehalt des Grundwassers entsteht.

Bei porösen wasserdurchlässigen vulkanischen Gesteinen (Schlacken und Laven) ist natürlich die Reaktionsfläche für das Grundwasser größer, so daß gegebenenfalls auch etwas höhere Sulfatgehalte auftreten können. Andererseits bieten die infolge ihrer Abkühlungsklüfte oft sehr wasserwegsamem Eruptivgesteine fremden (allochthonen), nicht durch die petrographische Beschaffenheit des Grundwasserleiters bedingten Wässern (Abwässer, Mineralwässer) Zutritt zum Grundwasser.

Tabelle 23

Sulfatgehalte von Wässern aus magmatischen Gesteinen und kristallinen Schiefen

Art des Grundwasserleiters und Ort der Probenahme		mg SO_4''/kg
Granit	1 Thüringen	4,1 u. 4,7
	1 Schlesien	12
	2 Thüringer Wald	1,8—2,5
	3 Odenwald	
	Bensheim	2,0*
Reichenbach	9,6*	
4 Mittelwert aus 38 Analysen	4,2*	
		(1,6—11,8)*
5 Kristallin (Bayerischer Wald)		
	Kerberscher Granitbruch bei Tittling	1,2*
	Geiermühle bei Waldkirchen	6,4*
	Gotteszell, Ldkrs. Viechtach	0
	Chamerau, Ldkrs. Kötzing	Spur
1 Melaphyr		20,5
1 Basalt		4,1
6 Basalt, Washington, Yakima County		4,4
1 Tonsteinporphyr		4,1
6 Rhyolith, New Mexico, Rio San Antonio, Sandoval County		15
6 Rhyolith und Basalt, Basque Spring, Oregon, Harney County		14
6 Ultrabasisches Intrusiv (Olivin-Tuff-Brekzie)		
Arizona, Buell Park, Navajo Indian Res.		22
6 Glimmerschiefer		
Valdese Gen. Hospital, Rutherford College, Burke County, N. C.		6,9
6 Serpentin, Hauptquelle an Cooks Springs, Colusa, Californien		6,0
6 Gneis, Willimatic, Windham County, Connecticut		30,0

* mg SO_4''/l .

- 1 REICHARDT (1880, S. 33).
- 2 REICHARDT (1880, S. 17).
- 3 LUEDECKE (1901, S. 118).
- 4 LUEDECKE (1901, S. 118, 180—181): Mittelwert aus:
 - 2 Analysen aus dem Odenwald,
 - 12 Analysen von SCHWAGER (Untersuchungen der Quell- und Flußwässer des Fichtelgebirges. — Geogn. Jh., München 1892),
 - 11 Analysen von HANNAMAN (Die chemische Beschaffenheit der fließenden Gewässer Böhmens, Prag 1894 und 1898),
 - 1 Analyse der Naabquelle von SPÄTH (Beiträge zur Kenntnis der hydrographischen Verhältnisse von Oberfranken, Diss., München 1889),
 - 1 Analyse des Rabensteinbrunnens von METZGER (Beiträge zur Kenntnis der hydrographischen Verhältnisse des bayerischen Waldes, Diss., Erlangen 1892),
 - 9 Analysen von BARRAL von Wasser der Haute-Vienne,
 - 2 Analysen von LECHARTIER aus der Bretagne.
- 5 GERB (ANDRES & CLAUS 1956, S. 104—110).
- 6 HEM (1959, S. 55, 83, 114, 206, 217).

LEGRAND (1958, S. 178, 183—184) unterscheidet in North-Carolina 2 Typen von Wässern nach dem Herkunftsgestein

1. die Granitgruppe (Granit, Granitgneis, Glimmerschiefer, metamorphe Schiefer, Rhyolit und Rhyolittuff),
2. die Dioritgruppe (Diorit, Gabbro, Hornblendegneis, Andesit und Andesittuff).

Während die Granitgruppe ein weiches, schwach saures salzarmes Wasser liefert, treten in der Dioritgruppe harte, leicht alkalische Wässer mit relativ hohem Salzgehalt auf. Er stellte fest, daß die dortigen Quellwässer nur ein Drittel des Salzgehaltes der Brunnenwässer aufweisen, was er auf schnellere Grundwasserzirkulation und damit geringere Kontaktzeit zurückführt.

Die folgende Tab. 24 gibt einen Überblick über den Streuungsbereich der Sulfatgehalte dieser Wässer, sowie den Medianwert und den Mittelwert.

Tabelle 24. Sulfatgehalte von Brunnenwässern in North-Carolina (USA)

		Medianwert	Mittelwert
Granitgruppe (29 Analysen)	1—23 mg SO ₄ ''/kg	2	4
Dioritgruppe (23 Analysen)	1—391 mg SO ₄ ''/kg	17	44
Granit-Dioritgruppe (10 Analysen)	1,2—34 mg SO ₄ ''/kg	3	9

Die Wässer, die in Gesteinen zirkulieren, die stark von vulkanischen Gasen, den letzten Erscheinungen der magmatischen Abfolge, umgewandelt wurden, zeigen oft erhöhte Sulfatgehalte. Wie bereits oben (S. 11/12) ausgeführt wurde, können die in den vulkanischen Gasen enthaltenen Schwefeldämpfe und der Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Luft zu schwefliger Säure und schließlich zu Schwefelsäure oxydiert werden und die vorhandenen Gesteine angreifen; es entstehen Sulfate (Gips, Eisensulfat, Alaune), die vom Grundwasser gelöst werden können.

HÖLTING (1959, S. 462—467) stellte in El Salvador mehrere Typen vulkanisch beeinflusster Wässer fest:

1. Ziemlich heiße Wässer mit SO₄''-Gehalten zwischen 184 und 1751 mg SO₄''/kg (Mittelwert aus 9 Analysen 4,96 mg SO₄''/kg). Die zum Teil niedrigen p_H-Werte lassen auf teilweise Anwesenheit freier Schwefelsäure schließen. Nicht erwärmte, jedoch aus ihrem Chemismus als vulkanisch beeinflusst erkennbare Wässer zeigten SO₄''-Gehalte von 1440 und 1140 mg/kg.

2. Ziemlich heiße Wässer mit wesentlich erhöhten CO_2 -Anteilen. Die Sulfatgehalte liegen zwischen 887 und 2718 mg SO_4''/kg (Durchschnitt von 5 Analysen 1776 mg SO_4''/kg). Der Durchschnittswert aus 165 Analysen von nicht vulkanisch beeinflusstem Grundwasser aus El Salvador lag bei 31 mg SO_4''/kg .

Sandsteine

In Sandsteinen sind nach CLARKE (1924, S. 30) im Mittel 300 mg S/kg enthalten, die meist als Sulfat vorliegen dürften. Die Sulfate sind wahrscheinlich in feiner Ver-

Tabelle 25. Sulfatgehalte von Sandsteinwässern

Art des Grundwasserleiters und Ort der Probenahme	mg SO_4''/l
1 Buntsandstein, Neustadt-Hardt, Quelle, Wasserleitung	8,2
1 Buntsandstein, Odenwald, Mittel von 15 Analysen	5,4
	(4,96—9,84)
1 Vogesensandstein, Mittel von 11 Analysen von Quellwässern	2,4
2 Buntsandstein	10,6
2 bei Meiningen	4,1
2 bei Gotha	33,0
2 bei Rudolstadt	0
3 Quarzit, Wiesbaden, Münzbergstollen	2,2
4 Buntsandstein, Wachenheim/Hardt	2
5 Mittlerer Buntsandstein, Hannoversch-Münden, Bohrung Kattenbühl .	35
5 Wealdensandstein, Reinsen, Wasserstollen	32,5
6 Buntsandstein des Saargebietes	
Großrosseln, Bohrung 2	16,3
Lauterbachtal-Wasserwerk (3 Analysen)	Sp.—4,7
(Buntsandstein + Ottweiler Schichten) Sprengen, Bohrung	57,2
Spiesermühle, Bohrung 2	7,8
Bohrung 3	38,2
Eiskellertal bei Jägersburg, obere Bohrung	Sp.
Würzbachtal, Bohrung zwischen Niederwürz und Lautzkirchen . .	4,2
Dudweiler, Wasserwerk, Bohrung	37
7 Unterrotliegende Arkose, Sandstein, Konglomerat, Altenstadt (Tiefbohrung).	9,6
7 Sandstein (Kreuznacher Schichten), Planig bei Kreuznach (Wasserwerk)	67,2
8 Dakota-Sandstein, Brunnen (City well) in Bushton, Rice County, Kansas	6,7*
8 Fort Union Sandstein u. Tonschiefer, Brunnen, Rosekud County, Montana	7,2*
8 Dakota-Sandstein (Salzrückstände), St. Paul and Sault Ste. Marie R. R. Enderlin, Ransom County, Nord-Dakota	1260*

* mg SO_4''/kg .

1 LUEDECKE (1901, S. 121—122, 180—181).

2 REICHARDT (1880, S. 34).

3 LUEDECKE (1899, S. 238). Nach HALBERTSMA & SPIESSER (1908, S. 14, 30) stammen rd. 70% des Wassers aus Quarzit, der Rest aus den Phylliten.

4 MATTHES (1958, S. 374).

5 DIETZ & PREUL (1955, S. 48).

6 SEMMLER (1940, S. 251—268).

7 SCHWILLE (1953, S. 322—323).

8 HEM (1959, S. 55, 64, 77, 88, 209, 211).

teilung im tonig-silikatischen Bindemittel vorhanden, wie dies BECKSMANN (1955b, S. 274) für den nordbadischen Buntsandstein annimmt.

CLARKE (1924, S. 547) gibt 8 Analysen von Sandsteinen und Grauwacken an. 6 Analysen hatten kein Sulfat, eine 0,07% SO_3 und die zweite 0,09% SO_3 .

Das Grundwasser bewegt sich in den Sandsteinen auf den Klüften und Schichtfugen, von denen aus die Auslaugung der im Gestein enthaltenen löslichen Sulfate erfolgt. Man kann beobachten, daß Sandsteine eine ziemlich intensive Auslaugung erfahren haben (z. B. wurden die Sandsteinbänke des Buntsandsteins in der Randzone des Rheintalgrabens meist ausgebleicht, während die Tonlagen infolge ihrer relativen Undurchlässigkeit ihre rote Farbe beibehalten haben).

Hieraus ist auf eine wenn auch verhältnismäßig geringe Permeabilität der Sandsteine zu schließen, die es dem Grundwasser erlaubt, die vorhandenen Sulfate aufzulösen.

Quarzsandsteine, die primär arm an Sulfaten sind, werden rasch ausgelaugt, so daß ein sehr geringer SO_4'' -Gehalt im Grundwasser zu beobachten ist. Sandsteine, die als Bindemittel Kalk, Ton oder Eisenoxyd haben, können primär sulfatreicher sein. Gelegentlich treten auch Sulfate, z. B. Gips bzw. Anhydrit und seltener Baryt, als Bindemittel auf.

Der lösliche Gips wird in den gipshaltigen Sandsteinen ausgelaugt, so daß die Wässer in diesen Gesteinen höhere Sulfatgehalte als normale Sandsteinwässer aufweisen. Gips- und anhydrithaltige Sandsteine finden sich besonders im Zusammenhang mit Salzablagerungen.

Als Beispiel seien anhydrithaltige Sandsteine des Buntsandsteins und des Keupers genannt.

Die Tiefbohrung Mellrichstadt fand (v. AMMON 1900, S. 159—162, 164) Anhydrit und Gips, die mehrfach als Bindemittel der Sandsteine des Hauptbuntsandsteins zwischen den Sandkörnern festzustellen waren. Besonders der untere Hauptbuntsandstein erwies sich als stark salinar. Anhydrit fand sich nach SÖFNER (1938, S. 427, 435, 439—442) wenigstens stellenweise als Bindemittel im Unteren und Mittleren Buntsandstein Thüringens.

VAN WERVEKE (1916/17a, S. 304—305) beobachtete Gips als Bindemittel im Oberen Buntsandstein von Elsaß-Lothringen (Bohrung bei Longwy) sowie im Schilfsandstein im Bahneinschnitt bei Chateau-Salins und in einer Bohrung bei Pechelbronn.

Das Wasser aus Sandsteinen zeigt im allgemeinen Sulfatgehalte zwischen 0 und 10 mg SO_4'' /l. Werte, die wesentlich höher liegen, deuten auf das Vorhandensein von Gips oder auf Beeinflussung durch sulfathaltigere Wässer hin.

Kalk- und Dolomitgesteine

Die Kalksteine enthalten im Durchschnitt 1100 g S/t (CLARKE 1924, S. 34). Meist handelt es sich um Sulfate, die bei der Ausfällung der Karbonate als Anhydrit mit eingeschlossen wurden.

In dichten Kalk- und Dolomitgesteinen bewegt sich das Wasser auf Klüften und Lösungshohlräumen. Die Auflösung greift nur auf diesen Flächen an. Die im Gestein eingeschlossenen Sulfate sind infolge der fehlenden Poren dem lösenden Wasser unzugänglich. Eine Veränderung durch Auslaugung kann nur wenig tief in das Gestein eindringen. Die Auflösung der Sulfate kann also nur in dem Maße erfolgen,

wie die völlige Auflösung der Karbonate voranschreitet; diese ist ihrerseits vom CO_2 -Gehalt des Wassers abhängig. Bei der geringen Karbonatlöslichkeit und der verhältnismäßig geringen Kontaktfläche geht die Auflösung langsamer vor sich als die leichtere Löslichkeit der Sulfate erwarten läßt, so daß der Sulfatgehalt des Grundwassers geringe Werte zeigt.

So gibt GERB (1953, S. 158—159) für normale Kalkalpen- und Weißjurawässer nur Sulfate in Spuren an. „Reduzierte“ Wässer hingegen aus den gleichen Grundwasserleitern enthalten höhere Sulfatgehalte bis 48 mg/l. Auch REICHARDT (1880, S. 34) gibt Werte im selben Streuungsbereich an.

Tabelle 26

Sulfatgehalte von Wässern aus Kalk- und Dolomitgesteinen

Art des Grundwasserleiters und Ort der Probenahme	mg SO_4 ''/l
1 Oberer Muschelkalk, Rasespring-Quelle	150
1 Korallenoolith, Hildesheim, Ortsschlumpquelle	116,9
1 Turonpläner, Alt-Wallmoden, Quelle	83,0
2 Kalkschotterwasser, Holzkirchen, Brunnen	0
2 Kalkschotterwasser, Huglfing, Ldkrs. Weilheim, Quellwasser	Sp.
2 Kalkalpenwasser, Garmisch-Partenkirchen, Krepbachquelle	Sp.
3 Schreibkreide und Kalk	
Jütland	
Bonderup, Wasserwerk	19
Thisted, Wasserwerk	12
Fellerad, „Damgaard“ Molkerei	13
Erslev, Molkerei	49
Skørping, Sanatorium	15
Seeland	
Thorasvej, Vaskeriet „Thor“	54
Karlslunde, Molkerei	16
Dragør, Wasserwerk	80
Strøby	21
Herlufsholm	5
Taxinge, Sanatorium	26
Praestø, Wasserwerk	45
Koge, Dänische Galosche og Gummifabrik	14
Orup, Molkerei	10
Kongsted	12
4 Kalkstein, Quelle (Big Spring), Huntsville, Alabama	4*
4 Kalkstein (der Supai Formation)	
Quelle am Havasu Creek nahe Grand Canyon, Arizona	60*
4 Knox Dolomit, Quelle, Jefferson City, Tennessee	4,9*
4 Kalk und dolomit. Kalk (etwas Sandstein, Gips u. Anhydrit)	
Brunnen (Oasis flowing well), Chaves County, New Mexico	303*

* mg SO_4 ''/kg.

1 DIETZ & PREUL (1955, S. 48).

2 GERB (1958, S. 20, 24, 31).

3 ØDUM & CHRISTENSEN (1936, S. 48, 52, 54, 58, 171, 174).

4 HEM (1959, S. 77, 83, 214).

Mergelgesteine

Wässer aus Mergelgesteinen zeigen oft einen höheren Sulfatgehalt. Infolge ihrer Ablagerung auf dem Meeresgrund und ihrer Sorptionsfähigkeit enthalten die Mergelgesteine viele Salze, u. a. auch Sulfate sowie Eisensulfide. In frischem Zustand sind sie verhältnismäßig undurchlässig, so daß eine vollständige Auslaugung verhindert wird. Die Verwitterung, die mehrere Zehner von Metern tief hinabgreifen kann, macht die Mergelgesteine porös, da die Kalziumminerale aufgelöst werden, organische Reste sich zersetzen und die Eisensulfide oxydieren, was zum Auftreten von Schwefelsäure führt. Außerdem entstehen Risse und Fugen. Das Fehlen eines zusammenhängenden Kluftsystems verhindert eine schnelle Wasserbewegung (BURDON & MAZLOUM 1958, S. 17), so daß eine lange Kontaktzeit gewährleistet ist. Die hohe Porosität der Gesteine begünstigt durch eine große Kontaktfläche die Auflösung. Lange Kontaktzeiten und große Kontaktflächen ermöglichen hohe Salzkonzentrationen in den Wässern in Mergelgesteinen.

LUEDECKE (1899, S. 246) nennt einige Wässer aus dem Rupelton und Cyrenenmergel des Mainzer Beckens, bei denen Sulfatgehalte zwischen 63,6 und 284 mg SO_4''/l beobachtet wurden.

Wässer aus dem Rupelton bei Horrweiler und Dromersheim zeigten Sulfatgehalte von 402—585 mg SO_4''/l .

KEILHACK (1916, S. 94) weist auf das Vorkommen von Gipskristallen in miozänen Tonen und im mitteloligozänen Septarienton (Rupelton) hin.

Der freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn Dr. ALBERT SCHWARZ, Hessisches Landesamt für Bodenforschung, verdanke ich 6 Wasseranalysen von Brunnenwässern am Südost-Rande von Wiesbaden zwischen Stadion und Statistischem Bundesamt. Die Brunnen sind in den dort anstehenden gipsreichen aquitanen Mergeln abgeteuft. Am 27. 6. 1960 wurden Sulfatgehalte zwischen 262,5 und 412 mg SO_4''/l (Mittelwert 331 mg SO_4''/l) in den Brunnenwässern gefunden.

Das Wasser aus dem Flammenmergel bei Everode enthielt 41 mg SO_4''/l (DIETZ & PREUL 1958, S. 48).

Wie die Beispiele zeigen, können beachtliche Sulfatgehalte auftreten. Nach HÖLL (1958, S. 69) enthalten Wässer aus den Münder Mergeln u. ä. Schichten sogar bis 1000 mg SO_4''/l .

Tongesteine

enthalten im Mittel 2600 mg S/kg (CLARKE 1924, S. 34). Es handelt sich dabei entweder um absorbierte Sulfate oder aber um Sulfide, meist Pyrit oder Markasit, die bei reduzierenden Verhältnissen ausgefällt wurden. CLARKE (1924, S. 552—554, 631) gibt einige Werte für den Schwefelgehalt von Tongesteinen an:

Tabelle 27. Sulfat- bzw. Sulfidgehalt von Tongesteinen

Paläoz. Schiefertone, Durchschnitt von 51 Analysen	0,58% SO_3
Meso- und känozoische Schiefertone, 27 Analysen	0,78% SO_3
Mittelkambrischer Schiefertone von Coosa Valley, Alabama	0,02% SO_3
Schwarzer, devonischer Schiefertone, Morenci District, Arizona	{ 0,25% FeS_2 0,03% CuFeS_2
Dachschiefer, 6 Analysen	0,01—1,72% FeS_2
Bituminöse Schiefer, Dry Cap. Georgia	7,29% S
Tonschiefer, Durchschnitt von 22 Analysen	0,03% SO_3 0,11% FeS_2

Das Grundwasser bewegt sich in Tongesteinen auf Klüften, Schicht- und Schieferungsflächen. Die Sulfate, die entweder primär vorhanden waren oder durch Oxydation von Sulfiden entstanden sind, können bei der Verwitterung des Materials oder bei den Tonschiefern und Schiefertönen von Klüften und Schieferungsflächen aus gelöst werden, so daß je nach dem Schwefelgehalt des Gesteins verschieden hohe Sulfatgehalte im Grundwasser beobachtet werden können.

Wasser aus Tonschiefern mit Gehalten zwischen 2 und 29 mg SO_4''/l führt REICHARDT (1880, S. 34) an.

Nach LINDGREN (1933, S. 51) kann die Oxydation pyrithaltiger Tone zu manchmal beträchtlichen Gehalten an Eisen- und Aluminiumsulfaten im Grundwasser führen, wenn verhältnismäßig große Mengen von Schwefelsäure auftreten, die die Alumosilikate angreifen können.

VAN WERVEKE (1916/17b, S. 322, 324—325) gibt 7 Analysen von alkali- und magnesiumsulfathaltigen Wässern aus den Beta-Tönen des lothringischen Lias mit Gehalten zwischen 46,9 und 3660 mg SO_4''/l . Ein Brunnenwasser aus den Beta-Tönen des Unterelsaß (Uttweiler) enthielt 372 mg SO_4''/l .

Analysen von Wässern aus Schiefen in North-Carolina wiesen Sulfatgehalte zwischen 1 und 10 mg SO_4''/kg auf (LEGRAND 1958, S. 182).

HEM (1959, S. 64, 88, 211) nennt Brunnenwässer aus Tonschiefern mit 71 mg SO_4''/kg (Blount County, Tennessee) und 303 mg SO_4''/kg (San Miguel County, New Mexico).

POSEWITZ (1937) traf in 10 Bohrungen im Gebiet des Flugplatzes Budaörs bei Budapest im mitteloligozänen „Kleinzeller Ton“ Wasser mit Gehalten zwischen 763 und 1440 mg SO_4''/l an. Die Sulfate entstehen dort wahrscheinlich durch Oxydation der Eisensulfide im Ton.

Kaustobiolithe

Die Kohlen, die überwiegend Kluftwasser enthalten, werden wegen ihrer engen chemischen Verwandtschaft zusammen mit den übrigen Kaustobiolithen im folgenden Unterabschnitt behandelt (siehe S. 65).

b) Grundwasserleiter mit Porenwasser

In Kiesen und Sanden

erfolgt die Grundwasserbewegung innerhalb der Porenhohlräume.

Die große Kontaktfläche zwischen Gestein und Grundwasser erlaubt eine intensive Auflösung der vorhandenen löslichen Sulfate. Der Sulfatgehalt des Grundwassers in den Kiesen und Sanden hängt von dem jeweiligen Gehalt des Gesteins an löslichen Sulfaten ab. Reine Quarzsande z. B. sind primär sulfatarm und unterliegen außerdem rasch einer vollständigen Auslaugung, so daß nur ein sehr niedriger Sulfatgehalt in den Wässern zu beobachten ist, die diesen Gesteinen entstammen.

Infolge der guten Durchlässigkeit des Gesteins ist das Wasser oft der Vermischung mit Wässern aus anderen Grundwasserleitern oder mit verunreinigten Wässern ausgesetzt, so daß sich ziemlich verschiedene Sulfatgehalte im Wasser beobachten lassen.

Zum Beispiel beobachtete POSEWITZ (1937, S. 133) beim Bau des Flugplatzes Budaörs bei Budapest Wässer in quartären sandigen Tonen und Kiesen mit SO_4'' -Gehalten von 472—1206 mg/l. Die hohen Sulfatgehalte stammen aus dem unterlagernden mitteloligozänen „Kleinzeller Ton“, in dem ein sulfatreiches Grundwasser auftritt.

SCHWILLE (1953, S. 319, 320) nennt als typisches Beispiel aus dem Rupelton- und Schleichsandgebiet des Mainzer Beckens ein Wasser, das in einem Brunnen in unmittelbarer Nähe der Tiefbohrung Zotzenheim aus Kiesablagerungen des Wiesbaches gefördert

wird. Der Sulfatgehalt (614 mg SO_4''/l) stammt wohl aus dem liegenden Rupelton. Die Schotter werden von umgelagertem Pleistozän überlagert.

SCHNEIDER & TRUELSEN (1952, S. 60) beschreiben ein Beispiel aus einer Ortschaft nördlich von Lübbecke/Westf. am Wiehengebirge, wo wasserführende Sande die gips-haltigen Münder Mergel überlagern. Das Grundwasser enthält bis zu 1200 mg SO_4''/l . Dieser Sulfatgehalt ist durch die liegenden Münder Mergel bedingt. Ein Brunnen, der auf einer 1,5 m über die Umgebung emporragenden Sandkuppe angelegt ist, fördert Wasser mit 167 mg SO_4''/l . Hier liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie sie von den Dünen-inseln an der Nordseeküste bekannt sind: Das spezifisch leichtere Süßwasser bildet eine Süßwasserlinse über dem spezifisch schwereren sulfatreichen Wasser.

Einige Beispiele für Sulfatgehalte von Wässern aus Sanden und Kiesen tertiären und quartären Alters sind in der folgenden Tab. 28 zusammengestellt.

Tabelle 28.

Sulfatgehalte von Wässern aus tertiären und quartären Kiesen und Sanden

Art des Grundwasserleiters und Ort der Probenahme	mg SO_4''/l
Miozäne Sande:	
1 Flensburg (Obere Braunkohlensande)	Sp.
1 Kiel-Wyk	Sp.
1 Oldenburg/Holstein	4—13
2 Lüneburg (Untere Braunkohlensande)	Sp.
2 Bad Schwartau (Pleistozän/Untere Braunkohlensande)	0,65
3 Achsheim [Obermiozäne Glimmersande (Obere Süßwassermolasse)]	Sp.
4 Westjütland (Sande mit Braunkohlen), 8 Entnahmestellen	23,2 (4—53)
Pliozäne Sande:	
2 Oldesloe (Pliozäne Kaolinsande).	Sp.
Pleistozäne und pliozäne Sande und Kiese:	
1 Heide, Wasserwerk Süderholm (Kiesiger oberpliozäner Kaolinsand und pleistozäne Sande)	10
5 Emden (Schlachthof)	Sp.
5 Tergast (Wasserwerk)	Sp.
5 Bunde (Molkerei)	84
5 Weener (Bohrung)	80
Altpleistozäne Sande und Kiese:	
6 Emsland, 7 Entnahmestellen	9 (Sp. —21)
Pleistozäne Sande und Kiese:	
1 Heide, Wasserturm (Bohrung im Stadtgebiet)	108
1 Rendsburg (WW. Armensee)	40,8
1 Glücksburg (Wasserwerk)	19,2
1 Eckernförde (Wasserwerk)	32,4 u. 43,2
1 Kiel (Wasserwerk)	34,4—42,0
1 Bredstedt (Wasserwerk)	25,2
1 Husum (Wasserwerk)	36
2 Neustadt/Holstein	25
Quartäre Ablagerungen in Dänemark (Sande und Kiese; bei Moränenmaterial vermischt mit Tonen)	
4 Jütland, 35 Entnahmestellen	30,8 (Sp. —130)
4 Fünen, 13 Entnahmestellen.	43 (8—107)

Fortsetzung Tab. 28

Art des Grundwasserleiters und Ort der Probenahme	mg SO ₄ ''/l
4 Seeland, 22 Entnahmestellen	41,2 (0—139)
4 Lolland-Falster, 3 Entnahmestellen	39,3 (26—58)
5 Papenburg (Wasserwerk)	51
5 Bohrung Haren	106
5 Molkerei Esens	17
5 Bohrung Meppen	13
5 Molkerei Dornum	18
6 Emsland, 12 Entnahmestellen	Sp.
30 Entnahmestellen	41 (7—91)
9 Entnahmestellen	151 (101—284)
7 Wasserwerke Stadt Bielefeld (Pleistozäne Senne-Sande):	
Windelsbleiche	70
Bielefeld I	23,3
Bielefeld II	31,2
Bielefeld III	25,7
Bielefeld IV	23,3
Bielefeld V	13,8
7 Gütersloh-Spexard (Wasserwerk)	122
7 Wiedenbrück (Wasserwerk)	72,8
7 Rietburg (Wasserwerk)	62
7 Paderborn (Wasserwerk)	38
8 Bramsche (Wasserwerk, Mischwasser)	139
8 Siedlung Halverde (Hopstener Niederung), Siedlerstelle Nr. 4	Sp.
8 Siedlung Hange bei Schale (Hopstener Niederung), Siedlerstelle Nr. 6	n. n.
8 Holthausen (Wasserwerk, Erdölraffinerie Emsland)	
Oberes Grundwasserstockwerk (0—15 m Teufe)	47
Unteres Grundwasserstockwerk (22—40 m Teufe)	65
9 Pleistozäne Terrassen, Bergstraße, 9 Analysen	12 (0—25,2)
9 Pleistozän nördl. des Odenwaldes	13,2 (Sp. —24)
9 Pleistozän nördl. des Odenwaldes	15,6 (6,0—34,8)
9 Pleistozän und Holozän der Rheinebene, 12 Entnahmestellen	27,6 (6,0—70,8)

1 JOHANNSEN (1954a, S. 43—53).

2 KOCH, NIEDERMAYER & WEVERINCK (1954, S. 95—96).

3 ANDRES & PFEIFFER (1955, S. 120—121): Wässer aus den obermiozänen Glimmersanden enthalten Sulfat-Ionen nur in geringen Mengen.

4 ØDUM & CHRISTENSEN (1936, S. 44, 46, 48, 50, 52, 54, 58, 168—176).

5 RICHTER (1954a, S. 20—21).

6 RICHTER (1960, S. 340—347).

7 DIETZ & PREUL (1955, S. 83, 85).

8 WIEGEL (1957, S. 136—139).

9 LUEDECKE (1901, S. 129—133, 180—181).

GERB (1958, S. 41—42) stellt als typisch für die Wässer aus dem feinsandig-mergeligen Schlier das Fehlen bzw. geringe Vorkommen von SO_4'' heraus. Von 13 Analysenbeispielen war in 7 Fällen kein SO_4'' nachweisbar, die restlichen Analysen enthielten SO_4'' in Gehalten zwischen Spuren und 5,6 mg SO_4'' /l.

Die Sulfatgehalte in den angeführten Wässern aus Sanden und Kiesen liegen im allgemeinen zwischen 0 und 25 mg/l. Die oft auftretenden höheren Werte sind auf örtliche Einflüsse (Zutritt von sulfatreichen Wässern, Abwässern usw.) zurückzuführen.

Die Kaustobiolithe,

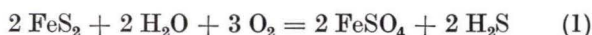
z. B. Torf, Kohle, Erdöl, Ölschiefer u. a. sind meist schwefelhaltig:

Torf	0,3—0,5 % S	} (MUHLERT 1930, S. 1)
Braunkohle	0,5—6 % S	
Steinkohle	0,5—3 % S	
Asphalt	0,6—9,76 % S	(Amerika) (CLARKE 1924, S. 739).

Die Schwefelgehalte können je nach dem Herkunftsgebiet, ja sogar innerhalb der einzelnen Kohlenflöze, sehr verschieden sein. Der Schwefel liegt teilweise in Form organischer Schwefelverbindungen, teilweise anorganisch als Sulfid (meist FeS_2) oder Sulfat (z. B. K_2SO_4 oder Na_2SO_4) vor. Die Steinkohle enthält überwiegend anorganische Schwefelverbindungen, während bei Braunkohlen der organisch gebundene Schwefel vorherrscht. Der anorganische Anteil ist meist als Markasit in knolliger Form in den Braunkohlen vorhanden. Ca-, Mg- und Na-Sulfat treten stets in der Braunkohle auf, zuweilen in beträchtlichen Mengen.

Das Grundwasser bewegt sich in Steinkohlenflözen in erster Linie auf Klüften, in den Braunkohlen und im Torf in den Poren.

GERB (1953, S. 88) legt dar, daß bei dem Eindringen sauerstoffhaltigen Wassers in reduzierende schwefelhaltige Zonen, wie sie Torf und Braunkohlen darstellen, eine Mobilisation des Eisens erfolgt, die mit dem Auftreten von Eisensulfat, Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure verbunden ist, etwa nach den schematischen Formeln:



Je nach dem Sauerstoffangebot entsteht Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, die sich beim Vorhandensein von Karbonaten zu Sulfaten umsetzen wird. Diese Vorgänge rufen also eine Erhöhung des Sulfatgehaltes hervor. Für diesen Wassertyp, der von GERB nach dem geringen Sauerstoffgehalt als „reduziertes Wasser“ bezeichnet wird, ist also neben anderen Merkmalen ein erhöhter Sulfatgehalt kennzeichnend.

BÖMER (1905, S. 130—132) berichtet über Betonzersetzungen an einer Rohrleitung in pyrrithaltigem Moorboden, die durch Schwefelsäure hervorgerufen wurden:

Der Hauptsammelkanal von Osnabrück wurde in den Jahren 1902—1903 erbaut. Bereits im Frühjahr 1904 zeigte der Beton Zersetzungserscheinungen in den Bereichen, wo der Kanal in Moorschichten lag. Als Ursache kamen Schwefelsäure und Sulfate in Frage, die durch Oxydation von Eisensulfiden im Moor entstanden sind.

Das Grundwasser zeigte zum Teil saure Reaktion und SO_4'' -Gehalte bis zu 1254 mg SO_4'' /l. Die Herkunft aus oxydierten Eisensulfiden wurde durch einige Bodenuntersuchungen bewiesen. Böden mit saurer Reaktion enthielten bis 7,22% SO_3 (bezogen auf

die Trockensubstanz) (eine sehr saure Bodenprobe sogar 21,13% SO_3). Die Gehalte an FeS_2 erreichten 17,13% der Trockensubstanz.

Ähnliche Fälle sind zahlreich und oft beschrieben. Es wurden sulfatresistente Spezialzemente entwickelt.

Der Sulfatgehalt der Wässer aus Braunkohlengruben ist vom Pyritgehalt der Braunkohlen abhängig.

Tabelle 29.

Sulfatgehalte der Wässer sächsischer und brandenburgischer Braunkohlengruben nach MEINCK, STOFF, KOHLSCHÜTTER (1956, S. 112)

Name der Braunkohlengrube	mg SO_4''/l
Elisabeth (Mücheln, Bez. Halle) reines Grubenwasser	271
unreines Grubenwasser	300
Clara III (Zeisholz, Krs. Hoyerswerda, Land Sachsen)	890
Brigitta (bei Spremberg, Bez. Frankfurt a. O.)	
Einleitungsstelle Trattendorf bis mehr als	270
Einleitungsstelle Neudorf bis	170
Einleitungsstelle Burghammer	45

Durch die Oxydation von Sulfiden, meist Eisensulfiden (Pyrit, Markasit), in den Teilen der Kohlenflöze, die durch den Abbau für den atmosphärischen Sauerstoff zugänglich geworden sind, entstehen Schwefelsäure und Eisensulfate, wobei die reduzierende Wirkung der organischen Substanzen anscheinend in den Hintergrund tritt. So weist DELKESKAMP (1908, S. 378) darauf hin, daß die den Kohlenablagerungen des Ruhrgebietes entspringenden sulfatfreien Mineralwässer ihre Sulfatfreiheit mehr dem Bariumgehalt verdanken als der Reduktionswirkung. Derselbe Autor (1908, S. 380—381) führt eine Reihe derartiger Wässer mit Bariumgehalt und fehlendem bzw. geringem Sulfatgehalt an:

Wanne-Eickel (Wilhelmsquelle, Steinkohlenwerk Pluto) [enthält nach FRICKE (1952, S. 149) 3,738 mg SO_4''/l bei einem Gesamtgehalt an gelösten Stoffen von 79517 mg/l!]

Alstaden (Hauptquelle Steinkohlenbergwerk Alstaden)

Zeche Johann bei Steele (Grubenwasser)

Zeche Fürst Hardenberg bei Lindenhorst

Zeche General Blumenthal bei Recklinghausen

Zeche Graf Moltke bei Gladbeck (3 Solquellen)

Zeche König Wilhelm bei Borbeck (Schacht Christian Levin)

Zeche Oberhausen (Schacht Osterfeld)

Zeche Concordia (Quelle Hugo)

DELECOURT (1940, S. 261) nennt als Charakteristikum der Wässer aus belgischen Steinkohlengruben, daß sie im allgemeinen nicht sehr sulfathaltig seien. Jedoch weist auch er auf das Vorkommen sehr sulfatreicher Wässer hin, die auf die Oxydation von Sulfiden zurückzuführen sind.

Das Zusammentreffen von sulfatreichen Wässern mit den bariumhaltigen Solen im Ruhrgebiet führt zu dem reichlichen Ausfällen von Bariumsulfat, so daß Grubenwasserleitungen und Klüfte verstopft werden können (DELKESKAMP 1908, S. 380; PATTEISKY 1952, S. 532).

Die bariumfreien Grubenwässer enthalten zum Teil recht beachtliche Sulfatgehalte.

Tabelle 30. Sulfatgehalte von Steinkohlengrubenwässern

Entnahmeort	mg SO ₄ ''/l
1 Zeche Gneisenau 2. Sohle	278,0
1 Zeche Engelsburg 554-m-Sohle	2390
7. Sohle	539
883-m-Sohle (bariumhaltig)	—
1 Zeche Constantin 1/2/2a	619
2. Sohle	0
1 Zeche Victor 3/4 4. Sohle	10,8
5. Sohle (bariumhaltig)	—
1 Zeche Math. Stinnes 1/2/5 7. Sohle	12
842-m-Sohle	20,4
1 Zeche Recklinghausen 1 565-m-Sohle	678
2 4. Sohle	46,8
1 Zeche Ewald 1/2 700-m-Sohle	259
695-m-Sohle	6
2 Zeche Maximilian in Mark bei Hamm	931—1573
3 Grube Hirschbach	1783,4
3 Grube Brefeld	2034,4
3 Grube Camphausen	3256,6
3 Grube Luisenthal (Albertschacht)	635,2
3 Grube Kohlwald (Annaschacht)	1100,0
3 Grube Itzenplitz	867,5
3 Grube Dechen	696
3 Grube Duhamel	1891,6
3 Grube Jägersfreude (Neuhausschacht)	1004,6
3 Grube Maybach	835,1
3 Grube Reden	394,9
3 Grube Viktoria (4. Sohle)	605,5
4 Joseph Perrier 69 m	2980
75 m	2280
5 Dravo-Doyle Company-Kohlengrube, Pennsylvanien	3848
1 MEINCK, STOOFF, KOHLSCHÜTTER (1956, S. 110): Ruhrgebiet.	
2 BÖMER (1905, S. 138): Ruhrgebiet. Grubenwasser 10. II.—16. II. 1904.	
3 SEMMLER (1951, S. 568): Saargebiet.	
4 DELECOURT (1940, S. 265, 282): Belgische Steinkohlengrube.	
5 LINDGREN (1933, S. 60—61).	

g) Die Veränderung des Sulfatgehaltes durch Spiegelschwankungen

Die wasserunlöslichen Eisensulfide im Untergrund, die besonders in den geologischen Schichten vorhanden sind, bei deren Ablagerung Sauerstoffmangel herrschte (z. B. Braunkohle, Torf, Schlick, dunkelfarbiger Ton), reagieren mit Sauerstoff und Kohlensäure in Gegenwart von Bodenfeuchtigkeit oder von Sickerwasser, so daß

schließlich Eisenbikarbonat, Schwefelwasserstoff sowie freier Schwefel entstehen. Bei Sauerstoffreichtum im Boden und im Sickerwasser werden die Eisensulfide zu Eisensulfat und Schwefelsäure oxydiert. Die Schwefelsäure tritt entweder als freie Säure im Wasser auf oder setzt sich mit Salzen bzw. Basen zu wasserlöslichen Sulfaten um. Zum Beispiel wird das wasserunlösliche Manganoxyd (MnO_2) als wasserlösliches Mangansulfat aufgelöst, was besonders zu einem bei Wassergewinnungsanlagen unerwünschten Anstieg des Mangangehaltes führt. Der für diesen Prozeß nötige Sauerstoff dringt bei langfristigen Grundwasserspiegelabsenkungen in die oberhalb des Wasserspiegels befindlichen Schichten ein.

In Gegenwart von Kalk setzen sich Eisensulfat und Schwefelsäure zu Gips, Eisenkarbonat und Eisenbikarbonat um (SCHNEIDER & TRUELSEN 1952, S. 65—66).

Diese Sulfate gehen in Lösung: 1. wenn Wasser bei einer Überflutung oder bei Beregnung in die eisensulfidhaltigen, im Bodenluftbereich liegenden Schichten eindringt und 2. wenn derartige Schichten nach einer vorangegangenen Grundwasserabsenkung durchströmt werden (NÖRING 1954a).

Als Beispiel wird die sogenannte Breslauer Mangankatastrophe angeführt. Das betroffene Breslauer Wasserwerk lag in der Niederung der Ohle und Oder oberhalb Breslau. Es förderte sein Wasser aus jüngeren Schichten, die dort über undurchlässigen pleistozänen Geschiebelehmen liegen. Während des ersten Betriebsjahres stieg der Eisengehalt von 6 auf 20 mg Fe^{2+}/l . Nach einer längeren Trockenzeit wurde das Fassungsgebiet in der Nacht vom 28./29. 3. 1906 von einem Oderhochwasser überschwemmt. Das eindringende Flußwasser laugte die durch die Absenkung der Brunnen trockengelegten Deckschichten aus, so daß der Eisengehalt im Sammelbrunnen I von 9 auf 101 mg Fe^{2+}/l , im Sammelbrunnen II von 18 auf 80 mg Fe^{2+}/l stieg. In Einzelbrunnen wurden Eisengehalte bis zu 400 mg Fe^{2+}/l festgestellt. Gleichzeitig betrug der Mangangehalt bis zu 200 mg Mn^{2+}/l . Solange ein hoher Grundwasserstand in den Deckschichten den Zutritt von Sauerstoff verhinderte, blieben die Eisensulfide unverändert. Durch die Trockenlegung infolge der Absenkung des Grundwasserspiegels konnte der Luftsauerstoff den Umsatz der Eisensulfide zu Eisensulfat und Schwefelsäure bewirken. Die Schwefelsäure setzte ihrerseits die vorhandenen Manganoxysulfate zu Mangansulfat um. Am 3. 4. 1906 fanden sich im Breslauer Grundwasser nicht weniger als 379 mg H_2SO_4 . Das plötzlich in den Boden dringende Flußwasser löste dann die Salze auf (PRINZ 1923, S. 252—253).

LEGRAND (1958, S. 188) berichtet von einem Brunnen in Selma, Johnston County, North Carolina, der im September 1953 mit einer Tiefe von 91,5 m ausgebaut wurde. Der Brunnen steht in einem pyrithaltigen Serizitschiefer. Zunächst zeigte das Brunnenwasser einen Sulfatgehalt von 13 mg SO_4^{2-}/kg . Der Brunnen wurde mit konstanter Absenkung bis Oktober 1954 beansprucht, ohne daß nennenswerte Änderungen im Chemismus auftraten. Die Absenkung erfolgte von etwa 9,2 m auf 45,7 m während der Pumpperiode. Nach längerer Ruhezeit wurde am 25. Februar 1955 erneut gepumpt. Das Wasser enthielt nun 1330 mg SO_4^{2-}/kg und zeigte saure Reaktion ($pH = 2,5$). Der Eisengehalt betrug 365 mg Fe^{2+}/kg . Die Erklärung für diese Erscheinung ist die Oxydation der Eisensulfide im Absenkungstrichter während der Pumpzeit. Beim Wiederanstieg des Grundwasserspiegels bei der zeitweisen Stilllegung wurden dann die Salze gelöst.

h) Die Abhängigkeit des Sulfatgehaltes des Grundwassers von sulfathaltigen oberirdischen Gewässern

α) Meer- und Brackwasser im Grundwasser der Küstengebiete

An den Meeresküsten kommt es, wenn entsprechend durchlässige Gesteine anstehen, zu einem Eindringen von Meerwasser in den Untergrund des Festlandes.

In diesem Falle treten Grundwässer auf, die einen Sulfatgehalt aufweisen, der dem des Meerwassers entspricht oder, wenn Vermischung mit Süßwasser erfolgt ist, je nach dem Grad der Verdünnung oder, wenn nachträglich Umsetzungen eingetreten sind, entsprechend niedriger ist. Das spezifisch leichtere Süßwasser wird von dem spezifisch schwereren Meerwasser unterschichtet¹, und zwar so weit, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Lage der sich dabei ausbildenden Grenzzone ist eine dynamische Funktion des Unterschiedes der spezifischen Gewichte und der Geschwindigkeit und der Menge des zum Meer abfließenden Süßwassers. TISON (1958, S. 12—13) führt hierzu aus, daß an Gezeitenküsten das Gleichgewicht zwischen Meer- und Süßwasser außerdem von der Gezeitenhöhe abhängt. Da es sich um einen dynamischen Vorgang handelt, ist es verständlich, daß nur eine wenige Meter mächtige Brackwasserschicht als Grenzzone ausgebildet ist (NÖRING 1954 b, S. 186). Eine weitreichende Vermischung durch Diffusion wird durch die ständige Bewegung der beiden Wassertypen in entgegengesetzter Richtung, durch die das Mischwasser abgeführt wird, verhindert. Nur bei statischen Verhältnissen ist mit Diffusion in nennenswertem Umfange zu rechnen.

Zum Beispiel ist die Diffusionszone an der Küstenebene von Israel nur wenige Meter breit (JACOBS & SCHMORAK 1960). Einen weiteren Beweis für die dynamische Ausbildung der Grenzzone zwischen Meer- und Süßwasser bringt KOHOUT (1960) aus dem Miami-Gebiet, Florida.

ØDUM & CHRISTENSEN (1936, S. 64—66, 75, 161) untersuchten die marinen Infiltrationswässer in Dänemark, die als Mischwässer aus Meer- und Süßwässern aufgefaßt werden müssen.

Das Meerwasser, von dem ausgegangen werden muß, enthält in Hirsholm, nördliches Kattegatt, 2390 mg SO_4''/l und im Kalundborg-Fjord, nördlicher Großer Belt, 1093 mg SO_4''/l .

Der Sulfatgehalt macht im Meerwasser ein Siebentel des Chloridgehaltes aus. Dadurch ist es möglich, bei Betrachtung des Cl/SO_4 -Verhältnisses in den Grundwässern mit infiltriertem Meerwasser darauf zurückzuschließen, ob eine einfache Mischung von Meer- und Süßwasser vorliegt ($\text{Cl}/\text{SO}_4'' < 7$) oder ob eine Reduktion der Sulfate in Grundwasserleitern, die organische Substanzen enthalten, erfolgt ist ($\text{Cl}/\text{SO}_4'' > 7$).

Von den 54 Beispielen, deren Sulfatgehalt zwischen 0 und 1296 mg SO_4''/l schwankt, weisen 22 Analysen weniger als 100 mg SO_4''/l , 10 Analysen zwischen 100 und 1000 mg SO_4''/l und 22 über 1000 mg SO_4''/l auf.

MARGAT (1958, Tab. 2) bringt 8 Beispiele aus Marokko von Grundwässern, die mit eingedrungenem Meerwasser vermischt sind. Die Sulfatgehalte liegen zwischen 287 und 3502 mg SO_4''/l . 4 Analysen fanden Werte unter 1000 mg/l.

Küstenversalzungen wurden außerdem z. B. an der deutschen Nordseeküste (HERZBERG 1901, JOHANNSEN 1956, KELLER 1956, MARTINI 1951, RICHTER 1954, RICHTER & FLATHE 1954), in den Niederlanden (BIEMOND 1957, HUISMAN 1954, LIEFRINCK 1930, VOLKER & HOUTSMA 1954), in England (BRAITHWAITE 1855), in Israel (JACOBS & SCHMORAK 1960), in den USA (TODD 1959, S. 278; 1960) und in Japan (KIKKAWA 1954, NOMITSU, TOYOHARA & KAMIMOTO 1927, SENIO 1951, TOYOHARA 1935) beobachtet.

Das Eindringen des Meerwassers kann durch Überbeanspruchung des angrenzenden Süßwasservorkommens durch Grundwasserentnahmen begünstigt werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist Los Angeles.

¹ Als Grenzfälle sind die hydrologischen Verhältnisse bei vielen kleineren Inseln im Meer anzusehen, wo das aus den Niederschlägen gebildete Grundwasser als Süßwasserlinse das im tieferen Untergrund vorhandene Salzwasser überlagert.

Schließlich kann das Meerwasser auch durch Überflutungen in den Untergrund des Festlandes jenseits der Küstenlinie eindringen und sich mit dem süßen Grundwasser mischen.

Im Februar 1953 wurde das „Oranjezon“ Dünengebiet auf der Insel Walcheren, Niederlande, durch Meerwasser überflutet, das in einer Anzahl von Dünentälern in die Grundwasserleiter holozänen und pleistozänen Alters eindrang. Aus einem Dränkanal, der zur Trinkwasserversorgung der Stadt Middelburg unterhalten wird, wurde in den ersten Tagen nach der Überflutung ein Grundwasser mit über 14000 mg Cl/l gefördert. Durch kräftiges Abpumpen ist es bis 1959 gelungen, den Chloridgehalt des Wassers auf 400 mg Cl/l herabzudrücken (DE JONG 1960, S. 404—407). Wenn auch keine Angaben über den Sulfatgehalt des geförderten Wassers vorliegen, so kann doch angenommen werden, daß entsprechend dem prozentualen Anteil der Sulfate am Salzgehalt des Meerwassers eine größere Sulfatmenge im Grundwasser angetroffen wurde.

Das in den Untergrund eingedrungene Meerwasser unterliegt, wie bereits erwähnt, unter Umständen Veränderungen, die über eine Verdünnung durch Süßwasser (Brackwasserbildung) hinausgeht. Neben einem Basenaustausch kann es in Gegenwart von organischen Substanzen zu einer Reduktion von Sulfaten kommen.

MINK (1960) nennt ein Beispiel aus dem Gebiet von Honolulu, Oahu, Hawaii, wo im Basaltgestein unter einer Süßwasserlinse eingedrungene Meerwässer vorhanden sind. Diese zeigen einen um $12 \text{ mval SO}_4''/\text{kg} = 577 \text{ mg SO}_4''/\text{kg}$ geringeren Sulfatgehalt als das Meerwasser, was auf Reduktion der Sulfate in den Sedimenten des Meeresgrundes (ca. 30 m kalkige und klastische marine Ablagerungen), die das Meerwasser auf dem Wege ins Grundwasser durchfließen muß, zurückgeführt werden muß. Eine Verdünnung des Meerwassers durch Süßwasser kommt in diesem Falle nicht in Frage, da der Chloridgehalt unverändert ist.

Einen besonderen Typ von Grundwasser stellen die marinen Residualwässer — „connate waters“, also „konnate Wässer“ — dar, die bei der Ablagerung der Sedimente mit eingeschlossen wurden. Diese Wässer können, da meist viele organische Substanzen in den marinen Ablagerungen enthalten sind und eine nennenswerte Zirkulation fehlt, in starkem Maße reduziert sein.

ØDUM & CHRISTENSEN (1936, S. 80—81, 162) bringen 25 Beispiele von marinen Residualwässern, die in jungpleistozänen und holozänen Ablagerungen in Dänemark enthalten sind. Die Sulfatgehalte liegen zwischen Spuren und $171 \text{ mg SO}_4''/\text{l}$. Nur 9 Analysen zeigen mehr als $100 \text{ mg SO}_4''/\text{l}$.

β) Stark salzhaltige Wässer aus Binnenseen können ebenso, wie das oben vom Meerwasser beschrieben wurde, infolge ihres größeren spezifischen Gewichtes, in den Untergrund des Seeufers eindringen. Es wird dabei, wie es von der Meeresküste beschrieben wurde, zur Ausbildung einer Grenzzone zwischen Süß- und Salzwasser kommen.

Beispiele für sulfathaltige Binnenseen wurden bereits im Abschnitt 2 (S. 14—15) behandelt.

γ) Eindringendes Flußwasser kann den Sulfatgehalt des Grundwassers einmal dadurch verändern, daß es selbst gelöste Sulfate enthält und zweitens, daß es durch Erhöhung des Grundwasserspiegels die im Bodenluftbereich vorhandenen löslichen Sulfate zur Auflösung bringt.

Die folgende Tab. 31 gibt die Sulfatgehalte des Wassers einiger großer Flüsse wieder. Es handelt sich um Ergebnisse einer weltweiten Untersuchung von Flußwässern auf Grund eines Forschungsprogrammes der Internationalen Assoziation

Tabelle 31.
Sulfatgehalte von Flüssen an ihrer Mündung in das Meer
(nach DURUM, HEIDEL & TISON 1960, Tab. 2)

	Datum der Probenahme	mg SO ₄ ^{''} /kg
Rhein, Vreeswijk, Holland	1. Okt. 1957	62
	10. Dez. 1957	111
Elbe, Lauenburg (Strom-km 560), Deutschland	10. März 1959	140
	19. Aug. 1959	154
Glomma, bei Kykkelsrud, Askim, Norwegen	7. Dez. 1958	5,0
	7. Mai 1959	6,7
	20. Sept. 1959	8,4
Mekong, bei Mukdaharn, Nakorn Panom Provinz, Thailand	15. Aug. 1956	2,4
	15. Mai 1957	22
	18. Okt. 1959	0,4
Murray, bei Mannum, Australien	Jan. 1957	6
	Juli 1958	58
	Jan. 1959	12
Mississippi, an der Brücke der US-Highway 190, nahe Baton Rouge, Louisiana, USA	10. Mai 1958	28
	14. Okt. 1958	45
	13. März 1959	41
	18. Mai 1959	55
Atchafalaya, an der Brücke der US-Highway 190, bei Krotz Springs, Louisiana, USA	10. Mai 1958	19
	14. Okt. 1958	25
	13. März 1959	34
	18. Mai 1959	47
St. Lawrence, bei Levis, P. Q., Kanada	25. Aug. 1958	20
	3. Sept. 1958	20
	25. Sept. 1958	20
	3. Dez. 1958	21
	20. April 1959	18
Columbia Fluß, unterhalb des Dallesdammes, oberhalb von The Dalles, Oregon, USA	11. Juni 1958	8,5
	1. Dez. 1958	19
	8. Sept. 1959	0,4
Yukon, bei Mountain Village, Alaska, USA	28. Mai 1958	8,2
	7. Jan. 1959	22
Fraser, bei Mission City, Britisch-Columbien, Kanada	1. Juli 1958	6,4
	1. Okt. 1958	7,6
	12. Febr. 1959	10
Sacramento, bei Tower Bridge an der Capitol Straße, Sacramento, Californien, USA	1. Mai 1958	3,8
	25. Nov. 1958	5,2
	1. Mai 1959	12,0
	16. Sept. 1959	6,0
Mobile, bei Mt. Vernon Landing, nördlich von Mobile, Alabama, USA	16. Dez. 1958	13
	1. April 1959	13
	25. Aug. 1959	5,5
	30. Sept. 1959	12

Fortsetzung Tab. 31

	Datum der Probenahme	mg SO ₄ ''/kg
Colorado, an der Brücke der US-Highway 80, bei Yuma, Arizona, USA	16. Sept. 1958	289
Hudson, bei Green Island, New York, USA	29. Okt. 1958	25
	22. Jan. 1959	24
	17. Aug. 1959	19
	19. Okt. 1959	18
Mackenzie, bei Arctic Red River, Nordwest Territorium, Kanada	24. Juli 1958	28
	2. Okt. 1958	30
Nelson, nahe Amery, Manitoba, Kanada	5. Okt. 1958	27
	29. Jan. 1959	33
	9. März 1959	34
	9. April 1959	35
	1. Mai 1959	28
Susquehanna, bei Conowingo, Md., USA	7. Mai 1958	28
	10. Juni 1958	55
	11. Sept. 1958	74
	5. Juni 1959	59
Churchill, Insel bei Drachm Point, südl. von Churchill, Manitoba, Kanada	24. Juni 1958	3,0
	25. Sept. 1958	0,4
	20. Febr. 1959	1,0
Apalachicola, bei State Highway 20, nahe Blountstown, Florida, USA	17. Dez. 1958	0,6
	30. März 1959	1,0
	24. Aug. 1959	0,6
	29. Sept. 1959	1,0
Bio Bio, Chile.	13. Sept. 1959	2,2

für wissenschaftliche Hydrologie, das in Toronto im September 1957 beschlossen wurde. Die Proben wurden Flüssen entnommen, die mit 3 Ausnahmen mindestens eine mittlere jährliche Schüttung von 56,6 m³/s haben und direkt ins Meer münden, und zwar möglichst nahe der Mündung, jedoch oberhalb des Einflußbereiches des Meerwassers (DURUM, HEIDEL & TISON 1960, S. 619—620).

Die Sulfatgehalte im Flußwasser humider Gebiete sind im allgemeinen gering, wenn keine anthropogenen Einflüsse (Rhein, Elbe) vorhanden sind. In ariden Gebieten (Colorado) sind nennenswerte Sulfatgehalte festzustellen.

Stark salzhaltiges Flußwasser, dessen Salzgehalt 1. auf Salzgesteine im Einzugsgebiet, 2. auf Konzentrierung durch intensive Verdunstung des Flußwassers in ariden Gebieten oder 3. auf anthropogene Einflüsse zurückgeführt werden kann, beeinflußt den Chemismus des Grundwassers, wenn es bei höherem Flußwasser- als Grundwasserstand zu einem Eindringen von Flußwasser kommt. Auch infolge der größeren Schwere des Salzwassers kann das Flußwasser eindringen. Zu einer sehr starken Durchmischung kommt es bei einer Überflutung des Geländes durch das Flußwasser (NÖRING 1954 a, S. 113).

Beispiele, wie in Flußwässern durch Verdunstung und durch Auflösung von im Flußbett anstehenden Gips- und Salzgesteinen erhöhte Sulfatgehalte auftreten können, bringt HUBER (1958, S. 7—8) aus dem Gebiet des Zam Rud, nahe Teheran, Persien.

Das frische Wasser des Kanats bei Varaneh, das in den Zam Rud fließt, enthält 290 mg SO_4''/l . Nach Überfließen der Gips- und Salzablagerungen mio-pliozänen Alters weist das Flußwasser bei Do Ab 720 mg SO_4''/l auf. Weiter flußabwärts bei Pannelokh nach Vereinigung mit dem trockenen Flußbett, das von einem nahegelegenen großen Salzstock herkommt, weist das Flußwasser sogar 1240 mg SO_4''/l auf.

Der sehr hohe Sulfatgehalt des Flußwassers bei Garmsar von 4150 mg SO_4''/l ist wohl entstanden durch Konzentration des Flußwassers durch Verdunstung und durch Auflösung von Gips- und Salzgesteinen im Flußbett. Jedenfalls sind die flußaufwärts genommenen Proben eines Quellwassers, das dem Gipshut eines Salzstockes entspringt (2780 mg SO_4''/l), und des Flußwassers am Aivaneki Fächer, das 2210 mg SO_4''/l enthält, bedingt durch im Einzugsgebiet vorhandene Salzstöcke, weniger sulfathaltig.

Wie bereits oben (S. 68) ausgeführt wurde, wird das Grundwasser nicht nur durch den Sulfatgehalt des Flußwassers verändert, sondern auch durch Lösung der Sulfate im Bodenluftbereich, wenn das eindringende Flußwasser ein Ansteigen des Grundwasserspiegels hervorruft.

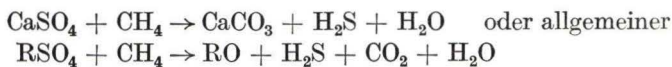
4. Vorgänge, die zu einer Verminderung der Sulfat-Ionen im Grundwasser führen können

Sulfat-Ionen können aus dem Grundwasser

1. durch Pflanzen aufgenommen werden (siehe S. 32—34),
2. durch Bakterien im Zusammenhang mit der Fäulnis organischer Stoffe zu H_2S reduziert werden und dieser als Gas entweichen (siehe S. 11; LIEBIG 1840, S. 177),
3. durch Bakterien in Gegenwart von organischen Substanzen zu H_2S reduziert werden (siehe S. 15).

Die Reduktion der Sulfate durch organische Stoffe, die entweder bei Erdöllagerstätten mit dem Wasser in Kontakt kommen oder sogar als Grundwasserleiter auftreten können (wie z. B. Torf, Braunkohle und selbst Steinkohle), führt zum Fehlen von Sulfaten, oder zum Auftreten abnorm niedriger Sulfatgehalte, wohingegen andere Schwefelverbindungen, wie H_2S , S, Hyposulfit, festzustellen sind.

Nach ENGLER & HÖFER (1909, S. 29) läßt sich dieser bei der Bildung der Erdölwässer weit verbreitete Vorgang in die schematische Formel bringen:



Eine rein chemische Reduktion der Sulfate ohne Mitwirkung von Bakterien ist unter normalen Umständen, wie sie etwa in Erdöllagerstätten herrschen, praktisch unmöglich.

Bei Temperaturen über 900° ist eine rein chemische Reduktion, also ohne Mitwirkung von Bakterien, möglich.

Laboratoriumsversuche mit wäßrigen Alkali- und Erdalkalisulfatlösungen unter Ausschluß von Bakterien, die teils mit einem Katalysator (CaCl_2), teils ohne einen solchen durchgeführt wurden, stellten fest, daß eine Reduktion erst in Temperaturbereichen nahe dem Siedepunkt (z. B. bei 96°) stattfindet (SCHOELLER 1956, S. 51

bis 52). Während die rein chemischen Reaktionen keine große Rolle spielen, wird die Reduktion durch spezifische anaerobe Bakterien (siehe S. 15) zweifellos in starkem Maße durchgeführt. Je nach den Umweltbedingungen sind verschiedene Arten zu nennen (SCHOELLER 1956, S. 52): *Sporovibrio desulfuricans* (BELJERINCK) STARKEY lebt in süßen oder schwach salzigen Wässern mit NaCl-Gehalten unter 30 g/l. Als günstigste Temperatur wurde 30—45° C festgestellt.

Sporovibrio desulfuricans var. *aestuarii* (VAN DELDEN) wurde in Wässern mit NaCl-Gehalten über 30 g/l festgestellt. Während der optimale Salzgehalt bei 60 g/l liegt, sollen diese Bakterien sogar NaCl-Gehalte bis 200 g/l aushalten.

Sporovibrio desulfuricans var. *thermodesulfuricans* ELION hat eine Temperatur von 55° C als optimale Lebensbedingung. Außer diesen Arten nennt SCHOELLER noch

Sporovibrio rubentschicki (BAARS) STARKEY und

Sporovibrio rubentschicki var. *anomalus* (BAARS) STARKEY.

Das Fehlen und sehr schwache Auftreten von Sulfaten und das Vorhandensein von H_2S , S_2O_3'' , S'' und SO_3'' werden seit langer Zeit als charakteristisch für die Wässer aus Erdöllagerstätten angesehen. Zum Beispiel beschreibt diese Erscheinung POTLITZIN (1892) von den kaukasischen Erdölfeldern.

SCHOELLER (1956, S. 115) nennt einige Beispiele für den Schwefelwasserstoffgehalt von Erdölbegleitwässern:

In den Antiklinalen von Polasna-Krasnokamsk enthalten die Wässer in den Karbongesteinen bis zu 450 mg H_2S /l und in den Permgesteinen bis zu 410 mg H_2S /l.

Die Wässer aus der Lagerstätte von Tselfat (Marokko) weisen bis zu 270 mg H_2S und die aus dem Perm von Texas bis zu 1020 mg H_2S /l auf. Ein Wasser, das aus einer Tiefe von 915 m aus dem Perm von Crane County (Texas) gefördert wurde, enthielt 2400 mg H_2S /kg. Die höchsten Schwefelwasserstoffgehalte des kalifornischen Erdölfeldes Coalinga field übersteigen 350 mg/l nicht.

Schwefelwasserstoffquellen, wie sie z. B. im Mainzer Becken auftreten (STEUER 1907, S. 54), sind an das Vorhandensein bitumenhaltiger Gesteine geknüpft.

CHEBOTAREV (1955, S. 152—157) führt aus, daß die Grundwässer, die in Verbindung mit Erdöllagerstätten auftreten, nicht unbedingt extrem niedrige Sulfatgehalte haben müßten und bringt auch eine Übersicht über fast 2000 Analysen von derartigen Wässern, die zum Teil recht erhebliche Sulfatgehalte (7169 mg SO_4'' /kg) aufweisen.

Die Erklärung für diese Wässer ist einmal darin zu suchen, daß die Auflösesehwindigkeit von Gips größer ist als die Geschwindigkeit der Reduktion, so daß bei einem reichen Angebot von Calciumsulfat im Gestein trotz der durch das Vorhandensein von H_2S nachgewiesenen Reduktion Sulfatgehalte nahe beim Sättigungspunkt vorhanden sein können.

Zweitens ist es möglich, daß hier eine Menge von Wässern als Beispiele für Erdölbegleitwässer aufgenommen wurden, die zwar aus Erdölbohrungen stammen, jedoch in Wirklichkeit normale Solwässer sind und mit den Kohlenwasserstoffen der Lagerstätten nie in Berührung geraten sind.

Für die letztere Annahme spricht gerade das Beispiel, das CHEBOTAREV auf Tab. 34 (S. 155) gibt:

Ein Wasser aus 800 m Tiefe im Grozny Ölfeld zeigte im Mittel aus 5 Analysen aus 4 Jahren 24 mg SO_4'' /kg. Nach 4jähriger Beanspruchung wurde $3\frac{1}{2}$ Monate lang

kein Wasser gefördert. Der Sulfatgehalt sank auf 0. Als der Brunnen wieder benutzt wurde, stieg der Sulfatgehalt innerhalb der ersten 24 Stunden auf 7,4, nach weiteren 24 Stunden auf 23,7 mg SO_4''/kg . Während der Beanspruchung des Brunnens werden anscheinend sulfathaltige Wässer, die außerhalb der Lagerstätte vorhanden sind, in den Brunnen hineingezogen.

KREJCI-GRAF (1930, S. 9) führt das Auftreten sulfatischer Wässer auf die Beimischung von Tagewässern zurück.

4. Sulfat-Ionen können aus dem Grundwasser als schwerlösliche Sulfate, z. B. BaSO_4 , ausgefällt werden.

Die Solquellen von Bad Kreuznach und Bad Münster a. St. zeigen im allgemeinen Sulfatfreiheit (WAGNER 1924, S. 127; 1938, S. 11). WAGNER erklärt diese Erscheinung damit, daß es sich um aus dem Rheintalgraben hergewanderte Erdölwässer handelt, zum anderen weist er auf das Vorhandensein von tertiären Barytsandsteinen und pleistozänen Barytsintern sowie auf das Vorkommen von Ba'' -Ionen in den Solwässern hin. Gegebenenfalls vorhandene SO_4'' -Ionen werden als BaSO_4 ausgefällt werden.

In Gegenwart von bestimmten Chloriden, z. B. NaCl und MgCl_2 , ist eine höhere Löslichkeit von BaSO_4 in Wasser zu beobachten, so daß nicht alle Barium führenden Wässer völlig sulfatfrei sind.

Übrigens sehen GENSER (1934, S. 492) und WAGNER (1938, S. 18) einen gewissen Zusammenhang zwischen der Sulfatfreiheit und dem Radiumgehalt der Mineralwässer von Heidelberg, Bad Kreuznach und Bad Münster a. St.

Im Ruhrkarbon treten neben stark sulfathaltigen Wässern auch sulfatfreie bzw. -arme, bariumhaltige Solen auf (DELKESKAMP 1908, S. 379; PATTEISKY, 1952, S. 532; FRICKE 1953 b, S. 265; BUSCHENDORF, RICHTER & WALTHER 1957, S. 131).

FRICKE (1953 b, S. 265) macht über die regionale Verteilung der Ba'' -Gehalte folgende Angaben:

Während die Quellen in der Umrandung des Rheinischen Schiefergebirges (Driburg, Salzuflen, Oeynhausens) und die Grubenwässer des Ibbenbürener Steinkohlenbergbaus kein Barium enthalten, zeigen die Solquellen des Ruhrgebietes wechselnde Ba'' -Gehalte, die meist mit der Tiefe zunehmen. Am linken Niederrhein zeigen die Bariumgehalte der Grubenwässer eine gewisse Abhängigkeit von der Südgrenze des Zechsteins und Buntsandsteins.

5. Sulfat-Ionen können schließlich aus dem Grundwasser, wenn gesättigte Lösungen vorhanden sind, durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ausgefällt werden. Die Zufuhr der Ionen kann durch das Hinzutreten von anderen Salzlösungen, aber auch durch Ionenaustausch erfolgen (siehe S. 18).

Schriftenverzeichnis

- AHLFELD, F.: Über die Bildung von Schwefellagerstätten. — *Chemie der Erde*, 8, S. 613—621, Jena 1933/34.
- AMMON, L. v.: Über eine Tiefbohrung durch den Buntsandstein und die Zechsteinschichten bei Mellrichstadt an der Rhön. — *Geogn. Jh.*, 13, S. 149—193, 12 Abb., München 1900.
- ANDRES, G. & G. CLAUS: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Regensburg. Mit Beiträgen von L. GERB u. R. KELLER. — 137 S., 8 Tab., 7 Abb., Übersichtskarte 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1956.
- & D. PFEIFFER: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Augsburg. Mit Beiträgen von L. ANDRES, W. CARLÉ, L. GERB u. R. KELLER. — 154 S., 39 Tab., 13 Abb., Übersichtskarte 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1955.
- ARANY, A.: Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der ungarischen Tieflandböden. — *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkn.*, 27, S. 193—226, Berlin 1933.
- BACCIUS ELPIDANUS, A.: *De thermis*. 7 Bücher. Venedig 1571. Wiedergedruckt Venedig 1588 (1587).
- BAUMEISTER, W.: *Mineralstoffe und Pflanzenwachstum*, 176 S., Jena 1952.
- BAUMERT, B.: Über Laugen- und Wasserzuzflüsse im deutschen Kalibergbau. — *Diss.*, 90 S., Hildesheim (Gebr. Gerstenberg) 1928.
- BECKSMANN, E.: Grundwasserchemismus und Speichergestein. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, 106 (1954), S. 23—35, Hannover 1955 (1955a).
- Grundwasserchemismus und Bildungsmilieu des Buntsandsteins. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, 105, S. 274, 1955 (1955b).
- BEHREND, F. & G. BERG: *Chemische Geologie*, 595 S., 61 Abb., Stuttgart (Enke) 1927.
- BIEMOND, C.: Dune water flow and replenishment in the catchment area of the Amsterdam water supply. — *Journ. Inst. Water Eng.*, 11, S. 195—213, 1957.
- BISCHOF, G.: *Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie*, II, 2. Aufl., 952 S., Bonn 1864.
- BLANCK, E.: Die biologische Verwitterung als Ausfluß der in Zersetzung begriffenen organischen Substanz. — *Hdb. Bodenlehre*, II, 314 S., Berlin 1929.
- & H. EVLIA: Ein Beitrag zur Frage nach der Herkunft der im Gestein und Boden zirkulierenden sulfathaltigen Lösungen, sowie zum Kreislauf des Schwefels in der Natur. — *Chemie der Erde*, 7, S. 298—319, Jena 1932.
- BÖMER, A.: Beiträge zur chemischen Wasseruntersuchung. — *Z. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel*, 10, S. 129—143, Berlin 1905.
- BÖSENBERG, K. & G. LÜTTIG: Zur Methodik hydrochemischer Untersuchungen im Wesergebiet. — *Geol. Jb.*, 76, S. 579—596, 2 Taf., 24 Abb., Hannover 1959.
- BRAITHWAITE, F.: On the infiltration of salt water into the springs of wells under London and Liverpool. — *Proc. Inst. Civil Eng.*, 14, S. 507—523, 1855.
- BUCHNER, A.: Die Schwefelversorgung der westdeutschen Landwirtschaft. — *Landwirtsch. Forsch.*, 11, S. 79—92, 13 Tab., Frankfurt a. Main 1958.
- BUNSEN, R.: Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands. — *Poggendorfs Annalen Phys. u. Chemie*, 83, S. 197—272, Leipzig 1851.
- BURDON, D. J. & S. MAZLOUM: Some chemical types of groundwater from Syria. — *Unesco-Iran Symposium on Salinity problems in the arid zones, Teheran Symposium*, Pap. 1, Provisional reproduction, 24 S., Paris 1958.
- BUSCHENDORF, F., M. RICHTER & H. W. WALTHER: Die Blei-Zink-Erzvorkommen des Ruhrgebietes und seiner Umrandung. C. Der Erzgang Christian Levin in den Blei-Erz-Feldern König Wilhelm III/IV und Rheinstahl (Zechen Christian Levin in Essen-Dellwig und Prosper in Bottrop). — *Beih. Geol. Jb.*, 28, 163 S., Taf. 5—25, 85 Abb., 16 Tab., Hannover 1957.

- CARLÉ, W.: Geologie und Hydrologie der Heilwässer von Bad Mergentheim. — Geol. Jb., **64**, S. 267—330, 14 Abb., 1 Taf., Hannover/Celle 1950.
- & D. PFEIFFER: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Stuttgart, 70 S., 8 Abb., 1 Übersichtskte. 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1952.
- CHEBOTAREV, J. J.: Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. — Geochim. Cosmochim. Acta, **8**, S. 23—48, 137—170, 17 Abb., 57 Tab., London-New York 1955.
- CHILINGAR, G. V.: DUROV's classification of natural waters and chemical composition of atmospheric precipitation in USSR: A Review. — Transactions American Geophysical Union, **37**, S. 193—196, Washington 1956.
- CLARKE, F. W.: The data of geochemistry. — 5. Aufl., US-Geol. Surv. Bull. **770**, 841 S., Washington 1924.
- CLAUS, G.: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Dresden. Mit Beitr. von R. KELLER. — 79 S., 11 Tab., 6 Abb., 1 Übersichtskte. d. mittl. Jahres- und Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1954.
- COLLINS, W. D. & K. T. WILLIAMS: Chloride and sulfate in rain water. — Industrial Engineer. Chem., **25**, S. 944—945, 1933.
- COLLISON, R. C. & J. E. MENSCHING: Composition of rain water at Geneva, N. Y., for a 10-years period. — Zit. nach Chem. Zbl., **104**, I, S. 289, 1933. — Bull. New York State agric. Exp. Stat., Techn. Bull., **193**, 19 S., 1932.
- COSTE, J. J. & H. L. WRIGHT: The nature of the nucleus in hygroscopic droplets. — Phil. Mag., (7) **20**, S. 209—234, 1935. (Zit. nach HUTCHINSON 1957.)
- CREYDT, v. SEELHORST & WILMS: II. Untersuchungen über Drainage-Wasser. — J. Landwirtsch., **49**, S. 251—275, Berlin 1901.
- D'ANS, J. & E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., 1896 S., 350 Abb., Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.
- DE JONG, J.: The course of the desalination of the groundwater after the February 1953 flooding by sea-water of the "Oranjezon" Dune Area, Isle of Walcheren Netherlands. — International Union of Geodesy and Geophysic, XII. General Assembly, Internat. Assoc. scientific Hydrol., Publ. **52**, S. 399—407, 8 Abb., Gentbrugge 1960.
- DELECOURT, J.: Les eaux artésiennes salines du Bassin de Paris, de la Basse- et de la Moyenne-Belgique. — Bull. Soc. belge Géol., Paléontol. Hydrol., **49**, S. 256—288, Brüssel 1940.
- DELKESKAMP, R.: Die Entstehung der sulfatfreien Mineralquellen. — Kali, **2**, S. 349—357, 377—385, 1908.
- DEMOLON, A. & E. BASTISSE: Observations en cases lysimétriques sur la mobilisation des réserves azotées et minérales des sols. — C. R. Acad. Sci., **204**, S. 1495—1497, Paris 1937.
- DIETZ, C. & F. PREUL: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Hannover. Bearb. C. DIETZ, F. PREUL, H. BODE, W. DIENEMANN, H. UDLUFT u. E. NATERMANN. — 128 S., 15 Tab., 17 Abb., 1 Übersichtskte. 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1955.
- DRISCHEL, H.: Chlorid-, Sulfat- und Nitratgehalt der atmosphärischen Niederschläge in Bad Reinerz und Oberschreiberhau im Vergleich zu bisher bekannten Werten anderer Orte. — Der Balneologe, **7**, S. 321—334, Berlin 1940. (Literaturverzeichnis! 189 Zitate.)
- DUROV, S. A. & N. E. FEDEROVA: Sources of ionic-salt composition of atmospheric precipitation in USSR. — Doklady Akad. Nauk SSR, **103**, 4, S. 663—665, 1955.
- DURUM, W. H., S. G. HEIDEL & L. J. TISON: World-wide runoff of dissolved solids. — International Association of Scientific Hydrology, Publ. **51**, S. 618—628, 4 Tab., Gentbrugge 1960.
- EGGER, F.: Grundwasser-Beeinflussungen durch Industrie-Anlagen. — Gesundh.-Ing., **65**, S. 124—126, 1942.
- Droht am Ober- und Mittelrhein eine Versalzung des Flußwassers? — Gas- u. Wasserf., **92**, S. 198—199, München 1951.

- EGGERT, J.: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 681 S., Leipzig (Hirzel) 1937.
- EGNÉR, H.: Växtnäringsämnen från luften?. — *Växt-Närings-Nytt*, **10**, S. 41—47, 1954.
- Die Bedeutung der Nährstoffzufuhr durch Luft und Niederschläge für die Bodenfruchtbarkeit. — *Landwirtsch. Forsch.*, **8**, Sonderh. 7, S. 90—94, Frankfurt a. Main 1956.
- & E. ERIKSSON: Current data on the chemical composition of air and precipitation. — *Tellus*, **7**, S. 134—139, Stockholm 1955.
- ERIKSSON, E.: Composition of atmospheric precipitation. — *Tellus*, **4**, S. 215—232, 280—303, Stockholm 1952.
- Air borne salts and the chemical composition of river waters. — *Tellus*, **7**, S. 243—250, Stockholm 1955.
- ENGLER, C. & H. HÖFER: Das Erdöl, II, 967 S., 307 Abb., 26 Taf., Leipzig 1909.
- FAST, H. & K. SAUER: Die chemische Zusammensetzung südbadischer Grundwässer, Herkunftsfragen und Versuch einer Typologie. — *Vom Wasser*, **25**, S. 48—81, Weinheim/Bergstr. 1958.
- FRICKE, K.: Herkunft des Salz- und Kohlensäuregehaltes der Mineralwässer im weiteren Ruhrgebiet. — *Bergb.-Rdsch.*, **4**, S. 147—152, 1952.
- Salzlager und Solquellen in Deutschland. — *Heilbad u. Kurort*, **5**, S. 113—114, Gütersloh 1953 (1953a).
- Der Schwermetallgehalt der Mineralquellen. — *Z. Erzbergb. Metallhüttenw.*, **6**, S. 257—266, 1953 (1953b).
- Eine chemisch-geologische Karte der Mineralquellen Nordrhein-Westfalens. — *Geol. Jb.*, **69**, S. 491—500, Taf. 37, Hannover 1954.
- GENSER, C.: Radioaktive Heilquellen in Deutschland. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, **85** (1933), S. 482—495, Berlin 1934.
- GERB, L.: Reduzierte Wässer. — *Gas- u. Wasserf.*, **94**, S. 87—92, 157—161, München 1953.
- Grundwassertypen. — *Vom Wasser*, **25**, S. 16—47, 6 Tab., Weinheim/Bergstr. 1958.
- GERICKE, S. & B. KURMIES: Pflanzennährstoffe in den atmosphärischen Niederschlägen. — *Phosphorsäure*, **17**, S. 279—300, Essen 1957.
- GERLACH, M.: Untersuchungen über die Menge und Zusammensetzung der Sickerwässer. — *Landwirtsch. Jb.*, **64**, S. 701—733, 4 Abb., Berlin 1926.
- GERSTNER, F.: Die Abwässer der Kupferfaser-Fabrikation. — *Ber. abwassertechn. Ver.*, **H. 3**, S. 143—145, München 1952.
- GIEBLER, G.: Chemische Wasserstatistik der Wasserwerke in der Bundesrepublik Deutschland und West-Berlin. — Herausg. DVGW, 3. Aufl., 13 S., 1 Tab., München (R. Oldenbourg) 1959.
- GMELIN, L.: Handbuch der anorganischen Chemie, I, 5. Aufl., 36 + 915 S., Heidelberg 1852.
- GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 9 Schwefel, Teil A, Lief. 2, 8. Aufl., 510 S. — Herausg. Gmelin-Institut Clausthal-Zellerfeld, Weinheim/Bergstr. (Verlag Chemie) 1953.
- GOLDSCHMIDT, V. M.: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. — *J. chem. Soc.*, S. 655—673, London 1937.
- Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. — *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo*, I. Mat.-naturv. Klasse, Nr. 4, 148 S., Oslo 1938.
- GORHAM, E.: On the acidity and salinity of rain. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, S. 231—239, 1955.
- GUMZ, W., H. KIRSCH & M.-TH. MACKOWSKY: Schlackenkunde. — 422 S., 167 Abb., 2 Taf., Berlin-Göttingen-Heidelberg (Springer) 1958.
- HALBERTSMA & SPIESER: Die Wasserversorgung Wiesbadens. — Aus: Die öffentliche Gesundheitspflege Wiesbadens, 41 S., 20 Taf., Wiesbaden (J. F. Bergmann) 1908.
- HASEMANN, W. & D. PFEIFFER: Hydrogeologische Übersichtskarte 1: 500 000 Erl. Bl. Freiburg i. Brsg. Mit Beiträgen von W. CARLÉ, H. v. RUDLOFF u. H. SCHWARZMANN. — 64 S., 3 Abb., 1 Beil., 1 Übersichtskte. 1: 500 000 d. mittl. Jahres- und Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1953.

- HAUPT, H.: Schädlicher Einfluß von Ascheablagerungen auf Grundwasser. — Gas- u. Wasserf., **78**, S. 526—528, 1935.
- HEIDUSCHKA, A. & E. MUNDS: Studien über die Abwässer der Zellulosefabriken. — Z. angew. Chemie, **42**, S. 11—15, 1929.
- HEIMATH, B.: Untersuchungen über Schwefelsäurevorkommen in saurem Waldboden. — Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk., A **31**, S. 229—251, Berlin 1933.
- HEM, J. D.: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. — Geol. Surv. Water-Supply Pap. **1473**, 269 S., 2 Taf., 40 Abb., 26 Tab., Washington 1959.
- HERZBERG, B.: Die Wasserversorgung einiger Nordseebäder. — Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg., **44**, S. 815—819, 842—844, München 1901.
- HEYL, K. E.: Hydrochemische Untersuchungen im Gebiet des Siegerländer Erzbergbaus. — Unveröff. Diss., naturwiss.-math. Fak. Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, 72 S., 7 Tab., 10 Taf., Heidelberg 1954.
- HINTZ, E. & L. GRÜNHUT: Die Mineralwässer, Moore und Mineralschlamme. — Handb. Balneol., med. Klimatol. Balneogr., **1**, S. 134—385, Leipzig 1916.
- HÖLL, K.: Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung von Wasser, 2. Aufl., 191 S., Berlin 1958.
- HÖLTING, B.: Vulkanisch beeinflusste Grundwässer in El Salvador (Zentralamerika). — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., **10**, S. 461—469, Stuttgart 1959.
- HUBER, H.: The influence of the geological conditions on the salinity of the Zam Rud. — Iran-Unesco Symposium, 10 S., (Maschinenschr.), Teheran 1958.
- HUISMAN, L.: La formation des cones d'eau saumatre. — Association Internationale d'Hydrologie Scientifique, Publ. **37**, S. 146—150, 2 Abb., Rom 1954.
- HUTCHINSON, G. E.: A Treatise on Limology, **I**, 1015 S., 228 Abb., 132 Tab., New York-London 1957.
- JACOBS, M. & S. SCHMORAK: Salt water encroachment in the coastal plain of Israel. — International Union of Geodesy and Geophysic, XII. General Assembly, Int. Assoc. scientific Hydrol., Publ. **52**, S. 408—423, 8 Abb., 1 Tab., Gentbrugge 1960.
- JOFFE, J. S.: Lysimeter studies: II. The movement and translocation of soil constituents in the soil profile. — Soil Sci., **35**, S. 239—257, 2 Abb., 8 Tab., 1933.
- JOHANNSEN, A.: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Schleswig. Mit Beitrag von R. KELLER. — 68 S., 6 Abb., 1 Übersichtskte. 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- und Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1954 (1954a).
- Die Küsten- und Grundwasserversalzung in Schleswig-Holstein. — Gas- und Wasserf., **95**, S. 319—324, 1954 (1954b).
- JUNG, H.: Ein Beitrag zur Reinigung der Abwässer der Textil- und Lederindustrie. — Ber. abwassertechn. Ver., H. **3**, S. 95—110, München 1952.
- JUNGE, CHR.: Die Rolle der Aerosole und der gasförmigen Beimengungen der Luft im Spurenstoffhaushalt der Troposphäre. — Tellus, **5**, S. 1—26, Stockholm 1954.
- KAEDING, J.: Überblick über die Kalisalzverarbeitung, die Menge und Zusammensetzung der verschiedenen Abwässer und deren Beseitigung. — Wasserwirtsch.-Wassertechn., **4**, S. 433—436, 1954.
- Vorfluterbelastung und Endlagerversenkung im Werra-Kaligebiet. — Wasserwirtsch.-Wassertechn., **5**, S. 315—321, 1955.
- Die Salzbelastung der mitteldeutschen Flüsse. — Wasserwirtsch.-Wassertechn., **8**, S. 25—28, 1958.
- KALLE, K.: Der Stoffhaushalt des Meeres. — 263 S., Leipzig 1943.
- KAMMAN, O. & H. MÜLLER: Über Vorkommen und Bildung von Sulfaten in einem bei einem Tiefbau angetroffenen Grundwasser. — Techn. Gemeindeblatt, **35**, S. 53—58, 1932.
- KAPPEN, H. & M. ZAPPE: Über Wasserstoffionenkonzentrationen in Auszügen von Moorböden und von moor- und rohhumusbildenden Pflanzen. — Landwirtsch. Versuchsstationen, **90**, S. 321—374, Berlin 1917.
- KEILHACK, K.: Geologie der Mineralquellen und Thermen. — Handb. Balneol., med. Klimatol. Balneogr., **1**, S. 45—116, Leipzig 1916.

- KELLER, G.: Grundwasserversalzungen im saxonischen Fal tungsfeld Niedersachsens. — Geotektonisches Symposium zu Ehren von HANS Stille, S. 425—440, Stuttgart 1956.
- KIKKAWA, K.: Studies on the contamination with sea water and the formation of deposits inside the conduit pipe at Shirahama thermal springs, Wakayama prefecture, Japan. — Association Internationale d'Hydrologie Scientifique, Publ. **37**, S. 179—187, 5 Abb., 2 Tab., Rom 1954.
- KNICKMANN, E.: Versuche mit Flugasche. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., **50** (95), S. 289—296, Weinheim/Bergstr. u. Berlin 1950.
- KNIE, K.: Über den Chemismus der Wässer im Seewinkel der Salzlackensteppe Österreichs. — Vom Wasser, **25**, S. 117—126, Weinheim/Bergstr. 1958.
- KOCH, E., J. NIEDERMAYER & TH. WEVERINCK: Hydrogeologische Übersichtskarte 1:500000 Erl. Bl. Hamburg. Mit Beiträgen von W. DIENEMANN u. R. KELLER. — 102 S., 19 Abb., 1 Kte. 1:200000 d. Hamburger Staatsgebietes, 1 Übersichtskte. 1:500000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1954.
- KOHOUT, F. A.: Flow pattern of fresh and saltwater in the Biscayne aquifer of the Miami Area, Florida. — International Union of Geodesy and Geophysics, Internat. Assoc. scientific Hydrol., Publ. **52**, S. 440—448, 8 Abb., Gentbrugge 1960.
- KÖNIG, J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, II., 3. Aufl., 1385 S., 358 Abb., Berlin (Springer) 1893.
- KOVDA, V. A.: Principles of the theory and practice of reclamation and utilization of saline soils in the arid zones. — Unesco-Iran Symposium on Salinity Problems in the Arid Zones, Pap. 20, 21 S. (Maschinenschr.), Paris-Teheran 1958.
- KREJCI-GRAF, K.: Geochemie der Erdöllagerstätten. — Abh. prakt. Geol. Bergwirtschaftsl., **20**, 54 S., Halle 1930.
- KROLL, F.: Zusammensetzung und Dungwert der Berliner Abwässer. — S. 484—488. — In: HAHN, H. & F. LANGBEIN: Fünfzig Jahre Berliner Stadtentwässerung 1878—1928, 584 S., Berlin (Metzner) 1928.
- KURMIES, B.: Über den Schwefelhaushalt des Bodens. — Phosphorsäure, **17**, H. 5/6, S. 258—278, 1957.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen, I, 5. Aufl., 784 S., Berlin 1923.
- LANG, W. B.: New source for sodium sulphate in New Mexico. — Bull. am. Assoc. Petrol. Geologists, **25**, S. 152—160, 2 Abb., 1941.
- LEGRAND, H. E.: Chemical character of water in the igneous and metamorphic rocks of North Carolina. — Econ. Geol., **53**, 2, S. 178—189, 1958.
- LERSCH, B. M.: Hydro-Chemie oder Handbuch der Chemie der natürlichen Wasser, 718 S., 2 Taf., Bonn 1870.
- LIEBIG, J. v.: Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie, 352 S., Braunschweig (Vieweg) 1840.
- LIEBMANN, H.: Die Wirkung von Sulfitzelluloseabwässern auf kleinere und größere Fließgewässer. — Ber. abwassertechn. Ver., H. 3, S. 118—127, München 1952.
- LIEFRINCK, F. A.: Water supply problems in Holland. — Publ. Works, **61**, 9, S. 19—20, 65—66, 69, 1930.
- LIESEGANG, W.: Die Untersuchung atmosphärischer Niederschläge. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., **3**, S. 317—327, 1927.
- Untersuchungen über die Mengen der in Niederschlagswasser enthaltenen Verunreinigungen. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., **9**, S. 306—312, 1933.
- Untersuchungen über die Mengen der in Niederschlagswasser enthaltenen Verunreinigungen (Berichtsjahr 1933/34). — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., **10**, S. 350—355, 1934.
- LINDGREN, W.: Mineral Deposits, 4. Aufl., 930 S., New-York-London (McGraw-Hill Book Co.) 1933.
- LOTZE, F.: Steinsalz und Kalisalze, Geologie. — Die wichtigsten Lagerstätten der „Nicht-Erze“, III, 1, 936 S., 353 Abb., Berlin (Borntraeger) 1938.
- Steinsalz und Kalisalze I (Allgemein-geologischer Teil), 2. Aufl., 465 S., 37 Tab., 226 Abb., Berlin (Borntraeger) 1957.

- LUEDECKE, C.: Die Boden- und Wasserverhältnisse der Provinz Rheinhessen, des Rheingaus und Taunus. — Abh. großh. hess. geol. L.-A., III, 4, S. 149—298, 6 Tab., Darmstadt 1899.
- Die Boden- und Wasserverhältnisse des Odenwaldes und seiner Umgebung. — Abh. großh. hess. geol. L.-A., IV, 1, 183 S., 2 Taf., Darmstadt 1901.
- MARGAT, J.: Les eaux salées au Maroc. — Colloque Unesco-Iran, Communication No. 50, 15 S., 2 Tab., (Maschinenschr.), Teheran 1958.
- MARTINI, H. J.: Über Auftreten, Herkunft und wasserwirtschaftliche Bedeutung von versalzene Grundwasser in Nordwestdeutschland. — Wasserwirtsch., Sonderb. 1951, S. 31—34, Stuttgart 1952.
- MASON, B.: Principles of Geochemistry, 2. Aufl., 310 S., 48 Abb., 44 Tab., New York 1958.
- MATTHES, G.: Geologische und hydrochemische Untersuchungen in der östlichen Vorderpfalz zwischen Worms und Speyer. — Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., 86, S. 335 bis 378, 11 Abb., 5 Tab., Wiesbaden 1958.
- METHAM, A. R.: Natural removal of pollution from the atmosphere. — Quarterly royal meteor. Soc., 76, S. 359—371, London 1950.
- MEINCK, F., H. STOOFF, H. KOHLSCHÜTTER: Industrie-Abwässer, 2. Aufl., 527 S., 162 Abb., Stuttgart (Gustav Fischer) 1956.
- MEISSNER, B.: Die Abwässer eines Braunkohlenkombinats und ihre vorflutgerechte Reinigung. Eine Studie an den Abwässern des Kombinats „Otto Grotewohl“. — Wasserwirtschaft — Wassertechnik, 10, 8, S. 348—356, 8 Abb., 8 Tab., 1960.
- MICHELS, F.: Der Ursprung der Mineralquellen des Taunus. — Natur u. Museum, 56, S. 225—235, Frankfurt a. Main 1926.
- MINK, J. F.: Some geochemical aspect of sea water intrusion in an island aquifer. — International Union of Geodesy and Geophysic, XII. General Assembly, Internat. Assoc. scientific Hydrol., Publ. 52, S. 424—439, 4 Tab., 7 Abb., Gentbrugge 1960.
- MUHLERT, F.: Der Kohlenschwefel. — 139 S., 28 Abb., 15 Tab., Halle (Knapp) 1930.
- NAUMANN, E.: Geol. Kte. Preußen u. benachb. Ländern Erl. Bl. Jena. — 65 S., 4 Taf., 3 Abb., Berlin 1928.
- NAUMANN, E.: Die landwirtschaftliche Verwertung des Mülls in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., 14, S. 162—176, Berlin 1938.
- NEHLS, H.: Untersuchungen über die Mengen der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen (Berichtsjahr 1934/35). — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., 11, S. 248—251, 1935.
- Untersuchungen über die Mengen der in den Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Berichtsjahr 1935/36. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., 12, S. 314—318, 1936.
- Untersuchungen über die Mengen der in den Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Berichtsjahr 1936/37. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., 13, S. 347—351, 1937.
- Untersuchungen über die Mengen der in den Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Berichtsjahre 1937/38, 1938/39. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., 15, S. 122—127, 204—209, 1939.
- Untersuchungen über die Mengen der in den Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Berichtsjahr 1939/40. — Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg., 16, S. 222—225, 1940.
- NEUMEISTER, R.: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 927 S., Jena 1897.
- NEUWIRTH, R.: Luft- und niederschlagschemische Untersuchungen im Südschwarzwald. — Meteor. Rdsch., 9, S. 215—218, 1956.
- NOMITSU, T., Y. TOYOHARA & R. KAMIMOTO: On the contact surface of fresh- and salt-water near a sandy sea-shore. — Mem. College Sci., Kyoto Imp. Univ., (A) 10, 7, S. 279—302, 1927.
- NÖRING, F.: Ausgewählte Fragen der Grundwasserchemie in Beziehung zu Oberfläche und Untergrund. — Z. deutsch. geol. Ges., 102, S. 123—128, Hannover 1951 (1951a).

- NÖRING, F.: Einflüsse der Kunstdüngung auf den Chemismus des Grundwassers. — *Ge-sundh.-Ing.*, **72**, S. 190—191, München 1951 (1951b).
- Chemische und physikalische Erscheinungen bei infiltriertem Grundwasser. — *Assemblée générale de Rome 1954*, C. R. et Rapports de la Commission d'Eaux souterraines, **2**, S. 113—117, 1954 (1954a).
- Diskussionsbemerkung zum Vortrag: W. RICHTER: Die Versalzung des Grundwassers an der Westküste Ostfrieslands. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, **106**, **1**, S. 186, 1954 (1954b).
- ØDUM, H. & W. CHRISTENSEN: Danske Grundvandstyper og deres geologiske Optraeden. — *Danmarks Geologiske Undersøgelse*, (III), **26**, 184 S., 18 Abb., 19 Taf., Kopenhagen 1936.
- OHLE, W.: Sulfat als „Katalysator“ des limnischen Stoffkreislaufes. — *Vom Wasser*, **21**, S. 13—32, 8 Abb., Weinheim/Bergstr. 1955.
- Die Stoffwechselfynamik der Seen in Abhängigkeit von der Gasausscheidung ihres Schlammes. — *Vom Wasser*, **25**, S. 127—149, 14 Abb., Weinheim/Bergstr. 1958.
- OPPENHEIMER, C.: *Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere*, V.: Verdauung, Resorption, Exkretion, 2. Aufl., 738 S., Jena 1925.
- OST, K. & G. MIRISCH: Über Messungen von Staubbiederschlägen in der Umgebung eines größeren Kraftwerkes auf Steinkohlenbasis. — *Mitt. Ver. Großkesselbesitzer*, **37**, S. 689—700, 1955.
- PATTEISKY, K.: Die thermalen Salzsolen des Ruhrgebietes und ihre Quellgase. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, **104**, S. 532—533, 1952.
- PEGGAU, A.: Abwasserprobleme in der Sulfitzellstoffindustrie. — *Ber. abwassertechn. Ver.*, H. 3, S. 111—117, München 1952.
- PFAFF, C.: Über Lysimeter-Versuche. — *Der Forschungsdienst* (N. F. „Deutsch. land-wirtsch. Rdsch.“), Sonderh. 6, S. 102—114, 1937.
- Lysimeterversuche. — *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk.*, **48** (93), S. 93—118, Weinheim/Bergstr. u. Berlin 1950.
- PFEIFFER, D. & H. W. QUITZOW: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500000 Erl. Bl. Köln. Mit Beiträgen von W. CARLÉ, K. FRICKE, G. HERBST, R. KELLER, H. UDLUFT, E. SCHRÖDER, W. SCHWARZ u. A. STAHL. — 162 S., 13 Abb., 10 Tab., 1 Übersichtskte. 1 : 500000 d. mittl. Jahres- und Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1955.
- , K. SCHÄDEL & H. SCHERER: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500000 Erl. Bl. Karlsruhe, 78 S., 4 Abb., 1 Übersichtskte. 1 : 500000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1953.
- PITTNER, K.: Der Schwefeldioxydgehalt der Luft und die Schäden in der Umgebung von Industrieschornsteinen. — *Arbeit u. Sozialfürsorge*, **7**, S. 337—341, 1952.
- POSEWITZ, G. A.: A budaörsi repülötér talajvizviszonya. — *Hidrol. Köslöny*, **16** (1936), S. 121—135, Budapest 1937.
- POTILITZIN, A.: Zusammensetzung des die Naphtha begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers. — *J. russ. phys.-chem. Ges.*, **1**, S. 300, 1882: Ref.: *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **15**, S. 3099, Berlin 1882.
- PRINZ, E.: *Handbuch der Hydrologie*, 2. Aufl., 422 S., 334 Abb., Berlin (Springer) 1923.
- RANKAMA, K. & TH. G. SAHAMA: *Geochemistry*, 2. Aufl., 912 S., Chicago 1952.
- REICHARDT, E.: *Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers*, 3. Aufl., 170 S., 33 Abb., 2 Taf., Halle 1880.
- REIN, H.: *Einführung in die Physiologie des Menschen*, 560 S., Berlin 1949.
- RICHTER, W.: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500000 Erl. Bl. Emden. Mit Beitrag von R. KELLER. — 64 S., 10 Tab., 10 Abb., 1 Übersichtskte. 1 : 500000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1954 (1954a).
- Die Versalzung des Grundwassers an der Westküste Ostfrieslands. — *Z. deutsch. geol. Ges.*, **106**, **1**, S. 185—186, 1954 (1954b).
- Hydrogeologie. — In: BOIGK, H., C. DIETZ, H.-O. GRAHLE, K. HOFFMANN, W. HOLLSTEIN, F. KÜHNE, W. RICHTER, H. SCHNEEKLOTH & R. WAGER mit Beitr. von H. HILTERMANN & W. VON ZUR MÜHLEN: *Zur Geologie des Emslandes*, *Beih. Geol. Jb.*, **37**, S. 322—349, 3 Abb., 8 Tab., Hannover 1960.

- RICHTER, W. & H. FLATHE: Die Versalzung von küstennahen Grundwassern, dargestellt an einem Teil der deutschen Nordseeküste. — Assoziation Internationale d'Hydrologie Scientifique, Publ. **37**, S. 118—130, 8 Abb., Rom 1954.
- RICHTER-BERNBURG, G.: Die paläogeographischen Voraussetzungen für die Bildung der nordwestdeutschen Salzlager. — Jb. geogr. Ges. Hannover, S. 166—182, Hannover 1953.
- RIFFENBURG, H. B.: Chemical character of ground waters of the Northern Great Plains. — US-geol. Surv. Water-Supply Pap. **560-B**, S. 31—52, 1925.
- RIPPEL, A.: Zur Kenntnis des Schwefelkreislaufes im Erdboden. — J. Landwirtsch., **76**, S. 1—10, Berlin 1928.
- RÖHRER, F.: Über den Nitratgehalt der Tiefenwässer. — Geol. Rdsch., **23a**, Salomon-Calvi-Festschr., S. 315—331, 1933.
- ROSSBY, C. G. & H. EGNÉR: On the chemical climate and its circulation pattern. — Tellus, **7**, S. 118—133, Stockholm 1955.
- RÖSSLER, B.: Beeinflussung des Grundwassers durch Müll- und Schuttablagerungen. — Vom Wasser, **18**, S. 43—60, 13 Abb., 6 Tab., Weinheim/Bergstraße 1951.
- RUSSEL, W. J.: Stadtnebel und ihre Wirkungen. — Naturwiss. Rdsch., **7**, S. 175—176, Braunschweig 1892.
- SANDER, P.: Die Abwässer des Viskoseverfahrens. — Ber. abwassertechn. Ver., H. **3**, S. 134—140, München 1952.
- SCHARRER, K. & H. FAST: Untersuchungen über die dem Boden durch die Niederschläge zugeführten Pflanzennährstoffe. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., **55**, S. 97—106, Weinheim/Bergstr. 1951.
- SCHAEFFER, F. & E. WELTE: Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, II. Pflanzenernährung, 240 S., Stuttgart 1955.
- SCHMID, E. E.: Geol. Spec.-Kte. Preußen u. Thüring. Staaten Erl. Bl. Buttstedt. — 13 S., Berlin 1872.
- SCHNEIDER, H. & C. TRUELSSEN: Die Wassererschließung. I. Geohydrologische Grundlagen und Bau von Wasserfassungen, 7 + 287 S., 440 Abb., 51 + 7 Tab., Essen (Vulkan-Verlag) 1952.
- SCHOELLER, H.: Les échanges de bases dans les eaux souterraines vadoses: Trois exemples en Tunisie. — Bull. Soc. géol. France, (V) **4**, S. 389—420, 2 Abb., 1 Taf., 1 Kte., Paris 1934.
- L'influence du climat sur la composition chimique des eaux souterraines vadoses. — Bull. géol. Soc. France, **11**, S. 267—289, Paris 1941.
- Géochimie des eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole. — Revue de l'institut franç. du pétrole et Annal. d. combustibles liquides, Paris 1956.
- L'interprétation des analyses chimiques des eaux salées. — Distribution limitée. Reproduction provisoire sans schémas (nicht veröff.), Colloque de Teheran Communication Nr. 6, 19 S., Paris 1958.
- Teneurs mensuelles et annuelle en chlore de l'eau de pluie dans le bassin d'Aquitaine. — International Union of Geodesy and Geophysics, Association of Scientific Hydrology, Comité des Précipitations, Abstracts, S. 6, Helsinki 1960.
- SCHULZ, B.: Gehalt von Regenwasser an Schwefelsäure. — Ann. Hydrogr., **58**, S. 157—158, Berlin 1930.
- SCHWARTZ, W.: Die Bakterien des Schwefelkreislaufes und ihre Lebensbedingungen. — Freiburger Forschungsh., **C 14**, S. 1—13, 8 Abb., 1 Tab., Berlin 1958.
- SCHWILLE, F.: Natriumhydrogenkarbonat- und Natriumchlorid-Wässer im tieferen Untergrund des Mainzer Beckens. — Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., **81**, S. 314 bis 335, 2 Abb., Wiesbaden 1953.
- Ionenumtausch und der Chemismus von Grund- und Mineralwässern. — Z. deutsch. geol. Ges., **106**, S. 16—22, 2 Abb., 1 Tab., Hannover 1955.
- SEIFERT, F.: Die Abwasserfrage in der Kaliindustrie. — Ber. abwassertechn. Ver., H. **3**, S. 158—174, München 1952.

- SEMMLER, W.: Quellen und Grundwasser im Deckgebirge des Saarbrücker Steinkohlen-vorkommens. — Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, 88, S. 247—270, 1 Kte., 1940.
- Die chemische Beschaffenheit der Grubenwässer im saar-lothringischen Karbon. — C. R. 3. Congrès Strat. et Géol. Carbonifère — Heerlen 1951, S. 567—570, 1951.
- Die Mineralquellen des Saarlandes. — Z. deutsch. geol. Ges., 103, S. 284—296, 1952.
- Verdorbenes Grundwasser. — Schlägel u. Eisen, S. 534—541, 8 Abb., Düsseldorf 1960.
- SENIO, K.: On the ground water near the seashore. — Assemblée génér. Bruxelles, Ass. intern. d'Hydrologie scientifique, 2, S. 175—177, 1951.
- SIERP, F.: Häusliches und städtisches Abwasser. — Handb. Lebensmittelchem., 8, 1, S. 209—470, Berlin (Springer) 1939 (1939a).
- Gewerbliche und industrielle Abwässer. — Handb. Lebensmittelchem., 8, 1, S. 471 bis 670, Berlin (Springer) 1939 (1939b).
- Zur Frage der Behandlung von Beizerei- und Galvanisierungsabwässern. — Ber. abwassertechn. Ver., H. 3, S. 42—77, München 1952.
- SÖFNER, R.: Zur Entstehung des Thüringischen Buntsandsteins. — Chemie der Erde, 11, S. 420—444, 1 Taf., 8 Abb., Jena 1938.
- STEUER, A.: Bodenwasser und Diluvialablagerungen im hessischen Ried. — Notizbl. großh. hess. geol. L.-A., (IV), 28, S. 49—94, 1907.
- STRATMANN, H.: Untersuchungen über den Schwefeldioxydgehalt bodennaher Luftschichten in der Umgebung von Steinkohlen-Kraftwerken. — Mitt. Ver. Großkesselbesitzer, 37, S. 705—714, 1955.
- Staub- und Gasimmissionen von Kohlenfeuerungen, ihr Einfluß auf die Vegetation und ihre Messung. — VDI-Ber., 15, S. 59—66, Düsseldorf 1956.
- STRELL, M.: Wasser und Abwasser. Reinhaltung der Gewässer, 352 S., 296 Abb., München (Oldenbourg) 1955
- STREMMER, H. E.: Die Schwefelsäure im Säurehaushalt der Waldböden. — Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk., 50 (95), S. 89—99, Weinheim/Bergstr. u. Berlin 1950.
- SÜCHTING, H.: Lehrbuch der Bodenkunde und Pflanzenernährung, 290 S., Hannover 1949.
- THURNEYSSER ZUM THURN, L. P.: Das erste Theil. Von Kalten, Warmen, Minerischen und Metallischen Wassern, sampt der Vergleichung der Plantarum und Erdgeweachsen, 10 Bücher. Gedr. Frankfurt a. d. Oder 1572. Wiedergedr. unter dem Titel:
LEONH. THURNEISSERS X Bücher von kalten, warmen, minerischen und metallischen Wassern, sampt deren Vergleichung mit den Plantis oder Erdgewächsen aufs neu durchsehen an vielen Orten corrigiert und verbessert. Dem eine kurze Beschreibung des Stahlbrunnens oder Selbacher Brunnens oder Bades, sampt etlichen Fragen von Sauerbrunnen hinzugethan durch J. RUD. SALTZMANN, Straßburg 1612.
- TISON, L. J.: Hydrologie et salinité des eaux souterraines. — Colloque Unesco-Iran, Communication Nr. 12, Reproduction provisoire, (Maschinenschr.), 16 S., Teheran 1958.
- TODD, D. K.: Ground water hydrology, 336 S., 153 Abb., New York - London 1959
- Salt water intrusion of coastal aquifers in the United States. — International Union of Geodesy and Geophysics, XII. General Assembly, Internat. Assoc. scientific Hydrol., Publ. 52, S. 452—461, 1 Abb., Gentbrugge 1960.
- TOYOHARA, Y.: A study on the coastal ground water at Yumigahama, Tottori. — Mem. College Sci., Kyoto Imp. Univ., (A), 18, 5, S. 295—309, 1935.
- TRAUB, F.: Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. München. Mit Beiträgen von L. GERB u. R. KELLER. — 121 S., 32 Tab., 6 Abb., 1 Übersichtskte. 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- und Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1956.
- UDLUFT, H.: Über eine neue Darstellungsweise von Mineralwasseranalysen II. — Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., 81, S. 308—313, 1 Taf., Wiesbaden 1953.
- Hydrogeologische Übersichtskarte 1 : 500 000 Erl. Bl. Frankfurt. — Bearb. von H. HENTSCHEL, F. MICHELS, F. NÖRING, E. SCHENK, O. SCHMITT, M. TEIKE, D. THEWS, K. N. THOME, H. UDLUFT u. R. ULBRICH. Mit Beitr. von W. FRIEDRICH u. R. KELLER. — 123 S., 24 Tab., 5 Abb., 14 Taf., 1 Übersichtskte. 1 : 500 000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge nach Flußgebieten, Remagen 1957.

- VOGEL, J. H.: Die Abwasser aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung sowie ihre Einwirkung in und an den Wasserläufen, 591 S., Berlin (Borntraeger) 1913.
- Beitrag zur Frage etwaiger Schädlichkeit schwefelsaurer Salze im Trinkwasser. — *Kali*, **19**, S. 293—296, Halle 1925.
- VOLK, N. J., J. W. TIDMORE & D. T. MEADOWS: Supplements to high-analysis fertilizers with special reference to sulfur, calcium, magnesium, and limestone. — *Soil Sci.*, **60**, S. 427—435, 1945.
- VOLKER, A. & E. O. HOUTSMA: Détermination des salinités des eaux à grandes profondeurs dans le sous-sol du Zuiderzee par prospection géophysique. — *Assoziation Internationale d'Hydrologie Scientifique*, Publ. **37**, S. 151—161, 10 Abb., Rom 1954.
- WAGER, R.: Chemismus (Versalzung) des tieferen Grundwassers und seine Beziehungen zu den Oberflächengewässern. — *Deutsch. gewässerker. Mitt., Sonderh.*, S. 31—33, 1958.
- , W. RICHTER & H. FLATHE: Zur Grundwasserversalzung in Nordwestdeutschland. — *Geol. Jb.*, **74**, S. 629—642, 10 Abb., Hannover 1957.
- WAGNER, W.: Die Lagerungsverhältnisse am Westufer des Mainzer Beckens bei Kreuznach und die Kochsalzquellen von Bad Kreuznach und Bad Münster am Stein. — *Notizbl. Ver. Erdk. u. hess. geol. L.-A.*, (V), **6**, S. 76—163, Darmstadt 1924.
- Der Radiumgehalt und die Radioaktivität der Mineralquellen der Nahetalbäder Bad Kreuznach und Bad Münster am Stein, 23 S., 5 Abb., Darmstadt 1938.
- WEINER, R.: Die Abwässer in der Metallindustrie. — 152 S., 4 Tab., 71 Abb., Saugau/Wttbg. (Leuze) 1958.
- WEVERKE, L. VAN: Gips in den Trinkwassern Lothringens. — *Mitt. geol. L.-A. Elsaß-Lothringen*, **X**, S. 301—319, Straßburg 1916/17 (1916/17a).
- Mineralwasser im Unteren Lias in Lothringen und im Unterelsaß und Bemerkungen über den Ursprung von schwefelsaurem Natron in Mineralwassern. — *Mitt. geol. L.-A. Elsaß-Lothringen*, **X**, S. 321—334, Straßburg 1916/17 (1916/17b).
- WESLY, W.: Erfordernisse bei der Planung und beim Betrieb von Vollentsalzungsanlagen. — *Mitt. Ver. Großkesselbesitzer*, **38**, S. 753—765, 1955.
- WIEGEL, E.: Hydrogeologische Übersichtskarte 1:500000 Erl. Bl. Münster. Mit Beiträgen von C. DIETZ, K. FRICKE, H. KARRENBERG, H. W. QUITZOW, W. FRIEDRICH u. K. SCHNELL. — 172 S., 19 Tab., 15 Abb., 1 Übersichtskte. 1:500000 d. mittl. Jahres- u. Winterniederschläge, Remagen 1957.
- WIEGMANN: Das Abwasser des Steinkohlen- und Braunkohlenbergbaues. — *Ber. abwassertechn. Ver.*, **H. 3**, S. 81—92, München 1952.
- WIGAN, H. N.: Problems encountered in the burning of sulphur-bearing fuels in oil-fired boilers and methods of alleviation. — *The Heat and Vent. Eng. and Journ. of Air Cond.*, **33**, 386, S. 45—50, 1959.
- WINTERSTEIN, H.: *Handbuch der vergleichenden Physiologie*, **II**, **2**, 1152 S., Jena 1924.
- WOLFF, F. v.: *Der Vulkanismus*, **I. Allgemeiner Teil**, 711 S., 221 Abb., 1 Kte., Stuttgart (Enke) 1914.
- ZUNKER, F.: Landwirtschaftliche Verwertung der Abwässer. — *Gesundh.-Ing.*, **59**, S. 373—379, 1936.
- ZYKA, V.: Hydrochemische Zonen in Mitteleuropa. — *Acta geol. Acad. Scient. hung.*, **IV**, **3/4**, S. 383—413, Budapest 1957.
- Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft: Abwasser, Anfall und Beseitigung in Gemeinden und Industriebetrieben in der Bundesrepublik Deutschland. Stand 31. 3. 1956. — 5 S., 1 Taf., 8 Tab., als Manuskript vervielf., Bad Godesberg 1958.
- Statistisches Bundesamt: *Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland*, 1958, **XXIV** + 538 + 176 + 50 S., Stuttgart 1958.
- *Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland*, 1959, **XXII** + 547 + 138 + 31 S., Stuttgart-Mainz 1959.

Anschrift des Autors:

Dipl.-Geologe Dr. GEORG MATTHESS, Geologe beim
Hessischen Landesamt für Bodenforschung,
Wiesbaden, Leberberg 9—11

Für die Redaktion verantwortlich:

Privatdozent Dipl.-Geologe Dr. FRITZ KUTSCHER, Oberregierungsgeologe beim
Hessischen Landesamt für Bodenforschung,
Wiesbaden, Leberberg 9—11