

Berechnung des Salzgehaltes der Elbe

Michael Bergemann

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Messmethoden	2
2.1	Direkte Salzmessungen	2
2.1.1	Abdampfrückstand und Glührückstand	2
2.1.2	Ionen-Bilanz	3
2.2	Indirekte Salzmessungen	3
2.2.1	elektrische Leitfähigkeit	3
2.2.2	Dichtemessung	4
3.	Ermittlung der Umrechnungsfaktoren	4
3.1	Faktoren für die elektrische Leitfähigkeit	4
3.2	Faktoren für Chlorid und Sulfatmessungen	5

1. Einleitung

Häufig fehlt in Datensätzen der Gewässerüberwachung der Salzgehalt. Fast immer gibt es jedoch Messgrößen, die mit hinreichender Genauigkeit in den Salzgehalt umgerechnet werden können. Benötigt wird der Salzgehalt u. a. für die Hydrobiologie, die Lademarken der Schifffahrt und die Konstruktion von Bauwerken an und in Gewässern.

Der Salzgehalt oder die Salinität eines Wassers ist die Summe der darin gelösten oder dissoziierter Salze. Wenn Salze in Wasser in Lösung gehen, werden diese in Anionen und Kationen aufgetrennt. Da elektrischer Strom diese Ionen transportieren kann, werden sie auch Elektrolyte genannt. Die wichtigsten mineralischen Ionen in Gewässern sind:

- Chlorid
- Sulfat
- Hydrogencarbonat
- Natrium
- Calcium
- Magnesium
- Kalium

Organische Salze sind in natürlichen Gewässern meistens vernachlässigbar. Früher wurde der Salzgehalt in ‰ angegeben. Heute ist der Salzgehalt nach den Regeln der SI-Einheiten einheitenlos. Von Süßwasser wird allgemein bis zu einem Salzgehalt von 1 gesprochen.

Die meisten Messwerte bei den Salzmessgrößen der Elbe liegen für den Chloridgehalt vor, weil das Chloridion schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts zuverlässig gemessen werden kann. Der älteste bekannte Chloridmesswert der Elbe ist eine Messung vom 1. Juni 1852 bei Hamburg mit 23,9 mg/l Cl⁻ (Wibel 1887). Der höchste bekannte Chloridmesswert im Süßwasserbereich der Elbe wurde am 12. und 13. Aug. 1964 mit 740 mg/l Cl⁻ am Wehr Geesthacht gemessen. Das entspricht einem Salzgehalt von 1,7. Der höchste bekannte Chloridmesswert der Saale wurde am 16. September 1929 bei Groß-Rosenburg mit 3760 mg/l Cl⁻ (Salzgeh. 7,7) bestimmt.

Die Elbe hat an der Quelle einen Chloridgehalt von rd. 1 mg/l Cl⁻, (Tab. 1). Bis zur Saalemündung unterhalb von Breitenhagen steigt

der Chloridgehalt langsam, aber stetig an. Die Saale trägt eine große Menge Salz ein und lässt den Chloridgehalt in der Elbe entsprechend sprunghaft ansteigen. Die Zuflüsse der Saale durchschneiden natürliche Salzlagerstätten. Deshalb liegt der natürliche Salzgehalt der Saale ca. 10fach über dem der Elbe. Der grösste Salzeintrag im Saalegebiet stammt jedoch aus Einträgen der Salzindustrie. Durch den Zufluss von salzarmen Nebenflüssen kommt es bis Hamburg wieder zu einer Verdünnung des Elbewassers. Unterhalb von Hamburg setzt langsam der Einfluss des Nordseewassers ein. Bei langanhaltend niedrigem Oberwasserabfluss kann bei Wedel der erste leichte Salzgehaltsanstieg nachgewiesen werden. Bei mittleren Abflussverhältnissen liegt die obere Brackwassergrenze in der Nähe der Schwingemündung bei Stade. Bei einem Hochwasser wie im August 2002 wird die obere Brackwassergrenze bis Cuxhaven verschoben. In der Hohen Nordsee und im Nordatlantik beträgt der Chloridgehalt im Mittel 19,3 g/l. Das entspricht einem Salzgehalt von 35 (Abb. 1).

Im Toten Meer werden Salzgehalte zwischen 260 und 340 gemessen. Die höchsten Salzgehalte findet man im Assalsee in Dschibuti (Ostafrika) mit 350.

Tab. 1 Mittlere Chloridgehalte der Elbe von 1994 bis 2003

Ort	mg/l Cl ⁻
Elbequelle	1
Schmilka, linkes und rechtes Ufer	29
Zehren, linkes und rechtes Ufer	31
Wittenberg/L.	32
Breitenhagen, linkes und rechtes Ufer	34
Magdeburg, linkes und rechtes Ufer	203
Tangermünde, linkes und rechtes Ufer	144
Schnackenburg	136
Hamburg-Zollenspieker	123
Hamburg-Seemannshöft	123
Grauerort	209
Brunsbüttel	1040
Cuxhaven	9360
Hohe Nordsee, Nord-Atlantik	19300

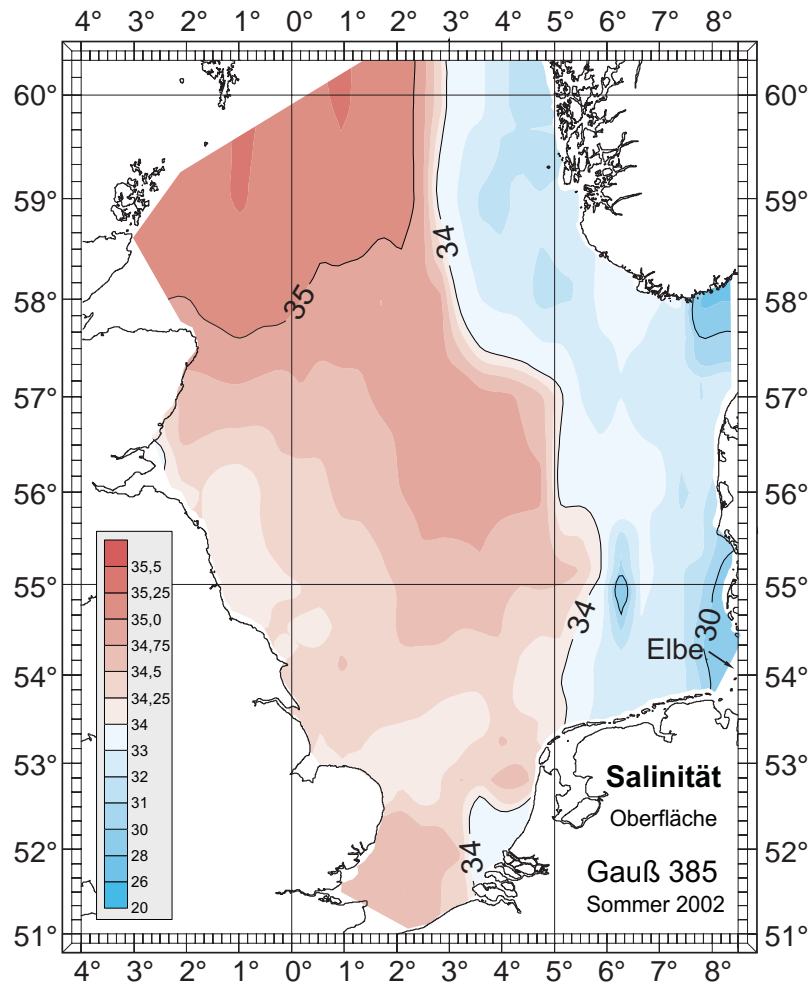


Abb. 1 Salzgehalt der Nordsee, Messungen des Messschiffes „Gauß“ im Sommer 2002 (Quelle Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie)

2. Messmethoden

2.1 Direkte Salzmessungen

2.1.1 Abdampfrückstand und Glührückstand

Der Abdampfrückstand eines Wassers wurde schon im 19. Jahrhundert bestimmt. Hierfür wird von einer filtrierten Wasserprobe ein bestimmtes Volumen abgemessen und bei 105 °C eindampft. Das Gewicht des Rückstandes wird zu dem Ausgangsvolumen ins Verhältnis gesetzt. Das Ergebnis ist der Abdampfrückstand oder die Summe der gelösten Stoffe. Der Abdampfrückstand enthält neben den mineralischen auch noch organische Bestandteile. Deshalb wird der Rückstand anschliessend bei 605 °C geblüht. Dabei werden die organischen Bestandteile zerstört. Das Gewicht des Glührückstandes wird ebenfalls zu dem Ausgangs-

volumen ins Verhältnis gesetzt und gibt dann den Glührückstand oder den Salzgehalt des Wassers an.

Diese Messmethode hat zwei systematische Fehler: Einerseits wird bei dem Verdampfen und Glühen das Hydrogencarbonat ausgetrieben. Andererseits bleibt freies Silicat, dass im Wasser nicht als dissoziiertes Ion vorliegt und damit per Definition nicht zu den Salzbestandteilen gehört, in dem Glührückstand zurück. Heute wird diese Methode für Gewässer kaum noch angewandt.

2.1.2 Ionen-Bilanz

Für die Ionen-Bilanz werden die Anionen und Kationen getrennt gemessen und anschließend addiert. In der Regel sind das:

Chlorid
Sulfat
Hydrogencarbonat
Nitrat

Natrium
Calcium
Magnesium
Kalium

Vernachlässigbar im Elbewasser sind:

Bromid
Fluorid
Ammonium
Nitrit
Phosphat
verschiedene Metallionen

Da nur wenige Datensätze für die Elbe vorliegen, bei denen das Hydrogencarbonat zusammen mit den anderen Ionen gemessen wurde, verstehen sich alle nachfolgenden Angaben der Ionen-Bilanz ohne das Hydrogencarbonat. Die Salzgehaltsbestimmung über die Ionen-Bilanz ist heute die gebräuchlichste direkte Methode. Häufig wird aber auch nur der Chloridgehalt und allenfalls der Sulfatgehalt bestimmt.

Der Glührückstand und die Ionen-Bilanz ergeben auf der Basis der wenigen gefunden

Wertepaare eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 1). Die Steigung von 1,0 und der Korrelationskoeffizient von 0,99 ist ein optimales Ergebnis. Der Schnittpunkt mit der y-Achse liegt bei 25. Im Idealfall wäre dieser bei 0. Folglich erfasst der Glührückstand, im Vergleich zu der hier durchgeführten Ionen-Bilanz, systematisch eine kleine Menge gelöster Stoffe zusätzlich. Bei der Ionen-Bilanz wurde aus praktischen Gründen auf die Berücksichtigung einiger Ionen mit geringer Konzentration verzichtet.

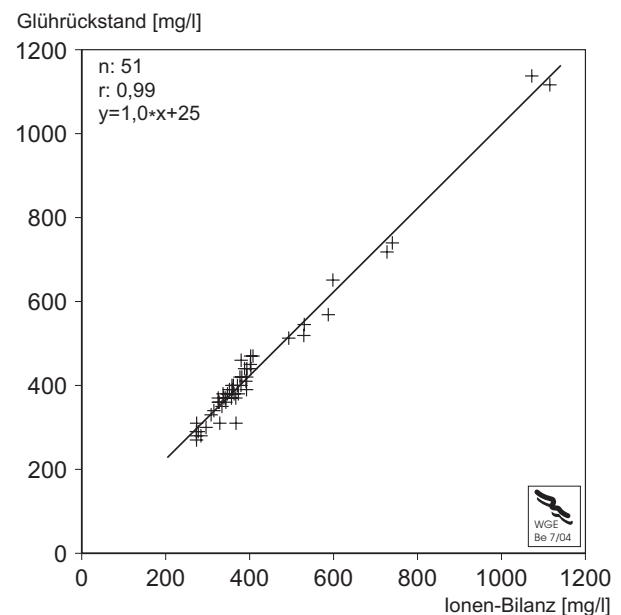


Abb. 2 Verhältnis der Ionen-Bilanz zu dem Glührückstand der Elbe im Süßwasserbereich (Schmilka-Hamburg) - 1964-1990

(n=Anzahl, r=Korrelationskoeffizient)

2.2 Indirekte Salzmessungen

2.2.1 elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit erfasst alle ionischen Bestandteile eines Wassers. Sie ist abhängig von:

- dem Gehalt der ionogen gelösten Stoffen
- der Zusammensetzung dieser Elektrolyte (elektrochemische Wertigkeit, Dissoziationsgrad)

- der Wassertemperatur (Ionenbeweglichkeit)
- dem Druck (Wassertiefe)

Die Wassertemperatur wird in der Regel auf 25 °C normiert.

Die elektrische Leitfähigkeit hat sich als schnelle, einfache und zuverlässige Salz-Mess-

methode durchgesetzt. Sie wird deshalb in automatischen Messeinrichtungen fast ausschließ-

2.2.2 Dichtemessung

Der Vollständigkeit halber sei hier die Dichtemessung erwähnt.

Ein **Aräometers** wird in das filtrierte Probenwasser getaucht. Die Dichte des Wassers wird über die Eintauchtiefe an einer oben angebrachten Skala abgelesen und diese kann dann in den Salzgehalt umgerechnet werden.

Ein **Pyknometer** dient der genauen Volumenbestimmung einer filtrierten Wasserprobe. Die Ermittlung der Dichte erfolgt über eine Differenzwägung.

3. Ermittlung der Umrechnungsfaktoren

3.1 Faktoren für die elektrische Leitfähigkeit

Für die Umrechnung der elektrischen Leitfähigkeit in den Salzgehalt gibt es für Meerwasser die Berechnungsmethode des „praktischen Salzgehaltes“ (UNESCO Practical Salinity Scale PSS78). Dafür wird gegen einen Meerwasser-Standard gemessen. Diese Methode kann aber nicht im Süßwasser- und Brackwasserbereich der Elbe angewandt werden, weil es einen deutlichen Unterschied zwischen der Salzzusammensetzung des Meerwassers und des Süßwassers gibt. Tab. 2 zeigt die relative mittlere Zusammensetzung der Salze in der Elbe bei Hamburg und im Nordatlantik. Dank der Verschiebung beim Chlorid, Sulfat, Natrium und Calcium verändert sich auch der Umrechnungsfaktor.

In der Literatur gibt es für die Umrechnung in Süßwasser Faktoren-Angaben zwischen 0,000425 bis 0,000527. Die nachfolgende Ermittlung der Faktoren zur Errechnung des Salzgehaltes soll die Verhältnisse für die Elbe klären. Als Basis wurde die Ionen-Bilanz (Chlorid, Sulfat, Nitrat, Natrium, Calcium, Magnesium, Kalium, ohne Hydrogencarbonat) gewählt, weil hierfür die weitaus meisten Messwerte vorliegen. Abb. 3 zeigt die Auftragung der Werte von

lich eingesetzt, wie z. B. an der Elbe in der automatischen Messstation Lauenburg seit 1955.

Das **Refraktometer** ist aus dem Weinbau und der Honigproduktion bekannt. Der Salzgehalt kann über eine entsprechende Skala abgelesen werden. Da der relative Fehler bei 1 liegt, ist der Anwendungsbereich eher im Bereich der Meerwasserkonzentrationen.

Für Messungen in Gewässern spielt die Dichtemessung keine Rolle.

Tab. 2 Relative mittlere Salz-Zusammensetzung - Vergleich Elbe - Nordatlantik

	Elbe bei Hamburg %	Nord- atlantik %
Chlorid	27,5	53,9
Sulfat	31,5	7,6
Kalium	1,9	1,1
Natrium	14,2	30,0
Calcium	20,7	3,3
Magnesium	3,4	3,6

1994 bis 2003 für den Süßwasserbereich, Abb. 4 die entsprechenden Werte für den Brackwasserbereich bis zur Mündung bei Cuxhaven. In den durch die Nordsee beeinflussten Wasserproben ist die Steigung der Ausgleichsgeraden steiler als im Süßwasserbereich. Die Unterschiede in der Salzzusammensetzung wirken sich also messbar aus. Der Korrelationskoeffizient ist in beiden Messwertgruppen sehr groß und die Streuung der Werte recht gering. Auch dank der

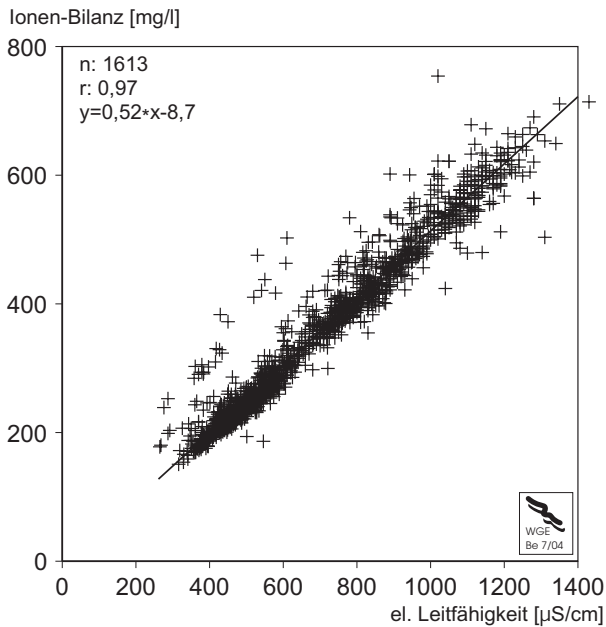


Abb. 3 Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit (25°C) zu der Ionen-Bilanz im Süßwasserbereich der Elbe (Schmilka-Hamburg) - 1994-2003

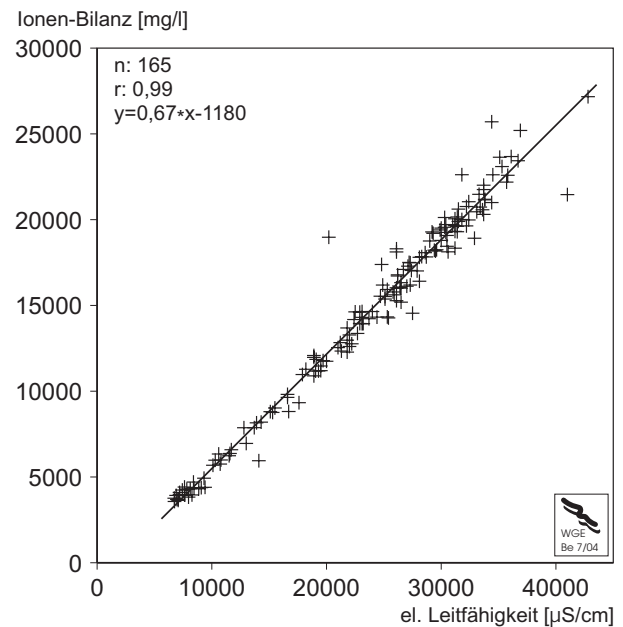


Abb. 4 Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit (25°C) zu der Ionen-Bilanz im Brackwasserbereich der Elbe (Brunsbüttel-Cuxhaven) - 1994-2003

großen Anzahl der Wertepaare kann die Auswertung als repräsentativ für die Elbe angesehen

werden. Die ermittelten Umrechnungsfaktoren sind in Tab. 3 zusammengefasst.

3.2 Faktoren für Chlorid und Sulfatmessungen

Häufig wurde in den Messreihen nicht das ganze Spektrum der Ionen, sondern nur Chlorid und vielleicht auch noch Sulfat bestimmt. Auch auf dieser Basis lässt sich der Salzgehalt recht genau bestimmen. Abb. 5 zeigt die Chloridgehalte aus dem Süßwasserbereich der Elbe im Verhältnis den Werten der Ionen-Bilanz. Im Bereich bis 50 mg/l Chlorid fällt die größere Steigung der Werte im Vergleich zu den höheren Konzentrationen auf. Es handelt sich bei den niedrigen Werten fast ausschließlich um Messungen oberhalb der Saalemündung. Durch den Salzeintrag aus der Saale verschiebt sich in der Elbe das Verhältnis zwischen der Chlorid- und der Sulfatkonzentration deutlich in Richtung Chlorid. Für die beiden Elbeabschnitte oberhalb und unterhalb der Saale müssen deshalb verschiedene Umrechnungsfaktoren verwendet werden. Abb. 6 zeigt die Auswertung für den Brackwasserbereich.

Stehen Chlorid- und Sulfatwerte zur Verfügung, dann ist damit über die Hälfte der Gesamtsalzmenge erfasst. Die Auswertung für den Süßwasserbereich (Abb. 7) und den Brackwasserbereich der Elbe zeigen deshalb auch eine besonders hohe Korrelation und eine geringe Streuung. Die Summe aus Chlorid- und Sulfatgehalt ist damit eine gute Basis zur Berechnung des Salzgehaltes.

Die Umrechnungsfaktoren sind in Tab. 3 zusammengefasst.

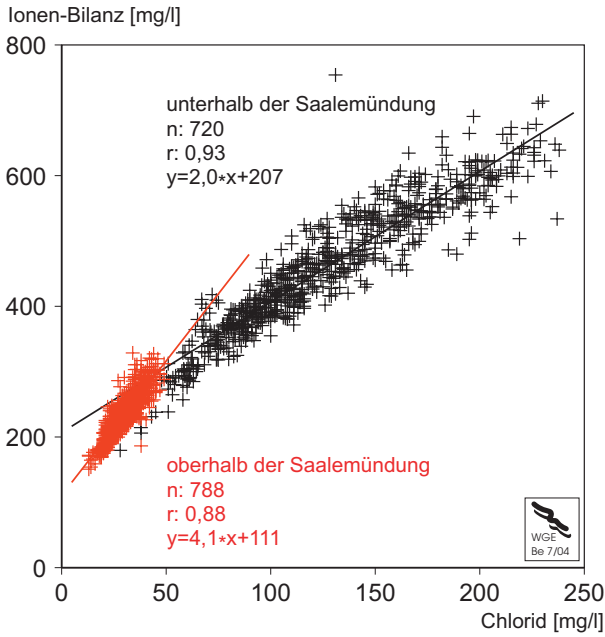


Abb. 5 Verhältnis der Chlorid-Gehalte zu der Ionen-Bilanz der Elbe im Süßwasserbereich (Schmilka-Hamburg) - 1994-2003

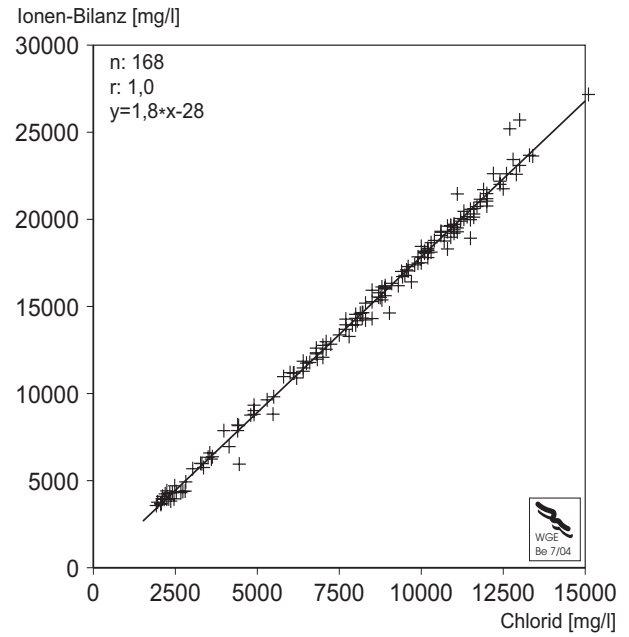


Abb. 6 Verhältnis der Chlorid-Gehalte zu der Ionen-Bilanz der Elbe im Brackwasserbereich (Brunsbüttel-Cuxhaven) - 1994-2003

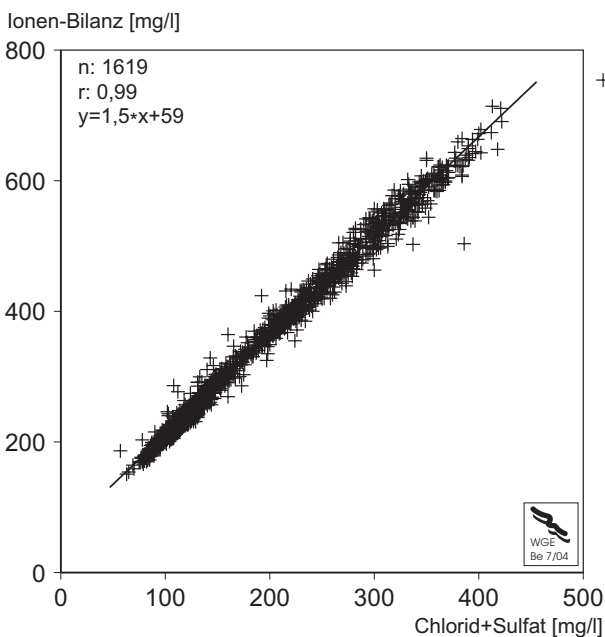


Abb. 7 Verhältnis der Chlorid+Sulfat-Gehalte zu der Ionen-Bilanz der Elbe im Süßwasserbereich (Schmilka-Hamburg) - 1994-2003

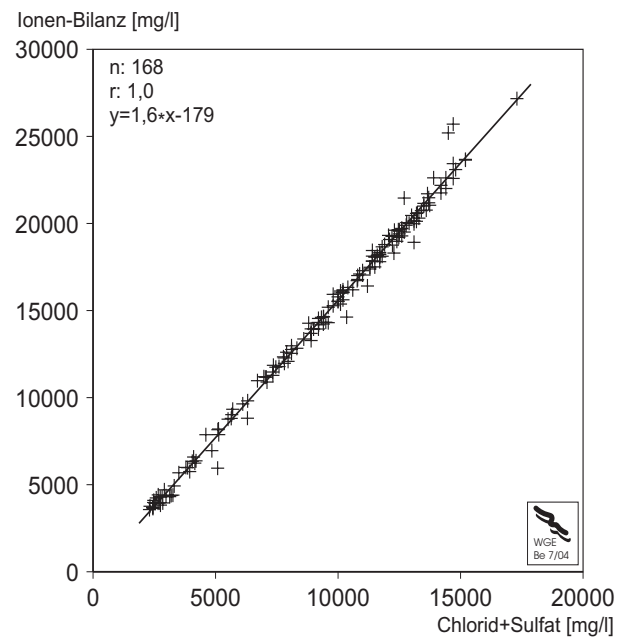


Abb. 8 Verhältnis der Chlorid+Sulfat-Gehalte zu der Ionen-Bilanz der Elbe im Brackwasserbereich (Brunsbüttel-Cuxhaven) - 1994-2003

Tab. 3 Berechnung des Salzgehaltes in Elbewasser

Ausgangs-Messgröße	Umrechnung in den Salzgehalt (S)
Elektrische Leitfähigkeit 25 °C [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Süßwasser $S = 0,00052 * Lf - 0,0087$ Brackwasser (> 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) $S = 0,00067 * Lf - 1,18$
Chloridgehalt [mg/l Cl^-]	Süßwasser oberhalb der Saalemündung $S = 0,0041 * \text{Cl}^- + 0,111$ Süßwasser unterhalb der Saalemündung $S = 0,0020 * \text{Cl}^- + 0,207$ Brackwasser (> 1000 mg/l Cl^-) $S = 0,0018 * \text{Cl}^- - 0,028$
Chlorid- + Sulfatgehalt [mg/l]	Süßwasser $S = 0,0015 * (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) + 0,059$ Brackwasser (> 2000 mg/l $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$) $S = 0,0016 * (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) - 0,179$