

Kalk im Mühlebach

1. Einleitung

Im September 2019 wurde, im Rahmen des jährlichen Lehrlingslagers des PSI, der Mühlebach in Böttstein saniert. Das Bachbett wurde ausgebessert, umgegraben und von Pflanzen, Blättern und Kalk befreit. Auch in der Mühle selbst wurde Kalk schubkarrenweise abgetragen. Das Ergebnis der zweiwöchigen Arbeit liess sich sehen, der Bach konnte wieder ungehindert fließen.



Abbildung 1 Lehrlingslager 2019

Drei Jahre später wird aber klar, die Kalkablagerungen nehmen wieder zu. Nun gilt es, den Grund sowie mögliche Lösungen für das Problem der zunehmenden Kalkablagerungen zu finden.

Erneut arbeiten die Lehrlinge des PSI mit dem Verein Kultur am Mühlebach Böttstein zusammen, um den Mühlebach zu erhalten. Paula Marx, Lernende Chemielaborantin EFZ im 3. Lehrjahr, nahm verschiedene Messungen vor, um den Kalkgehalt im Wasser zu untersuchen.

2. Ausgangslage



Abbildung 2 Aquädukt

Knapp ein Kilometer von Böttstein entfernt entspringen beim Nünbrünne im Wald einige Quellen, welche zum Mühlebach zusammenfliessen. Dieser fliesst von dort aus in einem malerisch schönen Waldstück über ein Aquädukt, verschwindet unter der Erde und taucht auf der anderen Seite des Feldes wieder auf. Ein Waldweg folgt dem Mühlebach entlang fast bis zum Teich vor dem Schloss Böttstein, von welchem aus der Bach weiterfliesst bis zu den beiden Mühlerädern. Am Ende seiner Strecke mündet er in die Aare.

Dem Verein Kultur am Mühlebach ist aufgefallen, dass sich in der Mühle wieder zentimeterweise Kalkablagerungen gebildet haben seitdem der Kalkstein 2019 im Zuge des Lehrlingslagers abgetragen wurde. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Bachwasser besonders «hart», also sehr kalkhaltig ist. Hier im Mittelland rund um den Jura ist dies nicht unwahrscheinlich.

Weitere wichtige Parameter, die es zu beachten gilt, sind die Temperatur und der pH-Wert des Wassers. Beides wichtige Faktoren dafür, dass aus dem kalkhaltigen Wasser Ablagerungen entstehen.

3. Der natürliche Kalkkreislauf

Um die Bildung von Kalkablagerungen besser verstehen zu können, muss man den natürlichen Kalkkreislauf genauer anschauen.

Kalkstein hat die chemische Formel CaCO_3 und ist praktisch unlöslich in Wasser (14 mg/l).

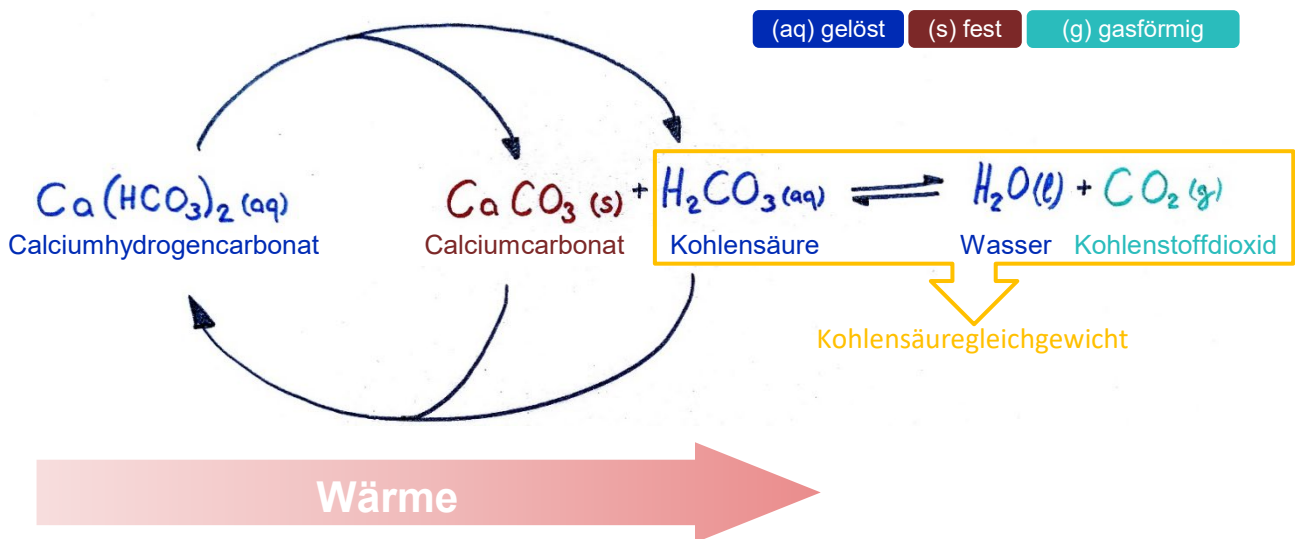
Wasser und CO_2 reagieren zu geringen Teilen zu Kohlensäure.



Diese reagiert mit dem Kalkstein zu Calciumhydrogencarbonat, welches wasserlöslich ist.

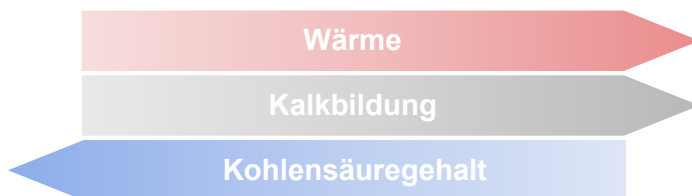


Diese Reaktionen können in beide Richtungen stattfinden, abhängig von der Konzentration der reagierenden Stoffe und der Temperatur. Zusammengefasst sieht es so aus:



Bei Erwärmung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, also entsteht unlösliches Calciumcarbonat/Kalkstein. Der pH steigt (wird basischer) da die Kohlensäure zu CO_2 und Wasser zerfällt.

Zusammenhang Kalkstein, pH und Temperatur:



3.1. Wasserhärte in der Schweiz

Die Wasserhärte wird oft in Grad deutscher Härte (°dH) oder französischer Härte (°fH) angegeben, wobei in der Schweiz die französische Härte häufiger verwendet wird. Der Unterschied liegt in der Definition und kann umgerechnet werden.

Definition:

1°fH = 10mg/L CaCO₃ (Calciumcarbonat)

1°dH = 10mg/L CaO (Calciumoxid)

Umgerechnet:

1°fH ≈ 0.56 °dH

1°dH ≈ 1.78 °fH

In der Schweiz wird Wasser in 6 Härtestufen eingeteilt und in französischen Härtegraden (°fH) angegeben.

0-7	sehr weiches Wasser
7-15	weiches Wasser
15-25	mittelhartes Wasser
25-32	ziemlich hartes Wasser
32-42	hartes Wasser
> 42	sehr hartes Wasser

Die Definitionen ab wann Wasser «hart» oder «weich» ist, unterscheiden sich von Land zu Land, da diese Angaben meistens relativ zum Landesdurchschnitt stehen. Die Durchschnittshärte ist abhängig von der Geografischen Lage des Landes.

4. Messungen

Wie aus dem Kalkkreislauf ersichtlich, ist die Kalkbildung abhängig von pH, Temperatur und der Wasserhärte. Daher wurde versucht, alle diese Parameter zu messen und auszuwerten.

4.1. Wasserhärte

«Hartes» Wasser enthält viel Ca(HCO₃)₂, daher kann auch viel CaCO₃ gebildet werden. Die Härte des Wassers kann auf verschiedene Weisen bestimmt werden.

Eine Methode ist die *Wasserhärtebestimmung der Gesamthärte nach Prof. Schwarzenbach*, welche im Anhang weiter beschrieben wird. (Anleitung für die Durchführung im Labor.)

Des Weiteren kam ein *Test Kit* für Feldmessungen zum Einsatz, sowie *Schnellteststäbchen*.



Abbildung 3 Probenentnahme am Dreiecksüberfall



Abbildung 4 Transport mit Cargobike

4.2. pH-Wert

Der pH-Wert wurde anfangs vor Ort gemessen, mit einem mobilen pH-Meter, welches eigens für die Feldmessungen in Betrieb genommen wurde. Im Gegensatz zu den Testmessungen im Labor stabilisierten sich die Werte bei den Feldmessungen jedoch nicht. Die weiteren pH-Messungen wurden dann im Labor durchgeführt, was aufgrund des Transportes die Probenzahl begrenzte.

4.3. Temperatur

Die Temperatur wurde wiederholt an verschiedenen Stellen des Bachs gemessen, sowie jeweils bei Probenahme.

5. Ergebnisse

Am verschiedenen Stellen beim Mühlebach wurden Proben genommen und im Lehlabor am PSI analysiert.

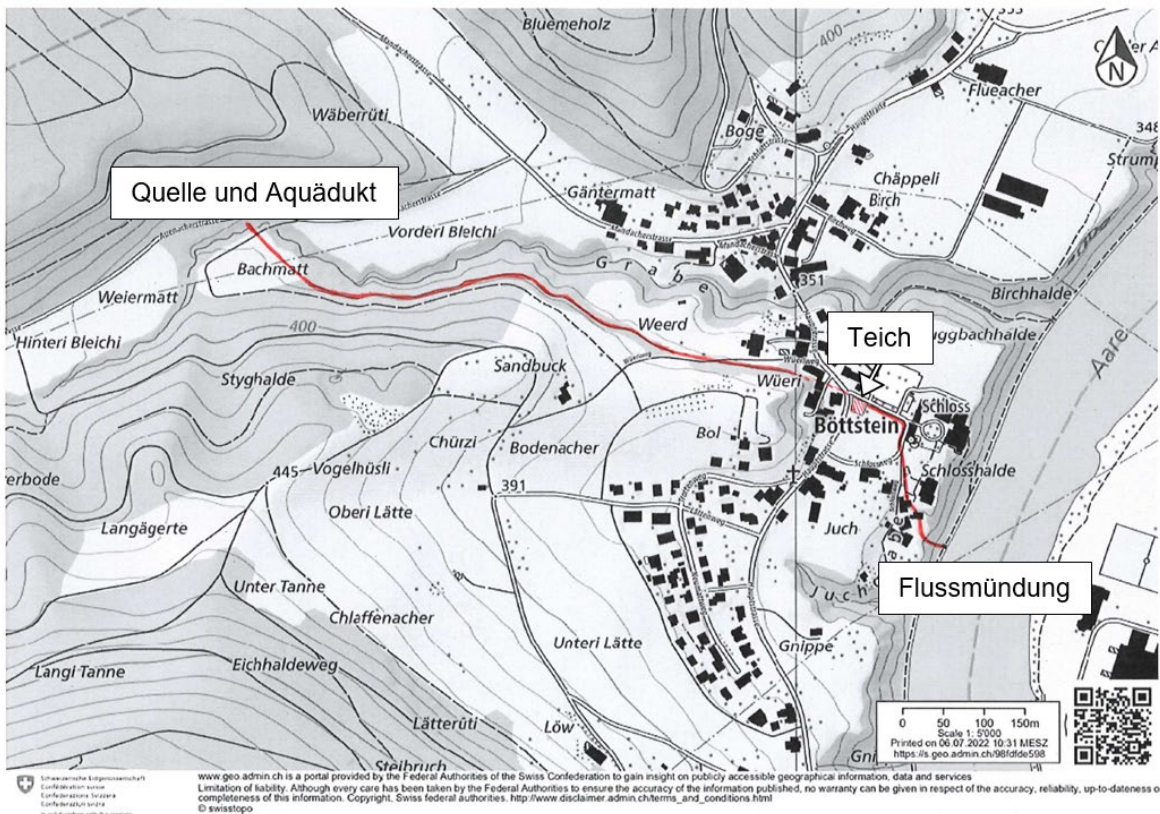


Abbildung 5 Karte mit dem Verlauf des Mühlebachs in Böttstein

5.1. Gesamthärte

Mit der Wasserhärtebestimmung der Gesamthärte nach Prof. Schwarzenbach ergaben sich folgende Werte.

9.5.2022	[°fH]	[°dH]	[°C]
Quelle	27.3	15.3	10.8
Waldbäche	27.8	15.6	11.3
Aquädukt, Dreieckswehr	27.7	15.5	11.2
Teich Ausgang	26.0	14.5	12.5
Flussmündung	25.2	14.1	13.1
23.5.2022	[°fH]	[°dH]	[°C]
Aquädukt, Dreieckswehr	27.6	15.5	11.2
Teich Eingang	26.4	14.8	12.7
Teich Ausgang	26.5	14.9	12.4
Flussmündung	25.2	14.1	13.6

Tabelle 1 Gesamthärte gemessen am 09. & 23. Mai 20202 an verschiedenen Orten des Mühlebachs.

Anhand der Messwerte sieht man, wie die Gesamthärte abnimmt und die Temperatur steigt. Trägt man Messwerte der Temperatur gegen die der Härte auf, erhält man ein Diagramm, das den (beim natürlichen Kalkkreislauf beschriebenen) Zusammenhang zeigt:

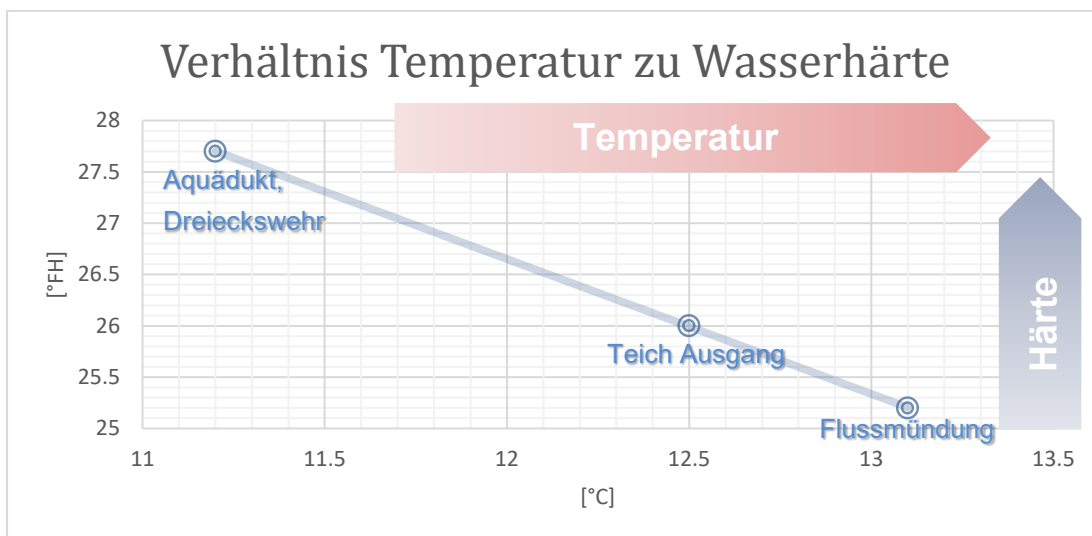


Abbildung 6 Verhältnis Temperatur zur Wasserhärte. Die Daten stammen von der Messung vom 09. Mai 2022, siehe Tabelle*1

Am Start, wo die Bäche zusammenfließen, ist das Wasser härter (und saurer) als bei der Flussmündung. Während der Strecke zum Fluss erwärmt sich das Wasser (und wird basischer), wobei die Kalkablagerungen entstehen und die Wasserhärte abnimmt (weil der Kalk «auf der Strecke bleibt»).

$$\begin{array}{ccccccc}
 27,7 [^{\circ}fH] & - & 25,2 [^{\circ}fH] & = & 2,5 [^{\circ}fH] & = & \underline{\underline{25 [mg/L] CaCO_3}} \\
 \text{Start} & & \text{Ende} & & \text{"Verlust"} & &
 \end{array}$$

Das bedeutet, dass sich 25 [mg] Kalkstein pro Liter Bachwasser ablagern.

5.2. Fließgeschwindigkeit

Um Aussagen über die Menge des abgelagerten Kalksteins in einen bestimmten Zeitraum zu machen, musste auch die Fließgeschwindigkeit gemessen werden.

Hierfür gab es verschiedene Ansätze, beispielsweise einen Gegenstand über eine bestimmte Strecke mittreiben zu lassen, und die benötigte Zeit stoppen. Der Bach fließt je nach Stelle (Mitte, Rand, Oberfläche, ...) nicht gleich schnell, somit wäre diese Methode etwas unzuverlässig.

Vor dem Aquädukt ist zudem eine *Dreieckswehr* installiert, welche für die Messung der Fließgeschwindigkeit installiert wurde. Anhand der Stauhöhe des Wassers lässt sich die Fließgeschwindigkeit geometrisch berechnen.

$$Q \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] = 0,0146 \cdot (h [\text{cm}])^{2,5}$$

Die Höhe h wurde von der Spitze des Dreiecks zur Stauhöhe gemessen.



Abbildung 8 Dreiecksüberfall am Mühlebach

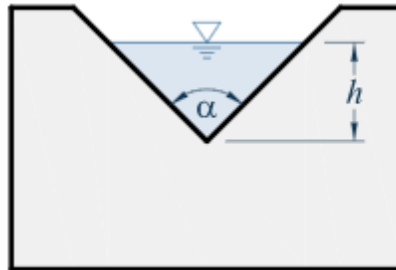


Abbildung 7 Dreiecksüberfall nach Thomson, aus <https://www.bauformeln.de/wasserbau/ueberfall-und-ausfluss/dreieckueberfall/>, zuletzt aufgerufen am 5.7.2022

Die Stauhöhe betrug (am 24.05.2022) $h = 14,5$ [cm]

$$Q \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] = 0,0146 \cdot (h [\text{cm}])^{2,5}$$

$$Q = 0,0146 \cdot (14,5 [\text{cm}])^{2,5} \approx 11,69 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right]$$

Verrechnet man die Fließgeschwindigkeit mit der Menge an Kalkablagerungen, welche sich pro Liter bilden, erhält man die Kalkbildung pro Zeit:

$$25 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right] \cdot 11,69 \left[\frac{\text{L}}{\text{s}} \right] \approx 292,2 \left[\frac{\text{mg}}{\text{s}} \right]$$

$$292,2 \left[\frac{\text{mg}}{\text{s}} \right] = 17,5 \left[\frac{\text{g}}{\text{min}} \right] = 1,1 \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] = 25,2 \left[\frac{\text{kg}}{\text{Tag}} \right] = 9,2 \left[\frac{\text{t}}{\text{Jahr}} \right]$$

Über die Strecke des Bachs (= 1km) lagern sich 9.2 [t] im Jahr ab. pro [m] Strecke sind das 9.2 [kg] (angenommen, die Ablagerungen bildeten sich gleichmässig verteilt).

5.3. Vergleich Messmethoden Wasserhärte

Mit dem *Gesamthärte Test Kit* (Carl Roth GmbH; Art. 0519.1) wurden einerseits 1:5 verdünnte Vorproben, und andererseits einzelne (unverdünnte) Messungen durchgeführt.

Die Vorproben ergaben hochgerechnet ca. 20°dH (35.7°fH) ab dem Teich und 25°dH (44.6°fH) bei der Quelle. Somit liegen die Werte der genauen Messung (*nach Schwarzenbach*) und die mit dem Gesamthärte Test Kit gemessenen Vorproben weit auseinander.

Für das Wasser am Aquädukt ergaben sich ohne Verdünnung 17°dH, in der genauen Messung jedoch 15.5°dH. Hier weichen die Werte weniger weit ab, sind aber dennoch nicht genau.



Abbildung 9 Test Kit



Abbildung 10 Teststäbchen

Die *Teststäbchen* lagen auch im Bereich von 20°dH bis 25°dH, und sind nur in Schritten von 5°dH ablesbar. Hier ist die Abweichung von den Werten gleich stark wie mit den Vorproben des Gesamthärte Test Kits.

Das Gesamthärte Test Kit ist für eine grobe Bestimmung gut genug, immerhin war eine Abnahme der Härte über den Bachverlauf sichtbar, und der Wert der unverdünnten Probe weicht nicht stark ab.

Die Teststäbchen hingegen eignen sich für dieses Projekt gar nicht, die Skaleneinteilung in 5°dH-Schritte ist zu ungenau. Zudem sind die Stäbchen aus dem Jahr 2006 und können nicht mehr mit bestem Gewissen vertraut werden.

Mit der Härtebestimmung nach Schwarzenbach kann jedoch, wie oben beschrieben, eine weitaus genauere Bestimmung erfolgen. Diese kann auch mit einer Doppelbestimmung verifiziert werden. Diese Messungen erfordern zwar mehr Aufwand und Zeit stellen aber für diese Problemstellung die optimalste Messmethode dar.

Aus diesen Gründen wurde für die weiteren Messungen nur noch die *Wasserhärtebestimmung der Gesamthärte nach Prof. Schwarzenbach* durchgeführt.

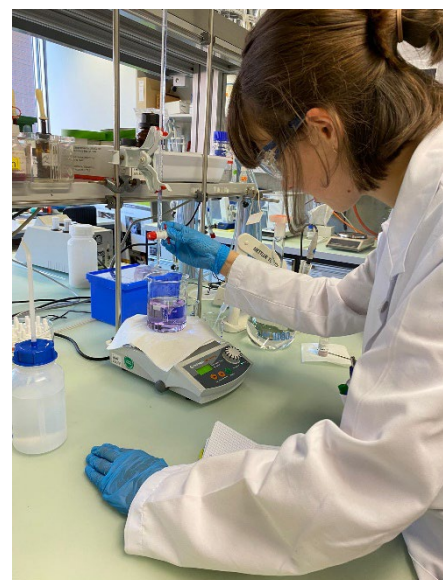


Abbildung 11 Gesamthärtebestimmung nach Schwarzenbach im Lehlabor am PSI

5.4. Wasserhärte in der Schweiz

Die Werte der *Wasserhärtebestimmung der Gesamthärte nach Prof. Schwarzenbach* befinden sich zwischen 27.7°fH und 25.2°fH.

[°fH]	Bezeichnung
0-7	sehr weiches Wasser
7-15	weiches Wasser
15-25	mittelhartes Wasser
25-32	ziemlich hartes Wasser
32-42	hartes Wasser
> 42	sehr hartes Wasser



Abbildung 12 Flussmündung Mühlebach

Das Wasser im Mühlebach, von der Quelle zur Mündung, wird also in der Schweiz als «ziemlich hartes Wasser» kategorisiert.

6. Ausblick

Wie erwartet führt der Mühlebach «ziemlich hartes Wasser» mit sich. Auch der Einfluss der Temperatur auf die Härte und den pH konnte durch die gesammelten Daten gezeigt werden. Die Messungen wurden im Mai 2022 durchgeführt, die Temperatur an vier verschiedenen Tagen, der pH und die Härte an zwei verschiedenen Tagen gemessen. Da sich die Temperatur das ganze Jahr über und im Verlauf des Tages ändert, können die Messergebnisse nicht auf das ganze Jahr angewandt werden.



Abbildung 13 Kalkstein aus dem Mühlebach mit Jahresringen

Ausserdem sind Jahresringe im abgelagerten Kalkstein zu erkennen. Vermutlich entstehen diese durch die Temperaturschwankungen während des Jahres. Es wäre demnach spannend auch den Verlauf der Wasserhärte, sowie Temperatur und pH über einen längeren Zeitraum zu beobachten.

Dafür wäre ein wasserdichter Datenlogger sinnvoll, womit man mögliche Temperaturschwankungen aufzeichnen könnte.

Auch die Härte und den pH-Wert könnte man über einen längeren Zeitraum messen, um Einflüsse von Tages- und Jahreszeit nachzuvollziehen. Sinnvoll wären monatliche Messungen über ein Jahr hinweg.

Das anfangs verwendete mobile pH-Meter verfügte zwar über eine automatische Temperaturkompensation, allerdings schwankte der Wert mit den kalten Proben (bei ca. 10°C) stark und stabilisierte sich nicht. Daher mussten Proben mitgenommen und bei Raumtemperatur gemessen werden, was aus Gründen des Transports eine begrenzte Anzahl Proben bedingte. Auch hier wären mehr Messungen nötig, insbesondere beim Ein- und Ausgang des Teiches, da dort sowohl der pH-Wert, als auch die Wasserhärte schwankte.

Die Stauhöhe an der Dreieckswehr wurde kurz nach einem Gewitter gemessen, daher wird die Fließgeschwindigkeit höher als der Jahresdurchschnitt gewesen sein. Mit mehr Messungen über das Jahr hinweg kann auch hier genauer gerechnet werden. Die Hochrechnung mit 9.2 [kg/m] ist eine Schätzung mit viel Ungenauigkeiten. Dazu kommt, dass sich die Ablagerungen wahrscheinlich nicht regelmässig über den ganzen Flussverlauf anstauen, sondern sich erfahrungsgemäss an der Mühle sammeln.

Bei den Härtemessungen wurde jeweils die Gesamthärte gemessen, welche Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen misst. Aus den Ca^{2+} Ionen entsteht CaCO_3 , auch Kalkstein genannt, die Mg^{2+} Ionen bilden MgCO_3 , und ein Gemisch aus CaCO_3 und MgCO_3 bildet das Gestein Dolomit. Somit könnten die Ablagerungen teilweise auch unter die Bezeichnung Dolomit fallen.

Die Bestimmung und Beobachtung des Kalks im Mühlebach war ein spannendes Projekt.