

Laborbericht: Markierungsexperiment an einem Oberflächen-
gewässer bei Eschau (Bayern)

Berichterstatter: Dr. Harald Oster

Auftraggeber: HG Büro für Hydrogeologie und Umwelt GmbH
35394 Gießen

Datum: 22.11.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielsetzung	1
2	Meßergebnisse	1
3	Interpretation	2
3.1	Oberflächengewässer	2
3.2	Altersbestimmung des Wassers	3
3.3	Markierungsexperiment	6
3.3.1	Prinzip des Markierungsexperimentes	6
3.3.2	SF ₆ -Freisetzung und Beobachtung im Bach	7
3.3.3	Beobachtungspunkte: Brunnen Wildensee	8
4	Fazit	10
A	Anhang	11

Laborbericht:
Markierungsexperiment an einem Oberflächen-
gewässer bei Eschau (Bayern)

1 Einführung und Zielsetzung

In Kooperation mit dem Büro HG, Gießen, wurde ein Markierungsexperiment an einem Oberflächengewässer bei Eschau (Bayern) durchgeführt. Ziel des Experimentes war, eine mögliche hydraulische Verbindung zwischen einem Bach und einem Brunnen (Wassergewinnungsanlage Wildensee) zu untersuchen. Darüberhinaus wurde eine Altersbestimmung an den Grundwässern mit Hilfe der Umwelttracer FCKW F12, F11, F113 und Schwefelhexafluorid (SF_6) durchgeführt.

Als geeigneter Markierungsstoff wurde SF_6 gewählt. Dieses atmosphärische Spurengas ist biologisch/chemisch inert, d.h vollkommen untoxisch. Aufgrund der extrem empfindlichen Nachweisbarkeit von SF_6 genügen Konzentrationen im Bereich von fmol/l ($= 10^{-15} \text{mol/l}$, das sind ungefähr 10^{-16}g/g) für eine eindeutige Markierung des Wassers. Im Vergleich zu anderen Markierungsstoffen ist SF_6 über 10.000 mal empfindlicher nachweisbar.

2 Meßergebnisse

Tabelle 1: Meßergebnisse der FCKW-/ SF_6 -Analysen der Wasserproben im Projekt 'Eschau'. Die Probennahme erfolgte durch den Auftraggeber.

Bezeichnung	Probennahme- datum	FCKW-Konz. [pmol/l]			SF_6 -Konz. in fmol/l
		F12	F11	F113	
Br. Wildensee	16.07.2015	2,9 \pm 0,2	2,6 \pm 0,3	0,23 \pm 0,05	1,9 \pm 0,2
Bach	16.07.2015	2,0 \pm 0,2	3,3 \pm 0,4	0,31 \pm 0,05	2,3 \pm 0,3

Tabelle 2: Meßergebnisse der FCKW-/SF₆-Analysen der Wasserproben im Projekt 'Eschau'. Die Probennahme erfolgte durch den Auftraggeber.

Bezeichnung	Probennahme- datum	SF ₆ -Konzentration* in fmol/l
K1	30.07.2015	316.000
K1	06.08.2015	65.000
K1	14.09.2015	283.000
K2	30.07.2015	14.500
K2	06.08.2015	9.100
K2	20.08.2015	8.400
K2	03.09.2015	11.030
K2	14.09.2015	19.900
Br. Wildensee	13.08.2015	2
Br. Wildensee	27.08.2015	3
Br. Wildensee	10.09.2015	2
Br. Wildensee	25.09.2015	3
Br. Wildensee	15.10.2015	3

*Meßfehler der Bestimmung ca. $\pm 20\%$, bzw. mindestens ± 2 fmol/l

3 Interpretation

Die zeitliche Struktur von Grundwässern kann mit Hilfe der FCKW-/SF₆-Methode untersucht werden. Der FCKW-Gehalt in altem Grundwasser, das vor über 70 Jahren gebildet wurde, ist Null. Dagegen haben alle jüngeren Wässer meßbare FCKW-Gehalte. Der Eintrag von SF₆ in das Grundwasser erfolgt entsprechend seit ca. 1970. Der zeitliche Verlauf der FCKW- und SF₆-Konzentration wurde mit Hilfe des globalen atmosphärischen Anstiegs rekonstruiert. Es ergibt sich folgender übergeordneter Befund:

- In allen untersuchten Grundwässern wurden signifikante Gehalte von FCKW bzw. SF₆ gefunden. Dies belegt, daß in diesen Grundwässern junge Wasserkomponenten mit einer Laufzeit von weniger als 70 bzw. 40 Jahren vorhanden sind.

3.1 Oberflächengewässer

Die Interpretation der Meßergebnisse des Bachwassers bedarf einer gesonderten Betrachtung. Durch Gasaustausch mit der aktuellen Atmosphäre strebt die ursprüngliche FCKW-/SF₆-Konzentration des Bach- bzw. Quellwassers dem Lösungsleich-

gewicht zu. Die Effektivität des Gasaustausches hängt neben dem molekularen Diffusionskoeffizienten der FCKW/SF₆ im Wasser hauptsächlich von der Fließgeschwindigkeit des Baches und der Höhe der Wassersäule im Bach ab. Je effektiver der Gasaustausch ist, desto schneller verliert das Bachwasser sein 'Gedächtnis' bzgl. des Gasgehaltes. Die charakteristische Fließstrecke auf der das Wasser sein Gedächtnis verliert, ist die sogenannte Relaxationslänge.

Der FCKW- und der SF₆-Gehalt im Wasser des Baches ist nicht im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei einer Wassertemperatur 13°C (pers. Mitteilung Herr Roßmann). Werden alle 4 Tracer zugrunde gelegt, so wird lediglich 75% des Gleichgewichtswertes erreicht (1σ-Standardabweichung ist ±7%). Es kann somit davon ausgegangen werden, daß ausgehend von der Probennahmestelle, innerhalb der Relaxationslänge, eine lokale Infiltration von altem Grundwasser mit niedrigem FCKW- und SF₆-Gehalt in den Bach erfolgt.

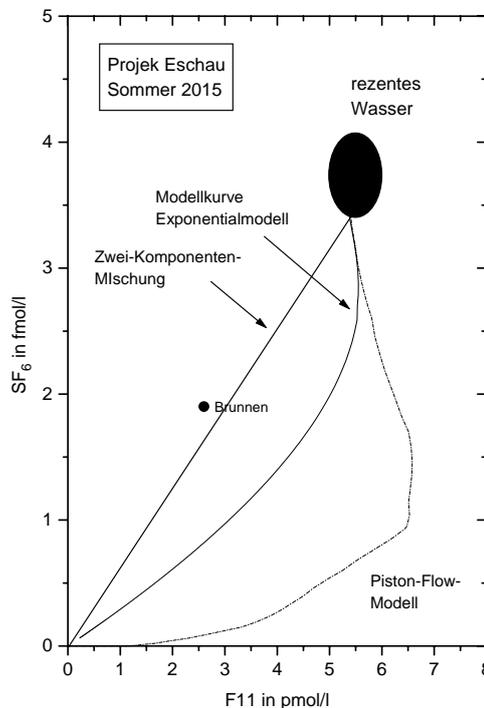
3.2 Altersbestimmung des Wassers

Für die Berechnung des Eintrages der Spurenstoffe in das Grundwasser wurde von einer geringmächtigen ungesättigten Bodenzone ausgegangen. D.h. es wird angenommen, daß die Spurengase ohne größere zeitliche Verzögerung durch den Transport in der ungesättigten Bodenzone in das Grundwasser eingetragen werden. Für die Datierung wurde eine Temperatur bei der Grundwasserneubildung von 9°C und eine Bildungshöhe von 300m NN zugrunde gelegt.

Interpretationsansatz: Zwei-Komponenten-Modell

Bei Anwendung der drei Standardmodelle (siehe Anhang 2) ergab sich für den Brunnen aus den verschiedenen Tracerdaten eine gute Übereinstimmung mit dem Zwei-Komponenten-Modell (ZKM). Das Brunnenwasser Wildensee ist also als ein Mischwasser anzusehen.

In dem nebenstehenden Diagramm ist der F11-Gehalt gegen den SF₆-Gehalt aufgetragen. Die eingezeichneten Linien entsprechen den verschiedenen Modellen.



Mit den oben definierten Randbedingungen sowie den gemessenen Tracer-Gehalten lässt sich für die Brunnen der Jungwasseranteil ableiten. In der fünften Spalte der folgenden Tabelle ist der Mittelwert des Jungwasseranteils der verschiedenen Tracer für das untersuchte Wasser aufgelistet. Dabei wird für die junge Komponente von einem Alter von wenigen Jahren ausgegangen (hier nicht weiter differenzierbar).

Tabelle: Jungwasseranteil berechnet mit dem Zwei-Komponenten Modell (ZKM). Temperatur 9° C; Bildungshöhe von 300m NN (Erläuterungen hierzu siehe im Text). Alter der jungen Wasserkomponente von wenigen Jahren.

Bezeichnung	verwendete Tracer	Modellansatz	alte Komponente in % Alter > 70 J.	junge Komponente in % Alter 0 bis 10 J.	1σ-Stdabw. in %
Br. Wildensee	F11 F113 SF ₆	ZKM	ca. 54	ca. 50	±8

Die Berechnung des Jungwasseranteils ergab einen Anteil von rund 50% Jungwasser und eben 50% altes FCKW-/SF₆-freies Wasser.

Der F12-Meßwert wurde für die Berechnung nicht verwendet, da sich hier eine geringfügige Überhöhung zeigt. Dies deutet auf einen anthropogen bedingten FCKW-Eintrag in das Grundwasser hin.

In der letzten Spalte ist die 1σ -Standardabweichung der Modellalter angegeben. Es muß betont werden, daß dies keine Fehlerangabe ist. Vielmehr soll diese Angabe lediglich die Güte der Übereinstimmung der Modellalter, die mit den verschiedenen unabhängigen Tracern erhalten wurden, beschreiben. Eine kleine Standardabweichung, wie es hier der Fall ist, weist auf eine gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Tracern hin und gibt damit einen Hinweis auf die Zuverlässigkeit der Datierung.

3.3 Markierungsexperiment

3.3.1 Prinzip des Markierungsexperimentes

Das Prinzip des Markierungsexperimentes besteht darin, eine Markierungssubstanz wie z.B. SF₆ kontinuierlich in das Wasser eines Flusses einzubringen. Schließlich werden Proben an einem Beobachtungspunkt (z.B. Brunnen, Quellen) entnommen. Das Auffinden/Nichtauffinden des Markierungsstoffes gibt schließlich Aufschluß über die dynamische Kopplung zwischen der Eingabestelle und dem Beobachtungspunkt. Die zeitliche Struktur des Auftretens liefert darüberhinaus Kenntnisse über die charakteristischen Transporteigenschaften des Aquifers (Durchbruchkurve).

Modellhafte Beschreibung (Durchbruchkurve)

Aufgrund der Randbedingungen einer zeitlich konstanten Markierung ergibt die Lösung der **eindimensionalen Transportgleichung** für die Stelle x_0 folgende Funktion $c(x_0, t)$:

$$c(x_0, t) = \frac{c_{\max}}{2} \cdot \operatorname{erfc}(\xi) \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{x_0 - vt}{2\sqrt{D_1 t}} \quad (1)$$

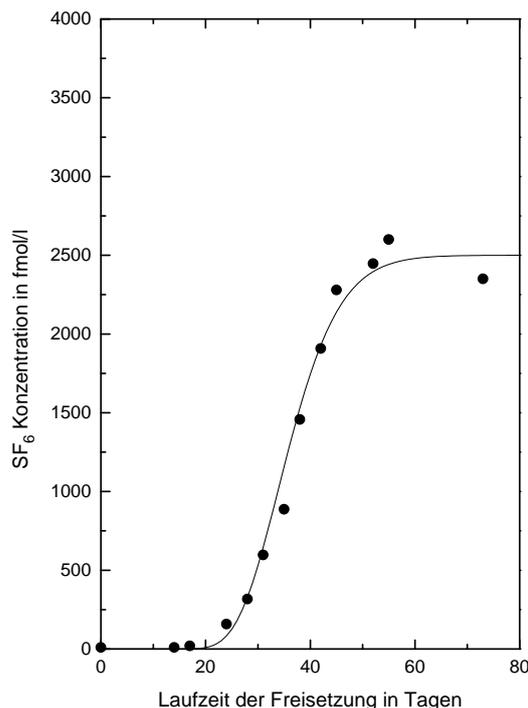
Die einzelnen Parameter haben die folgende Bedeutung:

c_{\max}	maximale Konzentration im Brunnen
x_0	Entfernung
v	Transfergeschwindigkeit
t	Transferzeit
D_1	longitudinaler Dispersionskoeffizient

Anhand der im Rahmen eines Markierungsversuches erhaltenen Meßdaten und dieser Lösungsfunktion $c(x_0, t)$ können folgende Parameter abgeleitet werden:

- maximale Konzentration c_{\max}
- mittlere Transferzeit \bar{t} (aus der Bedingung: $c(x_0, \bar{t}) = c_{\max}/2$)
- longitudinaler Dispersionskoeffizient D_1

Idealer theoretischer Verlauf (durchgezogene Linie) der Tracerankunft bzw. des Tracerdurchbruches an einer Beobachtungsstelle (Punkte).



3.3.2 SF₆-Freisetzung und Beobachtung im Bach

Um den Ausgangszustand des Systems (hier Brunnen und Bach) zu definieren, wurde vor Beginn der SF₆-Freisetzung eine sogenannte Nullprobe entnommen, die gleichzeitig zur Altersbestimmung herangezogen werden kann. Die gemessene SF₆-Konzentration in den Brunnen wurde bereits im vorherigen Abschnitt dieses Berichtes diskutiert.

Die kontinuierliche Freisetzung des SF₆-Gases in das Bachwasser erfolgte mit Injektoren, welche mit einer permeablen, gasdurchlässigen Membran versehen sind. Zwei solcher Injektoren wurden am 27.07.2015 durch das Büro HG in dem Bach installiert.

Um den Grad der SF₆-Markierung im Bachwasser zu erfassen, wurden an zwei Stellen stromabwärts von den Injektoren, aus dem Bach Wasserproben entnommen (Kontrollstellen K1 und K2). Die gefundenen Gehalte an der Kontrollstelle lagen deutlich über dem SF₆-Hintergrundwert, der vor der Freisetzung mit 2,3 fmol/l ermittelt wurde (siehe folgende Tabelle).

Bezeichnung	Probennahme- datum	SF ₆ -Konzentration* in fmol/l
K1	30.07.2015	316.000
K1	06.08.2015	65.000
K1	14.09.2015	283.000
K2	30.07.2015	14.500
K2	06.08.2015	9.100
K2	20.08.2015	8.400
K2	03.09.2015	11.030
K2	14.09.2015	19.900

*Meßfehler der Bestimmung ca. $\pm 20\%$, bzw. mindestens ± 2 fmol/l

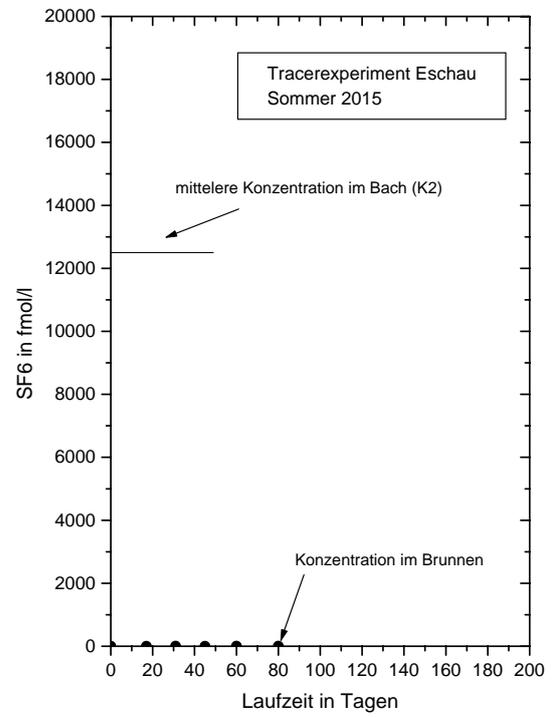
Die zeitlich besser aufgelöste Zeitreihe wurde an der Kontrollstelle K2 aufgenommen. Der Mittelwert der SF₆-Konzentration an dieser Stelle wurde als Referenzkonzentration verwendet (siehe folgende Tabelle).

Bezeichnung	Referenzkonzentration in fmol/l	Standardabweichung in fmol/l
Bach Stelle K2	12.500	± 4.300

3.3.3 Beobachtungspunkte: Brunnen Wildensee

Die Meßwerte von dem Brunnen Wildensee sind in dem folgenden Diagramm dargestellt. Nach einer Laufzeit bis maximal 80 Tagen ist unter Berücksichtigung des Meßfehlers **kein** signifikanter Anstieg der SF₆-Konzentration festzustellen.

Tracerkonzentration an dem Brunnen
Wildensee.



4 Fazit

Die Altersbestimmung ergab, daß in dem Wasser des Brunnens Wildensee junge Wasserkomponenten mit einer Laufzeit von weniger als 70 bzw. 40 Jahren vorhanden sind.

Mit dem Zwei-Komponenten-Ansatz ergibt sich für das Brunnenwasser ein Jungwasseranteil von rund 50%. Das Alter dieser jungen Komponenten beträgt nach diesem Modellansatz wenige Jahre.

Im Grundwasser des Untersuchungsgebietes ist eine geringfügige anthropogen erzeugte Überhöhung bzgl. der FCKW vorhanden. Die festgestellte FCKW-Überhöhung selbst hat in diesem Konzentrationsbereich keine hygienische Relevanz.

Die Markierung des Bachwassers erfolgte über ca. 8 Wochen. Die mittlere SF₆-Markierung an der Kontrollstelle K2 betrug rund 12.500 fmol/l.

Innerhalb des Beobachtungszeitraumes an dem Brunnen Wildensee über 80 Tage wurde **kein** signifikanter Anstieg der SF₆-Konzentration gefunden. D.h. eine hydraulische Verbindung zwischen dem Bach und dem Brunnen Wildensee wurde nicht festgestellt.

erstellt:

Dr. rer. nat. Harald Oster

A Anhang

Anhang 1: Methodische Grundlagen

Grundlage für den Einsatz der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) als Datierungs- bzw. Transporttracer ist der globale zeitliche Anstieg der FCKW-Konzentration in der Atmosphäre. Das Vorkommen der FCKW in der Atmosphäre ist mit dem Beginn der industriellen FCKW-Produktion in den dreißiger Jahren verknüpft. Die FCKW werden als Treib-, Kühl- und Lösungsmittel verwendet und letztlich in die Atmosphäre freigesetzt. Seitdem steigt die atmosphärische Konzentration der beiden FCKW-Spezies F12 (CCl_2F_2) und F11 (CCl_3F) aufgrund ihrer vergleichsweise großen atmosphärischen Lebensdauer von 50–100 Jahren monoton an. Eine signifikante Emission der FCKW-Spezies F113 ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) erfolgt dagegen erst seit rund 30 Jahren.

Als einzig bekannte Senke der FCKW gelten photokatalytische Prozesse in der Stratosphäre. Die damit verbundene Bildung von reaktivem Chlor in der Stratosphäre führte zu einer dramatischen Veränderung des (polaren) Ozonhaushalts. Neben den atmosphärischen Spurengasen CO_2 , CH_4 und N_2O tragen die FCKW auch zum Treibhauseffekt der Atmosphäre bei. Diese ernste Beeinflussung der globalen Atmosphäre führte zu einem weltweiten Übereinkommen zur Reduzierung der Produktion von vollhalogenierten FCKW.

Die dominierende SF_6 -Emission beruht auf der Verwendung als elektrisches Isolationsgas in der Hochspannungstechnik. Weitere Freisetzungen in die Atmosphäre erfolgen bei der Aluminium- und Magnesiumproduktion. Die atmosphärische Lebensdauer dieses Gases beträgt mehr als 3000 Jahre. Seit den Siebziger Jahren steigt die globale atmosphärische SF_6 -Konzentration stark an (über 5%/Jahr). Aktuell wird eine globale Konzentration von rund 7 ppt gemessen.

Ausgehend von dem Reservoir 'Atmosphäre' dringt das zeitabhängige Signal der FCKW bzw. SF_6 durch Gasaustausch und interne Transportprozesse in das Grundwasser ein. Abhängig von der atmosphärischen Gas-Konzentration wird das Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone durch Gasaustausch mit FCKW und SF_6 beladen. Nach der Grundwasserneubildung ist das derart markierte Grundwasser von weiterem Gasaustausch mit der Atmosphäre isoliert. D.h. vergleichsweise altes Grundwasser enthält weniger gelöste FCKW/ SF_6 , weil bei dessen Bildung der atmosphärische Pegel niedriger war. Bei bekanntem zeitlichem Verlauf der Konzentration in der Atmosphäre ist also eine Datierung des Grundwassers möglich.

Neben diesem natürlich zustande gekommenen FCKW-Gehalt im Wasser, der eine Datierung erlaubt, lassen sich aus überhöhten FCKW-Gehalten anthropogene Beeinflussungen z.B. durch Deponien, Leckagen in Abwasserkanälen usw. empfindlich identifizieren.

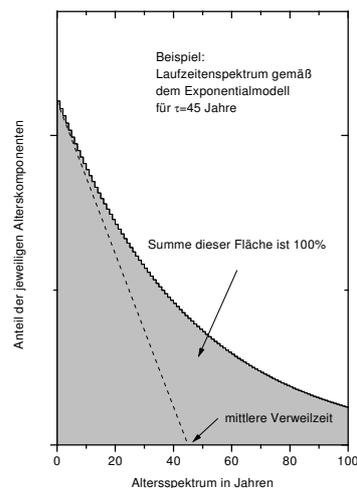
Anhang 2: Standardmodelle

Um von der gemessenen FCKW-Konzentration im Wasser zu einer Altersbestimmung zu gelangen, muß eine Modellvorstellung über das Strömungsverhalten im Grundwassersystem benutzt werden. Es wird im Folgenden das Exponentialmodell und das Piston-Flow Modell angewandt.

Exponentialmodell (EM)

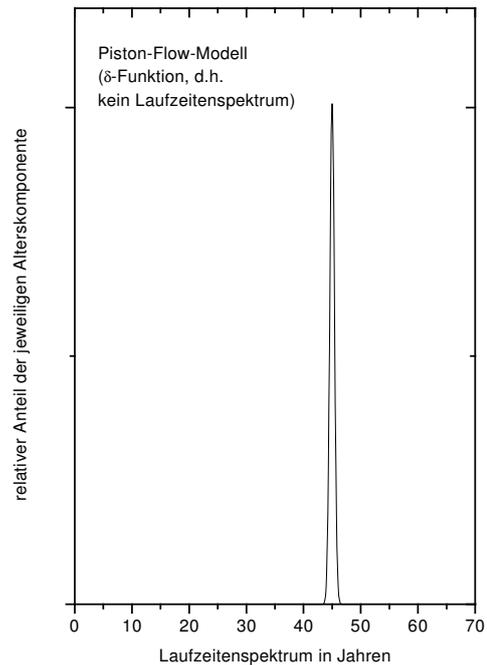
Das **Exponentialmodell** unterstellt eine scheinbar vollständige Mischung im Reservoir. Äquivalent und realistischer bedeutet dies eine exponentielle Verteilung der Länge der Laufzeiten des Wassers vom Ort der Infiltration bis zur Quelle/Brunnen. Das Exponentialalter entspricht der *mittleren Verweildauer* des Wassers im Grundwasserreservoir.

Zur Veranschaulichung des Exponentialmodells wurde für eine mittlere Verweilzeit von 45 Jahren das Altersspektrum des geförderten Mischwassers berechnet und graphisch dargestellt (siehe nebenstehendes Bild). Wesentlich hierbei ist, daß der Anteil der Wasserkomponenten mit dem Alter t exponentiell abnimmt ($\sim \exp(-t/\tau)$), wobei die mittlere Verweilzeit τ ist. D.h. je kleiner die mittlere Verweilzeit ist, desto größer sind die Anteile von jungen Wässern. Umgekehrt, mit zunehmender mittlerer Verweilzeit wird der Anteil von älteren Wässern größer. Da diese alten Wasserkomponenten geringe FCKW-Gehalte aufweisen oder sogar FCKW-frei sind, wird der FCKW-Gehalt im Brunnenmischwasser zu kleineren Werten verschoben.



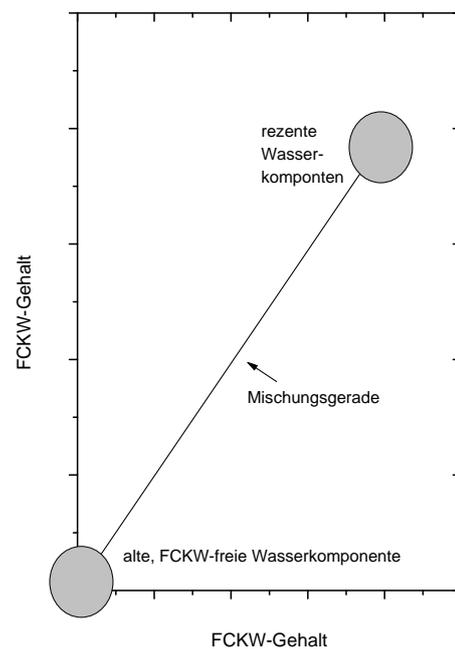
Piston-Flow-Modell (PFM)

Unter dem Aspekt der Mischung im Aquifer stellt das sogenannte Piston-Flow-Modell genau das Gegenteil zum Exponentialmodell dar. Anstelle einer scheinbar vollständigen Mischung im Reservoir, unterstellt das Piston-Flow-Modell keinerlei Mischungsvorgänge. Diese Modellvorstellung kann mit einem Wasserpaket, das sich ohne Stoffaustausch mit den benachbarten Wasserpaketen durch den Aquifer bewegt, versinnbildlicht werden.



Zwei-Komponenten-Modell (ZKM)

Bei dem Zwei-Komponenten-Modell wird davon ausgegangen, daß es sich bei dem untersuchten Wasser um ein Mischwasser handelt, das aus einer alten, FCKW-freien Komponente (Alter >70 Jahre) und einer rezenten Komponente (angenommene mittlere Verweilzeit wenige Jahre) besteht.



Anhang 3: Randbedingungen

Die FCKW-/SF₆-Datierungsmethode umfaßt im Idealfall vier voneinander unabhängige Tracer (F12, F11, F113 und SF₆). Dies führt einerseits zu vier unabhängig bestimmbaren Modellaltern und liefert andererseits Hinweise, welches der Standardmodelle am Besten für die Interpretation geeignet ist. Mögliche Störungen sind:

- FCKW-Abbau
- FCKW-Überhöhungen
- SF₆-Überhöhungen
- Entgasungseffekte

Da insgesamt vier voneinander unabhängige Tracer zur Verfügung stehen (F12, F11, F113, SF₆), die unterschiedliches Eintragsverhalten haben, besteht selbst bei 'schwierigen' Untersuchungsgebieten unter Umständen die Möglichkeit eine Datierung durchzuführen. Dafür müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

- Methodisch bedingt muß der Tracergehalt im Grundwasser unterhalb der maximal möglichen Gleichgewichtskonzentration liegen.
- Es müssen mindestens 2 Tracer zum gleichen/ähnlichen Alter des Grundwassers führen (Kontrollfunktion). Im anderen Falle gibt es eine nicht-spezifizierbare Restunsicherheit.

Anhang 4: Umrechentabellen

Bezeichnung	Name	chemische Formel	Umrechen- tabelle
Dichlordifluormethan	F12	CCl_2F_2	$1 \text{ pmol/l} = 121 \text{ pg/l} = 121 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{g/l}$
Trichlorfluormethan	F11	CCl_3F	$1 \text{ pmol/l} = 137 \text{ pg/l} = 137 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{g/l}$
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoethan	F113	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	$1 \text{ pmol/l} = 187 \text{ pg/l} = 187 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{g/l}$
Schwefelhexafluorid	–	SF_6	$1 \text{ fmol/l} = 146 \text{ fg/l} = 146 \cdot 10^{-9} \text{ } \mu\text{g/l}$

Bezeichnung	Abkürzung	Wert	
Milli	m	10^{-3}	0,001
Mikro	μ	10^{-6}	0,000 001
Nano	n	10^{-9}	0,000 000 001
Piko	p	10^{-12}	0,000 000 000 001
Femto	f	10^{-15}	0,000 000 000 000 001