

SPURENSTOFFLABOR



Dr. Harald Oster
Bornweg 10
67157 Wachenheim
Telefon 06322/9503560
eMail: harald.oster@t-online.de

Laborbericht: Markierungsexperiment an einem Grundwassersystem
bei Höchstädt (Bayern)

Berichterstatter: Dr. Harald Oster

Auftraggeber: HG Büro für Hydrogeologie und Umwelt GmbH
35394 Gießen

Datum: 29.08.2021

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielsetzung	1
2	Messergebnisse	1
3	Interpretation	3
3.1	Prinzip des Markierungsexperimentes	3
3.2	SF ₆ -Ausgangszustand des Systems	4
3.3	SF ₆ -Freisetzung an der Messstelle P1	4
3.4	Beobachtungspunkt: Brunnen 1	5
3.5	Beobachtungspunkt: Brunnen 2	6
4	Fazit	6
A	Anhang	7

Laborbericht:
Markierungsexperiment an einem Grundwassersystem
bei Höchstädt (Bayern)

1 Einführung und Zielsetzung

In Kooperation mit dem Büro HG, Gießen, wurde ein Markierungsexperiment an einer Grundwassermessstelle nahe Höchstädt (Bayern) durchgeführt. Ziel des Experimentes war, eine mögliche hydraulische Verbindung zwischen der Grundwassermessstelle und zwei Brunnen zu untersuchen. Im Vorfeld wurde an den Grundwässern bereits eine Altersbestimmung mit Hilfe der Umwelttracer FCKW F12, F11, F113 und Schwefelhexafluorid (SF_6) durchgeführt (siehe Bericht vom 20.02.2020).

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 SF_6 -Analysen der Wasserproben im Projekt 'Höchstädt'. Die Probennahme erfolgte durch den Auftraggeber.

Bezeichnung	Probennahmedatum	SF_6 -Konzentration* in fmol/l
P1	12.04.2021	4
P1	15.04.2021	$1,0 \cdot 10^3$
P1	22.04.2021	$240 \cdot 10^6$
P1	28.04.2021	$43 \cdot 10^6$
P1	10.05.2021	$22 \cdot 10^6$
P1	07.06.2021	$21 \cdot 10^6$
P1	20.07.2021	$17 \cdot 10^6$

*Messfehler der Bestimmung ca. $\pm 20\%$, bzw. mindestens $\pm 2 \text{ fmol/l}$

Tabelle 2: Messergebnisse der SF₆-Analysen der Wasserproben im Projekt 'Höchstädt'. Die Probennahme erfolgte durch den Auftraggeber.

Bezeichnung	Probennahme- datum	SF ₆ -Konzentration* in fmol/l
Brunnen 1	12.04.2021	4
Brunnen 1	10.05.2021	4
Brunnen 1	17.05.2021	13
Brunnen 1	25.05.2021	95
Brunnen 1	31.05.2021	625
Brunnen 1	07.06.2021	2.670
Brunnen 1	14.06.2021	4.060
Brunnen 1	21.06.2021	7.310
Brunnen 1	28.06.2021	8.920
Brunnen 1	05.07.2021	10.500
Brunnen 1	12.07.2021	10.650
Brunnen 1	19.07.2021	13.050
Brunnen 1	09.08.2021	13.400
Brunnen 2	12.04.2021	4
Brunnen 2	10.05.2021	4
Brunnen 2	17.05.2021	5
Brunnen 2	25.05.2021	5
Brunnen 2	31.05.2021	5
Brunnen 2	07.06.2021	10
Brunnen 2	14.06.2021	4
Brunnen 2	21.06.2021	5
Brunnen 2	05.07.2021	6
Brunnen 2	12.07.2021	9
Brunnen 2	19.07.2021	5
Brunnen 2	09.08.2021	6

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

3 Interpretation

3.1 Prinzip des Markierungsexperimentes

Das Prinzip des Markierungsexperimentes besteht darin, eine Markierungssubstanz wie z. B. SF₆ kontinuierlich in das Wasser eines Flusses oder in einer Messstelle etc. 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 (Durchbruchskurve).

Modellhafte Beschreibung (Durchbruchskurve)

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

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

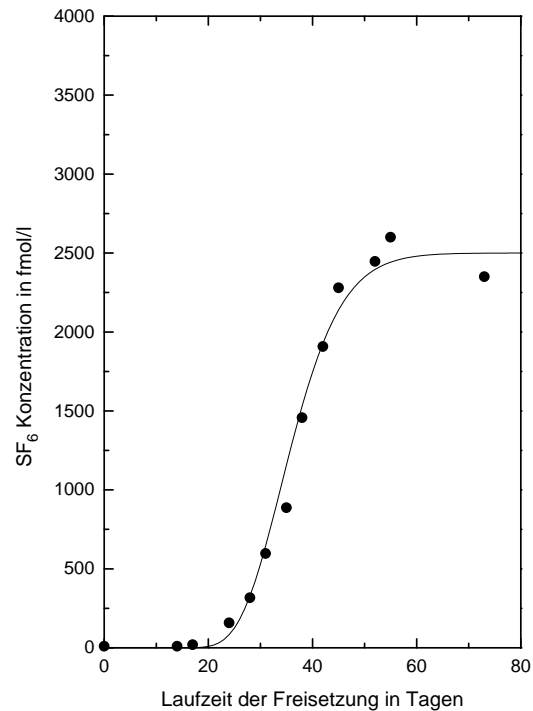
Die einzelnen Parameter haben die folgende Bedeutung:

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).



3.2 SF₆-Ausgangszustand des Systems

Um den Ausgangszustand des Systems (Messstelle P1 und Brunnen 1 und 2) zu definieren, wurde vor Beginn der SF₆-Freisetzung eine sogenannte Nullprobe entnommen. An allen drei Probennahmestellen wurde eine SF₆-Konzentration von 4 fmo/l gefunden.

3.3 SF₆-Freisetzung an der Messstelle P1

Die kontinuierliche Freisetzung des SF₆-Gases in das Grundwasser erfolgte mit einem sogenannten Injektor, welcher mit einer permeablen, gasdurchlässigen Membran versehen ist. Zwei solcher Injektoren wurden am 12.04.2021 durch das Büro HG in der Messstelle P1 installiert.

Um den Grad der SF₆-Markierung im Wasser der Messstelle zu erfassen, wurden mehrmals Wasserproben entnommen. Die gefundenen Gehalte lagen deutlich über dem SF₆-Hintergrundwert, der vor der Freisetzung mit 4 fmo/l ermittelt wurde. Die maximale SF₆-Beladung des Messstellenwassers betrug $240 \cdot 10^6$ fmo/l. Insgesamt bedeutet dies, dass die Markierung des Wassers der Grundwassermessstelle erfolgreich war.

Die zeitliche Schwankung der SF₆-Konzentration in dem Wasser der Messstelle hat vermutlich verschiedene Ursachen. Das in dem Messstellenrohr befindliche (markierte) Wasser wird durch zuströmendes Grundwasser mehr oder weniger verdünnt. Es

ist nicht von einer vollständigen vertikalen Homogenität auszugehen. Insofern sind die Bedingungen bei der Probennahme nicht gut reproduzierbar. Des weiteren wird bei sonst gleichen Bedingungen eine übergeordnete Abnahme der Konzentration im Wasser durch das 'Leerlaufen' der Injektoren bewirkt.

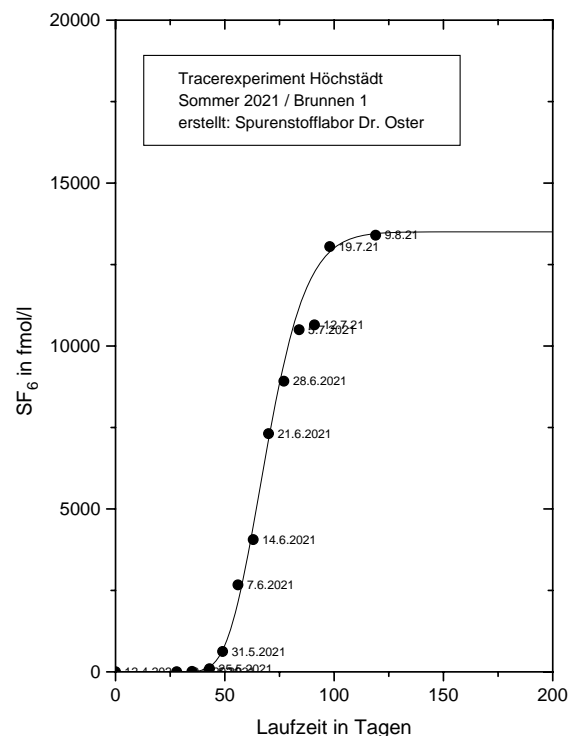
Bezeichnung	Probennahmedatum	SF ₆ -Konzentration* in fmol/l
P1	12.04.2021	4
P1	15.04.2021	1,0 · 10 ³
P1	22.04.2021	240 · 10 ⁶
P1	28.04.2021	43 · 10 ⁶
P1	10.05.2021	22 · 10 ⁶
P1	07.06.2021	21 · 10 ⁶
P1	20.07.2021	17 · 10 ⁶

*Messfehler der Bestimmung ca. ±20%, bzw. mindestens ±2 fmol/l

3.4 Beobachtungspunkt: Brunnen 1

Im Wasser des Brunnens 1 wurde nach rund einem Monat nach dem Beginn der Freisetzung die Ankunft des Tracers beobachtet. Ein Plateau der SF₆-Konzentration von rund 13.500 fmol/l über dem Hintergrundwert ist erkennbar. Die mittlere Transferzeit beträgt 69 Tage (siehe Diagramm).

Diagramm: Tracerdurchbruch an Brunnen 1. Die durchgezogene Linie entspricht der Fitkurve.



3.5 Beobachtungspunkt: Brunnen 2

An dem Beobachtungspunkt Brunnen 2 ist kein bzw. kein eindeutiger Tracerdurchgang zu verzeichnen.

4 Fazit

Die für das Markierungsexperiment notwendige SF₆-Freisetzung in der Messstelle P1 war erfolgreich.

Die Messdaten belegen eine hydraulische Verbindung zwischen der Grundwassermessstelle P1 und dem Brunnen 1.

Die Zeitspanne bis zum ersten Auftreten der SF₆-Markierung in dem Wasser des Brunnens 1 liegt bei rund einem Monat. Die mittlere Transferzeit zwischen P1 und Brunnen 1 beträgt 69 Tage.

An dem Beobachtungspunkt Brunnen 2 ist kein bzw. kein eindeutiger Tracerdurchgang zu verzeichnen.

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.

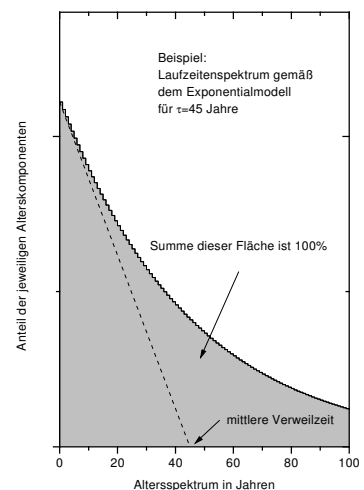
Anhang 2: Standardmodelle

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)

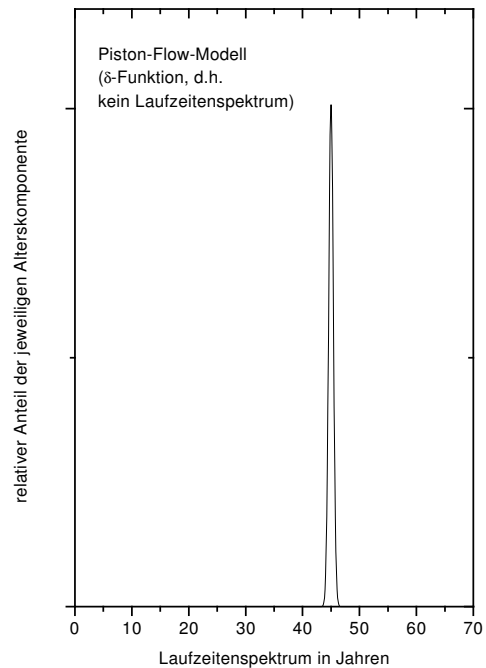
Das **Exponentialmodell** unterstellt eine scheinbar vollständige Mischung im Reservoir. Äquivalent und realistischer bedeutet dies eine exponentielle Verteilung der Länge der Laufzeiten des Wassers vom Ort der Infiltration bis zur Quelle/Brunnen. Das Exponentialalter entspricht der *mittleren Verweildauer*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



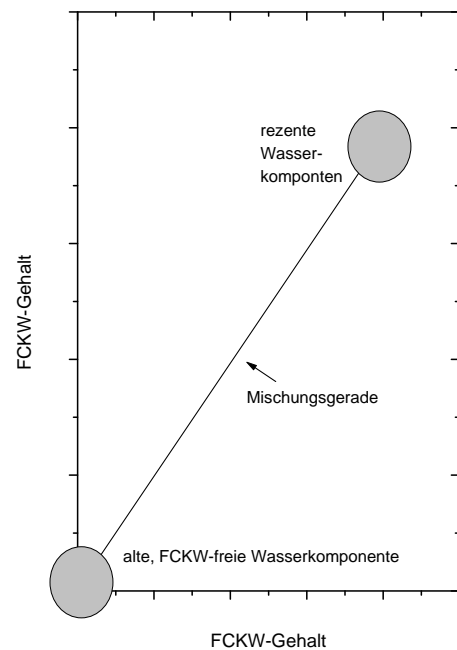
Piston-Flow-Modell (PFM)

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-trifluorethan	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