DE97G1062
GSF-HY--1/96

Jahresbericht

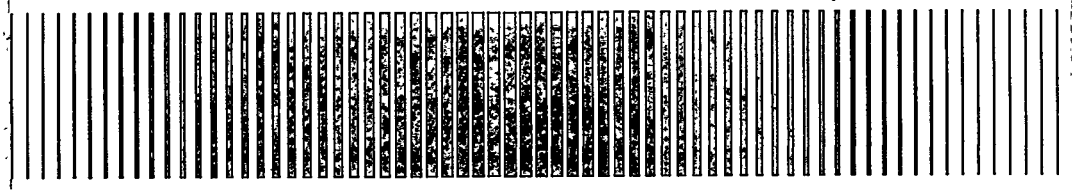
1995

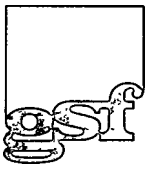
Institut für Hydrologie.

MASTER

RECEIVED
JAN 3 1 1997
OSTI

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED





GSF – Forschungszentrum
für Umwelt und Gesundheit

Herausgeber:

GSF - Forschungszentrum
für Umwelt und Gesundheit, GmbH

Ingolstädter Landstraße 1
D-85764 Neuherberg

Telefon 089/3187 - 0
Telefax 089/3187 - 3361

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

© GSF-Forschungszentrum, 1996

ISSN 0942 - 6809

Gedruckt auf umweltfreundlichem, chlorfrei gebleichtem Papier

KS002099808
R: FI
DE00935590X

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Institut für Hydrologie

DE00935590X

Jahresbericht 1995

Wissenschaftliche Mitarbeiter:

Dipl.-Phys. W. **Drost,** M.Sc. Prof. Dr. Tom **Edwards,**
Dipl.-Geol. M. **Fischer,** Dipl.-Geol. S. **Glaser,** Dipl.-Phys. Dr. W. **Graf,**
Dipl.-Phys. D. **Klotz,** Dipl.-Chem. Dr. H. **Lang,**
PD Dr.-Ing. P. **Maloszewski,** M.Sc., B.Sc. M. **Morgenstern,**
Dipl.-Geol. Dr. J. **Müller,** Dipl.-Phys. I. **Rau,** Dipl.-Geol. J. **Schimetschek,**
Dipl.-Geol. Prof. Dr. K.-P. **Seiler** (kommiss. Leiter),
Dipl.-Phys. W. **Stichler,** Dipl.-Phys. P. **Trimborn,**
Dipl.-Phys. Dr. St. **Weise,** Dipl.-Chem. M. **Wolf,**
Dipl.-Phys. S. **Zeindl,** Dipl.-Geophys. A. **Zellner**

Neuherberg
September 1996

GSF-HY 1/96

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

Neben den genannten wissenschaftlichen Mitarbeitern waren am Institut beschäftigt:

M. **Baumann,** techn. Angestellter; H. **Gaudlitz,** techn. Angestellter;
J. **Grimmer,** techn. Angestellter; H. **Halder,** techn. Angestellte;
L. **Hassloch,** techn. Angestellter; G. **Hinreiner,** techn. Angestellter;
G. **Hofreiter,** Dipl.-Ing. (FH);D. **Jurrat,** techn. Angestellter;
N. **Kadlec,** techn. Angestellte; W. **Klostermeier,** techn. Angestellter;
K. **Kühne,** techn. Angestellte, K. **Kufner,** Sekretärin;
H. **Lowag,** Dipl.-Ing. (FH); R. **Ludwig,** techn. Angestellte;
A. **Meier,** Sekretärin; V. **Müller,** Dipl.-Ing. (FH);
A. **Olfmann,** techn. Angestellte; F. **Oliv,** techn. Angestellter;
H. **Rast,** techn. Angestellter; E. **Reichlmayr,** techn. Angestellter;
E. **Reitemeyer,** Sekretärin; H. **Riedl,** techn. Angestellter;
R. **Schilling,** Dipl.-Ing. (FH); A. **Schmeller,** Dipl.-Ing. (FH);
A. **Schmitt,** techn. Angestellte; A. **Schneider,** techn. Angestellte;
P. **Seibel,** techn. Angestellte; W. **Stadler,** techn. Angestellter;
M. **Stöckl,** techn. Angestellter; G. **Teichmann,** Dipl.-Ing. (FH);
W. **Weindl,** techn. Angestellter; J. **Weißmann,** techn. Angestellter

Dieser Bericht enthält Ergebnisse von laufenden Untersuchungen; da diese nicht endgültig sind, sollten sie erst nach Rücksprache mit dem Autor zitiert werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	**Theoretische Überlegungen zum Gasaustausch in der ungesättigten Zone** W. GRAF	8
2	**Säulenversuche zu Gasaustauschprozessen in porösen Medien** S. ZEINDL	20
3	**Prozeßorientierte Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung von Bodenwässern unter landwirtschaftlich genutzten Böden (Scheyern)** K.-P. SEILER, G. VÖLKER	30
4	**Abflüsse aus den Versuchsflächen von Scheyern** S. v. LOEWENSTERN	45
5	**Untersuchungen zur Nitratbelastung des Grundwassers in Trinkwasserschutzgebieten Hessens** W. GRAF, W. RAUERT, S. WEISE, P. TRIMBORN	51
6	**Altlastenerkundung durch Luftbildauswertungen und geophysikalische Methoden** K.-P. SEILER, A. ZELLNER	83
7	**Das Auslaugungsverhalten von pyritischen Altablagerungen** J. SCHIMETSCHEK, K.-P. SEILER	90
8	**Untersuchungen zur Abschätzung der Mobilität ausgewählter Schwermetalle im unterirdischen Wasser** D. KLOTZ, K.-P. SEILER	98
9	**Versuche zur Ausbreitung anorganischer Kolloide im unterirdischen Wasser** D. KLOTZ, H. LANG	111

10	**Die Speciation von Arsen und Selen** M. RÄSSLER, B. MICHALKE, P. SCHRAMEL, K.-P. SEILER	122
11	**Die hydrogeologischen Verhältnisse im Raum Kelheim** M. MORGENSTERN, J. SCHIMETSCHEK, K.-P. SEILER	134
12	**Erfassung der Uferfiltration im Bereich des Trinkwasser-einzugsgebietes der Stadt Augsburg** P. MALOSZEWSKI, P. TRIMBORN	154
13	**Laboruntersuchungen zum Ausbreitungs- und Abbau verhalten eines Carbamats in einem quartären Kies** D. KLOTZ, R. TYKVA	166
14	**Radiohydrometrische Untersuchungen beim Bau des Nord-West-Sammelkanals für die Landeshauptstadt München** W. DROST, G. HOFREITER, L. KOVAC, E. REICHLMAYER, W. WEINDL	178
15	**Traceruntersuchungen im Malmkarst von Bergheim** W. DROST, L. KOVAC, W. RAUERT, M. WOLF	181
16	**Isolierung und Charakterisierung von aquatischen Huminstoffen aus einem Torfstich im Dachauer Moos** M. WOLF, G. TEICHMANN, N. HERTKORN, Ph. SCHMITT, M. FISCHER, D. JURRAT, K.-P. SEILER	187
17	**Die kombinierte Interpretation von Isotopendaten - Eine Fallstudie** W. GRAF	199
18	**Erfassung von Klimazuständen und Klimaänderungen in der Vergangenheit durch Messung der stabilen Isotope in Baumringen** P. TRIMBORN, J. LIPP	207

19 **Meßergebnisse zum Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalt von Niederschlagswässern aus Deutschland**
P. TRIMBORN 210

ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN WISSENSCHAFTLICHEN INSTITUTIONEN

Veröffentlichungen und Berichte 214
Vorträge und Poster 224
Beiträge zur Lehre an Hochschulen 233
Laufende Dissertationen 234

1 Theoretische Überlegungen zum Gasaustausch in der ungesättigten Zone

W. GRAF

1.1 Einleitung

Tritiogenes $^{3}He_{trit}$ und ^{85}Kr werden bereits seit längerem zur Grundwasserdatierung eingesetzt (z.B. EKWURZEL et al. 1994). Die Isotope der beiden Edelgase leiten sich von anthropogenen Einträgen in die Atmosphäre ab. Tritium, das radioaktive Mutternuklid von ^{3}He, gelangte hauptsächlich in den 60er Jahren infolge der oberirdischen Testreihen thermonuklearer Waffen in die Atmosphäre, ^{85}Kr durch den Betrieb von Wiederaufbereitungsanlagen (WEISS et al. 1992). Grundwasseralter aus den ^{3}He- und ^{85}Kr-Gehalten des im Grundwasser gelösten Gases abzuleiten erfordert, wie bei der Interpretation der ^{2}H-, ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte, Annahmen über die Altersverteilung der Grundwasserkomponenten. Zusätzlich müssen die Konzentrationen dieser Gase an der Grundwasseroberfläche bekannt sein. Dies ist zumindest dann erforderlich, wenn die mittleren Verweilzeiten des Wassers in wassergesättigter und -ungesättigter Zone von gleicher Größenordnung sind.

Das ^{3}He, das in der wasserungesättigten Zone entsteht, geht nach bisherigen Vorstellungen und nach den folgenden Modellrechnungen im allgemeinen zur Gänze an die Atmosphäre verloren. Ob die atmosphärischen Werte auch die ^{85}Kr-Gehalte an der Grundwasseroberfläche bestimmen, war aufgrund der niedrigeren Diffusionskonstante von ^{85}Kr im Vergleich zu der von ^{3}He fraglich. Nach SALVAMOSER (1982) haben die atmosphärischen Werte bei geringen Diffusionskonstanten in der wasserungesättigten Zone einen vernachlässigbaren Einfluß auf die ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser; diese auch von WEISE et al. (1992) vertretene Auffassung ist, wie die Modellrechnungen zeigen, nur unter speziellen Bedingungen gerechtfertigt. Im Gegensatz dazu kamen COOK & SOLOMON (1995) aufgrund von Modellrechnungen unter Vernachlässigung der Wasserbewegung in der wasserungesättigten Zone zu der Auffassung, daß das Wasser an der Grundwasseroberfläche die atmosphärischen ^{85}Kr-Werte generell, wenn auch verzögert, annimmt. Von einem schnellen Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Bodenluft berichtet auch OSTER (1994), der experimentell zeigt, daß in sandigem Boden auch in 4 m Tiefe atmosphärische Kon-

zentrationen der Fluorchlorkohlenwasserstoffe F11 und F12, nur um einige Monate verzögert und amplitudengedämpft, zu beobachten sind.

Im folgenden werden Modellrechnungen vorgestellt, die die Wasserbewegung in der wasserungesättigten Zone und ein breites Spektrum von Werten der Diffusionskoeffizienten berücksichtigen.

1.2 Modellannahmen

Betrachtet wird der Gasaustausch zwischen dem Sickerwasser und der Bodenluft sowie der wasserungesättigten Zone und der Atmosphäre (Abb. 1.1).

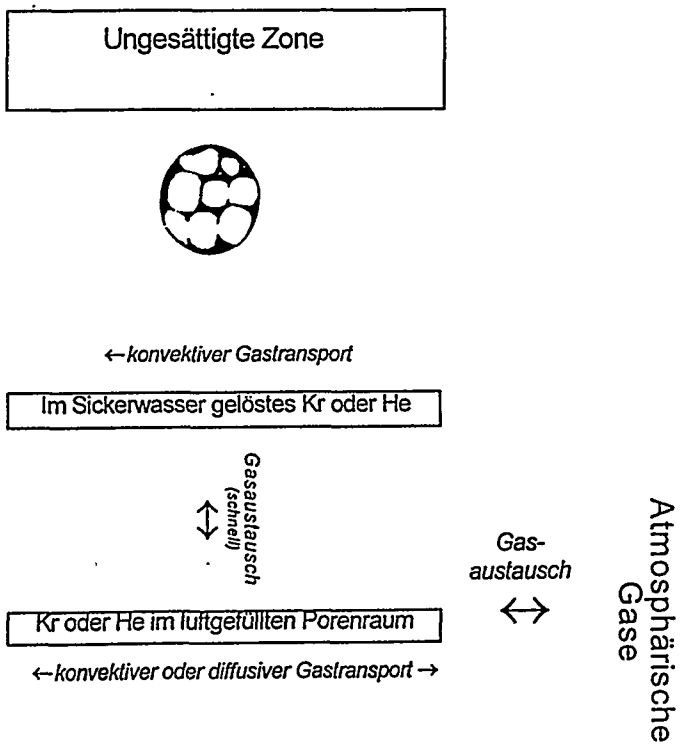


Abb. 1.1: Modellvorstellung zum Gasaustausch in der wasserungesättigten Zone

Zwischen den Konzentrationen der Gastracer im Sickerwasser und dem Bodengas stellt sich unmittelbar ein Gleichgewicht ein. Obwohl die Diffusionskonstanten der Gastracer mit 10^{-5} cm^2/s relativ gering sind, sind in den betrachteten Zeitschritten von ca. 0,1 a die Diffusionslängen mit 6 cm bereits sehr groß im Vergleich zu der Dicke der Wasserfilme an der Oberfläche der Körner, aber auch zum Korndurchmesser des Sediments selbst. Advektiver Gastransport durch Lösung und Entgasung in und aus dem Sickerwasser findet statt. Eine konvektive Verlagerung von Luftblasen durch die Infiltration von Niederschlagswasser in den Boden kann zugelassen werden oder nicht. Der durch Volumensänderungen aufgrund von Schwankungen der Temperatur, des Luftdrucks oder der Grundwasseroberfläche hervorgerufene konvektive Massenfluß, der gegenüber dem durch Diffusion von untergeordneter Bedeutung sein soll (FAIRBRIDGE & FINKL 1979), ist auf jeden Fall im ersten Szenarium mit berücksichtigt. Im Porenraum findet ein diffusiver Gasaustausch statt; die freie Diffusion in Luft von ^{85}Kr und ^{3}He wird durch die Geometrie der Porenkanäle und deren Wassersättigung eingeschränkt. Der Porenraum steht mit der Atmosphäre in Kontakt. Insgesamt läßt sich mit diesem Modell diffusiver, advektiver und konvektiver Gastransport erfassen.

Vereinfachend wird angenommen, daß sich das Porenvolumen und der Wassergehalt in der Sickerwasserzone mit der Tiefe nicht verändern und daß das Wasser piston-flow-ähnlich fließt, d.h. die Dispersion von Wasserinhaltsstoffen wird vernachlässigt.

1.3 Mathematische Formulierung des Modells

Für die Tracerkonzentrationen im luftgefüllten Porenraum C_L bzw. im Sickerwasser C_w sowie die $^{3}H(t)$-Gehalte im Sickerwasser C_T gilt:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} - v\frac{\partial C_L}{\partial x} - \lambda C_L + S_L$$

$$\frac{\partial C_W}{\partial t} = -v\frac{\partial C_W}{\partial x} - \lambda C_W + C_T\gamma\left(1-\lambda_T\right) + S_W$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -v\frac{\partial C_T}{\partial x} - C_T\lambda_T$$

C_L = Nml-X/Nml-Luft (X=^{3}He, ^{85}Kr)
C_W = Nml-X/g-H_2O (X=^{3}He, ^{85}Kr)
C_T = ^{3}H-Gehalte im Sickerwasser in TU
D_b = Diffusionskoeffizient im feuchten porösen Medium
v = Fließgeschwindigkeit
x = Tiefe in m
t = Zeit
λ = Zerfallskonstante von ^{85}Kr ($\equiv 0$ für ^{3}He)
λ_T = Zerfallskonstante von ^{3}H
γ = $2{,}49 \cdot 10^{-15}$ (Nml-^{3}He/g-H_2O)/TU-Equ

Die Dispersion des Wassers wird vernachlässigt. Die Terme S_L und S_W sorgen für das Gasgleichgewicht zwischen dem luft- und wassergefüllten Porenraum ($C_W = \beta\ C_L/1000$, β = Bunsenkoeffizient). Aus der Massenbilanz und der Gleichgewichtsbedingung folgt für C'_W nach Erreichen des Gasgleichgewichts aus den Konzentrationen C_L und C_W vor Einstellung des Gleichgewichts und mit ε = luftgefüllter Porenraum, θ = wassergefüllter Porenraum sowie $\alpha = \varepsilon/\theta$ und $\beta' = \beta/1000$:

$$C'_W = \beta'(C_W + \alpha C_L)/(\alpha + \beta')$$

Die Anfangsbedingungen lauten:

$C_W(x, t=0) = 0$ $C_L(x, t=0) = 0$ für ^{3}He und ^{85}Kr

Die Randbedingungen an der Grenzfläche Atmosphäre-Boden lauten:

$C_L(x=0,t) = {}^{85}Kr(t)_{atm}$ $C_W(x=0,t) = \beta' \, {}^{85}Kr(t)_{atm}$ für ^{85}Kr
$C_L(x=0,t) = 0$ $C_W(x=0,t) = 0$ $C_T(x=0,t) = {}^3H(t)_{Prec}$ für ^{3}He

$^{85}Kr(t)_{atm}$ steht für die ^{85}Kr-Konzentrationen in der Atmosphäre in Nml/Nml-Luft und $^3H(t)_{Prec}$ für die ^{3}H-Gehalte im Niederschlag in TU.

Für die Randbedingung an der Grundwasseroberfläche gilt für beide Edelgase:

$$\partial C_L/\partial x = 0$$

Die Diffusionskonstanten für ^3He und ^{85}Kr im feuchten porösen Medium D_b werden nach CURRIE (1970) aus dem luft- und wassergefüllten Porenvolumen und $n = \varepsilon + \Theta$ sowie den Diffusionskonstanten der beiden Gase in Luft, $D_0(^3He)$= 0,65 (MAYER 1977) , $D_0(^{85}Kr)$ = 0,15 cm^2/sec (BALL et al. 1981) gemäß

$$D_b = D_0(\varepsilon/n)^4 n^{1,5}$$

berechnet. Der diffusive Ausgleich in der Porenluft und mit der Atmosphäre wird durch eine Rückwärts-Substitutionsmethode (VAGRA 1962) berechnet, um Instabilitäten der iterativen Lösung zu vermeiden.

1.4 Modellergebnisse und Diskussion

Die ^{85}Kr- und ^3He-Gehalte im Sickerwasser werden für Diffusionskoeffizienten in der wasserungesättigten Zone berechnet, die nach der empirischen Formel von CURRIE (1970) für eine Gesamtporosität von 40 % und einen Wassergehalt von 5 bis 35 % stehen. Zum Vergleich werden die ^{85}Kr- und ^3He-Gehalte angegeben, die bei wassergesättigtem Fließen zu erwarten wären. Für die nachfolgenden Berechnungen wird eine 10 m mächtige wasserungesättigte Zone sowie eine Fließgeschwindigkeit des Sickerwassers von 1 m/a angenommen und die Edelgaskonzentrationen im Sickerwasser für das Jahr 1990 berechnet.

1.4.1 ^3He-Gehalte im Sickerwasser

Die Rechenergebnisse entsprechen für ^3He im wesentlichen den bisherigen Vorstellungen (Abb. 1.2). Steht die Bodenluft mit der Atmosphäre in einem diffusiven Austausch, wird nahezu das ganze in der wasserungesättigten Zone produzierte ^3He über die Bodenluft an die Atmosphäre abgegeben, d.h. das Sickerwasser ist praktisch ^3He-frei. Allerdings kann, falls ein konvektiver Gasaustausch im Porenraum ausgeschlossen wird und die Diffusionskoeffizienten gering sind, das aus dem Zerfall von ^3H stammende ^3He in der Porenluft akkumulieren und in den folgenden Jahren langsam an das Sickerwasser abgegeben werden. Die Höhe des durch Rückdiffusion im Sickerwasser hervorgerufenen Signals hängt vom ^3He-Partialdruck im Luftraum ab, der umgekehrt proportional zum Verhältnis von luft- und wassergefülltem Porenvolumen ist. Der klei-

nere luftgefüllte Porenraum kann im nachfolgenden Sickerwasser höhere ^{3}He-Konzentrationen erzeugen als der größere, ist allerdings auch schneller erschöpft als dieser.

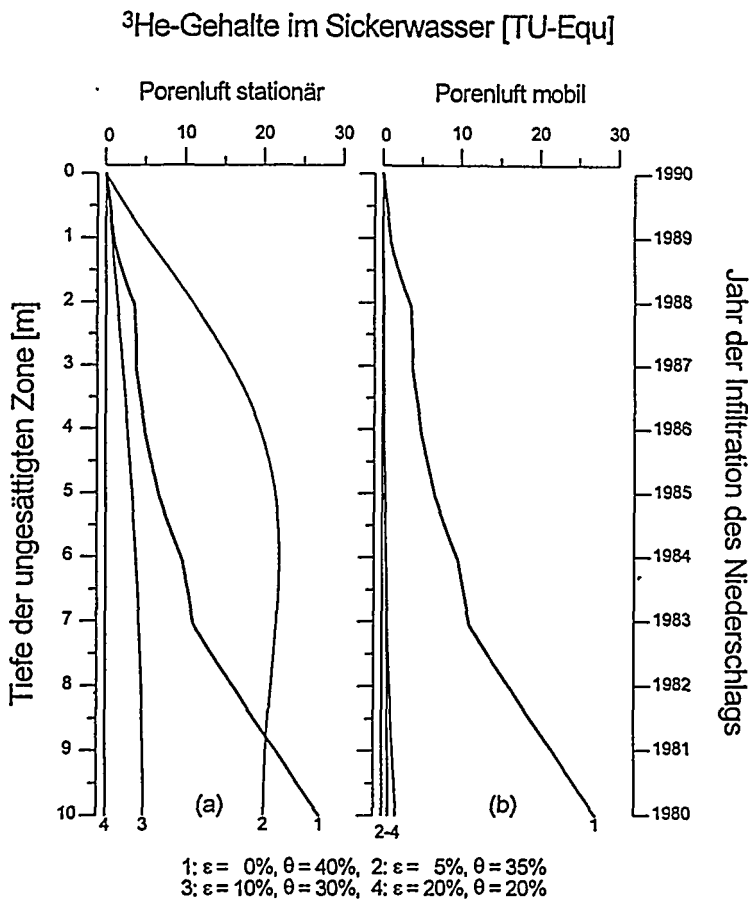


Abb. 1.2: ^{3}He-Gehalte im Sickerwasser einer 10 m mächtigen wasserungesättigten Zone, in der sich die Wasserfront mit einer Filtergeschwindigkeit von 1 m/Jahr verlagert. (a) Ohne Konvektion der Porenluft. Deutlich zu erkennen sind ^{3}He-Anteile, die durch Rückdiffusion aus der Porenluft in das Sickerwasser gelangen können, falls diese nur wenig mit der Atmosphäre austauschen kann. (b) Mit Konvektion im luftgefülltem Porenraum. Im Sickerwasser ist nur ein Untergrundsignal erkennbar

Die Geschwindigkeit der ^{3}He-Front durch Rückdiffusion ist deutlich geringer als die Sickergeschwindigkeit des Wassers (Abb. 1.3). Denn aufgrund der geringen Löslichkeit von ^{3}He im Sickerwasser, das für den advektiven Transport von ^{3}He verantwortlich ist, muß der Porenraum mehrmals durchspült werden, um nennenswerte Mengen ^{3}He in tiefere Bereiche des Bodens zu verlagern. Da die ^{3}H-Gehalte der Niederschläge seit den 60er Jahren kontinuierlich abnehmen, kann durch Rückdiffusion eine ^{3}He-Konzentration im Sickerwasser erzeugt werden, die deutlich über denjenigen Werten liegen, die für wassergesättigtes Fließen zu erwarten wären (Kurve 2 in Abb. 1.2a). Selbst die Niederschläge in den 60er Jahren, in denen ^{3}H-Gehalte bis 5000 TU auftraten, haben noch 25 Jahre nach ihrer Infiltration einen Einfluß auf die ^{3}He-Konzentrationen im Sickerwasser und ohne sie würden diese im Szenarium der Kurve 2 (Abb. 1.2a) um ca. 5 TU-Equ niedriger liegen.

^{3}He-freies Sickerwasser ist generell zu erwarten, wenn die Bodenluft ständig erneuert wird (Abb. 1.2b). Das produzierte ^{3}He wird aufgrund seiner geringen Löslichkeit an die Porenluft abgegeben, kann sich dort aber nicht anreichern. Unabhängig von der Größe der ^{3}He-Diffusion ist damit das Sickerwasser an der Grenzfläche Sicker-/Grundwasser ^{3}He-frei. Abgesehen von extremen Randbedingungen ist ^{3}He also ein Tracer, der sich erst im Grundwasser anreichert und somit für die Datierung des Grundwassers geeignet ist. Die Heliumuhr beginnt erst im Grundwasser zu "ticken".

1.4.2 ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser

Die ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser an der Grundwasseroberfläche können im Extremfall atmosphärische Werte zum Zeitpunkt der Grundwassererneuerung annehmen oder auf Null absinken (Abb. 1.4). Bei geringem Austausch zwischen Bodenluft und Atmosphäre und unter der Annahme einer immobilen Gasphase kann das ^{85}Kr-Signal im Sickerwasser verloren gehen, da ^{85}Kr, wie ^{3}He, wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit hauptsächlich in der Gasphase zu finden ist. Neben dem Gasaustausch zwischen Bodenwasser und Bodengas spielt für den Abfall der ^{85}Kr-Gehalte der rasche radioaktive Zerfall des Isotops ($T_{½}$ = 10,67 Jahre) eine entscheidende Rolle. Da die ^{85}Kr-Gehalte in der Atmosphäre von 1950 bis 1995 kontinuierlich von 0,1 dpm/ml auf 0,70 dpm/ml anstiegen,

können die ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser nicht durch Rückdiffusion aus dem luftgefüllten Porenraum erhöht werden, wie das bei ^{3}He eintreten kann, und die

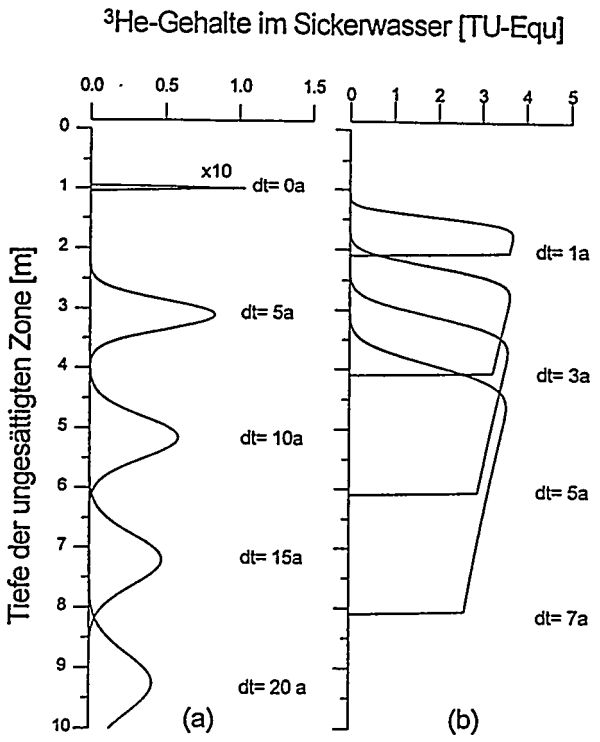


Abb. 1.3: ^{3}He-Gehalte im Sickerwasser einer 10 m mächtigen wasserungesättigten Zone. (a) Verlagerung eines punktuell in 1 m Tiefe eingegebenen ^{3}He-Signals durch advektiven Transport mit dem Sickerwasser. Die Geschwindigkeit der ^{3}He-Front ist deutlich geringer als die Filtergeschwindigkeit von 1m/a. (b) ^{3}He-Signal, das durch eine Impfung der wasserungesättigten Zone mit tritiumhaltigen Wasser in 1 m Tiefe erzeugt wird. Durch den radioaktiven Zerfall von ^{3}H gelangt ^{3}He in das Sickerwasser und die Porenluft. Die ^{3}He-Front und die Wasserfront bewegen sich mit derselben Geschwindigkeit von 1m/a. Durch Rückdiffusion aus der Porenluft gelangt ^{3}He in das nachsickernde tritiumfreie Wasser. Die ^{3}He-Front zieht deshalb eine Fahne nach sich, die durch eine Überlagerung der in (a) gezeigten ^{3}He-Verteilungen aus vielen Punktquellen zu erklären ist

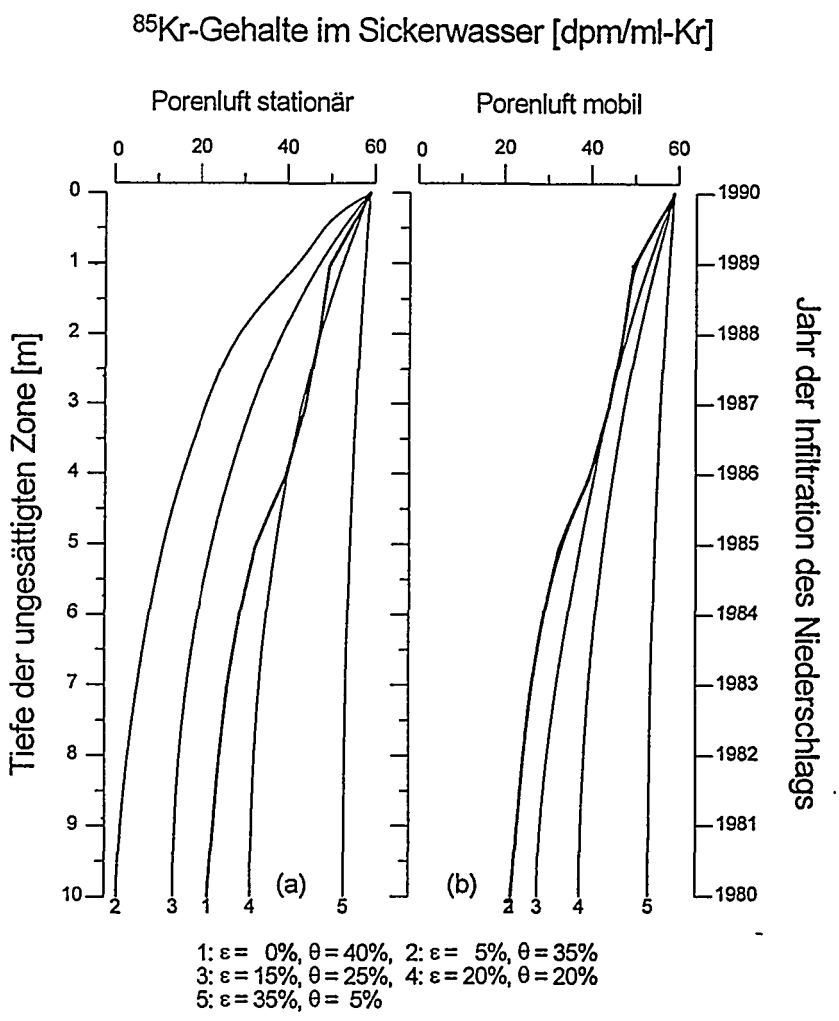


Abb. 1.4: ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser einer 10 m mächtigen, wasserungesättigten Zone, in der sich die Wasserfront mit einer Filtergeschwindigkeit von 1 m/Jahr verlagert. (a) Ohne Konvektion der Porenluft. (b) Mit Konvektion im luftgefülltem Porenraum

atmosphärischen Werte nie überschreiten, die bei hohen Diffusionskoeffizienten erreicht werden.

Eine nahezu von der Atmosphäre isolierte Bodenluft anzunehmen, ist sicher unrealistisch, aber lehrreich, zeigt dieses Szenarium doch, daß alles ^{85}Kr, das nach der Passage einer wasserungesättigten Zone im Grundwasser gefunden wird, auf einen diffusiven Transport von ^{85}Kr aus der Atmosphäre in die Porenluft der wasserungesättigten Zone und eine Äquilibrierung zwischen dieser und dem Sickerwasser zurückzuführen ist.

Falls die Gasphase mobil ist, ist der Variationsbereich der ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser an der Grundwasseroberfläche eingeschränkt (Abb. 1.4): Die ^{85}Kr-Gehalte liegen zwischen dem Wert, der bei wassergesättigtem Fließen zu erwarten wäre (bei geringen Diffusionskoeffizienten), und dem ^{85}Kr-Gehalt in der Atmosphäre zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (bei hohen Diffusionskoeffizienten).

^{85}Kr ist aus diesem Blickwinkel nur bedingt für die Grundwasserdatierung brauchbar. Eine zuverlässige Grundwasserdatierung ist jedoch unter zwei Umständen möglich: Erstens, wenn die Bodenluft im ungehinderten Austausch mit der Atmosphäre steht. ^{85}Kr ist dann wie ^{3}He ein Indikator für die Verweilzeit des Wassers im Grundwasserleiter. Zweitens, wenn die Verweilzeit in der wasserungesättigten Zone vernachlässigbar ist gegenüber der im Grundwasserleiter; dann ist ^{85}Kr ein Indikator für das Gesamtwasseralter. Aus einem Multitracerexperiment mit ^{3}H und ^{85}Kr kann in diesem Fall eindeutig auf Mischungen verschieden alter Wasserkomponenten geschlossen werden oder die Vielfalt möglicher Szenarien bei der modellmäßigen Interpretation von Umwelttracern eingeengt werden. In allen anderen Fällen ist ^{85}Kr für die hydrologische Anwendung zur Grundwasserdatierung unbrauchbar.

Die Konsequenzen aus der Verteilung von ^{85}Kr zwischen Porenluft und Sickerwasser wurden, obwohl naheliegend, bisher kaum berücksichtigt. Das Augenmerk richtete sich vielmehr auf die Verfälschung des ^{85}Kr-Signals durch atmosphärische Einträge, und es wurde argumentiert, daß bei einem geringen Austausch mit der Atmosphäre aus den ^{85}Kr-Gehalten die Verweilzeit des Wassers in wasserungesättigter und -gesättigter Zone abgeleitet werden könnte, ohne zu bedenken, daß in einem solchen Fall das meiste ^{85}Kr in den Porenraum diffun-

dieren und so die $^{85}Kr/Kr$-Gehalte im Sickerwasser zu klein werden. Richtig erkannt wurde, daß im Fall einer guten Anbindung der Bodenluft an die Atmosphäre die ^{85}Kr- wie die ^{3}He-Gehalte ein Indikator für die Mittlere Verweilzeit des Grundwassers sind.

1.5 Offene Fragen

Eine offene Frage ist es, welchen Effekt ein Gasaustausch zwischen Grundwasser und Atmosphäre auf die Konzentrationen der Gastracer ^{3}He und ^{85}Kr im Grundwasser hätte. Bekannt sind z.B. Anreicherungen von ^{85}Kr entlang des Fließpfades in einem Grundwasserleiter in tertiären Schottern (LOOSLI, pers. Mit.). In diesem Zusammenhang müßten weitere Modellexperimente durchgeführt werden, in denen das Grundwasser über die Bodenluft mit der Atmosphäre in freiem Gasaustausch steht.

Literatur

BALL, B.C, HARRIS, W., BURFORD, J.R. (1981): **A laboratory method to measure gas diffusion and flow in soil and other porous materials.** - J. Soil Sci., 18, 37-47

CURRIE, J.A. (1970): **Movement of gases in soil respiration.** - Soc. Chem. Ind. Monograph., 37, 152-169

COOK, P.G., SOLOMON, D.K. (1995): **Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85.** - Water Resour. Res., 31, 263-270

EKWURZEL, B., SCHLOSSER, P., SMETHIE JR., W.M., PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E., MICHEL, R.L., WEPPERNING, R., STUTE, M. (1994): **Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers $^{3}H/^{3}He$, chlorofluorocarbons, and ^{85}Kr.** - Water Resour. Res., 30, 1693-1708

FAIRBRIDGE, R.W., FINKL, C.W. (1979): **The Encyclopedia of Soil Science, Part I.** - Dowden, Hutchison & Ross Inc., Stoudsburg, Pennsylvania

MAYER, E. (1977): **Entstehung, Eigenschaften und Verteilung der Edelgase und ihrer Isotope.** - Schriftenreihe geologischer Wissenschaften, Berlin, 8, 5-78

OSTER, H. (1994): **Datierung von Grundwasser mittels FCKW: Voraussetzungen, Möglichkeiten und Grenzen.** - Dissertation Universität Heidelberg

SALVAMOSER, J. (1982): **^{85}Kr im Grundwasser - Meßmethodik, Modellüberlegungen und Anwendungen auf natürliche Grundwassersysteme.** - Dissertation Universität München

VAGRA, R. (1962): **Matrix Iterative Analysis.** - Prentice-Hall, Englewood Cliffs

WEISE, S., EICHINGER, L., FORSTER, M., SALVAMOSER, J. (1992): **Helium-3 and krypton-85 dating of shallow groundwaters: Diffusive loss and correlated problems.** - In: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies (Proceedings of a Consultants Meeting, Vienna 1989) IAEA, Vienna, 147-162

WEISS, W., SARTORIUS, H., STOCKBURGER, H. (1992): **Global distribution of atmospheric ^{85}Kr. A database for the verification of transport and mixing models.** - In: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies (Proceedings of a Consultants Meeting, Vienna 1989) IAEA, Vienna, 147-162

2 Säulenversuche zu Gasaustauschprozessen in porösen Medien

S. ZEINDL

2.1 Einleitung

Im Grundwasser gelöste atmosphärische Edelgase wie Helium, Neon, Argon oder Krypton lassen sich zur Untersuchung der Bildungsgeschichte von Grundwasser einsetzen.

Der Edelgasgehalt des Grundwassers wird durch das Lösungsgleichgewicht bestimmt, das sich bei der Infiltration zwischen versickerndem Wasser und der Bodenluft einstellt. Dabei wird im allgemeinen näherungsweise von einem permanenten Gleichgewichtszustand zwischen Sickerwasser und Bodenluft ausgegangen, die Dynamik des Gasaustausches also vernachlässigt. Neuere Untersuchungen (WEISE et al. 1992) deuten jedoch darauf hin, daß in der wasserungesättigten Zone Entgasungsprozesse auftreten, die sowohl von den speziellen hydraulischen Bedingungen und Bodenparametern, als auch von der Art des betrachteten Edelgasisotops abhängig sind. Daher scheint ein verbessertes quantitatives Verständnis des diffusiven Stofftransportes zwischen Sickerwasser und Bodenluft wünschenswert. Der zweckmäßigste Weg hierzu ist, in Ergänzung zu theoretischen Überlegungen, der Aufbau eines Laborexperiments, da sich in einem System im Labormaßstab die wichtigsten Parameter vergleichsweise exakt von außen einstellen, steuern und kontrollieren lassen.

Im folgenden wird über den Modellaufbau berichtet, der zur quantitativen Untersuchung des Gasaustausches erforderlich ist und ausgewählte Zwischenergebnisse präsentiert.

2.2 Experimenteller Aufbau

Die Anordnung, die zur Untersuchung des Gasaustauschs realisiert wurde, besteht aus zwei voneinander getrennten Einheiten:

- Eine Säulenanordnung mit der Möglichkeit zur weitgehend entgasungsfreien Entnahme von Sickerwasserproben und zur Bodenluftbeprobung.
- Ein Quadrupolmassenspektrometer-Meßstand mit zugehöriger Gasextraktionslinie.

Gearbeitet wird mit zwei Säulen von je 100 cm Länge, die aus Plexiglas bzw. Stahl bestehen und einen Durchmesser von 19 bzw. 20 cm aufweisen. Sie werden bis zu einer Höhe von 80 bzw. 75 cm mit einer Glaskugelpackung aufgefüllt. Die über der Kugelpackung befindliche Luft kann von außen mit verschiedenen Gasen angereichert werden und fungiert als Modellatmosphäre.

Über eine Schlauchquetschpumpe können die Säulen mit konstanter Rate beregnet werden, wodurch nach einer gewissen Einstellzeit eine stationäre Durchströmung erreicht wird. Es ist dabei möglich, die Säulen mit normalem destillierten Wasser oder mit gasangereichertem Wasser zu beregnen.

Die Entnahme von Wasserproben kann sowohl über eine poröse Fritte am Säulenauslauf, als auch über eine oder mehrere waagerecht in die Säule eingebaute Saugkerzen erfolgen. In beiden Fällen besteht die zentrale experimentelle Aufgabe darin, das Sickerwasser unter Vermeidung von Entgasungsverlusten einer Probenkammer zuzuführen, die geeignet ist, an ein massenspektrometrisches Meßsystem angeschlossen zu werden. Dazu wurde die in Abb. 2.1 dargestellte Anordnung realisiert. Eine Membranpumpe erzeugt einen Unterdruck zwischen 300 und 400 hPa in einem Glaskolben und damit indirekt in den mit diesen über Schläuche und Metallteile verbundenen Saugkerzen. Dieser Unterdruck wurde so gewählt, daß genügend Wasser auslief, das Fließgleichgewicht in der Säule nicht nennenswert gestört wurde, Entgasungsverluste vermieden und der vom Hersteller der Saugkerzen angegebene Luftdurchtrittspunkt bei 600 hPa nicht unterschritten wurde. An die Saugkerzen wurde ein transparenter Kapillarschlauch angeschlossen, um zu kontrollieren, ob Entgasungen auftreten. An den Schlauch schließt sich eine Probenkammer an, die im wesentlichen aus zwei Schnellverschlußkupplungen und einem sie verbindenden Metallrohr besteht. Die Schnellverschlußkupplungen haben die Eigenschaft, daß sie in gekuppeltem Zustand wasser- und luftdurchlässig sind, in ungekuppeltem dagegen vakuumdicht schließen. Man hat so die Möglichkeit, die Probenkammern abzunehmen, ohne den Inhalt mit der Atmosphäre in Kontakt zu bringen.

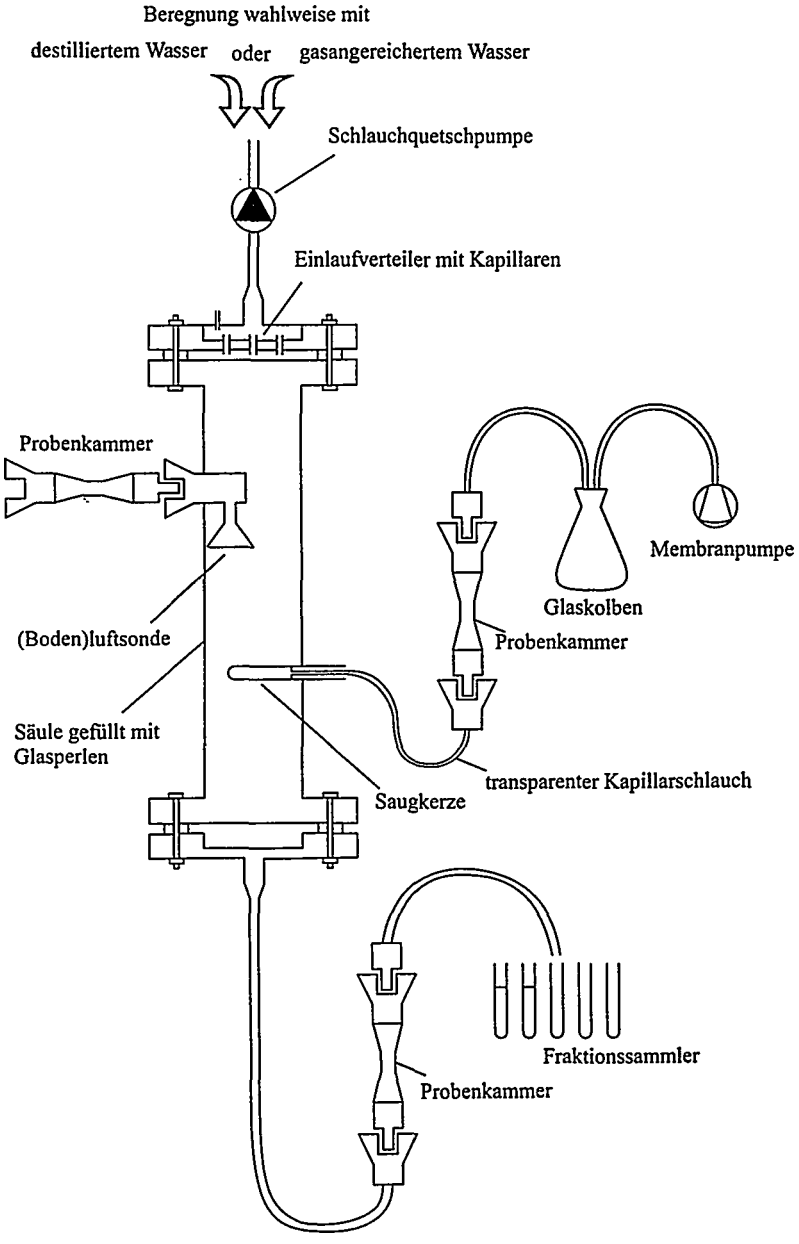


Abb. 2.1: Säulenanordnung und Probenahmemöglichkeiten

Eine Probenkammer gleichen Typs befindet sich am Säulenauslauf, wo kein Unterdruck angelegt werden muß, da hier die Gravitationskraft für das Durchströmen der Kammer sorgt.

Die Entnahme von Luftproben aus den Säulen geschieht über speziell konstruierte, trichterförmige Sonden. Abb. 2.2 zeigt den Aufbau dieser Sonden.

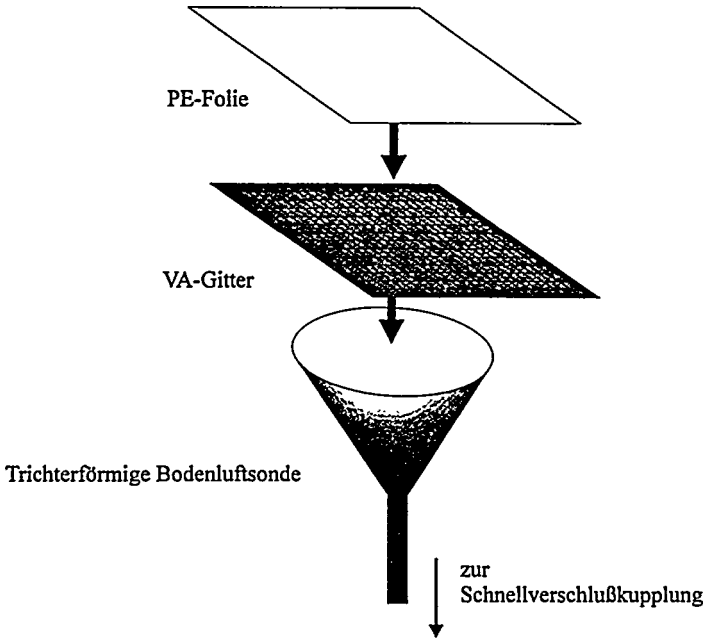


Abb. 2.2: Bodenluftsonde

Über den Trichter ist zunächst ein Gitter aus VA-Stahl gespannt, das mit 0,2 mm Maschenweite engmaschig genug ist, um ein Eindringen der Glaskugeln in den Trichterraum zu verhindern. Auf dem Gitter befindet sich eine sehr gut gasdurchlässige, transparente PE-Folie. Mit dieser Anordnung erreicht man, daß sich infolge von Diffusion Luft aus dem beprobten Säulenbereich im Trichterraum ansammelt, ohne daß die Glasperlen oder Sickerwasser in ihn eindringen. Über eine Schnellverschlußkupplung kann der Trichter mit einer Probenkammer

verbunden werden, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Die für Wasser- und Luftproben verwendeten Probenkammern sind vom gleichen Typ, was den Vorteil bietet, daß das massenspektrometrische Meßsystem, in dem die Proben anschließend analysiert werden, nur mit einer Art von Anschluß ausgestattet werden muß.

Letzterer besteht im wesentlichen aus einem Schnellverschlußkupplungskörper, auf den die Probenkammer aufgesteckt werden kann. Er bildet den Beginn einer Gasextraktionslinie, von der aus Wasserproben nach ihrer Entgasung dem Quadrupolmassenspektrometer zur Analyse zugeführt werden können.

2.3 Versuchsergebnisse

Bislang wurde mit vier verschiedenen Säulenfüllungen gearbeitet:

I. Einer feinkiesigen Glaskugelpackung mit einem Durchmesser der Kugeln von 2,5-2,85 mm.
II. Einer mittel-/grobsandigen Glaskugelpackung mit einem Durchmesser der Kugeln von 0,50-0,75 mm.
III. Eine Säulenfüllung, bei der bis zu einer Höhe von ca. 55 cm Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0,25-0,50 mm eingefüllt wurden und darüber größere Kugeln folgen.
IV. Eine Säulenfüllung, bei der die feinkiesigen und mittel-/grobsandigen Kugeln etwa im Verhältnis 1:1 gemischt wurden und ein heterogenes Substrat darstellen.

Die vier Säulenfüllungen werden im folgenden kurz als Füllung I-IV bezeichnet. Durch die verschiedenen Säulenfüllungen werden Unterschiede in der Porosität, den Wassergehalten und Abstandsgeschwindigkeiten simuliert. Alle Säulen wurden, wie bereits erwähnt, nur bis zu einer Höhe von 75 bzw 80 cm aufgefüllt.

Eine erste Klasse von Experimenten wurde an einer Säule mit Füllung I durchgeführt. Die 'Säulenatmosphäre' wurde mit Helium angereichert und dann in gewissen zeitlichen Abständen die Helium-Konzentrationen in einer Luftsonde, die die Atmosphäre beprobte, sowie einer Sonde, die sich wenige Zentimeter unterhalb des Glaskugelhorizonts befand, gemessen. In Abb. 2.3 ist der Quotient dieser beiden Konzentrationswerte für verschiedene Zeitpunkte zusammen mit einer geeigneten Fitkurve aufgetragen. Diese Funktion stellt offensichtlich ein

Maß für die Eindringgeschwindigkeit atmosphärisch gelöster Spurengase in die obersten Bodenluftschichten dar. Bei der dargestellten Fitkurve handelt es sich um eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstanten von $3{,}55 \pm 0{,}50$ h.

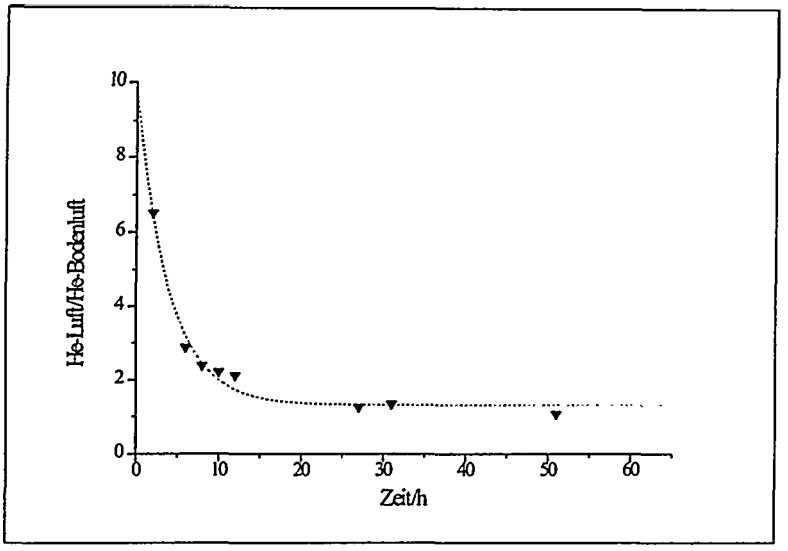


Abb. 2.3: Eindringen atmosphärisch gelöster Gase in die Bodenluft

Eine zweite Reihe von Experimenten bezog sich auf die Frage, wie in der Atmosphäre gelöste Gase von infiltrierendem Wasser aufgenommen und durch das poröse Medium nach unten transportiert werden. Dazu wurde die Säulenatmosphäre mit Gas angereichert und dann zu verschiedenen Zeitpunkten die Gaskonzentration im Wasser am Säulenauslauf und an einer Saugkerze in der Säule gemessen. Diese Experimente wurden sowohl mit Helium als auch mit Krypton für die Füllung III durchgeführt.

Dargestellt sind die Resultate für Kr-86, für Kr-84 erhielt man denselben Verlauf. In natürlichem Krypton tritt das Isotop Kr-84 mit einer Häufigkeit von 56,90 % auf, gegenüber Kr-86 mit 17,37%. Das Isotopenverhältnis von Kr-86 zu Kr-84 beträgt demnach etwa 0,305 (SALVAMOSER 1982). Die im Rahmen der Versuchsreihe gemessenen Isotopenverhältnisse von Kr-86 zu Kr-84 betrugen im Mittel etwa 98, 6% dieses Wertes und zeigen darüberhinaus einen leichten Anstieg mit der Zeit. Ob dies bereits signifikant ist, d.h. auf eine etwas lang-

samere Diffusion des schwereren Kr-86 gegenüber Kr-84 schließen lassen, kann jedoch aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht beurteilt werden.

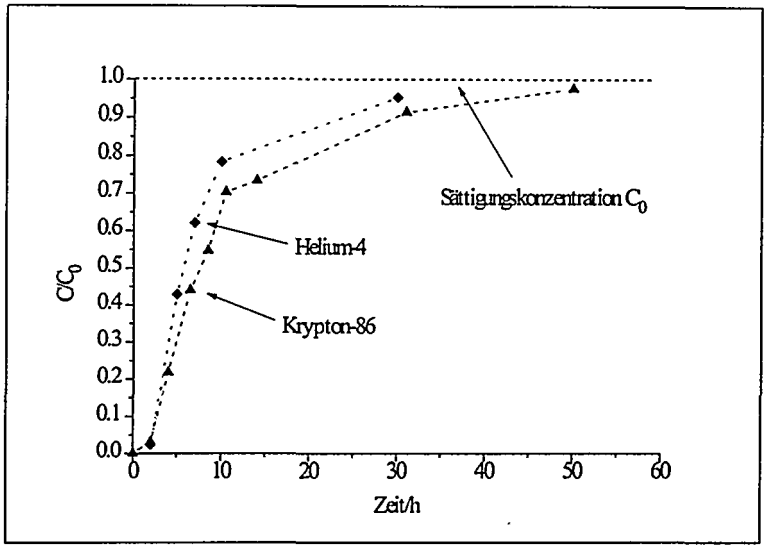


Abb. 2.4: Helium- und Krypton-Konzentrationen am Säulenauslauf
Die Abbildung zeigt die Entwicklung der Konzentrationswerte am Säulenauslauf für Krypton und für Helium.

Wie bei allen Helium-Messungen im Rahmen dieser Arbeit beziehen sich die Daten in Abb. 2.4 auf das Isotop Helium-4, da Helium-3 selbst bei stark mit Helium angereicherter Luft weit unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Man erkennt deutlich (Abb. 2.4), daß Helium schneller transportiert wird als Krypton, was in erster Linie auf die größere molekulare Diffusionskonstante von Helium gegenüber Krypton zurückgeführt wird. Den genauen Zusammenhang zwischen den Kurvenverläufen und den Werten für die Diffusionskonstanten muß eine genauere mathematische Analyse ergeben, welche die jeweiligen Bodenparameter sowie die hydraulischen Kenngrößen mit einbezieht.

Wie bereits erwähnt, wurden Konzentrationwerte für beide Gase auch an einer etwa 20 cm unterhalb des Glaskugelhorizonts angebrachten Saugkerze gemessen. Abb. 2.5 zeigt die Resultate. Normiert wurde diesmal auf den jeweils höch-

sten innerhalb einer Meßreihe auftretenden Konzentrationswert C_{max}. Folgende Trends sind festzuhalten:

- Die Krypton-Werte zeigen ein 'vernünftiges' Verhalten insofern, als sie schneller ansteigen, als die Werte am Auslauf und dann um einen Maximalwert herum pendeln, wenn auch mit relativ starken Schwankungen.
- Anders stellt sich die Lage für die Helium-Werte dar. Hier ist kein Trendverlauf zu erkennen, so daß man davon ausgehen muß, es mit relativ starken, weitgehend stochastischen Entgasungsverlusten zu tun zu haben. Dafür sprechen auch die aus der Abb. 2.5 nicht ersichtlichen Absolutwerte der Konzentrationen. Sie liegen für Helium um mehr als eine Größenordnung unter den am Auslauf gemessenen Werten, bei Krypton dagegen in etwa der gleichen Größenordnung.

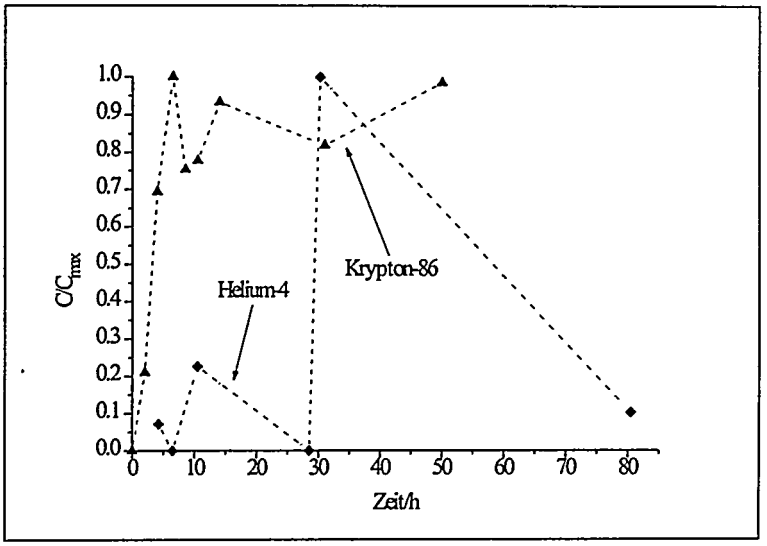


Abb. 2.5: Helium- und Krypton-Konzentrationen an einer Saugkerze

In einer weiteren Reihe von Experimenten sollte untersucht werden, wie gasbefrachtetes Wasser, mit dem die Säule für eine gewisse Zeitspanne beregnet wird, innerhalb des wasserungesättigten Mediums entgast. Ein typisches Resultat einer derartigen Meßreihe ist in Abb. 2.6 dargestellt.

Als Gas wurde Helium verwendet, die Messungen an einer Säule mit Füllung III durchgeführt. Der Konzentrationswert C_a des Sickerwassers zur Zeit 0 vor Beginn der Markierung ist auf 1 normiert. Die Säule wurde dann 15 h lang mit Wasser beschickt, dessen Helium-Konzentration gegenüber dem Wert C_a um mehr als zwei Größenordnungen erhöht war. Unter den gegebenen hydraulischen Bedingungen entsprach diese Beregnungsmenge ziemlich genau einem wassergefüllten Porenvolumen. Nach Ablauf der 15 h wurde wieder mit normalem destilliertem Wasser weiterberegnet und die Helium-Konzentrationen am Auslauf gemessen.

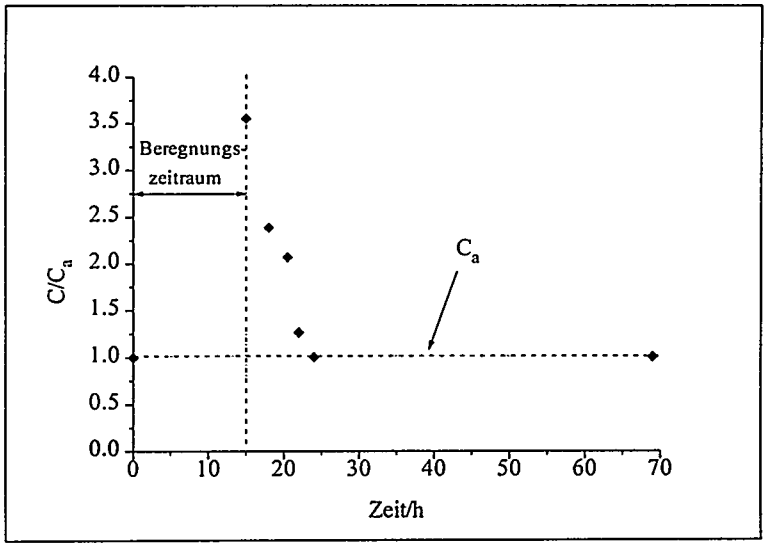


Abb 2.6: Entgasung von Helium-befrachtetem Wasser

Man kann in Abb. 2.6 erkennen, daß der Konzentrationsabfall auf C_a relativ rasch verläuft. Selbst die beobachtete Maximalkonzentration übertrifft C_a nur etwa um das vierfache, was gegenüber der ursprünglich zugegebenen Tracerkonzentration ein geringer Wert ist und auf eine sehr schnelle Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts schließen läßt.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Messungen zeigen, daß die Apparatur die Möglichkeit bietet, sowohl die Bewegungen von flüchtigen Stoffen innerhalb der flüssigen oder gasförmigen Phase eines porösen Mediums zu beobachten, als auch den Gasaustausch zwischen beiden Phasen sichtbar zu machen.

Bei allen bisherigen Versuchen mit Helium und Krypton läßt sich ein signifikant unterschiedliches Ausgasungs- und Transportverhalten der beiden Edelgase feststellen. Die verglichen mit dem Geländemaßstab relativ kleinen räumlichen und zeitlichen Skalen, auf denen die Experimente stattfinden, reichen offenbar aus, um die unterschiedliche Dynamik von Gasen mit verschiedenen Diffusionskonstanten deutlich zu machen.

Die nun folgenden Versuchsreihen werden sich primär darauf konzentrieren, welche Auswirkungen ein erhöhter Wassergehalt in den Säulen auf die Diffusion der Gase hat, da dies wohl der Parameter ist, der die Entgasung am stärksten beeinflußt. Zusammen mit einer entsprechenden Modellierung sollen diese Untersuchungen die Grundlage für eine differenziertere Bewertung der Relevanz von Entgasungsprozessen in der wasserungesättigten Zone für die Grundwasserdatierung mittels Edelgasen bilden.

Literatur

SALVAMOSER, J. (1982): **^{85}Kr im Grundwasser - Meßmethodik, Modellüberlegungen und Anwendungen auf natürliche Grundwassersysteme.** - Dissertation, Universität München

WEISE, S., EICHINGER, L., FORSTER, M., SALVAMOSER J. (1992): **Helium-3 and Krypton-85 Dating Of Shallow Groundwaters. Diffusive loss and correlated problems.** - In: Isotopes Of Noble Gases As Tracers In Environmental Studies.-Proceedings of the IAEA Symposium, Wien, 147-162

3 Prozeßorientierte Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung von Bodenwässern unter landwirtschaftlich genutzten Böden (Scheyern)

G. VÖLKER

3.1 Einleitung mit Fragestellung

Die Faktoren, die den Wasser- und Stoffhaushalt in Agrarökosystemen im wesentlichen steuern, sind Witterung/Klima, Geologie/Boden/Morphologie und die Bewirtschaftung. Im Untersuchungsgebiet Scheyern variieren diese Steuergrößen räumlich und/oder zeitlich stark.

Im Untersuchungsgebiet treten Höhenunterschiede bis zu 50 m auf. Das Korngrößenspektrum reicht von Kiesen über Sande bis zu Tonen mit raschem vertikalen und horizontalen Wechsel. Der Faktor Bewirtschaftung schlägt sich in den verschiedenen Nutzungsformen als Acker, Weide, Wiese, Dauerbrache, Gehölze und Sukzession, in den beiden Betriebsformen ökologischer Landbau und integrierter Pflanzenbau und im Anbau einer großen Anzahl von Feld- und Schutzfrüchten mit den damit verbundenen Eingriffen nieder. Das Ziel der laufenden Untersuchung ist es, u.a. den Einfluß der Bewirtschaftung auf den Wasser- und Stoffhaushalt prozeßorientiert zu erfassen und so Entwicklungen des Systems zu prognostizieren. Im folgenden werden Ergebnisse vorgestellt, die den Einfluß der Steuerungs- und Regelungsfaktoren auf den Stoffumsatz und -transport verdeutlichen.

3.2 Skalen der Beobachtungen

Der Wärmehaushalt sowie der Wasser- und Stoffumsatz bis 1.8 m Tiefe werden mit Hilfe von Temperaturfühlern, Tensiometern, TDR-Sonden bzw. durch chemische sowie isotopen-physikalische Analysen der Bodenlösung erfaßt. Diese Instrumentierung geht von Schachtanlagen aus.

Der Wasser- und Stoffaustrag aus einem großräumigeren Systemausschnitt wird dagegen an Dränagen, den Oberflächengewässern und dem Grundwasser ermittelt.

3.3 Zeitlicher Verlauf der Nitrat- und Sulfatkonzentration in einem Bodenprofil

Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf Erhebungen im Schacht 6. Dieser liegt gegenüber der meteorologischen Basisstation I. Die Saugkerzen und Meßfühler erschließen den Hangfuß des Ackers A 18. Das Profil ist über die gesamte Tiefe lößgeprägt. Die genaue Ortslage kann SEILER et al. (1994, Abb. 1) entnommen werden.

Aus Tab. 3.1 gehen die wichtigsten Bewirtschaftungseingriffe auf Acker A 18 zwischen Herbst 1993 und Frühling 1995 hervor. Die Höhe der Kartoffeldämme betrug 20 bis 30 cm. Die Tiefenangaben für die Saugkerzen und TDR-Sonden beziehen sich auf die Dammsohle, nicht auf die Krone. Die N-Düngung der Kartoffeln erfolgte am 16.05.1994 etwa einen Monat vor der $CaSO_4$-Düngung. Die N-Düngungen des Winterweizens übertrafen die der Kartoffeln um 61 kg/ha. Am 07.03.1995 wurde im Schacht 6 je eine horizontale Bohrung in 130 und 180 cm Tiefe eingebracht, um Tensiometer durch TDR-Sonden zu ersetzen. In beiden Bohrkernen wurden Winterweizenwurzeln gefunden.

Tab. 3.1: Schlagkartei von Acker A 18

Datum	Eingriff	Menge
Herbst 93	Kartoffeldämme gezogen und Ölrettich-Saat	
30.04.94	Kartoffeln gelegt	
16.05.94	N-Düngung (AHL)	127 kg N/ha
23.06.94	Biosaxon-Düngung	660 kg $CaSO_4$/ha
19.09.94	Kartoffeln abgespritzt	
04.10.94	Kartoffelernte	
11.10.94	grubbern, eggen, WW-Saat	
08.03.95	N-Düngung (AHL)	40 kg N/ha
27.04.95	(AHL)	30 kg N/ha
28.04.95	22 m^3 Gülle /ha	88 kg N/ha
22.05.95		30 kg N/ha

In 5, 10, 20, 50 und 90 cm Tiefe stiegen die Bodentemperaturen bis zur letzten Juniwoche an (Abb. 3.1 und 3.2) und erreichten Ende der ersten Juliwoche ihre Jahreshöchstwerte mit über 25 °C in 5 bis 20 cm Tiefe. Die zunehmende Bodenbedeckung durch die Kartoffelblätter verhinderte eine stärkere Bodenerwärmung.

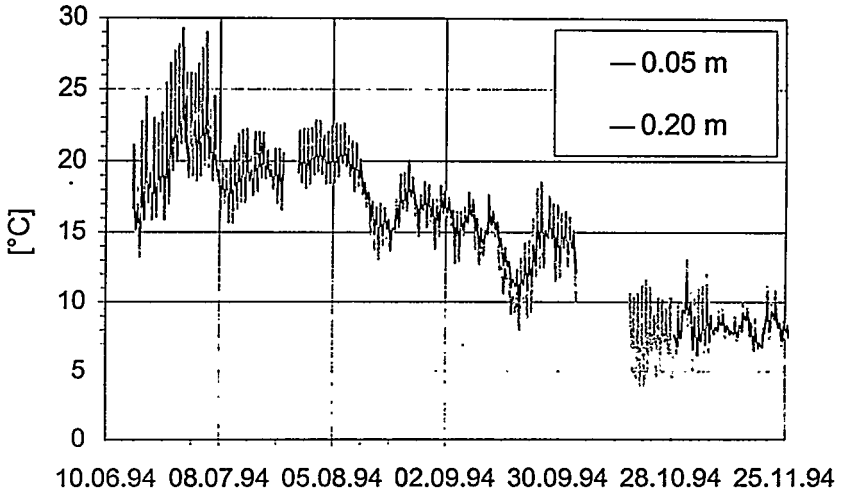


Abb. 3.1: Bodentemperatur in 5 und 20 cm Tiefe des Ackers A 18 beim Schacht 6

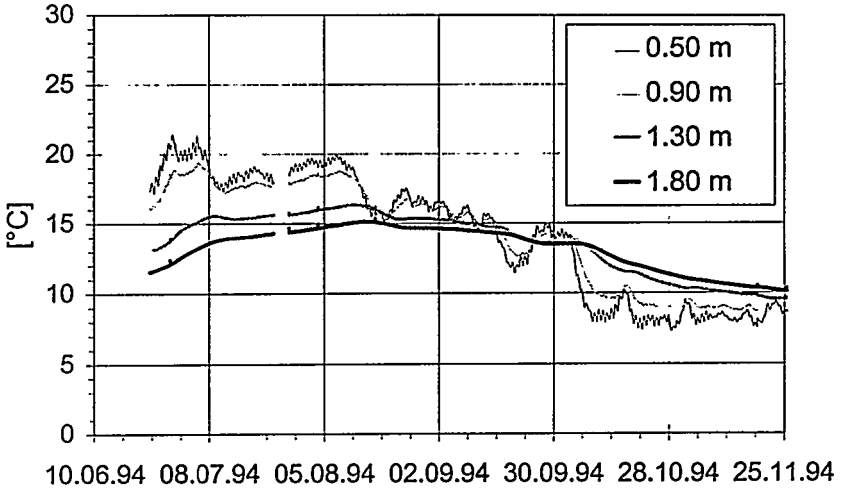


Abb. 3.2: Bodentemperatur zwischen 50 und 180 cm Tiefe des Ackers A 18 beim Schacht 6

Die Temperaturabnahme bis zum Jahresende war zu 5 Zeitpunkten besonders ausgeprägt: Anfang Juli, Mitte August mit anschließendem Temperaturanstieg, Mitte September mit anschließendem Temperaturanstieg, Anfang Oktober, zum Erntezeitpunkt und Ende November. Nach der Ernte und Bodenbearbeitung im Oktober lagen die Bodentemperaturen i.d.R. unter 11 °C.

In 130 und 180 cm Tiefe sind - im Gegensatz zu den oberen Horizonten - keine Tagesgänge der Temperatur mehr zu erkennen. Der Jahresverlauf folgt in etwa einer Sinusfunktion. Das Jahresmaximum wurde hier erst Mitte August mit 16 °C in 130 cm und 15 °C in 180 cm Tiefe erreicht. Anfang Oktober kehrte sich das vertikale Temperaturprofil um, mit den höchsten Werten in 180 cm Tiefe und niedrigeren Werten im Oberboden.

Der April war mit 160 mm infolge eines extremen Niederschlagsereignisses Mitte April (ca. 110 mm) sehr regenreich. Für die Monate Mai bis Juli wurden nur zwischen 70 und 76 mm Niederschläge registriert. Höhere Niederschläge traten erst wieder im August (97 mm) und September (89 mm) auf. Insbesondere der Oktober (33 mm), aber auch der November (52 mm) waren durch geringe Niederschlagsmengen gekennzeichnet.

Auf Grund der extremen Niederschlagshöhe im April war der Boden zu Beginn der Vegetationsperiode sehr feucht. Bereits ab Mitte Juni betrug der Wassergehalt in 10 cm Tiefe jedoch nur noch ca. 25 vol.% und in 20 cm Tiefe ca. 28 vol.% (Abb. 3.3). Nach Messungen von KAEMMERER (mündl. Mitteilung) zeigten die Kartoffeln bereits zu diesem frühen Zeitpunkt deutliche Trockenstreßreaktionen. Ein Starkregenereignis am 29.06.1994 führte unmittelbar im Anschluß zu einer Erholung der Kartoffeln. Erst 6 Tage später wurde dieses Ereignis in Verbindung mit vier weiteren Regenereignissen, deren Summe 75 mm betrug, in 10 und 20 cm Tiefe unter der Dammsohle registriert. Die Wassergehalte erhöhten sich dadurch kurzfristig um 8 bzw. 2 vol.% (7.7.94). Lediglich ein relativ geringer Niederschlagsanteil ist demnach bis in 10 und 20 cm Tiefe infiltriert, der größte Teil der fünf Niederschläge wurde bereits in den Kartoffeldämmen festgehalten.

Als Folge der Evapotranspiration nahmen die Wassergehalte in 10 und 20 cm Tiefe anschließend wieder ab. Ab dem 11. August wurde der Bodenwasservorrat in 10 cm Tiefe durch stärkere Niederschläge stufenweise und nachhaltig aufge-

füllt. Bis zur dieser Wiederauffüllung standen die Kartoffeln erneut unter Trockenstreß.
Von Anfang August bis 12. September blieb der Wassergehalt in 20 cm Tiefe dagegen mit ca. 21 vol.% nahezu konstant. Offensichtlich waren die Kartoffeln - trotz zeitweisem Trockenstreß - nicht in der Lage, das Wasser aus dieser Tiefe für sich zu nutzen. Ursache dafür war vermutlich weniger eine fehlende Durchwurzelung, als eine zu starke Bindung des Wassers.

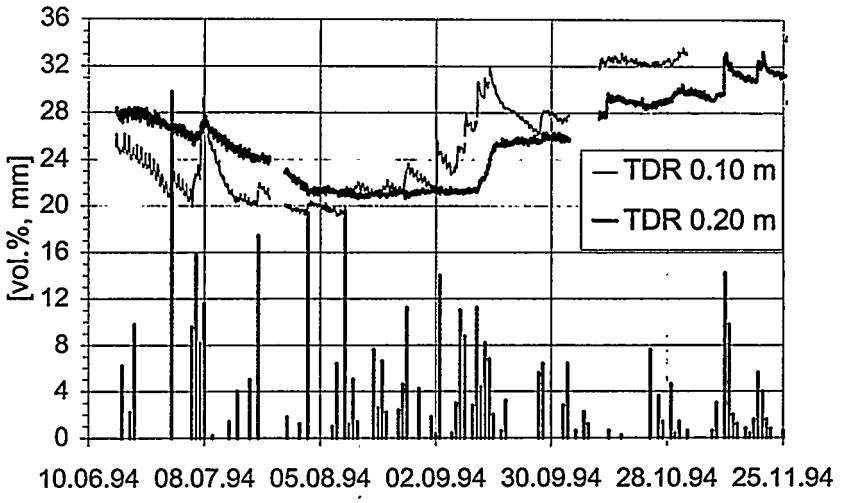


Abb. 3.3: Volumetrische Wassergehalte in 10 und 20 cm Tiefe des Ackers A 18 beim Schacht 6 und Tagessumme des Niederschlages an Basisstation B I (vertikale Linien)

Ab dem 12. September stieg der Wassergehalt in 20 cm Tiefe in vier Tagen deutlich auf 25 vol.%. an. Die Verdunstung durch die Kartoffeln war in dieser Zeit bereits stark eingeschränkt, am 19. September waren sie abgespritzt worden. Daraus läßt sich folgern: Mit einer Ausnahme ist der zwischen dem 16. Juni und dem 12. September gefallene Niederschlag nicht bis in 20 cm Tiefe vorgedrungen. Er wurde zu großen Teilen verdunstet. Entsprechend fand in dieser Zeit auch kein konvektiver Stofftransport in den Unterboden statt. Die Kartoffeln standen im Sommer über lange Perioden unter Trockenstreß. Über eine lange

Zeit waren sie nachweislich nicht in der Lage, den Bodenwasservorrat in 20 cm Tiefe und vermutlich auch nicht darunter zu nutzen. Die Transpirationsverluste wurden hauptsächlich durch den Niederschlag ausgeglichen.

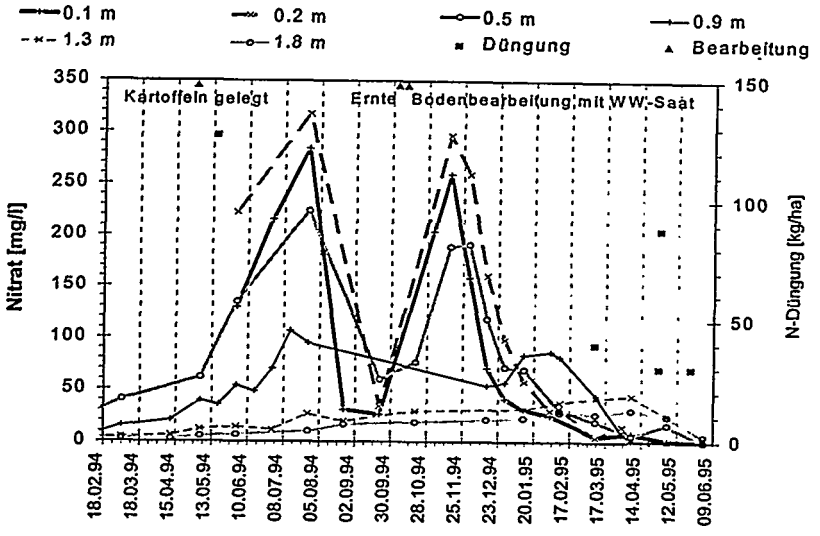


Abb. 3.4: Nitratkonzentrationen von Bodenlösungen aus 10 bis 180 cm Tiefe des Ackers A 18 beim Schacht 6 (Gewinnung der Bodenlösung durch Saugkerzen)

In den Abb. 3.4 und 3.5 sind die mit der Menge an beprobtem Wasser *M* gewichteten Stoffkonzentrationen *K* der drei Saugkerzen *SK1, SK2, SK3* einer Tiefenstufe (s.u.) dargestellt.

$$K = \frac{M_{SK1} * K_{SK1} + M_{SK2} * K_{SK2} + M_{SK3} * K_{SK3}}{M_{SK1} + M_{SK2} + M_{SK3}}$$

Bewirtschaftungseingriffe sind durch Dreiecke, Düngungen durch Kreuze markiert. Trotz der Applikation des Düngers in organischer Form oder als NH_4-N waren die NH_4^+-Konzentrationen in der Bodenlösung in dem dargestellten Zeitraum (Abb. 3.4) sehr niedrig.

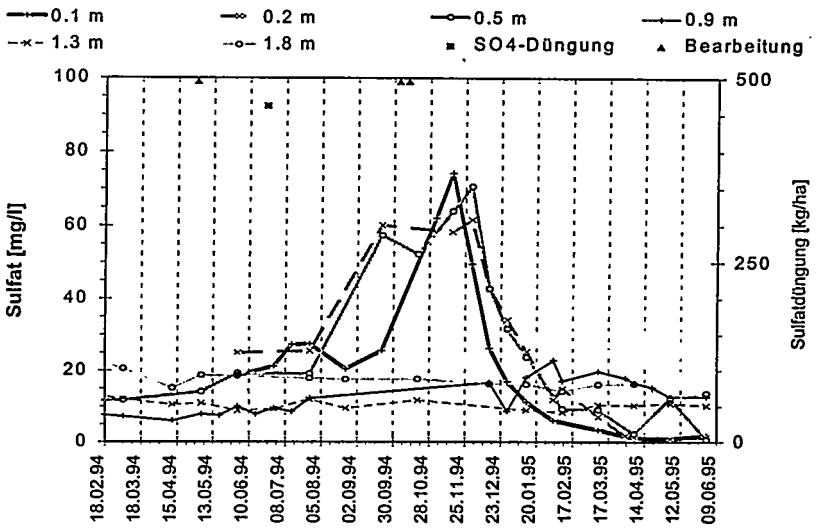


Abb. 3.5: Sulfatkonzentration von Bodenlösungen aus 10 bis 180 cm Tiefe des Ackers A 18 beim Schacht 6 (Gewinnung der Bodenlösung durch Saugkerzen)

In 10, 20, 50 und 90 cm Tiefe durchliefen die Nitratkonzentrationen im Jahr 1994 zwei Maxima, eines im Juli und eines im November 1994. Der erste Anstieg begann bereits vor der Frühlingsdüngung (50 und 90 cm Tiefe). Der erste Abfall im August bis September 1994 war bis in 90 cm, der zweite Abfall ab Ende November 1994 dagegen bis in 180 cm Tiefe nachzuweisen; in 130 und 180 cm Tiefe jedoch mit fünf Monaten Verzögerung. Im Frühling und Sommer 1995 lagen die Nitratkonzentrationen in 10 bis 90 cm Tiefe - trotz mehrfacher Düngung - teilweise unterhalb der Nachweisgrenze. In 130 und 180 cm Tiefe stiegen die Nitratkonzentrationen von Februar 1994 bis April 1995 allmählich auf 44 bzw. 30 mg/l an, danach fielen sie wieder steil ab.

Die Sulfatkonzentrationen (Abb. 3.5) erreichten in 10 cm Tiefe ein lokales Maximum im Juli 1994 und fielen danach ab. Von Ende September bis Mitte November stiegen sie stark an und fielen anschließend bis zum Frühling 1995 steil auf Werte knapp über der Nachweisgrenze ab. In 20 und 50 cm Tiefe fehlte das Sommermaximum. Dort wurden aber von Ende September bis Ende November sehr hohe Konzentrationen beobachtet. Anschließend fielen die Konzentra-

tionen wieder steil ab. In 90 cm Tiefe stiegen die Werte bis Anfang Februar 1995 an und fielen erst dann wieder ab. In 130 cm Tiefe waren die Konzentrationen mit Werten zwischen 8 und 18 mg/l mehr oder weniger konstant, in 180 cm Tiefe verringerten sie sich tendenziell.

In Verbindung mit den Wassergehaltsdaten ist das Ausbleiben eines Sulfatanstiegs im Sommer 1994 ein deutlicher Hinweis darauf, daß vom Zeitpunkt der Düngerapplikationen bis Mitte September die aufgebrachten Stoffe nicht tiefer als ca. 15 cm unter die Dammsohle der Kartoffeln verlagert wurden. Der bereits vor der N-Düngung im Mai einsetzende Anstieg der Nitratkonzentrationen (Abb. 3.4, Unterboden) mit seinem Maximum im Juli erklärt sich demnach nicht aus einer vertikalen Verlagerung des N-Düngers. Vielmehr ist dieser Anstieg auf die Nettomineralisierung - möglicherweise in Verbindung mit einer Lösungseinengung durch Verdunstung - zurückzuführen. Wie STENGER (1995) in den Jahren 1992 und 1993 an verschiedenen Standorten in Scheyern feststellte, führte die mit den steigenden Bodentemperaturen einsetzende Remineralisierung von Zwischenfrucht-N zu einer starken Nettomineralisierung im späten Frühjahr.

Aus den gemessenen N-Konzentrationen der Bodenlösungen und den teils gemessenen, teils geschätzten volumetrischen Wassergehalten läßt sich die in der Bodenlösung enthaltene Menge anorganischen Stickstoffs (NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+) näherungsweise bestimmen. Für den von der AHL-Düngung nicht beeinflußten Tiefenabschnitt von 15 bis 90 cm unterhalb der Dammsohle wurden auf diese Weise N-Gehalte von 75 kg/ha für den Beprobungszeitraum 2. Juni bis 27. Juli 1995 berechnet. In dieser Zeitspanne wurden zu zwei Terminen auch N-min Werte an nahegelegenen Rasterpunkten im Acker A 18 ermittelt (HEUWINKEL, mündl. Mitteilung). In 30 bis 90 cm Tiefe wurden am 12.6 bzw. 15.6.1994 116 bzw. 82 kg/ha und am 20.7.1994 34 bzw. 44 kg/ha gemessen. Die daraus berechneten Mittelwerte von 75 kg/ha und 63 kg/ha stimmen gut mit dem eigenen Wert überein.

Der N-Entzug des Kartoffelbestandes kurz vor der Ernte führte schließlich zu den niedrigen Nitratkonzentrationen von etwas über 50 mg/l in 50 cm Tiefe. Wie der Gang der Wassergehalte verdeutlicht, beginnt der Stofftransport in Tiefen ab 20 cm unterhalb der Dammsohle erst nach dem 12. September. Die jeweils nahezu zeitgleich auftretenden Maxima in den Sulfat- und Nitratgehalten in 10, 20 und 50 cm Tiefe weisen auf sehr ähnliche Verlagerungsbedingungen für

beide Anionen hin. Während das Sulfat hauptsächlich aus der Biosaxon-Düngung im Frühsommer stammt, ist das Nitrat nur zu einem geringeren Teil direkt auf die N-Düngung zurückzuführen, wie dies die relativ niedrigen Nitratwerte am Ende des Kartoffelwachstums zeigen. Die ansteigenden Nitratgehalte ab September kommen daher, daß der durch günstige Temperatur- und Feuchtebedingungen erhöhten Stickstoffmineralisierung kein pflanzlicher N-Entzug gegenüberstand.

3.4 Vergleich der beiden Kulturen Kartoffel und Winterweizen

Der sich erst ab Mai 1994 entwickelnde Kartoffelbestand konnte nur einen Teil des am Ende des Winters vorhandenen und durch die winterliche Mineralisierung erhöhten anorganischen Stickstoffs im Unterboden nutzen. Folglich stiegen die Nitratkonzentrationen in 130 und 180 cm Tiefe im Verlauf des Jahres 1994 stetig an. Verstärkt durch die erneut einsetzende, hohe Mineralisierung im Herbst 1994 und die N-Tiefenverlagerung stellten sich im April 1995 in beiden Tiefenstufen die in diesem Profil seit ca. 1½ Jahren höchsten gemessenen Nitratkonzentration ein.

Der Winterweizen zeigte bereits im März 1995 eine sehr gute oberirdische Biomasseentwicklung und, wie Bohrungen zeigen, auch eine hervorragende Wurzelerschließung tieferer Bodenhorizonten. Wie die niedrigen Nitratkonzentrationen im Profil zeigen, war der Winterweizen in der Lage, den zu vier Zeitpunkten zugeführten Stickstoff vollständig aufzunehmen. Eine Tiefenverlagerung von Nitrat ist deswegen auch bis Ende Juni 1995, trotz extrem feuchter Bedingungen, nicht festzustellen.

Demnach hat der Winterweizen in Verbindung mit einer zeitlich gestaffelten Düngung, trotz ungünstiger meteorologischer Randbedingungen, nur zu einer geringen Nitratauswaschung in das Grundwasser geführt. Der Nitrataustrag unter dem Kartoffelbestand ist dagegen erheblich größer. Der Trinkwassergrenzwert für NO_3^- von 50 mg/l wurde im Output (1,8 m Tiefe) jedoch auch unter Kartoffeln nie überschritten (wohl aber der Richtwert).

3.5 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) in verschiedenen Abflußkomponenten

Die DOC-Gehalte der Sickerwässer im Oberboden der acht in Scheyern untersuchten Flächen bewegen sich zumeist zwischen 7 und 15 mg/l, maximal bis ca. 50 mg/l. Im Unterboden nehmen die DOC-Gehalte mit der Tiefe ebenso wie die zeitliche Variation ab.

In Abb. 3.6 sind durchschnittliche DOC-Konzentrationen für den Acker A 3 und eine angrenzende Sukzessionsfläche dargestellt. Beide Flächen befinden sich im ökologisch bewirtschafteten Teil und haben ein kiesig-sandiges Substrat. Durch die Zufuhr organischer Dünger auf den Acker A 3 wird - im Vergleich zu der Sukzessionsfläche - die Biomasseproduktion und Mineralisierung erhöht. Diese nutzungsbedingten Eingriffe erhöhen die DOC-Konzentrationen im Acker A 3 gegenüber der nicht gedüngten Sukzessionsfläche um durchschnittlich 2 bis 3 mg/l in den oberen 90 cm Tiefe (Abb. 3.6).

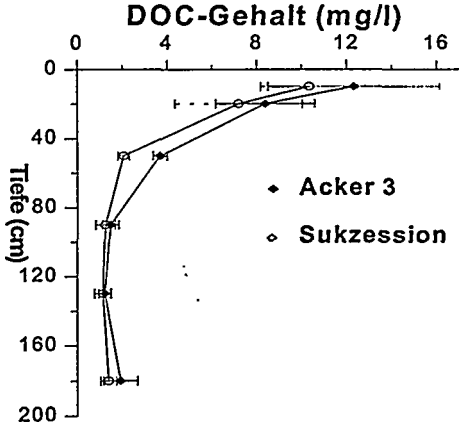


Abb. 3.6: DOC-Gehalte der Bodenlösung einer Sukzessions- und einer Ackerfläche von Mai bis Dezember 1994. Die Fehlerbalken (± 1 s) verdeutlichen die zeitliche Variation der Werte

Verglichen mit den anderen Untersuchungsflächen sind die DOC-Konzentrationen beider Flächen jedoch gering. Das grobkörnige Substrat hat eine niedrige nutzbare Feldkapazität, verbunden mit einer geringen Produktivität und einer

hohen Sickerwasserrate. DOC unterliegt damit einer starken Verdünnung und Auswaschung.
Der durchschnittliche DOC-Austrag aus dem Agrarökosystem Scheyern über die beiden Bäche Ost und West (Meßstellen BE 6 und BW 4) in den Teufelsweiher läßt sich für 1994 im Bach Ost zu 177 kg DOC, im Bach West zu 443 kg errechnen (freundliche Mitteilung von Herrn WEISS). Aufgrund der höheren Abflußmengen sind die DOC-Frachten im hydrologischen Winterhalbjahr in beiden Bächen größer als im Sommerhalbjahr. Die DOC-Konzentrationen lagen an den Meßstellen 1994 durchschnittlich bei 3.6 (BW 4) bzw. 4.3 mg/l (BE 6), d.h. in einer für den Unterboden typischen Größenordnung.

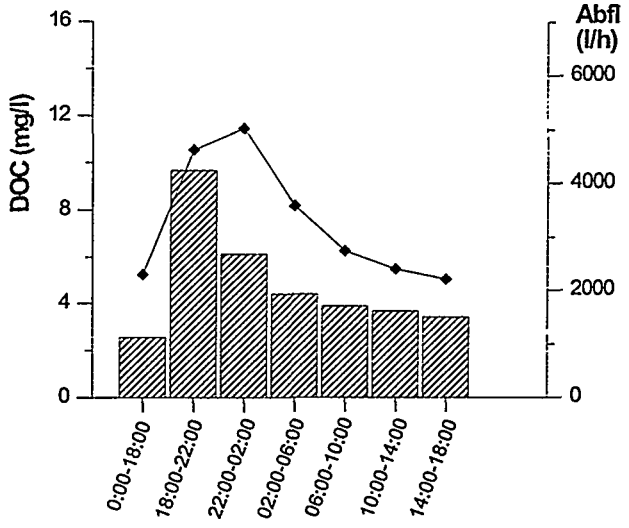


Abb. 3.7: DOC-Gehalte und Abflußvolumina an der Meßstellen BW 4 nach dem Niederschlagsereignis am 15. April 1995. Die Abszisse gibt die Probenahmeintervalle (h) wieder

Die Ganglinien des DOC weisen jedoch mehrere markante Spitzen mit Werten bis zu ca. 20 mg/l auf. Diese Spitzen fallen zeitlich immer mit erhöhten Abflußmengen nach Niederschlagsereignissen (Abb. 3.7) zusammen und gehen mit einer Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Bachwässer einher. Dies belegt, daß die DOC-Spitzen in den Bächen in erster Linie von den

elektrolytarmen Oberflächenabflüssen hervorgerufen werden, die wasserlösliches organisches Substrat aus den Ap-Horizonten exportieren. Solche kurzzeitigen starken Anstiege der DOC-Fracht können bei einer zeitlich vorangegangenen Aufbringung von Dünge- oder Pflanzenschutzmitteln zu einer starken Stoßbelastung der Oberflächengewässer führen.

3.6 Unterirdischer Abfluß und schwebende Grundwässer in Scheyern

Unter den Flächen von Scheyern befinden sich schwebende Grundwasservorkommen. Die Pegel B 2, B 9-1, B 12 und B 13 erschließen das untere und B 9-2 das obere schwebende Grundwasserstockwerk. Die Lage der Pegel im Gelände ist SEILER et al. (1994, Abb. 1) zu entnehmen.

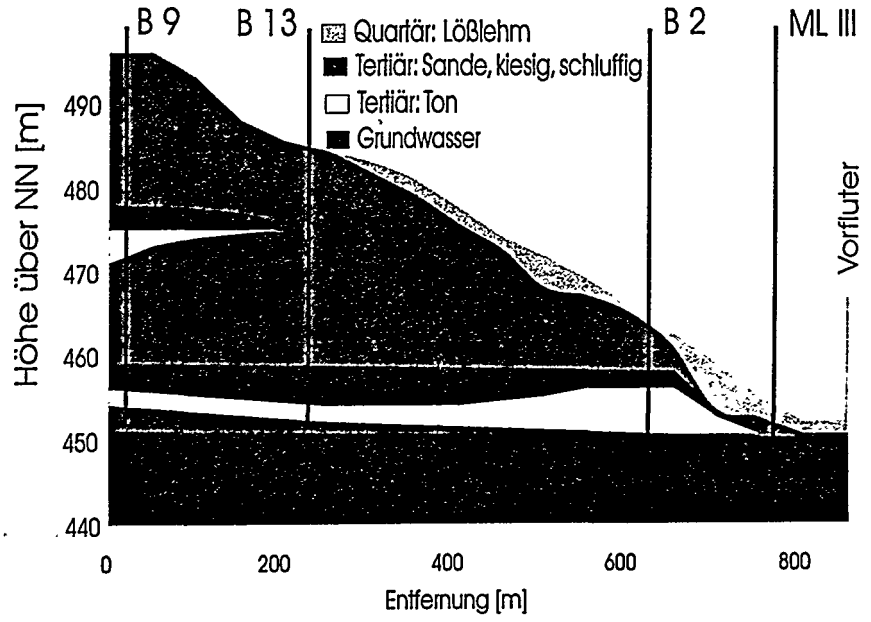


Abb. 3.8: Hydrologisches West-Ost Profil der Versuchsfläche

Die schwebenden Grundwässer beeinflussen den Output aus der durchwurzelten Bodenzone. Zu unterscheiden sind hier ein zeitlicher und räumlicher Effekt. Der

zeitliche Effekt ist quantifizierbar. Das schwebende Grundwasser hat eine Mächtigkeit M von durchschnittlich 2 Meter. Bei einer Grundwasser-Neubildungsrate N von 0.1 m pro Jahr und einer effektiven Porosität P von 0.40 ergibt sich eine Mittlere Verweilzeit MVZ des Sickerwassers in dem schwebenden Grundwasser von:

$$MVZ = \frac{M * P}{N} = 8\ Jahre$$

Der räumliche Effekt hat zur Folge, daß Sickerwasser über eine große Fläche eingesammelt wird und dann dem regional zusammenhängendem Grundwasser zufließt bzw. diffus oder über Quellen und Dränagen punktuell an der Bodenoberfläche austritt.

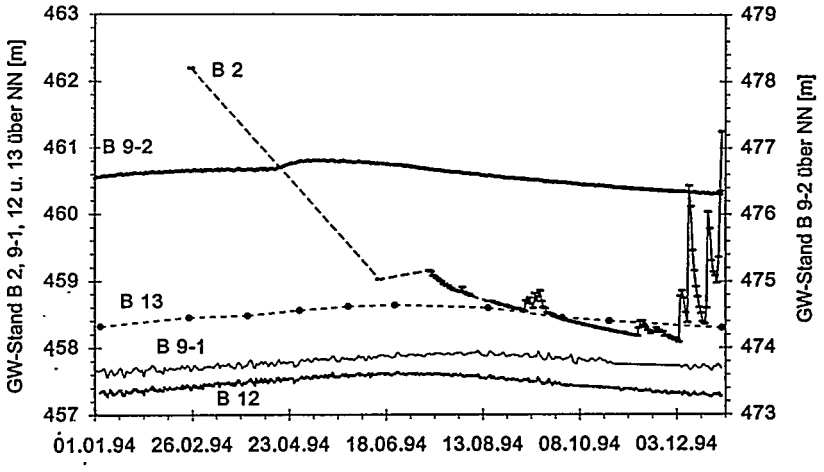


Abb. 3.9: Wasserstand im unteren (linke Achse, B 2, 9-1, 12, 13) und im oberen (rechte Achse, B 9-2) schwebenden Grundwasservorkommen 1994

Abb. 3.9 zeigt den Gang des Grundwasserstands in den fünf Pegeln für das Jahr 1994. Die Spiegelschwankung im oberen Stockwerk (B 9-2) ist mit 0.5 m gering. Der Anstieg Ende April ist auf die starken Niederschläge vom 11. bis 13. April mit 110 mm zurückzuführen.

Die Ganglinien der Pegel B 9-1, B 12 und B 13 des unteren schwebenden Grundwassers verlaufen parallel. Die Wasserspiegelschwankungen in den drei Pegeln betragen ebenfalls nur 0.5 m. Zwischen den drei Pegeln unterscheiden sich die Spiegelhöhen um maximal einen Meter. Der Grundwasserhöchststand wird im Sommer erreicht, eine Auswirkung des Starkniederschlagsereignisses Mitte April 1994 ist hier nicht mehr erkennbar. Die Auffüllung des Bodenwasservorrates im Winterhalbjahr macht sich demnach, stark gedämpft, erst mit einer deutlichen zeitlichen Verzögerung im Grundwasser bemerkbar. Dies wird durch die Pufferwirkung der wasserungesättigten Zone mit Mächtigkeiten zwischen 26 m und 40 m verursacht. Die Spiegelhöhen der schwebenden Grundwasservorkommen in ihrer räumlichen Verteilung deuten eine Fließrichtung des Wassers von SW nach NO an. Im Vergleich hierzu fließt das regional zusammenhängende Grundwasser von SSW nach NNO.

B 2 zeigt einen abweichenden Verlauf der Ganglinie mit sehr hohen Werten im Februar und Dezember 1994. Die Grundwasseroberfläche in B 2 liegt im Bereich der Grenze Löß-/Tertiärmaterial. Entlang dieser Grenzschicht bewegt sich im wesentlichen der Zwischenabfluß. Somit ist die Ganglinie von B 2 durch den Zwischenabfluß stark beeinflußt. Das Reservoir für den Zwischenabfluß wird im Winter und durch Starkregenereignisse aufgefüllt. Im Sommerhalbjahr läuft das Reservoir dann langsam aus.

3.7 Schlußfolgerungen und Ausblick

Bewirtschaftungsmaßnahmen stellen in Agrarökosystemen die wichtigste Steuerungsgröße für den wassergebundenen Stofftransport und -export dar. Solche Maßnahmen wirken sich im Wurzelraum des Agrarökosystems meist schnell, d.h. innerhalb eines Jahres aus. Als Beispiele hierzu wurden der Einfluß der Düngung und der Kultur auf die Sulfat-, Nitrat- und DOC-Gehalte in Bodenprofilen vorgestellt. In Bezug auf die Nachbarsysteme Oberflächengewässer und Grundwasser muß dagegen auch von größeren Zeitskalen als einem Jahr ausgegangen werden.

Starke Niederschlagsereignisse führen häufig zu hohen momentanen Wasserausträgen aus dem Agrarökosystem. Damit gekoppelt sind beispielsweise auch hohe DOC-Frachten. Bei hohen Bodenwassergehalten treten aber auch hohe Sicker-

wasserverluste über den Zwischenabfluß in die Bäche und in die schwebenden Grundwässer sowie innerhalb des Untersuchungsgebietes in das regional zusammenhängende Grundwasser auf. Der Stoffaustrag ist dabei zeitlich begrenzt und hängt in seiner Höhe von den mobilisierbaren Nähr- und Schadstoffen ab. Aufgrund des Ereignischarakters erzeugt dieser Stoffaustrag Stoßbelastungen, die durch die Bewirtschaftung nur begrenzt steuerbar sind.

Der verringerte Einsatz von Agrochemikalien im FAM-Untersuchungsgebiet wird die Qualität des regional zusammenhängenden Grundwassers und des Basisabflusses der Fließgewässer langfristig verbessern. Aufgrund der großen Ausdehnung der schwebenden Grundwässer und ihrer über Raum und Zeit integrierenden Wirkung ist diese Veränderung jedoch nur durch ein langfristiges Monitoring erkennbar. Wie die hohen Nitratwerte im Bodenwasser und in oberflächennahen Grundwässern in Deutschland aber zeigen (DFG 1984, LUCKNER 1994), ist eine Reduktion dieser „Hintergrundbelastung" dringend geboten.

Literatur

DFG (1984): **Nitrat-Nitrit-Nitrosamine in Gewässern.** - Mitt. Kom. Wasserforsch., 240 S.; Verlag Chemie, Weinheim

LUCKNER, L. (1994): **Zustand und Schutz des Grundwassers in den neuen Bundesländern.** - DVG-W-Schriftenreihe Wasser, 84, 135-148; Eschborn

SEILER, K.-P., KLOSS, R., KNIEF, K., LOEWENSTERN v. S., MORGENSTERN, M. & VÖLKER G. (1994): **Erfassung, Modellierung und Prognose des Wasser- und Stoffhaushalts des Agrarökosystems Scheyern.** - FAM-Jahresbericht: 225-250; Neuherberg

STENGER, R. (1995): **Dynamik des mineralischen Stickstoffs in einer Agrarlandschaft.** - Monitoring-Prozeßstudien-Simulationen, Dissertation TU-München, Fachbereich Agrarwissenschaften

4 Abflüsse aus den Versuchsflächen von Scheyern

S. v. Loewenstern

4.1 Material und Methoden

Seit März 1993 werden die gesammelten Niederschläge aus Scheyern auf ihre ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte hin untersucht. Die Ganglinie der $\delta^{18}O$-Werte im Niederschlag über den gemessenen Zeitraum zeigt den erwarteten Jahresgang mit niedrigen Werten im Winter- und hohen Werten im Sommerhalbjahr (Abb. 4.1). Die höchsten ^{18}O-Gehalte wurden in der Hitzeperiode des Sommers 1994 (Juli und August) mit -2,9 ‰, die niedrigsten bei Starkregenereignissen im April und November 1994 mit -19,8 ‰ und -17,0 ‰ gemessen. Auch Frostperioden (Dezember und Februar 1994, Januar und Februar 1995) bedingen deutlich niedrigere Werte.

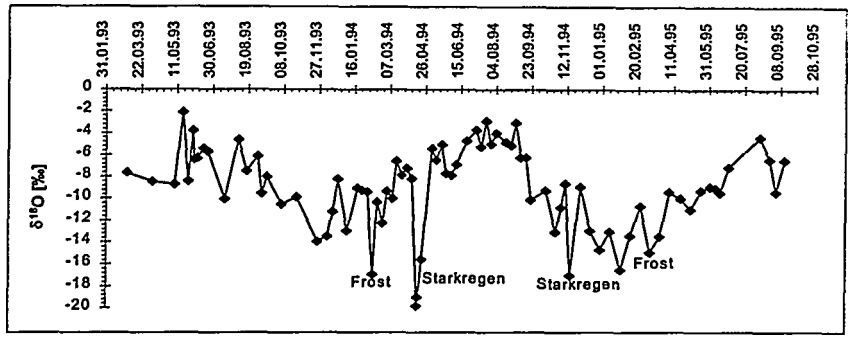


Abb. 4.1: Ganglinie der $\delta^{18}O$-Werte im Niederschlag von Scheyern

Die Erfassung der natürlichen Markierung der Niederschläge ergibt die Möglichkeit, den ober- und unterirdisch abfließenden Anteil des Niederschlages zeitlich und räumlich zu verfolgen. Oberflächen- und Zwischenabflüsse können vom Basisabfluß abgetrennt werden, da sich der Niederschlag auf seinem raschen Fließweg an und knapp unter der Geländeoberfläche isotopisch nur wenig verändert. Man muß jedoch davon ausgehen, daß mit dieser Methode der Oberflächen- und Zwischenabfluß eher unter- als überschätzt wird. Der Basisabfluß weist auf Grund seiner längeren Mittleren Verweilzeiten

$\delta^{18}O$-Werte auf, die in der Regel von Abflußereignissen nicht mehr nennenswert beeinflußt sind. Der Jahresgang der $\delta^{18}O$-Werte ist im Basisabfluß stark gegenüber jenem im Niederschlag gedämpft, im Mittel liegen die Werte in Scheyern im Bach West bei -9,7 ‰ (Abb. 4.2).

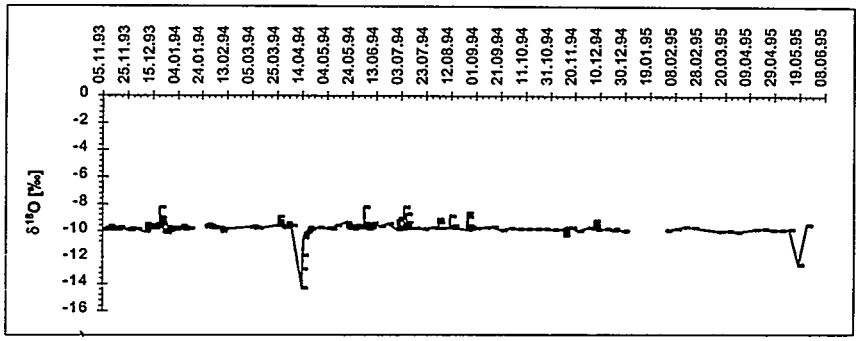


Abb. 4.2: Ganglinie der $\delta^{18}O$-Werte im Bach West vor der Mündung in den Teufelsweiher (BW 4)

Niederschlagsereignisse mit deutlich vom Mittelwert des Basisabflusses abweichenden $\delta^{18}O$-Werten erzeugen in der Jahresganglinie des Bach West (BW 4) Markierungen (Abb. 4.2), die eine Separierung der Abflußkomponenten über eine Zweikomponenten-Mischungsrechnung ermöglichen. Hierzu werden die ^{18}O-Gehalte des Niederschlags, des Basisabflusses vor Einsetzen des Niederschlags und des Mischwassers im Bach zur Berechnung herangezogen.

Über die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten des Niederschlags, des Basisabflusses vor Einsetzen des Niederschlags und des Mischwassers im Bach, kann der chemisch gering aufgeladene Oberflächenabfluß von den deutlicher aufgeladenen Zwischen- und Basisabflüssen abgetrennt werden. Diese Methode kann bei jedem erfaßten Niederschlagsereignis angewendet werden, da sich der Niederschlag mit seinen geringen elektrischen Leitfähigkeiten (zwischen 6 und 240 µS/cm) deutlich von den elektrischen Leitfähigkeiten des Basisabflusses (im Mittel 620 µS/cm) unterscheidet.

Sowohl die isotopische Methode wie auch die Auswertung der elektrischen Leitfähigkeiten beruhen auf Punktmessungen und werden auf Einzelereignisse oder Ereignisketten angewendet. Die hydrographische Methode zur Separierung der

Abflußkomponenten, die auf der mathematischen Beschreibung des Abflußrückgangs im Vorfluter nach Niederschlagsereignissen beruht, ermöglicht dagegen eine kontinuierliche Auftrennung der Abflußkomponenten sowohl für Einzelereignisse und Ereignisketten als auch für Zeitreihen.

4.2 Ergebnisse und Diskussionen

Über die hydrographische Auswertung ergab sich im Jahresdurchschnitt ein Anteil des Oberflächenabflusses von 10 %, des Zwischenabflusses von 15 % bis 20 % und des Basisabflusses von 70 % bis 75 %. Die Anteile des Oberflächen- und Zwischenabflusses sind im hydrologischen Winterhalbjahr höher als im Sommerhalbjahr. Im Jahresdurchschnitt waren beide Komponenten zwei bis vier Tage nach dem auslösenden Niederschlagsereignis abgeflossen.

Ein Vergleich der separierten Abflußkomponenten in den beiden Meßstellen Bach West am Waldrand (BW 1) und Bach West vor dem Teufelsweiher (BW 4) ergab, daß die Oberflächenabflüsse, bezogen auf den Gesamtabfluß der jeweiligen Meßstelle, an der Meßstelle BW 1 (bewaldetes Einzugsgebiet mit einer Größe von 0,46 km^2) im Durchschnitt um 8 % höher lagen (Abb. 4.3), als an der Meßstelle BW 4 (bewaldetes und landwirtschaftlich genutztes Einzugsgebiet, 0,58 km^2 groß). Der Zwischenabfluß ist dagegen im Durchschnitt um 15 % niedriger, als an der Meßstelle BW 4. Die Verkleinerung der Ackerschläge auf dem Versuchsgut und die Anlage von Hecken, Säumen und Wällen im Herbst 1992 bewirkte, daß Erosionsschäden im landwirtschaftlich genutzten Bereich durch zu hohe Oberflächenabflüsse verringert und ein optimaler Transport der Nährstoffe zur Pflanze durch den Zwischenabfluß ermöglicht wurde. Die oberflächennahe Auflockerungszone, in der die Zwischenabflüsse fließen, ist im unbearbeiteten und verdichteten Waldboden dagegen weniger ausgeprägt.

Die Auswertung von Einzelereignissen oder Ereignisketten über die Isotopen und elektrischen Leitfähigkeiten erbringen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Ergebnisse. Die Anteile des Oberflächen- und Zwischenabflusses variieren jedoch stark mit der Niederschlagsdauer und -menge, dem unterschiedlichen Bewuchs, der Bewuchsausbildung und dem Grad der Austrocknung oder Wassersättigung des Oberbodens.

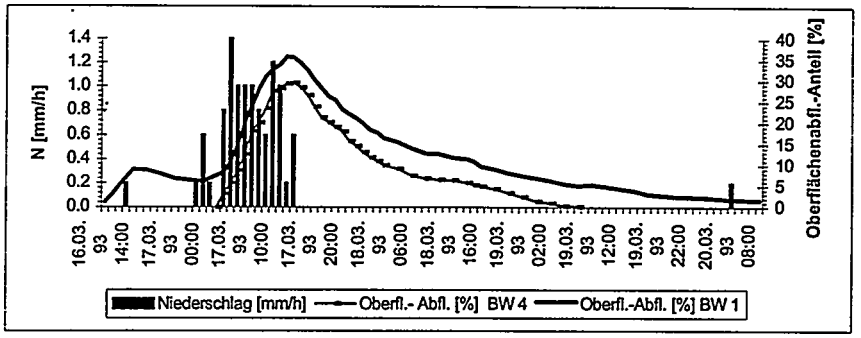


Abb. 4.3: Beispiel für die Oberflächenabflüsse an den beiden Meßstellen Bach West vor dem Teufelsweiher (BW 4) und Bach West am Waldrand (BW 1). Die Oberflächenabflußanteile pro Stunde wurden den Niederschlagsmengen pro Stunde gegenübergestellt. Der Gesamtniederschlag betrug 10,8 mm.

Ein mittlerer Niederschlag von 10,8 mm in 14 Stunden auf gut durchfeuchtetem und gering bewachsenem Boden (März 1993, Abb. 4.4), ergab zum Beispiel an der Meßstelle BW 4 einen mittleren Oberflächenabfluß von 13 % (im Maximum 30 %), einen mittleren Zwischenabfluß von 9 % (im Maximum 20 %) und einen mittleren Basisabfluß von 78 %.

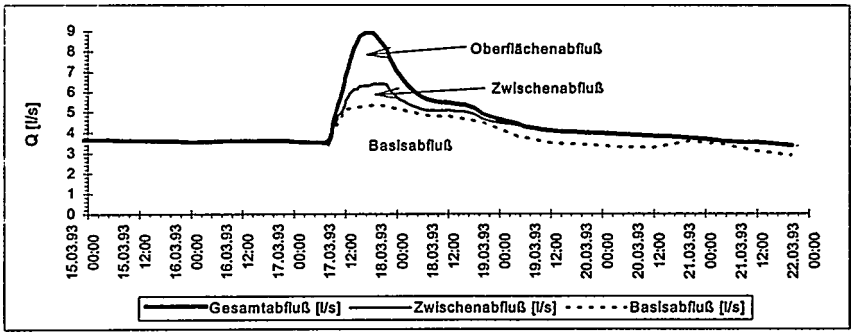


Abb. 4.4: Abflußgeschehen im Bach West vor dem Teufelsweiher (BW 4) nach einem Niederschlag von 10,8 mm in 14 Stunden bei gut durchfeuchtetem und gering bewachsenem Boden

Ein starker Niederschlag von 30,6 mm in 7 Stunden (Mai 1993) ergab hingegen bei ähnlich feuchtem, aber besser bewachsenem Boden, einen mittleren Oberflächenabfluß von 20 % (im Maximum 50 %), einen mittleren Zwischenabfluß von 28 % (im Maximum 46 %) und einen mittleren Basisabfluß von 52 % (Abb. 4.5).

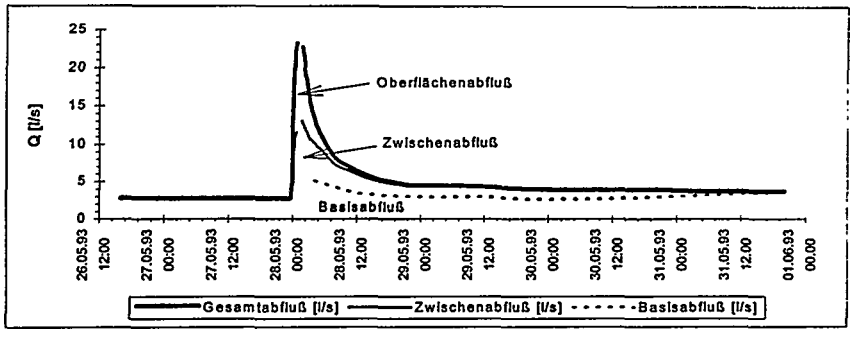


Abb. 4.5: Abflußgeschehen im Bach West vor dem Teufelsweiher (BW 4) nach einem Niederschlag von 30,6 mm in 7 Stunden bei gut durchfeuchtetem und mäßig bewachsenem Boden

In Abb. 4.6 wurden die mittleren prozentualen Oberflächenabflußanteile für jedes auswertbare Niederschlagsereignis der Jahre 1993 und 1994 gegen die Niederschlagsmengen pro Tag aufgetragen. Alle Werte, die deutlich oberhalb der Regressionslinie liegen, entsprechen Situationen einer Wassersättigung des Bodens infolge kurz aufeinanderfolgender Niederschlagsereignisse (Juli, Oktober und Dezember 1993). Werte unterhalb der Regressionslinie stehen im Zusammenhang mit Einzelereignissen nach längeren Trockenperioden. Die meisten Niederschlagsereignisse betragen zwischen 2 mm/d und 9 mm/d, die dazugehörigen Oberflächenabflußanteile liegen zwischen 2 % und 8 %.

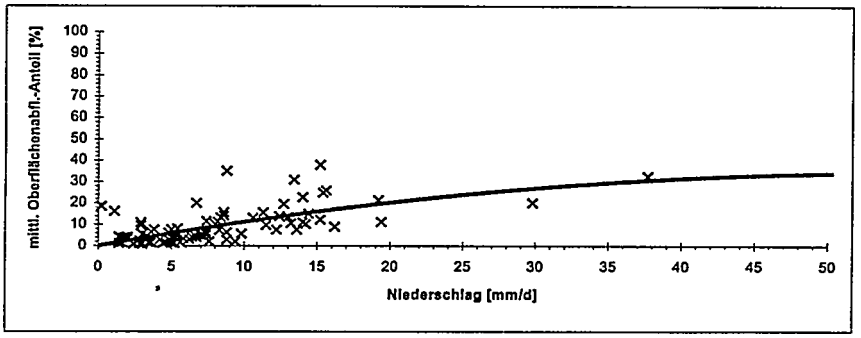


Abb. 4.6: Darstellung der gemittelten Oberflächenabflußanteile [%] gegen die Niederschlagsmengen mit eingefügter Regressionslinie (Polynom 2. Grades)

Literatur

BURGER, M. (1993): **Sickerwasserneubildung und Sickerwasserbewegung in fein- und grobkörnigen Lockergesteinen aus dem Tertiärhügelland nördlich von München/Obb.** - GSF-Bericht, 38/93: 176 S.; Neuherberg

JEZEK, P. (1992): **Die Grundwässer in den Sedimenten der Oberen Süßwassermolasse im Raum Scheyern und Umgebung.** - Jahresbericht des GSF-Instituts für Hydrologie 1992: 49-56; Neuherberg

MALLÉN, G. (1994): **Wasserhaushalt und Mittlere Verweilzeiten in einem kleinen Einzugsgebiet im Bayerischen Tertiärhügelland bei Scheyern, Pfaffenhofen.** - Unveröffentl. Dipl. Arbeit Univ. München, 69 S; München

MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): **Isotopenmethoden in der Hydrogeologie.** - Lehrbuch der Hydrogeologie, 8: 400 S.; Berlin-Stuttgart (Borntraeger)

5 Untersuchungen zur Nitratbelastung des Grundwassers in Trinkwasserschutzgebieten Hessens

W. GRAF, W. RAUERT, S. WEISE, P. TRIMBORN

5.1 Einleitung

Die isotopenhydrologischen Untersuchungen in Hessen wurden aufgrund einer hessischen Verordnung, die Düngebeschränkungen in Trinkwasserschutzgebieten und gleichzeitig Ausgleichszahlungen für dadurch verursachte Ertragseinbußen an die betroffenen Landwirte vorsieht, durchgeführt. Dazu hat das Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg (Prof. Kinzelbach) die Grundwasserströmung mit diskretisierenden Modellen modelliert, dem IFH fiel die Aufgabe zu, mit Umwelttracern die Mittlere Verweilzeit (MVZ) des Wassers im Untergrund zu bestimmen, um das Grundwasserströmungsmodell zu eichen.

Für diese Untersuchungen wurden vom Hessischen Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit die Trinkwassereinzugsgebiete Gambach/Ober-Hörgern, Oppenrod-Buseck, Pfordt-Schlitz, Lorbach-Büdingen und Idstein-Lohmühle ausgewählt. Nur in Gambach/Ober-Hörgern befinden sich im Untersuchungsgebiet Grundwassermeßstellen; nur hier ist eine Modellierung der Grundwasserströmung mit diskretisierenden Modellen möglich, in allen anderen Gebieten mußte versucht werden, Größe und Lage des Einzugsgebietes mit stochastischen Modellen einzugrenzen. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Untersuchungen in Gambach/Ober-Hörgern.

5.2 Umweltisotope und hydrogeologische Fragestellungen

Umweltisotope (^{2}H, ^{18}O, ^{3}H, ^{3}He, ^{85}Kr) können zur Erfassung des Gefährdungspotentials des Grundwassers durch Schadstoffe eingesetzt werden. Die Ganglinien der Umweltisotope enthalten Informationen über die MVZ des Grundwassers in der wasserungesättigten und -gesättigten Zone, über Anteile verschieden alter Wasserkomponenten im Grundwasser und über das Einzugsgebiet der Förderbrunnen.

Die angesprochenen Fragestellungen können zu einem gewissen Grad von jedem der aufgeführten Umweltisotope einzeln beantwortet werden; in vielen Fällen sind die Antworten jedoch nicht eindeutig oder unzureichend. Die Auswertung aller eingesetzten Tracer mit einem Speicherdurchflußmodell liefert dagegen wesentlich präzisere Aussagen über das Geschehen im Untergrund. Im folgenden werden die Meßergebnisse zunächst für jedes Isotop einzeln phänomenologisch interpretiert und danach mit einem Modell, das alle Tracer gleichzeitig behandeln kann, ausgewertet.

5.3 Interpretation von Isotopengehalten mit Speicherdurchflußmodellen

Die Isotopengehalte werden mit einem Speicherdurchflußmodell interpretiert, das eine dispersive Altersverteilung ins Grundwasser oder der Grundwasserkomponenten, die in Mischungen auftreten, annimmt (MALOSZEWSKI & ZUBER 1982). Ausgehend von den Isotopengehalten in den Niederschlägen (^2H, ^{18}O, ^3H) bzw. dem ^{85}Kr-Gehalt in der Troposphäre in der Vergangenheit als Input werden durch Variation der freien Parameter (MVZ, Dispersivität) in der Verteilungsfunktion (Gl. 1) diejenigen Parameterwerte gesucht, mit denen eine optimale Anpassung zwischen Modellergebnissen und Meßwerten erreicht werden kann.

Die Lösungsmenge und damit die Streubreite möglicher MVZ der Wässer im Untergrund kann groß sein, nimmt aber im allgemeinen drastisch mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Meßwerte, dem Umfang der Zeitreihen und der Anzahl der betrachteten Tracer ab, da alle Meßwerte mit ein und demselben Parametersatz modellierbar sein müssen und die Inputfunktionen für die verschiedenen Isotope jeweils einen anderen Verlauf haben.

$$C_{out}(t) = \int_0^\infty C_{in}(t-\tau)\,g(\tau)\,e^{-\lambda\tau}\,d\tau \qquad (1)$$

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi P_D\, t/t_o}}\,\frac{1}{t}\exp\left(-\frac{\left(1-t/t_o\right)^2}{4P_D\, t/t_o}\right) \qquad (2)$$

C_{out}: berechnete Isotopenkonzentration an der Meßstelle
C_{in}: Inputfunktion der Isotope
g(t) Wichtungsfunktion für das Dispersionsmodell
t: Beobachtungszeit
τ: Integrationskonstante
λ: Zerfallskonstante
t_0: mittlere Verweilzeit des Wassers
P_D Dispersionsparameter (=D/(vx))

Parametersätze, mit denen die Meßwerte innerhalb der Fehlergrenzen modellierbar sind, werden als Lösungen des Problems angesehen. Die Unsicherheit der Lösung folgt aus der Streubreite der möglichen MVZ. Werden keine Lösungen gefunden, entspricht die Altersverteilung der Wasserpartikel im Grundwasser offensichtlich nicht der vorgegebenen dispersiven Verteilung. Das Grundwasser muß dann vielmehr als Mischung von mehreren Komponenten angesehen werden. In diesem Fall wird versucht, unter Berücksichtigung von wenigstens zwei Komponenten eine Näherungslösung für das Problem zu finden. Falls eine Lösung existiert, wird sie den realen Verhältnissen gerechter als eine Einkomponentenlösung. Allerdings kann über die Eindeutigkeit einer solchen Lösung immer noch keine Aussage getroffen werden, denn es sind auch andere Altersverteilungen denkbar, mit denen das Problem mit u.U. anderen MVZ gelöst werden könnte.

5.3.2 Inputfunktionen für die Interpretation der Isotopendaten

5.3.2.1 ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der Niederschläge

Es wurde darauf verzichtet, für die Untersuchungsgebiete die Inputfunktionen der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte durch Messungen direkt zu erhalten und zu versuchen, Aussagen über die sommerliche (α) und winterliche Grundwasserneubildung zu machen. Vielmehr wurden die ^{18}O-Gehalte der Niederschläge von der Niederschlagsstation Würzburg, die seit mehr als 20 Jahren kontinuierlich gemessen werden (IAEA 1969-1990, TRIMBORN 1993), verwendet (Abb. 5.1), um die Variationen der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte an den Meßstellen im Untersuchungsgebiet zu verstehen.

Die Zeitreihe der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte von Würzburg, die im Jahr 1977 abbricht, wurde bis 1950 ergänzt. Mit den Regressionsparametern aus der Beziehung zwischen ^{18}O-Gehalten und Temperatur (θ)

$$\delta^{18}O = -10.79 + 0.230\ \theta,\ r^2 = 0.48$$

wurden die ^{18}O-Gehalte der Niederschläge vor 1977 aus den Temperaturwerten für Bad Nauheim abgeschätzt. Zwar erklärt die Temperatur statistisch gesehen die Variation der ^{18}O-Gehalte nur zu ca. 50 %, aber die Veränderungen der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte durch allgemeine Klimatrends werden für die Modellierung erfaßbar. Durch diese Ergänzung der Zeitreihe wird vermieden, bei der Integration des Faltungsintegrals (Gl. 1) für die Zeit vor dem Beobachtungsbeginn Mittelwerte anzusetzen oder die Integration des Faltungsintegrals willkürlich abzubrechen; der Zeitraum vor Beobachtungsbeginn ist nämlich besonders bei höheren Verweilzeiten und/oder größeren Dispersionsparametern P_D von Bedeutung.

5.3.2.2 ^{3}H-Gehalte in den Niederschlägen

Das Untersuchungsgebiet Gambach/Ober-Hörgern liegt in einem Dreieck mit den Niederschlagsstationen Koblenz, Wasserkuppe und Würzburg als Eckpunkten. Da ^{3}H-Gehalte in den Niederschlägen der Stationen Koblenz und Wasserkuppe, die auf etwa gleicher geographische Breite liegen, gut übereinstimmen, die Werte an der Station Würzburg dagegen u.U. durch eine lokale ^{3}H-Quelle etwas erhöht sind, wurde als Inputfunktion für die ^{3}H-Gehalte die Zeitreihe von der Niederschlagsstation Wasserkuppe verwendet, die 1978 beginnt (Abb. 5.1). Sie wurde bis 1961 durch Werte der Station Hohe Warte (Wien) und von 1960 bis 1954 durch Werte der meteorologischen Station Ottawa ergänzt (IAEA 1969-1990, KRAUSE pers. Mitt.). Trotz der großen Entfernung zwischen diesen Stationen zeigen die ^{3}H-Konzentrationen in überlappenden Zeiträumen eine sehr gute Übereinstimmung. Als Niederschlagssummen wurden die Monatswerte von Bad Nauheim verwendet.

5.3.3.3 ^{85}Kr-Konzentrationen in der Troposphäre

Das ^{85}Kr-Isotop gelangt fast ausschließlich aus kerntechnischen Anlagen in die Troposphäre (hauptsächlich USA, UdSSR und Westeuropa). In der Natur wird

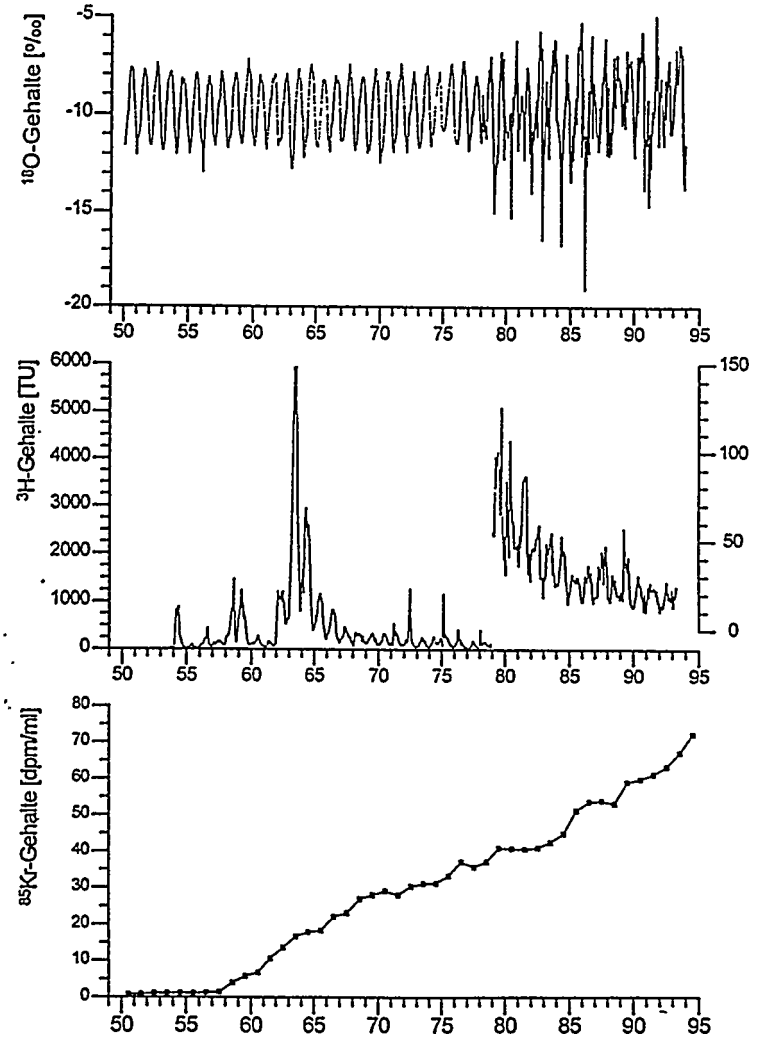


Abb. 5.1: ^{18}O-, ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte im Niederschlag zur Modellierung des zeitlichen Tracerverlaufs an den Meßstellen in den Untersuchungsgebieten. Als ^{18}O-Input wurden die an der Station Würzburg gemessenen ^{18}O-Gehalte der Niederschläge verwendet; die Zeitreihe wurde bis 1950 ergänzt (näheres s. Text). Als ^{3}H-Input wurden die ^{3}H-Gehalte im Niederschlag an der Station Wasserkuppe verwendet; die Zeitreihe wurde mit den Werten von der Hohen Warte (Wien) und denjenigen von Ottawa bis 1953 ergänzt

^{85}Kr praktisch nicht produziert (natürlicher Untergrund < 1 dpm/ml). Im Gegensatz zu den ^{3}H-Gehalten sind die ^{85}Kr-Konzentrationen in der Troposphäre seit den 50er Jahren stetig angestiegen (Abb. 5.1) und variieren kaum mit den Jahreszeiten; ihre Interpretation ist damit nicht doppeldeutig und im wesentlichen unabhängig von Annahmen über den Anteil des Sommer- und Winterniederschlags, der zur Grundwasserneubildung beiträgt.

5.4 Das Untersuchungsgebiet Gambach/Ober-Hörgern

Das Untersuchungsgebiet liegt westlich des Vogelsbergs in der Wetterau am Gambacher Autobahnkreuz (Abb. 5.2). Das Trinkwasser wird über zwei Tiefbrunnen (Tbr I und Tbr II) mit Förderraten von 3 bis 6 l/s bzw. von 1,5 bis 3 l/s gewonnen. Das Grundwasser kann im Einzugsgebiet der Tiefbrunnen an 9 Grundwassermeßstellen (GWM) und zahlreichen Hausbrunnen (Hbr) beobachtet und beprobt werden. Das Gebiet wird vom Gambach durchflossen; einige Abflußmeßstellen (Ab) bieten sich zur Beprobung von oberflächennah abfließendem Wasser an. Ferner findet sich in dem Gebiet noch ein künstlicher See, der durch den Basaltabbau entstanden ist.

Grundwasserleiter bilden tertiäre Basaltdecken, die auf tertiären Ton- und Schluffsedimenten liegen. Die Basaltdecken sind von einem NNW-SSE und W-E verlaufenden Kluftsystem durchsetzt und durch tektonische Bruchstörungen getrennt, so daß das Trinkwassereinzugsgebiet hydrogeologisch relativ gut abgegrenzt werden konnte. Der Basalt steht zum Teil übertägig an, ist aber in weiten Bereichen von bis zu 10 m mächtigen Schichten aus quartärem Löß und Lößlehm überdeckt.

5.4.1 ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der Grundwässer

Die ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte im Grundwasser der Meßstellen wurden 14tägig über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren bestimmt. Damit sollte festgestellt werden, ob die ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte im Grundwasser saisonale oder ereignisgesteuerte Variationen aufweisen.

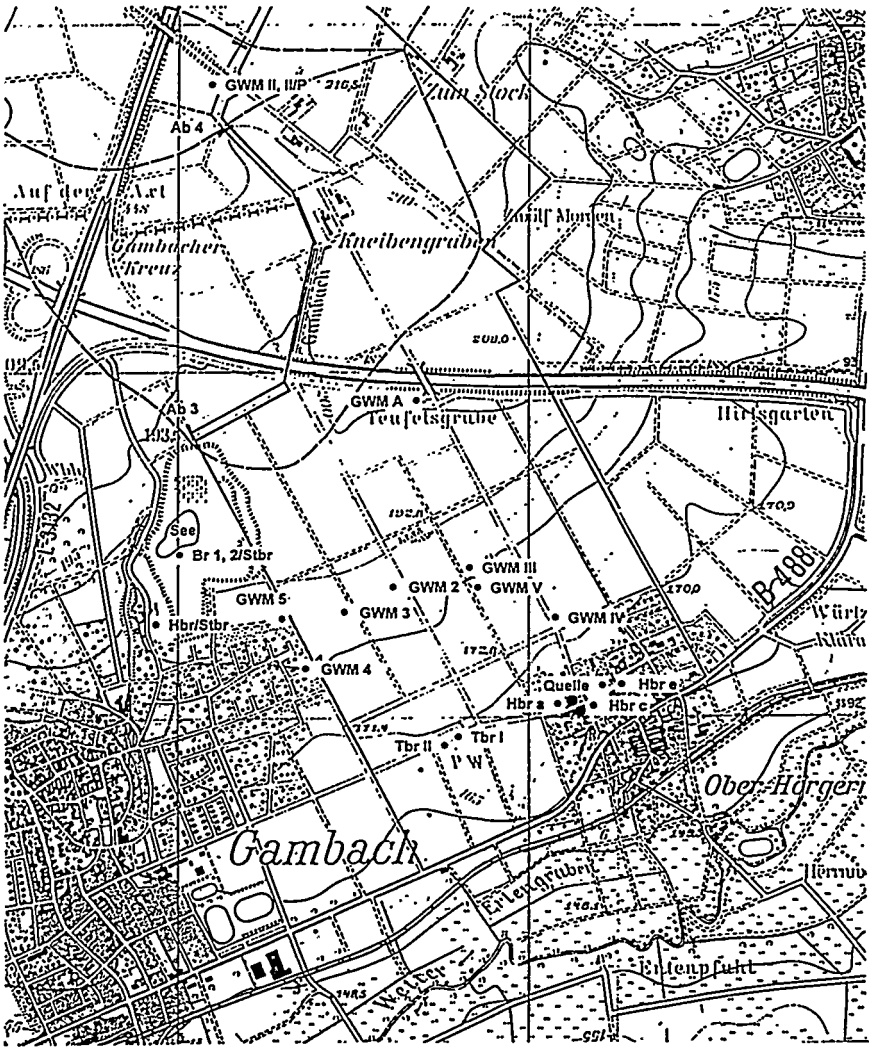


Abb. 5.2: Das Untersuchungsgebiet Gambach/Ober-Hörgern mit der Lage der Meßstellen

5.4.1.1 Saisonale Variationen im Grundwasser

Saisonale Variationen in der Konzentration von ^{2}H- und ^{18}O geben Informationen über die MVZ. Ein Maß hierfür ist die Dämpfung der quasizyklischen Variationen der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte der Niederschläge im Grundwasser. Solche Variationen können nur im Wasser des Br 2/Stbr und des Sees feststellt werden (Abb. 5.3). Zudem ergab die Multitracerauswertung, daß auch die Variationen der ^{18}O-Gehalte im Grundwasser aus dem Hbr c als saisonales Signal aufzufassen sind. Das Ausbleiben saisonaler Variationen der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte im Grundwasser an den meisten Meßstellen bedeutet,

- daß die MVZ des dort angetroffenen Wassers größer als 2 Jahre ist, so daß sich die saisonalen Variationen der Isotopengehalte in den Niederschlägen ausgeglichen haben oder
- daß in Mischwässern die junge Komponente nur zu einem so geringen Prozentsatz vertreten ist, daß deren ^{18}O-Variationen vor dem Hintergrund der alten Wasserkomponente nicht mehr nachweisbar ist.

Die saisonalen Variationen der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte im See des Steinbruchs werden durch die Niederschläge und die im Sommer starke Verdunstung an der Wasseroberfläche verursacht. Daß dieses Signal an keiner der Beobachtungsstellen im Einzugsgebiet wieder beobachtet werden kann, belegt, daß es keinen Grundwasserabstrom vom See zu GWM 4, GWM 5 oder zu den Tiefbrunnen geben kann.

5.4.1.2 Azyklische Variationen im Grundwasser

Azyklische Variationen der ^{18}O-Gehalte im Grundwasser können auf Wasserkomponenten hinweisen, die nach ergiebigen Niederschlägen mit ausgeprägtem Isotopensignal auf schnellen Fließwegen in den Untergrund gelangen und sich dort mit älteren Wasserkomponenten mischen oder mit variierenden Wasserständen und die dadurch bedingte Dränierung unterschiedlicher Speicherräume im Gestein (z.B. Kluft- und Matrixwasser) zusammenhängen.

Am deutlichsten ist die Präsenz unterschiedlich alter Wasserkomponenten im Gambach selbst zu erkennen (Abb. 5.3). Der Bach nimmt offensichtlich zwischen der Abflußmeßstelle 4 und 3 (Abb. 5.3) Niederschlagswasser auf, das an

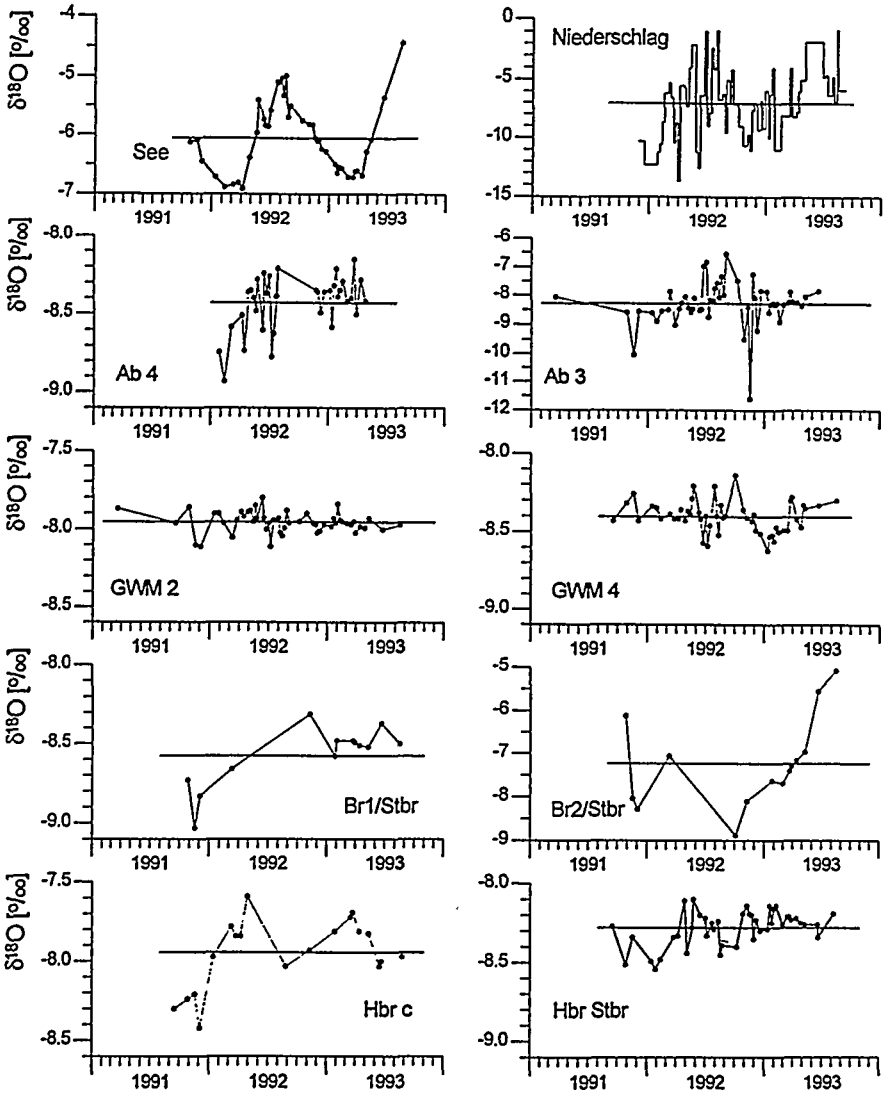


Abb. 5.3: ^{18}O-Gehalte in den Wässern ausgewählter Meßstellen

der Oberfläche schnell abfließt. Die ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte des Wassers an Ab 3 variieren daher parallel zu denen in den Niederschlägen und die ^{3}H-Gehalte nehmen entsprechend den niedrigen Werten in den heutigen Niederschlägen ab (Abb. 5.6). Die azyklischen Variationen im Wasser des Br 1/Stbr sind ebenfalls auf eine sehr rasche und direkte Zumischung von Wasser aus Niederschlagsereignissen zurückzuführen. Auch die ^{18}O-Variationen im Wasser an der GWM 4 deuten auf einen Zutritt jungen Wassers hin (Abb. 5.3). Im geförderten Trinkwasser (Tbr I und II) ist eine junge Wasserkomponente aufgrund der ^{18}O-Gehalte nicht eindeutig nachweisbar, auch nicht nach den ergiebigen Niederschlägen Anfang Juni 1992, die für die Jahreszeit untypische ^{18}O-Gehalte aufwiesen und ins Grundwasser das stärkste Isotopensignal aller Niederschläge einbrachten (Abb. 5.4).

5.4.1.3 Die mittleren ^{18}O-Gehalte des Grundwassers und die regionale Gliederung des Grundwasserkörpers im Raum Gambach

Die mittleren ^{18}O-Gehalte im Wasser der einzelnen Meßstellen zeigen signifikante Unterschiede, die zu einer regionalen Gliederung des Grundwassers und zur Eingrenzung des Einzugsgebietes verwendet werden können (Abb. 5.5).

Die Mittelwerte an GWM 2 und GWM IV liegen im gleichen ^{18}O-Bereich wie die Werte des Wassers in den Tiefbrunnen, die ^{18}O-Gehalte an den anderen Meßstellen dagegen niedriger. Unter der Annahme, daß die ^{18}O-Jahresmittelwerte der Niederschläge innerhalb der typischen Fließzeiten des Grundwassers weitgehend konstant sind, markiert die regionale Verteilung der ^{18}O-Gehalte das Einzugsgebiet der Brunnen. Danach können den beiden Tiefbrunnen entweder Wässer aus NNW zufließen, also aus dem Gebiet, in dem die GWM 2 liegt oder aus dem Gebiet, in dem die neue GWM IV und Ober-Hörgern liegen. Das westliche Gebiet mit den alten GWM 3, GWM 4 und GWM 5, aber auch das östliche Gebiet mit den neuen GWM III, GWM V und GWM 47/Autobahn liegen außerhalb des hauptsächlichen Einzugsgebietes der Tiefbrunnen. Das so eingegrenzte Einzugsgebiet stimmt mit dem überein, das auch die hydraulische Modellierung erbrachte.

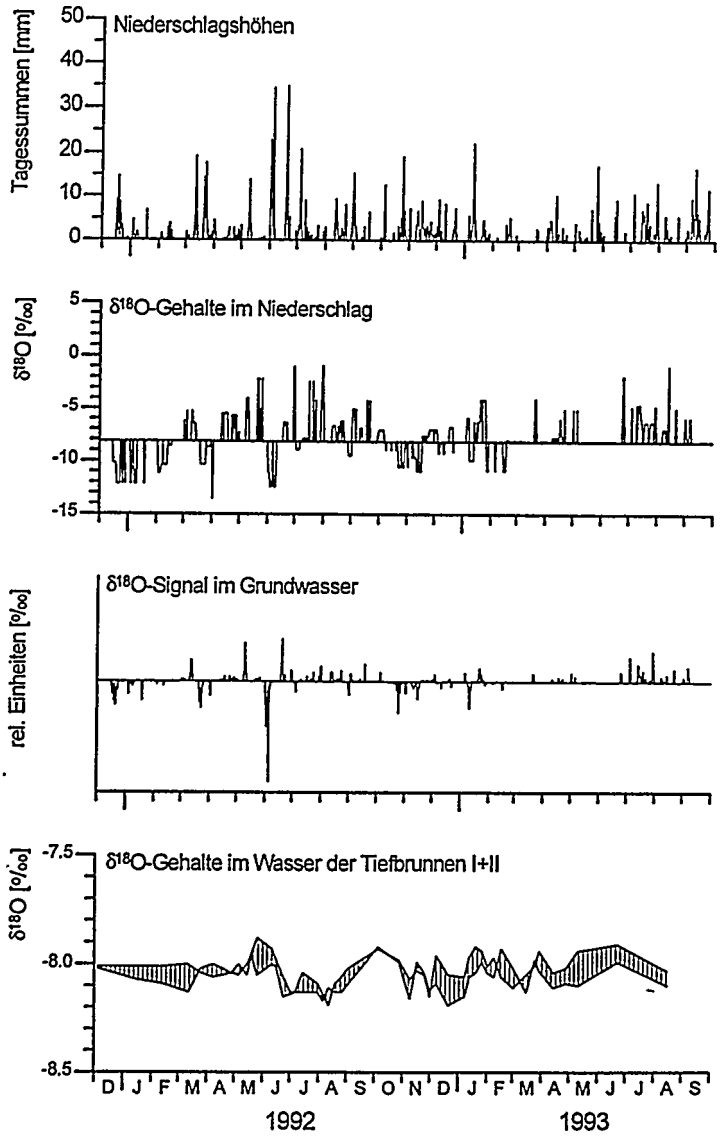


Abb. 5.4: Niederschlagshöhen, die ^{18}O-Gehalte der Niederschläge, die Stärke der mit den Niederschlägen eingebrachten Markierung sowie die ^{18}O-Gehalte im Wasser der Tiefbrunnen Tbr I und Tbr II

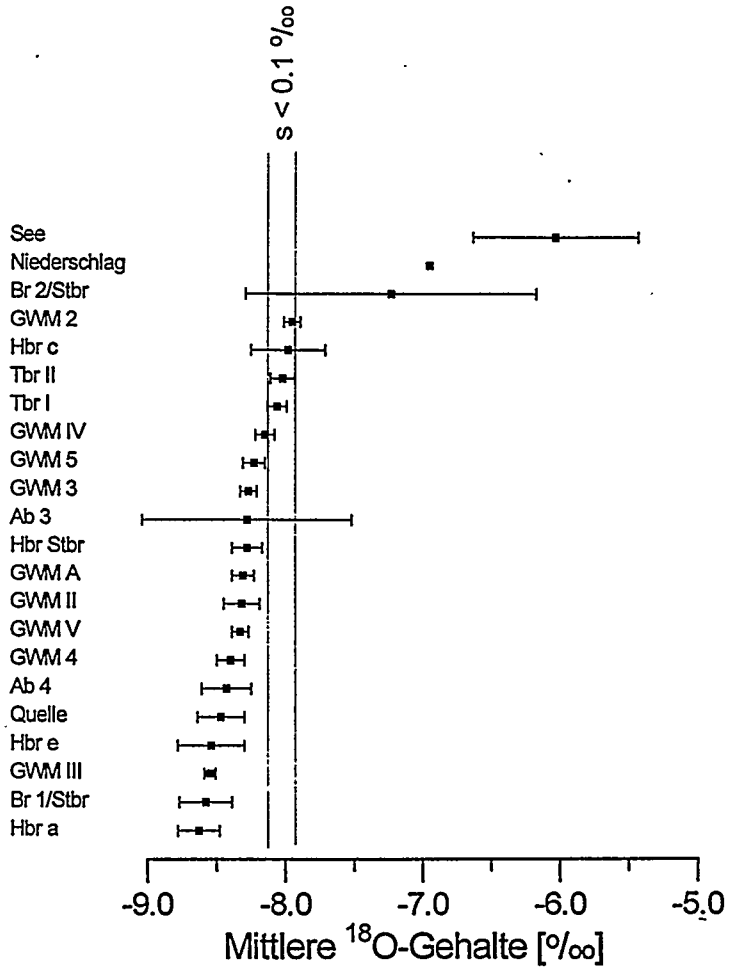


Abb. 5.5: Mittlere ^{18}O-Gehalte an den Meßstellen und deren Streuung (1σ)

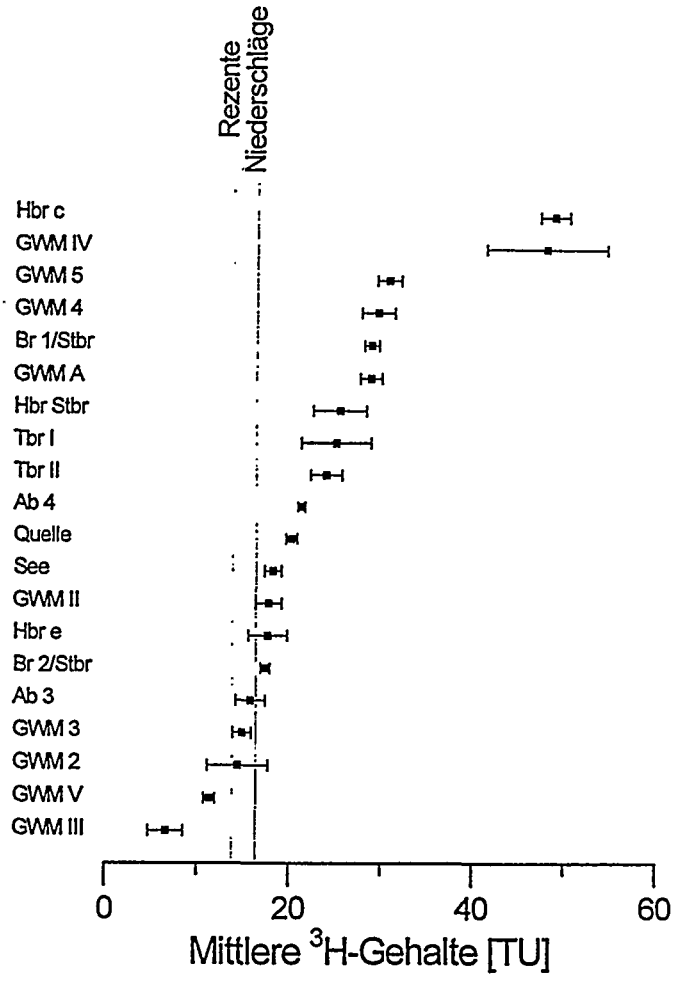


Abb. 5.6: Mittlere ^{3}H-Gehalte an den Meßstellen und deren Streuung (1σ)

5.4.2 Tritium-Gehalte in den Grundwässern von Gambach

Die ^{3}H-Gehalte über einen Zeitraum von zwei Jahren (vgl. Abb. 5.9 und 5.12) weisen auf eine heterogene Altersstruktur des Grundwassers im Untersuchungsgebiet hin.

Die Mittelwerte der ^{3}H-Gehalte im Grundwasser der einzelnen Meßstellen reichen von 5 bis 50 TU (Abb. 5.6). Ohne modellmäßige Interpretation läßt sich bereits aussagen, daß Grundwasser mit ^{3}H-Gehalten von 5 TU einen erheblichen Anteil von Wasser vor den thermonuklearen Testreihen und Wasser mit 50 TU einen großen Anteil von Wasser aus den 60er Jahren enthält. Zusätzlich kann aus den ^{3}H-Mittelwerten die gleiche regionale Gliederung des Grundwassers wie mit den ^{18}O-Gehalten abgeleitet werden.

Eine heterogene Altersstruktur der Grundwässer besteht nicht nur räumlich, sondern an einzelnen Meßstellen auch zeitlich. Wie bei den ^{18}O-Gehalten wurden nämlich auch Variationen der ^{3}H-Gehalte gefunden, die auf eine Mischung verschieden alter Wasserkomponenten in zeitlich variierenden Mischungsverhältnissen hindeuten. So lassen Spitzen der ^{3}H-Gehalte im Wasser des Tbr I (Abb. 5.12) darauf schließen, daß der Brunnen zeitweise verstärkt tritiumreiches Wasser erhält, wie es in Ober-Hörgern (Hbr c) oder auch an der GWM IV angetroffen wird. Da das Wasser aus den letztgenannten Brunnen hoch mit Nitrat belastet ist, ist ein gleichsinniger Verlauf der NO_3-Konzentrationen mit hohen Tritiumkonzentrationen zu erwarten, aber nicht zu belegen, da kein NO_3 von den am 19.11.91 und 23.06.93 genommenen tritiumreichen Wasserproben bestimmt wurde. Die tendenziell höheren NO_3-Werte im Grundwasser des Tbr I im Vergleich zu jenen im Wasser aus dem Tbr II könnten aber als Hinweis auf eine Gefährdung des Trinkwassers durch die Nitratbelastung des Grundwassers im Raum Ober-Hörgern gelten. Auch Variationen der ^{3}H-Gehalte an der GWM IV (die größten im gesamten Untersuchungsgebiet) und der GWM 2 können nur in den Wässern auftreten, die unterschiedlich alte Wasserkomponenten in zeitlich variierenden Mengenanteilen enthalten (Abb. 5.12).

Die ^{3}H-Gehalte im Wasser der GWM 2 können Werte unter 15 TU annehmen. Diese niedrigen Werte werden nicht durch heutige Niederschläge verursacht, da die ^{18}O-Ganglinien keine auffälligen Variationen zeigen, sondern durch eine alte, weitgehend tritiumfreie, Wasserkomponente.

5.4.3 ^{85}Kr-und ^{3}He-Gehalte im Grundwasser

Die Fließ- und Mischungsvorgänge von Grund- und Sickerwässern sind mit ^{85}Kr als zusätzlichem Umwelttracer unter gewissen Annahmen über das Verhalten

von ^{85}Kr in der wasserungesättigten Zone noch genauer faßbar. So können u.U. der Spielraum, der bei der modellmäßigen Interpretation der Isotopendaten immer gegeben ist, eingeschränkt, die Doppeldeutigkeit der ^{3}H-Gehalte in ihrer Altersaussage aufgehoben oder Mischungen verschieden alter Wasserkomponenten erkannt werden. Die ^{85}Kr-Gehalte in den Wässern der Brunnen Tbr I, Hbr c, Hbr Stbr und den GW-Meßstellen GWM 2, GWM 3, GWM 4, GWM II, GWM II/P, GWM III, GWM IV, GWM V (Tab. 5.1) bestätigen die bereits durch die ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte erkennbare Heterogenität des Grundwasserleiters.

Tab. 5.1: ^{3}H-, ^{3}He- und ^{85}Kr-Gehalte in Wässern an Meßstellen in Gambach/Ober-Hörgern

Meßstelle	Datum	^{3}H [TU]	σ	^{3}He [TU-Equ]	σ	^{85}Kr [dpm/ml]	σ
Tbr I	14.12.93	23.7	2.5	6.7	1.5	51.0	5.0
Hbr c	15.06.93	45.5	3.3	10.0	0.7	24.0	3.0
Hbr Stbr	22.06.93	23.8	2.1	1.7	1.0	43.1	2.3
GWM 2	15.06.93	16.5	1.8	7.6	1.8	33.9	3.7
GWM 2*)	15.06.94	17.7	1.5	10.7	0.3		
GWM 3	15.06.93	14.3	1.7	108.8	11.8	32.6	9.6
GWM 4	14.12.93	28.2	2.5	3.0	1.6	47.2	3.3
GWM 4*)	15.06.94	26.5	1.7	2.5	0.2		
GWM II	20.01.94	18.9	2.2			33.3	4.1
GWM II*)	15.06.94	17.6	1.4	3.0	0.3		
GWM III	19.01.94	7.6	2.1	22.7	1.0	21.5	6.1
GWM III*)	15.06.94	10.8	1.2	31.1	0.4		
GWM IV	13.12.93	48.0	3.6			42.2	7.0
GWM IV*)$_{oben}$	15.06.94	54.2	2.1	2.4	0.2		
GWM IV*)$_{unten}$	15.06.94	50.3	1.7	2.8	0.3		
GWM V	21.06.93	9.7	1.6	15.0	1.8	32.2	2.2
GWM V*)	15.06.94	13.1	1.4	19.3	0.3		
GWM Autob.	15.06.94			13.8	2.0		
GWM II/P	21.06.93	0.9	0.7	4.0	8.0	15.7	4.1

*) Gemessen vom Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg

^{3}He ensteht aus dem Zerfall von ^{3}H. ^{3}He, das im Sickerwasser entsteht, geht an die Porenluft und durch Diffusion an die Atmosphäre verloren; im Grundwasser reichert es sich dagegen an. Die ^{3}He-Gehalte enthalten somit Informationen über die Fließzeiten des Grundwassers im Aquifer und in Kombination mit den ^{3}H-Gehalten über die Verweilzeiten des Wassers in der wasserungesättigten Zone. Das Spektrum der ^{3}He-Gehalte (Tab. 5.1) ist wiederum groß.

5.4.4 Interpretation der Isotopengehalte im Grundwasser mit Speicherdurchflußmodellen und Diskussion der Ergebnisse

Die Multitracer-Auswertung muß das unterschiedliche Verhalten der eingesetzten Tracer (^{2}H, ^{18}O, ^{3}H, ^{3}He und ^{85}Kr) in der wasserungesättigten Zone berücksichtigen. Während ^{2}H, ^{18}O und ^{3}H Tracer für die MVZ des Wassers ab der Infiltration sind, und ^{3}He ein Maß für die Laufzeit des Wassers in der wassergesättigten Zone ist, ist umstritten, welche Aussagen aus den ^{85}Kr-Gehalten abgeleitet werden können. SALVAMOSER (1984) geht davon aus, daß ^{85}Kr wie Tritium ein Tracer für die Gesamtverweilzeit ist, COOK & SOLOMON (1995) halten dagegen, daß die ^{85}Kr-Gehalte in der Bodenluft denen der Atmosphäre entsprechen und somit die ^{85}Kr-Gehalte im Grundwasser (wie ^{3}He) nur Informationen über die MVZ in der wassergesättigten Zone enthalten. Eigene Modellrechnungen zeigen, daß die ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser über der Grundwasseroberfläche entscheidend von den Eigenschaften der wasserungesättigten Zone (Porenvolumen, Wassersättigung und den davon abhängigen Diffusionskoeffizienten) abhängen.

Aufgrund dieser Unsicherheiten werden in der folgenden Multitracerauswertung die ^{85}Kr-Gehalte zunächst ausgeklammert und nur Mittlere Verweilzeiten mit ^{18}O- und ^{3}H-Ganglinien gesucht; liegen auch ^{3}He-Gehalte vor, sind zusätzlich Aussagen über die MVZ in der wassergesättigten Zone möglich. In einem zweiten Schritt werden dann auch die ^{85}Kr-Gehalte hinzugenommen.

5.4.4.1 Interpretation der ^{3}H-, ^{18}O- und ^{3}He-Gehalte ohne Berücksichtigung der ^{85}Kr-Gehalte

Das Speicherdurchflußmodell zur Abschätzung der MVZ setzt eine homogene Altersstruktur des Grundwassers voraus (Abschn. 5.3). Aufgrund der Isotopen-

ganglinien scheint diese Voraussetzung an einigen Meßstellen nicht erfüllt zu sein. Insbesondere am Tbr I und Hbr c sowie an GWM 2 und GWM 4 dürften aufgrund der ^{3}H- bzw. ^{18}O-Ganglinien die Anteile verschieden alter Grundwasseranteile nicht einer dispersiven Verteilung entsprechen. Die Modellierung kann hier nur einen Mittelwert der MVZ der hauptsächlich vertretenen Wasserkomponenten liefern; Modellansätze, die zumindest zwei Wasserkomponenten berücksichtigen, würden der Realität gerechter werden als Einkomponentenmodelle.

An der GWM IV wird mit dem Modell aufgrund der starken Schwankungen der ^{3}H-Gehalte keine Lösung gefunden, die die gesamte Meßreihe erklären könnte.

Am Hbr c gibt keine der beiden gefundenen Lösungen den Verlauf der ^{18}O-Ganglinie befriedigend wieder. Die Annahme eines Mehrkomponentensystems ist naheliegend. Stellt das Grundwasser eine Mischung einer jungen und einer alten Komponente dar, so werden die Ganglinien der beiden Isotope ^{3}H und ^{18}O interpretierbar (Abb. 5.7). Die Parametersätze (Anteile und MVZ der beiden Wasserkomponenten) stimmen gut mit denen überein, die unter zusätzlicher Berücksichtigung von ^{85}Kr als Tracer für die Gesamtverweilzeit des Wassers im Untergrund gefunden werden. Daß ^{85}Kr in diesem Wasser ein Tracer für das Gesamtalter des Wassers ist, ist wohl auf die geringe Mächtigkeit der wasserungesättigten Zone zurückzuführen.

In dem Untersuchungsgebiet finden sich aber auch Hinweise, daß die ^{85}Kr-Gehalte von der Laufzeit des Wassers in der gesättigten Wasserzone abhängen. Werden die ^{85}Kr-Gehalte im Wasser an Tbr I, Hbr Stbr, GWM 4, GWM II und GWM III unter der Annahme modelliert, daß die ^{85}Kr-Gehalte im Sickerwasser den atmosphärischen Werten gleichen, werden mit ^{85}Kr nahezu dieselben MVZ des Wassers im Aquifer gefunden wie mit ^{3}He. Dasselbe gilt für GWM 2, wenn neben den ^{18}O-Gehalten nur die ^{3}H-, ^{3}He- und ^{85}Kr-Werte von Proben, die zum gleichen Zeitpunkt genommen werden, zur Modellierung verwendet werden.

Nach dem Einkomponentenmodell ergeben sich für die MVZ des geförderten Trinkwassers Werte von 10 bzw. 63 Jahren und eine Verweilzeit des Wassers im Aquifer selbst von 4 bzw. 11 Jahren. Aus hydrologischen Gründen (Speichervolumen des Basaltaquifers) ist die erste Lösung wahrscheinlicher. Dieses Szenarium kann jedoch eine Reihe von Beobachtungen nicht erklären,

die erst dann eine Erklärung finden können, wenn das Grundwasser als Mischung mehrerer Wasserkomponenten aufgefaßt wird.

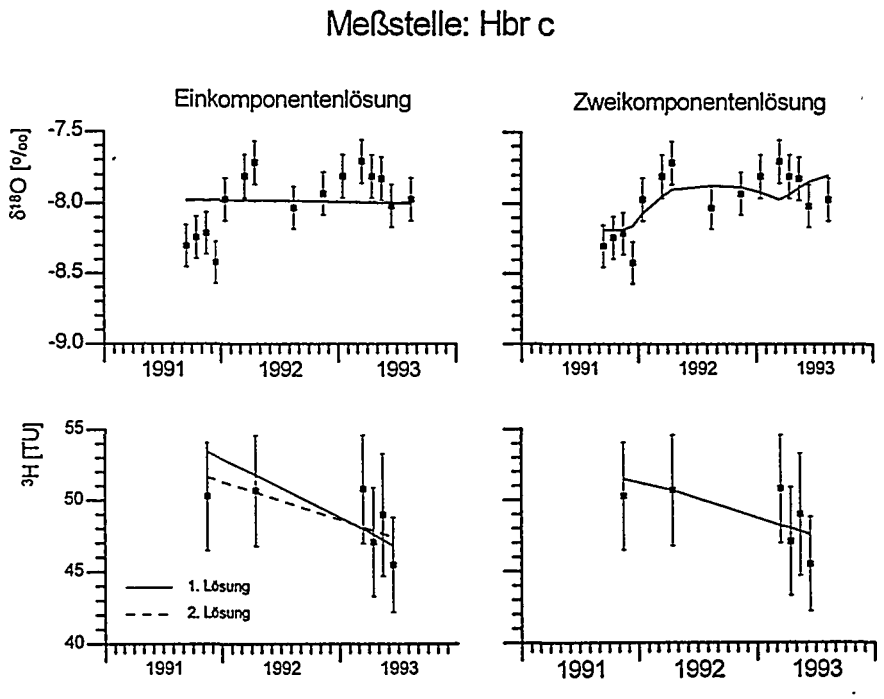


Abb. 5.7: Gemessene ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte im Wasser des Hbr c sowie die mit dem Ein- bzw. Zweikomponentenmodell berechneten Werte mit den in Tab. 5.2 und 5.3 angegebenen Parametern. Bereits aus den Ganglinien der ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte folgt, daß in diesem Wasser zwei Wasserkomponenten vertreten sein müssen

Tab. 5.2: Die in Gambach/Ober-Hörgern mit dem Einkomponentenmodell aus den Ganglinien der ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte bestimmten MVZ der Wässer und deren Bereiche (in Klammern). Soweit ^{3}He-Gehalte vorliegen, sind auch die MVZ in der wasserungesättigten Zone (UZ) angegeben. Zur Berechnung wurden der Anteil des Sommerniederschlags, der zur Grundwasserneubildung beiträgt, zwischen 0 und 20 %, der Dispersionsparameter P_D zwischen 0.01 und 0.5 sowie die MVZ t_0 zwischen 1 und 100 Jahren variiert. Die Modellberechnungen liefern aufgrund der ^{3}H-Gehalte der Niederschläge in der Vergangenheit in den meisten Fällen zwei Lösungen für die MVZ

	1. Lösung		2. Lösung	
Meßstelle	**MVZ [Jahre]**	**MVZ(UZ) [Jahre]**	**MVZ [Jahre]**	**MVZ(UZ) [Jahre]**
Tbr I	**10** (8 -12)	**7** (5 - 9)	**63** (49 -76)	**52** (41 -63)
Tbr I [1)]	**9** (7 -10)	**5** (3 - 8)	**61** (47 -75)	**51** (39 -62)
Tbr II	**9** (7 -11)		**63** (48 -77)	
Hbr c	**21** (20 -22)	**18** (17 -19)	**33** (27 -39)	**29** (23 -34)
Hbr e	**6** (5 - 8)		**70** (54 -87)	
Hbr Stbr	**10** (9 -12)	**9** (7 -12)	**66** (61 -70)	**59** (54 -63)
Br 1/Stbr	**12** (10 -14)		**42** (26 -57)	
Br 2/Stbr [2)]	**3** (<1 - 5)		-	
GWM 2 [5)]	(1)		**47** (46 -48)	**35** (32 -38)
GWM 2 [4)]	**7** (6 - 8)	**0** (0 - 0)	**50** (38 -62)	**40** (30 -50)
GWM 3 [3,5)]	(1)		**48** (41 -55)	
GWM 4	**14** (12 -15)	**12** (10 -11)	**50** (37 -63)	**47** (35 -60)
GWM 5	**13** (10 -15)		**46** (33 -59)	
GWM II	**7** (6 - 7)	**4** (3 - 5)	**59** (48 -70)	**53** (44 -63)
GWM III	-		**45** (44 -45)	**8** (7 - 9)
GWM IV [4)]	-		**28** (17 -39)	**28** (17 -38)
GWM V	-		**51** (45 -57)	**25** (23 -27)
GWM 47/A	**14** (12 -17)	**8** (4 -11)	**49** (35 -63)	**37** (28 -46)
Quelle	**7** (6 - 8)		**69** (43 -93)	
Ab 3 [2)]	**2** (<1 - 5)		-	
Ab 4	**8** (7 - 9)		**61** (35 -87)	
See [2)]	**5** (1 - 9)			

1) Ohne Berücksichtigung der hohen ^{3}H-Werte vom 19.11.91 und 23.6.93
2) Ohne Berücksichtigung der ^{18}O-Gehalte. Die hohen Variationen der ^{18}O-Gehalte kommen offensichtlich durch eine zeitweise Infiltration von Oberflächenabfluß zustande, die nicht modellierbar ist. Die 2. Lösung mit MVZ > 50 Jahre ist mit den Variationen der ^{18}O-Gehalte nicht vereinbar
3) Ohne Berücksichtigung des ^{3}He-Wertes von über 100 TU-Equ.
4) Berücksichtigung allein der ^{3}H- und ^{3}He-Werte von Proben, die zum gleichen Zeitpunkt genommen wurden und der ^{18}O-Gehalte. Der zeitliche Verlauf der ^{3}H-Gehalte an diesen Meßstellen deutet auf Mischungen unterschiedlich alter Wasserkomponenten
5) Anhand der ^{3}H-Gehalte werden 2 Lösungen gefunden; die erste mit einer MVZ von 1 Jahr ist aber mit den geringen Variationen der ^{18}O-Gehalte nicht vereinbar.

5.4.4.2 Interpretation der ^{3}H-, ^{18}O- und ^{85}Kr-Gehalte

Es werden sowohl die ^{2}H-, ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte als auch die ^{85}Kr-Gehalte zur Ermittlung der MVZ und von Mischungen von Wässern in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone herangezogen (Tab. 5.3). Eine befriedigende Anpassung zwischen gemessenen Tracerkonzentrationen und ihrem berechneten, zeitlichen Verlauf unter Berücksichtigung nur einer Wasserkomponente gelingt nur für wenige Meßstellen, vielmehr müssen Mischungen verschieden alter Wasserkomponenten zugelassen werden; dies wird deutlich am Verlauf der berechneten Outputkurven und der Lage der Meßwerte in Abb. 5.8. Je nach der hydrogeologischen Ausgangslage können drei Fälle unterschieden werden:

- Wertepaare (GWM 2, GWM 3 und GWM II), die innerhalb der Schar der Modellkurven liegen und mit einem Einkomponentenmodell modelliert wurden.
- Wertepaare (Tbr I, Hbr Stbr, Hbr c, GWM 4 und GWM IV), die über den Modellkurven liegen und nur durch eine Mischung von verschieden alten Komponenten, die jedoch noch ^{3}H und ^{85}Kr enthalten, zustande kommen können.
- Wertepaare (GWM II/P, GWM III und GWM V), die unterhalb der Modellkurven liegen und ebenfalls Mischwässer vorstellen; allerdings muß in diesem Fall eine Wasserkomponente im Rahmen der Meßgenauigkeit ^{3}H- und ^{85}Kr-frei sein.

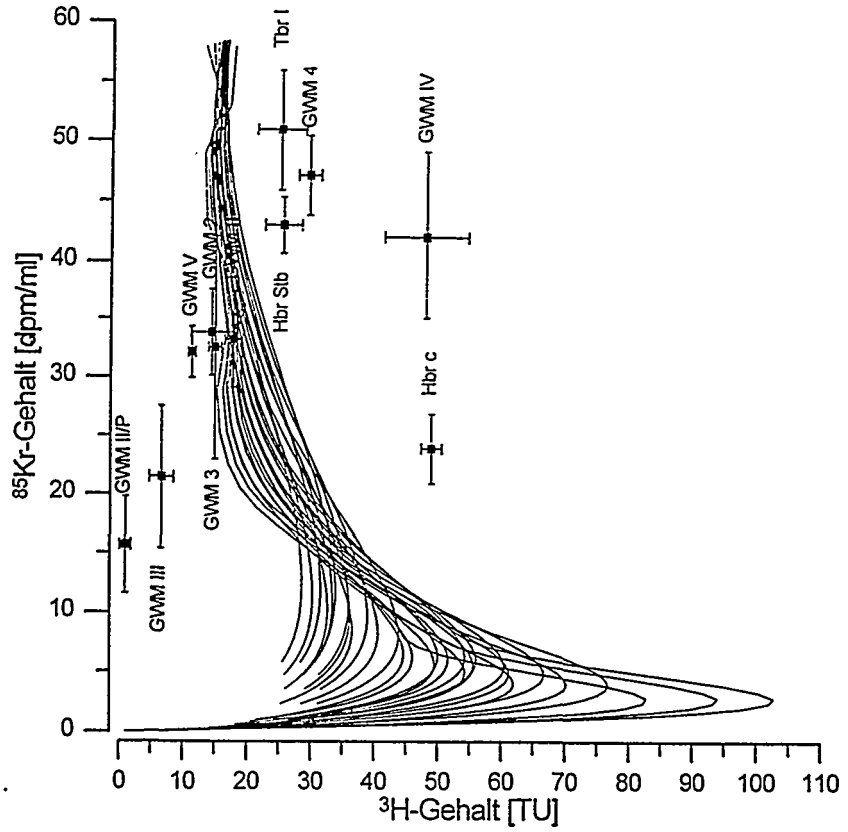


Abb. 5.8: ^{85}Kr- und ^{3}H-Gehalte im Wasser von 11 Meßstellen im Untersuchungsgebiet Gambach/Ober-Hörgern sowie die aus dem Dispersionsmodell folgenden Modellkurven mit P_D = 0.01 bis 0.09 in Schritten von 0.02 und P_D = 0.1 bis 0.5 in Schritten von 0.1. Der Anteil des Sommerniederschlags, der zur Grundwasserneubildung beiträgt, wurde zwischen 0 und 20 % und die MVZ zwischen 1 und 50 Jahren variiert. An den Outputkurven ist deutlich zu erkennen, daß die zu erwartenden Maximalwerte der ^{3}H-Gehalte mit abnehmendem Dispersionsparameter zunehmen, da die Niederschläge des Jahres 1963 mit den höchsten ^{3}H-Gehalten aufgrund der abnehmenden Breite der Verteilungsfunktion immer stärker vertreten sind. Die MVZ der Grundwässer nehmen entlang der Kurven mit abnehmenden ^{85}Kr-Gehalten zu

Tab. 5.3: Die in Gambach/Ober-Hörgern mit einem Zweikomponentenmodell aus den Ganglinien der ^{18}O-, ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte bestimmten Mengenanteile und MVZ der Wasserkomponenten unter der Annahme, daß die ^{85}Kr-Gehalte ein Indikator für die Gesamtverweilzeit des Wassers in wassergesättigter und -ungesättigter Zone sind. Zur Berechnung wurden der Anteil des Sommerniederschlags, der zur Grundwasserneubildung beiträgt, zwischen 0 und 20 %, der Dispersionsparameter P_D zwischen 0.01 und 0.5 variiert

Meßstelle	junge Komponente		alte Komponente	
	Anteile [%]	MVZ [Jahre]	Anteile [%]	MVZ [Jahre]
Tbr I	*91*	**3**	*9*	**29**
Hbr c	*38*	**1**	*62*	**29**
Hbr Stbr	*77*	**2**	*23*	**23**
GWM 2	*61*	**4**	*39*	**48**
GWM 3	*80*	**5**	*20*	**43**
GWM 4	*85*	**3**	*15*	**29**
GWM II	*60*	**3**	*40*	**61**
GWM III	*36*	**1**	*64*	**70**
GWM IV	*63*	**1**	*37*	*29*
GWM V	*59*	**1**	*41*	**69**

5.4.4.2.1 Hinweise auf tritium- und kryptonfreie Wässer im Untergrund

Der hohe ^{85}Kr-Wert im Grundwasser aus dem Pegel neben der GWM II (GWM II/P) im Vergleich zu dem ^{3}H-Wert ist auf einen Zutritt von Luft (mit hohem ^{85}Kr-Gehalt) bei der Probennahme zurückzuführen; trotzdem ist die Präsenz einer alten tritium- und kryptonfreien Wasserkomponente hier am deutlichsten erkennbar.

Die Wässer aus GWM III und GWM V zeichnen sich durch ^{3}H-Gehalte aus, die unterhalb der ^{3}H-Gehalte heutiger Niederschläge liegen. Nach dem Einkomponentenmodell könnten die MVZ dieser Wässer ca. 50 Jahre betragen. Die ^{85}Kr-Gehalte lassen eine andere Interpretation zu. Danach ist von einer Mischung von jungem mit altem, weitgehend tritium- und kryptonfreien Wasser auszugehen; altes Wasser ist an der GWM V zu ca. 35 % an GWM III zu 65 % vertreten. Unterstützt wird diese Deutung der ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalte durch die

Tatsache, daß die Isotopenwerte dieser Wässer auf einer Mischungsgeraden liegen, die durch den Nullpunkt verläuft.

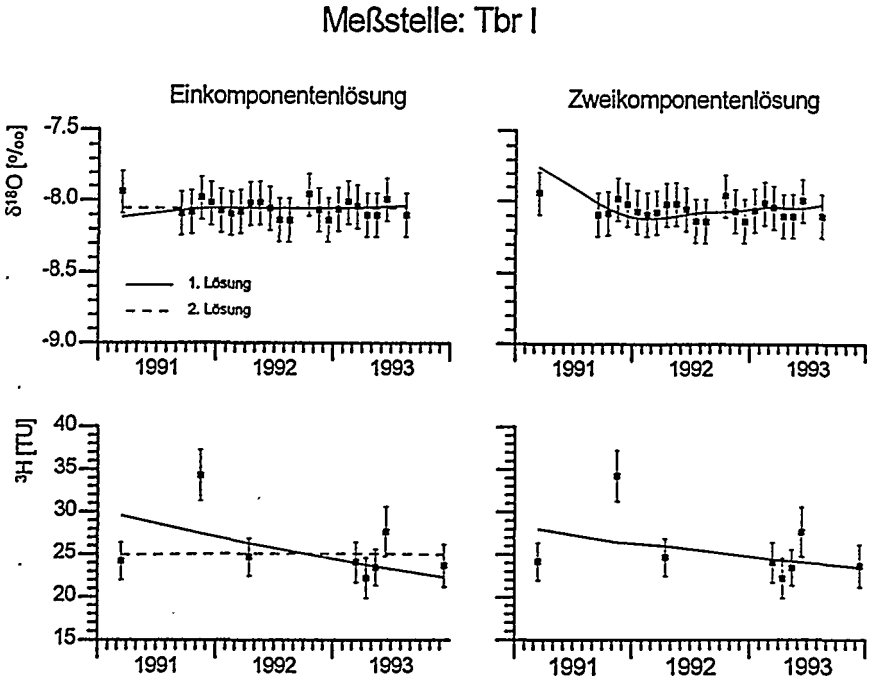


Abb. 5.9: Gemessene ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte im Wasser des Tbr I sowie die mit dem Ein- bzw. Zweikomponentenmodell berechneten Werte mit den in Tab. 5.2 und 5.3 angegebenen Parametern

Die alte Wasserkomponente ist nach einfachen Mischungsrechnungen durch einen ^{18}O-Gehalt von -8.75 ‰ und durch einen Ca-Mg-HCO_3-Wassertyp charakterisiert. Aufsteigendes Tiefenwasser, das an anderen Meßstellen für die erhöhten Chloridanteile im Grundwasser verantwortlich sein dürfte, scheidet also als tritium- und kryptonfreie Mischkomponente an der GWM III und GWM V aus. Das bedeutet, daß im tieferliegenden Basalt selbst, in dem die Durchlässigkeiten mit der Tiefe abnehmen, eine tritiumfreie Wasserkomponente vorhanden sein muß. Wie eine grobe Abschätzung mit der Grundwasserneubildung, der Porosität des Gesteins und der MVZ ergibt, kann die Tritium-Null-

Fläche (SEILER & LINDNER 1993) in Gambach bereits in Tiefen von ca. 10 m angetroffen werden; diese Tiefe wird an der GWM III und GWM V erreicht.

5.4.4.2.2 Hinweise auf junge Wässer im Untergrund

Die Isotopenwerte der Wässer am Tbr I, Hbr Stbr, Hbr c, sowie an der GWM 4 und GWM IV, die über der Modellkurve (Abb. 5.8) liegen, können nur als Mischungen von jungen und alten Wasserkomponenten verstanden werden, die beide Tritium und Krypton enthalten und nach 1960 neugebildet wurden. Die Anzahl möglicher Mischglieder (repräsentiert durch Punkte auf den Kurven in Abb. 5.8) und deren Anteile im Mischwasser hängen von der Lage der Meßwerte im ^{3}H-^{85}Kr-Diagramm ab, aber auch von den ^{18}O-Ganglinien.

Im Wasser des Tbr I kommen bereits aus der Lage der Meßwerte im ^{3}H-^{85}Kr-Diagramm nur wenige Grundwassertypen als Mischglieder in Frage. Die ^{18}O-Ganglinie schließt zusätzlich junge Komponenten mit MVZ < 3 Jahre aus, so daß die Zusammensetzung dieses Wassers relativ genau angegeben werden kann (Tab. 5.3). Am Hbr c wäre die Mannigfaltigkeit der Lösungen, die aus den ^{3}H- und ^{85}Kr-Gehalten folgt, höher, als an Tbr I. Die Variationen der ^{18}O-Gehalte in diesem Wasser sind aber ein wesentlich schärferes Kriterium für dessen Zusammensetzung als die ^{85}Kr-Gehalte. Denn die junge Komponente darf, um die Variationen in der ^{18}O-Ganglinie erzeugen zu können, nicht älter als 2 Jahre alt sein. Der Lösungsbereich (Anteile und MVZ der beiden Wasserkomponenten) wird daher bereits durch die ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte relativ genau definiert und durch die zusätzliche Berücksichtigung der ^{85}Kr-Gehalte nur unwesentlich eingeschränkt.

5.4.4.3 Bewertung der Modellergebnisse

Die Interpretation der Isotopendaten einschließlich ^{85}Kr in Abschn. 5.4.4.2 hängt entscheidend von den ^{85}Kr-Gehalten im Sickerwasser ab, die den ^{85}Kr-Anfangswert im Grundwasser bestimmen; dieser ist jedoch weitgehend unbekannt. Zur Bewertung der Modellergebnisse müssen deshalb Kriterien herangezogen werden, die auf der rein phänomenologischen Bewertung der ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte sowie anderer Beobachtungen beruhen.

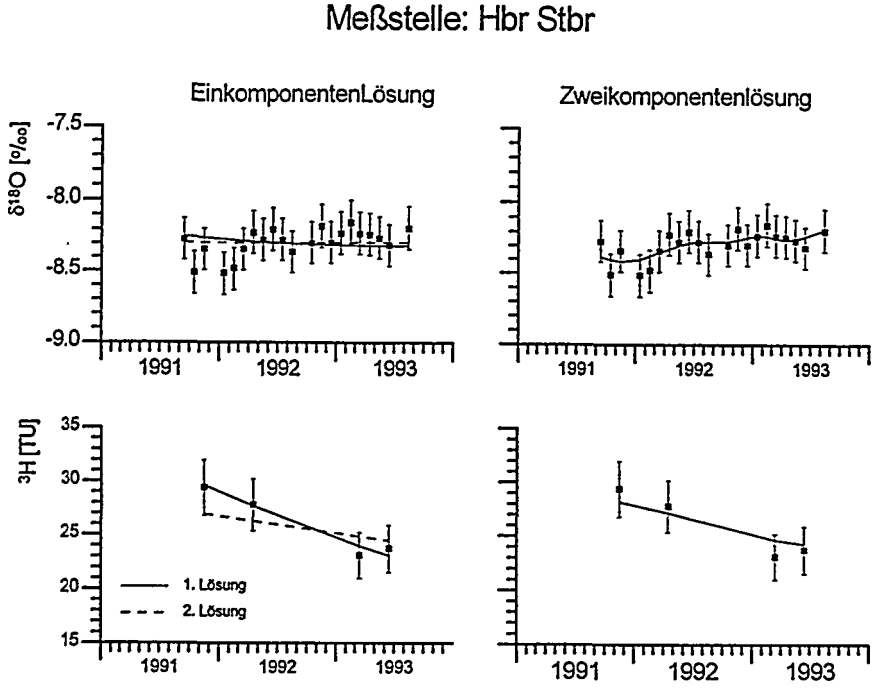


Abb. 5.10: Gemessene ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte im Wasser des Hbr Stbr sowie die mit dem Ein- bzw. Zweikomponentenmodell berechneten Werte mit den in Tab. 5.2 und 5.3 angegebenen Parametern

Eindeutige Hinweise auf die heterogene Altersstruktur der Wässer sind an den Meßstellen Tbr I, Hbr c, GWM 2, GWM IV (vgl. Abb. 5.12) aufgrund der qualitativen Auswertung der Isotopendaten gegeben (Abschn. 5.4.1 und 5.4.2). Eine Verteilung der Wasseralter, die nicht der Dispersionsverteilung folgt, ist an Tbr I, GWM 2 und GWM IV am Verlauf der ^{3}H-Gehalte nachweisbar. Die unterschiedlich alten Wasserkomponenten verraten sich dadurch, daß sich ihre Anteile und damit die ^{3}H-Gehalte im Mischwasser sprunghaft ändern; am Hbr c belegen die Variationen der ^{18}O-Gehalte bei ^{3}H-Gehalten von ca. 50 TU die Präsenz mehrerer Wasserkomponenten.

Die Beobachtungen lassen auf komplexe hydrologische Verhältnisse im Untergrund und auf einen intensiven Wechsel von speichernden und drainierenden Fließwegen schließen, wie dies für Festgesteinsaquifere im Kontakt mit Locker-

gesteinen besonders ausgeprägt der Fall ist. Speicherdurchflußmodelle, die zumindest zwei Komponenten berücksichtigen und die u.U. komplexen Altersstrukturen der Grundwässer durch die Superposition zweier dispersiver Verteilungen annähern, werden diesen hydrologischen Verhältnissen offensichtlich gerechter als Einkomponentenmodelle. Der Vergleich der mit dem Ein- bzw. Zweikomponentenmodell gefundenen Ergebnisse und ihrer Wahrscheinlichkeiten scheint dies in den Grundwässern zu bestätigen, an denen keine Hinweise auf zeitlich variierende Anteile der Wasserkomponenten gegeben sind: Hbr c (Abb. 5.7), Hbr Stbr (Abb. 5.10), GWM 3, GWM II, GWM III, GWM V.

Unabhängig von isotopenhydrologischen Argumenten ist es aus weiteren Gründen plausibel, in einigen Wässern von einer Mischung von verschieden alten Wasserkomponenten auszugehen.

- Der zeitliche Verlauf der NO_3-Konzentrationen im Wasser des Tbr I widerspricht einer homogenen Altersverteilung in dem geförderten Trinkwasser und fände durch die Gegenwart mehrerer Wasserkomponenten eine einfache Erklärung. Die erhöhten, zeitlich begrenzten NO_3-Konzentrationen von über 60 mg/l im geförderten Trinkwasser im Jahr 1987 kommen danach durch die verstärkte Zumischung einer "älteren", stark nitratbelasteten Komponente in Zeiten geringer Grundwasserneubildung zustande.
- Wie die landwirtschaftlich-bodenkundlichen Untersuchungen gezeigt haben, kann das Sickerwasser hoch mit Nitrat belastet sein. Dagegen liegen die NO_3-Konzentrationen im geförderten Trinkwasser wesentlich niedriger, sogar niedriger als in den Wässern fast aller anderen Meßstellen. Mit der Hypothese, daß in Gambach/Ober-Hörgern im Basalt junges, wenig mit Nitrat belastetes Wasser neben älterem belasteten Wasser vorhanden ist, kann dieser Widerspruch aufgehoben werden. Als "alte" Komponente kommt eine belastete Grundwasserkomponente in Frage, die sich aus hochbelastetem Sickerwasser gebildet hat und z.B. in Ober-Hörgern vertreten ist.

Die Interpretation der Isotopendaten im Grundwasser aus Tbr I mit dem Zweikomponentenmodell (Tab. 5.3) mußte aus hydrologischen Argumenten verworfen werden. Die großen Mengen jungen Wassers, die nach diesem Szenarium am Tbr I entnommen werden, müßten in Gebieten mit einer geringmächtigen wasserungesättigten Zone neugebildet werden. Flächenmäßig reichen diese Gebiete in Gambach/Ober-Hörgern zur Neubildung der erforderlichen Menge

jungen Grundwassers jedoch nicht aus. Da auch andere schnelle Fließwege des Wassers in den Aquifer nicht auszumachen sind, ist von einer gleichmäßigen Grundwasserneubildung im gesamten Einzugsgebiet auszugehen. Das kann allerdings nicht bedeuten, daß die Altersverteilung in diesem Wasser einer homogenen Verteilung entspricht. Vielmehr wird sie davon abhängen, welchen flächenmäßigen Anteil den Gebieten mit unterschiedlicher Mächtigkeit der wasserungesättigten Zone zukommt.

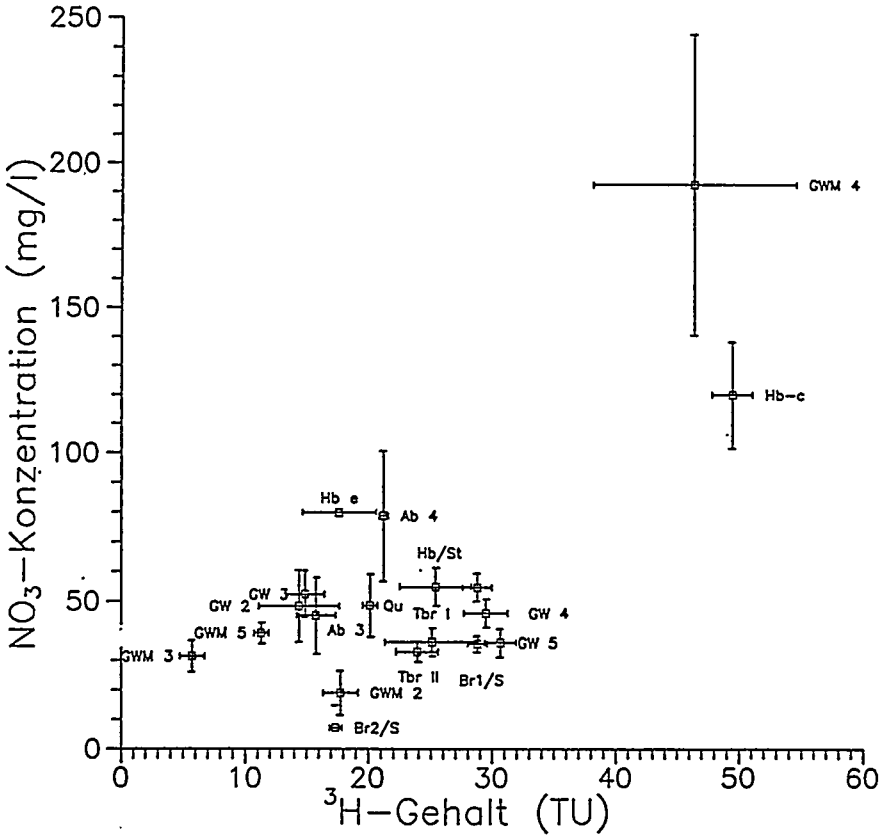


Abb. 5.11: Mittlere NO_3-Konzentrationen und ^3H-Gehalte in den Wässern der Meßstellen

5.4.5 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nitratbelastung des Trinkwassers

Unabhängig von den quantitativen Aussagen in Abschn. 5.4.4 lassen die Korrelation der ^{3}H-Gehalte mit den NO_3-Konzentrationen und die Ganglinien dieser Wasserinhaltsstoffe Aussagen über die Nitratbelastung unterschiedlich alter Wasserkomponenten in Gambach/Ober-Hörgern zu. Mit den NO_3-Ganglinien im geförderten Trinkwasser und den Informationen über die Nitratkonzentrationen in der wasserungesättigten Zone aus bodenkundlichen Untersuchungen (Prof. Harrer) läßt sich auch die Gefährdung des Trinkwassers durch Nitrat abschätzen.

Aufgrund der durch die Isotopenuntersuchungen möglichen Komponentenseparation sind von jungen, alten und sehr alten Wässern folgende, lokal unterschiedliche Nitratbelastungen zu erwarten:

- Junge Wässer (MVZ < 5 a) können sehr hoch (nördlich von Ober-Hörgern) oder kaum belastet sein.
- Alte Grundwässer (15 a < MVZ < 30 a) sind z.T. hoch mit Nitrat belastet.
- Sehr alte Grundwässer (MVZ > 50 a) sind dagegen sehr gering nitratbelastet.

5.4.5.1 Nitratbelastung alter Wasserkomponenten

Nördlich von Ober-Hörgern im Hbr c und an der GWM IV werden die höchsten NO_3-Konzentrationen im gesamten Untersuchungsgebiet gefunden. Aufgrund dieser Werte ergibt sich eine positive Korrelation zwischen den NO_3-Konzentrationen und den ^{3}H-Gehalten (Abb. 5.11). Dies läßt zwei Deutungen zu: Im Untersuchungsgebiet ist eine stark mit Nitrat belastete alte Wasserkomponente vorhanden und/oder die Nitratbelastung junger Wässer aus dem Gebiet Ober-Hörgern ist hoch.

Die Ganglinien aus dem Hbr c liefern keine Argumente für eine der beiden Möglichkeiten (Abb. 5.12), da die ^{3}H-Gehalte mit 49.6 ± 1.6 TU und die NO_3-Konzentrationen mit 120 ± 18 mg/l relativ konstant sind. Welche Komponente die Nitratbelastung hervorruft, ist deshalb nicht zu entscheiden.

Tab. 5.6: Mittlere ^3H-Gehalte und NO_3-Konzentrationen in den Jahren 1991 bis 1993 an den Meßstellen in Gambach/Ober-Hörgern.

Meßstelle	NO_3 [mg/l]		^3H [TU]	
Tbr I	36.0	± 4.7	25.1	± 3.8
Tbr II	32.7	± 3.4	24.0	± 1.7
Hbr c	120.4	±18.4	48.9	± 1.6
Hbr e	80.0	± 0.0	17.7	± 2.1
Hbr Str	54.8	± 6.4	25.5	± 2.9
Br 1/Stbr	35.3	± 2.7	28.9	± 0.8
Br 2/Stbr	6.7	± 7.8	17.4	± 0.5
GWM 2	48.2	±12.2	14.4	± 3.3
GWM 3	52.3	± 8.0	14.9	± 1.6
GWM 4	45.7	± 4.9	29.6	± 1.8
GWM 5	35.7	± 4.8	30.8	± 1.3
GWM II	18.7	± 7.6	17.8	± 1.4
GWM III	31.3	± 5.3	6.6	± 1.9
GWM IV	193.2	±52.1	48.0	± 6.6
GWM V	39.0	± 3.5	11.3	± 0.6
GWM A	54.6	± 4.7	28.9	± 1.2
Quelle	48.4	±10.7	20.2	± 0.6
Ab 3	45.0	±13.0	15.8	± 1.6
Ab 4	78.9	±22.2	21.3	± 0.4
See	5.0	± 4.5	18.2	± 0.9

Ein anderes Verhalten zeigen die Ganglinien aus der GWM IV (Abb. 5.12). Hier setzt sich von März bis Juli 1993 offensichtlich eine ältere Wasserkomponente durch, da die ^3H-Gehalte von 34 auf 59 TU ansteigen. Da in diesem Zeitraum die NO_3-Konzentration im Mischwasser dieser GWM nahezu gleich bleibt (sie fallen nur leicht von 168 auf 160 mg/l ab), folgt, daß sowohl die junge als auch die alte Wasserkomponente (MVZ ≈ 29 Jahre) hoch mit Nitrat belastet sein müssen.

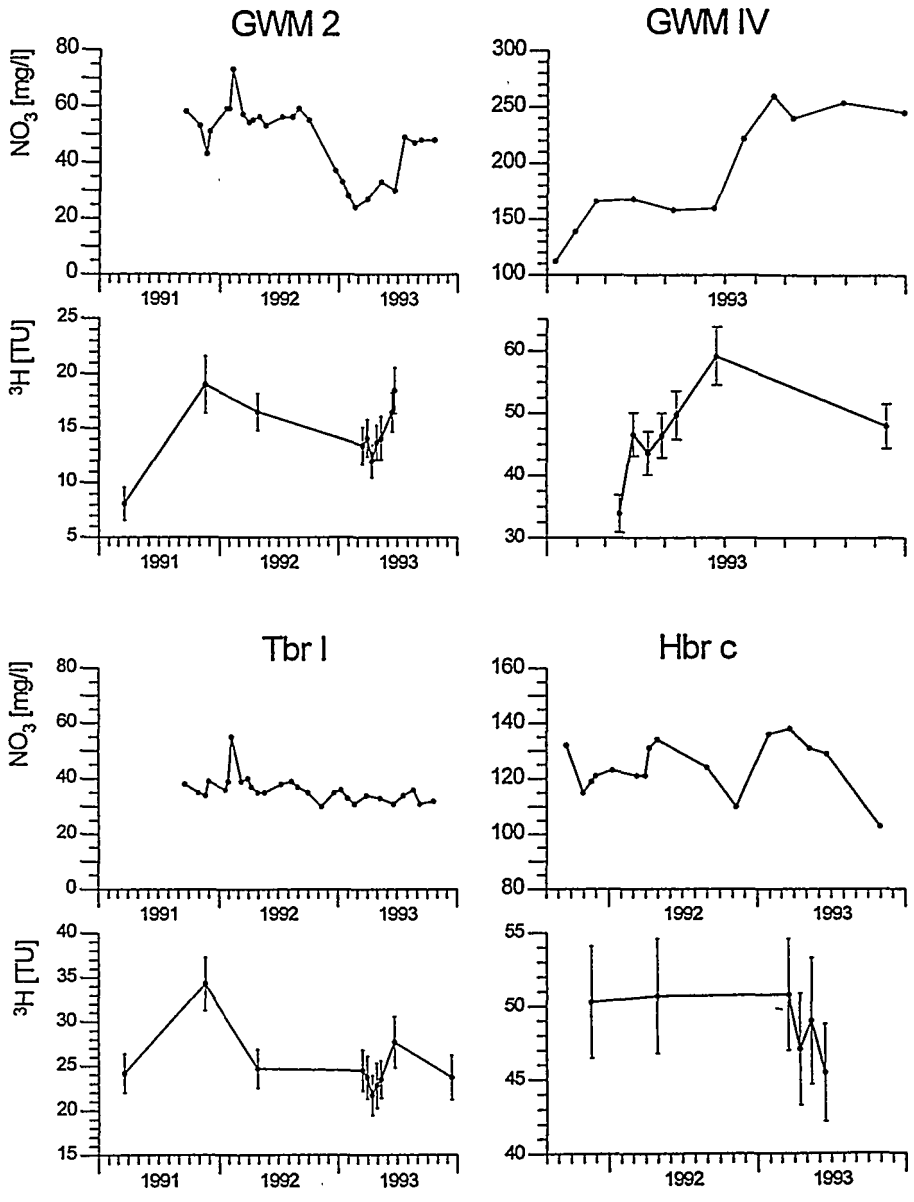


Abb. 5.12: NO_3-Konzentrationen und ^3H-Gehalte in den Wässern der Meßstellen, in denen aufgrund der ^3H- oder ^{18}O-Ganglinien unterschiedlich alte Wasserkomponenten vertreten sein müssen

In dem Untersuchungsgebiet werden an GWM III und GWM V aber auch alte Wässer mit MVZ von 45 bzw. 51 Jahren gefunden, die mit 31 bzw. 39 mg NO_3/l relativ gering belastet sind. Ist die Interpretation der ^3H- und ^{85}Kr-Werte an GWM III und GWM V in Abschn. 5.4.4.2.1 korrekt, enthält das weitgehend tritium- und kryptonfreie Wasser (MVZ > 60 Jahre) nach einer einfachen Mischungsrechnung sogar nur 20 mg NO_3/l.

Unabhängig von der isotopenhydrologischen Interpretation der ^3H- und ^{85}Kr-Werte ist eine wenig mit Nitrat belastete alte Komponente auch an der GWM 2 zu erkennen (Abb. 5.12). Anfang 1994 sinken die ^3H-Gehalte unter die Werte rezenter Niederschläge ab und lassen tritiumarmes, altes Wasser erkennen (heutiges Niederschlagswasser scheidet aufgrund der ^{18}O-Ganglinie aus). Da gleichzeitig die NO_3-Konzentration um mehr als 20 mg/l zurückgeht, muß diese alte Wasserkomponente nitratarm sein.

5.4.5.2 Nitratbelastung junger Wasserkomponenten

In dem Untersuchungsgebiet werden lokal unterschiedlich mit Nitrat belastete junge Grundwasserkomponenten angetroffen. Wie im vorigen Abschnitt an der GWM IV dargelegt, wird hoch belastetes junges Grundwasser nördlich von Ober-Hörgern angetroffen.

Der Oberflächenabfluß im Niederschlagsgebiet Gambach/Ober-Hörgern ist offensichtlich gering belastet. Dies läßt sich an der Veränderung der Wasserinhaltsstoffe im Bach erkennen. Das Wasser an der Ab 3 muß aufgrund seiner ^3H-Gehalte, die mit 15.8 ± 1.6 TU unter denen an der Ab 4 liegen und aufgrund der Variationen in der ^{18}O-Ganglinie, einen erheblichen Anteil an Oberflächenabfluß aufgenommen haben (Abschn. 5.4.1.2). Da die NO_3-Konzentrationen im Bachverlauf im Mittel von 79 auf 45 mg/l absinken, muß im Oberflächenabfluß die NO_3-Konzentration relativ niedrig sein.

5.4.5.3 Nitratbelastung im geförderten Trinkwasser

In dem aus Tbr I und Tbr II geförderten Trinkwasser liegen die NO_3-Konzentrationen niedriger als an den meisten Meßstellen (Abb. 5.11). Da aus hydrologischen Gründen von einer flächenhaften Grundwasserneubildung im gesamten

Untersuchungsgebiet ausgegangen werden muß (Abschn. 5.4.4.3), ist die derzeitige, verhältnismäßig gute Trinkwasserqualität in Zukunft nicht gewährleistet, soweit keine Denitrifikation stattfindet; die in der wasserungesättigten Zone der tiefgründigen Standorte enthaltenen Nitratmengen werden noch für lange Zeit (wie 1987) episodisch die Trinkwasserqualität beeinträchtigen. Die eingeleiteten Düngebeschränkungen werden also erst in ferner Zukunft greifen.

Literatur

COOK, P.G., SOLOMON, D.K. (1995): **Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85.** - Water Resour. Res., 28, 777-791

IAEA (1969-1990): **Environmental Isotope Data No. 1-9: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1953-1987).** - Tech. Rep. Ser., Wien

MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A. (1982): **Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers.** - J. Hydrol. 57, 207-231

SALVAMOSER, J. (1982): **^{85}Kr im Grundwasser - Meßmethodik, Modellüberlegungen und Anwendungen auf natürliche Grundwassersysteme.** - Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München

SEILER, K.-P., LINDNER, W. (1993): **Oberflächennahe und tiefe Grundwässer - Vorkommen und Bedeutung.** - Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 37, 2-7

TRIMBORN, P. (1993): **Messungen des Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalts von Niederschlagswasser.** - Jahresbericht 1992, Institut für Hydrologie GSF, 57-60

6 Altlastenerkundung durch Luftbildauswertungen und geophysikalische Methoden

K.-P. SEILER, A. ZELLNER

6.1 Einleitung

Das Auftreten von Neulasten in der Kelheimer Schüssel ist hinreichend bekannt. Im Gegensatz dazu sind Altlasten in ihrer Verbreitung weniger bekannt.

Im ersten Schritt dieser Altlastenerkundung erfolgte die Eingrenzung der schwermetallbelasteten Flächen durch zerstörungsfreie Methoden, wie sie die Fernerkundung, die Geophysik und die geologische Kartierung in großer Bandbreite anbieten. In einem zweiten Schritt sollen die geophysikalischen Meßergebnisse mit Schwermetall-Konzentrationen in Bohrkernen korreliert werden.

6.2 Luftbilder und kartographische Unterlagen

Die Auswertung von Luftbildern und topographischen Karten in enger zeitlicher Folge bietet die Möglichkeit, die Entwicklung potentieller Ablagerungsräume wie Kiesgruben, Steinbrüche, Bäche, Gruben, Feuerlöschteiche und Explosionstrichter über die Jahre hinweg zu verfolgen. Eine geologische Kartierung bietet zudem die Möglichkeit der Präzisierung der Erfassung möglicher Inhaltsstoffe in heute verschütteten, ehemaligen Grabungsorten, Bachläufen, Dämmen bzw. Reliefunebenheiten sowie der Erfassung von Schleiern windverdrifteten Materials wie sie vor allem durch Pyritabbrand entstehen können.

Aus Tab. 6.1 geht hervor, daß die verfügbaren Karten und Luftbilder erst seit 1940 in ausreichend häufigen Neuauflagen verfügbar sind. Ab dieser Zeit, die auch die stärkste industrielle Entwicklung im Raum Kelheim umfaßt, sind zuverlässige Aussagen zur Einebnung von Geländeabschnitten möglich. Aus der Zeit vor 1940 ist man auf schriftliche und mündliche Einzelaussagen angewiesen.

Die vorliegenden Auswertungen aus Luftbildern, kartographischen Unterlagen und einer geologischen Kartierung sind in Abb. 6.1 festgehalten. Die dort

dunkelgrau ausgewiesenen Flächen sind potentielle Ablagerungsflächen für Schlacken, Pyritabbrände, Spuckstoffe, Bauschutt, Hausmüll und ähnliches.

Tab. 6.1: Übersicht über die verfügbaren Karten und Luftbildaufnahmen für die Kelheimer Schüssel

Jahr	Topographische Karten				Luftbilder				
	Maßstäbe								
	1: 2500	1:5000	1:25000	1:50000	1:8000	1:10000	1:15000	1:23000	1:36000
1818		X							
1870			X						
1921			X						
1945									X
1949			X						
1954			X						
1957					X				
1958				X					
1961						X			
1962			X			X			
1963						X			
1968			X						
1970				X					
1976				X					
1979								X	
1982				X				X	
1983			X						
1984				X					
1987		X							
1990		X		X			X		

Ein intensives Aktenstudium hat schließlich zur Präzisierung der verschiedenen Ablagerungsflächen hinsichtlich ihrer Flächengrößen, Ablagerungsvolumina und Ablagerungsinhalte geführt.

6.3 Geophysikalische Messungen

Unter den verschiedenen geophysikalischen Methoden zur Altlastenerkundung wird im vorliegenden Fall vor allem die Geomagnetik eingesetzt. Sie gibt Auskunft über lokale Störungen des erdmagnetischen Feldes durch ferromagnetische Ablagerungen; unter diese fallen auch die Pyritabbrände mit ihren hohen Eisen-, Nickel- und Cobaltgehalten.

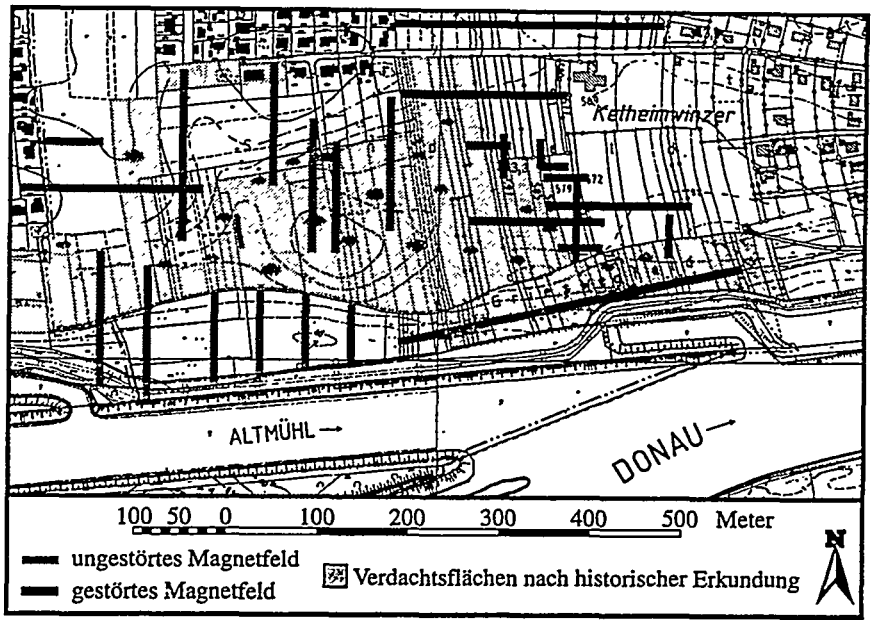


Abb. 6.1: Beispiel für die Erfassung von Altlasten nach Luftbildern (graue Flächen) und geophysikalischen Untersuchungsmethoden (Profil-Linien der Magnetikvermessung: schwarz = ferromagnetische Metalle vorhanden, grau = keine ferromagnetischen Metalle meßbar)

Die Pyrite kamen früher aus Lagerstätten der Böhmischen Masse. Von diesen Metallen ist bekannt, daß sie auch eine gewisse Radioaktivität durch Radon als Zerfallsprodukt der Uran- und Thorium-Reihen aufweisen. Diese Radioaktivität ist für den Raum Kelheim nachweisbar und kann u.U. auch zur Altlastensuche eingesetzt werden.

Die gleiche Radioaktivität wird auch von den Schlacken erwartet, die zu einem großen Teil aus Braunkohlenlagerstätten aus der Böhmischen Masse stammen. Damit sollte durch die kombinierte magnetische und radioaktive Messung im Gelände zwischen Pyritabbränden und Schlacken unterschieden werden können.

Geoelektrische Messungen geben Altablagerungen, aber auch Kontaminationsfahnen im unterirdischen Wasser wieder. Für die Bestimmung von Altablagerungsflächen haben sie sich im Raum Kelheim bewährt. Für das Auffinden von Kontaminationsfahnen dürften sie jedoch weniger erfolgreich einsetzbar sein, da diese Kontaminationsfahnen in erster Linie in den karbonatischen Festgesteinen des Malms auftreten und dort wegen der geringen Gesteinsporosität nur schwer geophysikalisch erfaßbar sind.

Hammerschlagseismische Messungen geben über die seismischen Geschwindigkeiten und die Refraktion seismischer Wellen an Grenzflächen Auskunft über die Beschaffenheit des Untergrundes und die Tiefenlage von Refraktoren. Diese Erkundungsmethode reicht unter günstigen Voraussetzungen ca. 35 m tief und erfaßt somit den im Raum Kelheim ablagerungsrelevanten Tiefenbereich.

Alle geophysikalischen Meßmethoden erbringen zunächst nur relative Aussagen für die Fragestellung, ob und wo Altablagerungen auftreten und welche Geometrie die Körper solcher Altablagerungen annehmen könnten. Für mehr quantitative Aussagen sind Bohraufschlüsse notwendig, durch die mehrdeutige Aussagen geophysikalischer Untergrundsmodelle in ihren Variationsmöglichkeiten eingeengt werden. Solche Bohraufschlüsse sind aber auch notwendig, um darzulegen, bis zu welchen unteren Quellstärken von Kontaminationen geophysikalische Messungen überhaupt einsetzbar sind.

6.3.1 Geomagnetische Messungen und ihre Ergebnisse

Zur Messung wurde ein Magnetometer in Gradientenanordnung verwendet, d.h. zwei Magnetfeldsonden stehen im Abstand von einem Meter übereinander, um den Betrag des Magnetfeldes in den beiden Höhenpositionen und die Differenz der Meßwerte zwischen beiden Sonden zu ermitteln.

Das ungestörte Magnetfeld hat in der Kelheimer Schüssel eine Feldstärke von ca. 47800 nT (NanoTesla). Je nach Meßpunktabstand und äußeren Bedingungen

können bereits Abweichungen hiervon von wenigen zehner NanoTesla einen Störkörper im Untergrund anzeigen. Ein typisches Ergebnis solcher Messungen in einem N-S-Profil zeigen die Differenzwerte des Magnetfeldes (Magnetfeldsonden in 0,5 m/1,5 m Höhe über Flur) für ein Profil über einer Altlast in Kelheim (Abb. 6.2).

Zunächst wurden die durch kartographische und luftbildgestützte Auswertungen erhaltenen Verdachtsflächen an deren Grenzen mit Magnetikprofilen grobrasterig überzogen; diese Ergebnisse haben nur halbquantitativen Charakter. Zur Erfassung der Lage und Geometrie von magnetischen Störkörpern im Untergrund und zur Korrelation des Störkörperinhalts mit der Belastung von Sedimentproben ist ein dichtes Netz an Meßpunkten (z. B. 2 x 6 m Abstände) notwendig. Diese engrasterigen Ergebnisse bilden die Basis für den Ansatz von Bohrungen zur Entnahme von Sedimentproben; die Untersuchungsergebnisse an den Sedimentproben dienen dann gemeinsam mit den geomagnetischen Meßergebnissen zur Ableitung quantitativer Aussagen.

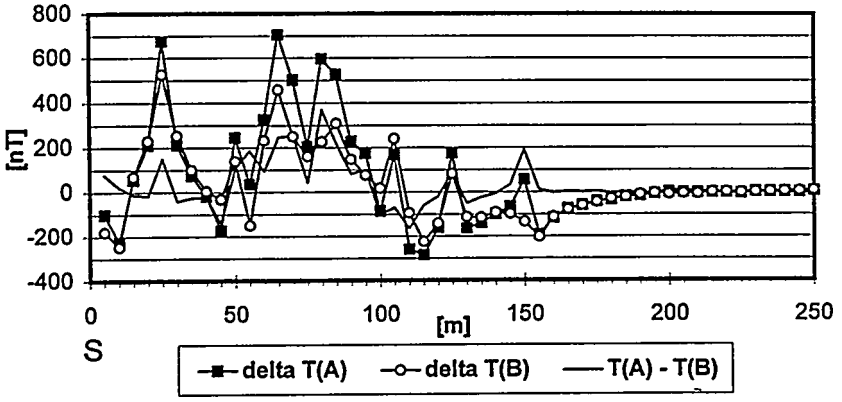


Abb. 6.2: Beispiel für ein N-S-Profil magnetischer Meßgrößen über einer Altlast in Kelheim, Deponiegrenze bei 155 m; delta T(A): Magnetfeld der Sonde A in 0,5 m über GOK minus Normalfeld (47800 nT), delta T(B): Magnetfeld der Sonde B in 1,5 m über GOK minus Normalfeld, T(A) - T(B): Differenz der beiden Felder

Die vorliegenden magnetischen Meßergebnisse aus dem Abschnitt Kelheim-Kelheimwinzer links der Donau zeigen eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen den geophysikalischen, den kartographischen und luftbildgetragenen Auswertungen und der geologischen Aufnahme (Abb. 6.1). Die Profile 18 und 21, 28 sowie 42 verifizieren noch einige unsichere Bereiche als Verdachtsflächen.

Grenzen für den Einsatz der Geomagnetik zur Altlastenerkundung ziehen u.a. Bebauungsgebiete. Dies gilt im Untersuchungsraum insbesondere für den Bereich zwischen der Altstadt Kelheim bis zur Höhe der Altmühl. Die ausgewiesene, gute Korrelation zwischen geophysikalischen und den kartographischen Auswertungen erlaubt es jedoch, diese Lücke in der geomagnetischen Datenerfassung zu schließen. Diese Aussagen für die Geomagnetik gelten in gleicher Weise auch für die Geoelektrik und die Hammerschlagseismik.

6.3.2 Die hammerschlagseismischen Ergebnisse

Die hammerschlagseismischen Methoden erlauben es, die Schallgeschwindigkeit im Untergrund und Änderungen der Schallgeschwindigkeit zu erfassen. Die Schallgeschwindigkeit ist je nach der Lagerungsdichte des Gesteins und seiner Wasserführung in weiten Grenzen variabel (500 m/s bis 5000 m/s). Änderungen in der Schallgeschwindigkeit lassen sich zur Tiefenbestimmung von Refraktoren benutzen, wenn die Schichten nicht zu geringmächtig sind. Markante Refraktoren in den kiesigen Lockergesteinen sind die Grundwasseroberfläche und die Festgesteinsoberfläche (SEILER 1977). In den Festgesteinen sowie in feinkörnigen Lockergesteinen können Grundwasseroberflächen jedoch nicht mehr zufriedenstellend genau erfaßt werden.

Hammerschlagseismische Impulse sind bis ca. 35 m unter Flur deutlich nachweisbar. Unter weichen Böden und nahen Vibrationsquellen reduziert sich diese Tiefenreichweite stark.

Im Untersuchungsgebiet wurden 39 hammerschlagseismische Profile geschlagen und ausgewertet. Dabei zeigen sich im wesentlichen drei Häufigkeitsbereiche seismischer Geschwindigkeiten, die folgenden Gesteinseigenschaften zugeschrieben werden:

500 - 700 m/s	wasserungesättigte Kiese in natürlicher Lagerung
1600 - 1800 m/s	wassergesättigte Kiese in natürlicher Lagerung
> 2500 m/s	karbonatisches Festgestein, das bei starker Gefügeauflockerung durch Verwitterungsprozesse bei Werten um 2500 m/s und im wenig verwitterten Zustand bei Werten um 5000 m/s liegt.

Hammerschlagseismische Profile, die nachweislich über Altablagerungen oder Aufschüttungen angelegt wurden, zeigen seismische Geschwindigkeiten zwischen 300 und 450 m/s; d.h. sie sind nur wenig verschieden und daher nur schwer abgrenzbar von denen in natürlich gelagerten Kiesen.

Die gemessenen Geschwindigkeitswechsel und ihre Umsetzung in Tiefenlagen der Refraktoren ergaben weitgehend gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Meßergebnissen aus Bohrbrunnen.

Literatur

SEILER, K.-P. (1977): **Hydrogeologie glazial übertiefter Täler der Bayerischen Alpen zwischen Lech und Wössner Tal.** - Steir. Beitr. z. Hydrogeol. 29, 5-118; Graz

7 Das Auslaugungsverhalten von pyritischen Ablagerungen

J. SCHIMETSCHEK, K.-P. SEILER

7.1 Einleitung

Verwitterungsvorgänge führen in der Natur zu Änderungen in der mineralogischen Zusammensetzung und dadurch auch zu zeitlichen Veränderungen im Auslaugungsverhalten von Ablagerungen. Diese Veränderungen können um so genauer in ihrer Bedeutung erfaßt und in ihrer zeitlichen Entwicklung verfolgt werden, je mehr der Ursprung des verarbeiteten Materials wie auch der Verarbeitungsprozeß selbst über die Zeit die gleichen waren. Für die Pyritabbrände ist dies weitgehend der Fall.

Vor 1970 stammten die Pyrite aus Waldsassen und Meggen, heute kommen sie aus Bor.

Im Zuge der Altlastenerkundung in Kelheim und im Raum Heufeld bei Bad Aibling wurden verschieden alte Pyritabbrände gefunden (Tab. 7.1). Von ihnen wurden bestimmt:

- die Kornverteilung,
- die Durchlässigkeit,
- das spezifische Gewicht und
- der Wassergehalt.

Tab. 7.1: Bezeichnung und Alter von Untersuchungsmaterialien

Material	Bezeichnung	Alter
Flotationspyrit	Gruppe 1	laufende Produktion
Pyritabbrand	Gruppe 2	laufende Produktion
Pyritabbrand	Gruppe 3	ca. 10 Jahre deponiert
Pyritabbrand	Gruppe 4	ca. 40 Jahre deponiert
Pyritabbrand	Gruppe 5	ca. 60 Jahre deponiert

An diesen Ablagerungen werden Auslaugungsversuche unter wassergesättigten Bedingungen durchgeführt, um etwaige Mineralneubildungen in Altablagerungen in ihrer Beständigkeit gegen das auslaugende Wasser zu erfassen. Diese Auslaugungsversuche werden mit unterschiedlich chemisch befrachteten Kalkschotterwässern und mit Niederschlagswässern durchgeführt. Mit dieser Versuchsanordnung soll das Auslaugungspotential unter gegenwärtigen und etwaigen veränderten zukünftigen Randbedingungen festgehalten werden.

7.2 Korngrößenverteilung der unterschiedlich alten Ablagerungen

Die Korngrößenverteilung wurde durch kombinierte Sieb- und Schlämmanalysen ermittelt. Zur Schlämmanalyse wurde Natriumpyrophosphat als Dispergierungsmittel zugegeben, um eine Koagulation des Feinkorns zu verhindern.

Die ermittelten Korngrößenverteilungen weist Abb. 7.1 aus. Beim gegenwärtigen Röstprozeß kommt es offensichtlich zu einer Korngrößenverkleinerung und zu einer Verbreiterung des Korngrößenspektrums im Pyritabbrand (Gruppen 1 im Vergleich zu 2 in Abb. 7.1). Die Kornverteilungen beider Materialien verbleiben jedoch in der Schlufffraktion.

Durch die Verwitterungseinflüsse und die Lagerung von Pyritabbränden im Freien kommt es bei den untersuchten Materialien zur Vergrößerung der Korngrößen und zu einer Verbreiterung des Korngrößenspektrums. Die Korngrößen reichen nun von der Schluff- über die Sand- bis zur Kiesfraktion. Diese Kornvergröberung gegenüber dem Ausgangssubstrat beruht auf einer Um- und Neubildung von Mineralphasen, die bestehende Minerale umschließen und zur Aggregatbildung führen; beide Vorgänge führen zu einer höheren Verwitterungsstabilität. Nach HEIDE, KRAFT (1992) können bei diesem Umwandlungsprozeß auch Schwermetalle in situ immobilisiert werden, wenn sie durch diadochen Austausch in die Kristallgitter der neu entstehenden Minerale eingebaut werden. Bei dieser partiellen Um-, Neu- und Aggregatbildung spielen mit Sicherheit die Eisen- und Manganmischoxide eine wesentliche Rolle; sie entstehen als Verwitterungsbildungen und haben die Funktion von Versiegelungs- und Speichermineralen.

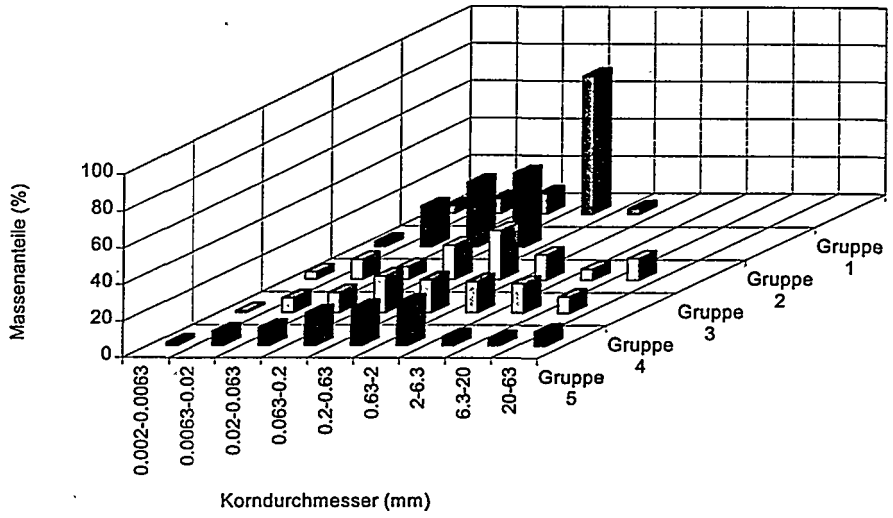


Abb. 7.1: Korngrößenverteilung von Flotationspyriten (1) und Pyritabbränden unterschiedlichen Alters (2-5). Gruppenbedeutung siehe Tab. 7.1

7.3 Spezifische Gewichte der unterschiedlich alten Ablagerungen

Die spezifischen Gewichte wurden nach der Pyknometermethode ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt Abb. 7.2. Offensichtlich nehmen die spezifischen Gewichte mit dem Alter der Altablagerungen ab. Dies wird interpretiert als eine Neubildung amorpher Minerale, wie sie z.B. für die Eisen- und Manganmischoxide typisch ist. Welche Bedeutung dem etwas erhöhten spezifischen Gewicht des Pyritabbrands aus der Gruppe 4 zukommt, kann noch nicht gedeutet werden.

7.4 Durchlässigkeiten der unterschiedlich alten Ablagerungen

Die Durchlässigkeiten der Flotationspyrite und Pyritabbrände nehmen mit dem Alter ab (Tab. 7.3), obwohl die Korngrößen zunehmen. Daraus ist zu schließen, daß die Mineralneubildungen unter Umschließung von Nachbarmineralien

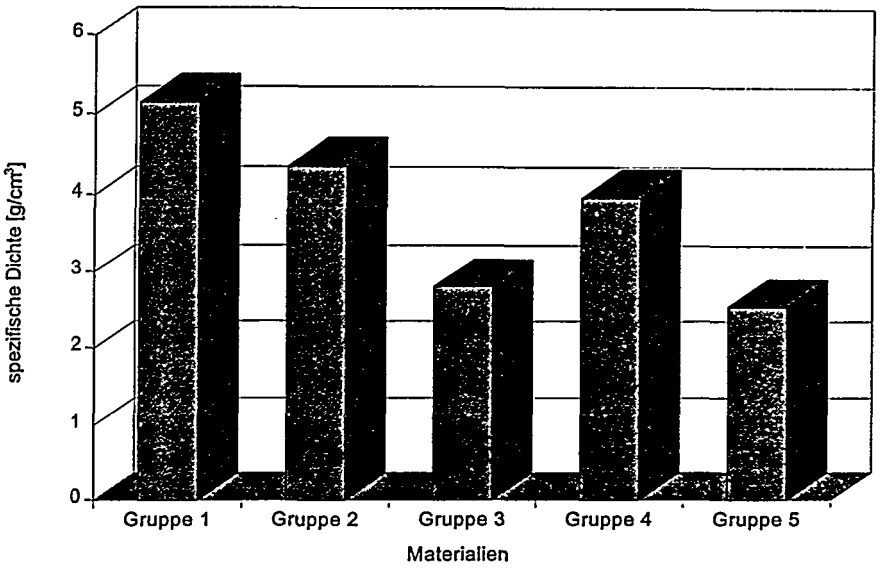


Abb. 7.2: Spezifische Gewichte von Flotationspyriten und Pyritabbränden unterschiedlichen Alters. Gruppenbezeichnung siehe Tab. 7.1

enstanden sind. Dadurch verändert sich weniger die Geometrie als die Zahl an wasserwegsamen Gesteinsporen.

Tab. 7.3: Die Durchlässigkeit des Flotationspyrits und der unterschiedlich alten Pyritabbrände. Die Gruppen sind in ihrer Altersstellung in Tab. 7.1 wiedergegeben

Material	Gruppe	Durchlässigkeit in m/s
Flotationspyrit	1	$5{,}8\ 10^{-6}$
Pyritabbrand	2	$6{,}2\ 10^{-6}$
Pyritabbrand	3	$4{,}2\ 10^{-6}$
Pyritabbrand	4	$3{,}5\ 10^{-6}$
Pyritabbrand	5	$1{,}9\ 10^{-6}$

7.5 Natürliche Wassergehalte der unterschiedlich alten Ablagerungen

Die Pyritabbrände sind hydrophob, d.h. sie binden trotz ihrer ursprünglich kleinen Korngrößen (Schlufffraktion) nur sehr wenig Wasser und sind daher stark der Windverwehung ausgesetzt. Für die Flotationspyrite ist dies weniger der Fall.

Die natürlichen Wassergehalte der unterschiedlich alten Pyritabbrände sind in Tab. 7.4 wiedergegeben. Diese Daten zeigen deutlich, daß mit zunehmendem Alter der Abbrände auch die natürlichen Wassergehalte stark zunehmen. Durch die Neubildung der Eisen- und Manganmischoxide entstehen einerseits neue Bindungsbedingungen für das Wasser und andererseits kommen erst dadurch die Kapillarkräfte der feinen Gesteinsporen für die Wasserbindung zum Vorschein.

Tab. 7.4: Natürliche Wassergehalte des Flotationspyrits und der unterschiedlich alten Pyritabbrände. Die Gruppen sind in ihrer Altersstellung in Tab. 7.1 wiedergegeben

Material	Gruppe	Wassergehalt in Gew. %
Flotationspyrit	1	12
Pyritabbrand	2	14
Pyritabbrand	3	23
Pyritabbrand	4	26
Pyritabbrand	5	39

7.6 Aufbau der Eluierungsversuche

Für die Eluierungsversuche wurden 30 Säulen aus inertem Kunststoff (Acrylglas) mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Länge von 500 mm baugleich hergestellt. Jede Säule ist an einen Vorratsbehälter mit Wasser angeschlossen; der Durchströmungsvorgang geschieht von oben nach unten und wird durch eine Peristaltik-Schlauchpumpe am unteren Säulenende gesteuert. Die Durchflußmenge wurde auf 1200 mm/a eingestellt; dies entspricht etwa dem Fünffachen der jährlichen Grundwasserneubildung in Kelheim und sorgt in

einem Zeitraum von ca. 60 Tagen für einen einmaligen Wasseraustausch in der Säule.
Die üblichen Eluierungsversuche vermögen das Auslaugungsverhalten von Deponiestoffen nur sehr eingeschränkt wiederzugeben (FRIEGE et al. 1990). Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Langzeittest angestrebt, um Auskünfte über das Eluierungspotential unter gegenwärtigen und etwaig veränderten, zukünftigen Landnutzungsbedingungen zu erhalten.

Als Eluenten werden das für die Region Kelheim typische Kalkschotterwasser wie auch Regenwasser und ein stark DOC-haltiges Wasser (60 mg/l) aus dem Umfeld von Neuherberg verwendet. Die Kalkschotterwässer werden mit ihrer natürlichen Beschaffenheit sowie jeweils einer Varianten mit erhöhtem Chlorid-(50 mg/l), Sulfat-(80 mg/l) bzw. Nitratanteil (80 mg/l) eingesetzt.

Die Beprobung der 30 Säulen erfolgte im ersten Vierteljahr im Rhythmus einwöchiger, dann fortschreitend im Rhythmus zwei-, drei- und vierwöchiger Sammelproben. An den Sammelproben werden vor Ort die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert, die Temperatur und das Redoxpotential gemessen und im Analysengang die Schwermetallgehalte mit der ICP-OES gemessen.

7.6.1 Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in den Eluaten

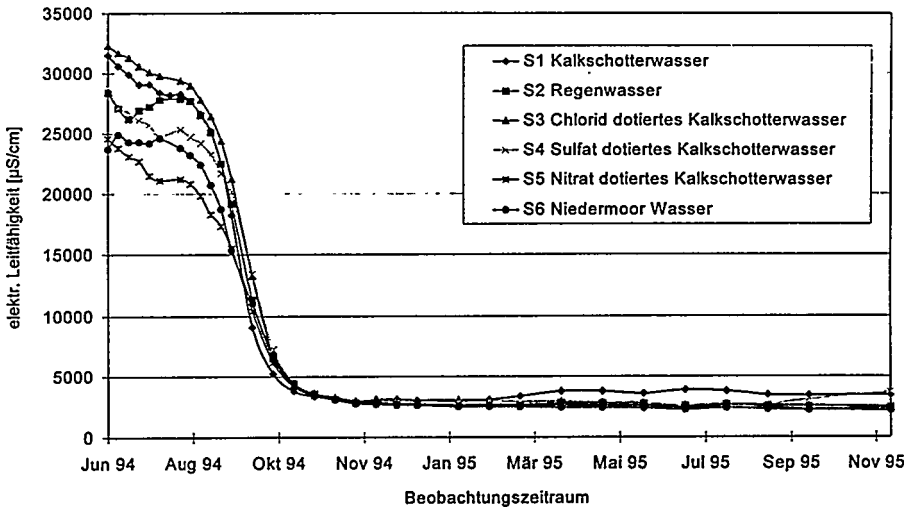
Die elektrische Leitfähigkeit stellt einen Summenparameter für die Entwicklung der Eluate dar. Die Ergebnisse zeigen pauschal (Abb. 7.3, 7.4),

1. daß das junge Abbrandmaterial mit der höchsten und das älteste Abbrandmaterial mit der niedrigsten elektrischen Leitfähigkeit beginnt,
2. daß sich die elektrischen Leitfähigkeiten aller eluierten Materialien letztlich auf Werte um 2500 µS/cm einstellen und sich bei den ältesten Pyritabbränden praktisch kaum Veränderungen ergeben,
3. daß die Einstellzeiten für die konstant niedrigen, elektrischen Leitfähigkeiten bei ca. 5,5 Monaten liegen und von der anfänglichen Zusammensetzung des Eluenten abhängen,
4. daß der Flotationspyrit bereits nach 4 Monaten, also rascher als die Pyritabbrände, sein Leitfähigkeitsplateau erreicht,

5. daß in allen Versuchen die Nitrat- und DOC-führenden Wässer ein sehr hohes Fixierungsvermögen für Anionen-Kationen haben müssen, da sie stets die niedrigsten elektrischen Leitfähigkeiten aufweisen und
6. daß die Kalkschotterwässer ebenso wie die mit erhöhten Chlorid- oder Sulfatgehalten das höchste Eluierungspotential aufweisen.

Die Ursache für die hohe Rückhaltung an Anionen und Kationen in den DOC- und Nitrat-reichen Wässern wird in Komplexierungsvorgängen gesehen, die zu Präzipitaten führen, die aufgrund der Geometrie des Porenraumes der untersuchten Materialien mechanisch zurückgehalten werden. Diese Deutung würde aber auch besagen, daß die Rückhaltung von Präzipitaten in ihrem Ausmaß eine Geschwindigkeits-abhängige Größe ist: D.h. je langsamer das Medium durchflossen wird, um so stärker muß die Präzipitatrückhaltung ausfallen.

Die Tatsache, daß in allen eluierten Materialien die elektrischen Leitfähigkeiten zunächst zu- und dann erst abnehmen, wird dem Umstand zugeschrieben, daß das Probenmaterial im Gelände gestört entnommen und dann im Labor in die Säulen eingebaut wurde. Dadurch wurden u.a. auch Kornkontakte aufgerissen, die die Eluierung zunächst gesteigert haben.



Anstieg und Abfall der Elutionskurven in den Abb. 7.3 und 7.4 zeigen auch, daß die Eluierung nach DIN 38414-S4 an keinem repräsentativen Punkt der Elutionskurve anlangen kann.

Abb. 7.3: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit im Eluat des aktuellen Pyritabbrands für Wässer mit unterschiedlicher anfänglicher chemischer Zusammensetzung

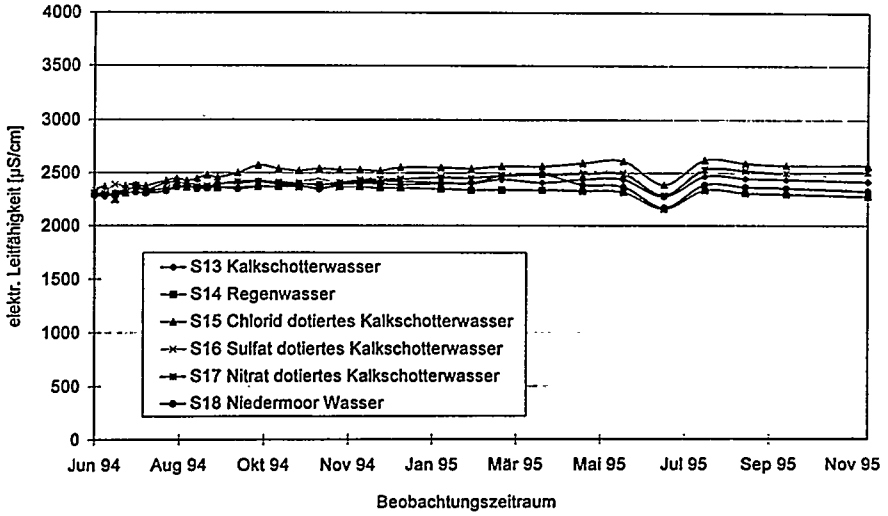


Abb. 7.4: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit im Eluat eines Pyritabbrands mit ca. sechzigjähriger Lagerzeit für Wässer mit unterschiedlicher anfänglicher chemischer Zusammensetzung

Literatur

FRIEGE, H., LEUCHS, W., PLÜGER, E., CREMER, S., OBERMANN, P. (1990): **Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirtschaftlicher Sicht.** - Müll und Abfall 22: 413-426; Berlin

HEIDE, B., KRAFT, G. (1992): **In-situ Immobilisierung von Thallium in Flugstäuben von Schwefelkiesabbränden.** - Erzmetall 45: 204-209; (VHC) Weinheim

8 Untersuchungen zur Abschätzung der Mobilität ausgewählter Schwermetalle im unterirdischen Wasser

D. KLOTZ, K.-P. SEILER

Metalle mit spezifischem Gewicht größer 5 g/cm^3 werden als Schwermetalle bezeichnet. Ihr Auftreten im unterirdischen Wasser geht sowohl auf geogene als auch anthropogene Quellen zurück. Sie treten dabei - bedingt durch das physikalisch-chemische Milieu - in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen auf. Im allgemeinen sind die Schwermetalle in niedrigen Oxidationsstufen und im neutralen pH-Bereich wenig löslich. Im oxidierenden Milieu und niedrigem pH-Bereich steigt ihre Mobilität; allerdings steigt im oxidierenden Milieu je nach Spezies und chemischer Matrix im unterirdischen Wasser auch ihre Sorption.

Es liegen zahlreiche Untersuchungen zur Schwermetallverteilung in der Natur vor (z.B. SALOMONS, FÖRSTNER 1980, FÖRSTNER 1989). Die Mechanismen, die zur An- und Abreicherung dieser Schwermetalle geführt haben, erfordern jedoch Versuche im Natur- und Labormaßstab (ZAHN 1988, ZAHN, SEILER 1992), die nicht zahlreich beschrieben werden.

Im folgenden wird über Laborversuche zur Migration von ausgewählten Schwermetallen in zwei Laborsedimenten des süddeutschen Raumes berichtet. Dabei steht der Transport des Schwermetalls unabhängig von seiner Spezies im Vordergrund. Auch wurden für die Versuchsergebnisse noch keine geochemischen Modellrechnungen durchgeführt, um Ist- und Soll-Ergebnisse vergleichend zu diskutieren.

Für die Migrationsuntersuchungen wurden radioaktive Isotope der Elemente Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber, Zink und Zinn eingesetzt (Tab. 8.1). Die Analytik dieser radioaktiven Schwermetalle geschah durch Beta- oder Gamma-Strahlungsmessung. Die Vorteile des Einsatzes von radioaktiven Isotopen sind die geringen Applikationsmengen der Schwermetalle und die niedrigen Nachweisgrenzen der Strahlungsmessung gegenüber den herkömmlichen Verfahren (Tab. 8.1). Weiterhin kann die Registrierung der Konzentration-Ort-Verteilung der Schwermetalle in den Säulen bei Verwendung von gammastrahlenden Nukliden (^{51}Cr, ^{65}Zn, ^{113}Sn) durch Abscannen mit einem kollomierten Strahlungsdetektor erfolgen. Dagegen kann auf diesem Wege die Schwermetall-Migration nicht in ihrer Speziesabhängigkeit betrachtet werden.

Tab. 8.1: Die untersuchten Schwermetall-Radionuklide, Angaben zur Spezies und Impfmenge und zu den analytischen Nachweisgrenzen nach radioaktiven und chemischen Meßmethoden

Schwer-metall	Radio-nuklid	Halbwerts-zeit	Strahlung	Verwendete Spezies	Impfmenge [kBq]	Impfmenge [µg]	Nachweisgrenze Strahl.-Mess.	Nachweisgrenze ICP
Cr	^{51}Cr	27,7 d	γ	$CrCl_2$	5180	4,0	0,8 ng	0,08 µg
Ni	^{63}Ni	100 a	β	$NiCl_2$	740	4,0	0,02 ng	0,3 µg
Zn	^{65}Zn	244 d	γ	$ZnCl_2$	3700	100	8,0 ng	0,04 µg
Cd	^{109}Cd	462 d	β	$CdCl_2$	629	0,2	0,6 pg	0,06 µg
Sn	^{113}Sn	115 d	γ	$SnCl_2$	3700	20	1,0 ng	1,0 µg
Hg	^{203}Hg	466 d	β	$HgCl_2$	740	120	0,05 ng	1,5 µg

Die Laboruntersuchungen wurden an tertiären Sanden aus Zinklmiltach (nördlich von München) und quartären Kiesen aus Dornach (nordöstlich von München) durchgeführt. In Tab. 8.2 sind ihre Kennkorngrößen und Gehalte an Kohlenstoff zusammengestellt. Als Versuchswasser wurde ein Tertiär-Wasser für den Sand und ein Kalkschotter-Wasser für den Kies verwendet.

Tab. 8.2: Kennkorngrößen und Gehalte (in Massen -%) an organischem (C_{org}) sowie anorganischem Kohlenstoff (C_{anorg})
d_{10}, d_{50} und d_{60} = Korngröße bei 10 %, 50 % und 60 % Siebdurchgang
U = Ungleichförmigkeitsgrad

	Tertiärer Sand	**Quartärer Kies**
d_{10} [mm]	0,11	0,67
d_{50} [mm]	0,15	3,9
$U = d_{60}/d_{10}$	1,5	7,0
C_{org}	0,052	4,85
C_{anorg}	0,004	4,12

Die Untersuchungen zur Migration der sechs Schwermetalle wurden in Durchlaufsäulen-Anordnungen (KLOTZ 1992) durchgeführt. Die Sedimente wurden versuchstechnisch dicht in die Säulen eingebaut, die totalen Porositäten n, als Maß für die Lagerungsdichte, sind gut reproduzierbar:

Sand: $n = 0{,}44 \pm 0{,}02$
Kies: $n = 0{,}19 \pm 0{,}01$.

Aus versuchstechnischen Gründen konnte für den Sand und Kies nur eine Filtergeschwindigkeit von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ cm/s eingestellt werden. Nach vierwöchigem Vorlauf zur Stabilisierung des Korngerüstes wurden die hydraulischen Kenngrößen effektive Porosität n_{eff} und longitudinale Dispersivität α mit tritiiertem Wasser bestimmt (KLOTZ 1992). Die Mittelwerte und Standardabweichungen aus den sechs Meßreihen betragen:

Sand: $n_{eff} = 0{,}43 \pm 0{,}02$
$\alpha = (0{,}33 \pm 0{,}19)$ cm
Kies: $n_{eff} = 0{,}17 \pm 001$
$\alpha = (15{,}8 \pm 10{,}2)$ cm.

Die Unterschiede in den Lagerungsparametern und in den hydraulischen Kenngrößen des Sandes und Kieses resultieren aus den unterschiedlichen Körnungen.

Nach den Versuchen mit tritiiertem Wasser schlossen sich die eigentlichen Schwermetall-Migrationsversuche an.

Schwermetalle werden wegen der Sorption an der Kornmatrix retardiert. Die dynamischen Sorptionsdaten folgen aus den registrierten Konzentrationsverteilungen.

- Konzentration-Ort-Verteilungen (KOV) ergeben immer die gesamte Menge des jeweiligen Migranten in der Säule (Methode I), d.h. den mobilen und immobilen Schwermetallanteil,
- Konzentration-Zeit-Verteilungen (KZV) dagegen den mobilen Anteil des Migranten (Methode II).

Zur Abschätzung der Migration der Schwermetalle werden aus den Konzentration-Ort- bzw. den Konzentration-Zeit-Verteilungen die Transportgeschwindigkeiten v_T bzw. v_T^* und die Retardationsfaktoren R_f bzw. R_f^* bestimmt:

Methode I (aus KOV):

$$v_T = x_s/t, \qquad R_f = v_a/v_T$$

Methode II (aus KZV):

$$v_T^* = l/t_s, \qquad R_f^* = v_a/v_T^*$$

v_a = Abstandsgeschwindigkeit des Wassers
x_s = Schwerpunkt der KOV
t = Meßzeit
l = Säulenlänge
t_s = Schwerpunkt der KZV

Bei langsamer Sorptionskinetik nehmen die nach Methode I bestimmten Retardationen mit der Zeit zu und münden für große Versuchszeiten in ein Plateau (Abb. 8.1). Nach Methode II wird für endliche Versuchszeiten nur ein Teil des am Säuleneinlauf applizierten Schwermetalls wiedergewonnen. Dieser

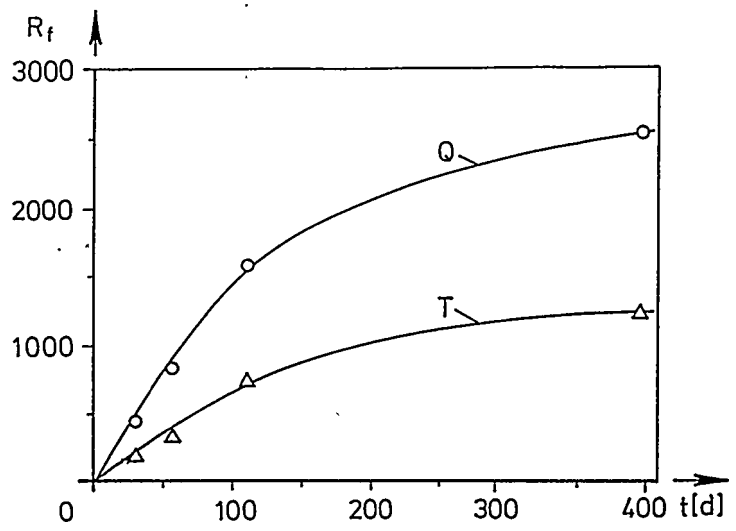


Abb. 8.1: Retardationsfaktor R_f von Sn, bestimmt aus den Konzentration-Ort-Verteilungen in Abhängigkeit der Versuchszeit t für das System tertiärer Sand/Tertiärwasser (T) und das System quartärer Kies/Kalkschotterwasser (Q)

Wiedererhalt W folgt auf der aufsummierten Aktivitätsmenge A_w des im Säulenauslauf gemessenen Radionuklids im Verhältnis zur zugegebenen (zerfallskorrigierten) Aktivitätsmenge A

$$W = A_w/A.$$

Die Migrationsuntersuchungen wurden in sechs Meßreihen mit je fünf Säulenfüllungen durchgeführt. Die Versuchszeiten waren nur bei Einsatz von ^{51}Cr und ^{113}Sn durch die Halbwertszeiten der Isotope bestimmt. Sie sind aber so gewählt, daß bei Vergößerung der Versuchszeiten die Retardationsfaktoren sich nur geringfügig ändern (Abb. 8.1).

Die Konzentrationsverteilungen der in den Migrationsversuchen eingesetzten Schwermetalle sind in den Abb. 8.2 bis 8.7 dargestellt, Tab. 8.3 enthält die für die untersuchten Schwermetalle ermittelten Retardationen.

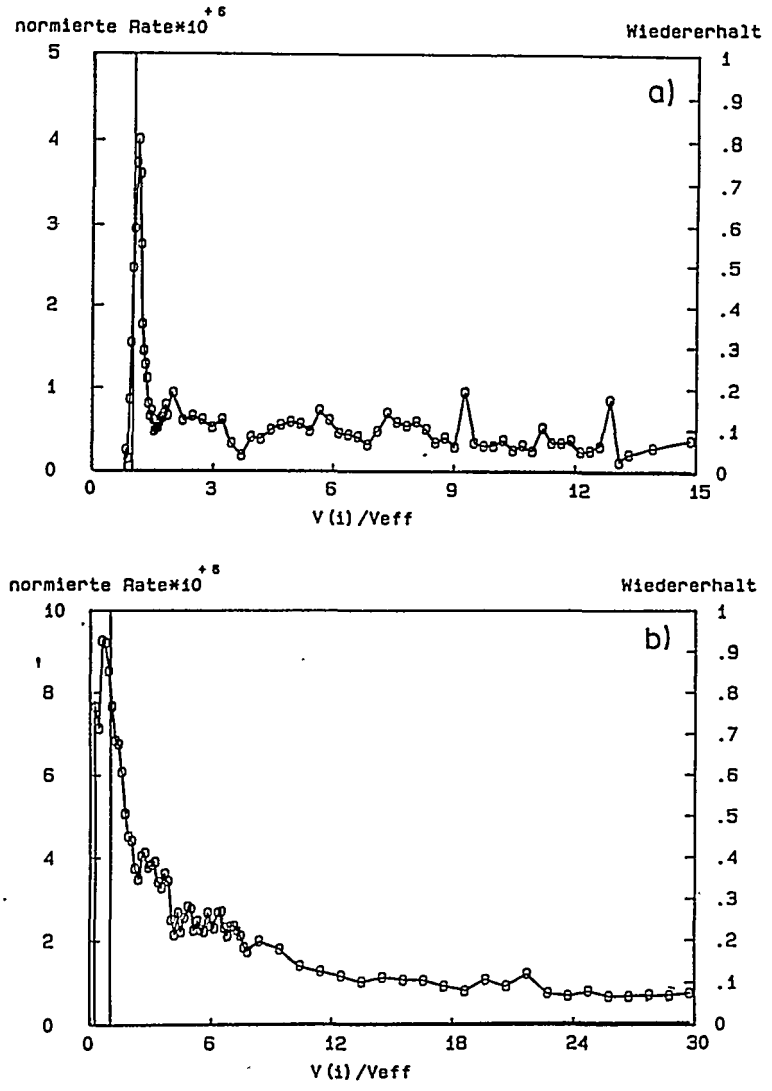


Abb. 8.2: Konzentration-Zeit- und Wiedererhalt-Zeit-Verteilungen für Hg im System tertiärer Sand/Tertiärwasser (a) und im System quartärer Kies/Kalkschotterwasser (b)
normierte Rate = Konzentration/Applikationsmenge,
V/V_{eff} = ausgelaufenes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

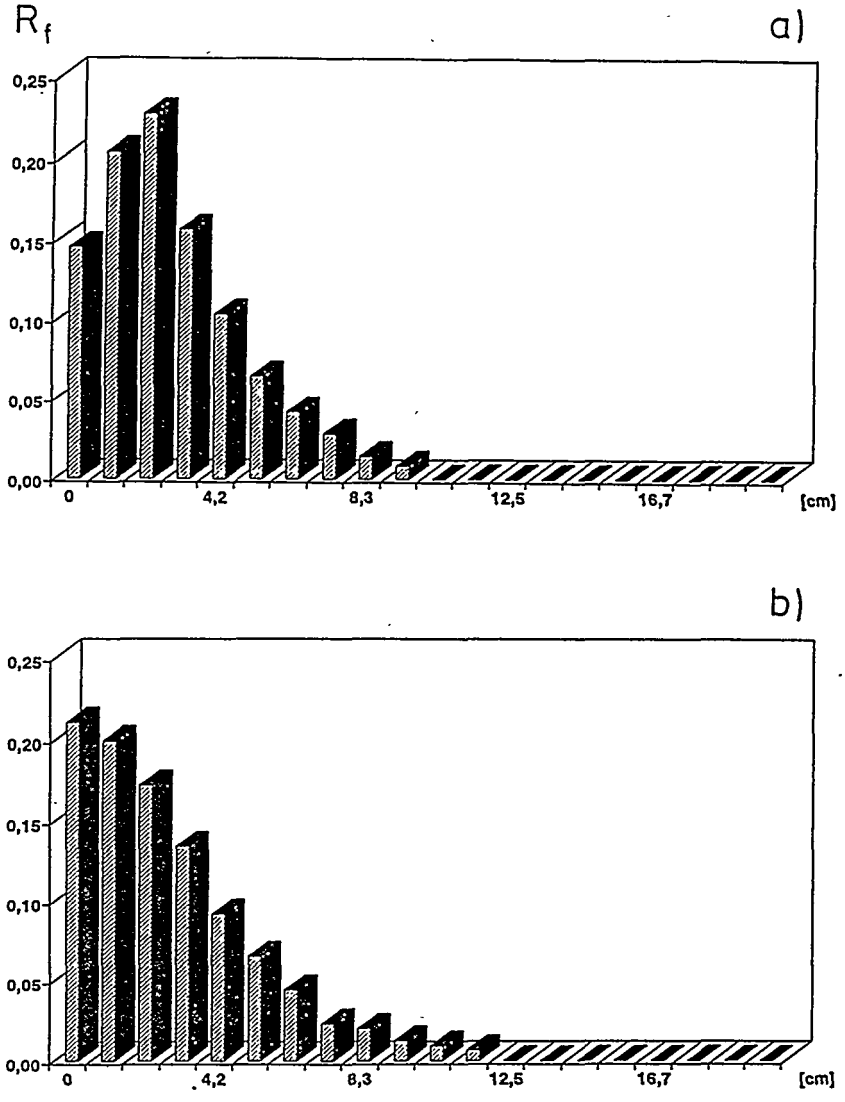


Abb. 8.3: Konzentration-Orts-Verteilungen von Cr im System tertiärer Sand/Tertiärwasser (a) und quartärer Kies/Kalkschotterwasser (b)
Versuchszeit: 166 d
Filtergeschwindigkeit ca. $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm/s

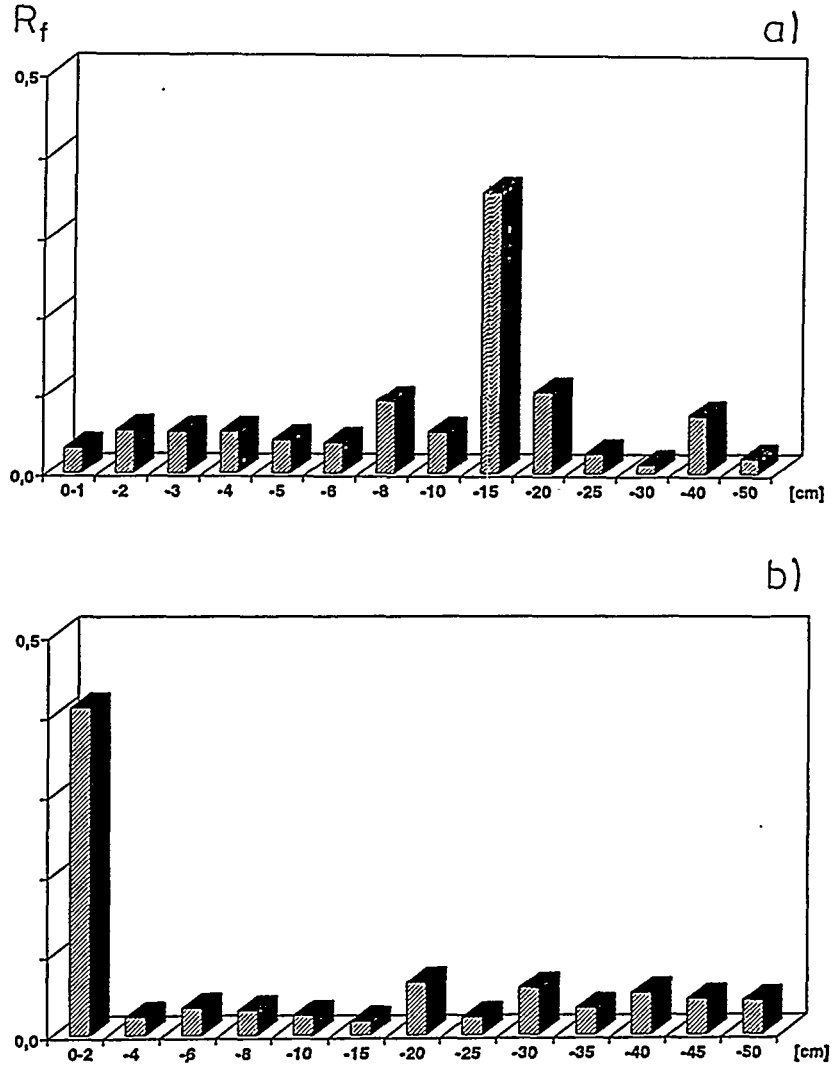


Abb. 8.4: Konzentration-Orts-Verteilungen von Ni im System tertiärer Sand/Tertiärwasser (a) und quartärer Kies/Kalkschotterwasser (b)
Versuchszeit: 137 d
Filtergeschwindigkeit ca. $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm/s

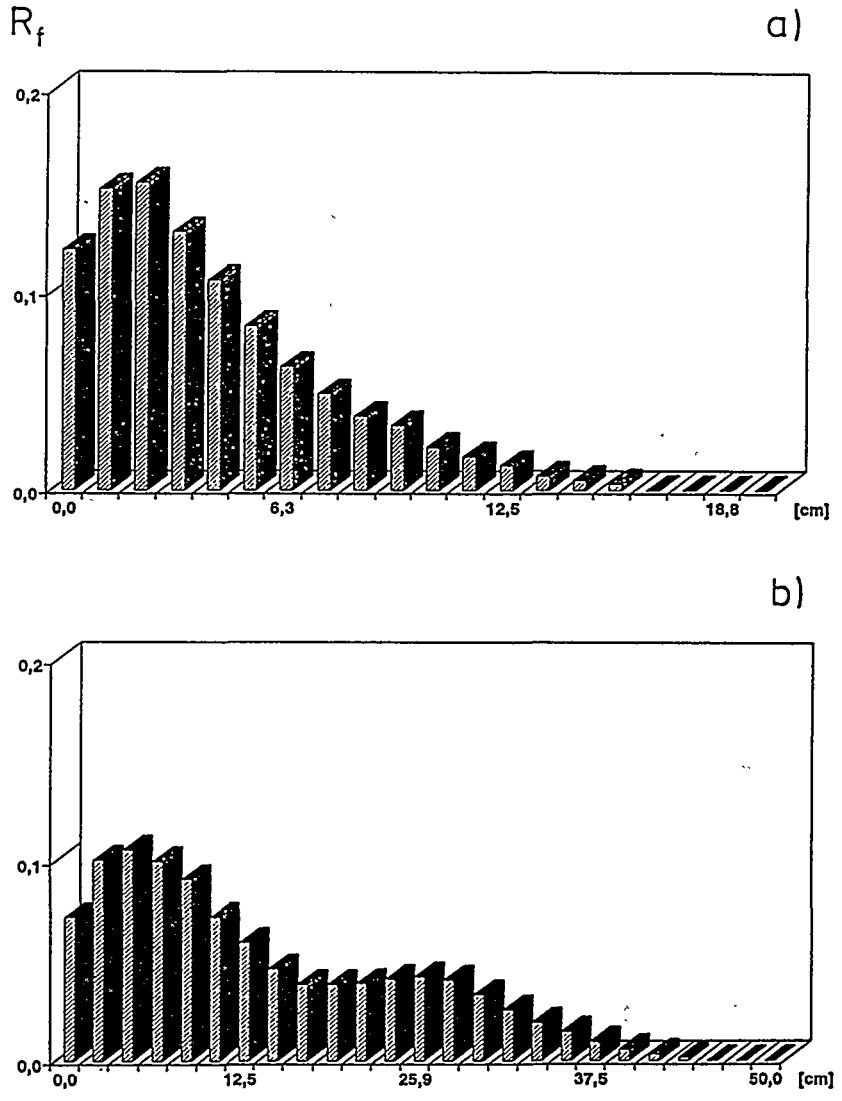


Abb. 8.5: Konzentration-Orts-Verteilungen von Zn im System tertiärer Sand/Tertiärwasser (a) und quartärer Kies/Kalkschotterwasser (b)
Versuchszeit: 250 d
Filtergeschwindigkeit ca. $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm/s

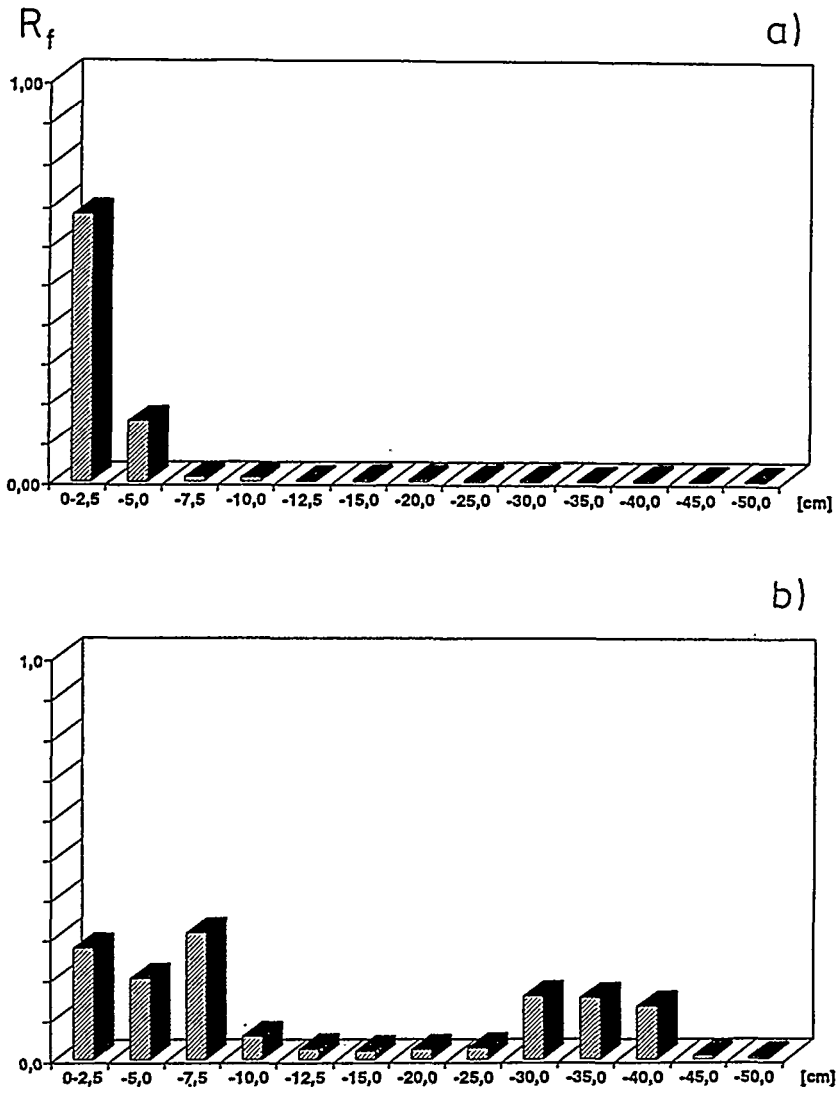


Abb. 8.6: Konzentration-Orts-Verteilungen von Cd im System tertiärer Sand/Tertiärwasser (a) und quartärer Kies/Kalkschotterwasser (b)
Versuchszeit: 384 d
Filtergeschwindigkeit ca. $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm/s

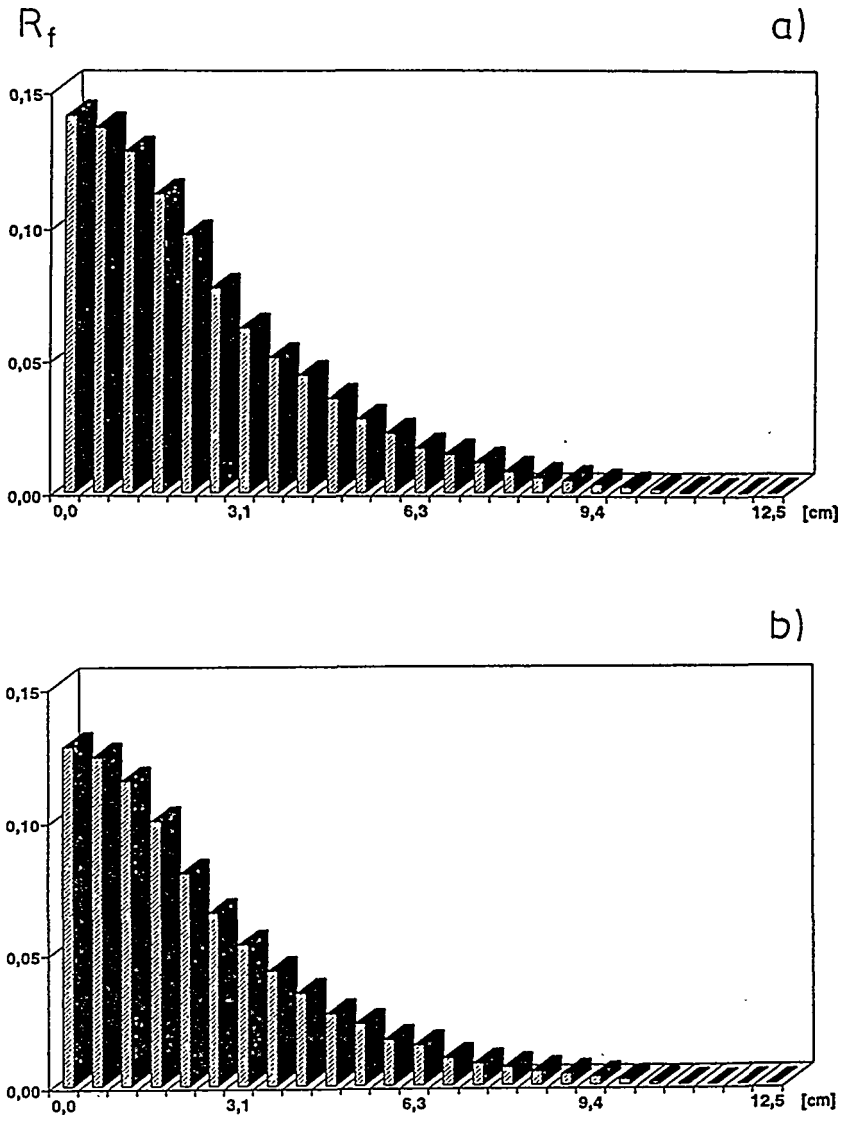


Abb. 8.7: Konzentration-Orts-Verteilungen von Sn im System tertiärer Sand/Tertiärwasser (a) und quartärer Kies/Kalkschotterwasser (b)
Versuchszeit: 399 d
Filtergeschwindigkeit ca. $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm/s

Von diesen untersuchten Schwermetallen ist nur Hg in den Sanden und Kiesen zu weniger als 1 % der applizierten Menge mobil (Abb. 8.2), dieser Anteil wird mittelstark retardiert (Retardationsfaktoren ca. 9 und 19, Tab. 8.3). In den KZV (Abb. 8.2) zeigt das ausgeprägte Tailling, daß Hg auch über die gewählte Versuchszeit weiter desorbiert.

Für die Schwermetalle Cr, Ni, Zn, Cd und Sn konnte während der gewählten Versuchszeiten (ca. 4 bis 13 Monate, Tab. 8.3) keine Radioaktivität im Säulenauslauf nachgewiesen werden (Abb. 8.3 bis 8.7). Diese Schwermetalle werden in den Sanden und Kiesen in gleicher Weise stark retardiert ($R_f >> 100$).

Im allgemeinen werden, nach den vorliegenden Versuchsergebnissen, die Schwermetalle im System quartärer Kies/Kalkschotterwasser stärker retardiert als im System tertiärer Sand/Tertiär-Wasser (Ausnahme: Zn, Tab. 8.3). Dies hat aller Voraussicht nach seine Gründe in der chemischen Matrix der Kalkschotter gegenüber den Tertiärgesteinen.

Tab. 8.3: Retardation R_f bzw. R_f^* (s. Text) der untersuchten Schwermetalle im tertiären Sand/Tertiärwasser und quartären Kies/-Kalkschotterwasser
W = Wiedererhalt, KOV = Konzentrations-Orts-Verteilung, KZV = Konzentration-Zeit-Verteilung

		Tertiärer Sand/ Tertiärwasser			Quartärer Kies/ Kalkschotterwasser		
Schwermetall	Versuchszeit	KOV R_f	W	KZV R_f^*	KOV R_f	W	KZV R_f^*
Cr	166 d	3600	-	-	9900	-	-
Ni	137 d	500	-	-	1300	-	-
Zn	250 d	4400	-	-	520	-	-
Cd	384 d	8300	-	-	21500	-	-
Sn	399 d	12000	-	-	25000	-	-
Hg	28 d	-	0,5 %	9,4	-	0,9 %	19,1

Aus den in Tab. 8.3 aufgelisteten Retardationsfaktoren ergibt sich folgende Reihenfolge abnehmender Mobilität:

für Systeme tertiärer Sand/Tertiär-Wasser:
Hg >> Ni > Cr > Zn > Cd > Sn,
für Systeme quartärer Kies/Kalkschotterwasser:
Hg >> Zn > Ni > Cr > Cd > Sn.

Die mehrgipfligen KOV für Ni in den Sanden und Kiesen (Abb. 8.4) und für Zn (Abb. 8.5) sowie Cd (Abb. 8.6b) in den Kies-Systemen sind Ausdruck dafür, daß die Schwermetalle in zwei Speziesformen vorgelegen haben müssen, die unterschiedliche Retardationen aufweisen.

Literatur

FÖRSTNER, U. (1989): **Contaminated Sediments.** - Lec. Notes in Earth Science 21: 157 S.; (Springer) Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio

KLOTZ, D. (1992): **Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration.** - GSF-Bericht 7/91, 118 S.

SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. (1989): **Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact.** - Envir. Technol. Lett. 1: 506-517

ZAHN, M.T. (1988): **Die Ausbreitung von Schwermetallen und Anionen im Grundwasser der quartären Kiese aus dem Raum München (Dornach): Ergebnisse von Labor- und Geländeversuchen.** - GSF-Bericht 26/88, 143 S.

ZAHN, M.T., SEILER, K.-P. (1992): **Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany).** - Hydrol. 133: 201-214

9 Versuche zur Ausbreitung anorganischer Kolloide im unterirdischen Wasser

D. KLOTZ, H. LANG

In allen Grundwässern werden Kolloide, d.h. suspendierte Teilchen, gefunden. Sie können sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein, wobei in vielen Grundwässern eine Mischung beider Kolloidarten auftritt (KIM 1991). Die Konzentration, die chemische Zusammensetzung und die Struktur, die Partikelgröße und -ladung variieren stark und sind abhängig von der geochemischen Natur des Aquifer-Systems (KIM 1991). In granitischen Aquiferen findet man überwiegend anorganische Kolloide (DEGUELDRE & WERNLI 1987), während in Aquiferen mit Ligniteinlagerungen überwiegend organische Kolloide gefunden werden (KIM et al. 1992). Die Menge der Grundwasser-Kolloide ist neben der Sedimentart auch vom Salzgehalt im Grundwasser abhängig (DELAKOWITZ et al. 1990).

An Kolloide können Schadstoffe sorbiert werden. Damit erhöhen Kolloide die Mobilität einiger Schadstoffe (Pestizide, Schwermetalle, Aktiniden, Lauthaniden) im Grundwasser und beeinflussen das Migrationsverhalten dieser Schadstoffe in Aquifer-Systemen: Einerseits erhöhen Kolloide die Transportfähigkeit dieser Schadstoffe, andererseits steht diesem kolloidgetragenen Transport die Filtrationswirkung des Sediments gegenüber, die eine erhöhte Rückhaltung von kolloidgebundenen Schadstoffen bewirkt (KLOTZ 1995, KIM et al. 1995).

Im folgenden wird über erste Untersuchungsergebnisse zur Stabilität und zur Filtration von anorganischen Kolloiden berichtet.

Bei den anorganischen Kolloiden handelt es sich, je nach der geologischen Matrix des Aquifers, um Tone (VAN OLPHEN 1977), Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxide (Mischoxide) und andere komplexe Mineralien (MC CARTHY, ZACHARA 1989). Die Ladung der Kolloide entsteht u.a. durch Adsorption von Ionen an der Oberfläche der Kolloide, sie ist dann abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wert des Grundwassers. In pH-neutralen Grundwässern geringer Mineralisation weisen $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ eine positive, SiO_2 eine negative Ladung auf.

Für erste Untersuchungen zur Bedeutung von Oberflächenpotentialen von anorganischen Kolloiden und Sedimenten wurden eingesetzt:

- SiO_2- und Ce_2O_4-Partikel mit einer vom Hersteller angegebenen Größe zwischen 80 und 100 nm,
- Glaskugeln der Körnung 0,08 - 0,1 mm und 0,16 - 0,25 mm sowie reine Quarzsande der Körnung 0,1 - 0,2 mm und 0,2 und 0,3 mm.

Als Elektrolytlösungen wurden Wässer geringer Ionenstärke (10^{-3} bis 10^{-2}) und NaCl-Lösungen (10^{-2} bis 10^{-1} molar) verwendet.

Die Bestimmung der Oberflächenpotentiale erfolgt auf der Grundlage der Strömungspotentialmessungen, wobei die räumliche Verschiebbarkeit der diffusen Doppelschichten in Relation zu den fixierten Zentralladungen zur Erzeugung eines meßbaren Potentials ausgenutzt wird. Bei diesem Verfahren zur Messung des Zetapotentials durchströmt die Elektrolytlösung die fixierte Kolloid- bzw. Sedimentprobe. Direktes Ergebnis des Verfahrens ist das Ladungsvorzeichen der Kolloid- bzw. Sedimentprobe. Weiterhin kann durch Titration mit Polyelektrolyten bis zum Ladungsnullpunkt quantitativ die Ladungsmenge und durch Säure-Base-Titration bzw. Änderung der Ionenstärke der Lösung quantitativ das Verhalten der Oberflächenladung ermittelt werden.

Die Oberflächenpotentiale der anorganischen Kolloide sind abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wert der Elektrolytlösung (LANG 1995):

- SiO_2-Kolloide besitzen in verdünnten Lösungen ein hohes negatives Oberflächenpotential, das mit zunehmender Elektrolytkonzentration (NaCl-Lösung) abnimmt und bei ca. -200 mV stabilisiert (Abb. 9.1). Im Gegensatz hierzu zeigen die Ce_2O_4-Kolloide in verdünnten Lösungen ein geringes Potential, welches mit zunehmenden Konzentrationen abnimmt und dann einen geringen negativen Wert (ca. -200 mV) annimmt (Abb. 9.2).

- SiO_2-Kolloide weisen im pH-Wert-Bereich > 1,35 ein starkes negatives Potential auf und nehmen bei pH <1,35 positive Werte an (Abb. 9.3). Für die Ce_2O_4-Kolloide wurde im pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 9,8 ein positives, für pH >9,8 ein negatives Oberflächenpotential registriert (Abb. 9.4).

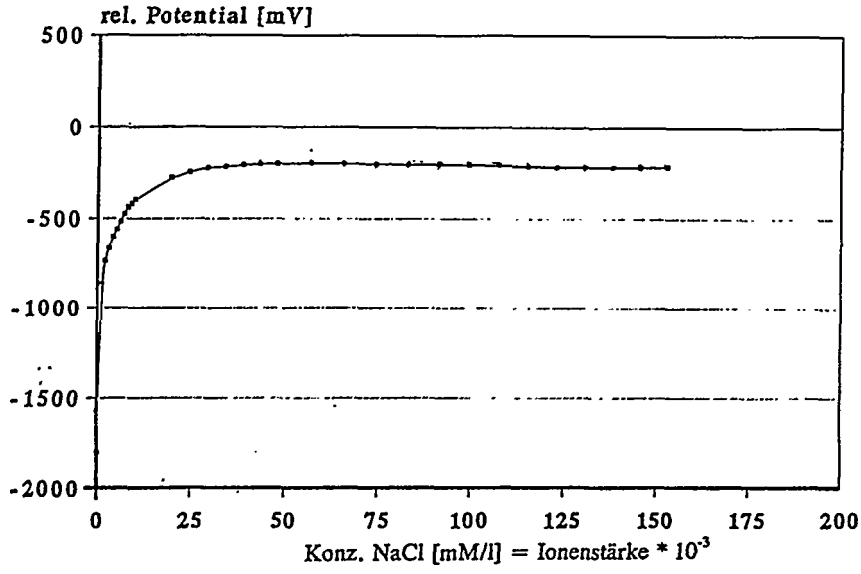


Abb. 9.1: Oberflächenpotential der SiO_2-Kolloide als Funktion der Ionenstärke (NaCl)

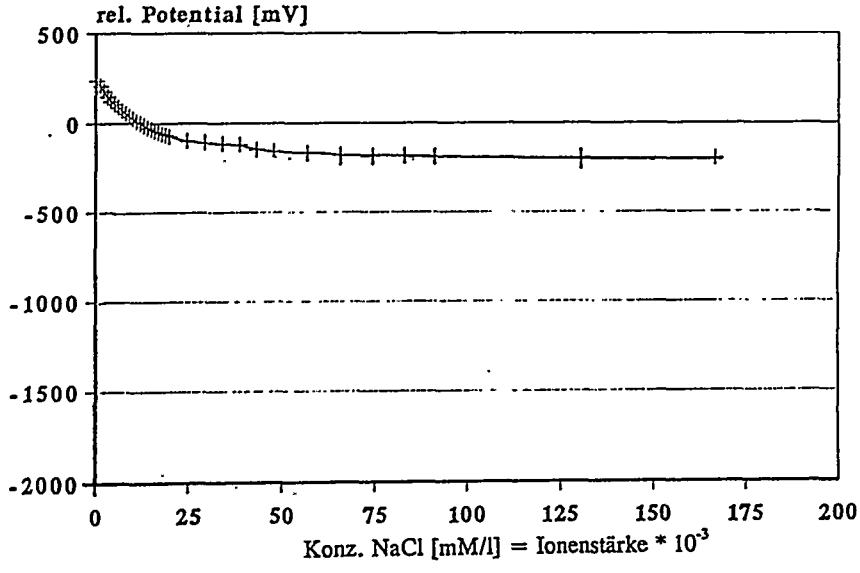


Abb. 9.2: Oberflächenpotential der Ce_2O_4-Kolloide als Funktion der Ionenstärke (NaCl)

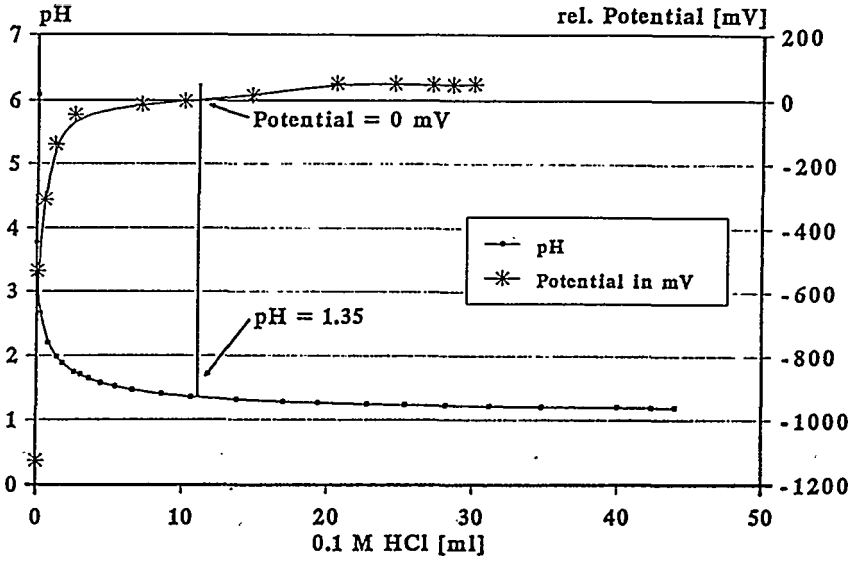


Abb. 9.3: Oberflächenpotential der SiO_2-Kolloide als Funktion des pH-Wertes

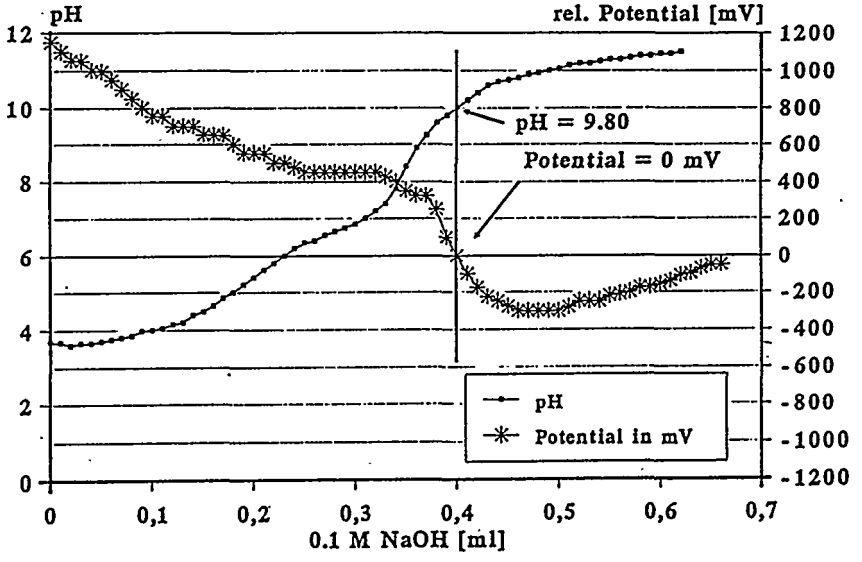


Abb. 9.4: Oberflächenpotential der Ce_2O_4-Kolloide als Funktion des pH-Wertes

Die Oberflächenpotentiale der Sedimente sind ebenfalls abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wert des Wassers (LANG 1995):

- Glaskugeln weisen in verdünnten Lösungen ein negatives, Quarzsand ein positives Oberflächenpotential auf (Abb. 9.5). Mit zunehmender Ionenstärke nimmt das Oberflächenpotential der Glaskugeln zu, bleibt aber stets negativ. Im Gegensatz hierzu wird das Oberflächenpotential des Quarzsandes bereits in einer 25 m mol-Lösung Null und nimmt in noch höher konzentrierten Lösungen einen geringen negativen Wert an.
- Glaskugeln zeigen für pH-Werte >3 negative, für pH <3 positive Oberflächenpotentiale (Abb. 9.6). Ein ähnliches Verhalten zeigt der Quarzsand, hier beträgt der pH-Wert am Umschlagpunkt ca. 4 (Abb. 9.7).

Aus den Untersuchungen folgt, daß ein Transport von Kolloiden durch den Porenraum von Sedimenten zu erwarten ist, wenn das Ladungsvorzeichen an den Kolloiden und dem Sediment gleich ist. So werden für das in Abb. 9.8 dargestellte Beispiel SiO_2-Kolloide mit negativer Ladung durch den reinen Quarzsand mit negativer Oberflächenladung transportiert, die Ce_2O_4-Kolloide mit positiver Ladung jedoch nicht mehr.

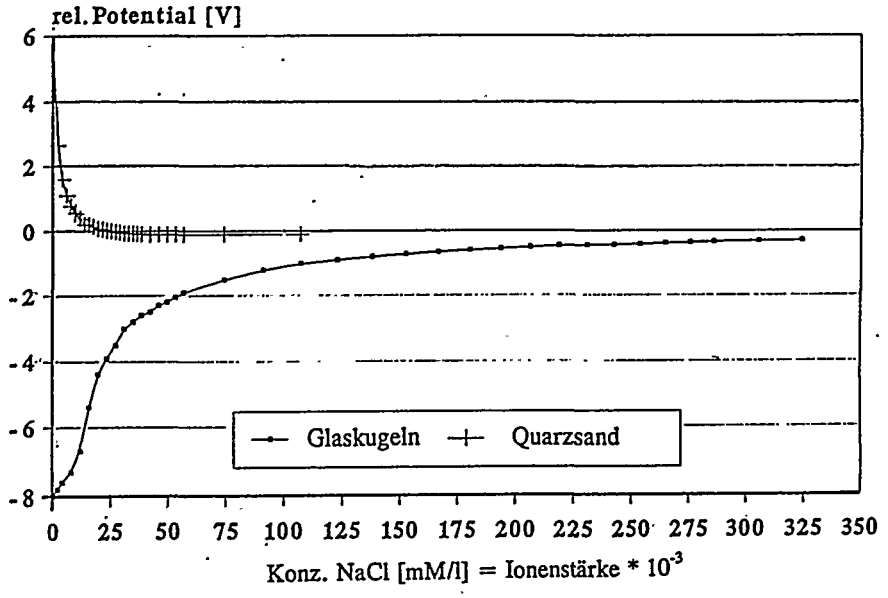


Abb. 9.5: Oberflächenpotential von Glaskugeln 0,08-0,1 mm und reinem Quarzsand der Körnung 0,1 - 0,2 mm als Funktion der Ionenstärke (NaCl)

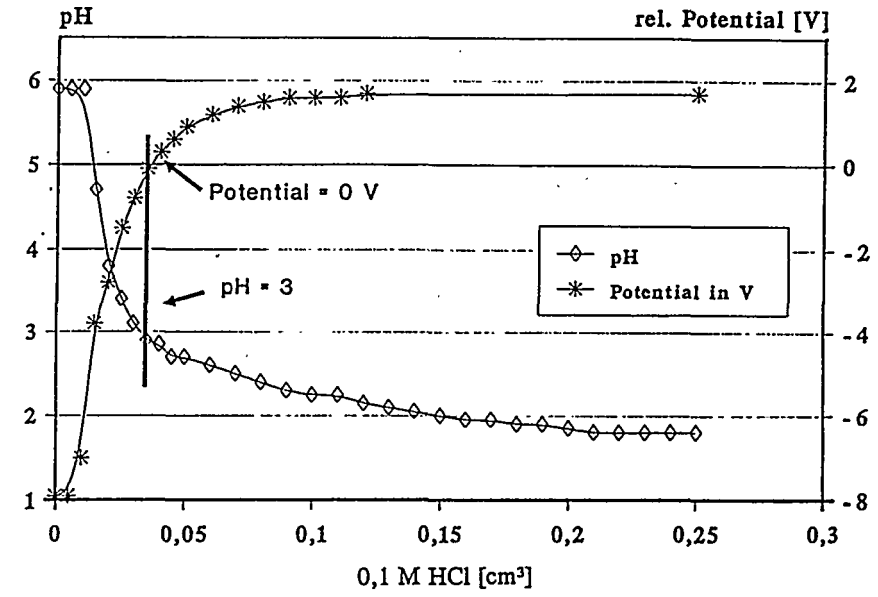


Abb. 9.6: Oberflächenpotential von Glaskugeln der Körnung 0,16 - 0,25 mm als Funktion des pH-Wertes

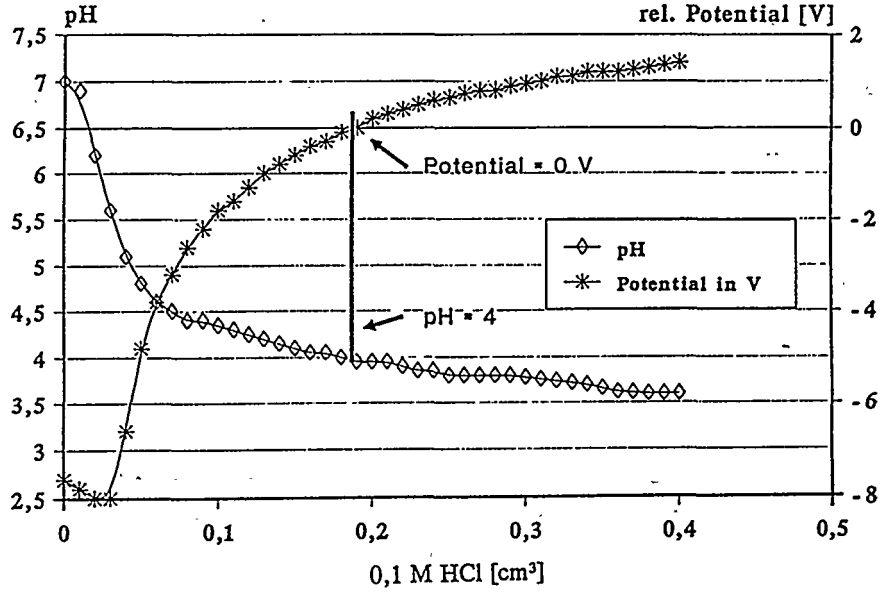


Abb. 9.7: Oberflächenpotential von reinem Quarzsand der Körnung 0,2 - 0,3 mm als Funktion des pH-Wertes

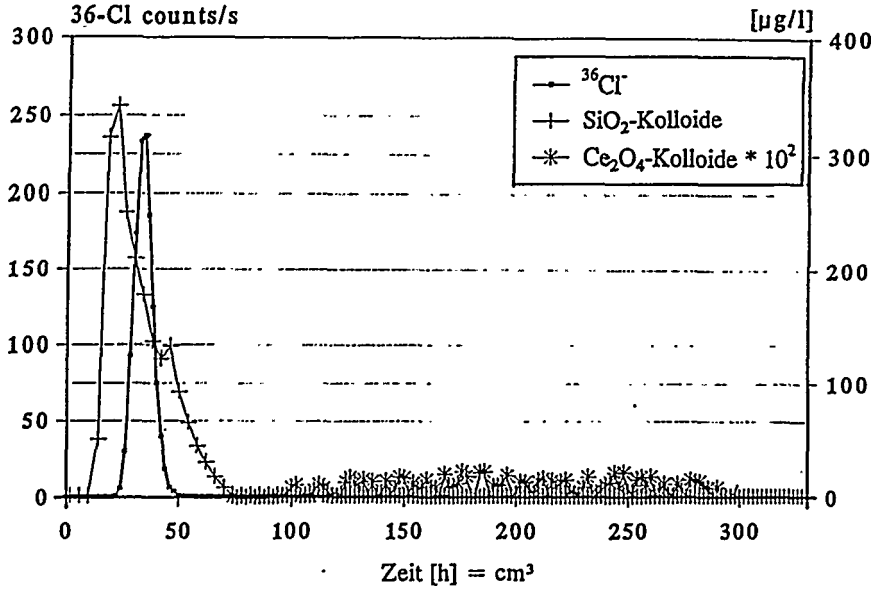


Abb. 9.8: Konzentrationsdurchgangskurven von $^{36}Cl^-$ (hydrologischer Tracer), SiO_2- und Ce_2O_4-Kolloiden in einer Quarzsandsäule von 150 mm Länge. Als Wasser wurde ein Süßwasser (pH-Wert: 6,8, Leitfähigkeit 230 µS/cm) verwendet, das die Säule mit einer Filtergeschwindigkeit von ca. $6 \cdot 10^{-5}$ cm/s durchströmte

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Filtrationsverhaltens von anorganischen Kolloiden wurden in Durchlaufsäulen durchgeführt. Es wurden Quarzsande der Körnung 0,1 - 0,4 mm, 0,5 - 1,5 mm und 1-2 mm sowie ein tertiärer Feinsand und ein quartärer sandiger Kies (Tab. 9.1) mit Münchner Leitungswasser verwendet. Die Sediment-Wasser-Systeme sind pH-neutral.

Als Partikel wurden Ce_2O_4- und SiO_2-Kolloide eingesetzt (s.o.); die nach der Methode mit dynamischem Streulicht (HOCKE 1992) bestimmten Größenverteilungen der Kolloide in Münchener Leitungswasser unterscheiden sich (Abb. 9.9). Diese Partikelgrößen sind aber mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die Porengrößen der verwendeten Sedimente.

Tab. 9.1: Kennkorngrößen der für die Filtrationsversuche verwendeten Sedimente und dynamische Sorptionsparameter bei Verwendung von Münchner Leitungswasser.
Filtergeschwindigkeit: $v_f = 6 \cdot 10^{-3}$ cm/s
d_{10}, d_{50} und d_{60} = Korngröße bei 10-, 50- und 60-Gewichts-% Siebdurchgang
U = Ungleichförmigkeitsgrad, W = Wiedererhalt, R_f = Retardation

Sediment	Kennkorngrößen			Sorptionsparameter	
	d_{10} [mm]	d_{50} [mm]	$U = d_{60}/d_{10}$	W[%]	R_f
Quarzsand 0,1 - 0,4 mm	0,15	0,24	1,7	0,9	1,17
Quarzsand 0,5 - 1,5 mm	0,65	1,0	1,7	30,2	1,08
Quarzsand 1 - 2 mm	1,20	1,5	1,3	54,9	1,04
tertiärer Sand/Zinklmiltach	0,11	0,15	1,5	1,2	1,18
quartärer Kies/Dornach	0,67	3,9	7,0	0,8	0,90

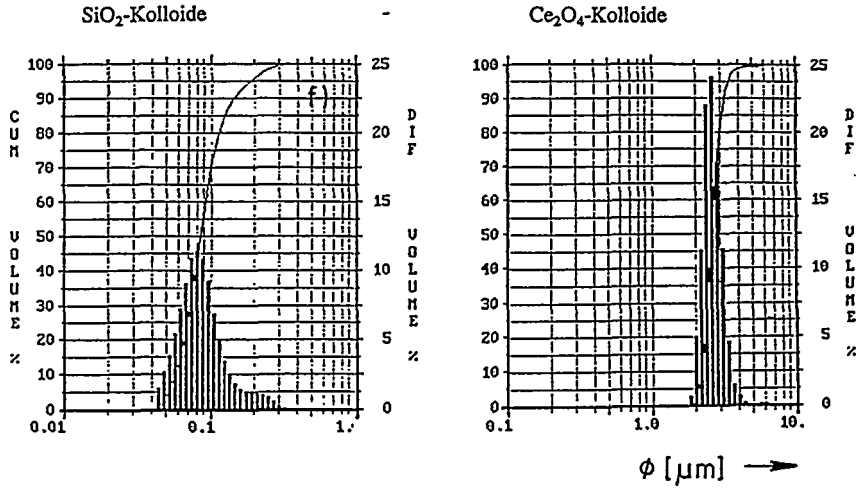


Abb. 9.9: Teilchengrößenverteilung der anorganischen Kolloide SiO_2 und Ce_2O_4 in Münchner Leitungswasser (Untersuchungen durch Fa. Grimm, 83404 Ainring)

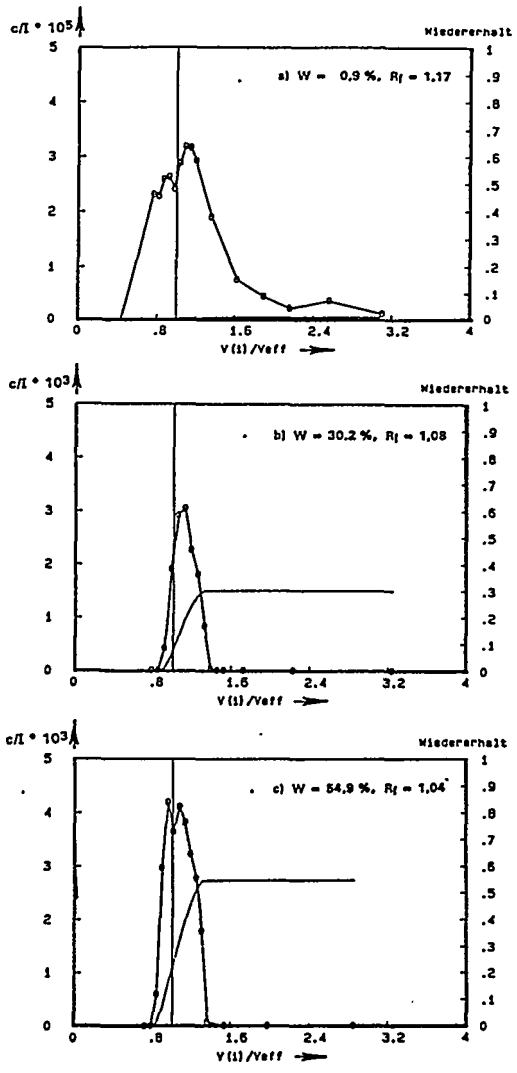


Abb. 9.10: SiO_2-Partikel-Durchgangskurven und Wiedererhalte am Ausgang von 50 cm langen Durchlaufsäulen. Säulenfüllung: Quarzsand der Körnung 0,1 - 0,4 mm (a), 0,5 - 1,5 mm (b) und 1-2 mm (c). Als Wasser wurde Münchner Leitungswasser verwendet.
Filtergeschwindigkeit: $v_f = 6 \cdot 10^{-3}$ cm/s, R_f = Retardationsfaktor, W = Wiedererhalt, Abszisse = aufsummiertes Auslaufvolumen, V/effektives Fließvolumen V_{eff}, Ordinate = Konzentration c/Impfmenge I

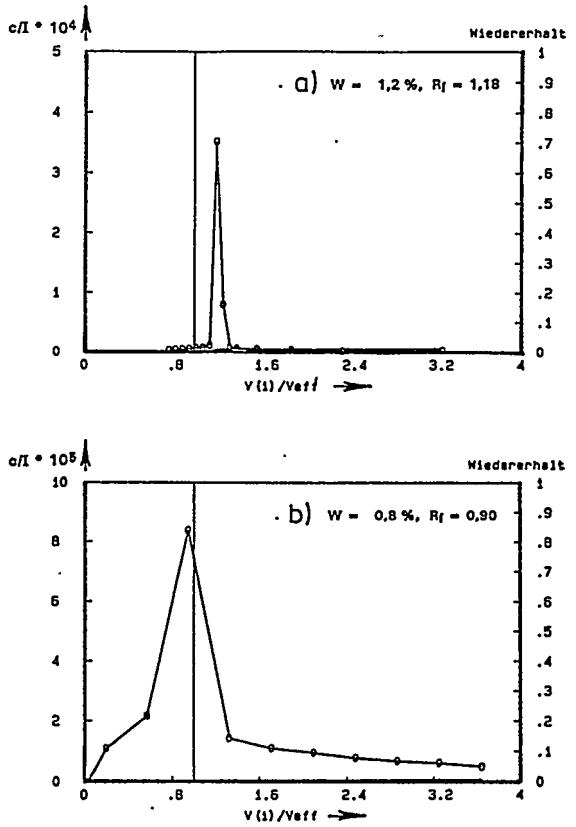


Abb. 9.11: SiO_2-Partikel-Durchgangskurven und Wiedererhalte am Ausgang von 50 cm langen Durchlaufsäulen. Säulenfüllung: tertiärer Sand aus Zinklmiltach (a) und quartärer Kies aus Dornach (b). Als Wasser wurde Münchner Leitungswasser verwendet
Filtergeschwindigkeit: $v_f = 6 \cdot 10^{-3}$ cm/s
R_f = Retardationsfaktor, W = Wiedererhalt, Abszisse = aufsummiertes Auslaufvolumen, V/effektives Fließvolumen V_{eff}, Ordinate = Konzentration c/Impfmenge I

Literatur

DEGUELDRE C., WERNLI, B. (1987): **Characterization of natural inorganic colloids from a reference granitic groundwater.** - Anal. Chim. Acta 195, 211

DELAKOWITZ, B., DIETRICH, S., OTTO, E. (1990): **Grundwasser-Analytik.** - Inst. für Radiochemie der TU-München, RCM 00290

HOCKE, C. (1992): **Eine neue Methode zur Partikelmessung mit dynamischem Streulicht.** - Grimm Labortechnik GmbH, Ainring

KIM, J. I. (1991): **Actinide colloid generation in groundwater.** - Radiochim. Acta 52/53, 71

KIM, J.I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., PROBST, T., LIN, X., EHRLICHER, U., SCHAUER, C., IVANOVICH, M., LONGWORTH, G., HASLER, S.E., GARDINER, M., FRITZ, P., KLOTZ, D., LAZIK, D., WOLF, M., GEYER, S., ALEXANDER, I.L., READ, D., THOMAS, J.B. (1995): **Final Report on Colloid migration in groundwaters: Geochemical interactions of radionuclides with natural colloids.** - RCM Bericht 01194, Institut für Radiochemie der TU München, Garching, 161-226

KLOTZ, D. (1995): **Transport von ^{152}Eu-Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser.** - GSF-Bericht 29/94, 85 S.

LANG, H. (1995): **The role of colloids in the transport of radionuclides in geological media.** - GSF-Bericht, im Druck

MC CARTHY, J.-F., ZACHARA, J. M. (1989): **Subsurface transport of contaminants.** - Env. Sci. Technol. 23, 496

VAN OLPHEN, H. (1977): **Clay colloid chemistry.** - John Wiley a. Sons, New York

10 Die Speciation von Arsen und Selen

M. RÄSSLER, B. MICHALKE[1)], P. SCHRAMEL[1)], A. KETTRUP[1)],
K.-P. SEILER
[1)]GSF-Institut für Ökologische Chemie

10.1 Einleitung

Die Trinkwasserverordnung setzt Grenzwerte für die beiden Metalloide Arsen und Selen von 0.01 mg/l fest. In Kelheim werden diese Grenzwerte altlastenbedingt zum Teil deutlich überschritten. Dies ist aufgrund der hohen Toxizität gewisser anorganischer Species von Arsen und Selen bedenklich. Deswegen wurden Verfahren zur analytischen Trennung und Identifizierung ihrer anorganischen Erscheinungsformen entwickelt und diese auf reale Probenmatrices, d.h. auf Grundwässer aus Kelheim, angewendet.

Die wichtigsten anorganischen Verbindungen von Arsen und Selen, die in natürlichen Gewässern angetroffen werden, sind Tab. 10.1 zusammengestellt.

Tab. 10.1: Wichtigste anorganische As- und Se-Verbindungen in natürlichen Gewässern

Name	Formel	Oxidationsstufe	pKa-Werte
Arsenige Säure	H_3AsO_3	+ III	9.2
Arsensäure	H_3AsO_4	+V	2.3; 6.8; 11.6
Selenige Säure	H_2SeO_3	+ IV	2.46; 7.31
Selensäure	H_2SeO_4	+ VI	1.92

10.2 Zielstellung und Aufgaben

Häufig unterscheiden sich die Verbindungen eines Elementes stark in ihren chemischen Eigenschaften wie Löslichkeit, Reaktivität etc., wie auch in ihrer Toxizität. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind oft nur bestimmte

Komponenten beständig. In realen Lösungen hingegen kann nicht von vornherein davon ausgegangen werden, daß sich diese im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es ist folglich notwendig, über chemisch-analytische Methoden zu verfügen, die die Unterscheidung dieser Species eines Elements erlauben.

Eine solche Unterscheidung ist mit den gängigen Methoden der instrumentellen Spurenanalytik - Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Atomemissionspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-MS) - nicht möglich, da hierbei stets nur das Element bzw. einzelne Isotope desselben bestimmt werden.

Folglich ist eine Vortrennung der Ionen nach Oxidationsstufen nötig, an die sich dann die elementspezifische instrumentell-analytische Messung anschließt. Stimmt die Summe der in den Species-Analysen bestimmten Arsen- bzw. Selen-Konzentrationen mit den durch Totalanalyse ermittelten Arsen- bzw. Selen-Gehalten überein, so kann davon ausgegangen werden, daß alle vorkommenden Verbindungen des betreffenden Elements erfaßt wurden.

Als günstig zur Vortrennung und u. U. zur anschließenden Quantifizierung haben sich die Ionenchromatographie und die Hochdruckflüssigkeitschromatographie erwiesen.

An die chromatographische Trennung schließt sich ein umfassendes Programm zur analytischen Qualitätssicherung an, wodurch die Verläßlichkeit und Reproduzierbarkeit des entwickelten Verfahrens im interessierenden Konzentrationsbereich sichergestellt wird.

10.3 Experimentelle Untersuchungen

10.3.1 Allgemeine Bemerkungen zur Ionenchromatographie (IC)

In der IC werden die zu analysierenden Ionen im allgemeinen über die Leitfähigkeit detektiert. Hiermit können die Anionen starker und mittelstarker Säuren wie Sulfat, Chlorid, Nitrat - und, auf die konkrete Problemstellung bezogen - Selenat, Selenit und Arsenat erfaßt werden. Die Leitfähigkeitsdetektion versagt jedoch bei der Bestimmung von Arsenit, da die

zugrunde liegende arsenige Säure eine extrem schwache Säure ist ($pKa_1 = 9.2$). Folglich liegt sie unter üblichen Meßbedingungen praktisch undissoziiert vor und liefert im Leitfähigkeitsdetektor, der nur auf dissoziierte Ionen anspricht, kein Signal. Arsenit muß daher in der IC auf anderem Wege detektiert werden. Hier bieten sich die amperometrische und die UV- Detektion an (HADDAD, JACKSON 1990, SHPIGUN, ZOLOTOV 1988, WEISS 1991).

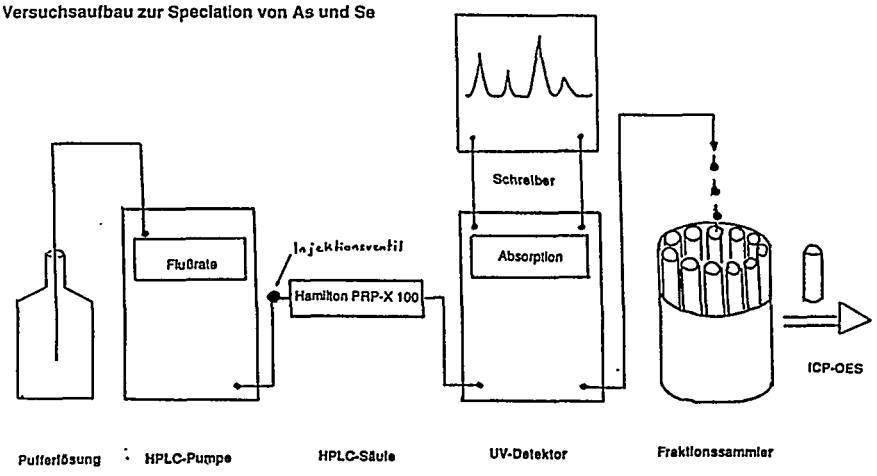


Abb. 10.1: Genereller Versuchsaufbau zur selektiven Trennung der Species von Arsen und Selen

10.3.2 Untersuchungen mit der HPLC

Die Anlage (Abb. 10.1) besteht aus einer pulsationsfreien Pumpe, Beckman 114 Solvent Delivery Module, einem Injektionsventil, einer Anionenaustausch-Trennsäule sowie einem UV-Detektor, BioRad UV/VIS-Monitor, Module 1706, der Messungen innerhalb des erforderlichen Wellenlängenbereichs von 190-205 nm erlaubt.

Die vier Ionen werden auf einer starken HPLC-Anionenaustauscher-Säule mit Hilfe eines Phosphatpuffers getrennt. Die Pumpe treibt sowohl den Eluenten wie auch die Probe mit einer konstanten Flußrate über die Säule. Die Ionen verlassen die Säule gemäß ihren Retentionszeiten und gelangen in den UV-Detektor, wo ihre Absorption gemessen wird.

Die Retentionszeiten und Peaklagen dienen zur Identifizierung der Species und werden aufgezeichnet. Abschließend werden die Ionen fraktioniert. Die Fraktionen werden element-spezifisch mit spektrometrischen Methoden, ICP-Emissionsspektrometrie und Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie, vermessen und quantifiziert.

Die anderen Detektionsarten zwar an Empfindlichkeit unterlegene UV-Detektion (MORIN et al. 1992 a, b, WILLIAMS 1983) erweist sich im vorliegenden Fall als günstig, da die zu untersuchenden Ionen Arsenit, Arsenat, Selenit und Selenat alle im Wellenlängenbereich 190-205 nm absorbieren und somit in einem Lauf bestimmbar sind. Die Intensitäten dieser Absorption - und damit die Absorptionssignale am UV-Detektor - weichen jedoch für die einzelnen Ionen deutlich voneinander ab.

Folgende Absorptionsmaxima werden in der Literatur angegeben:

Arsenit	$\lambda = 197$ nm	[$\lambda = 202$ nm]
Arsenat	$\lambda = 192$ nm	[$\lambda = 191$ nm]
Selenit	$\lambda = 195$ nm	[$\lambda = 195$ nm]
Selenat	$\lambda = 195$ nm	[$\lambda = 196$ nm]

In Klammern sind die Ergebnisse eigener photometrischer Messungen wiedergegeben. Sie stimmen im wesentlichen mit denen von GOYAL et al. (1991) überein, wenn auch Abweichungen bei der Absorbanz von Arsenit und Selenat bestehen. Die maximale Absorbanz einer 5 ppm Selenat-Lösung beträgt wenig mehr als 10 % der Absorbanz der entsprechenden Selenit-Lösung.

10.3.3 Untersuchungen mit der HPLC-Säule Nucleosil 100-5 $N(CH_3)_2$

Der genannte Anionenaustauscher basiert auf einer Silicagel-Matrix und wurde zur Trennung von Arsen und Selen eingesetzt.

In Anlehnung an McCARTHY et al. (1983) wurde versucht, die Ionen As (III), As (V), Se (IV), Se (VI) auf der Nucleosil-Säule zu trennen. McCARTHY et al. (1983) trennten nur As (III), As (V) und Se (IV) auf dieser Säule mit einer Elutionsmischung aus 2 mM ADP (Ammoniumdihydrogenphosphat) und 5 mM Ammoniumacetat, welche mit Eisessig auf einen pH von 4.6 eingestellt worden war. Selenat, das auf der Säule besonders stark zurückgehalten wird, eluierte nach Verwendung einer zweiten mobilen Phase aus 80 mM ADP, welche mit

Ammoniumhydroxid auf pH 6.9 eingestellt wurde. Die Flußrate betrug 1.4 ml/min. Diese Eluate wurden direkt dem Zerstäuber einer ICP-AES zugeführt. Wohl wissend, daß eine direkte Übertragung dieser Elutionsbedingungen für die UV-Detektion nur bedingt geeignet ist, denn ein 80 mM Eluent würde eine zu große Grundabsorption verursachen, wurde versucht, eine analoge Trennungsvorschrift zu erarbeiten. Wie sich jedoch alsbald zeigte, erlaubte die eingebaute Säule aufgrund eines ungewöhnlich hohen Rückdruckes nur Flußraten zwischen 0.1-0.3 ml/min. Bei diesen Flußraten wurde bereits ein Systemdruck über 200 bar erreicht. Rückdrucke von ≥ 300 bar können bei Silicagelsäulen zu irreparablen Schäden führen.

Da sich die Ionen unter diesen Bedingungen nicht innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne trennen ließen, wurden die Versuche mit dieser Säule eingestellt.

10.3.4 Untersuchungen mit der HPLC-Säule Vydac 302 IC 4.6

Für weitere Versuche wurde auf die Säule Vydac 302 IC 4.6 übergegangen.

GERRITSE, ADENEY (1985) beschrieben die Trennung der Ionen Selenit, Selenat und Arsenat neben anderen anorganischen und organischen Ionen auf einer Säule dieses Typs mittels UV-Detektion bei Wellenlängen <195 nm mit transparenten Phosphatpuffern verschiedener Konzentration bei variablen pH-Werten. Die Säule wurde 2 Tage mit 40 mM ADP/ 40 mM DAP gespült und daraufhin mit dem entsprechenden Puffer konditioniert. Zunächst wurde eine Versuchsreihe mit einem 15 mM Phosphatpuffer bei pH 3.9, der durch Zusatz von 85%iger Phosphorsäure eingestellt wurde, und einer Flußrate von 2 ml/min, λ = 193 nm, vorgenommen. Die Retentionszeiten der Ionen Arsenit, Arsenat und Selenit betragen 1.8 min, 6.3 min und 6.4 min. Unter diesen Bedingungen koeluieren Arsenat und Selenit und liefern folglich nur einen Peak. Die Detektion des Selenat-Ions blieb unter diesen Bedingungen zweifelhaft und war zudem nur schlecht reproduzierbar. Durch eine Erhöhung des pH-Wertes und damit der Elutionskraft des Phosphatpuffers wurde versucht, eine bessere Wiederfindung dieses Ions zu erreichen. Allerdings führte dies zu einer Erhöhung der Grundabsorption des Eluenten. GERRITSE, ADENEY (1985) führen dies auf eine stärkere "Eigenblutung" der Vydac-Säule zurück; ein Effekt, der besonders bei pH-Werten >5 auftritt.

Zwar gelang unter geeigneten Bedingungen die Trennung aller vier Ionen auf der Vydac-Säule unter isokratischen Bedingungen, doch erschien es ratsam, aufgrund der geschilderten Schwierigkeiten das Trennverfahren auf einen Säulentyp zu übertragen, der in einem weiteren pH-Bereich ohne stärkere "Eigenblutung" einsetzbar ist.

10.3.5 Untersuchungen mit der HPLC-Säule Hamilton PRP X-100

Diese Säule ist aus einer Polystyrol-Dinylbenzol-Matrix aufgebaut und somit in einem breiten pH-Bereich chemisch stabil und einsetzbar. Sie wurde bereits in einer Vielzahl von Trennungen von As-Species eingesetzt. Zur Trennung der Se-Species liegen deutlich weniger Erkenntnisse vor.

Aufbauend auf der erfolgreichen Trennung der vier Ionen auf der Vydac-Säule wurde mit entsprechenden Versuchen auf der Hamilton-Säule begonnen. Es zeigte sich jedoch, daß die Ionen auf dieser Säule stärker zurückgehalten wurden. Somit mußte zu einer erfolgreichen Trennung und Wiederfindung die Konzentration des Phosphatpuffers erhöht werden, da sich das Selenat-Ion mit Phosphatpuffern <15 mM nicht quantitativ wiedergewinnen ließ bzw. die Elutionsgeschwindigkeit des Ions zu gering war. Mit Puffergemischen der Konzentration >15 mM war jedoch eine quantitative Wiedergewinnung aller Ionen möglich.
Bei einer Flußrate von 1 ml/min liegt die Retentionszeit von As (III) bei 2.5 min, die von As (V) und Se (IV) bei 3.8 min und die von Se (VI) bei 11.1 min. As (V) und Se (IV) koeluieren und liegen somit in einer Fraktion vor. Dies ist für die Analyse jedoch unerheblich, da die Quantifizierung der Ionen element-spezifisch erfolgt und somit keine Interferenzen auftreten.

10.4. Programm zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) des neuen Trennverfahrens

Wie eingangs erwähnt, dient die AQS dazu, die Verläßlichkeit und Reproduzierbarkeit eines neuen analytischen Verfahrens zu beurteilen. Im vorliegenden Fall mußte gezeigt werden, daß sich alle Ionen innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs (der idealerweise dem in den zu analysierenden Proben entsprechen soll) einwandfrei trennen und quantitativ und reproduzierbar wiederfinden

lassen. Hierzu war eine Vielzahl von Meßwerten notwendig, damit eine statistisch verläßliche Aussage möglich wurde (Anlage 22). Im einzelnen setzte sich die AQS wie folgt zusammen:

1. Fraktionierung von Mischungen von As (III), As (V), Se (IV) und Se (VI) im Konzentrationsbereich 10 ppb, 100 ppb und 2 ppm und Aufstellung von Massenbilanzen

2. Einzelbestimmungen von As (III), As (V), Se (IV) und Se (VI) im Konzentrationsbereich 10 ppb, 100 ppb und 2 ppm und Aufstellung von Massenbilanzen

3. Fraktionierung von Mischungen von As (III), As (V), Se (IV) und Se (VI) im Konzentrationsbereich 2 ppm in Gegenwart der möglichen Störionen Sulfat, Hydrogencarbonat, Chlorid, Nitrat und Fluorid und Aufstellung von Massenbilanzen

4. Einzelbestimmungen von As (III) und As (V) der Konzentration 2 ppm und 100 pbb und umgekehrt. Aufstellung von Massenbilanzen

5. Einzelbestimmungen von Se (IV) und Se (VI) der Konzentration 2 ppm und 100 pbb und umgekehrt. Aufstellung von Massenbilanzen.

6. Fraktionierung von Mischungen von As (III), As (V), Se (IV) und Se (VI) im Konzentrationsbereich 6 ppm und Reinjektion nur eines Ions zur eindeutigen Identifizierung desselben (im nachfolgenden Chromatogramm darf nur das reinjizierte Ion wiedergefunden werden)

Die AQS-Messungen der Mischungen und Einzelbestimmungen im Konzentrationsbereich 10 ppb stehen noch aus bzw. müssen erneut ausgewertet und ggf. wiederholt werden. Tab. 10.2 gibt die Anzahl der ausgewerteten Messungen (N), die Wiederfindung der Ionen in Prozent [WF (%)] und die Standardabweichung der Meßreihen (STD) an. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Wiederfindung der Ionen im Konzentrationsbereich 2 ppm und 100 ppb quantitativ verläuft. Die element-spezifische Detektion erfolgte in diesen Fällen mit der ICP-Atomemissionspektrometrie. Bei den bislang ausgewerteten Messungen im 10 ppb-Bereich [As (III) und [Se (IV)] liegt die Wiederfindung etwas niedriger,

ist aber für diesen Konzentrationsbereich durchaus zufriedenstellend. Die element-spezifische Detektion erfolgte hier mit der hydriderzeugenden Atomabsorptionsspektrometrie nach Aufnahme von Eichkurven mit As (III)- bzw. Se (IV)-Standards. Da Se (VI) kein Hydrid bildet, muß es vor der analytischen Bestimmung zu Se (IV) reduziert werden, was den Zeit- und Arbeitsaufwand für dessen Bestimmung entsprechend erhöht.

Der Zusatz der potentiellen Störionen Sulfat (500 ppm), Hydrogencarbonat (350 ppm), Chlorid (30 ppm), Nitrat (20 ppm) und Fluorid (10 ppm) führte zu keiner Beeinflussung der Trennleistung der Ionen. Allerdings lagen ihre Wiederfindungsraten z.T. deutlich über 100 %. Es muß noch eingehender untersucht werden, welche Ursache hierfür verantwortlich ist. Ggf. müssen diese Messungen unter Verwendung der Standardadditions-Methode wiederholt werden.
Die Trennung und Wiedergewinnung der Ionen As (III) und As (V) bzw. Se (IV) und Se (VI) in unterschiedlichen Konzentrationen nebeneinander, verlief ebenfalls quantitativ. Eine wechselsseitige Beeinflussung der Ionen konnte nicht beobachtet werden.

Zur eindeutigen Identifizierung der Ionen dienten sog. Reinjektionsversuche. Ferner sollte auf diese Weise untersucht werden, ob Konversionen der einzelnen Ionen aufgetreten waren (z.B. die Umwandlung von As (III) in As (V) im Verlauf des Trennprozesses). Um dies auszuschließen, wurde zunächst eine Mischung aller vier Ionen in bekannter Weise fraktioniert. Anschließend wurde ein entsprechendes Aliquot einer As-oder Se-haltigen Fraktion erneut eingespritzt und die Fraktionierung wiederholt. Das entsprechende Ion sollte sich quantitativ in der entsprechenden Fraktion wiederfinden lassen. Alle anderen Fraktionen durften kein As oder Se enthalten. Wie sich zeigte, verliefen auch diese Versuche quantitativ. Auch fanden sich kein As oder Se in anderen Fraktionen.

Trotz noch ausstehender bzw. noch auszuwertender Messungen kann nunmehr damit begonnen werden, das entwickelte Trennverfahren auf reale Probenmatrices aus Kelheim zu übertragen, da - wie die AQS zeigt - die Ionen Arsenit, Arsenat, Selenit und Selenat reproduzierbar und quantitativ getrennt und wiedergefunden werden.

Tab. 10.2: Vorläufige Auswertung der AQS-Messungen

Mischungen 2 ppm	Ion	N	RG (%)	STD
	As (III)	10	107,8	5,6
	As (V)	9	110	2,8
	Se (IV)	12	100,8	3,2
	Se (VI)	12	102,8	5,4
Mischungen 10 ppb	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	13	93,9	8,1
	As (V)	14	99,3	6,1
	Se (IV)	9	96,6	14,6
	Se (VI)	10	93,8	9,9
Einzel 100 ppb	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	5	110,5	2,4
	As (V)	5	108,6	1,4
	Se (IV)	4	110,5	3,5
	Se (VI)	4	111,9	3
Mischungen 20 ppm mit Störionen	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	4	114,2	1,7
	As (V)	4	127,5	1,3
	Se (IV)	4	111	2
	Se (VI)	4	109,5	2,4
Se (IV) und Se (VI)	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
Se (IV) 2 ppm und Se (VI) 100 ppb	Se (IV)	4	117,8	2,5
	Se (VI)	3	113,7	2,1
Se (IV) 100 ppb und Se (VI) 2 ppm	Se (IV)	4	111,1	3,7
	Se (VI)	4	120,2	2,5
reinjizierte Ionen	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	3	105,3	10,1
	As (V)	3	106,7	5,8
	Se (IV)	3	100,7	1,1
	Se (VI)	3	97	5,3

Mischungen 100 ppb	Ion	N	RG (%)	STD
	As (III)	8	100,4	8,5
	As (V)	8	109,1	10,7
	Se (IV)	7	103,8	11,2
	Se (VI)	7	110,7	8,8
Einzel 2 ppm	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	5	110,2	1,8
	As (V)	5	105	2,2
	Se (IV)	5	110,8	1,8
	Se (VI)	5	114	2,2
Einzel 10 ppb	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	5	92	2,3
	As (V)	6	93	10,4
	Se (IV)	9	95,2	2,2
	Se (VI)	7	93,1	15,1
As (III) und As (V)	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
As (III) 2 ppm und As (V) 100 ppb	As (III)	3	109,7	2,3
	As (V)	3	106	1
As (III) 100 ppb und As (V) 2 ppm	As (III)	3	114	8,2
	As (V)	4	108	2
Reinjektionsversuche	**Ion**	**N**	**RG (%)**	**STD**
	As (III)	3	91,3	0,6
	As (V)	3	94,3	0,6
	Se (IV)	3	84,7	0,6
	Se (VI)	3	87	1

Zur Zeit werden eigene Messungen der Grundwasserproben mit der HG-AAS durchgeführt, um den Gesamtgehalt dieser Wässer an As und Se zu validieren. Diese Ergebnisse sollen als Grundlage für die Auswahl der zur Speciationsanalytik geeigneten Bohrbrunnen dienen.

10.5 Probenkonservierung:

Ein wichtiger Aspekt der Speciationsanalytik ist die richtige Aufbewahrung der Proben, vor allem dann, wenn die Konzentration der zu untersuchenden Elemente im ppb-Bereich liegt.

Folgende Faktoren sind hierbei von Bedeutung:

- Dauer der Konservierung,
- Material des Probenbehältnisses,
- Volumen des Probenbehältnisses,
- pH-Wert der Probe,
- bei angesäuerten Proben Art der Säure,
- Matrixeinflüsse,
- Temperatur.

Die Durchsicht der verfügbaren Literatur führte zu widersprüchlichen Erkenntnissen. Als zur Konservierung der Se (IV)- und Se (VI)-Species bis hinab zu 1 ppb günstig erwiesen sich eine Temperatur von 4 °C und ein mit Schwefelsäure eingestellter pH-Wert von 1.5 (CHEAM, AGEMIAN 1980). Unter diesen Bedingungen lassen sich beide Species 125 d ohne Verlust aufbewahren. Die Species sollen sich in belasteten Wässern länger halten als in bisdestilliertem Wasser. Kleinere Probengefäße erweisen sich als günstiger als große. Günstig soll die Aufbewahrung in PE-Behältern sein. Dem widersprechen COBO et al. (1994). Sie beobachten den völligen Verlust von Se (IV) der Konzentration 10 bzw. 50 ppb bei pH 2 in PE-Behältern und empfehlen statt dessen die Verwendung von Gefäßen aus PTFE.

Für As stellt sich die Situation analog dar.

Um zu einer verläßlichen Aussage zur Konservierung der As- und Se-Species in den Kelheimer Grundwässern zu kommen, sollen die oben genannten Einflüsse auf diese Wässer untersucht werden. Ein detailliertes Programm hierfür wird zur Zeit erstellt.

Literatur

CHEAM, V., AGEMIAN, H. (1980): **Preservation and stability of inorganic Se compounds at ppb levels in water samples.** - Anal. Chim. Acta 113: 237

COBO, M.G. et al. (1994): **Effect of physicochemical parameters on trace inorganic Se stability.** - Anal. Chim. Acta 286: 371

GERRITSE, R.G., ADENEY, J.A. (1985): **Rapid determination in water of chloride, sulphate, sulphite, selenite, selenate and arsenate among other inorganic and organic solutes by ion chromatography with UV detection below 195 nm.** - J. Chromatogr. 347: 419

GOYAL, S.S. et al. (1991): **Simultaneous determination of Arsenite, Arsenate, Selenite and Selenate in waters using suppressed ion chromatography with UV absorbance detection.** - J. Chromatogr. 537: 269

HADDAD, P.R., JACKSON, P.E (1990): **Ion Chromatography - Principles and Applications.** - Elsevier, Amsterdam

McCARTHY, J.P. et al. (1983): **Speciation of As and Se via anion-exchange HPLC with sequential plasma emission detection.** - J. Chromatogr. Sci. 21: 389

MORIN, P. et al. (1992a): **Ion-pair reversed-phase liquid chromatography of As species on polymeric styrene-divinylbenzene packed columns with an alkaline aqueous mobile phase.** - Chromatographia 33: 581

MORIN, P. et al. (1992b): **Separation of As anions by capillary zone electrophoresis with UV detection.** - Fresenius J. Anal. Chem. 342: 357

SHPIGUN, O., ZOLOTOV, Y.A. (1988): **Ion Chromatography in Water Analysis.** - Ellis Horwood, Chichester, 189 pp

WEISS, J. (1991): **Ionenchromatographie.** - 2. Aufl.; (Verlag Chemie) Weinheim

WILLIAMS, R.J. (1983): **Determination of inorganic anions by ion chromatography with UV absorbance detection.** - Anal. Chem. 55:851

11 Die hydrogeologischen Verhältnisse im Raum Kelheim

M. MORGENSTERN, J. SCHIMETSCHEK, K.-P. SEILER

11.1 Einleitung

Im Raum Kelheim treten Belastungen des Bodens durch abgelagerte Reststoffe aus Industrie, Gewerbe und Bauwerken auf, die die Beschaffenheit des unterirdischen Wassers beeinflussen und somit die Verfügbarkeit des unterirdischen Wassers als Brauch- und Trinkwasser beeinträchtigen können. Unter diesen Reststoffen haben Schwermetalle und Organika aus großtechnischen Verarbeitungsprozessen eine große Verbreitung. Die Schwermetalle stammen überwiegend aus der Pyritrösterei und aus Kohleschlacken; die organischen Reststoffe gehören überwiegend zu Rückständen aus der Zellulosegewinnung und z.T. auch aus dem Gerbereigewerbe.

- Die Spuckstoffe aus der Zellulosegewinnung und Pyritabbrände gemischt mit Schlacken wurden punktförmig in ausgebeuteten Kiesgruben abgelagert.
- Die Spuckstoffe gerieten aber auch über Leckagen in den Untergrund, werden dort vom Porenraum der Sedimente zurückgehalten und vom fließenden Grundwasser allmählich ausgelaugt.
- Pyritabbrände wurden in einigen wenigen Fällen für Dammschüttungen im Raum Kelheim verwendet.
- Schlacken wurden z.T. zur Geländeeinebnung und Wegebefestigung eingesetzt.
- Die Pyritabbrände stellen in unvermischter Form nur temporäre Kontaminationsquellen dar, denn sie wurden ab ihrem Anfall als Produktionsrückstand bis zum Weitertransport zur Kupfergewinnung nur zwischengelagert.
- Die Ausgangsprodukte für die Schwefelsäuregewinnung mußten bis zu ihrer Verarbeitung zwischengelagert werden; solche Ausgangsprodukte waren Pyrite aus Waldsassen und Meggen, (Norwegen und Rußland) und in heutiger Zeit Flotationspyrite aus Bor.
- Baustoffe und häusliche Abfälle wurden in den zurückliegenden Jahrzehnten schließlich in großen Mengen in aufgelassenen Kiesgruben abgelagert.

Es besteht im Raum Kelheim somit eine breite Palette an Alt- und Neuablagerungen. Durch Produktionseinstellungen oder eine Zurücknahme von Produktionen ergaben sich schließlich in den zurückliegenden zwei Jahren neue Randbedingungen für die Quellstärke von Neulasten.

Aus dem angeführten breiten Muster an Kontaminationsquellen aus der Gegenwart und Vergangenheit werden im vorliegenden Projekt nur die Schwermetalle in ihrem Einfluß auf das unterirdische Wasser behandelt. Ein wesentlicher Punkt ist hierbei die Erfassung des Grundwasserströmungsfeldes.

11.2 Die hydrogeologischen Gegebenheiten in der Kelheimer Schüssel

Die Kelheimer Schüssel umfaßt den Donau-Talbereich zwischen dem Ausgang der Weltenburger Enge und dem Ort Herrensaal (Abb. 11.1). In ihr existieren eine sehr große Zahl an Grundwassermeßstellen der Wasserwirtschaftsbehörde, der Rhein-Main-Donau AG, der Bayerischen Zellstoff GmbH, der Faserwerke Kelheim, der Süd-Chemie AG, der Stadtwerke und Stadt Kelheim, der AOK, der Stadtsparkasse und der Firmen Heidolph und Schaible. Daneben wurden auch die Bohrunterlagen früherer Aufschlußbohrungen entlang des heutigen Rhein-Main-Donau-Kanals im Abschnitt Kelheim mit ausgewertet. In Summe lagen über 100 hydrogeologische Profilbeschreibungen mit genauer Angabe ihrer Lage und Höhe zur Auswertung vor. Die Lage der hydrogeologischen Meßstellen der ansässigen Industriebetriebe, der Rhein-Main-Donau AG und der Wasserwirtschaftsbehörde, die regelmäßig bzw. in einer Zusammenschau beobachtet wurden, weist Abb. 11.2 aus.

In der Kelheimer Schüssel treten quartäre Kiese auf, die an zahlreichen Stellen links der Donau früher in Kiesgruben abgebaut wurden. Die quartären Kiese grenzen seitlich und mit ihrer Basis an die Karbonatgesteine des Oberen Juras (Malm) und erreichen eine durchschnittliche Mächtigkeit von 5-6 m; nur im Bereich des heutigen Donau- und Altmühllaufs werden sie mächtiger und deuten hier alte Flußrinnen an, die z.T. steil in die Malmkarbonate eingetieft sind. Die mittlere Geländehöhe der Kelheimer Schüssel liegt bei 342 m ü.NN, der Verlauf der Malmoberkante unter der Kelheimer Schüssel ist in Abb. 11.3 wiedergegeben.

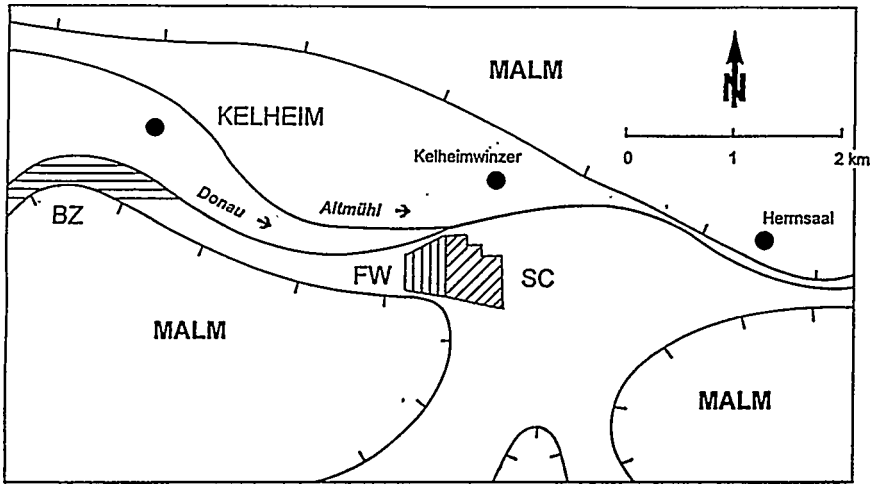


Abb. 11.1: Das Untersuchungsgebiet in der Kelheimer Schüssel
SC = Süd-Chemie AG, FW = Faserwerke, BZ = Bayerische Zellstoff GmbH

Die karbonatischen Festgesteine gehören zum Typ der Bank- und der Massenfazies. Beide Fazieseinheiten sind klüftig und unterscheiden sich hydraulisch dadurch voneinander, daß die Massenfazies auch noch eine erhebliche Matrixporosität aufweist, die der Bankfazies fehlt, wobei dieser Matrixporenraum der Massenfazies eine sehr geringe Durchlässigkeit hat. Dadurch erhält die Massenfazies ein nicht unerhebliches Speicher-, Retensions- und Verdünnungsvermögen für persistente Schadstoffe und kann für abbaufähige Schadstoffe u.U. erhebliche mikrobielle Abbauleistungen erbringen (SEILER et al. 1991). D.h. in der Massenfazies können sich Langzeitprobleme des Grund- und Trinkwasserschutzes aufbauen, die es in der Bankfazies nie geben wird.

Die Kiese der Kelheimer Schüssel haben Durchlässigkeiten um 10^{-3} m/s (s. Kap 11.2.2). Die Durchlässigkeit der darunter lagernden karbonatischen Festgesteine liegt in der Verwitterungszone in der gleichen Größenordnung, örtlich auch darüber. Solch hohe Durchlässigkeiten in den karbonatischen Festgesteinen sind durch spezifische Ergiebigkeiten von Bohrbrunnen bis zu 60 l/(s m) ausgewiesen; solche Bohrbrunnen haben das Grundwasser nur im Malm angetroffen. Normalwerte der spezifischen Ergiebigkeiten solcher karbonatischer Festgesteine liegen unter 1,5 l/(s m) und erreichen in Ausnahmefällen auch einmal Werte bis zu 10 l/(s m). Die hohen Durchlässigkeiten der karbonatischen Festgesteine sind durch natürliche Verkarstungsprozesse bedingt, die im Raum Kelheim anthropogen noch durch die Versickerung von Säuren in den Untergrund verstärkt wurden.

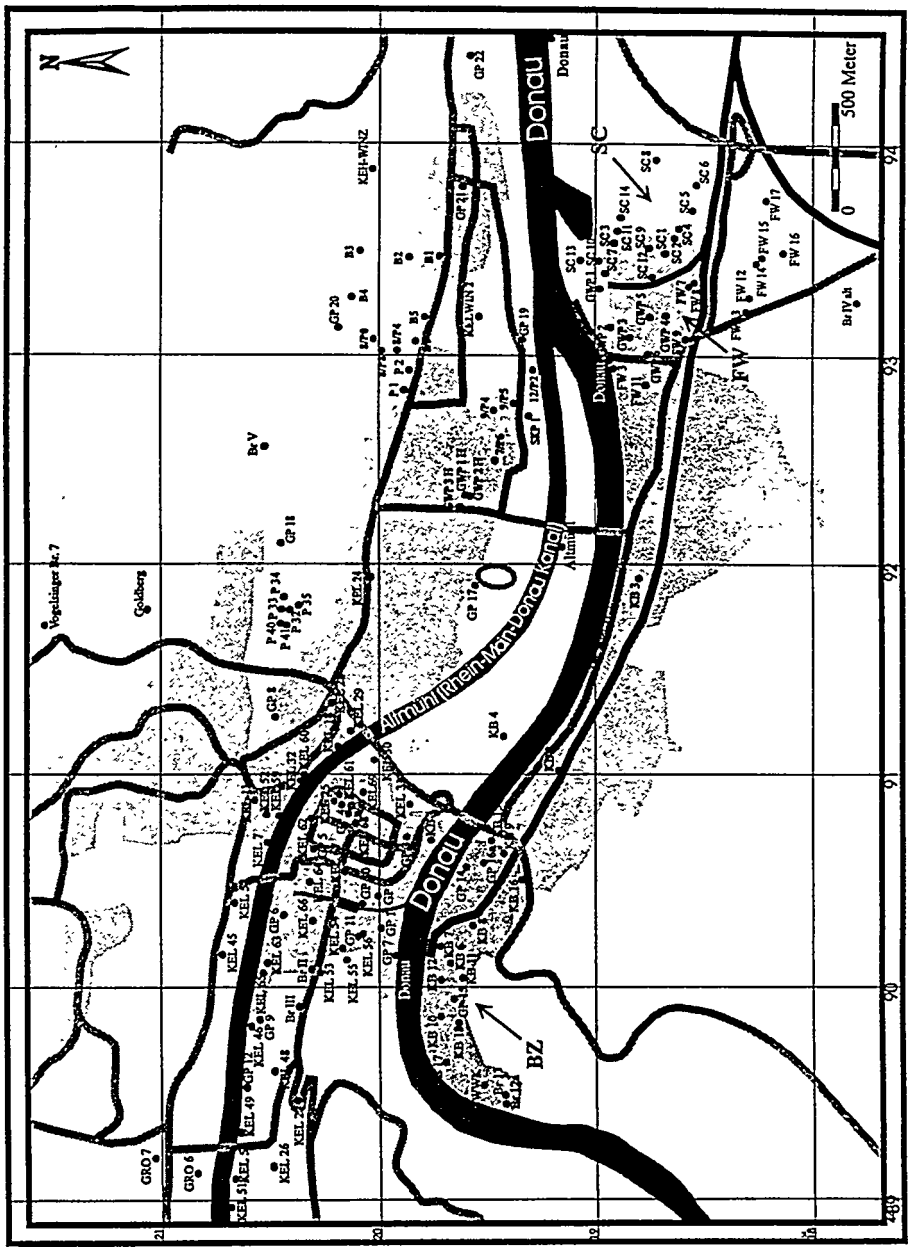


Abb. 11.2: Übersicht über die Grundwassermeßstellen in der Kelheimer Schüssel

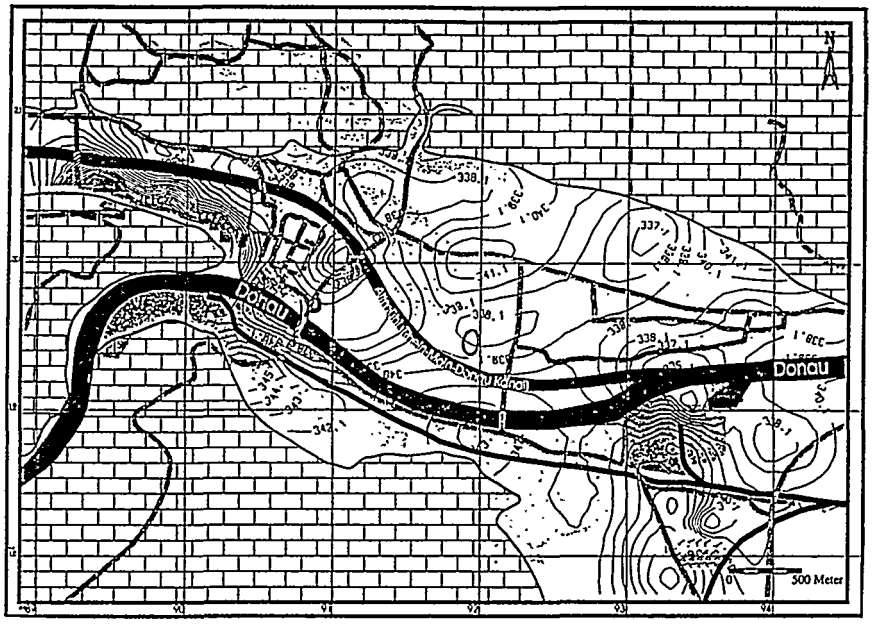


Abb. 11.3 Verlauf der Malmoberkante im Raum der Kelheimer Schüssel

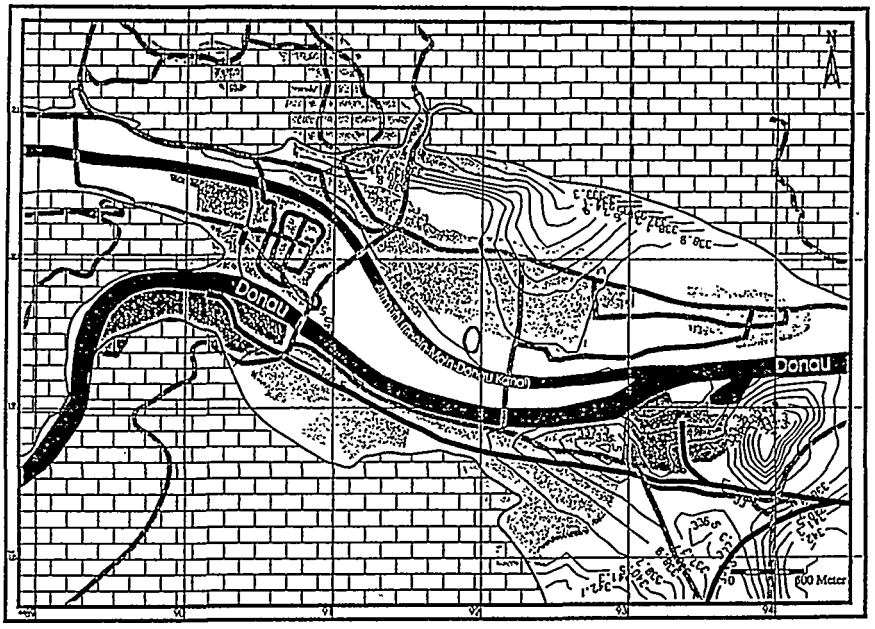


Abb. 11.4: Grundwasserhöhenplan für den Raum der Kelheimer Schüssel (März 1995)

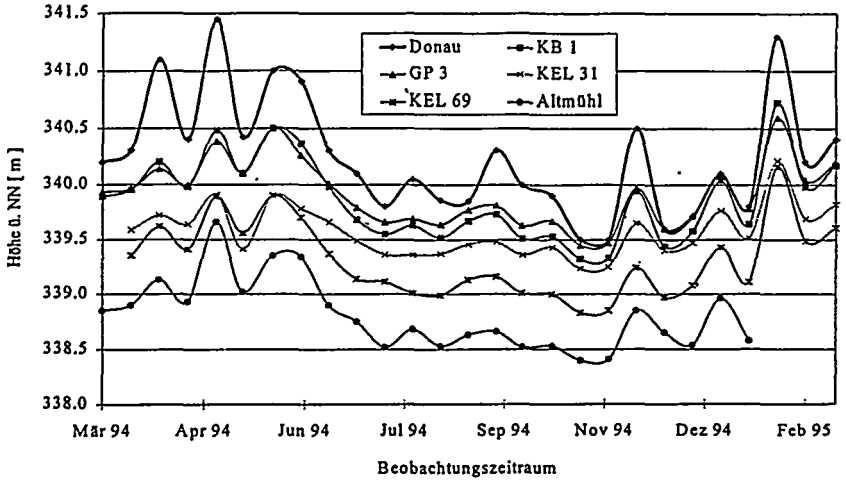


Abb. 11.5: Spiegelgang der Donau und des Grundwassers im Stadtgebiet von Kelheim

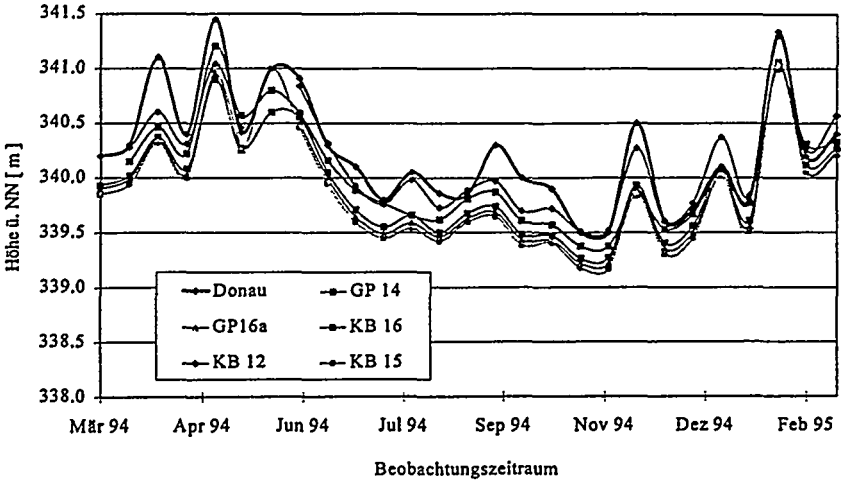


Abb. 11.6: Spiegelgang der Donau und des Grundwassers im Gebiet der Bayerischen Zellstoff GmbH

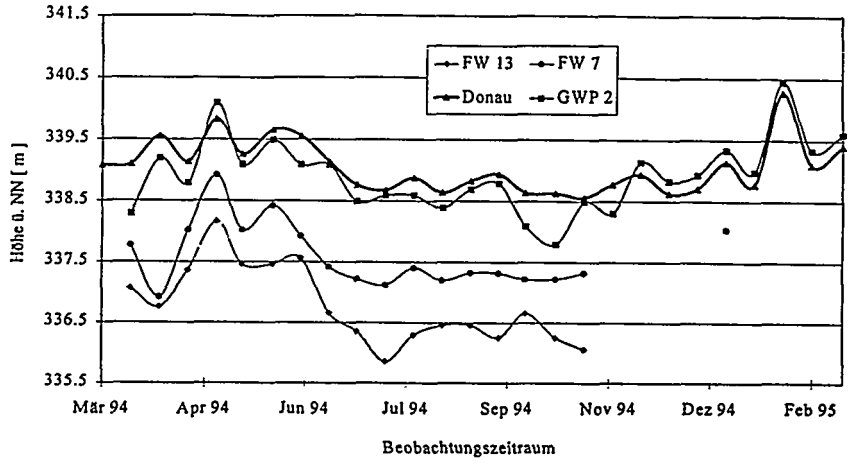


Abb. 11.7: Spiegelgang der Donau und des Grundwassers im Gebiet der Faserwerke Kelheim

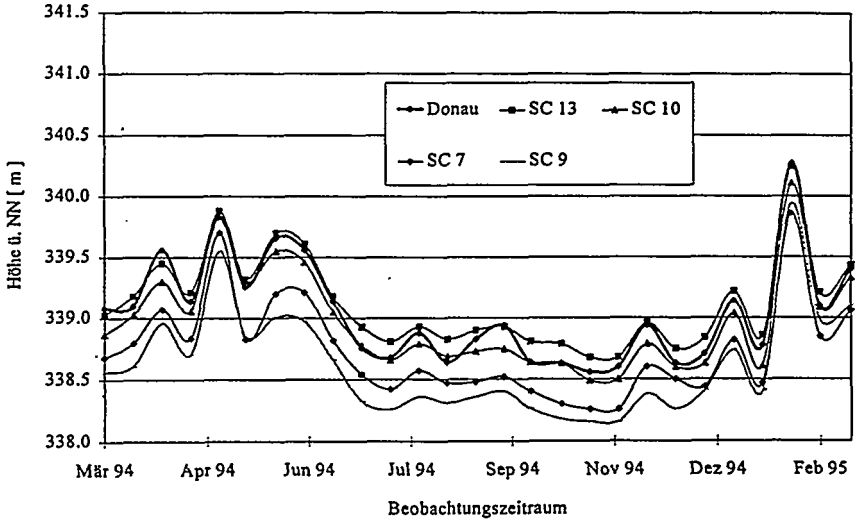


Abb. 11.8: Spiegelgang der Donau und des Grundwassers im Gebiet der Süd-Chemie AG, Werk Kelheim

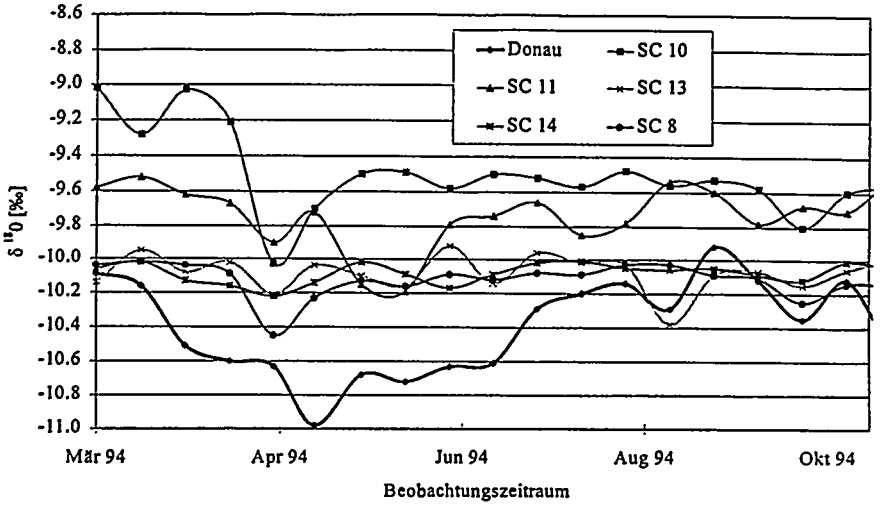


Abb. 11.9: ^{18}O-Gang in der Donau und im Grundwasser unter dem Gelände der Süd-Chemie AG, Werk Kelheim

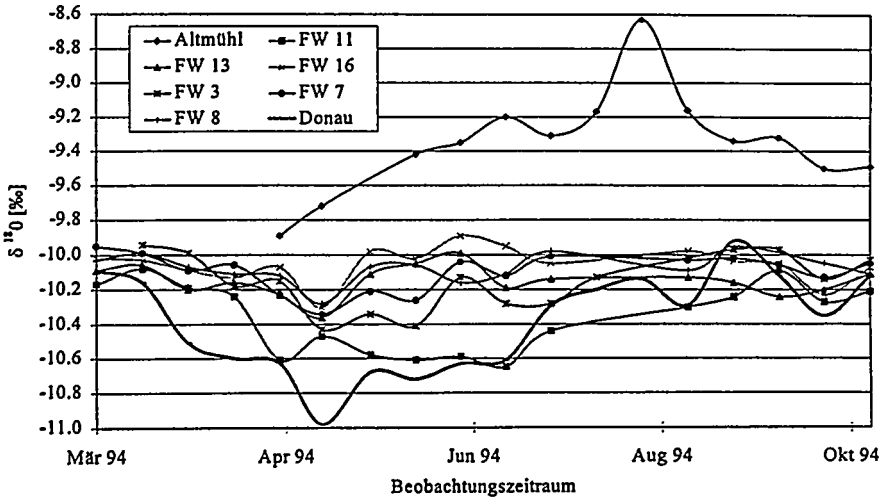


Abb. 11.10: ^{18}O-Gang in der Donau und im Grundwasser unter dem Gelände der Faserwerke in Kelheim

Das Grundwasser in den Kiesen und den karbonatischen Festgesteinen bildet eine hydraulische Einheit. Dies zeigen gleichsinnige Grundwasserspiegelschwankungen in den beiden Gesteinseinheiten wie auch die Tatsache an, daß beim Abteufen von Bohrbrunnen die Grundwasserspiegel keine Lageveränderung erfahren, wenn die wasserführenden Kiese durchteuft sind und das karbonatische Festgestein durchörtert wird.

Naturbelassen bilden die Donau und die Altmühl in der Kelheimer Schüssel die Vorfluter für das Grundwasser. Diese Vorflutwirkung ist allerdings schon seit langem durch die bestehenden und genehmigten Grundwasserentnahmen und neuerdings auch durch wasserbauliche Maßnahmen verändert worden. Um dies zu erfassen, wurden über ein Jahr hinweg in regelmäßigen Zeitabständen Grundwasserstands- und Isotopenmessungen an den Vorflutern und am Grundwasser folgender Bohrbrunnen vorgenommen:

Rechts der Donau	
Süd-Chemie AG	SC6 -SC7 - SC8 - SC10 - SC9 - SC10 - SC13 - SC14
Faserwerke Kelheim	GWP1 - GWP2 - GWP3 - FW3 - FW7 - FW8 - FW11 - FW13 - FW16
Bayerische Zellstoff GmbH	GP14 - KB15 - GP16a - KB12 - KB16
links der Donau	GP3 - KB1 - KB4 - GP19 - KEL31 - KEL69,
Donau bei	Weltenburg, Faserwerke, Saal und
Altmühl bei	der neuen Donaubrücke.

Zusätzlich wurden im November 1994 und März 1995 je eine Gesamtbeprobung bzw. Grundwasserspiegelmessungen in allen Grundwassermeßstellen zwischen der Weltenburger Enge und Kelheimwinzer vorgenommen.

11.2.1 Der Verlauf der Grundwasseroberfläche im März 1995

Im März 1995 wurde in allen verfügbaren Grundwassermeßstellen im Raum Kelheim die Grundwasserspiegel eingemessen und in einem Grundwasserhöhenplan zusammengestellt (Abb. 11.4). Dieser Grundwasserhöhenplan zeigt mit

zwei örtlichen Ausnahmen (s.u.), daß die Donau zu dieser Zeit in der gesamten Kelheimer Schüssel ins Grundwasser einspeist und der Altmühlkanal u.U. sogar unterflossen wird.

Diese Vorflutverhältnisse im Raum Kelheim-Kelheimwinzer sind seit langer Zeit durch starke Grundwasserentnahmen im Norden (Stadtwerke Kelheim) und Süden (Faserwerke und Süd-Chemie AG) der Kelheimer Schüssel geprägt. Zwischen diesen Entnahmebereichen bestehen offensichtlich keine Querverbindungen.

Noch vor wenigen Jahren bestand zwischen Donau und Altmühl unter dem Stadtgebiet von Kelheim eine unterirdische Wasserscheide; diese ist durch den Rhein-Main-Donau-Kanal im Abschnitt Kelheim verloren gegangen. Heute liegt die Altmühl etwa 1,5 m tiefer als die Donau im selben Bereich.

Die regelmäßig über ein Jahr hinweg durchgeführten Grundwasserspiegelmessungen zeigen in Profilen quer zur Donau, daß dieses Momentbild der Grundwasserbewegung offensichtlich über das ganze Jahr hinweg besteht (Abb. 11.5, 11.6, 11.7, 11.8): Stets liegen die gemessenen Grundwasserspiegel in diesen Profilen unter dem Donauwasserspiegel und zwar um so tiefer, je weiter entfernt der Meßpunkt von der Donau entfernt liegt. Die gleichzeitig mit den Grundwasserspiegelmessungen durchgeführten ^{18}O-Messungen am Grundwasser bestätigen, daß in fast allen Grundwasserpegeln in Donaunähe noch ein Donaueinfluß erkennbar ist (Abb. 11.9, 11.10).

Eine Ausnahme hinsichtlich der Uferfiltration der Donau macht das Grundwasser auf dem zentralen Gelände der Süd-Chemie AG; der Bohrbrunnen 13 hat einen Grundwasserspiegel, der etwas über dem Donauniveau liegt. Bohrbrunnen 13 steht neben den Absitzbecken für die Prozeßabwässer; die in den Untergrund versickern und zu einer örtlichen Aufhöhung des Grundwasserspiegels führen. Die übrigen Grundwasserspiegel auf dem zentralen Gelände der Süd-Chemie AG liegen geringfügig unter dem Donauniveau. Hier ist es allerdings bemerkenswert, daß die ^{18}O-Gehalte keinen Einfluß der Donau auf das dortige Grundwasser erkennen lassen (Abb. 11.10). Diese Feststellung wurde auch bereits in früheren Jahren getroffen und läßt sich durch zwei Beobachtungen stützen:

- Das Grundwasser bildet im zentralen Bereich der Süd-Chemie AG beidseitig der Donau ein Plateau, das geringfügig unter dem Donauwasserspiegel liegt.
- Spezialuntersuchungen zeigen (IFH-JB. 1993), daß die Porengrößenverteilung der Kiese in der Kelheimer Schüssel eine Kolmatierung der Kiese im Flußbett durchaus begünstigen könnte.

In gleicher Weise zeigen die ^{18}O-Messungen auf dem Gelände der Faserwerke Kelheim keinen meßbaren Einfluß von Donauwasser. Generell deutet sich in Kelheim an, daß starke Grundwasserentnahmen neben der Donau eher als solche in einiger Entfernung von der Donau zur Kolmatierung der Kiese im Donaubett führen.

Wie erwähnt, haben die quartären Kiese in der Kelheimer Schüssel nur eine geringe Mächtigkeit und sind vielerorts grundwasserfrei. Die Grundwasserentnahmen in der Kelheimer Schüssel geschehen im wesentlichen aus den karbonatischen Festgesteinen des Malms. In ihnen beherrschen Klüfte und Lösungshohlräume das unterirdische Abflußgeschehen und bestimmen die Geometrie von Absenktrichtern und Pumpmulden. Angesichts der Tatsache, daß selbst kräftige Grundwasserentnahmen nur lokale Absenktrichter erzeugen, wird es für möglich gehalten, daß die Absenktrichter der Faserwerke Kelheim und der des Bohrbrunnens 8 der Süd-Chemie AG aufgrund der Klüftigkeit des Gesteins zwischen sich einen Stillraum entstehen lassen, in den die Donau nicht hineininfiltriert.

11.2.2 Ergebnisse der Messung der Grundwasserfließgeschwindigkeiten und -fließrichtungen

Der Grundwasserabfluß wurde im November/Dezember 1994 durch Einbohrlochmessungen der lokalen Filtergeschwindigkeitsvektoren q in 24 für die Messung geeigneten Pegeln des Meßstellennetzes ermittelt. Die Vektoren können in Betrag und Richtung je nach Struktur und Textur der anstehenden Formationen über weite Bereiche streuen. Die Ergebnisse der lognormal verteilten Filtergeschwindigkeiten q sind im Wahrscheinlichkeitsnetz und die der normal verteilten Richtungen im Polardiagramm dargestellt. Demnach fließt das Grundwasser mit einem mittleren spezifischen Grundwasserabfluß von μ = 0,3 m/d (Standardabweichungen $-\sigma$= 0,08, $+\sigma$= 1) in nordöstlicher Richtung (μ

= 60°, ±σ = 35) beidseitig der Donau ab, wobei die statistischen Maßzahlen für den Abfluß in den quartären Sedimenten und im Festgestein in etwa gleich sind.

Renegate Fließrichtungen wurden in einigen Pegeln auf der Halbinsel zwischen Donau und RMD-Kanal im Bereich der alten Donaubrücke beobachtet. Sie sind das Ergebnis von geotechnischen Gründungen für den Hochwasserschutz, deren Einfluß auf den lokalen Grundwasserabfluß sich nicht durch die Beobachtungen des Grundwasserspiegels nachweisen läßt.

Tab. 11.1: Meßergebnisse zur Grundwasserfließrichtung und der Filtergeschwindigkeit in den quartären Kiesen in der Kelheimer Schüssel
3,34 = Meßwert zu hoch, da in diesem Profilabschnitt Vertikalströmungen auftreten

Grundwasserpegel	Datum	Grundwasserspiegel in m u. ROK	Meßtiefe in m u. ROK	Filtergeschwindigkeit in m/d	Grundwasserfließrichtung in Altgraden
SC 2	08.12.94	3,8	6,5	0,94	360
	08.12.94		8	0,85	350
SC 9	08.12.94	7,78	8,5	0,04	75
	08.12.94		10,5	*0,85*	50
	08.12.94		12,5	0,46	45
SC 10	08.12.94	6,25	6,8	0	entfällt
SC 11	08.12.94	6,24	7	*2,24*	nicht meßbar
	08.12.94		8,5	*1,33*	80
	08.12.94		11	0,34	40
SC 14	08.12.94	6,24	8	0,29	325
GP 2	07.12.94	4,14	6	0,87	55
GP 9	06.12.94	5,19	6,8	0,14	10
GP 10	07.12.94	3,88	9,2	0,04	95
GP 11	06.12.94	19,21	21,5	0,20	95
	06.12.94		24,5	0,13	215
GP 14	27.07.94	5,48	8	0,01	105
	27.07.94		9	0,01	190
KB 11	06.12.94	7,99	8,5	0,63	20
	06.12.94		10,5	0,49	55
	06.12.94		12,5	0,05	55

Fortsetzung Tab. 11.1 siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 11.1:

Grund-wasser-pegel	Datum	Grund-wasser-spiegel in m u. ROK	Meßtiefe in m u. ROK	Filterge-schwindigkeit in m/d	Grundwasser-fließrichtung in Altgraden
GP 17	07.12.94	6,52	7,5	0,18	25
GP 18	07.12.94	6,21	6,7	0,06	95
GP 21	07.12.94	6,98	8	0,24	40
	07.12.94		9	0,07	90
GP 22	07.12.94	3,65	4,5	0	entfällt
	07.12.94		5	0,11	100
KB 1	07.12.94	3,46	4	0,06	180
KB 4	27.07.94	5,09	11,5	0,14	85
	27.07.94		12,5	0,02	65
KB 10	27.07.94	7,97	10	0,66	50
	06.12.94		13	0,35	75
KB 12	06.12.94	6,68	7,5	0,64	35
	06.12.94		9,5	0,56	120
	06.12.94		11,5	0,08	110
KB 15	06.12.94	5,90	7,5	*3,68*	15
	06.12.94		9	*1,97*	130
KB 16	06.12.94	15,02	21	0,24	15
	06.12.94		23	0,13	130
KB 17	06.12.94	5,36	6,5	*2,45*	40
	06.12.94		8,5	*1,36*	90
KB 18	06.12.94	7,77	9,5	0,20	65
	06.12.94		11,3	0,21	75
KEL 69	07.12.94	4,05	9	0,45	270
SKP 1	07.12.94	5,36	6	0,04	105

Unter der Annahme einer hydrodynamisch effektiven Porosität der Kiese von 20 Vol. % bzw. der karbonatischen Festgesteine von 2 Vol. % (SEILER et al. 1987) errechnet sich eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit von 1,4 m/d für die Kiese und 14 m/d für das Festgestein. Aufgrund dieser langsamen mittleren Abstandsgeschwindigkeiten in den Kiesen und den karbonatischen Festgesteinen werden sich im Kelheimer Raum kurzfristige Nutzungs- bzw. Infil-

trationsänderungen an der Geländeoberfläche kaum rasch und großräumig im Grundwasser abbilden. Was heute im Untergrund von Kelheim an unerwünschten Beeinflussungen des Grundwassers beobachtet wird, ist als Summe mehrjähriger Einflüsse auf das unterirdische Wasser anzusehen. Die geringe Sensibilität des unterirdischen Wassers gegenüber kurzzeitigen Änderungen im Schadstoffeintrag wird in der karbonatischen Massenfazies aufgrund der bestehenden hohen Matrixporosität sogar noch ausgeprägter.

Tab. 11.2: Die Beschaffenheit des Kalkschotterwassers im Raum Kelheim. n = Anzahl an Proben, σ = Standardabweichung, x = Mittelwert

Anion/Kation		x	σ	n
Ca	mg/l	131	59	24
Mg	mg/l	18,1	5	24
Fe	mg/l	0,8	1,7	24
Mn	mg/l	0,3	0,3	24
Cl	mg/l	64,7	42	23
SO_4	mg/l	40,8	20	25
DOC	mg/l	5,4	3,8	7
pH		7,2	0,2	26
Leitfähigkeit	µS/cm	706	165	23
O_2	mg/l	5	2,6	22
$KMnO_4$	mg/l	2,5	2	26

11.2.3 Die chemische Zusammensetzung der Grundwässer

Die chemische Zusammensetzung des Grundwassers und der Donau wurde sowohl bei den regelmäßigen Messungen als auch bei den Stichtagsmessungen erfaßt. Dabei kann deutlich unterschieden werden zwischen

- einem geogenen Kalkschotterwasser aus den karbonatischen, quartären Kiesen (45 bis 55 Gew.-% Karbonate in der Kiesfraktion) und dem karbonatischen Festgestein und
- einem anthropogen beeinflußten Grundwasser. Die chemische Zusammensetzung des Kalkschotterwassers ist auszugsweise in Tab. 11.2 wiedergegeben.

Anthropogene Einflüsse werden dort beobachtet, (Tab. 11.3)

- wo Säuren zu einer Neutralisationsreaktion im Untergrund geführt haben; dies äußert sich in erhöhten Hydrogenkarbonat-, Calzium- und/oder Magnesium-Konzentrationen,
- wo organische Kontaminationen zu einem erhöhten DOC-Gehalt, sehr niedrigen Sauerstoff-Gehalten, einem erhöhten Ammonium-Gehalt und einem sehr geringen Nitratgehalt geführt haben und
- wo im Umfeld von pyritischen Ablagerungen oder Schlacken erhöhte Schwermetall-, Arsen- und örtlich auch Selen-Gehalte auftreten.

Die Ergebnisse zur chemischen Zusammensetzung der Grundwässer (Stichtagsmessung vom 22.11.1994) zeigt Tab. 11.3. Diese Ergebnisse können als repräsentativ für den gesamten Raum Kelheim angesehen werden, zumal die Grundwasserfließgeschwindigkeiten klein sind und deswegen jahreszeitliche Wechsel der Infiltrationsbedingungen keine großen momentanen Ausschläge im Grundwasser bewirken können.

Ausgesprochene Kontaminationsfahnen sind im Grundwasser von Kelheim selten aufzufinden. Dazu ist

- das Pegelnetz nicht dicht genug; nach aller Erfahrung zur hydrodynamischen Dispersion in den Kiesen Oberbayerns (SEILER 1985) macht die transversale Dispersion nur 1/500 der longitudinalen Dispersion aus, d.h. die Dispersionsfahnen sind nur wenig breiter (quer zur Grundwasserfließrichtung gesehen) als der Kontaminationsherd selbst.
- Es darf davon ausgegangen werden, daß zumindest die Schwermetall-Gehalte im Grundwasser aufgrund der chemischen Milieubedingungen, ihrer im allgemeinen schlechten Löslichkeit im oxidierenden Medium und ihrer schlechten Löslichkeit als Sulfide keine großen Wanderstrecken haben; d.h. wenn überhaupt, dann treten diese Kontaminationen nur im Bereich der Kontaminationsherde stark in Erscheinung.

Zwei engräumige Kontaminationsfahnen sind jedoch erkennbar, wenn auch nicht ausreichend klar abgrenzbar:

- Die erste besteht zwischen dem Landratsamt Kelheim (KB 1) und den Grundwasserpegeln KEL 31, KEL 69. Sie nimmt in ihrer Mineralisation von KB 1 in Richtung KEL 31 zu. Es erscheint vor dem Hintergrund früherer Untersuchungen und der Tatsache, daß in KB 1 die Kontaminationsstärke deutlich abgenommen hat, möglich, daß diese Kontaminationsfahne durch die Uferfiltration der Donau heute verdünnt wird.
- Die zweite besteht auf dem Gelände der Süd-Chemie AG und weist aus dem Bereich der Grundwasserpegel SC 9 und SC 10 auf die Grundwasserpegel SC 11 und SC 14.

Die erste der genannten Kontaminationsfahnen im Grundwasser weist eine organische Belastung durch hohe DOC-Werte aus; diese ist sehr sicher auf Spuckstoffe aus der Zellulosegewinnung zurückzuführen. In ihr sind vom IFH bereits früher Ligninsulfonsäuren nachgewiesen worden. Die Tatsache, daß in ihr auch gewisse Arsen-, Eisen- und Manganbelastungen auftreten, läßt vermuten, daß der Kontaminationsherd nicht nur Spuckstoffe, sondern auch Pyritabbrände gemischt mit Schlacken enthält; diese Form der Ablagerung ist typisch für Reststoffverbringungen aus der Zellulosegewinnung.

Die zweite der genannten Kontaminationsfahnen weist niedrige pH-Werte, hohe Sulfat-Konzentrationen sowie Eisen, Mangan und Arsen in erhöhten Konzentrationen auf; sie kann nur aus der Zwischenlagerung von Pyritabbränden stammen. Die Verfolgung der Arsen-Konzentrationen über längere Jahre hinweg zeigt hier, daß seit der Änderung der Zwischenlagerung der Pyritabbrände, d.h. seit 1992, z.B. die Arsen-Konzentrationen abnehmen. Diese Abnahme kann selbstverständlich nicht rasch erfolgen, da dazu die Grundwasserfließgeschwindigkeiten zu klein sind. Die niedrigen pH-Werte in dieser Kontaminationsfahne sind an sich untypisch für ein Kalkschotterwasser. Hier wird angenommen, daß es im Untergrund in der Vergangenheit zu starken Gipsanreicherungen gekommen ist, die heute mit der Löslichkeit des Karbonats in eine Lösungskonkurrenz treten; dies ist Gegenstand einer begonnenen geochemischen Modellierung.

Tab. 11.3: Chemie der Grundwässer im Raum Kelheim nach einer synoptischen Grundwasserbeprobung am 22.11.1994. - nn = nicht nachweisbar, graue Flächen = Grenzwertüberschreitung nach der Trinkwasserverordnung, bei Arsen wird bereits der Grenzwert für 1996 zugrunde gelegt

	Dimension; Bestimmungsmethode	GP 2	GP 4	KB 1	KB 4	KEL 31	KEL 69
pH-Wert	mg/l	7,52	7,42	7,39	7,17	7,43	7,44
DOC	mg/l	1,0	1,5	10,7	2,5	20,7	5,6
Na	mg/l;IC	12,9	80,2	53,9	17,2	113	36,0
K	mg/l;IC	3,9	14,6	2,7	2,8	4,2	8,4
NH_4	mg/l;IC	nn	nn	0,8	nn	1,1	2,8
Mg	mg/l;IC	16,9	16,2	22,1	18,1	27,3	17,7
Ca	mg/l;IC	87,3	86,8	73,8	102	80,2	80,8
Cl	mg/l;IC	20,6	63,1	48,7	21,3	99,6	36,5
SO_4	mg/l;IC	22,9	35,8	20,0	44,0	41,8	17,6
NO_3	mg/l;IC	4,2	4,3	0,3	0,4	0,5	0,3
HCO_3	mg/l	335	322	479	330	692	400
Sr	µg/l	207	59,2	173	326	118	139
Fe	µg/l	13,4	88,1	158	65,3	196	2632
Cu	µg/l	nn	nn	2,0	3,4	nn	1,3
Mn	µg/l	26,6	261	383	526	326	616
Zn	µg/l	17,2	56,7	46,7	191	80,6	40,4
As	µg/l	nn	nn	nn	nn	61,8	26,9
		FW 16	FW	FW 7	Donau	GWP 2	GWP 4
pH-Wert	mg/l	7,43	7,24	7,12	8,15	7,39	7,59
DOC	mg/l	0,05	6,2	1,4	3,5	2,4	2,5
Na	mg/l;IC	9,3	95,9	37,8	12,7	30,2	150
K	mg/l;IC	1,8	2,9	4,2	2,5	2,9	3,7
NH_4	mg/l;IC	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Mg	mg/l;IC	24,6	19,6	31,8	17,3	16,2	22,5
Ca	mg/l;IC	91,6	102	138	81,3	87,4	119

Fortsetzung Tab. 11.3 siehe nächste Seite

Forts. Tab. 11.3: nn = nicht nachweisbar, graue Flächen = Grenzwertüberschreitung nach der Trinkwasserverordnung, bei Arsen wird bereits der Grenzwert für 1996 zugrunde gelegt

		FW 16	FW	FW 7	Donau	GWP 2	GWP 4
Cl	mg/l;IC	25,2	32,2	29,9	15,7	24,1	255
SO_4	mg/l;IC	26,4	169	178	21,3	58,3	62,5
NO_3	mg/l;IC	15,4	nn	14,5	10,3	0,1	17,6
HCO_3	mg/l;T	316	280	307	295	600	305
Sr	µg/l;ICP	113	202	224	294	293	172
Fe	µg/l;ICP	3,6	155	60,9	453	1542	84,3
Cu	µg/l;ICP	1,9	nn	19,2	5,0	nn	1,5
Mn	µg/l;ICP	nn	33,8	57,0	64,3	290	2,7
Zn	µg/l;ICP	28,4	334	211	36,7	39,1	55,3
As	µg/l;ICP	nn	nn	50,0	nn	nn	nn
		KB 9	GP 14	GP 16a	KB 15	KB 16	KB 2
pH-Wert	mg/l	6,84	7,12	6,99	7,23	7,07	6,93
DOC	mg/l	23,8	6,7	23,0	43,4	8,6	2,1
Na	mg/l;IC	99,4	40,6	66,9	72,3	93,4	23,1
K	mg/l;IC	8,4	4,0	6,8	6,8	3,4	2,2
NH_4	mg/l;IC	5,9	3,8	3,4	5,0	nn	nn
Mg	mg/l;IC	44,7	35,3	44,2	48,0	49,7	18,0
Ca	mg/l;IC	208	172	229	179	129	150
Cl	mg/l;IC	89,4	38,2	61,5	67,0	115,6	24,9
SO_4	mg/l;IC	373	183	374	219	185	68,1
NO_3	mg/l;IC	0,4	0,2	0,4	0,5	0,4	12,6
HCO_3	mg/l;T	432	502	478	507	334	193
Sr	µg/l;ICP	315	301	357	216	226	152
Fe	µg/l;ICP	9072	56,5	956	122	1457	61,9
Cu	µg/l;ICP	15,0	1,9	8,6	3,4	2,6	3,1
Mn	µg/l;ICP	914	438	913	361	342	37,3
Zn	µg/l;ICP	1190	154	126	82,8	89,6	51,1
As	µg/l;ICP	1339	nn	17,8	258	nn	7,7

Fortsetzung Tab. 11.3 siehe nächste Seite

Forts. Tab. 11.3: nn = nicht nachweisbar, graue Flächen = Grenzwertüberschreitung nach der Trinkwasserverordnung, bei Arsen wird bereits der Grenzwert für 1996 zugrunde gelegt

		SC 10	SC 11	SC 13	SC 14	SC 4	SC 9
pH-Wert	mg/l	6,45	6,49	7,13	6,94	7,32	6,96
DOC	mg/l	2,5	2,0	1,0	2,2	1,7	1,2
Na	mg/l;IC	88,0	37,8	22,3	40,0	17,9	20,5
K	mg/l;IC	7,2	8,9	3,3	5,3	4,2	6,2
NH_4	mg/l;IC	6,1	nn	0,1	nn	0,2	nn
Mg	mg/l;IC	106	92,0	23,3	44,6	19,5	27,0
Ca	mg/l;IC	387	477	129	252	96,1	116
Cl	mg/l;IC	41,7	51,2	29,8	43,8	23,9	24,9
SO_4	mg/l;IC	938	942	87,3	369	45,3	90,7
NO_3	mg/l;IC	7,2	11,3	2,3	21,5	15,4	21,1
HCO_3	mg/l;T	520	581	321	429	291	305
Sr	µg/l;ICP	790	695	220	407	212	213
Fe	µg/l;ICP	8430	46,4	612	19,8	20,0	71,9
Cu	µg/l;ICP	23,7	9,4	3,4	5,9	4,5	5,4
Mn	µg/l;ICP	1995	784	65,6	225	1,1	12,3
Zn	µg/l;ICP	776	188	50,1	105	48,3	63,5
As	µg/l;ICP	19,8	25,1	6,4	10,5	nn	54,9

Literatur

IFH-JB (1993): **Porengrößenverteilungen in quartären Kiesen.** - GSF-HY 951/94: 161-168; (GSF) Neuherberg

SEILER, K.-P. (1985): **Results of field experiments on hydrodynamic dispersion in Quaternary gravels of southern Germany.** - IAHS-Publ. 153: 351-360; Jerusalem

SEILER, K.-P., PFAFF, T., BEHRENS, H. (1987): **Ergebnisse von Karstgrundwasseruntersuchungen im Malm der Südlichen Frankenalb.** Z. dt. geol. Ges., 138: 377-386; Hannover

SEILER, K.-P., BEHRENS, H., HARTMANN, H.-W. (1991): **Das Grundwasser im Malm der Südlichen Frankenalb und Aspekte seiner Gefährdung durch anthropogene Einflüsse.** - DGM 35: 171-180; Koblenz

12 Erfassung der Uferfiltration im Bereich des Trinkwassereinzugsgebietes der Stadt Augsburg

P. MALOSZEWSKI, P. TRIMBORN

12.1 Problemstellung

Die Stadt Augsburg bezieht nahezu ihr gesamtes Trinkwasser aus einem ca. 30 km^2 großen Gebiet südlich der Stadt, das im Westen von dem bebauten Bereich Königsbrunn und Haunstetten, im Süden von der Lechstaustufe 23 und im Osten vom Lech begrenzt wird. Es ist lechparallel ca. 10 km lang und 3 km breit. Die Förderbrunnen liegen hauptsächlich im Norden des Gebietes und in unmittelbarer Lechnähe. Das aus den Brunnen geförderte Wasser stellt eine Mischung aus dem lechbegleitenden Grundwasserstrom und uferfiltriertem Lechwasser dar. Die Lechwasserinfiltration ist u.U. nicht ganz unproblematisch, da die lechnahen Brunnen leicht von Schadensfällen im Lech beeinflußt werden können. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es deshalb, durch Messungen von Isotopengehalten im Grund- und Oberflächenwasser die Fließwege und die mittleren Fließ- und Verweilzeiten von infiltriertem Oberflächenwasser zeitlich und räumlich detailliert zu bestimmen. Ferner sollte eine Bilanz der Anteile von Uferfiltratwasser im Grundwasser erstellt werden.

12.2 Geologischer Aufbau

Der Aquifer zählt zu den für Südbayern typischen glazial und postglazial entstandenen Kalkschotteraquiferen, die sich entlang der großen Flußtäler in Süd-Nord-Richtung ausgebildet haben. Das Trinkwassergewinnungsgebiet der Stadt Augsburg liegt vollständig innerhalb der Niederterrassenschotter, die sich beidseitig des Lechs auf einer Breite von ca. 10 km erstrecken. In Lechnähe besteht der oberste Horizont aus postglazialen Lechalluvionen, die durch den ehemals stark mäandrierenden, aber jetzt begradigten und durch zahlreiche Staustufen zergliederten, Verlauf des Lechs gebildet wurden. Die Mächtigkeit der quartären Kiese beträgt ca. 10 m. Nach Süden hin nimmt sie rasch zu und erreicht im Bereich des Flughafens Lagerlechfeld nahezu 20 m. Die Basis der quartären Kiese bilden tertiäre Tone und Sande, die eine nur unvollkommene Absperrung gegen Tiefensickerung sind. Die Durchlässigkeit der quartären

Kiese ist sehr hoch (k_f=1 bis $5 \cdot 10^{-2}$ m/s); bedingt durch die fluviatile Entstehung des Aquifers mit der Ausbildung von Rinnensystemen, Totwasserbereichen o.ä. mit jeweils unterschiedlichen Korngrößenzusammensetzungen sind auch Durchlässigkeiten bis 10^{-4} m/s zu beobachten. Alte Mäander sind noch heute oberflächlich in Form zahlreicher das Gebiet durchziehender Gräben zu erkennen. Diese oft bis in den Schotter eingeschnittenen Rinnen sind z.T. trockengefallen und werden von Bächen durchflossen, die entweder künstlich vom Lech ausgeleitet sind oder Grundwasseraufbrüche darstellen. Zwischen den Bächen und dem Grundwasser bestehen enge Wechselwirkungen.

12.3 Untersuchungsumfang

Um zu verläßlichen Aussagen über die Fließwege und die mittleren Fließ- und Verweilzeiten von infiltriertem Lechwasser zu kommen, war ein möglichst dichtes Untersuchungsnetz über das gesamte Trinkwasserschutzgebiet einzurichten (s. Lageplan Abb. 12.1). Es wurden insgesamt 47 Grundwassermeßstellen ausgewählt, die das Untersuchungsgebiet in sieben Ost-West-Schnitten und einem südlichen Abschnitt im Bereich des Flughafens Lagerlechfeld erfassen. Zusätzlich wurden fünf Oberflächengewässer, nämlich die Lech-Staustufen 22 und 23, der Lech-Hochablaß, der Lochbachanstich und der Lochbach/Haunstetten beprobt. Die Probennahmen erfolgten von August 1991 bis Januar 1994 in ein-, zwei-, vier- bzw. acht-wöchigem Abstand.

12.4 Auswertung der Ergebnisse

12.4.1 *Isotopenbestimmungen*

Die ^{18}O-Schwankungen in Oberflächenwässern übertragen sich je nach dem Ausmaß der Uferfiltration auf Grundwässer. Durch Mischungsvorgänge tritt dabei zeitabhängig sowohl eine Phasenverschiebung als auch eine Dämpfung der Amplitudenschwankung des Ausgangssignals im Grundwasser auf. Diese Effekte werden im vorliegenden Fall dazu benutzt, Größe und Verteilung der Lechwasserinfiltration sowie die entsprechenden Mittleren Verweilzeiten des Lechuferfiltrats im Grundwasser zu bestimmen. Ein Vergleich der Jahresmittelwerte der Isotopengehalte im Lech, dem lechbegleitenden Grundwasserstrom und einzelnen Grundwassermeßstellen gibt Aufschluß über die jeweiligen Mischungsverhältnisse. Die Verwendung des Umwelttracers ^{18}O bietet, im

Gegensatz zu chemischen Tracern, den Vorteil eines von der Bodennutzung und -art unabhängigen Tracers.

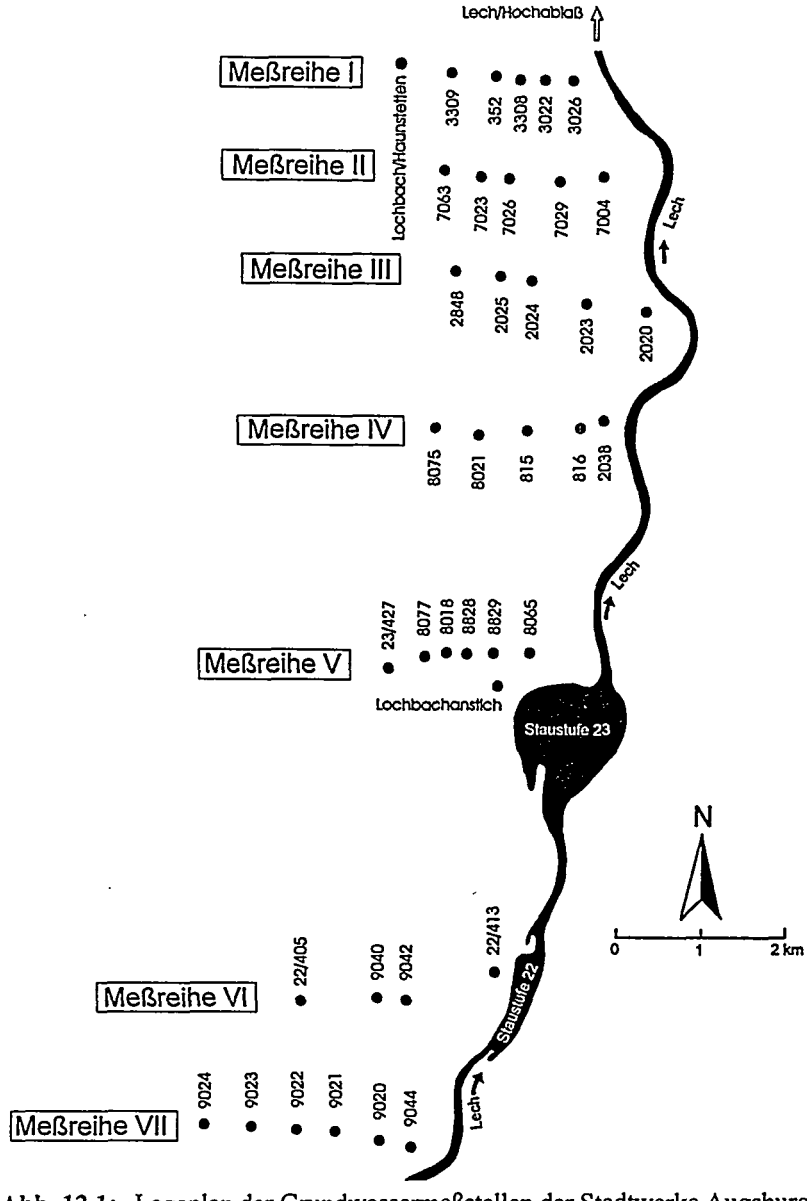


Abb. 12.1: Lageplan der Grundwassermeßstellen der Stadtwerke Augsburg

Bei der Uferfiltration vermischt sich das Oberflächenwasser mit dem Grundwasser. Zusätzlich kommt es durch Dispersions- und Diffusionsvorgänge, auch quer zur Grundwasserströmung, sowohl zu einer Verschiebung als auch zu einer Dämpfung der Jahresamplitude des ^{18}O-Gehalts im Grundwasser. Die Phasenverschiebung ist umso stärker, je höher die Verweilzeit des Grundwassers ist. Die Dämpfung der Amplitude nimmt mit dem Anteil des von der Infiltration unbeeinflußten Grundwassers zu. Der unbeeinflußte Grundwasserstrom zeigt, bedingt durch lange Fließzeiten und die starke Durchmischung mit Komponenten (Grundwasserneubildung, Infiltration) verschiedener Isotopengehalte, nahezu keine jahreszeitliche Schwankungen mehr.

12.4.2 Transportparameter des Uferfiltrates und mathematisches Konzept

Im Bereich zwischen Lech und den Pumpbrunnen wurde die Markierung des Grundwassers mit Umwelttracern gemessen und mit mathematischen Modellen interpretiert. Die Umwelttracer infiltrieren in Abhängigkeit von der hydraulischen Potentialdifferenz zwischen Lech- und Grundwasser ins Grundwasser. Der Zutritt des Umwelttracers ^{18}O erfolgt in einer zeitabhängigen spezifischen Inputfunktion. In der Literatur werden verschiedene mathematische Modelle diskutiert, die zur Interpretation von solchen natürlichen Markierungen angewendet werden. Alle diese Arbeiten basieren auf der Annahme, daß der Transport des idealen Tracers nur durch Konvektion und Dispersion geschieht. Die Dispersionstheorie gilt seit fast 30 Jahren als die beste mathematische Beschreibung des Massentransportes in wassergesättigten porösen Aquiferen. Deshalb wurde für die Interpretation der Messungen dieser Arbeit das klassische Dispersionsmodell angewandt.

Der Tracertransport im Grundwasser ist ein dreidimensionaler Prozeß. Unter bestimmten Bedingungen können jedoch die vereinfachten Formen der 3-D Gleichungen in Form von 2-D oder sogar 1-D Gleichungen den Prozeß gut approximieren. Wenn z.B. die Markierung über das gesamte Vertikalprofil des Grundwasserleiters geschieht bzw. die Entfernung zwischen Injektions- und Beobachtungsbrunnen genügend groß ist, dann tritt die transversal-vertikale Dispersion nicht in Erscheinung und es kann der Transport als zweidimensional modelliert werden. Wenn der Eintrag des Tracers zusätzlich entlang einer langen Linie erfolgt, die senkrecht zu den Stromlinien verläuft, kann die transversale horizontale Dispersion in großen Bereichen des Fließfeldes vernachlässigt

werden; für diesen Teil des Strömungsfeldes kann dann der 2-D Prozeß mit Hilfe der 1-D Transportgleichung approximiert werden.

Für die Modellierung des Grundwassertransportes zwischen Lech und Pumpbrunnen wurde angenommen, daß der Tracer (^{18}O) auf mehr als 80 % der gesamten Fließstrecke auf senkrecht zum Lech verlaufenden Stromlinien in Richtung Pumpbrunnen transportiert wird, d.h., daß die Tracereinspeisung über eine Potentiallinie entlang des Lechs erfolgt. Wegen der relativ großen Länge dieser linienförmigen Einspeisung kann angenommen werden, daß im Zentralgebiet des Beobachtungsfeldes die transversal-horizontale Dispersion nicht berücksichtigt zu werden braucht. Weiterhin kann angenommen werden, daß das Lechwasser über die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters (H) infiltriert, so daß die transversal-vertikale Dispersion ebenfalls nicht in Erscheinung tritt und somit insgesamt der Tracertransport als eindimensional zu betrachten ist.

Die Bestimmung des jeweiligen prozentualen Anteils (p) von Lechwasser im Grundwasser erfolgt aus der Mischungsformel

$$p = \frac{\overline{C_{out}} - C_M}{\overline{C_{inp}} - C_M} \qquad (5)$$

wobei $\overline{C_{out}}$ und $\overline{C_{inp}}$ die mittleren Konzentrationen des Umwelttracers im jeweiligen Brunnen- bzw. Lechwasser sind und C_M der ^{18}O-Konzentration im lechparallelen Grundwasser entspricht.

12.5 Meßergebnisse

12.5.1 Ergebnisse der Isotopenmessungen

Dic Beprobung des Lechs erfolgte wöchentlich an den Probenahmestellen Lech-Staustufen 22 und 23, Lech-Hochablaß, Lochbachanstich und Lochbach/Haunstetten (Abb. 12.1). Die ^{18}O-Einzelwerte für die einzelnen Probenahmestellen sind in Abb. 12.2 im zeitlichen Verlauf der Probennahmen dargestellt. Da das Lechwasser sämtliche Entnahmestellen ohne größere Zeitverzögerung erreicht, unterscheidet sich der Verlauf der ^{18}O-Gehalte für die einzelnen Probe-

nahmestellen nur unwesentlich. Die Einzelwerte liegen zwischen -10,63 und -13,12 ‰. Der Mittelwert über den gesamten Meßzeitraum beträgt -11,75 ‰.

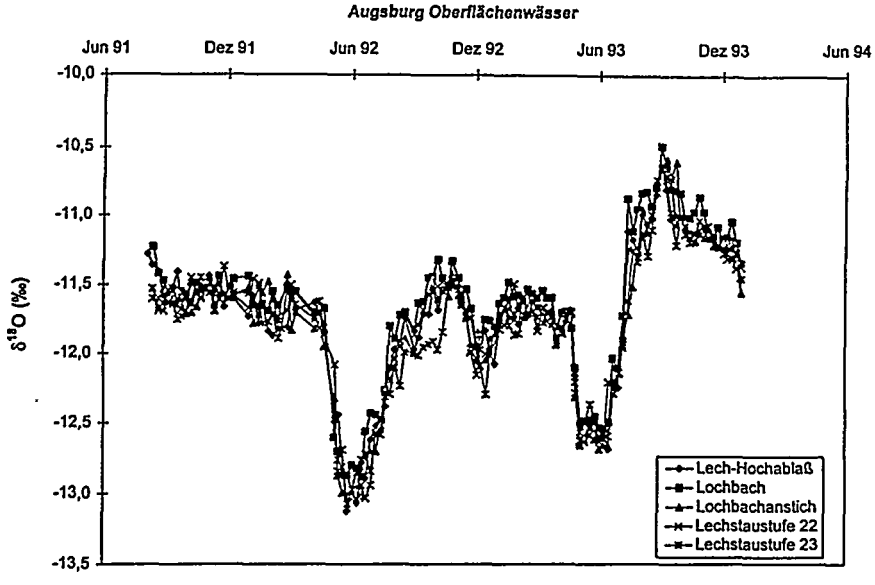


Abb. 12.2: Stadtwerke Augsburg: ^{18}O-Gehalte des Uferfiltrats (Lech-Hochablaß, Lochbach, Lochbachanstich, Lechstaustufe 22 und 23)

Die Ganglinie der ^{18}O-Gehalte (Abb. 12.2) zeigt einen Jahresgang mit einem ersten Minimum zwischen Anfang Mai und Ende August 1992 und einem zweiten zwischen Anfang Mai und Ende Juli 1993. Maximale ^{18}O-Gehalte werden im Lech im hydrologischen Winterhalbjahr gefunden. Ein weiteres, wesentlich geringer ausgeprägtes, Minimum liegt zwischen Ende November und Ende Dezember 1992. Dieser Verlauf der ^{18}O-Gehalte, mit einem Maximum im Winter und einem Minimum im Sommer, der spiegelverkehrt zum Verlauf in den Niederschlägen ist, wird verursacht durch Zufluß von isotopisch leichtem Wasser im Frühjahr und Sommer, welches durch Abschmelzen der im Winter deponierten Schneevorräte in den Alpen entsteht. Sekundäre Minima wie das im Dezember 1992 sind auf ergiebige Niederschläge mit niedrigem ^{18}O-Gehalt in diesem Zeitabschnitt zurückzuführen. Der generell ansteigende Trend im ^{18}O-Gehalt des Lechwassers über den gesamten Beobachtungszeitraum wird auch im ^{18}O-Gehalt der Niederschläge verschiedener Meßstationen aus dem Alpenraum (z.B. Garmisch-Partenkirchen) beobachtet und ist möglicherweise auf eine

generelle Änderung des Klimas (Erwärmung) im Verlauf der letzten Jahre zurückzuführen.

Die generelle Fließrichtung des Grundwasserstroms verläuft von SSW nach NNO und folgt damit weitgehend der Fließrichtung des Lechs. Der vom Lechwasser unbeeinflußte Hauptgrundwasserstrom wird durch die Meßstellen im Süden und am äußersten westlichen Rand des Untersuchungsgebietes (z.B. Pegel 23/427, Br. 1, Br. 5, BGW 1, Peg. 7) erschlossen. Der ^{18}O-Gehalt des unbeeinflußten Grundwasserstroms zeigt, bedingt durch lange Fließzeiten und die starke Durchmischung von Komponenten mit verschiedenen Isotopengehalten, keine jahreszeitlichen Schwankungen mehr. Der generell leicht ansteigende Trend im ^{18}O-Gehalt (s.o.) ist auch hier zu beobachten. Der mittlere ^{18}O-Gehalt errechnet sich zu C_M= -9,9 ‰.

In der Abb. 12.3 sind beispielgebend die Isotopenganglinien des Lechs, des unbeeinflußten Hauptgrundwasserstroms und von Meßstellen, die verschiedene Anteile an Lechuferfiltrat im Grundwasser haben, dargestellt. Deutlich sind Verschiebungen und Dämpfungen der Amplituden aufgrund unterschiedlich starker Durchmischungen von Uferfiltrat mit dem Hauptgrundwasserstrom zu erkennen.

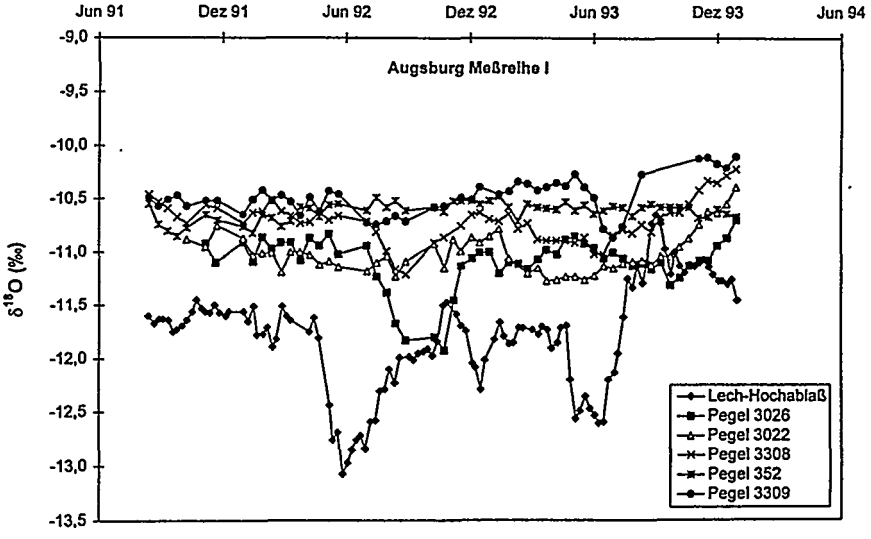


Abb. 12.3: Stadtwerke Augsburg: ^{18}O-Gehalte im Lechwasser (Lech-Hochablaß) und im Grundwasser der Pegel der Meßreihe I

12.5.2 Ergebnisse zu den Fließzeiten und der hydrodynamischen Dispersion mit dem mathematischen Modell

Die Ergebnisse der Auswertung der Isotopenmessungen mit dem Dispersionsmodell (s. Abschn. 12.4.2) sind in Tab. 12.1 zusammengestellt. Für die einzelnen Meßreihen wurden pro Pegel der prozentuale Anteil von Lechwasser (Uferfiltrat) im Grundwasser, die mittlere Fließzeit des Lechuferfiltrats und der Dispersionsparameter $P_D=D_L/vx$ berechnet. Die Anpassungen der modellierten Isotopenwerte an die gemessenen für die jeweiligen Pegel sind beispielgebend in Abb. 12.4 dargestellt. Nach diesen Auswertungen liegen die mittleren Fließzeiten des Lechuferfiltrats in den einzelnen Beobachtungspegeln zwischen 3,5 (Pegel 8065) und 26 Wochen (Pegel 352).

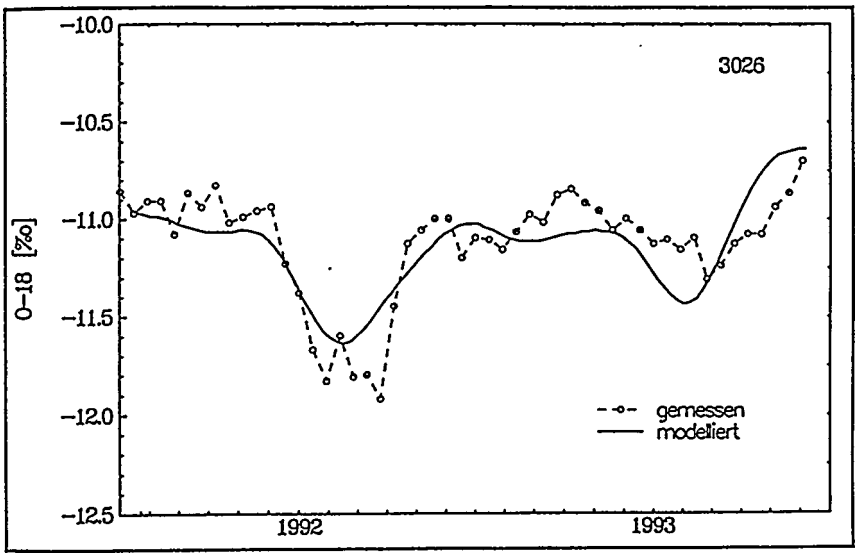


Abb. 12.4: Beispiel für den modellierten und den gemessenen ^{18}O-Verlauf für Meßstelle 3026 (Meßreihe I)

Tab. 12.1: Ergebnisse der Modellrechnung mit dem Dispersionsmodell.
N.B. = Wert kann nicht berechnet werden

Meßreihe	Meßstelle	%-Lechwasser	Mittlere Fließzeit (Wochen)	P_D (-)
I	3026	64	15	0,05
	3022	59	9	0,15
	3308	44	12	0,05
	352	37	26	0,20
	3309	31	8	0,05
II	7004	86	12	0,10
	7029	54	12	0,10
	7026	37	10	0,02
	7023	41	14	0,02
	7063	10	N.B.	0,15
III	2020	94	4	0,15
	2023	95	12	0,10
	2024	58	9	0,15
	2025	32	12	0,15
	2848	3	N.B.	
IV	2038	92	12	0,10
	816	92	9	0,10
	815	79	9	0,10
	8021	30	5	0,10
	8075	47	5	0,10
V	8065	89	3,5	0,10
	8829	75	13	0,15
	8828	46	9	0,10
	8018	21	9	0,02
	8077	15	7	0,01
	23/427	15	6	0,01
VI	22/413	94	6	0,10
	9042	25	6	0,10
	9040	23	6	0,10
	22/405	19	6	0,05
	8830	0	N.B.	
VII	9044	88	8	0,10
	9020	67	10	0,10
	9021	20	>6	0,05
	9022	16	>6	0,05
	9023	11	N.B.	
	9024	6	N.B.	
VIII	21/409	27	>6	0,10
	20/401	26	>6	0,10
	Peg. II	19	>6	0,10
	BGW 3	19	>6	0,10
	Werner	15	>6	0,10
	Br. 4	9	N.B.	
	LFG 3	6	N.B.	
	Br 1, Br. 5	0	N.B.	
	BGW 1, Peg. 7	0	N.B.	

Generell würde man erwarten, daß das Uferfiltrat die lechnächsten Pegel am schnellsten erreicht. Das trifft häufig nicht zu. Gründe dafür dürften sein

- starke Schwankungen der Durchlässigkeit im Grundwasserleiter (s. Abschn. 12.2),
- unterschiedliche, zum Teil schwankende Beeinflussungen des Grundwasserströmungsfeldes durch die einzelnen Trinkwasserentnahmebrunnen und
- die jeweilige Lage der Infiltrationsstelle für das Lechwasser (z.B. Lechausleitungen in Bäche) relativ zum Beobachtungspegel.

Es kann nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, daß z.B. die Lechstaustufe 23 in stärkerem Maße die Uferfiltration bestimmt als der Lech in seinem Unterstrom.

Für die Gesamtheit der Grundwassermeßstellen lassen sich die prozentualen Anteile von Lechwasser im Grundwasser (s. Tab. 12.1), wie in Abb. 12.5 dargestellt, in Klassen eingeteilt darstellen. Im Norden, wo die Grundwasserentnahme am größten ist, ist die Uferfiltratszone ca. 2 km breit; südlich der Staustufe 23 ist die Uferfiltratszone nur noch 1 km vom Lech.

12.5.3 Vergleich der Ergebnisse der mathematischen Modellrechnung dieser Meßreihe (1991-1994) mit den Ergebnissen einer früheren Meßreihe (1986-1988)

Die Ergebnisse der mathematischen Modellrechnung können mit den Resultaten einer früheren Meßreihe (1986-1988) verglichen werden (Tab. 12.2). Die Ergebnisse stimmen für beide Meßzeiträume sehr gut überein. Lediglich für Pegel 7023 wurde, verglichen mit der ersten Meßkampagne, ein mehr als doppelt so hoher Lechwasseranteil und eine merklich kürzere mittlere Fließzeit von ca. 14 Wochen ermittelt. Der Einfluß des Lochbaches hat sich im Laufe der Zeit offensichtlich wesentlich verstärkt (möglicherweise durch Änderung der Fördermengen in den Pumpbrunnen).

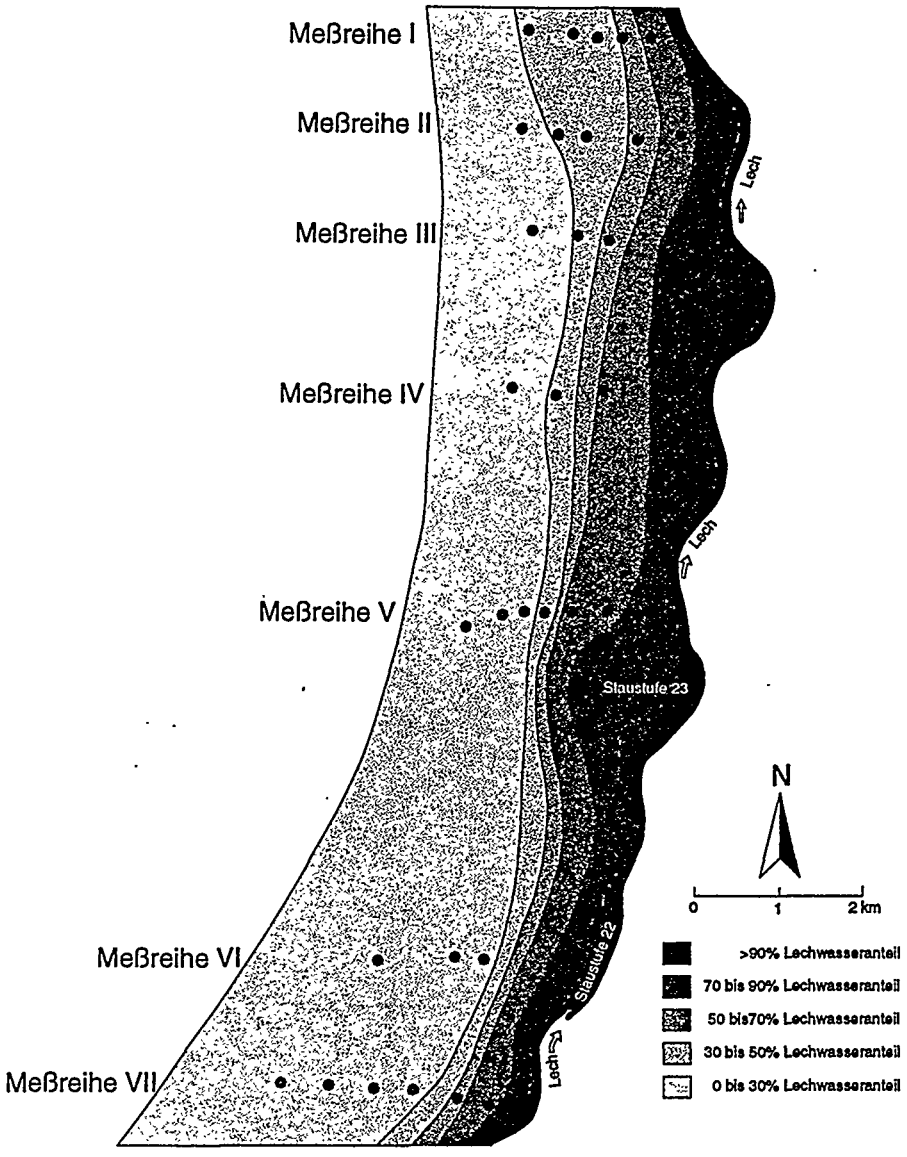


Abb. 12.5: Prozentuale Anteile von Lechuferfiltrat im Grundwasser des Trinkwassergewinnungsgebietes der Stadt Augsburg

Tab. 12.2: Vergleich der Ergebnisse zum Lechwasseranteil und zur mittleren Fließzeit des Uferfiltrats für verschiedene Meßkampagnen (1986-1988 und 1991-1994)
N.B. = Wert kann nicht berechnet werden

Meßreihe	Meßstelle	Meßzeitraum 1986-1988		Meßzeitraum 1991-1994	
		%-Lechwasser	Mittlere Fließzeit (Wochen)	%-Lechwasser	Mittlere Fließzeit (Wochen)
II	7004	87	16	86	16
	7029	46	16	54	16
	7026	31	8	37	8
	7023	15	N.B.	41	14
	7063	0	N.B.	0	N.B.
III	2020	94	4	94	4
	2023	86	14	95	12
	2024	45	15	58	15
	2025	24	14	32	14
	2048	0	N.B.	3	N.B.
IV	2038	89	14	92	12
V	8065	88	6	89	3,5
	8018	4	N.B.	21	9
	8077	0	N.B.	15	7
	23/427	0	N.B.	15	6
VI	22/413	86	6	94	6
	20/405	0	N.B.	19	6
VIII	20/401	19	N.B.	26	>6
	Peg. II	5	N.B.	19	N.B.
	BGW 3	3	N.B.	19	>6
	Werner	8	N.B.	15	>6
	Br. 4	17	N.B.	9	N.B.
	LFG 3	20	N.B.	6	N.B.
	Br. 1	14	N.B.	0	N.B.
	Br. 5	5	N.B.	0	N.B.

13 Laboruntersuchungen zum Ausbreitungs- und Abbauverhalten eines Carbamats in einem quartären Kies

D. KLOTZ, R. TYKVA[1)]

[1)]Institut für Organische Chemie und Biochemie
Prag/Tschechische Republik

Von der oberen Bodenzone über die Sickerwasser- in die Grundwasserzone hinein nimmt die Biomasse und die mikrobielle Aktivität stark ab. Bisher liegen wenig Untersuchungen vor, die sich mit dem Abbau von Xenobiotika unterhalb der belebten Bodenzone beschäftigen. Laborversuche mit Atrazin und Terbuthylazin zeigten (KLOTZ 1994), daß in Kiesen, die weit unterhalb der oberen Bodenzone entnommen wurden, auch ein biotischer Abbau stattfindet.

Im folgenden wird über Laborversuche zum Abbauverhalten eines Carbamats in einem quartären Kies mit verschiedenen Biomassen und bei verschiedenenTemperaturen, d.h. bei verschiedenen mikrobiellen Aktivitäten berichtet. Die Abbauversuche wurden durchgeführt in Säulen und durch mikrobielle Plattenuntersuchungen.

Als Pestizid wurde das ^{14}C-ringmarkierte Insektizid Ethyl N-(2-(4'-[2",2"-(Ethylendioxy)-1"-cyclohexylmethyl]phenoxy)ethyl)carbamat eingesetzt (Strukturformel s. Abb. 13.1). Die Analytik des Pestizids und der entstehenden Metabolite geschah durch Betastrahlungsmessung (Summe der Gesamtwirkstoffe) und durch Radio-HPLC (getrennt Pestizid und Metabolite).

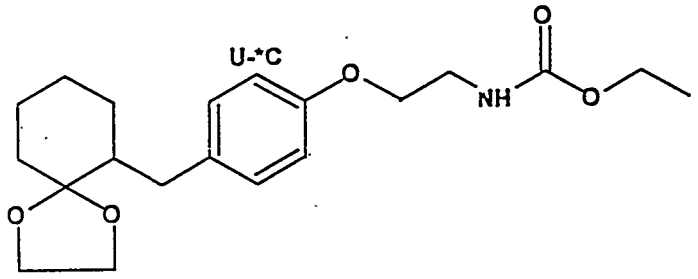


Abb. 13.1: Strukturformel des eingesetzten Carbamats

Als Sediment wurde quartärer Kies aus der Gegend von Dornach/Bayern eingesetzt, als Wasser ein Kalkschotterwasser verwendet.

Die eingesetzten Kies-Kalkschotter-Systeme wurden ca. 2 Wochen vor Versuchsbeginn frisch aus Aufschlüssen bzw. aus einer Bohrung entnommen. In der Zeit zwischen Probenahme und Versuchsbeginn wurden die Kies- und Wasserproben kühl und dunkel gelagert.

Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Carbamats wurde in Durchlaufsäulen-Anordnungen (KLOTZ 1992) bei wassergesättigtem Fließen in vier Meßreihen unter natürlichen Filtergeschwindigkeiten (ca. $6 \cdot 10^{-4}$ cm/s) bestimmt:

Meßreihe 1: Kies und Kalkschotterwasser ohne Vorbehandlung, Versuchstemperatur 21 °C

Meßreihe 2: Kies und Kalkschotterwasser ohne Vorbehandlung, Versuchstemperatur 9 °C

Meßreihe 3: Kies durch Strahlung sterilisiert, Kalkschotterwasser 1 h abgekocht, Versuchstemperatur 21°C (Für die Bestrahlung der Sedimentproben danken wir Herrn Dr. M. Schloter, GSF-Institut für Bodenökologie)

Meßreihe 4: Kies und Kalkschotterwasser autoklaviert (8 h bei 150 °C) Versuchstemperatur 21°C.

Damit sind aus den Ergebnissen der vier Meßreihen Aussagen abzuleiten zum Einfluß abnehmender Biomasse (Meßreihe 1 und 2) sowie abnehmender mikrobieller Aktivität (Meßreihe 1 und 2) bei gleicher Biomasse auf den biotischen Abbau des Carbamats.

Folgendes Versuchsschema wurde bei den Durchlaufsäulen-Versuchen angewandt: Im Vorlauf über eine Woche stabilisiert sich das Korngerüst, gleichzeitig findet eine Konditionierung des Kies-Systems statt. Vor dem eigentlichen Migrationsversuch des Carbamats (Dauer: 7 d) wurde ein Tracerversuch mit tritiiertem Wasser zur Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit (Dauer: 2 d) durchgeführt.

Tab. 13.1: Lagerungsparameter (totale Porosität n) und hydraulische Kenngrößen (effektive Porosität n_{eff}, Dispersivität α) der untersuchten Kies-Kalkschotterwasser-Systeme sowie dynamischer Sorptionsparameter (Wiedererhalt W, Retardationsfaktor R_f) des Carbamats und der entstandenen Metabolite
MR = Meßreihe, T = Versuchstemperatur

	System-Beschreibung		T	Lagerungsparameter hydraulische Größen		
MR	Kies	Wasser		n	n_{eff}	α[cm]
1	ohne Vorbehandlung		21° C	0,197	0,135	16
2	ohne Vorbehandlung		9° C	0,173	0,112	30
3	steril (Strahlung)	abgekocht (1 h)	21° C	0,195	0,182	6
4	autoklaviert (8 h, 150 ° C)		21° C	0,197	0,166	12

	dynamische Sorptionsparameter			
	Rf	W [%]		
MR		^{14}C-ges.	Carbamat	Metabolite
1	6,4	76,6	0,0	76,6
2	4,6	96,8	79,1	17,7
3	8,9	66,9	38,9	28,0
4	10,0	60,3	51,2	9,1

In Tab. 13.1 sind die Wiedererhalte und Retardation des im Säulenauslauf registrierten Gesamt-^{14}C zusammengestellt: Die Retardation nimmt mit abnehmender Biomasse (Meßreihe 1, 3 und 4, Temperatur 21 °C) zu. Die nichtbehandelten Kies-Systeme (Meßreihe 1 und 2) verfügen bei gleicher Biomasse über verschiedene mikrobielle Aktivität, die Carbamatwirkstoffe sind bei 9 °C (Meßreihe 2) mobiler als bei 21 °C (Meßreihe 1).

In Abb. 13.2 bis 13.5 sind die am Säulenauslauf registrierten ^{14}C-Durchgangskurven des Carbamats und entstandener Metabolite dargestellt. Die Durchgangskurven der Meßreihe 3 und 4 (Abb. 13.4 und 13.5) sind zweigipflig, wahrscheinlich bedingt durch Veränderung der Sorptionsplätze.

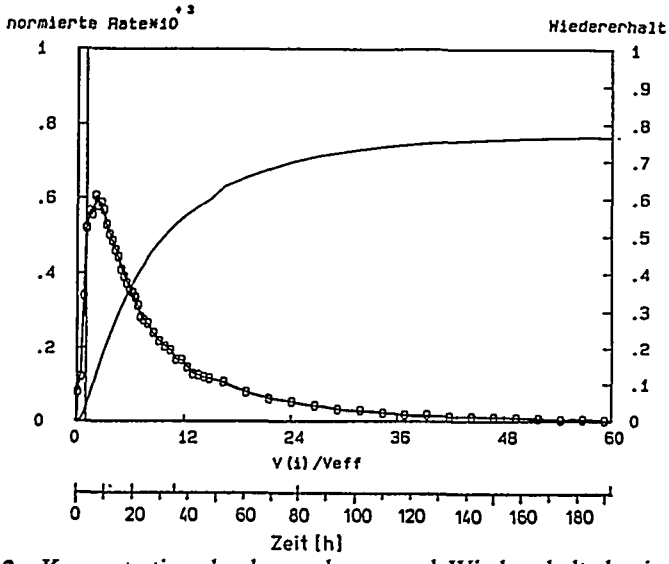


Abb. 13.2: Konzentrationsdurchgangskurve und Wiedererhalt der im Säulenauslauf registrierten Gesamt-^{14}C-Konzentration. Meßreihe 1; normierte Rate = Konzentration/Applikationsmenge, V/Veff = aufsummiertes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

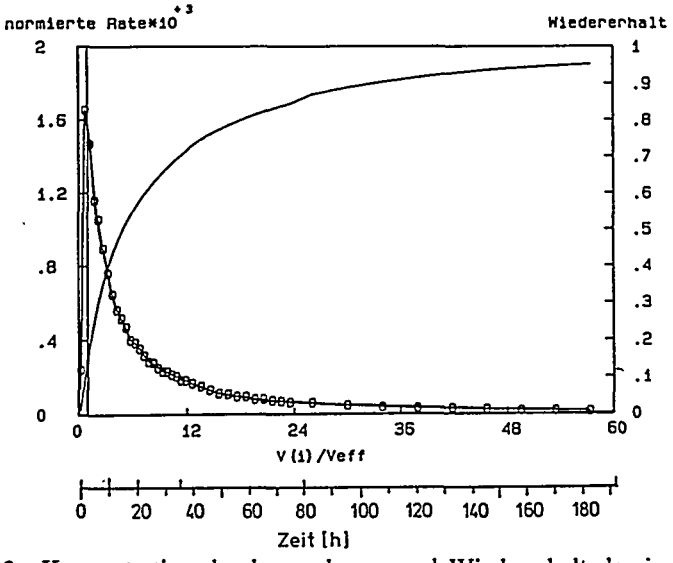


Abb. 13.3: Konzentrationsdurchgangskurve und Wiedererhalt der im Säulenauslauf registrierten Gesamt-^{14}C-Konzentration. Meßreihe 2; normierte Rate = Konzentration/Applikationsmenge V/Veff = aufsummiertes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

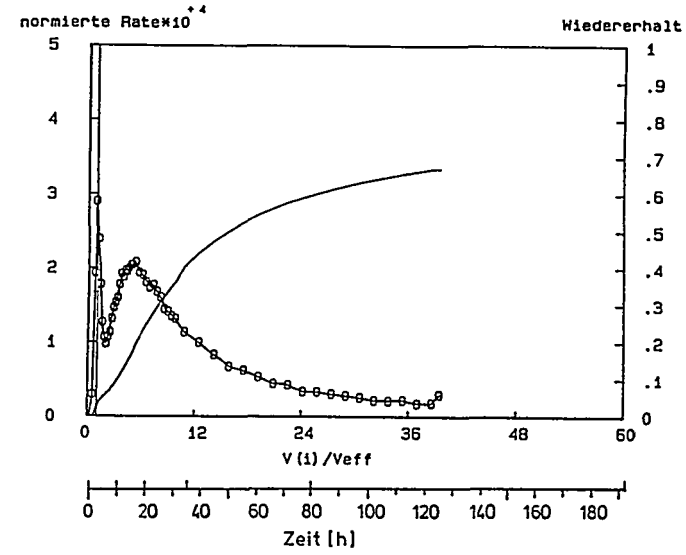


Abb. 13.4.: Konzentrationsdurchgangskurve und Wiedererhalt der im Säulenauslauf registrierten Gesamt-^{14}C-Konzentration. Meßreihe 3;
normierte Rate = Konzentration/Applikationsmenge
V/Veff = aufsummiertes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

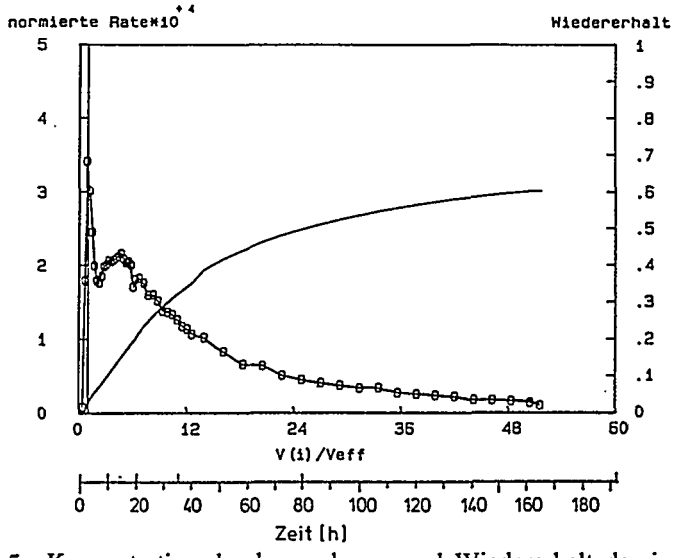


Abb. 13.5.: Konzentrationsdurchgangskurve und Wiedererhalt der im Säulenauslauf registrierten Gesamt-^{14}C-Konzentration. Meßreihe 4;
normierte Rate = Konzentration/Applikationsmenge
V/Veff = aufsummiertes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

Aus den pro Migrationsversuch im Säulenauslauf genommenen Proben wurden fünf Mischproben hergestellt, die auf Abbauprodukte analysiert wurden. Dabei wurden bis zu sieben nicht weiter identifizierte Metabolite registriert:

- Für das natürliche Kies-System und Versuchstemperaturen von 21 °C wird das gesamte Carbamat metabolisiert (Abb. 13.6).

- Bei 9 °C wird im natürlichen Kies-System hauptsächlich die erste Probe zu Metaboliten abgebaut (Abb. 13.7), der Abbau ist durch die geringere mikrobielle Aktivität bei 9 °C geringer als bei 21 °C (Tab. 13.1).

- Bei dem durch Strahlung sterilisierten Kies wird die Hälfte des Carbamats metabolisiert (Abb. 13.8).

- Nach Autoklavierung des Kies-Systems (8 Stunden bei 150 °C, keimfrei) findet ein geringer Abbau (hauptsächlich bei der ersten Probe) des Carbamats statt (Abb. 13.9).

Der Wiedererhalt des gesamten ^{14}C (Tab. 13.1) nimmt mit abnehmender Temperatur (Meßreihe 1 und 2) zu und mit abnehmender Biomasse ab (Meßreihe 1, 3 und 4). Ähnliche Tendenzen gelten für den Wiedererhalt des Carbamats selbst.

Die für den biotischen Abbau des Carbamats im Kies verantwortlichen Mikrolebewesen wurden durch die in Abb. 13.10 schematisch dargestellte mikrobiologische Methode bestimmt (KLOTZ et al. 1994). Die mikrobiellen Stämme wurden vom Kies eluiert, durch verschiedene Agarplatten-Bebrütung sichtbar gemacht und durch Mikroskopieren gemäß ihrer Morphologie und Fähigkeit, Sporen zu bilden sowie Bestimmung der Grampositivität charakterisiert. Tab. 13.2 zeigt, daß aus dem Kies zwei Pilz- (Isolate Q 1, Q 2) und 22 Bakterienstämme (Q 3 bis Q 24) isoliert wurden.

Die für den biotischen Abbau des Carbamats zuständigen Pilze oder Bakterien wurden durch Bebrütung von Platten, die mit dem Carbonatwirkstoff als einziger Kohlenstoffquelle belegt waren, bestimmt. Es zeigte sich (Tab. 13.2), daß von den 24 Isolaten nur zwei Pilze (Isolate: Q 1 und Q 2, Penicillium und Rhizopus) und eine Bakterienart (Q 16, identifiziert als Arthrobacter nicotianae) carbamatabbauend sind.

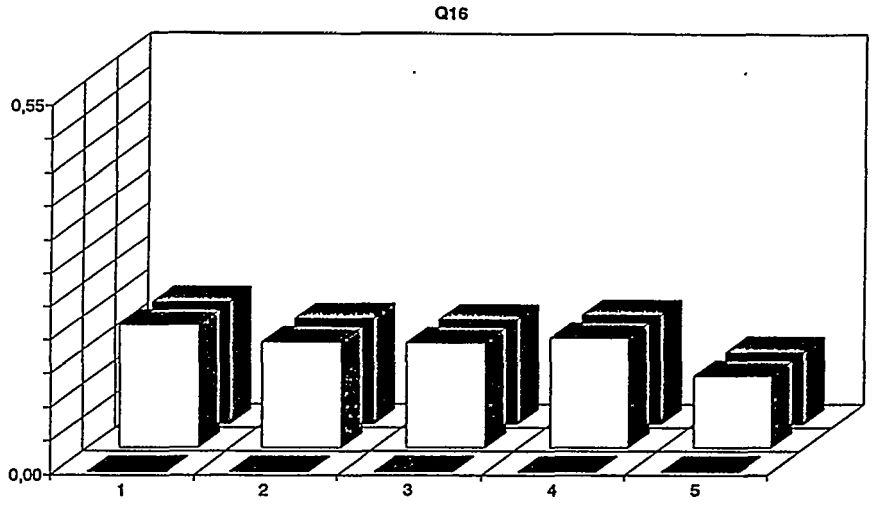


Abb. 13.6: Gesamt-^{14}C (hinten), Summe der Metabolite (Mitte) und des Carbamats (vorn) in den Mischproben der Meßreihe 1
Mischproben (s. Abb. 13.2):
0 - 10 h: 1, 10 - 20 h: 2, 20 - 36 h: 3, 36 h - 80 h: 4, 80 - 192 h: 5

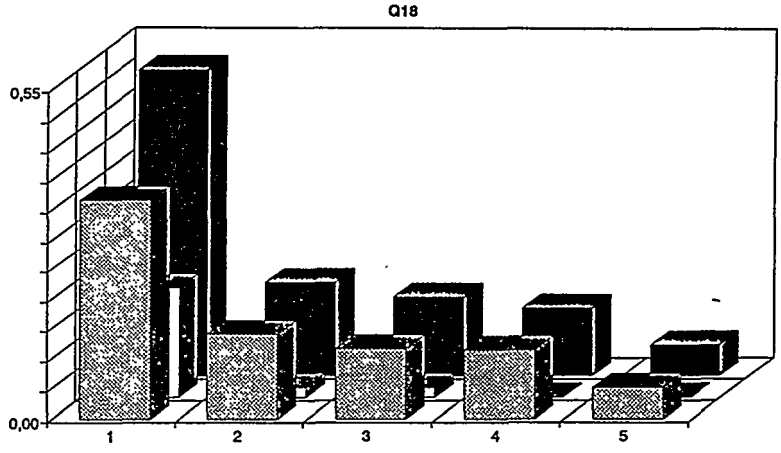


Abb. 13.7: Gesamt-^{14}C (hinten), Summe der Metabolite (Mitte) und des Carbamats (vorn) in den Mischproben der Meßreihe 2
Mischproben (s. Abb. 13.3):
0 - 10 h: 1, 10 - 20 h: 2, 20 - 36 h: 3, 36 h - 80 h: 4, 80 - 192 h: 5

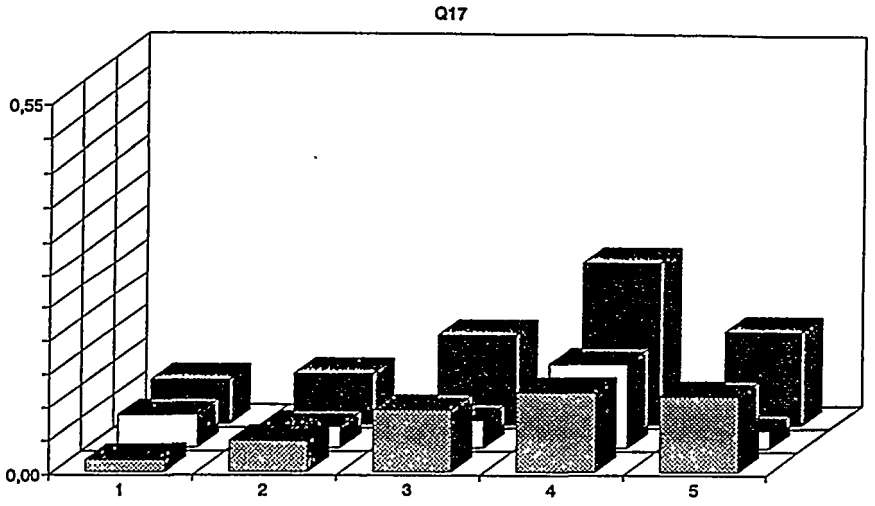


Abb. 13.8: Gesamt-^{14}C (hinten), Summe der Metabolite (Mitte) und des Carbamats (vorn) in den Mischproben der Meßreihe 3
Mischproben (s. Abb. 13.4):
0 - 10 h: 1, 10 - 20 h: 2, 20 - 36 h: 3, 36 h - 80 h: 4, 80 - 192 h: 5

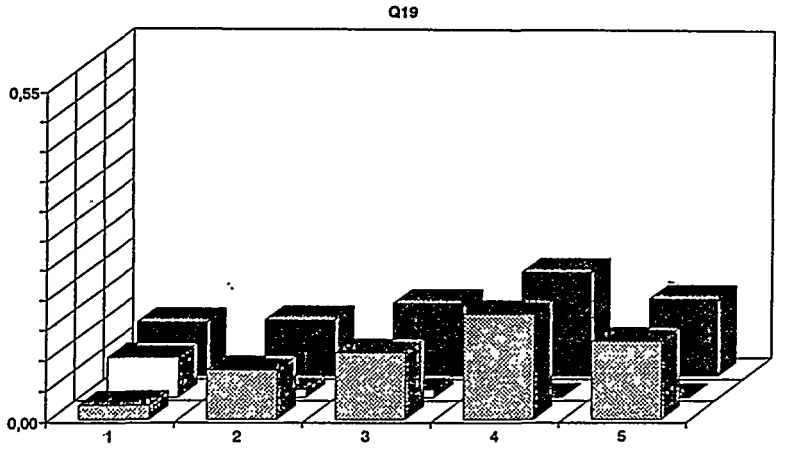


Abb. 13.9: Gesamt-^{14}C (hinten), Summe der Metabolite (Mitte) und des Carbamats (vorn) in den Mischproben der Meßreihe 4
Mischproben (s. Abb. 5):
0 - 10 h: 1, 10 - 20 h: 2, 20 - 36 h: 3, 36 h - 80 h: 4, 80 - 192 h: 5

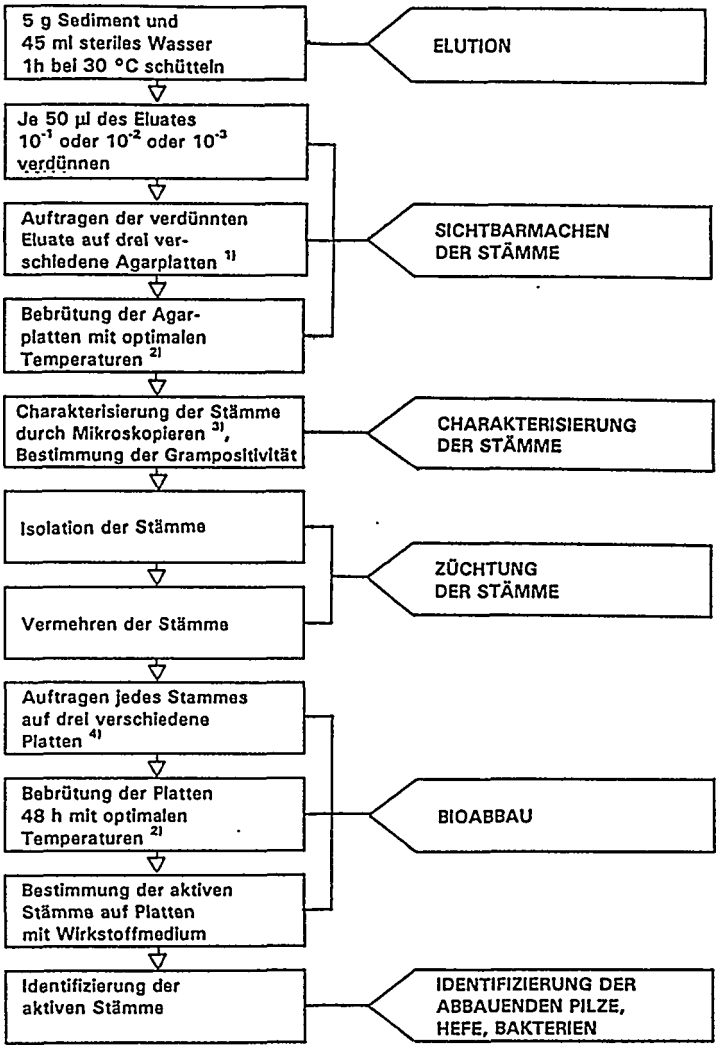


Abb. 13.10: Schematische Darstellung der Methode zur Bestimmung der aktiven Stämme, die den Carbamatabbau bewirken.

Tab. 13.2: Die im Kies-System isolierten 24 Pilze und Bakterien, Charakterisierung und Bebrütung auf verschiedenen Medien
GM = Glucose-Medium, WM = Wirkstoff-(Carbamat)-Medium, MM = Minimal-Medium (ohne organischen Kohlenstoffe)

Isolat Nr.	Charakterisierung	Bebrütung von		
		GM	WM	MM
Q 1	Penicillium	+	+	-
Q 2	Rhizopus	+	+	-
Q 3	G-rods	-	-	-
Q 4	G+rods	-		
Q 5	G-rods	+	-	-
Q 6	G-rods	-		
Q 7	Pseudomonas	+	-	-
Q 8	G+cocci, Sarcina	+	-	-
Q 9	G+cocci	+	-	-
Q 10	G+cocci	-		
Q 11	G-long rods	+	-	-
Q 12	G+cocci	-		
Q 13	G+short rods	-		
Q 14	G-rods	+	-	-
Q 15	G+rods sporulating (+)	-	-	-
Q 16	See below	+	+	-
Q 17	G+rods Bacillus	+	-	-
Q 18	G+cocci, G+rods	-		
Q 19	actinomycete	+	-	-
Q 20	G-oval rods	+	-	-
Q 21	G+thick rods	+	-	-
Q 22	G+long rods	+	-	-
Q 23	G+short rods	-		
Q 24	G-rods	+	-	-

Versuche mit den isolierten Pilzen Q 1 und Q 2 und den Bakterien Q 16 zeigten (Abb. 13.11), daß die Aktivität dieser aktiven Stämme von der Temperatur und dem pH-Wert abhängig ist. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den vorn dargestellten Ergebnissen der Strömungsversuche (pH ≈ 8, Temperatur 9 °C und 21 °C).

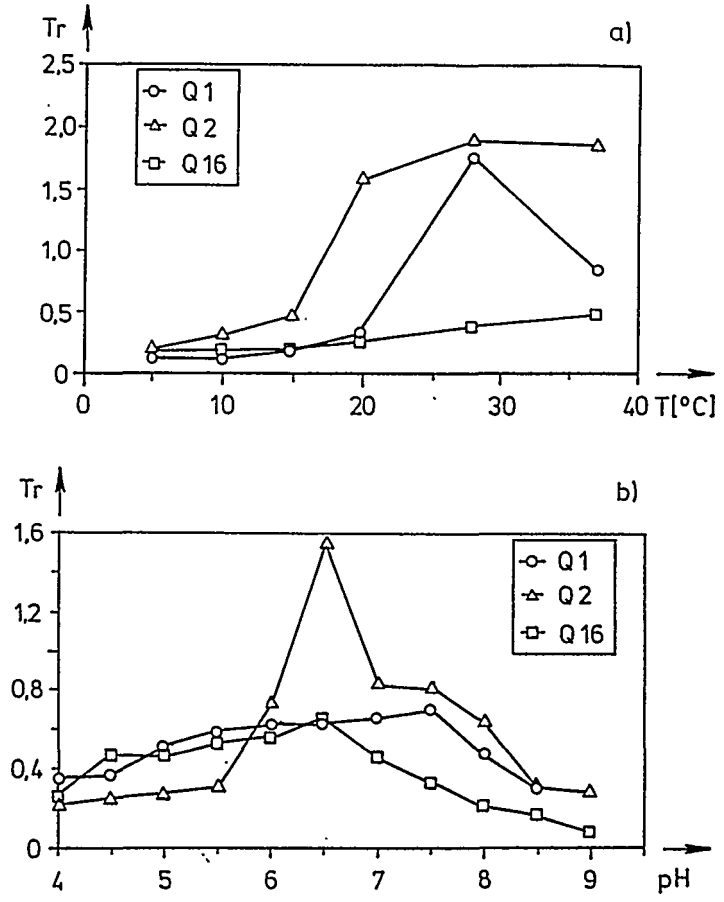


Abb. 13.11: Trübungsmessungen als ein Maß für die Pilz- oder Bakterienanzahl in Abhängigkeit der Temperatur (a) und des pH-Wertes (b) für zwei Pilze Q 1 und Q 2 und die Bakterien Q 16

Literatur

KLOTZ, D. (1992): **Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration.** - GSF-Bericht 7/91, 118 S.

KLOTZ, D. (1994): **Ausbreitungs- und Abbauverhalten von ^{14}C-Terbuthylazin und ^{14}C-Parathion-ethyl in der unteren Sickerwasserzone und in der Grundwasserzone.** - In: Aufklärung der Vorgänge, die zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser führen, das für die Trinkwasserversorgung genutzt wird (Hrg.: GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit). GSF-Bericht 1994, 91-212

KLOTZ, D., RUML, T., TYKVA, R. (1994): **Laboratory investigations of ^{14}C-labelles carbamate juvenoid degradation in underground water.** Isotopenphysikalische Methoden und deren Anwendung in aquatischen Systemen, Isotopenkolloquium Freiberg, Proceedings, 159-166

14 Radiohydrometrische Untersuchungen beim Bau des Nord-West-Sammelkanals für die Landeshauptstadt München

W. DROST, G. HOFREITER, L. KOVAC, E. REICHLMAYR, W. WEINDL

Beim Tunnelvortrieb des Nord-West-Sammelkanals unter der BAB 99 in Oberschleißheim (Ldkr. München) soll zur Wasserhaltung und Standsicherheit eine Hochdruckinjektion (HDI) in quartären Kiesen durchgeführt werden, durch die die notwendigen Mindestdruckfestigkeiten und geringen Durchlässigkeiten zur Absperrung des Grundwassers erreicht werden. Baugrundinjektionen sind im Vollzug des BayWG und des WHG genehmigungspflichtig und erfordern im Einzelfall Voruntersuchungen zur Wahl des Injektionsverfahrens. Dazu wurde im Baustellenbereich ein HDI-Probekörper erzeugt und später freigelegt. Zur Erkundung der hydrotechnischen Randbedingungen für diesen HDI-Versuch wurde der Grundwasserabfluß in den zu durchfahrenden quartären Kiesen mit Tracern gemessen.

Die Traceruntersuchungen wurden auf zwei Pegelfeldern auf jeder Seite der BAB durchgeführt. In jedem Pegelfeld belegen 5 Pegel die Ecken und den Schnittpunkt der Diagonalen eines Drachenvierecks von 10 m Länge mit dem stumpfen Winkel in Strömungsrichtung. Die Pegel erschließen quartäre Sande und Kiese bis zu einer Tiefe von 10 m unter Terrain. Die Grundwasseroberfläche liegt ca. 4 m unter Terrain und fällt mit 2 ‰ von SW nach NE. Die gemessenen Fließrichtungen weisen einen Grundwasserabfluß nach N+10° und eine Varianz von ±55° aus. Die Mittelwerte der Filtergeschwindigkeiten von allen Pegeln sind in Abb. 14.1 als Funktion der Teufe dargestellt. Diese Ergebnisse erlauben folgende Aussagen:

1) Die Filtergeschwindigkeiten weisen bei ca. 478 m üNN einen geringmächtigen Horizont mit einer erheblich geringeren Permeabilität als in den übrigen Horizonten nach. Vermutlich handelt es sich hier um die Grenze zwischen Nieder- und Hochterrasse in der Münchner Schotterebene. Diese Stockwerksgliederung wurde durch die Bohrung nicht nachgewiesen.

2) Die gemessenen Filtergeschwindigkeiten (n=134) betragen in beiden Stockwerken im Mittel 1,4 m/d und haben mit $-\sigma$=0,5 und $+\sigma$=3,9 eine für die Textur der pleistozänen Kiesablagerungen typisch große Varianz. Unter der Voraussetzung, daß der Gradient der Grundwasseroberfläche für alle Tiefenhorizonte gilt, ergibt sich als Mittelwert der hydraulischen Leitfähigkeit K=6 10^{-3} m/s.

3) Die größten Filtergeschwindigkeiten mit bis zu q=10 m/d werden in einer Teufe von ≈480 m üNN nachgewiesen und sind vermutlich durch Rollkiese bedingt.

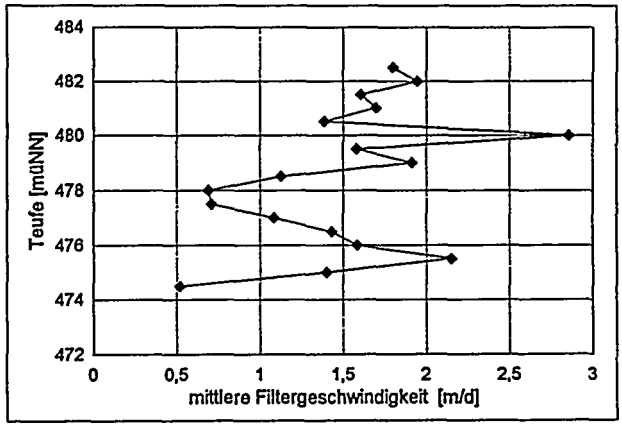


Abb. 14.1: Teufenabhängigkeit der Mittelwerte der Filtergeschwindigkeiten q als Ergebnis von Einbohrlochmessungen in 8 Pegeln im Bereich der BAB 99 in Oberschleißheim

Zum Nachweis eines bevorzugten Grundwasserabflusses auf den Rollkieslagen wurden Grundwassermarkierungen auf beiden Pegelfeldern durchgeführt. Die Tracereingabe erfolgte horizontgebunden mit einer Packersonde in jeweils 480 m üNN Teufe. Der Nachweis in den jeweils unterstromigen Pegeln erfolgte in situ und dabei wurde nachgewiesen, daß die Dispersion mit der Teufe <1 m war. Die Tracerpassage ergab über drei Entfernungen eine Fließgeschwindigkeit von v=35 m/d und über eine Entfernung v=47 m/d. Aus den Quotienten von Filter- und Fließgeschwindigkeit ergibt sich ein durchflußwirksames Porenvolumen von 13 bis 17 % für die Rollkiese.

Durch den anschließenden HDI-Versuch mit Zementsuspension wurde die Durchlässigkeit im Bereich des Probekörpers auf K=3 10^{-7} m/s erniedrigt. Nach dessen Freilegung ließen sich für die Geometrie des Injektionskörpers Soll- und Istwerte ableiten und zum Grundwasserabfluß in Beziehung setzen.

1) In Teufen mit einem spezifischen Grundwasserabfluß kleiner als 4 m/d ist der Istkörper größer oder gleich groß wie der Sollkörper.
2) In Teufen mit einem spezifischen Grundwasserabfluß über 4 m/d liegt der Istkörper gegenüber der Sollage um ca. 1 m verschoben (Abb. 14.2), obwohl in diesen Schichten der Verbrauch an Suspension anomal groß war.
3) Eine Erosion des Probekörpers ließ sich nur partiell in einigen 10 cm starken Randbereichen außerhalb des Istbereiches erkennen.

Aufgrund dieser Befunde muß insbesondere eine Verdriftung des Injektionskörpers bei der Bemessung des Abstandes der Injektionsbohrungen und der Bemessung der Suspensionsmenge berücksichtigt werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in Böden mit großem Rollkiesanteil und großen Fließgeschwindigkeiten die HDI unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht anwendbar ist. Hier ist vermutlich eine vorherige Stabilisierung der gut leitenden Schichten durch geeignete Injektionsmaßnahmen erforderlich.

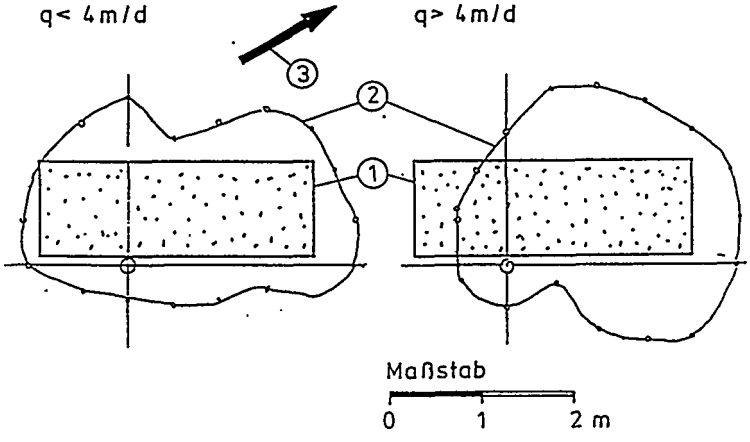


Abb. 14.2: Horizontalschnitte zum Soll-Istvergleich des Probekörpers für q<4 m/d (links) und q>4 m/d (rechts). (1) Sollkörper, (2) Istkörper, (3) Grundwasserfließrichtung

15 Traceruntersuchungen im Malmkarst von Bergheim

W.DROST, L. KOVAC, W. RAUERT, M. WOLF

Im Rahmen des vom Bayerischen Landesamt für Wasserversorgung München geförderten Forschungs- und Entwicklungsvorhabens „Karstgrundwasserleiter Bergheim" wurden in Zusammenarbeit mit dem TUM-Institut und Prüfamt für Wassergüte und Abfallwirtschaft radiohydrometrische Untersuchungen zur Erkundung der Herkunft und Verweilzeit des Grundwassers sowie des Transportvermögens des Karstaquifers durchgeführt. Das Untersuchungsgebiet (orographische Höhe ≈ NN+400 m) liegt am Nordrand des Donautals bei Dillingen und ist auf einer Fläche von ca. 7 km^2 durch 6 Bohrungen erschlossen, die in Tiefen zwischen 50 und 200 m artesisches Grundwasser im überdeckten Karst erschließen (Abb. 15.1). Das Härtsfeld, der östlichste Teil der Schwäbischen Alb, ist als ansteigendes Hinterland potentielles Einzugsgebiet in ca. 10 km Entfernung. Es hat eine mittlere Höhenlage von ≈ NN+600 m und in seinem offenen Karst versickert nahezu die gesamte Abflußhöhe. Die generelle Grundwasserfließrichtung verläuft von NW nach SE und das regionale Potentialgefälle beträgt 2 ‰. Die Fließrichtung stimmt mit dem regionalen Einfallen des Karbonatsgesteins des Malms im Einzugsgebiet überein. Der Malmuntergrund hat jedoch eine ausgeprägte Klüftungsanisotropie mit Hauptkluftscharen von NNE nach SSW und Nebenkluftscharen von NW nach SE.

In den 6 Brunnen wurden von 1989 bis 1995 in mehreren Meßreihen Beprobungen für ^{2}H-, ^{18}O-, ^{3}H-, ^{13}C- und ^{14}C-Analysen sowie Tracerlogs des Grundwasserabflusses durchgeführt. Die Ergebnisse der Isotopenanalysen sind in Tab. 15.1 gelistet. Die Gehalte der stabilen Isotope ^{2}H und ^{18}O im Grundwasser sind praktisch gebiets- und im Beobachtungszeitraum langzeitkonstant und liegen mit $^{18}O \approx -9{,}8$ ‰ etwa 0,7 ‰ unter dem ^{18}O-Gehalt in einem lokalen Bach, der den im Untersuchungsgebiet oberflächlich ablaufenden Niederschlag und das aus der Überdeckung austretende Grundwasser drainiert. Die Anwendung des Höheneffektes (≈ $0{,}3\delta^{18}O$ ‰ pro 100 m) ergibt für das Grundwasser ein Einzugsgebiet, das ca. 200 m orographisch über dem Untersuchungsgebiet liegt und somit dem Härtsfeld entsprechen könnte.

Die Tritiumgehalte zwischen <1 und 35 TU korrelieren mit den ^{14}C-Gehalten von 52 bis 70 % modern (Abb. 15.2). Dabei wird für Grundwasser mit ^{3}H<1 TU

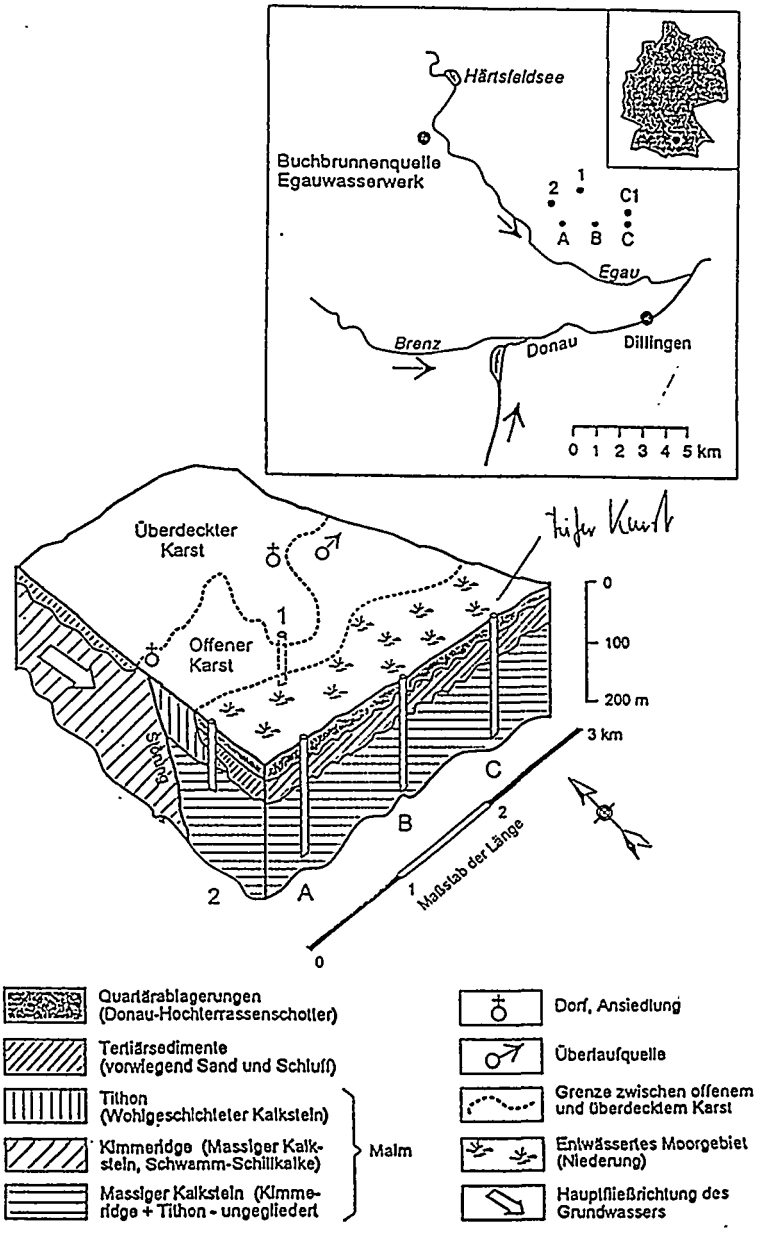


Abb. 15.1: Lageplan des Untersuchungsgebietes mit der Position der Brunnen 1, 2 A, B, C und C1 (oben) sowie halbschematisches Blockbild des Untersuchungsgebietes mit überdecktem und offenen Karst (unten)

ein ^{14}C-Gehalt von 52 % modern nachgewiesen, der im Bereich des Anfangsgehaltes von 57 % modern liegt und sich aus dem Chemiemischungsmodell ergibt. Das ^{14}C-Modellalter läßt sich hieraus zu <2000 Jahre abschätzen. Grundwasser mit ^{3}H>1 TU und ^{14}C>55 % modern besteht entweder vollständig oder hat zumindest Anteile aus Grundwasser, das in den letzten 40 Jahren erneuert worden ist.

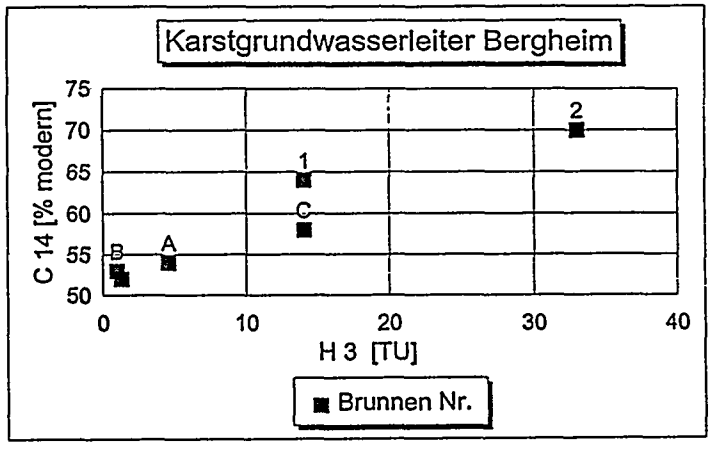


Abb. 15.2: Korrelation zwischen den Tritium- und ^{14}C-Gehalten im Karstgrundwasser

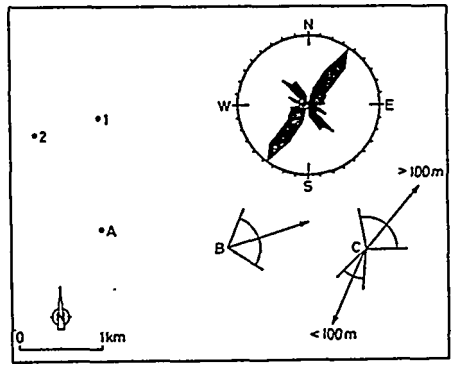


Abb. 15.3: Darstellung der in Brunnen B und C durch Tracerlogs ermittelten Fließrichtungen des Grundwassers (Mittelwerte pro Brunnen, bzw. für C für die Teufen um 100 m) und eine Richtungsrose als Ergebnis von Kluftstatistik im Untersuchungsgebiet

Tab. 15.1: Karstgrundwasserleiter Bergheim. Ergebnisse von Isotopenmessungen mit den Mittelwerten pro Brunnen. Die angegebenen Fehler entsprechen der zweifachen Standardabweichung (2σ)

Brunnen	Datum der Beprobung	Tiefe [m]	^{18}O [‰] ±0,15	^{2}H [‰] ±1	^{3}H [TU] ±2σ	^{14}C [‰ mod.] ±2σ	^{13}C [‰] ±0,4
A	13.09.88				3,8±1,7		
	26.01.90		-9,61	-67,5	4,6±0,7	53±4,7	-12,3
B	13.09.88				<0,8		
	28.07.89		-9,74	-67,7	<0,9	53±2,6	-13,9
	29.01.90		-9,65	-67,4	<1,3	52±4,7	-13,5
	17.10.90	55	-9,73	-70,5	<1,1		
		68	-9,85	-69,5	<1		
		85	-9,88	-69,9	<1		
		112	-9,63	-70,3	<0,7		
		130	-9,75	-69,6	<1,1		
		Mw	-9,75	-69,3	<1		
C	13.09.88				12±2,0		
	29.01.90		-9,61	-67,7	14±1,1	58±5	-13
	18.10.90	73	-9,92	-70,8	16±1,3		
		82	-9,92	-69,2	17±1,3		
		94	-9,84	-69,7	15±1,3		
		112	-9,83	-69,8	15±1,3		
		144	-9,87	-69,3	16±1,3		
		Mw	-9,83	-69,4	15		
C1	11.07.91		-10,00	-71,0	17±1,2		
	06.11.91	95	-9,94	-70,5	17±1,9		
		100	-10,06	-70,0	16±1,9		
		115	-10,02	-70,2	17±1,9		
		124	-10,07	-70,5	18±1,9		
		Mw	-10,02	-70,3	17		

Fortsetzung Tab. 15.1 siehe nächste Seite

Fortsetzung Tab. 15.1:

Brunnen	Datum der Beprobung	Tiefe [m]	^{18}O [‰] ± 0,15	^{2}H [‰] ± 1	^{3}H [TU] ± 2σ	^{14}C [‰ mod.] ± 2σ	^{13}C [‰] ± 0,4
1	26.01.90		-9,81	-67,8	14±1,2	64±5,8	-12,8
	17.10.90	40	-9,88	-67,6	15±1,3		
		49	-9,80	-69,2	16±1,3		
		55	-9,91	-68,0	16±1,3		
		66	-9,98	-69,0	14±1,3		
		Mw	-9,88	-68,3	15		
2	17.01.90		-9,90	-68,7	24±1,7		
			-9,99	-70,5	32±2,5		
			-9,88	-68,4	33±2,4		
	23.05.95		-9,92		26±3,1	70±4,9	-13,2
		Mw	-9,92	-69,2	33		
lok. Bach	18.10.90		-9,04	-64,7	32±2,4		

In allen Brunnen wurde mit und ohne artesischen Überlauf ein vertikaler Grundwasserabfluß zur Grundwasseroberfläche durch ein Tracerflowmeter nachgewiesen. Aus dem Teufengradient der vertikalen Fließrate ergeben sich die Zu- und Abflüsse und daraus K-Werte von 10^{-5} bis 10^{-3} m/s für die an den Brunnen anstehenden Klufthorizonte.

In den Abflußhorizonten wurde die Richtung des Tracerabflusses bestimmt. Die in Abb. 15.3 gezeigten Ergebnisse weisen Grundwasserabfluß in Richtung des regionalen Gefälles ebenso wie auch in NE und SSW-Richtungen nach. Offenbar fließt das Grundwasser in der Hauptkluftschar ab, wird durch die Nebenklüfte in Richtung des generellen Gefälles drainiert und unterliegt dabei einer großen lateralen Dispersion.

Für die vorgegebenen hydraulischen Randbedingungen wurden die Verweilzeiten des Grundwassers aus der Tritiumverteilung mit einem Exponential-Piston-Flow-Model (EPM) berechnet. Die in Abb. 15.4 dargestellten Ergebnisse zeigen eine Korrelation zwischen den Verweilzeiten und den hydraulischen

Leitfähigkeiten K. Die mittlere Verweilzeit beträgt ca. 100 Jahre, woraus sich eine mittlere Fließgeschwindigkeit des Grundwassers von ≈ 100 m/a ergibt.

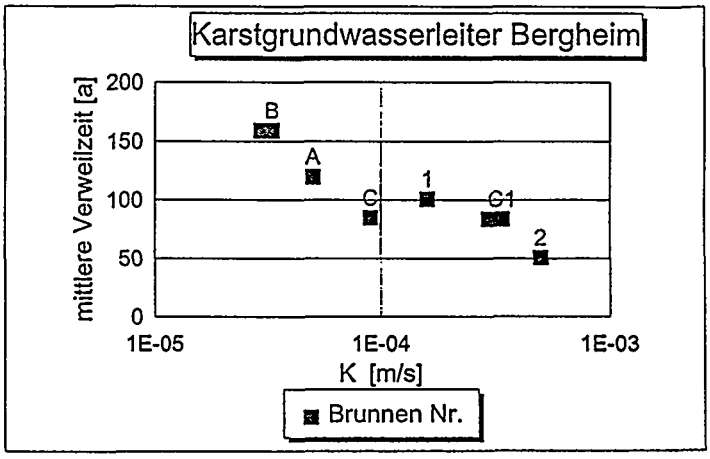


Abb. 15.4: Korrelation zwischen den hydraulischen Leitfähigkeiten K und den mittleren Verweilzeiten. Bestimmung der K-Werte durch Tracer-flowmeterlogs und der mittleren Verweilzeiten mit einem EPM (Code Multis)

16 Isolierung und Charakterisierung von aquatischen Huminstoffen aus einem Torfstich im Dachauer Moos

M. WOLF, G. TEICHMANN, N. HERTKORN[1)], Ph. SCHMITT[1)],
M. FISCHER, D. JURRAT, K.-P. SEILER
[1)]GSF-Institut für Ökologische Chemie

16.1 Einleitung

Huminstoffe sind ein Teil des im Oberflächen-, Sicker- oder Grundwasser gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) und bestehen aus Makromolekülen unterschiedlicher Zusammensetzung und Größe. Im Rahmen der Umweltforschung gewinnen sie eine immer größere Beachtung, da sie z.B. beim Transport von Schadstoffen (z.B. Schwermetallen, Pestiziden) aus der Bodenzone ins Sicker- und Grundwasser eine zentrale Rolle spielen können. Für die in unserem Institut durchzuführenden Migrationsstudien in Durchlaufsäulen, Lysimetern und Versuchsfeldern sollen neben alten Huminstoffen aus einem Tiefenwasser von Gorleben auch junge Huminstoffe aus oberflächennahem Grundwasser verwendet werden, da theoretisch zu erwarten ist, daß sich Huminstoffe verschiedener Genese beim Schadstofftransport unterschiedlich verhalten. Dazu bot sich ein Torfstich im Dachauer Moos in der Nähe von Grasslfing an (in Abb. 16.1 mit Torfstich 1 bezeichnet), in dem bei DOC-Konzentrationen um 40 mg C/l genügend Wasser für die erforderlichen Experimente und Untersuchungen zur Verfügung steht.

16.2 Probenahme und Isolierung der Huminstoffe

Die Probenahme des huminstoffhaltigen Wassers „Torfstich 1" erfolgte am 24. Juli 1995. Dazu wurden insgesamt 100 Liter des gelblich gefärbten huminstoffhaltigen Wassers nach Filtration über 0,9 und 0,3 µm Filterpatronen (Fa. Balston) innerhalb von ca. 40 min in zwei 50 l-Edelstahlfässer gepumpt. Der pH-Wert dieses Wassers lag bei 7,78 (23 °C); die DOC-Konzentration wurde mit 42 mg C/l bestimmt.

Zur Isolierung und Fraktionierung (durchgeführt im wesentlichen nach KIM et al. 1995) wurden insgesamt 75 l Probe aus den Edelstahlbehältern in drei 25 l-Glasballons umgefüllt und nach pH-Wert-Einstellung mit 32 %iger HCl p.A. auf

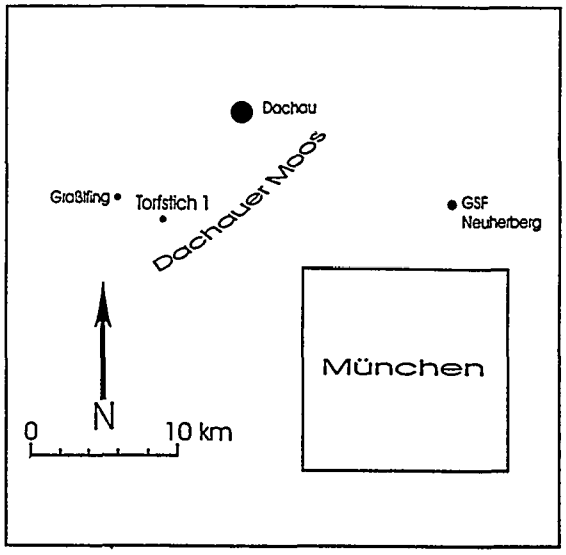


Abb. 16.1: Lage der Huminstoff-Probenahmestelle „Torfstich 1" im Dachauer Moos

pH 2 unter Rühren einige Stunden lang equilibriert. Anschließend wurde die klare gelbliche Lösung in drei Chargen über eine 1 l-XAD-8-Säule gepumpt (Durchflußgeschwindigkeit ca. 70 ml/h). Nach jeder Charge (jeweils ca. 25 l) wurde die XAD-8-Säule mit 0,1 N NaOH eluiert und das rötlichbraun gefärbte Eluat sofort unter Rühren mit HCl auf einen pH-Wert von 1 eingestellt.

Die nach dem Stehen über Nacht im Kühlschrank ausgefallene Huminsäure (HA) wurde abzentrifugiert, zur Reinigung in 0,1 N NaOH/NaF gelöst und nach Zentrifugation und anschließender Zugabe von HCl bis pH 1 wieder ausgefällt. Nach zweimaligem Waschen der HA mit 0,1 N HCl und Gefriertrocknung wurden 107,8 mg HA in Form eines braunen Pulvers erhalten (HA 1. Fraktion).

Die nach der Zentrifugation gesammelten rötlichbraunen klaren Lösungen (insgesamt ca. 4,5 l) enthalten im wesentlichen Fulvinsäure (FA), aber auch noch Anteile an HA. Um diese zu isolieren, wurde die Lösung zur weiteren Konzentrierung in zwei Chargen über eine 250 ml-XAD-8-Säule gepumpt (Durchflußgeschwindigkeit ca. 20 ml/h) und ohne Zugabe von NaF zur NaOH wie oben

angegeben aufgearbeitet. Nach Gefriertrocknung wurden 83,3 mg HA in Form eines hellbraunen Pulvers erhalten (HA 2. Fraktion).

Die gesammelten überstehenden FA-haltigen relativ dunkelbraunen klaren Lösungen (insgesamt ca. 900 ml) wurden in einem weiteren Schritt mit der 250 ml-XAD-8-Säule auf ca. 280 ml konzentriert, auf pH 1 eingestellt und der Gefriertrocknung unterworfen. Dabei wurden 3,1 g FA als gelblichbraunes Pulver erhalten, das noch ca. 35 % NaCl enthält.

16.3 Charakterisierung

Die abgetrennten Huminstoffe wurden anschließend durch Fluoreszenzspektrometrie, ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) und FTIR-Spektroskopie (FTIR = Fourier Transformation Infrared) charakterisiert. Die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Abschnitten zusammengefaßt.

16.3.1 Fluoreszenzspektrometrische Untersuchungen

Zur Charakterisierung von HA und FA hat sich die Fluoreszenzspektrometrie als einfache und schnelle Methode erwiesen (z.B. SENESI et al. 1991). Durch Anwendung von „Total Luminescence Spectrometry" (TLS) und Auswertung zweidimensionaler Spektren konnten außerdem FA von Oberflächen-, Sicker-, Grundwasser und Bodenextrakten charakteristische Merkmale zugewiesen werden.

Die Messungen wurden am Fluorimeter Aminco AB2 durchgeführt. Die Erstellung von Grafiken und alle Berechnungen erfolgten mit der Software Origin.

Für die Auswertung wurden Verfahren am PC zur Matrixbearbeitung, abschnittsweisen Integration und linearen Regression von Schnitten durch die Fluoreszenzmatrix genutzt. Visuell nur schwer vergleichbare Fluoreszenzkurven wurden auf diese Weise in numerische Form überführt und als Säulendiagramm („Substanzprofil") dargestellt.

Von den Festsubstanzen wurden Lösungen im Konzentrationsbereich von 10 bis 20 mg Probe/l (entsprechend 3,4 bis 7 mg C/l bei FA und 4 bis 9 mg C/l bei HA)

für die Fluoreszenzmessungen angesetzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit NaOH auf 9,5 bis 10,5 eingestellt. Pufferlösungen haben sich als ungeeignet erwiesen, weil sie besonders im UV-Bereich zu inneren Filtereffekten führen (WHERY 1973) und weitergehende chemische Untersuchungen beeinflussen können. Die Abhängigkeit der Fluoreszenz vom pH-Wert kann bei FA zwischen pH 7 und 11 und bei HA zwischen pH 4 und 11 vernachlässigt werden. Nach etwa drei Stunden Standzeit der Lösung bei Raumtemperatur stellten sich bei FA stabile Verhältnisse ein, so daß Fluoreszenzmessungen reproduzierbar durchgeführt werden konnten. Ein schneller Nachweis von FA bzw. HA ist nach dem Synchron-Scan-Verfahren möglich (gemessen wurde bei einem Wellenlängenabstand von 90 nm). Die Spektren sind deutlich voneinander zu unterscheiden (Abb. 16.2). Sie zeigen ein Maximum bei etwa 410 nm für FA und bei etwa 460 nm für HA der Fraktion 1 und 2.

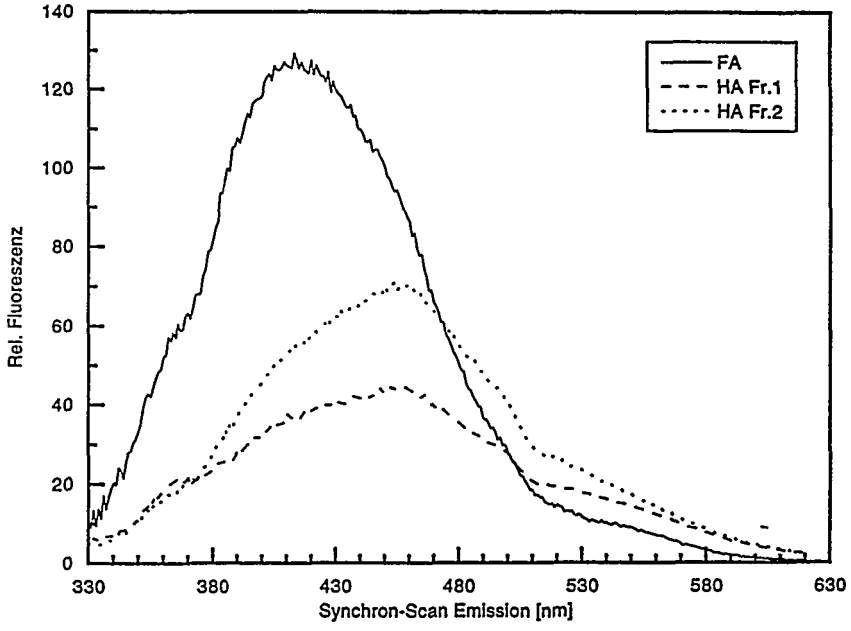


Abb. 16.2: Fluoreszenzspektren der isolierten Huminstoffe HA Fraktion 1 und 2 sowie FA, normiert auf gleiche Konzentrationen

Zur Erzeugung eines „Substanzprofils" der FA- und HA-Lösung wurde zuerst ein TLS aufgenommen. Dabei werden Serien von Anregungsspektren von

230 nm bis 450 nm gemessen. Vor jedem neuen Spektrum wird die Wellenlänge des Emissionsmonochromators in 5 nm-Schritten von 330 nm bis 550 nm eingestellt. Die Spektren werden korrigiert, um Verfälschungen durch das Lampenspektrum und Anregungsgitter zu eliminieren. Das aus fast 25000 Datenpunkten bestehende TLS wird nach Berechnung einer Datenmatrix als Höhenliniengrafik, dem „Fingerprint" der Probe, dargestellt (Abb. 16.3). Zwei deutlich sichtbare Balken, die die Grafik schneiden, entstehen durch Rayleigh-Streuung erster und zweiter Ordnung. In kurzem Abstand dazu tritt Raman-Streuung auf. Die Grundstruktur des TLS ist bisher allen gemessenen FA gemeinsam. Probenspezifisch ist die Position der Schulter bezogen auf Anregung und Emission, die Ausprägung der Schulter hinsichtlich ihrer Intensität und die Steilheit des Signalanstiegs zu kurzen Anregungswellenlängen. Bereits an dieser Darstellung läßt sich durch Vergleich mit Proben anderer Herkunft (FISCHER 1996) erkennen, daß sich die FA aus dem Wasser des Torfstich 1 gegenüber anderen FA aus Grundwasser am stärksten unterscheidet.

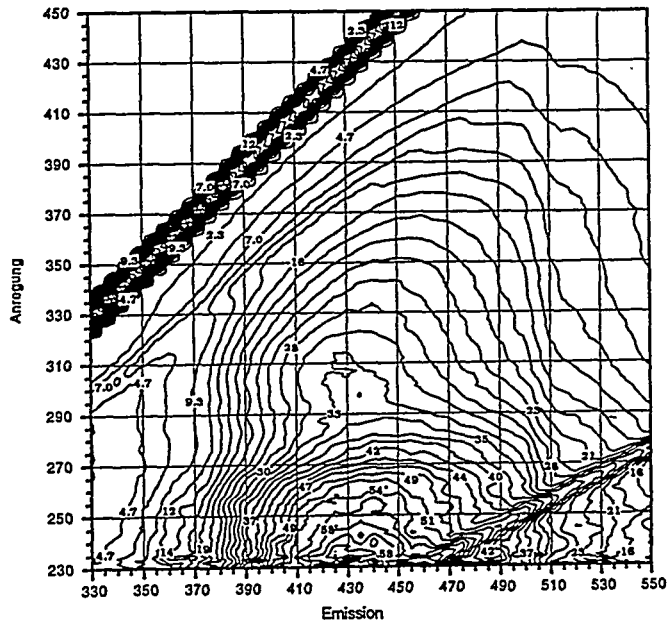


Abb. 16.3: Total Luminescence Spectrum der isolierten FA

Zur weiteren Auswertung werden rechnerisch drei Schnitte parallel zur Anregungsskala durch das TLS gelegt. Diese entsprechen korrigierten Anregungsspektren für die Emissionswellenlängen 410 nm, 440 nm und 500 nm.

Jedes der drei Spektren wird in drei Abschnitte unterteilt, jeder Abschnitt integriert, jeder Kurvenabschnitt über lineare Regression geglättet, die Steigungen der daraus ermittelten Geraden bestimmt und die berechneten, konzentrationsunabhängigen Ergebnisse als Säulengrafik dargestellt (Abb. 16.4). Dieses, auf selektiver Datenreduktion unter Berücksichtigung spezifischer Spektreneigenschaften beruhende „Substanzprofil" läßt wesentlich deutlicher als das TLS oder Einzelspektren die Charakteristik einer Probe erkennen. Das „Substanzprofil" der FA Torfstich 1 enthält Merkmale von Sicker- und Oberflächenwasser, ist mit dem „Substanzprofil" einer FA aus einem Torfwasser von Plaiken nahezu identisch und hat die geringsten Gemeinsamkeiten mit FA aus Grundwasser und Bodenextrakten (FISCHER 1996).

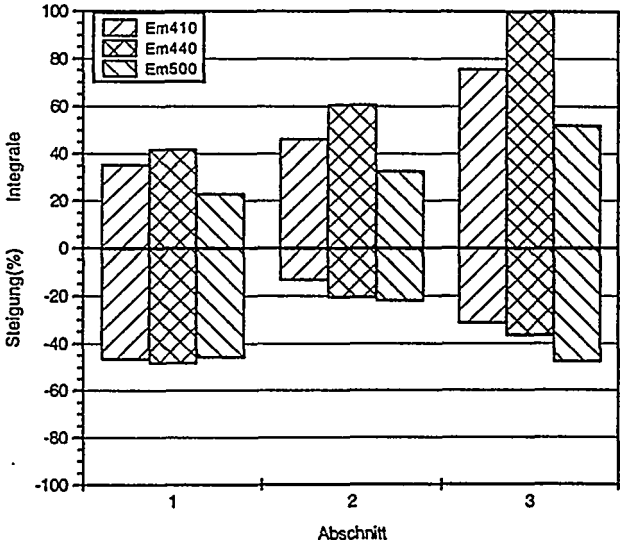


Abb. 16.4: „Substanzprofil" der isolierten FA
Em410 = Emissionswellenlänge 410 nm

Die beschriebene Methode zur Messung und Auswertung wurde bisher hauptsächlich an FA durchgeführt. Die Vergleichsmöglichkeiten unter HA sind

deshalb noch gering. Die HA läßt bei gleichem Meßverfahren erkennen, daß das Fluoreszenzmaximum zu längeren Emissionswellenlängen verschoben ist und die Spektren geringere Strukturierung aufweisen. So fehlt z.B. die für FA typische Schulter. Auffallend ist die deutlich geringere Fluoreszenzausbeute im Vergleich zur FA, bezogen auf den gleichen Kohlenstoffgehalt der Probenlösung. Ursache könnte die allgemein zu beobachtende Abnahme der Fluoreszenzfähigkeit bei zunehmenden Molekulargewichten sein (SENESI 1990, SENESI et al. 1991, WANG et al. 1990). HA in alkalischer Lösung (pH 8-11) bildet selbst nach mehreren Tagen keine stabilen Lösungen. Diese werden bei zunehmender Fluoreszenz allmählich dunkler. Nach eintägigem Kochen der HA in 6 M HCl („Hydrolyse", MALCOLM 1990) wurde eine Zunahme der Fluoreszenz um etwa den Faktor 3 festgestellt. Das TLS dieser „hydrolysierten" HA kommt der Struktur des TLS von FA sehr nahe. Erste „Hydrolyse"-Versuche mit FA deuten darauf hin, daß dabei die Fluoreszenz leicht abnimmt, also möglicherweise größere Moleküle gebildet werden.

16.3.2 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit dem System Bruker AC 400 von in 0.1N NaOD gelösten Proben (^{1}H-NMR: 1 mg; ^{13}C-NMR: ca. 30 mg) aufgenommen. Für die ^{13}C-NMR-spektroskopische Charakterisierung wurden neben entkoppelten Standardspektren (b) auch die editierenden Pulssequenzen DEPT-90 (c) und DEPT-135 (d) sowie QUATD (e) eingesetzt. Damit gelingt die Unterscheidung von Methyl-, Methylen-, Methin- und quartären Kohlenstoffatomen.

HA-Fraktion 1 weist sowohl im ^{1}H-, als auch im ^{13}C-NMR-Spektrum eine erhöhte Feinstruktur auf, was auf eine geringere Humifizierung hindeutet. Protonenspektren zeigen Kohlenhydrat- bzw. Etheranteile in der Abfolge HA-Fraktion 1 > HA-Fraktion 2 > FA und C-Aliphaten in umgekehrter Gewichtung. Gemäß ^{13}C-NMR dominieren in HA-Fraktion 2 Aromaten mit 40 %, während in HA-Fraktion 1 Aliphaten mit 43 % vorherrschen und mit 20 (vs. 15) % auch höhere Ether- (Kohlenhydrat-) anteile vorliegen. Beide HA-Fraktionen zeigen ausgeprägte Ligninanteile, die sich sowohl in der Feinstruktur der Aromaten im ^{1}H- und ^{13}C-NMR (hier bes. HA-Fraktion 1, das auch erkennbare Resonanzen phenolischer Aromaten (150 ppm) aufweist), als auch in einem ausgeprägten Methylsignal bei 56 ppm manifestieren (in FA nur geringfügig vorhanden);

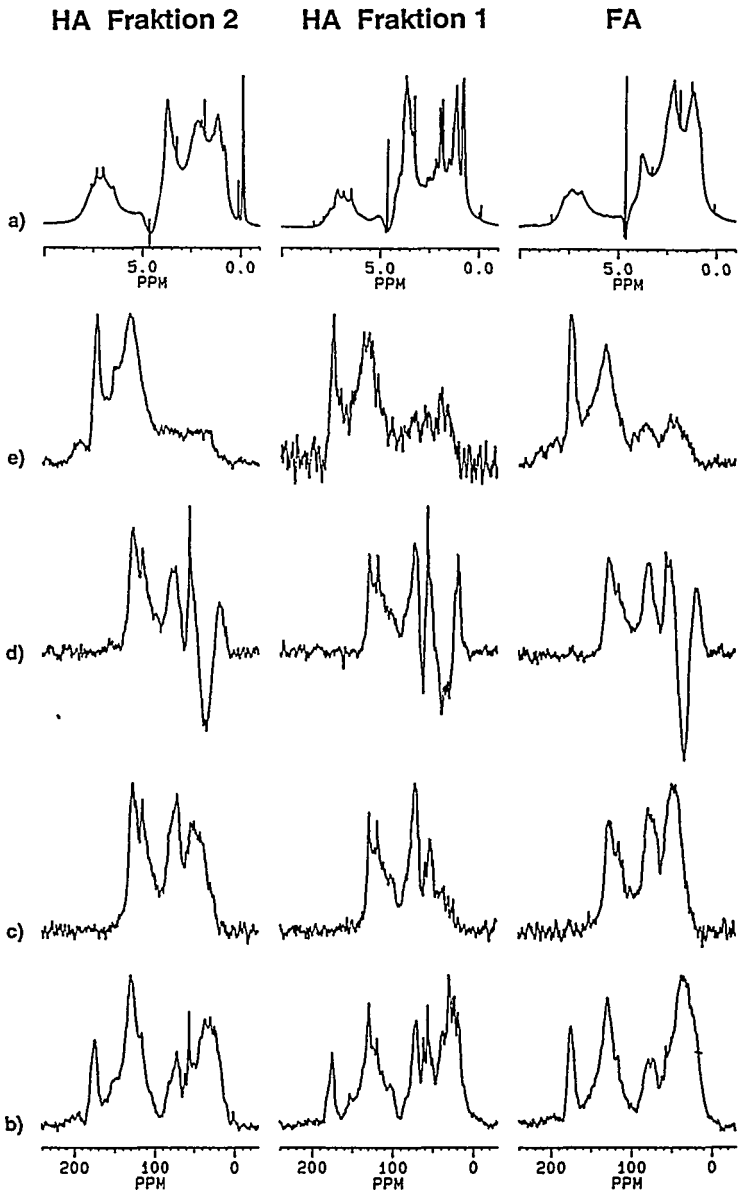


Abb. 16.5: ^{1}H- (a: 400 MHz mit NOESY-Presat-Wasserunterdrückung) und ^{13}C-NMR-Spektren (b-e: 100 MHz) der HA Fraktionen 1 und 2 (mittlere und linke Spuren) sowie der Fulvinsäure FA (rechte Spur). ^{13}C-NMR von unten nach oben: b): entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum, c) DEPT-90-Spektrum, d) DEPT-135-Spektrum, e) QUATD-Spektrum

davon liegen insbesondere in HA-Fraktion 2 hohe Anteile C-substituierter Aromaten vor. Der aliphatische Hochfeldbereich (< 30 ppm) der HA-Fraktion 1 wird fast ausschließlich durch Methylgruppen gebildet, zudem werden hier relativ hohe Anteile quartärer aliphatischer C-Atome gefunden. Methylengruppen in FA wie auch in der HA-Fraktion 2 dominieren im Verschiebungsbereich um 35 ppm im Gegensatz zu HA-Fraktion 1, wo ein Drittel der Methylengruppen ethergebunden vorliegt (HA-Fraktion 2 und FA jeweils ca. 20 %). Die Anteile von Säure- und Estergruppen steigen von HA-Fraktion 1 (7 %) über HA-Fraktion 2 nach FA (10 %) hin an. Die Protonen, welche aromatischen Gruppen bzw. heteroatomsubstituierten Ringstrukturen zugeordnet werden können, nehmen von der HA-Fraktion 1 zur HA-Fraktion 2 zu und bei der FA wieder auf Anteile ab, die mit der HA-Fraktion 1 vergleichbar sind.

16.3.3 FTIR-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit dem Infrarotspektrometer Perkin Elmer System 2000 an KBr-Preßlingen durchgeführt. Zur Herstellung der KBr-Preßlinge wurde jeweils 1 mg Substanz mit 100 mg KBr in einem Achatmörser verrieben und die erhaltene Mischung in einer Hochdruckpresse zu transparenten Tabletten gepreßt.

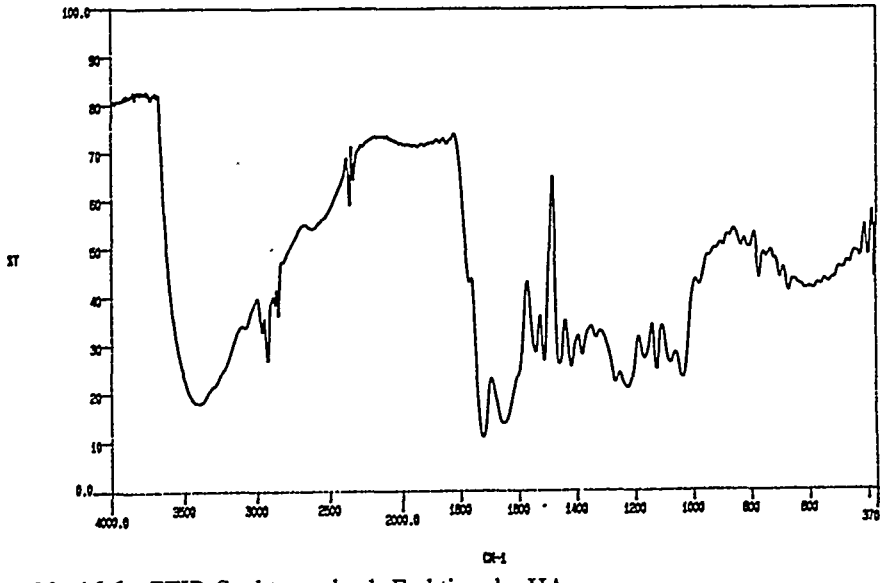


Abb. 16.6: FTIR-Spektrum der 1. Fraktion der HA

Die wichtigsten Absorptionsbanden der in Abb. 16.6-16.8 dargestellten FTIR-Spektren (%T = % Transmittance) liegen bei folgenden Wellenzahlen (cm^{-1}) bzw. Bereichen von Wellenzahlen:

3400 (OH), 2900 (CH aliphatisch), 2400-2600 (OH von COOH), 1730 (C=O von COOH), 1600 (C=C aromatisch), 1270 (COOH und OH phenolisch), 1210 (CO und OH in COOH), 780-820 (CH aromatisch).

Es ergeben sich insgesamt ähnliche Spektren mit relativ geringen Unterschieden. So ist z.B. im FTIR-Spektrum der FA (Abb. 16.8) die Absorptionsbande bei 1730 cm^{-1} relativ zu den Absorptionsbanden bei ca. 1600 cm^{-1} stärker ausgeprägt als bei den FTIR-Spektren von HA1 und HA2 (Abb. 16.6 u. 16.7). Dies deutet in Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden bei 2400-2600 cm^{-1} auf höhere Acidität der FA gegenüber HA1 und HA2 hin.

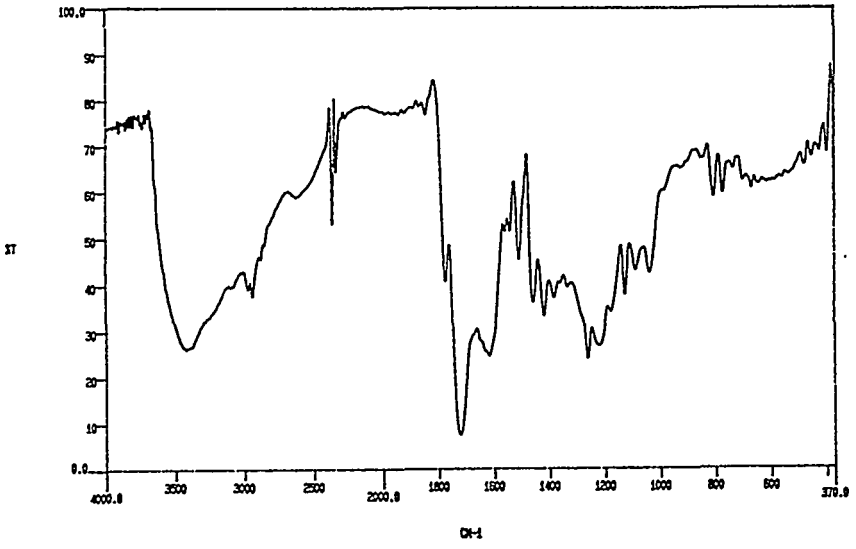


Abb. 16.7: FTIR-Spektrum der 2. Fraktion der HA

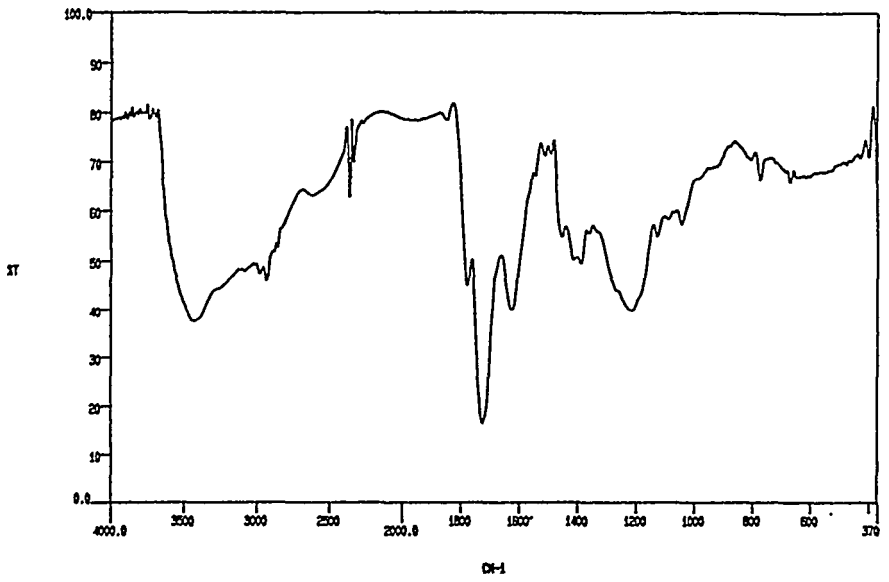


Abb. 16.8: FTIR-Spektrum der FA

16.4 Schlußfolgerungen

Die mit Hilfe des XAD-8-Verfahrens aus dem Wasser von Torfstich 1 aus dem Dachauer Moos isolierten und charakterisierten Huminstoffe bestehen zum überwiegenden Teil aus FA (ca. 90 %) und zu einem geringeren Teil aus HA (ca. 10 %). Bezogen auf den gesamten DOC-Gehalt des Wassers entspricht der Huminstoffanteil etwa 40 % und liegt damit nach THURMAN 1985 in einem Bereich zwischen Grund- und Oberflächenwasser. Dieses Ergebnis wird auch durch die Fluoreszenzmessungen bestätigt. Die in zwei Fraktionen abgetrennte HA unterscheidet sich von der FA sehr deutlich. Es zeigen sich aber auch Unterschiede zwischen den beiden HA-Fraktionen. So zeigt die schwerer lösliche HA-Fraktion 1 offensichtlich die größten Unterschiede gegenüber FA; während die besser lösliche HA-Fraktion 2 in ihren charakteristischen Eigenschaften zwischen FA und HA-Fraktion 1 liegt. Anhand von Meßergebnissen der ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR-Spektroskopie unterscheiden sich die isolierten Huminstoffe ebenfalls deutlich. Dabei zeigt die FA gegenüber den zwei HA-Fraktionen deutlich höhere Anteile an aliphatischen Protonen bei einem andererseits deutlich geringeren Anteil von Protonen, die Kohlehydraten bzw. heteroatomsubstituierten Kohlehydraten zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der FTIR-Messungen ergänzen die Aussagen der NMR-Spektroskopie.

Literatur

FISCHER, M. (1996): **Die chemische Entwicklung von Sickerwässern in landwirtschaftlich genutzten Böden in Bezug zu verschiedenen Komponenten des gelösten organischen Kohlenstoffs.** - Diss. LMU München (in Vorbereitung)

KIM, J.I., ARTINGER, R., BUCKAU, G., KARDINAL, CH., GEYER, S., WOLF, M., HALDER, H., FRITZ, P. (1995): **Grundwasserdatierung mittels ^{14}C-Bestimmungen an gelösten Humin- und Fulvinsäuren (Abschlußbericht).** - RCM-Bericht 00895, Institut für Radiochemie der TU München, Garching, 221 S.

MALCOLM, R.L. (1990): **The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments.** - Analytica Chimica Acta 232: 19 - 30; Amsterdam

SENESI, N. (1990): **Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach.** - Analytica Chimica Acta 232: 77 - 106; Amsterdam

SENESI, N., MIANO, T.M., PROVENZANO, M.R., BRUNETTI, G. (1991): **Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy.** - Soil Science 152, No. 4: 259 - 271; USA

THURMAN, E.M. (1985): **Organic geochemistry of natural waters.** Dordrecht-Boston-Lancaster (Nijoff / Junk) 497 S.

WANG, Z.-D., PANT, B.C., LANGFORD, C.H. (1990): **Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: notes on the origin of the color.** - Analytica Chimica Acta 232: 43 - 49; Amsterdam

WEHRY, E.L. (1973): **Effects of molecular structure and molecular environment on fluorescence.** - In: GUILBAULT, G.G. (Hrsg.): Practical Fluorescence: 79-136; New York (Marcel Dekker)

17 Die kombinierte Interpretation von Isotopendaten - Eine Fallstudie

W. GRAF

17.1 Einleitung

Aus Isotopengehalten (^{2}H, ^{18}O, ^{3}H, ^{3}He, ^{85}Kr) können u.a. Informationen über die Mittlere Verweilzeit von Grundwasser im Untergrund abgeleitet werden. Für quantitative Aussagen müssen Modelle herangezogen werden, die die Transportvorgänge im Untergrund beschreiben. Dies können Grundwassertransportmodelle leisten, die erlauben, Wasserpartikel und die ihnen mitgegebene isotopische Information von der Geländeoberfläche bis zu einer Beobachtungstelle oder zu einem Brunnen zu verfolgen und dort die mittleren Isotopengehalte des Wassers zu berechnen (ERMINGER 1992, VASSOLO et al. 1995). SEILER et al. (1995) haben gezeigt, daß für homogene Grundwasserleiter Speicherdurchflußmodelle zum selben Ziel führen, in denen die Häufigkeit verschieden alter Wasserteilchen im Grundwasser analytischen Funktionen folgt, die Lösungen der Transportgleichung für bestimmte Randbedingungen darstellen (MALOSZEWSKI & ZUBER 1982, ZUBER 1986).

Die Aussagen, die mit Speicherdurchflußmodellen abgeleitet werden können, werden mit zunehmender Anzahl der Meßwerte und mit zunehmendem Umfang der Zeitreihen immer schärfer. Der Einblick in das Geschehen im Untergrund wird zusätzlich durch die kombinierte Anwendung mehrerer Tracer verbessert. Denn die Mannigfaltigkeit der Parametersätze wird durch die Forderung eingeschränkt, daß die Ganglinien aller Tracer mit ein und demselben Parametersatz zu erklären sein müssen und dadurch, daß die Inputfunktionen für die verschiedenen Isotope voneinander unabhängig und verschieden sind.

Für die Multitracerauswertung der Isotopendaten wurde das Speicherdurchflußmodell modifiziert, so daß im Gegensatz zu kommerziellen Realisierungen des Speicherdurchflußmodells alle eingesetzten Tracer gleichzeitig modelliert werden können. Das Modell berechnet die optimale Lösung und die Bandbreite möglicher Lösungen für alle vorgegebenen Meßwerte. Die Einschränkung der Lösungsvielfalt wird vom Modell übernommen und muß nicht mühsam aus den Lösungsmengen für jeden Tracer ermittelt werden (dies ist bei kommerziell

erhältlichen Modellen zudem schwer durchführbar, da sie nur optimale Lösungen ohne Streubereiche berechnen).

17.2 Speicherdurchflußmodell

In Speicherdurchflußmodellen werden ausgehend von den Isotopengehalten in den Niederschlägen (^2H, ^{18}O, ^3H) bzw. dem ^{85}Kr-Gehalt in der Troposphäre in der Vergangenheit als Input durch Variation der freien Parameter (MVZ, Dispersivität) in der Verteilungsfunktion (Gl. 1) diejenigen Parameterwerte gesucht, mit denen eine optimale Anpassung zwischen Modellergebnissen und Meßwerten erreicht werden kann.

$$C_{out}(t) = \int_0^\infty C_{in}(t-\tau)g(\tau)e^{-\lambda\tau}d\tau \qquad (1)$$

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi P_D\, t/t_0}}\frac{1}{t}\exp\left(-\frac{(1-t/t_0)^2}{4P_D\, t/t_0}\right) \qquad \text{Dispersionsmodell} \qquad (2)$$

$$g(t) = \frac{1}{t_0}\exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \qquad \text{Exponentialmodell} \qquad (3)$$

C_{out}:	berechnete Isotopenkonzentration an der Meßstelle
C_{in}:	Inputfunktion der Isotope
g(t)	Wichtungsfunktionen für das Dispersions- bzw. Exponentialmodell
t:	Beobachtungszeit
τ:	Integrationskonstante
λ:	Zerfallskonstante
t_0:	mittlere Verweilzeit des Wassers
P_D	Dispersionsparameter (=D/(vx))

Parametersätze, mit denen die Meßwerte innerhalb der Fehlergrenzen modellierbar sind, werden als Lösungen des Problems angesehen. Die Unsicherheit der

Lösung folgt aus der Streubreite der möglichen MVZ. Werden keine Lösungen gefunden, entspricht die Altersverteilung der Wasserpartikel im Grundwasser offensichtlich nicht der vorgegebenen Verteilung. Das Grundwasser muß dann vielmehr als Mischung von mehreren Komponenten angesehen werden. In diesem Fall kann versucht werden, unter Berücksichtigung von wenigstens zwei Komponenten unterschiedlicher MVZ, eine Näherungslösung für das Problem zu finden. Falls eine Zweikomponentenlösung existiert, wird sie den realen Verhältnissen gerechter als eine Einkomponentenlösung. Allerdings kann über die Eindeutigkeit einer solchen Lösung keine Aussage getroffen werden, denn es sind auch andere Altersverteilungen denkbar, die die Meßwerte erklären können, aber zu anderen Aussagen über die MVZ führen.

17.3 Realisation einer Multitracerauswertung

Für die Multitracerauswertung werden für alle Beobachtungstermine t_i (i=1..n) die nach Gl. 1 zu erwartenden Konzentrationen des Tracers im Grundwasser berechnet, wobei die freien Parameter in den Verteilungsfunktionen t_0 bzw. t_0 und P_D in vorgegebenen Bereichen variiert werden. Es werden also n Tabellen angelegt, in denen nach einer Lösung des Problems gesucht werden kann. Stimmen für einen Parametersatz $(t_0, P_D)_k$ alle Modellwerte x_i innerhalb der Fehlergrenzen dy_i mit den Meßwerten y_i überein, wird dieser Parametersatz als Lösung des inversen Problems angesehen. Aus der Lösungsmenge folgt unmittelbar die Bandbreite der möglichen Lösungen. Für die optimale Lösung gilt, daß die Summe der relativen Abweichungen zwischen x_i und y_i minimal ist: $\Sigma[(y_i-x_i)/dy_i]^2 = \text{Min.}$

Der Rechenaufwand wird erheblich minimiert, wenn in einem Untersuchungsgebiet Isotopenganglinien von vielen Meßstellen auszuwerten sind, die gleiche Zeiträume überdecken. Falls keine Einkomponentenlösung gefunden wird, kann mit geringem Rechenaufwand nach Mischungen zwischen Wasserkomponenten gesucht werden, in denen die gemessenen Isotopengehalte realisiert sind, da die isotopische Charakteristik möglicher Mischglieder bereits in den Wertetabellen vorliegt.

17.4 Fallstudie

Das Modell wurde zur Auswertung der Isotopendaten im "Nitratprojekt Hessen" verwendet (GRAF et al., dieser Band). Hier soll noch ein weiteres Beispiel zur Multitracerauswertung des Grundwassers in Oppenrod-Buseck dargestellt werden. Den Grundwasserleiter bilden zwei mächtige, klüftige Basaltdecken, die durch vertikale tektonische Störungen hydraulisch verbunden sind. Sie entwässern in verschiedene Richtungen und werden von drei Wasserversorgungsanlagen genutzt. Grundwasser in Oppenrod-Buseck wird über einen Flachbrunnen (Fbr II) und einen Tiefbrunnen (Tbr I) gefördert. Das Grundwasser wurde in den Jahren 1991 bis 1993 an diesen beiden Brunnen für ^{2}H-, ^{18}O- und ^{3}H-Analysen beprobt. Die Inputfunktionen für die Auswertung der Isotopenwerte mit dem Speicherdurchflußmodell werden in GRAF et al. (dieser Band) beschrieben.

Aufgrund der ^{3}H-Inputfunktion werden mit dem Einkomponentenmodell für die MVZ des Grundwassers in beiden Brunnen zwei Lösungen gefunden (Tab. 17.1). Für den Fbr II ist die erste Lösung mit einer MVZ von 7 Jahren im Vergleich zur zweiten wesentlich wahrscheinlicher (Abb. 17.1). Sie reproduziert die Ganglinien der ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte besser als die 2. Lösung. Auch aus hydrogeologischer Sicht dürfte eine MVZ des vom Flachbrunnen erschlossenen Grundwassers von 75 Jahren unwahrscheinlich sein. Die Lösung mit dem Zweikomponentenmodell (Abb. 17.1), die den Gang der ^{18}O-Gehalte noch besser nachzeichnet, läßt vermuten, daß im Wasser des Flachbrunnens neben einer Komponente mit einer MVZ von 7 Jahren auch relativ junges Wasser mit einer MVZ von einem Jahr vertreten ist (Tab. 17.2).

Tab. 17.1: Die in Oppenrod-Buseck mit dem Einkomponentenmodell aus den Ganglinien der ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte bestimmten MVZ der Wässer und deren Bereiche (in Klammern). Zur Berechnung wurden der Anteil des Sommerniederschlags, der zur Grundwasserneubildung beiträgt, zwischen 0 und 20 %, der Dispersionsparameter P_D zwischen 0.01 und 0.5 sowie die MVZ t_0 zwischen 1 und 100 Jahren variiert.

	1. Lösung	**2. Lösung**
Meßstelle	MVZ	MVZ
OB Tbr I	7	50
OB Fbr II	7	75

Tab. 17.2: Die in Oppenrod-Buseck mit dem Zweikomponentenmodell aus den Ganglinien der ^{18}O- und ^{3}H-Gehalte bestimmten Anteile und MVZ der Wasserkomponenten sowie deren Bereiche (in Klammern).

Meßstelle	junge Komponente		alte Komponente	
	Anteile	MVZ	Anteile	MVZ
	[%]	[Jahre]	[%]	[Jahre]
OB Tbr I	70	7	30	37
OB Fbr II	23	1	77	7

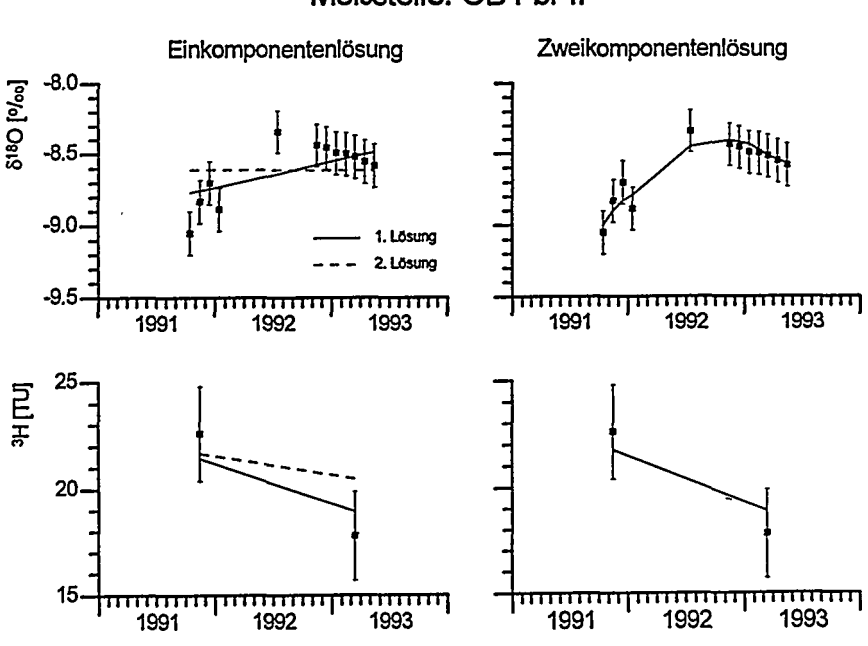


Abb. 17.1: Untersuchungsgebiet Oppenrod-Buseck. Gemessene ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte im Wasser des Fbr II sowie die mit dem Ein- bzw. Zweikomponentenmodell berechneten Werte mit den in Tab. 17.1 und 17.2 angegebenen Parametern

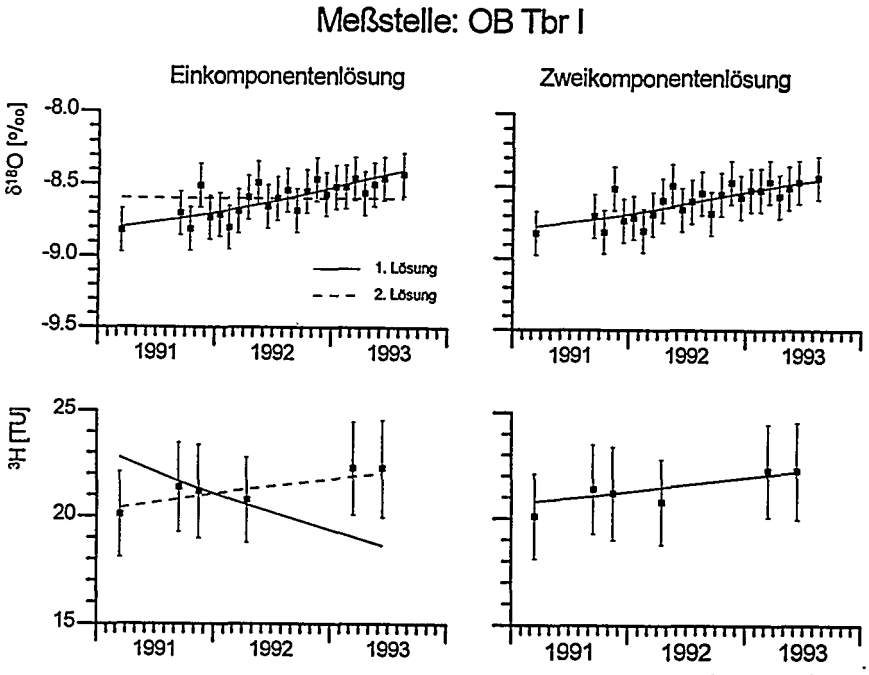


Abb. 17.2: Untersuchungsgebiet Oppenrod-Buseck. Gemessene ^{3}H- und ^{18}O-Gehalte im Wasser des Tbr I sowie die mit dem Ein- bzw. Zweikomponentenmodell berechneten Werte mit den in Tab. 17.1 und 17.2 angegebenen Parametern

Für Tbr I sind beide Lösungen des Einkomponentenmodells gleich unwahrscheinlich (Abb. 17.2). Denn mit einer MVZ von 7 Jahren (1. Lösung) ist zwar die Ganglinie der ^{18}O-Gehalte gut nachvollziehbar, nicht aber die der ^{3}H-Gehalte. Für die 2. Lösung (MVZ > 40 Jahre) gilt das umgekehrte. Mit ihr können zwar die ^{3}H-Gehalte gut angepaßt werden, sie läßt aber im Gegensatz zu den Beobachtungen eine ausgeglichene ^{18}O-Ganglinie erwarten. Die Altersstruktur der Wässer ist also offensichtlich komplexer als im Modell angenommen. Wird die Altersstruktur durch zwei dispersive Verteilungen angenähert, können die Ganglinien beider Isotope (^{3}H, ^{18}O) erklärt werden. Das Grundwasser stellt nach dem Zweikomponentenmodell eine Mischung von einer jüngeren und älteren Komponente dar (Tab. 17.2). Die alte Komponente führt im Laufe der Beobachtungszeit immer mehr "Bombentritium" und sorgt für einen Anstieg der ^{3}H-Gehalte, die junge Komponente kompensiert diesen Anstieg teilweise; sie ist gleichzeitig für den Trend der ^{18}O-Gehalte im

Grundwasser verantwortlich. Der Anstieg der ^{18}O-Gehalte in Wasser des Tiefbrunnens ist durch ein Minimum der ^{18}O-Gehalte im Winterniederschlag des Jahres 1982 verursacht; es ist an allen Niederschlagsstationen, die auf der Höhe des Untersuchungsgebietes liegen, zu erkennen und, da nur bedingt mit der Lufttemperatur korreliert, vermutlich auf eine zeitweise veränderte atmosphärische Zirkulation zurückzuführen. Der Einfluß dieses Minimums auf die ^{18}O-Gehalte des Grundwassers kann verdeutlicht werden, wenn das Isotopensignal, das die Niederschläge im Grundwasser erzeugen können, und die Verteilungsfunktionen betrachtet werden (Abb. 17.3). Im Grundwasser, das 1991 beprobt wurde, haben die Niederschläge 1982/83 ein deutlich höheres Gewicht als im Wasser, das 1993 angetroffen wird. Dies erklärt den Anstieg der ^{18}O-Gehalte in Tbr I und Fbr II in Oppenrod-Buseck.

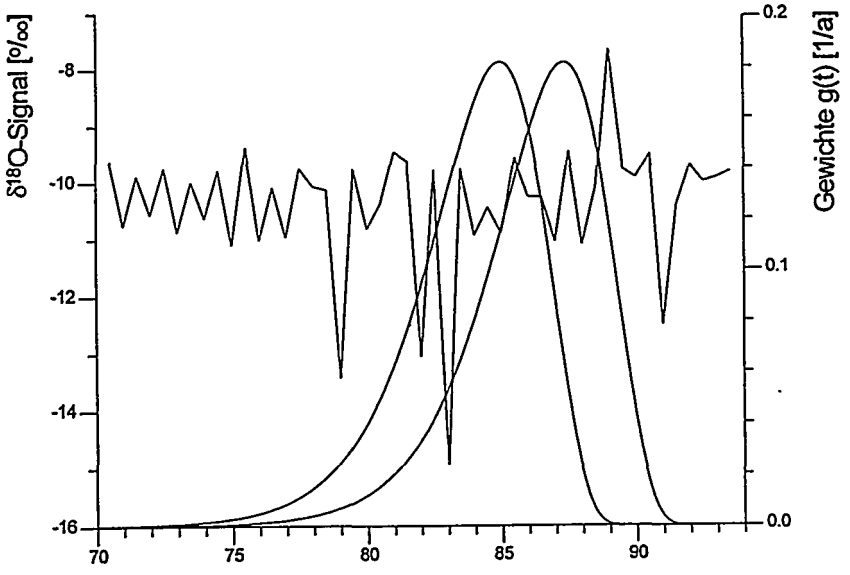


Abb. 17.3: Das mit den Niederschlägen in den Untergrund eingebrachte Isotopensignal und die Gewichtsfunktionen nach dem Dispersionsmodell (MVZ=7 Jahre, P_D=0.05) für Beginn und Ende des Beobachtungszeitraums (März 1991 bzw. August 1993). Das Isotopensignal δ_k', das ein Niederschlagsereignis k im Grundwasser erzeugen kann, ist um so größer je höher die Niederschlagsmenge p_k und je mehr der ^{18}O-Gehalt dieses Niederschlags δ_k vom Mittel δ_G abweicht: $\delta_k' = p_k(\delta_k - \delta_G)/\Sigma p_i$.

Literatur

EHRMINGER, B., HERDEG, U.: **Abschlußbericht über die isotopenhydrologischen Untersuchungen und die erstellten Grundwassermodelle im Einzugsbereich des Wasserwerkes Ebnet.** - Freiburger Energie- und Wasserversorgungs-AG und Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg i. Br. (1992)

MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A.: **Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers.** - Journal of Hydrology. 57, 207-231, (1982)

SEILER, K.-P., BERTLEFF, B., EINSELE, G., HOFFMANN, M, LAZIK, D., MALOSZEWSKI, P., PLUM, H.: **Speicherdurchfluß-Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterirdischen Grundwasser-Zirkulationssystemen.** - DVWK-Schriften, 109 (1995)

VASSOLO, S., ZOELLMANN K., KINZELBACH W., GRAF, W.: **Hydrogeologische Untersuchungen in fünf Hessischen Wasserschutzgebieten.** - In: Untersuchungsprogramm zum Vollzug der Hessischen Wassergesetzgebung. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, in Vorbereitung (1995)

ZUBER, A.: **Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems.** - In: FRITZ, P., FONTES, J. CH. (Hrsg.): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2, Elsevier, 1986

18 Erfassung von Klimazuständen und Klimaänderungen in der Vergangenheit durch Messung der stabilen Isotope in Baumringen

J. LIPP, P. TRIMBORN

Das Klima zur Römerzeit für die Gegend von Masada, Israel, wurde anhand der Isotopensignatur (^{13}C und ^{18}O) der Zellulose von Tamarisken rekonstruiert. Tamarisken wurden von der römischen Armee zum Bau einer Rampe zur Eroberung der Festung Masada (um 70-73 n.Chr.) verwendet und wachsen auch heute noch in diesem Gebiet. Das Klima um Masada ist dagegen heute extrem trocken, wohingegen ehemals eine üppige Vegetation vorherrschte.

Um die angezeigte Klimaänderung, die sich anscheinend von der Römerzeit bis heute vollzogen hat, quantitativ zu erfassen, wurden *Tamarix jordanis* aus den verschiedenen Klimazonen Israels gesammelt, der Jahrring 91/92 präpariert und die ^{18}O- sowie ^{13}C-Gehalte der Zellulose mit den örtlichen klimatischen Parametern des betreffenden Jahres korreliert. Außerdem wurde aus den Tamarisken das Stammwasser extrahiert und der Tageszyklus des ^{18}O-Gehaltes im Blattwasser von Tamarisken untersucht. In Abb. 18.1 sind die Isotopengehalte der Stamm-Zellulose (Jahrring 91/92) und des Blattwassers gegen die relative Luftfeuchte aufgetragen, die sich als die am meisten systematische Klimavariable Israels herausstellte. Die ^{18}O-Gehalte von Stamm-Zellulose, bzw. Blattwasser wurden mit dem des Stammwassers korrigiert, um eventuell nicht-klimabedingte Einflüsse des Grund- und Bodenwassers auszuschließen:

$$\Delta^{18}O = \delta^{18}O_{\text{Zellulose bzw. Blattwasser}} - \delta^{18}O_{\text{Stammwasser}}$$

Die ^{18}O-Gehalte von Zellulose und Blattwasser zeigen eine starke lineare Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte (r^2 = 0,86, bzw. 0,88) (Abb. 18.1, oben). Aus der identischen Steigung der Geraden kann geschlossen werden, daß bei der Zellulosebildung praktisch ausschließlich das durch Verdunstung angereicherte Blattwasser verwendet wird. Die Verdunstung ihrerseits ist eng an die jeweiligen klimatischen Verhältnisse gekoppelt, womit sich auch im ^{18}O-Gehalt der Zellulose das Klima widerspiegelt.

Für Gebiete mit tief unter der Geländeoberfläche liegendem Grundwasserniveau zeigt sich eine starke lineare Abhängigkeit des ^{13}C-Gehalts von der relativen Luftfeuchte ($r^2 = 0,96$) (Abb.18.1, unten). Die Tamarisken an Standorten der südlichen Negev-Wüste folgen nicht diesem Trend. Dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Bäume, die im Jordangraben wachsen, einen relativ hohen Grundwasserstand vorfinden und daher nur einem geringen Trocken-Streß ausgesetzt sind. Dies spiegelt sich auch in ihrem ^{13}C-Gehalt wider. Unter diesen besonderen Standortbedingungen geht also die Korrelation des ^{13}C-Gehaltes zu klimatischen Parametern verloren.

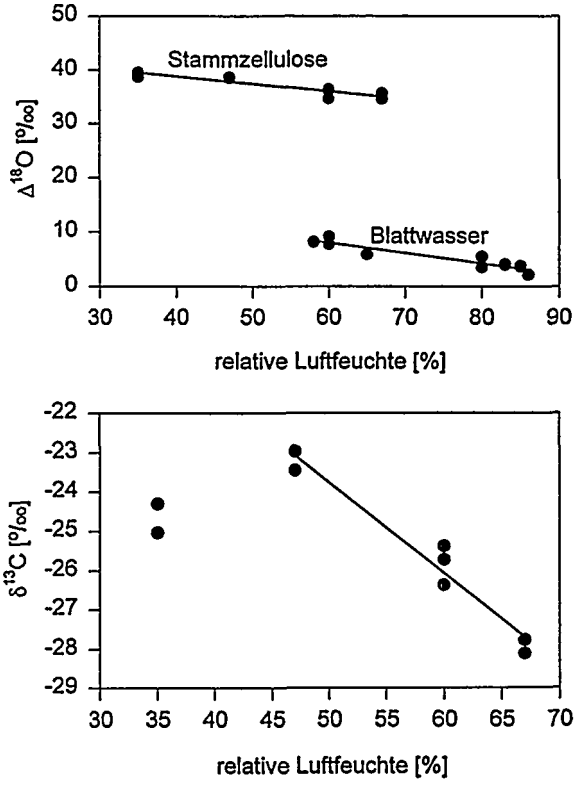


Abb. 18.1: Beziehung der ^{18}O- und ^{13}C-Gehalte in der Zellulose des Jahrrings 91/92 und der ^{18}O-Gehalte im Tagesgang des Blattwassers aus Tamarisken zur relativen Luftfeuchte. Im Falle der Zellulose sind die Luftfeuchten aus verschiedenen Klimazonen vom Süden (links) zum Norden Israels berücksichtigt

Wendet man diese Eichung auf die Isotopen-Werte der Tamarisken von Masada zur Römerzeit und zur heutigen Zeit an (s. Jb. 1994 Abb. 10.2), so ergibt sich für den Kohlenstoff (nach Korrektur des ^{13}C-Gehaltes um ca. 1,5 ‰, womit die generelle Abnahme von der Römerzeit bis heute berücksichtigt wird) ein Unterschied der relativen Luftfeuchte von etwa 20 % (Abb. 18.2, oberer Teil). Damit errechnet sich für die Römerzeit eine durchschnittliche relative Luftfeuchte von etwa 65 %. Dies entspricht temperierten, mediterranen Bedingungen, unter welchen Ackerbau und Viehzucht ohne weiteres möglich sind.

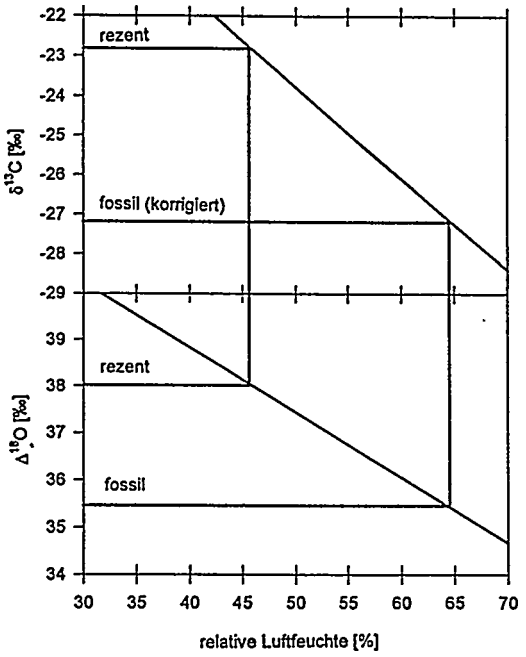


Abb. 18.2: Diagramm zur quantitativen Rekonstruktion des Klimas (s. Text)

Der Unterschied der relativen Luftfeuchte von etwa 20 % wird auf die Eichgerade des $\Delta^{18}O$-RH-Diagramms übertragen, um Aussagen über Verschiebungen des ^{18}O-Gehalts im Wasser, welches den Tamarisken zur Verfügung stand, machen zu können (Abb. 18.2, unterer Teil). Man erhält so ein $\Delta^{18}O$ von 2,5 ‰, der gut mit dem in der Zellulose gemessenen Wert von 2 ‰ übereinstimmt.
Zusammenfassend ergibt sich, daß sich mit Hilfe der Isotopengehalte der Tamarisken quantitative paläoklimatische Informationen gewinnen lassen und die Rekonstruktion des Klimas im Rahmen archäologischer Untersuchungen möglich ist.

19 Meßergebnisse zum Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalt von Niederschlagswässern aus Deutschland

P. TRIMBORN

Für Untersuchungen der Wasserbewegung in der wasserungesättigten Zone und der sich daraus ergebenden Grundwasserneubildung kann die natürliche Markierung der Niederschläge durch Umweltisotope herangezogen werden. In der wassergesättigten Zone ergibt die modellmäßige Interpretation des Zusammenhangs zwischen dem Gehalt der Umweltisotope in den Niederschlägen und im Grundwasser u.a. regionale Aufschlüsse über die Grundwasserbewegung. Messungen des Gehalts an Umweltisotopen sind außerdem geeignet, Grundwässer zeitlich und örtlich zu differenzieren und Aussagen über deren Herkunft zu erbringen. Voraussetzung für Untersuchungen des Wasserhaushalts ist die Kenntnis der zeitlichen und regionalen Variation des Isotopengehalts in den Niederschlägen, die den Input in Grundwassersysteme darstellen (z.B. MOSER & RAUERT 1980).

Um den Isotopengehalt dieses Inputs zu ermitteln, wurden seit dem Jahr 1978 Messungen (s. JB. 1978 bis 1994) der ^{2}H- und ^{18}O-Gehalte in Monatsniederschlagsproben von 19 über die Bundesrepublik Deutschland verteilten meteorologischen Meßstationen (s. Abb. 19.1) durchgeführt (Tab. 19.1)[1]. An der Station Feldberg/Schwarzwald werden seit dem Jahr 1986 keine Niederschlagsproben für Isotopenmessungen mehr gesammelt.

Das aus den mit der Niederschlagsmenge gewichteten Jahresmittelwerten dieser Stationen gewonnene Verteilungsmuster des ^{2}H-Gehalts ist in Abb. 19.1 für das Jahr 1994 in 5 ‰-Intervallen dargestellt. Die Variationsbreite des ^{2}H-Gehalts vom Nord-Westen (ca. -45 ‰) bis zum Süd-Osten (ca. -75 ‰) des Beobachtungsgebietes beträgt ca. 30 ‰ und liegt damit unter dem langjährigen Mittelwert der Variationsbreite der jetzt 18jährigen Beobachtungsreihe.

Das Jahr 1994 war im Vergleich zu den vieljährigen Mittelwerten bei im Norden örtlich und im Süden gebietsweise unter-, sonst überdurchschnittlicher Sonnen-

[1] Für die Beschaffung der Proben danken wir dem Deutschen Wetterdienst, Offenbach/Main, und der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.

Tab. 19.1: Monatsmittelwerte des ^{2}H- und ^{18}O-Gehalts im Niederschlagswasser von 19 Stationen in der Bundesrepublik Deutschland für 1994

	Bad Salzuflen		Berlin		Braunschweig		Cuxhaven		Emmerich	
1994	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]
1	-58,2	-7,83	-65,0	-8,67	-55,5	-6,77	-57,4	-7,49	-39,1	-6,11
2	-63,1	-8,66	-94,1	-11,85	-70,8	-8,14	-80,4	-9,97	-68,9	-9,35
3	-46,2	-5,83	-51,1	-7,15	-52,2	-6,37	-52,3	-6,52	-56,4	-7,99
4	-71,7	-9,86	-65,6	-9,18	-51,1	-6,40	-67,7	-8,35	-75,9	-10,69
5	-53,0	-7,27	-48,8	-7,05	-41,1	-4,48	-49,8	-6,40	-46,0	-6,37
6	-40,1	-5,99	-26,6	-4,21	-33,2	-4,45	-31,9	-4,68	-34,8	-4,99
7	-31,7	-3,98	-78,8	-10,91	-42,4	-6,11	-44,2	-5,28	-33,5	-4,48
8	-40,0	-5,94	-54,8	-7,94	-45,3	-6,44	-42,6	-6,58	-39,4	-5,87
9	-73,1	-10,34	-47,3	-7,14	-50,0	-6,67	-59,7	-8,30	-53,1	-7,89
10	-51,5	-7,72	-65,0	-9,29	-63,2	-8,81	-59,6	-8,30	-54,3	-7,97
11	-56,8	-8,32	-48,9	-7,27	-51,5	-7,59	-36,8	-5,38	-47,6	-7,00
12	-57,6	-8,19	-49,0	-6,35	-65,7	-9,02	-50,9	-6,84	-57,2	-8,34
	Feldberg		Garmisch		Hof/Saale		Hohenpeißenberg		Karlsruhe	
1994	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]
1	-	-	-100,6	-13,02	-100,6	-13,02	-97,4	-13,58	-80,5	-10,59
2	-	-	-104,8	-13,82	-104,8	-13,82	-103,4	-14,31	-73,4	-9,98
3	-	-	-74,9	-9,92	-74,9	-9,92	-72,1	-9,98	-36,7	-5,19
4	-	-	-107,9	-14,00	-107,9	-14,00	-110,8	-15,12	-66,7	-9,30
5	-	-	-62,6	-8,30	-62,6	-8,30	-65,0	-9,30	-44,7	-6,12
6	-	-	-43,2	-6,31	-43,2	-6,31	-59,0	-8,42	-43,1	-6,07
7	-	-	-21,4	-3,70	-21,4	-3,70	-32,0	-4,95	-22,7	-3,23
8	-	-	-38,7	-5,81	-38,7	-5,81	-43,1	-6,40	-25,9	-3,73
9	-	-	-69,4	-9,51	-69,4	-9,51	-55,3	-7,89	-53,0	-7,68
10	-	-	-97,5	-13,44	-97,5	-13,44	-94,2	-12,86	-57,8	-8,35
11	-	-	-113,3	-15,09	-113,3	-15,09	-126,9	-16,90	-49,6	-7,38
12	-	-	-124,3	-15,84	-124,3	-15,84	-96,8	-13,07	-54,4	-7,86
	Koblenz		Konstanz		Neuherberg		Regensburg		Stuttgart	
1994	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]
1	-54,6	-7,23	-74,6	-9,95	-70,8	-9,71	-65,6	-9,43	-71,2	-10,08
2	-79,0	-9,97	-99,1	-12,19	-103,7	-14,07	-100,1	-12,08	-78,2	-10,09
3	-41,3	-5,37	-46,2	-5,94	-65,5	-9,14	-47,0	-6,20	-49,5	-6,56
4	-53,1	-7,25	-69,7	-9,12	-121,5	-16,61	-132,9	-16,66	-65,8	-8,99
5	-37,9	-4,80	-60,0	-8,14	-58,1	-8,10	-77,1	-10,67	-45,8	-6,37
6	-17,4	-2,43	-42,4	-6,16	-41,4	-5,85	-76,1	-10,63	-34,7	-5,17
7	-28,3	-4,23	-34,3	-5,36	-35,0	-5,34	-71,7	-10,23	-31,1	-4,99
8	-27,8	-4,06	-32,2	-5,21	-37,0	-5,68	-69,0	-9,91	-25,6	-3,85
9	-37,2	-5,17	-57,3	-8,10	-45,0	-6,68	-44,5	-6,38	-59,4	-8,25
10	-45,0	-6,46	-90,4	-11,44	-94,0	-12,73	-78,4	-10,63	-60,1	-8,39
11	-65,1	-8,82	-89,7	-11,77	-115,0	-15,45	-60,1	-7,85	-54,0	-7,36
12	-49,3	-6,93	-91,5	-12,66	-107,0	-14,37	-75,5	-9,84	-75,0	-10,13
	Trier		Wasserkuppe		Weil/Rhein		Würzburg			
1994	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]	δ^2H[‰]	$\delta^{18}O$[‰]		
1	-72,3	-8,56	-63,1	-9,19	-69,1	-9,07	-67,3	-9,33		
2	-76,8	-8,82	-82,1	-11,53	-99,1	-13,07	-88,8	-12,27		
3	-30,1	-3,97	-55,5	-8,16	-45,4	-5,83	-54,0	-7,36		
4	-44,9	-6,55	-80,8	-11,36	-84,8	-11,45	-87,3	-12,16		
5	-48,3	-6,62	-63,5	-9,13	-50,8	-6,78	-48,1	-6,81		
6	-22,6	-3,87	-55,0	-8,06	-33,3	-5,18	-37,4	-5,10		
7	-42,3	-6,25	-32,2	-5,27	-27,4	-4,11	-20,1	-3,31		
8	-34,6	-5,20	-46,5	-7,02	-26,8	-4,48	-30,6	-4,69		
9	-50,9	-7,63	-68,2	-9,76	-56,7	-7,80	-50,3	-7,38		
10	-49,8	-7,39	-71,7	-10,18	-55,0	-7,92	-53,6	-7,95		
11	-59,2	-8,50	-63,3	-9,18	-75,4	-10,30	-58,7	-8,51		
12	-51,6	-7,64	-65,5	-9,42	-74,9	-10,52	-51,1	-7,63		

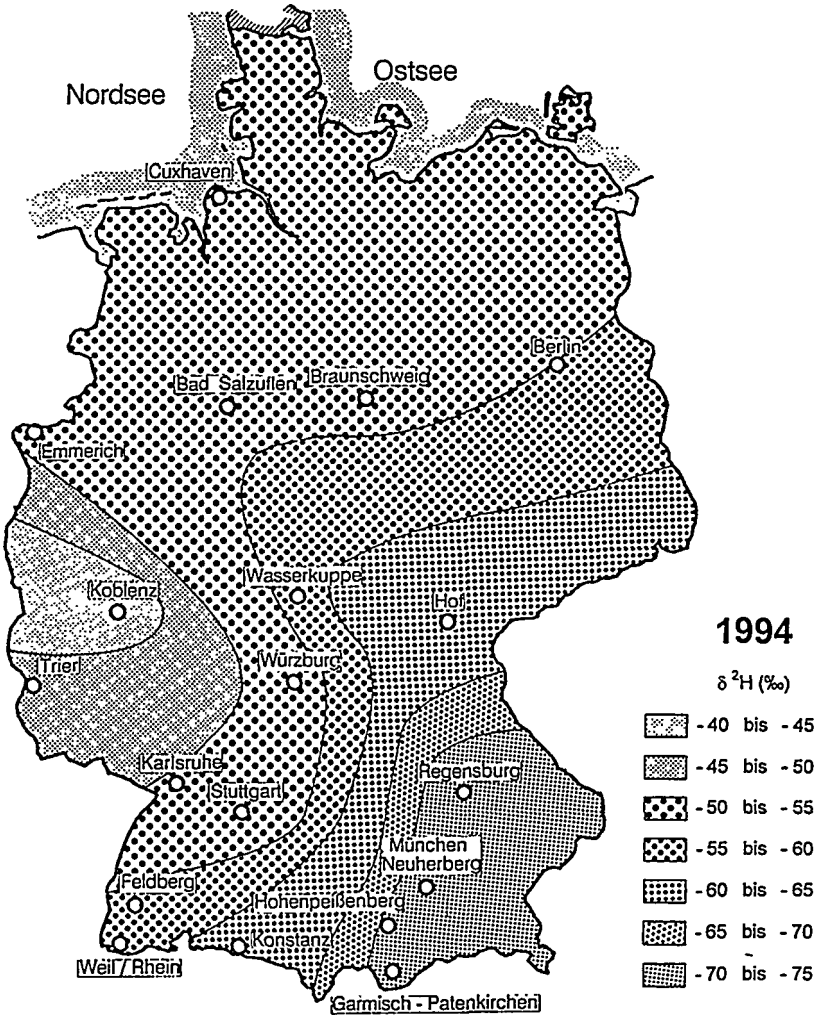


Abb. 19.1: Isolinien des ^{2}H-Gehalts (gewonnen durch lineare Extrapolation) im Niederschlag (gewichtete Jahresmittelwerte) für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1994

scheindauer zu warm und nach den Flächenmitteln des Niederschlags nur in Bayern südlich der Donau zu trocken, sonst zu naß. Der prozentuale Anteil der Flächenmittel des Niederschlags zum vieljährigen Mittelwert zeigt, daß das Soll nur in Bayern südlich der Donau um 6 % unter, sonst um 3 % (Bayern nördlich der Donau) bis 27 % (Sachsen-Anhalt) überschritten wurde. Die Abweichungen der Jahresmitteltemperaturen von den vieljährigen Durchschnittswerten schwankten zwischen 0,7°K in Ostfriesland und 2.8°K in Niederbayern (AMTSBLATT DES DEUTSCHEN WETTERDIENSTES, 1994).

Literatur

MOSER, H., RAUERT, W.: **Isotopenmethoden in der Hydrologie.** - Lehrbuch der Hydrologie, Band 8, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart (1980)

AMTSBLATT DES DEUTSCHEN WETTERDIENSTES: Monatlicher Witterungsbericht, Offenbach am Main (1994)

VERÖFFENTLICHUNGEN UND BERICHTE

GSF-HY 2/95
Kovac, L.[59)], Drost, W., Keppler, A.: **Hranica pouzitelnosti zmrazovania a injektaze (Anwendungsgrenzen des Gefrier- und Injektionsverfahrens).** Tagungsband 22. Konferenz Grundbau, Brünn 1995, 214-219 (1994)

GSF-HY 3/95
Kim, J.-I.[10)], Delakowitz, B.[10)], Zeh, P.[10)], Klotz, D., Lazik D.[11)]: **A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems.** - Radiochimica Acta 66/67: 173-179 (1994)

GSF-HY 4/95
Graf, W., Moser, H., Reinwarth, O.[1)], Kipfstuhl, J.[2)], Oerter, H.[2)], Minikin, A.[3)], Wagenbach, D.[3)]: **Snow accumulation rates and isotopic contents (^{2}H, ^{3}H) of near surface firn of the Filchner-Ronne Ice Shelf, Antarctica.** - Annals of Glaciology 20: 121-128 (1994)

GSF-HY 5/95
Minikin, A.[3)], Wagenbach, D.[3)], Graf, W., Kipfstuhl, J.[2)]: **Spatial and seasonal variations of the snow chemistry at the central Filchner-Ronne Ice Shelf, Antarctica.** - Annals of Glaciology 20: 283-290 (1994)

GSF-HY 6/95
Wagenbach, D.[3)], Graf, W., Minikin, A.[3)], Trefzer, U.[3)], Kipfstuhl, J.[2)], Oerter, H.[2)], Blindow, N.[4)]: **Reconnaissance of chemical and isotopic firn properties on top of Berkner Island, Antarctica.** - Annals of Glaciology 20: 307-312 (1994)

GSF-HY 7/95
Behrendt, H., Brüggemann, R., Morgenstern, M.: **Numerical and analytical model of pesticide root uptake - Model comparison and sensitivities.** Chemosphere, 30(10): 1905-1920 (1995)

GSF-HY 8/95
Morgenstern, M., Kloss, R.: **Simulation of the Soil Water Balance on the "Intensive Loam Site".** - Ecol. Model. 81: 41-52 (1995)

GSF-HY 10/95
Kraus, R.[5)], Trimborn, P., Ziegler, H.[6)]: ***Tristerix aphyllus*, a Holoparasitic Loranthacea.** - Naturwissenschaften 82: 150-151 (1995)

GSF-HY 13/95
Trimborn, P., Lipp, J.: **Klimazustände und Klimaveränderungen der Vergangenheit.** - Proc. "Paläoklima und Klimaprozesse", HGF: 27-29 (1995)

GSF-HY 15/95
Lipp, J.: **Nacheiszeitlicher Klimaverlauf in Jahrringen dokumentiert.** - Naturw. Rdsch. 7: 275-276 (1995)

GSF-HY 16/95
Kovac, L.[59)], Drost, W.: **Pokusny usek pre urcenie hranice pouzitelnosti tryskovej injektaze. (Grundsatzversuch zur Bestimmung der Anwendgrenze des Hochdruckinjektionsverfahrens).** Tagungsband 23. Konferenz Grundbau, Brünn 1995, 214-219 (1995)

Beiträge zur Erarbeitung von Bemessungskriterien für Trinkwasserschutzgebiete in Festgesteins-Grundwasserleitern - Untersuchungen in einem artesisch gespannten Karstgrundwasservorkommen des schwäbischen Donautales. -. Berichte aus Wasser- und Abfallwirtschaft 124, Technische Universität München (1995)

GSF-HY 17/95
Drost, W., Behrens, H., Rauert, W., Orth, J.P.[44)] Netter, R.[44)], Merkl, G.[44)]: **Großräumige Erkundung des Grundwasservorkommens.** - Teil I.: 24-40

GSF-HY 18/95
Orth, J.B.[44)], Behrens, H., Netter, R.[44)], Merkl, G.[44)]: **Untersuchungen zum Transport bakterieller und chemischer Tracer.** Teil II: 41 - 58

GSF-HY 19/95
Vollner, L., Klotz, D.: **Use of radiolabelled chemicals in agricultural and environmental studies: Transport and degradation of pesticides in lower sand layers.** - In: M. Richardson (Ed.): Environmental Toxicology Assessment: 77 - 94 (1995)

GSF-HY 20/95
Klotz, D., Schimmack, W.: **Laborverfahren zur Bestimmung der Adsorption und Desorption von Radionukliden in Sediment-Wasser-Systemen.** - Isotopenpraxis 31: 77-95 (1995)

GSF-HY 21/95
Klotz, D., Lazik, D.[11]: **Transport von ^{152}Eu-Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser.** - Isotopenpraxis 31: 61-75 (1995)

GSF-HY 22/95
Seiler, K.-P., Müller, K.: **Grundwasserneubildung und Grundwasserumsatzräume im Kristallin des Bayerischen Waldes.** - Dt. Gewässerk. Mitt. 39: 194-199 (1995)

GSF-HY 24/95
Seiler, K.-P.: **Verhalten und Transport von Schadstoffen im Grundwasser.** - In: Gläser, W., Meyer, D.H., Wohnlich, St. (Hrsg.): Handbuch für die Umweltsanierung: 24-33; (Ernst, Sohn) Berlin (1995)

GSF-HY 25/95
Steinberg, C., Brüggemann, R., Hartmann, A., Heller, W., Kirchner, M., Lienert, D., Müller, K., Scheunert, I., Seiler, K.-P., Ernst, D., Spieser, O.H., Klein, J.: **Ökotoxikologische Testverfahren.** - Chemie und Umwelt, Handb. des Umweltschutzes, II-1.3: 1-102 (ECOMED) (1995)

GSF-HY 26/95
Seiler, K.-P.: **Le rejet des eaux industrielles dans le basin de la Molasse dans le sud de l'Allemagne.** - Publications S.H.F., Connaissance et valorisation des nappes profondes: 151-162 (1995)

GSF-HY 27/95
Seiler, K.-P., Müller, K.: **Discharge and recharge in crystalline rocks of the Bavarian Forest, Germany.** - Acta Universitatis Carolinae: Geologie; Prag (1995)

GSF-HY 28/95
Seiler, K.-P., Stichler, W., Febrillet, J.[13]: **Die Verfügbarkeit von Grundwasser im semiariden Südwesten der Dominikanischen Republik.** - Zbl. Geol. Paläont. 7/8: 959-970 (1995)

GSF-HY 30/95
Himmelsbach, Th.[14], Hötzl, H.[34], Maloszewski, P.: **Long distance tracer tests in a highly permeable fault zone at the Lindau Fractured Rock Test Site.** - In: Tracer Technologies for Hydrological Systems, IAHS Publication no. 229: 133-140 (1995)

GSF-HY 31/95
Maloszewski, P., Moser, H., Stichler, W., Trimborn, P.: **Isotope hydrology investigations in large refuse lysimeters.** - J. Hydrol. 167: 149-166 (1995)

GSF-HY 32/95
Zuber, A.[16], Weise, S.M., Osenbrück, K.[3], Grabczak, J.[17], Ciezkowski, W.[18]: **Age and recharge area of thermal waters in Ladek Spa (Sudeten, Poland) deduced from environmental isotope and noble gas data.** - J. Hydrol. 167: 327-349 (1995)

GSF-HY 33/95
Zuber, A.[16], Weise, S.M.: **Comment on "Helium Isotope Fluxes and Groundwater Ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin" by B. Marty, T. Torgersen, V. Meynier, R.K. O'Nions, and G. de Marsily.** - Water Res. Research 31: 2115-2117 (1995)

GSF-HY 34/95
Weise, S.M., Drescher, J.[19], Schäfer, K.[19], Kirsten, T.[19], Hansmann, J.[20], Kamm, Chr.[20], Kamm, H.[20], Machon, L.[20]: **Gas composition and noble gas isotope-derived model ages of the KTB-"4000 m fluid".** - Scientific Drilling 5: 111-118 (1995)

GSF-HY 59/95
Moleiro, L.F.[62)], Maloszewski, P., Guerra, M.[62)], Ascanio, O.[62)], Arellano, D.M. [62)]: **Dinámica del flujo regional en el sistema cársico Jaruco-Aguacate, Cuba.** - IAEA-TECDOC-835, Isotope hydrology investigations in Latin America:139-174; Wien

GSF-HY 60/95
Baldizón, R.[63)], Seiler, K.-P., Trimborn, P.: **Investigaciones isotópicas ambientales, químicas e hidrogeológicas en la cuenca del Lago Atitlán, Guatemala** - IAEA-TECDOC-835, Isotope hydrology investigations in Latin America:225-236; Wien

GSF-HY 61/95
Alvarado, J.[27)], Seiler, K.-P., Trimborn, P.: **Investigación hdrogeológica, isotópica e hidroquímica en la cuenca del Lago Valencia, Venezuela-** IAEA-TECDOC-835, Isotope hydrology investigations in Latin America:315-338; Wien

GSF-HY 36/95
Behrendt, H., Steindl, H., Morgenstern, M.: **Pilotsudie zur Früherkennung und Prognose von Stoffverlagerung in landwirtschaftlich genutzten Böden.** - GSF-Bericht 26/94: 298, München (1994)

GSF-HY 37/95
Morgenstern, M.: **Die Gleichungen für den wassergesättigten und -ungesättigten Fluß im Untergrund. In: Dokumentation von Wasserhaushaltsmodellen.** - In Hörrmann G., Schmidt J. (Hrsg.). Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd. 42: 1-11 (1995)

GSF-HY 38/95
Kloss, R., Morgenstern, M.: **Dokumentation des Modells SWACROP. In: Dokumentation von Wasserhaushaltsmodellen.** - In Hörrmann G., Schmidt J. (Hrsg.): Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd. 42: 13-24 (1995)

GSF-HY 39/95
Kloss, R., Knief, K., Loewenstern, V. S., Morgenstern, M., Völker, G.: **Erfassung, Modellierung und Prognose des Wasser- und Stoffhaushalts des Agrarökosystems Scheyern.** - In: Jahresbericht 1994. (Hrsg.: M. v. Lützow, J. Filser, M. Kainz). FAM-Bericht 5: 225-250 (1995).

GSF-HY 40/95
Minikin, A.[3)], Graf, W., Wagenbach, D.[3)], Oerter, H.[2)]: **A 2000 year record of biogenic sulfur, sea salt and nitrate from the central Filchner-Ronne Ice Shelf.** - Filchner-Ronne-Ice-Shelf-Programme, Report No. 9, Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven (1995)

GSF-HY 41/95
Gerland, S.[2)], Kipfstuhl, J.[2)], Graf, W., Minikin, A.[3)]: **Non-destructive high resolution density measurements of B15 ice core.** - Filchner-Ronne-Ice-Shelf-Programme, Report No. 8, Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven: 24-28 (1994)

GSF-HY 42/95
Graf, W. (1995): **Begleitendes fachtechnisch-wissenschaftliches Untersuchungsprogramm zum praktischen Vollzug der Verordnung nach § 29 Abs. 4 bzw. § 92 Abs. 5 HWG in Verbindung mit den Verwaltungsvorschriften für die Festsetzung von Wasserschutzgebieten. Teilprojekt: Isotopenhydrologische Untersuchungen in fünf landwirtschaftlich genutzten Trinkwasserschutzgebieten Hessens.** Abschlußbericht: 77 S.

GSF-HY 43/95
Klotz, D.: **Transport von ^{152}Eu-Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser.** - GSF-Bericht 29/94: 85 S. (1995)

GSF-HY 44/95
Matthess, G.[22)], Bedbur, E.[22)], Dunkelberg, H.[46)], Haberer, K.[47)], Hurle, D.[48)], Frimmel, F.H.[49)], Kurz, R.[50)], Klotz, D., Müller-Wegener, U.[51)], Pekdeger, A.[52)], Pestemer, W.[45)], Scheunert, I.: **Aufklärung der für den Pflanzenschutzmitteleintrag ins Grundwasser verantwortlichen Vorgänge, insbesondere im Hinblick auf die Trinkwasserversorgung.** - Abschlußbericht Verbundvorhaben O2WT89137, Bericht der Universität Kiel: 424 S. (1995)

Die Wanderung von Stoffen im unterirdischen Wasser. - GSF-Ber. 29/95, Neuherberg (1995)

GSF-HY 45/95
Seiler, K.-P., Klotz, D., Dickopf, B.:**Die Barriere Boden und das Restrisiko des Eintrags von Pflanzenschutzmitteln ins Grundwasser.** 3-15

GSF-HY 46/95
Klotz, D., Dickopf, B., Scheunert, I.:**Laborversuche zum Ausbreitungs- und Abbauverhalten ausgewählter Pestizide im unterirdischen Wasser.** 16-33

GSF-HY 47/95
Klotz, D., Seiler, K.-P.: **Untersuchungen zur Abschätzung der Mobilität ausgewählter Schwermetalle im unterirdischen Wasser.** 34-51

GSF-HY 48/95
Klotz, D., Lang, H., Zeh, P.[10)]: **Untersuchungen zum kolloidgetragenen Schadstofftransport im unterirdischen Wasser.** 52-77

GSF-HY 49/95
Seiler, K.-P., Müller, K.: **Das Grundwasser im Kristallin des Bayerischen Waldes.** 78-98

GSF-HY 50/95
Wolf, M., Geyer, S., Rauert, W., Hebert, D.[31)], Nitzsche, O.[31)]: **^{14}C-Datierung von Grundwässern aus dem Buntsandsteinaquifer der Finne, Sachsen- Anhalt.** 108-127

GSF-HY 58/95
Drost, W., Hoehn, E.[55)], Keppler, A.[54)], Wolf, M.: **Untersuchungen der Kluftwasserbewegung im Bereich des Felslabors Grimsel, Schweiz.** - Die Wanderung von Stoffen im unterirdischen Wasser. - GSF-Ber. 29/95: 99-107, Neuherberg (1995)

GSF-HY 51/95
Drost, W., Trimborn, P.: **Tracerhydrologische Untersuchungen am Staudamm Dornau (Lechstaustufe 6).** 128-136

GSF-HY 52/95
Trimborn, P., Lipp, J., Becker, B.[8)], Kromer, B.[3)]: **Isotopen-paläoklimatologie an Baumringen.** 137-152

GSF-HY 53/95
Klotz, D., Maciejewski, S.[21)], Maloszewski, P., Trimborn, P. **Modellierung des Transports von Deuterium in Freilandlysimetern.** 152-174

GSF-HY 54/95
Maloszewski, P., Seiler, K.-P.: **Vergleichende Bewertung der Ergebnisse aus Speicher-Durchfluß- und numerischen Modellen.** 175-189

GSF-HY 55/95
Kim, J.I.[10)], Delakowitz, B.[10)], Zeh, P.[10)], Probst, T.[10)], Lin, X.[10)], Ehrlicher, U.[10)], Schauer, C.[10)], Ivanovich, M.[23)], Longworth, G.[23)], Hasler, S.E.[23)], Gardiner, M.[23)], Fritz, P.[11)], Klotz, D., Lazik, D.[11)], Wolf, M., Geyer, S.[11)], Alexander, J.L.[24)], Read, D.[24)], Thomas, J.B.[24)]: **Final Report on Colloid Migration in Groundwaters: Geochemical Interactions of Radionuclides with Natural Colloids: Characterization of Groundwaters and Colloids.** - RCM-Bericht 01194, Institut für Radiochemie der TU München, Garching: 145-159 (1994), erschienen 1995

GSF-HY 56/95
Kim, J.I.[10)], Delakowitz, B.[10)], Zeh, P.[10)], Probst, T.[10)], Lin, X.[10)], Ehrlicher, U.[10)], Schauer, C.[10)], Ivanovich, M.[23)], Longworth, G.[23)], Hasler, S.E.[23)], Gardiner, M.[23)], Fritz, P.[11)], Klotz, D., Lazik, D.[11)], Wolf, M., Geyer, S.[11)], Alexander, J.L.[24)], Read, D.[24)], Thomas, J.B.[24)]: **Final Report on Colloid Migration in Groundwaters: Geochemical Interactions of Radionuclides with Natural Colloids: Transport Study by scaled Column Experiments.** - RCM-Bericht 01194, Institut für Radiochemie der TU München, Garching: 160-221 (1994), erschienen 1995

GSF-HY 57/95
Kim, J.I.[10)], Artinger, R.[10)], Buckau, G.[10)], Kardinal, Ch.[10)], Geyer, S.[11)], Wolf, M., Halder, H., Fritz, P.[11)]: **Grundwasserdatierung mittels ^{14}C-Bestimmungen an gelösten Humin- und Fulvinsäuren (Abschlußbericht).** RCM-Bericht 00895, Institut für Radiochemie der TU München, Garching: 221 S. (1995)

GSF-HY 29/95
Kim, J.I.[10], Delakowitz, B.[10], Zeh, P.[10], Probst, T.[10], Lin, X.[10], Ehrlicher, U.[10], Schauer, C.[10], Ivanovich, M.[23], Longworth, G.[23], Hasler, S.E.[23], Gardiner, M.[23], Fritz, P.[11], Klotz, D., Lazik, D.[11], Wolf, M., Geyer, S.[11], Alexander, J.L.[24], Read, D.[24], Thomas, J.B.[24]: **Colloid Migration in Groundwaters: Geochemical Interaction of Radionuclides with Natural Colloids.** - In: Migration of radionuclides in the geosphere (Mirage project, Third phase). Report EUR 16218 EN, European Commission, Brussels: 41-53 (1995)

GSF-HY 12/95
Trimborn, P., Becker, B.[8], Kromer, B.[3], Lipp, J.: **Stable isotopes in tree-rings. A paleoclimatic tool for studying climatic changes.** Reihe Paläoklimaforschung/Paleoclimate Research, 15: 163-170,(1995)

GSF-HY 14/95
Lipp, J., Trimborn, P.: **Climatic signatures of D/H ratios in the cellulose of late wood in tree rings from spruce (*Picea abies L.*).** Reihe Paläoklimaforschung/Paleoclimate Research 16: 63-75 (1995)

GSF-HY 35/95
Hötzl, H.[34], Reichert, B.[34], Trimborn, P.: **Transport mechanism in the subcutaneous zone.** Proc. of Int. Symp. "Karst Waters and Environmental Impacts", 10.-14.9.1995, Antalya, Türkei, 10 p. (im Druck) (1995)

GSF-HY 9/95
Vassolo, S.[3], Zoellmann, K.[3], Kinzelbach, W.[3], GRAF, W. (1995): **Hydrogeologische Untersuchungen in fünf hessischen Wasserschutzgebieten.** - In: Untersuchungsprogramm zum Vollzug der hessischen Wassergesetzgebung. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (im Druck) (1995)

GSF-HY 62/95
Hausner, M., Bergmüller, C., Schloter, M., Schroll, R., Seiler, K.-P., Hartmann, A.: **Triazinabbauende Bakteriengemeinschaften in belasteten Böden und Grundwasserleitern.** - VDLUFA-Schriftenreihe (im Druck) (1995)

GSF/HY 40/95

Platte, P.[60], Pirke, K.M. [60], Trimborn, P., Pietsch, K. [60], Krieg, J.C. [60], Fichter, M.M. [61]: **Resting Metaboloic Rate and Total Energy Expenditure in Acute and Weight Recovered Patients with Anorexia Nervosa and in Healthy Young Women.** Int. Journ. of Eating Disorders, Vol 16, No. 1: 45-52 (1994)

GSF/HY 11/95

Platte, P. [60], Pirke, K.M. [60], Wade, S.E. [60], Trimborn, P., Fichter, M.M. [61]: **Physical Activity, Total Energy Expenditure, and Food Intake in Grossly and Normal Weight Women.** Int. Journ. of Eating Disorders, Vol 17, No. 1: 51-57 (1995)

VORTRÄGE UND POSTER

Maloszewski, P.: **Principles of mathematical models applying tracer data.** - UNESCO-Post Graduate Training Course on Groundwater Tracing Techniques, Institut für Hydrogeologie, Forschungszentrum Joanneum und Technische Universität Graz, Östereich, 4.9.1995

Maloszewski, P.: **Radioaktive und nichtradioaktive Isotope in der Umwelt - mathematische Modellierungen von Umweltracerdaten (in polnisch).** - Seminar über Tracermethoden in der Hydrologie und Hydrogeologie, Technischen Universität Warschau, Polen, 7.-8.9.1995

Maloszewski, P.: **Development and application of mathematical models for interpreting tracer experiments in fissured aquifers.** - Seminar at the Faculty of Geological Sciences, University of Saskatchewan, Saskatoon, Kanada, 29.9.1995

Seiler, K.-P.: **Nutzungsbedingte Einflüsse auf Wasser- und Stoffbilanzen in Agrarökosystemen.** - Hochschultag, Weihenstephan 30.6.1995

Seiler, K.-P.: **Slow and preferential flow in the unsaturated zone and its impact on stable isotope composition.** - Expert meeting on the use of isotopes in the unsaturated zone. IAEA, Wien, Österreich, 17.5.1995

Seiler, K.-P., Morgenstern, M., Völker, G.: **Nutzungsbedingte Einflüsse in Agrarökosystemen auf Wasser- und Stoffbilanzen.** - Ges. f. Ökologie, Dresden 15.10.1995

Seiler, K.-P.: **Fate and propagation of *Escherichia coli* in Quaternary gravels of South Germany.** - Kolloquium of the faculty of Geological Sciences, University of Saskatchewan, Saskatoon, Kanada, 28.9.1995,

International Symposium on Isotopes in Water Resources Management, IAEA, Wien, Österreich, 20.-24.3.1995

Aoki, P.E.[28], Bombonato, C.[29], Maloszewski, P.: **Hydrodynamic parameter determinations in the Paiva Castro Reservoir by using artificial tritium as tracer**

Almomani, M.[12] Seiler, K.-P.: **Environmental isotope study of the shallow and deep ground water in the Azraq Basin, Jordan**

Alvarado Rivas, J.[27], Seiler, K.-P., Trimborn, P.: **Investgación Hidrogeológica, Isotópica e Hidroquímica en la Cuenca del Lago de Valencia, Venezuela**

Heidinger, M.[57], Bertleff, B.[56], Eichinger, L.[57], Ertl, S.[57], Graf, W., Voropaev, A.[57]: **Pattern investigations to provide a concept for groundwater management: A case study on groundwater resources in a highly industrialized area**

Herrmann, A.[64], Maloszewski, P., Stichler, W.: **Changes of ^{18}O contents of precipitation water during seepage in the unsaturated soil zone** (Poster)

Zeh, P.[10], Klotz, D., Lazik, D.[11]: **Kolloidal radionuclide migration in sand aquifer systeme** (Poster)

Maciejewski, S.[21], Klotz, D., Maloszewski, P., Trimborn, P.: **Investigation of water transport through unsaturated soils using environmental deuterium**

Reichert, B.[34], Trimborn, P.: **Application of tracer techniques to characterize hydraulics and solute transport of epikarst zone of a karst aquifer**

Seiler, K.-P., Maloszewski, P.: **Age distribution in near surface and deep groundwaters using environmental tracers and numerical models**

Klotz, D., Wolf, M., Zeh, P.[10]: **Laborversuche zum huminstoffgetragenen Schadstofftransport im Grundwasser.** - DOM-Workshop '95 der Universität Bochum, 20.-21.4.1995

Klotz, D.: **Zur Ermittlung von hydraulischen Kenndaten aus Säulenversuchen, Unsicherheiten und Veränderungen von Säulenparametern; Pilotversuch mit ^{152}Eu.** - GSF-Institut für Tieflagerung, Braunschweig, 29.3.1995

Reichert, B.[34)], Hötzl, H.[34)], Trimborn, P.: **Hydrodynamic behaviour of a heterogenous karst aquifer.** XXVI. IAH Congress: Solutions 95, Edmonton, Kanada, 4.-10.6.1995

Seiler, K.-P., Behrens, H., Wolf, M.: **The use of artificial and environmental tracers to study storage and drainage of ground water in the Frankonian Alb, Germany and the consequences for ground water protection**

Ruml, T.[9)], Klotz, D., Tykva, R.[15)]: **Analysis of Bioremediation of Pesticides by Soil Microorganisms**

Tykva, R.[15)], Ruml, T.[9)], Klotz; D., Vlasakova, V.[9)]: **A radiotracer study of ground water pollution and bioremediation by a pestizide passing through different soils**

Artinger, R.[10)], Buckau, G.[10)], Kim, J.I.[10)], Geyer, S.[11)], Wolf, M.: **The influence of sedimentary organic matter on dissolved fulvic acids in groundwater - significance for groundwater dating with ^{14}C in dissolved organic matter**

Balderer, W.[37)], Martinelli, G.[35)], Aeschbach, W.[36)], Kipfer, R.[36)], Kahr, G.[37)], Nüesch, R.[37)], Wolf, M.: **Isotopic and chemical investigations of water rock interaction processes in fluids and gases occuring in a seismically active area of the Irpinia-Basilicata Appenninic region in South Italy**

Drost, W., Trimborn, P., Ramspacher, P.[43)]: **Hydrogeological investigations on the groundwater situation in the Dösenbach valley with special regard to isotopic measurements**

Eisenlohr, Th.[37], Jeckelmann, Ch.[37], Balderer, W.[37], Barnasconi, S.[37], Rauert, W., Trimborn, P.: **Regional investigation of cold groundwater recharge conditions in a geothermal area of northwestern Turkey**

Facetti Fernandez, J.[53], Stichler, W.: **Analysis of concentration environmental isotopes in groundwater and rainwater from Paraguay**

Geyer, S.[11], Fischer, M., Wolf, M., Hertkorn, N., Schmitt, P.: **Agriculture and its impact on the isotope geochemistry and structural composition of dissolved organic carbon**

Hebert, D.[31], Nitzsche, O.[31], Rauert, W., Wolf, M., Geyer, S.[11], Graf, W., Schuhbeck, S., Trimborn, P.: **New aspects of isotope-hydrological studies of the Finne-Buntsandstein aquifer in Saxonia-Anhalt, Germany**

Keppler, A.[54], Drost, W., Fierz, T.[54], Hoehn, R.[55]: **Investigations of groundwater flow and solute transport in granitic rock at the Grimsel Test Site (Switzerland)**

Knief, K., Fritz, P.[11], Graf, W., Rackwitz, R.: **Sulphur biochemistry in soils managed agriculturally using ^{34}S**

Klotz, D., Seiler, K.-P.: **Migrationsverhalten ausgewählter Pestizide im unterirdischen Wasser.** - AGF-Verbund Boden, TP2, Jülich, 2.3.1995

Seiler, K.-P.: **Tools and aims in contaminant hydrology.** - Student hydrology Symposium, Neuherberg, 27.-31.3.1995

Klotz, D.: **Rückhaltung von Radionukliden in wassergesättigten Bodenschichten.** - 127. Sitzung des Ausschusses Radioökologie der SSK, Bonn, 18.-19.5.1995

Klotz, D.: **Säulenversuche zum Migrations- und Auslaugverhalten von Schadstoffen in Sediment-Systemen.** - Workshop Wismut GmbH, Königstein; Bayreuth, 16.8.1995

Orth, J.P.[44)], Behrens, H., Netter, R.44)], Merkl, G.44)]: **Bacterial and chemical contaminant transport tests in a confined Karst Aquifer (Danube valley, Swabian Jura, Germany)** .- Karstwaters and Environmental Impacts, International Symposium and Field Seminar Antalya, Türkei, 10.-14.10. 1995

Müller, E., Mendler, E., Stöckl, M., Seiler, K.-P., Hartmann, A.: **Denitrifying bacteria in different ground water samples of the Southern Franconian Alb.** - Wissenschaftl. Workshop der Vereinig. der allgem. und angew. Mikrobiologie Berlin 12.-13.10.1995 (zusammen mit FE 74451)

Gerland, S.[2)], Kipfstuhl, J.[2)], Minikin, A.[3)], Oerter, H.[2)], Graf, W., Wagenbach, D.[3)]: **Non-Destructive High Resolution Density Measurements of an Ice Core from the Filchner Ronne Ice Shelf, Antarctica.** XXI General Assembly of IUGG, Bolder Colorado, USA, 2.-14. 7. 1995

Kaiser, K.F.[38)], Kromer, B.[3)], Becker, B.[8)], Bonani, G.[39)], Müller, D.[40)], Spurk, M.[8)], Thew, N.[41)], Trimborn, P.: **Tree-ring sequences, snail shell and isotopic records at the YD/PB boundary.** First GAIM Science Converence, 25.-29. 9. 1995, Garmisch-Partenkirchen (Poster)

Lipp, J., Trimborn, P., Edwards, T.[7)], Yakir, D.[32)], Waisel, Y.[33)]: **Stable isotopes in terrestrial plants as a tool for evaluation of paleoclimata in arid regions.** International Union for Quaternary Research XIV. International Congress, 3.-10. 8. 1995, Berlin (Poster)

Lipp, J., Trimborn, P., Yakir, D.[32)], Gat. J.[32)], Waisel. Y.[33)]: **Climate signals in tree ring cellulose of Tamarix jourdanis collected in various climatic zones of Israel: a survey by $\delta^{13}C$, $\delta^{2}H$ and $\delta^{13}C$.** International Symposium on Isotopes in Water Resources Management, Wien, Österreich, 20.-24. 3. 1995 (Poster)

Trimborn, P.: **German oak and pine chronology - status of stable isotope investigations.** Coordination meeting on "Use of isotope techniques in paleoclimatology - continental isotope indicators of paleoclimate". 13.-16. 11. 1995, Neuherberg

Adar, E.M.[58], Gev, I.[58], Lipp, J., Yakir, D.[32], Gat, J.[32], Cohen, Y.[58]: **Utilization of oxygen-18 and deuterium in stem flow for the identification of transpiration sources: soil water versus ground water in sand dune terrain.** - First Int. Symp. "Application of Tracers in Arid Zone Hydrology", 22.-26. 8. 1994, IAEA, Wien, Österreich (1995)

Maloszewski, P.: **Modellierung des Tracertransports im stark heterogenen Karstgrundwassersystem des Tanneben-Einzugsgebietes.** - Kolloqium "Modellierung von Strömung und Transport in Grund- und Oberflächengewässern" des Instituts für Wasserbau und Wasserwirtschaft und des Instituts für Gewässerökologie und Binnenfischerei Berlin, TU Berlin, 3.2.1995

Maloszewski, P.: **Probleme der Stofftransportmodellierung.** - Hydrologisches Kolloquium, Universität Freiburg, 27.4.1995

Maloszewski, P., Reichert, B.[34], Stichler ,W.: **Application of natural and artificial tracers to determine flow parameters by bank filtration.** - XXI General Assembly of IUGG, Boulder, Colorado, USA, 2-14.7.1995.

Maloszewski, P.: **Anwendung von künstlichen Tracern - mathematische Modellierungen von Markierungsversuchuchen (in polnisch).** - Tracermethoden in der Hydrologie und Hydrogeologie, Technische Universität Warschau, Polanica Zdroj, Polen, 7.-8.9.1995.

XXVI I AH Int. Congress, Edmonton, Kanada, 4-10.6.1995

Drost, W., Kovac, L.[59]: **Assessment of groundwater pollution transport by statistical analysis of single well tracer data**

Keppler, A.[54], Drost, W.: **Investigations of groundwater flow and solute transport in granitic rock at the Grimsel Test site (Switzerland)**

Karstwaters and Environmental Impacts, International Symposium and Field Seminar Antalya, Türkei, 10.-14.10.1995

Behrens, H., Drost, W., Rauert, W., Orth, J.P.[44], Netter, R.[44], Merkl, G.[44]: **Groundwater Exploration in a confined Karst Aquifer of the Swabian Jura (Germany)**

Hötzl, H.[34], Reichert, B.[34], Trimborn, P.: **Transport mechanism in the subcutaneous zone.**

Workshop Uferfiltration AGF-Verbund Umweltvorsorge, Neuherberg 11.-12.10.1995

Trimborn, P.: **Stabile Isotope (^{18}O, ^{2}H) und die Erfassung der Uferfiltration, Beispiel Lech**

Klotz, D.: **Der partikelgetragene Schadstofftransport in Aquiferen**

Maloszewski, P., Seiler, K.-P.: **Speicher-Durchfluß und numerische Modelle in ihrer Anwendung bei Fragen der Uferfiltration**

Seiler, K.-P.: **Die Kolmatierung von Flußbetten**

Drost, W.: **Einbohrlochmessungen im Bereich von Uferfiltrats-anlagen**

Artinger, R.[10], Buckau, G.[10], Kim, J.I.[10], Geyer, S.[11], Wolf, M.: **Altersdatierung von Grundwässern mittels C-14-Bestimmung an gelösten Fulvinsäuren.** - Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Nuklearchemie, Berlin (Poster), 5.-7.9.1994

Faber, E.[26], Gerling, P.[26], Berner, U.[26], Weise, S.: **Abiogenic or Mantle Methane in the KTB-German Continental Deep Well?** - European Association of Organic Geochemists 17th Int. Meeting, San Sebastian, Spanien, 4.-8.9.1995

Graf, W., Ufrecht, W.[25]: **Über den Einsatz von Schwefelisotopen zur hydrogeologischen Erkundung des Stuttgarter Mineralwassersystems.** - Tagung der Gesellschaft für Geowissenschaften, Nördlingen, 14.-19.7.1995

Maloszewski, P.: **Use of isotope data for mass transport modelling.** - UNESCO-Post Graduate Training Course on Groundwater Tracing Techniques, Institut für. Hydrogeologie, Forschungszentrum Joanneum und Technische Universität Graz, Österreich, 4.9.1995

Wolf, M.: **Modellrechnungen und Experimente zur Calcit-Löslichkeit bei hohen Ionenstärken: Hinweise auf die Bildung von $KHCO_3^0$-Spezies.** - Kolloquium des GSF-Instituts für Ökologische Chemie zum Stand der Speziationsanalytik im GSF-Forschungszentrum, Neuherberg, 12.1.1995

Wolf, M.: **Groundwater dating with ^3H, ^{85}Kr and ^{14}C.** - Aufbaustudium Ingenieur- und Hydrogeologie, Neuherberg, 27.6.1995

Wolf, M.: **Altersbestimmung von Grundwässern mit Hilfe der Isotope ^{14}C und ^3H.** - Institut für Geologie, Geophysik und Geoinformatik, FU Berlin, Berlin, 28.11.1995

Wolf, M., Geyer, S.[11], Artinger, R.[10], Buckau, G.[10], Kim, J.I.[10]: **^{14}C-Datierung von Grundwasser mit Hilfe von Fulvinsäuren.** - DOM-Workshop '95 der Ruhr-Universität Bochum, 20./21.4.1995

1) Bayerische Akademie der Wissenschaften, Kommission für Glaziologie, München
2) Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven
3) Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg
4) Institut für Geophysik der Universität Münster
5) Institut für Systematische Botanik, LMU München
6) Institut für Botanik und Mikrobiologie, TU München
7) Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Kanada
8) Jahrringlabor am Institut für Botanik der Universität Stuttgart-Hohenheim
9) Department of Biochemistry and Mikrobilogy, Institute of Chemical Technology, Prag, Tschechien
10) Institut für Radiochemie der TU München, Garching
11) UFZ, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Leipzig
12) Water Authority, Amman, Jordanien
13) INDRHI, Santo Domingo, Dominikanische Republik
14) Institut für Geologie, Universität Bochum

15) Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech. Republic, Prag, Tschechien
16) Institut für Kernphysik, Krakau, Polen
17) Institut für Kernphysik und Kerntechnik, Krakau, Polen
18) Institut für Geotechnik und Hydrotechnik der TU Wroclaw, Polen
19) Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg
20) KTB-Feldlabor des Niedersächsischen Landesamts für Bodenforschung, Windischeschenbach
21) Institute of Hydroengineering, Polish Academy of Sciences, Gdansk, Polen
22) Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Kiel
23) Harwell Laboratory, AEA, Oxon, England
24) WS Atkins Engineering Sciences, Epsom, England
25) Amt für Umweltschutz der Landeshauptstadt Stuttgart
26) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
27) MARNR, Caracas, Venezuela
28) Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN), Sao Paulo, Brasilien
29) Companhia de Saneamento Basico do Estado de Sao Paulo (SABESP), Sao Paulo, Brasilien
30) Geologisches Institut, Ingenieurgeologie, ETH, Zürich, Schweiz
31) TU Bergakademie Freiberg
32) Weizmann Institute of Science, Isotope Department, Rehovot, Israel
33) Department of Botany, Tel Aviv, University Israel
34) Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Karlsruhe
35) Regione Emilia-Romagna, Serv. Cartografico, Bologna, Italien
36) Institut für Kristallographie, ETH-Zürich und EAWAG, Dübendorf, Schweiz
37) Institut für Geotechnik, ETH-Zürich, Schweiz
38) Swiss Federal Institute for Forest, Snow & Landscape Research, Birmensdorf, Schweiz
39) Institut für Teilchen-Physik, Zürich, Schweiz
40) St. Gallen, Schweiz
41) Cantonal Archeologocal Service, Neuchâtel, Schweiz
42) Institut für Geographie und Geoökologie, Technische Universität Braunschweig
43) Institut für Geothermie und Hydrogeologie, Forschungsgesellschaft Johanneum, Graz, Österreich
44) Institut für Wassergüte- und Abfallwirtschaft, TU München, Garching
45) Institut für Unkrautforschung, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig
46) Hygiene Institut, Universität Mainz

47) ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Wiesbaden
48) Institut für Phytomedizin, Universität Stuttgart-Hohenheim
49) Engler Bunte Institut der Universität Karlsruhe
50) Institut Fresenius, Taunusstein
51) Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene, Berlin
52) Institut für Geologie, Geophysik und Geoinformatik, FU Berlin
53) CORPOSANA, Asuncion, Paraguay
54) Solexperts AG, Schwerzenbach, Schweiz
55) EAWAG, Dübendorf, Schweiz
56) Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg
57) Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen
58) The J. Blaustein Institute for Desert Research and the Department of Geology and Mineralogy, The Ben Gurion University, Sede Boker, Israel
59) KMT-Engineering, Preßburg, Slowakei
60) Forschungszentrum für Psychobiologie und Psychosomatik, Universität Trier
61) Krankenhaus Prien/Chiemsee
62) Instituto de Hidroeconomia, Havanna, Kuba
63) INSIVUMEH, Guatemala
64) Institut für Geographie und Geoökologie, Technische Universität Braunschweig

BEITRÄGE ZUR LEHRE AN HOCHSCHULEN

Freiburg, Albert-Ludwigs-Universität

P. Maloszewski: Stofftransport in aquatischen Systemen I
P. Maloszewski: Modellierung des Stofftransports in aquatischen Systemen

München, Ludwig-Maximilians-Universität

P. Maloszewski: Numerische Fließmodelle in der Hydrogeologie
K.-P. Seiler und St. Wohnlich: Hydrogeologie III
K.-P. Seiler und St. Wohnlich: Übungen zur Hydrogeologie III
K.-P. Seiler: Hydrogeologie Deutschlands

LAUFENDE DISSERTATIONEN

Kloss, R. (Beginn: 01.06.91):
Bodenwasserhaushalt für verschiedene Standorte in Scheyern und die Übertragung der punktförmigen Untersuchungsergebnisse in die Fläche
(Betreuung: Seiler, IFH; Beese, IBÖ)

v. Loewenstern, S. (Beginn: 01.04.92)
Separierung und Bewertung von Abflußkomponenten in Einzugsgebieten mit Tertiärsedimenten
(Betreuung: Seiler, IFH; Trimborn, IFH)

Kepper, A. (Beginn: 13.04.92)
Hydrogeologische, hydrochemische und isotopengeochemische Untersuchungen an den Oberflächen- und Stollenwässern im Bereich des Grimselmassivs (Kanton Bern, Schweiz)
(Betreuung: Fritz, UFZ; Wohnlich, LMU)

Hausner, M. (Beginn: 01.10.92)
Ökologie von Herbizid-abbauenden Bakterien in der wasserungesättigten Zone
(Betreuung: Hartmann, IBÖ, Seiler, IFH)

Fischer, M. (Beginn: 01.02.93)
Die chemische Entwicklung der Sickerwässer in landwirtschaftlich genutzten Böden (FAM und anders) in ihrem Bezug zu verschiedenen Komponenten des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC))
(Betreuung: Seiler, IFH, Kettrup, IÖC)

Glaser, S. (Beginn: 01.02.93)
Nicht-reaktive Tracerausbreitung im Karst der Mittleren Frankenalb zwischen Weißer Laaber, Schwarzer Laaber und Altmühl (Raum Hemau)
(Betreuung: Seiler, IFH; Maloszewski, IFH)

Zeindl, S. (Beginn: 01.03.93)
Untersuchungen zum Gasaustausch zwischen Sickerwasser und Bodenluft im Hinblick auf die ^{3}H-^{3}He-Datierung des unterirdischen Wassers
(Betreuung: Weise, IFH, Schrötter, LMU)

Zellner, A. (Beginn: 15.09.93)
Geophysikalische Erkundung von Altablagerungen im Raum Kelheim/Donau
(Betreuung: Seiler, IFH, Soffel, LMU)

Schimetschek, J. (Beginn: 01.11.93)
Das Auslaugungsverhalten schwermetallhaltiger Neu- und Altlasten und anthropogene Verkarstungen in ihren Einflüssen auf das Grundwasser im Raum Kelheim
(Betreuung: Seiler,IFH; Kettrup, IÖC)

Rässler, M. (Beginn: 01.11.93)
Speciation von Arsen und Selen in Kalkschotterwässern aus dem Raum Kelheim
(Betreuung: Kettrup, IÖC; Seiler, IFH)

Gorlick, A. (Beginn 01.01.94)
Kausale Modellierung der Ausbreitung von Schadstoffen in Flüssen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Wechselwirkungen mit dem Sediment
(Betreuung: Brüggemann, PUC; Seiler, IFH)

Rau, I. (Beginn: 01.09.94)
Untersuchungen zur langzeitigen Speicherung von persistenten Schadstoffen in heterogen porösen Medien mit Umwelttracermethoden
(Betreuung: Weise, IFH; Schult, LMU)