



BEURTEILUNG UND SAMMLUNG VON NIEDERSCHLAG ZUR VERWENDUNG ALS AKTIVER UND BEZÜGLICH DER MINERALISIERUNG INVERSER GRUNDWASSERTRACER

Felix Tritschler

Geboren am: 18. Juni 1988 in Rheinfeldern (Baden)

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR (DR.-ING.)

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Traugott Scheytt

Betreuer

Prof. Dr. rer. nat. Peter Dietrich

Betreuender Hochschullehrer

Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Liedl

Eingereicht am: 23. Mai 2019

Verteidigt am: 8. November 2019

BESTÄTIGUNG DER ÜBEREINSTIMMUNG

Dieses Exemplar stimmt mit dem Original der Dissertation „Beurteilung und Sammlung von Niederschlag zur Verwendung als aktiver und bezüglich der Mineralisierung inverser Grundwassertracer“ von Felix Tritschler, eingereicht am 23.05.2019, verteidigt am 08.11.2019 in Dresden überein.

Änderungen gegenüber der eingereichten Version der Arbeit wurden nur auf Verlangen der Promotionskommission und unter Zustimmung des betreuenden Hochschullehrers Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Liedl vorgenommen.

Erklärung zur Promotion

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Martin Binder, Diana Burghardt, Peter Dietrich, Falk Händel, Rudolf Liedl.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist – sofern es sich nicht um eine kumulative Dissertation handelt – auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich bestätige, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Umweltwissenschaften der Technischen Universität Dresden anerkenne.

Dresden, 23. Mai 2019

Felix Tritschler

DANKSAGUNG

Den Personen, die mich bei meiner Arbeit in den vergangenen Jahren fachlich unterstützt und gefördert haben, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen:

Martin Binder, Sindy Bleiholder, Diana Burghardt, Doreen Degenhardt, Peter Dietrich, Christian Engelmann, Thomas Fichtner, René Hädicke, Falk Händel, Nico Herzog, Ulrike Gebauer, Fritz Kalwa, Steve Kohl, Thomas Krause, Rudolf Liedl, Falk Nüßler, Ronald Oese, Robert Pinzinger, Nancy Reimann, Franziska Reinfried, Catharina Reul, Elisabeth Simon, Patricia Stock, Gerhard Strauch und Thomas Vienken.

Ebenso bedanke ich mich bei den Studentinnen und Studenten, die in einzelne Abschnitte der Arbeit eingebunden waren:

Hugues Akogou, Leena D'Silva, Vaitheswari Selvam, Lorenz Staub, Melanie Strube, Franz Willmann, Holger Wywias und Julia Zimmermann.

Ein weiteres Dankeschön richtet sich an die Institutionen, die ihre Daten für diese Arbeit zur Verfügung stellen:

Landeshauptstadt Dresden, Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen, Stadtwerke Görlitz, Wetter-Pirna.de und WSA Magdeburg.

Für den erfahrenen Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung meiner Arbeit möchte ich mich zu guter Letzt bei meiner Familie und meinen Freunden, nah und fern, bedanken.

KURZDARSTELLUNG

Für die Durchführung von Tracerversuchen in der hydrogeologischen Praxis werden spezielle Markierungsmittel benötigt, die verschiedenen Anforderungen gerecht werden müssen. Die vorliegende Arbeit behandelt die auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheinende Möglichkeit, Niederschlag als Tracer zu verwenden, welche sich auf die dem Wasser innewohnenden Signale $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopensignatur, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur stützt. Diese Signale können sich zwischen Niederschlag und zu untersuchendem Grundwasser deutlich unterscheiden. Diese Unterschiede liefern das Potential für Markierungsversuche.

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die natürliche Variabilität dieser Signale in den möglicherweise relevanten Systemkomponenten Niederschlag, Grundwasser und Oberflächenwasser eingegangen. Hierfür werden Ergebnisse einer Literaturrecherche, verwendete Probenahmemethoden und die Auswertung mehrerer gewonnener Zeitreihen an Standorten in Sachsen vorgestellt.

Unterschiedliche Methoden zur isotopentreuen Niederschlagssammlung werden einem eingehenden Vergleich unterzogen und bewertet. Aus den präsentierten Daten können schließlich Empfehlungen für geeignete Sammelzeiträume des Niederschlags abgeleitet werden.

Der häufig verwendete Summenparameter elektrische Leitfähigkeit ist bei der Anwendung von Niederschlag als Grundwassertracer ein inverses Tracersignal. Anders als bei Salzungsversuchen liegt er deutlich unterhalb des Hintergrundwertes im Grundwasser. Welchen Einfluss diese Eigenschaft im Vergleich mit herkömmlichen Salztracern auf hydrogeochemische und Transport-Prozesse hat, wird in einer zweiteiligen Laborversuchsserie, bestehend aus Batch- und Säulenversuchen, diskutiert. Bei letzteren werden Durchbruchkurven hinsichtlich ihrer zeitlichen Momente und anderen Statistiken begutachtet. Die Anwendung von Transport- und geochemischen Modellen versucht, die stattfindenden Prozesse besser zu erfassen.

Abschließend wird die Methode mithilfe eines Feldversuchs auf dem Lehr- und Forschungsfeld Grundwasser der TU Dresden in Pirna auf ihre Machbarkeit begutachtet. Zu diesem Zweck werden die Konstruktion eines großskaligen Regensammlers, das Sammeln von Regen mit diesem und ein Einbohrloch-Tracerversuch mit diesem Regen beschrieben.

ABSTRACT

Hydrogeological tracer tests require specific tracer substances. These have to meet certain demands. The present thesis addresses the seemingly unusual possibility to utilize precipitation water as groundwater tracer, which is based on the water's inherent tracer signals $\delta^2\text{H}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -isotopic-signature, electrical conductivity as well as temperature. These signals may differ significantly between precipitation and the groundwater to be analysed. This distinction defines the potential for tracer tests.

In the context of this thesis the natural variabilities of these signals in the possibly relevant components' precipitation, groundwater and surface water are addressed. For this purpose results from a literature review, utilized sampling techniques and the evaluation of several time series from locations in Saxony, Germany are presented. Different methods to collect precipitation without changing its isotopic signature are compared and evaluated. From the presented data recommendations for suitable collection times may be deduced.

The frequently applied sum parameter electrical conductivity is considered to be an inverse tracer signal for the usage of precipitation as groundwater tracer. In contrast to common salt tracer tests its value is significantly lower than the groundwater background. In comparison to regular salt tracers, the influence of this characteristic is discussed with respect to hydrogeochemical and transport processes by means of laboratory batch and column experiments. For the latter, breakthrough curves are evaluated regarding their moments of time and other statistics. The application of transport and geochemical models aims for the better identification of the relevant processes.

Finally the method is tested for its feasibility by means of a field experiment at the hydrogeological test site of the TU Dresden in Pirna. For this purpose the construction of a large scale rain collector, the corresponding collection of rain and its application in a single-borehole-tracer test are described.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	iv
Kurzdarstellung	v
Abstract	vi
Abkürzungsverzeichnis	xvi
Thesen	xx
1 Motivation	1
2 Grundlagen von Tracerversuchen im Grundwasser	5
2.1 Markierungsmittel	6
2.1.1 Salztracer / elektrische Leitfähigkeit	7
2.1.2 Farbstoffe	8
2.1.3 Driftkörper	9
2.1.4 Stabile Wasser-Isotope	9
2.1.5 Wärme	11
2.1.6 Vergleichende Markierungsversuche	12
2.1.7 Inverse Markierungsversuche	12
2.2 Gängige Tracertest-Methoden	13
2.2.1 Brunneneingabe	13
2.2.2 Oberflächliche Eingabe	16
2.2.3 Laborversuche	16
2.3 Regen als Grundwassertracer	18
3 Charakterisierung von Regen als Grundwassertracer	20
3.1 Natürliche Variabilität	20
3.1.1 Mineralisierung	20
3.1.2 Stabilisotopensignaturen	22
3.1.3 Temperatur	25
3.2 Sammelmethoden und Probenahmetechnik	27
3.2.1 Niederschlag	28
3.2.2 Grundwasser	31

3.2.3	Oberflächenwasser	31
3.3	Ergebnisse	32
3.3.1	Praktischer Vergleich isotopentreuer Niederschlagssammler	33
3.3.2	Natürliche Variabilitäten an verschiedenen Standorten	43
4	Laborversuche zur Verwendung der EC als Grundwassertracer	57
4.1	Methoden und Materialien allgemein	58
4.1.1	Prozesse	58
4.1.2	Sedimente	61
4.1.3	Versuchswässer	63
4.1.4	Analytik	65
4.2	Batchversuche	65
4.2.1	Elektrische Leitfähigkeit	66
4.2.2	Hydrochemie	71
4.2.3	Diskussion	71
4.3	Säulenversuche	73
4.3.1	Versuchsaufbau	73
4.3.2	Säuleneinbau	74
4.3.3	Durchgeführte Säulenversuche	76
4.3.4	EC-Durchbruchskurven	76
4.3.5	CXTFIT	85
4.3.6	phreeqC	88
4.3.7	Diskussion	91
4.4	Fazit	93
5	Geländemethodik und deren Machbarkeit am Beispiel des Testfelds in Pirna	95
5.1	Interpolationsverfahren der Elbwasserstände am Standort Pirna	95
5.1.1	Interpolationsverfahren	96
5.1.2	Ergebnisse	98
5.1.3	Fazit	98
5.2	Sammlung von Regen als Grundwassertracer	99
5.2.1	Großskaliger Regensammler	99
5.2.2	Anwendung in Pirna	101
5.3	Feldversuch	102
5.3.1	Durchführung	102
5.3.2	Numerische Modellierung	106
5.4	Fazit	108

6	Schlussfolgerungen und Ausblick	110
6.1	Schlussfolgerungen	110
6.2	Ausblick	112
	Literaturverzeichnis	113
	Anhang	A1
A.1	Praxiserfahrungen mit isotopentreuen Niederschlagssammlern	A1
A.2	Variabilität	A5
A.3	Labor	A6
A.4	Großskaliger Regensammler	A8
A.5	Digitaler Anhang	A8

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.1	Links: Aufbau des Silikonölsammlers, der eine Kombination aus den Optionen 3 und 4 nach IAEA / GNIP [2014] darstellt - rechts: Aufbau des Wickelschlauchsammlers nach Gröning et al. [2012].	29
3.2	Heizsammler im auseinander geschobenen Prinzipaufbau.	30
3.3	Links und Mitte: Grundwasserprobenahme auf dem Lehr- und Forschungsfeld Grundwasser in Pirna an der Messstelle G12 - rechts: Entnahmestelle für Flusswasserproben am Elbufer südlich des Testfelds.	32
3.4	Anordnung des Silikonölsammlers (links) und des Wickelschlauchsammlers (rechts) am Ende der Galerie des Technikums.	33
3.5	Vergleich des Silikonöl- und des Wickelschlauchsammlers in der Versuchshalle. Zu jedem Messwert ist die Messpräzision dargestellt. Regressionsgeraden der Reihen wurden im Anfangswert fixiert.	34
3.6	Vergleich des Silikonöl- und des Wickelschlauchsammlers unter Technikums-Bedingungen, dargestellt mit Messpräzision. Regressionsgeraden der Reihen wurden im Anfangswert fixiert.	36
3.7	Drei Generationen isotopentreuer Niederschlagstotalisatoren an ihrem Einsatzort in Pirna. Rechts: Silikonölsammler; links: Wickelschlauchsammler nach Gröning et al. [2012]; Mitte: Heizsammler.	36
3.8	Vergleichende Scatterplots der Isotopensignaturen in den einzelnen Sammlern. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.	37
3.9	Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Differenzen zwischen Wickelschlauch- und Silikonölsammler von der absoluten Signatur im Wickelschlauchsammler.	38
3.10	Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Differenzen von der Niederschlagsmenge.	39
3.11	$\delta^2\text{H}$ -Differenzen im zeitlichen Zusammenhang.	40
3.12	Vergleichende Scatterplots der elektrischen Leitfähigkeiten in den einzelnen Sammlern. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.	40
3.13	Vergleichende Scatterplots der Niederschlagsmengen zwischen Wickelschlauch- und Heizsammler, sowie Wickelschlauchsammler und pirna-wetter.de. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.	41

3.14	Vergleichende Scatterplots der Niederschlagsmengen zwischen Wickelschlauchsammler und Niederschlagsstationen des DWD am Flughafen Dresden-Klotzsche und der Landeshauptstadt in unmittelbarer Nähe des Isotopensammlers. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.	42
3.15	Überblick über die Lage der hier vorgestellten Standorte.	43
3.16	Überblick über die Lage und den Aufbau des Testfelds in Pirna.	44
3.17	Zeitreihe der $\delta^2\text{H}$ - (oben) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (unten) in Grundwasser, Elbe und Niederschlag in Pirna.	45
3.18	Korrelationsanalyse der Isotopensignaturen in Grundwasser und Flusswasser am Standort Pirna. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.	46
3.19	$\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ -Diagramm für Niederschlag (links) und Grundwasser und Elbe (rechts) in Pirna.	47
3.20	d-Excess in Grundwasser, Elbe und Niederschlag in Pirna.	47
3.21	Zeitreihe der EC in Grundwasser, Elbe und Niederschlag in Pirna, zusammen mit wöchentlichen Niederschlägen (Niederschläge von Pirna-wetter.de).	48
3.22	Oben: Zeitreihe der EC in Grundwasser und Elbe, sowie der Grundwasserstände und Pegelstände der Elbe in Pirna; unten: Korrelationen der Leitfähigkeiten mit dem Wasserstand.	49
3.23	Zeitreihe der Temperaturen in Grundwasser und Elbe in Pirna sowie Tagesmittelwerte der Lufttemperatur aus Pirna-wetter.de.	50
3.24	Überblick über die Lage des Regensammlers auf dem Gelände des Botanischen Gartens der TU Dresden.	51
3.25	Zeitreihe der Stabilisotopensignaturen und des Deuterium-Excesses im Niederschlag in Dresden. Zum Vergleich sind entsprechende Werte aus Pirna aufgetragen.	52
3.26	Zeitreihe der EC im Niederschlag in Dresden.	53
3.27	Überblick über den Standort Leipzig (UFZ).	53
3.28	Langjährige Monatsmittelwerte der $\delta^2\text{H}$ -Signatur im Niederschlag (GNIP) inklusive der Einzelwerte und dem 95%-Konfidenzintervall, sowie zwei Einzelmessungen des Grundwassers am Standort Leipzig.	54
4.1	Sieblinien der in diesen Laborversuchen verwendeten Sedimente. Daten freundlicherweise bereitgestellt von Martin Binder.	62
4.2	Versuchsaufbau der Batchexperimente in der Kühlkammer.	66

4.3	Absolute EC-Änderungen der Batchversuche. Die Zeitachse ist wurzeltransformiert. Die vertikalen Linien markieren etwa die Phasenübergänge von schneller Sorptions- zur IPD- und zur Gleichgewichtsphase. . . .	68
4.4	Absolute EC-Änderungen der NaCl10-Serie. Die Zeitachse ist wurzeltransformiert.	68
4.5	Darstellung der Weber-Morris-Parameter k_{int} für die einzelnen Batchversuche. Die EC-Achse ist dabei wurzeltransformiert.	70
4.6	Versuchsaufbau der ersten Versuchsreihe von Säulenexperimenten in der Kühlkammer bei etwa 10°C.	74
4.7	Versuchsaufbau der zweiten Versuchsreihe von Säulenexperimenten in der Kühlkammer bei etwa 10°C.	75
4.8	Normierte Durchbruchskurven der Tracerversuche im Parallelbetrieb der drei Sedimentsäulen mit unterschiedlichen Tracerwässern. Die Symbole dienen ausschließlich der Säulenzuordnung.	80
4.9	Normierte Durchbruchskurven der Versuche mit kontinuierlicher Tracer-eingabe. Die Symbole dienen ausschließlich der Säulenzuordnung. . . .	82
4.10	Normierte Durchbruchskurven der Tracerversuche im Einzelbetrieb der Sedimentsäule A mit unterschiedlichen Tracerwässern. Anders als in den vorangegangenen Grafiken stellen die Symbole Probenahmen dar. . . .	83
4.11	EC-Durchbruchskurve des Versuchs 16 (ArtGW) in der Säule Sand-2. . . .	84
4.12	Durchbruchskurven der Versuche 01 und 15 (Niederschlag) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der CXTFIT-Modellierung.	87
4.13	Durchbruchskurven der Versuche 04 und 17 (NaCl1-Wasser) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der CXTFIT-Modellierung.	87
4.14	Durchbruchskurven des Versuchs 15 (P) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der PHREEQC-Modellierung.	89
4.15	Durchbruchskurven des Versuchs 16 (ArtGW) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der PHREEQC-Modellierung.	90
4.16	Durchbruchskurven des Versuchs 17 (NaCl1) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der PHREEQC-Modellierung.	90
5.1	Lokale Neigungen des Wasserspiegels auf den ersten vier Kilometern unterhalb des Pegels Pirna.	97
5.2	Berechnete Wasserspiegel zwischen den Elbpegeln Pirna und Dresden für den 23.09.2016 - 15 Uhr nach linearer und mit fixierungsbasierter Interpolation, sowie die resultierenden Differenzen.	98
5.3	Großskaliger Regensammler in Pirna (2016). Abbildung nach Tritschler et al. [2019].	101

5.4	Links: Tracertest-Aufbau (Eingabephase) - rechts: Ausbauprofil und Stratigraphie des Brunnens Nr. 7 (basierend auf Brunnenbau Wilschdorf GmbH [2016] und Dietze und Dietrich [2012]). Abbildung nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].	103
5.5	Normierte und modellierte Durchbruchskurven, berechnete Flächenschwerpunkte und Wiederfindungen [rec] der $\delta^2\text{H}$ -, EC- und Temperatursignale. Abbildung nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].	105
5.6	Schemaskizze des numerischen Grundwassermodells des Push-Pull-Versuchs. Links: Draufsicht; der gestrichelte Bereich wurde aus Symmetriegründen nicht modelliert - rechts: laterale Ansicht.	107
A.1	Raureifbelag auf dem Filtergitter des Silikonölsammlers am 18.01.2016 in Pirna. Foto: Thomas Fichtner	A1
A.2	Schneesicht auf dem Silikonölsammler am 21.01.2016 in Pirna.	A2
A.3	Durch Vogelkot verunreinigter Wickelschlauchsammler am 17.09.2018 in Pirna.	A3
A.4	Kondenswasserbildung am Ansatz des Druckentlastungsschlauchs des Wickelschlauchsammlers am 17.09.2018 in Pirna.	A4
A.5	Regelmäßige Reinigung des Wickelschlauchsammlers mit einem Pfeifenreiniger verhindert Algenwachstum im Sammler.	A4
A.6	Langjährige Monatsmittelwerte der $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur im Niederschlag (GNIP) inklusive der Einzelwerte und dem 95%-Konfidenzintervall, sowie zwei Einzelmessungen des Grundwassers am Standort Leipzig.	A5
A.7	Absolute Änderungen der EC der Blindwert-Serie. Die Zeitachse ist dabei wurzeltransformiert.	A6

TABELLENVERZEICHNIS

3.1	Trendanalyse und Signifikanzbewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe im Technikum.	35
3.2	Mögliche Signaldifferenzen beim lokalen Einsatz von Niederschlag als Grundwassertracer.	56
4.1	Mischung der Versuchssedimente aus den Grundsedimenten. Daten freundlicherweise bereitgestellt von Martin Binder.	62
4.2	Kationenaustauschkapazität und Austauschbelegung der Versuchssedimente. Die KAK für $S_{Montmo.}$ stammt aus Heiser et al. [2018].	63
4.3	Wassertypen, die in den Batchversuchen (oben) und Säulenversuchen (unten) eingesetzt wurden.	64
4.4	Übersicht der aus den Batchversuchen ermittelten, sedimentspezifischen DEM-Parameter D_1 und D_2	70
4.5	pH-Wert-Änderung in den Batchversuchen von Ausgangswasser zu filtrierter Abschlussprobe.	71
4.6	Hydraulische Leitfähigkeit und Gesamtporosität der verwendeten Versuchssäulen [Binder et al., 2019a].	75
4.7	Übersicht der durchgeführten Säulenversuche.	77
4.8	Statistische Maßzahlen der Säulenversuche der ersten Versuchsreihe.	81
4.9	Zeit (in PV) zwischen der Erstankunft des Tracers und Erreichen von 90% der normierten Tracerleitfähigkeit.	82
4.10	Statistische Maßzahlen der Säulenversuche der zweiten Versuchsreihe mit der Säule Sand-2.	84
4.11	Mittels CXTFIT bestimmte Transportparameter der Laborsäulen.	87
5.1	Übersicht der vorliegenden Wasserspiegellagenfixierungen.	96
5.2	Eigenschaften der im großskaligen Regensammler aufgefangenen Tracerlösungen. Tabelle nach Tritschler et al. [2019].	102
5.3	Relevante Tracer- und Grundwasserspezifikationen des durchgeführten Feldversuchs. Tabelle nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].	104
5.4	Spezifikationen der Phasen des durchgeführten Feldversuchs. Tabelle nach Supporting Information zu Tritschler et al. [2019].	104

5.5	Invers bestimmte Modellparameter des Push-Pull-Feldversuchs in Pirna am 8. Dezember 2016. Tabelle nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].	108
A.1	Weber-Morris-Parameter k_{int} aller Batchversuche.	A6
A.2	Mittels CXTFIT bestimmte Transportparameter aller modellierten Säulenversuche.	A7
A.3	Materialliste für den großskaligen Regensammler in Pirna inklusive grober Kostenabschätzung (Baumarkt, eBay.com, vom 16. April 2019). Tabelle nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].	A8

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

Wortverkürzungen und Eigennamen

ADF	Augmented-Dickey-Fuller-Test
ArtGW	Salztracelerlösung mit EC-Wert wie GW
CDE	Advektions-Dispersions-Gleichung
CXTFIT	Analytische Software für Stofftransport
D	Demineralisiertes Wasser
DEM	Doppelt-Exponentielles-Modell
DGW	Mischung aus demineralisiertem Wasser und Grundwasser
DP	Direct-Push
EC	Elektrische Leitfähigkeit
Fa.	Firma
FB	Friedländer Blauton
GEMStat	Global Water Quality database and information system
GNIP	Global Network of Isotopes in Precipitation
GS1/2	Grundsedimente 1 und 2
GW	Grundwasser
HDPE	Hoch-dichtes Polyethylen
HeSa	Heizsammler
IAEA	Internationale Atomenergiebehörde
IBC	Intermediate Bulk Container
IGW	Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden
IPD	Intra-Partikel-Diffusion
KBr1	Salztracelerlösungen auf der Basis von KBr
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen
LP	Lehmpulver
MK	Mann-Kendall-Test
MODFLOW	Numerische Grundwassermodell-Software
MT3DMS	Numerische Grundwasserstofftransport-Software
<i>m</i> u. GOK	Meter unter Geländeoberkante
<i>m</i> ü. NHN	Meter über Normalhöhennull

NaCl1-10	Salztracelerlösungen auf der Basis von NaCl
OFW	Oberflächenwasser
P	Niederschlag
PHREEQC	Hydrogeochemische Software
SiSa	Silikonölsammler
SP	Schwerpunkt
SW	Stadtwerke
TU Dresden	Technische Universität Dresden
UFZ	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Leipzig
VSMOW2	Vienna Standard Mean Ocean Water - ein Laborstandard
WiSa	Wickelschlauchsammler
WSA	Wasserstraßen- und Schifffahrtsamt Magdeburg

Symbole

€	Euro
m	zeitliches Moment
US-\$	US-Dollar
z	Ordnungszahl
γ	Schiefe
Δ	Differenz
$\delta^2\text{H}$	Isotopensignatur Deuterium
$\delta^{18}\text{O}$	Isotopensignatur Sauerstoff- ^{18}O
ρ	Korrelationskoeffizient
σ	Standardabweichung
§	Paragraph
∂	Partielle Ableitung

Chemische Symbole

Al^{4+}	Aluminium-Ion
Br, Br^-	Brom, Bromid
Cl, Cl^-	Chlor, Chlorid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H, H^+ , ^2H	Wasserstoff, -Ion, -Isotop mit Massenzahl 2
HCO_3^-	Hydrogencarbonat-Ion
K, K^+	Kalium, Kalium-Ion
Li^{3+}	Lithium-Ion
Mg, Mg^{2+}	Magnesium, Magnesium-Ion

Na, Na ⁺	Natrium, Natrium-Ion
NO ₃ ⁻	Nitrat
O, ¹⁸ O	Sauerstoff, -Isotop mit Massenzahl 18
Rb ⁺	Rubidium-Ion
Si ³⁺	Silizium-Ion
Sr ²⁺	Strontium-Ion
SO ₄ ²⁻	Sulfat

Dimensionen

Basisgröße	Dimensionssymbol	Basiseinheit	Einheitenzeichen
Länge	[L]	Meter	<i>m</i>
Zeit	[T]	Sekunde	<i>s</i>
Temperatur	[Θ]	Kelvin	<i>K</i>
Masse	[M]	Kilogramm	<i>kg</i>
Spannung	[U]	Volt	<i>V</i>
Stromstärke	[I]	Ampère	<i>A</i>
Stoffmenge	[N]	Mol	<i>mol</i>
ohne Dimension	[-]		

Größen und Parameter

Größe	Dimension	Einheit	Bedeutung
A	[-]	-	Parameter des DEM
A _{Säule}	[L ²]	<i>m</i> ²	Grundfläche einer Versuchssäule
a	[N L ⁻³]	<i>mmol/l</i>	Stoffmengenaktivität
B	[-]	-	Parameter des DEM
b	[-]	-	Wertigkeit eines Ions
C _U	[-]	-	Ungleichförmigkeitsfaktor
C ₁ , C ₂	[-]	-	Dimensionslose CXTFIT-Parameter
c _e	[-]	-	CXTFIT-Konzentration in mob. Porenraum
c _{im}	[-]	-	CXTFIT-Konzentration in immob. Porenraum
c ₀	[-]	-	CXTFIT-Initial-Konzentration
D ₁ , D ₂	[-]	-	Parameter des DEM
d ₁₀ , d ₆₀	[L]	<i>m</i>	Korngrößen bei Siebdurchgang 10% bzw. 60%
Disp	[L ² T ⁻¹]	<i>m</i> ² / <i>s</i>	Dispersionskoeffizient
EC	[M ⁻¹ L ⁻³ T ³ I ²]	<i>μS/cm</i>	elektrische Leitfähigkeit
EC _{HG}	[M ⁻¹ L ⁻³ T ³ I ²]	<i>μS/cm</i>	elektrische Leitfähigkeit des Hintergrunds
EC _{Tracer}	[M ⁻¹ L ⁻³ T ³ I ²]	<i>μS/cm</i>	elektrische Leitfähigkeit des Tracers

EC_{norm}	[-]	-	Normierte elektrische Leitfähigkeit
F	[-]	-	CXTFIT-Parameter
f	[-]	-	Parameter des DEM
H	[L]	<i>m</i>	Druckhöhe
i	[-]	-	hydraulischer Gradient
K_f	[L T ⁻¹]	<i>m/s</i>	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit
K_d	[L ³ M ⁻¹]	<i>m³/g</i>	Verteilungskoeffizient
KAK	[N M ⁻¹]	<i>mmol+/kg</i>	Kationenaustauschkapazität
k	[-]	-	Kompensationsfaktor
k_{int}	[M ⁻¹ L ⁻³ T ² I ²]	<i>μS/cm/Tag</i>	Parameter des Weber-Morris-Modell
L	[L]	<i>m</i>	Länge, Fließstrecke
n	[-]	-	Gesamtporosität
n_e	[-]	-	Effektive Porosität
P	[-]	-	Dimensionsloser CXTFIT-Parameter
pH	[-]	-	neg. dek. Logarithmus der H ⁺ -Aktivität
PV	[-]	-	Porenvolumen
Q	[L ³ T ⁻¹]	<i>ml/min</i>	Durchfluss
R	[-]	-	Retardationsfaktor
R_x	[-]	-	Verhältnis seltener zu häufiger Isotope
rec	[-]	-	Wiederfindung eines Tracers
t	[T]	<i>s</i>	vergangene Zeit
T	[-]	-	Dimensionsloser CXTFIT-Parameter
t_{in}	[-]	PV	Eingabedauer der Tracerlösung
t_{50}	[-]	PV	Dauer zur Wiederfindung 50% des Tracers
v	[L T ⁻¹]	<i>m/s</i>	CXTFIT-Geschwindigkeit
v_a	[L T ⁻¹]	<i>m/s</i>	Abstandsgeschwindigkeit
v_f	[L T ⁻¹]	<i>m/s</i>	Filtergeschwindigkeit
V	[L ³]	<i>ml</i>	Volumen
WS	[L]	<i>m</i>	Wasserstand
x	[L]	<i>m</i>	Ort entlang einer Strecke L
Z	[-]	-	Dimensionsloser CXTFIT-Parameter
α	[T ⁻¹]	<i>1/m</i>	CXTFIT-Massentransferkoeffizient
α_L	[L]	<i>m</i>	Longitudinale Dispersionslänge
β	[-]	-	Dimensionsloser CXTFIT-Parameter
λ	[M ⁻¹ T ³ I ² N ⁻¹]	<i>μS · l/(cm · mmol)</i>	Ionenleitfähigkeit
ρ_b	[M L ⁻³]	<i>g/m³</i>	Trockenrohddichte
ω	[L T]	<i>m · s</i>	Damköhlerzahl

THESEN

- Gesammelter Niederschlag kann als Tracerlösung in hydrogeologischen Labor- und Feldstudien Verwendung finden.
- Dabei können die Signaturen der Stabilisotopen ^{18}O und ^2H , die Ionenzusammensetzung in Form der elektrischen Leitfähigkeit sowie die Temperatur des gesammelten Niederschlagswassers als Tracersignal zum Einsatz kommen.
- Es lässt sich eine ausreichende Menge Niederschlag mit geeigneten Eigenschaften in kurzer Zeit sammeln, um diese in einem Feldversuch als Tracerlösung benutzen zu können.
- Sedimentspezifische Unterschiede sind bei der Verwendung von Niederschlag als Tracer von Bedeutung.
- Es bestehen Unterschiede zwischen normierten Durchbruchkurven der elektrischen Leitfähigkeit herkömmlicher Salztracer mit gegenüber dem Hintergrund erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten (positive Tracer) und Tracerlösungen mit verdünnendem Charakter, wie es bei Niederschlag der Fall ist (inverse Tracer).
- Bei inversen Tracerversuchen mit Niederschlag in Sedimenten mit Tonanteilen ist nur in sehr geringem Umfang mit Ionenaustausch zu rechnen.
- Die elektrische Leitfähigkeit ist bei positiven Tracerversuchen nur bedingt als quantitatives Tracersignal verwendbar. Bei inversem Einsatz ist sie jedoch quantitativ verwendbar.
- Die Annahme eines linearen Gefälles des Wasserspiegels der Elbe zwischen Pirna und Dresden führt zu starken lokalen Abweichungen der entsprechenden Interpolation gegenüber den realen Wasserständen.

1 MOTIVATION

Die Versorgung des Menschen mit Trinkwasser war über lange Zeit abhängig von natürlichen Vorkommen wie Seen, Flüssen oder als Quellwasser zutage tretendem Grundwasser und bestimmte im Nomadenleben maßgeblich Wanderrouten und temporäre Aufenthaltsorte [Frumkin et al., 2011]. Mit beginnender Sesshaftigkeit im Neolithikum wurde es notwendig, Zugang zu sauberem Trinkwasser für Mensch und Nutztier dauerhaft an einem Ort zu gewährleisten. Dazu bedurfte es zunehmend komplexerer baulicher Maßnahmen. Waren es wohl zu Beginn einfache Vertiefungen in Form von Bodenschurfen in die Grundwasser führenden Schichten, wie es Wasserlöcher in Brandenburg belegen [Gramsch, 1998], wurden bald ausgefallene technische Brunnen-Konstruktionen in das Grundwasser abgeteuft: zum Beispiel ein 8000 Jahre alter, in Stein gefasster Brunnen im Jordantal, Israel [Garfinkel et al., 2006] oder vor etwa 7000 Jahren im Raum Nordsachsen geschachtete und mit Balkenkonstruktionen verstärkte Brunnen der linienbandkeramischen Kultur Mitteldeutschlands [Stäuble und Fröhlich, 2006; Elburg und Herold, 2010].

Bereits damals legten die Brunnenbauer ein starkes Interesse für den Schutz des Grundwassers gegen das Eindringen potentiell verschmutzten Oberflächenwassers zutage, wenn sie den Brunnenschacht mit Moos und Ton gegen solche Infiltration abdichteten [Elburg und Herold, 2010]. Nur das stärkere Interesse an einem anderen, höheren(?) Schutz kann es daher erklären, dass beim damaligen Bau eines Brunnens nahe dem heutigen Brodau, südlich von Delitzsch, zwei Ferkel mutmaßlich als Opfergaben an der Außenwand des Brunnenschachts eingegraben wurden [Stäuble und Fröhlich, 2006]. Die Frage, ob eine Vergiftung des Brunnenwassers in diesem Fall eintrat, konnte die Studie allerdings nicht beantworten.

Jedoch war es einige tausend Jahre später ein Krankheitsfall, der den Anlass für den laut Käss [1992] ersten, wissenschaftlichen Ansprüchen genügenden Markierungsversuch von Hägler [1873] lieferte. Durch die Salzung eines in einem Erdfall versickernden Bachs mit Natriumchlorid im nordöstlichen Schweizer Tafeljura konnte die hydrologische Verbindung dieses mit Abwässern eines Bauernhofs verunreinigten Gewässers mit der etwa 500 m entfernten Brunnenstube des Dorfs Lausen nachgewiesen werden. Etwa ein Fünftel der Dorfbevölkerung war zuvor durch den „Genuss“ des verunreinigten Wassers an Typhus erkrankt.

Bereits vorher gab es wohl etliche Versuche mit Markierungsmitteln, auch Tracer ge-

nannt, wie Spreu, Sägemehl oder Holzkugeln, vornehmlich in verkarsteten Regionen, um Verbindungen von versickerndem und wieder zutage tretendem Wasser nachzuweisen [Käss, 1992]. In Porengrundwasserleitern verfolgt der Einsatz von Tracern weniger den Verbindungsnachweis zweier markanter, hydrologischer Punkte als vielmehr die Exploration eines Grundwasserleiters und dessen geohydraulischer Eigenschaften [Davis et al., 1980]. Von praktischem Interesse sind solche Fragestellungen meist in Verbindung mit der Wassererschließung beziehungsweise der Trinkwassergewinnung in Form von Schutzgebietsausweisungen [Ward et al., 2000] oder im Rahmen notwendiger Grundwassersanierungen [Gödeke et al., 2006].

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit werden Markierungsversuche beispielsweise angewendet, um Eigenschaften von Grundwasserleitern, wie Porositäten [Hall et al., 1991] oder longitudinale Dispersivitäten [Broermann et al., 1997; Palmer und Nadon, 1986; Zech et al., 2015] zu bestimmen. Auch Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten lassen sich mittels aktiver Tracerversuche abschätzen [Leap und Kaplan, 1988; Hall et al., 1991]. Ebenso ist die Charakterisierung von reaktivem Stofftransport im Grundwasserleiter [Ptak et al., 2004], sowie andere in Ptak et al. [2004, Tabelle 1] beschriebene Anwendungsfälle von Interesse. Häufig werden solche Arbeiten zur Parametrisierung numerischer Grundwassermodelle ausgeführt [Bösel et al., 2000; Gödeke et al., 2006]. Dabei spielen nicht nur Feldstudien, sondern auch Markierungsversuche in kontrollierter Laborumgebung eine Rolle [Müller et al., 2010]. Aber auch die Erprobung oder Validierung einzelner Tracer erfolgt auf diese Weise: für stabile Isotope des Wassers [Koeniger et al., 2010], für Salzlösungen [Mastrocicco et al., 2011] oder Färbemittel [Geiges, 2002]. Auch in den angrenzenden Bereichen des Grundwassers kommen Tracerversuche zum Tragen. Etwa, um den Wasseraustausch mit Oberflächengewässern [Lee et al., 1980; Kalbus et al., 2006] oder den Transport durch die ungesättigte Bodenzone [Mali et al., 2007] zu bestimmen. Ebenso können auf diese Weise Leckagen und hydraulische Kurzschlüsse in Kanalisationsnetzwerken entdeckt und quantifiziert werden [Sercu et al., 2011; Rieckermann et al., 2005].

Gewonnene Daten aus Markierungsversuchen basieren auf den jeweils im Versuchszeitraum geltenden hydrogeochemischen und hydrologischen Bedingungen und sind nur begrenzt auf andere Zeiträume und noch weniger auf andere Untersuchungsgebiete übertragbar [Käss, 1992, S. 423]. So einschränkend dies auch klingen mag, sind aktive Tracerversuche aber ein unverzichtbares hydrogeologisches Werkzeug, das keine stark abstrahierten Annahmen, wie in numerischen oder stochastischen Modellen, voraussetzt. Ferner liefern auf diese Weise gewonnene Daten einen unverstellten Blick in die komplexe Struktur eines Grundwasserleiters. So verwundert es nicht, dass sich Ergebnisse aus Markierungsversuchen oftmals nur unbefriedigend durch gängige Mo-

dellvorstellungen abbilden lassen. Beispiele hierfür sind unter anderem die Suche nach einem universellem Zusammenhang von Makrodispersivitäten und Fließlängen, wie in Zech et al. [2015] zusammengefasst, oder schlicht der korrekten Parametrisierung der Dispersivitäten mittels Tracerversuch [Bösel et al., 2000]. Hieraus entstehen Schwierigkeiten, ermittelte Versuchsdaten in Modellen korrekt nachzubilden, was sich auch durch den Einsatz unterschiedlicher numerischer Methoden (u.a. 2D/3D) nicht beheben lässt [Moltyaner et al., 1993]. Gründe für solche Erklärungsdefizite sind auch im heterogenen Charakter von Grundwasserleitern zu finden, wie in Händel und Dietrich [2012] oder Riva et al. [2008] für das Beispiel Lauswiesen beschrieben, wo Markierungsversuche eine heterogene Schichtung erkennen lassen. Versuche, diese stochastisch abzubilden, führten in diesen Fällen nur teilweise zum Erfolg.

Bei korrekter Durchführung von Markierungsversuchen sind die Daten nicht nur ein Aufschluss gebendes Abbild teils komplexer Stofftransportprozesse im Grundwasser, sondern können auch Beweiskraft in Streitfällen entfalten, wie ein Beispiel aus jüngster Vergangenheit demonstriert. Anfang 2018 befand ein US-Berufungsgericht, dass die Praxis der kommunalen Wasseraufbereitungsanlage auf Maui, behandeltes Abwasser über Brunnen in das Grundwasser zu versickern, nicht mit der geltenden US-Gesetzeslage (Clean Waters Act [Copeland, 2016]) konform ist, da das gereinigte Abwasser küstennah dem Pazifischen Ozean, und damit einem Oberflächengewässer, zuströmt. Dieser Sachverhalt wurde in einem Versuch unter Zuhilfenahme von Färbemitteln nachgewiesen [United States Court of Appeals for the ninth circuit, 2018].

Weitere konkrete Gerichtsurteile konnten im Rahmen der Literaturrecherche leider nicht ermittelt werden, da solche Unterlagen in der Regel nicht veröffentlicht werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass Markierungsversuche im Rahmen von „Beweissicherungsverfahren“ rund um die Ausweisung von Trinkwasserschutzzonen oder dem Monitoring von Bauvorhaben [Schnell, 2002] breite Anwendung finden, da viele Ingenieurbüros aktive Tracerversuche in diesem Bereich anbieten (<http://geoplan.ch/hydrologie-geologie>; http://www.lga-geo.de/images/Infomaterial/lga_iua_wasser.pdf, letzter Zugriff am 08.05.2019).

Es zeigt sich deutlich, dass Markierungsversuche trotz fortschreitender numerischer und stochastischer Simulationstechnik unverzichtbare Instrumente der praktischen Hydrogeologie sind und dementsprechend aktiv weiter entwickelt werden sollten. Das folgende Kapitel will deshalb zunächst einen kurzen Überblick über Markierungsmethoden und verwendete Markierungsstoffe geben, bevor die weiteren Kapitel spezielle Aspekte der Verwendung von Niederschlag als Markierungsmittel in Porengrundwasserleitern beleuchten werden.

Konkrete Ziele sind dabei,

- eine ausführliche Analyse der natürlichen Variabilität der verwendeten Tracersignale durchzuführen und, darauf basierend, geeignete Sammelzeiträume für Niederschlagswasser zu identifizieren (Kapitel 3),
- die Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als inverses Markierungssignal (Leitfähigkeit im Tracer geringer als im Grundwasser) mit herkömmlichen Salztracern zu vergleichen (Kapitel 4) und
- die Methodik von der großskaligen Niederschlagssammlung bis zum Tracerversuch auf kleiner Feldskala in der Praxis anzuwenden (Kapitel 5).

2 GRUNDLAGEN VON TRACERVERSUCHEN IM GRUNDWASSER

Traceruntersuchungen können prinzipiell in zwei Kategorien unterteilt werden: passive und aktive Studien. Passive Studien machen sich natürlich vorkommende, jedoch in ihrer Konzentration räumlich und zeitlich variierende Stoffe im untersuchten Medium zu Nutze, um auf die die Variation hervorrufenden Prozesse rückschließen zu können. Solche Stoffe werden dann als „Umwelttracer“ oder „natürliche Tracer“ bezeichnet. Die passive Verwendung von stabilen Isotopen des Wassers findet beispielsweise bei der Hochwasser-Ganglinienseparation in der Hydrologie seit einigen Jahrzehnten breite Anwendung, was die Überblicksstudie von Klaus und McDonnell [2013] eindrucksvoll belegt. Mit dieser Methode lässt sich bestimmen, welchen Anteil die Komponenten Oberflächenabfluss und Grundwasserabfluss an einem Hochwasserereignis haben [zum Beispiel Neal et al., 1997; Schwarze und Beudert, 2009]. Aber auch bei der Bestimmung von Grundwasserneubildungsraten werden gerne die natürlichen Variationen eines Tracers verwendet. Dies können ebenfalls stabile Isotope des Wassers sein, wie beispielsweise von O’Driscoll et al. [2005] für drei Landschaftsformen in Pennsylvania, USA oder von Peng et al. [2014] für einen mehrstöckigen Grundwasserleiter in Taiwan beschrieben. Bei letzterer Studie kam neben den Stabilisotopen des Wassers auch die elektrische Leitfähigkeit der beteiligten Komponenten als passiver Tracer zum Einsatz. Passive Tracermethoden werden dabei nicht nur in natürlichen Systemen, sondern auch an deren Schnittstellen mit anthropogenen Strukturen angewendet. Beispielsweise sei hier auf die Detektion von Grundwasserzufluss in die Abwasserkanalisation [Kracht et al., 2007] beziehungsweise umgekehrt auf die Infiltration von Abwasser aus der Kanalisation in das Grundwasser [Kuroda et al., 2012] verwiesen, wobei hier auch auf spezielle, künstliche Tracer, wie Medikamentenrückstände zurückgegriffen werden kann. Bei aktiven Tracerversuchen werden dagegen gezielt Markierungsmittel in das Grundwasser eingegeben und deren räumliche und zeitliche Ausbreitung im Versuchsgebiet erfasst. Die aufgeführten Beispiele im obigen Kapitel 1 demonstrieren die breite Anwendungsmöglichkeit solcher Markierungsversuche. Im Folgenden werden überwiegend aktive Traceranwendungen besprochen und daher vereinfachend als Tracerver-

suche bezeichnet. Wo von passiven Anwendungen gesprochen wird, wird dies explizit erwähnt. Traceranwendungen sind, wie in Kapitel 1 angedeutet, schon seit einigen Jahrzehnten in wissenschaftlichem Gebrauch und daher in der Literatur schon ausgiebig beschrieben. Standardwerke sind dabei die Bücher „Geohydrologische Markierungstechnik“ von Käss [1992] und „Tracers in Hydrology“ von Leibundgut et al. [2009]. Letzteres widmet sich anders als Käss [1992] auch den natürlichen Tracern. Die folgenden Abschnitte dieses Kapitels sollen daher lediglich einen kompakten Überblick über verwendete Markierungsmittel und Tracermethoden geben.

2.1 MARKIERUNGSMITTEL

Die Auswahl eines geeigneten Tracers ist stark von der jeweiligen Anwendung und den sich ergebenden Rahmenbedingungen abhängig. Anforderungen an einen „idealen“ Tracer stellen folgende Punkte dar [siehe Davis et al., 1980, S. 14].

- **Fehlende Toxizität:** aktiv eingebrachte Markierungsmittel dürfen im untersuchten System weder für Flora und Fauna noch für Menschen eine Gefahr darstellen. Eine toxikologische Verträglichkeitsprüfung kann hierbei Auskunft geben, ob eine Substanz dieses Kriterium erfüllt [Behrens et al., 2001].
- **Geringe Hintergrundkonzentration:** um die schon angesprochene gute Nachweisbarkeit zu gewährleisten, sollte das verwendete Markierungsmittel in möglichst geringem Umfang als Hintergrundkonzentration vorliegen [Käss, 1992].
- **Transportfähigkeit:** der Markierungsstoff muss im Wasser frei transportabel sein. Eine stattfindende Filtration partikulärer Tracer durch die feste Phase des Grundwasserleiters [Leibundgut und Seibert, 2010] oder Sorption gelöster Tracer an dieser [z.B. Mastrocicco et al., 2011; Sabatini, 2000; Kasnavia et al., 1999] können die Verwendung einschränken.
- **Keine Einflussnahme:** das Markierungsmittel darf nicht den natürlichen Lauf des Wassers beeinflussen. Dazu könnte es kommen, wenn sich beispielsweise Mineralphasen in das Wasser lösen oder an der festen Phase des Grundwasser leitenden Mediums ausfallen und so Porenräume aufweiten oder verengen [Yu et al., 2008].
- **Chemische Beständigkeit:** das Markierungsmittel sollte im Grundwasser als auch vor oder nach dem Einsatz nicht chemisch abgebaut werden und im schlimmsten Fall zu schädlichen Abbauprodukten werden können. Der Fluoreszenz-Farbstoff

Uranin ist ein prominentes Beispiel, wie ultraviolettes Licht das Molekül zersetzen kann und so die messbare Konzentration verringert [Käss, 1992].

- Kostengünstig: die Tracersubstanz sollte möglichst geringe Kosten verursachen, sowohl was die Material- aber auch die Analysekosten anbelangt.

Ein Markierungsmittel zu finden, das all diese Kriterien in jeglicher Situation erfüllt entspräche dem „Heiligen Gral“ der hydrogeologischen Markierungstechnik und wurde bisher noch nicht berichtet. Jedoch kommen etliche Stoffe unter bestimmten Bedingungen an die Kriterien eines idealen Tracers heran. Zudem kann es je nach Fragestellung auch von Interesse sein, mit nicht-idealen Markierungsmitteln Versuche durchzuführen, um Stofftransportparameter zu bestimmen. Hierbei muss jedoch immer ein als ideal (beziehungsweise konservativ) angesehener Tracer mitgeführt werden, um aus der unterschiedlichen Ausbreitung entsprechende Schlüsse ziehen zu können [Käss, 1992].

2.1.1 SALZTRACER / ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT

Der Einsatz von Salz gehört zu den ältesten Markierungstechniken [siehe Versuche von Hägler, 1873; Knop, 1878]. Dabei kommen typischerweise Chlorid- und Bromid-Salze zum Einsatz [Davis et al., 1980]. Ein Messprinzip bei Salzungsversuchen besteht aus der gezielten Analyse der Konzentration eines bestimmten Ions (häufig Chlorid oder Bromid) in den Wasserproben. Gängige Analysemethoden sind hier die Atomabsorptionsspektrometrie, welche 1955 von Walsh beruhend auf dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz [Beer, 1852] entwickelt wurde. Unter den analysierbaren Elementen befinden sich die für hydrochemische Vorgänge (auch im Rahmen von Salzungsversuchen) relevanten Elemente Kalium [K], Magnesium [Mg], Natrium [Na] und Calcium [Ca], die im Wasser dissoziiert als K^+ , Mg^{2+} , Na^+ und Ca^{2+} vorliegen.

Eine andere Messmethode stellt die Ionenaustauschchromatographie dar, die im Wesentlichen auf der Arbeit von Tswett [1906] und den technischen Innovationen von Small [1989] beruhen. Bei dieser Methode werden die Bestandteile einer Wasserprobe in einer mit Ionenaustauscher beladenen Säule aufgrund ihrer unterschiedlichen Stoffeigenschaften getrennt. Beispielsweise können so die bei Tracerversuchen relevanten Anionen Chlorid [Cl^-], Sulfat [SO_4^{2-}], Nitrat [NO_3^-] oder Bromid [Br^-] bestimmt werden. Abseits dieser laborgebundenen Methoden wird in der praktischen Markierungstechnik gerne auf die transportable Messmöglichkeit der elektrischen Leitfähigkeit [englisch: electrical conductivity - EC] zurückgegriffen. Physikalisch gesehen ist die EC der Proportionalitätsfaktor zwischen der Stromdichte und der elektrischen Feldstärke und beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes, Strom zu leiten. In wässrigen Lösungen fungieren die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und die darin gelösten Ionen

als bewegliche Ladungsträger für das Fließen elektrischen Stroms [Gray, 2005]. Die Messung erfolgt bei modernen Leitfähigkeitsmessgeräten mittels Elektroden, deren Flächen A bekannt sind und die in einem definierten Abstand L zueinander positioniert sind. Nach Messung der an den Elektroden angebrachten Stromstärke I und der entsprechenden Spannung U ergibt sich die in der abgeleiteten SI-Einheit S/m angegebene EC als [Gray, 2005]:

$$EC = \frac{I \cdot L}{U \cdot A} \quad (2.1)$$

Die EC-Messung ist nicht nur technisch, sondern auch finanziell deutlich einfacher zu realisieren und deswegen sehr beliebt. Jedoch muss bei der Messung der EC berücksichtigt werden, dass diese temperaturabhängig ist [Käss, 1992] und durch Sorption, in Form von Ionenaustauschprozessen (vor allem der Kationen), signifikant beeinflusst werden kann, was wiederum stark von dem durchströmten Sediment und den chemischen Eigenschaften des Wassers abhängt [Mastrocicco et al., 2011; Davis et al., 1980]. Weiterhin muss beachtet werden, dass ausfallende oder sich auflösende Mineralphasen im Zuge der Tracerzugabe Permeabilitäten und damit die Fließprozesse verändern können [Davis et al., 1980]. Salzungsversuche sind in Kombination mit dem geophysikalischen Verfahren der „electrical resistivity tomography“ auch in der Lage, räumlich aufgelöste Informationen über hydraulische Leitfähigkeiten zu liefern [Müller et al., 2010].

2.1.2 FARBSTOFFE

Einen hohen Stellenwert innerhalb der hydrogeologischen Markierungstechnik nehmen wasserlösliche Fluoreszenzfarbstoffe ein, was sich an der hohen Zahl solcher Anwendungen in der Literatur, auch aus jüngster Zeit, belegen lässt [Ptak und Teutsch, 1994; Herfort und Ptak, 2002; Goldscheider, 2005; Gödeke et al., 2006; Chua et al., 2007; Einsiedl et al., 2010; Lange et al., 2018; Tatti et al., 2018; Horst et al., 2018]. Die Besonderheit dieser Farbstoffe ist ihre sehr niedrige Nachweisgrenze, die sich aus der Fluoreszenz ergibt. Auch weisen sie als vollkommen künstliche Tracer sehr geringe bis gar keine Hintergrundkonzentrationen auf. Der typischste Vertreter dieser Gruppe ist das sogenannte Uranin, genauer das Natriumsalz des Fluorescein. Andere Farbstoffe sind Eosin, Natrium-Naphtionat, Rhodamin WT oder Pyranin [Smart und Laidlaw, 1977]. Wesentliche Nachteile, beispielsweise bei Uranin deutlich ausgeprägt, sind die Abbaubarkeit unter ultraviolettem Licht (bei Sonneneinstrahlung), eine hohe Sorptionsneigung an organischem Material sowie eine gegebene pH-Wert-Abhängigkeit, welche bei der Auswahl des geeigneten Farbtracers unbedingt berücksichtigt werden sollten [Kasnavia et al., 1999]. Aufgrund der starken Sorptionsneigungen der meisten

Farbstoffe eignen sie sich daher eher für Anwendungen in Karstsystemen mit schnell fließendem Wasser und geringen aktiven Oberflächen [Davis et al., 1980]. Die Messung dieser Markierungsmittel beruht auf dem Prinzip der Fluoreszenz. Dabei wird von aromatischen Gruppen der Farbmoleküle Licht (Energie) einer bestimmten (Excitations-)Wellenlänge absorbiert und nahezu gleichzeitig mit einer höheren (Emissions-)Wellenlänge wieder abgestrahlt, was als Fluoreszenz-Licht wahrgenommen werden kann. Diese Differenz zwischen den Maxima von Absorptions- und Emissionsspektrum wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet [nach Stokes, 1852] und ist ein spezifisches Charakteristikum jedes Tracers. Der pH-Wert kann dabei einen Einfluss auf die Lage der Spektren haben [Käss, 1992]. Während Laborgeräte, wie Excitations-Emissions-Matrix-Spektralfluorimeter sämtliche Kombinationen von Excitations- und Emissions-Wellenlängen durchprüfen [Anwendungsbeispiel: Frank et al., 2018], sind Feldfluorimeter fest auf bestimmte Wellenlängenkombinationen, und damit bestimmte Tracerfarbstoffe, festgelegt. Letztere haben aber den großen Vorteil, dass sie Echtzeitmessungen im Feldeinsatz erlauben [Schnegg und Bossy, 2001; Schnegg, 2002].

2.1.3 DRIFTKÖRPER

Als älteste Form von Markierungsmitteln müssen Driftkörper gelten, wie von dem Geschichtsschreiber Josephus [1735] überliefert, der von einem gezielten Markierversuch mit Spreu durch den Tetrarchen Herodes Philippus vor über 2000 Jahren berichtet. Solche partikulären Tracer werden in der modernen Markierungstechnik immer noch verwendet, sind jedoch in der Regel deutlich kleiner. Gängige Stoffe sind fluoreszierende Mikrokügelchen [Auckenthaler et al., 2002] unterschiedlicher Größe [Zvikelsky und Weisbrod, 2006] und Oberflächenladung, Phagen und Bakterien [Harvey und Ryan, 2004] sowie künstliche Desoxyribonukleinsäure-Stränge [Sabir et al., 1999; Liao et al., 2018]. Die Analyse der zugehörigen Wasserproben muss hierbei im Labor mit speziellen Mikroskopen oder Aufwuchskulturen vorgenommen werden.

2.1.4 STABILE WASSER-ISOTOPE

Die stabilen Isotope des Wassermoleküls werden in der Regel als passive Tracer angesehen [Leibundgut und Seibert, 2010], können jedoch auch bei aktiven Markierungsversuchen angewendet werden.

Isotope eines Elements sind Atome mit der gleichen Menge Protonen, jedoch unterschiedlicher Neutronenzahl im Atomkern. Das ist auch für die Elemente des Wassers der Fall. Für Wasserstoff [H] existieren das häufigste Isotop Protium ^1H , Deuterium ^2H und das radioaktive Tritium ^3H , welches im Folgenden nicht weiter berücksichtigt wer-

den soll. Die kleine Zahl oben links gibt dabei die Massenzahl, also die Summe der Protonen und Neutronen eines Isotops an. Für Sauerstoff [O] sind das künstliche Radionuklid ^{15}O , das am häufigsten vorkommende Isotop ^{16}O , sowie die beiden seltenen Arten ^{17}O und ^{18}O bekannt. Aus den stabilen Isotopen beider Elemente ergeben sich neun mögliche Konfigurationen eines Wassermoleküls. Jedoch sind nur drei davon von praktischer Relevanz: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ und $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ [Araguás-Araguás et al., 2000]. Laut Dansgaard [1964] stehen diese mengenmäßig etwa im Verhältnis 997680 zu 2000 zu 320 parts per million in obiger Reihenfolge. Die Verhältnisse R_x zwischen den jeweiligen Isotopen eines Elements im anerkannten Standardwasser der Isotopenhydrologie, dem Vienna Standard Mean Ocean Water [VSMOW2] [Craig, 1961], betragen $R_{\text{H}} = ^2\text{H}/^1\text{H} = (155.05 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$ [de Wit et al., 1980] bzw. $R_{\text{O}} = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (2005.20 \pm 0.45) \cdot 10^{-6}$ [Baertschi, 1976]. Analytierte Wasserproben werden darauf aufbauend als Abweichung von diesen Standardwerten, sogenannte Isotopensignaturen, in Promille [‰ vs. VSMOW2] angegeben. Der zugehörige Wert ergibt sich dann jeweils aus [Mook und de Vries, 2001] zu $\delta^2\text{H}$ für Deuterium und $\delta^{18}\text{O}$ für ^{18}O :

$$\delta = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \cdot 1000\text{‰} \quad (2.2)$$

Für die Analyse der Proben stehen hauptsächlich zwei Methoden zur Verfügung. Die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie macht es sich zu Nutze, dass Ionen eines zu messenden Isotops entsprechend ihrer bekannten Masse und Ladung in einem starken Magnetfeld auf eine spezifische radiale Flugbahn gelenkt und separiert werden können, wie erstmals von Thomson [1913] berichtet. Die dabei gemessene Intensität kann nach Vergleich mit (Labor- oder internationalen) Standards in eine Isotopensignatur umgerechnet werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in ihrer hohen Präzision und Vielseitigkeit. Allerdings sind derartige Geräte laborgebunden und ermöglichen kaum Echt-Zeit-Messungen im Feldeinsatz. Diese Limitation ist bei der zweiten, deutlich jüngeren Messmethode nicht gegeben. Die verfügbaren Geräte, basierend auf der cavity-ring-down-spectroscopy [Herbelin et al., 1980], sind vergleichsweise handlich. Bei der Messung wird die zu analysierende Probe in Dampfform in eine Kammer geleitet, in der ein Laserstrahl durch die innere Verspiegelung eine lange Wegstrecke zurücklegen muss. Dabei wird das Licht einer bestimmten Wellenlänge durch Energieabsorption des Probengases abgeschwächt, was auf die Konzentration des zu messenden Isotops in der Probe schließen lässt. Gegenüberstellungen der beiden Methoden zeigen vergleichbare Ergebnisse und heben die geringeren technischen Ansprüche der cavity-ring-down-spectroscopy-Technik hervor [Walker et al., 2016; Brand et al., 2009].

Für den Einsatz der stabilen Isotope als Tracer im Grundwasser ist der Prozess der

Grundwasserneubildung, also der Übergang vom Niederschlag zu Bodenwasser und weiter zu Grundwasser, von Interesse. So können Hinweise über Grundwasserneubildungsraten [zum Beispiel Yeh et al., 2014] und Neubildungsgebiete [wie in Peng et al., 2014; Prada et al., 2016] erlangt werden. Solche Anwendungen stellen eine passive Verwendung stabiler Isotope dar und beruhen auf der Annahme einer Vermischung unterschiedlicher Wässer im Grundwasser. Die Isotopensignatur des Grundwassers ergibt sich dann als gewichteter Mittelwert des Niederschlags, der für die Grundwasserneubildung wirksam wird, beziehungsweise anderer Wasserquellen (z.B. influente Oberflächengewässer). Schwankungen der Isotopensignatur im Niederschlag, wie sie in Kapitel 3.1.2 noch besprochen werden, werden bei der Bodenpassage zunehmend abgeschwächt [Dincer et al., 1974; Barnes und Allison, 1988], bis die Isotopensignatur des Grundwassers als quasi konstanter Hintergrundwert angenommen werden kann. Das ist Voraussetzung für die Verwendung von mit $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ [deuteriertem] [Becker und Coplen, 2001; Koeniger et al., 2010; Geiges, 2002] oder $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ [Koeniger et al., 2010] künstlich isotopisch angereichertem Wasser als Tracer. Beide Isotope werden als konservativ angesehen, werden aber in sehr unterschiedlichen Häufigkeiten in der Praxis eingesetzt. Dass $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ deutlich seltener aktiv eingesetzt wird, liegt auch an den höheren Kosten, vor allem aber an der limitierten Verfügbarkeit und der vorrangigen Verwendung in der Medizintechnik bei der Herstellung von Präparaten zur Krebsdiagnose und -behandlung [Kilbourn et al., 1985].

2.1.5 WÄRME

Auch die Temperatur des Wassers kann als Tracerinformation genutzt werden, was in Anderson [2005] kompakt zusammengefasst ist. Dabei gilt jedoch, dass Wärme kein konservativer Tracer sein kann, da es an den Grenzen zur festen Phase im Grundwasserleiter zu einer Wärmeübertragung mit dieser kommt. Zudem breitet sich die Wärme, anders als bei den bisher beschriebenen Markierungsstoffen, mittels Wärmediffusion auch über die Feststoffmatrix im Grundwasserleiter aus [Domenico und Schwartz, 1997]. Bis auf diese Besonderheit kann der Wärmetransport im Grundwasser jedoch analog zur Stoffausbreitung betrachtet werden. Die Wärme bietet sich als passives Tracersignal an, wo natürlicherweise mit signifikanten Temperaturunterschieden zwischen relevanten Teilsystemen gerechnet werden kann. Etwa in der Interaktion von Oberflächengewässern und darunter liegendem Grundwasser [Stonestrom und Constantz, 2003; Becker, 2006], zur Bestimmung von regionalen Fließmustern im Grundwasser [James et al., 2000] oder im Bereich der Grundwasserneubildung [Taniguchi, 1993]. Beim aktiven Einsatz von Wärme als Tracer kann entweder Wasser höherer [Wagner et al., 2014] oder niedrigerer [Vandenbohede et al., 2008] Temperatur (im

Vergleich zur Grundwassertemperatur) in das Grundwasser eingegeben werden und dessen Ausbreitung mittels Temperaturmessungen in Beobachtungsbrunnen registriert werden. Bei dem Einsatz von Wärme als Markierungsmittel sollte berücksichtigt werden, dass die Temperatur des Wassers dessen Viskosität und Dichte und somit auch die hydraulische Leitfähigkeit des Wassers beeinflusst [Ma und Zheng, 2010].

2.1.6 VERGLEICHENDE MARKIERUNGSVERSUCHE

Die Kombination mehrerer Markierungsstoffe im Rahmen vergleichender Markierungsversuche kann unterschiedliche Zwecke verfolgen. Da bei einem solchen Versuch mehrere einzelne Markierungsmittel in der gleichen Tracerlösung gemischt eingegeben werden, ergibt sich ein direkter Vergleich der Substanzen hinsichtlich ihres Ausbreitungs- oder Sorptionsverhaltens. Die Kombination von bekanntermaßen konservativen Tracern mit reaktiven Tracern ist eine gängige Methode zur Bestimmung von Sorptionseigenschaften letzterer. Eine Beeinflussung der einzelnen Stoffe untereinander in ihrem chemischen Verhalten während der Untergrundpassage, aber auch bei der Analyse, sollte jedoch ausgeschlossen werden können. Beispielsweise sollten die Fluoreszenzfarbstoffe Uranin und Pyranin nicht gleichzeitig verwendet werden, da ihre Fluoreszenzeigenschaften zu ähnlich sind und die beiden Stoffe in der Analyse schwer zu trennen sind [Käss, 1992].

Mehrere als konservativ angesehene Tracer in einem vergleichenden Markierungsversuch können der Bekräftigung der gefundenen Aussagen dienen [Koeniger et al., 2010; James et al., 2000]. Das in 2.1.4 vorgestellte duale Stabilisotopensystem aus $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ erlaubt beispielsweise eine höhere Trennschärfe verschiedener Wasseranteile eines gemischten Systems beziehungsweise die Berücksichtigung einer dritten Herkunftsquelle [Whitman und Lehmann, 2015; Phillips und Gregg, 2001].

2.1.7 INVERSE MARKIERUNGSVERSUCHE

Unter Umständen kann es sich anbieten, einen Markierungsversuch „invers“ durchzuführen. Invers bezieht sich dabei auf die Beziehung zwischen Hintergrund- und Tracerkonzentration. In der Regel ist die Konzentration eines Markierungsmittels in der Tracerlösung deutlich höher als im Grundwasser, wie beispielsweise bei deuteriertem Wasser, Salzungsversuchen, Färbeversuchen oder der Zugabe von Driftkörpern. Dreht sich dieses Verhältnis aber um, kann von inversen Tracerversuchen gesprochen werden. Müller et al. [2010] berichten von einem wiederholten Markierungsversuch unter Nutzung von „electrical resistivity tomography“ (siehe Kapitel 2.1.1). Ein Versuch wurde als herkömmlicher Salzungsversuch mit einer Calciumchlorid-Lösung durchgeführt. In

einem zweiten Test wurde die EC der Tracerlösung auf ein Viertel der Hintergrundleitfähigkeit eingestellt. Der Versuch wurde als „negativer“ Tracertest bezeichnet, was jedoch irreführend ist, da darunter auch ein misslungener Markierungsversuch verstanden werden kann. Singha et al. [2007] beschreiben ein Feldexperiment, bei dem ein stark brackiger Grundwasserleiter ($EC = 4900 \mu S/cm$) im Rahmen einer Studie zur geoelektrischen Messung von Massentransfer mit gering mineralisiertem Wasser ($EC = 160 \mu S/cm$) versetzt wird, was ebenfalls als inverser Versuchsaufbau bezeichnet werden kann. Im Feld sind inverse Tracertests jedoch nur eingeschränkt möglich und stark von den gegebenen Hintergrundkonzentrationen abhängig. Beispielsweise lässt sich in einem bereits schwach mineralisierten Grundwasser nur schwer eine erwünschte Verdünnung der Mineralisierung erreichen. Auch die meisten anderen Tracer (wie Farbstoffe oder Driftkörper) setzen auf den Normalfall einer möglichst geringen Hintergrundkonzentration. Möglich sind inverse Versuche für Stabilisotope, Salztracer oder für den Fall hoher Konzentrationen eines bestimmten Stoffes. Bei Wärmetracerversuchen sind beide Verhältnisse (warm in kalt und kalt in warm) als normal anzusehen und werden in der Literatur nicht differenziert betrachtet.

2.2 GÄNGIGE TRACERTEST-METHODEN

Wie diese Markierungsmittel bei Experimenten eingesetzt werden, hängt stark von den zu untersuchenden Eigenschaften und lokalen Gegebenheiten ab und soll im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Prinzipiell lassen sich mit Tracertests Auskünfte über hydrogeologische Eigenschaften (Porosität, Heterogenität, Konnektivität, ...) und Transporteigenschaften (Fließgeschwindigkeit, Dispersivität, Sorption, Reaktivität, ...) erlangen [Käss, 1992; Ptak und Teutsch, 1994]. Dabei kann sowohl der Einsatz von konservativen, aber auch von bekanntermaßen reaktiven Tracern in Kombination mit ersteren von Interesse sein, um beispielsweise den reaktiven Stofftransport im Grundwasser parametrisieren zu können. Eine weitere Motivation für Tracerversuche ist auch die Gewinnung von realen Datensätzen zur späteren Validierung eines numerischen Grundwassermodells [Ptak und Schmid, 1996].

2.2.1 BRUNNENEINGABE

Bei der Untersuchung von Grundwasserleitern mittels Markierungstechnik im Feld ist die Zugabe und Beobachtung in gebohrten oder mittels Direct-Push [DP] gepressten Brunnen der Regelfall. Auf diese Art kann die Tracerlösung direkt in das Grundwasser eingegeben werden, ohne die Bodenphase passieren zu müssen. Zur Gewährleis-

tung, dass der Tracer in der gewünschten Tiefe zugegeben beziehungsweise beprobt wird, finden Packer Einsatz. Diese meist aufblasbaren Systeme dichten ein Brunnenrohr ober- oder unterhalb der Zugabe- oder Entnahmetiefe ab.

NATÜRLICHER GRADIENT

Für die Beurteilung natürlichen Stofftransports werden Tracerversuche mit natürlichem Gradienten angewendet. Das bedeutet, dass ausschließlich der aufgrund hydrologischer Verhältnisse vorliegende, dimensionslose hydraulische Gradient [Hölting, 1992]:

$$i = \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (2.3)$$

im System anliegt und zu advektivem Transport führt. Hierbei ist ΔH die Druckhöhendifferenz auf der Strecke ΔL . Üblicherweise wird dabei eine Tracerlösung über den oder die Eingabebrunnen in das Grundwasser gegeben. Das passiert weitestgehend als instantane Zugabe [zum Beispiel LeBlanc et al., 1991; Ptak und Teutsch, 1994; Vereecken et al., 2000], kann jedoch auch kontinuierlich über einen längeren Zeitraum [zum Beispiel Müller et al., 2010] erfolgen. Der Tracer wird mit dem natürlichen Grundwasserstrom transportiert und dessen Durchgang in mindestens einem Beobachtungsbrunnen als Durchbruchkurve registriert. Im Regelfall sind jedoch mehrere Beobachtungsbrunnen in Benutzung, teilweise sogar mit differenzierten Probenahmetiefen, um die dreidimensionale Tracerausbreitung abbilden zu können [LeBlanc et al., 1991]. Ein interessantes Beispiel zeigen Vienken et al. [2017], wobei der Tracer mittels DP-Technik adaptiv „gejagt“ wird und neue Beobachtungsbrunnen entsprechend seinem Fließweg gesetzt werden. Ein Vorteil solcher Versuchsanordnungen ist, dass so das tatsächliche Ausbreitungsverhalten eines Tracers (als Referenz für natürlich vorkommende Stoffe oder Schadstoffe) beobachtet werden kann. Damit verbunden ist jedoch eine häufig sehr lange Dauer solcher Versuche, da sie an die teilweise geringen Grundwasserfließgeschwindigkeiten geknüpft ist [Ptak und Teutsch, 1994]. In dem Versuchszeitraum kann es durch hydrologische Ereignisse auch zu einer Änderung des hydraulischen Gradienten und dessen Orientierung kommen, was im schlimmsten Fall ein Vorbeifließen des Tracers an den Beobachtungsbrunnen zur Folge haben kann.

KÜNSTLICHER GRADIENT

Im Gegensatz dazu kann durch eine andauernde Injektion von Grundwasser (vor und nach der Tracerinjektion ein künstlicher hydraulischer Gradient im Grundwasserleiter eingestellt werden, der den natürlichen Gradienten maßgeblich überprägt. Im Wesentlichen lassen sich drei Formen von Tracerversuchen mit künstlichem Gradienten unter-

scheiden. Zum einen ein radialer Versuchsaufbau, bei dem in den Zugabebrunnen ein konstanter Volumenstrom Wasser eingegeben wird. Die Tracerzugabe erfolgt quasi instantan in diesen Zufluss. Das Markierungsmittel verteilt sich dann im Idealfall radial um den Brunnen und kann in Beobachtungsbrunnen rings um die Eingabestelle gemessen werden. Als Vorteil geben hierfür Ptak und Teutsch [1994] an, dass ein Tracerversuch ausreicht, um die Ausbreitung in mehrere Richtungen zu untersuchen.

Der zweite Fall ist die Umkehrung des ersten Falls, indem ausschließlich aus einem Beobachtungsbrunnen konstant Wasser entnommen wird. In einen oder mehrere Brunnen im radialen Einzugsbereich der Wasserentnahme wird dann eine Tracerlösung zugegeben und mit dem künstlichen Gradienten zum Beobachtungsbrunnen transportiert und dort registriert. Ein solcher Versuch ist beispielsweise in Ptak und Schmid [1996] beschrieben.

In einer dritten Anwendungsart dient die Kombination eines (oder mehrerer) Eingabebrunnens und eines (oder mehrerer) Entnahmebrunnen der Herstellung eines künstlichen linearen Fließfelds. In diesem, sowie den vorangegangenen Versuchsaufbauten können auch Packersysteme verwendet werden, um das Untersuchungsgebiet vertikal einzugrenzen. Generell muss bei der Zugabe auch auf eine gleichmäßige Durchmischung der Tracerlösung geachtet werden, um zu verhindern, dass beispielsweise dichtebedingt ein Großteil der Tracermasse in eine tiefer liegende Schicht des Grundwasserleiters und somit vertikal ungleichmäßig eingegeben wird. Dichtebedingtes Absinken kann jedoch auch auf der Fließstrecke zu einem Problem werden [Istok und Humphrey, 1995]. Anwendungsbeispiele für einen solchen Dipol-Aufbau reichen von der Grundwasserleitererkundung [Colombani et al., 2015] bis zu einer hydrochemischen Beurteilung einer Schadstofffahne [Nelson und Brusseau, 1996].

Im Gegensatz zu Tracertests mit natürlichem Gradienten, sind die Tests mit künstlichem Gradienten in ihrer räumlichen Reichweite eingeschränkt, da abhängig von den Hintergrundbedingungen der natürliche Gradient zu stark werden kann [Ptak et al., 2004].

PUSH-PULL-TRACERTESTS

Eine andere Unterform von Tracertests mit künstlichem Gradienten sind sogenannte „Push-Pull-Tracer-Tests“. Sie bestehen aus einem radialen Injektionsversuch mit anschließender Extraktion aus demselben Brunnen. Diese Methode kann eingesetzt werden, um die mittlere Fließgeschwindigkeit des Grundwassers zu bestimmen, wird der eingebrachte Tracer noch eine Weile mit der natürlichen Grundwasserströmung treiben gelassen [Leap und Kaplan, 1988; Hall et al., 1991; Monkmeyer und Netzer, 1993; Leap und Kaplan, 1993; Paradis et al., 2018a,b]. Eine andere Möglichkeit der Anwendung erlaubt es, die mikrobielle Aktivität im Ringraum des Brunnens zu untersuchen

[Istok et al., 1997]. Dies geschieht durch die Injektion eines konservativen Tracers und verschiedener reaktiver Substanzen sowie die Analyse des zurückgeholten Wassers auf Veränderungen gegenüber der ursprünglichen Zusammensetzung. Auch ein Vergleich longitudinaler Dispersivität und thermischer Diffusivität wurde in Versuchen mit Wärme- und Chlorid-Tracern auf diese Weise angestellt [Vandenbohede et al., 2008]. Dagegen verwendeten Hebig et al. [2016] die Methode, um mittels Salzlösung eine Salzwasser-Grundwasser-Grenzfläche zu simulieren.

2.2.2 OBERFLÄCHLICHE EINGABE

Der Vollständigkeit halber sei hier auch die Zugabe von Markierungsmitteln an der Erdoberfläche erwähnt.

Die eigentlich älteste bekannte Form eines Tracerexperiments [Knop, 1878; Högler, 1873; Josephus, 1735] kommt ausschließlich in verkarsteten Regionen in Frage, wo das Markierungsmittel in Bachschwinden eingegeben wird, um einen Verbindungsnachweis zu einer unterhalb liegenden Quelle zu erbringen [Goldscheider, 2005; He et al., 2010].

Versickerungsprozesse durch die ungesättigte Zone können durch die Zugabe eines Markierungsmittels über diffusen Auftrag an der Oberfläche betrachtet werden. Dies kann auf gewachsenem Boden [Koeniger et al., 2010; Lange et al., 2018] oder in Lysimetern [Wehrer und Slater, 2014; Mali et al., 2007] erfolgen.

2.2.3 LABORVERSUCHE

Schon die zuletzt beschriebene Anwendung eines Versickerungsversuchs in einem Boden-Lysimeter [Wehrer und Slater, 2014] bildet eine Überleitung zu Tracerexperimenten unter Laborbedingungen, da Lysimeter gut definierte Versuchssysteme mit bekannten Randbedingungen darstellen, was an Feldversuchsstandorten nicht der Fall sein muss. Laborversuche sind in der Regel kleinskalig und dienen der Detailuntersuchung von Sediment-, Tracer- und Verfahreneigenschaften oder dienen als Vorstufen in der Methodenentwicklung [zum Beispiel Mikutis et al., 2018; Müller et al., 2010; Schweich und Sardin, 1981].

BATCHVERSUCHE

Eine einfache Methode, die vor allem bei der Bestimmung von Sorptionseigenschaften eines zu untersuchenden Stoffes an einem speziellen Sediment zur Anwendung kommt, sind Batchversuche. Hierbei werden das Sediment und eine Lösung mit dem

Stoff(gemisch) in ein abgeschlossenes Gefäß gegeben und eine bestimmte Zeit stehen gelassen oder auch durch kontinuierliches Schütteln zur Vermischung angeregt. Danach erfolgt in der Regel eine Beprobung der Flüssigphase. Beispiele aus der Literatur sind Kasnavia et al. [1999], welche die Sorption von Fluoreszenz-Farbstoffen an Sediment in Abhängigkeit deren Oberflächenladung beschreiben, oder Mikulla et al. [1997], worin die Sorption von Uranin und Eosin an organischem Material untersucht wurde.

Die Durchführung kann individuell angepasst werden, eine gute Richtlinie stellt jedoch die Europäische Norm EN 12457-1:2002 dar, welche zum Beispiel ein Mischungsverhältnis von 2 //kg Flüssig- zu Feststoffphase empfiehlt [DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 2003]. Ergebnisse solcher Batchversuche können in Sorptionsisothermen [Freundlich, 1907; Langmuir, 1915; Brunauer et al., 1940] aufgetragen werden, die unter anderem Grundlage für eine hydrogeochemische Modellierung sein können.

DURCHSTRÖMUNGSVERSUCHE

Werden neben den sorptiven auch die hydrodynamischen Eigenschaften in einem Laborsystem untersucht, bieten sich Durchströmungsversuche an. Dabei werden künstliche ein-, zwei- oder dreidimensionale Fließsysteme aus einem zu untersuchenden Sediment erstellt [Leap und Kaplan, 1988; Ye et al., 2015]. Die Systeme können homogen, aber auch heterogen [Kretz et al., 2003] aufgebaut sein. Auch Festgesteinsproben können auf diese Weise untersucht werden [Polak et al., 2003]. Bei Verwendung von als inert angesehenem Sediment kann sich auf die reinen hydrodynamischen Prozesse konzentriert werden [Ye et al., 2015]. Das Sediment wird üblicherweise in Glas-, Acrylglas-, oder Stahlgefäße (zum Beispiel hohle Zylinder) eingebaut und verschlossen. Es werden Anschlüsse angebracht, über die der Anstrom beziehungsweise Abstrom in und aus dem Fließsystem geführt wird. In den Anstrom oder an eine andere Stelle von Interesse im Fließsystem kann ein Markierungsmittel zugegeben werden. Mindestens am Ablauf (aber auch an zusätzlichen Punkten) wird die Stoffkonzentration des Markierungsmittels durch Probenahme und Analyse oder kontinuierliche Messung registriert. Die häufigste Form eines quasi-eindimensionalen Systems ist ein radialsymmetrischer Säulenversuch unter vollgesättigten Bedingungen. Die Durchströmung findet in der Regel von unten nach oben statt, um den Einschluss von Luftblasen zu verhindern. Es finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele für solche Versuche, etwa Geiges [2002], der so die Sorption ausgewählter Arzneistoffe und Deuterium in Sedimenten bewertet hat, oder Mastrocicco et al. [2011], die Unterschiede in den konservativen Eigenschaften von Chlorid und elektrischer Leitfähigkeit mittels Säulenexperimenten beleuchteten.

2.3 REGEN ALS GRUNDWASSERTRACER

Die vorangegangenen Abschnitte haben deutlich gemacht, welchen hohen Stellenwert Tracerversuche in der praktischen, aber auch der forschenden Hydrogeologie einnehmen. Mit Ausnahme der Wärme als Markierungssignal ist ein Tracerversuch jedoch immer auf die Zugabe von zusätzlichen (Fremd-)Stoffen in ein natürliches (Öko-)System angewiesen. Das erscheint zunächst nicht problematisch, sondern selbstverständlich, da diese seltenen Stoffe genau die gewünschte Detektionsmöglichkeit eines Markierungsmittels bieten. Um ein zu untersuchendes Grundwassersystem möglichst wenig durch einen Tracerversuch zu belasten, unterliegt dieser in Deutschland einer wasserrechtlichen Erlaubnispflicht gemäß Wasserhaushaltsgesetz [WHG, 2009]. Tracerversuche sind danach Benutzungen eines Wasserkörpers, da gemäß §9(1) WHG Stoffe in ein Gewässer eingebracht werden und Grundwasser entnommen oder zutage gefördert wird. Eine wasserrechtliche Erlaubnis ist zu versagen, wenn „[...] schädliche, auch durch Nebenbestimmungen nicht vermeidbare oder nicht ausgleichbare Gewässeränderungen zu erwarten sind [...]“ [§12 Abs. 1 Nr. 1 WHG, 2009]. In Deutschland wird ein entsprechender Antrag durch die zuständigen unteren Wasserbehörden bearbeitet und im positiven Fall nach pflichtgemäßem Ermessen eine Erlaubnis ausgesprochen, welche zu der beantragten Benutzung befugt. Sollen Tracerversuche in sensiblen Gebieten, wie zum Beispiel der Trinkwasserschutzzone I oder II, durchgeführt werden, ist bei der Wahl eines geeigneten Markierungsmittels besondere Vorsicht geboten. Wenn beispielsweise eine Trinkwasserfassung im Testgebiet liegt, will der Wasserversorger keine Verschmutzung oder Färbung seines Rohwassers in Kauf nehmen, welches er dann nicht mehr verkaufen könnte oder unter Mehraufwand reinigen müsste. Die Suche nach einem idealen Tracer mit möglichst geringem Einfluss auf das natürliche Milieu ist für solche Anwendungsfälle also von besonderer Relevanz.

Wie für das gemeinsame Forschungsprojekt „Regen als Grundwassertracer“ des Instituts für Grundwasserwirtschaft der Technischen Universität [TU] Dresden und des Departments Monitoring- und Erkundungstechnologien des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung GmbH [UFZ] vorgeschlagen und von Binder et al. [2019b] und Tritschler et al. [2019] nachgewiesen, lässt sich natürliches Niederschlagswasser (Regen oder Schneeschmelze) als aktive Tracerlösung zur Erkundung und Charakterisierung von Grundwasserleitern einsetzen. Niederschlag hat einige spezielle inhärente Eigenschaften, die signifikant von denen eines lokalen Grundwassers abweichen können. Zwei dieser Eigenschaften sind die Isotopensignaturen $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$. Wie im Kapitel 2.1.4 aufgezeigt, ist der innerjährliche Verlauf beider Signaturen in unseren gemäßigten Breiten stark variabel. Dagegen wurde festgestellt, dass die Signaturen des Grundwassers

als weitestgehend konstant angesehen werden können. In gewisser Weise stellen sie einen Mittelwert des als Grundwasserneubildung wirksam gewordenen lokalen Niederschlags dar. Die größten Unterschiede der Signaturen von Niederschlag und Grundwasser können daher zum Maximum beziehungsweise zum Minimum des jährlichen Signaturverlaufs erwartet werden. Dieser Umstand wird sich in warmen, nicht-gemäßigten Klimazonen unterscheiden, da dort geringere jährliche Schwankungen der Isotopensignatur vorherrschen. Unter wassergesättigten Bedingungen im Untergrund kann eine weitere Fraktionierung der Isotopensignaturen vernachlässigt werden und diese können als konservative Tracer angesehen werden [Koeniger et al., 2010]. Ein drittes Charakteristikum von Niederschlagswasser ist die geringe Konzentration von Ionen im Vergleich zur chemischen Zusammensetzung des Grundwassers. Da Niederschlag quasi destilliertes Wasser ist, unterscheidet sich seine Mineralisierung stark von der des stärker mineralisierten Grundwassers [Kunkel et al., 2002]. Eine vierte Eigenschaft, die Niederschlagswasser, aber auch jedem anderen Wasser oder Tracer zugeordnet werden kann, ist seine Temperatur. Diese ist über die Lagerungsart (Winter, Sommer, Schatten, Sonne, etc.) oder die Zufuhr von Wärmeenergie gut steuerbar. Temperaturen zwischen 0°C und 30°C sind so ohne weiteres in gelagertem Wasser möglich. Dagegen folgt in gemäßigten Breiten unbeeinflusstes, oberflächennahes ($< 60\text{ m}$ Tiefe) Grundwasser den jährlichen, mittleren Lufttemperaturen ($10\text{-}15^{\circ}\text{C}$) [Benz et al., 2017a].

Es kann zwar argumentiert werden, dass eine Tracerlösung mit ähnlichen oder stärkeren Abweichungen der einzelnen Signale von denen des zu untersuchenden Grundwassers, basierend auf Leitungswasser oder destilliertem Wasser technisch hergestellt werden kann; allerdings wären dabei vor allem für das benötigte $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ deutlich höhere Kosten zu erwarten. Die Preise dafür schwanken zeitlich und von Anbieter zu Anbieter stark. Beispielsweise wurde am 20.11.2018 $1\text{ g } ^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ mit $97\text{ atom-}\% \text{ }^{18}\text{O}$ bei www.sigmaaldrich.com für 289 € angeboten, während der Händler www.medicalisotopes.com $1\text{ g } ^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ $>97\text{ atom-}\% \text{ }^{18}\text{O}$ für $200\text{ US-}\$$ ausgeschrieben hat. Ferner wurde in Kapitel 2.1.4 bereits dargelegt, dass $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ vorwiegend in der Medizin Anwendung finden sollte. Die Möglichkeit, dennoch dieses Tracersignal aktiv nutzen zu können, ist jedoch durch den Einsatz von Niederschlagswasser als Grundwassertracer gegeben. Hinsichtlich der Mineralisierung und im Falle von isotopisch stark abgereicherten Winterniederschlägen (oder Schneeschmelze) auf die Isotopensignaturen stellt diese Verwendung einen inversen Tracerversuch, wie in Kapitel 2.1.7 beschrieben, dar. Das Prinzip des idealen Tracers hinsichtlich möglichst geringer Hintergrundkonzentration ist hierbei also umgekehrt gültig.

3 CHARAKTERISIERUNG VON REGEN ALS GRUNDWASSERTRACER

Um gesammeltes Niederschlagswasser für aktive Markierungsversuche einsetzen zu können, ist die Kenntnis über die natürliche Variabilität der unter Kapitel 2.3 erwähnten Tracersignale in den beteiligten Systemkomponenten vonnöten, was in diesem Kapitel zunächst allgemein erläutert werden soll. Nach der Vorstellung geeigneter Probenahmemethoden werden dann einzelne, lokale Beispiele vorgestellt.

3.1 NATÜRLICHE VARIABILITÄT

Die natürliche Variabilität der Tracersignale von Isotopensignatur, EC-Wert und Wärme sind stark von regionalen, klimatischen und geologischen Gegebenheiten abhängig. Am stärksten schwanken dabei die Werte im Niederschlag, während im Grundwasser mittelfristig konstante Verhältnisse angenommen werden können. Nur das Vorhandensein von interagierenden Oberflächengewässern kann zu kurzfristigen Abweichungen führen. Oberflächengewässer sind häufig wechselnden Einflüssen aus Grundwasser und Niederschlag ausgesetzt und schwanken daher stärker.

3.1.1 MINERALISIERUNG

Im Wasser gelöste Ionen machen dessen Mineralisierung aus und ermöglichen die Messung der EC als entsprechenden Summenparameter. Als Hauptkationen können in diesem Kontext Na^+ , K^+ , Mg^{2+} sowie Ca^{2+} , als Hauptanionen Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- und HCO_3^- gelten.

NIEDERSCHLAG

Die Quellen atmosphärischen Wassers und in der Folge des Niederschlags sind die Ozeanoberflächen. Das stark mineralisierte Meerwasser durchläuft bei der Verdunstung und späteren Kondensation in Wolkenform jedoch einen Destillationsprozess bei dem theoretisch reines Wasser entsteht. In der Realität enthält atmosphärischer Niederschlag jedoch einen gewissen ionischen Anteil. Bozau et al. [2015] fassen weltweite

Literaturwerte der EC im Regen zusammen, aus denen sich ein Wertebereich zwischen 2 und 395 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ergibt. Der extrem hohe Wert ist jedoch im Kontext sauren Regens in den 1980er und 1990er Jahren (im Erzgebirge) zu sehen. Die in derselben Studie präsentierte Zeitreihe einer Niederschlagsstation im Harz gibt EC-Werte zwischen 5 und 43 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an.

Die Ursachen für die Mineralisierung von Niederschlag sind vielfältig. Natürliche Quellen sind in Küstennähe durch Wind verdriftetes Meerwasser [Gorham, 1955], was vor allem Na^+ - und Cl^- -Ionen in den Niederschlag einbringt, Stoffwechselprodukte der Flora und Fauna, sowie aufgewirbelter Bodestaub [Dalal, 1979]. Anthropogen begründet ist vor allem das SO_4^{2-} aus industriellen Abgasen [Gorham, 1955]. Die Aerosolteilchen in der Atmosphäre werden in den kondensierten Wassertropfen teilweise gelöst. Aus diesem Grund ist ein Zusammenhang zwischen hohen Stoffkonzentrationen (und damit auch hohen EC-Werten) und niedrigen Niederschlagssummen einzelner Regenereignisse zu erkennen [Bozau et al., 2015]. Nach dem ersten Auswaschen der Aerosolteilchen, wird der Niederschlag bei längeren Ereignissen zunehmend ionenarm.

GRUNDWASSER

Für die mineralische Zusammensetzung des Grundwassers ist jene des Niederschlags weniger entscheidend als vielmehr der pedologische und geologische Rahmen, in dem Grundwasserneubildung und Grundwassertransport stattfinden. Auf seinem Fließweg löst das Sickerwasser (und später das Grundwasser) durch Hydrolyse Ionen aus ihren Kristallverbänden aus [Hölting, 1992]. Hierbei wird ein Gleichgewicht zwischen der Auflösung und der parallel ablaufenden, umgekehrten Kristallisation angestrebt.

In einem breit aufgestellten Forschungsprojekt haben Kunkel et al. [2002] die natürliche Mineralisierung des Grundwassers in bestimmten hydrostratigrafischen Einheiten Deutschlands statistisch analysiert. In den Saalezeitlichen Lockergesteinsgrundwasserleitern Norddeutschlands werden so beispielsweise natürliche Schwankungsbereiche für Na^+ von 6 bis 25 mg/l , für Ca^{2+} von 29 bis 99 mg/l oder für Cl^- von 9 bis 44 mg/l angegeben. Im Vergleich dazu wurde im Buntsandstein für Ca^{2+} ein Bereich von 6 bis 50 mg/l , im Muschelkalk dagegen 99 bis 149 mg/l ermittelt. Wird wieder der EC-Wert als Summenparameter herangezogen ergeben sich laut Hölting [1992] natürliche Wertebereiche von 54 bis zu 370 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Buntsandstein und von 511 bis zu 899 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Muschelkalk, während im norddeutschen Lockergestein 186 bis 481 $\mu\text{S}/\text{cm}$ als natürliche Hintergrundspannbreite ermittelt wurde.

Ferner spielen bei der mineralischen Zusammensetzung des Grundwassers Prozesse der Ad- und Desorption sowie der Ionenaustausch eine Rolle, wie in Kapitel 4.1.1 näher beschrieben wird.

OBERFLÄCHENWASSER

Da sich der Basisabfluss von Flüssen hauptsächlich aus exfiltrierendem Grundwasser speist, ähnelt die mineralische Zusammensetzung von Flüssen der des Grundwassers im Einzugsgebiet. Anders als Grundwasser unterliegen Flüsse wesentlich stärker dynamischen Vorgängen als Folge von Regenereignissen im Einzugsgebiet. In solchen Fällen strömt dem Flusswasser Oberflächen- oder oberflächennaher Zwischenabfluss zu [Maniak, 2005]. Dieser Zufluss gering mineralisierten Wassers führt in der Folge zu einer temporären Verringerung der Stoffkonzentrationen (und damit auch der EC) im Flusswasser [Walling und Webb, 1986]. Jarvie et al. [1997] zeigen beispielsweise die deutliche Abnahme der Ca^{2+} -Konzentration mit steigendem Durchfluss in den nordenglischen Flüssen des Humber-Einzugsgebiets. Die Einleitungen behandelter Siedlungs- und Industrie-Abwässer können dagegen zu einer Erhöhung mancher Ionenkonzentrationen im Flusswasser führen [Jarvie et al., 1997]. Ein bekanntes Beispiel in Deutschland ist die Versalzung der Werra durch die Abwässer des Kalibergbaus [RP Kassel, 2007]. Zwischen der EC und der Gesamtheit der gelösten Salze (Salinität) wird eine lineare Proportionalität angenommen, was auch durch praktische Studien belegt ist [zum Beispiel in Sarin et al., 1989].

In Seen können Salzgehalte stark ansteigen, wenn die Zuflussraten sehr gering sind und das stehende Wasser starker Verdunstung ausgesetzt wird, was das prominente Beispiel des Aralsees verdeutlicht [Micklin, 1988]. Ferner sind Seen einer Schichtung unterworfen, die sich besonders im Winter und Sommer deutlich ausprägt. Diese Schichtung kann sich auch auf die Ionenkonzentrationen und die EC auswirken, wie von Denimal et al. [2005] in Frankreich demonstriert. Bei Interaktionen von Seen mit dem Grundwasser kann also die Kenntnis der Infiltrationstiefe von Vorteil für die Analyse von Mischungsvorgängen sein.

3.1.2 STABILISOTOPENSIGNATUREN

Im Wasserkreislauf unterliegen die Isotopensignaturen $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Einflüssen, die für Änderungen der Signatur des Wassers entlang seines Wegs verantwortlich sind.

NIEDERSCHLAG

An der Ozeanoberfläche verdunstet Wasser, wobei hier leichtere Wassermoleküle bevorzugt werden. Es kommt zu einer Fraktionierung, die das ursprüngliche Reservoir an schweren Isotopen anreichert und die entstehende Wasserdampfmasse entsprechend isotopisch leichter macht. Auch bei der Kondensation spielt diese Bevorzugung wieder eine Rolle, wenn zuerst mehr schwerere Wassermoleküle in die flüssige Phase

übergehen als leichte. Resultierender Niederschlag ist also an schweren Isotopen angereicherter als die zurückbleibende feuchte Luftmasse. Wesentliche Einflussfaktoren auf die Stärke dieser Fraktionierungsvorgänge sind die beim Phasenübergang des Wassers vorherrschende Temperatur und die Entfernung von einer primären Feuchtigkeitsquelle. Daraus lassen sich Breiten-, Saison-, Höhen-, Kontinentalitäts- und Mengen-Effekt ableiten, wie sie in Gat et al. [2001] ausführlich beschrieben sind:

- Breiten-Effekt: mit zunehmender geografischer Breite, ausgehend vom Äquator Richtung Pole, wird Niederschlag geringere Anteile schwerer Isotope haben.
- Saison-Effekt: entsprechend der jährlichen Variation der Temperatur und der damit zusammenhängenden Kondensationstemperatur variieren auch die Isotopensignaturen im Niederschlag. Für Deutschland bedeutet das einen höheren Anteil schwerer Isotope im Sommerniederschlag gegenüber isotopisch leichteren Niederschlägen im Winter.
- Höhen-Effekt: mit zunehmender Höhe einer feuchten Luftmasse sinkt die Kondensationstemperatur, was zu einer sukzessiven Verringerung schwerer Isotope führt.
- Kontinentalitätseffekt: durch das sukzessive Abregnen feuchter Luftmassen auf ihrem Weg von der Küste hinein in den Kontinent ergibt sich ein isotopisch immer leichter werdender Regen.
- Mengeneffekt: die Niederschlagsintensität kann auch einen Effekt auf die Isotopensignatur des Regens haben, wenn bei vergleichsweise hohen Temperaturen und schwachem Regen unterhalb der Wolkenbasis aus den Regentropfen wieder Wasser verdunstet und somit der verbleibende Regen weiter angereichert wird.

Das Global Network on Isotopes in Precipitation [GNIP] der Internationalen Atomenergie Behörde [IAEA] und der World Meteoric Organisation [WMO] sammelt weltweit Messdaten zu isotopischen Niederschlagssignaturen und stellt diese öffentlich zur Verfügung. Aus der linearen Regression von Isotopensignaturen des Niederschlags aus aller Welt hat Craig [1961] den Zusammenhang $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ ermittelt. Diese sogenannte Global Meteoric Water Line [GMWL] wird üblicherweise in einem $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ -Diagramm als Referenz für lokale Isotopensignaturen aufgetragen. Abweichende Werte von diesen Geraden sind häufig starke Indizien für Besonderheiten im Wasserkreislauf. Lokal können entsprechende Local MWL [LMWL] eine bessere Darstellung der Gegebenheiten vor Ort liefern. Die LMWL für Deutschland wurde von Stumpp et al. [2014] zu $\delta^2\text{H} = 7.72 \cdot \delta^{18}\text{O} + 4.9\text{‰}$ bestimmt.

Basierend auf der GMWL kann der Deuterium-Excess [d] als Indikator für Fraktionierungsprozesse verwendet werden. Er berechnet sich zu [Dansgaard, 1964]:

$$d = \delta^2H - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (3.1)$$

GRUNDWASSER

Grundwasser hat je nach klimatischen und hydraulischen Bedingungen zur Zeit seiner Genese stark unterschiedliche Aufenthaltszeiten im Untergrund. Das meiste Grundwasser ist meteorischen Ursprungs und spiegelt daher die Isotopensignaturen des Niederschlags wieder, der zu seiner Neubildung beigetragen hat [Geyh et al., 2000].

Im Mittleren Westen der USA haben Komor und Emerson [1994] in Experimenten auf Bodenabschnitten herausgefunden, dass infiltriertes Wasser an der Oberfläche Verdunstung ausgesetzt war, während das unterhalb liegende Grundwasser keine Evaporationsmerkmale in der Isotopensignatur erkennen ließ. Sie folgerten, dass an diesem Standort nur langanhaltende Niederschläge oder Schneeschmelze zur Grundwasserneubildung beigetragen haben. Da die Isotopensignaturen des Niederschlags einer zeitlichen Variabilität unterliegen, bilden sich bei der Grundwasserneubildung vertikale Signatur-Profile in der ungesättigten Bodenzone aus, die vor allem in feuchten Klimaten deutlich die Variabilität des Niederschlags erkennen lassen [Sharma und Hughes [1985], Saxena [1987] in Barnes und Allison [1988]]. In stationären Profilen aus ariden Regionen sind kurz unterhalb der Oberfläche verdunstungsbedingt angereicherte Signaturen zu finden. Unterhalb dieser Feuchtigkeitsfront sinken die Signaturen wieder (annähernd exponentiell) ab und erreichen etwa die Signatur des Grundwassers, das durch kapillaren Aufstieg der Oberfläche entgegen transportiert wird [Barnes und Allison, 1988; Dincer et al., 1974]. Fraktionierungsprozesse und damit auch Änderungen der Grundwasserisotopensignatur durch pflanzliche Wasserbewegungen sind möglich, werden jedoch als wenig relevant eingestuft [Zimmermann et al., 1967].

OBERFLÄCHENWASSER

Um Isotopensignaturen in Flüssen abschätzen zu können, ist es wichtig zu verstehen, aus welchen Anteilen sich das Flusswasser zusammensetzt. Die Basiskomponente ist zumeist Grundwasser, das in die einzelnen Flussabschnitte exfiltriert [Maniak, 2005]. Je nach Größe und Topographie des Einzugsgebiets hat daher schon hier eine Mischung vieler unterschiedlich signierter Wässer stattgefunden. Niederschlag stellt die zweite mögliche Quelle dar. Er wird entweder in direkten Oberflächenabfluss oder in Boden-zwischenabfluss [Maniak, 2005] umgewandelt.

Die Methodik der Abflusskomponentenanalyse [in Klaus und McDonnell, 2013, zusammengefasst] verwendet Isotopendaten, um die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten während eines Hochwasserereignisses abschätzen zu können. Die genauen Mechanismen bei der Mobilisierung von „altem“ Grundwasser sind indes noch nicht voll verstanden und die Suche nach einem einheitlichen Modell im Gange [Kirchner, 2003]. So fanden Berman et al. [2009] in einem bewaldeten, humiden Experimental-Einzugsgebiet trotz hochauflösender Isotopenmessung basierend auf Cavity-ring-down-spectroscopy-Technik keine Veränderung der Isotopensignaturen im Fluss, während jene des Niederschlags stark variierten.

Eine Mischung aus beiden Komponenten annehmend, kann bei Abflussereignissen je nach Signatur des Regens sowohl eine positive [zum Beispiel Ocampo et al., 2006; St. Amour et al., 2005] als auch negative [zum Beispiel Gremillion et al., 2000; Lange et al., 2003] Änderung der Isotopensignaturen im Flusswasser auftreten.

In stehenden (oder nur schwach durchflossenen) Oberflächengewässern wirken andere Prozesse auf die isotopische Zusammensetzung des Wassers. Krabbenhoft et al. [1990] stellten fest, dass sich Seewassersignaturen von denen des umgebenden Grundwassers unterscheiden, da zum einen im See aller Niederschlag dem Wasserkörper zugeführt wird, während dem Grundwasser nur partiell der neubildungswirksame Niederschlag zufließt. Zum anderen wird an der Seeoberfläche Wasser verdunstet, was die Signaturen effektiv verändert. Außerdem stellt sich in Seen eine Schichtung des Wassers ein, was zu stabilen Signaturen im Tiefenwasser und jahreszeitlich variablen Signaturen an der Oberfläche führt [Krabbenhoft et al., 1990]

3.1.3 TEMPERATUR

Auch die Temperatur ist eine stark variable Größe im Wasserkreislauf, die in hohem Umfang an klimatische Randbedingungen gekoppelt ist.

NIEDERSCHLAG

Die Ausgangstemperatur von Niederschlag ist die Lufttemperatur bei Kondensation. Während der Abwärtsbewegung durchläuft der Niederschlag in aller Regel zunehmend wärmere Luftschichten und wird erwärmt [Byers et al., 1949]. Laut van Beek et al. [2012] ist die Temperaturdifferenz zwischen Niederschlag und unterer Atmosphäre jedoch schlecht erforscht. Für die Anwendung als Tracersignal spielt die Niederschlags-temperatur auch keine wirkliche Rolle, da der Wärme- oder Kälteeintrag für den Temperaturhaushalt des Bodens und später des Grundwassers vernachlässigbar klein gegenüber anderen Faktoren erscheint. So sind Angaben über den Einfluss von Nieder-

schlagstemperaturen auf den oberflächennahen Grundwasserwärmehaushalt nur sehr spärlich und vage in der Literatur zu finden [Benz et al., 2017a; Anderson, 2005].

GRUNDWASSER

Während sich die Temperatur tieferer Grundwasserleiter am geothermischen Gradienten (etwa $+1 \text{ K} / 20\text{-}40 \text{ m}$ zunehmende Tiefe) orientieren (geothermale Zone), sind die Temperaturen der oberflächennahen Zone von klimatischen Einflüssen geprägt [Parsons, 1970; Anderson, 2005]. Die Grenze ist lokal stark variabel, im Übergang fließend und beispielsweise vom Vorhandensein einer Grundwasserbewegung abhängig [Parsons, 1970]. Als Richtwert wird jedoch ein Bereich zwischen 10 und 30 m angegeben [Parsons, 1970; Benz et al., 2017a; Taylor und Stefan, 2009]. So fassen Beltrami und Kellman [2003] zusammen, dass tägliche Temperaturschwankungen etwa 1 m , jährliche Schwankungen etwa 20 m in den Boden eindringen können und ein 1 K starker, 100-jähriger Trend etwa 150 m tief im Grundwasser nachgewiesen werden kann.

Daher wird für die Abschätzung von Temperaturen oberflächennaher Grundwasserleiter häufig die mittlere jährliche Oberflächentemperatur mit einem lokal variablen Korrekturwert von 0-3 K in tropischen und gemäßigten Breiten und bis zu 8 K in polaren Regionen gewählt. Der Korrekturwert kann dabei auf Effekte aus Schneebedeckung (Isolation) und Evapotranspiration (latenter Wärmetransport) zurückgeführt werden [Shukla und Mintz, 1982; Beltrami und Kellman, 2003; Benz et al., 2017a]. Die kurz- und mittelfristigen Schwankungen der Temperatur können beispielsweise über Modelle, die unter anderem die Temperaturschwankung an der Oberfläche und deren Periodenlänge, die Temperaturleitfähigkeiten von ungesättigter und gesättigter Zone oder den Einfluss der Landnutzungsart berücksichtigen, berechnet werden [Taylor und Stefan, 2009].

Für Baden-Württemberg wurden Messwert-basiert mittlere jährliche Grundwassertemperaturen in Oberflächennähe ($\leq 30 \text{ m}$) zwischen 6°C (Schwarzwald) und 16°C (Stuttgart) ermittelt Benz et al. [2017b].

OBERFLÄCHENWASSER

Temperaturen in Flüssen hängen im Wesentlichen ebenfalls von den Oberflächentemperaturen ab, sind jedoch deutlich stärker an kurzfristige Schwankungen gekoppelt und durch das turbulente Fließen besser durchmischt als oberflächennahes Grundwasser [Webb et al., 2008]. Webb [1996] fasst weitere mögliche Einflüsse auf Flusstemperaturen zusammen, die von Hochwasserereignissen über Landnutzungsänderungen (Beschattung, Drainagen) bis hin zur Entnahme und Wiedereinleitung von Kühlwässern reichen können. Für einen südwestenglischen Fluss machen Webb et al. [2008] vor

allem kurzweilige Wärmestrahlung für die (nicht-advective) Energiezufuhr verantwortlich. Nur in den Wintermonaten dominiert die Reibungsenergie als Hauptzufuhr aufgrund verringerter Sonneneinstrahlung. Wärme wird hauptsächlich durch langwellige Strahlung, Verdunstung und fühlbare Wärme wieder abgegeben. Nur in Zeiten hoher Gradienten zwischen Fluss- und umgebender Grundwassertemperatur wird Energie über das Flussbett ausgetauscht.

Ein wesentlicher Unterschied in stehenden Gewässern ist das Schichtungsverhalten des Wasserkörpers. So erfahren Seen ausreichender Tiefe im Sommer und manchmal im Winter eine Aufteilung des Wassers in eine obere (Epilimnion) und eine untere Schicht (Hypolimnion), getrennt durch eine Sprungschicht (Metalimnion) mit weitreichenden Konsequenzen für die Hydrobiologie. Es bilden sich in den Zonen jeweils stabile Temperaturen aus. Diese Schichtung wird in den Übergangsjahreszeiten mit stärkeren Windgeschwindigkeiten durchmischt und somit aufgehoben [Schwoerbel, 1999]. McCormick und Fahnenstiel [1999] haben in diesem Zusammenhang gezeigt, dass es einen Trend hinsichtlich längerer Schichtungsdauer im Sommer gibt. Generell wurde auch ein mittlerer Temperaturanstieg in Seen [Peeters et al., 2002] und ein stärkerer Gradient in einer zunehmend schmalere Sprungschicht verzeichnet [King et al., 1998]. Perroud et al. [2009] sehen diese und andere Phänomene im Zusammenhang mit einem sich erwärmenden Klima.

Zur Abschätzung globaler Oberflächentemperaturen von Süßwasserkörpern gibt es Ansätze, die hydrologische Modelle mit Wärmehaushaltsmodellen der Gewässer koppeln [van Beek et al., 2012].

3.2 SAMMELMETHODEN UND PROBENAHEMETECHNIK

Diese generellen Informationen sind durch konkrete Informationen am Standort für alle möglichen Komponenten und potentielle Tracersignale zu ergänzen. Die Informationsbeschaffung kann dabei aus eigenen Messungen, dem Zurückgreifen auf bestehende Daten am Standort oder auch auf Datenbanken mit öffentlich zugänglichen Werten (z.B. GNIP / GNIR - Global Network of Isotopes in Rivers für Isotope, GEMStat für Wasserqualitätsdaten in Oberflächengewässern) bestehen. Im Folgenden werden Probenahmemethoden vorgestellt, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gekommen sind.

3.2.1 NIEDERSCHLAG

Die Niederschlagssammlung muss zwingend verdunstungsfrei erfolgen. Das bedeutet, dass das aufgefangene Wasser keine Verdunstungsverluste erfahren darf, um sowohl die Menge, die mineralische Zusammensetzung (beziehungsweise den EC-Wert) als auch die Stabilisotopensignaturen korrekt bestimmen zu können. Verdunstung würde hierbei die Sammelmenge verringern, die Stoffkonzentrationen erhöhen und zu einer Isotopenfraktionierung mit der Folge einer Anreicherung schwererer Isotope führen [IAEA / GNIP, 2014]. Die beste Methode hierfür wäre eine ereignisbezogene Probenahme, bei der ein Sammelgefäß sofort nach dem Ende eines Regenereignisses manuell oder automatisiert beprobt würde. Der personelle beziehungsweise technische und dadurch auch finanzielle Aufwand ist jedoch nicht für jede Anwendung praktikabel. Aus diesem Grund kommen Niederschlagstotalisatoren zum Einsatz. Diese sammeln Niederschlag über einen längeren Zeitraum und bilden somit in der Regel eine Mischprobe verschiedener Niederschlagsereignisse. Die Broschüre „IAEA/GNIP precipitation sampling guide“ [IAEA / GNIP, 2014] beschreibt mehrere mögliche Sammlerprinzipien sowie generelle Aspekte zur korrekten und repräsentativen Niederschlagssammlung zu Zwecken der Isotopensignaturbestimmung. Die Sammlung mittels Silikonölsammler [SiSa], welche am Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden [IGW] schon seit etwa 2011 angewendet wird, besteht im Wesentlichen aus einem Trichter mit Filter-Gitter als Schutz vor organischem Materialeintrag und einem Tischtennisball als erstem Verdunstungsschutz, sowie einer 5-Liter-Glasflasche als Sammelbehälter, in der eine 5 mm dicke Silikonölschicht eine zweite Verdunstungsbarriere darstellt. Diese Kombination der in IAEA / GNIP [2014] als Optionen 3 und 4 beschriebenen Sammelmethoden ist in Abbildung 3.1-links abgebildet. Über den Trichter wird der Niederschlag aufgefangen und tropft in die Flasche. Aufgrund der höheren Dichte des Wassers sinken die Tropfen unter die Ölschicht ab und verbinden sich dort zu einer durchgehenden Phase. Durch die überlagernde Ölschicht kann eine Verdunstung effektiv verhindert werden.

Für den Neubau weiterer Sammler wurde auf den von Gröning et al. [2012] entwickelten, in [IAEA / GNIP, 2014] als Option 2 beschriebenen, sogenannten Wickelschlauchsammler [WiSa] zurückgegriffen. Die Handhabung des Silikonölsammlers beinhaltet die Trennung der Ölphase vom Niederschlag. Beim Wickelschlauchsammler (siehe Abbildung 3.1-rechts) kann auf diesen Schritt verzichtet werden, da er ohne trennende Ölschicht auskommt. Dort kann bei einem Wechsel der Sammelflasche einfach die Polyethylen-Flasche aus dem Verteilerstück herausgedreht werden. Die Verdunstung wird stattdessen verhindert, indem ein turbulenter Austausch der Luft über der Wasseroberfläche im Sammelbehälter mit der freien Atmosphäre vermieden wird. Durch den Sammeltrichter, in dem auch ein Filtergitter groben Schmutz abhalten soll, wird

das Wasser durch ein Verteilerstück in einen Zulaufschlauch geleitet, der das Wasser bis zum Boden der Sammelflasche leitet. Schon bei geringer Füllmenge der Flasche überstaut das gesammelte Wasser die Öffnung des Zulaufschlauchs.

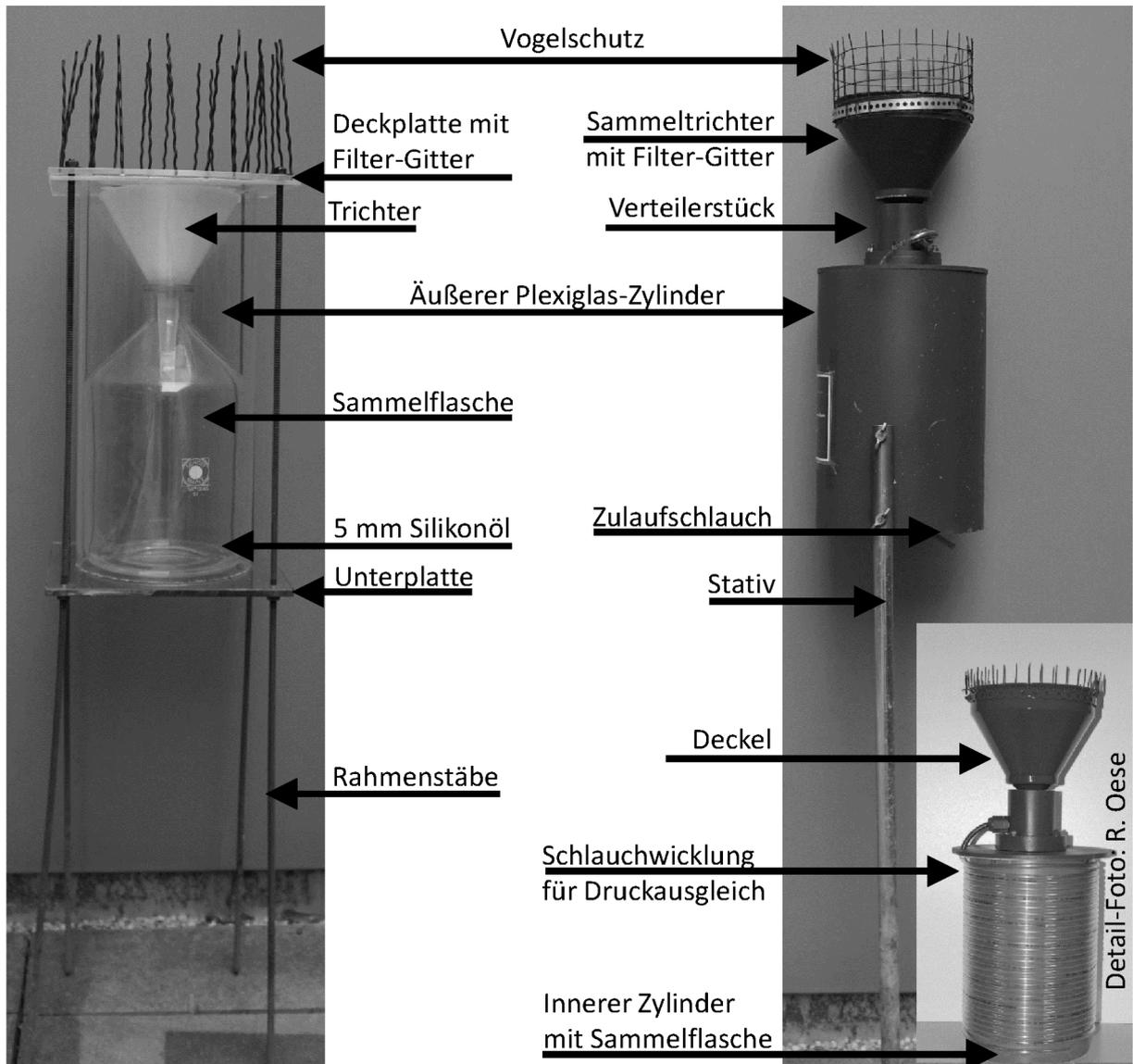


Abbildung 3.1: Links: Aufbau des Silikonölsammlers, der eine Kombination aus den Optionen 3 und 4 nach IAEA / GNIP [2014] darstellt - rechts: Aufbau des Wickelschlauchsammlers nach Gröning et al. [2012].

So wird der Kontakt der Luft über der Wasseroberfläche mit der Atmosphäre unterbrochen. Da bei steigendem Wasserstand der Druck in der Flasche steigen und eine weitere Füllung verhindern würde, sorgt ein etwa 15 m langer Schlauch für den Druckausgleich zwischen Flascheninnerem und Atmosphäre. Das Volumen des Schlauchs ist so bemessen, dass normale Luftdruckschwankungen ausgeglichen werden können, ohne dass es zu einem Eindringen frischer Luft in das Flascheninnere kommt. So wird

verhindert, dass das Gleichgewicht der Isotopensignaturen zwischen Wasser- und Luftphase gestört wird und sich neu bilden muss. Dies würde zu einer sukzessiven Verdunstung und Isotopenfraktionierung führen.

Da bei längeren Standzeiten im Winter das bereits gesammelte Wasser frieren kann, könnte in speziellen Fällen ein Nachfließen von neu gesammeltem Wasser oder geschmolzenem Schnee verhindert werden. Auch kann gefallener, und im Trichter gesammelter Schnee durch Wind verdriftet werden und so die Mischprobe verfälschen. Aus diesem Grund wurde der oben beschriebene Wickelschlauchsammler nach [Gröning et al., 2012] weiterentwickelt und mit einer Heizautomatik versehen (Abbildung 3.2).

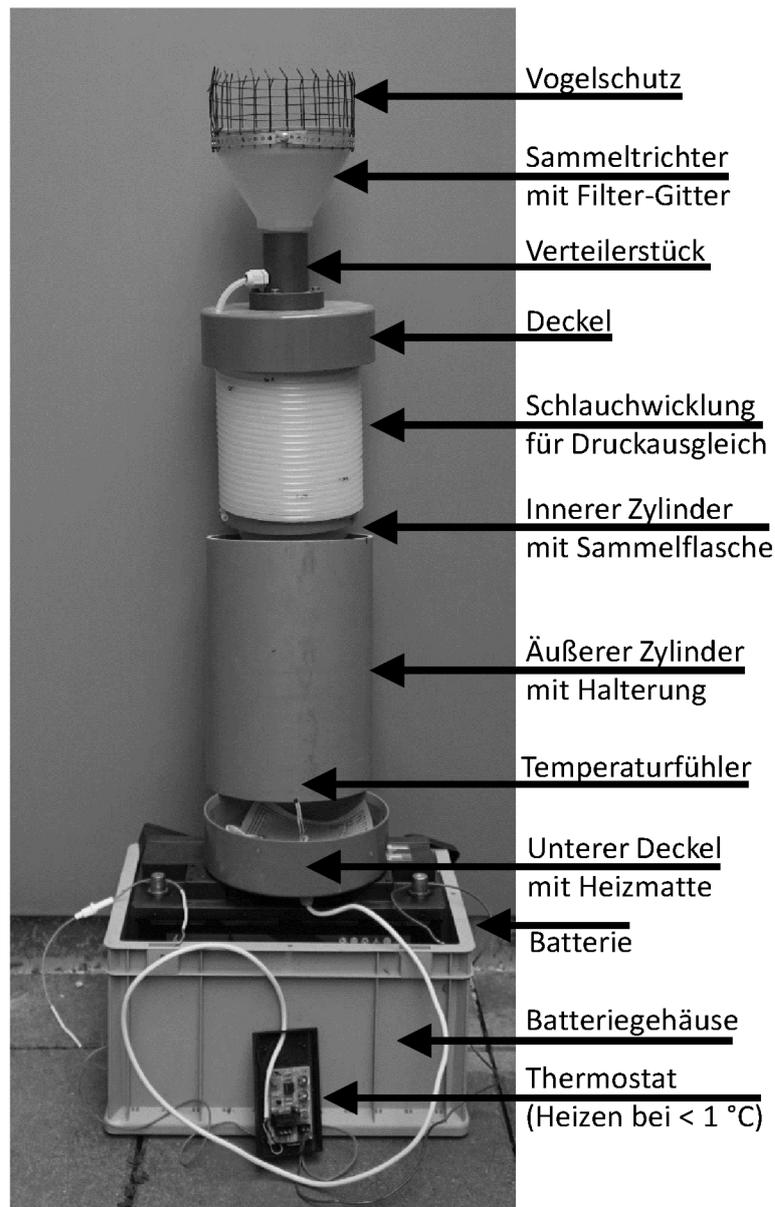


Abbildung 3.2: Heizsammler im auseinander geschobenen Prinzipaufbau.

Der sogenannte Heizsammler [HeSa] beheizt das Sammlergehäuse bei Temperaturen $< 1^\circ\text{C}$ automatisch und sorgt so für eisfreie Bedingungen im Sammler. Anders als

die von Stadler [2002] vorgeschlagene Konstruktion eines Sammlers innerhalb einer beheizten Wetterhütte ist dieser Sammler jedoch kompakt und freistehend konstruiert. Die Heizautomatik ist im unteren Teil der Abbildung 3.2 zu sehen.

Im Vergleich zum Wickelschlauchsammler ist das Gehäuse des Heizsammlers am unteren Ende ebenfalls verschlossen, um die Heizmatte und den Temperaturfühler aufnehmen zu können. Die Stromversorgung wird durch eine 12 V Autobatterie geleistet, welche in einer batteriesäurefesten Plastikbox eingebaut wird (Deckel in Abbildung nicht dargestellt). An die Batterie ist ein Thermostat angeschlossen, das auf Basis der Informationen des Temperatursensors die Heizmatte mit Strom versorgt. Das Thermostat ist ebenfalls in der Plastikbox eingebaut. Die Batteriekapazität reicht bei durchgehender Heiztätigkeit für etwa zehn Tage aus.

3.2.2 GRUNDWASSER

Die Grundwasserprobenahme sollte nach den in der Norm DIN 38402-13 [DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 2016] beschriebenen Prinzipien durchgeführt werden. Danach sollten je nach Anwendungsfall Standwasser in der Größenordnung des ein- bis dreifachen Bohrlochvolumens gefördert und verworfen werden, bevor Messungen und Probenahmen durchgeführt werden können. Dadurch wird das Wasser der Messstelle, sowie des umgebenden Ringraums durch frisches Grundwasser ersetzt und Einflüsse, die sich aus dem Kontakt des Grundwassers mit der Luftsäule über dem Grundwasserspiegel ergeben haben, entfernt. Abbildung 3.3-links und -mitte zeigt schematisch eine solche Grundwasserprobenahme.

Dabei wird zuerst mit einem Lichtlot der Grundwasserflurabstand bestimmt. Mithilfe einer Peristaltik-Pumpe wird das Grundwasser über einen Pumpenschlauch gefördert. Im Messbecher werden das zu verwerfende Volumen und im Anschluss daran die Vor-Ort-Parameter, wie zum Beispiel EC und Temperatur bestimmt, wobei die Temperatur aufgrund der Förderung nicht mehr unbedingt der originalen Grundwassertemperatur entsprechen muss. Hier bieten sich dauerhaft in der Messstelle eingehängte Temperatur- und Wasserstandslogger als Alternative an. Am Ende der Probenahme steht die Abfüllung der für Isotopen- und Ionenanalyse notwendigen Proben in entsprechende Gefäße.

3.2.3 OBERFLÄCHENWASSER

Für die Beprobung von Oberflächenwasser können unterschiedliche Entnahmestrategien notwendig sein. Wie in Kapitel 3.1 erläutert, stellt sich vor allem in stehenden Gewässern eine Schichtung ein, die es nötig machen kann, tiefenorientierte Probenah-

me mit geschlossenen Probenehmern zu betreiben. Für Fließgewässer sollten Proben aus gut durchströmten Bereichen, möglichst aus der Mitte eines Gewässers gewonnen werden. Dazu kann von Brücken, Stegen oder in das Wasser hineinragenden Objekten aus, oder mit Schöpfern an langen Stielen gearbeitet werden. Abbildung 3.3-rechts zeigt eine solche Probenahmestelle an der Elbe bei Pirna. Hier sorgt ein aufgeschütteter Steinhauften, der mehrere Meter in den Flusslauf hineinragt, für ausreichende Durchmischung des Wassers.

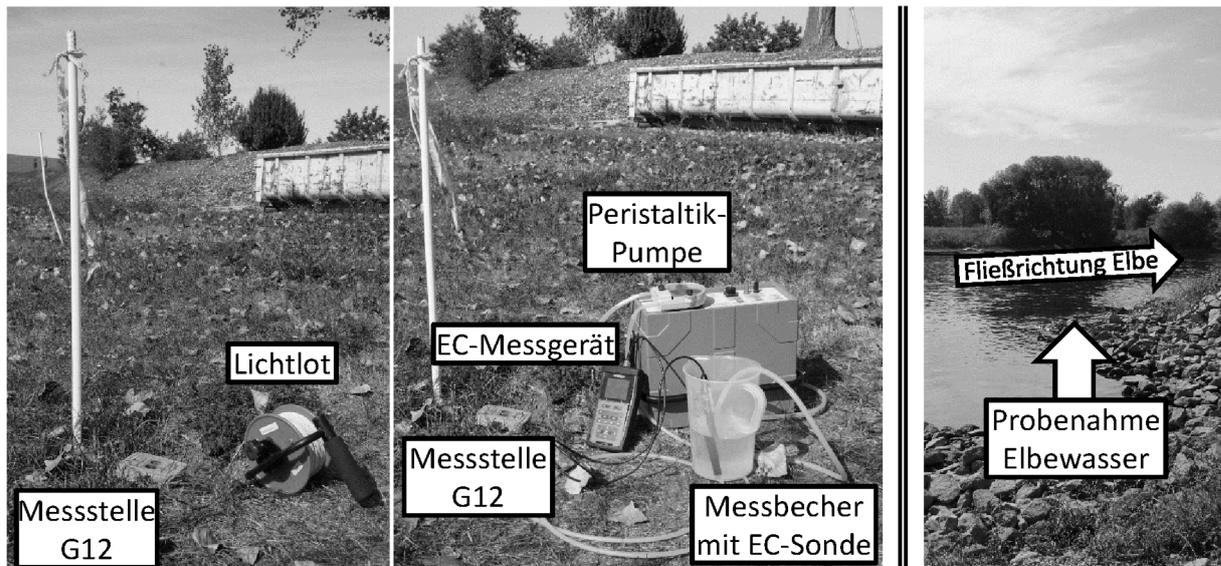


Abbildung 3.3: Links und Mitte: Grundwasserprobenahme auf dem Lehr- und Forschungsfeld Grundwasser in Pirna an der Messstelle G12 - rechts: Entnahmestelle für Flusswasserproben am Elbufer südlich des Testfelds.

3.3 ERGEBNISSE

Während einer etwa dreijährigen Messkampagne konnten mit den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Probenahmemethoden Zeitreihen der natürlichen Variabilitäten der Stabilisotopensignaturen $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$, der EC sowie der Temperatur am Standort Pirna, sowie in reduziertem Umfang auch an anderen Standorten, gewonnen werden. Diese werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert. Zunächst soll jedoch auf einen durchgeführten Vergleich zwischen den vorgestellten Niederschlagssammlern eingegangen werden.

3.3.1 PRAKTISCHER VERGLEICH ISOTOPENTREUER NIEDERSCHLAGSSAMMLER

Um die Eigenschaften unterschiedlicher isotopentreuer Niederschlagssammler miteinander zu vergleichen, wurde zum einen eine über sechs Monate laufende Versuchsreihe im Technikum der Fachrichtung Hydrowissenschaften und ein etwa 30 Monate währender Feldtest durchgeführt.

VERSUCHSREIHE IM TECHNIKUM

In einem kontrollierten Vergleich wurden ein Silikonölsammler und ein Wickelschlauchsammler nebeneinander auf der Galerie des Technikums platziert (Abbildung 3.4).



Abbildung 3.4: Anordnung des Silikonölsammlers (links) und des Wickelschlauchsammlers (rechts) am Ende der Galerie des Technikums.

Die Temperatur in der klimatisierten Versuchshalle beträgt etwa 20 bis 25°C. Die Luft wird durch das Belüftungssystem ständig ausgetauscht, was insgesamt ein sehr trockenes Raumklima zur Folge hat. In beide Sammelbehälter wurde jeweils 1 l demineralisiertes Leitungswasser (Laborleitung) mit derselben Isotopensignatur gegeben. Im Silikonölsammler befand sich zudem eine 5 mm dicke Schicht Silikonöl. Am 28. Februar 2017 wurde mit dem Befüllen der Flaschen der Versuch gestartet. Es folgten Probenahmen aus den Sammlern am 1., 3. und 7. Tag, nach 2 und 4 Wochen, sowie jeden weiteren Monat bis zum Ende des 6. Monats nach Versuchsbeginn. Währenddessen wurden die Sammler nur zu den Probenahmen geöffnet. Dabei wurden mit einer langen Plastikpipette jeweils 3 ml Wasser entnommen und sofort in ein Isotopenvial

zur Analyse gefüllt. Im Fall des Silikonölsammlers wurde die Spitze der Pipette bis unter die Ölschicht eingetaucht.

Die Proben, wie auch alle weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Stabilisotopenanalysen, wurden im Stabilisotopenlabor des IGW der TU Dresden auf einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Typ MAT253 der Fa. Thermo Fisher Scientific), gekoppelt mit einem Hochtemperaturpyrolyseofen (Fa. HEKAtech) gemessen. Für $\delta^2\text{H}$ erreicht das System in der Regel eine Präzision von besser als $\pm 1.0\text{‰}$ und für $\delta^{18}\text{O}$ von besser als $\pm 0.2\text{‰}$.

Die Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf der Isotopensignaturen in beiden Sammlern über die Versuchsdauer.

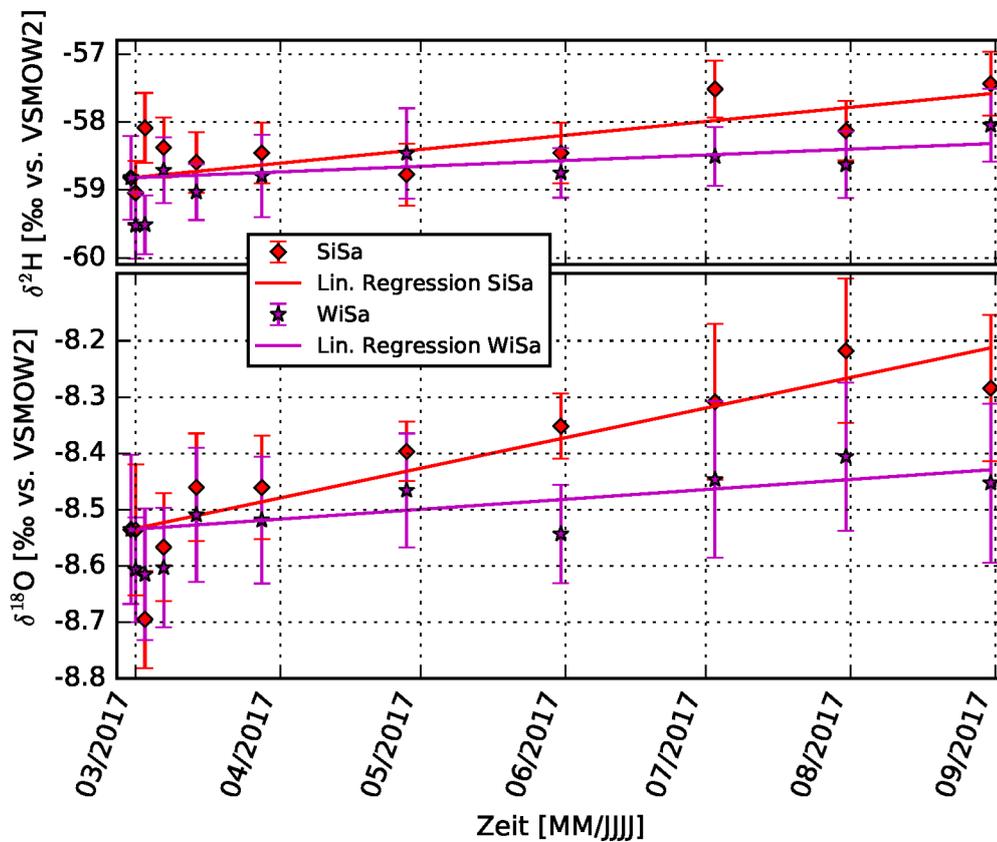


Abbildung 3.5: Vergleich des Silikonöl- und des Wickelschlauchsammlers in der Versuchshalle. Zu jedem Messwert ist die Messpräzision dargestellt. Regressionsgeraden der Reihen wurden im Anfangswert fixiert.

Alle Reihen weisen eine starke Variation der Messwerte in den ersten sieben Tagen auf. Danach zeichnen sich für alle Reihen positive Trends ab, wobei der Startwert bei der linearen Trendberechnung fixiert wurde. In Tabelle 3.1 sind die berechneten Steigungen der linearen Trendgeraden angegeben. Dazu ist zu bemerken, dass nur die Messwerte zu den vollen Monaten verwendet wurden, um eine äquidistante Zeitreihe zu erhalten. Ferner zeigt die Tabelle die Ergebnisse zweier Signifikanztests. Zum

einen den Mann-Kendall-Test [MK] [Mann, 1945; Kendall, 1975], dessen Nullhypothese zum hier getesteten Signifikanzniveau $\alpha = 0.05$ lautet, dass kein Trend vorliegt und zum anderen den Augmented-Dickey-Fuller-Test [ADF] [Dickey und Fuller, 1979], dessen Nullhypothese von einem Trend ausgeht.

Tabelle 3.1: Trendanalyse und Signifikanzbewertung der Ergebnisse der Versuchsreihe im Technikum.

Reihe	Steigung [%/Monat]	p-Wert MK	Signif. MK	p-Wert ADF	Signif. ADF
$\delta^2\text{H}$ - SiSa	0.203	0.026	Ja (?)	0.688	Ja (?)
$\delta^2\text{H}$ - WiSa	0.085	0.072	Nein (?)	0.651	Ja (?)
$\delta^{18}\text{O}$ - SiSa	0.053	0.007	Ja (?)	0.388	Ja (?)
$\delta^{18}\text{O}$ - WiSa	0.018	0.133	Nein (?)	0.402	Ja (?)

Die resultierenden Steigungen sind jeweils sehr gering und bei kurzer Verweildauer einer Sammelprobe im Sammler kaum von praktischer Relevanz. Jedoch zeigt sowohl für $\delta^2\text{H}$ als auch $\delta^{18}\text{O}$ der Wickelschlauchsammler geringere Änderungsraten der Signaturen als der Silikonölsammler. Die eingehende Trendanalyse ergibt jedoch keine eindeutige Aussage, ob die ermittelten Trends signifikant sind oder ob Stationarität vorliegt, zumal eine zuverlässige Bewertung der Signifikanz der Trends aufgrund der kurzen Zeitreihe (7 Werte) ohnehin nicht möglich ist. So kann der ADF-Test in allen Fällen die Nullhypothese nicht widerlegen. Das heißt, der Trend wäre signifikant. Der nicht-parametrische MK-Test dagegen lehnt nur für die Trends des Wickelschlauchsammlers die Nullhypothese nicht ab, was heißt, dass der Trend nicht von Signifikanz ist.

Werden die Daten in einem $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ -Diagramm aufgetragen (Abbildung 3.6), ergeben sich Anstiege der betreffenden linearen Trendgeraden für den Silikonölsammler von 2.8 und für den Wickelschlauchsammler von 4.4, allerdings bei geringer Spannweite der Daten. So lässt sich ein Verdunstungseffekt in den Daten aufgrund des geringen signal-to-noise-ratio nur erahnen. Jedoch erscheint eine fortschreitende Verdunstung dahingehend plausibel, dass die Sammler zur Probenahme geöffnet wurden, was ein eingestelltes isotopisches Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase auflöst und in der Folge zu einer Anreicherung schwerer Isotope in der verbleibenden flüssigen Phase führt.

Generell zeigen die Versuchsergebnisse jedoch, dass beide getesteten Totalisatoren die Signaturen von gesammeltem Wasser über längere Zeiträume stabil bewahren können, wobei der Wickelschlauchsammler eine geringere Anreicherungsrate (etwa ein Drittel der Rate des Silikonölsammlers) aufgewiesen hat. Dies bestätigt im Wesentli-

chen die Ergebnisse von Gröning et al. [2012], wobei durch die dichtere Probenahme bei dem hier besprochenen Versuch die Signaturverläufe in den Sammlern deutlicher aufgezeigt werden konnten.

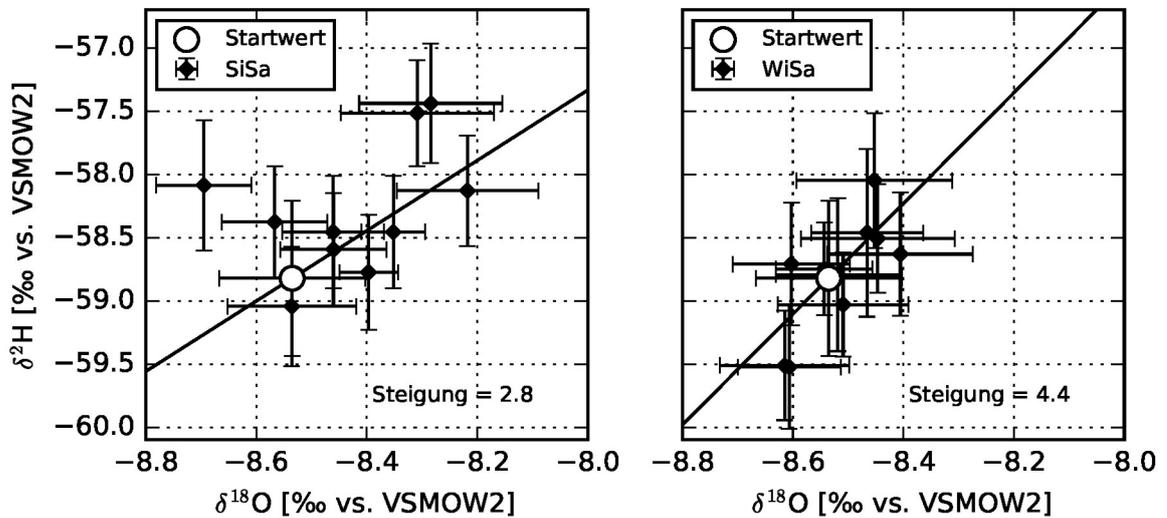


Abbildung 3.6: Vergleich des Silikonöl- und des Wickelschlauchsammlers unter Technikums-Bedingungen, dargestellt mit Messpräzision. Regressionsgeraden der Reihen wurden im Anfangswert fixiert.

FELDTTEST

In einem zweiten Vergleich wurden am Standort des hydrogeologischen Testfelds der TU Dresden in Pirna über 30 Monate Silikonölsammler und Wickelschlauchsammler parallel betrieben. Zum Ende des Winters 2017/18 wurde der Vergleichsgruppe ein Heizsammler hinzugefügt. Abbildung 3.7 zeigt die Sammler am Einsatzort.

In erster Linie interessieren die direkten Vergleiche der Isotopensignaturen aus den einzelnen Sammlern. Dazu sind diese in Abbildung 3.8 als Scatterplots dargestellt.



Abbildung 3.7: Drei Generationen isotopentreuer Niederschlagstotalisatoren an ihrem Einsatzort in Pirna. Rechts: Silikonölsammler; links: Wickelschlauchsammler nach Gröning et al. [2012]; Mitte: Heizsammler.

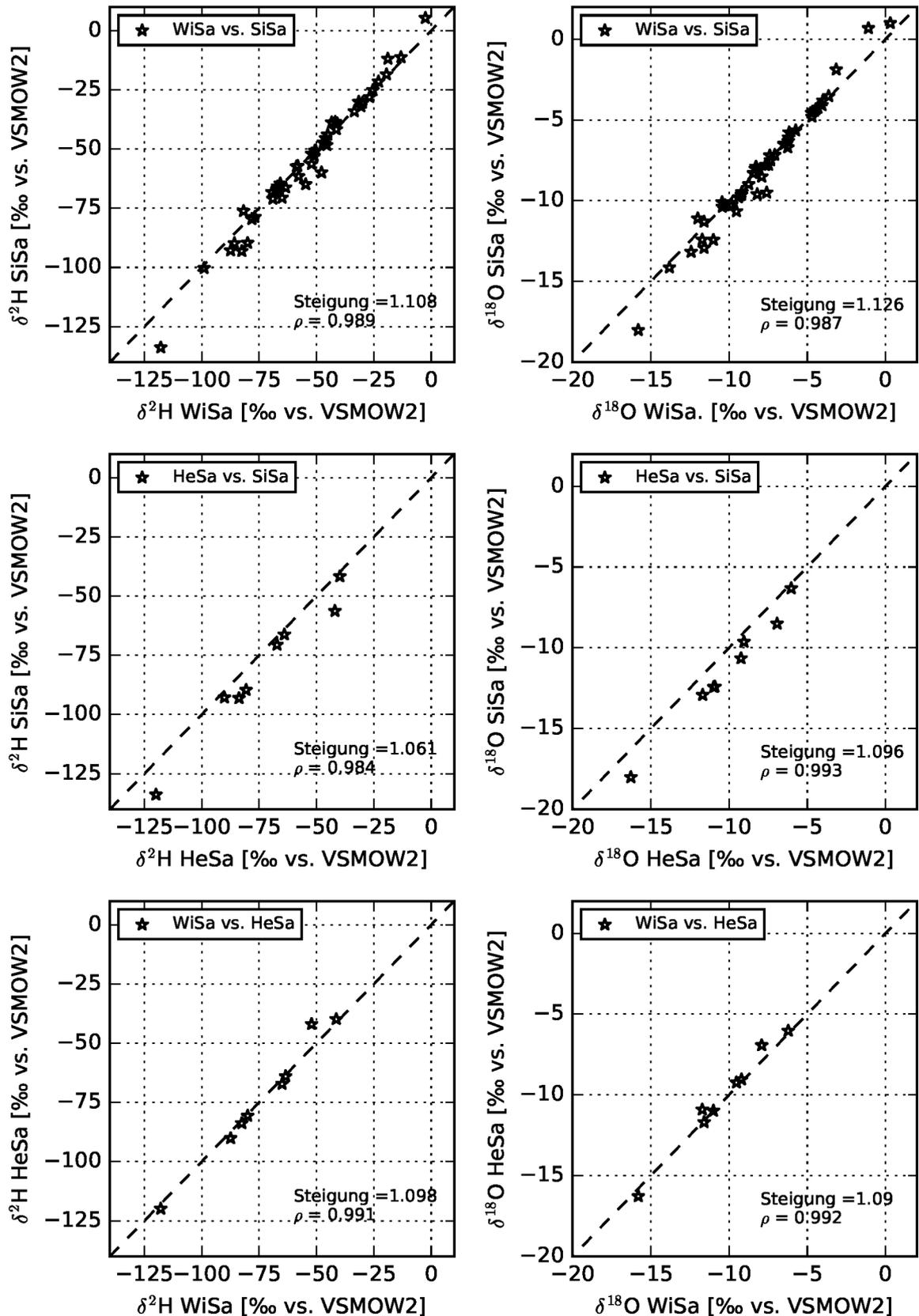


Abbildung 3.8: Vergleichende Scatterplots der Isotopensignaturen in den einzelnen Sammlern. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.

Während es für den Vergleich von Wickelschlauch- und Silikonölsammler eine große Datengrundlage gibt, sind nur wenige Daten für den beheizten Sammler verfügbar, was die Ergebnisse in ihrer Aussagekraft abschwächt. Es lassen sich zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Signaturen keine wesentlichen Unterschiede ausmachen. Generell ist die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Sammlern als sehr gut anzusehen. Eindeutige, systematische Abweichungen sind ebenfalls nicht zu erkennen. Etwas größere Unterschiede lassen sich jedoch im Vergleich von Wickelschlauch- und Silikonölsammler nahezu im gesamten Wertespektrum beobachten. Dort konnte aus den Werten eine Steigung von 1.108 für $\delta^2\text{H}$ und 1.126 für $\delta^{18}\text{O}$ berechnet werden (Abbildung 3.8-oben). Diese wären demnach so zu interpretieren, dass sehr leichte Proben im Wickelschlauchsammler positiver konserviert werden als im Silikonölsammler beziehungsweise schwere Signaturen im Silikonölsammler positiver ausfallen als im Wickelschlauchsammler. Die hohen Korrelationskoeffizienten von $\rho = 0.989$ und 0.987 scheinen dies zu stützen.

Auch wenn die Differenzen explizit gegenüber den Werten des Wickelschlauchsammlers aufgetragen werden, zeigt sich eine solche Abhängigkeit (Abbildung 3.9). Jedoch ist aufgrund des Korrelationskoeffizienten $\rho = -0.552$ nur unter Vorbehalt auf einen systematischen Fehler zu schließen.

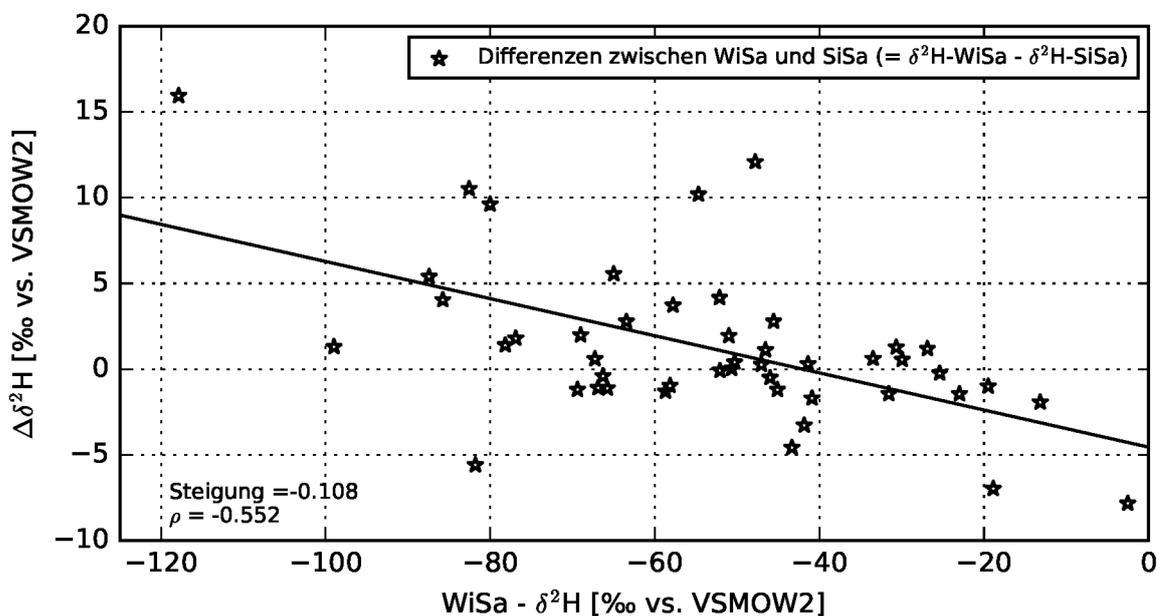


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Differenzen zwischen Wickelschlauch- und Silikonölsammler von der absoluten Signatur im Wickelschlauchsammler.

Auffällig ist beim Vergleich von Silikonölsammler und beheiztem Sammler in Abbildung 3.8, dass die Daten ausschließlich unterhalb der Gleichheitslinie liegen, dass also die Proben aus dem Heizsammler positiver gemessen werden als die korrespondierende

renden Proben aus dem herkömmlichen Sammler. Eine naheliegende Erklärung wären Fraktionierungsvorgänge aufgrund von Verdunstungsprozessen im Heizsammler. Dagegen spricht jedoch der Vergleich von unbeheiztem und beheiztem Wickelschlauchsammler, der nur für zwei Datenpaare eine relevante Abweichung von der Gleichheitslinie zeigt.

Abbildung 3.10 untersucht, ob die Differenzen zwischen Wickelschlauchsammler und Silikonölsammler einer Abhängigkeit von der gesammelten Niederschlagsmenge unterliegen. Der geringe Korrelationskoeffizient von $\rho = 0.138$ und die Visualisierung lassen einen solchen Zusammenhang jedoch wenig plausibel erscheinen.

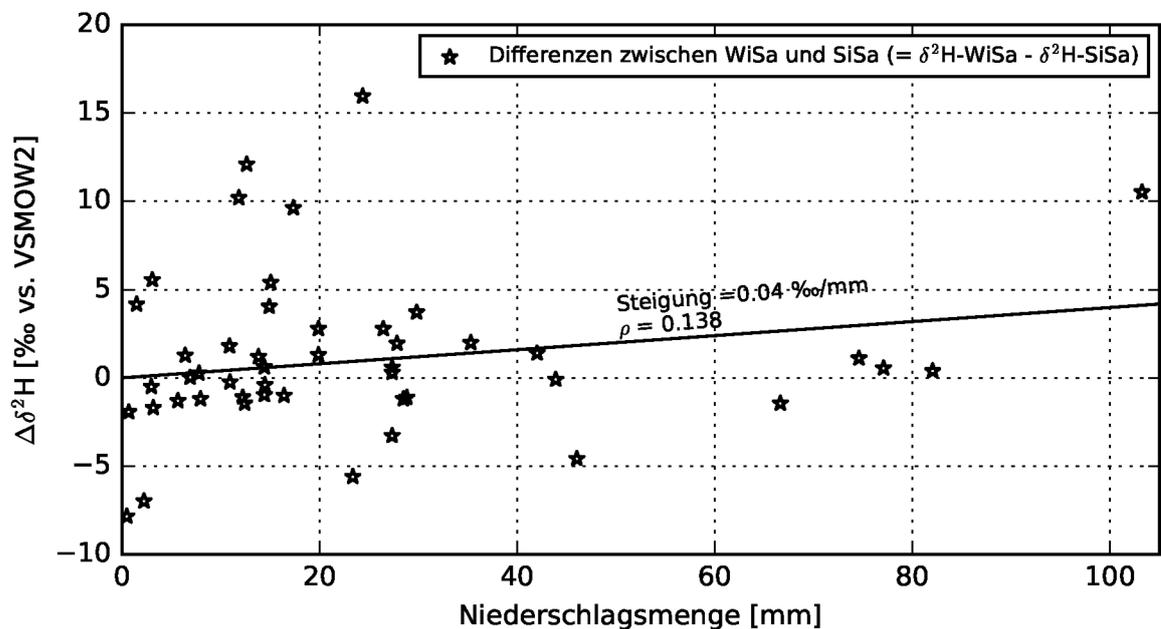


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der $\delta^2\text{H}$ -Differenzen von der Niederschlagsmenge.

Die folgende Abbildung 3.11 zeigt die Abweichungen zwischen Wickelschlauch- und Silikonölsammler in ihrem zeitlichen Zusammenhang. In den Sommermonaten, in denen ein starker Verdunstungseinfluss als Ursache für Differenzen vermutet werden könnte, zeigen sich keine auffälligen Werte. Die extremsten, positiven Abweichungen (schwerere Signatur im Wickelschlauchsammler gegenüber Silikonölsammler) sind im November 2016 und im Januar 2019 zu sehen. Ein einheitliches Bild für Wintermonate generell kann jedoch nicht festgestellt werden.

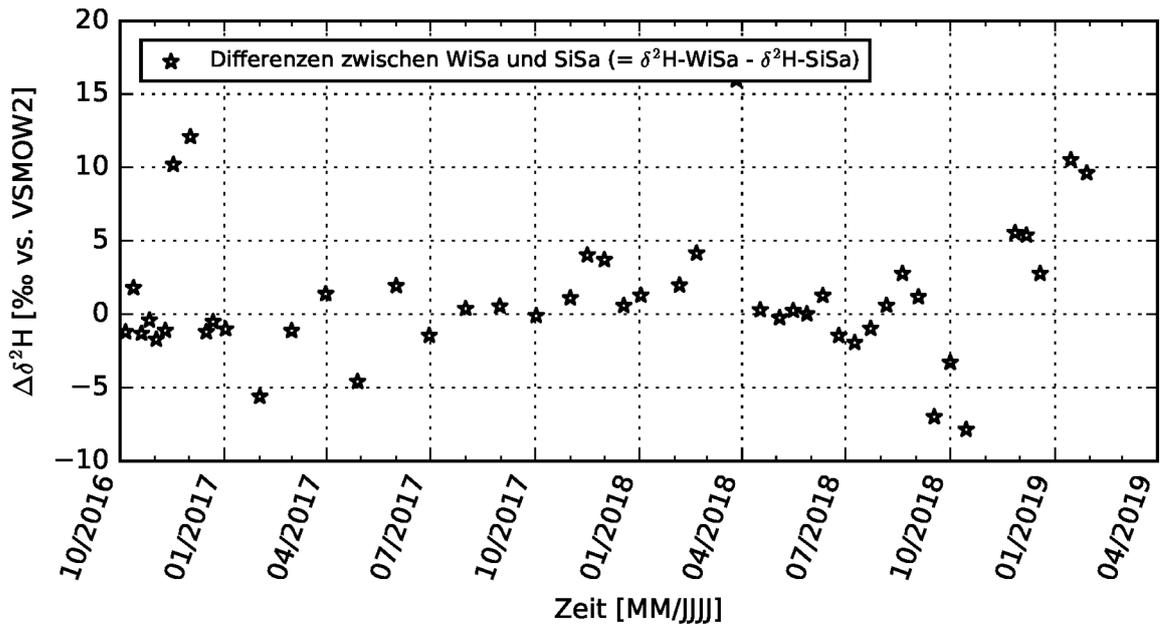


Abbildung 3.11: $\delta^2\text{H}$ -Differenzen im zeitlichen Zusammenhang.

Auch ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten in den Sammelproben liefert keinen schlüssigen Hinweis auf Verdunstung während der Lagerung in den Sammlern, wie Abbildung 3.12 zeigt. So sind EC-Werte im Silikonölsammler tendenziell höher als im Wickelschlauchsammler, was den Ergebnissen des Hallenvergleichs entgegen kommt. Jedoch ist die Datenlage hier sehr gering und wenig aussagekräftig.

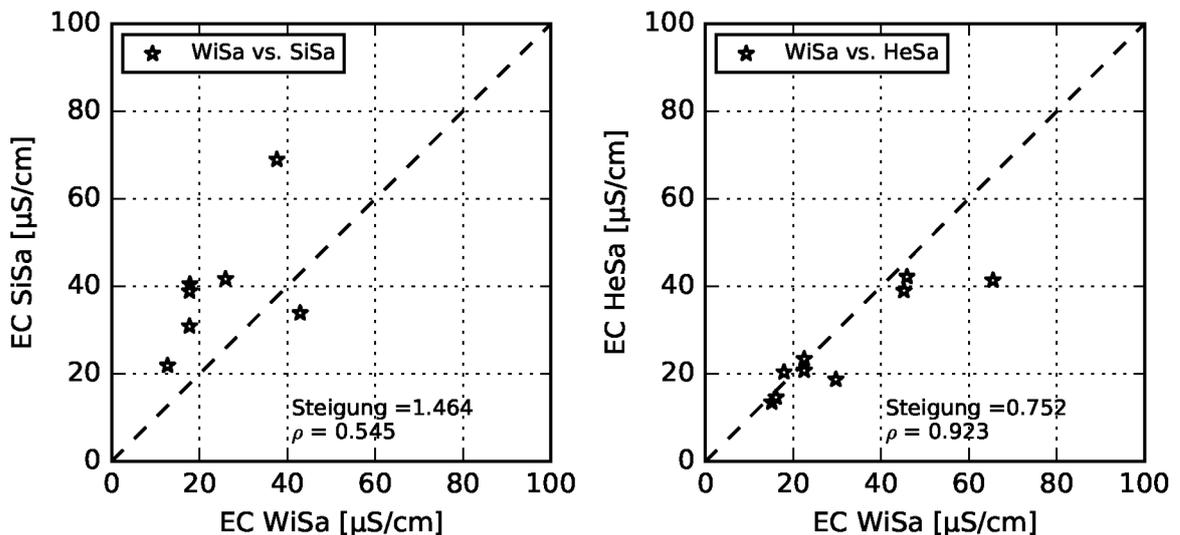


Abbildung 3.12: Vergleichende Scatterplots der elektrischen Leitfähigkeiten in den einzelnen Sammlern. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.

Der Vergleich von Wickelschlauch- und Heizsammler zeigt eine gute Übereinstim-

mung von ermittelten EC-Werten, mit einzelnen höheren Leitfähigkeiten im unbeheizten Sammler.

Weiterhin wurden auch die in Pirna erfassten Niederschlagsmengen miteinander verglichen (Abbildung 3.13), wobei hier leider nur die Mengen verglichen werden können, welche im Wickelschlauch- und Heizsammler parallel gemessen wurden. Die Mengenbestimmung im Silikonölsammler wurde mit Beginn der Niederschlagssammlung mit dem Wickelschlauchsammler eingestellt. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung der Niederschlagsmengen, mit einem Ausreißer für eine sehr hohe Niederschlagssumme. Ein Vergleich der im Wickelschlauchsammler erfassten Niederschlagsmengen mit ungeprüften Mengen einer privat betriebenen Wetterstation in Pirna-Jessen (pirna-wetter.de) zeigt eine gute Übereinstimmung für Niederschlagssummen bis 50 mm. Da die Station 4 km vom Testfeld Pirna entfernt liegt, streuen die Daten jedoch recht gleichmäßig um die Gleichheitslinie. Allerdings gibt es hier für hohe Niederschlagssummen eine auffällige Unterschätzung im Wickelschlauchsammler.

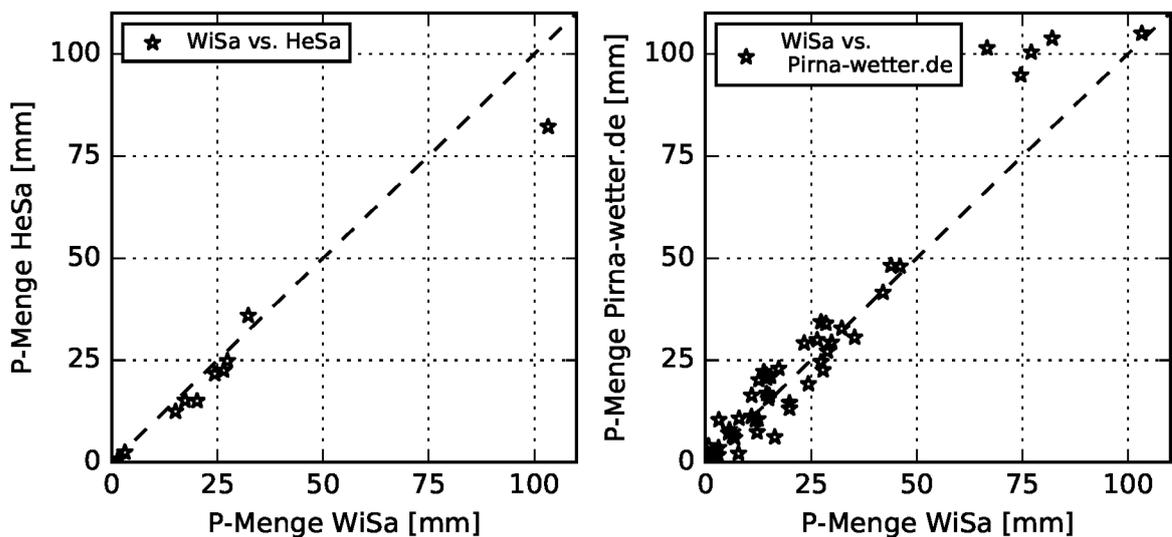


Abbildung 3.13: Vergleichende Scatterplots der Niederschlagsmengen zwischen Wickelschlauch- und Heizsammler, sowie Wickelschlauchsammler und pirna-wetter.de. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.

Ein Vergleich von Niederschlagssummen am Standort Botanischer Garten der TU Dresden ergibt ein ähnliches Bild (Abbildung 3.14). So stimmen die Summen aus dem dort positionierten Wickelschlauchsammler und der unmittelbar benachbarten Wetterstation der Landeshauptstadt Dresden sehr gut überein. Auch ein Vergleich mit Niederschlagssummen der Deutschen-Wetterdienst-Station am Flughafen Dresden zeigt eine deutliche Übereinstimmung, bei jedoch höherer Streuung, welche wiederum durch die Entfernung begründet werden kann.

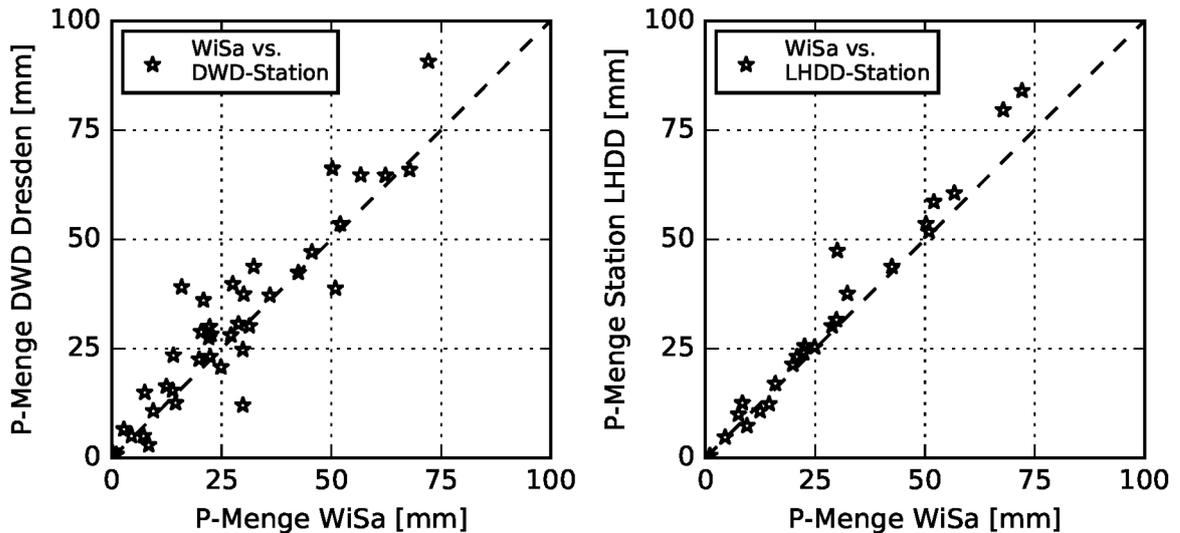


Abbildung 3.14: Vergleichende Scatterplots der Niederschlagsmengen zwischen Wickelschlauchsammler und Niederschlagsstationen des DWD am Flughafen Dresden-Klotzsche und der Landeshauptstadt in unmittelbarer Nähe des Isotopensammlers. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass

- teils hohe Differenzen in den Signaturen von Wickelschlauch- und Silikonölsammlerproben bestehen;
- diese jedoch nicht auf Verdunstungsprozesse, auf erfasste Niederschlagsmengen und auch nicht auf den Sammelzeitpunkt zurückgeführt werden können;
- diese am ehesten von der absoluten Isotopensignatur abhängen;
- Niederschlagssummen im Wickelschlauchsammler akkurat bestimmt werden können, was für die Berechnung von gewichteten Monatsmittelwerten wichtig ist;
- die beheizte Sammlervariante bislang keine unterschiedlichen Ergebnisse im Vergleich mit der unbeheizten Variante geliefert hat.

Eine Weiterentwicklung des Heizsammlers ist jedoch wünschenswert. Dabei wären sowohl eine Probenahmeautomatik für eine dichtere Messauflösung als auch ein beheizter Sammeltrichter wünschenswert, der Schnee zum sofortigen Abfluss in die Sammelflasche bringen würde. Die dafür benötigte höhere Strommenge könnte, wo möglich, über einen Feststromanschluss gewährleistet werden.

Im Anhang dieser Arbeit finden sich in Kapitel A.1 gesammelte Erfahrungen und Hinweise zur praktischen Handhabung der Niederschlagssammler.

3.3.2 NATÜRLICHE VARIABILITÄTEN AN VERSCHIEDENEN STANDORTEN

Die natürliche Variabilität der vorgestellten Komponenten und Signale eines natürlichen Grundwassersystems beziehungsweise des lokalen Niederschlags wurden an drei Standorten in verschiedener Intensität und mit unterschiedlichen Zielstellungen untersucht. Die Ergebnisse sollen im Folgenden dargestellt werden. Abbildung 3.15 zeigt die geographische Lage der Standorte.

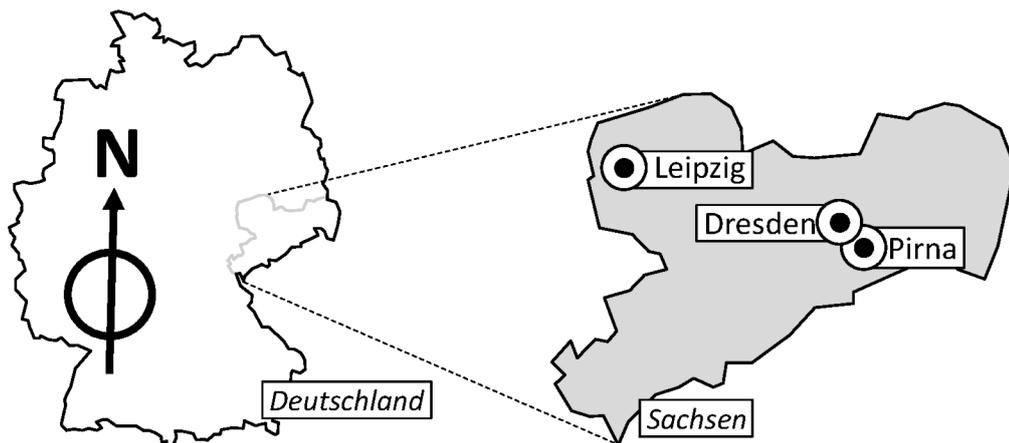


Abbildung 3.15: Überblick über die Lage der hier vorgestellten Standorte.

PIRNA

Das bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnte hydrogeologische Testfeld in Pirna ($50^{\circ}57'58''\text{N}$, $13^{\circ}55'22''\text{E}$) liegt auf dem Gelände des Instituts für Abfall- und Kreislaufwirtschaft der TU Dresden in Pirna-Copitz. Wie in der Übersicht in Abbildung 3.16 dargestellt, befindet es sich in direkter Nähe zur Elbe. Die Stratigraphie des oberflächennahen Talgrundwasserleiters auf dem Testfeld besteht in den oberen zwei Metern unter Geländeoberkante [m u. GOK] aus anthropogenen Auffüllungen. Bis zu einer Tiefe von etwa $9 m$ u. GOK liegt dann schluffiger Sand an. Daran schließt sich eine hochleitfähige Schicht sandigen Kies, teilweise mit Steinen an (mit hydraulischen Leitfähigkeiten zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-2} m/s$ nach Dietze und Dietrich [2012]; Binder et al. [2019b]), bis der Grundwasserleiter in etwa $14 m$ u. GOK auf marinem Festgestein endet [Brunnenbau Wilschdorf GmbH, 2016; Dietze und Dietrich, 2012]. Die Grundwasserfließrichtung ist in der Regel durch die zur Elbe geneigte Hanglänge geprägt und zeigt nach Süd-Süd-Ost. Das Grundwasser weist gegenüber der Elbe einen effluenten Normalzustand auf. Nur im Fall einer Hochwassersituation in der Elbe können sich die Fließverhältnisse auf dem Testfeld umkehren.

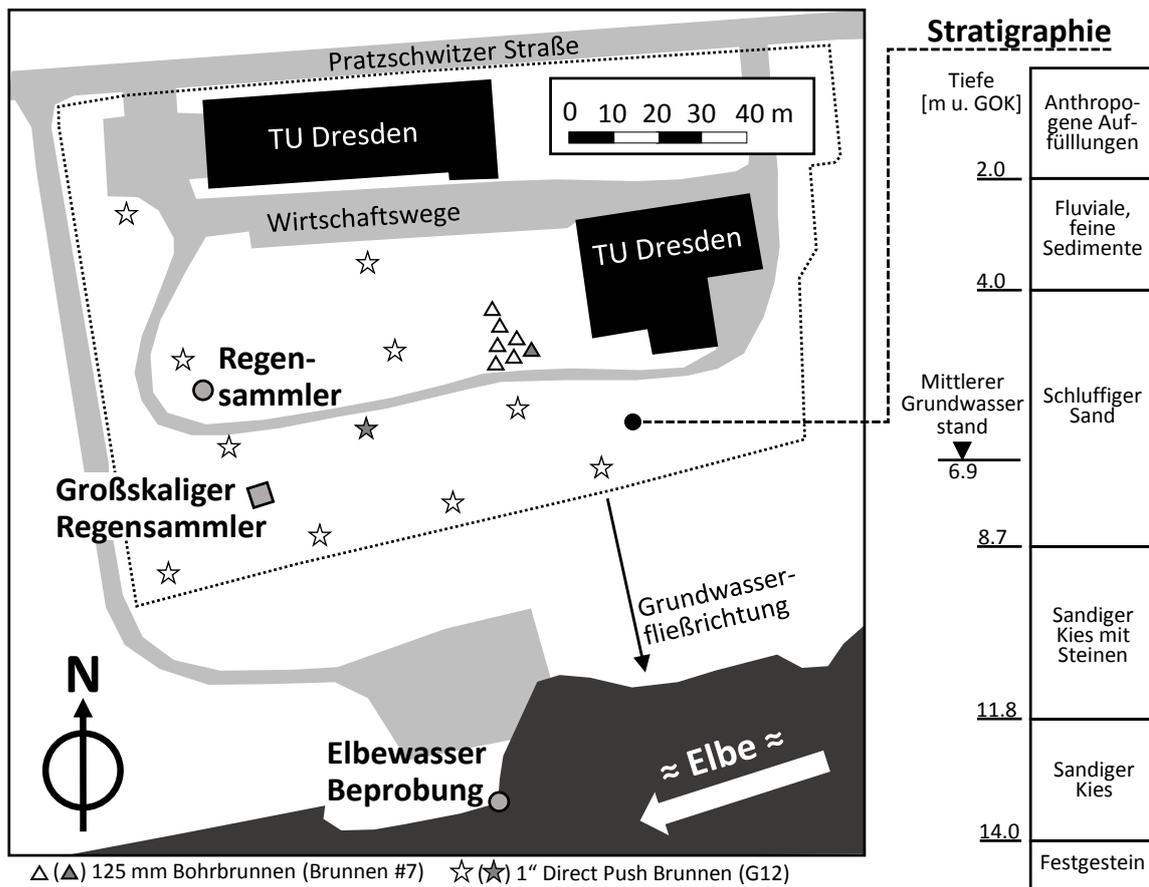


Abbildung 3.16: Überblick über die Lage und den Aufbau des Testfelds in Pirna.

Das Testfeld beinhaltet elf 1-Zoll-DP-Messstellen, die in der gesamten hochleitfähigen Zone des Grundwasserleiters verfiltert und bis in eine Tiefe von etwa 13 m u. GOK ohne Ringraumschüttung abgeteuft sind [Händel et al., 2016]. 2016 wurde das Testfeld um sieben gebohrte Brunnen erweitert, welche vor allem vom Institut für Abfall- und Kreislaufwirtschaft der TU Dresden für Versuche verwendet werden. Die Brunnen sind ausschließlich im hochleitfähigen Bereich des Grundwasserleiters verfiltert und weisen eine Ringraumschüttung sowie Tonsperren auf. Das Ausbauprofil des Brunnen Nr. 7 wird in Kapitel 5.3 im Detail erläutert. Weiterhin wurden auf dem Testfeld die verschiedenen Ausführungen des isotopentreuen Niederschlagssammlers sowie der in Kapitel 5.2.1 vorgestellte großskalige Regensammler aufgebaut. Am Elbeufer unterhalb des Testfelds wurden Proben des Flusswassers aus einem gut durchmischten Flussabschnitt entnommen.

Klimatisch betrachtet weist Pirna ein feuchtgemäßigtes Klima mit einer durchschnittlichen jährlichen Niederschlagsmenge von 686 mm und einer langjährigen Mitteltemperatur von 9.6°C auf. Januar ist mit durchschnittlich 0.7°C der kälteste und Juli mit 19.4°C der wärmste Monat. Im April wird mit durchschnittlich 25 mm die niedrigste und im August mit 146 mm die höchste Niederschlagsmenge registriert (Daten aus 2008-2018

von pirna-wetter.de - Station in Pirna-Jessen - letzter Zugriff am 26.04.2019).

Zur späteren Durchführung von Tracertests auf dem Testfeld sollte hier die Variabilität möglichst umfassend bewertet werden. Daher wurden hier seit Anfang 2016 in wöchentlicher bis monatlicher Auflösung Niederschläge gesammelt und beprobt sowie Flusswasser- und Grundwasserproben genommen und hinsichtlich Stabilisotopensignatur, Temperatur, elektrischer Leitfähigkeit und weiterer chemischer Parameter analysiert. Die Probenahme wurde im Jahr 2016 durch die Bachelorarbeit von Staub [2016] und die Studienprojektarbeit von D'Silva et al. [2016] unterstützt.

Abbildung 3.17 zeigt die Reihen der Isotopensignaturen $\delta^2\text{H}$ (oben) beziehungsweise $\delta^{18}\text{O}$ (unten) für Grundwasser [GW], Elbe [Oberflächenwasser - OFW] und Niederschlag [P], letzterer aufgeschlüsselt nach Silikonöl-, Wickelschlauch- und Heizsammler.

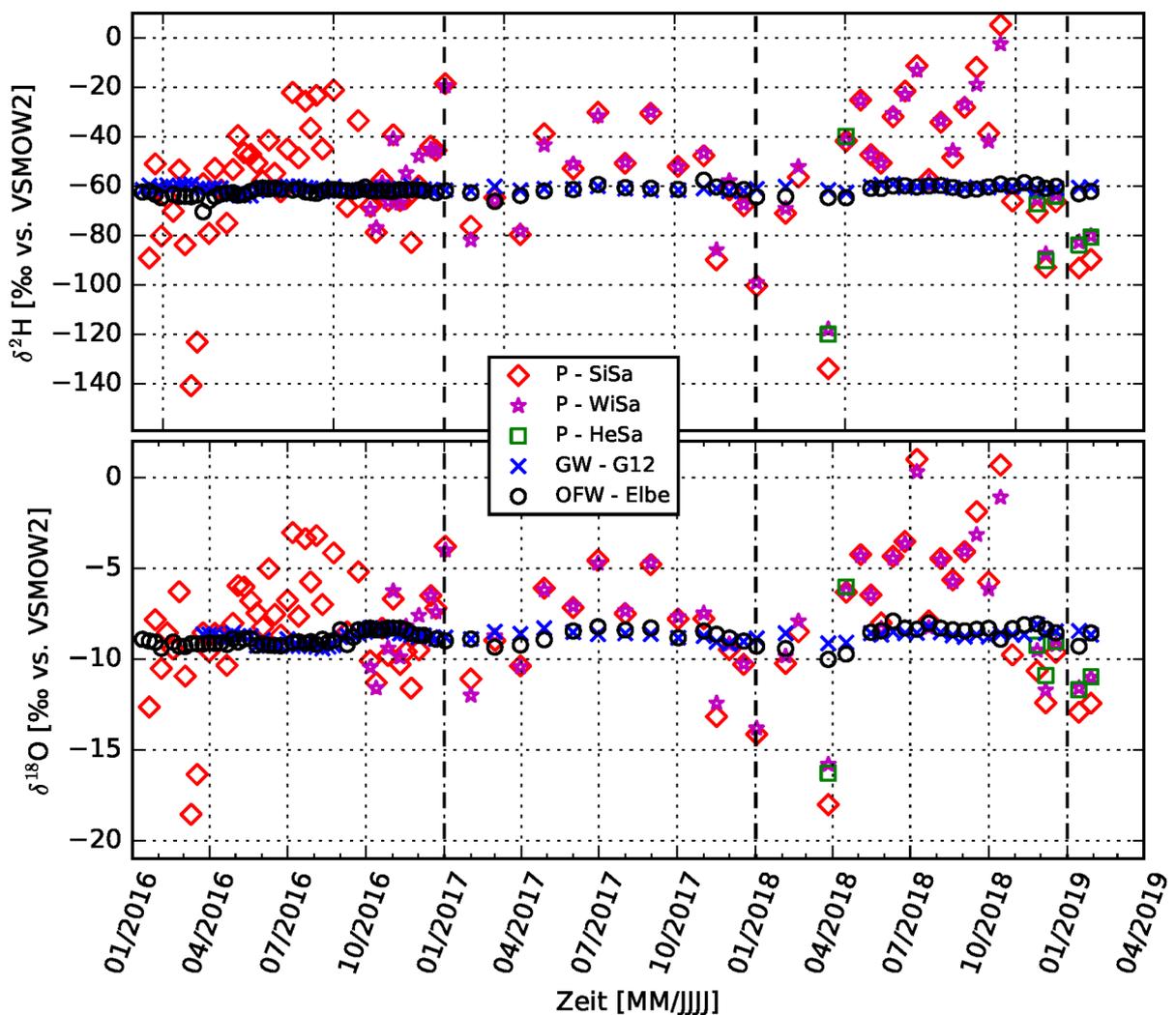


Abbildung 3.17: Zeitreihe der $\delta^2\text{H}$ - (oben) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (unten) in Grundwasser, Elbe und Niederschlag in Pirna.

Die Niederschlagsdaten weisen einen deutlichen Jahresgang auf, wie er für gemäßigtere Klimaregionen auf der Nordhalbkugel typisch ist. Das heißt, schwerere (weniger nega-

tivere) Signaturen im Sommer und leichtere (negativere) Signaturen im Winter. 2016 ist der Jahresgang am deutlichsten auszumachen, was auch an der wöchentlichen Auflösung der Daten liegt. 2017 wurden nur monatlich Daten erhoben, dennoch ist der Jahresgang gut sichtbar. 2018, mit Messungen im Zwei-Wochen-Rhythmus, wurden die schwersten Signaturen des vorliegenden Datensatzes gemessen. Die Signaturen im Grundwasser sind in erster Näherung das Jahr über konstant. Ein Jahresgang lässt sich jedoch nur schwerlich erkennen, am ehesten ist ein solcher 2017 ausgeprägt. Für das Oberflächenwasser der Elbe ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie für das Grundwasser der Messstelle G12. Beide Wässer unterscheiden sich in ihren Signaturen nur sehr gering voneinander. Der Korrelationskoeffizient der Reihen für $\delta^2\text{H}$ ist mit $\rho = 0.174$ (bei einer Steigung von 0.334) jedoch sehr gering, während jener für $\delta^{18}\text{O}$ mit $\rho = 0.588$ (und einer Steigung von 0.848) einen statistischen Zusammenhang erkennen lässt, was Abbildung 3.18 zeigt.

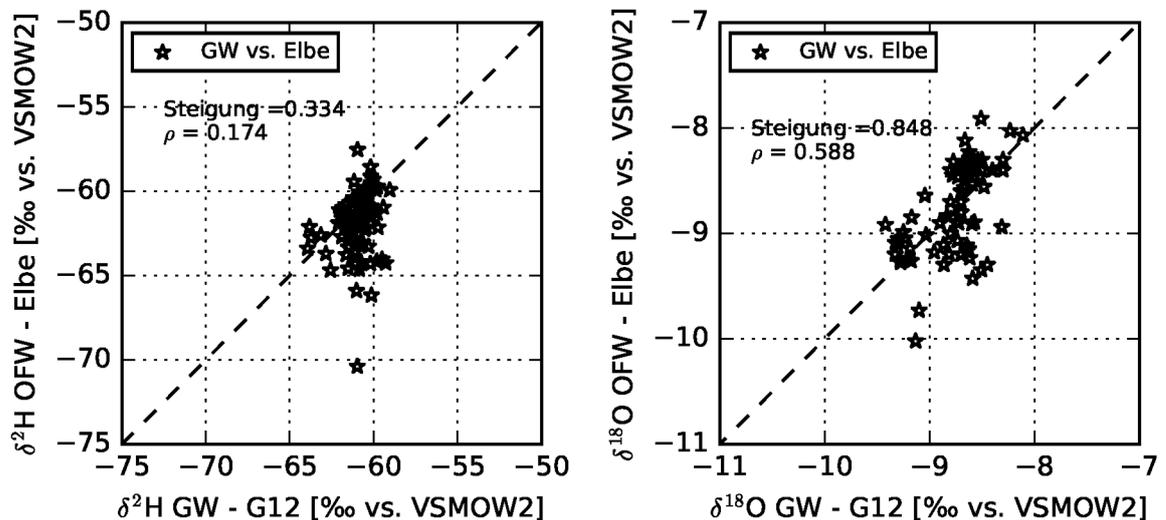


Abbildung 3.18: Korrelationsanalyse der Isotopensignaturen in Grundwasser und Flusswasser am Standort Pirna. Bei perfekter Übereinstimmung der Werte würden diese auf der gestrichelten Gleichheitslinie liegen.

Eine kombinierte, zeitunabhängige Darstellung beider Reihen in einem $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ -Diagramm ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Für die Niederschlagsdaten zeigt sich eine hohe Korrelation und eine gute Übereinstimmung mit der GMWL. Für die Grundwasserproben lässt sich dagegen keine bedeutsame Regressionsgerade ermitteln, was der geringe Korrelationskoeffizient von $\rho = 0.14$ belegt. Für die Oberflächenwasserproben der Elbe kann dagegen eine Regressionsgerade mit einer Steigung = 2.82 zu einem Korrelationskoeffizienten von $\rho = 0.65$ berechnet werden, die einen Hinweis auf mögliche Fraktionierung aus Verdunstung in der Elbe liefert.

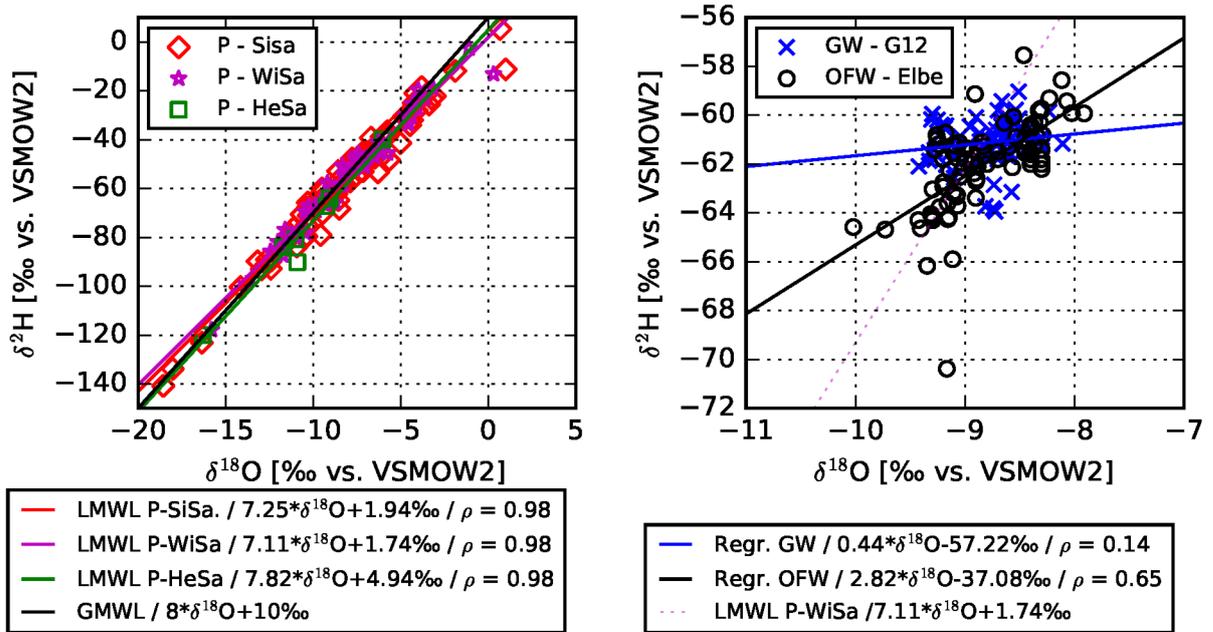


Abbildung 3.19: $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ -Diagramm für Niederschlag (links) und Grundwasser und Elbe (rechts) in Pirna.

Abbildung 3.20 zeigt den Deuterium-Excess der Messreihen in Pirna. Dabei ist im Jahr 2016 kein eindeutiges zusammenhängendes Bild erkennbar. Erst in den Jahren 2017 und 2018 zeigt sich ein in allen Reihen sichtbarer Jahresgang mit höheren Werten für d in den Wintermonaten und niedrigeren im Sommerhalbjahr.

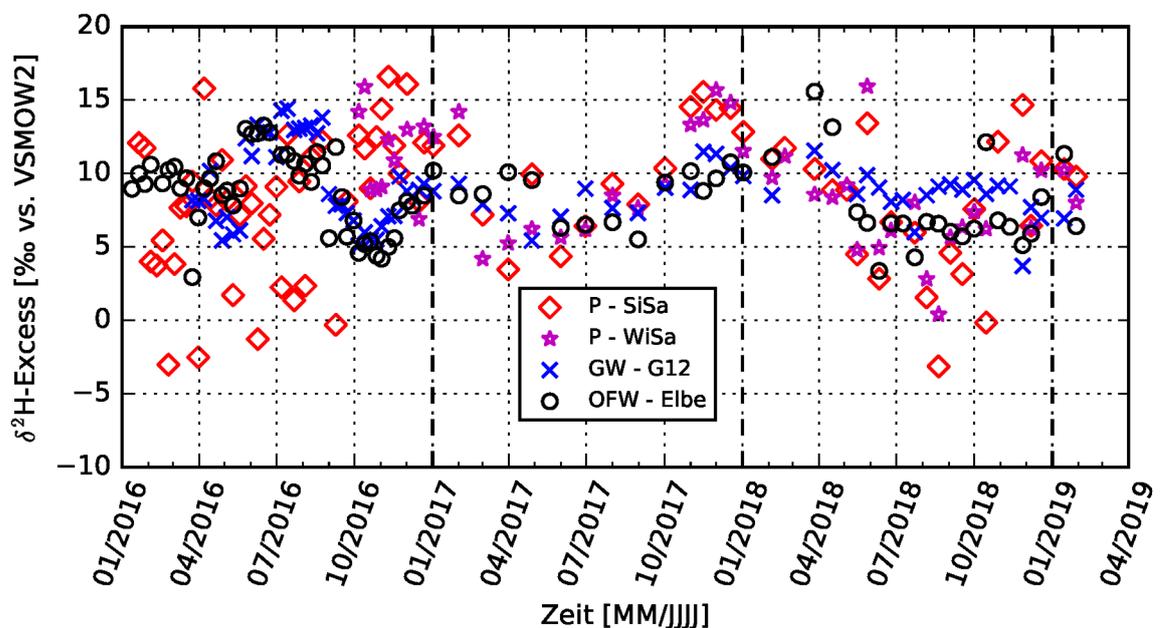


Abbildung 3.20: d-Excess in Grundwasser, Elbe und Niederschlag in Pirna.

Dieses Verhalten liegt in den kinetischen Fraktionierungsprozessen aufgrund unterschiedlicher Oberflächentemperaturen und relativer Feuchtigkeiten über den Quellregionen des Niederschlags begründet. Demnach verringert sich d im Sommer mit höheren relativen Luftfeuchtigkeiten [Jouzel et al., 1997]. Der Niederschlagseinfluss lässt sich im Deuterium-Excess des Elbewassers in gedämpfter Form wiedererkennen, während er im Grundwasser nur noch ansatzweise und stärker gedämpft wahrnehmbar ist.

Weiterhin wurde die EC aufgezeichnet und in Abbildung 3.21 zusammen mit wöchentlichen Niederschlägen der privaten Wetterstation Pirna-wetter.de dargestellt. Erwartungsgemäß weisen die Niederschläge sehr geringe Leitfähigkeiten auf. Einzelne Ausreißer ließen sich auf Verunreinigungen im Sammler zurückführen. Leitfähigkeiten bis etwa $50 \mu S/cm$ können für die Region als normal angesehen werden, vereinzelt sind auch höhere Werte möglich [Bozau et al., 2015]. Werte größer als $150 \mu S/cm$ wurden jedoch als unplausible Ausreißer angesehen. Die elektrischen Leitfähigkeiten im Grundwasser grenzen sich dagegen deutlich ab. Sie liegen im Bereich zwischen 500 und $600 \mu S/cm$ und sind langsamen Schwankungen unterworfen. Schnellere Änderungen der EC sind im Flusswasser zu verzeichnen und können hier in begrenztem Maße durch Niederschläge erklärt werden. Allerdings gilt hier zu berücksichtigen, dass das Einzugsgebiet der Elbe in Pirna bereits $52000 km^2$ groß ist und die lokale Niederschlagsreihe nicht repräsentativ für Niederschlagsereignisse im Gesamtgebiet ist.

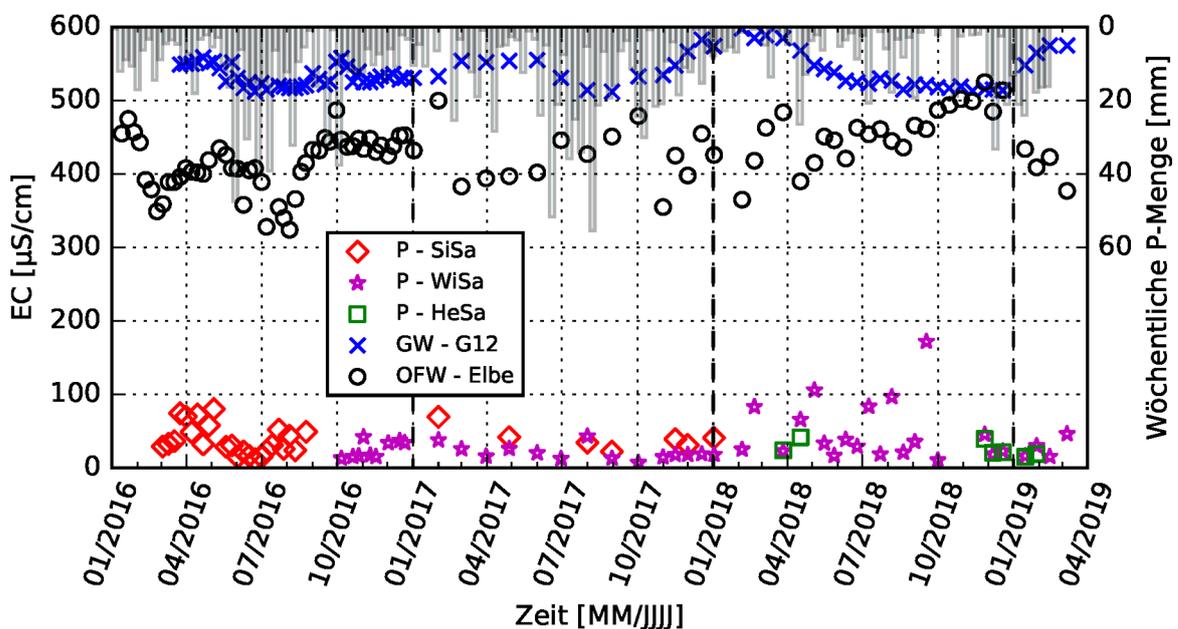


Abbildung 3.21: Zeitreihe der EC in Grundwasser, Elbe und Niederschlag in Pirna, zusammen mit wöchentlichen Niederschlägen (Niederschläge von Pirna-wetter.de).

Dennoch wird an zwei Stellen ein Zusammenhang deutlich. Im Sommer 2016 sinkt

die EC nach einer Phase hoher Niederschläge deutlich ab, was durch den erhöhten Anteil gering mineralisierten Oberflächenabflusses im Flusswasser zu erklären ist. Über das trockene Jahr 2018 hinweg steigt die Leitfähigkeit in der Elbe kontinuierlich an und trifft zum Jahresende die Leitfähigkeit des Grundwassers. Der Basiszufluss ist also dominierender Bestandteil des Flusswassers. Nach stärkeren Niederschlägen zum Jahreswechsel 2018/19 sinkt die Leitfähigkeit dann wieder.

Deutlicher zeigt sich der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und der variablen Zusammensetzung des Fluss- bzw. Grundwassers, wenn statt der lokalen Niederschläge auf den Wasserstand am Elbpegel Pirna zurückgegriffen wird (Abbildung 3.22). Die Leitfähigkeit im Elbwasser und deren Wasserstände sind negativ, während der Zusammenhang im Grundwasser positiv korreliert ist. Zudem ist zu beobachten, dass Grundwasserstände und Elbwasserstände in einem sehr hohen Maß miteinander korrespondieren. Dies bestärkt die These, dass der Grundwasserleiter in Pirna hydraulisch hoch durchlässig und gut an die Elbe angebunden sein muss.

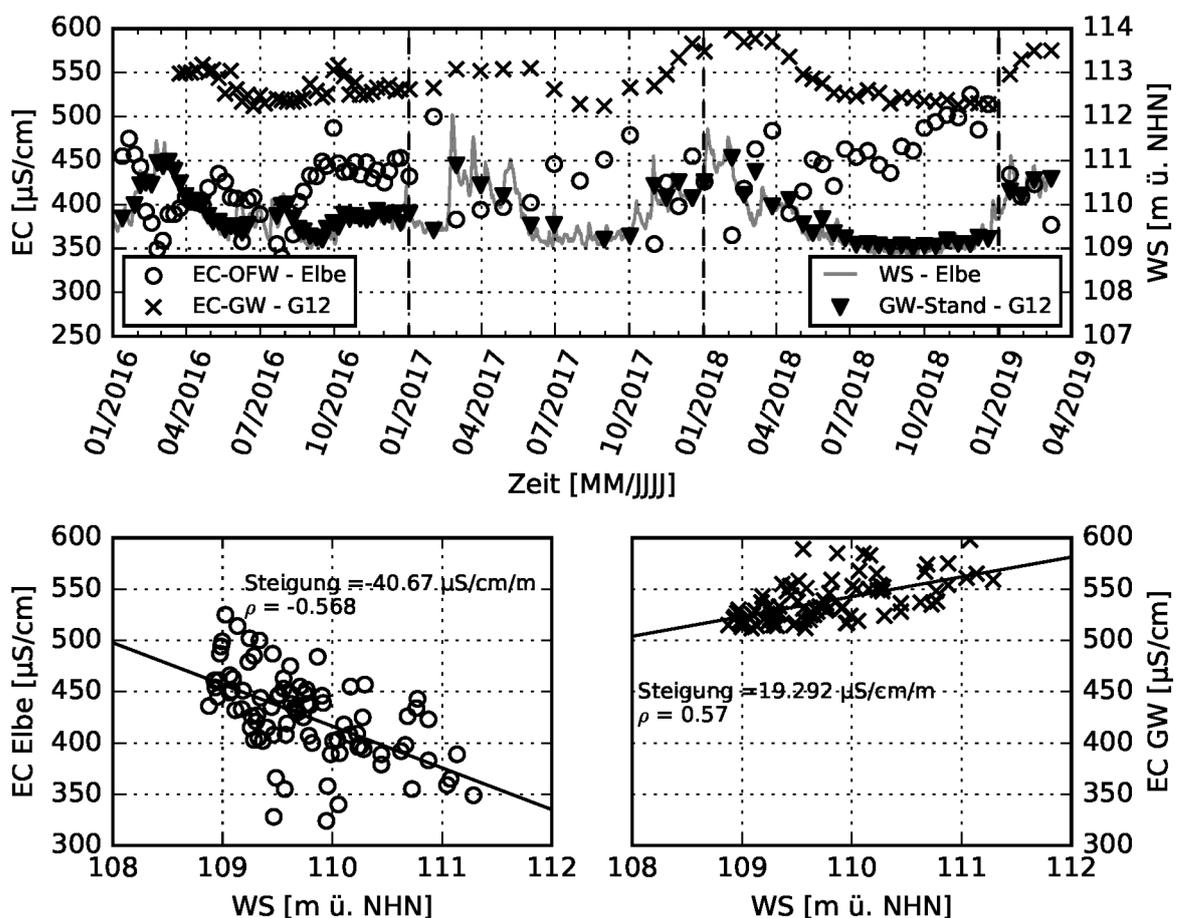


Abbildung 3.22: Oben: Zeitreihe der EC in Grundwasser und Elbe, sowie der Grundwasserstände und Pegelstände der Elbe in Pirna; unten: Korrelationen der Leitfähigkeiten mit dem Wasserstand.

Die Temperaturdaten zeigen den Erwartungen entsprechende Verläufe. Die Lufttemperatur hat dabei die höchste Variabilität. Die Temperaturen im Oberflächenwasser folgen der Lufttemperatur sehr deutlich und nur mit leichter Abschwächung der Amplitude. Da jedoch die Flusstemperaturen zeitlich nicht so hoch aufgelöst sind, ist diese Aussage nur unter Vorbehalt gültig. Deutlich gedämpft und in der Phase verschoben präsentiert sich die Zeitreihe der Grundwassertemperatur, welche ihren jährlichen Höchstwert nicht wie Luft und Elbe im Juli und August sondern im September aufweist.

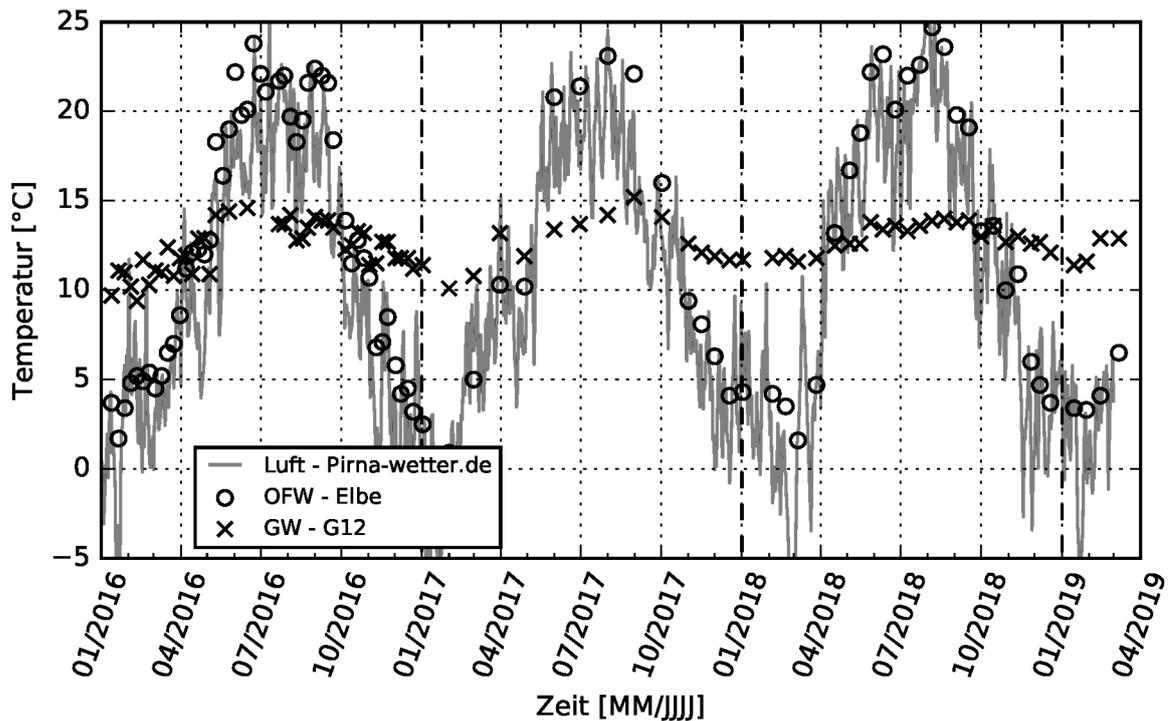


Abbildung 3.23: Zeitreihe der Temperaturen in Grundwasser und Elbe in Pirna sowie Tagesmittelwerte der Lufttemperatur aus Pirna-wetter.de.

Schlussfolgernd kann für den Standort Pirna festgehalten werden, dass sich die dortige Situation für den Einsatz von gesammeltem Niederschlag als Grundwassertracer prinzipiell eignet. Hinsichtlich der maximal erreichbaren Auslenkungen der einzelnen Tracersignale und der zu erwartenden Niederschlagsmenge ist eine Sammlung von Regen in den Monaten Mai bis September zu empfehlen. Hier sind die Isotopensignaturen des Regens deutlich schwerer als jene im Grundwasser. Die EC variiert das Jahr über nur in geringem Maß und ist für den Sammelzeitpunkt wenig entscheidend. Ebenfalls lässt sich bei einem Tracereinsatz im Sommer eine positive Temperatureauslenkung im Grundwasser erzeugen, da die Tracerlösung deutlich wärmer sein sollte als das Grundwasser.

DRESDEN

Auf dem Gelände des Botanischen Gartens der TU Dresden (51°02'36"N, 13°45'33"E) wurde am 14. November 2016 ein Wickelschlauchsammler installiert, um eine Messreihe der Stabilisotopensignaturen im Niederschlag auch in Dresden vorliegen zu haben. Am Standort sind in unmittelbarer Nähe ebenfalls eine Wetterstation der Landeshauptstadt Dresden und eine Grundwasserstandsmessstelle (Stübelallee - 49483516) des Landesamts für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen [LfULG] vorhanden. Diese ermöglichen zusätzliche Vergleiche der mit unterschiedlichen Sammlern erfassten Niederschlagsmengen und den Isotopensignaturen im Grundwasser. Ersterer wurde in Kapitel 3.3.1 (Abbildung 3.14) bereits ausgeführt.

Dresden unterscheidet sich klimatisch nur sehr gering von Pirna, nämlich dahingehend, dass das Mikroklima der Innenstadt Dresdens zu etwas mildereren Temperaturen führt. Der Botanische Garten befindet sich im Elbtal in etwa 1.5 km Entfernung zur Elbe im Bereich des Großen Gartens (Abbildung 3.24). Gemäß dem Schichtenverzeichnis der Messstelle [LfULG, 1955] besteht der Grundwasserleiter aus Weichsel-Kaltzeitlichen Sedimenten von Mittelsand- bis Geröllgröße. Einzelne finden sich lehmige oder tonige Anteile. Der Brunnen hat einen Bohrl Lochdurchmesser von 305 mm, ist bis auf 10 m u. GOK abgeteuft und von 8 bis 10 m u. GOK verfiltert.

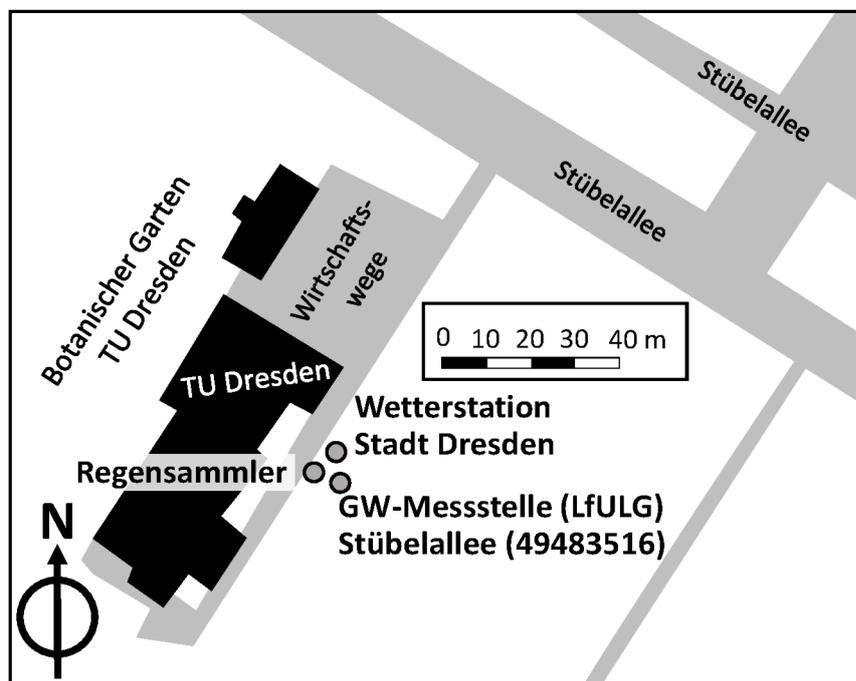


Abbildung 3.24: Überblick über die Lage des Regensammlers auf dem Gelände des Botanischen Gartens der TU Dresden.

Die Zeitreihen der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Signaturen, sowie des Deuterium-Excesses weisen typische Jahrgänge auf und stimmen im Wesentlichen mit den Pirnaer Zeitrei-

hen überein, welche in Abbildung 3.25 zum Vergleich mit angegeben sind. Die LMWL in Dresden beträgt $\delta^2\text{H}=7.375 \cdot \delta^{18}\text{O} + 4.473 \text{ ‰}$ vs. VSMOW2 ($\rho = 0.978$). Auch hier ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede mit der LMWL aus Pirna.

Eine einzelne Beprobung des Grundwassers wurde am 02. April 2019 vorgenommen. Die ermittelten Signaturen sind in Abbildung 3.25 am rechten Rand aufgetragen und bestätigen die beschriebenen Annahmen und die Ergebnisse aus Pirna.

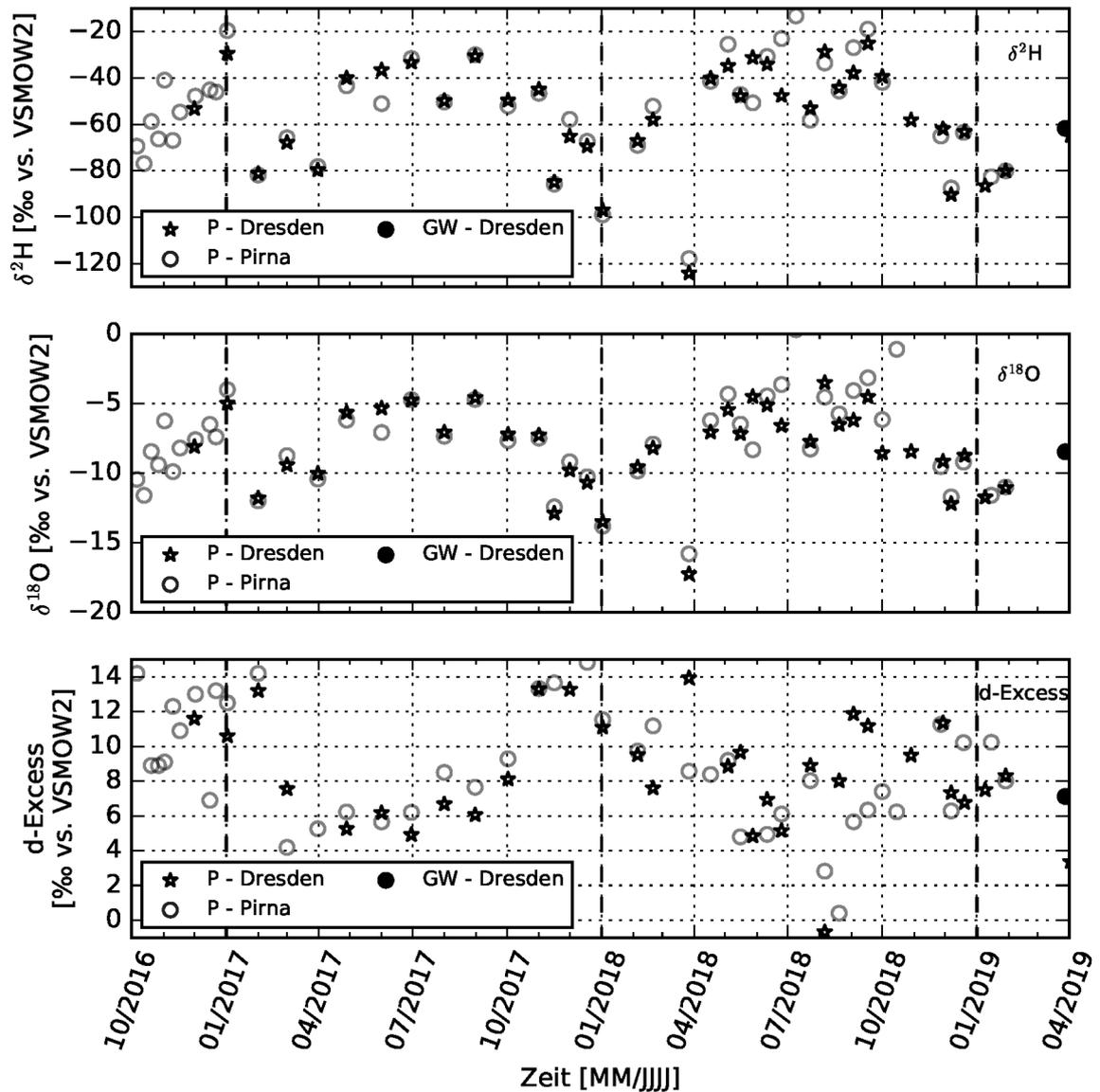


Abbildung 3.25: Zeitreihe der Stabilisotopensignaturen und des Deuterium-Excesses im Niederschlag in Dresden. Zum Vergleich sind entsprechende Werte aus Pirna aufgetragen.

Die EC des Niederschlags liegt im Bereich zwischen 5 und 55 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Lediglich zwei Werte fallen mit 66 und 83 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aus diesem Bereich heraus (Abbildung 3.26). Die EC des Grundwassers liegt mit 1116 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (02. April 2019) deutlich höher.

Da lediglich eine Grundwasserprobe vorliegt, kann nur unter Vorbehalt und der Annahme einer weitestgehend konstanten Isotopensignatur im Grundwasser analog zum Standort Pirna davon ausgegangen werden, dass die Signaturunterschiede zwischen Niederschlag im Sommer und dem Grundwasser ausreichend groß sind, um gesammelten Regen auch hier als Tracerlösung verwenden zu können.

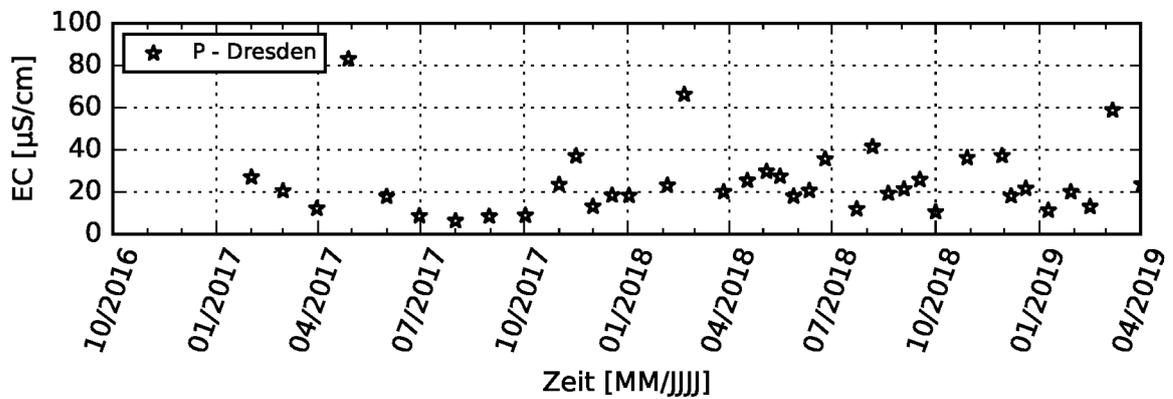


Abbildung 3.26: Zeitreihe der EC im Niederschlag in Dresden.

LEIPZIG

Auf dem Gelände des UFZ befindet sich ein Testfeld des Departments Monitoring- und Erkundungstechnologien [MET] ($51^{\circ}21'11''\text{N}$, $12^{\circ}26'03''\text{E}$) (Abbildung 3.27).

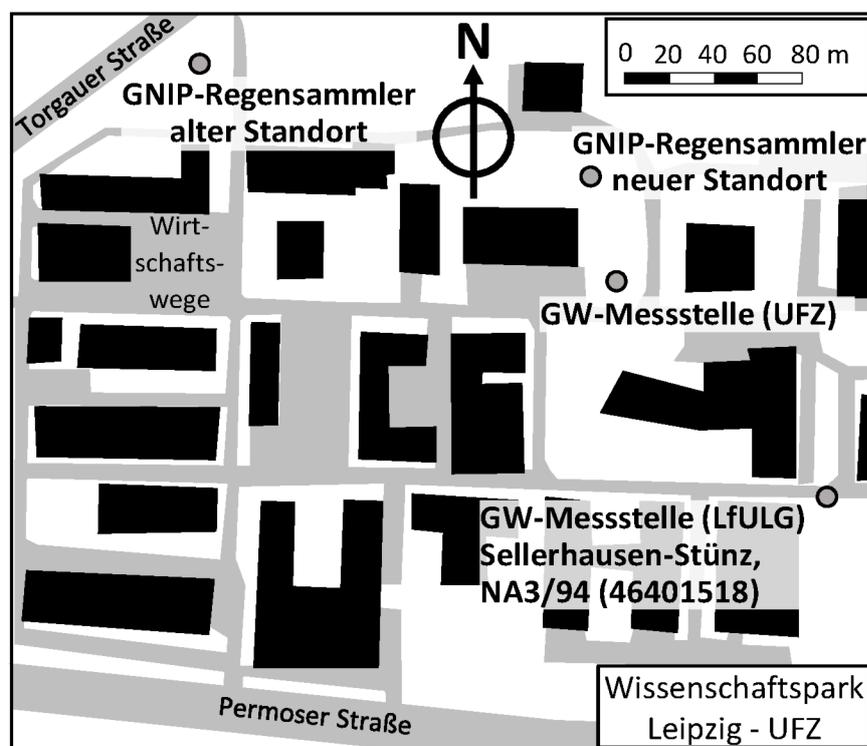


Abbildung 3.27: Überblick über den Standort Leipzig (UFZ).

Weiterhin existieren eine Grundwasserqualitäts-Messstelle des LfULG (Leipzig, Sell-erhausen-Stünz, NA3/94 (46401518)) sowie ein isotopentreuer Regensammler, dessen Daten im GNIP-Datensatz zu finden sind.

Die oberflächennahe Geologie des Testfelds wurde von Seibertz et al. [2016] be-schrieben und ist geprägt von quartären Sedimenten. Bis etwa 10 m u. GOK liegt vor-wiegend toniger Schluff an. Darunter liegt der Grundwasserleiter, bestehend aus Sand mit schluffigen, aber auch steinigen Anteilen. Eine weitere Schluffschicht ist von 14 bis 15.5 m u. GOK anzutreffen. Danach folgt erneut eine Sandschicht. Der Grundwasser-spiegel wurde bei Seibertz et al. [2016] in einer Tiefe von etwa 10 m angetroffen. Es existieren mehrere DP-basierte Grundwassermessstellen.

Der Standort Leipzig ermöglicht es, eine längere Isotopenzeitreihe des Niederschlags zu analysieren und mit der Signatur des lokalen Grundwassers zu vergleichen. Die zu-sätzlichen Informationen der LfULG-Messstelle werten den Datensatz weiter auf.

Im GNIP-Datensatz stehen Monatsmittelwerte der Stabilisotopen-Daten von 2000 bis 2013 zur Verfügung, wobei von Oktober 2001 bis September 2002 keine Daten vorhanden sind. Weiterhin gibt es sieben einzelne Monate mit Fehlwerten. Abbildung 3.28 stellt sämtliche $\delta^2\text{H}$ -Daten monatsweise dar. Zusätzlich wurden die langjährigen Mittelwerte und die Konfidenzintervalle berechnet.

Am 14. September 2016 und 31. März 2017 wurden Grundwasserproben aus einer Grundwassermessstelle auf dem oben beschriebenen Testfeld des MET genommen und hinsichtlich Stabilisotopensignatur analysiert. Diese beiden Einzelmessungen sind ebenfalls in Abbildung 3.28 in ihrer Lage im Jahr aufgetragen.

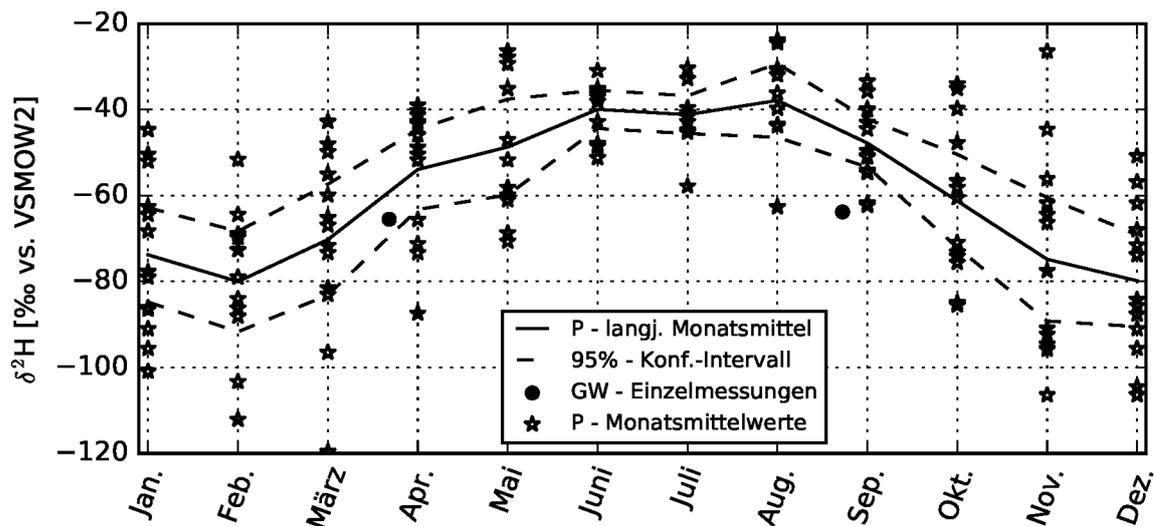


Abbildung 3.28: Langjährige Monatsmittelwerte der $\delta^2\text{H}$ -Signatur im Niederschlag (GNIP) inklusive der Einzelwerte und dem 95%-Konfidenzintervall, so-wie zwei Einzelmessungen des Grundwassers am Standort Leipzig.

Die Niederschlagsdaten weisen mit Ausnahme der Sommermonate eine starke Streuung um den jeweiligen Mittelwert auf. Die Grundwassermessungen weichen nur sehr gering voneinander ab und es ist zu vermuten, dass die Signaturen im Grundwasser, wie auch in Pirna, keine ausgeprägte Saisonalität aufweisen. Die Grundwasser-signatur liegt im Bereich des Mittelwerts der Niederschläge. Ein solcher Vergleich kann jedoch nur qualitativen Charakter haben. Welche Niederschläge am Ende tatsächlich die Grundwasserneubildung ausmachen, wird an dieser Stelle nicht untersucht und müsste jahresweise geschehen. Das Verhalten der $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen ist sehr ähnlich zu den $\delta^2\text{H}$ -Daten und wird hier daher nicht dargestellt. Eine entsprechende Grafik ist jedoch im Anhang A.2 als Abbildung A.6 zu finden.

Aus der LfULG-Messstelle lassen sich Mittelwerte für die EC im Grundwasser von $1239 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Standardabweichung $\sigma = 78 \mu\text{S}/\text{cm}$) und für die Grundwassertemperatur von 12.0°C ($\sigma = 0.3^\circ\text{C}$) berechnen.

Auch an diesem Standort wäre die natürliche Variabilität des Niederschlags geeignet, um Niederschlag während der Sommermonate zu sammeln und als Tracerlösung in das Grundwasser einzubringen. Besonders die Monate Juli und August weisen hinsichtlich der Isotopensignaturen eine sehr geringe Streuung bei hoher Auslenkung gegenüber dem Grundwasser auf und bieten also verlässliche Bedingungen für die Niederschlags-sammlung.

ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG

In der untenstehenden Tabelle 3.2 sind die Bewertungen der Eignung lokaler Niederschläge für den Einsatz als Grundwassertracer zusammengefasst. Die hier vorgestellten Standorte wurden um weitere Beispiele aus der Literatur beziehungsweise anderen Arbeiten am Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden ergänzt. Zwar sind auch im Winterniederschlag hohe Signaldifferenzen zu erwarten, allerdings sind in der Regel die Niederschlagsmengen im Winter deutlich geringer als in den Sommermonaten. Für die Wintermonate besteht aber die in Binder et al. [2019b] beschriebene Möglichkeit der Schneesammlung, die sehr starke Signaldifferenzen hinsichtlich der Isotopensignaturen liefern kann. Es sind also vor allem die Monate Mai bis Juli für die Niederschlagssammlung zu empfehlen, da hier hohe Signaldifferenzen gegenüber dem Grundwasser vorliegen, diese Abweichungen verhältnismäßig verlässlich auftreten (siehe Beispiel Leipzig), die Niederschlagsmengen sehr groß sind und im Fall von Gewitterereignissen auch in kurzer Zeit große Mengen gesammelt werden können.

Tabelle 3.2: Mögliche Signaldifferenzen beim lokalen Einsatz von Niederschlag als Grundwassertracer.

Standort	Datenzeitraum und -quelle	Sommer		Winter	
		Stabilisotope			
		$\Delta\delta^2\text{H}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}$	$\Delta\delta^2\text{H}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}$
		[‰]	[‰]	[‰]	[‰]
Pirna	2016-2019	+40	+6	-30	-4
Dresden	2016-2019	+35	+5	-25	-4
Leipzig	2000-2013 (GNIP), 2 GW-Proben	+30	+4	-40	-5
Görlitz	2015-2018 (D. Burghardt / SW Görlitz)	+30	+4	-35	-4
Kirnitzschtal	Burghardt et al. [2014]	+35	+4	-35	-4
Erfurt	2017-2018 (Wenkel-Grünberg [2019] / SW Erfurt)	+30	+4	-35	-4
		Temperatur			
		ΔT		ΔT	
		[K]		[K]	
Pirna	2016-2019	+7		-12	
Dresden	2016-2019	+7		-12	
Leipzig	2000-2013 (GNIP), 1996-2018 (LfULG)	+7		-11	
		elektrische Leitfähigkeit			
		ΔEC			
		[$\mu\text{S}/\text{cm}$]			
Pirna	2016-2019	-510			
Dresden	2016-2019	-1090			
Leipzig	1996-2018 (LfULG)	-1200			
Erfurt	2017-2018 (Wenkel-Grünberg [2019] / SW Erfurt)	-700			

4 LABORVERSUCHE ZUR VERWENDUNG DER EC ALS GRUNDWASSERTRACER

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits beschrieben wurde, stellen Salzungsversuche eine häufig angewendete Tracermethode dar, bei der das Ausbreitungsverhalten des Tracers auch gerne mittels EC-Messungen nachvollzogen wird. EC-Messungen sind zum einen als passive Komponente zu Monitoringzwecken gebräuchlich. Beispielsweise nutzen Chuang et al. [2018] EC als Ankunftsindikator bei der Kartierung von Fließpfaden in Klüften. Auch zur Beobachtung der Kontaktzone zwischen Süß- und Salzwasser [Hodgkinson et al., 2007; Gilfedder et al., 2015], der Untersuchung von Abwassersystemen, die an das Grundwasser [Williams et al., 2013] oder das Oberflächenwasser [Ort und Siegrist, 2009] Wasser verlieren oder für die Wasserbilanzberechnung [Trigg et al., 2014] beziehungsweise die mit den einzelnen Vorgängen verbundene Prozessanalyse [Bachand et al., 2014] können EC-Daten eingesetzt werden. Im Bereich Karst- und Oberflächen-Hydrologie werden EC-Tracer aufgrund der sehr geringen Oberflächenwechselwirkungen mit Böden und Gestein als konservativ angesehen [Luhmann et al., 2012].

Aber auch bei aktiven Salztracerversuchen im Grundwasser sind EC-basierte Auswertungen sehr häufig vertreten. Einige Beispiele sind die DP-basierte Beobachtung der Ausbreitung eines Tracers in einem flachen, hochdurchlässigen Grundwasserleiter von Vienken et al. [2017], die Nachverfolgung einer Tracerfahne mittels Electric-resistivity-tomography-Technologie [Müller et al., 2010; Vereecken et al., 2006; Wehrer und Slater, 2014] oder auch der labormaßstäbliche Einsatz in Sedimentsäulen zur Porositätsbestimmung [van Halem et al., 2012] oder zur Durchbruchcharakterisierung verschieden elektrisch leitfähiger Tracerlösungen [Müller et al., 2010].

Das EC-Signal verhält sich jedoch selten konservativ, da Ionenaustauschprozesse und andere hydrogeochemische Einflüsse auftreten können, wie beispielsweise von Mastrocicco et al. [2011] gezeigt. In den meisten in der Literatur beschriebenen Fällen findet dieses Verhalten Berücksichtigung [Colombani et al., 2015; Mastrocicco et al., 2011; Hausrath et al., 2002; Gilfedder et al., 2015]. Häufig werden zu einer hochfrequenten EC-Messung einzelne Grundwasserproben genommen und hinsichtlich eines eingesetzten Tracer-Anions analysiert. EC-Werte und festgestellte Anion-Konzentrationen werden dann auf Korrelation begutachtet. Im Falle einer ausreichenden Übereinstimmung kann das EC-Signal das Attribut „konservativ“ des Anions erben [zum Bei-

spiel Hausrath et al., 2002; Colombani et al., 2015]. Vereinzelt wird die EC jedoch direkt als „konservatives“ Tracersignal verwendet, wie in van Halem et al. [2012] zur Porositätsbestimmung einer Laborsäule beschrieben.

Dabei sind vor allem in Sedimenten mit Tonmineralanteilen Abweichung zwischen dem EC-Signal und den einzelnen Ionendurchbruchskurven zu erwarten [Colombani et al., 2015]. Dieses Kapitel soll daher die Eignung der EC als Tracer-Signal im Rahmen der Verwendung von Niederschlag als Tracer untersuchen. Während Mastrocicco et al. [2011] die Zusammenhänge zwischen Ionen-Konzentrationen und EC-Werten für kurze Eingabezeiten und kleine Tracermassen systematisch betrachtet haben, kommen hier lange Eingabephasen mit längeren Kontaktzeiten in sandigen Sedimenten mit variablen Schluff- und Tonanteilen zur Untersuchung. Weiterhin werden die Durchbruchskurven unterschiedlicher EC-Stufen (von dem inversen Tracer Niederschlagswasser bis hin zu hohen NaCl-Konzentrationen) miteinander verglichen. So soll getestet werden, ob die Einschränkungen bei der Verwendung von EC als Tracersignal durch inverse Tracer (wie beispielsweise Regen) aufgehoben werden können. Zu diesem Zweck werden zunächst kinetische Batchversuche der verschiedenen Sedimente vorgestellt, die mit unterschiedlichen Wässern in Kontakt gebracht wurden. Daran schließen sich zwei ausführliche Säulenversuchsreihen an. Die erste ist auf die Form und Momente der EC-Durchbruchskurven fokussiert, während die zweite Reihe die sorptiven Prozesse auf Basis von Ionen-Analysen betrachtet.

4.1 METHODEN UND MATERIALIEN ALLGEMEIN

Bevor die Laborversuche im Einzelnen vorgestellt werden, sollen zunächst relevante Prozesse sowie verwendete Sedimente und Wässer zusammengefasst werden.

4.1.1 PROZESSE

Die in den Laborversuchen beleuchtete EC ist ein Summenparameter, der von allen im Wasser gelösten Ionen abhängt. Laut Visconti et al. [2010] lassen sich alle Gleichungen, die zur Berechnung der EC aus den Einzelaktivitäten a_i aller beteiligter Ionen i mit ihren Ladungen b_i und ihren Ionenleitfähigkeiten λ_i auf Gleichung 4.1 aufbauen [Visconti et al., 2010].

$$EC = \sum_{i=1}^n |b_i| \lambda_i a_i \quad (4.1)$$

Insofern ist es an dieser Stelle notwendig, kurz auf die Prozesse einzugehen, die hier

den wesentlichen Einfluss auf die Ionenkonzentrationen haben, da diese wiederum den EC-Wert eines Wassers ausmachen. Nicht betrachtet werden hier (irreversible) chemische und biologische (mikrobielle) Reaktionen.

MINERALPHASEN-AUFLÖSUNG UND -AUSFÄLLUNG

Aufgrund des ständigen Kontakts des Grundwassers mit dem umgebenden Gestein spielen die Auflösung und Ausfällung von Mineralphasen in Richtung eines geochemischen Gleichgewichts eine zentrale Rolle. Die Auflösung ist dafür verantwortlich, dass sich der Ionen-arme, versickernde Niederschlag im Verlauf der Grundwasserneubildung mit Ionen anreichert und zu einem teils stark elektrisch leitfähigen Grundwasser wird. Aus diesem Grund spielen die geologischen Gegebenheiten im Einzugsgebiet eines Grundwasserleiters eine entscheidende Rolle, welche chemische Ausprägung ein Grundwasser aufweist. Hölting [1992] listet als häufigste, leicht lösliche Verbindungen im Untergrund Kalkstein (CaCO_3), Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), Magnesit (MgCO_3), Steinsalz (NaCl), Anhydrit (CaSO_4) und minimal Eisen- und Manganhaltige Stoffe auf. Die Auflösung läuft dabei so ab, dass sich die polaren Wassermoleküle an die Ionen eines Kristallgitters anlagern und durch diese Hydratation eine zersetzende Kraft auf die Ionen ausüben. Sobald diese Kraft stärker ist als die Kristallenergie, lösen sich Ionen aus dem Kristallgitter. Der Prozess läuft parallel zur Kristallisation, also dem Umkehrprozess ab. Halten sich beide Prozesse die Waage, ist die Löslichkeit eines Stoffs erreicht [Hölting, 1992]. Andere Stoffe können durch Hydrolyse in deutlich langsamerem Tempo aus schwer löslichen Verbindungen, wie zum Beispiel Feldspäten, herausgelöst werden. Letztgenannte Form der Auflösung ist nicht reversibel und führt letztlich zur Entstehung von Tonmineralien wie Kaolinit oder Montmorillonit [Hölting, 1992]. Hat sich ein hydrogeochemisches Gleichgewicht eingestellt, kann dieses jedoch durch die Änderung der Einflussfaktoren derart gestört werden, dass entweder mehr Stoffe aus dem umgebenden Gestein gelöst werden oder bereits gelöste Inhaltsstoffe wieder zu festen Mineralphasen ausfallen. Solche Einflussfaktoren sind Wassertemperatur, CO_2 -Gehalt, Druck, pH-Wert und Redoxpotential, die sich auf das Löslichkeitsprodukt und die Ionenaktivitäten auswirken. Auch das Vorhandensein weiterer Inhaltsstoffe wirkt sich auf die Auflösung beziehungsweise Ausfällung von Inhaltsstoffen aus [Hölting, 1992]. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet stellt ein Salztracerversuch, egal ob normal mit einer Salzlösung oder invers mit Niederschlag, stets eine Störung des vorliegenden hydrogeochemischen Gleichgewichts im Grundwasser dar, was bei der Auswertung der Beobachtungen berücksichtigt werden muss.

SORPTION

Die sich in Lösung befindlichen Ionen können auch durch die als Sorption zusammengefassten Vorgänge an den Oberflächen der Feststoffe des Grundwasserleiters angelagert (Adsorption) oder abgelöst (Desorption) werden. Hier sind die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Ionen und den Kristall- oder Kolloidoberflächen für die Bindung verantwortlich. Diese sind in der Regel schwach und erlauben nur die Ausbildung einer Lage von Ionen auf der Oberfläche. Da Adsorption und Desorption parallel ablaufen, kann wiederum von einem Gleichgewicht gesprochen werden, wenn sich die Prozesse in ihrer Stärke gleichen [Hölting, 1992]. Das sich einstellende Gleichgewicht zwischen adsorbierten und in Lösung befindlichen Ionen kann durch sogenannte Isothermen (zum Beispiel die Freundlich-Isotherme [Freundlich, 1907]) beschrieben werden. Die Sorptionsvorgänge in Lösungen mit mehreren verschiedenen Inhaltsstoffen sind komplex, weisen Wechselwirkungen mit der Löslichkeit und den Teilkonzentrationen auf und sind idealerweise dynamisch zu betrachten [Hölting, 1992].

IONENAUSTAUSCH

Findet die Adsorption dergestalt statt, dass die Ionen in das Kristallgitter eines Feststoffs eingebunden werden, ist die ansonsten schwache Adsorptionsbindung deutlich stärker und es wird von Ionenaustausch gesprochen. Die mengenmäßige Fähigkeit des Austauschs wird als Ionenaustauschkapazität bezeichnet und standardmäßig in $mmol(eq)/kg$ angegeben.

Besonders hohe Kationenaustauschkapazitäten [KAK] weisen Tonminerale (hierbei vor allem Montmorillonit, Zeolith) und organische Substanz auf [Lewis, 1952]. Generell werden Kationen deutlich intensiver ausgetauscht als Anionen [Appelo und Postma, 2010], weswegen der Anionenaustausch häufig vernachlässigt wird und Anionen, wie Cl^- , als konservative Tracer angesehen werden.

Die Tonminerale sind aus mehreren Schichten Tetraeder- beziehungsweise Oktaeder-Strukturen aufgebaut, deren zentrale Atome (Al^{4+} in Oktaedern und Si^{3+} in Tetraedern) durch niederwertigere Atome substituiert sein können, woraus eine negative Ladung resultiert. Durch Einlagerung positiv geladener Ionen in den Zwischenschichten wird diese Ladung ausgeglichen. Dieser Effekt begründet die hohen KAK der Tonminerale [Appelo und Postma, 2010]. Dabei werden unterschiedliche Ionen verschieden stark an die Austauscher gebunden. Ein Kriterium ist die Wertigkeit (höhere Wertigkeit = stärkere Bindung), wobei Wasserstoff eine Ausnahme bildet. Die Bindungsreihenfolge (links stärkere, rechts schwächere Bindung) ist:

$H^+ > Rb^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+$ [Hölting, 1992].

K^+ bindet sich nicht an Kaolinit, jedoch praktisch irreversibel an Montmorillonit, weshalb es kaum im Grundwasser zu finden ist [Hölting, 1992]. Der Austausch von Ionen hat auch Konsequenzen für andere Eigenschaften des Sediments. Beispielsweise sind Na^+ -Ionen stärker hydratisiert als Ca^{2+} -Ionen, was zu größeren Schichtabständen und damit zu geringeren Anziehungskräften zwischen den Schichten führt [Jasmund, 1993]. Derartig verringerte Anziehungskräfte befördern auch die Dispergierung von Tonpartikeln.

Die Betrachtung des Ionenaustauschs ist für die differenzierende Analyse von normalen und inversen Salztracerversuchen von hoher Relevanz, da für inverse Anwendungen mit Niederschlag kaum Ionenaustausch zu erwarten ist und sich daraus potentiell Erkundungsmöglichkeiten ergeben.

4.1.2 SEDIMENTE

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Batch- und Säulenversuche wurden fünf verschiedene Sedimente verwendet, die von Martin Binder im Rahmen des DFG-Projekts „Regen als Grundwassertracer“ zusammengestellt wurden. Die Basis stellt ein Sediment aus der Kiesgrube Pratzschwitz in geringer Entfernung des Testfelds Pirna dar. Dieses Sediment wurde mit einem Magneten von magnetischen, eisenhaltigen Partikeln gereinigt. Im Anschluss wurde das Sediment durch Sieben von Kieskorn $> 4 \text{ mm}$ und Schluffkorn $< 0.063 \text{ mm}$ befreit (Grundsediment 1 [GS1]). Ein zweites Grundsediment stammt aus dem ebenfalls nahegelegenen Heidenau und wurde durch Sieben lediglich von allen Korngrößen $> 1 \text{ mm}$ befreit und zur Mischung weiterer Sedimente vorgehalten [GS2]. Zu diesem Zweck wurden auch noch ein Lehmpulver [LP] (25% Sand, 65% Schluff, 10% Ton) und Friedländer Blauton [FB] (15% Sand, 60% Schluff, 25% Ton) verwendet. Das Lehmpulver enthält zweischichtige Kaolinit-Tonminerale. Der FB beinhaltet dagegen dreischichtige Montmorillonit-Tonminerale [MRG Mineralische Rohstoffmanagement GmbH, 2019] und wurde vom Hersteller vor der Trocknung mit Soda versetzt, um bessere Austauschkapazitäten für Na^+ zu erreichen [Egloffstein, 2001]. Die erhaltenen Sedimente sollen zum einen die unterschiedlichen Kornzusammensetzungen im Grundwasserleiter des Testfelds Pirna repräsentieren und zum anderen Rückschlüsse auf den Einfluss höherer Feinstkornanteile (und damit größerer innerer Oberflächen) erlauben, wobei zwei unterschiedliche Tonminerale betrachtet werden.

Tabelle 4.1 zeigt, wie die Grundsedimente zur Herstellung von Versuchssedimenten gemischt wurden. Zusätzlich ist die Ungleichförmigkeitszahl $C_U = d_{60}/d_{10}$ angegeben.

Tabelle 4.1: Mischung der Versuchssedimente aus den Grundsedimenten. Daten freundlicherweise bereitgestellt von Martin Binder.

Sediment	GS1	GS2	LP	FB	C_U
	[%]				[-]
Sand	100%	-	-	-	2.95
$S_{Schluff}$	75.2%	24.8%	-	-	4.46
$S_{Schluff2}$	50%	50%	-	-	14.32
$S_{Kaolinit}$	73.5%	14.7%	14.7%	-	18.33
$S_{Montmo.}$	81.4%	11.3%	-	7.3%	7.73

Die resultierenden Sieblinien der Versuchssedimente sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich die Sedimente proportional am stärksten hinsichtlich der Schluff- und Tonfraktion unterscheiden. Bis auf den Sand und $S_{Schluff}$ sind alle Sedimente als ungleichförmig anzusehen.

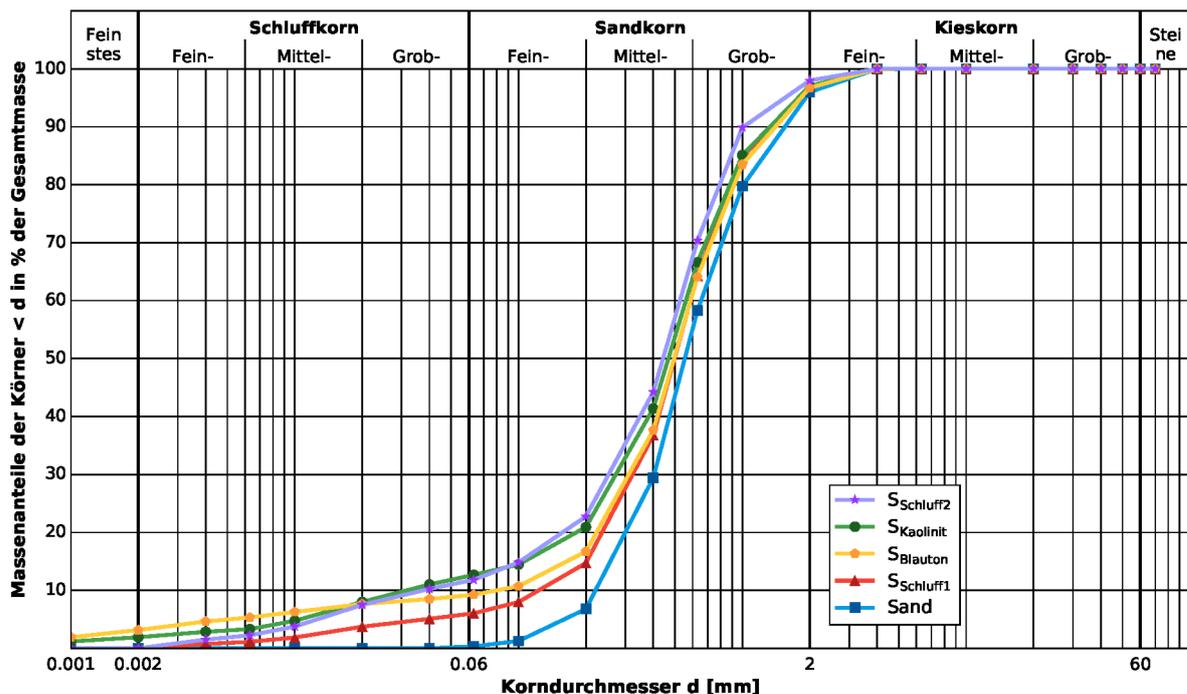


Abbildung 4.1: Sieblinien der in diesen Laborversuchen verwendeten Sedimente. Daten freundlicherweise bereitgestellt von Martin Binder.

Eine Bestimmung des Kalkgehalts mittels Scheibler-Apparatur erbrachte für alle Sedimente sehr geringe Anteile zwischen 0.09 und 0.35%. Weiterhin wurden für die Sedimente Sand, $S_{Schluff}$ und $S_{Kaolinit}$ die KAK sowie die Kationenbelegung des trockenen Sediments nach DIN EN ISO 11260:2011-09 [DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 2017] bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 festgehalten. Die Werte für

$S_{Schluff2}$ wurden aus den Ergebnissen der Sedimente Sand und $S_{Schluff}$ berechnet. Die Kationenaustauschkapazität des Sediments $S_{Montmo.}$ wird durch die Belegung mit Natrium-Ionen dominiert, die aus der Behandlung mit Soda vor der Trocknung des Produkts resultiert, und ist deutlich höher als die untersuchten Sedimente. Dies geht aus einer Bestimmung der KAK für reinen FB im Rahmen einer Studienprojektarbeit 2018 durch Heiser et al. am IGW hervor. Demnach beträgt die KAK für reinen FB $303 \text{ mmol+}/\text{kg}$. Daraus ergibt sich für $S_{Montmo.}$ eine KAK von $28.6 \text{ mmol+}/\text{kg}$. Heiser et al. [2018] führten auch eine sequentielle Extraktion des FB durch, wobei bereits in der ersten Stufe mit demineralisiertem Wasser (10:1 Flüssigkeits-Feststoffverhältnis) circa $33 \text{ mmol+}/\text{l}$ Na^+ ausgelöst wurden.

Tabelle 4.2: Kationenaustauschkapazität und Austauscherbelegung der Versuchssedimente. Die KAK für $S_{Montmo.}$ stammt aus Heiser et al. [2018].

Parameter	Einheit	Sand	$S_{Schluff}$	$S_{Schluff2}$	$S_{Kaolinit}$	$S_{Montmo.}$
KAK	$\text{mmol+}/\text{kg}$	4.9	9.2	13.6	20.1	28.6
Ca^{2+}	$\text{mmol+}/\text{kg}$	0.66	1.18	1.71	2.57	/
K^+	$\text{mmol+}/\text{kg}$	0.01	0	0	0.23	/
Na^+	$\text{mmol+}/\text{kg}$	2.35	5.24	8.18	12.29	/
Mg^{2+}	$\text{mmol+}/\text{kg}$	1.87	2.81	3.76	5.06	/

4.1.3 VERSUCHSWÄSSER

Die Auswahl der für die Laborexperimente vorgesehenen Wässer berücksichtigt im Wesentlichen zwei Aspekte. Zum einen werden Wässer positiver und negativer Auslenkung gegenüber dem Hintergrundwasser (also normale und inverse Salztracer) gegenübergestellt, zum anderen finden verschiedene Konzentrationsstufen Berücksichtigung. Die inversen Tracerwässer stammen aus einem aufgefangenen Niederschlag und demineralisiertem Wasser [D] aus der Laborleitung des IGW. Als Hintergrundwasser der Versuche wurde Grundwasser vom Testfeld Pirna verwendet. Die positiv ausgelenkten Wässer wurden durch die Lösung von NaCl in demineralisiertem Wasser erzeugt. Die Tabelle 4.3 stellt die in den Batchversuchen (oben) und Säulenexperimenten (unten) zur Anwendung kommenden Wässer vor. Das Wasser ArtGW (Artifizielles Grundwasser) stellt eine NaCl-Lösung mit dem gleichen EC-Wert wie das Basis-Grundwasser dar. KBr1 ist eine Lösung auf Basis von KBr, wobei jedoch nie Br^- gemessen wurde. Alle in dieser Arbeit angegebenen elektrischen Leitfähigkeiten beziehen sich auf die Referenztemperatur 25°C .

Tabelle 4.3: Wassertypen, die in den Batchversuchen (oben) und Säulenversuchen (unten) eingesetzt wurden.

Name und Herkunft	EC	pH	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	$[\mu S/cm]$	$[-]$	$[mg/l]$						
P: Regen	14.1	5.0	1.3	0.8	0	0.02	1	0.1	0.6
D: Demin. Wasser	5.0	7.1	0	0	0	0	1	0	0
DGW: D + GW (1:1)	275	6.9	2.1	13.1	26.0	7.8	15.5	6	57.5
GW: Grundwasser	543	7.2	4.2	26.2	51.9	15.7	31	12	115
NaCl1: D + NaCl	1023	7.8	0.8	180.3	0	0	300	0	0
NaCl10: D + NaCl	10210	7.2	7.5	1800	0	0	3000	0	0
↑ Batchversuche / ↓ Säulenversuche									
P: Regen	22-29	4.3-6.7	4.4	3.8	4.1	0.3	2.7	0.4	2.0
D: Demin. Wasser	5.0	7.1	0	0	0	0	1	0	0
DGW: D + GW (1:1)	284	-	-	-	-	-	-	-	-
GW: Grundwasser	537-593	7.1-7.6	4.1-7.4	20.0-29.5	43.5-65.3	15.3-23.6	30.3-35.4	11.8-13.6	94.7-138.9
ArtGW: D + NaCl	569	7.4	0.45	104.1	0	0	170.3	0	0
NaCl1: D + NaCl	1006-1055	7.5-8.1	0.4-0.8	180.3-186.6	0	0	280.5-313.7	0	0
NaCl2: D + NaCl	2040	7.5	2.4	346.9	0	0	612.8	0	0
NaCl3.5: D + NaCl	3670	7.6	-	-	-	-	1122.6	0	0
NaCl5: D + NaCl	5070	8.4	-	-	-	-	-	-	-
NaCl10: D + NaCl	10060-10100	7.1-7.8	-	-	-	-	-	-	-
KBr1: D + KBr	1062	7.1	145.7	7.3	0	0	-	-	-

4.1.4 ANALYTIK

Bei den beschriebenen Versuchen wurden EC- und pH-Werte mittels mobilen Handgeräten bestimmt (Fa. WTW). Für die EC-Messung waren dies das Messgerät Multi 3630 IDS und die Leitfähigkeitssonden TetraCon 925, deren Messgenauigkeit laut Herstellerangaben $\pm 0.5\%$ des Messwerts beträgt. Die Sonden wurden in regelmäßigen Abständen einer Kalibrierung mit dem Prüf- und Kalibrierstandard E-SET Trace ($1413 \mu S/cm$ bei $25^\circ C$) unterzogen. pH-Messungen wurden mit dem Gerät pH Meter 323 und einer SenTix 41 pH-Sonde ermittelt. Die Sonde wurde vor jedem Einsatz mit den Pufferlösungen TEP 4 (pH = 4.01) und TEP 7 (pH = 7.00) kalibriert.

Die zu analysierenden Proben wurden in 15 ml Polypropylen-Probenröhrchen unter kühlen und lichtarmen Bedingungen bis zu ihrer Messung aufbewahrt. Die Anionanalytik wurde am Institut für Grundwasserwirtschaft auf dem Ionenchromatographen DX-120 gekoppelt an den Autosampler AS40 (Fa. Dionex) durchgeführt. Kationenkonzentrationen wurden mittels des am Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft vorhandenen Atomabsorptionsspektrometer 220FS (Fa. Varian jetzt Agilent) mit Hohlkathodenlampe und Flammenabsorption durchgeführt. Hierfür wurden die Proben zu je 15 ml mit jeweils 0.15 ml konz.-HCl angesäuert. Die Genauigkeit der Messergebnisse hängt stark von der getätigten Verdünnung einer Probe ab, welche zwischen den einzelnen Versuchen stark variierte.

4.2 BATCHVERSUCHE

Für die Batchversuche wurde jede Kombination aus Sediment- und Wassertyp einfach realisiert. Zusätzlich wurden die Wässer als Blindproben ohne Sediment getestet. Die sich ergebenden 36 Batch-Ansätze wurden in drei Reihen aufgeteilt, was der Kapazität des vorhandenen Überkopfschüttlers geschuldet ist. Als Behälter wurden jeweils 500 ml Schott-Schraubverschluss-Flaschen gewählt. Diese wurden mit jeweils 150 g Sediment gefüllt (bis auf die Blindproben). Bei Versuchsstart wurden dann 300 g entgastes Wasser hinzugegeben. Das gewählte Mengenverhältnis orientierte sich an der Norm DIN EN 12457-1 : 2002 [DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 2003]. Die Durchführung der Batchversuche erfolgte in einer Kühlkammer mit einer konstanten Temperatur von $10^\circ C (\pm 0.5^\circ C)$. Alle Versuchskomponenten sind vor Versuchsbeginn auf diese Temperatur gekühlt worden. Der EC-Wert der Rohwässer wurde im jeweiligen Vorratsgefäß gemessen und wird als Startwert der Messreihen angesehen. Nach Beginn des jeweiligen Versuchs wurden die EC-Werte nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 32 h, 48 h und 56 h gemessen, um die erwartete, anfänglich schnelle und

sich dann verlangsamende Kinetik erfassen zu können. Weitere Messungen während des Schüttelns folgten bis 7 Tage nach Beginn. Danach wurden die Proben etwa eine Woche in Ruhe gelagert, bis eine Endprobenahme erfolgte, bei der die EC-Werte bestimmt, die Ansätze filtriert und Proben für eine Kationenanalyse vorbereitet wurden. Der Versuchsaufbau zum Zeitpunkt einer EC-Messung ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



Abbildung 4.2: Versuchsaufbau der Batchexperimente in der Kühlkammer.

4.2.1 ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT

Zunächst soll die EC-Änderung während der Versuche betrachtet werden. Dafür verwendete empirische Modell-Ansätze werden im Folgenden eingeführt.

EMPIRISCHES MODELL

Die erwartete Änderung der EC-Werte nach dem Versuchsstart kann mithilfe empirischer Modelle des kinetischen Sorptionsverhaltens beschrieben werden. Die Hauptprozesse solcher Diffusions-Sorptions-Modelle, wie von LeVan et al. [2008] zusammengefasst, sind die durch Konzentrationsgradienten angetriebene Film-Diffusion in der Grenzschicht des Sorbens und die deutlich langsamere Intrapartikeldiffusion [IPD]

innerhalb der Sorbens-Partikel. Dazu kommen chemische Reaktionskinetiken, die aus dem Massenwirkungsgesetz [Guldberg und Waage, 1879] resultieren.

Es existieren zahlreiche kinetische Diffusions-Sorptions-Modelltypen, wie zum Beispiel Filmdiffusionsmodelle [Boyd et al., 1947; Cooney, 1999], IPD-Modelle [Crank, 2011; Weber und Morris, 1963] oder ein Doppelt-Exponentielles Modell [DEM] von Gschwend et al. [1987]; Wilczak und Keinath [1985] sowie Adsorptions-Reaktions-Modelle unterschiedlicher Ordnungen. Ein Überblick über die vielfältigen Modellansätze ist in Qiu et al. [2009] zu finden. Für die überwiegend qualitative Analyse der Batchversuche in der vorliegenden Arbeit wurden das DEM und das Weber-Morris-Modell angewendet. Das DEM [Gschwend et al., 1987; Wilczak und Keinath, 1985] ist grundsätzlich ein empirisches, doppeltes Box-Modell der Form:

$$c(t) = A + fBe^{-(D_1t)} + (1 - f)Be^{-(D_2t)} \quad (4.2)$$

wobei c die Konzentration eines Stoffes (hier jedoch EC) in einer Lösung, A die Gleichgewichtskonzentration (hier wieder EC) der Lösung, B die Differenz zwischen Start- und Gleichgewichtskonzentration (A) der Lösung, f einen Wichtungsparemeter für B , D_1, D_2 Parameter der Sorptionsphasen und t die vergangene Zeit darstellen.

Das DEM ist in der Lage, zwischen zwei Phasen des Sorptionsprozesses zu unterscheiden: einer ersten, schnellen Phase, bestehend aus Filmdiffusion und Gleichgewichtsreaktionen, sowie der zweiten, langsamer ablaufenden Intrapartikeldiffusion.

Die zusätzliche Anwendung eines weiteren Modells kann die Annahme stärken, dass die zweite Phase der Batch-Kinetik überwiegend auf IPD beruht. Weber und Morris [1963] stellten eine lineare Korrelation zwischen IPD-getriebener Sorption und der wurzeltransformierten Zeit \sqrt{t} mit k_{int} als IPD-Rate fest:

$$c(t) = k_{int}\sqrt{t} \quad (4.3)$$

Ergibt sich aus der Darstellung ermittelter EC-Werte eines kinetischen Batchversuchs auf einer wurzeltransformierten Zeitachse eine Gerade, sollte die IPD für eine Phase der Sorption entscheidend sein.

ERGEBNISSE

Die folgenden Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die Ergebnisse der kinetischen Batchversuche als absolute Änderungen der EC-Werte gegenüber dem jeweiligen Startwert. Die gestrichelten Linien stellen die zugehörigen DEM-Daten dar.

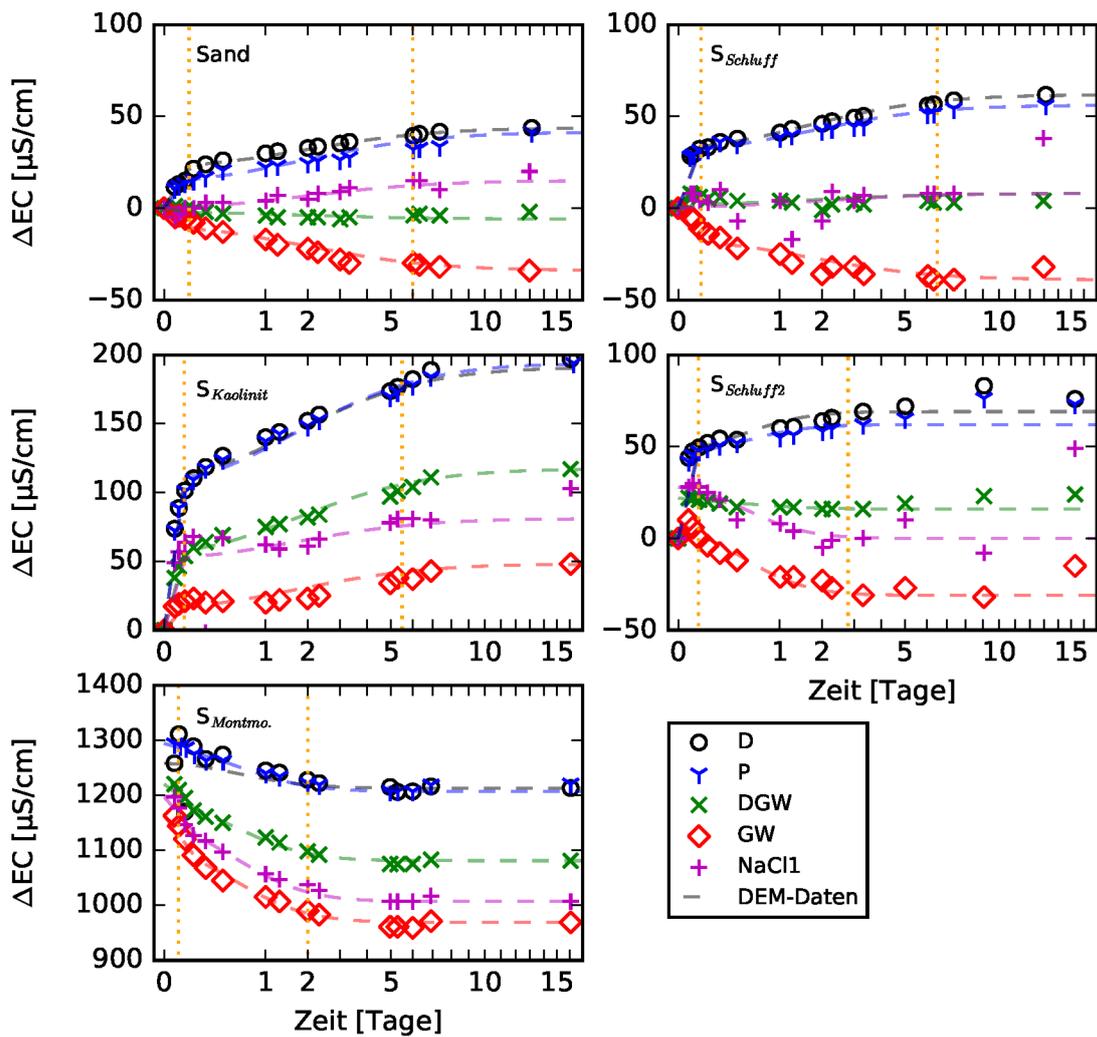


Abbildung 4.3: Absolute EC-Änderungen der Batchversuche. Die Zeitachse ist wurzeltransformiert. Die vertikalen Linien markieren etwa die Phasenübergänge von schneller Sorptions- zur IPD- und zur Gleichgewichtsphase.

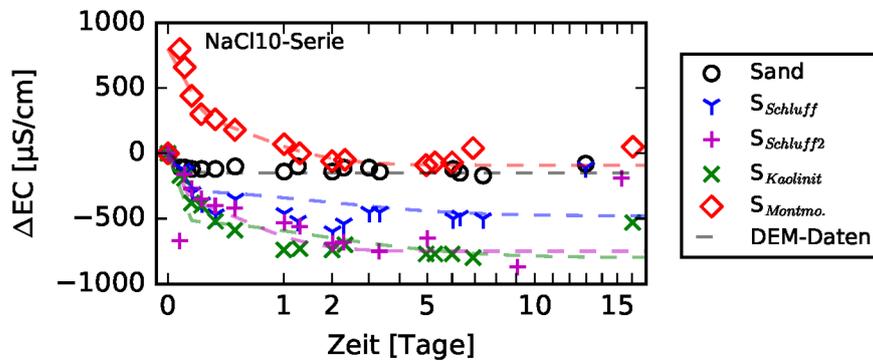


Abbildung 4.4: Absolute EC-Änderungen der NaCl10-Serie. Die Zeitachse ist wurzeltransformiert.

Die Serie mit dem Wassertyp NaCl10 wies deutlich stärkere Änderungen auf, weshalb diese Daten separat dargestellt wurden (Abbildung 4.4). Die Reihe der Blindwerte war erwartungsgemäß unauffällig, sodass deren Darstellung nur im Anhang A.3 als Abbildung A.7 zu finden ist.

Die absoluten EC-Änderungen in den Sand-Versuchen sind generell sehr gering, aber je nach Wasser unterschiedlich. Die Kurvenverläufe für die Wässer P und D sind nahezu identisch und zeigen eine positive Änderung des EC-Werts. Die Mischung aus D und GW [DGW] zeigt praktisch keine Änderung, während das Grundwasser selbst eine negative Änderung aufweist. Die Salzlösung NaCl1 setzt diese Reihe (höhere Mineralisierung, geringere Änderung) nicht logisch fort, sondern zeigt wiederum eine leichte positive Änderung des EC-Werts. Die NaCl10-Lösung verändert sich jedoch ins Negative.

Das beschriebene Verhalten lässt sich auch für die Sedimente $S_{Schluff}$ und $S_{Schluff2}$ beobachten, wobei hier jedoch die Änderungen etwas stärker ausfallen und auch zu Versuchsbeginn eine schnellere Änderung für die Wässer D, P, GW und NaCl10 feststellbar ist. Auffällig ist im Sediment $S_{Schluff2}$ für die Wässer DGW, GW und NaCl1 eine positive EC-Änderung vom Ausgangswert zum ersten Messwert nach 15 Minuten, gefolgt von einer negativen Änderung.

In den Batchversuchen mit $S_{Kaolinit}$ zeigen sich deutlich stärkere EC-Änderungen, die mit Ausnahme des NaCl10-Versuchs alle positiv sind. Am stärksten ändern sich wiederum D und P, gefolgt von DGW und dem nun ebenfalls positiv veränderten GW. Das NaCl1-Wasser gruppiert sich wiederum zwischen DGW und GW.

Ein stark unterschiedliches Bild zeichnet sich bei $S_{Montmo.}$ ab. Hier weisen alle Sedimente einen EC-Sprung direkt nach Versuchsbeginn um circa $+1300 \mu S/cm$ auf. Diesem schließen sich negative EC-Änderungen an, wobei jene für die Wässer D und P am geringsten sind, gefolgt von DGW und GW und dem wiederum nicht logisch eingegliederten NaCl1.

In allen Sedimenten konnten die beiden Modelle gut angewendet werden. Bei der Anpassung des DEM wurden die Parameter D_1 und D_2 als sedimentspezifisch angesehen, während f für jedes modellierte Batchsystem angepasst wurde. Die Festsetzung des Gleichgewichtswerts A erforderte eine manuelle Anpassung, da einige Werte der letzten Probenahme als Ausreißer anzusehen sind (zum Beispiel NaCl1 für $S_{Schluff}$ in Abbildung 4.3). Um die beschriebenen Sprünge (wie bei $S_{Montmo.}$) berücksichtigen zu können, wurde zur Berechnung des Parameters B nicht der Start-EC, sondern der erste Messwert herangezogen. Die resultierenden Modell-Daten sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 als gestrichelte Linien dargestellt und zeigen prinzipiell eine sehr gute Anpassung.

Die ermittelten Parameter D_1 und D_2 für die Versuchssedimente sind in der Tabelle 4.4 aufgeführt, haben jedoch keine direkte Vergleichbarkeit zu Sorptionsraten.

Tabelle 4.4: Übersicht der aus den Batchversuchen ermittelten, sedimentspezifischen DEM-Parameter D_1 und D_2 .

Sediment	D_1	D_2
	[1/Tag]	
Sand	41.45	0.28
$S_{Schluff}$	58.58	0.32
$S_{Schluff2}$	203.67	1.26
$S_{Kaolinit}$	95.04	0.31
$S_{Montmo.}$	24.00	1.01

Aussagekräftiger ist die Analyse des Weber-Morris-Modells. Abbildung 4.5 zeigt die Weber-Morris-Parameter k_{int} (das heißt die Steigung) der IPD-Phase der Batchversuche. Generell kann dabei eine Verringerung der IPD-Änderungsrate mit höherer Mineralisierung des beaufschlagten Wassers festgestellt werden. Die Werte für die Salzlösung NaCl1 brechen diesen Trend allerdings. Aus Gründen der Darstellung wurden die Werte für das NaCl10-Wasser nicht aufgeführt und auch die Werte für das Sediment $S_{Montmo.}$ sind nicht dargestellt, da der bereits angesprochene Sprung in diesen Daten einen Vergleich zumindest fraglich erscheinen lässt. Alle Werte sind vollständig in Tabelle A.1 im Anhang A.3 zu finden.

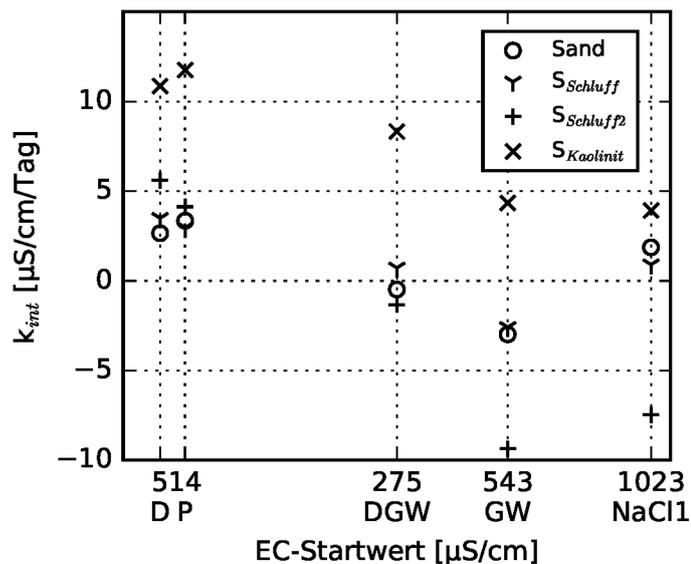


Abbildung 4.5: Darstellung der Weber-Morris-Parameter k_{int} für die einzelnen Batchversuche. Die EC-Achse ist dabei wurzeltransformiert.

4.2.2 HYDROCHEMIE

Die Batchversuche wurden nur minimal mit chemischen Analysen und Messungen begleitet. Ausschließlich für die Serie der Batchversuche mit Niederschlagswasser (sowie dem Grundwasser und der NaCl1-Lösung im Sand) wurden vom Filtrat der Abschlussprobe die Kationenkonzentrationen bestimmt. Für sämtliche Abschlussproben wurde jedoch der pH-Wert bestimmt. Die Veränderung der pH-Werte vom Ausgangswasser zur Abschlussprobe ist in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: pH-Wert-Änderung in den Batchversuchen von Ausgangswasser zu filtrierter Abschlussprobe.

Wassertyp	Start-pH-Wert	pH-Wert-Änderung gegenüber Startwert					
		Sand	$S_{Schluff}$	$S_{Schluff2}$	$S_{Kaolinit}$	$S_{Montmo.}$	Blindp.
P	5.0	+2.1	+2.1	+2.5	+2.8	+3.6	+2.2
D	7.1	+0.0	+0.1	+0.4	+1.0	+1.7	+0.3
DGW	6.9	+0.3	+0.3	+0.4	+1.2	+1.9	+0.3
GW	7.2	+0.3	+0.2	+0.3	+0.7	+1.6	+0.3
NaCl1	7.8	-0.3	-0.4	-0.3	-0.1	+0.8	+0.4
NaCl10	7.2	-0.1	-0.2	-0.1	+0.5	+1.1	+0.2

4.2.3 DISKUSSION

Die kinetischen Batchversuche geben Aufschluss über die sedimentspezifische Änderung der EC von Wässern mit unterschiedlicher Mineralisierung bei Kontakt mit Sedimenten verschiedener Zusammensetzung.

Die erfolgreiche Anpassung des empirischen DEM [Gschwend et al., 1987; Wilczak und Keinath, 1985] sowie des Weber-Morris-Modells [Weber und Morris, 1963] zeigen, dass die Sorptionskinetiken von einer ersten, schnellen Filmdiffusionsphase und einer deutlich längeren IPD-Sorption geprägt sind, bevor sich ein Gleichgewichtszustand im Batchsystem einstellt. Die schnelle Sorptionsphase ist in allen Versuchen nach spätestens sechs Stunden abgeschlossen. Die Länge der IPD-Sorption variiert von Sediment zu Sediment, ist am kürzesten für $S_{Montmo.}$ und $S_{Schluff2}$ und am längsten für Sand. Dass bei der Anpassung des DEM für alle Versuche eines Sediments die Parameter D_1 und D_2 gleich gehalten werden konnten, zeigt, dass die erfassten Sorptionskinetiken sedimentspezifisch sind. Die beiden Parameter sind aber ob ihrer empirischen Herkunft schwer physikalisch interpretierbar.

Hinsichtlich der Richtung und Stärke der Sorption innerhalb eines Sediments scheint eine feste Abfolge entsprechend des verwendeten Wassers zu existieren. Die Versu-

che mit den Wässern P und D weisen die niedrigste Sorption auf (fast immer Desorption), die lediglich in $S_{Montmo.}$ als (scheinbare) Sorption wirkt. Es folgen die Versuche mit DGW sowie GW selbst. In diese Reihung der natürlichen Wässer, von niedrigem zu hohem EC-Wert, ordnen sich die Versuche mit der NaCl-Lösung NaCl1 unregelmäßig etwa bei den DGW-Versuchen ein. Hierfür ist das einseitige Ionenangebot der künstlichen Salzlösung gegenüber dem natürlichen Grundwasser der mutmaßliche Grund.

Der anfängliche Sprung der EC-Werte in den Daten der $S_{Montmo.}$ -Reihe lässt sich anhand der Verwendung von Friedländer Blauton erklären. Entsprechend den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion in Heiser et al. [2018] und den hier durchgeführten Ionenanalysen ist eine große Menge Na^+ -Ionen aus dem FB in Lösung gegangen, die für den sprunghaften EC-Anstieg verantwortlich ist. Die Ergebnisse der $S_{Montmo.}$ -Reihe sind deshalb jedoch nicht mit den anderen Daten vergleichbar.

Bei der Analyse der Steigungen k_{int} nach dem Weber-Morris-Modell zeigt sich ein Zusammenhang zwischen diesen Werten und der Wurzel der EC-Werte: je höher die Mineralisierung, desto geringer wird k_{int} . Dies gilt besonders für die natürlichen Wässer (P, DGW, GW), während sich die Salzlösungen (NaCl1 und NaCl10 wiederum anders verhalten. Interessant ist auch, dass sich dieses Verhalten bei allen Sedimenten zeigt und relativ gesehen in etwa gleich stark ausgeprägt ist. Eine deutliche Ausnahme bildet hier der Wert für den Versuch GW in $S_{Schluff2}$. Einen markanten Punkt liefert der Schnittpunkt einer imaginierten Ausgleichsgeraden zwischen den Werten eines Sediments in Abbildung 4.5 mit der horizontalen Null-Linie ($k_{int} = 0$). Dies ist für die Sedimente Sand, $S_{Schluff}$ und $S_{Schluff2}$ etwa für ein Wasser des Typs DGW der Fall. Hier findet also weder eine Netto-Sorption noch -Desorption statt. Eine Interpretation dessen ist, dass sich zugegebenes Wasser und das Sediment in einem Gleichgewicht befinden. Da bei der Zugabe von Grundwasser in die Sedimente Sand, $S_{Schluff}$ und $S_{Schluff2}$ eine Sorption zu verzeichnen ist, passen Sediment und Grundwasser nicht eindeutig zusammen. Am Standort Pirna, von wo das Grundwasser dieser Versuche stammt, muss also ein anderer Bestandteil im Sediment vorhanden sein. Kaolinit wäre dafür ein möglicher Kandidat, da dessen k_{int} -Werte deutlich größer sind als die der übrigen Sedimente.

Die dokumentierten pH-Wert-Änderungen zeigen ein ähnliches Bild. Für die Sedimente mit Tonmineralen $S_{Kaolinit}$ und $S_{Montmo.}$ ergeben sich deutliche Änderungen, die in Teilen auf die stärkeren Kationenaustauschprozesse zurückzuführen sind. Auch die Versuche mit NaCl1 und NaCl10 weisen markante Verringerungen der pH-Werte auf, die dem Blindwert widersprechen. Für die anderen Wässer und die übrigen Sedimente entsprechen die Änderungen etwa dem Wert der Blindprobe und können mit dem Gasaustausch in der Batchversuchsflasche erklärt werden. Da der Niederschlag fast nicht gepuffert ist, fallen pH-Änderungen hier besonders deutlich aus.

Generell müssen die Aussagen der Batchversuche mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden, da sie nur einfach ausgeführt worden sind. Eine dreifache Ausführung würde mehr Sicherheit über die gezogenen Schlüsse liefern. Allerdings zeigen die ähnlichen Ergebnisse der Serien mit den fast identischen Wässern P und D, dass hier eine Wiederholbarkeit gegeben ist. Ein weiteres Problem, das vor allem bei dem Sediment $S_{Montmo.}$ aufgetreten ist, stellt die ursprüngliche Beladung des Sediments mit Ionen im trockenen Zustand dar. Ein Ziel der Batchversuche war es, das Verhalten des EC-Werts eines zugegebenen Wasser zu untersuchen, wenn es mit einem bestimmten Sediment in Kontakt kommt. Jedoch sollten die verglichenen Sedimente dann dieselbe Vorgeschichte aufweisen, also in etwa vom selben Grundwasser durchflossen worden sein. Für die Sedimente Sand, $S_{Schluff}$ und $S_{Schluff2}$ kann dies als wahr angenommen werden. Für $S_{Kaolinit}$ und insbesondere $S_{Montmo.}$ muss dies jedoch bezweifelt werden, da hier nicht-lokale Teilsedimente zugemischt wurden. In der Studienprojektarbeit von Strube et al. [2018] am IGW wurde versucht, Sedimente einer Batchserie in einer Vorstufe mittels Durchströmung mit Grundwasser in ein auf demselben Grundwasser basierendes Gleichgewicht zu setzen. Glaus et al. [2010] haben beispielsweise einem Montmorillonit-Sediment durch mehrfaches Equilibrieren mit einer NaCl-Lösung und anschließendes Gefriertrocknen eine definierte Beladung gegeben. Dies stellt einen interessanten Ansatz dar, jedoch kann der Berücksichtigung einer gleichen Ausgangssituation auch in Säulenversuchen Rechnung getragen werden, was in folgendem Abschnitt 4.3 thematisiert wird.

4.3 SÄULENVERSUCHE

Alle hier vorgestellten Säulenversuche fanden unter möglichst gleichbleibenden Rahmenbedingungen statt. Zu diesem Zweck wurden die Versuche in der bereits beschriebenen Kühlkammer bei circa $10^{\circ}C$ und unter dem Ausschluss von Tageslicht (und meistens auch künstlichem Licht) durchgeführt.

4.3.1 VERSUCHSAUFBAU

Abbildung 4.6 zeigt den Versuchsaufbau für die Experimente der ersten Versuchsreihe mit drei Säulen, gefüllt mit den Sedimenten Sand, $S_{Schluff}$ und $S_{Kaolinit}$.

Ein gasdichter Folienbeutel (Fa. Tesseraux) diente als Vorratsbehälter für das die Säulen durchströmende Wasser. Eine Mehrkanalpumpe (Fa. Ismatec) wurde verwendet, um möglichst identische Durchflüsse $[Q]$ für alle Säulen und Versuche zu gewährleisten. Als Zielgröße des Durchfluss war $Q = 0.2 \text{ ml/min}$ eingestellt.

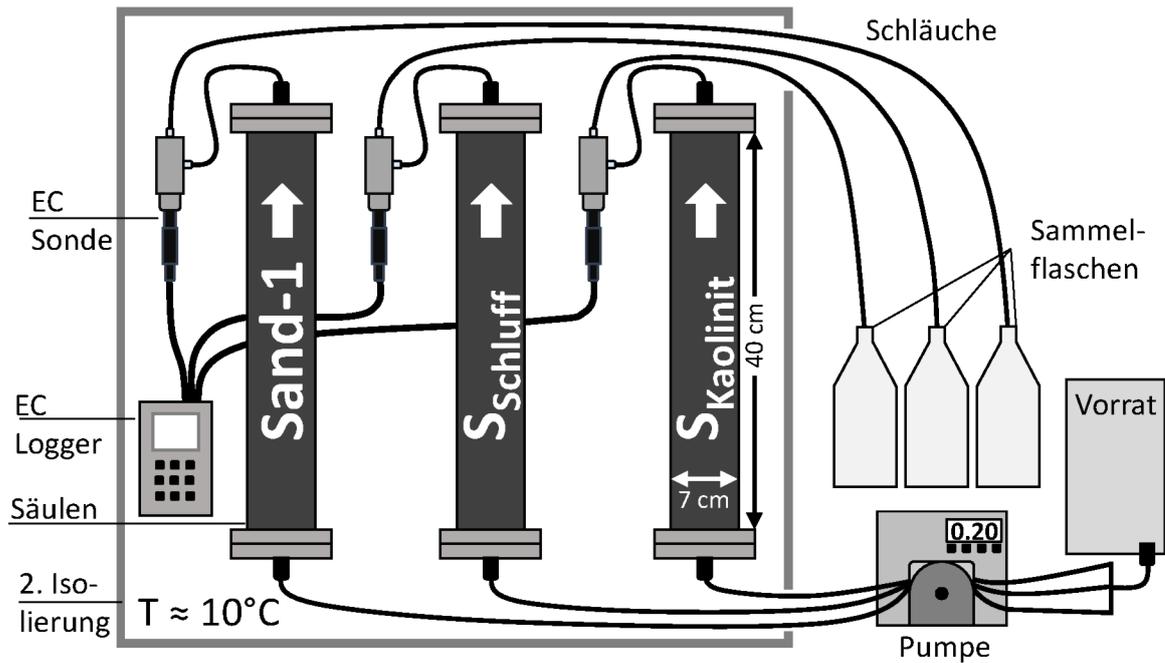


Abbildung 4.6: Versuchsaufbau der ersten Versuchsreihe von Säulenexperimenten in der Kühlkammer bei etwa 10°C.

Die Versuchssäulen aus Acrylglas wiesen eine Länge des Sedimentkörpers von 40 cm sowie einen inneren Durchmesser von 7 cm auf. Die Säulen wurden aufrecht in einem zusätzlichen Isolationsschrank angebracht und von unten nach oben durchströmt, um den Einschluss von Gasblasen zu vermeiden. Kurz hinter den oberen Auslässen waren Durchflussmesszellen eingebaut, in denen jeweils eine EC-Messsonde installiert war. Alle drei Sonden waren an ein Multiparameter-Messgerät angeschlossen. Nach den Durchflussmesszellen wurde das abströmende Wasser zu Sammelflaschen geleitet, deren regelmäßige Wägung eine Verifizierung des eingestellten Durchflusses beziehungsweise bei Abweichungen dessen Korrektur ermöglichte.

Für die zweite Versuchsreihe wurde nur noch eine Säule mit dem Sediment Sand verwendet. Zudem wurde zwischen oberem Auslass und der Durchflussmesszelle ein Probenahmeventil eingefügt. Ansonsten entsprach dieser Versuchsaufbau (Abbildung 4.7) dem bereits beschriebenen Aufbau der ersten Versuchsreihe.

4.3.2 SÄULENEINBAU

Die Sedimente wurden unter minimalem Wassereinstau in die Acrylglassäule eingebaut und verdichtet, um sowohl einen nassen Einbau zu gewährleisten, als auch eine schichtweise Sedimentation zu vermeiden.

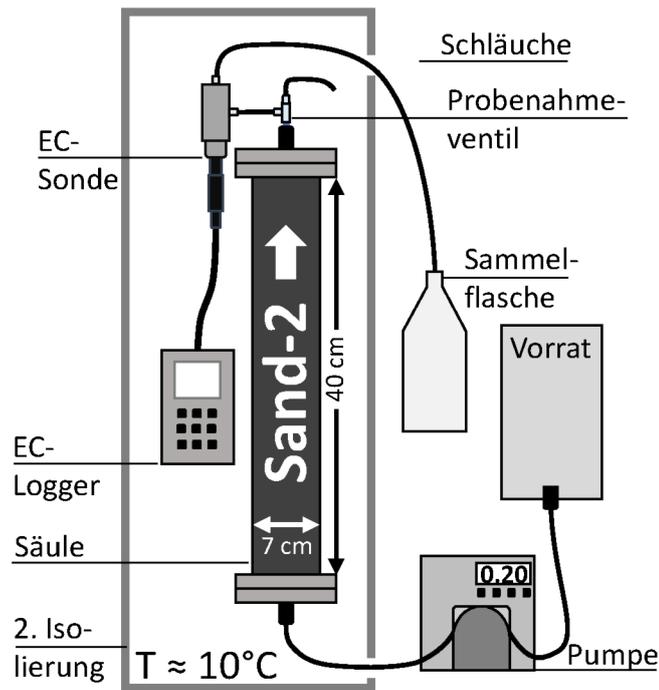


Abbildung 4.7: Versuchsaufbau der zweiten Versuchsreihe von Säulenexperimenten in der Kühlkammer bei etwa 10°C.

Am Säulenein- (und -auslass) sorgten Anströmplatten für eine gleichmäßige Verteilung des anströmenden Wassers auf den Sedimentquerschnitt. Scheiben aus Glasfaser sollten erosiven Sedimentaustrag und ein Zusetzen der Anströmplatten verhindern. Zur Verringerung von Randumläufigkeiten wurden zusätzlich alle 2 cm eng an der Innenwand anliegende O-Ringe eingebaut. Die Säulen Sand-1, $S_{Schluff}$ und $S_{Kaolinit}$ konnten von anderen Versuchen übernommen werden [Binder et al., 2019a]. Die Säule Sand-2 wurde dagegen für die hier beschriebenen Versuche neu eingebaut. In Tabelle 4.6 sind weitere Eigenschaften der Versuchssäulen aufgeführt.

Tabelle 4.6: Hydraulische Leitfähigkeit und Gesamtporosität der verwendeten Versuchssäulen [Binder et al., 2019a].

Säulenname	Sand-1	Sand-2	$S_{Schluff}$	$S_{Kaolinit}$
Sediment	Sand	Sand	$S_{Schluff}$	$S_{Kaolinit}$
Hydraulische Leitfähigkeit K_f [m/s]	$3\text{-}4 \cdot 10^{-4}$	$3\text{-}4 \cdot 10^{-4}$	$1\text{-}2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Gesamtporosität n [-]	0.347	0.314*	0.291	0.321

* Wert selbst ermittelt

4.3.3 DURCHGEFÜHRTE SÄULENVERSUCHE

In Tabelle 4.7 werden alle durchgeführten Durchströmungsexperimente aufgelistet. Mit Ausnahme der Versuche 05 und 08 wurde bei allen Versuchen ein Tracer-Impuls von 24 h Dauer in die Säulen eingeleitet. Davor und danach wurde Hintergrundwasser (GW aus Pirna) mit EC_{HG} zugegeben. In den Versuchen 05 und 08 wurde zunächst kontinuierlich ein Tracer mindestens bis zur Signalstabilität und danach wieder das Hintergrundwasser eingegeben. Versuche 09 bis 17 machen die zweite Versuchsserie aus, bei der nur noch eine Säule zur Anwendung kam, jedoch eine Beprobung des Säulenablaufs stattgefunden hat. Ein besonderer Fokus liegt hierbei auf den letzten drei Versuchen 15 bis 17, die sich durch eine besonders hohe Probandichte im Bereich des Tracerpeaks auszeichnen. Weitere Informationen zu den Wässern sind in Tabelle 4.3-unten zu finden.

4.3.4 EC-DURCHBRUCHSKURVEN

Eine erste Analyse der EC-Durchbruchskurven soll Auskunft über das relative Transportverhalten verschieden mineralisierter Wässer in unterschiedlichen Sedimenten geben.

NORMIERUNG

Zur vergleichenden Darstellung der EC-Durchbruchskurven wurden sowohl die EC-Werte als auch die vergangene Zeit normiert. Die Normierung der EC-Werte wurde sowohl anhand des Tracer-EC-Werts ($EC_{norm} = 1$) als auch EC_{HG} ($EC_{norm} = 0$) vorgenommen und lässt sich gemäß Gleichung 4.4 berechnen:

$$EC_{norm} = \frac{EC - EC_{HG}}{EC_{Tracer} - EC_{HG}} \quad (4.4)$$

wobei EC dem gemessenen und EC_{norm} dem normierten Wert entspricht.

Die vergangene Zeit wird in die gängige Angabe von dimensionslosen, ausgetauschten totalen Porenvolumen [PV] umgerechnet (Gleichung 4.5):

$$PV = \frac{t \cdot Q}{Vol_{Säule} \cdot n} \quad (4.5)$$

wobei t der korrigierten Zeit, das heißt der Zeit ab Eintritt des Wassers in den Sedimentkörper nach Durchlaufen des Totvolumens,

$Vol_{Säule}$ dem Gesamtvolumen der Versuchssäule ($Vol_{Säule} \approx 1.506$ l),

n der totalen Porosität (siehe Tabelle 4.6) und

Q dem Durchfluss ($Q \approx 0.2$ ml/min) entspricht.

Tabelle 4.7: Übersicht der durchgeführten Säulenversuche.

Nr.	Säulen	EC _{HG}	EC _{Tracer}	Tracer-Wasser	Test-Typ	Tracereingabe	Basiseingabe
		[$\mu\text{S}/\text{cm}$]				[h]	
01	Sand-1, S _{Schluff} , S _{Kaolinit}	545	22	P	Impuls	24	290
02		545	5	D	Impuls	24	305
03		545	284	DGW	Impuls	24	302
04		545	1006	NaCl1	Impuls	24	304
05a		545	21	P	kont. Zugabe	380	/
05b		34 / 78	547	GW	kont. Zugabe	285	/
06		547 / 593	10070	NaCl10	Impuls	24	382
07		593	5070	NaCl5	Impuls	24	420
08a		525	10100	NaCl10	kont. Zugabe	485	/
08b		10100	525	GW	kont. Zugabe	554	/
09	Sand-2	520	1045	NaCl1	Impuls	24	144
10		536	1062	KBr1	Impuls	24	144
11		540	1045	NaCl1	Impuls	24	144
12		550	2040	NaCl2	Impuls	24	144
13		550	3670	NaCl3.5	Impuls	24	144
14		560	1055	NaCl1	Impuls	24	144
15		543	29	P	Impuls	24	336
16		569	569	ArtGW	Impuls	24	312
17		592	1027	NaCl1	Impuls	24	136

MOMENTENBERECHUNG

Um Durchbruchkurven möglichst objektiv miteinander vergleichen zu können, werden mithilfe zeitlicher Momente bestimmte Maßzahlen berechnet. Zu diesem Zweck wurden zunächst der Anfang und das Ende der Durchbruchkurven ermittelt. Der Anfang gibt dabei den Zeitpunkt des ersten Eintreffens des Tracers im Ablauf der Säule an. Das Ende wiederum definiert den Übergang von Durchbruchkurve zu Hintergrundwert.

Die zeitlichen Momente der Ordnung z ergeben sich näherungsweise gemäß Gleichung 4.6 [Harvey und Gorelick, 1995; Ptak und Schmid, 1996]:

$$m_{z,PV} = \sum_{i=1}^k (PV_i^z \cdot EC_{norm,i} \cdot \Delta PV) \quad (4.6)$$

wobei ΔPV dem diskreten Zeitintervall der k EC-Messungen entspricht.

Das nullte Moment (Ordnung $z = 0$) ist auch als Flächeninhalt zwischen Durchbruchkurve und Basislinie interpretierbar. Die zeitliche Lage des Schwerpunkts der Durchbruchkurve kann nun über das erste normierte, zeitliche Moment entsprechend Gleichung 4.7 [Ptak und Schmid, 1996] berechnet werden:

$$SP_{PV} = \frac{m_{1,PV}}{m_{0,PV}} \quad (4.7)$$

Zu diesem Zeitpunkt sind 50% des insgesamt im Abfluss der Säule erfassten Tracers (Masseschwerpunkt [SP]) wieder ausgetreten. Dieser Zeitpunkt wird ebenfalls zur Berechnung der Kenngröße t_{50} herangezogen, welche die Spanne zwischen zeitlicher Lage des Massenschwerpunkts der Zugabe der Tracerlösung und eben SP_{PV} angibt. Aus dieser Größe und der Fließstrecke beziehungsweise Säulenlänge L lässt sich im Falle konservativer Tracer wiederum die Abstandsgeschwindigkeit v_a berechnen als:

$$v_a = \frac{L}{t_{50}} \quad (4.8)$$

Über die bekannte Filtergeschwindigkeit $v_f = \frac{Q}{A_{Säule}}$ kann dann mittels Gleichung 4.9 auf die effektive Porosität n_e geschlossen werden:

$$n_e = \frac{v_f}{v_a} \quad (4.9)$$

Ein weiteres Kriterium ist die Tracer-Wiederfindung [englisch: recovery - rec]. Sie gibt den Anteil der am Auslass registrierten Tracermasse an der insgesamt eingebrachten Tracermasse an. Unter idealen Bedingungen (konservativer Stofftransport) beträgt die Wiederfindung $rec = 1$. Sie berechnet sich gemäß Gleichung 4.10 zu:

$$rec = \frac{m_{0,PV} \cdot Q}{t_{in} \cdot Vol_{S\ddot{a}ule} \cdot n} \quad (4.10)$$

mit t_{in} als Zeitspanne der Tracereingabe (hier 24 h).

Aus den berechneten zeitlichen Momenten der Ordnung 0 bis 2 kann die Standardabweichung (Gleichung 4.11) und aus den Momenten der Ordnung 0 bis 3 die Schiefe (Gleichung 4.12) der Durchbruchkurve bestimmt werden [Harvey und Gorelick, 1995]:

$$\sigma = \left(\frac{m_{2,PV}}{m_{0,PV}} - \left(\frac{m_{1,PV}}{m_{0,PV}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

$$\gamma = \left(\frac{m_{3,PV}}{m_{0,PV}} - 3 \frac{m_{1,PV} \cdot m_{2,PV}}{m_{0,PV}^2} + 2 \left(\frac{m_{1,PV}}{m_{0,PV}} \right)^3 \right) \cdot \sigma^{-3} \quad (4.12)$$

Für $\gamma < 0$ wird die Durchbruchkurve als linksschief, für $\gamma > 0$ als rechtsschief angesehen, was für Durchbruchkurven von Tracerversuchen die Regel darstellt und auf ein Tailing in den Daten hindeutet [Harvey und Gorelick, 1995].

Für tiefgreifende Informationen und Arbeiten zur Momentenanalyse von Durchbruchkurven sei auf Valocchi [1990], Naff [1992], Harvey und Gorelick [1995], Ptak und Schmid [1996], Rubin et al. [1997] und Cunningham und Roberts [1998] verwiesen.

ERGEBNISSE

Die normierten EC-Durchbruchkurven innerhalb der ersten Versuchsserie zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich des betrachteten Sediments sowie des verwendeten Tracerwassers. Die Kurven der 24-h-Impuls-Versuche sind in Abbildung 4.8 dargestellt. In Tabelle 4.8 folgen dann die statistischen Maßzahlen dieser Versuche.

Die Kurven der Säule Sand-1 sind entsprechend dem geringen Ungleichförmigkeitsfaktor C_U am schmalsten und weisen die höchsten Peak-Leitfähigkeiten auf. Mit steigendem Feinstkornanteil und C_U in den Säulen $S_{Schluff}$ und $S_{Kaolinit}$ werden die Durchbruchkurven zunehmend breiter und flacher. Das lässt sich auch an den größer werdenden Standardabweichungen σ aus Tabelle 4.8 erkennen.

Ebenfalls aus Grafik und Tabelle ersichtlich ist die mit steigendem Feinstkornanteil früher eintretende Erstankunft sowie Peakleitfähigkeit des Tracers. Werden die Säulen einzeln betrachtet, kann in allen drei Fällen eine Gruppierung der Durchbruchkurven festgestellt werden. Am deutlichsten ist diese bei der Säule $S_{Schluff}$ zu erkennen. Die eine Gruppe besteht aus den Versuchen 01, 02 und 03, also den inversen Tracerversuchen (niedrigere Leitfähigkeit des Tracers gegenüber dem Hintergrund).

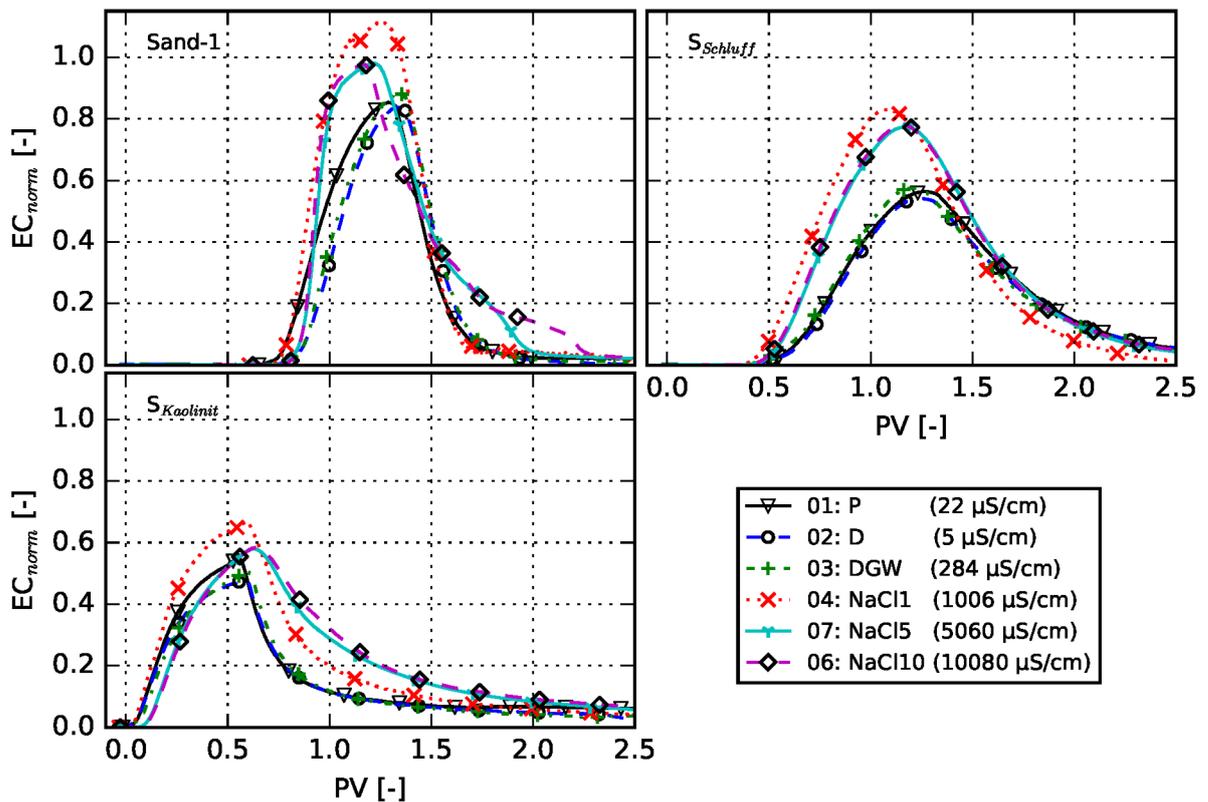


Abbildung 4.8: Normierte Durchbruchkurven der Tracerversuche im Parallelbetrieb der drei Sedimentsäulen mit unterschiedlichen Tracerwässern. Die Symbole dienen ausschließlich der Säulenzuordnung.

Die andere Gruppe sind dann die Versuche 04, 06 und 07, die eine Salzlösung mit $EC_{Tracer} > EC_{HG}$ als Tracer verwenden. Innerhalb dieser zweiten Gruppe weicht der Versuch 04 (NaCl1) hinsichtlich Peakhöhe und Peakzeit deutlich von den anderen beiden Versuchen ab. Bei den Säulen Sand-1 und $S_{Schluff}$ liegen die Peaks der inversen Versuche deutlich unter denen der Salzversuche und treten später ein. Die Salzversuche weisen dementsprechend deutlich steilere Anstiege in ihren Durchbruchkurven auf, was sich auch an den höheren Schiefen bemerkbar macht. In der Säule $S_{Kaolinit}$ sind die Anstiege aller Kurven vergleichbar (mit Ausnahme des schon erwähnten Versuchs 04). Jedoch unterscheiden sich hier die Abstiege voneinander. Die inversen Versuche haben einen deutlich steileren Abstieg als die Salzversuche. Dies führt auch in dieser Säule zu höheren Schiefen bei den Salzversuchen.

Beim Vergleich von Peakzeiten und der zeitlichen Lage des Schwerpunkts der Durchbruchkurven zeigt sich, dass diese beiden Werte in allen Versuchen in der Säule Sand-1 sehr eng beieinander liegen. In den beiden anderen Säulen treten die Schwerpunkte deutlich später auf als die Peakleitfähigkeiten. Bei der Säule $S_{Kaolinit}$ ist dieses Phänomen besonders stark ausgeprägt.

Tabelle 4.8: Statistische Maßzahlen der Säulenversuche der ersten Versuchsreihe.

Moment	Säule	Versuch und Tracerwasser					
		01	02	03	04	07	06
		P	D	DGW	NaCl1	NaCl5	NaCl10
Ankunft [PV]	Sand-1	0.62	0.74	0.74	0.7	0.75	0.75
	$S_{Schluff}$	0.38	0.4	0.4	0.36	0.4	0.37
	$S_{Kaolinit}$	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.05
Peakzeitpunkt [PV]	Sand-1	1.29	1.33	1.34	1.25	1.22	1.17
	$S_{Schluff}$	1.27	1.24	1.17	1.08	1.17	1.16
	$S_{Kaolinit}$	0.56	0.59	0.59	0.59	0.63	0.64
SP_{PV} - Schwerpunkt [PV]	Sand-1	1.24	1.31	1.3	1.24	1.36	1.46
	$S_{Schluff}$	1.4	1.44	1.38	1.18	1.32	1.34
	$S_{Kaolinit}$	1.35	0.94	1.34	0.97	1.51	1.62
σ - Standardabw. [PV]	Sand-1	0.24	0.22	0.22	0.26	0.41	0.61
	$S_{Schluff}$	0.45	0.5	0.46	0.37	0.46	0.53
	$S_{Kaolinit}$	1.21	0.83	1.44	0.86	1.61	1.63
γ - Schiefe [-]	Sand-1	0.84	0.93	0.82	1.5	2.5	2.61
	$S_{Schluff}$	0.75	1	0.91	0.81	1.24	1.54
	$S_{Kaolinit}$	1.03	1.82	1.81	1.88	2.48	2.02
rec - Wiederfindung [-]	Sand-1	0.86	0.79	0.85	1.23	1.17	1.22
	$S_{Schluff}$	0.83	0.83	0.86	1.13	1.12	1.14
	$S_{Kaolinit}$	0.98	0.69	0.78	1.05	1.17	1.23

Ein weiterer markanter Unterschied, der sich aus den Beobachtungen ergibt, sind die unterschiedlichen Wiederfindungswerte. Für die Gruppe der inversen Versuche liegen diese Werte zwischen 0.78 und 0.98. Es wird also nicht sämtlicher in die Säule eingegebener Tracer am Ende der Säule wiedergefunden. Bei den Salzversuchen werden dagegen Wiederfindungen von 1.05 bis zu 1.23 berechnet. Es wurde also scheinbar mehr Tracer registriert als eingegeben wurde. Zudem wurde für den Versuch 04 mit NaCl1 ein maximales EC_{norm} von mehr als 1.1 erfasst, was einer höheren Leitfähigkeit entspricht als überhaupt mit dem Tracer eingegeben wurde.

Weitere Auffälligkeiten sind an den Enden der Durchbruchkurven 06 und 07 der Säule Sand-1 zu verzeichnen. Hier verlassen die Kurven den glockenförmigen Verlauf und weisen ein nachgelagertes „Plateau“ auf. Für das stärker konzentrierte Wasser NaCl10 (Versuch 06) ist der Effekt stärker als für das Wasser NaCl5 (Versuch 07).

Die Ergebnisse der Versuche mit einem kontinuierlichen Zufluss von Tracerwasser

05a/b und 08a sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Versuch 08b (Zufluss von Grundwasser in NaCl10-Hintergrundwasser) musste abgebrochen werden, da es in dessen Verlauf zu einem massiven Austrag von Feinstkorn kam.

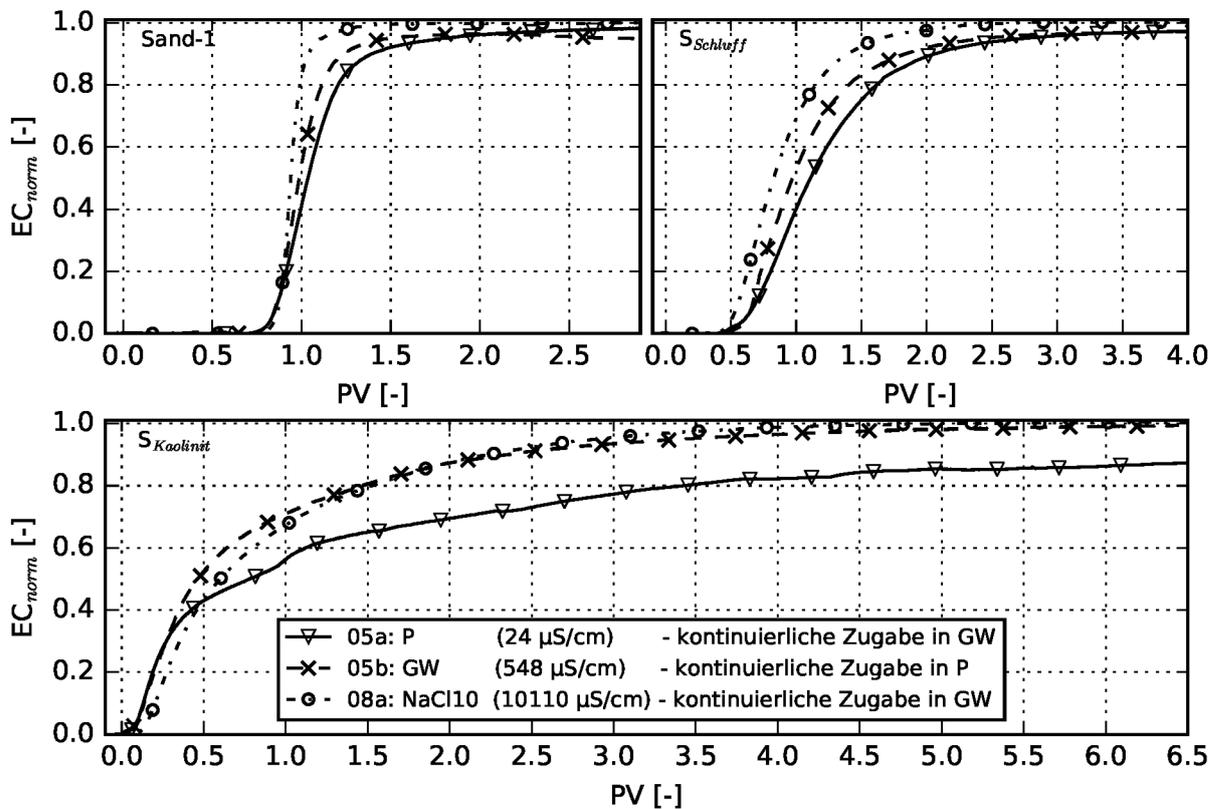


Abbildung 4.9: Normierte Durchbruchkurven der Versuche mit kontinuierlicher Tracer-eingabe. Die Symbole dienen ausschließlich der Säulenzuordnung.

Die Daten stehen im Einklang mit den bereits vorgestellten Durchbruchkurven der Impuls-Versuche. Die Eingabe eines inversen Tracers (Versuch 05a) führt zu einem langsamerem Anstieg von EC_{norm} als bei dem entsprechenden Folgeversuch 05b, bei dem wieder GW in die nun mit Niederschlag aufgesättigte Säule eingegeben wird. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts stellt Tabelle 4.9 die Zeiten zwischen der Erstankunft des Tracers und dem Erreichen von 90% der normierten Tracerleitfähigkeit vor.

Tabelle 4.9: Zeit (in PV) zwischen der Erstankunft des Tracers und Erreichen von 90% der normierten Tracerleitfähigkeit.

Säule	Versuch		
	05a	05b	08a
Sand-1	0.68	0.47	0.28
$S_{Schluff}$	1.66	1.37	1.03
$S_{Kaolinit}$	>8	2.33	2.30

Versuch 05a weist die höchsten Werte auf, dann folgt Versuch 05b. Schließlich zeigt Versuch 08a die steilsten Anstiege, wobei für die Säule $S_{Kaolinit}$ fast kein Unterschied zwischen den Versuchen 05b und 08a auszumachen ist. Mit zunehmendem Feinstkornanteil werden die berechneten Zeiten generell größer.

Um die festgestellten Auffälligkeiten näher zu betrachten und Messfehler auszuschließen, wurde eine zweite Säule mit dem Sediment Sand (Sand-2) vorbereitet, da die Säule Sand-1 nach dem beschriebenen Materialaustrag während des Versuchs 08b nicht mehr verwendet werden konnte. An dieser Säule wurde die zweite Versuchsreihe durchgeführt. Abbildung 4.10 zeigt die aus diesen Versuchen ermittelten Durchbruchkurven. Tabelle 4.10 beinhaltet wiederum die statistischen Maßzahlen für die Versuche dieser Reihe.

Eine Besonderheit der zweiten Versuchsserie stellt zum einen der Versuch 11 dar, bei welchem die Säule vom Fuß auf den Kopf gestellt und daher von oben nach unten durchflossen wurde, um zu überprüfen, ob Dichteeffekte eine Rolle spielen könnten. Die resultierende Durchbruchkurve unterscheidet sich jedoch nicht von den anderen Durchbruchkurven mit dem Wasser NaCl1.

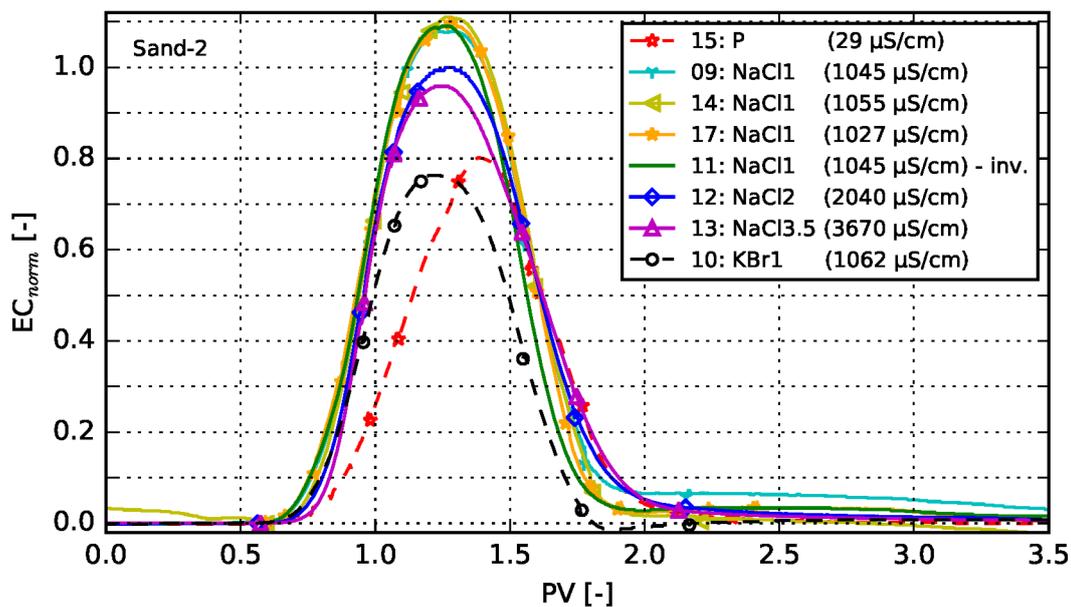


Abbildung 4.10: Normierte Durchbruchkurven der Tracerversuche im Einzelbetrieb der Sedimentsäule A mit unterschiedlichen Tracerwässern. Anders als in den vorangegangenen Grafiken stellen die Symbole Probenahmen dar.

Die Versuche mit NaCl1 (09, 11, 14 und 17) sind in ihren Durchbruchkurven sowie ihren Maßzahlen sehr ähnlich. Alle Kurven übersteigen EC_{Tracer} um etwa 10% und weisen ab etwa 1,8 PV ein Plateau auf, das bei Versuch 09 besonders stark und bei Versuch 14 am schwächsten ausgeprägt ist.

Tabelle 4.10: Statistische Maßzahlen der Säulenversuche der zweiten Versuchsreihe mit der Säule Sand-2.

Moment	Versuch und Tracerwasser							
	15 P	09	14	17	11	12	13	10 KBr1
Ankunft [PV]	0.62	0.55	0.62	0.57	0.59	0.62	0.64	0.59
Peakzeitpunkt [PV]	1.38	1.24	1.27	1.28	1.25	1.28	1.25	1.22
SP_{PV} - Schwerpunkt [PV]	1.4	1.43	1.29	1.34	1.33	1.36	1.36	1.24
σ - Standardabw. [PV]	0.27	0.49	0.25	0.39	0.38	0.36	0.33	0.22
γ - Schiefe [-]	0.77	1.95	0.61	2.21	2.24	2.1	1.9	-0.01
rec - Wiederfindung [-]	0.83	1.35	1.2	1.23	1.22	1.2	1.15	0.79

Diese Plateaus sind auch für die Versuche 12 (NaCl2) und 13 (NaCl3.5) erkennbar, bei denen die Peaks geringer ausfallen als bei den NaCl1-Versuchen. Bei allen NaCl-Versuchen gilt $rec > 1$, wie es schon in der ersten Versuchsreihe beobachtet wurde. Der Versuch 15 mit Niederschlag weist vergleichbare Werte auf wie Versuch 01 der ersten Versuchsreihe. Lediglich das Auftreten von Peakzeitpunkt und SP_{PV} finden in der Säule Sand-2 zu einem etwas späteren Zeitpunkt statt. Schließlich ist noch Versuch 16 hervorzuheben, bei dem eine NaCl-Tracerlösung mit $EC_{Tracer} = EC_{HG}$ verwendet wurde. Ohne die Berücksichtigung von Ionenaustausch wäre keine EC-Änderung zu erwarten gewesen, was Abbildung 4.11 jedoch zeigt.

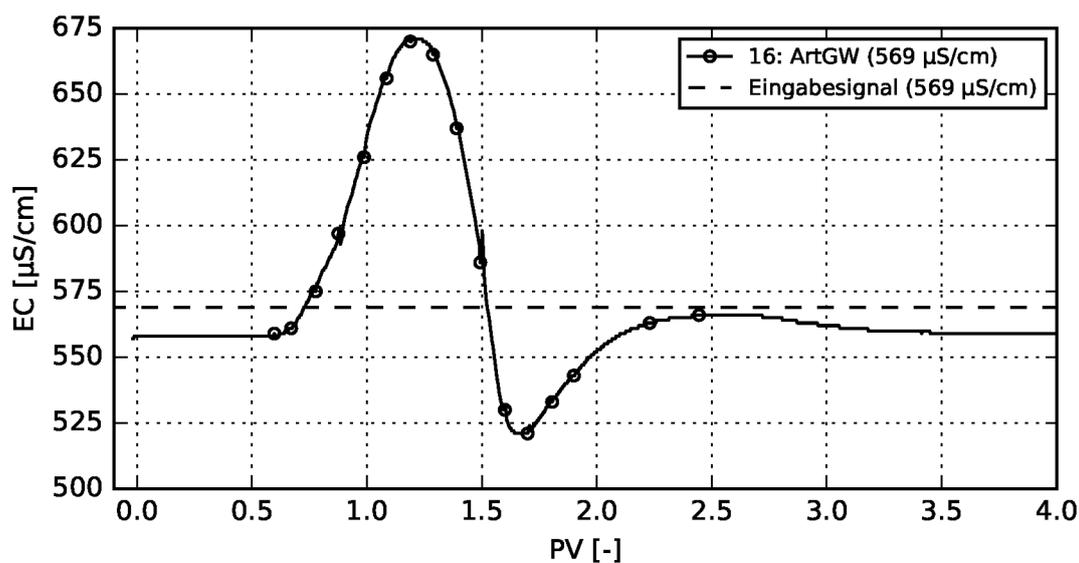


Abbildung 4.11: EC-Durchbruchskurve des Versuchs 16 (ArtGW) in der Säule Sand-2.

Es kommt zu einer Änderung des EC-Werts um über $100 \mu S/cm$. Im Anschluss an

diesen ersten Peak folgt dann aber eine schwächere negative EC-Auslenkung und sogar ein weiterer sehr kleiner, positiver Peak bei etwa 2.5 PV. Bei der Injektion von NaCl-Lösung muss also ein deutlicher hydrogeochemischer Prozess ablaufen, der in Kapitel 4.3.6 näher betrachtet werden soll.

4.3.5 CXTFIT

Die Durchbruchkurven wurden in einem weiteren Schritt dazu verwendet, mithilfe der analytischen Stofftransport-Software CXTFIT [Toride et al., 1995] innerhalb des Pakets STANMOD [Šimůnek et al., 1999], invers Stofftransportparameter zu bestimmen. Dazu zählen der Dispersionskoeffizient $Disp$ beziehungsweise die Dispersionslänge α_L , der Retardationsfaktor R , die effektive Porosität n_e sowie die Damköhlerzahl ω . Das Ziel der Modellierung mit CXTFIT war es dabei, zu testen, ob sich aus den Versuchen mit inversen Tracern einerseits und den regulären Salzungsversuchen andererseits dieselbe Parametrisierung der Säulen ableiten lässt.

STOFFTRANSPORT MIT CXTFIT

Die Modellierung der Daten beruht auf der 1D-Advektions-Dispersions-Gleichung [CDE] unter Vernachlässigung von Abbau und Produktionstermen und wird unter Berücksichtigung von stationärem Durchfluss in homogenem Sediment und einem Doppelporositätssystem von CXTFIT in dimensionsloser Form gelöst als [Toride et al., 1995]:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) \quad (\text{mobiler Porenraum}) \quad (4.13)$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (\text{immobiler Porenraum}) \quad (4.14)$$

Die dimensionslosen Parameter sind dabei definiert als [Toride et al., 1995]:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n} \quad (\text{Retardationsfaktor})$$

$$T = \frac{vt}{L}$$

$$Z = \frac{x}{L}$$

$$P = \frac{vL}{Disp}$$

$$\beta = \frac{n_e + F \rho_b K_d}{n + \rho_b K_d}$$

$$\omega = \frac{\alpha_L}{n v} \quad (\text{Damköhler-Zahl nach Vanderborght et al. [1997]})$$

$$C_1, C_2 = \frac{c_e}{c_0}, \frac{c_{im}}{c_0}$$

L entspricht dabei der charakteristischen Länge (hier der Säulenlänge), c_0 , c_e , c_{im} den Konzentrationen zu Beginn, im mobilen und im immobilen Porenraum. t ist die Zeit, K_d der Verteilungskoeffizient, n die Gesamtporosität, x der Ort,

ρ_b die Trockenrohddichte, $Disp$ der Dispersionskoeffizient, v_f die Filtergeschwindigkeit, $v = \frac{v_f}{n}$ die Filtergeschwindigkeit bezogen auf die Gesamtporosität, F der Anteil der Sorptionsflächen der mobilen Phase und α ein Massentransferkoeffizient.

Aus diesen Parametern und der bekannten Gesamtporosität n ergibt sich die effektive Porosität n_e durch Umformen nach Gleichung 4.15. F wurde dabei sedimentspezifisch aus den angepassten Modellparametern bestimmt.

$$n_e = n(\beta R - F(R - 1)) \quad (4.15)$$

Die Dispersionslänge ergibt sich zu [Appelo und Postma, 2010]:

$$\alpha_L = \frac{Disp}{v_a} \quad (4.16)$$

ERGEBNISSE

Die Versuche wurden mit Ausnahme der Experimente mit kontinuierlichem Zufluss (05a und 05b zusammengefasst zu 05) einzeln modelliert. Die in Kapitel 4.3.5 beschriebenen Gleichungen entsprechen der deterministischen Nicht-Gleichgewichtsform der CDE. Für die Datenein- und -ausgabe wurde die Zeit in Stunden und die Länge in Metern dimensioniert. Als Konzentration diente die normierte Leitfähigkeit EC_{norm} , die im Effluent-Modus des Programms bestimmt wurde. Die charakteristische Länge des Modells entsprach der Länge der Säule (0.4 m). Zur Berücksichtigung von Doppelporosität wurde das Zwei-Regionen-Modell [Šimůnek et al., 1999] angewendet. Die Zugabe des Tracers wurde als Impulszugabe der Konzentration $c = 1$ von 24 h, bei Versuch 05 von 381.5 h Länge umgesetzt. Die konstante Hintergrundkonzentration war dabei $c_0 = 0$.

Die interne Parameteroptimierung wurde verwendet, um eine möglichst gute Anpassung der Modellergebnisse an die Messdaten zu erreichen. Jedoch wurde auf eine Sinnhaftigkeit der Daten geachtet. Aus diesem Grund durfte R nicht kleiner als 1 sein und auch zu hohe Werte für die Retardation wurden vermieden.

Exemplarisch sind hier die Modellierungsergebnisse der Versuche mit Niederschlag (Abbildung 4.12: Versuche 01 und 15) sowie je ein Versuch mit NaCl1-Wasser (Abbildung 4.12: Versuche 04 und 17) grafisch dargestellt.

Generell weisen die Modelle eine gute Anpassung auf. Die vorgestellten Versuche mit Niederschlag (Abbildung 4.12) treffen sowohl den Peakzeitpunkt wie auch dessen Höhe sehr gut. Zwar werden auch bei den Versuchen mit NaCl1-Wasser (Abbildung 4.13) die Peakzeitpunkte sehr gut getroffen, jedoch die Peaks deutlich unterschätzt (Ausnahme $S_{Kaolinit}$).

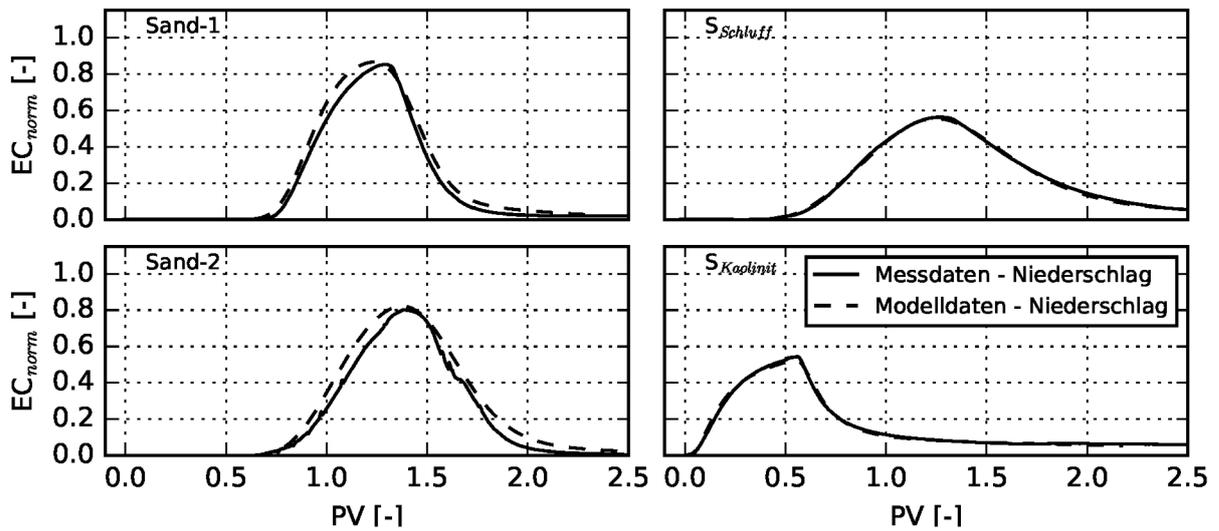


Abbildung 4.12: Durchbruchkurven der Versuche 01 und 15 (Niederschlag) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der CXTFIT-Modellierung.

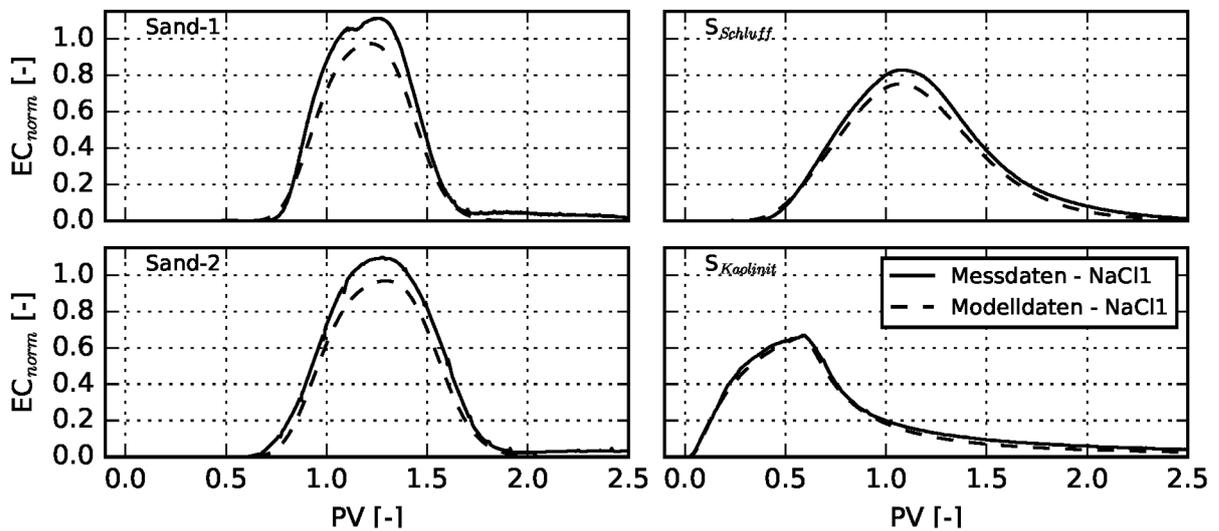


Abbildung 4.13: Durchbruchkurven der Versuche 04 und 17 (NaCl1-Wasser) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der CXTFIT-Modellierung.

Tabelle 4.11 verzeichnet die ermittelten Parameter der Modellierung als sediment-spezifisch zusammengefasste Mittelwerte aller Versuche.

Tabelle 4.11: Mittels CXTFIT bestimmte Transportparameter der Laborsäulen.

Säule	n_e [-]	F [-]	α_L [cm]			ω [-]			R [-]		
			Alle	Inv.	Salz	Alle	Inv.	Salz	Alle	Inv.	Salz
Sand-1	0.31	1	0.26	0.34	0.16	0.28	0.25	0.33	1.02	1.04	1
Sand-2	0.29	1	0.41	0.65	0.37	0.04	0.14	0.02	1.01	1.1	1
$S_{Schluff}$	0.24	0.27	1.83	2.11	1.46	0.24	0.25	0.23	1.45	1.78	1
$S_{Kaolinit}$	0.17	0	14.49	15.74	12.81	0.66	0.84	0.41	1.27	1.54	1

Ferner wurden Mittelwerte getrennt nach inversen (01-03, 05, 15) und Salzungsversuchen (04-07, 09, 11-14, 17) bestimmt. Im Anhang A.3 befindet sich eine weitere Tabelle mit sämtlichen Parametern aller modellierter Versuche (Tabelle A.2).

Die effektiven Porositäten n_e der Säulen Sand-1 und Sand-2 liegen dicht beisammen und lassen im Vergleich mit den jeweiligen Gesamtporositäten auf einen immobilen Porenraum von 2 bis 4% schließen. Für $S_{Schluff}$ beträgt n_{im} etwa 5% und für $S_{Kaolinit}$ etwa 15%. Dies erscheint angesichts der jeweiligen Feinstkornanteile stichhaltig zu sein. Für F , den Anteil der Sorptionsflächen, die mit dem mobilen Porenwasser equilibrieren, ergibt sich für die Sand-Säulen ein Wert von 1, während F für $S_{Kaolinit}$ 0 beträgt. Dies lässt darauf schließen, dass in der Säule $S_{Kaolinit}$ die Sorption größtenteils im immobilen Porenraum stattfindet. Der Wert für $S_{Schluff}$ von 0.27 weist dagegen auf einen gewissen Anteil der Sorption im mobilen Porenraum hin.

Bei der Dispersionslänge α_L zeigen sich Unterschiede in der Parametrisierung zwischen inversen und Salzungsversuchen. Für die inversen Versuche ergeben sich höhere Dispersionslängen.

Für die Damköhlerzahl ω ist nur für $S_{Kaolinit}$ ein Unterschied in dieser Form erkennbar. Hier ist ω für die inversen Versuche doppelt so hoch wie für die Salzungsversuche. Die auffälligen Werte für Sand-2 sind dabei nicht belastbar, da in dieser zweiten Versuchsserie nur ein inverser Versuch durchgeführt wurde.

Es wurde versucht, die Retardation möglichst bei $R = 1$ zu belassen. Dies war für die inversen Versuche jedoch nicht immer möglich. Daher zeigen sich hier deutliche Unterschiede in der Parametrisierung zwischen inversen und Salzungsversuchen, jedoch nur in den Säulen $S_{Schluff}$ und $S_{Kaolinit}$.

4.3.6 PHREEQC

Zur näheren Betrachtung der sorptiven Prozesse wurden drei Versuche der Säule Sand-2 durch eine intensive Probenahme begleitet. Die entsprechenden Versuche 15 (P), 16 (ArtGW) und 17 (NaCl1) stellen dabei drei Szenarien des Verhältnisses von EC_{Tracer} und EC_{HG} dar. Die Versuche wurden mit dem Programm PHREEQC [Parkhurst und Appelo, 2013] nachgebildet. Dafür wurden die Ionenanalysen des Tracerwassers und des Hintergrundwassers, die ermittelte KAK des Sediments Sand, ein Ionenaustausch und Gleichgewichtsreaktionen mit den Mineralphasen Calcit, Aragonit und Dolomit berücksichtigt.

ERGEBNISSE

Abbildung 4.14 zeigt die Ergebnisse der Ionenanalysen und pH-Messungen als Punktdaten und die modellierten Zeitreihen aus PHREEQC für den inversen Tracerversuch 15 als Linien. Ebenfalls ist die kontinuierliche EC-Messung aufgetragen.

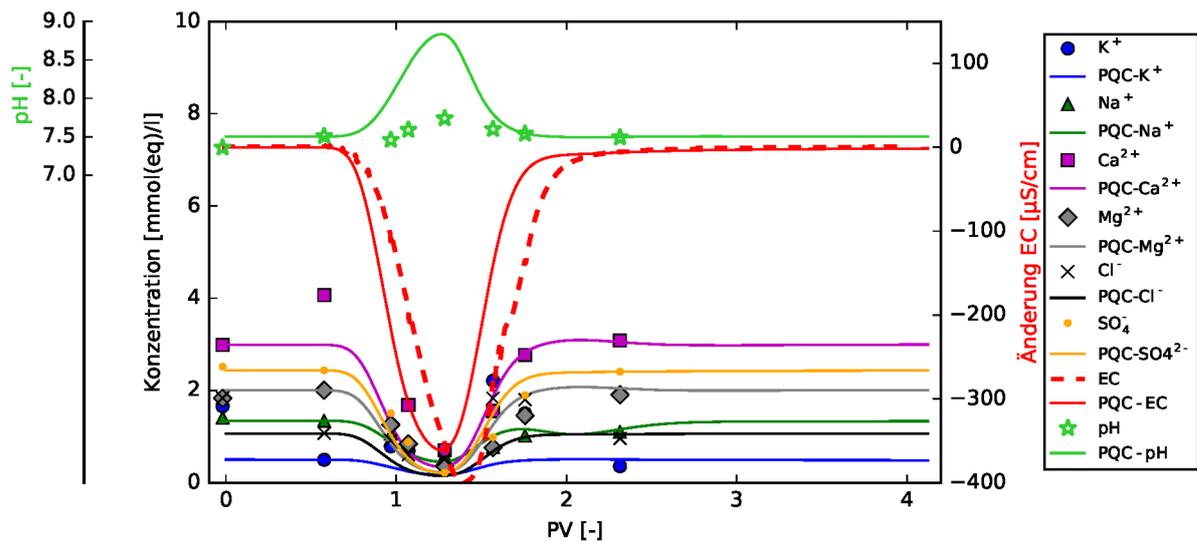


Abbildung 4.14: Durchbruchkurven des Versuchs 15 (P) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der PHREEQC-Modellierung.

Sowohl Messwerte als auch Modelldaten zeigen eine synchrone Verringerung der Hintergrundkonzentrationen aller betrachteten Komponenten. Dabei stimmen die Messdaten und die Modellergebnisse sehr gut überein. Bei der EC wird lediglich der Peakzeitpunkt durch das Modell früher verortet und die Peak-Auslenkung leicht unterschätzt. Die gemessene Änderung des pH-Werts fällt nicht so stark aus wie in den Modellergebnissen.

Die Salzungsversuche 16 und 17 (Abbildungen 4.15 und 4.16) unterscheiden sich deutlich von dem Versuch mit Niederschlagswasser. In beiden Versuchen gibt es einen deutlichen Peak der Cl^- -Ionen, der parallel zu dem EC-Peak und dem inversen SO_4^{2-} -Peak bei etwa 1.25 PV verläuft. Die Anionen-Daten werden durch PHREEQC gut reproduziert. Die EC-Peakhöhen dagegen werden durch das Modell deutlich unterschätzt. Auch der Verlauf der modellierten pH-Werte zeigt bis auf seine mittlere Lage kaum Ähnlichkeit mit den jeweiligen Messwerten in beiden Versuchen.

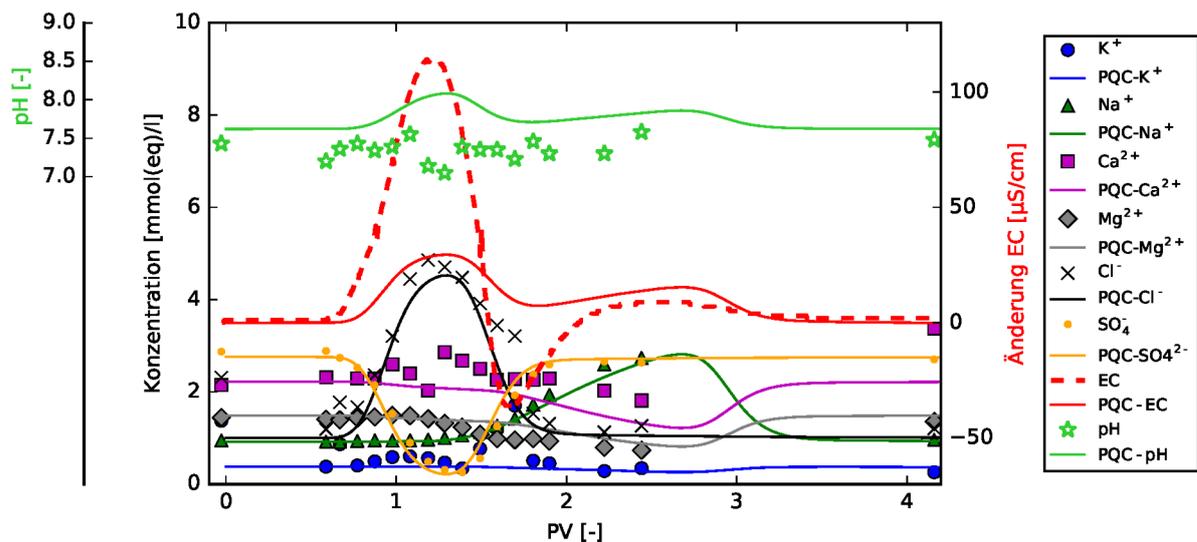


Abbildung 4.15: Durchbruchkurven des Versuchs 16 (ArtGW) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der PHREEQC-Modellierung.

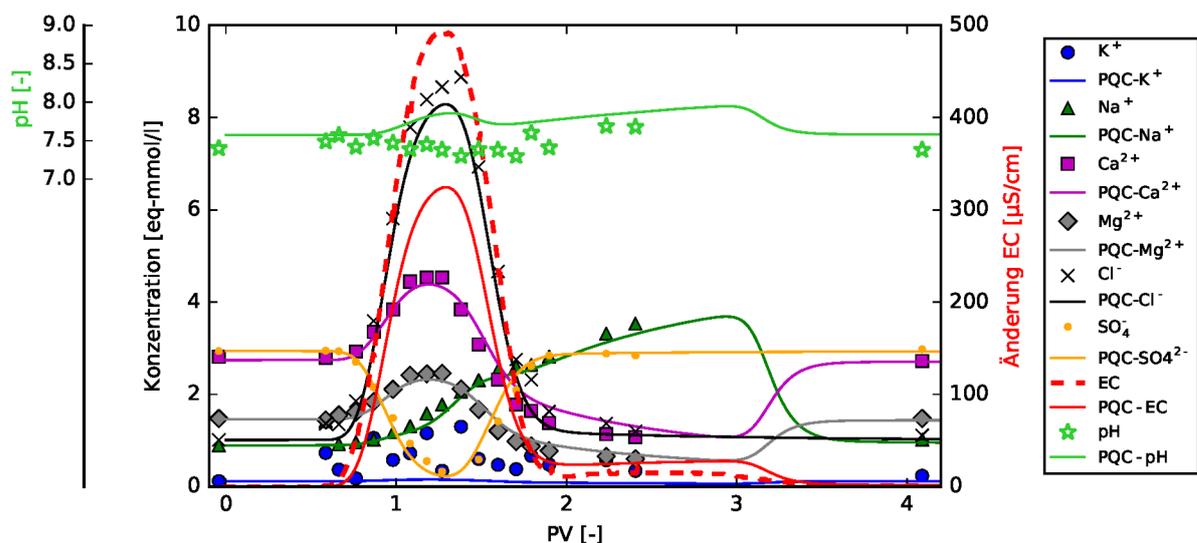


Abbildung 4.16: Durchbruchkurven des Versuchs 17 (NaCl) in gemeinsamer Darstellung mit den Ergebnissen der PHREEQC-Modellierung.

Der Konzentrationsanstieg der Na⁺-Ionen läuft in beiden Versuchen stark verzögert ab und erreicht sein Maximum erst gegen 3 PV. Für den Bereich dieses Peaks fehlen leider Messwerte, jedoch bestätigen die vorhergehenden Analysen und die EC-Messungen die Modellergebnisse. Statt eines Natriumpeaks erhöhen sich parallel zum Cl⁻-Durchgang die Ca²⁺, K⁺ und Mg²⁺-Konzentrationen. Die Ca²⁺- und Mg²⁺-Konzentrationen sinken nach dem Durchgang des Hauptpeaks bis unterhalb ihres Hintergrundwertes ab, erreichen ihr Minimum zum Zeitpunkt des Na⁺-Peaks und steigen dann wieder auf ihre Hintergrundkonzentration an. Dieses Verhalten zeigt sich

besonders deutlich in Versuch 17. Die berechneten Ca^{2+} -Konzentrationen in Versuch 16 bilden die Dynamik nicht korrekt nach. Auch der K^+ -Durchgang findet sich in beiden PHREEQC-Modellierungen nur als kaum wahrnehmbare Änderungen der Konzentration wieder.

4.3.7 DISKUSSION

Die Zusammenschau der vorgestellten Ergebnisse lässt nun einige Schlussfolgerungen hinsichtlich des Vergleichs der Sedimente sowie der Durchbruchkurvenformen und -parameter als auch der hydrogeochemischen Prozesse zu.

Die generelle Form der Durchbruchkurven und die Verschiedenheit zwischen den Sedimenten lässt sich durch die zunehmend stärkere hydrodynamische Dispersion in S_{Schluff} und S_{Kaolinit} gegenüber Sand-1 und -2 erklären. Das zeigt sich auch an den mittels CXTFIT ermittelten Dispersionslängen (Tabelle 4.11) und erklärt das frühe Eintreffen des Tracersignals in dem tonhaltigen Sediment S_{Kaolinit} bei gleichzeitig breiter Basis und geringer Höhe der Durchbruchkurven. Auch die ermittelten n_e -Werte erscheinen angesichts der jeweiligen Feinstkornanteile sinnvoll.

Alle Versuche sind überwiegend durch Advektion und Dispersion geprägt. Der Einfluss von Massentransfer zwischen mobiler und immobil Phase ist entsprechend den dort ermittelten höheren Werten für ω nur für die Versuche in Säule S_{Kaolinit} von größerer Bedeutung, wenn er auch für die anderen Versuche nicht vollständig zu vernachlässigen ist. Dieser Einfluss ist auch aus den in Tabelle 4.9 dargestellten Zeiten zwischen Erstankunft des Tracers und dem Erreichen von 90% der normierten Tracerleitfähigkeit ersichtlich. Mit zunehmendem Feinstkornanteil werden die berechneten Zeiten größer.

Die Betrachtung der Schiefe γ der Durchbruchkurven ergibt kein einheitliches Bild. Zwar scheint diese mit höherer Mineralisierung des Tracerwassers zuzunehmen, was laut Harvey und Gorelick [1995] auf stärkeres Tailing hinweisen kann. Allerdings sind für S_{Kaolinit} auch schon die inversen Versuche mit den Wässern D und DGW mit einer erhöhten Schiefe versehen. Die dagegen deutliche Zunahme der Schiefe für Salzungsversuche in den Säulen Sand-1 und Sand-2 ist recht anschaulich auf die sich dem Hauptpeak anschließenden Plateauphasen zurückzuführen.

Auch die gegenüber den Peakzeitpunkten verspätete Ankunft der Massenschwerpunkte der Durchbruchkurven für höhere Werte von EC_{Tracer} in den Säulen Sand-1 und -2 lässt sich auf diese Plateaus zurückführen. Für die anderen Säulen sind die Abstände generell höher. Besonders für S_{Kaolinit} weisen sie auf eine Verzögerung des Tracerdurchgangs hin.

Bezüglich der Auswaschung von Feinstkorn während des Versuchs 08b, die zum Ende der ersten Versuchsreihe führte, wird die hohe und langanhaltende Beschickung der

Sedimente mit NaCl-Lösung verantwortlich gemacht, da die hohen Na⁺-Gehalte zur Dispergierung von Feinstkornanteilen führen kann [Jasmund, 1993].

Eine mögliche Erklärung der angesprochenen Plateauphasen in den Säulen Sand-1 und -2 könnten Dichteeffekte sein. Kretz et al. [2003] berichten von einem instabilen Fließregime in einer Laborsäule für Situationen, in denen niedriger mineralisiertes Wasser unter höher elektrisch leitfähigem Wasser positioniert ist, wie es in den betreffenden Versuchen der Fall ist, wenn nach den Salztracer-Impulsen wieder Grundwasser in die Säule geleitet wird. Dagegen spricht allerdings Versuch 11 in Säule Sand-2, bei dem die Versuchssäule umgedreht wurde (Strömung von oben nach unten) und sich derselbe Effekt zeigte. Die Ursache ist vielmehr in den hydrogeochemischen Prozessen zu suchen, wozu die zweite Versuchsreihe der Säule Sand-2 diente.

Der Versuch 15 (siehe Abbildung 4.14) zeigt eindrucksvoll, dass sich die Verwendung von Niederschlag als Tracer in einem mit Grundwasser gesättigten Sediment deutlich von herkömmlichen Salzungsversuchen abhebt, da hier Ionenaustauschprozesse keine Rolle zu spielen scheinen. So zeigen sowohl die Analysedaten als auch die PHREEQC-Modellierung, dass die Ionenkonzentrationen durch das Ionen-arme Tracerwasser lediglich verdünnt werden. Dass für die inversen Versuche in den anderen Sedimenten mittels CXTFIT Retardationsfaktoren von $R > 1.5$ angepasst wurden, verwundert hierbei allerdings.

Die Versuche 16 und 17 (siehe Abbildungen 4.15 und 4.16) bestätigen die gängige Annahme eines konservativen Transport von Cl⁻-Ionen, deren Durchbruchkurven sehr symmetrisch verlaufen. Auch die SO₄²⁻-Konzentration, die als quasi inverses Tracersignal betrachtet werden kann, wird unbeeinflusst und spiegelbildlich zur Cl⁻-Konzentration verdünnt. Die zugegebenen Na⁺-Ionen verhalten sich dagegen nicht konservativ. Es wird aus den Analyse- und teilweise aus den Modelldaten deutlich, dass die Na⁺-Ionen gegen Ca²⁺-, Mg²⁺- und K⁺-Ionen erst getauscht und dann beim Nachströmen von Grundwasser zurückgetauscht werden. Der resultierende, verzögerte Na⁺-Peak erklärt sowohl das flache Plateau der Salzungsversuche nach dem Hauptpeak (etwa zwischen 2 bis 3 PV) als auch die beschriebene „Schwingung“ des EC-Werts in Versuch 16. Tatsächlich handelt es sich hier um denselben zu Grunde liegenden Effekt. Dass dieser bei Versuch 16 so stark zutage tritt, liegt an der Versuchsanordnung mit $EC_{HG} = EC_{Tracer}$, in der sich Austauscheffekte und veränderte Ionenzusammensetzungen gemäß Gleichung 2.1 stärker auswirken können. Mit zunehmender Mineralisierung reduziert sich dieser relative Effekt, was an kleineren EC_{norm} -Peaks für Versuche mit NaCl2 bis NaCl10 ersichtlich wird. Dass der von CXTFIT angepasste Retardationsfaktor für die Salzungsversuche trotz Ionenaustausch und sichtlichem Tailing durchweg $R = 1$ entspricht, verwundert etwas, kann aber zumindest im Fall der Säulen Sand-1 und -2

daran liegen, dass die Software die Plateauphasen nicht abbilden kann. Die auffällige Unterschätzung der EC-Werte in den PHREEQC-Modellierungen in den Versuchen 16 und 17 könnte ein Hinweis darauf sein, dass nicht alle relevanten Prozesse im Modell berücksichtigt wurden.

Die beobachtete Gruppierung der Durchbruchkurven nach inversen und herkömmlichen Salzungsversuchen hat dabei einen weiteren Grund auf Ebene der Sedimentoberflächen. Im Fall eines inversen Tracers verdünnt dieser die Ionenkonzentrationen zunächst im mobilen Porenraum. Die mit Ionen besetzten Oberflächen geben diese basierend auf der sich neu regulierenden Löslichkeiten teilweise an das Porenwasser ab. Auch aus den immobilen Porenräumen kommen die desorbierten Ionen verzögert in den mobilen Porenraum. Die resultierende EC wird durch die desorbierten Ionen erhöht, was in der normierten Darstellung zu den gezeigten flacheren Kurven führt. Bei einem herkömmlichen Salztracer-Impuls findet dieser Effekt jedoch nicht statt, da die Oberflächen schon mit Ionen belegt sind und aufgrund von Abstoßungskräften der Elektronenhüllen nicht unendlich dicht beladen werden können [Atkins und de Paula, 2006].

Der Versuch 10 mit KBr1 zeigt ein deutlich anderes Verhalten als die NaCl-Versuche, was daran liegen kann, dass Kalium keine hohe Austauschneigung hat [Hölting, 1992]. Jedoch liegt trotz nicht vorliegender Schiefe und praktisch gleichzeitigem Eintreten von Peak und Kurvenschwerpunkt, also Merkmalen konservativen Stofftransports, die Wiederfindung nur bei knapp 80%.

4.4 FAZIT

Die durchgeführten Laborversuche bestätigen, dass die EC aufgrund der hydrogeochemischen Prozesse in der Hydrogeologie, anders als beispielsweise Cl^- -Ionen, nicht als konservatives Tracersignal eingesetzt werden kann [Mastrocicco et al., 2011]. Anders als in Mastrocicco et al. [2011] wurden hier deutlich längere Kontaktzeiten und eine systematische Auswahl verschiedener Sedimente und Tracerwässer in verschiedenen Abstufungen ihrer Mineralisierung betrachtet. Auf diese Weise konnte für das Sediment Sand gezeigt werden, dass der am Säulenablauf gemessene EC-Wert sogar den EC-Wert der Tracerlösung übersteigen kann, was sich besonders deutlich am Versuch 16 mit ArtGW gezeigt hat. Die Auswirkungen dieses Effekts sind also vor allem bei geringer Auslenkung der EC zwischen Tracer und Hintergrund, also einem ungünstigen signal-to-noise-ratio, von Relevanz. Für Niederschlag (oder demineralisiertes Wasser) als Tracer kann jedoch zumindest für das Sediment Sand Ionenaustausch als relevanter Prozess ausgeschlossen werden, was die Anwendung von EC hinsichtlich der zeitlichen

Transportaspekte durchaus zu einem konservativen Tracersignal macht. Das zeigt sich vor allem an der chemischen Betrachtung des Versuchs 15 mit Niederschlag. Die niedrige Wiederfindung, die in allen Versuchen mit inversen Tracern weniger als 100% beträgt, spricht jedoch gegen eine mengenmäßige konservative Eigenschaft. Die künstlich mit Salz in ihrer Leitfähigkeit erhöhten Tracer weisen als nicht natürliche Wässer eine unähnliche Mineralisierung zum Hintergrund auf. Dies birgt unter anderem Potential für Ionenaustausch und Gleichgewichtsreaktionen, was zu dem abweichenden Verhalten in den Batchkinetiken und zu Verzögerungen der Durchbruchkurven führt.

Anders als von Müller et al. [2010] bei ihrer vergleichenden Betrachtung zweier Säulenvorversuche eines feldskaligen Experiments beschrieben, scheint es einen deutlichen Unterschied zwischen der Zugabe eines inversen Tracers und einem normalen Tracer zu geben, was sich gut an den Durchbruchkurven und ihren zeitlichen Momenten belegen lässt. Auch die durchgeführte Parametrisierung mit CXTFIT legt nahe, dass bei Verwendung eines inversen Tracers, dessen EC-Wert gegenüber dem Hintergrund verringert ist, andere Transportparameter gefunden werden als für herkömmliche Salzungsversuche. Die beiden Versuchsmodi weisen also unterschiedliche Eigenschaften in ihrem Transportverhalten auf, die es bei der Anwendung und Auswertung zu berücksichtigen gilt.

5 GELÄNDEMETHODIK UND DEREN MACHBARKEIT AM BEISPIEL DES TESTFELDS IN PIRNA

Nach der Analyse natürlicher Variabilitäten potentieller Tracersignale des Niederschlags und des Grundwassers in Kapitel 3.1 und der eingehenden Betrachtung relevanter Prozesse auf Laborskala (Kapitel 4.1) soll nun die Anwendung der Methode auf Feldskala beschrieben werden. Die Schwerpunkte liegen dabei auf einer großskaligen Sammlerkonstruktion und einem Push-Pull-Versuch als Machbarkeitsstudie auf dem Lehr- und Forschungsfeld Grundwasser in Pirna (siehe Abbildung 3.16).

Im Rahmen der Anwendung wurde auch ein Verfahren zur Ableitung lokaler Elbewasserstände basierend auf tagesaktuellen Pegelständen in Pirna und Dresden sowie mittleren Wasserspiegelneigungen entwickelt und geprüft, ob dieses Vorteile gegenüber einem herkömmlich angewendeten linearen Interpolationsansatz aufweist.

5.1 INTERPOLATIONSVERFAHREN DER ELBWASSERSTÄNDE AM STANDORT PIRNA

Das Testfeld in Pirna liegt etwa 50 bis 150 *m* vom Ufer der Elbe entfernt. Daher müssen Betrachtungen hydrogeologischer und hydrodynamischer Prozesse mit analytischen oder numerischen Modellen den Einfluss des Elbwasserstands miteinbeziehen. Dazu bieten sich die Wasserstände der Pegel Pirna (200 *m* elbaufwärts vom Testfeld) und Dresden (etwa 21 *km* elbabwärts) an, deren Daten automatisiert alle 15 Minuten durch das Wasserstraßen- und Schifffahrtsamt Magdeburg [WSA] erfasst werden und öffentlich zugänglich sind (siehe <https://www.pegelonline.wsv.de>). Um räumlich und zeitlich hoch aufgelöste Randbedingungen für das Testfeld zu erhalten, bietet sich zunächst eine einfache lineare Interpolation der Wasserstände zwischen den beiden Pegeln zu den verschiedenen Zeitpunkten an. Die Zuverlässigkeit dieser Methode ist jedoch zweifelhaft, da ein lineares Gefälle des Elbwasserspiegels über einen 21 *km* langen Flussabschnitt selbst bei stationären Abflussbedingungen unrealistisch ist.

5.1.1 INTERPOLATIONSVERFAHREN

Aus diesem Grund soll ein komplexeres Verfahren der Wasserstandsinterpolation beschrieben werden, das jedoch ohne die Verwendung hydrodynamischer Modelle auskommt. Das schließt allerdings den Einsatz des Verfahrens bei deutlich instationären Abflussbedingungen aus.

LINEARE INTERPOLATION

Eine lineare Interpolation der Wasserstände an den 21 km auseinanderliegenden Pegeln Pirna und Dresden stellt das herkömmliche Verfahren für die Abschätzung der Flussrandbedingung des Testfelds Pirna dar. Dabei berechnet sich der Wasserstand [WS] an einem Ort x zwischen den Pegeln zu:

$$WS(x) = WS_{Pirna} + (x - x_{Pirna}) \left(\frac{WS_{Dresden} - WS_{Pirna}}{x_{Dresden} - x_{Pirna}} \right) \quad (5.1)$$

Die mit dieser Gleichung 5.1 berechneten Neigungen der Wasseroberfläche liegen in der Größenordnung von etwa 0.25 bis 0.30‰.

FIXIERUNGSBASIERTE INTERPOLATION

Das spezifischere Verfahren beruht im Wesentlichen auf der Auswertung von Daten mehrerer Wasserspiegellagenfixierungen der Elbe zwischen Pirna und Dresden. Bei einer Wasserspiegellagenfixierung werden idealerweise bei stationären Abflussbedingungen in einer möglichst kleinen Zeitspanne die Wasserspiegel in m ü. NHN an diskreten Punkten entlang der Gewässerachse geodätisch vermessen. Der Auswertung lagen vier Wasserspiegellagenfixierungen (Tabelle 5.1) zugrunde, deren Daten bei dem WSA Magdeburg erfragt werden konnten.

Tabelle 5.1: Übersicht der vorliegenden Wasserspiegellagenfixierungen.

Nr.	Datum	Q in Dresden [m ³ /s]	räumliche Auflösung [m]	Datenlücken vorhanden
1	11.03.2009	983.0	100	nein
2	28.09.2009	86.5	10-600	unklar
3	18.06.2013	694.0	25	ja
4	06.07.2015	106.0	25	nein

Wasserspiegellagenfixierung Nr. 2 wurde aus der Analyse ausgeschlossen, da vor allem im interessanten Bereich auf Höhe des Testfelds eine nur sehr grobe räumliche

Auflösung gegeben war. Die Intervalle der Wasserspiegellagenfixierung Nr. 1 wurden aufgrund ihrer geringeren räumlichen Auflösung auf jeweils vier 25-*m*-Intervalle mit gleichem Gefälle aufgeteilt, um eine einfachere Analyse zu ermöglichen. Im Datensatz Nr. 3 wurden Datenlücken in den Wasserständen, welche jedoch nicht im Bereich des Testfelds auftraten, linear interpoliert.

Nach Vorbereitung der Daten wurden für jeden Messpunkt (in Flusskilometern) arithmetische Mittelwerte gebildet. Abbildung 5.1 zeigt die lokalen Neigungen auf den ersten vier Kilometern stromabwärts vom Pirnaer Elbpegel sowie die Mittelwerte.

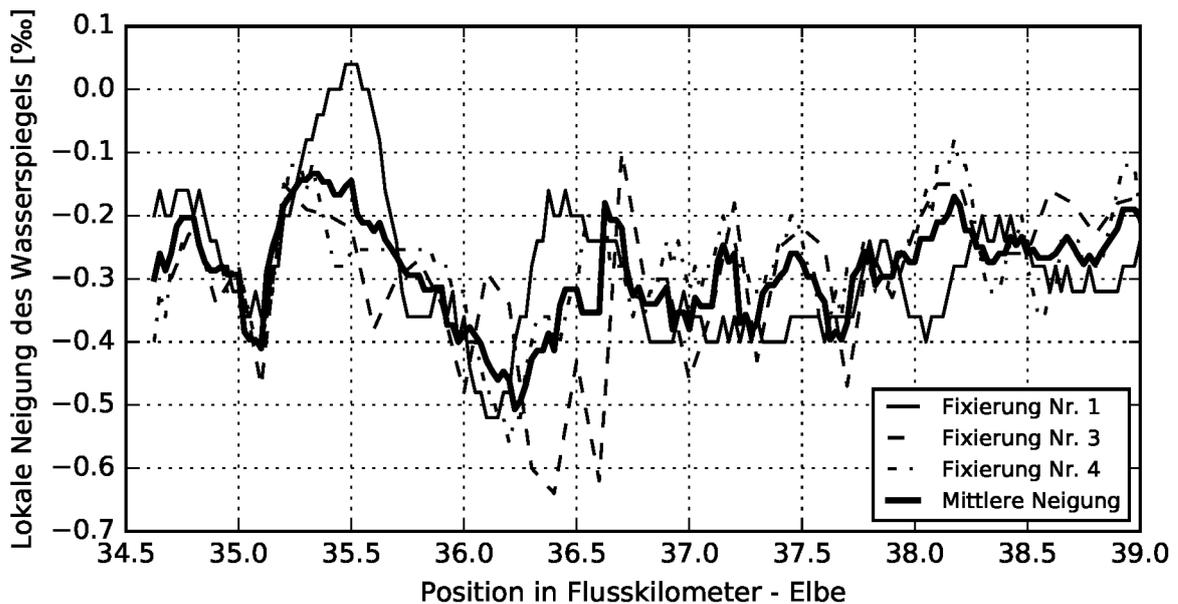


Abbildung 5.1: Lokale Neigungen des Wasserspiegels auf den ersten vier Kilometern unterhalb des Pegels Pirna.

Ein recht deutlicher Unterschied zeigt sich zwischen den ähnlichen Datensätzen Nr. 1 und 3 und dem Datensatz Nr. 4. Letzterer wurde bei Niedrigwasserbedingungen erfasst, während die anderen bei Abflüssen deutlich über dem Mittelwasserabfluss gemessen wurden, was die Mittlung entsprechend wichtet.

Mit den mittleren Neigungen können vom Pegel Pirna ausgehend die lokalen Wasserstände in *m* ü. NHN berechnet werden. Dabei ist es jedoch noch notwendig, die aus den drei Wasserspiegellagenfixierungen erhaltenen lokalen Neigungen anhand des aktuellen, globalen Gefälles zwischen den Pegeln Pirna und Dresden mit einem Kompensationsfaktor *k* auszugleichen (Gleichung 5.2). Aus den mit diesem Faktor multiplizierten mittleren, lokalen Neigungen werden dann die Wasserstände berechnet.

$$k = \frac{\text{Gefaeelle}_{\text{global,aktuell}}}{\text{Mittelwert}_{\text{lokaleNeigungen}}} \quad (5.2)$$

5.1.2 ERGEBNISSE

Einen Vergleich der mit linearer und mit fixierungsbasierter Interpolation berechneten Wasserspiegel auf dem Flussabschnitt Pirna bis Dresden zeigt die Abbildung 5.2. Er zeigt, dass die Methode der linearen Interpolation vor allem im mittleren Streckenabschnitt teils massiv die Ergebnisse der Methode mit den lokalen Neigungen übersteigt. Bei Flusskilometer 46.1 sind es maximale 0.255 m.

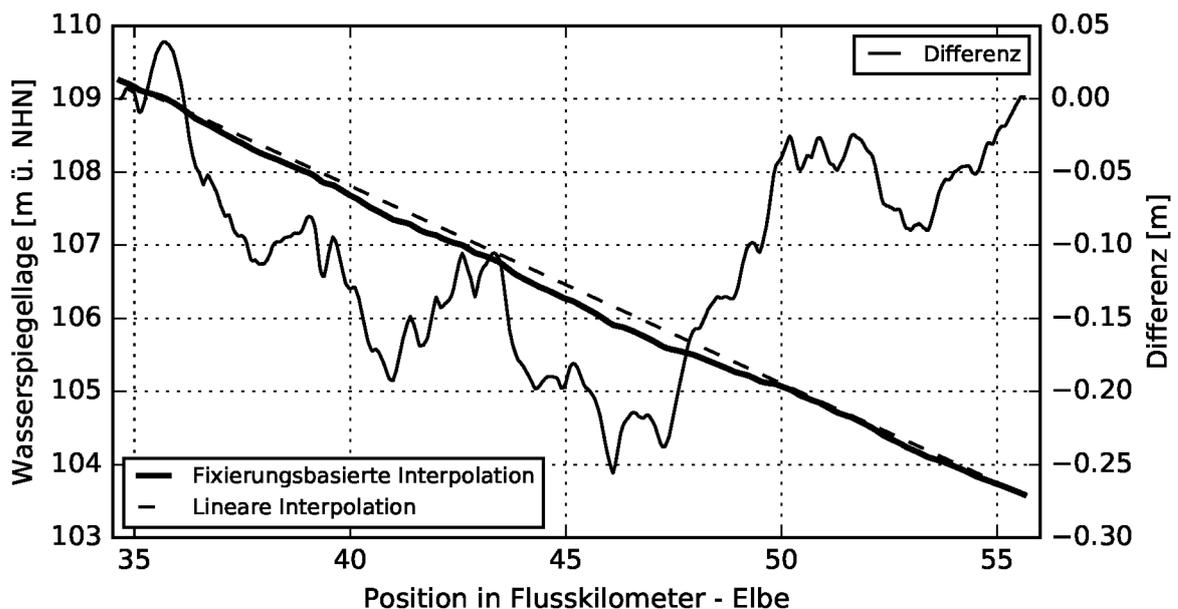


Abbildung 5.2: Berechnete Wasserspiegel zwischen den Elbpegeln Pirna und Dresden für den 23.09.2016 - 15 Uhr nach linearer und mit fixierungsbasierter Interpolation, sowie die resultierenden Differenzen.

5.1.3 FAZIT

Die fixierungsbasierte Interpolation der lokalen Neigungen ermöglicht spezifischere Interpolationen des Wasserspiegels zwischen den Pegeln Pirna und Dresden. Dies hat vor allem für die mittleren Teilbereiche eine deutliche Verbesserung bei der Verwendung als Randbedingungen zur Folge. Für das sehr knapp unterhalb des Pegels Pirna liegende Testfeld sind die Auswirkungen jedoch verschwindend gering. Sie bewegen sich zwischen +0.007 und -0.009 m. Stärkeren Einfluss hat hier natürlich die Randbedingung des vorgegebenen Wasserstands am Pegel Pirna.

Eine weitere Verbesserung der Methode könnte in der Verwendung von mehr Rohdaten aus Wasserspiegellagenfixierungen bestehen. Auch an eine Wichtung der berücksichtigten Wasserspiegellagenfixierungen bei der Mittelbildung der lokalen Neigungen entsprechend den aktuellen Abflussverhältnissen ist zu denken.

5.2 SAMMLUNG VON REGEN ALS GRUNDWASSERTRACER

Dieses Kapitel besteht im Wesentlichen aus der Übertragung der Veröffentlichung „Collected rainwater as cost-efficient source for aquifer tracer testing“ von Tritschler et al. [2019] (inklusive dem zugehörigen Zusatzmaterial) ins Deutsche. Jedoch wurden an der Struktur deutliche Änderungen vorgenommen, um inhaltliche Dopplungen in dieser Arbeit zu vermeiden.

5.2.1 GROSSKALIGER REGENSAMMLER

Um für einen Feldversuch eine große Menge Niederschlag innerhalb eines kurzen Zeitraums sammeln zu können, ist eine große Oberfläche notwendig. Auf der Suche nach einer praktikablen Regensammelmethode für die Wasserversorgung eines kenianischen Dorfs hat Andersen [2014] zahlreiche Methoden zur effizienten Regensammlung zusammengetragen und bewertet.

An Standorten mit nahegelegenen, zugänglichen und gedeckten Gebäuden können deren Regenfallrohre angezapft werden, um den Regen oder die Schneeschmelze in ein passendes Reservoir zu leiten. Allerdings kann abhängig von dem Material der Dachfläche, beziehungsweise deren Exposition gegenüber Schadstoffen das so abgeleitete Regenwasser, aber auch schon der Regen selbst [Ouyang et al., 2015], mit Schwermetallen von benachbarten Straßen [Thomas und Greene, 1993], Pestiziden aus der Landwirtschaft [Bucheli et al., 1998] oder organischen Materialien wie Laub, Algen, Pollen und Bakterien [Lighthart, 2000] verunreinigt sein. Eine angepasste Aufbereitung des gesammelten Wassers kann vor einer Eingabe als Tracerlösung ins Grundwasser notwendig sein. Zur Abschätzung des Verschmutzungsgrades einer Oberfläche (zum Beispiel für Straßen oder Gebäude) und zur Ermittlung angemessener Aufbereitungsmaßnahmen können in Deutschland das Merkblatt DWA-M 154 [DWA, 2007] und das Arbeitsblatt DWA-A 102 [DWA und BWK, 2017] als Orientierung herangezogen werden.

Folglich kann es problematisch sein, abgeleiteten Niederschlag von bestehenden Oberflächen mit einer langen Expositionsvergangenheit und potentiell gefährlichen Ablagerungen zu Zwecken der Tracersammlung zu verwenden. Andere von Andersen [2014] vorgestellte Optionen der Regensammlung beruhen hauptsächlich auf freistehenden Konstruktionen, die mit Blech oder Plastikfolien abgedeckt sind. Die Verwendung von Blech erfordert eine solide Unterkonstruktion und ist für modular aufgebaute Sammlerentwürfe sehr interessant, wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Unbenutzte Gewebeplanen aus hochdichtem Polyethylen [HDPE], die ausschließlich zu Zwecken der Niederschlagssammlung verwendet werden, haben bereits Anwen-

dung in anderen Sammlerkonstruktionen gefunden [Yu et al., 2011; Goetvinck, 2014]. Allerdings beinhalten solche Gewebeplanen meistens Weichmacher, wie zum Beispiel Phthalate, und können zusätzlich mit wasserabweisenden Stoffen beschichtet sein, die von UV-Strahlung abgebaut werden können. Beide Stoffgruppen können über das abfließende Wasser in die Umwelt gelangen. In die Planen eingearbeitete UV-Stabilisatoren können diese Effekte verringern. An Standorten mit geneigtem oder stufenförmigem Gelände kann das natürliche Gefälle verwendet werden, um Niederschlag auf einer ausgebreiteten Gewebeplane zu sammeln und über Abflussrinnen an den unteren Kanten zu einem Behälter zu leiten.

Wenn jedoch keine geeigneten Dachflächen vorhanden sind und das Gelände flach ausgeprägt ist, muss ein großskaliger Regensammler mit einer künstlichen, erhöhten Oberfläche gebaut werden. Dieser ist idealerweise in direkter Nachbarschaft eines Eingabebrunnens aufzubauen und so konstruiert, dass er mit geringem Aufwand an andere Orte transportiert werden kann. Gefahren für eine solche freistehende Konstruktion sind hauptsächlich starke Winde und Starkregenereignisse, die eine Wassersackbildung der Gewebeplane verursachen können. Das Gewicht des aufgestauten Wassers kann dann die Konstruktion einstürzen lassen, was beim Bau des Sammlers berücksichtigt werden muss.

Ein solches Sammelsystem soll im Folgenden vorgestellt werden. Hierfür wurde ein Intermediate Bulk Container [IBC] aus HDPE mit einem Fassungsvermögen von etwa 1 m^3 als Sammelbehälter gewählt. Darum herum wurde ein innerer Rahmen mit einer Grundfläche von 2 m auf 2 m und einer Höhe von 1.8 m aus Kanthölzern errichtet, wie in Abbildung 5.3 gezeigt. Diese Unterkonstruktion diente dazu, die Gewebeplane aufzuspannen und die Neigung der Sammeloberfläche zu definieren.

Als Sammleroberfläche wurde eine UV-stabilisierte HDPE-Gewebeplane der Außenmaße 4 m auf 4 m verwendet. Verstärkungen an den Kanten der Folie und Verbindungen von diesen zum inneren Rahmen waren essentiell für die mechanische Stabilität des Sammlers. Die Ecken und die Kantenmitten wurden von Zeltstangen gehalten, die mit jeweils zwei Leinen nach außen abgespannt waren, wie in Abbildung 5.3 zu sehen. In der Mitte der Plane war ein Trichter mittels einer großen Rohrschelle angebracht, der das ablaufende Wasser in den IBC leitete. Über die Gewebeplane war ein engmaschiges Netz gespannt, das verhinderte, dass Laub den Trichter verstopft oder in den IBC gespült wird (nicht in Abbildung 5.3 dargestellt). Die gesamten Materialkosten belaufen sich auf etwa 400 € . Eine Materialliste mit grober Kostenübersicht ist im Anhang A.4 als Tabelle A.3 gegeben.

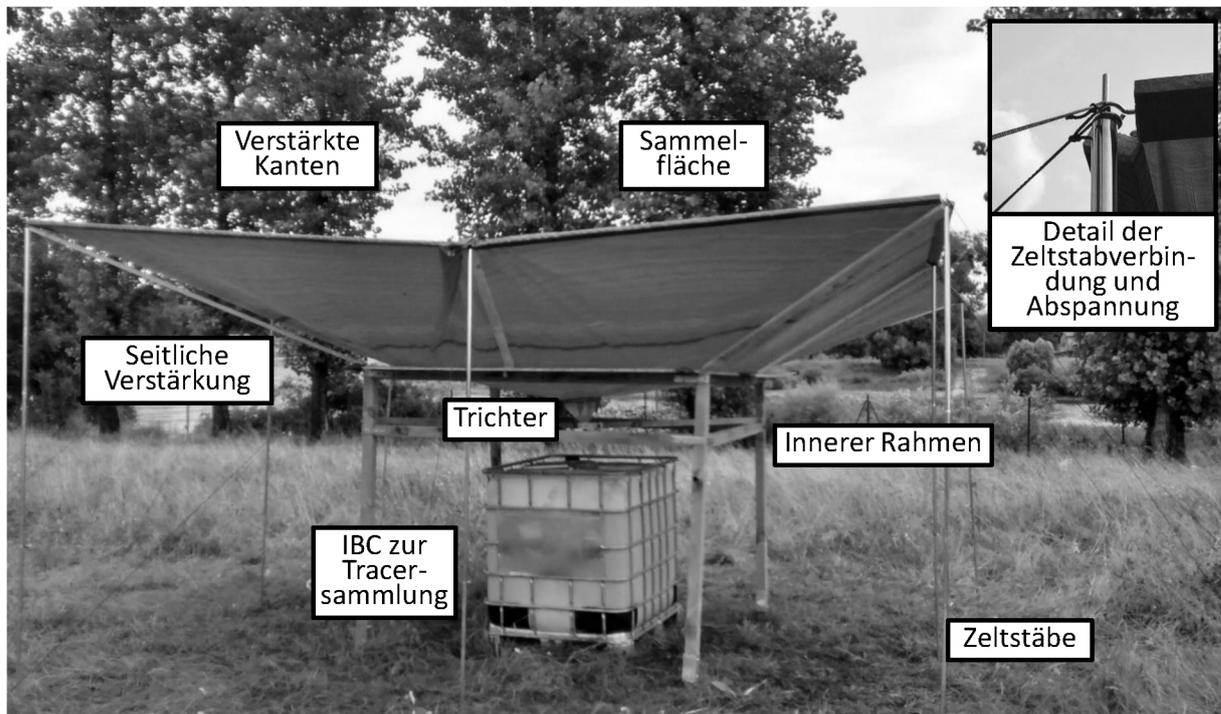


Abbildung 5.3: Großskaliger Regensammler in Pirna (2016). Abbildung nach Tritschler et al. [2019].

5.2.2 ANWENDUNG IN PIRNA

Der Sammler wurde auf dem Testfeld in Pirna aufgebaut, das in Kapitel 3.3.2 bereits vorgestellt wurde. Darin werden auch die Ergebnisse einer Messkampagne vorgestellt, deren Ziel es war, die natürlichen Variabilitäten der potentiellen Tracersignale zu erfassen. In Tabelle 3.2 sind diese Ergebnisse für Pirna und andere Standorte zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass sich vor allem die Monate Mai bis Juli für die Sammlung von Niederschlag als Tracerlösung eignen.

Im Jahr 2016 wurde in zwei Phasen die Sammeltechnik praktisch erprobt. Nach dem ersten Aufbau des Sammlers am 19. Mai 2016 wurde bis zum 9. Juni 2016 Niederschlag als „Frühjahrs-Regen 2016“ gesammelt. Daran schlossen sich leider notwendig gewordene Reparaturen und technische Verbesserungen an, die zu der hier beschriebenen, stabilen Konstruktion führten. Dadurch konnte jedoch in den für die Sammlung besonders geeigneten Monaten Juni und Juli kein Regen aufgefangen werden. Ab dem 30. September 2016 wurde dann mit dem Sammler bis zum 2. November 2016 der „Herbst-Regen 2016“ gesammelt.

Die Tabelle 5.2 fasst die Tracereigenschaften der erhaltenen Wässer im Bezug auf das Grundwasser des Testfelds Pirna zusammen. Zum Vergleich sind dabei in Klammern Volumen-gewichtete Mittelwerte aus dem kleinen Niederschlagssammler der fortlaufenden Messkampagne für Stabilisotopensignaturen und EC-Werte gegeben. Daraus

geht hervor, dass das im IBC gesammelte Wasser während seiner Aufenthaltszeit weder isotopisch noch in seiner EC bedeutend verändert wurde. Eine Ausnahme stellt die Differenz des $\delta^2\text{H}$ -Werts des „Frühjahrs-Regen 2016“ dar, die möglicherweise auf Messunsicherheiten und Fehlerfortpflanzung in der Volumen-gewichteten Mittelwertbildung zurückgeht.

Tabelle 5.2: Eigenschaften der im großskaligen Regensammler aufgefangenen Tracerlösungen. Tabelle nach Tritschler et al. [2019].

Wasser	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ vs. VSMOW2]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$\Delta\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\Delta\delta^2\text{H}$ [‰]	ΔEC [$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Grundwasser	-8.4	-61.2	540	/	/	/
Frühjahr-Regen 2016	-7.5 (-7.8)	-50.6 (-54.8)	16 (19)	+0.9	+10.6	-524
Herbst-Regen 2016	-9.3 (-9.6)	-65.0 (-64.4)	21 (18)	-0.9	-3.8	-519
Schnee*	-16.6	-123.4	43	-8.2	-62.2	-497

(...) Volumen-gewichtete Mittelwerte der wöchentlichen Niederschlagsbeprobung stehen in Klammern.

* Zum Vergleich sind Daten der Schneesammlung in Dresden aus Binder et al. [2019b] angegeben.

Die Daten zeigen, dass die gesammelten Wässer aus isotopischer Sicht nicht ohne weiteres für einen Tracerversuch verwendet werden konnten. Im Gegensatz dazu ist ein zu Vergleichszwecken aufgeführter, gesammelter Schnee aus Dresden [Binder et al., 2019b] stark vom lokalen Grundwasser in Pirna ausgelenkt.

5.3 FELDVERSUCH

Obwohl der „Herbst-Regen 2016“ isotopisch nicht direkt für eine Anwendung als Tracerlösung geeignet war, wurde das Wasser im Rahmen einer Machbarkeitsstudie für einen Tracertest verwendet, nachdem es mit Deuteriumoxid versetzt wurde. Dabei wurde die resultierende Auslenkung $\Delta\delta^2\text{H}$ so gewählt, dass sie einem typischen Sommerregen in Pirna entsprach (siehe Tabelle 3.2). Weiterhin konnte die EC ohne weiteres als Tracersignal verwendet werden.

5.3.1 DURCHFÜHRUNG

Der Test wurde am 8. Dezember 2016 im Brunnen Nr. 7 (siehe Lageskizze in Abbildung 3.16) durchgeführt. Der Brunnen ist bis auf 14 m u. GOK abgeteuft und ist in Abbildung

5.4-rechts genauer skizziert.

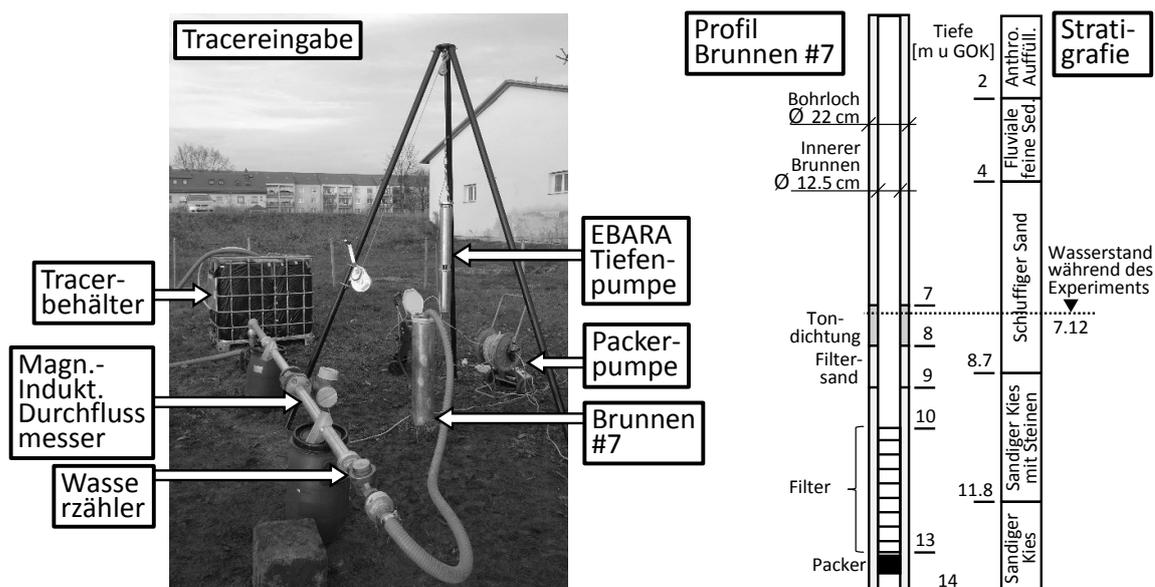


Abbildung 5.4: Links: Tracertest-Aufbau (Eingabephase) - rechts: Ausbauprofil und Stratigraphie des Brunnens Nr. 7 (basierend auf Brunnenbau Wilschdorf GmbH [2016] und Dietze und Dietrich [2012]). Abbildung nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].

Brunnen Nr. 7 und die benachbarten Bohrbrunnen sind demnach ausschließlich in der hochleitfähigen Schicht des Grundwasserleiters verfiltert. Eine Tondichtung verhindert vertikale Wasserbewegungen innerhalb der Ringraumschüttung.

In Abhängigkeit von der Tracertestkonfiguration und der Stärke der Auslenkung der Tracersignale zwischen Niederschlag und Grundwasser sind verschiedene Mengen Niederschlagswasser für einen Test auf Feldskala nötig. Die Mengen variieren dabei zwischen wenigen hundert Litern bis zu mehreren Kubikmetern je m Mächtigkeit, wie in Binder et al. [2019a] demonstriert wird. Für die hohen Mengen benötigten Wassers sind vor allem Verdünnung bei der Eingabe, Dispersion während des Fließens und Vermischung mit Hintergrundwasser bei der Entnahme verantwortlich [Davis et al., 1980]. Einbohrlochversuche benötigen dabei die geringsten Mengen an Tracerlösung. Das eingegebene Wasser wird auch die hydraulischen Fließbedingungen des Grundwassers beeinflussen, was bei der Auswertung eines Tracertests berücksichtigt werden muss.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Menge verfügbaren Wassers (880 l) wurde für die Machbarkeitsstudie ein Push-Pull-Test [Leap und Kaplan, 1988] mit der Eingabe eines Chasers und einer kurzer Driftphase gewählt. Ein solcher Versuch liefert aufgrund der kurzen Aufenthaltszeiten und der geringen Eindringtiefe des Tracers in den Grundwasserleiter hauptsächlich lokale Informationen um den verwendeten Brunnen herum. Da Push-Pull-Tests jedoch einen geringen Aufwand erfordern, könnten sie an mehreren

Brunnen eines Untersuchungsgebiets wiederholt werden, um einen aussagekräftigeren Blick auf die Eigenschaften des Grundwasserleiters zu erhalten.

Nach der Entnahme von etwa dem dreifachen Standwasservolumen des Brunnens (etwa $3 \times 220 \text{ l}$) wurden weitere 320 l unveränderten Grundwassers gefördert und zur Verwendung als Chaser zwischengelagert. Dabei soll das direkt nach dem Tracer eingegebene Chaser-Wasser die Tracerlösung aus dem Brunnen und dem Ringraum in den Grundwasserleiter drücken. Die Tracersignale sowie ihre Entsprechung im Grundwasser und Chaserwasser sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Relevante Tracer- und Grundwasserspezifikationen des durchgeführten Feldversuchs. Tabelle nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].

Größe	Tracer	Grundwasser	Chaser
EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	35	551	551
$\delta^2\text{H}$ [‰ vs. VSMOW2]	41.6	-61.2	-61.2
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	2	12.3	11.8

In der Tiefe von 13 m u. GOK, knapp unterhalb der Filterstrecke, wurde ein einzelner Packer angebracht. Dieser sollte verhindern, dass sich im Brunnensumpf ein Totvolumen bildet, in dem bei der Eingabe unbeabsichtigt Tracerlösung zurückgehalten wird, was zu einem verstärkten Tailing während der Entnahme führen kann. Der Packer wurde entfernt, kurz bevor die Tiefenpumpe für die Entnahme in den Brunnen eingebracht wurde, um einen schadfreien Betrieb der Pumpe zu gewährleisten. In Tabelle 5.4 werden die einzelnen Phasen des Tracerversuchs vorgestellt.

Tabelle 5.4: Spezifikationen der Phasen des durchgeführten Feldversuchs. Tabelle nach Supporting Information zu Tritschler et al. [2019].

Phase	Tiefe [m u. GOK]	Zeit	Pumprate [l/min]	Volumen [l]
GW-Stand in				
Brunnen Nr. 7	7.12			
Tracer Eingabe	7.5	108-87 <i>min</i> vor Entnahme	42	880
Chaser Eingabe	7.5	81-77 <i>min</i> vor Entnahme	81	320
Drift Phase		77-0 <i>min</i> vor Entnahme	0	0
Entnahme	11.5	69 <i>min</i>	164	11350

Die jeweiligen Durchflüsse wurden doppelt mittels eines Wasserzählers (Fa. Metron) und eines magnetisch-induktiven Durchflusszählers (Fa. Endress+Hauser) bestimmt.

Während der Entnahme wurden mittels einer kombinierten EC- und Temperatursonde in einer Durchflussmesszelle diese Größen quasi-kontinuierlich aufgezeichnet. Die Durchflussmesszelle war dabei in einen abgezweigten Schlauch der Hauptleitung eingebaut. Aus dieser Nebenleitung wurden in 2-Minuten-Intervallen Wasserproben in 2-ml-Vials zur späteren Isotopenanalyse von $\delta^2\text{H}$ abgefüllt.

Abbildung 5.5 stellt die auf diese Weise erhaltenen Durchbruchkurven der einzelnen Tracersignale dar. Zusätzlich sind auch Modellergebnisse aufgetragen, die im Kapitel 5.3.2 beschrieben werden. Die Kurven wurden dabei, wie bereits bei den Säulenversuchen im Labor beschrieben, an den Hintergrund- und Tracerwerten normiert, wobei 0 dem Hintergrund- und 1 dem Tracerwert entspricht.

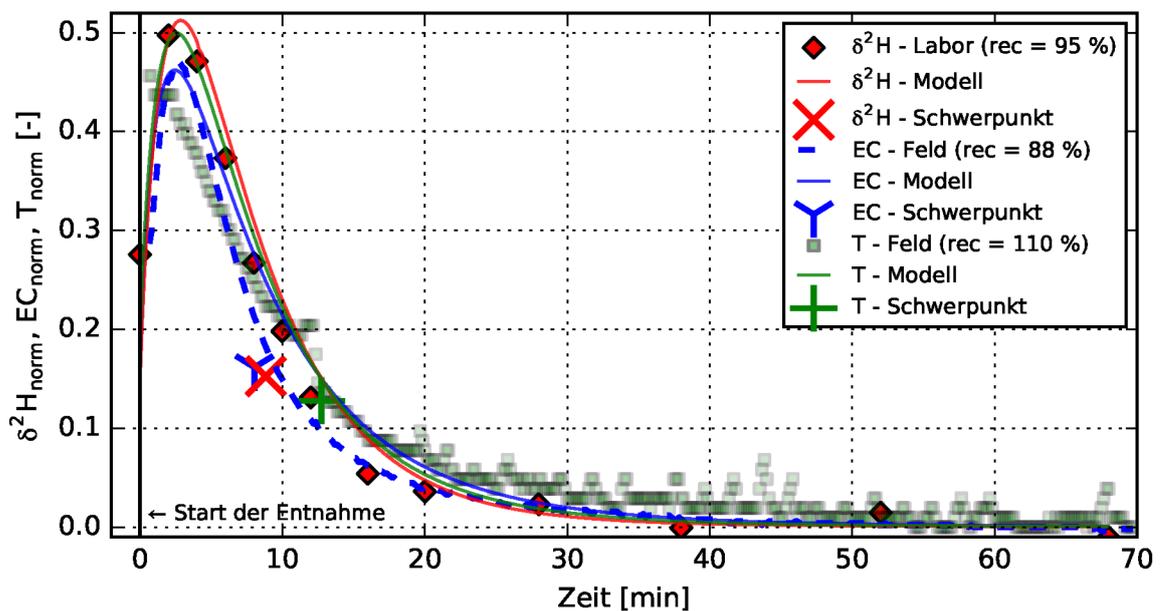


Abbildung 5.5: Normierte und modellierte Durchbruchkurven, berechnete Flächenschwerpunkte und Wiederfindungen [rec] der $\delta^2\text{H}$ -, EC- und Temperatursignale. Abbildung nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].

Die erwartungsgemäß schiefe Durchbruchskurve ist an der linken Seite abgeschnitten, da allem Anschein nach eine Seite der torusförmigen Tracerfahne während der kurzen Driftphase mit der Grundwasserströmung wieder in den Brunnen transportiert wurde. Die normierten Maximalwerte der Durchbruchkurven bewegen sich zwischen 0.46 für EC und Temperatur und 0.5 für $\delta^2\text{H}$, was auf eine Vermischung der Tracerlösung mit Grundwasser und Chaser-Wasser hindeutet.

An den Durchbruchkurven kann ein Tailingeffekt, wie er durch hydrodynamische Dispersion entsteht, beobachtet werden. Die Wiederfindung der Tracer ist außergewöhnlich hoch, was angesichts der geringen Grundwasserdrift und der kurzen Aufenthaltsdauer des Tracerlösungs durchaus plausibel ist. An der EC-Durchbruchskurve kann die

auf Tailingeffekte hinweisende, schiefe Form am deutlichsten gesehen werden. Für EC und $\delta^2\text{H}$ kann dies mit der nicht-instantanen Tracereingabe und dem Rückpumpen als Entnahmekurve begründet werden. Aufgrund der kleinen Skala des Versuchs können allerdings auch Wechselwirkungen zwischen Brunnen und Grundwasserleiter eine Rolle spielen, wie von Brouyère et al. [2005] gezeigt.

Die leicht abweichende Form der Temperatur-Durchbruchskurve kann der Wärmeleitung- und Speicherung in der Sedimentmatrix zugeschrieben werden [Constantz et al., 2003], was zu einem im Vergleich mit den anderen Kurven gedämpften Verlauf der Durchbruchskurve führt. Die Temperaturinformationen müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, was beispielsweise an seltsamen Messabweichungen um 45 *min* nach Entnahmebeginn festgemacht werden kann. Zudem führt die Erwärmung des geförderten Wassers durch die Abwärme der Pumpe zu einer unquantifizierten Beeinflussung des Temperatursignals. Auch ist das Chaser-Wasser während der Lagerung an der Oberfläche um 0.5 K abgekühlt und hat damit die Temperatur im Grundwasser stärker verringert als von der Normierung erfasst, die nur die Tracer- und Grundwassertemperatur berücksichtigt. Diese Punkte könnten die zu große Wiederfindung von 110% erklären.

Die Durchbruchskurven von EC und $\delta^2\text{H}$ zeigen ein hohes Maß an Übereinstimmung. Die Wiederfindung von $\delta^2\text{H}$ ist mit 95% jedoch höher als die der EC mit 88%, was an dem konservativen Verhalten von $\delta^2\text{H}$ beziehungsweise dem in den Säulenversuchen untersuchten Verhalten der EC-Bestandteile liegen kann [Koeniger et al., 2010; Mastrocicco et al., 2011].

5.3.2 NUMERISCHE MODELLIERUNG

Zur weiteren Auswertung und Validierung der Methode wurden die im Tracertest gewonnenen Daten für die inverse Bestimmung der longitudinalen Dispersionslänge α_L , der Diffusionskoeffizienten für $\delta^2\text{H}$ und EC, des Verteilungskoeffizienten für EC, der hydraulischen Leitfähigkeit K_f sowie der effektiven Porosität n_e auf lokaler Skala um Brunnen Nr. 7 mit einem numerischen Grundwassermodell verwendet. Dafür wurden die Softwares MODFLOW [Harbaugh et al., 2017] und MT3DMS [Zheng und Wang, 1999] eingesetzt. Das Modell wurde aus acht numerischen Schichten mit einer gesamten Mächtigkeit von 6 m aufgebaut (siehe Abbildung 5.6-rechts). Die unteren sechs repräsentierten den Hauptgrundwasserleiter, die oberen beiden geringleitfähige, schluffige Lagen. Das numerische Modell wurde entlang der Grundwasserfließrichtung und am Brunnen halbiert, um die Rechenzeit zu reduzieren (siehe Abbildung 5.6-links). Dies führte zu einer räumlichen Ausdehnung des Modells von etwa 17 m Länge (in Fließrichtung) und 8.5 m Breite. Die Zellgröße wurde in Richtung Brunnen zunehmend feiner

und betrug am Brunnen selbst 0.055 *m* auf 0.055 *m*. Die maximale Zellgröße an den äußeren Modellrändern betrug dagegen 0.53 *m* auf 0.53 *m*.

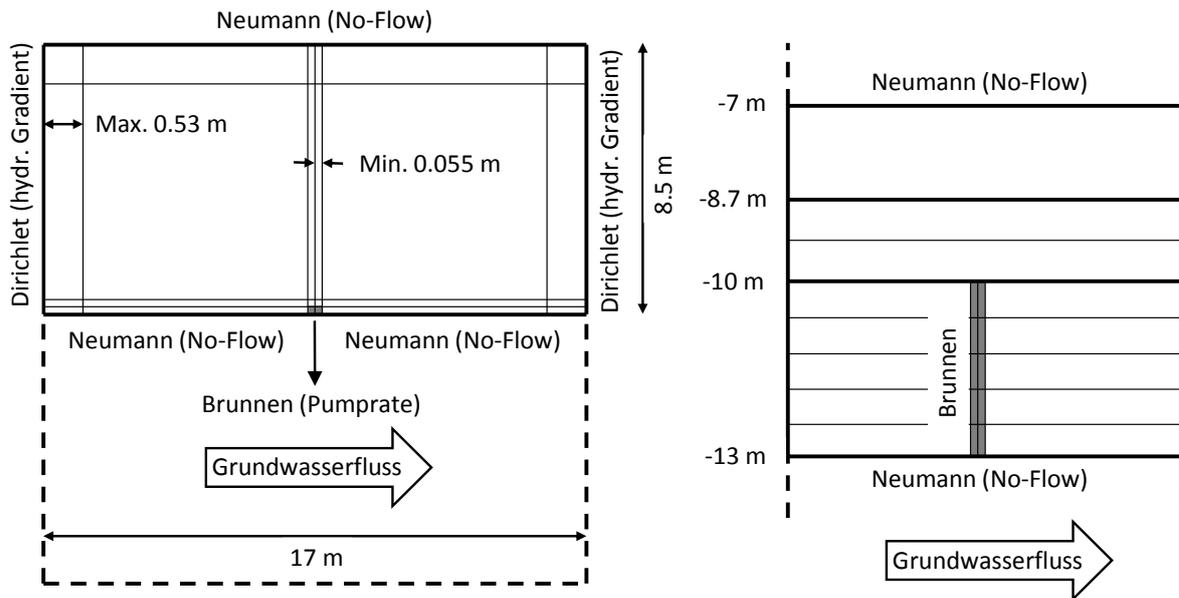


Abbildung 5.6: Schemaskizze des numerischen Grundwassermodells des Push-Pull-Versuchs. Links: Draufsicht; der gestrichelte Bereich wurde aus Symmetriegründen nicht modelliert - rechts: laterale Ansicht.

Die Modellzeit wurde in sechs Phasen aufgeteilt, inklusive einer ersten, stationären Phase zur Berechnung der ungestörten Anfangsbedingungen sowie den instationären Phasen der Tracer- und Chasereingabe, Driftzeit und Entnahme. Die zeitliche Auflösung während der Entnahmephase hatte eine maximale Schrittweite von 250 *s*. Der unter Zuhilfenahme des unter Kapitel 5.1 beschriebenen Interpolationsverfahrens ermittelte hydraulische Gradient $i = 7 \cdot 10^{-4}$ wurde als Dirichlet-Randbedingungen an den gegenüberliegenden, kurzen Modellrändern implementiert. Alle anderen Modellränder wurden mit dem Spezialfall undurchlässiger Ränder der Neumann-Randbedingung versehen. Der Brunnen wurde in Vierteln modelliert, wobei aufgrund der vorgenommenen Halbierung nur zwei davon im numerischen Modell abgebildet wurden. Für den Stofftransport wurde die Dispersions-Advektions-Gleichung mit linearer Sorption gewählt, da Massentransfereffekte des Doppelporositätssystems für die kurze Kontaktzeit als vernachlässigbar erachtet wurden.

Die modellierten Durchbruchkurven sind zu Vergleichszwecken mit den beobachteten Kurven ebenfalls in Abbildung 5.5 dargestellt. Die inverse Modellierung resultierte in einer effektiven Porosität von $n_e = 0.22$, was für sandig-kiesige Grundwasserleiter gemäß Literaturwerten [Höiting, 1992; Davis und DeWiest, 1967] als plausibel erachtet werden kann. Die ermittelte hydraulische Leitfähigkeit $K_f = 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ liegt im Bereich des aus einem Pumpversuch in demselben Brunnen ermittelten Wert von

$K_f = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ [Binder et al., 2019b]. Die weiteren ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Invers bestimmte Modellparameter des Push-Pull-Feldversuchs in Pirna am 8. Dezember 2016. Tabelle nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].

Parameter	generell		
K_f [m/s]	$2.7 \cdot 10^{-2}$		
n_e [-]	0.22		
α_L [m]	0.12		
	$\delta^2\text{H}$	EC	Wärme
Diffusionskoeffizient [m^2/s]	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$
Verteilungskoeffizient [m^3/g]	0	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$

Die $\delta^2\text{H}$ -Durchbruchskurve konnte unter der Annahme keiner Retardation sehr gut an die beobachteten Daten angepasst werden (der Root Mean Square Error [RMSE] beträgt 0.043 und das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei 0.94). Für die EC ergab sich eine gute Anpassung (RMSE = 0.033, $R^2 = 0.94$) für einen sehr hohen Verteilungskoeffizienten von $5.6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{g}$. Die beobachtete Retardation liegt in der reaktiven Natur der EC-Bestandteile begründet [Mastrocicco et al., 2011]. Die Wärmeparameter wurden ausgehend von Literaturwerten der Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit [zum Beispiel Kolditz et al., 2012] invers bestimmt. Allerdings weicht die modellierte Durchbruchskurve vor allem in den ersten Minuten aus den bereits erwähnten Gründen deutlich von den Messwerten ab (RMSE = 0.061, $R^2 = 0.77$).

5.4 FAZIT

Der vorgestellte großskalige Niederschlagssammler hat sich als widerstandsfähig gegenüber starken Winden und Starkregenereignissen erwiesen, bedarf jedoch hinsichtlich Transportfähigkeit und der Sammleroberfläche weiterer Verbesserung. Besonderes Augenmerk sollte darauf gelegt werden, das aufgefangene Wasser nicht durch eine verunreinigte Sammleroberfläche zu verschmutzen und die behördliche Genehmigung beziehungsweise Anwendung des Wassers als Tracer zu verkomplizieren. Betreffend der gesammelten Niederschlagsmenge und der Erhaltung der isotopischen Tracersignaturen hat der Sammler seine Funktionalität bewiesen (Tabelle 5.2). Jedoch wurde der erfolversprechendste Sammelzeitraum im Sommer aufgrund der notwendigen technischen Verbesserungen verpasst. Es muss daher betont werden, dass eine robuste Sammlerkonstruktion, die es erlaubt, Regen zu jeder Zeit zu sammeln, essentiell für

den Erfolg der Methode ist. Andernfalls muss das aufgefangene Wasser, wie im vorliegenden Fall, künstlich mit Deuterium angereichert werden oder es muss bis zum nächsten relevanten Sammelzeitraum gewartet werden.

Es kann festgehalten werden, dass die vorgestellte Methode eine interessante Erweiterung des hydrogeologischen Methodenschatzes darstellt. Ihre Vorteile bestehen in der Tracersammlung vor Ort, dem Einsatz inhärenter Eigenschaften des Wassers und der Möglichkeit, Tracerversuche auch in sensiblen Gebieten beziehungsweise dort anzuwenden, wo hydrogeochemische Bedingungen den Einsatz herkömmlicher Tracersubstanzen nicht erlauben. Zudem bietet die natürliche Kombination mehrerer Tracersignale verlässlichere Ergebnisse und mehr Optionen zur Mischungsanalyse unterschiedlicher Komponenten des Grundwassers (beispielsweise bei Einfluss von Oberflächenwasser). Dazu gehört auch die Verwendung eines $\delta^{18}\text{O}$ -Signals, das anderweitig teuer und nur ethisch fragwürdig zu erzeugen ist.

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

6.1 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu der Fragestellung, ob und unter welchen Bedingungen vor Ort gesammeltes Niederschlagswasser als natürliche Tracerlösung für Markierungsversuche im Grundwasser verwendet werden kann. Dabei wurde auf die Notwendigkeit sowie die technischen Möglichkeiten einer umfassenden Bewertung der natürlichen Variabilitäten der beteiligten Tracersignale $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, EC und Temperatur eingegangen. In diesem Rahmen konnten mehrjährige Zeitreihen der Stabilisotopensignaturen in Niederschlag, Grundwasser und Oberflächenwasser am Standort Pirna erfasst werden und dabei wertvolle Erfahrungen bezüglich der isotopentreuen Niederschlagssammlung gemacht werden.

Für hiesige Verhältnisse ergeben sich daraus vor allem die Monate Mai bis September mit hohen isotopischen Auslenkungen und höheren mittleren Niederschlagssummen als geeignet für die Niederschlagssammlung, wobei die Monate Mai bis Juli aufgrund höherer Zuverlässigkeit bevorzugt werden.

Geeignete Methoden zur Sammlung ausreichend großer Mengen Niederschlag zur Durchführung eines Tracerexperiments können dabei örtliche Gegebenheiten, wie Topografie und Gebäude, berücksichtigen. Für den Fall eines ebenen, unbebauten Untersuchungsgebiets wurde eine Möglichkeit der Sammlung mittels einer Konstruktion aus Holz und einer Gewebeplane beschrieben, die sich grundsätzlich bewährt hat.

Dennoch muss im Rückblick auf ein sehr trockenes Jahr 2018 zu bedenken gegeben werden, dass die vorgestellte Methode sehr stark von den Witterungsbedingungen abhängig ist und damit ein großes unplanbares Moment aufweist, dem nur bedingt durch technische Lösungen beizukommen ist. So könnte die Sammeloberfläche drastisch erhöht werden, um bereits bei Niederschlägen geringer Intensität große Mengen Regenwasser aufzufangen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit betrifft die Verwendbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit als eigenständiges Tracersignal. Für herkömmliche Salztracerversuche ist dies bekanntermaßen nur unter Berücksichtigung reaktiver Prozesse wie Kationenaustausch möglich. Die durchgeführten Laborversuche sollten dagegen das Verhalten ei-

nes inversen Tracers (geringere Leitfähigkeit als der Hintergrund), wie ihn Regen in Grundwasser in der Regel darstellt, untersuchen. Sehr deutlich zeigte sich an den Durchbruchkurven der Säulenversuche eine Gruppierung der Kurven nach herkömmlichem und inversem Versuchsmodus. Obwohl bei den inversen Versuchen Ionenaustauschprozesse ausgeschlossen werden konnten, zeigte sich an den zu geringen Wiederfindungsraten mehrerer Laborsäulenversuche mit Niederschlag, demineralisiertem Wasser und verdünntem Grundwasser, dass die EC auch für inverse Tracerversuche nicht vollständig als konservatives Tracersignal gelten kann. Da dies auch für ein Sediment mit einem sehr geringen Anteil immobilen Porenraums festgestellt wurde, scheinen für diesen Effekt hauptsächlich die Desorption (und umgekehrt Adsorption) von dem Sediment angelagerten Inhaltsstoffen und die Auflösung beziehungsweise Ausfällung von Mineralphasen verantwortlich zu sein. Inwieweit dies für tonreiche Sedimente gilt, konnte mit den vorgestellten Versuchen nicht abschließend geklärt werden.

Weiterhin haben die Laborversuche deutlich gemacht, dass bei der Verwendung von Niederschlag als Grundwassertracer auch sedimentspezifische Unterschiede von Bedeutung sind.

Zuletzt konnte mit der erfolgreichen Sammlung von Niederschlag und der folgenden Durchführung eines Einbohrloch-Markierungsversuchs auf dem Lehr- und Forschungsfeld Grundwasser der TU Dresden in Pirna die prinzipielle Machbarkeit der Methode nachgewiesen werden. Der Erfolg ist nur durch die Tatsache geschmälert, dass der ideale Sammelzeitpunkt in dem betreffenden Jahr verpasst wurde und das gesammelte Wasser mit Deuteriumoxid künstlich auf eine für einen Sommerregen typische $\delta^2\text{H}$ -Signatur angereichert werden musste.

Im Rahmen der numerischen Auswertung des Feldversuchs in Pirna wurde eine Interpolationsmethode für Flusswasserstände der Elbe zwischen Pirna und Dresden entwickelt, die auf den Daten mehrerer Wasserspiegellagenfixierungen der Elbe basiert. Im Vergleich der Methode gegen eine einfache lineare Interpolation ergeben sich für das Testfeld Pirna jedoch keine bedeutsamen Abweichungen, da der Einfluss des nahen Pegels Pirna eine dominante Randbedingung darstellt. Dahingegen zeigen sich in der Mitte des betrachteten Flussabschnitts deutliche Abweichungen der interpolierten Flusswasserstände.

6.2 AUSBLICK

Bei der Bearbeitung und der Aufbereitung der Ergebnisse dieser Arbeit haben sich einige offene Fragestellungen ergeben, die hier nicht mehr beantwortet werden konnten, jedoch gerne als Anregung zu weiterführender Arbeit verstanden werden können.

Es ließen sich nur sehr wenige Informationen über die Verwendung hydrogeologischer Markierungsversuche in Gerichtsverfahren aus der verfügbaren Literatur ermitteln. Ein Überblick über dieses Thema wäre ein interessanter Einblick in die juristische Relevanz hydrogeologischer Verfahren.

Aus den vorliegenden Laboruntersuchungen hat sich die Frage ergeben, ob mit kombinierten Experimenten aus herkömmlichen Salzungsversuchen und inversen Versuchen eine Mehrinformation über das untersuchte System (zum Beispiel eine Laborsäule) basierend nur auf der Auswertung von elektrischen Leitfähigkeiten erhalten werden kann. Eine solche Information könnte beispielsweise eine Aussage über Kationenaustauschkapazitäten oder die quellfähigen Tonanteile aufgrund der Änderung effektiver Porositäten [zum Beispiel Hebig et al., 2016] sein. In diesem Kontext wäre eine weitere Versuchsreihe, ähnlich der zweiten Serie Säulenversuche, mit weiteren, feinstkornhaltigen Sedimenten sinnvoll und denkbar.

Da in den präsentierten Versuchen die Salzlösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt wurden, unterschied sich die relative Ionenzusammensetzung des Tracers deutlich von der des Grundwassers, woraus Ionenaustauscheffekte resultierten. Daher wäre es interessant, für die Tracerlösungen mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten die relative Ionenzusammensetzung linear zu skalieren. Dies könnte durch die Zugabe einer passenden Salzmischung oder der Konzentration durch Verdunstung unter Berücksichtigung der Löslichkeiten erreicht werden. Dadurch könnte untersucht werden, ob sich für diese Tracerlösungen mit skaliertem Mineralisierung Ionenaustauscheffekte reduzieren lassen.

Schließlich wäre es für eine regelmäßige Verwendung des großskaligen Regensammlers sinnvoll, diesen neu zu konstruieren. Dabei wäre als Oberfläche beispielsweise dünnes Blech zu wählen, um sie stabiler und sauberer zu machen und besser reinigen zu können. Die Unterkonstruktion müsste dafür stabiler konstruiert werden. Eine modulare Bauweise würde, wie im vorgestellten Entwurf, einen Transport ermöglichen.

LITERATURVERZEICHNIS

- M. K. Andersen. *Development of a rainwater harvesting system for the village Ngumbulu, Kenya*. Master thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2014. 99
- M. P. Anderson. Heat as a Ground Water Tracer. *Groundwater*, 43(6):951–968, 2005. doi: 10.1111/j.1745-6584.2005.00052.x. 11, 26
- C. A. J. Appelo und D. Postma. *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC Press, Amsterdam, The Netherlands, 2. Ausgabe, 2010. 60, 86
- L. Araguás-Araguás, K. Froehlich, und K. Rozanski. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrological Processes*, 14(8):1341–1355, 2000. doi: 10.1002/1099-1085(20000615)14:8<1341::AID-HYP983>3.3.CO;2-Q. 10
- P. W. Atkins und J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 4. Ausgabe, 2006. ISBN 978-3-527-31546-8. 93
- A. Auckenthaler, G. Raso, und P. Huguenberger. Particle transport in a karst aquifer: Natural and artificial tracer experiments with bacteria, bacteriophages and microspheres. *Water Science and Technology*, 46(3):131–138, 2002. doi: 10.2166/wst.2002.0072. 9
- P. A. M. Bachand, S. Bachand, J. Fleck, F. Anderson, und L. Windham-Myers. Differentiating transpiration from evaporation in seasonal agricultural wetlands and the link to advective fluxes in the root zone. *Science of the Total Environment*, 484(1):232–248, 2014. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.026. 57
- P. Baertschi. Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters*, 31(3):341–344, 1976. doi: 10.1016/0012-821X(76)90115-1. 10
- C. J. Barnes und G. B. Allison. Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology*, 100(1):143–176, 1988. doi: 10.1016/0022-1694(88)90184-9. 11, 24
- M. W. Becker. Potential for satellite remote sensing of ground water. *Groundwater*, 44(2):306–18, 2006. doi: 10.1111/j.1745-6584.2005.00123.x. 11

- M. W. Becker und T. B. Coplen. Technical Note - Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer. *Hydrogeology Journal*, 9:512–516, 2001. doi: 10.1007/s100400100157. 11
- A. Beer. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, 162(5):78–88, 1852. doi: 10.1002/andp.18521620505. 7
- H. Behrens, U. Reims, H. Dieter, G. Dietze, T. Eikmann, T. Grummt, H. Hanisch, H. Henseling, W. Käss, H. Kerndorff, C. Leibundgut, U. Müller-Wegener, I. Rönnefahrt, B. Scharenberg, R. Schleyer, W. Schloz, und F. Tilkes. Toxicological and ecotoxicological assessment of water tracers. *Hydrogeology Journal*, 9(3):321–325, 2001. doi: 10.1007/s100400100126. 6
- H. Beltrami und L. Kellman. An examination of short- and long-term air-ground temperature coupling. *Global and Planetary Change*, 38(3-4):291–303, 2003. doi: 10.1016/S0921-8181(03)00112-7. 26
- S. A. Benz, P. Bayer, und P. Blum. Global patterns of shallow groundwater temperatures. *Environmental Research Letters*, 12(3):034005, 2017a. doi: 10.1088/1748-9326/aa5fb0. 19, 26
- S. A. Benz, P. Bayer, und P. Blum. Identifying anthropogenic anomalies in air, surface and groundwater temperatures in Germany. *Science of the Total Environment*, 584-585: 145–153, 2017b. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.139. 26
- E. S. Berman, M. Gupta, C. Gabrielli, T. Garland, und J. J. McDonnell. High-frequency field-deployable isotope analyzer for hydrological applications. *Water Resources Research*, 45(W10201):1–7, 2009. doi: 10.1029/2009WR008265. 25
- M. Binder, D. Burghardt, C. Engelmann, F. Tritschler, E. Simon, H. Prommer, P. Dietrich, R. Liedl, und F. Händel. Suitability of collected precipitation waters as semi-artificial groundwater tracers. *Journal of Hydrology*, 577:123982, 2019a. doi: 10.1016/j.jhydrol.2019.123982. xiv, 75, 103
- M. Binder, F. Tritschler, D. Burghardt, S. Klotzsch, P. Dietrich, R. Liedl, und F. Händel. Application of snowmelt as an active and inexpensive dual isotope groundwater tracer. *Hydrogeology Journal*, 2019b. doi: 10.1007/s10040-018-01917-6. 18, 43, 55, 102, 108
- D. Bösel, M. Herfort, T. Ptak, und G. Teutsch. Design, performance, evaluation and modelling of a natural gradient multitracer transport experiment in a contaminated heterogeneous porous aquifer. In A. Dassargues, Hrsg., *Tracers and Modelling in*

Hydrogeology (Proceedings of the TraM'2000 Conference held at Liège, Belgium, May 2000), Seiten 45–51. IAHS Press, Wallingford, USA, 2000. ISBN 190150221X / 9781901502213. 2, 3

G. E. Boyd, A. W. Adamson, und L. S. J. Myers. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11):2836–2848, 1947. doi: 10.1021/ja01203a066. 67

E. Bozau, A. A. Figueroa, T. Licha, und B. Wiegand. Chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Eintrags – Messstation Clausthal-Zellerfeld (Harz), Oktober 2013. *Grundwasser*, 20(3):163–168, 2015. doi: 10.1007/s00767-015-0292-x. 20, 21, 48

W. A. Brand, H. Geilmann, E. R. Crosson, und C. W. Rella. Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on $\delta^{2}\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of pure water samples and alcohol/water mixtures. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23:1879–1884, 2009. doi: 10.1002/rcm.4083. 10

J. Broermann, R. L. Bassett, E. P. Weeks, und B. Mark. Estimation of α_L , Velocity, K_d and Confidence Limits from Tracer Injection Test Data. *Groundwater*, 35(6):1066–1076, 1997. doi: 10.1111/j.1745-6584.1997.tb00179.x. 2

S. Brouyère, G. Carabin, und A. Dassargues. Influence of Injection Conditions on Field Tracer Experiments. *Groundwater*, 43(3):389–400, 2005. doi: 10.1111/j.1745-6584.2005.0041.x. 106

S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, und E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7):1723–1732, 1940. doi: 10.1021/ja01864a025. 17

Brunnenbau Wilschdorf GmbH. Messstellenausbau 6 & 7 Pirna (unveröffentlicht). Technical report, 2016. xiii, 43, 103

T. D. Bucheli, S. R. Müller, S. Heberle, und R. P. Schwarzenbach. Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration. *Environmental Science & Technology*, 32(22):3457–3464, 1998. doi: 10.1021/es980317n. 99

D. Burghardt, P. Stock, J. Stock, L. Michel, T. Krause, H. J. Hahn, D. Matzke, und A. K. Böhm. Grenzübergreifende ökologische Bewertung des Grundwassers durch die Erfassung der Grundwasserfauna sowie die Bestimmung von stabilen Isotopen im Rahmen des Ziel 3-Projektes GRACE. In S. Holzheu, R. Kaufmann-Knoke, und B. Thies,

- Hrsg., *Groundwater meets Soil and Energy - FHDGG Bayreuth, 2014*, Seite 272, Bayreuth, 2014. Bayreuther Forum Ökologie. 56
- H. R. Byers, H. Moses, und P. J. Harney. Measurement of Rain Temperature. *Journal of Meteorology*, 6(1):51–55, 1949. doi: 10.1175/1520-0469(1949)006<0051:MORT>2.0.CO;2. 25
- L. H. Chua, A. P. Robertson, W. K. Yee, E. B. Shuy, E. Y. Lo, T. T. Lim, und S. K. Tan. Use of fluorescein as a ground water tracer in brackish water aquifers. *Ground Water*, 45(1):85–88, 2007. doi: 10.1111/j.1745-6584.2006.00265.x. 8
- P.-Y. Chuang, Y. Chia, Y.-C. Chiu, M.-H. Teng, und S. Y. H. Liou. Mapping fracture flow paths with a nanoscale zero-valent iron tracer test and a flowmeter test. *Hydrogeology Journal*, 26(1):321–331, 2018. doi: 10.1007/s10040-017-1651-8. URL <http://link.springer.com/10.1007/s10040-017-1651-8>. 57
- N. Colombani, B. M. S. Giambastiani, und M. Mastrocicco. Combined use of heat and saline tracer to estimate aquifer properties in a forced gradient test. *Journal of Hydrology*, 525(1):650–657, 2015. doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.04.026. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.04.026>. 15, 57, 58
- J. Constantz, M. H. Cox, und G. W. Su. Comparison of Heat and Bromide as Ground Water Tracers Near Streams. *Groundwater*, 41(5):647–656, 2003. doi: 10.1111/j.1745-6584.2003.tb02403.x. 106
- D. O. Cooney. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fl. [u.a.], 1999. ISBN 9781566703338. 67
- C. Copeland. CRS Report for Congress Clean Water Act: A Summary of the Law. Technical report, Congressional Research Service, 2016. URL <https://fas.org/sgp/crs/misc/RL30030.pdf>. 3
- H. Craig. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133(3465):1702–1703, 1961. doi: 10.1126/science.133.3465.1702. 10, 23
- J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London, UK, 2. Ausgabe, 2011. 67
- J. A. Cunningham und P. V. Roberts. Use of temporal moments to investigate the effects of nonuniform grain-size distribution on the transport of sorbing solutes. *Water Resources Research*, 34(6):1415–1425, 1998. doi: 10.1029/98WR00702. 79
- R. C. Dalal. Composition of Trinidad rainfall. *Water Resources Research*, 15(5):1217–1223, 1979. doi: 10.1029/WR015i005p01217. 21

- W. Dansgaard. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4):436–468, 1964. doi: 10.3402/tellusa.v16i4.8993. 10, 24
- S. N. Davis und R. J. M. DeWiest. *Hydrogeology*. Wiley, New York, USA, 1967. 107
- S. N. Davis, G. M. Thompson, H. W. Bentley, und G. Stiles. Ground-Water Tracers - A Short Review. *Ground water*, 18(1):14–23, 1980. 2, 6, 7, 8, 9, 103
- J. C. de Wit, C. M. van der Straaten, und W. G. Mook. Determination of the absolute hydrogen isotopic ratio of V-SMOW and SLAP. *Geostandards Newsletter*, 4(1):33–36, 1980. doi: 10.1111/j.1751-908X.1980.tb00270.x. 10
- S. Denimal, C. Bertrand, J. Mudry, Y. Paquette, M. Hochart, und M. Steinmann. Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes - Blanzey-Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): Origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality. *Applied Geochemistry*, 20(5):825–839, 2005. doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.11.015. 22
- D. A. Dickey und W. A. Fuller. Distribution of the Estimators for Autoregressive Time Series with a Unit Root. *Journal of the American Statistical Association*, 74(366a): 427–431, 1979. doi: 10.1080/01621459.1979.10482531. 35
- M. Dietze und P. Dietrich. Evaluation of Vertical Variations in Hydraulic Conductivity in Unconsolidated Sediments. *Groundwater*, 50(3):450–456, 2012. doi: 10.1111/j.1745-6584.2011.00854.x. xiii, 43, 103
- DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 1: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg für Materialien mit hohem Fest. 2003. 17, 65
- DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13), 2016. 31
- DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW). DIN EN ISO 11260 - Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung, 2017. 62
- T. Dincer, A. Al-Mugrin, und U. Zimmermann. Study of the infiltration and recharge through the sand dunes in arid zones with special reference to the stable isotopes and thermonuclear tritium. *Journal of Hydrology*, 23(1-2):79–109, 1974. doi: 10.1016/0022-1694(74)90025-0. 11, 24

- P. A. Domenico und F. W. Schwartz. *Physical and Chemical Hydrology*. Wiley, New York, USA, 2. Ausgabe, 1997. ISBN 978-0-471-59762-9. 11
- L. R. D’Silva, H. Akogou, V. T. Selvam, und F. Willmann. *STUDY PROJECT – GROUND-WATER TEST SITE IN PIRNA*. Studyproject, Technische Universität Dresden, 2016. 45
- DWA. Merkblatt DWA-M 153 Handlungsempfehlungen zum Umgang mit Regenwasser. Technical report, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, Germany, 2007. 99
- DWA und BWK. Grundsätze zur Bewirtschaftung und Behandlung von Regenwetterabflüssen zur Einleitung in Oberflächengewässer (ENTWURF) - DWA-A 102 / BWK-A 3. Technical report, Hennef, Germany, 2017. 99
- T. A. Egloffstein. Natural bentonites - influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes*, 19(7):427–444, 2001. 61
- F. Einsiedl, M. Radke, und P. Maloszewski. Occurrence and transport of pharmaceuticals in a karst groundwater system affected by domestic wastewater treatment plants. *Journal of Contaminant Hydrology*, 117(1-4):26–36, 2010. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.05.008. 8
- R. Elburg und P. Herold. Tiefe Einblicke in die Vergangenheit. *Archaeo : Archäologie in Sachsen*, 7:23–27, 2010. 1
- S. Frank, N. Goeppert, und N. Goldscheider. Fluorescence-based multi-parameter approach to characterize dynamics of organic carbon, faecal bacteria and particles at alpine karst springs. *Science of the Total Environment*, 615:1446–1459, 2018. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.095. 9
- H. Freundlich. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1):385–470, 1907. doi: 10.1515/zpch-1907-5723. 17, 60
- A. Frumkin, O. Bar-Yosef, und H. P. Schwarcz. Possible paleohydrologic and paleoclimatic effects on hominin migration and occupation of the Levantine Middle Paleolithic. *Journal of Human Evolution*, 60(4):437–451, 2011. doi: 10.1016/j.jhevol.2010.03.010. 1
- Y. Garfinkel, A. Vered, und O. Bar-Yosef. The domestication of water: The Neolithic well at Sha’ar Hagolan, Jordan Valley, Israel. *Antiquity*, 80(309):686–696, 2006. doi: 10.1017/S0003598X00094138. 1

- J. R. Gat, W. G. Mook, und H. A. J. Meijer. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle - Principles and Applications - Volume II: Atmospheric water*, volume 39. UNESCO - IAEA, Paris - Vienna, France - Austria, 2001. 23
- M. Geiges. *Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von ausgewählten Arzneistoffen und Deuterium in Säulenversuchen*. Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Germany, 2002. 2, 11, 17
- M. Geyh, F. D'Amore, G. Darling, T. Paces, Z. Pang, und J. Silar. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle - Principles and Applications - Volume IV: Groundwater - Saturated and Unsaturated Zone*, volume 39. UNESCO - IAEA, Paris - Vienna, France - Austria, 2000. 24
- B. S. Gilfedder, S. Frei, H. Hofmann, und I. Cartwright. Groundwater discharge to wetlands driven by storm and flood events: Quantification using continuous Radon-222 and electrical conductivity measurements and dynamic mass-balance modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165:161–177, 2015. doi: 10.1016/j.gca.2015.05.037. 57
- M. A. Glaus, S. Frick, R. Rossé, und L. R. Loon. Comparative study of tracer diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$ and $^{36}\text{Cl}^-$ in compacted kaolinite, illite and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(7):1999–2010, 2010. doi: 10.1016/j.gca.2010.01.010. 73
- S. Gödeke, H. H. Richnow, H. Weiß, A. Fischer, C. Vogt, H. Borsdorf, und M. Schirmer. Multi tracer test for the implementation of enhanced in-situ bioremediation at a BTEX-contaminated megasite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87(3-4):211–236, 2006. doi: 10.1016/j.jconhyd.2006.05.008. 2, 8
- E. Goetvinck. Stand-alone rainwater collector, 2014. URL <https://www.instructables.com/id/Stand-alone-rain-collector/>. 100
- N. Goldscheider. Fold structure and underground drainage pattern in the alpine karst system Hochifen-Gottesacker. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 98(1):1–17, 2005. doi: 10.1007/s00015-005-1143-z. 8, 16
- E. Gorham. On the acidity and salinity of rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7(5-6):231–239, 1955. doi: 10.1016/0016-7037(55)90034-X. 21
- B. Gramsch. Mesolithische Wasserlöcher in Brandenburg. In H. Koschik, Hrsg., *Brunnen der Jungsteinzeit. Internationales Symposium Erkelenz. 27. bis 29. Oktober 1997. Materialien zur Bodendenkmalpflege im Rheinland Heft 11.*, Seiten 17–23. Koschik, Köln - Bonn, Germany, 1998. 1

- J. R. Gray. Conductivity Analyzers and their Application. In R. D. Down und J. H. Lehr, Hrsg., *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook*, chapter 23, Seiten 491–510. John Wiley & Sons, USA, 2005. ISBN 0-471-46354-X. 8
- P. Gremillion, A. Gonyeau, und M. Wanielista. Application of alternative hydrograph separation models to detect changes in flow paths in a watershed undergoing urban development. *Hydrological Processes*, 14(8):1485–1501, 2000. doi: 10.1002/1099-1085(20000615)14:8<1485::AID-HYP988>3.0.CO;2-1. 25
- M. Gröning, H. O. Lutz, Z. Roller-Lutz, M. Kralik, L. Gourcy, und L. Pöntenstein. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of cumulative precipitation samples. *Journal of Hydrology*, 448-449:195–200, 2012. doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.04.041. x, 28, 29, 30, 36, A2
- P. M. Gschwend, S.-C. Wu, O. S. Madsen, J. L. Wilkin, R. B. Ambrose Jr., und S. C. McCutcheon. Modeling the Benthos-Water Column Exchange of Hydrophobic Chemicals: Project Summary. Technical report, 1987. 67, 71
- C. M. Guldberg und P. Waage. Ueber die chemische Affinität. *Journal für Praktische Chemie*, 19(1):69–114, 1879. 67
- A. Hägler. Beiträge zur Entstehungsgeschichte des Typhus und zur Trinkwasserlehre. *Deutsches Archiv für klinische Medizin*, 11:237–267, 1873. 1, 7, 16
- S. H. Hall, S. P. Luttrell, und W. E. Cronin. A Method for Estimating Effective Porosity and Ground-Water Velocity. *Ground Water*, 29(2):171–174, 1991. 2, 15
- F. Händel und P. Dietrich. Relevance of deterministic structures for modeling of transport: the Lauswiesen case study. *Groundwater*, 50(6):935–42, 2012. doi: 10.1111/j.1745-6584.2012.00948.x. 3
- F. Händel, M. Binder, M. Dietze, und R. Liedl. Experimental recharge by small-diameter wells: the Pirna, Saxony, case study. *Environmental Earth Sciences*, 75(930):8, 2016. doi: 10.1007/s12665-016-5701-7. 44
- A. W. Harbaugh, C. D. Langevin, J. D. Hughes, R. N. Niswonger, und L. F. Konikow. MODFLOW-2005 version 1.12.00, the U.S. Geological Survey modular groundwater model, 2017. 106
- C. F. Harvey und S. M. Gorelick. Temporal moment-generating equations: Modeling transport and mass transfer in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 31(8):1895–1911, 1995. doi: 10.1029/95WR01231. 78, 79, 91

- R. W. Harvey und J. N. Ryan. Use of PRD1 bacteriophage in groundwater viral transport, inactivation, and attachment studies. *FEMS Microbiology Ecology*, 49(1):3–16, 2004. doi: 10.1016/j.femsec.2003.09.015. 9
- E. Hausrath, W. Barrash, und E. C. Reboulet. Water sampling and analysis for the Tracer/Time-Lapse Radar Imaging Test at the BoiseHydro- geophysical Research Site. Technical report, CGISS, Boise State University, ID, 2002. URL <http://cgiss.boisestate.edu/TTLIT/Chem{ }report.pdf>. 57, 58
- Q. He, P. Yang, W. Yuan, Y. Jiang, J. Pu, D. Yuan, und Y. Kuang. The use of nitrate, bacteria and fluorescent tracers to characterize groundwater recharge and contamination in a karst catchment, Chongqing, China. *Hydrogeology Journal*, 18(5):1281–1289, 2010. doi: 10.1007/s10040-010-0594-0. 16
- K. H. Hebig, N. Ito, J. Tecklenburg, I. Machida, A. Marui, und T. Scheytt. Use of single-well push–pull tracer tests to simulate a dynamic saltwater–freshwater interface. *Environmental Earth Sciences*, 75(4):16, 2016. doi: 10.1007/s12665-015-4999-x. 16, 112
- F. Heiser, S. Kohl, und N. Schmidt. *Untersuchungen zu Langzeitverhalten und -funktionalität eines Dichtwand-Tones in Abhängigkeit der Grundwasserbeschaffenheit*. Studienprojektarbeit, Technische Universität Dresden, 2018. xiv, 63, 72
- J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer, und D. J. Benard. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method. *Applied Optics*, 19(1):144–147, 1980. doi: 10.1364/AO.19.000144. 10
- M. Herfort und T. Ptak. Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd. *Grundwasser*, 7(1):31–40, 2002. doi: 10.1007/s007670200004. 8
- J. Hodgkinson, M. E. Cox, und S. McLoughlin. Groundwater mixing in a sand-island freshwater lens : Density-dependent flow and stratigraphic controls density-dependent flow and stratigraphic controls. *Australian Journal of Earth Sciences*, 54: 927–946, 2007. doi: 10.1080/08120090701488263. 57
- B. Hölting. *Hydrogeologie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Germany, 1992. ISBN 3-432-90794-X. 14, 21, 59, 60, 61, 93, 107
- J. Horst, N. Welty, R. Stuetzle, R. Wenzel, und R. St. Germain. Fluorescent Dyes: A New Weapon for Conquering DNAPL Characterization. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 38(1):19–25, 2018. doi: 10.1111/gwmmr.12261. 8

- IAEA / GNIP. IAEA / GNIP precipitation sampling guide (V2.02). 2014. URL http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip{}_manual{}_v2.02{}_en{}_hq.pdf. x, 28, 29
- J. D. Istok und M. D. Humphrey. Laboratory Investigation of Buoyancy-Induced Flow (Plume Sinking) During Two-Well Tracer Tests. *Ground water*, 33(4):597–604, 1995. doi: 10.1111/j.1745-6584.1995.tb00315.x. 15
- J. D. Istok, M. H. Schroth, M. H. Humphrey, und K. T. O. Reillyc. Single-Well , "Push-Pull"Test for In Situ Determination of Microbial Activities. *Ground Water*, 35(4): 619–631, 1997. 16
- E. R. James, M. Manga, T. P. Rose, und G. B. Hudson. The use of temperature and the isotopes of O , H , C , and noble gases to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow. *Journal of Hydrology*, 237:100–112, 2000. doi: 10.1016/S0022-1694(00)00303-6. 11, 12
- H. P. Jarvie, C. Neal, D. V. Leach, G. P. Ryland, W. A. House, und A. J. Robson. Major ion concentrations and the inorganic carbon chemistry of the Humber rivers. *Science of the Total Environment*, 194-195(96):285–302, 1997. doi: 10.1016/S0048-9697(96)05371-5. 22
- K. Jasmund. *Tonminerale und Tone :Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff, Darmstadt, Germany, 1993. ISBN 9783798509238. 61, 92
- F. Josephus. *Von dem Jüdischen Krieg und der Zerstörung Jerusalems - Drittes Buch*. Johann Friedrich Cotta, Tübingen, Germany, 1735. 9, 16
- J. Jouzel, K. Froehlich, und U. Schotterer. Deuterium and oxygen-18 in present-day precipitation : data and modelling. *Hydrological Sciences Journal*, 42(5):747–763, 1997. doi: 10.1080/02626669709492070. 48
- E. Kalbus, F. Reinstorf, und M. Schirmer. Measuring methods for groundwater – surface water interactions : a review. *Hydrology and Earth System Sciences*, 10:873–887, 2006. doi: 10.5194/hess-10-873-2006. 2
- T. Kasnavia, D. Vu, und D. A. Sabatini. Fluorescent Dye and Media Properties Affecting Sorption and Tracer Selection. *Groundwater*, 37(3):376–381, 1999. doi: 10.1111/j.1745-6584.1999.tb01114.x. 6, 8, 17

- W. Käss. *Geohydrologische Markierungstechnik - Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9*. Gebrüder Bornträger, Berlin - Stuttgart, Germany, 1992. ISBN 3-443-01013-X. 1, 2, 6, 7, 8, 9, 12, 13
- M. G. Kendall. *Rank Correlation Methods*. Charles Griffin, London, UK, 4. Ausgabe, 1975. 35
- M. R. Kilbourn, P. A. Jerabek, und M. J. Welch. An improved [18O]water target for [18F]fluoride production. *The International Journal Of Applied Radiation And Isotopes*, 36(4):327–328, 1985. doi: 10.1016/0020-708X(85)90099-7. 11
- J. R. King, B. J. Shuter, und A. P. Zimmerman. The response of the thermal stratification of South Bay (Lake Huron) to climatic variability. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55(8):1999, 1998. doi: 10.1139/f98-097. 27
- J. W. Kirchner. A double paradox in catchment hydrology and geochemistry. *Hydrological Processes*, 17(4):871–874, 2003. doi: 10.1002/hyp.5108. 25
- J. Klaus und J. J. McDonnell. Hydrograph separation using stable isotopes: Review and evaluation. *Journal of Hydrology*, 505:47–64, 2013. doi: 10.1016/j.jhydrol.2013.09.006. 5, 25
- A. Knop. Über die hydrographischen Beziehungen zwischen der Donau und der Aachquelle im badischen Oberlande. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie*, Seiten 350–363, 1878. 7, 16
- P. Koeniger, C. Leibundgut, T. Link, und J. D. Marshall. Stable isotopes applied as water tracers in column and field studies. *Organic Geochemistry*, 41(1):31–40, 2010. doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.07.006. 2, 11, 12, 16, 19, 106
- O. Kolditz, U.-J. Görke, H. Shao, und W. Wang. *Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Porous Media*. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, Germany, 2012. ISBN 978-3-642-27176-2. 108
- S. C. Komor und D. G. Emerson. Movements of water, solutes, and stable isotopes in the unsaturated zones of two sand plains in the upper Midwest. *Water Resources Research*, 30(2):253–267, 1994. doi: 10.1029/93WR03099. 24
- D. P. Krabbenhoft, C. J. Bowser, M. P. Anderson, und J. W. Valley. Estimating groundwater exchange with lakes: 1. The stable isotope mass balance method. *Water Resources Research*, 26(10):2445–2453, 1990. doi: 10.1029/WR026i010p02445. 25

- O. Kracht, M. Gresch, und W. Gujer. A stable isotope approach for the quantification of sewer infiltration. *Environmental science & technology*, 41(16):5839–45, 2007. doi: 10.1021/es062960c. 5
- V. Kretz, P. Berest, J. P. Hulin, und D. Salin. An experimental study of the effects of density and viscosity contrasts on macrodispersion in porous media. *Water Resources Research*, 39(2):1–9, 2003. doi: 10.1029/2001WR001244. 17, 92
- R. Kunkel, S. Hannappel, H.-J. Voigt, und F. Wendland. Die natürliche Grundwasserbeschaffenheit ausgewählter hydrostratigrafischer Einheiten in Deutschland. Technical report, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Jülich - Berlin - Cottbus, Germany, 2002. 19, 21
- K. Kuroda, M. Murakami, K. Oguma, Y. Muramatsu, H. Takada, und S. Takizawa. Assessment of groundwater pollution in Tokyo using PPCPs as sewage markers. *Environmental science & technology*, 46(3):1455–64, 2012. doi: 10.1021/es202059g. 5
- J. Lange, N. Greenbaum, S. Husary, J. Timmer, C. Leibundgut, und A. P. Schick. Tracers for runoff generation studies in a Mediterranean region: comparison of different scales. In *Hydrology of the Mediterranean and Semiarid Regions (Proceedings of an international symposium held at Montpellier, April 2003)*, number IAHS Publ. no. 278, Seiten 117–123. IAHS, 2003. 25
- J. Lange, O. Olsson, B. Sweeney, B. Herbstritt, M. Reich, P. Alvarez-Zaldivar, S. Payraud, und G. Imfeld. Fluorescent tracers to evaluate pesticide dissipation and transformation in agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 619-620(November 2017):1682–1689, 2018. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.132. 8, 16
- I. Langmuir. Chemical Reactions at low Pressures. *Journal of the American Chemical Society*, 37(5):1139–1167, 1915. doi: 10.1021/ja02170a017. 17
- D. I. Leap und P. G. Kaplan. A single well tracing method for estimating regional advective velocity in a confined aquifer theory and preliminary laboratory verification. *Water Resources Research*, 24(7):993–998, 1988. doi: 10.1029/WR024i007p00993. 2, 15, 17, 103
- D. I. Leap und P. G. Kaplan. Reply to: Comment on 'A Single-Well Tracing Method for Estimating Regional Advective Velocity in a Confined Aquifer: Theory and Preliminary Laboratory Verification' by Darrell I. Leap and Paul G. Kaplan. *Water Resources Research*, 29(2):545–546, 1993. doi: 10.1029/92WR02417. 15

- D. R. LeBlanc, S. P. Garabedian, K. M. Hess, L. W. Gelhar, R. D. Quadri, K. G. Stollenwerk, und W. W. Wood. Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts: 1. Experimental design and observed tracer movement. *Water Resources Research*, 27(5):895–910, 1991. doi: 10.1029/91WR00241. 14
- D. R. Lee, J. A. Cherry, und J. F. Pickens. Groundwater transport of a salt tracer through a sandy lakebed. *Limnology and Oceanography*, 25(1):45–61, 1980. doi: 10.4319/lo.1980.25.1.0045. 2
- C. Leibundgut und J. Seibert. Tracer Hydrology. *Treatise on Water Science*, 2 (December):215–236, 2010. doi: 10.1016/B978-0-444-53199-5.00036-1. 6, 9
- C. Leibundgut, P. Maloszewski, und C. Külls. *Tracers in hydrology*. Wiley-Blackwell, Chichester, USA, 2009. ISBN 0470518855. 6
- M. D. LeVan, G. Carta, und C. M. Yon. Adsorption and ion exchange. In R. H. Perry und D. W. Green, Hrsg., *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, New York, USA, 8. Ausgabe, 2008. 66
- D. R. Lewis. Ion Exchange Reactions of Clays. *Clays and Clay Minerals*, 1(1):54–69, 1952. doi: 10.1346/CCMN.1952.0010107. 60
- LfULG. Schichtenverzeichnis der Messstelle MKZ 49483516 - Botanischer Garten Dresden, 1955. 51
- R. Liao, P. Yang, W. Wu, D. Luo, und D. Yang. A DNA Tracer System for Hydrological Environment Investigations. *Environmental Science and Technology*, 52(4):1695–1703, 2018. doi: 10.1021/acs.est.7b02928. 9
- B. Lighthart. Mini-review of the concentration variations found in the al fresco atmospheric bacterial populations. *Aerobiologia*, 16(1):7–16, 2000. doi: 10.1023/A:1007694618888. 99
- A. J. Luhmann, M. D. Covington, S. C. Alexander, S. Y. Chai, B. F. Schwartz, J. T. Groten, und E. C. Alexander. Comparing conservative and nonconservative tracers in karst and using them to estimate flow path geometry. *Journal of Hydrology*, 448-449: 201–211, 2012. doi: 10.1016/j.jhydrol.2012.04.044. 57
- R. Ma und C. Zheng. Effects of Density and Viscosity in Modeling Heat as a Groundwater Tracer. *Ground Water*, 48(3):380–389, 2010. doi: 10.1111/j.1745-6584.2009.00660.x. 12

- N. Mali, J. Urbanc, und A. Leis. Tracing of water movement through the unsaturated zone of a coarse gravel aquifer by means of dye and deuterated water. *Environmental Geology*, 51(8):1401–1412, 2007. doi: 10.1007/s00254-006-0437-4. 2, 16
- U. Maniak. *Hydrologie und Wasserwirtschaft*. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, Germany - USA, 5. Ausgabe, 2005. ISBN 9783540200918. 22, 24
- H. B. Mann. Nonparametric Tests Against Trend. *Econometrica*, 13(3):245–259, 1945. doi: 10.2307/1907187. 35
- M. Mastrocicco, H. Prommer, L. Pasti, S. Palpacelli, und N. Colombani. Evaluation of saline tracer performance during electrical conductivity groundwater monitoring. *Journal of Contaminant Hydrology*, 123(3-4):157–166, 2011. doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.01.001. 2, 6, 8, 17, 57, 58, 93, 106, 108
- M. J. McCormick und G. L. Fahnenstiel. Recent climatic trends in nearshore water temperatures in the St. Lawrence Great Lakes. *Limnology and Oceanography*, 44(3 l):530–540, 1999. doi: 10.4319/lo.1999.44.3.0530. 27
- P. P. Micklin. Desiccation of the Aral Aea: A water management disaster in the Soviet Union. *Science*, 241(4870):1170–1176, 1988. doi: 10.1126/science.241.4870.1170. 22
- C. Mikulla, F. Einsiedl, C. Schlumprecht, und S. Wohnlich. Sorption of Uranine and Eosine on an aquifer material containing high organic carbon. In Kranjc, Hrsg., *Tracer Hydrology 97*, Seiten 77–83. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, 1997. 17
- G. Mikutis, C. A. Deuber, L. Schmid, A. Kittilä, N. Lobsiger, M. Puddu, D. O. Asgeirsson, R. N. N. Grass, M. O. Saar, und W. J. Stark. Silica encapsulated DNA-based tracers for aquifer characterization. *Environmental Science & Technology*, 52:12142–12152, 2018. doi: 10.1021/acs.est.8b03285. 16
- G. L. Moltyaner, M. H. Klukas, C. A. Wills, und R. W. D. Killey. Numerical simulations of Twin Lake Natural-Gradient Tracer Tests: A comparison of methods. *Water Resources Research*, 29(10):3433–3452, 1993. doi: 10.1029/93WR01276. 3
- P. L. Monkmeyer und R. H. B. Netzer. Comment on 'A Single-Well Tracing Method for Estimating Regional Advective Velocity in a Confined Aquifer: Theory and Preliminary Laboratory Verification' by Darrell I. Leap and Paul G. Kaplan. *Water Resources Research*, 29(2):541–544, 1993. doi: 10.1029/92WR02416. 15

- W. G. Mook und J. J. de Vries. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle - Principles and Applications - Volume I: Introduction - Theory, Methods, Review*, volume 39. UNESCO - IAEA, Paris - Vienna, France - Austria, 2001. 10
- MRG Mineralische Rohstoffmanagement GmbH. Datenblatt Friedländer Blauton (Tonmehl). Technical report, MRG Mineralische Rohstoffmanagement GmbH, 2019. URL <http://www.mrg-blautonwerk.de/seite10.html>. 61
- K. Müller, J. Vanderborght, A. Englert, A. Kemna, J. A. Huisman, J. Rings, und H. Vereecken. Imaging and characterization of solute transport during two tracer tests in a shallow aquifer using electrical resistivity tomography and multilevel groundwater samplers. *Water Resources Research*, 46(3):W03502, 2010. doi: 10.1029/2008WR007595. 2, 8, 12, 14, 16, 57, 94
- R. L. Naff. Arrival Times and Temporal Moments of Breakthrough Curves for an Imperfectly Stratified Aquifer. *Water Resources Research*, 28(1):53–68, 1992. 79
- M. Neal, C. Neal, und G. Brahmmer. Stable oxygen isotope variations in rain, snow and streamwaters at the schluchsee and villingen sites in the Black Forest, SW Germany. *Journal of Hydrology*, 190(1-2):102–110, 1997. doi: 10.1016/S0022-1694(96)03065-X. 5
- N. T. Nelson und M. L. Brusseau. Field study of the partitioning tracer method for detection of dense nonaqueous phase liquid in a trichloroethene-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, 30(9):2859–2863, 1996. doi: 10.1021/es960148b. 15
- C. J. Ocampo, C. E. Oldham, M. Sivapalan, und J. V. Turner. Hydrological versus biogeochemical controls on catchment nitrate export: a test of the flushing mechanism. *Hydrological Processes*, 20(20):4269–4286, 2006. doi: 10.1002/hyp.6311. 25
- M. A. O’Driscoll, D. R. DeWalle, K. J. McGuire, und W. J. Gburek. Seasonal ^{18}O variations and groundwater recharge for three landscape types in central Pennsylvania, USA. *Journal of Hydrology*, 303(1-4):108–124, 2005. doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.08.020. 5
- C. Ort und H. Siegrist. Assessing wastewater dilution in small rivers with high resolution conductivity probes. *Water Science and Technology*, 59(8):1593–1601, 2009. doi: 10.2166/wst.2009.174. 57
- W. Ouyang, B. Guo, G. Cai, Q. Li, S. Han, B. Liu, und X. Liu. The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in

- downtown Beijing. *Science of the Total Environment*, 505:306–314, 2015. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.062. 99
- C. D. Palmer und R. L. Nadon. A Radial Injection Tracer Experiment in a Confined Aquifer, Scarborough, Ontario, Canada. *Groundwater*, 24(3):322–331, 1986. doi: 10.1111/j.1745-6584.1986.tb01008.x. 2
- C. J. Paradis, L. D. McKay, E. Perfect, J. D. Istok, und T. C. Hazen. Push-pull tests for estimating effective porosity: expanded analytical solution and in situ application. *Hydrogeology Journal*, 26(2):381–393, 2018a. doi: 10.1007/s10040-017-1672-3. 15
- C. J. Paradis, J. W. Moon, D. A. Elias, L. D. McKay, und T. C. Hazen. In situ decay of polyfluorinated benzoic acids under anaerobic conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 217(August):8–16, 2018b. doi: 10.1016/j.jconhyd.2018.08.009. 15
- D. L. Parkhurst und C. A. J. Appelo. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, USA, 2013. ISBN 0092-332X. doi: 10.1016/0029-6554(94)90020-5. 88
- M. L. Parsons. Groundwater Thermal Regime in a Glacial Complex. *Water Resources Research*, 6(6):1701–1720, 1970. doi: 10.1029/WR006i006p01701. 26
- F. Peeters, D. M. Livingstone, G. H. Goudsmit, R. Kipfer, und R. Forster. Modeling 50 years of historical temperature profiles in a large central European lake. *Limnology and Oceanography*, 47(1):186–197, 2002. doi: 10.4319/lo.2002.47.1.0186. 27
- T. R. Peng, W. C. Lu, K. Y. Chen, W. J. Zhan, und T. K. Liu. Groundwater-recharge connectivity between a hills-and-plains' area of western Taiwan using water isotopes and electrical conductivity. *Journal of Hydrology*, 517:226–235, 2014. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.05.010. 5, 11
- M. Perroud, S. Goyette, A. Martynov, M. Beniston, und O. Anneville. Simulation of multiannual thermal profiles in deep Lake Geneva: A comparison of one-dimensional lake models. *Limnology and Oceanography*, 54(5):1574–1594, 2009. doi: 10.4319/lo.2009.54.5.1574. 27
- D. L. Phillips und J. W. Gregg. Uncertainty in source partitioning using stable isotopes. *Oecologia*, 127(2):171–179, 2001. doi: 10.1007/s004420000578. 12
- A. Polak, A. S. Grader, R. Wallach, und R. Nativ. Chemical diffusion between a fracture and the surrounding matrix: Measurement by computed tomography and modeling.

Water Resources Research, 39(4):1106–1119, 2003. doi: 10.1029/2001WR000813.
17

- S. Prada, J. V. Cruz, und C. Figueira. Using stable isotopes to characterize groundwater recharge sources in the volcanic island of Madeira, Portugal. *Journal of Hydrology*, 536:409–425, 2016. doi: 10.1016/j.jhydrol.2016.03.009. 11
- T. Ptak und G. Schmid. Dual-tracer transport experiments in a physically and chemically heterogeneous porous aquifer: effective transport parameters and spatial variability. *Journal of Hydrology*, 183(1-2):117–138, 1996. doi: 10.1016/S0022-1694(96)80037-0. 13, 15, 78, 79
- T. Ptak und G. Teutsch. Forced and natural gradient tracer tests in a highly heterogeneous porous aquifer: instrumentation and measurements. *Journal of Hydrology*, 159(1-4):79–104, 1994. doi: 10.1016/0022-1694(94)90250-x. 8, 13, 14, 15
- T. Ptak, M. Piepenbrink, und E. Martac. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport - A review of some recent developments. *Journal of Hydrology*, 294(1-3):122–163, 2004. doi: 10.1016/j.jhydrol.2004.01.020. 2, 15
- H. Qiu, L. Lv, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang, und Q.-x. Zhang. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5):716–724, 2009. doi: 10.1631/jzus.A0820524. 67
- J. Rieckermann, M. Borsuk, P. Reichert, und W. Gujer. A novel tracer method for estimating sewer exfiltration. *Water Resources Research*, 41(5):n/a–n/a, may 2005. doi: 10.1029/2004WR003699. 2
- M. Riva, A. Guadagnini, D. Fernandez-Garcia, X. Sanchez-Vila, und T. Ptak. Relative importance of geostatistical and transport models in describing heavily tailed breakthrough curves at the Lauswiesen site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 101(1-4): 1–13, 2008. doi: 10.1016/j.jconhyd.2008.07.004. 3
- RP Kassel. Pilotprojekt - Werra-Salzabwasser - Endbericht. Technical report, Regierungspräsidium Kassel Abteilung Umwelt- und Arbeitsschutz / Dezernat 31.1, Bad Hersfeld, Germany, 2007. 22
- Y. Rubin, M. A. Cushey, und A. Wilson. The moments of the breakthrough curves of instantaneously and kinetically sorbing solutes in heterogeneous geologic media: Prediction and parameter inference from field measurements. *Water Resources Research*, 33(11):2465–2481, 1997. 79

- D. A. Sabatini. Sorption and intraparticle diffusion of fluorescent dyes with consolidated aquifer media. *Ground Water*, 38(5):651–656, 2000. doi: 10.1111/j.1745-6584.2000.tb02700.x. 6
- I. H. Sabir, S. Haldorsen, J. Torgersen, und P. Aleström. DNA tracers with information capacity and high detection sensitivity tested in groundwater studies. *Hydrogeology Journal*, 7(3):264–272, 1999. doi: 10.1007/s100400050200. 9
- M. M. Sarin, S. Krishnaswami, K. Dilli, B. L. Somayajulu, und W. S. Moore. Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(5):997–1009, 1989. doi: 10.1016/0016-7037(89)90205-6. 22
- R. K. Saxena. *Oxygen-18 fractionation in nature and estimation of groundwater recharge*. Doctoral thesis, Uppsala University, Sweden, 1987. 24
- P. A. Schnegg. An inexpensive field fluorometer for hydrogeological tracer tests with three tracers and turbidity measurement. In E. Bocanegra, M. Hernandez, und E. Usunoff, Hrsg., *Groundwater and Human Development: IAH Selected Papers on Hydrogeology 6*, Seiten 1484–1488. Taylor & Francis Ltd, London, UK, 2002. ISBN 987-544-063-9. 9
- P. A. Schnegg und F. Bossy. Sonde for Downhole Measurement of Water Turbidity and Dye Tracer Concentration. In K.-P. Seiler und S. Wohnlich, Hrsg., *New Approaches Characterizing Groundwater Flow: Proceedings of the Xxxi International Association of Hydrogeologists Congress Munich/Germany/10-14 September 2001*, Seiten 795–798. Swets & Zeitlinger, Leiden, The Netherlands, 2001. ISBN 902651848X. 9
- W. Schnell. *Grundwassermanagement und Qualitätssicherung*, Seiten 222–229. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, Germany, 2002. ISBN 978-3-322-80147-0. doi: 10.1007/978-3-322-80147-0_7. 3
- R. Schwarze und B. Beudert. Analyse der Hochwassergenese und des Wasserhaushalts eines bewaldeten Einzugsgebietes unter dem Einfluss eines massiven Borkenkäferbefalls. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 53(4):236–249, 2009. 5
- D. Schweich und M. Sardin. Adsorption, Partition, Ion Exchange and Chemical Reaction in Batch Reactors or in Columns - A Review. *Journal of Hydrology*, 50:1–33, 1981. doi: 10.1016/0022-1694(81)90059-7. 16
- J. Schwoerbel. *Einführung in die Limnologie*. Fischer, Stuttgart - Jena - Lübeck - Ulm, Germany, 8. Ausgabe, 1999. ISBN 9783437259906. 27

- K. S. O. Seibertz, A. C. Marian, J. Bumberger, P. Dietrich, und T. Vienken. Development of in-aquifer heat testing for high resolution subsurface thermal-storage capability characterisation. *Journal of Hydrology*, 534:113–123, 2016. doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.12.013. 54
- B. Sercu, L. C. Van De Werfhorst, J. L. S. Murray, und P. A. Holden. Sewage exfiltration as a source of storm drain contamination during dry weather in urban watersheds. *Environmental science & technology*, 45(17):7151–7, 2011. doi: 10.1021/es200981k. 2
- M. L. Sharma und M. W. Hughes. Groundwater recharge estimation using chloride, deuterium and oxygen-18 profiles in the deep coastal sands of Western Australia. *Journal of Hydrology*, 81(1-2):93–109, 1985. doi: 10.1016/0022-1694(85)90169-6. 24
- J. Shukla und Y. Mintz. Influence of Land-Surface Evapotranspiration on the Earth's Climate. *Science*, 215(4539):1498–1502, 1982. doi: 10.1126/science.215.4539.1498. 26
- J. Šimůnek, M. T. van Genuchten, M. Šejna, N. Toride, und F. J. Leij. The STANMOD Computer Software for Evaluating Solute Transport in Porous Media Using Analytical Solutions of The STANMOD Computer Software for Evaluating Solute Transport in Porous Media Using Analytical Solutions of Convection-Dispersion Equation, 1999. 85, 86
- K. Singha, F. D. Day-Lewis, und J. W. Lane Jr. Geoelectrical evidence of bicontinuum transport in groundwater. *Geophysical Research Letters*, 34(March):1–5, 2007. doi: 10.1029/2007GL030019. 13
- H. Small. *Ion Chromatography*. Springer, Boston, USA, 1989. ISBN 978-1-4899-2544-2. doi: 10.1007/978-1-4899-2542-8. 7
- P. L. Smart und I. M. S. Laidlaw. An Evaluation of Some Fluorescent Dyes for Water Tracing. *Water Resources Research*, 13(1):15–33, 1977. doi: 10.1029/WR013i001p00015. 8
- N. A. St. Amour, J. J. Gibson, T. W. Edwards, T. D. Prowse, und A. Pietroniro. Isotopic time-series partitioning of streamflow components in wetland-dominated catchments, lower Liard river basin, Northwest Territories, Canada. *Hydrological Processes*, 19(17):3357–3381, 2005. doi: 10.1002/hyp.5975. 25
- H. Stadler. Rain-gauge with integrated isotope-sampling device. *Berichte des Institutes für Geologie und Paläontologie der Karl-Franzens-Universität Graz/Austria*, 6:34–36, 2002. 31

- L. Staub. *Erfassung der isotopischen und physikochemischen Variabilität von Niederschlags- und Grundgewässern auf dem hydrogeologischen Testfeld Pirna*. Bachelorarbeit, Technische Universität Dresden, 2016. 45
- H. Stäuble und M. Fröhlich. Zwei Ferkel im bandkeramischen Brunnen. *Archaeo : Archäologie in Sachsen*, 3:16–21, 2006. 1
- G. G. Stokes. On the change in refrangibility of light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142(01):463–562, 1852. doi: 10.1098/rstl.1852.0022. 9
- D. A. Stonestrom und J. Constantz. *Heat as a Tool for Studying the Movement of Ground Water Near Streams - Circular 1260*. 2003. doi: SBN0-607-94071-9. 11
- M. Strube, H. Wywias, und J. Zimmermann. *Kinetisches Sorptionsverhalten von Ionen in porösen Medien*. Projektstudium, Technische Universität Dresden, 2018. 73
- C. Stumpp, J. Klaus, und W. Stichler. Analysis of long-term stable isotopic composition in German precipitation. *Journal of Hydrology*, 517:351–361, 2014. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.05.034. 23
- M. Taniguchi. Evaluation of vertical groundwater fluxes and thermal properties of aquifers based on transient temperature-depth profiles. *Water Resources Research*, 29(7):2021–2026, 1993. doi: 10.1029/93WR00541. 11
- F. Tatti, M. P. Papini, G. Sappa, M. Raboni, F. Arjmand, und P. Viotti. Contaminant back-diffusion from low-permeability layers as affected by groundwater velocity: A laboratory investigation by box model and image analysis. *Science of the Total Environment*, 622-623:164–171, 2018. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.347. 8
- C. A. Taylor und H. G. Stefan. Shallow groundwater temperature response to climate change and urbanization. *Journal of Hydrology*, 375(3-4):601–612, 2009. doi: 10.1016/j.jhydrol.2009.07.009. 26
- P. R. Thomas und G. R. Greene. Rainwater Quality From Different Roof Catchments. *Water Science & Technology*, 28(3-5):291–299, 1993. doi: 10.2166/wst.1993.0430. 99
- J. J. Thomson. Rays of positive electricity. *Proceedings of the Royal Society A*, 89(1-20), 1913. 10
- N. Toride, F. J. Leij, und M. T. van Genuchten. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments. Technical Report 137, Riverside, California, USA, 1995. 85

- M. A. Trigg, P. G. Cook, und P. Brunner. Groundwater fluxes in a shallow seasonal wetland pond: The effect of bathymetric uncertainty on predicted water and solute balances. *Journal of Hydrology*, 517:901–912, 2014. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.06.020. 57
- F. Tritschler, M. Binder, F. Händel, D. Burghardt, P. Dietrich, und R. Liedl. Collected rainwater as cost-efficient source for aquifer tracer testing. *Groundwater (accepted)*, 2019. doi: 10.1111/gwat.12898. xii, xiii, xiv, xv, 18, 99, 101, 102, 103, 104, 105, 108, A8, A10
- M. S. Tswett. Physikalisch-Chemische studien uber das chlorophyll. Die adsorption. *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*, 24:316–326, 1906. doi: 10.1111/j.1438-8677.1906.tb06524.x. 7
- United States Court of Appeals for the ninth circuit. No. 15-17447 D.C. No. 1:12-cv-00198- SOM-BMK, 2018. 3
- A. J. Valocchi. Use of Temporal Moment Analysis to Study Reactive Solute Transport in Aggregated Porous Media. *Geoderma*, 46(1):233–247, 1990. doi: 10.1016/0016-7061(90)90017-4. 79
- L. P. H. van Beek, T. Eikelboom, M. T. H. Van Vliet, und M. F. P. Bierkens. A physically based model of global freshwater surface temperature. *Water Resources Research*, 48(W09530):1–17, 2012. doi: 10.1029/2012WR011819. 25, 27
- D. van Halem, D. H. Moed, J. Q. J. C. Verberk, G. L. Amy, und J. C. van Dijk. Cation exchange during subsurface iron removal. *Water Research*, 46(2):307–315, 2012. doi: 10.1016/j.watres.2011.10.015. 57, 58
- A. Vandenbohede, A. Louwyck, und L. Lebbe. Conservative Solute Versus Heat Transport in Porous Media During Push-pull Tests. *Transport in Porous Media*, 76(2): 265–287, 2008. doi: 10.1007/s11242-008-9246-4. 11, 16
- J. Vanderborght, D. Mallants, und M. Vanclooster. transport model. *Journal of Hydrology*, 190(1):75–101, 1997. doi: 10.1016/S0022-1694(96)03064-8. 85
- H. Vereecken, U. Döring, H. Hardelauf, U. Jaekel, U. Hashagen, O. Neuendorf, H. Schwarze, und R. Seidemann. Analysis of solute transport in a heterogeneous aquifer: The Krauthausen field experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45 (3-4):329–358, 2000. doi: 10.1016/S0169-7722(00)00107-8. 14
- H. Vereecken, A. Kemna, T. A. J. Vanderborght, und A. Verweerd. Hydrogeophysical characterization of subsurface solute transport at the Krauthausen test site: experiments

- and numerical modelling. In G. Nützmann, P. Viotti, und P. Aagaard, Hrsg., *Reactive Transport in Soil and Groundwater: Processes and Models*, Seiten 219–237. Springer, Berlin - Heidelberg, Germany, 2006. ISBN 978-3-540-26744-7. doi: 10.1007/b138022. 57
- T. Vienken, E. Huber, M. Kreck, P. Huggenberger, und P. Dietrich. How to chase a tracer – combining conventional salt tracer testing and direct push electrical conductivity profiling for enhanced aquifer characterization. *Advances in Water Resources*, 99: 60–66, 2017. doi: 10.1016/j.advwatres.2016.11.010. 14, 57
- F. Visconti, J. M. de Paz, und J. L. Rubio. An empirical equation to calculate soil solution electrical conductivity at 25°C from major ion concentrations. *European Journal of Soil Science*, 61:980–993, 2010. doi: 10.1111/j.1365-2389.2010.01284.x. 58
- V. Wagner, T. Li, P. Bayer, C. Leven, P. Dietrich, und P. Blum. Thermal tracer testing in a sedimentary aquifer: Field experiment (Lauswiesen, Germany) and numerical simulation. *Hydrogeology Journal*, 22(1):175–187, 2014. doi: 10.1007/s10040-013-1059-z. 11
- S. A. Walker, K. Azetsu-Scott, C. Normandeau, D. E. Kelley, R. Friedrich, R. Newton, P. Schlosser, J. L. McKay, W. Abdi, E. Kerrigan, S. E. Craig, und D. W. Wallace. Oxygen isotope measurements of seawater ($H^{218}O/H^{216}O$): A comparison of cavity ring-down spectroscopy (CRDS) and isotope ratio mass spectrometry (IRMS). *Limnology and Oceanography: Methods*, 14(1):31–38, 2016. doi: 10.1002/lom3.10067. 10
- D. E. Walling und B. W. Webb. Solutes in river systems. In S. T. Trudgill, Hrsg., *Solute Processes*, Seite 512. John Wiley & Sons, Chichester, USA, 1986. ISBN 0471908193. 22
- A. Walsh. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*, 7:108–117, 1955. doi: 10.1016/0371-1951(55)80013-6. 7
- R. Ward, S. Fletcher, S. Ever, und D. Chadha. Tracer testing as an aid to groundwater protection. In *Tracers and Modelling in Hydrogeology (Proceedings of the TraM'2000 Conference held at Liège, Belgium, May 2000)*, Seiten 85–90. IAHS, 2000. 2
- B. W. Webb. Trends in Stream and River Temperature. *Hydrological Processes*, 10(2): 205–226, 1996. doi: 10.1002/(SICI)1099-1085(199602)10:2<205::AID-HYP358>3.0.CO;2-1. 26

- B. W. Webb, D. M. Hannah, R. D. Moore, L. E. Brown, und F. Nobilis. Recent advances in stream and river temperature research. *Hydrological Processes*, 22(7):902–918, 2008. doi: 10.1002/hyp.6994. 26
- W. J. Weber und J. C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(1):31–60, 1963. 67, 71
- M. Wehrer und L. D. Slater. Characterization of water content dynamics and tracer breakthrough by 3-D electrical resistivity tomography (ERT) under transient unsaturated conditions. *Water Resources Research*, 51:97–124, 2014. doi: 10.1002/2014WR016131. 16, 57
- S. Wenkel-Grünberg. *Zustandsbewertung von Fassungsbrunnen und Empfehlungen für die Sanierung bzw. Neuerrichtung an einem Standort bei Erfurt, Thüringen*. Bachelorarbeit, Technische Universität Dresden, 2019. 56
- WHG. Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG), 2009. 18
- T. Whitman und J. Lehmann. A dual-isotope approach to allow conclusive partitioning between three sources. *Nature Communications*, 6:8708:1–6, 2015. doi: 10.1038/ncomms9708. 12
- A. Wilczak und T. M. Keinath. Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on activated carbon. *Water Environment Research*, 65(3):238–244, 1985. doi: 10.2175/WER.65.3.7. 67, 71
- M. Williams, A. Kumar, C. Ort, M. G. Lawrence, A. Hambly, S. J. Khan, und R. Kookana. The use of multiple tracers for tracking wastewater discharges in freshwater systems. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11):9321–9332, 2013. doi: 10.1007/s10661-013-3254-8. 57
- Y. Ye, G. Chiogna, O. A. Cirpka, P. Grathwohl, und M. Rolle. Experimental investigation of compound-specific dilution of solute plumes in saturated porous media : 2-D vs. 3-D flow-through systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 172:33–47, 2015. doi: 10.1016/j.jconhyd.2014.11.002. 17
- H. F. Yeh, H. I. Lin, C. H. Lee, K. C. Hsu, und C. S. Wu. Identifying seasonal groundwater recharge using environmental stable isotopes. *Water*, 6(10):2849–2861, 2014. doi: 10.3390/w6102849. 11
- B. S. Yu, H. L. Dong, und Z. Ruan. Mechanism for calcite dissolution and its contribution to development of reservoir porosity and permeability in the Kela 2 gas field, Tarim

- Basin, China. *Science in China, Series D: Earth Sciences*, 51(4):567–578, 2008. doi: 10.1007/s11430-008-0027-2. 6
- T. T. Yu, A. J. Torres, J. Tulp, und J. Tims. Report on the Collection, Storage and Distribution of Rainwater in the Village of Devikulam, in India. Technical Report September, University of Auckland, New Zealand, 2011. 100
- A. Zech, S. Attinger, V. Cvetkovic, G. Dagan, P. Dietrich, A. Fiori, Y. Rubin, und G. Teutsch. Is unique scaling of aquifer macrodispersivity supported by field data? *Water Resources Research*, 51:7662–7679, 2015. doi: 10.1002/2015WR017220. 2, 3
- C. Zheng und P. P. Wang. MT3DMS - A modular three dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide, Contract Report SERDP-99-1. Technical report, 1999. 106
- U. Zimmermann, D. Ehhalt, und K. O. Münnich. Soil-water movement and evapotranspiration: Changes in the isotopic composition of the water. In *Isotopes in hydrology. Proceedings of a symposium*, Vienna, Austria, 1967. IAEA. 24
- O. Zvikelsky und N. Weisbrod. Impact of particle size on colloid transport in discrete fractures. *Water Resources Research*, 42(12):1–12, 2006. doi: 10.1029/2006WR004873. 9

ANHANG

A.1 PRAXISERFAHRUNGEN MIT ISOTOPENTREUEN NIEDERSCHLAGSSAMMLERN

Im Folgenden sollen kurz Erfahrungen im Umgang mit auftretenden Problemen an den Regensammlern aufgezeigt werden.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 angesprochen, können Frost und Schnee zu einer Beeinflussung der Niederschlagsammlung führen. Wie die Abbildung A.1 des Silikonölsammlers in Pirna zeigt, kann Raureifbildung an dem Filtergitter beziehungsweise dessen Schmelze zu einer erhöhten Niederschlagsmenge führen.

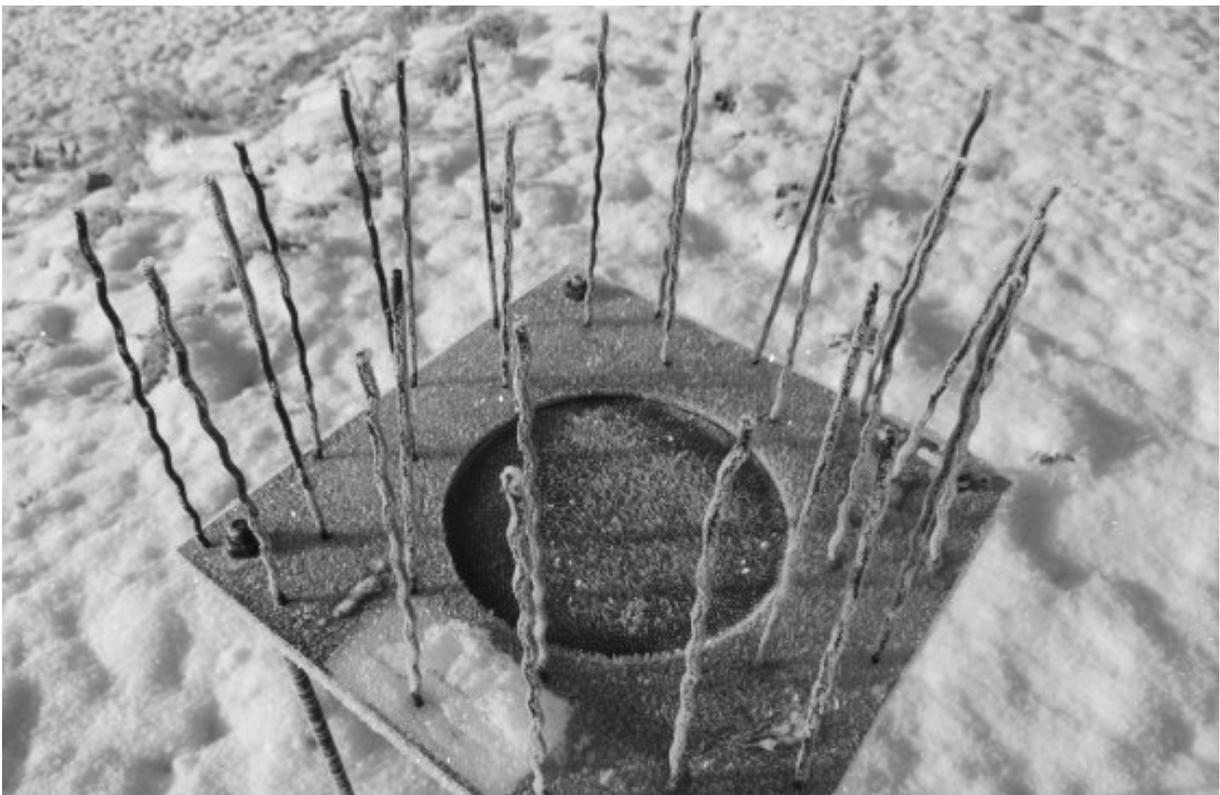


Abbildung A.1: Raureifbelag auf dem Filtergitter des Silikonölsammlers am 18.01.2016 in Pirna. Foto: Thomas Fichtner

Auch im Fall einer akkumulierten Schneelage auf dem Sammler ist mit einer Verfälschung der Totalisatorprobe zu rechnen, da Schnee durch Wind verdriftet werden kann. Durch die exponierte Lage der Sammleroberfläche, circa 1 m über dem Boden wird die-

ser Effekt noch verstärkt. Tatsächliche Schmelzwassermengen werden so im Sammler effektiv unterschätzt, was auch zu nicht repräsentativen Mischproben im Sammler führt. Die Abbildung A.2 zeigt eine noch weitestgehend unverblasene Schneeschiicht auf dem Silikonölsammler in Pirna unmittelbar nach einem Schneefallereignis. Bei längerer Frostphase und Wind ist dann eine Verwehung des Schnees möglich. Gröning et al. [2012] haben hierfür einen rohrförmigen Aufsatz für den Sammeltrichter vorgeschlagen, der eine höhere Schneemenge fassen und vor Winddrift schützen kann.



Abbildung A.2: Schneeschiicht auf dem Silikonölsammler am 21.01.2016 in Pirna.

Ein anderes Problem stellte Vogelkot dar, der die Sammelprobe verunreinigt hat (Abbildung A.3). Offensichtlichste Merkmale sind Kot im Sammeltrichter und eine organische Verfärbung der Probe in der Sammelflasche. Die Kontamination wirkte sich nur auf den EC-Wert und nicht auf die Isotopensignatur der Probe aus. Der Kot wird dann bei Niederschlag in die Sammelflasche gespült. Eine Reinigung des Trichters und des Zulaufschlauches sind dann unbedingt notwendig. Das Auftreten des Problems lässt sich nicht komplett vermeiden. Ein stabilerer Drahtkranz am Sammeltrichter als Vogelschutz, wie in Abbildungen 3.1-rechts und 3.2 gezeigt, reduzieren das Problem jedoch maßgeblich. Es empfiehlt sich auch, den Zulaufschlauch für den Fall starker Verschmutzung auswechselbar in den Sammler einzubauen.



Abbildung A.3: Durch Vogelkot verunreinigter Wickelschlauchsammler am 17.09.2018 in Pirna.

Durch Sonneneinstrahlung, vor allem in den warmen Sommermonaten, heizt sich der Sammler und damit auch die Probenflasche stark auf, was zu Verdunstung innerhalb der Flasche und dem Druckausgleichssystem führt. Sichtbarer Beweis dafür ist eine Kondenswasserbildung am Ansatzpunkt des Druckausgleichsschlauchs, wie in Abbildung A.4 gezeigt. Wie im vorangegangenen Kapitel 3.3.1 gezeigt wurde, wirkt sich diese Verdunstung im quasi-geschlossenen System jedoch nicht in wesentlichem Maße auf die Isotopensignaturen aus. Wichtig ist dabei nur, dass beim Wechsel der Sammelflasche diese unverzüglich verschlossen wird. Vor der Entnahme einer Probe für die Stabilisotopenanalyse sollte die Sammelflasche wieder abkühlen und alles Kondenswasser am inneren Flaschenhals durch seitliches Drehen oder Schütteln eingefangen werden.

Im Zusammenhang mit hohen Temperaturen konnte mehrfach Algenaufwuchs in den Sammelflaschen sowie im Zulaufschlauch festgestellt werden, der sich durch Grünfärbung und sichtbare Algenfäden in der Sammelflasche bemerkbar machte. (Leider ist hiervon kein Foto verfügbar.) Die Algenbildung hatte weder auf EC noch auf Isotopensignaturen einen feststellbaren Einfluss, macht aber ein Filtern der Probe absolut unerlässlich und ist daher zu vermeiden. Durch ein regelmäßiges Reinigen des Zulaufschlauchs mit destilliertem Wasser und einem dünnen Pfeifenreiniger konnte eine weitere Algenbildung erfolgreich verhindert werden (Abbildung A.5).

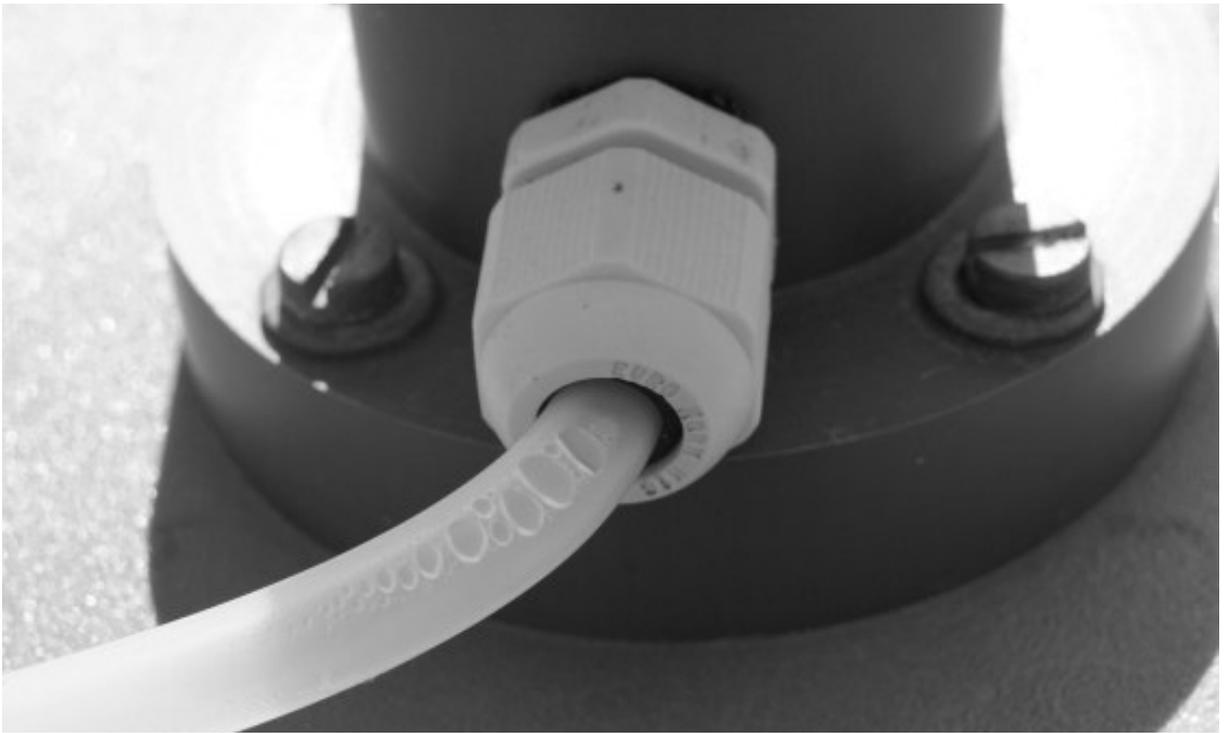


Abbildung A.4: Kondenswasserbildung am Ansatz des Druckentlastungsschlauchs des Wickelschlauchsammlers am 17.09.2018 in Pirna.



Abbildung A.5: Regelmäßige Reinigung des Wickelschlauchsammlers mit einem Pfeifenreiniger verhindert Algenwachstum im Sammler.

A.2 VARIABILITÄT

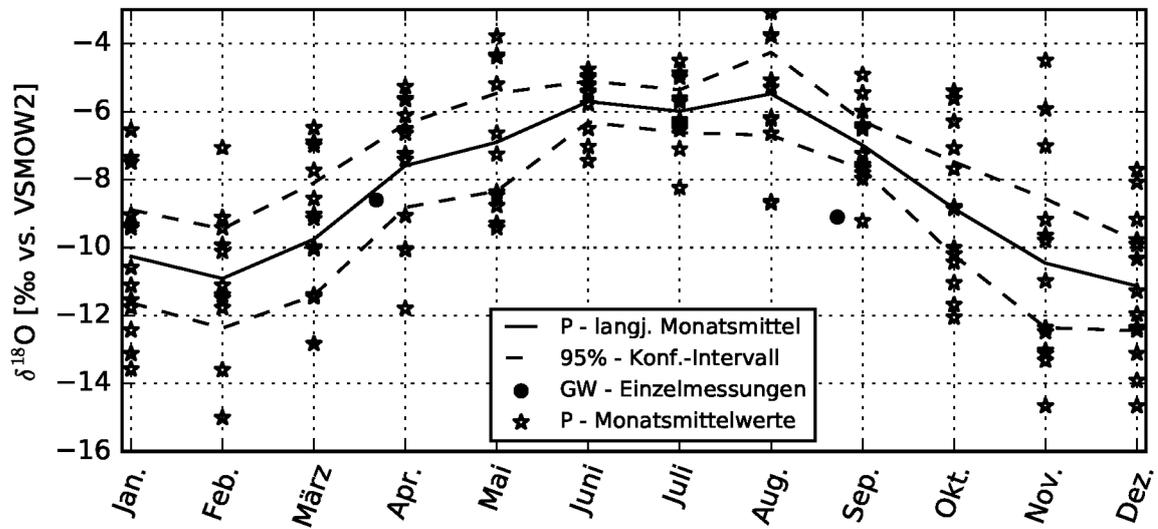


Abbildung A.6: Langjährige Monatsmittelwerte der $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur im Niederschlag (GNIP) inklusive der Einzelwerte und dem 95%-Konfidenzintervall, sowie zwei Einzelmessungen des Grundwassers am Standort Leipzig.

A.3 LABOR

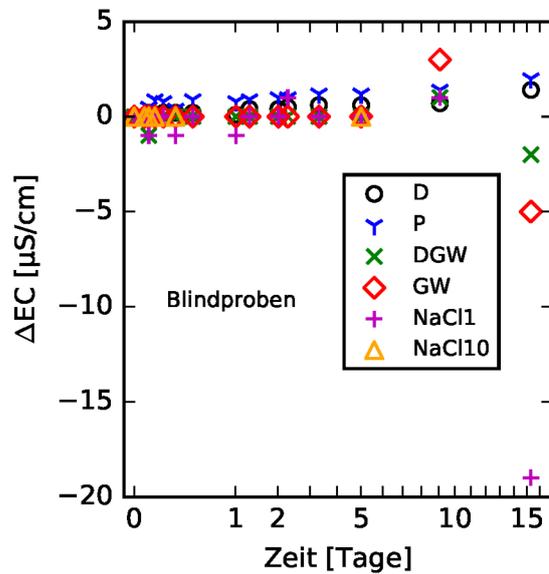


Abbildung A.7: Absolute Änderungen der EC der Blindwert-Serie. Die Zeitachse ist dabei wurzeltransformiert.

Tabelle A.1: Weber-Morris-Parameter k_{int} aller Batchversuche.

Wassertyp	Sediment				
	Sand	$S_{Schluff}$	$S_{Schluff2}$	$S_{Kaolinit}$	$S_{Montmo.}$
[$\mu S/cm/Tag$]					
P	0.111	0.146	0.235	0.452	-0.729
D	0.140	0.123	0.175	0.490	-1.245
DGW	-0.020	0.030	0.000	0.347	-1.643
GW	-0.124	-0.108	-0.354	0.181	-2.035
NaCl1	0.078	0.038	-0.164	0.163	-2.125
NaCl10	-0.002	-0.993	-4.685	-1.628	-6.638

Tabelle A.2: Mittels CXTFIT bestimmte Transportparameter aller modellierten Säulenversuche.

Versuch	αL [cm]	n_e [-]	ω [-]	R [-]	β [-]	MSE $\cdot 10^3$ [-]
Sand-1	$F = 1$					
01	0.3	0.31	0.22	1	0.9	1.66
02	0.3	0.3	0.23	1.1	0.89	3.33
03	0.3	0.32	0.18	1.1	0.93	1.99
04	0.3	0.32	0	1	0.91	1.01
05	0.5	0.32	0.38	1	0.93	9.92
06	0.1	0.3	0.48	1	0.87	4.14
07	0.1	0.31	0.5	1	0.89	2.56
Sand-2	$F = 1$					
09	0.3	0.29	0.09	1	0.92	3.3
10	0.5	0.25	0.2	1.1	0.82	1.93
11	0.3	0.29	0.01	1	0.92	0.67
12	0.4	0.3	0.01	1	0.95	2.33
13	0.5	0.3	0.01	1	0.96	2.15
14	0.4	0.29	0.01	1	0.94	0.67
15	0.7	0.29	0.14	1.1	0.93	1.51
17	0.4	0.29	0.01	1	0.92	0.72
$S_{Schluff}$	$F = 0.27$					
01	1.7	0.23	0.34	1.8	0.56	0.04
02	1.9	0.25	0.35	1.7	0.61	0.21
03	1.9	0.23	0.27	1.7	0.58	0.11
04	2.1	0.24	0	1	0.82	1.35
05	2.9	0.25	0.06	1.9	0.57	0.79
06	0.9	0.23	0.45	1	0.8	0.95
07	1.4	0.25	0.24	1	0.85	0.87
$S_{Kaolinit}$	$F = 0$					
01	5.7	0.1	0.93	1.5	0.21	0.07
02	4.3	0.09	1.17	1.7	0.17	0.42
03	3.2	0.09	1.03	1.4	0.2	0.95
04	23	0.18	0.2	1	0.57	0.23
05	49.8	0.35	0.24	2.6	0.42	3.38
06	8.6	0.18	0.46	1	0.57	0.57
07	6.8	0.16	0.56	1	0.51	0.43

A.4 GROSSSKALIGER REGENSAMMLER

Tabelle A.3: Materialliste für den großskaligen Regensammler in Pirna inklusive grober Kostenabschätzung (Baumarkt, eBay.com, vom 16. April 2019). Tabelle nach Zusatzmaterial zu Tritschler et al. [2019].

Gegenstand	Menge	Gesamtpreis (circa)
Bodenhülsen (71 mm x 71 mm x 750 mm)	4	12 €
Kantholz (7 cm x 7 cm x 2.1 m)	12	80 €
HDPE-Gewebeplane (4 m x 4 m)	1	22 €
Dachlatten (2 m)	16	12 €
Eisenwaren		80 €
Engmaschiges Netz	1	16 €
Plastiktrichter (Durchmesser 250 mm)	1	5 €
Zeltheringe (20 cm)	16	12 €
Leine (50 m)	1	5 €
IBC (gebraucht-gereinigt)	1	60 €
Summe		404 €

A.5 DIGITALER ANHANG

Inhalt der Daten-DVD		
A-Sammler-technisch	Ordner	Grafiken zu Regensammlern
B-Messreihen	Ordner	(Meta-)Daten der Messkampagnen
00-Daten	Ordner	Messdaten und Informationen dazu
01-Grafiken	Ordner	Grafiken basierend auf den Messdaten
02-Skripte	Ordner	Python-Skripte zur Datenverarbeitung und Erzeugung der Grafiken
C-Labor-Sedimente	Ordner	Verwendete Sedimente im Labor
00-Daten	Ordner	Messdaten und Informationen dazu
Batch-Sediments.xlsx	Datei	Siebanalysen
Calciumcarbonat.xlsx	Datei	Messdaten der Carbonatbestimmung
KAK.xlsx	Datei	Bestimmung der KAK
01-Grafiken	Ordner	Sieblinien
02-Skripte	Ordner	Python-Skript zur Erzeugung der Sieblinien
D-Labor-Batch	Ordner	(Meta-)Daten der Batchversuche
00-Daten-Labor	Ordner	Messdaten und Informationen dazu

A-E[...].xlsx	Dateien	Datensätze der einzelnen Batch-Ansätze
Batchversuche.xlsx	Datei	Zusammenfassung der Batchversuchsdaten
Ionendaten.xlsx	Datei	Zusammenfassung der Ionen-Analysen
Versuch-Kd-R.xlsx	Datei	Versuch einer Berechnung von K_d und R
01-Daten-DEM	Ordner	Modelldaten des DEM
A-E[...].xlsx	Dateien	Datensätze der DEM-Realisationen
PEST	Ordner	PEST-Daten der DEM-Realisationen
02-Daten-PHREEQC	Ordner	Modelldaten der PHREEQC-Simulationen
AGW, AP, BP, CP	Ordner	Einzelne Unterordner
Infos-PhreeqC.xlsx	Datei	Allgemeine Infos zur Modellierung
03-Grafiken	Ordner	Grafiken basierend auf den Labordaten
04-Skripte	Ordner	Python-Skripte zur Datenverarbeitung und Erzeugung der Grafiken
E-Labor-Saeule	Ordner	(Meta-)Daten der Säulenversuche
00-Daten-Labor	Ordner	Messdaten und Informationen dazu
A-C[...].xlsx	Dateien	Datensätze der einzelnen Säulenversuche
Metadaten.xlsx	Datei	Informationen zur Durchführung der Säulenversuche
01-Daten-CXTF	Ordner	Daten der CXTFIT-Modellierung
A-C[...]	Ordner	CXTFIT-Modelle der einzelnen Säulenversuche
CXTFIT-Mod.xlsx	Datei	Zusammenfassung der CXTFIT-Modellierung
02-Daten-PHREEQC	Ordner	Modelldaten der PHREEQC-Simulationen
An15-An17[...].pqi	Dateien	Inputdateien der PHREEQC-Modelle
An15-An17[...].xlsx	Dateien	Ergebnisdateien der PHREEQC-Modelle
Infos-PhreeqC.xlsx	Datei	Allgemeine Infos zur Modellierung
03-Grafiken	Ordner	Grafiken basierend auf den Labordaten
04-Skripte	Ordner	Python-Skripte zur Datenverarbeitung und Erzeugung der Grafiken
F-WS-Interpolation	Ordner	(Meta-)Daten Wasserstandsinterpolation
00-Daten-Labor	Ordner	Messdaten und Informationen dazu
fix[...].xls	Dateien	Wasserspiegellagenfixierungen
WS-Interpolation.xlsx	Datei	Auswertung der Wasserspiegellagenfixierungen
01-GIS	Ordner	Geodaten des Testfelds Pirna
02-Grafiken	Ordner	Grafiken basierend auf den Daten
GW-Pirna-[...].png	Dateien	Serie von Hydroisohypseninterpolationen
...		
03-Skripte	Ordner	Python-Skripte zur Datenverarbeitung und Hydroisohypseninterpolation
Isohypse-calc.py	Datei	Skript zur Hydroisohypseninterpolation
input-gw-estimator.csv	Datei	Inputdatei zur Hydroisohypseninterpolation

...

G-Feld-Push-Pull	Ordner	(Meta-)Daten des Push-Pull-Versuchs in Pirna
00-Daten	Ordner	Feld- und Labordaten des Versuchs
01-Grafiken	Ordner	Grafiken zu Aufbau und Durchbruchskurven
02-Skripte	Ordner	Python-Skripte zur Datenverarbeitung und Erzeugung von Grafiken
G-Modell-Push-Pull	Ordner	Numerisches Modell des Push-Pull-Versuchs in Pirna
00-Modellinfos.xlsx	Datei	Daten zu Parametrisierung und Optimierung
01-Modell-PEST	Ordner	Modelldaten
02-Grafiken	Ordner	Grafiken von Durchbruchskurven während Optimierung
03-Skripte	Ordner	MODFLOW- und MT3DMS-Executables
I-Diss-Tritschler.pdf	Datei	Digitale Version der vorliegenden Dissertation
J-Pub-Tritschler.pdf	Datei	Publikationsverzeichnis des Autors
K-Wiley-Rights.pdf	Datei	Lizenzvertrag mit Wiley zur Nutzung des Artikels Tritschler et al. [2019]
