

**Entwicklung einer optimierten Tracertechnik unter
Verwendung von fluoreszierenden Mikrokügelchen zur
Bewertung der hygienischen Gefährdung von Grundwässern**

von

Heinz Hötzl, Nadine Göppert

Universität Karlsruhe (TH)

Lehrstuhl für Angewandte Geologie (AGK)

Förderkennzeichen: BWR 23008

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln
des Landes Baden-Württemberg gefördert

August 2007

Abstract

Tracing techniques are often applied in order to characterise groundwater flow and to delineate groundwater protection zones. Within the scope of the BWPLUS-Project BWR 23008 „Development of an optimised tracing technique to evaluating the hygienic risk for groundwater resources using fluorescent microspheres“ the application of invisible and non-toxic microspheres was developed and optimised. The transport characteristics of particle tracers was compared with those of well established solute tracers.

Laboratory experiments provide a valuable tool to compare between the different methods: direct particle counting by using a fluorescence microscope or particle counter with fluorescence detection, indirect analysis of the particle number by light intensity (photometer and fluorometer). Different methods were validated by each other and showed reproducible and reliable results. The different methods showed strengths in different fields of application.

Laboratory tests offer the validation of the fluorometer's capability to count the particles. A software tool was developed that allows to analyse the particles on-line and to transfer the fluorometer data into a data format that can be read by conventional evaluation software. The detection limit for the latter is higher, but the method means much less analysis effort. The fluorometer exceeds the photometer in several orders of magnitude. At low particle numbers that usually are related to field experiments, a particle counter with fluorescence detection was used to validate the microscope counting. Currently the particle counter's capacity is planned to be extended to a smaller particle size and other fluorescence colours by the co-operation partner – then particle counters can provide an interesting alternative for microscope counting.

Comparative laboratory tests with particles, micro-organisms and solute tracers showed a distinct tailing for all particles whereas detection of the solute tracer breakthrough started later and stopped earlier.

Field tracer tests were carried out in all types of aquifers. They have shown that 1 µm spheres and larger particle size classes (up to 5 µm) can be transported in significant concentrations.

The flow behaviour of an alpine karst aquifer was highly influenced by the hydrologic conditions. During high water solute and particle tracers were transported similarly fast, differences between tracers become smaller at higher discharge. The same behaviour was confirmed from a swiss cooperation-partner about a second alpine karst test site.

Particles, solute tracers and bacteria were introduced in an alluvial aquifer. Particles show an earlier first detection and can reach the most distant sampling point at 200 m. Bacteria were detected after 50 days as well.

Solute tracers and particles were also applied in a fractured aquifer. The breakthrough curve of the solutes show a pronounced tailing while particles show a narrow curve, a small recovery rate that can be explained by sorption onto fracture walls.

In consequence the delineation of protection zones has to be reviewed and – for instance in karst areas – hydrologic conditions must be considered and included into tracer tests (multiple tracer tests at different flow rates). The increasing number of floodings due to climate change makes the hygienic risk increasing. The application of tracing techniques seems to be essential when hygienic aspects are to the fore.

Zusammenfassung

Markierungstechniken finden bei der hydraulischen Charakterisierung der Grundwasserleiter im Rahmen von Schutzgebietsabgrenzungen ein weites Anwendungsgebiet. Im Rahmen des BWPLUS-Projektes BWR 23008 „Entwicklung einer optimierten Tracertechnik unter Verwendung von fluoreszierenden Mikrokügelchen zur Bewertung der hygienischen Gefährdung von Grundwässern“ wurde der Einsatz von im Wasser unsichtbaren, human- und ökotoxikologisch unbedenklichen Mikrosphären bei Labor- und Feldversuchen weiterentwickelt und optimiert. Das Transportverhalten der Partikel wurde mit dem von herkömmlichen Markierungsmitteln verglichen.

Mit den Laborexperimenten bot sich eine gute Vergleichsmöglichkeit zwischen den verschiedenen Analysenmethoden: Auszählen am Fluoreszenzmikroskop und anhand eines Partikelzählers, Bestimmen der Partikelzahl mit Photometer und Fluorimeter. Die verschiedenen Methoden konnten miteinander validiert werden und liefern stabile Messergebnisse. Allerdings bieten sich für die unterschiedlichen Methoden jeweils unterschiedliche Anwendungsbereiche. Bei Laborversuchen bietet sich die Bestimmung mit dem Fluorimeter an. Dazu wurde eine online-Methode entwickelt, die es ermöglicht die Datenmenge weiterzuverarbeiten und in ein für gängige Auswertesoftware lesbares Format umzuwandeln. Die Nachweisgrenze ist höher als beim direkten Auszählen, der Aufwand aber erheblich geringer. Das Fluorimeter ist dem Photometer um mehrere Größenordnungen bezüglich der Nachweisgrenze überlegen. Bei niedrigen Partikelkonzentrationen, die üblicherweise bei Feldversuchen auftreten, wurde die Auszählmethode mit einem Partikelzähler validiert. Derzeit wird von einem Kooperationspartner daran gearbeitet, den Partikelzähler auch für weitere Partikelgrößen oder Farben zur Verfügung zu stellen – dann kann ein Partikelzähler mit Fluoreszenzdetektion sicher eine interessante Alternative darstellen. Vergleichende Laborversuche von Partikeln, Mikroorganismen und gelösten Tracern ergaben ein ausgeprägteres Tailing für alle Partikel, während der Durchgang der Fluoreszenzfarbstoffe später einsetzte und früher beendet war.

Es wurden Feldversuche in allen Typen von Grundwasserleitern durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass die 1µm Sphären und auch größere Partikelgrößen (bis 5 µm) in signifikanter Konzentration transportiert werden können.

Für einen Karstgrundwasserleiter konnte ein bedeutender Einfluss der hydrologischen Bedingungen auf das Fließgeschehen gezeigt werden. Bei Hochwasser werden dort sowohl Partikel als auch Fluoreszenztracer schneller transportiert, die Unterschiede zwischen beiden verringern sich bei höherem Abfluss. Dieses Verhalten konnte in einem zweiten Karst-Testgebiet von einem Kooperationspartner in der Schweiz bestätigt werden. In einem Porengrundwasserleiter konnten gleichzeitig zu den Partikeln und Fluoreszenzfarbstoffen Bakterien eingegeben werden. Die Partikel treten früher auf und können bis zur am weitesten entfernt gelegenen Probenahmestelle bei 200 m transportiert werden. Die Bakterien konnten länger als 50 Tage nachgewiesen werden. In einem Kluftgrundwasserleiter konnten ebenfalls Partikel und weitere gelöste Tracer gemeinsam eingesetzt werden. Dort findet sich ein Tailing des Fluoreszenzfarbstoffs, die Partikel besitzen eine schmalere Durchgangskurve und zeigen einen deutlich erniedrigten Wiedererhalt, der mit Sorption an Kluftflächen zu erklären ist.

Für die Ausweisung von Schutzgebieten bedeutet dies, dass Abgrenzungen neu überdacht werden sollen und – beispielsweise in Karstgebieten – die hydrologischen Bedingungen stärker berücksichtigt werden müssen (Mehrfachmarkierungen bei unterschiedlichem Abflussgeschehen). Die Zunahme der Hochwasserereignisse infolge des Klimawandels verstärken das hygienische Risiko zusätzlich. Eine Grundwassermarkierung mit Partikeln scheint erforderlich, wenn hygienische Fragen im Vordergrund stehen.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	I
Zusammenfassung.....	II
Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	VII
1 Einführung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Ziele und Aufbau des Projekts.....	3
1.3 Nationale und internationale Zusammenarbeit.....	4
1.4 Bisherige Veröffentlichungen.....	4
2 Hintergrund.....	6
2.1 Pathogene Verunreinigungen im Grundwasser.....	6
2.1.1 Einführung.....	6
2.2 Grundwasserlandschaften und Grundwasserleiter.....	7
2.2.1 Einführung.....	7
2.2.2 Porengrundwasserleiter und Laborsäulen.....	8
2.2.3 Karstgrundwasserleiter.....	9
2.2.4 Kluftgrundwasserleiter.....	9
2.3 Markierungsversuche.....	9
2.3.1 Allgemeines.....	9
2.3.2 Gelöste Fluoreszenztracer und Bio-Kolloide.....	11
2.3.2.1 Fluoreszenzstoffe.....	11
2.3.2.2 Biologische Tracer: Biokolloide.....	11
2.3.2.3 Partikeltracer.....	13
2.3.3 Analysentechnik & Software.....	14
2.4 Transport von gelösten und partikulären Stoffen.....	16
2.4.1 Einführung.....	16
2.4.2 Advektion, Dispersion & Diffusion.....	16
2.4.3 Kolloidstabilität.....	18
2.4.4 DLVO-Theorie.....	19
2.4.5 Filtrationstheorie.....	21
3 Laborversuche.....	24
3.1 Allgemeines.....	24
3.2 Analytik & Software.....	24

3.3 Vertikale Säulenversuche.....	28
3.4 Ergebnisse.....	30
4 Feldversuche.....	32
4.1 Übersicht.....	32
4.2 Karst-Grundwasserleiter.....	34
4.2.1 Hochgrat-Gunzesried: verkarstete Konglomerate.....	34
4.2.1.1 Allgemeines.....	34
4.2.1.2 Geologie.....	34
4.2.1.3 Karstformen.....	36
4.2.1.4 Hydrochemie.....	39
4.2.1.5 Mikrobielle Trinkwasserqualität.....	39
4.2.1.6 Markierungsversuche.....	40
4.2.2 Hölloch: Höhlensystem.....	47
4.2.2.1 Einleitung.....	47
4.2.2.2 Geologie.....	47
4.2.2.3 Tracerversuche.....	49
4.2.2.4 Beschreibung der Versuchsergebnisse.....	51
4.2.2.5 Diskussion und Interpretation.....	55
4.2.3 Yverdon-les-Bains: tiefes Karstsystem.....	58
4.2.3.1 Geologie.....	58
4.2.3.2 Tracerversuche.....	59
4.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion.....	61
4.3 Kluftgrundwasserleiter: Granit.....	64
4.3.1 Geologie.....	64
4.3.2 Lindau Versuchsstollen.....	65
4.3.2.1 Frühere Markierungsversuche.....	67
4.3.2.2 Markierungsversuch 2005.....	68
4.3.2.3 Ergebnisse und Diskussion.....	70
4.4 Porengrundwasserleiter.....	76
4.4.1 Geologie: Oberrheingraben.....	76
4.4.1.1 Testfeld Merdingen.....	78
4.4.1.2 Frühere Versuche im Testfeld Merdingen.....	79
4.4.1.3 Markierungsversuch 2005.....	81
4.4.1.4 Ergebnisse und Diskussion.....	82
5 Literatur.....	84

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Durchmesser von Mikroorganismen und Poren bzw. Klüften; (Hofmann 2004), (West 1998) verändert.....	6
Abb. 2.2: Verschiedene Typen von Grundwasserleitern (GWL): a) homogener Lockergesteins-GWL b) schwach heterogener Kluft-GWL c) stark heterogener Kluft-GWL d) Karst-GWL; (Pochon & Zwahlen 2003).....	7
Abb. 2.3: Karte der Grundwasserleiter von Baden-Württemberg, Daten: map-server - LGRB http://www1.lgrb.uni-freiburg.de/geoviewer/application/Views	8
Abb. 2.4: Mögliche Ziele eines Markierungsversuchs und entsprechende Beprobung (Goldscheider & Drew 2007).....	10
Abb. 2.5: Ausgeplattete Mikroorganismen (Links: H40/1, Mitte: Serratia marcescens, Rechts: Ralstonia eutropha).....	12
Abb. 2.6: Links: Unterschiedlich gefärbte Mikrosphären in unterschiedlichem Durchmesser wie sie vom Hersteller geliefert werden; Rechts: Ausgewählte Mikrosphären und gemessenes Zetapotential sowie durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Größe (Size).....	13
Abb. 2.7: Messprinzip des Partikelzählers mit Fluoreszenzdetektion.....	15
Abb. 2.8: Aufbau eines Spektralfluorometers (Goldscheider & Drew 2007).....	16
Abb. 2.9: Physikalisches Modell der Kolloidstabilität (Hofmann 2004).....	19
Abb. 2.10: Gesamtwechselwirkung in Abhängigkeit der Ionenstärke (ohne Born-Abstoßung).....	20
Abb. 2.11: Einfluß der Oberflächenladung auf die Wechselwirkung (ohne Born-Abstoßung).....	21
Abb. 2.12: Ergebnis der Berechnung der single-collector contact efficiency nach Tufenkji & Elimelech 2004, gut sichtbar das Minimum bei etwa 1 µm.....	23
Abb. 3.1: Vergleich der Genauigkeit der beiden Analysenmethoden für 0.2 µm Sphären.....	25
Abb. 3.2: 3D-scan der 0.2 µm Spären und ausgewählte Scan bei dem die höchsten Intensität erreicht wurde.....	26
Abb. 3.3: 3D-scan für 5 µm Sphären mit der Wellenlänge [nm] auf der x-Achse, Zeit [s] auf der z-Achse und Intensität [SKT] auf der y-Achse und Durchgangskurve nach Entfernen des Hintergrunds (rechts) mit Vor- und Nachspülzeit.....	26
Abb. 3.4: Auswahl der Dateien für die Bestimmung des Hintergrunds und Auswahl der Messwerte mit dem Programm.....	27
Abb. 3.5: Ausgabedatei nach dem Öffnen und sortieren der einzelnen Datensätzen entsprechend der Analysenzeit bzw. nach Delta lambda.....	27
Abb. 3.6: Waschen der Probe mit Pentan (links), gewaschene Quarzperlen im Büchnertrichter (rechts).....	29
Abb. 3.7: Versuchsaufbau der vertikalen, gesättigten Säulenversuche mit Durchflussmesszelle und manueller Beprobung mit einem Fraktionssammler.....	29
Abb. 3.8: Laborsäule mit Gewinde und dazugehöriges Anschlussstück mit Gewinden.....	30
Abb. 3.9: Zusammenstellung der Ergebnisse der Mikroorganismen und des Fluoreszenzfarbstoffs in logarithmischer Darstellung.....	31
Abb. 4.1: Lage der Testgebiete (Höhendaten SRTM3: http://seamless.usgs.gov/index.asp).....	32
Abb. 4.2: Geologische Übersichtskarte mit der Lage der Testgebiete: 1 Hochgrat-Gunzesried; 2 Hölloch; 3 Yverdon-les-Bains; 4 Lindau und 5 Merdingen.....	33
Abb. 4.3: Lage des Testgebietes Hochgrat-Gunzesried, verändert nach (Göppert et al. 2003).....	34
Abb. 4.4: Geologie des Gebiets Hochgrat (Göppert et al. 2003).....	35
Abb. 4.5: Detailkartierung der Dolinen und Geologie im oberen Lecknertal (Göppert et al. 2002).....	36
Abb. 4.6: Dolinenreihe am Kontakt von verkarsteten Konglomeraten und Mergeln bzw. Quartär (verändert nach (Göppert et al. 2002)).....	37
Abb. 4.7: Lage der Kleinpöljen in einem Kar (links oben) oder einer Synklinaldepression (rechts unten) (Göppert et al. 2003).....	37
Abb. 4.8: Links: Rillenkarren mit gleichmäßiger Lösung von Matrix und Komponenten, Recht: Dolinenreihe entlang einer Konglomeratbank (Göppert et al. 2003).....	38
Abb. 4.9: Rechts: Höhlenförmig erweiterter Quellaustritt, Unten: Kleinpölje (rechts im Bild: Hochgrat) (Göppert 2002) bzw. (Göppert et al. 2003).....	38
Abb. 4.10: Piper-Diagramm der Quellwässer der Faltenmolasse.....	39
Abb. 4.11: Vergleich der mikrobiellen Wasserqualität der im Sommer getesteten Quellen; (Göppert & Hötzel 2006) verändert.....	40
Abb. 4.12: Markierungsversuch zur Klärung der prinzipiellen Abflusswege westlich der Scheidwang-Alp.....	42

Abb. 4.13: Lage der Eingabestellen E4 und E7 in einer Synklinalkulmination (a) bzw. einem Kar (b); (Göppert et al. 2005) verändert.....	43
Abb. 4.14: Zweiter Markierungsversuch mit Fluoreszenzfarbstoffen und Mikrosphären (Fließwege in Bachläufen sind nicht dargestellt).....	44
Abb. 4.15: Lage und hydrogeologische Übersichtskarte des Testgebiets Hölloch (Göppert & Goldscheider (accepted)).....	47
Abb. 4.16: Geologische Übersicht von Vorarlberg und den angrenzenden Gebieten mit Lage des Testgebietes; (Goldscheider 2002) verändert.....	48
Abb. 4.17: Geologische Karte des Gottesackers (Goldscheider 2002).....	49
Abb. 4.18: Links: Markierungsversuch Hochwasser, Eingabe der Tracer direkt in den Wasserfall am Eingangsschacht (Foto: Andreas Wolf); Rechts: Markierungsversuch bei Niedrigwasser, Isolationsbox und automatischer Probennehmer an der Sägebachquelle bei -20°C.....	50
Abb. 4.19: Durchgangskurve von Uranin (Quadrate = gemessene Werte) und Modellierungen (ADM und 2RNE) während Niedrigwasser (Göppert & Goldscheider (accepted)).....	51
Abb. 4.20: Mikrosphären während Niedrigwasser. a) Durchgangskurve und Modellierung der 1 µm Sphären b) die stufenförmige Durchgangskurve der 5 µm Sphären spiegelt die Partikeldetektion bei niedrigen Konzentrationen wider (Göppert & Goldscheider (accepted)).....	53
Abb. 4.21: Ergebnisse für den Versuch bei Hochwasser, Uranin (ausgefüllte Rauten) und 1 µm Sphären (offene Rauten) und simulierte Durchgangskurven mit der interpolierten Schüttung der Sägebachquelle (Göppert & Goldscheider (accepted)).....	54
Abb. 4.22: Geologische Karte und Profil des Testgebiets Yverdon-les-Bains mit markierter Verbindung zwischen der Eingabestelle Feurtille (F) und den beiden Probenahmestellen Moulinet (M) und Cossaux (C); (Pronk et al. 2006) verändert.....	58
Abb. 4.23: Testgebiet Yverdon: Links: Schwinde Feurtille, Rechts: Schacht zur Karströhre in unmittelbarer Nähe der Schwinde mit Messreinrichtungen.....	59
Abb. 4.24: Uranindurchgangskurven für die Quellen Moulinet und Cossaux aus einem früheren Markierungsversuch ((Pronk et al. 2006).....	60
Abb. 4.25: Links: Eingabe des Fluoreszenzfarbstoffs direkt in die Schwinde, Rechts: Probenahme an der Moulinet-Quelle (Fotos: M. Pronk, N. Goldscheider).....	60
Abb. 4.26: Zusammenstellung der Durchgangskurven für Uranin und Daten der Mikrosphären von beiden Quellen.....	62
Abb. 4.27: Markierungsversuch Yverdon-les-Bains 2005, Durchgangskurven für 1 µm Sphären, 2 µm Sphären und Uranin an der Moulinet-Quelle, sowie die Schüttung der Quelle und die Ersteinsätze (Goldscheider et al. 2006).....	63
Abb. 4.28: Lage und Geologie des Testfeldes Lindau im Südschwarzwald; verändert nach Schaltegger (2000).....	64
Abb. 4.29: Versuchsstollen Lindau, Stollenplan mit Lage der Bohrlöcher und topographische Karte mit den Aufschlussbohrungen; (Bäumle 2003) verändert.....	66
Abb. 4.30: Lage des Erzgangs in Bohrloch 8 und Packerposition ; verändert nach Witthüser (2002).....	69
Abb. 4.31: Versuchsaufbau mit Injektion in BL8 (links) und Entnahme in BL10.....	70
Abb. 4.32: Eingabe durch die Injektionskartusche (links), Entnahmebohrung mit online-Messgeräten (Foto: M.D.Lambert).....	70
Abb. 4.33: Detail der Durchgangskurve von Uranin und den Partikeltracern.....	71
Abb. 4.34: Durchgangskurven für die Mikrokügelchen und Uranin (ohne Wiederanstieg aufgrund folgender Injektionen).....	72
Abb. 4.35: Modellanpassungen für Uranin mit einem ADM und einem SFDM und Messwerte der 1 µm Sphären.....	73
Abb. 4.36: Modellanpassungen für Uranin mit einem ADM und einem 2RNE sowie für die 1 µm Sphären mit einem 2RNE.....	73
Abb. 4.37: Zusammenhang von Eingabevolumen und Wiedererhalt.....	74
Abb. 4.38: Geologie Südwestdeutschlands und der angrenzenden Gebiete mit Lage des Testgebiets Merdingen; (Bauer et al. 2005) verändert.....	76
Abb. 4.39: Hydrogeologische Einheiten und Grundwassergleichen der Freiburger Bucht mit der Lage des Testgebiets Merdingen (Quelle: Regierungspräsidium Freiburg, LGRB).....	77
Abb. 4.40: Hydrogeologisches Profil durch die Freiburger Bucht – Schnitt 1 bis Umkirch aus Abb. 4.39 (Quelle: Regierungspräsidium Freiburg, LGRB).....	78
Abb. 4.41: Lage der Bohrungen und Profil durch das Testgebiet.....	79
Abb. 4.42: Eingabe durch Umpumpen zunächst in die Standflasche mit Fluoreszenzfarbstoffen und	

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Ausgewählte wasserbedingte Krankheitsfälle nach (Schindler 2003), (Schoenen et al. 2001) (nur Ereignisse mit mehr als 1000 Krankheitsfällen aufgelistet).....	2
Tab. 2.1: Eigenschaften der verwendeten Fluoreszenztracer.....	11
Tab. 2.2: Verwendete Mikroorganismen: Größe und Zetapotential; * (Rossi 1994).....	12
Tab. 2.3: Verwendete Partikeltracer und ihre Eigenschaften in destilliertem Wasser.....	13
Tab. 3.1: Übersicht über die verwendeten Durchmesser und die jeweiligen Analysenmethoden.....	24
Tab. 3.2: Übersicht über die Substrate, Tracer und Hintergrundlösungen.....	28
Tab. 4.1: Eingesetzte Markierungsmittel in den verschiedenen Testgebieten.....	33
Tab. 4.2: Grenzwerte laut Trinkwasserverordnung.....	40
Tab. 4.3: Ausgewählte Ergebnisse des Markierungsversuchs.....	41
Tab. 4.4: Ausgewählte Ergebnisse des zweiten Markierungsversuchs.....	45
Tab. 4.5: Zusammenstellung der Ergebnisse der Markierungsversuche (Göppert & Goldscheider (accepted)).....	52
Tab. 4.6: Ergebnisse der Tracerversuche mit Uranin (Pronk et al. 2006).....	59
Tab. 4.7: Ergebnisse der Mikrosphären und von Uranin aus dem Versuch bei Mittelwasser.....	61
Tab. 4.8: Übersicht über die verwendeten Tracer auf der Teststrecke BL8-BL10 und die aus dem kombinierten Markierungsversuch ermittelten hydraulischen Parameter; Daten: Bäumle et al. (2001).....	67
Tab. 4.9: Weitere Versuche mit den Ergebnissen der Modellierungen mit einem SFDM.....	68
Tab. 4.10: Übersicht über die eingegebenen Tracer.....	69
Tab. 4.11: Übersicht über die Ergebnisse der zweiten und dritten Injektion (bis zu einer Dauer von 500 h nach der zweiten Eingabe).....	71
Tab. 4.12: Verzeichnis der in diesem Abschnitt des Testfeldes durchgeführten Markierungsversuch (Angaben nach Käss).....	80
Tab. 4.13: Ergebnisse des Versuchs von 1991 mit Uranin und Bromid (De Carvalho Dill et al. 1992).....	80
Tab. 4.14: Ergebnisse der Markierung mit Uranin aus dem Jahr 1984 (Käss 2004).....	81
Tab. 4.15: Ergebnisse des Markierungsversuchs 2005 für die Probenahmestellen 3,1; 6,25 und 12,5.....	82
Tab. 4.16: Ergebnisse der weiter entfernt liegenden Probenahmestellen.....	83

1 Einführung

1.1 Motivation

Durch Trinkwasser verursachte Krankheiten zählen besonders in Entwicklungsländern zu den Hauptproblemen der dortigen Bevölkerung. Es sterben aufgrund mangelnder Trinkwasserqualität und -quantität sowie schlechten sanitären Verhältnissen mehr als 3.4 Millionen Menschen pro Jahr (WHO 2006). Selbst in Industrieländern nimmt die Zahl von durch Trinkwasser verursachten Krankheitsfällen zu, weil sowohl neue als auch bereits bekannte Krankheiten wieder verstärkt auftreten (s.Tab. 1.1) (Auckenthaler & Huggenberger 2003), (Montgomery 2007), (Schindler 2003), (WHO 1999). Durch die Ausweisung von Trinkwasserschutzgebieten und eine angemessene Trinkwasseraufbereitung könnte der Ausbruch von derartigen Krankheitsfällen verhindert werden. Da nicht alle Konzepte der Trinkwasseraufbereitung einen umfassenden Schutz gegen alle pathogenen Keime bieten, wird besonderer Wert auf einen entsprechenden Schutz des Einzugsgebiets der zur Trinkwasserversorgung herangezogenen Grundwasservorkommens gelegt. Beim Versagen einer Schutzkomponente können Krankheitsausbrüche selbst in Industrieländern vorkommen (s. Tab. 1.1).

Der kausale Zusammenhang zwischen Krankheitsausbrüchen und mikrobiell belastetem Trinkwasser ist bewiesen und wurde schon von Hippocrates erkannt, der die Bedeutung von Wasser ohne „Verunreinigungen“ für die Gesundheit erkannt hat und in seiner Abhandlung „Über Luft, Wasser und Orte“ empfohlen hat, Wasser vor Gebrauch zu erhitzen. Mehr als zweitausend Jahre später haben Robert Koch und Friedrich Löffler vier Postulate auf der Basis von bakteriellen Untersuchungen entwickelt, die diesen kausalen Zusammenhang bestätigen. Hiermit haben sie den medizinischen Beweis für die Annahmen von Hippocrates geliefert. Mit zunehmendem Stand der Forschung und verbesserter Qualität der Analysemethoden konnte man diejenigen Mikroorganismen isolieren, welche die Krankheiten hervorgerufen hatten. Es wurden daraufhin die Verbindungswege der Mikroorganismen zwischen einer Eintragsquelle in das genutzte Trinkwasservorkommen und den Trinkwasserfassungsbereich untersucht. Um diese Verbindungen nachweisen zu können werden Grundwässer auf ihrer unterirdischen Fließstrecke durch Zugabe von auch in großer Verdünnung noch nachweisbaren Stoffen markiert.

Markierungsversuche sind eine geeignete Methode, um die erforderlichen hydraulischen Parameter für die Ausweisung von Schutzgebieten gemäß der Richtlinie W101 („Ausweisung von Grundwasserschutzzonen“) zu ermitteln. Meist werden fluoreszierende Farbstoffe verwendet, die als gelöste Stoffe in den Grundwasserleiter eingegeben und deren Wiederaustritte in Quellen, Brunnen oder Meßstellen mittels Probenahme und Analyse überprüft werden.

Der erste quantitativ auswertbare Markierungsversuch wurde im Donau-Aach System in Süddeutschland von Prof. A. Knop aus Karlsruhe im Jahr 1877 durchgeführt (Käss 2004). Er verwendete 12 Zentner Ölschiefer, 200 Zentner Salz und 10 kg Natriumfluorescein. Alle drei Substanzen konnten zweieinhalb Tage später in der Aach-Quelle nachgewiesen werden. Um den Transport von Bakterien besser zu verstehen, wurde das Bakterium *Serratia marcescens* von Pfuhl im Jahr 1896 erstmals ins Grundwasser eingegeben (Käss 2004). Seit 1968 werden Bakteriophagen als Grundwassermarkierungsmittel verwendet.

Tab. 1.1: Ausgewählte wasserbedingte Krankheitsfälle nach (Schindler 2003), (Schoenen et al. 2001) (nur Ereignisse mit mehr als 1000 Krankheitsfällen aufgelistet).

Year	Location	Country	Disease	Number of cases
1854	Munich	Germany	Cholera	2223
1873	Munich	Germany	Cholera	3075
1885/88	Hamburg	Germany	Typhus	15804
1892	Hamburg	Germany	Cholera	16956
1901	Gelsenkirchen	Germany	Typhus	3231
1908	Petersberg	Germany	Cholera	9000
1919	Pforzheim	Germany	Typhus	4000
1926	Hannover	Germany	Typhus	2500
1946/48	Neuötting	Germany	Typhus	1000
1954/55	Portland	USA	Giardiasis	50000
1955	New Delhi	India	Hepatitis	28745
1974/75	Rome	USA	Giardiasis	4800-5300
1977	Berlin	USA	Giardiasis	approx. 7000
1978	Vail	USA	Giardiasis	5000
1978	Ismaning	Germany	Dysentery	2450
1979	Bradford	USA	Giardiasis	3500
1980	Arizona	USA	Giardiasis	2000
1984	Braun Station	USA	Cryptosporidiosis	2006
1986	Sälen	Sweden	Giardiasis	>1400
1987	Carrolton	USA	Cryptosporidiosis	>13000
1992	Jackson	USA	Cryptosporidiosis	15000
1993	Kitchener-Waterloo	Canada	Cryptosporidiosis	approx. 23900
1993	Milwaukee	USA	Cryptosporidiosis	403000
1994	Nummy Lake	USA	Cryptosporidiosis	2070
1996	Ogose	Japan	Cryptosporidiosis	approx. 9000
1996	Cranbrook	Canada	Cryptosporidiosis	>2000
1996	Kelowna	Canada	Cryptosporidiosis	approx. 4000
1998	La Neuveville	Switzerland	Diarrhea (Norovirus <i>Campylobacter jejuni</i> , <i>Shigella sonnei</i>)	~2213

Die Verwendung von gelösten Markierungsmitteln und biologischen Tracern stellt einen künstlichen Eintrag in das Grundwasser dar und ist daher aufgrund ihrer potentiellen Human- und Ökotoxizität Gegenstand der Diskussion. In vielen Ländern muss ein Markierungsversuch behördlich genehmigt werden und spezielle Kriterien erfüllen. In Deutschland gibt es dazu eine Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes über zulässige Markierungsstoffe (UBA 1997). Um das Risiko eines derartigen Versuches möglichst niedrig zu halten, werden als Partikeltracer zunehmend unbedenkliche Latexpartikel in der Größe von Mikroorganismen verwendet (Käss 2004).

In ländlichen Gebieten ist die hydrochemische Grundwasserqualität oft einwandfrei, während die bakterielle Beschaffenheit Probleme bereitet. Bei der Ausweisung von Schutzgebieten sind daher Partikeltracer dort von besonderem Interesse.

Verschiedene Grundwasserlandschaften, Karst-, Kluft- und Porengrundwasserleiter, zeigen unterschiedliche hydraulische Eigenschaften und daher auch ein unterschiedliches Verhalten

beim Transport der gelösten Stoffe oder Partikel. Innerhalb derselben hydrogeologischen Einheit können die Eigenschaften aufgrund von Heterogenitäten in unterschiedlicher Intensität variieren.

Während der letzten 25 Jahre wurde der Kolloidtransport vor allem im Labormassstab oder in Rahmen kleinräumiger Feldversuche untersucht. Feldversuche in größerem Maßstab fehlen weitgehend (McCarthy et al. 2002).

1.2 Ziele und Aufbau des Projekts

Das Ziel des Projekts war es, die Tracertechnik mit fluoreszierenden Polystyrolpartikeln zu optimieren und auf ihre Anwendbarkeit in Labor- und Feldversuchen in unterschiedlichen Grundwasserleitern zu überprüfen.

Es wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Ist es möglich eine zeitsparende Analysenmethode zu entwickeln, mit der bisherige Auszählmethoden validiert oder verbessert werden können?
- Zeigen die Partikeltracer dieselben hydraulischen Eigenschaften wie konservative Tracer oder Mikroorganismen?
- Ist es möglich die Durchgangskurven von Partikeltracern mit analytischen Modellen zu interpretieren?

Im Rahmen der Laborversuche wurden die folgenden Parameter variiert:

- Durchmesser der Tracerpartikel
- Art der Mikroorganismen
- Säulensubstrat
- Ionenstärke der Hintergrundlösung
- Fließgeschwindigkeit

Es wurde für die Laborversuche erstmals eine online-Methode unter Verwendung des Labormessgerätes eingesetzt. Es musste eine zusätzliche Software entwickelt werden, um eine Auswertung der Datenmengen in angemessener Geschwindigkeit durchführen zu können. Die Software ermöglicht die folgenden Anwendungen:

- Auslesen der einzelnen Messungen
- Zeitliches Auflisten der Messwerte, Mittelwertbildung, Abziehen des gemittelten Hintergrundwertes
- Berechnung der Konzentration aus der Intensität

Neben den Laborversuchen fanden verschiedene Feldversuche statt (teilweise in Kooperation mit verschiedenen Partnerinstituten):

- Karstgrundwasserleiter: Hölloch-Kleinwalsertal, Hochgrat-Gunzesried, Yverdon-les-Bains
- Kluftgrundwasserleiter: Lindau (Versuchsstollen)
- Porengrundwasserleiter: Merdingen

Im Rahmen der Feldversuche wurden die folgenden Methoden angewendet:

- Geologische und hydrogeologische Kartierung
- Hydrochemische und mikrobiologische Charakterisierung der Quellwässer

- Darstellung der Testgebiete in einem GIS
- Parallele, vergleichende Markierungsversuche mit Partikeltracern und gelösten Stoffen

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei den Feldversuchen im Testgebiet Hochgrat-Gunzesried alle erwähnten Methoden angewendet wurden. Bei den weiteren Testgebieten konnte auf eine ausreichende Datenbasis aus früheren Versuchen zurückgegriffen werden, dort wurden ausschließlich vergleichende Markierungsversuche durchgeführt.

1.3 Nationale und internationale Zusammenarbeit

Das vorgestellte Projekt wurde mit Mitteln von BWPLUS gefördert (**B**aden-**W**ürttemberg **P**rogramm **L**ebensgrundlage **U**mwelt und ihre **S**icherung – Baden-Wuerttemberg Program: Environment and its Protection; BWR 23008). Der Schwerpunkt des Projektes lag bei hydrogeologischen Feldversuchen, insbesondere Markierungsversuchen, in verschiedenen Grundwasserlandschaften Baden-Württembergs und bei Laborversuchen mit Kolloiden und gelösten Stoffen. Innerhalb des Projektes war es möglich Kooperationen mit folgenden Partnern einzugehen:

- Universität Neuchâtel, Zentrum für Hydrogeologie (CHYN), Dr. N. Goldscheider
- Universität Neuchâtel, Institut für Mikrobiologie (LAMUN), Dr. J. Zopfi
- University of Tennessee at Knoxville, Department of Earth and Planetary Sciences, Prof.-Dr.-L.D.-McKay, Prof. Dr. J.F. McCarthy
- Prof. Dr. Werner Käss, Umkirch
- Universität Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Abteilung Wasserchemie, Dipl.-Ing. G. Metreveli
- Markus Klotz GmbH, Bad Liebenzell

Verschiedene Behörden und Institutionen in Deutschland, Österreich und der Schweiz haben zudem umfangreiche Datensätze zur Verfügung gestellt:

- Bayerisches Landesvermessungsamt München: Geodaten (Orthophotos, Geländemodell) für die beiden Testgebiete Hochgrat-Gunzesried und Hölloch-Kleinwalsertal
- Amt der Vorarlberger Landesregierung, Abteilung Wasserwirtschaft: Klimadaten für die Stationen Baad & Hittisau, Hydrographische Daten Aubachquelle, Geodaten
- Amt der Vorarlberger Landesregierung, Landesvermessungsamt Feldkirch: Geodaten (Orthophotos, Geländemodell) für die Testgebiete Hochgrat-Gunzesried & Hölloch-Kleinwalsertal
- Schweizerisches Bundesamt für Landestopografie swisstopo: Geländemodell für das Testgebiet Yverdon-les-Bains
- Hölloch Höhlenforscher (A.Wolf, G.Stautz) : 3D-Daten des Hölloch-Systems.

1.4 Bisherige Veröffentlichungen

Die durch das Projekt entstandenen Veröffentlichungen werden im Folgenden aufgelistet:

Göppert, N. & Goldscheider, N.: Solute and colloidal transport in a karst conduit system during low-flow and high-flow conditions, Ground Water.- Ground water Journal (im Druck).

Goldscheider, N. & **Göppert**, N. (2006): Das Wasser im Hölloch - Hydrogeologie. In: Das Hölloch im Mahdta, 100 Jahre Höhlenforschung im Kleinwalsertal, 245-253.

Andreo, B., Vadillo, I., Carrasco, F., Neukum, C., Jimenez, P., Linan, C., Goldscheider, N., Hötzl, H., Ferrer, R., Del Campo, L., **Göppert**, N., Vias, J.M., Perez, I., Sanchez, D. & Cobo, A. (2005): Consideraciones sobre el funcionamiento hidrogeológico y la vulnerabilidad a la contaminación de la Sierra de las Nieves (Málaga) a partir de un ensayo de trazador en condiciones de estiaje. - Geogaceta, 37, 143-146, Madrid.

Göppert, N. (2005): Hydrogeologische und karstkundliche Exkursionen in der Faltenmolasse in Vorarlberg und im Oberallgäu. - Laichinger Höhlenfreund, 40(1), 19-30.

Goldscheider N., **Göppert**, N., Rodenbücher, A., Staib, R. (2004): Partikelzähler und Fluoreszenzdetektion.- Wasser 1, 28.

Goldscheider, N. & **Göppert**, N. (2004): Hydrogeologie der alpinen Karstlandschaften Vorarlbergs.- Vorarlberger Naturschau, 15, 41-62, Dornbirn.

Andreo, B., Vadillo, I., Carrasco, F., Neukum, C., Jimenez, P., Goldscheider, N., Hötzl, H., Vias, J.M., Perez, I., **Göppert**, N. (2004) : Precisiones sobre el funcionamiento hidrodinámico y la vulnerabilidad a la contaminación del acuífero kárstico de la Sierra de Líbar (Provincias de Málaga y Cádiz, sur de España) a partir de un ensayo de trazadores; Revista de la Sociedad Geológica de España, 17(3-4), 187-197.

Göppert, N., Goldscheider, N. & Scholz, H. (2003): Karsterscheinungen in Konglomeraten im Gebiet Hochgrat-Lecknertal bei Hittisau (Bregenzerwald).- Vorarlberger Naturschau, 12, 9-29, Dornbirn.

Göppert, N., Goldscheider, N. & Scholz, H. (2002): Karsterscheinungen und Hydrogeologie karbonatischer Konglomerate der Faltenmolasse im Gebiet Hochgrat und Lecknertal (Bayern/Vorarlberg).- Beitr. z. Hydr., 53, 21-44, Graz.

Die Ergebnisse wurden in den Statusseminaren des Projektträgers BWPLUS im Jahr 2005, 2006 und 2007 sowie auf mehreren Konferenzen vorgestellt:

Goldscheider, N., **Göppert**, N. & Pronk, M. (2006): Comparison of solute and particle transport in shallow and deep karst aquifer systems. - 8th Conf. on Limestone Hydrogeology, 21.-23. September 2006, Neuchâtel, Switzerland.

Göppert, N. & Hötzl, H. (2006): Microbial monitoring and particle tracing as tools for assessing the hygienic risk of alpine karst springs. - AQUAinMED International Congress, 24.-28. April 2006, Malaga, Spain.

Göppert, N., Goldscheider, N. & Hötzl, H. (2005): Transport of colloidal and solute tracers in three different types of alpine karst aquifers – Examples from southern Germany and Slovenia. – 10th Multidisciplinary Conference on Sinkholes and the Engineering and Environmental Impacts of Karst, 24.-28. September 2005, San Antonio, USA.

Göppert, N., Goldscheider, N. & Hötzl, H. (2003): Overview of karst development in carbonate conglomerates in Europe: A contribution to the IGCP 448 "World Correlation on Karst Ecosystem". - Internat. Conf. on Karst Hydrogeology and Ecosystems, 3.-6. Juni 2003, Bowling Green, USA.

Goldscheider, N., **Göppert**, N., Pochon, A. & Scholz, H. (2002): Karst development in conglomerates of the northern Alps and consequences for groundwater protection. - Karst and Environment, 61-67; Nerja, Spain.

2 Hintergrund

2.1 Pathogene Verunreinigungen im Grundwasser

2.1.1 Einführung

Entsprechend der DVGW Richtlinie „Schutzgebiete für Grundwasser“ (DVGW 1995), sollen Grundwasserschutzzonen das gesamte ober- und unterirdische Einzugsgebiet umfassen. Der Bedeutung der pathogenen Mikroorganismen wird bei der Ausweisung der engeren Schutzzone (Schutzzone II) Rechnung getragen. Sie wird ausgewiesen, um die Trinkwassergewinnungsanlage vor Pathogenen und andere Verunreinigungen, die ein Gefährdungspotential besitzen, zu schützen (DVGW 1995). Zur Ausweisung wird in Deutschland die 50-Tages-Linie verwendet, da man in der Vergangenheit davon ausging, dass pathogene Keime im Grundwasser bis zu 50 Tage überleben können. Man weiß heute zwar, dass Viren und Bakterien deutlich länger im Grundwasser existieren können, diese Grenze hat sich aber dennoch als sinnvoll erwiesen, da in diesem Zeitraum die Absterberate so hoch ist und Filtration und Rückhalt so effektiv, dass ein Großteil der Mikroorganismen zurückgehalten wird.

Wenn das Schutzgebiet nicht ausreichend groß ausgewiesen wurde oder eine nachfolgende Trinkwasseraufbereitung nicht entsprechend dimensioniert wurde, können im Trinkwasser beträchtliche mikrobielle Belastungen auftreten (s. Tab. 1.1). Um das hygienische Risiko einschätzen zu können, wird gemäß der Trinkwasserverordnung (DVGW 2001) auf Indikatorbakterien untersucht. Pathogen-assoziierte Indikatorbakterien, z.B. fäkale Bakterien, werden genutzt, um auf ein Risiko von potentiell pathogenen Keimen hinzuweisen.

Die Filtration im Grundwasserleiter entfernt einen beträchtlichen Teil der mikrobiellen Kontamination, allerdings werden Mikroorganismen aufgrund ihrer geringen Größe nicht immer effektiv gefiltert und können dann größere Distanzen im Untergrund bis zu einem genutzten Grundwasservorkommen zurücklegen (s. Abb. 2.1).

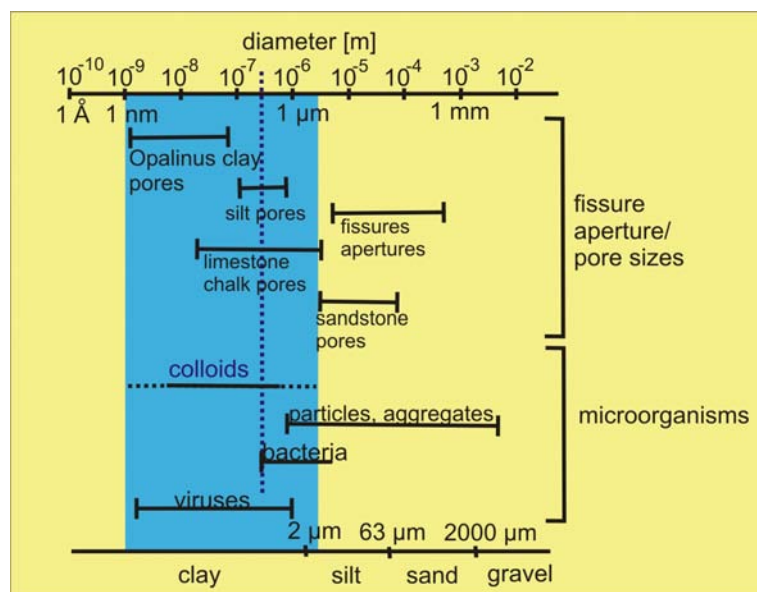


Abb. 2.1: Durchmesser von Mikroorganismen und Poren bzw. Klüften; (Hofmann 2004), (West 1998) verändert

Organische Kolloide (z.B. Pestizide) und Schwermetalle oder Radionuklide können ebenfalls als oder assoziiert an Kolloide transportiert werden (McCarthy 1989). Der Transport von Kolloiden erfolgt mit einer höheren Fließgeschwindigkeit in einer höheren Konzentration in kürzerer Zeit als durch konservative Transportprozesse von gelösten Stoffen abgeleitet werden kann (McCarthy & McKay 2004).

Dieses Projekt war beschränkt auf das Transportverhalten von Tracer- und Biokolloiden, obwohl die Ergebnisse oder Methoden übertragen werden können auf die weiteren kolloidgebundenen Schadstoffe.

2.2 Grundwasserlandschaften und Grundwasserleiter

2.2.1 Einführung

Grundwasserlandschaften sind Gebiete mit einheitlichen geologisch-morphologischen Eigenschaften, welche die Art des Grundwasserleiters widerspiegeln. Eine Untergliederung erfolgt in Karst-, Kluft- oder Porengrundwasserleiter.

Grundwasserleiter (GWL) sind definitionsgemäß Gesteinskörper mit Hohlräumen, die in der Lage sind Grundwasser zu speichern oder weiterzuleiten. Damit besteht ein Bedeutungsunterschied zu dem aus dem englischen Sprachgebrauch stammendem Begriff Aquifer, der voraussetzt, dass ein Grundwasserleiter nicht nur in der Lage ist Grundwasser zu speichern, sondern dieses auch tatsächlich in signifikanten Mengen abgeben kann und bei der räumlichen Ausdehnung ausdrücklich die ungesättigte Zone miteinbezieht. Grundwasserleiter werden abgegrenzt von den Grundwassergeringleitern (Aquitard) oder Grundwasserstauern (Aquiclude). Die Karte der Grundwasserleiter für Baden-Württemberg zeigt Abb. 2.3.

Porengrundwasserleiter bilden sich in Locker- oder Festgesteinen mit überwiegend durchflusswirksamen Porenanteilen. Ein Beispiel in Baden-Württemberg ist der Oberrheingraben. Kluftgrundwasserleiter sind gekennzeichnet durch durchflusswirksame Klüfte oder Fugen. In Baden-Württemberg finden sich vor allem im Schwarzwald lokal bedeutende Kluftgrundwasserleiter. Karstgrundwasserleiter sind gekennzeichnet durch Höhlen oder Karströhren, die signifikante Mengen an Wasser transportieren können (s.Abb. 2.2), wie beispielsweise in der Schwäbischen Alb.

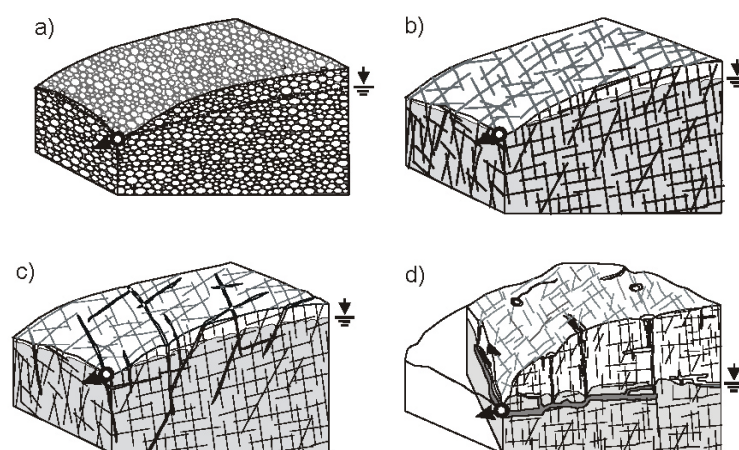


Abb. 2.2: Verschiedene Typen von Grundwasserleitern (GWL): a) homogener Lockergesteins-GWL b) schwach heterogener Kluft-GWL c) stark heterogener Kluft-GWL d) Karst-GWL; (Pochon & Zwahlen 2003)

Alle drei Typen von Grundwasserleitern besitzen unterschiedliche hydraulische Eigenschaften und erfordern daher eigene Schutzkonzepte. Bei der Ausweisung der Schutzgebiete werden Markierungsversuche durchgeführt, die ihrerseits wieder bei ihrer Planung, Durchführung und Auswertung die unterschiedlichen hydraulischen Parameter berücksichtigen müssen.

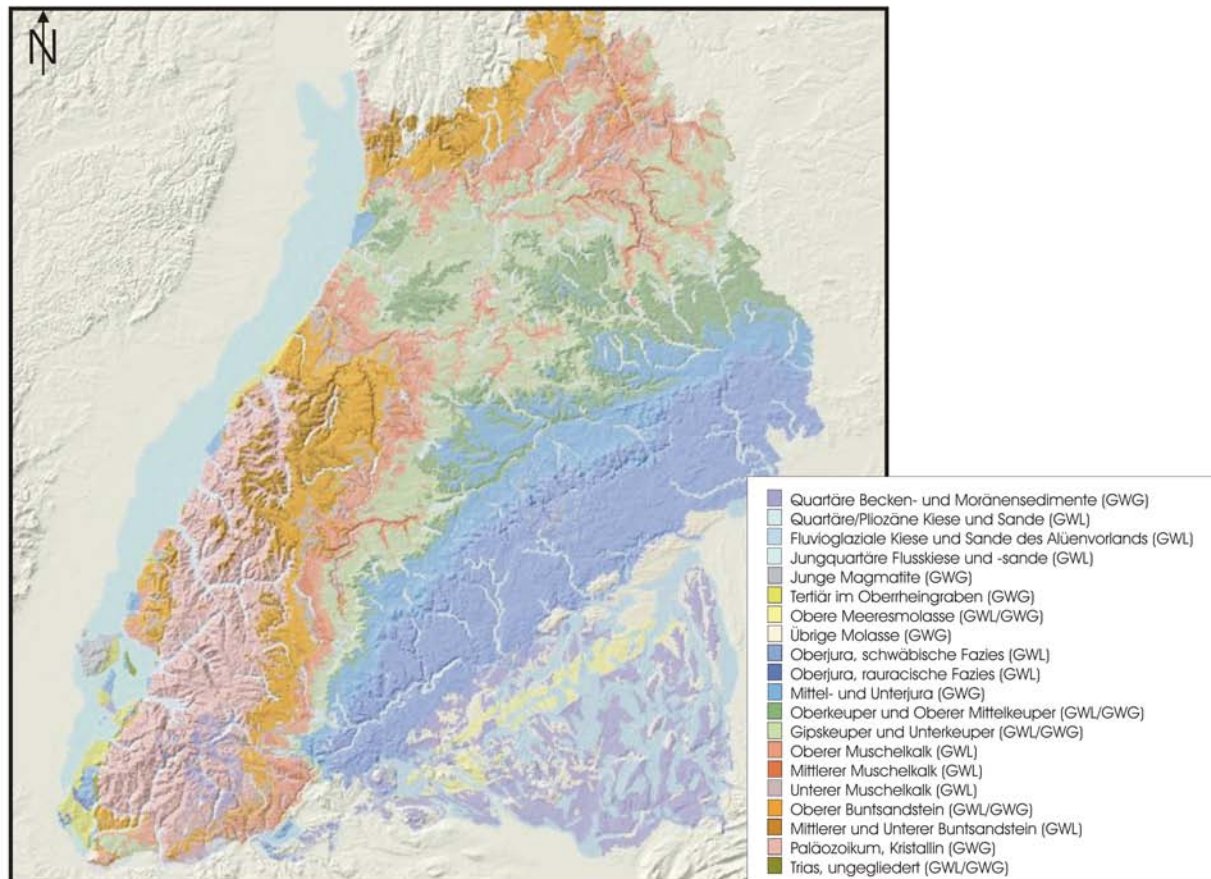


Abb. 2.3: Karte der Grundwasserleiter von Baden-Württemberg, Daten: map-server - LGRB
<http://www1.lgrb.uni-freiburg.de/geoviewer/application/Views>

2.2.2 Porengrundwasserleiter und Laborsäulen

Poren-GWL (= Lockergesteins-GWL, alluvial aquifer, porous aquifer) sind meist heterogen aufgebaut. Entsprechend können die hydraulischen Eigenschaften räumlich oder zeitlich variieren. Die Fließgeschwindigkeit liegt im Bereich von wenigen Metern pro Tag, die Vulnerabilität ist eher gering, durch die Reinigungs- bzw. Filterwirkung der Deckschichten können Schadstoffe signifikant zurückgehalten werden. Quellen oder Bohrungen liefern meist konstante Wassermengen. Mächtige Poren-GWL stellen durch ihr großes Wasserangebot einen wichtigen Trinkwasserspeicher dar, der durch entsprechende Schutzkonzepte ausreichend vor Schadstoffeinträgen geschützt werden sollte.

Das Verhalten von Porengrundwasserleitern kann anhand von Laborsäulen simuliert werden. Dabei muss allerdings die Skalenabhängigkeit der Prozesse berücksichtigt werden. Laborsäulen stellen immer eine Vereinfachung der natürlichen Fließverhältnisse dar und erlauben es daher, bestimmte Prozesse unter gut kontrollierbaren Bedingungen zu

untersuchen. Außerdem ist es in Laborversuchen möglich, Schadstoffe auf ihr hydraulisches Verhalten zu untersuchen, ohne einen natürlichen Grundwasserleiter zu belasten.

2.2.3 Karstgrundwasserleiter

Karstgrundwasserleiter (karst aquifer) bestehen aus Gesteinsformationen, in denen sich aufgrund von chemischer Lösung durch kohlensäurehaltiges Wasser bestehende Klüfte, Risse oder Schichtfugen erweitern und sukzessive Hohlräume entstehen. Zu den verkarstungsfähigen Gesteinen gehören Kalkstein, Dolomit und Evaporite, z.B. Gips. Diese Hohlräume ermöglichen einen raschen Transport von Schadstoffen in hoher Konzentration. Die Vulnerabilität von Karst-GWL ist entsprechend hoch. Es können sehr hohe Fließgeschwindigkeiten (bis zu mehreren Hundert Metern pro Stunde) erreicht werden. Die Speicherung ist eher gering, Schüttungsschwankungen an Quellen sind oft bedeutend, in Trockenzeiten können Quellen ganz versiegen.

2.2.4 Kluftgrundwasserleiter

In einem Kluft-GWL (fractured aquifer) ist die Ausbildung des Kluftnetzwerks entscheidend. Sie liegen hydrogeologisch zwischen Poren- und Karst-GWL. Wenn die geologischen Trennflächen sehr gute Wasserwegsamkeiten besitzen, kann ihr hydraulisches Verhalten demjenigen von Karst-GWL ähneln. Die Verschmutzungsempfindlichkeit ist entsprechend hoch. Wenn die Kluftdichte sehr hoch ist und das gesamte Kluftnetzwerk Grundwasser im selben Maß weiterleitet, kann das Verhalten demjenigen von Poren-GWL nachkommen (s. Abb. 2.2). Die Vulnerabilität ist eher gering.

2.3 Markierungsversuche

2.3.1 Allgemeines

Bei einem Markierungsversuch wird künstlich an einer Stelle im Grundwasserleiter ein Markierungsmittel eingebracht und an einer anderen Stelle daraufhin entsprechend beprobt (s. Abb. 2.4). Mit einem Markierungsversuch können die folgenden Fragen beantwortet werden:

- Gibt es eine Verbindung zwischen zwei Punkten?
- Wie sind die hydraulischen Eigenschaften (z.B. Fließgeschwindigkeiten und -zeiten, Dispersion, Diffusion, Retardation) des Untergrundes?
- Zu welchem Typ Grundwasserleiter gehört ein bis dahin unbekanntes Gebiet?
- Wie groß ist das Einzugsgebiet einer Quelle?
- Wie hoch wäre die Konzentration eines eingebrachten Schadstoffs beim Wiederaustritt in einer Wasserfassung?

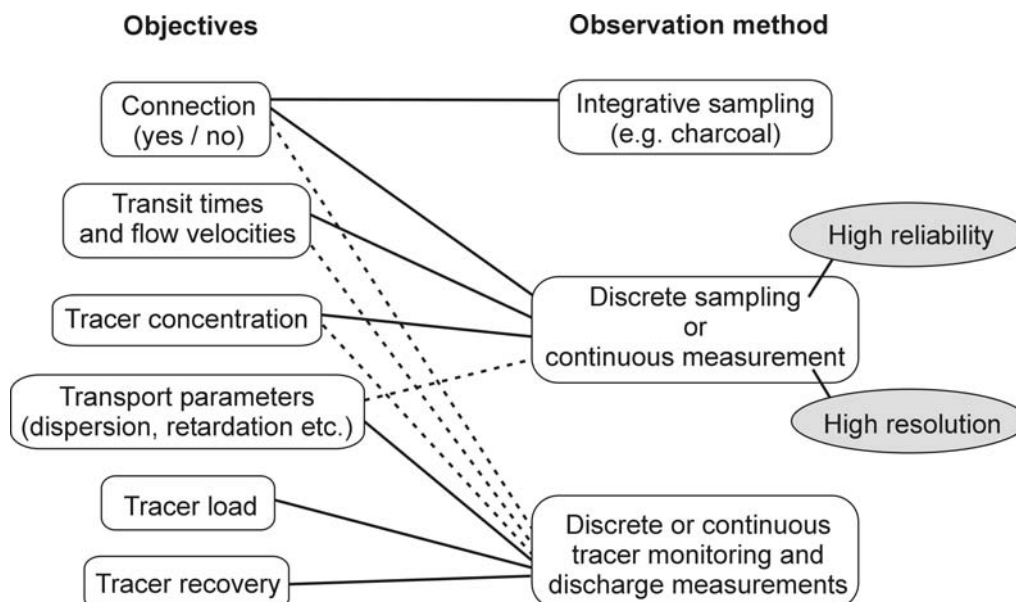


Abb. 2.4: Mögliche Ziele eines Markierungsversuchs und entsprechende Beprobung (Goldscheider & Drew 2007)

Durch die Kartierung von Stellen für die man gleiche Fließverhältnisse annimmt, kann man von der bei einem Markierungsversuch gewonnenen punktförmigen zu einer flächenhaften Darstellung gelangen. Markierungsversuche werden oft dann durchgeführt, wenn an einer genutzten Quelle bereits eine Kontamination festgestellt wurde. Es soll dann deren Herkunft bestimmt werden, um so durch Ausweisung eines entsprechenden Schutzgebietes die Schadstoffquelle zu eliminieren. Oftmals entstehen aber Qualitätsprobleme infolge einer mikrobiellen Belastung, diese lässt sich allerdings mit herkömmlichen Methoden unter Verwendung von gelösten Fluoreszenztracern nur eingeschränkt simulieren. Mit diesem Projekt sollte die Anwendbarkeit von Partikeltracern zur Einschätzung der hygienischen Gefährdung untersucht werden.

Es sollen damit die folgenden Fragen geklärt werden:

- Gibt es signifikante Unterschiede zwischen Partikeltracern und gelösten Stoffen? Lässt sich Transport von Mikroorganismen mittels Partikeltracern besser beschreiben?
- Sind diese Unterschiede abhängig von der Art des Grundwasserleiters oder von den hydrologischen Bedingungen?
- Lassen sich bereits bestehende Analysenverfahren für Partikeltracer verbessern oder validieren?

Um die obige Fragen zu klären, wurde in den drei Haupttypen von Grundwasserleitern Markierungsversuche durchgeführt. Die allgemeinen Transportparameter wurden zuvor bei zahlreichen Laborversuchen geklärt, dabei konnte die Analysetechnik getestet und verbessert werden.

2.3.2 Gelöste Fluoreszenztracer und Bio-Kolloide

2.3.2.1 Fluoreszenzstoffe

Fluoreszenzstoffe oder Salze zur Wassermarkierung sollten folgende Kriterien erfüllen:

- keine Sorption
- chemische Stabilität
- gute Wasserlöslichkeit
- geringe Kosten
- human- und ökotoxikologisch unbedenklich
- einfache Analytik
- niedrige Nachweisgrenzen
- Abwesenheit in Grundwasser

Fluoreszenzstoffe sind in der Regel gut geeignet, erfüllen allerdings teilweise nicht alle der oben genannten Kriterien. Fluoreszenzstoffe sind organische Salze, die nach Anregung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge (Excitation wavelength) längerwelliges Fluoreszenzlicht abgeben (Emission wavelength) (s. Tab. 2.1).

Es wurden im Rahmen des Projekts die folgenden Fluoreszenzstoffe verwendet: Amidorhodamin G, Eosin, Natrium-Naphthionat, Sulforhodamin B und Uranin. Die wichtigsten Eigenschaften der Tracer werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tab. 2.1: Eigenschaften der verwendeten Fluoreszenztracer

Tracer	CAS	Natural Background	Toxicology	Absorption [nm]	Fluorescence [nm]	Delta lambda	Detection limit µg/L
Amidorhodamine G	5873-16-5	absent	safe	530	551	21	10 ⁻²
Eosin	17372-87-1	absent	safe	516	538	22	10 ⁻²
Sodium-Naphthionate	130-13-2	absent	safe	320	430	110	10 ⁻¹
Pyranine	6358-69-6	absent	safe	405	445	40	10 ⁻²
Sulforhodamin B	3520-42-1	absent	exotox. unsafe	564	583	19	10 ⁻²
Uranine	518-47-8	absent	safe	491	512	21	10 ⁻³

2.3.2.2 Biologische Tracer: Biokolloide

Biologische Tracer sollten die folgenden Kriterien erfüllen, damit sie im Grundwasser oder bei Laborversuchen eingesetzt werden können (s. (Käss 2004)):

1. in großer Zahl heranzüchtbar
2. human- und ökotoxikologisch unbedenklich
3. abwesend im zu markierenden Grundwasser oder Labormaterial
4. mit geringem Aufwand quantitativ auszählbar
5. keine Eigenbewegung
6. keine Sorption
7. große Überlebensdauer
8. keine Vermehrung im Wasser
9. gute Abgrenzbarkeit von anderen Markierungsmitteln bei kombinierten Versuchen
10. keine Wechselwirkung mit anderen Mikroorganismen

Als biologische Tracer konnten in Zusammenarbeit mit Dr. J. Zopfi (LAMUN, Universität Neuchâtel) und Prof. Dr. W. Käss verschiedenen Bakterien und ein Virus verwendet werden.

Die Analytik erfolgte bei Herrn Käss in Umkirch für den Markierungsversuch Merdingen und in Neuchâtel für die Laborversuche. Die Eigenschaften der Biokolloide werden in Tab. 2.2 erläutert.

Tab. 2.2: Verwendete Mikroorganismen: Größe und Zetapotential; * (Rossi 1994)

Micro-organism	Size [nm]	Zetapotential [mV]
H40/1	91	-42*
<i>Serratia marcescens</i>	1100	-21,8
<i>Ralstonia eutropha</i>	1040	-20,9

Der Virus H40/1 gehört zur Familie der Siphoviridae, es handelt sich um einen marinen Virus, der für den Menschen ungefährlich ist und deshalb bei Markierungsversuchen bereits mehrfach eingesetzt werden konnte (Rossi 1994). H40/1 besitzt einen ikosaederförmigen Kopf und einen flexiblen Schwanz. Die mit dynamischer Lichtstreuung bestimmte Größe von 91 nm gibt vermutlich den Längsdurchmesser (Kopf und Schwanz), der Kopf alleine sollte einen Durchmesser von etwa 30 nm besitzen (Rossi 1994). Die Nachweisgrenze liegt etwa bei 1 Virus pro 2mL. Die oben genannten Kriterien werden von H40/1 erfüllt.

Serratia marcescens ist ein Bakterium, das zur Familie der Enterobakterien und zur Gattung *Serratia* gehört. Zu dieser Art gehören gram-negative fakultativ anaerobe, nicht sporenbildende, sich aktiv mit peritrich angeordneten Geißeln bewegend, stäbchenförmige Bakterien, die auffällig rote Kolonien bilden. Es besitzt eine Größe von etwa 1 µm (s. Tab. 2.2) und liegt damit im Bereich der verwendeten Mikrosphären. *Serratia marcescens* kann sich mit den Geißeln aktiv fortbewegen und ist nicht nur auf den passiven Transport mit der Wasserbewegung angewiesen. Es wurde bereits bei Käss (2002) der Einsatz des Bakteriums bei Markierungsversuchen beschrieben. Im Grundwasser ist der Keim sehr selten. Die Nachweisgrenze beträgt etwa 1 Bakterium pro mL Probenwasser. Nachdem das Bakterium als Erreger nosokomialer Infektionen eingestuft wurde, wurde auf einen Einsatz weitgehend verzichtet (Käss 2004). Kriterium 2 und 5 aus obiger Liste werden nicht oder nur eingeschränkt erfüllt.



Abb. 2.5: Ausgeplattete Mikroorganismen (Links: H40/1, Mitte: *Serratia marcescens*, Rechts: *Ralstonia eutropha*)

Erstmals für hydrogeologische Laborversuche wurde *Ralstonia eutropha* verwendet. Es ist ein gram-negatives, fakultativ chemoautotrophes Bakterium, das zur Familie der Ralstoniaceae gehört und zur Gattung *Ralstonia*. Es ist auch unter dem wissenschaftlichen Namen *Cupriavidus necator* bekannt. Es besitzt ebenfalls eine Größe von etwa 1 µm, wächst in einer Wasserstoffatmosphäre und ist in der Lage eine Reihe von chloraromatischen Schadstoffen

abzubauen. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 10 Bakterien pro 1 mL. Die oben genannten Kriterien werden erfüllt.

2.3.2.3 Partikeltracer

Neben den biologischen Tracern, den Biokolloiden, wurden künstliche Partikeltracer verwendet. Die sogenannten Mikrosphären werden industriell von verschiedenen Herstellern erzeugt und üblicherweise in der Medizin eingesetzt.

Ebenso wie die verschiedenen gelösten Stoffe wurden die Partikeltracer in einer vom Umweltministerium geförderten Studie auf ihre Human- und Ökotoxizität getestet und als unbedenklich eingestuft (UBA 1997). Sie können in unterschiedlichen Größen bezogen werden (s. Tab. 2.3, Abb. 2.6) und anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften voneinander unterschieden werden. Zudem konnte am Engler-Bunte-Institut das Zetapotential als Maß für die elektrische Ladung der Partikeltracer bestimmt werden (s. Abb. 2.6). Bei der Messung des Zetapotentials konnten gleichzeitig die Größenangaben des Herstellers überprüft werden, sie stimmen weitgehend mit den vorgegebenen Werten überein. Für weitergehende Berechnungen wurden die Daten des Zetasizers verwendet.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der eingesetzten Partikeltracer gibt Tab. 2.3:

Tab. 2.3: Verwendete Partikeltracer und ihre Eigenschaften in destilliertem Wasser

Size [µm]	Name	Manufacturer	Natural Background	Toxicology	Absorption [nm]	Fluorescence [nm]	Delta lambda	Particle number/mL
0,2	FluoSpheres carboxylate-modified red	M	absent	safe	580	605	25	3.90×10^{12}
0,5	Fluoresbrite YO Carboxylate	P	absent	safe	529	546	17	3.64×10^{11}
1	Fluoresbrite YG Carboxylate	P	absent	safe	441	486	45	4.55×10^{10}
2	Fluoresbrite YG Carboxylate	P	absent	safe	442	487	45	5.68×10^9
3	Fluoresbrite YO Carboxylate	P	absent	safe	529	546	17	1.68×10^9
5	FluoSpheres carboxylate-modified dark red	M	absent	safe	660	680	20	3.2×10^8
6	Fluoresbrite YG Carboxylate	P	absent	safe	441	486	45	2.10×10^8

M=Molecular Probes
P= Polysciences



Size class [µm]	Size [nm]	Zetapotential [mV]
0.2	221	-40,6
0.5	608	-31,6
1	1161	-53,2
5	5303	-77,5

Abb. 2.6: Links: Unterschiedlich gefärbte Mikrosphären in unterschiedlichem Durchmesser wie sie vom Hersteller geliefert werden; Rechts: Ausgewählte Mikrosphären und gemessenes Zetapotential sowie durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Größe (Size)

2.3.3 Analysentechnik & Software

Die Bestimmung der Fluoreszenzfarbstoffe erfolgte an einem Spektrofluorimeter der Firma Perkin Elmer (LS55); die Bestimmung der Salze an einem Atomadsorptionsspektrometer bzw. an einem Ionenchromatographen. Diese Analytik erfolgte nach standardisierten Analysemethoden.

Das Auszählen der Bakterien wurde für den Versuch im Porengrundwasserleiter in Merdingen von Herrn Prof. Dr. W. Käss in Umkirch durchgeführt, nach der Methode die in Käss (2004) beschrieben ist. Das Auszählen der Viren und Bakterien der Laborversuche erfolgte am LAMUN der Universität Neuchâtel unter Anleitung von Dr. J. Zopfi und folgt für die Bakteriophagen Rossi (1994).

Die Analytik der Partikeltracer erfolgte auf drei unterschiedlichen Wegen:

- Auszählen mit dem Fluoreszenzmikroskop
- Zählen mit einem Partikelzähler mit Fluoreszenzdetektion
- Messen mit dem Spektralfluorimeter bzw. Photometer

Das Auszählen mit dem Fluoreszenzmikroskop wird bereits bei Käss (2004) beschrieben. Zunächst werden die Wasserproben mit einem Ultraschallstab (Sonopuls HD 2200, BANDELIN) homogenisiert, anschließend filtriert durch einen Zellulose-Nitrat-Membranfilter mit einer Porenweite von 0,8 µm und einem aufgedruckten Gitternetz (Type 113, SARTORIUS). Zum Auszählen wird ein Epifluoreszenzmikroskop verwendet (Standard FL, ZEISS). Für die gelbgrünen Mikrosphären wird ein Anregungsfilter von 450-490 nm und einem Strahlteiler von 510 nm verwendet. Rote Mikrosphären können sehr gut mit einem Anregungsfilter von 390-420 nm und einem Strahlteiler bei 425 nm erkannt werden. Es können am Fluoreszenzmikroskop Mikrosphären mit einem Durchmesser von $\geq 1\mu\text{m}$ ausgezählt werden. Anhand von 5 Kriterien können diese eindeutig von anderen Partikeln im Grundwasser unterschieden werden:

- Fluoreszenzintensität
- Fluoreszenzfarbe bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen
- Kugel- bzw. Kreisform
- Durchmesser

Der Nachteil der Methoden liegt vor allem im Zeitaufwand. Die Auszählmethode mit dem Fluoreszenzmikroskop dauert einige Zeit und zudem müssen recht teure Membranfilter verwendet werden. Allerdings besitzt dieses Verfahren den Vorteil einer sehr geringen Nachweisgrenze. Üblicherweise werden 200 mL der Wasserprobe filtriert, d.h. es kann 1 Partikel pro 200 mL nachgewiesen werden. Bei niedrigen Partikelzahlen kann auch deutlich mehr filtriert und ausgezählt werden, die Nachweisgrenze verringert sich entsprechend. Bei hoher Partikelzahl kann die Wasserprobe nach dem Homogenisieren mit destilliertem Wasser verdünnt, erneut homogenisiert und danach filtriert werden. So wird gewährleistet, dass sich auf dem Filterpapier eine homogene Verteilung der Partikel erreicht wird.

Es konnte zudem ein Partikelzähler mit Fluoreszenzdetektion verwendet werden. Mit diesem Gerät können zunächst nur Mikrosphären mit einem Durchmesser von 5 µm und einer bestimmten Wellenlänge (FluoSpheres dark red, Molecular Probes) ausgezählt werden (s. Abb. 2.7). Die Partikel bewegen sich dabei in einer 0,2 mm-Kapillare und treffen auf einen Laserstrahl mit einer Anregungswellenlänge von 655 nm. Handelt es sich dabei um das fluoreszierende Partikel (Nummer 2 in Abb. 2.7) emittiert es Licht mit der Wellenlänge 680 nm, dies wird von einem rechtwinklig angeordneten Fluoreszenzdetektor (detector 2 in Abb. 2.7) aufgezeichnet. Zusätzlich wird an einem weiteren Detektor (detector 1 in Abb. 2.7) die

Lichtintensität gemessen. Aufgrund des Schattens, den ein Partikel beim Durchgang durch die Kapillare hervorruft, wird die Lichtintensität des Laserstrahls erniedrigt. Aus diesem Schatten kann der Durchmesser unter der Annahme eines kreisförmigen Querschnitts berechnet werden. Das Partikel wird also zum einen über seine Größe und zum zweiten über sein emittiertes Fluoreszenzlicht bestimmt.

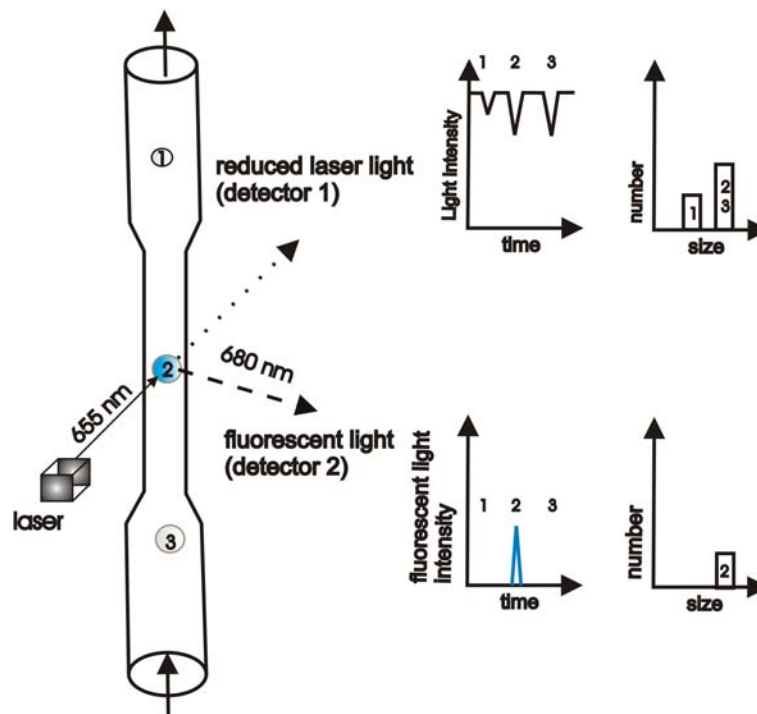


Abb. 2.7: Messprinzip des Partikelzählers mit Fluoreszenzdetektion

Zudem wurde die Zahl der Mikrosphären bei den Laborversuchen mit einem Spektralfluorometer und vergleichsweise mit einem Photometer bestimmt. Dazu wurden neue Methoden und eine Software entwickelt, welche die Interpretationsmöglichkeiten erweitert bzw. die Datenweitergabe erlaubt. Deshalb wird dies bei der nachfolgenden Beschreibung der Laborversuche ausführlich beschrieben. Es wird zunächst der prinzipielle Aufbau eines Spektralfluorometers beschrieben.

Der Aufbau eines Spektralfluorimeters ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Lichtquelle ist bei einem Perkin Elmer LS55 eine Xenondampflampe, die Schlitzweite beträgt üblicherweise 10 nm, damit kann das Rauschen niedrig gehalten werden und eine ausreichend genaue spektrale Auflösung und hohe Intensität erreicht werden. Die Scangeschwindigkeit beträgt 500 nm/min. Der Anregungsstrahlengang und der Fluoreszenzstrahlengang sind rechtwinklig angeordnet. Um die Fluoreszenzausbeute zu erhöhen können an den entgegengesetzten Wänden (des Küvettenhalters oder der Küvette selbst) Spiegel angebracht bzw. aufgedampft werden.

Um verschiedene Tracer voneinander trennen zu können und eine optimale Fluoreszenzintensität zu erzielen wird die Methode SynchronScan angewandt. Dies bedeutet, dass die Anregungs- und Fluoreszenzwellenlänge über die jeweiligen Monochromatoren gleichzeitig mit einem bestimmten Wellenlängenunterschied ($\Delta\lambda$, Stokes shift) variiert wird. Dieser Wellenlängenunterschied ist für jeden Tracer charakteristisch. $\Delta\lambda$ und die Peaklage erlauben es, einen Tracer zu identifizieren (s. Tab. 2.1, Tab. 2.3). Dies gilt sowohl für die gelösten Fluoreszenzfarbstoffe als auch für die fluoreszierenden Mikrosphären.

Die Fluoreszenzintensität ist dabei proportional zur Konzentration der Tracer bis in den Bereich von 10er mg/L, damit ist es bis in diesen Bereich möglich eine lineare Kalibrierung durchzuführen.

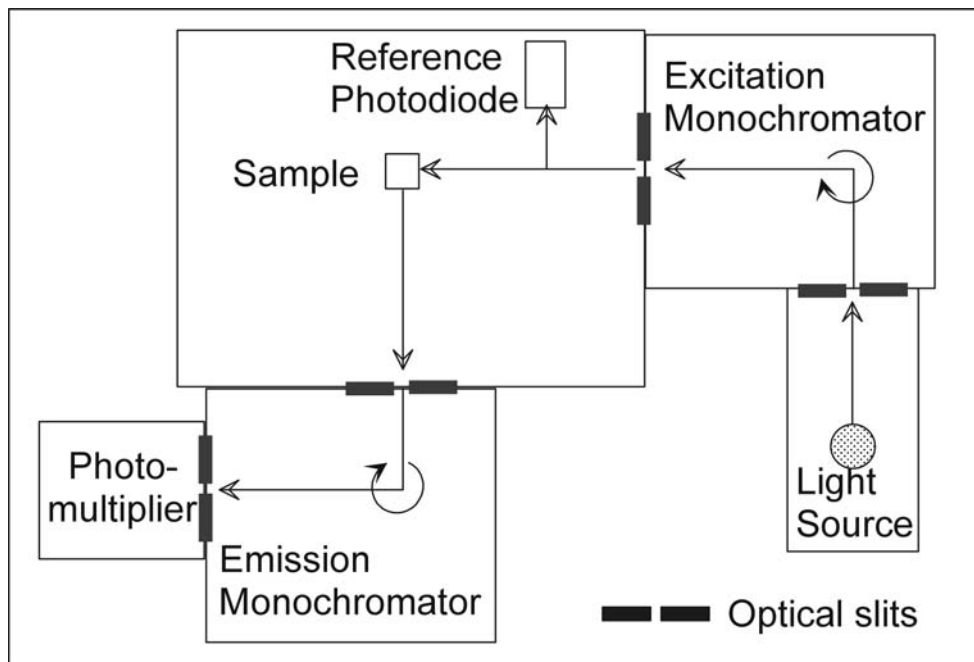


Abb. 2.8: Aufbau eines Spektralfluorometers (Goldscheider & Drew 2007)

2.4 Transport von gelösten und partikulären Stoffen

2.4.1 Einführung

Zur Bestimmung der Transportparameter werden jeweils die Durchgangskurven (TBC = tracer breakthrough curve) verwendet, sowohl diejenigen der gelösten als auch diejenigen der partikulären Tracer. Die verwendeten Tracer werden als konservativ angesehen, Retardations- oder Abbauprozesse spielen demnach eine untergeordnete Rolle und werden daher hier nicht weiter erläutert. Die hydraulischen Transportparameter der verschiedenen Typen von Grundwasserleitern unterscheiden sich selbstverständlich stark. Es werden zwar für jeden Typ dieselben hydraulischen Parameter bestimmt, die in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden. Trotzdem muss den unterschiedlichen Randbedingungen Rechnung getragen werden indem für jeden Typ eigene analytische Modelle verwendet werden. Nur in Ausnahmefällen können dieselben Modelle verwendet werden, beispielsweise für einen Poren-GWL und einen Karst-GWL (s. Modellanpassung Markierungsversuch Hölloch mit CXTFIT). Im nachfolgenden Abschnitt findet sich eine Erläuterung der Transportparameter.

2.4.2 Advektion, Dispersion & Diffusion

Unter Advektion versteht man die Ausbreitung eines Stoffs in der Fließrichtung und mit der Fließgeschwindigkeit des Wassers. Schadstoffe, die Advektion erfahren, werden mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit des Grundwassers transportiert. Gemäß der Gleichung nach Darcy wird die Abstandsgeschwindigkeit wie folgt dargestellt:

$$v_x = \frac{k_f \cdot i}{n_e}$$

v_x = Abstandsgeschwindigkeit
 k_f = Durchlässigkeitsbeiwert
 i = Gefälle des Grundwasserspiegels
 n_e = effektive Porosität

(1)

Die hydrodynamische Dispersion setzt sich aus den beiden Prozessen molekulare Diffusion und hydromechanische Dispersion zusammen und kann in fließendem Grundwasser nicht getrennt voneinander betrachtet werden (Fetter 2001). Die molekulare Diffusion beschreibt den Konzentrationsausgleich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung und kann mit den Fick'schen Gesetzen beschrieben werden. Die hydrodynamische Dispersion beruht auf Geschwindigkeitsunterschieden infolge der Porenraum- oder Kluft- bzw. Hohlraumgeometrie. Für den eindimensionalen Fall erfolgt die Berechnung der hydrodynamischen Dispersion wie folgt:

$$D_L = \alpha_L \cdot v_x + D_m$$

D_L = longitudinaler Dispersionskoeffizient
 α_L = longitudinale Dispersivität bzw. Dispersionslänge
 v_x = Abstandsgeschwindigkeit
 D_m = molekulare Diffusion

(2)

Die Peclet-Zahl beschreibt das Verhältnis zwischen Advektion und hydrodynamischer Dispersion:

$$Pe = \frac{v_x \cdot L}{D_L}$$

Pe = Peclet – Zahl
 L = Transportlänge

(3)

Bei hoher Peclet-Zahl überwiegt die Advektion, bei niedriger die Dispersion. Das Reziprok der Peclet Zahl ergibt P_D .

Wenn ausschließlich diffusive Prozesse betrachtet werden sollen, kann für die Partikeltracer der Diffusionskoeffizient als Maß für die Beweglichkeit der Partikel mit der Stokes-Einstein-Gleichung berechnet werden:

$$D_o = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \Pi \cdot \mu \cdot r}$$

D_o = Diffusionskoeffizient
 k_B = Boltzmann Konstante
 T = Temperatur
 μ = dynamische Viskosität (Wasser)
 r = Radius (Partikel)

(4)

Für den eindimensionalen Fall sieht die allgemeine Advektions-Dispersion-Gleichung wie folgt aus:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_L \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - v_a \frac{\delta C}{\delta x} \quad (5)$$

Eine analytische Lösung der Gleichung 5 ergibt sich für eine Dirac-Eingabe, konstante Entfernung und variable Zeit t mit den Rand- und Anfangsbedingungen (Kreft & Zuber 1978):

$$C(0, t) = \frac{M}{Q} \delta t \quad (6)$$

$$C(x, t) = 0 \quad x > 0, t = 0 \quad (7)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = 0 \quad (8)$$

$$C_{(x, t)} = \frac{M}{Q \cdot t_0 \sqrt{4 \cdot \Pi \cdot P_D \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^3}} \cdot \exp \left[-\frac{\left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^2}{4 \cdot P_D \cdot \frac{t}{t_0}} \right] \quad (9)$$

C = Tracerkonzentration

M = eingegebene Tracermenge

Q = Schüttung

x = direkte Entfernung

t = mittlere Verweilzeit

2.4.3 Kolloidstabilität

Unter Kolloidstabilität versteht man in der Hydrogeologie die Eigenschaft der Kolloide im Grundwasser suspendiert transportiert zu werden und daher bei einem Markierungsversuch die Probenahmestelle zu erreichen. Wenn die physikalisch-chemischen Randbedingungen ungünstig sind, können sie instabil werden und agglomerieren oder sedimentieren, sie gehen daher dem System verloren.

Die elektrostatische Stabilisierung hängt von der Gesamtwechselwirkung der abstoßenden (Born, Doppelschicht) und anziehenden Kräfte (van-der-Waals) ab (s. Abb. 2.9). Ein sich annäherndes Kolloid gelangt zum sekundären Minimum, die Bindungskräfte sind dort allerdings schwächer ausgeprägt, Scherkräfte können dort Partikel wieder mobilisieren. Zum Erreichen des primären Minimums muss die Energiebarriere überwunden werden, ein Partikel kann dann im primären Minimum vollständig angelagert werden. Über die Höhe bzw. das Vorhandensein dieser Energiebarriere entscheiden die beispielsweise die Ionenstärke des Fluids und die Oberflächenladung. Wenn eine Energiebarriere vorhanden ist, spricht man von „nicht favorisierenden“ Bedingungen für eine Anlagerung, beim Fehlen der Energiebarriere von „favorisierenden“ Bedingungen (Ryan & Elimelech 1996).

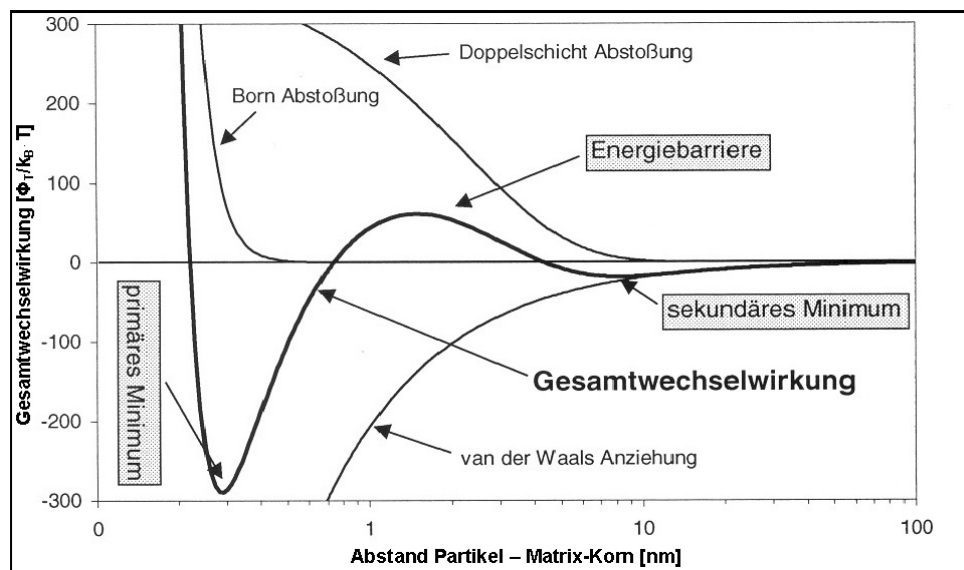


Abb. 2.9: Physikalisches Modell der Kolloidstabilität (Hofmann 2004)

2.4.4 DLVO-Theorie

Die DLVO-Theorie beschreibt die Gesamtwechselwirkung der elektrischen Doppelschicht, der van-der-Waals-Anziehung und der Born'schen Abstoßung (s. Abb. 2.9). Sie ist benannt nach den beiden Forschergruppen, die sie entwickelt haben (Derjaguin & Landau, Verwey & Overbeek).

Eine Berechnung der einzelnen Kräfte kann unter der Voraussetzung, dass es sich um ein System mit kugelförmigem Partikel und Kollektor handelt, mit den folgenden Gleichungen erfolgen.

Für die Diffuse Doppelschicht-Abstoßung gilt die folgende Gleichung:

$$V_{DL} = \frac{\epsilon \cdot r_P \cdot r_K (\Psi_P^2 + \Psi_K^2)}{4(r_P + r_K)} \left[\frac{2 \cdot \Psi_P \cdot \Psi_K}{(\Psi_P^2 + \Psi_K^2)} \cdot \ln \frac{(1 + e^{-kh})}{(1 - e^{-kh})} + \ln(1 - e^{-2kh}) \right]$$

V_{DL} = diffuse Doppelschicht – Abstoßung

ϵ = Dielektrizitätskonstante

r_1, r_2 = Radien von Partikel und Kollektor

Ψ_P, Ψ_K = Oberflächenpotentiale von Partikel und Kollektor

κ = Reziprok der Debye – Hückel – Länge

h = Abstand zwischen Partikel und Kollektor

HHF (10)

Das Reziprok der Debye-Hückel-Länge gibt an in welcher Entfernung vom Kollektor das Potential auf 1/e abfällt, hierfür gilt:

$$\kappa = \sqrt{\frac{(8 \cdot \pi \cdot c \cdot e^2 \cdot z^2)}{(\epsilon \cdot k_B \cdot T)}}$$

κ = Reziprok der Debye-Hückel-Länge

c = Ionenstärke

e = Elementarladung

ϵ = Dielektrizitätskonstante

z = Ionenvalenz

(11)

Für die Anziehung der van-der-Waals-Kräfte gilt folgendes:

$$V_{vdW} = -\frac{A \cdot r_P \cdot r_K}{6 \cdot h \cdot (r_P + r_K)}$$

V_{vdW} = van-der-Waals-Kräfte

A = Hamaker Konstante

(12)

In Abb. 2.10 und Abb. 2.11 wird gezeigt, dass die Ionenstärke und die Oberflächenladung der Partikel die Wechselwirkung stark beeinflussen. Deshalb wurde bei den Laborversuchen beide Parameter variiert. Mit höherer Ionenstärke sinkt die Energiebarriere, eine Anlagerung wird wahrscheinlicher. Mit niedrigerer Oberflächen (bzw. Zetapotential) sinkt die Energiebarriere ebenfalls. Bei einem weiteren Absinken wäre eine Anlagerung wahrscheinlicher.

Bei der Berechnung der Gesamtwechselwirkungen wird auf eine Berechnung der Born-Abstoßung verzichtet.

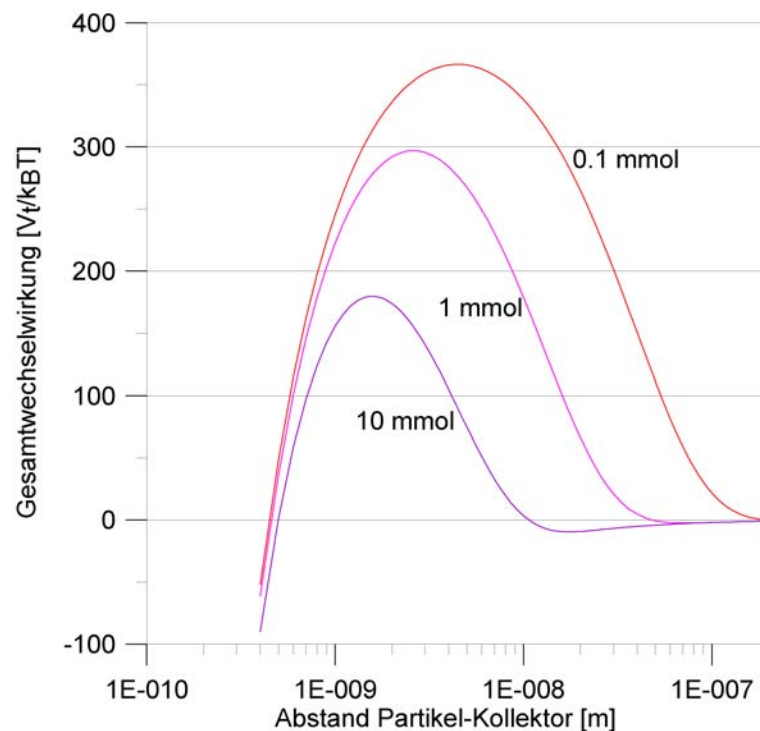


Abb. 2.10: Gesamtwechselwirkung in Abhängigkeit der Ionenstärke (ohne Born-Abstoßung)

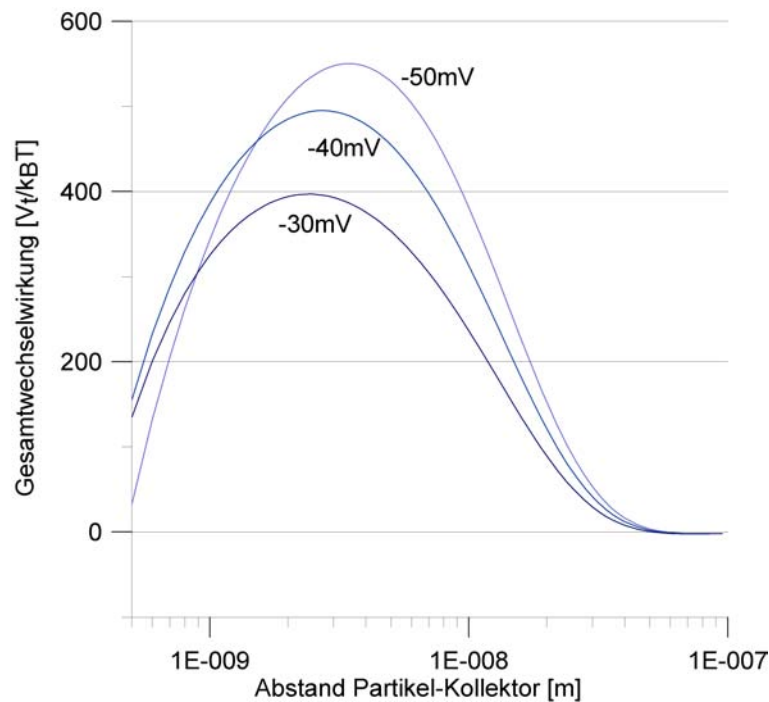


Abb. 2.11: Einfluß der Oberflächenladung auf die Wechselwirkung (ohne Born-Abstoßung)

Anhand der DLVO-Theorie können die Mechanismen der Kolloidstabilität erklärt werden, dennoch zeigt sie auch gewisse Schwächen, beispielsweise wenn die Oberflächenladung heterogen aufgebaut ist.

2.4.5 Filtrationstheorie

Die verwendeten Tracerpartikel sind deutlich kleiner als das Material der getesteten Grundwasserleiter oder des Säulensubstrats. Hier sollte also vorwiegend die physikochemische Filtration berücksichtigt werden, welche die Kollision mit einem Kollektor beinhaltet und die Wahrscheinlichkeit zu der diese Kollision zu einer Anlagerung führt.

Zur Bilanzierung der einzelnen Kräfte, die auf ein Partikel im Umfeld eines kugelförmigen Kollektors wirken wurden empirische Gleichungen entwickelt (Rajagopalan & Tien 1976).

$$\gamma = \gamma_D + \gamma_I + \gamma_G + \gamma_S \quad \text{Elementarer Abscheidegrad} \quad (13)$$

$$\gamma_D = 0,9 A_s \left(\frac{k_B \cdot T}{\mu \cdot d_p \cdot d_k \cdot v_f} \right)^{\left(\frac{2}{3}\right)} \quad \text{Diffusion} \quad (14)$$

$$\gamma_I = A_s \left(\frac{4 \cdot A}{9 \cdot \Pi \cdot \mu \cdot d_p^2 \cdot v_f} \right)^{\left(\frac{1}{8}\right)} \cdot \left(\frac{d_p}{d_k} \right)^{\left(\frac{15}{8}\right)} \quad \text{Interception} \quad (15)$$

$$\gamma_G = 0,00338 A_s \left[\frac{(\rho_p - \rho_w) \cdot g \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu \cdot v_f} \right]^{1,2} \cdot \left(\frac{d_k}{d_p} \right)^{0,4} \quad \text{Sedimentation} \quad (16)$$

Der porositätsabhängige Happel-Parameter A_s wird wie folgt definiert:

$$A_s = \frac{1 - \gamma^5}{\left(1 - \frac{3}{2} \cdot \gamma + \frac{3}{2} \cdot \gamma^5 - \gamma^6\right)}$$

$A_s = \text{Happel-Parameter}$ Happel-Reihe (17)

$$\gamma = (1 - n)^{\frac{1}{3}}$$

$n = \text{Porosität}$

Von numerischen Lösungen der Advektions-Diffusions-Gleichungen ausgehend, wurden semi-empirische Gleichungen entwickelt, die für ein breiteres Spektrum an Anwendungen in natürlichen und künstlichen Fließregimen gelten (Tufenkji & Elimelech 2004) und den elementaren Abscheidegrad (single-collector contact efficiency) (s. Abb. 2.12) nach den folgenden Gleichungen bestimmt.

$$\eta_o = \eta_D + \eta_I + \eta_G$$

$\eta_o = \text{single-collector contact efficiency (elementarer Abscheidegrad)}$

$\eta_D = \text{Transport durch Diffusion}$ (18)

$\eta_I = \text{Transport durch Interzeption}$

$\eta_G = \text{Transport aufgrund der Schwerkraft}$

Die Lösung der Filtrationsgleichung hängt von verschiedenen dimensionslosen Parametern ab, die wie folgt definiert werden (Tufenkji & Elimelech 2004) :

$$N_R = \frac{d_p}{d_c}$$

$$N_{Pe} = \frac{v \cdot r_c}{D_o}$$

$$N_{vdW} = \frac{A}{k_B \cdot T}$$

$$N_{gr} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Pi \cdot r_p^4 (\rho_p - \rho_f) \cdot g}{k_B \cdot T} \quad (19)$$

$$N_A = \frac{A}{12 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r_p^2 \cdot v} = N_{vdW} \cdot N_R^{-1} \cdot N_{Pe}^{-1}$$

$$N_G = \frac{2}{9} \cdot \frac{r_p^2 (\rho_p - \rho_f) \cdot g}{\mu \cdot v} = 2 \cdot N_{gr} \cdot N_R^{-1} \cdot N_{Pe}^{-1}$$

Der Beitrag der Diffusion, Interzeption und Gravitation wird nach folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\eta_D = 2.4 \cdot A_S^{\frac{1}{3}} \cdot N_R^{-0.081} \cdot N_{vdW}^{0.052} \quad \text{Diffusion} \quad (20)$$

$$\eta_I = 0.55 \cdot A_S \cdot N_R^{1.675} \cdot N_A^{0.125} \quad \text{Interzeption} \quad (21)$$

$$\eta_G = 0.222 \cdot N_R^{-0.24} \cdot N_G^{1.11} \cdot N_{vdW}^{0.053} \quad \text{Gravitation} \quad (22)$$

Daraus berechnet sich die die Gesamtgleichung wie folgt:

$$\eta_O = 2.44 \cdot A_S^{\frac{1}{3}} \cdot N_R^{-0.081} \cdot N_{Pe}^{-0.715} \cdot N_{vdW}^{0.052} + 0.55 \cdot A_S \cdot N_R^{1.675} \cdot N_A^{0.125} + 0.22 \cdot N_R^{-0.24} \cdot N_B^{1.11} \quad (23)$$

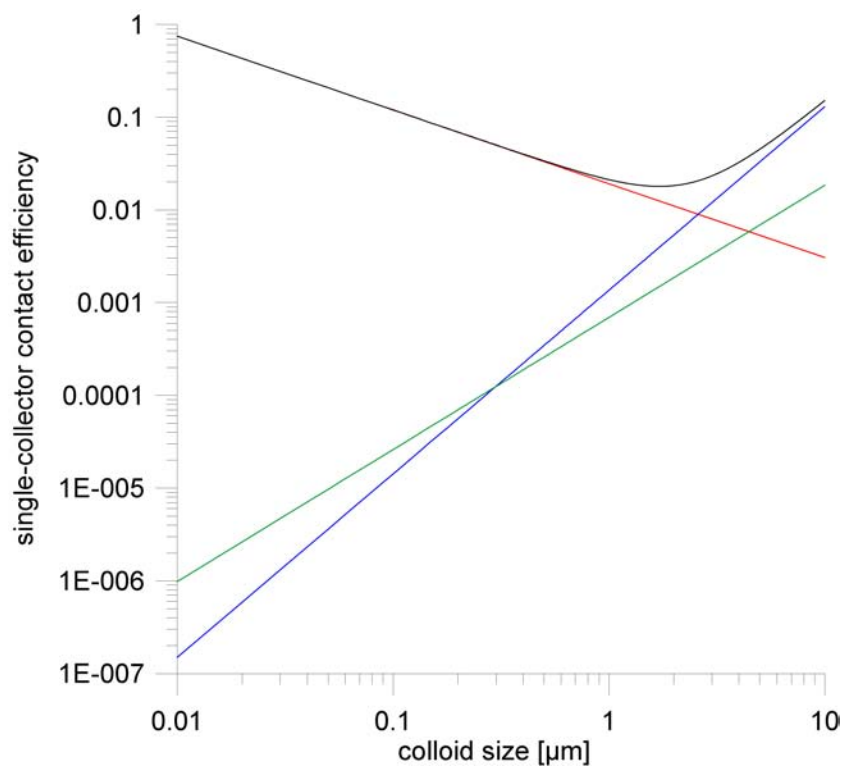


Abb. 2.12: Ergebnis der Berechnung der single-collector contact efficiency nach Tufenkji & Elimelech 2004, gut sichtbar das Minimum bei etwa 1 μm

3 Laborversuche

3.1 Allgemeines

Laborversuche mit Mikrosphären, Mikroorganismen und gelösten Stoffen bieten direkte Vergleichsmöglichkeiten – in Feldversuchen ist der direkte Einsatz von Mikroorganismen nicht oder nur sehr eingeschränkt möglich. Meist werden Fluoreszenzfarbstoffe verwendet, die jedoch in ihrem Verhalten sich deutlich von demjenigen der Partikel unterscheiden. Laborversuche dienen dabei vor allem dem Prozessverständnis, eine direkte Übertragung der hydraulischen Parameter von Labor- zu Feldversuchen ist schwierig. Es sollte daher untersucht werden, in wie weit sich die hydraulischen Parameter der verwendeten Partikeltracer von 3 exemplarischen Mikroorganismen unterscheiden.

Im Rahmen der Laborversuchen sollte in diesem Projekt zudem versucht werden, die als subjektiv angesehene Auszählmethode am Fluoreszenzmikroskop zu validieren. Dazu wurde der bereits beschriebene Partikelzähler mit Fluoreszenzdetektion verwendet, zusätzlich die Partikelzahl über ein Photometer und das Laborfluorometer bestimmt. Es wurden vor der Durchführung der Säulenversuche Kalibriergeraden für alle Partikeltracer erstellt, mit den Ergebnissen der Auszählmethode verglichen und anschließend eine geeignete, kostensparende Methode für die Durchführung der Säulenversuche ermittelt.

Das Auszählen der Mikroorganismen erfolgte am LAMUN der Universität Neuchâtel nach bereits standardisierten Methoden (Rossi 1994).

3.2 Analytik & Software

Die Laboranalysen der fluoreszierenden Mikrosphären erfolgte mit vier unterschiedlichen Instrumenten (s. Tab. 3.1), die unterschiedliche Stärken besitzen. Die Auszählmethode mit dem Mikroskop ist zeitaufwendig, besitzt aber die niedrigste Nachweisgrenze. Diese hängt lediglich ab vom Probenvolumen. Das Probenvolumen der Laborversuche lag bei 2 mL und die Nachweisgrenze damit bei ½ mL. Die Partikel mit einer Größe unterhalb von 1 µm (0.5 und 0.2 µm) lassen sich damit nicht erkennen. Der Partikelzähler mit Fluoreszenzdetektion von Klotz GmbH, Bad Liebenzell, ermöglicht derzeit nur das Auszählen von 5 µm Sphären einer bestimmten Wellenlänge. Dort hängt die Nachweisgrenze ebenfalls ab vom Probenvolumen. Üblicherweise werden bei Feldversuchen 10 - 50 mL analysiert, bei Laborversuchen können die Volumina auch geringer sein – die Nachweisgrenze entspricht dann derjenigen der Auszählmethode (½ mL).

Tab. 3.1: Übersicht über die verwendeten Durchmesser und die jeweiligen Analysenmethoden

size [µm]	measurement technique			
	fluorescence microscope	particle counter	photometer	fluorometer
0.2			X	X
0.5			X	X
1	X		X	X
2	X		X	X
3	X		X	X
5	X	X	X	X

Mit Photometer und Fluorimeter können alle Partikeltracer über die Absorption bzw. Intensität

bestimmt werden. Die Messung am Fluorimeter hat sich als wesentlich genauer herausgestellt. Dort liegt die Nachweisgrenze zwar deutlich höher als bei den ersten beiden Methoden, zugleich aber auch deutlich geringer als bei der Photometermessung (s. Abb. 3.1) - für die 0.2 µm Sphären beispielsweise zwei Größenordnungen.

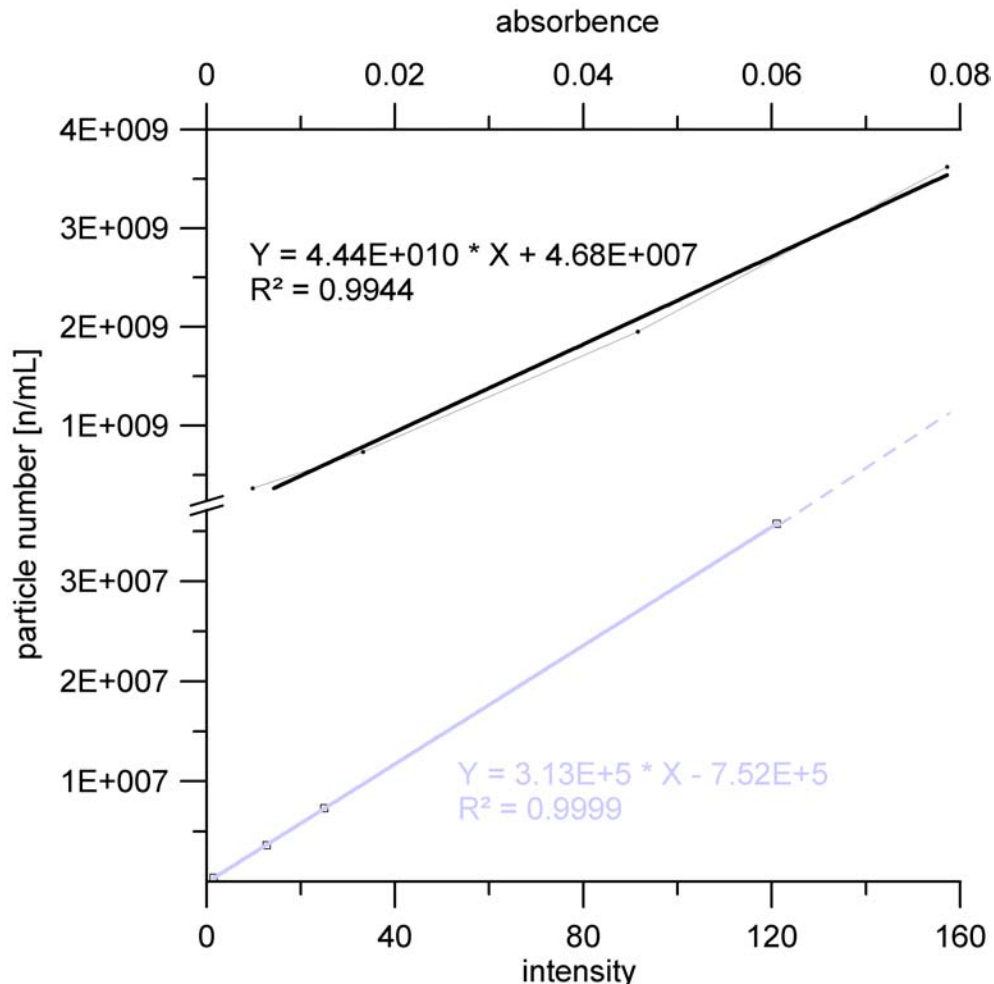


Abb. 3.1: Vergleich der Genauigkeit der beiden Analysenmethoden für 0.2 µm Sphären

Für beide Messungen mußten zunächst Kalibriergeraden erstellt werden und Methoden entwickelt werden, mit denen die Messungen erfolgen konnte.

Für die Photometermessungen wurde ein Varian-Cary 500 mit zwei unterschiedlichen Lampen (Deuteriumlampe D2, Vis-/Nir.Wolfram-Halogen-Lampe) verwendet. Es wurden Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm bzw. 2 mm verwendet. Zunächst wurde der Bereich mit der maximalen Absorption bestimmt und der Wellenlängenbereich entsprechend eingeschränkt. Es ist damit möglich, alle Partikeltracer zu bestimmen. Für online-Messungen ist weder Gerät noch Software eingerichtet.

Für die Messungen am Laborfluorimeter wurde ein LS 55 von Perkin Elmer verwendet. Es wurden zunächst für unterschiedliche Konzentrationsbereiche und Hintergrundlösungen die jeweiligen Intensitätsmaxima und der optimale Wellenlängenabstand (Delta lambda) für alle Partikeltracer bestimmt (s. Abb. 3.2). Nachdem so gewährleistet wurde, dass Maximum und Delta lambda über einen gewissen Konzentrationsbereich konstant bleiben, wurde eine Messmethode eingerichtet und die Kalibrierfaktoren erstellt. Die mit dem Gerät experimentell

bestimmten Maximum - delta lambda - Paare stimmen nicht exakt mit den Herstellerangaben überein. Dies ist mit dem Einfluss der Hintergrundlösung (NaNO₃) zu erklären.

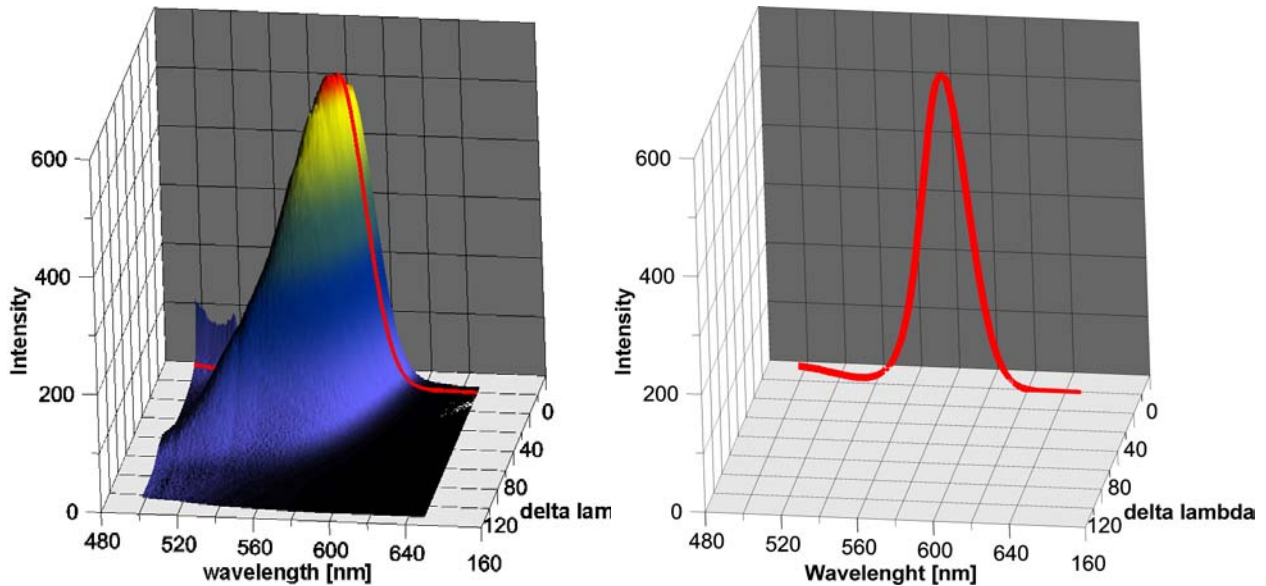


Abb. 3.2: 3D-scan der 0.2 μm Spären und ausgewählte Scan bei dem die höchsten Intensität erreicht wurde

Für dieses Gerät war es möglich eine online-Methode zu entwickeln, die es ermöglicht, den Farbstoffdurchgang direkt zu beobachten und Intervalle der manuellen Beprobung entsprechend anzupassen. Dazu wurde die Software des Gerätes (FIWinlab 4.0) auf ein Messintervall von 30 s eingestellt und eine Durchflussskivette mit einem Inhalt von 100 μL verwendet. Da pro Tracerdurchgang mehr als 300 Messkurven mit mehr als 200 Messwerten aufgezeichnet wurden und die Software von Perkin Elmer eine Weiterverarbeitung der 3Dscans erschwerte, wurde ein Programm entwickelt, das es erlaubt die Messwerte auszulesen und umzuwandeln (s. Abb. 3.5). Damit kann der Hintergrund von einer einzelnen Messkurve (3D scan) abgezogen werden (s. Abb. 3.3,), mit dem Kalibrierfaktor multipliziert und so direkt die

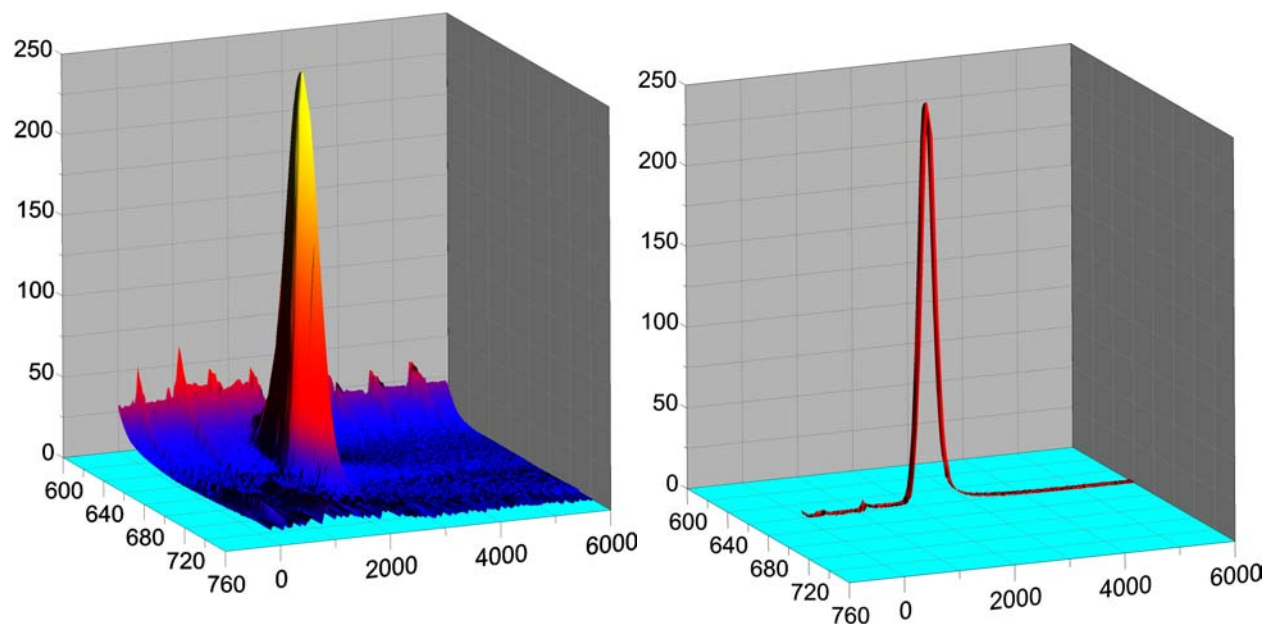


Abb. 3.3: 3D-scan für 5 μm Sphären mit der Wellenlänge [nm] auf der x-Achse, Zeit [s] auf der z-Achse und Intensität [SKT] auf der y-Achse und Durchgangskurve nach Entfernen des Hintergrunds (rechts) mit Vor- und Nachspülzeit

Anzahl der Partikel bestimmt werden.

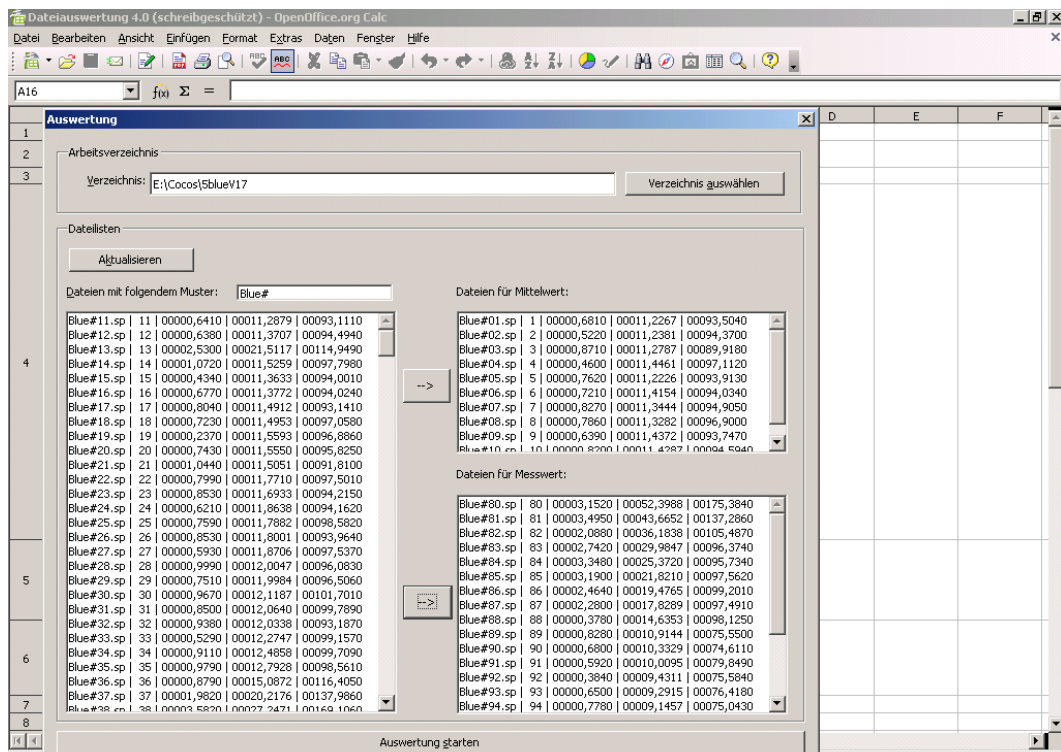


Abb. 3.4: Auswahl der Dateien für die Bestimmung des Hintergrundes und Auswahl der Messwerte mit dem Programm

Blue5V17.ods - OpenOffice.org Calc												
Datei Bearbeiten Ansicht Einfügen Format Extras Daten Fenster Hilfe												
A2	f(x) Σ =											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	ColloidCount4.0											
2												
3												
4	Datei:	Blue#01.sp	Blue#02.sp	Blue#03.sp	Blue#04.sp	Blue#05.sp	Blue#06.sp	Blue#07.sp	Blue#08.sp	Blue#09.sp	Blue#10.sp	Blue#11.sp
5	Startdatum:	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07	12/06/07
6	Startzeit:	12:01:41.00	12:02:14.00	12:02:40.00	12:03:06.00	12:03:32.00	12:04:02.00	12:04:32.00	12:05:02.00	12:05:32.00	12:06:02.00	12:06:32.00
7												
8												
9												
10	nmDifferenz	00:00:00.00	00:00:33.00	00:00:59.00	00:01:25.00	00:01:51.00	00:02:21.00	00:02:51.00	00:03:21.00	00:03:51.00	00:04:21.00	00:04:51.00
11	580.000	87.930	93.259	88.569	84.999	85.285	86.504	83.002	96.900	92.558	94.594	88.488
12	580.500	88.506	94.370	89.051	90.205	93.677	90.504	93.612	92.817	92.534	89.300	90.462
13	581.000	89.178	88.973	88.379	94.706	93.913	94.034	94.905	90.962	93.747	88.895	92.624
14	581.500	92.113	87.726	89.918	97.112	93.438	93.143	90.927	90.252	91.705	88.597	93.111
15	582.000	92.030	85.682	89.249	92.763	89.377	88.300	92.782	87.827	90.524	85.718	88.208
16	582.500	92.238	88.472	86.343	91.520	85.461	86.287	91.233	90.558	90.175	84.614	90.708
17	583.000	93.504	87.984	87.235	89.337	88.514	89.067	87.331	91.602	88.167	86.570	87.717
18	583.500	89.804	88.140	88.840	85.086	88.901	88.920	88.608	87.180	86.704	87.801	82.405
19	584.000	88.672	87.756	83.857	85.995	82.692	86.476	88.100	86.696	85.883	87.880	82.639
20	584.500	86.595	83.552	83.252	85.595	81.508	87.383	86.417	83.469	83.373	85.894	82.247
21	585.000	82.986	85.157	86.373	85.941	82.190	86.180	85.606	79.011	81.537	85.678	83.505
22	585.500	80.692	80.110	84.089	83.308	82.059	80.960	81.729	78.710	83.286	85.948	79.894
23	586.000	78.134	76.183	82.364	80.588	80.554	79.225	77.904	80.583	82.084	85.067	77.336
24	586.500	77.031	76.908	80.795	78.941	76.575	79.818	76.464	80.851	79.316	80.798	77.697
25	587.000	74.879	77.862	78.348	74.432	75.545	77.355	77.220	79.295	75.535	78.228	76.754
26	587.500	73.570	75.383	77.562	76.170	73.303	76.244	78.174	75.577	75.653	76.251	74.908
27	588.000	74.744	72.202	74.534	74.818	72.082	72.939	76.493	72.486	74.204	73.775	75.006
28	588.500	74.349	68.589	74.323	72.046	72.039	72.280	72.760	69.368	73.499	71.780	74.379
29	589.000	70.080	68.311	70.372	71.110	69.927	70.732	68.875	68.417	71.051	73.380	71.414
30	589.500	68.001	68.836	67.000	68.397	67.458	67.088	67.350	68.534	65.710	71.406	68.363
31	590.000	66.606	65.594	63.719	64.568	62.714	63.595	65.505	62.677	64.848	66.728	65.249
32	590.500	61.908	64.576	63.053	64.744	60.864	63.521	63.843	60.469	60.697	64.564	60.658
33	591.000	58.152	60.798	61.778	65.325	63.080	60.438	60.402	60.658	56.032	63.410	57.701

Abb. 3.5: Ausgabedatei nach dem Öffnen und sortieren der einzelnen Datensätzen entsprechend der Analysenzeit bzw. nach Delta lambda

3.3 Vertikale Säulenversuche

Es wurden vertikale, gesättigte Säulenversuche mit unterschiedlichem Substrat und Hintergrundlösungen unterschiedlicher Ionenstärke als Puls-Experimente durchgeführt. Eine Übersicht bietet Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Übersicht über die Substrate, Tracer und Hintergrundlösungen

Substrat	Tracer	Hintergrundlösung
Quarzperlen – gewaschen	Mikrosphären (0.2, 0.5, 1, 3, 5 µm) Uranin Lithiumchlorid	0,1 mM NaNO ₃ 10 mM NaNO ₃
	Mikrosphären (0.2, 0.5, 1, 3, 5 µm) Uranin <i>Serratia marcescens</i> <i>Ralstonia eutropha</i> H 40/1	1 mM NaNO ₃
Quarzperlen – gewaschen & silanisiert	Mikrosphären (0.2, 0.5, 1, 3, 5 µm) Uranin Lithiumchlorid <i>Serratia marcescens</i>	1 mM NaNO ₃
Quarzsand – gewaschen	Mikrosphären (0.2, 0.5, 1, 3, 5 µm) Uranin Lithiumchlorid <i>Serratia marcescens</i>	1 mM NaNO ₃
Quarzsand – gewaschen & silanisiert	Mikrosphären (0.2, 0.5, 1, 3, 5 µm) Uranin Lithiumchlorid <i>Serratia marcescens</i>	1 mM NaNO ₃

Das Substrat (Quarzsand & Quarzperlen mit 0.3-0.4 mm Durchmesser, Dichte 2.64 g/cm³ bzw. 2.50 g/cm³) wurde zur Entfernung von Ladungsunterschieden auf der Kornoberfläche bzw. von Verunreinigungen chemisch gewaschen, eine Hälfte davon zusätzlich silanisiert nach der standardisierten Methode von (Han et al. 2006).

Diese Methode umfasst die folgenden Arbeitsschritte:

- 300 g Substrat werden in 500 mL einer 0.2 M Zitrat-Pufferlösung (44.1 g/L Na₂C₆H₅O₇·2H₂O; 10.5 g/L H₂C₆H₅O₇) geschwenkt und bei 80°C 12 Stunden erwärmt
- Zugabe von 15 g Natrium-Dithionit (Na₂S₂O₄), anschließend kurzes, starkes Schütteln des Behälters
- Abgießen der Flüssigkeit und dreimaliges Wiederholen der vorangehenden Schritte
- Waschen des Substrats mit destilliertem Wasser und Ofentrocknung bei 105°C für mindestens 24 h

Im Späteren werden die nach dieser Vorschrift gewaschenen Partikel als hydrophiles Substrat bezeichnet. Hydrophobes Substrat (silanierte Partikel) werden zusätzlich nach der folgenden Vorschrift behandelt:

- 300 g Substrat werden in 300 mL einer Lösung aus 0.375 mL OTS für 2 h geschwenkt und bei 110°C für 24 h getrocknet
- 50 g Portionen werden 2 mal gewaschen mit 150 mL Pentan (s. Abb. 3.6),

anschließend mit
Wert erreicht wird

Methanol, 1 M HCl und destilliertem Wasser bis ein neutraler pH-

- Ofentrocknung bei 105°C für 24 h



Abb. 3.6: Waschen der Probe mit Pentan (links), gewaschene Quarzperlen im Büchnertrichter (rechts)

Als Hintergrundlösungen wurden 0.1; 1 und 10 mM NaNO_3 -Lösungen hergestellt. Die Mikrosphären wurden vor der Injektion mit einem Ultraschallgerät homogenisiert und als Bypass in den Zulauf zur Säule kurz unterhalb der Eintrittsstelle in die Säule eingebracht. Mit einem Rückschlagventil sollte eine Kontamination der Hintergrundlösung (s. Abb. 3.7) verhindert werden. Der Versuchsaufbau sieht wie folgt aus:

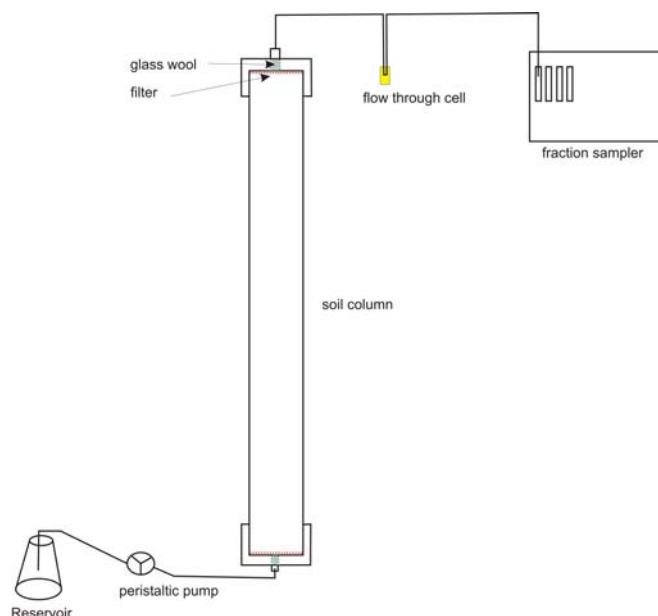


Abb. 3.7: Versuchsaufbau der vertikalen, gesättigten Säulenversuche mit Durchflussmesszelle und manueller Beprobung mit einem Fraktionssammler

Zur Abdichtung den den Säulenenden kann keine herkömmliche Filterplatte verwendet

werden, da diese die injizierten Tracerpartikel abfiltrieren würden. Daher wurde ein grobmaschiges Netz mit einer Maschenweite von 1 mm verwendet, das vorher ebenfalls chemisch gewaschen wurde sowie Quarzwolle. Die Plastiksäule wurde an beiden Enden mit einem Gewinde versehen (s. Abb. 3.8), so dass die Anschlussstücke mit der Abdichtung einfach angebracht und gegebenenfalls kontrolliert werden konnten. Abgedichtet wurde die Säule mit Teflonband.

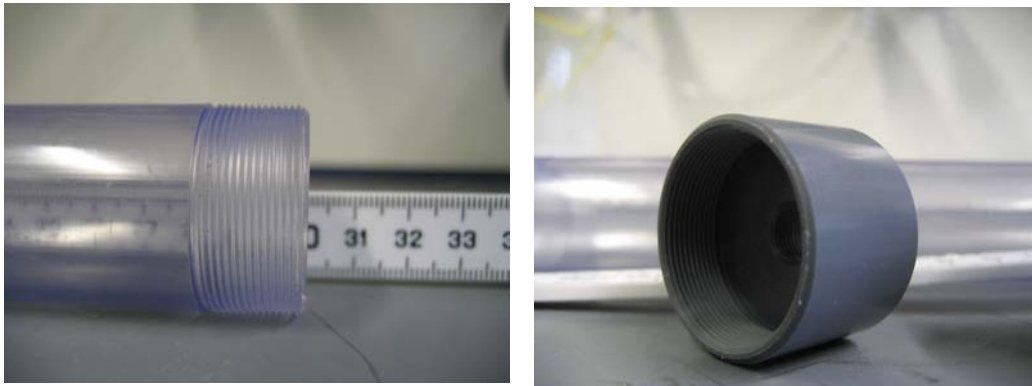


Abb. 3.8: Laborsäule mit Gewinde und dazugehöriges Anschlussstück mit Gewinden

3.4 Ergebnisse

Die höchsten Konzentrationen und den höchsten Wiedererhalt können für die Partikel mit einem Durchmesser von 1 μm ermittelt werden, die wird ja bereits durch das Maximum der single-collector contact efficiency bei etwa 1 μm angedeutet. Größere Partikel werden vermutlich durch verstärkte Filtration und kleinere Partikel durch verstärkte Anlagerung aufgrund zwischenmolekularer Kräfte aus dem Porenwasserstrom entfernt. Sehr viel kleinere Partikel (0.2 μm) verhalten sich ähnlich gelösten Stoffen und können daher mit ähnlichen Fließgeschwindigkeit transportiert werden, der Wiedererhalt ist dementsprechend höher.

Anders als gelöste Stoffe zeigen die injizierten Mikroorganismen ein deutliches Tailing der Kurve (Abb. 3.9, das auch für die verwendeten Partikeltracer nachgewiesen werden kann. Das Uranin zeigt durchweg eine schmalere Durchgangskurve, ein weniger ausgeprägtes Tailing und damit einhergehend eine niedrigere Dispersion.

Die Partikel besitzen einen früheren Ersteinsatz als der gelöste Farbstoff, und meist auch frühere Peakzeiten. Daher können wiederum Poren- oder Größenausschlussprozesse angenommen werden, die es den Partikeln ermöglichen entlang eines schnelleren Fließwegs die Entnahmestelle zu erreichen. Da der Wiedererhalt für Uranin nahezu 100 % betrug, derjenige der Partikel allerdings darunter lag, müssen Sorptions- oder Filtrationsprozesse stattgefunden haben, die Teile der Partikel zumindest zunächst aus dem Volumenstrom entfernt haben. Da das Tailing der Kurve der Partikel signifikant ist, aber das Absinken auf den Nullpunkt nicht abgewartet wurde, kann über eine eventuelle Remobilisierung und ein Detachment keine Aussage getroffen werden. Es ist allerdings anzunehmen, dass sich bei einer verlängerten Versuchsdauer, der Wiedererhalt der Partikel entsprechend erhöht.

Der Kurvenverlauf der Partikel (Tracer und Mikroorganismen) ist in dieser Darstellung (s. Abb. 3.9) unregelmäßiger als derjenige des gelösten Farbstoffs. Diese Schwankungen erschweren eine Auswertung mit analytischen Modellen, scheinen aber gleichzeitig ein Charakteristikum von Partikeln zu sein und werden von verschiedenen Autoren von Feld- und Laborversuchen berichtet (Auckenthaler & Huggenberger 2003), (Knappett 2006), (Flynn 2003) und werden daher nicht als Artefakt angesehen.

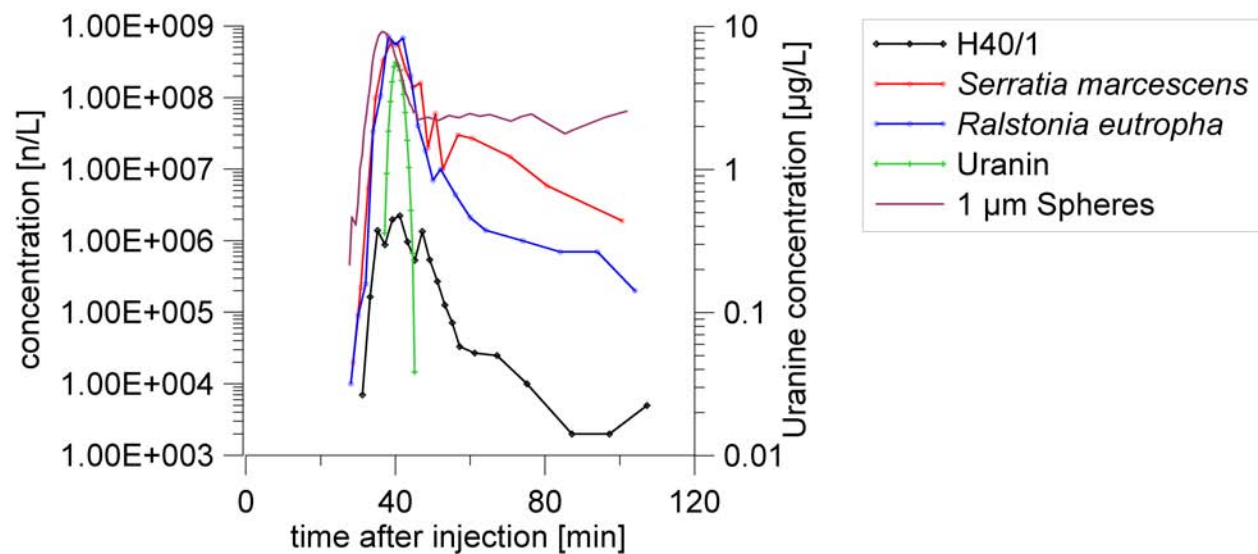


Abb. 3.9: Zusammenstellung der Ergebnisse der Mikroorganismen und des Fluoreszenzfarbstoffs in logarithmischer Darstellung

Die Ergebnisse bedeuten, dass bei einer Verunreinigung mit Mikroorganismen selbst nach Abklingen einer erhöhten Konzentration noch mit einer signifikanten Verunreinigung gerechnet werden kann, die aus den Daten eines gelösten Stoffes nicht ableitbar wäre. Die Ergebnisse zeigen auch, dass es zwischen den Mikrosphären einerseits und den Mikroorganismen andererseits durchaus Unterschiede bezüglich des hydraulischen Verhaltens gibt. Dennoch zeigen sie einen ähnlich frühen Ersteinsatz, ähnliche Peakzeiten und ein Tailing der Kurve. Für diese Versuchsbedingungen lassen sich die Ergebnisse der Mikrosphären mit einem konservativen Ansatz auf die Mikroorganismen übertragen, während dies mit den Ergebnissen des Uranins nur eingeschränkt möglich ist.

4 Feldversuche

4.1 Übersicht

In allen drei Grundwasserlandschaften wurden Feldversuche durchgeführt. Zwei der Testgebiete lagen in Baden-Württemberg, zwei in Bayern bzw. Vorarlberg und eines in der Schweiz (s. Abb. 4.1). Diese wurden deshalb miteinbezogen, weil entweder auf Vorarbeiten aufgebaut werden konnte oder Messeinrichtungen mitbenutzt werden konnten. Alle drei Karst-Testgebiete liegen in den Alpen (s. Abb. 4.2). Das Testgebiet im geküfteten Grundwasserleiter im Südschwarzwald, als Poren-GWL wurde ein Testfeld im Oberrheingraben ausgewählt (s. Abb. 4.2). Eine kurze Erläuterung der Geologie erfolgt bei der Beschreibung der einzelnen Testgebiete.

Das Karst-Testgebiet Hochgrat-Gunzesried im Allgäuer Teil der Faltenmolasse war sowohl geologisch als auch hydrogeologisch vor Beginn der Untersuchungen weitgehend unerforscht. Dort wurden im Anschluss an die Voruntersuchungen, zu denen auch eine Bestimmung der hydrochemischen und mikrobiologischen Parameter gehört, zwei kombinierte und vergleichende Markierungsversuche durchgeführt. Als weiteres Testgebiet für einen Karstgrundwasserleiter wurde ein bereits bekanntes Testgebiet, das Hölloch-Höhlensystem im Kleinwalsertal, ausgewählt, das zum Karstsystem Hochifen-Gottesacker gehört und gemeinsam mit der Universität Neuchâtel genutzt werden konnte. Ebenfalls mit der Universität Neuchâtel konnten vergleichende Versuche im Karst bei Yverdon-les-Bains in der Schweiz durchgeführt werden. Als Kluftgrundwasserleiter diente ein Stollen im Albtalgranit des Südschwarzwaldes, der bereits im Rahmen früherer Versuche hydraulisch getestet wurde. Bei Merdingen in Freiburg konnte ein hydrogeologisches Testfeld genutzt werden. Ein Überblick über die in den einzelnen Testgebieten durchgeführten Markierungsversuche und verwendeten Tracer gibt Tab. 4.1.

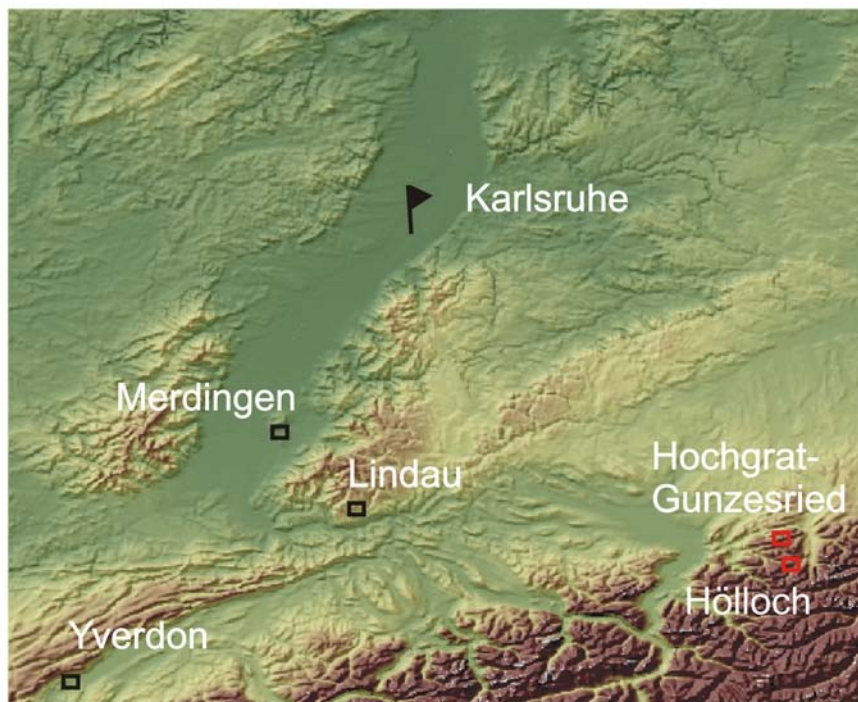


Abb. 4.1: Lage der Testgebiete (Höhendaten SRTM3: <http://seamless.usgs.gov/index.asp>)

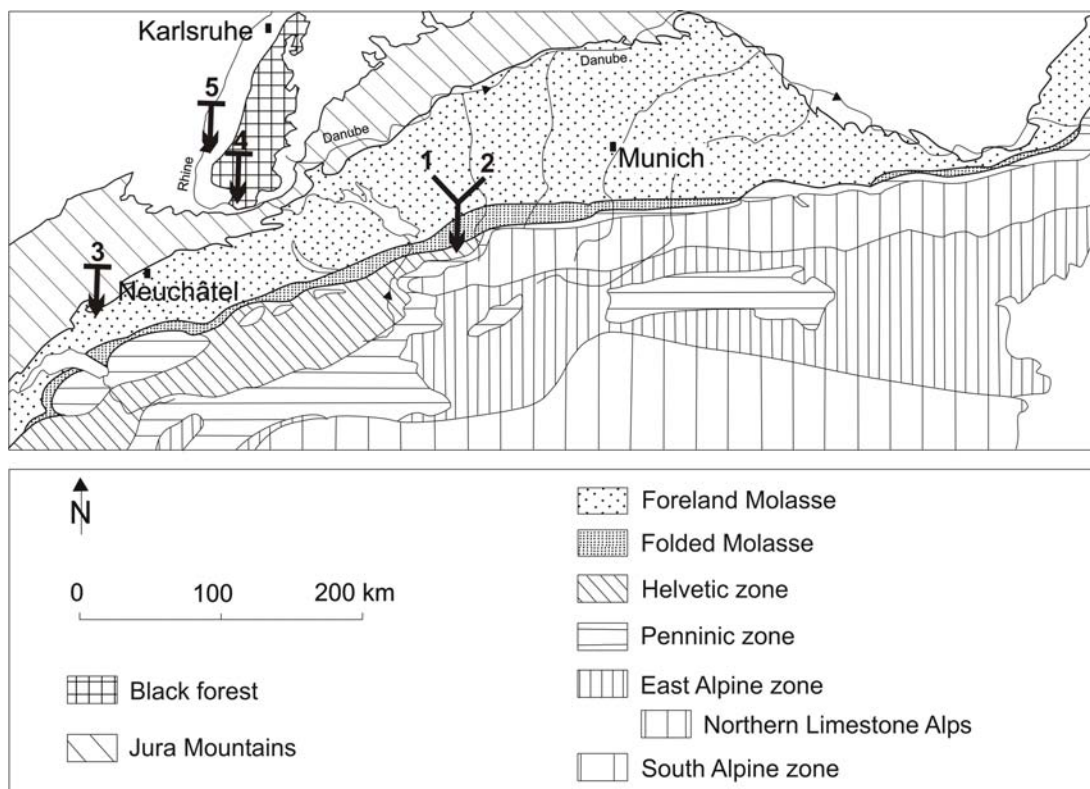


Abb. 4.2: Geologische Übersichtskarte mit der Lage der Testgebiete: 1 Hochgrat-Gunzesried; 2 Hölloch; 3 Yverdon-les-Bains; 4 Lindau und 5 Merdingen

Tab. 4.1: Eingesetzte Markierungsmittel in den verschiedenen Testgebieten

Eingesetzte Markierungsmittel		Karst GWL			Kluft GWL	Poren GWL
		Falten-molasse	Hölloch	Yverdon	Lindau	Merdlingen
Partikel-tracer	Mikrosphären 1 µm 2 µm 5 µm	x	x	x x x	x x x	x x x
	<i>Serratia m.</i>					x
Fluoreszenz-farbstoffe	Uranin	x	x	x	x	x
	Amidorhodamin G		x		x	
	Eosin	x				
	Na.-Naphthionat	x				
	Pyranin	x				
	Sulforhodamin B		x			x
Salze	LiCl				x	
	SrCl				x	
	NaCl				x	

4.2 Karst-Grundwasserleiter

4.2.1 Hochgrat-Gunzesried: verkarstete Konglomerate

4.2.1.1 Allgemeines

Das Testgebiet Hochgrat-Gunzesried liegt im Grenzgebiet von Vorarlberg (Österreich) und Oberallgäu (Deutschland). Es wird begrenzt von den Gemeinden Hittisau (Vorarlberg) und Gunzried/Blaichach (Oberallgäu) (s. Abb. 4.3). Die höchste Erhebung ist der Hochgrat mit 1833 m ü. NN. Das Testgebiet wird dominiert von den SW-NE verlaufenden Gebirgsrücken der Nagelfluhkette. Der Gebirgsrücken von Hohem Häderich bis Mittelberg bei Blaichach begrenzt das Gebiet im Nordwesten, der Gebirgsrücken vom Koppachstein bis zum Tennenmooskopf im Südosten. Der nach NW exponierte Hang der Hochgratkette fällt fast senkrecht ins Tal ab, während die Südostseite im zentralen Teil durch eine tektonische Mulde und einen Sattel, den Leiterberg, untergliedert ist. Die beiden Täler Leckner Tal und Autal wurden glazial überprägt, während die Höhenrücken als Nunataker vom Gletscher umflossen wurden.

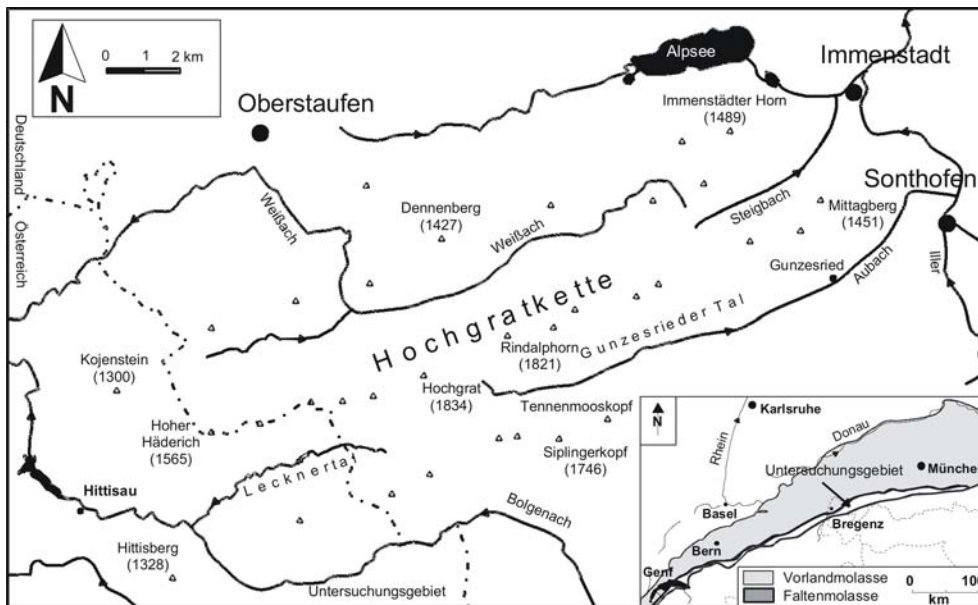


Abb. 4.3: Lage des Testgebietes Hochgrat-Gunzesried, verändert nach (Göppert et al. 2003)

4.2.1.2 Geologie

Das bearbeitete Gebiet liegt geographisch am Alpennordrand, geologisch gehört es aber noch zu den Alpen, da die Gesteine von der alpinen Orogenese miteingefasst wurden. Die allgemeine geologische Gliederung der Alpen zeigt Abb. 4.2. Das Gebiet gehört zur Molassezone, die den Nordrand der Alpen säumt und von Genf bis zum Wiener Becken reicht (s. Abb. 4.3). Der Bereich wurde zweimal vom Meer überflutet und ist anschließend wieder ausgesüßt, daher lassen sich die folgenden Schichtglieder unterscheiden: Untere Meeres- und Süßwassermolasse sowie Obere Meeres- und Süßwassermolasse.

Ab Oligozän und Miozän diente das Gebiet als Sedimentationsbereich der großen nordgerichteten Flüsse, welche Ablagerungsmaterial von den Alpen ins Vorland transportiert haben. Man kann in der Unteren Süßwassermolasse (USM) in Vorarlberg und Allgäu drei große

Schüttfächer von West nach Ost unterscheiden: Pfänder-, Hochgrat- und Nesselburg-Fächer.

Das Testgebiet gehört zum zentralen Teil des Hochgrat-Fächers. Dort wird die USM untergliedert in Weissach-, Steigbach- und Kojenschichten. Da die stratigraphische Gliederung bzw. Abgrenzung Schwierigkeiten bereitet und derzeit überarbeitet wird (Scholz 1999), wurde hier darauf verzichtet zugunsten einer lithologischen Unterscheidung.

Die Schichtenfolge im Testgebiet Hochgrat-Gunzesried besteht aus einer Wechsellagerung von bis zu 60 m mächtigen Konglomeratbänken und geringmächtigen, bis zu 15 m dicken Mergelzwischenlagen. Die Geologie des Testgebiets zeigt Abb. 4.4. Die Konglomerate besitzen einen Karbonatanteil von mehr als 75% (Schütz 1991), sowohl Bindemittel als auch die Gerölle sind karbonatisch. Die Gerölle können dabei eine Größe von mehr als 50 cm Durchmesser annehmen, meist liegen sie jedoch im Bereich von 5-10 cm. Die Mergel sind von geringer Festigkeit, daher sind in dem steilstehenden Gesteinspaket darin meist morphologische Mulden entwickelt. Oberirdischer Abfluß verläuft bevorzugt auf den Mergeln, wodurch sie zusätzlich verstärkt erodiert werden.

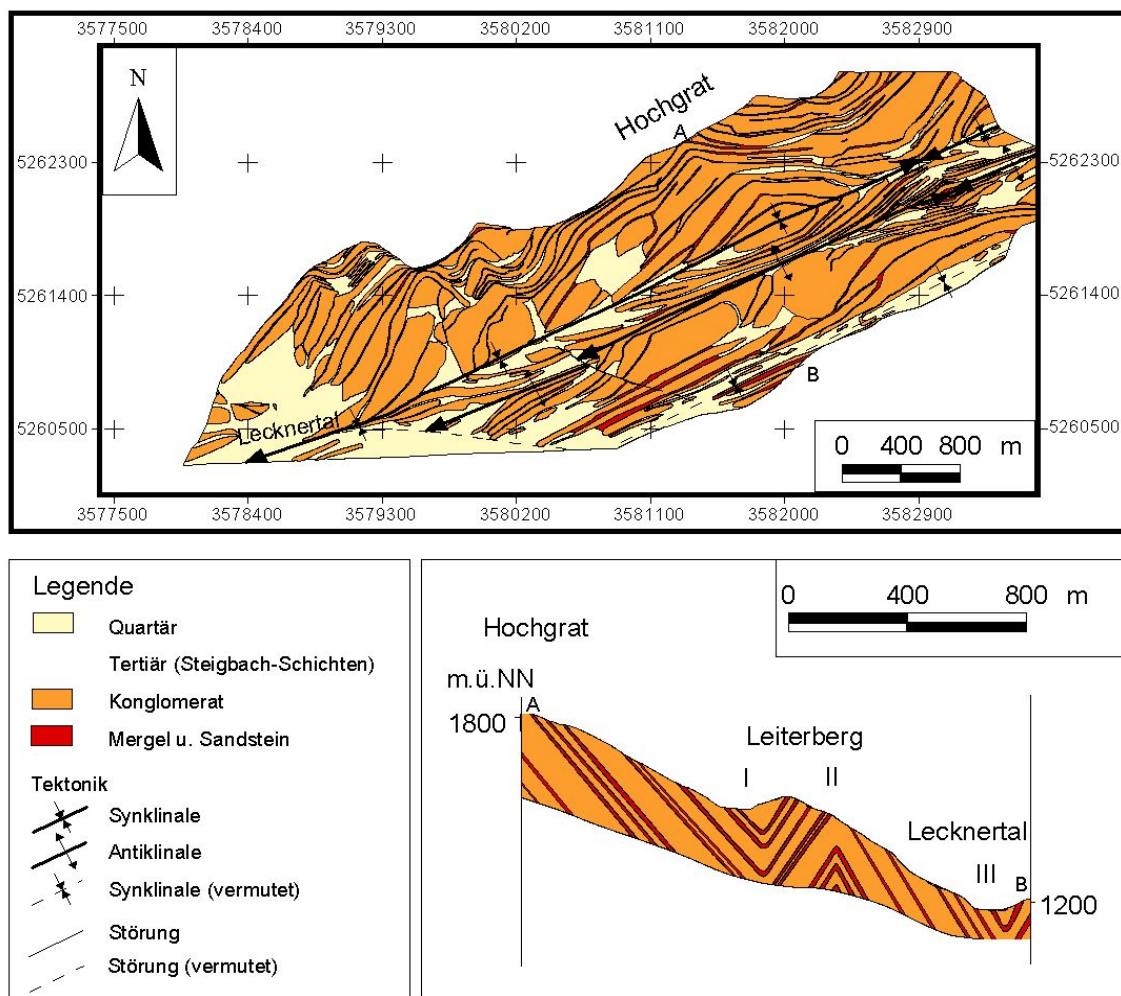


Abb. 4.4: Geologie des Gebiets Hochgrat (Göppert et al. 2003)

Das Gebiet wird charakterisiert durch zwei Synklinalen (I und III in Abb. 4.4) und eine Antiklinale (II in Abb. 4.4). Die Faltenachsen zeigen dabei entlang des Streichens der Schichten mindestens drei Kulminationen von SW nach NE liegen diese beim Leiterberg (s. Abb. 4.4), östlich der Untergelchenwang-Alp und bei der Roten Wand nördlich der Au-Alp. Im Westen und Osten wird die Schichtenfolge durch quartäre Ablagerungen überdeckt.

4.2.1.3 Karstformen

Da die Konglomerate einen hohen Karbonatanteil aufweisen, erfahren sie intensive Verkarstung. Für den Trinkwasserschutz sind die oberirdischen Karstformen von großer Bedeutung, da sie auf entsprechend vulnerable Gebiete hinweisen, beispielsweise im Umfeld einer aktiven Schwinde.

Das Testgebiet zeichnet sich durch eine Vielzahl von Dolinen mit aktiven Ponoren aus. Im Rahmen von drei Detailkartierungen (s. Abb. 4.5) konnten mehr als 150 Dolinen verzeichnet werden, von denen mehr als 80 % über eine aktive Schwinde das angrenzende Gebiet drainieren. Die Dolinen besitzen meist einen kleinen Durchmesser (wenige Meter bis 20 m) und sind im Streichen von Konglomeratbänken zu finden (s. Abb. 4.6, Abb. 4.8). Teilweise sind die Konglomerate direkt in den Dolinen aufgeschlossen, der Ponor hat sich stets darin entwickelt.

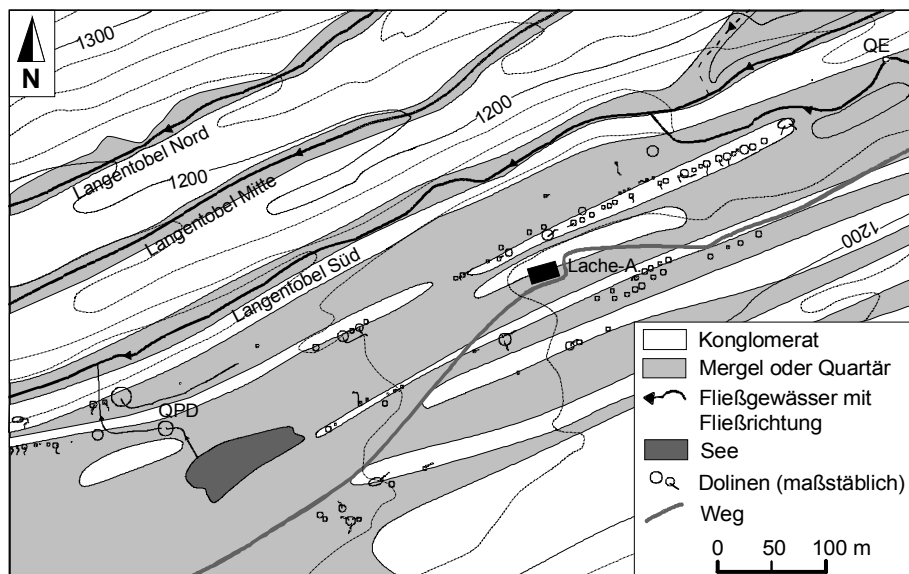


Abb. 4.5: Detailkartierung der Dolinen und Geologie im oberen Lecknertal (Göppert et al. 2002)

Zudem befinden sich in dem Gebiet kleinere, kreisrunde, abflußlose Senken, die nur unterirdisch entwässern. Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung werden diese als Kleinpöljen bezeichnet. Sie bilden sich in zwei unterschiedlichen Bereichen: in Karen oder in Muldenstrukturen, die den Depressionen der Faltenachsen der Synklinalen folgen (s. Abb. 4.7, Abb. 4.9).

Höhlen wurden im Rahmen der Diplomarbeit keine entdeckt, wohl aber mögliche Höhleneingänge, beispielsweise Schächte, höhlenförmig erweiterte Quellaustritte oder Schwinden (s. Abb. 4.9) (Göppert et al. 2002), (Göppert et al. 2003), (Göppert et al. 2003).

Zudem gibt es eine Reihe an korrosiven Kleinformen, wie beispielsweise Rinnen- oder Rillenkarrren (s. Abb. 4.8). Besonders schön ausgeprägt findet man diese auf den nach Süden einfallenden Schichtoberseiten der mehrere 10er Meter hohen Konglomeratplatten am Südhang des Hochgrat oder Rindalphorns.

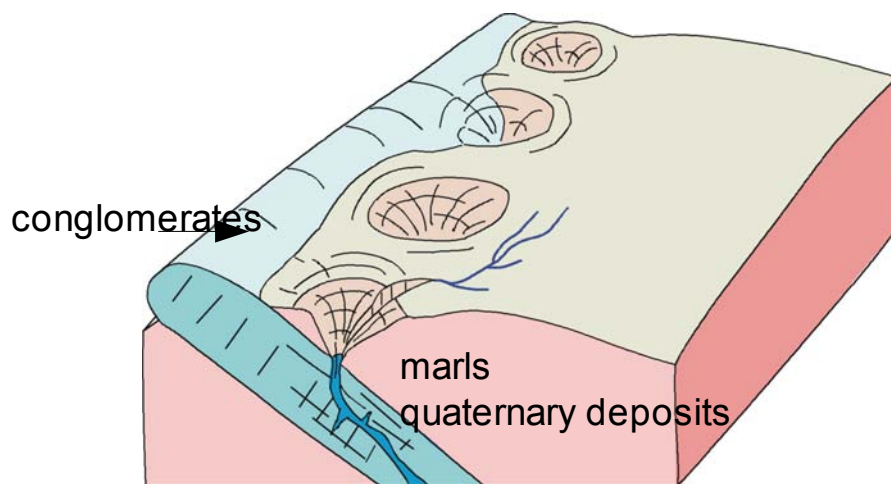


Abb. 4.6: Dolinenreihe am Kontakt von verkarsteten Konglomeraten und Mergeln bzw. Quartär (verändert nach (Göppert et al. 2002))

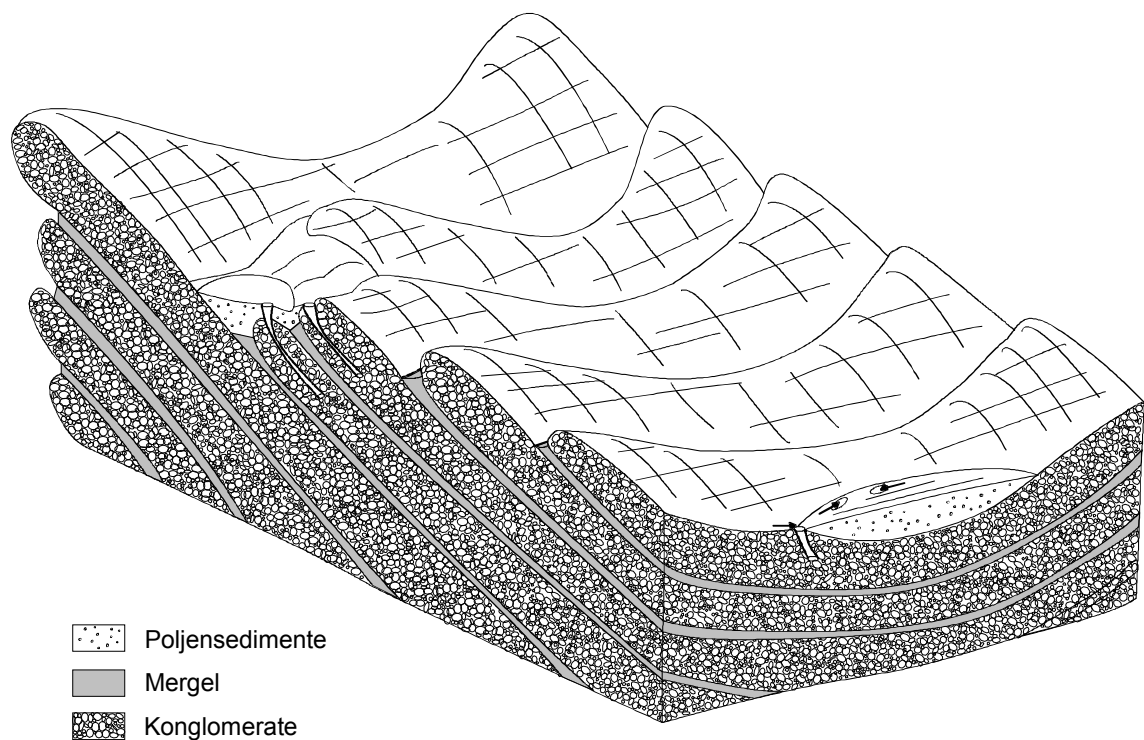


Abb. 4.7: Lage der Kleinpolygonen in einem Kar (links oben) oder einer Synklinaldepression (rechts unten) (Göppert et al. 2003)



Abb. 4.8: Links: Rillenkarren mit gleichmäßiger Lösung von Matrix und Komponenten, Recht: Dolinenreihe entlang einer Konglomeratbank (Göppert et al. 2003)

Abb. 4.9: Rechts: Höhlenförmig erweiterter Quellaustritt, Unten: Kleinpölje (rechts im Bild: Hochgrat)(Göppert 2002) bzw. (Göppert et al. 2003)



4.2.1.4 Hydrochemie

Alle Quellen des Testgebietes wurden hydrogeologisch erfasst und mindestens einmal hydrochemisch beprobt. Die hydrochemische Wasserqualität ist durchweg einwandfrei, hinsichtlich ihrer hydrochemischen Beschaffenheit genügen die Wässer der Trinkwasserverordnung. In allen Quellwässern ist Hydrogenkarbonat das dominierende Anion (164-253 mg/L) und Calcium (43-76 mg/L) das dominierende Kation, zudem tritt Magnesium (6,9-11,5 mg/L) auf. Dies spiegelt die Zusammensetzung der Konglomerate aus Kalk bzw. Dolomit wider. Die Gehalte an Chlorid, Sulfat, Phosphat, Nitrat, Silizium, Kalium und Natrium liegen unter 8 mg/L.

Alle Wässer gehören zu den normal erdalkalischen Grundwässern mit überwiegend hydrogenkarbonatischen Anteilen (s. Abb. 4.10). Sie unterscheiden sich somit nicht von denen klassischer Karstgebiete.

Die Austrittsstellen der Karstquellen sind oft höhlenförmig erweitert (s. Abb. 4.9). Die Quellen weisen starke Schüttungsschwankungen auf, in Trockenzeiten können sie ganz trocken fallen.

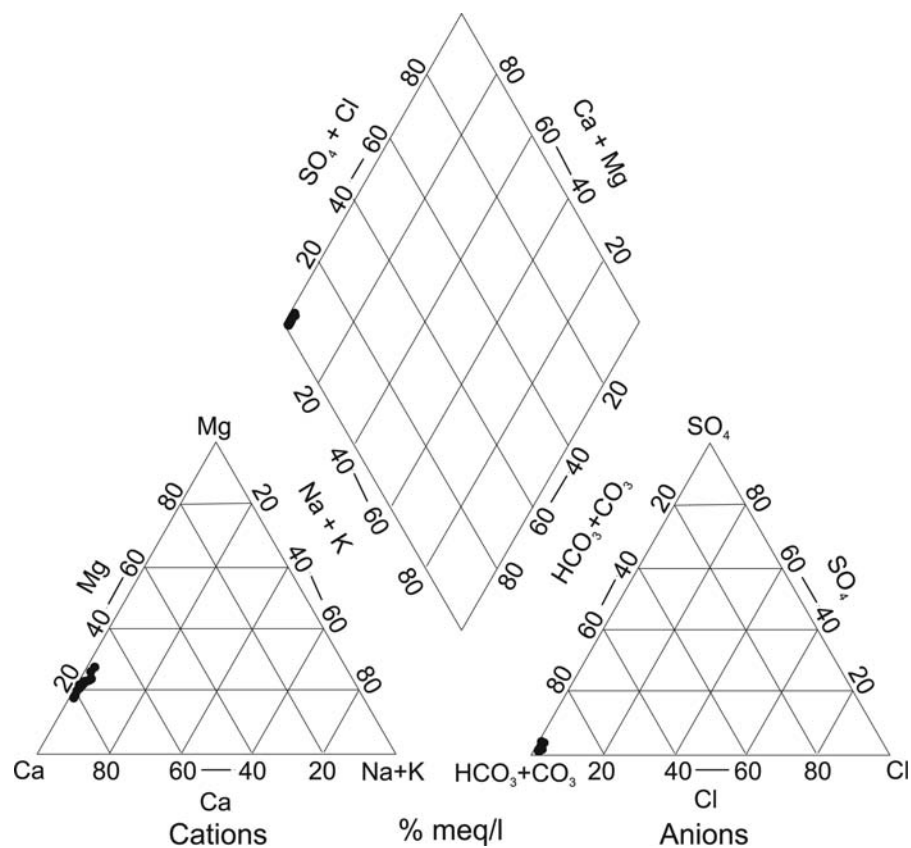


Abb. 4.10: Piper-Diagramm der Quellwässer der Faltenmolasse

4.2.1.5 Mikrobielle Trinkwasserqualität

Es wurden 28 Quellen im Rahmen einer hydrogeologischen Stichtagsbeprobung im Sommer 2003 auf ihre mikrobielle Qualität untersucht, 16 Quellen davon wurden zusätzlich im Herbst und 13 Quellen im Winter 2003 untersucht und miteinander verglichen. Es wurden die folgenden Parameter bestimmt: kolonienbildende Einheiten (22°C, 37°C), Coliforme Bakterien, *Escherichia coli* (*E.coli*) sowie Enterokokken.

Dabei erfüllte keine der beprobten Quellen die Anforderungen der Trinkwasserverordnung (s. Tab. 4.2). Alle Quellen waren mit Keimen belastet, Coliformen Bakterien und E.coli, einige waren auch mit Enterokokken belastet (s. Abb. 4.11).

Tab. 4.2: Grenzwerte laut Trinkwasserverordnung

Grenzwert	
Coliforme Bakterien	nicht nachweisbar in 100 mL
Escherichia coli	nicht nachweisbar in 100 mL
Kolonienzahl bei 22°C	100 / mL
Kolonienzahl bei 37°C	100 / mL
Enterokokken	nicht nachweisbar in 100 mL

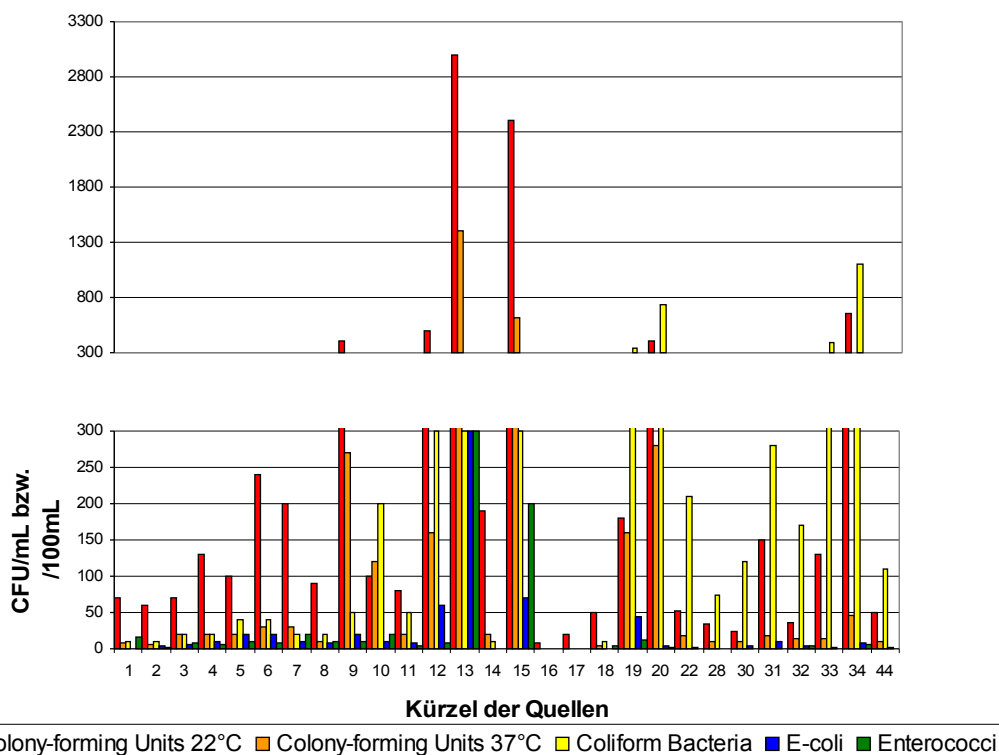


Abb. 4.11: Vergleich der mikrobiellen Wasserqualität der im Sommer getesteten Quellen; (Göppert & Hötzel 2006))verändert.

4.2.1.6 Markierungsversuche

Es wurden zwei kombinierte Markierungsversuche durchgeführt. Damit sollten zunächst die prinzipiellen Abflussverhältnisse geklärt werden (Leckner Tal, westlich der Scheidwang-Alp) und im Anschluss daran das Verhalten der Partikeltracer im Vergleich zu gelösten Stoffen (Autral, östlich der Scheidwang-Alp).

Beim ersten Versuch sollten die generelle Richtung der unterirdischen Entwässerung, die horizontalen Fließdistanzen und die Abstandsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Es wurden bei Hochwasserbedingungen die drei Tracer Uranin, Eosin und Sulforhodamin B eingegeben (s. Abb. 4.12). In die Eingabestelle E1, einer aktiven Schinde in direktem Umfeld einer abtauchenden Konglomeratbank ca. 250 m westlich der Europäischen Hauptwasserscheide wurden 2 kg Eosin eingespeist. Die Versinkungsrate betrug ca. 5 L/s. Die Eingabestelle E1 liegt auf einer Höhe von ca. 1330 m ü. NN, es sollte mit die größtmögliche Strecke in der Längsachse des Tales und damit gleichzeitig die längste Strecke entlang des Streichens der Schichten markiert werden. In die Eingabestelle E2 wurde 0,5 kg Sulforhodamin B eingegeben. Die Eingabestelle war ebenfalls eine Ponordoline. Hiermit sollte eine kürzere Distanz im Lecknertal markiert werden. Da diese Ponordoline stets nach Regenfällen das umliegende Areal gut drainiert, konnte eine ausreichende hydraulische Verbindung zum Grundwasserleiter angenommen werden. Die Eingabestelle E3 liegt direkt unterhalb der Kammlinie der Nagelfluhkette. In einer Ponordoline befindet sich ein Schacht von ca. 14 m Tiefe, hier wurde bei einer aktiven Versinkung von 5 L/s 1 kg Uranin eingegeben. Damit sollte überprüft werden, ob Wasserwegsamkeiten quer zum Streichen der Schichten existieren.

An 16 Stellen wurden Wasserproben zur Analytik auf Fluoreszenztracer entnommen. Zusätzlich wurde an 10 dieser Stellen Aktivkohleadapter eingehängt. Weitere 30 Stellen wurden ausschließlich mit Aktivkohle bestückt. Die Probenahme erfolgt über einen Zeitraum von 50 Tagen. Insgesamt wurden 324 Wasserproben und 104 Aktivkohleadapter entnommen und spektralfluorimetrisch untersucht.

Alle drei Tracer konnten nachgewiesen werden. Eine Auswahl der Probenahmestellen mit der höchsten gemessenen Konzentration für die jeweiligen Tracer liefert Tab. 4.3.

Tab. 4.3: Ausgewählte Ergebnisse des Markierungsversuchs

Eingabestelle Probenahmestelle	E1 (Eosin) Q_{La}	E2 (SRB) Q_L	E3 (Uranin) B
t_{max} [h]	3,0	4,8	121
t_{peak} [h]	5,0	4,8	361,6
C_{peak} [$\mu\text{g/L}$]	3961,8	42,6	0,172
V_{max} [m/h]	286	62,5	38,8

Mit den Tracern Eosin und SRB konnten tatsächlich die Abflusswege entlang des Streichens der Schichten markiert werden. Die recht hohen Geschwindigkeiten sprechen für ein gut entwickeltes Karstsystem. Es konnte eine Strecke bis zu 7,7 km Länge markiert werden. Dort befindet sich eine zur Trinkwasserversorgung von Hittisau genutzte Quelle. Die Eingabestelle liegt also im unterirdischen Einzugebiet der Quelle und sollte bei einer Schutzgebietsausweisung berücksichtigt werden. Zudem erreicht auch der Tracer aus der zweiten Eingabestelle diese Quelle, allerdings in niedrigerer Konzentration, die nur mit Hilfe der Aktivkohleadapter nachgewiesen werden konnte.

Uranin konnte in vier Probenahmestellen am Hangfuß nachgewiesen werden. Die Geschwindigkeiten sind bedeutend geringer und die Konzentrationen deutlich niedriger. Daher kann vermutet werden, dass der Tracer nicht in einem gut entwickelten Karstnetzwerk transportiert werden konnte, sondern entlang von Klüften oder Schichtfugen eher diffus die

Probenahmestellen erreicht hat. Dafür spricht auch, dass die Probenahmestelle mit der höchsten Konzentration kein Quellaustritt war, sondern die Probenahme direkt im Bachlauf erfolgte.

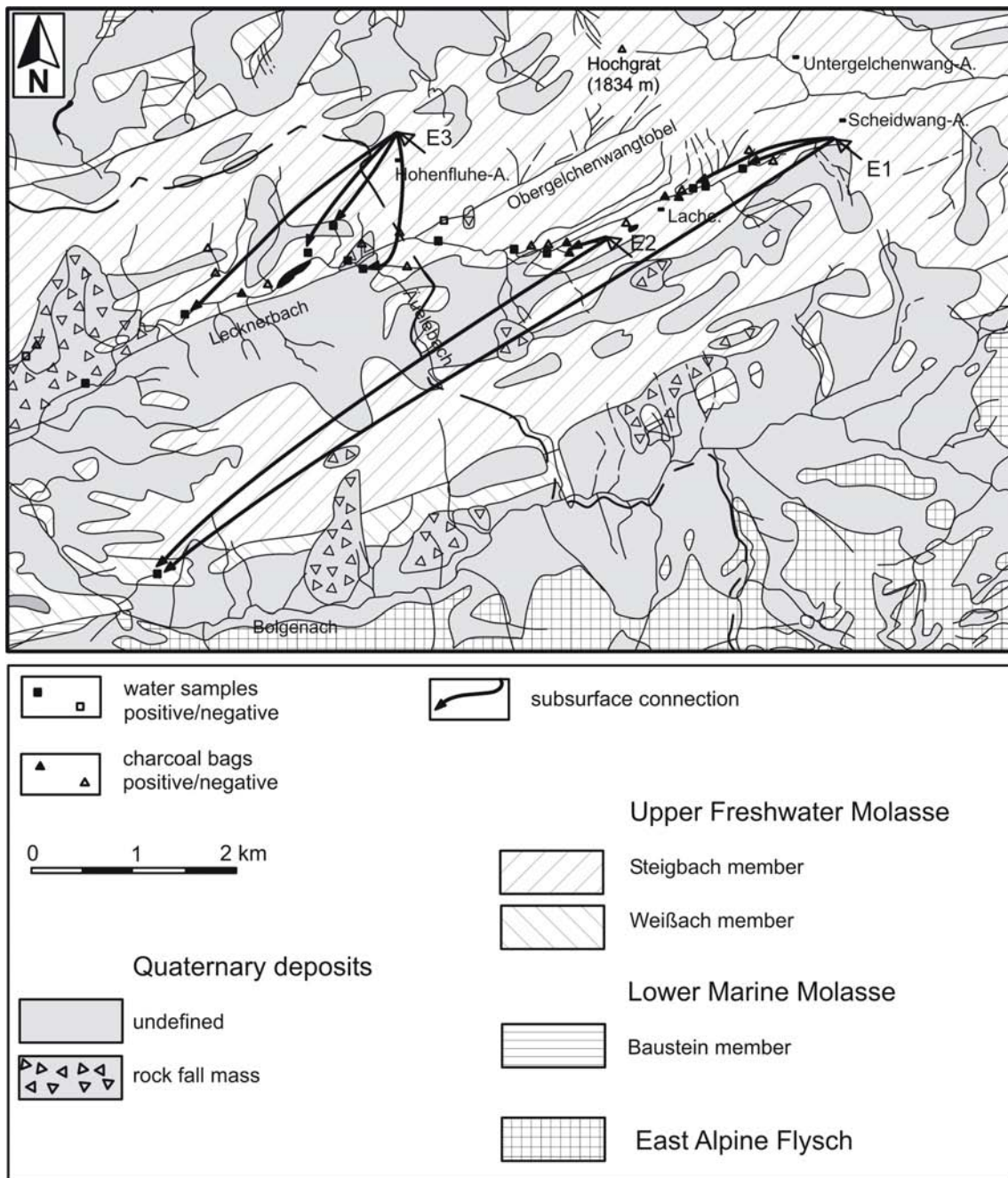


Abb. 4.12: Markierungsversuch zur Klärung der prinzipiellen Abflusswege westlich der Scheidwang-Alp

Aufbauend auf den Ergebnissen des ersten Versuchs wurde ein weiterer kombinierter und vergleichender Markierungsversuch mit Partikeltracern und gelösten Fluoreszenzfarbstoffen durchgeführt. Damit sollten die Fließwege und Transportgeschwindigkeiten östlich der Scheidwang-Alp, im Einzugsbereich des Autals, geklärt werden. Dort gibt es mehrere Karstquellen, die in Trockenzeiten vollständig trockenfallen oder deutliche Schüttungsschwankungen aufweisen und ebenfalls mikrobiell belastet sind. Zudem sollte das

Abflussgeschehen einer Synklinale untersucht werden, ob die Abflusswege streng am Streichen der Faltenachse orientiert sind oder ob auch bedeutende Abflusswege quer dazu existieren. Es war mit ähnlich hohen Fließgeschwindigkeiten zu rechnen wie bei dem früheren Versuch im westlich angrenzenden Gebiet, deshalb wurden die Eingabemengen der Fluoreszenzfarbstoffe entsprechend reduziert.

Ebenso wie beim ersten Versuch erfolgten alle Eingaben in natürliche Schwinden. Die Eingabestelle E4 liegt in einem Kar nördlich des Siplinger Kopfs (s. Abb. 4.13). Dort wurden bei einer Versinkung von 5 L/s 223 g Eosin und $4,32 \times 10^{11}$ rote Mikrosphären mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ eingegeben. Nördlich des Tennenmosskopfs wurden in eine Ponordoline 300 g Pyranin eingegeben. In die Eingabestelle E6, eine Ponordoline am Südhang des Rindalphorns wurden 3 kg Natrium-Naphthionat eingegeben. In die Eingabestelle E7 nördlich der Roten Wand wurden in eine aktive Schwinde 150 g Uranin und $4,55 \times 10^{11}$ gelb-grüne Mikrosphären eingegeben. Die Versinkung betrug dort etwa 6 L/s.

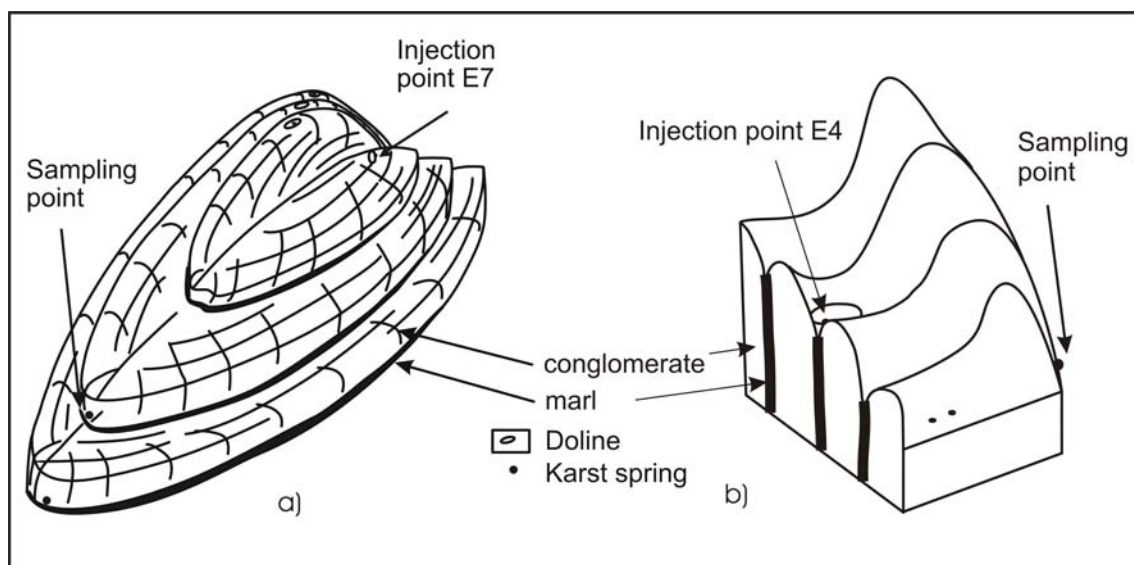


Abb. 4.13: Lage der Eingabestellen E4 und E7 in einer Synklinalkulmination (a) bzw. einem Kar (b); (Göppert et al. 2005) verändert.

Es wurden an insgesamt 43 Probenahmestellen Wasserproben entnommen und Aktivkohleadapter eingehängt. Zusätzlich wurden an mehr als 50 Stellen Aktivkohleadapter eingehängt, hauptsächlich in Bachläufen und Tobeln. Damit sollten in besonderer Weise diffuse Austrittsstellen besser lokalisiert werden. Es wurden 459 Wasserproben auf Fluoreszenzfarbstoffe analysiert und 130 Wasserproben auf Mikrosphären. 83 Aktivkohleadapter wurden auf Fluoreszenzfarbstoffe analysiert, da der Versuch zu Hochwasserbedingungen stattgefunden hat, gingen einige Aktivkohleadapter verloren.

Es konnten mit dem Versuch die beiden Hauptfließwege von E4 zur Quellgruppe QS mit Eosin und roten Mikrosphären und von E7 zu QA mit Uranin und gelb-grünen Mikrosphären markiert werden (s. Abb. 4.14). Da sowohl QA als auch QS in unwegsamem Gelände liegen, wurden dort nur sporadisch Wasserproben entnommen und Aktivkohleadapter eingehängt. Es wurden jeweils in den von den Quellen gespeisten Bachläufen Wasserproben in kleinerem Intervall entnommen. Mit den gelb-grünen Mikrosphären konnte zudem der Fließweg bis zur Quellgruppe QK belegt werden.

Mit Wasserproben konnten zudem auch Nebenfließwege belegt werden. Zum einen erreichte Uranin in niedrigen Konzentrationen die westlich gelegene Probenahmestelle BWR in einem Bachlauf und die Probenahmestelle QA2. Dort konnte ebenfalls in niedrigen Konzentrationen

Eosin aus der Eingabestelle E4 nachgewiesen werden.

Natrium-Naphthionat konnte zwar in keiner Wasserprobe nachgewiesen werden, aber an insgesamt sechs unabhängigen Probenahmestellen mit Aktivkohle.

Pyranin aus der Eingabestelle E5 konnte weder in den Wasserproben noch in der Aktivkohle nachgewiesen werden. Es kann vermutet werden, dass es im Untergrund mikrobiell abgebaut wurde, da bei anderen Markierungsversuchen im Karst mit Pyranin ähnliches beobachtet werden konnte (Goldscheider et al. 2001).

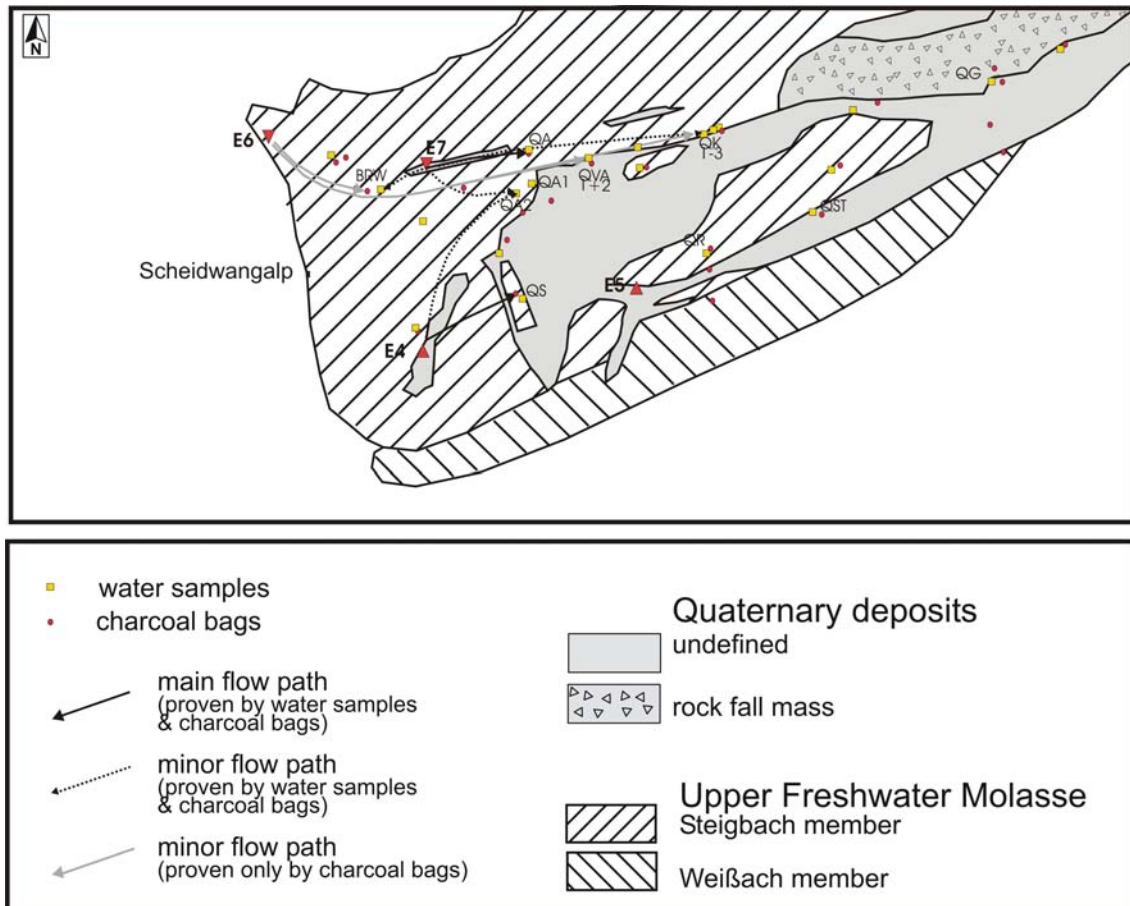


Abb. 4.14: Zweiter Markierungsversuch mit Fluoreszenzfarbstoffen und Mikrosphären (Fließwege in Bachläufen sind nicht dargestellt)

Tab. 4.4: Ausgewählte Ergebnisse des zweiten Markierungsversuchs

Injection point	E4	E4	E7	E7
Sampling point	Q_s	Q_s	Q_A	Q_A
Tracer	Eosin	Spheres	Uranine	Spheres
t_{max} [h]	5,4	6,8	5	8,32
t_{peak} [h]	7,8	7,8	8,32	8,32
c_{peak} [n/100mL] [µg/L]	500	30,4	1690	4,42
v_{max} [m/h]	184,5	146,4	190	114

Die ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten von 185 bzw. 190 m/h (s. Tab. 4.4) sind recht hoch und deutet auf ein gut entwickeltes Karstsystem hin. Der Unterschied zwischen den Partikeltracern und den gelösten Farbstoffen scheint deutlich. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass das Probenahmeintervall bei diesen Fließgeschwindigkeit eventuell zu groß gewählt wurde und daher die geringe Nachweisgrenze der Partikeltracer die maximale Fließgeschwindigkeit gegenüber den gelösten Fluoreszenzfarbstoffen unverhältnismäßig erhöht.

Es wurde gezeigt, dass die Synklinale weitgehend entlang dem Streichen der Schichten entwässert und nur untergeordnet quer dazu. Die Partikeltracer konnten noch an weiter entfernt gelegenen Probenahmestellen nachgewiesen werden. Es ist beachtlich, dass der Hauptabstrom aus der Synklinalen nicht der Richtung der abtauchenden Faltenachse folgt, sondern entgegengesetzt gerichtet ist. Die Eingabestelle lag westlich der Kulmination, die Entwässerung erfolgte aber hauptsächlich nach Osten. Die Partikel konnten nur in den Probenahmestellen im Osten nachgewiesen werden und nicht im Westen. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass sich die Partikel bei Hochwasser vor allem im Hauptabstrom bewegen und rasch in die Richtung mit einem größeren Gradienten transportiert werden, während die Fluoreszenzfarbstoffe mit langsamerer Geschwindigkeit und in niedrigerer Konzentration durch das Karstnetzwerk zusätzlich in die entgegengesetzte Richtung gelangen können.

Durch die Eingabe in das Kar konnte gezeigt werden, dass der Hauptabflussweg dem Streichen der Schichten folgt, auch wenn dazu ein morphologischer Höhenrücken unterquert werden muss. Zudem konnte der Fluoreszenzfarbstoff auch in einer Probenahmestelle im Aul nachgewiesen werden (QA2), vermutlich bieten Querstörungen zusätzliche Wasserwegsamkeiten entlang derer ähnlich wie beim ersten Markierungsversuch zeitlich verzögert Tracer in niedrigerer Konzentration wieder austreten kann.

Die Natrium-Naphthionat-Nachweise beschränken sich auf die Aktivkohle. Der Erstaustritt erfolgte im Bereich einer Quellgruppe an einem Bachlauf, oberstromig konnte der Tracer nicht nachgewiesen werden. Weitere Nachweise erfolgten für Karstquellen im Aul, die jeweils im Streichen liegen. Die Ergebnisse zeigen auch hier, dass ein zeitlich verzögerter Transport quer zum Streichen der Schichten (und anschließend parallel dazu) möglich ist, die resultierenden Konzentrationen aber sehr niedrig sind.

Im Aul selbst befinden sich größere Störungen, der flache Talboden ist gefüllt mit quartären Kiesen, in den Sommermonaten versinkt der Aubach zeitweise vollständig darin und tritt talabwärts an einer Steilstufe in mehreren Karstquellen oder Grundquellen wieder aus. Beim Markierungsversuch herrschte Hochwasser, eine Markierung des Aubachs oder Bilanz des versinkenden Wassers wurde daher nicht durchgeführt.

Alle Quellen des Gebietes sind bakteriologisch bedenklich und genügen nicht den Anforderungen der Trinkwasserverordnung. Für die Quellen QA und QS konnten der Ursprung der Belastung nachgewiesen werden. Die ermittelten maximalen Abstandsgeschwindigkeiten zeigen, dass dieses Gebiet sehr empfindlich auf den Eintrag von Kontaminationen reagieren kann und daher entsprechenden Schutz benötigt. Auch wenn der Transport quer zum Streichen der Schichten verzögert ist und die Hauptabflußwege parallel zum Streichen verlaufen, sind die Fließzeiten, wenn sie mit anderen Gebieten verglichen werden, beispielsweise einem Poren-GWL, dennoch sehr hoch und müssen bei Schutzgebietsausweisungen berücksichtigt werden.

4.2.2 Hölloch: Höhlensystem

4.2.2.1 Einleitung

Das Hölloch-Höhlensystem in den deutsch-österreichischen Alpen (s. Abb. 4.18) hat eine Länge von 9343 m und ist Teil des Hochifen-Gottesacker Karstsystems, das sich in gefalteten Sedimentgesteinen entwickelt hat. Während der natürliche Höhleneingang, ein Schacht mit einer Tiefe von ca. 80 m, ebenso wie ein großer Teil des Höhlensystems auf deutscher Seite liegt, gehört die Quelle zum österreichischen Kleinwalsertal. Derzeit ist die Höhle für die Öffentlichkeit nicht zugänglich. Es wurden von den Höhlenforschern ein weiterer künstlicher Höhleneingang geschaffen, der es ermöglicht komplizierte Syphonstrecken zu umgehen (Stautz et al. 2006).

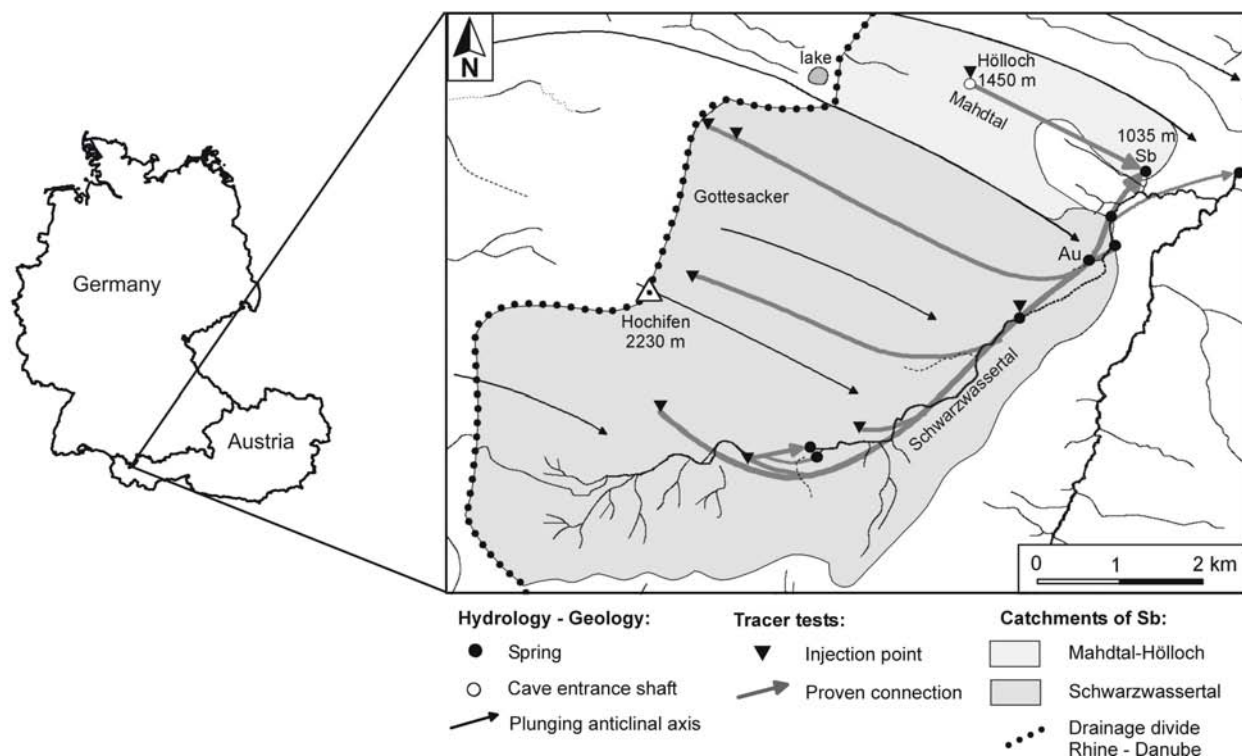


Abb. 4.15: Lage und hydrogeologische Übersichtskarte des Testgebiets Hölloch (Göppert & Goldscheider (accepted))

4.2.2.2 Geologie

In relativer Nähe zueinander finden sich die vier tektonischen Einheiten der Alpen (s. Abb. 4.16), die Faltenmolasse, das Helvetikum, das Penninikum und das Ostalpin. Die letztgenannten drei Einheiten wurden im Zuge der alpinen Orogenese durch große Deckenüberschiebungen von Süd nach Nord übereinander und teilweise auf den sich neubildenden Sedimenttrog der Molasse aufgeschoben. Die dadurch am südlichen Rand tektonisch eingeeengte, gefaltete Subalpine Molasse besteht aus einer Abfolge tertiärer Konglomerate, Sandsteine, Mergel und Tonsteinen und gehört tektonisch zu den Alpen.

Die helvetischen Decken, die in Form eines tektonischen Halbfensters nach Osten abtauchen, bestehen hauptsächlich aus jurassischen und kretazischen Sedimentgesteinen. Das

Testgebiet ist Teil der Säntis-Decke, welche die größte Decke innerhalb des Helvetikums darstellt. Der Rhenodanubische Flysch zählt zum Penninikum, besteht aus tonigem Sandstein und wird zum Helvetikum abgegrenzt durch die ultrahelvetischen Decken, eine tektonisch ausgequetschte, komplexe Schuppenzone.

Die ostalpinen Decken liegen tektonisch am höchsten und bilden große Bereiche der Nördlichen Kalkalpen. Sie stehen erst weiter südöstlich des Untersuchungsgebietes an.

Der Karstgrundwasserleiter ist der kretazische, 100 m mächtige Schrattenkalk. Dieser ist ein grobgebankter, sehr reiner Kalkstein, der zu 97 % aus CaCO_3 besteht. Er ist intensiv geklüftet und von Störungen durchzogen. Er ist stark verkarstet, durch hohe Fließgeschwindigkeiten, kurze Verweilzeiten und schnelle Reaktionen auf hydrologische Ereignisse gekennzeichnet (Goldscheider 2002). Unterlagert wird er von den ebenfalls zur oberen Unterkreide (Apt – Alb) gehörenden Drusbergschichten. Diese vorwiegend aus Mergeln bestehende Abfolge bildet den Grundwasserstauer unter dem verkarsteten Schrattenkalk.

Oberflächlicher Abfluss tritt im Gottesacker-Gebiet nicht auf, dort versinken die Niederschläge unmittelbar. In der Mulde oberhalb des Höllochs jedoch kann sich bei Niederschlagsereignissen Wasser auf undurchlässigem Moränenmaterial oder den überlagernden undurchlässigen Gesteinen sammeln und in den Eingangsschacht stürzen, um anschließend in den Höhlenbach zu fließen.

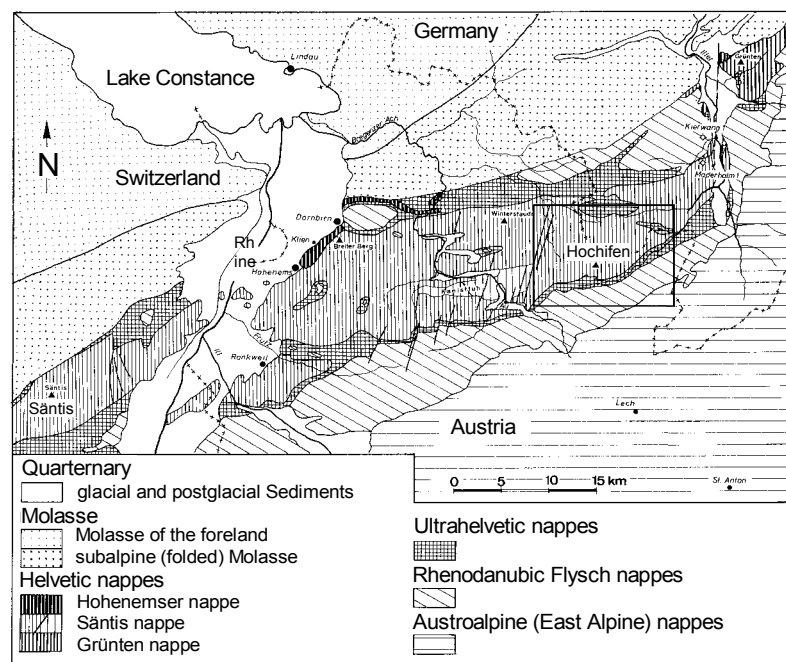


Abb. 4.16: Geologische Übersicht von Vorarlberg und den angrenzenden Gebieten mit Lage des Testgebietes; (Goldscheider 2002) verändert.

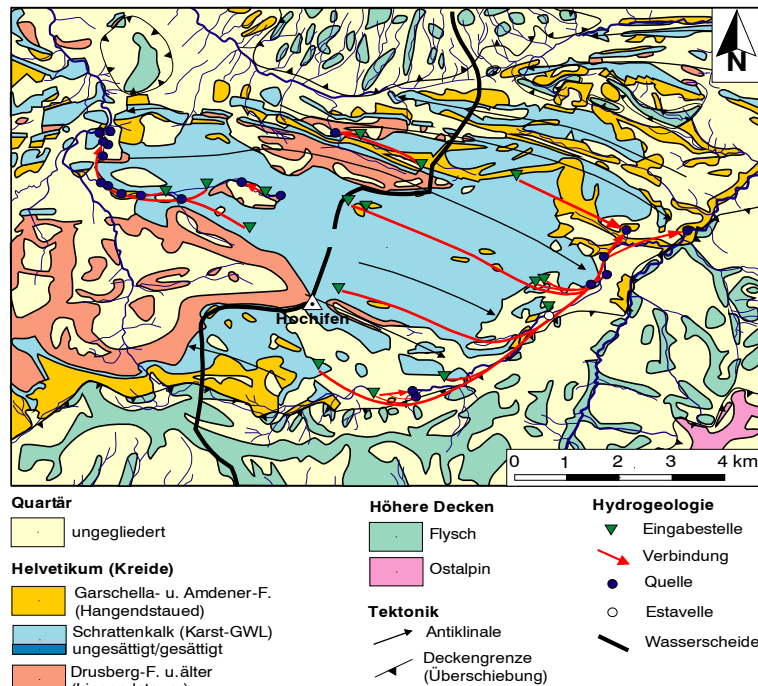


Abb. 4.17: Geologische Karte des Gottesackers (Goldscheider 2002)

4.2.2.3 Tracerversuche

Frühere Tracerversuche haben gezeigt, dass abtauchende Synklinalen im Hochifen-Gottesacker-System die Hauptabflusswege bilden, während die Antiklinalen lokale Wasserscheiden bilden (Goldscheider 2002), (Goldscheider 2005). Die untersuchte Höhle liegt im Mahdtal in einer Synklinale, die nach Osten unter das Haupttal (Schwarzwassertal) abtaucht. Am unteren Ende besitzt die Höhle einen Ausläufer nach SW, der vermutlich dem früheren Vorflutniveau folgt (Stautz et al. 2006). Bereits in den 1950er Jahren wurde im Hölloch ein quantitativ jedoch nicht auswertbarer Markierungsversuch durchgeführt, der die Sägebachquelle als Hauptaustrittsstelle bestätigt hat.

Im Rahmen der Untersuchungen des BWPLUS-Projekts wurden zwei Tracerversuche durchgeführt, ein Versuch bei konstanten Niedrigwasserbedingungen und ein weiterer bei schwankenden Hochwasserbedingungen. Es wurden Tracer in den Höllochhöhlenbach im Umfeld des Eingangsschachtes eingegeben und an der Sägebachquelle, im Mahdtalbach und im Schwarzwasserbach Proben entnommen. Es wurden zwei Größen von Partikeltracern verwendet: 1 µm große gelb-grüne carboxylat Microsphären (Fluoresbrite YG, Polysciences Inc.) und 5 µm große blau gefärbte Mikrosphären (FluoSpheres BB, Molecular Probes). Zudem wurden die Fluoreszenzfarbstoffe Uranin (sodium fluorescein, BASF, CAS 518-47-8) und Amidorhodamin G (amido rhodamine g, ORCO, CAS 5873-16-5) als gelöste Stoffe verwendet.

Bei stabilen Niedrigwasserbedingungen wurden 200 g Uranin, 200 g Amidorhodamin G, 2 mL 1 µm Sphären (dies entspricht $9,1 \times 10^{10}$ Partikeln) und 10 mL 5 µm Sphären (entspricht $3,2 \times 10^9$ Sphären) an zwei benachbarten Stellen eingegeben. An der Sägebachquelle wurde ein automatischer Probennehmer installiert, diese und weitere Probenahmestellen wurden zusätzlich manuell beprobt. Der Probennehmer (ISCO) wurde aufgrund der niedrigen Temperaturen (bis zu -20°C) in eine Isolationsbox mit Wärmelampe untergebracht. Die Fluoreszenzfarbstoffe wurden am Centre d'Hydrogéologie (CHYN) untersucht, die 1 µm Mikrosphären an der AGK, die 5 µm Mikrosphären von Klotz GmbH. Die Schüttung der Sägebachquelle wurde mit der

Salzverdünnungsmethode auf 172 L/s bestimmt. Der Abfluss des Höhlenbachs bei der Eingabestelle wurde auf 20 L/s geschätzt.

Bei Hochwasser wurde ein zweiter Versuch durchgeführt. Da die Höhle unter diesen Bedingungen nicht zugänglich war, wurden direkt in den Wasserfall am Eingangsschacht die folgenden Tracer eingegeben: 200 g Uranin und 1 µm Sphären ($9,1 \times 10^{10}$ Partikel). Die Beprobung erfolgte an denselben Stellen wie beim früheren Versuch, allerdings wurde das Probenahmeintervall verkürzt. Die Schüttung der Sägebachquelle wurde dreimal mit der Salzverdünnungsmethode gemessen (582, 2691 und 1035 L/s). Um die Schüttung der Sägebachquelle im Verlauf zu zeigen, wurden die Wasserstandsdaten aus einer nahegelegenen Karstquelle, der Aubachquelle, verwendet und interpoliert. Die beiden Einzugsgebiete der Quellen sind überlappend (s.Abb. 4.15) und zeigen ein ähnliches Verhalten bei Hochwasser, daher ist die Übertragbarkeit gewährleistet. Die Aubachquelle ist mit einer Messeinrichtung versehen. Es werden Wasserstand, Trübe, Leitfähigkeit und Temperatur kontinuierlich (d.h. alle 15 min) aufgezeichnet und vom Landeswasserbauamt Bregenz zur Verfügung gestellt. Beim früheren Versuch konnten diese Daten nicht verwendet werden, da aufgrund der Temperaturen keine kontinuierliche Aufzeichnung möglich war.



Abb. 4.18: Links: Markierungsversuch Hochwasser, Eingabe der Tracer direkt in den Wasserfall am Eingangsschacht (Foto: Andreas Wolf); Rechts: Markierungsversuch bei Niedrigwasser, Isolationsbox und automatischer Probenehmer an der Sägebachquelle bei -20°C

Mit diesem Versuch sollten die Ergebnisse aus dem Jahr 2005, besonders diejenigen der Partikeltracer, überprüft werden und das hydraulische Transportverhalten bei unterschiedlichen Abfluss- und Witterungsbedingungen berücksichtigt werden.

4.2.2.4 Beschreibung der Versuchsergebnisse

Bei Niedrigwasser liegt der Ersteinsatz von Uranin bei 66,4 h und erreicht nach 98,3 h eine maximale Konzentration von $9,25 \mu\text{g/L}$. Die Durchgangskurve hat eine gleichmäßige Form, ein einzelnes Maximum und ein geringes Tailing (s. Abb. 4.19). Der hohe Wiedererhalt von 98,5 % legt nahe, dass die Sägebachquelle der einzig relevante Auslass des Systems ist. Da das Experiment unter gut kontrollierbaren Bedingungen (d.h. konstante Schüttung, unmittelbare Injektion des Tracers ins Grundwasser, konservativer Tracer) durchgeführt wurde, kann diese Durchgangskurve dazu verwendet werden, um zwei analytische Modellansätze zu testen: ein eher konservatives Advektions-Dispersions-Modell (ADM) und ein Two-region-non-equilibrium-model (2RNE). Beide Modelle können den ansteigenden Ast und den Peak der Durchgangskurve gut anpassen. Jedoch kann das ADM das Tailing der Kurve nicht anpassen, während das 2RNE den gesamten Bereich der Durchgangskurve sehr gut modellieren kann. Veranschaulicht wird die bessere Anpassung des 2RNE Modells durch niedrige residuale Konzentrationen und ein höheres Bestimmtheitsmaß (s. Tab. 4.5).

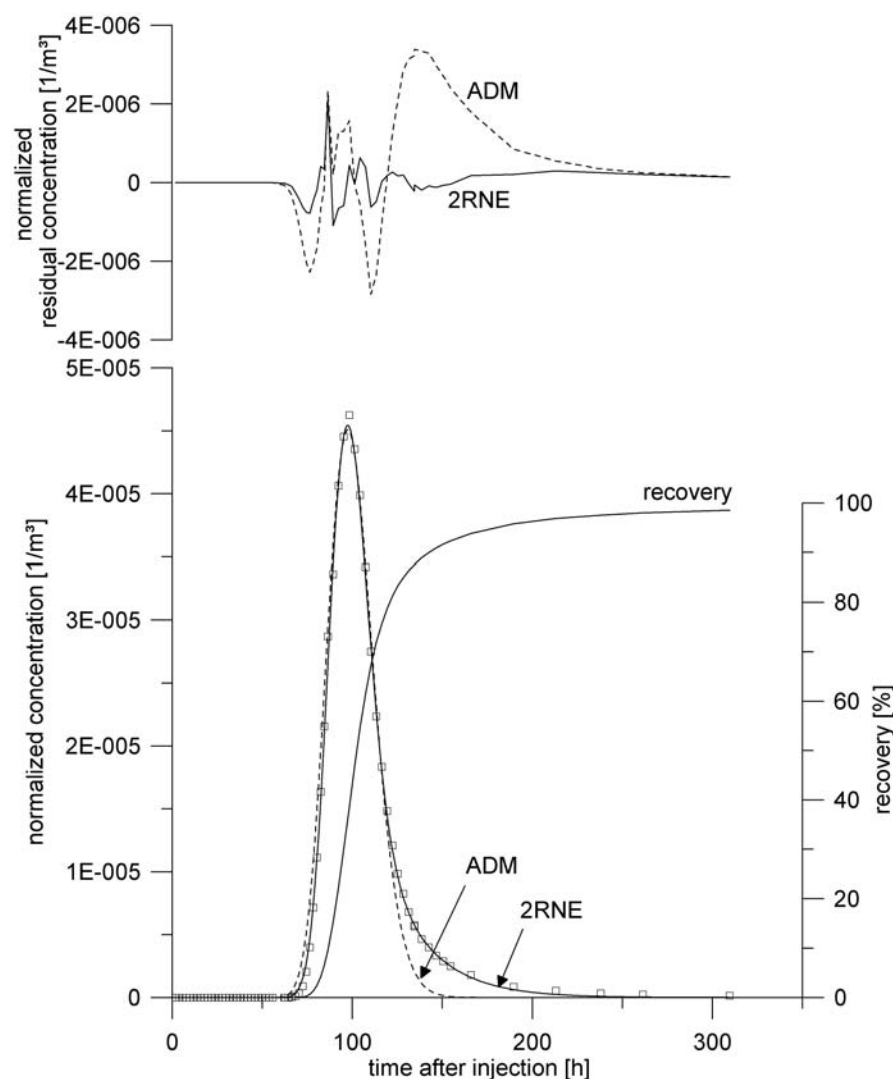


Abb. 4.19: Durchgangskurve von Uranin (Quadrate = gemessene Werte) und Modellierungen (ADM und 2RNE) während Niedrigwasser (Göppert & Goldscheider (accepted))

Die 1 µm Sphären zeigen eine unruhigere Durchgangskurve (s. Abb. 4.20). Mehrere Proben, die zwischen 27-57 h nach der Eingabe entnommen wurden enthalten bereits einzelne Mikrosphären, die Konzentrationen erreichen allerdings wieder in mehreren Proben hintereinander den Nullwert bevor nach 65 h ein kontinuierlicher Durchgang beginnt. Die frühen Detektionen können durch präferentielle Fließwege erklärt werden, beispielsweise besonders gut entwickelte Karströhren, in denen höhere Fließgeschwindigkeiten aber geringere Fließraten möglich sind. Der Hauptteil der Durchgangskurve stimmt relativ gut mit der Durchgangskurve von Uranin überein, daher erscheint es gerechtfertigt nur diesen Teil bei der Interpretation zu berücksichtigen.

Tab. 4.5: Zusammenstellung der Ergebnisse der Markierungsversuche (Göppert & Goldscheider (accepted))

	property	symbol	unit	low water (2005)		high water (2006)	
				uranine	1-µm spheres**	uranine	1-µm spheres
Basic data	injection quantity	M	g ; n*	200	9.10E+10	200	9.10E+10
	spring discharge rates	Q	L/s	constant: 172		variable: 580-2691	
	time of first detection	t ₁	h	66.4	65.4	12.8	11.5
	peak time	t _p	h	98.3	83.4	17.3	17.5
	peak concentration	C _p	µg/L ; n/L*	9.25	4400	15.63	6120
	normalized peak conc.	C _p /M	m ⁻³	4.62E-5	4.84E-5	7.82E-5	6.73E-5
	maximum velocity	v _{max}	m/h	37.7	38.3	196.1	217.4
	peak velocity	v _p	m/h	25.4	30.0	144.9	142.9
	recovery	R	%	98.5	75.1	99.8	42.1
ADM	mean flow velocity	v	m/h	24.8	28.1	136.9	139.8
	mean transit time	t ₀	h	100.9	89.0	18.3	17.9
	longitudinal dispersion	D	m ² /h	514	619	2584	224
	longitudinal dispersivity	α	m	20.8	22.0	18.9	1.60
	coeff. of determination	R ²	-	0.988	0.814	0.987	0.862
2RNE	average mobile fluid velocity	v _m	m/h	25.5	n.d.	138.3	146.3
	corresponding transit time	t _m	h	98.0	n.d.	18.1	17.1
	longitudinal dispersion, mobile-fluid phase	D _m	m ² /h	395.1	n.d.	2239.0	137.5
	longitudinal dispersivity	α	m	15.5	n.d.	16.2	0.94
	partition coefficient	β	-	0.92	n.d.	0.93	0.92
	mass transfer coefficient	ω	-	0.39	n.d.	0.19	1.13
	coeff. of determination	R ²	-	0.999	n.d.	0.997	0.985

Die Unregelmäßigkeit des Durchgangs der Mikrosphären erschwert ein Modellieren der Kurve. Um jedoch ein gewisses Maß an Interpretation durchführen zu können und um die Anwendbarkeit der Modellansätze auf unregelmäßige Durchgangskurven zu testen, wurden die beiden Modelle (ADM und 2RNE) für die Mikrosphären angewendet. Um eine besseres Bestimmtheitsmaß zu erreichen, wurden dabei die Punkte mit der größten Residualkonzentration (= C_{gemessen} - C_{simuliert}) entfernt. Um ein Bestimmtheitsmaß von R²=0,8 zu erreichen mussten vier Punkte entfernt werden. Während der verschiedenen Modellierungen haben sich die Werte von v und D aus dem ADM nicht wesentlich verändert, während die Fitparameter für das 2RNE sehr empfindlich reagiert haben. Dies bedeutet, dass das ADM eine unregelmäßige Durchgangskurve eher toleriert als das 2RNE. Daher werden im folgenden nur

die Ergebnisse des ADM für die Mikrosphären diskutiert, der Wiedererhalt beträgt für die 1 μm Sphären ~75%.

Die ersten 5 μm Sphären konnten nach 73 h festgestellt werden. Die nachfolgenden Proben enthielten zwischen 1-6 Sphären je 100 mL. Der höchste Wert von 38/100 mL trat nach 105 h auf (s. Abb. 4.20). Diese Ergebnisse beweisen, dass Partikel in der Größe von *Cryptosporidium* Zysten in diesem Karstsystem über eine Distanz von mindestens 2.5 km transportiert werden können. Generell sind in Karstsystemen auch erheblich größere Fließstrecken möglich. Zudem konnte gezeigt werden, dass der verwendete Partikelzähler mit Fluoreszenzdetektion bei natürlichen Wasserproben aus einem Feldversuch zuverlässige Werte liefert. Aufgrund der Unregelmäßigkeit der Durchgangskurve wurde auf eine Modellanpassung verzichtet. Der Wiedererhalt beträgt 48 %.

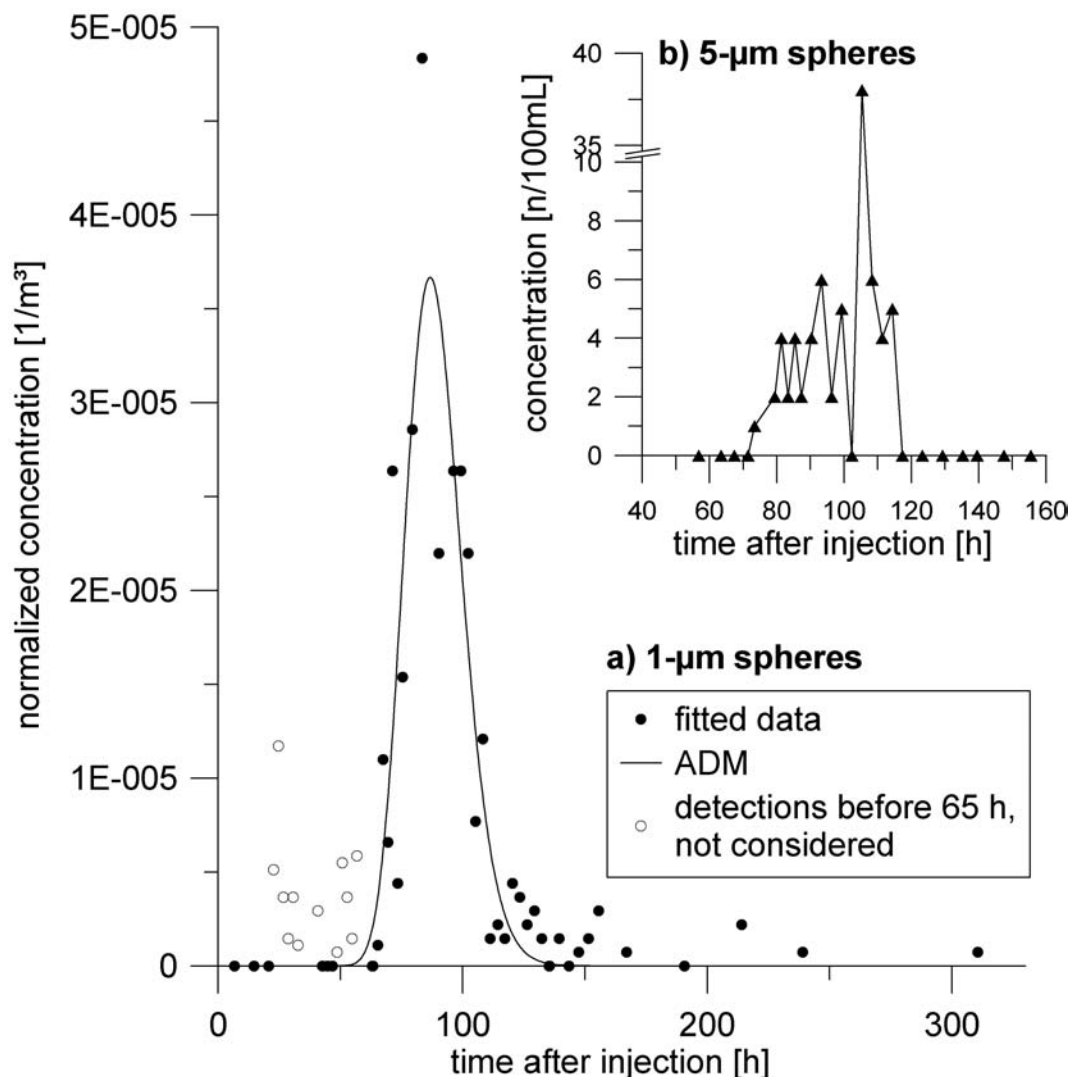


Abb. 4.20: Mikrosphären während Niedrigwasser. a) Durchgangskurve und Modellierung der 1 μm Sphären b) die stufenförmige Durchgangskurve der 5 μm Sphären spiegelt die Partikeldetektion bei niedrigen Konzentrationen wider (Göppert & Goldscheider (accepted))

Bei Hochwasserbedingungen wurde Uranin bereits nach 12,8 h detektiert. Das Maximum von 15,6 $\mu\text{g/L}$ trat nach 17,3 h auf. Die 1 μm Sphären treten erstmals nach 11,5 h auf und erreichen

eine Peakkonzentration von 6120/L nach 17,5 h. Die Durchgangskurven der gelösten Tracer und der Partikeltracer zeigen gleich Fließgeschwindigkeiten, obwohl die Kurve der Mikrosphären deutlich schmäler ist (s. Abb. 4.21). Der Wiedererhalt von Uranin beträgt 99,8 % und derjenige der Sphären nur 42,1 %, was bedeutet, dass ein Rückhalt der Partikel auch bei hohen Fließgeschwindigkeiten bis zu einem gewissen Grad stattfindet. Die Uranindurchgangskurve zeigt nach 30 h einen zweiten Peak. Durchgangskurven mit mehreren Peaks werden oftmals erklärt durch verschiedene Fließwege, die durch unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten gekennzeichnet sind. In diesem Fall ist es aber offensichtlich, dass Niederschlagsereignisse und unterschiedliche Abflüsse die Multipеaks hervorgerufen. Es gibt zwei verschiedene Interpretationen des zweiten Peaks: 1. das Minimum zwischen den Peaks entsteht durch Verdünnung, 2. der zweite Peak entsteht, weil Uranin bei höheren Abflüssen remobilisiert wird. Da das Uraninminimum mit dem lokalen Schüttungsmaximum einhergeht (s. Abb. 4.21), erscheint die erste Interpretation wahrscheinlicher. Die beiden Durchgangskurven wurden mit einem ADM und dem 2RNE modelliert. Das 2RNE erzielt eine bessere Anpassung, besonders für das Tailing der Kurve.

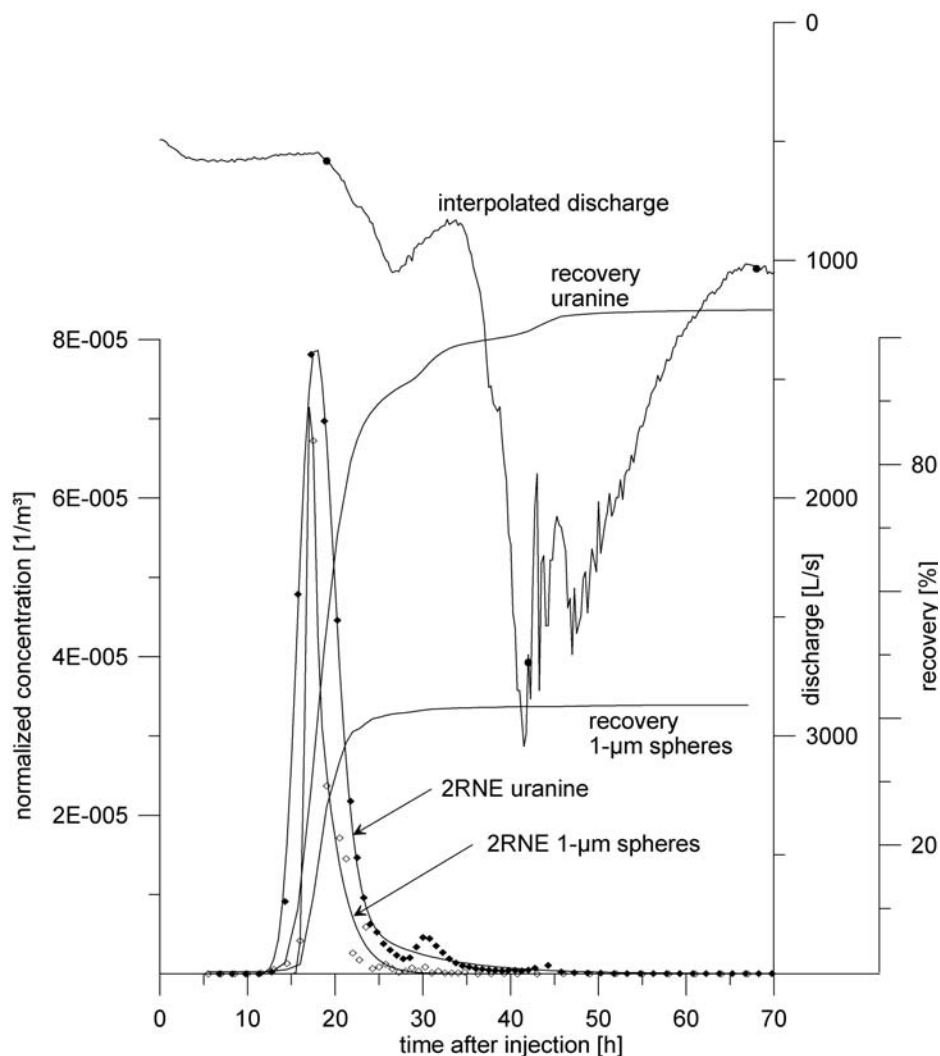


Abb. 4.21: Ergebnisse für den Versuch bei Hochwasser, Uranin (ausgefüllte Rauten) und 1 μm Sphären (offene Rauten) und simulierte Durchgangskurven mit der interpolierten Schüttung der Sägebachquelle (Göppert & Goldscheider (accepted))

4.2.2.5 Diskussion und Interpretation

Während Niedrigwasser ist die Abstandsgeschwindigkeit für die Partikel bedeutend kürzer als für das Uranin, Kolloide scheinen mit höheren Fließgeschwindigkeiten transportiert zu werden als die gelösten Stoffe: die Peakkonzentration der Partikel geht derjenigen von Uranin 15 h voraus, das ADM ergibt eine mittlere Verweilzeit, die 12 h kürzer ist. Während Hochwasser, sind die Abstandsgeschwindigkeiten von allen Tracern wesentlich kürzer und die Durchgangskurven von Partikeln und gelösten Stoffen ähneln sich stark: die mittlere Verweilzeit für die Mikrosphären für das ADM ist nur 0,4 h kürzer.

Der Wiedererhalt von Uranin erreicht nahezu 100% in beiden Versuchen, dies bedeutet, dass die Sägebachquelle den einzigen relevanten Auslass aus dem System darstellt und Uranin als konservativer Tracer angesehen werden kann. Der Wiedererhalt für die Mikrosphären ist niedriger, was bedeutet, dass auch in Karströhren ein Rückhalt von Partikeln stattfinden kann. Überraschenderweise war der Wiedererhalt bei Niedrigwasser höher als bei Hochwasser (75% gegenüber 41%).

Der Dispersionsparameter ist ein Maß für die Varianz der Fließgeschwindigkeit, was sich in der Breite der Durchgangskurve widerspiegelt. Bei unterschiedlichen Abflussverhältnissen wird die Dispersivität α verwendet, um den Einfluss der Fließgeschwindigkeit zu eliminieren ($\alpha = D/v$). Beide analytischen Modelle liefern ähnliche Werte für die Dispersivität.

Während Niedrigwasser zeigen die Mikrosphären eine leicht höhere Dispersivität als das Uranin (22 m gegenüber 21 m). Während Hochwasser ist die Dispersivität jedoch deutlich geringer für die Mikrosphären (1,6 m gegenüber 19 m), was sich in einer deutlich schmalen Durchgangskurve bemerkbar macht. Aufgrund der niedrigeren Dispersivität bei Hochwasser und dem niedrigeren Wiedererhalt kann angenommen werden, dass die Partikel entlang des Hauptfließwegs transportiert werden, aber dazu neigen an Trübeartikeln zu adsorbieren oder durch den hohen Wasserstand in Nebenfließwege gedrängt werden und damit dem Volumenstrom verloren gehen können.

Ein schnellerer Transport aber niedrigerer Wiedererhalt von Kolloiden im Vergleich zu konservativen Tracern wurde in Säulenversuchen oder in Porengrundwasserleitern bereits mehrfach beobachtet und erklärt durch Ausschlussprozesse, d.h. Partikel werden bevorzugt in größeren Poren transportiert (Porenausschluss) und im Zentrum der Poren (Größenausschluss) wo die Fließgeschwindigkeiten höher sind – wohingegen gelösten Stoffen der gesamte Porenraum zur Verfügung steht. Ein Teil der Partikel wird entfernt durch verschiedene Filtrationsprozesse, die einen erniedrigten Wiedererhalt zur Folge haben.

Derzeit gibt es keine umfassende Theorie, die sich mit dem Vergleich von Kolloiden und gelösten Stoffen in Karstgebieten beschäftigt. Vereinzelt Studien haben sich bisher mit diesem Themengebiet beschäftigt (Auckenthaler 2004), (Auckenthaler & Huggenberger 2003), (Atteia & Kozel 1997). Weitere vergleichende Untersuchungen sind nötig, um die Ergebnisse aus diesem Testgebiet zu verifizieren.

Die maximale Konzentration von Tracern oder anderen Schadstoffen wird von höheren Abflüssen gegensätzlich beeinflusst. Einerseits bedeutet ein höherer Abfluss Q eine größere Verdünnung, andererseits bedeutet ein höherer Abfluss aber eine höhere Fließgeschwindigkeit v und damit eine schmalere Durchgangskurve. Eine Transformation der Gleichung ergibt, dass die maximale Konzentration c_p proportional ist zu dem Quotienten v/Q falls alle anderen Parameter (insbesondere der Wiedererhalt) konstant sind. Daher kann der Quotient wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{c_{p,h}}{c_{p,l}} = \frac{(v/Q)_h}{(v/Q)_l} \quad (24)$$

h=high flow conditions (Hochwasser)
l=low flow conditions (Niedrigwasser)

Im vorliegenden Fall betrug die Schüttung 172 L/s bei Niedrigwasser, bei Hochwasser schwankte die Schüttung. Beim Erreichen der maximalen Uraninkonzentration bei Hochwasser war jedoch die Schüttung recht konstant bei 582 L/s. Die entsprechenden Geschwindigkeiten sind 145 m/h bzw. 25,4 m/h. Daher ist der Quotient v/Q bei Hochwasser 0,249 und bei Niedrigwasser 0,148.

Entsprechend Gleichung 24 sollten die maximalen Konzentrationen daher 1,69 mal bei Hochwasser höher sein. Die maximale Konzentration von Uranin beträgt 15,63 µg/L bei Hochwasser und 9,25 µg/L während Niedrigwasser, d.h. die maximale Konzentration ist tatsächlich 1,69 mal höher bei Hochwasser. Dies bedeutet, dass Gleichung 24 sehr gut den Einfluss der Fließgeschwindigkeit und Abflussverhältnisse auf die maximale Konzentration widerspiegelt.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Schüttung der Sägebachquelle nur mit einem Faktor von 3,4 zugenommen hat, während die Fließgeschwindigkeit im Höllochsystem mit einem Faktor von 5,7 zugenommen hat. In einem Karstsystem wie dem Hölloch, hätte das Gegenteil angenommen werden können, weil ein höherer Abfluss sowohl eine höhere Fließgeschwindigkeit als auch eine größere durchflossene Fläche A bewirken sollte. Entsprechend der allgemeinen Gleichung $Q=v \cdot A$ sollte die Schüttung mehr ansteigen als die Fließgeschwindigkeit. Die Abweichung von dieser Annahme kann mit der besonderen hydrogeologischen Situation der Sägebachquelle erklärt werden. Wie in Abb. 4.15 und bei (Goldscheider 2005) beschrieben ist, ist die Sägebachquelle zwar der einzige Auslass des Hölloch-Systems, erhält aber auch eine Baseflow-Komponente aus dem Schwarzwassertal, beide Anteile vermischen sich in Quellnähe. Daher variiert die Schüttung der Sägebachquelle weniger als die Fließgeschwindigkeit.

Insgesamt können drei von vier Durchgangskurven gut mit analytischen Modellen angepasst werden, während die Mikrosphären im Versuch bei Niedrigwasser zu unregelmäßig sind. Beide analytischen Modelle erlauben es den Hauptteil der Durchgangskurven mit guter Übereinstimmung anzupassen, allerdings kann nur das 2RNE das Tailing durch Annahme von Austauschprozessen zwischen mobilen und immobilem Fluidanteilen berücksichtigen. Das Bestimmtheitsmaß ist für das 2RNE jeweils höher.

Jedoch benötigt das ADM nur zwei Fitparameter, das 2RNE benötigt 4 Fitparameter. Daher erscheint das ADM robuster und kann leichter interpretiert werden. Die aus dem ADM gewonnen Parametern sollten daher als Eingangsparameter für das 2RNE gewählt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Partikel mit der Größe von Bakterien oder Protozoen in einem Karstsystem mindestens bis 2,5 km transportiert werden können. Obwohl ein Teil der Partikel zurückgehalten wird, sind die normalisierten maximalen Konzentrationen von Partikeln bei Hochwasser ähnlich denjenigen von gelösten Stoffen, die Verweilzeit ist tendenziell geringer. Die Vulnerabilität von Karstgrundwasserleitern gegenüber mikrobieller Kontamination und anderen Schadstoffen wurde hiermit bestätigt. Die Ergebnisse sollten bei der Ausweisung von Grundwasserschutzzonen berücksichtigt werden.

Die Versuche haben darüberhinaus gezeigt, dass sich Polystyrolpartikel bei einem Feldversuch in einem Karstgrundwasserleiter mit unterschiedlichen Analysemethoden nachweisen lassen, reproduzierbare Ergebnisse liefern und daher als Partikeltracer zur Simulierung des Transports von Mikroorganismen in Feldversuchen im Karst verwendet werden

können.

Schadstoffeinträge bei Niedrigwasser würden sehr viel früher als durch Fluoreszenzstoffe angezeigt, die Quellen erreichen und für eine mikrobielle Beeinträchtigung sorgen. Diese Fließzeiten werden bei Hochwasser überboten und das hygienische Risiko dadurch noch zusätzlich verstärkt. In diesem Testgebiet wurden Einsatzzeiten von Stunden bzw. wenigen Tagen erzielt, die Fließstrecke betrug 2.5 km. Für eine Ausweisung von Schutzgebieten wird die 50-Tages-Linie herangezogen. Bei Niedrigwasser würden 50 Tage eine Fließstrecke von mehr als 30 km und bei Hochwasser mehr als 165 km bedeuten. Für die Sägebachquelle würde eine Ausweisung der Schutzzone II daher bereits das gesamte Einzugsgebiet (s. Abb. 4.15) beinhalten. Im Zuge einer sinnvollen Schutzgebietsabgrenzung sollten dann Bereiche ausgegliedert werden, für die kein bedeutender mikrobieller Eintrag angenommen werden kann. Dabei müssen Flächen dahingehend bewertet werden, inwieweit sie für eine Belastung verantwortlich sein können. Im Unterschied zu einer auf gelösten Schadstoffen beruhenden Bewertung, sollten Waldgebiete mit hohem Wildtierbestand aber miteinbezogen werden, da diese durchaus für hygienische Probleme mitverantwortlich sein können.

4.2.3 Yverdon-les-Bains: tiefes Karstsystem

4.2.3.1 Geologie

Das Testgebiet Yverdon-les-Bains liegt im Schweizer Mittelland in unmittelbarer Nähe des Jurasüdfuß, im Kanton Neuchâtel am westlichen Ufer des Lac de Neuchâtel (s. Abb. 4.22). Es konnte durch eine Zusammenarbeit mit der Universität Neuchâtel mitgenutzt werden. Das Testgebiet wird intensiv landwirtschaftlich genutzt. Die Schwinde Feurtille drainiert ein flaches landwirtschaftlich genutztes Wiesenareal und sorgt regelmäßig bei den beiden Quellen Moulinet (in 4.8 km Entfernung) und Cossaux für mikrobielle Belastungen. Die beiden Quellen sind natürliche Austrittsstellen und werden zur Trinkwasserversorgung der Stadt Yverdon und des Umlandes genutzt. Sie sind der Auslass eines tiefen Zirkulationssystems, das unter anderem über eine Bohrung erschlossen ist, welche die Thermalbäder von Yverdon versorgt. Das Einzugsgebiet der beiden Quellen wird derzeit noch über Markierungsversuche von M. Pronk im Rahmen seiner Dissertation an der Universität Neuchâtel ermittelt. Es liegt vermutlich im Gebiet Aiguilles des Baulmes, Le Suchet.

Der dominierende Karst-GWL besteht aus oberjurassischem Kalkstein mit einer Mächtigkeit von 400 m. Kalksteine aus dem Valanginium (30-50 m mächtig) und Hauterivium (30-60 m mächtig) sind ebenfalls verkarstet, durch dünne Mergellagen voneinander getrennt, stehen allerdings hydraulisch miteinander in Verbindung (Goldscheider et al. 2006). Durch komplexe Falten- und Überschiebungsvorgänge ist im Mont de Chamblon der Karst-GWL an der Oberfläche aufgeschlossen, es handelt sich dabei also um ein hydrogeologisches Fenster. Die

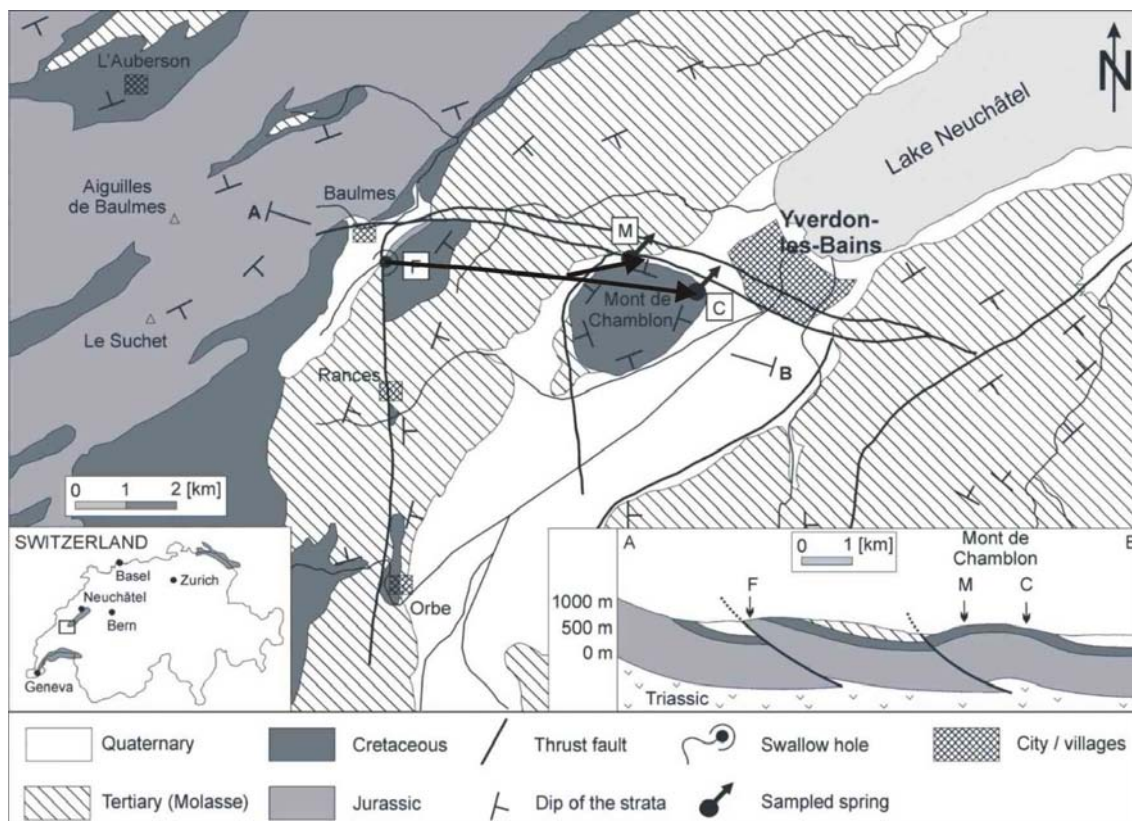


Abb. 4.22: Geologische Karte und Profil des Testgebiets Yverdon-les-Bains mit markierter Verbindung zwischen der Eingabestelle Feurtille (F) und den beiden Probenahmestellen Moulinet (M) und Cossaux (C); (Pronk et al. 2006) verändert

Schwinde Feurtille (s. Abb. 4.23) liegt im jurassischen Kalkstein am westlichen Höhenrücken bei der Ortschaft Baulmes. Die beiden Quellen Moulinet und Cossaux liegen dahingegen am Fuß des Chamblon im Kreidekalk.

Die beiden Quellen erhalten Wasser aus der thermischen Tiefenzirkulation aus mehreren hundert Metern Tiefe, kalten und leicht kontaminiertes Wasser aus dem Malmaquifer, kaltes und regelmäßig kontaminiertes Wasser aus der Schwinde Feurtille sowie Wasser aus dem Gebiet des Mont de Chamblon (Pronk et al. 2006).



Abb. 4.23: Testgebiet Yverdon: Links: Schwinde Feurtille, Rechts: Schacht zur Karströhre in unmittelbarer Nähe der Schwinde mit Messreinrichtungen

4.2.3.2 Tracerversuche

Durch drei Markierungsversuche des Partnerinstituts konnten die unterirdischen Fließwege bei Niedrig-, Mittel- und Hochwasserbedingungen belegt werden. Die mikrobielle Belastung der Quellen und die Verteilung des DOC wird kontinuierlich beobachtet (Pronk et al. 2006). Das Testgebiet wurde zudem mit einem Online-Partikelzähler ausgerüstet, zudem werden vom Partnerinstitut regelmäßige Proben zur Analytik auf Mikroorganismen entnommen und am Labor für Mikrobiologie (LAMUN) der Universität Neuchâtel analysiert.

Bei einem Versuch bei Niedrigwasser konnte festgestellt werden, dass der Wiedererhalt der weiter entfernt gelegenen Cossaux-Quelle niedriger war, der Ersteinsatz allerdings deutlich früher (s. Abb. 4.24, Tab. 4.6). Bei Mittelwasser zeigt sich dasselbe Bild. Bei Hochwasser drehen sich die Verhältnisse um: dann erreicht der Tracer die nähergelegene Moulinet-Quelle früher, der Wiedererhalt ist allerdings wie bei den anderen Versuchen höher als bei der Cossaux-Quelle. Auffällig ist auch, dass bei höherer Schüttung der Wiedererhalt an der Cossaux-Quelle absinkt, während der Wiedererhalt an der Moulinet-Quelle ansteigt. Eine Übersicht über die vom Partnerinstitut bei unterschiedlichen hydrologischen Bedingungen durchgeführten Versuche mit Uranin zeigt Tab. 4.6.

Tab. 4.6: Ergebnisse der Tracerversuche mit Uranin (Pronk et al. 2006)

Hydrologic conditions	Cossaux springs			Moulinet springs		
	$t_{\max}$ [h]	Q [L/s]	R [%]	$t_{\max}$ [h]	Q [L/s]	R [%]
Low-flow	260.0	43	12.3	292.0	19	16.8
Med.-flow	81.9	52	3.2	86.9	120	25.3
High-flow	43.5	61	1.6	40.3	320	27.0

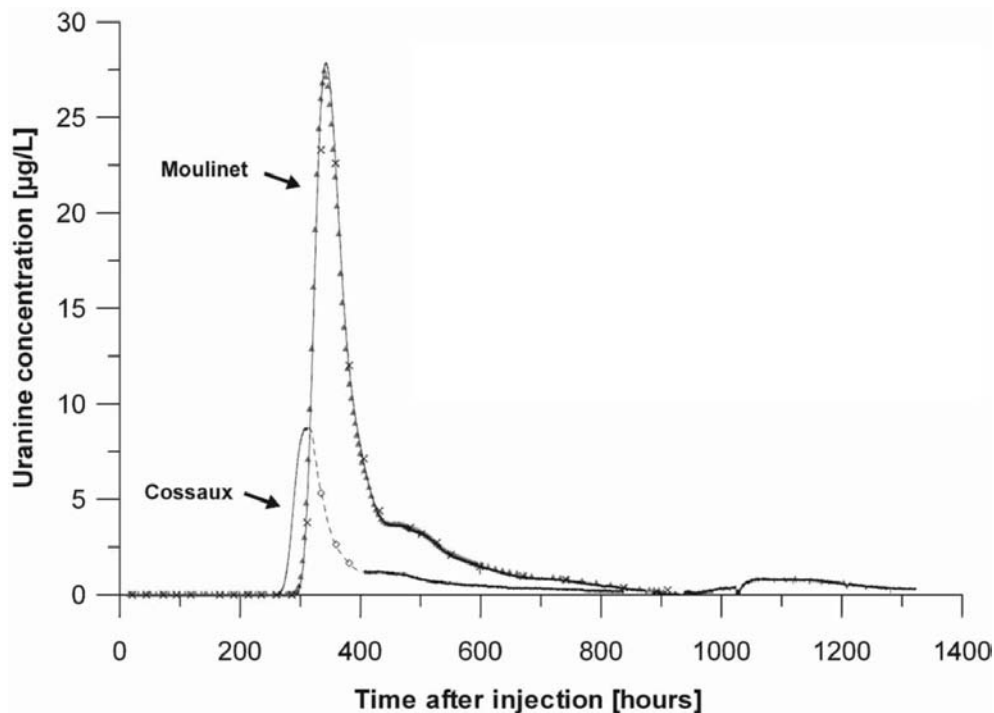


Abb. 4.24: Uranindurchgangskurven für die Quellen Moulinet und Cossaux aus einem früheren Markierungsversuch ((Pronk et al. 2006)

Am 02.06.2005 wurden 1 kg Uranin, $2,28 \cdot 10^{11}$ rotgefärbte $1 \mu\text{m}$ Sphären und $2,84 \cdot 10^{10}$ gelbgrüne $2 \mu\text{m}$ Sphären in die aktive Schwinde eingegeben (s. Abb. 4.25). Beprobte wurde an beiden Quellen manuell für die Partikeltracer und online für die Fluoreszenzfarbstoffe. Für die Probenahme auf Mikrosphären wurden 200 mL Braunglasflaschen verwendet, die Analytik erfolgte nach dem Auszählverfahren mit dem Fluoreszenzmikroskop. Für die Fluoreszenzfarbstoffe wurde ein online-Fluorometer (Gun-Flow, Schnegg Universität Neuchâtel)



Abb. 4.25: Links: Eingabe des Fluoreszenzfarbstoffs direkt in die Schwinde, Rechts: Probenahme an der Moulinet-Quelle (Fotos: M. Pronk, N. Goldscheider)

verwendet. Wasserproben wurden daher nur zu Vergleichszwecken entnommen. Die Schüttung wurde kontinuierlich aufgezeichnet (s. Abb. 4.27).

4.2.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Alle Tracer konnten an den beiden Quellen wiedergefunden werden und bestätigen die Ergebnisse der früheren Versuche. Zunächst werden die Ergebnisse der Moulinet-Quelle vorgestellt. Uranin besitzt einen Ersteinsatz bei 86,4 h und erreicht ein Konzentrationsmaximum von 25,16 µg/L nach 103,8 h. Die Kurve ist regelmäßig geformt, besitzt ein einfaches Konzentrationsmaximum und ein ausgeprägtes Tailing. Die Mikrosphären zeigen eine deutlich unregelmäßigere Kurve (s. Abb. 4.26). Der Ersteinsatz der 1 µm Sphären liegt bei 85,4 h, d.h. sie sind 1 h vor dem Uranin eingetroffen (s. Abb. 4.27). Die Konzentrationen schwanken zwischen 0,5 und 40/100 mL (s. Abb. 4.27). Das Konzentrationsmaximum mit 1200/100 mL lag bei 96,8 h und liegt damit deutliche 7 h vor dem Konzentrationsmaximum von Uranin. Nach 105 h endet der Hauptdurchgang der 1 µm Sphären, dann etwa erreicht das Uranin das Maximum bzw. Tailing. Die 2 µm Sphären treten nach 94,4 h zum ersten Mal auf, d.h. sie erreichen die Quelle erst nach dem Uranin und den 1 µm Sphären. Sie erreichen nach 100,8 h ein Maximum mit 3,8/100 mL. Der Wiedererhalt beträgt nur 0,15 % und ist damit geringer als derjenige der 1 µm Sphären (4,02 %).

Die Tab. 4.7 gibt eine Übersicht über Ersteinsatz, Peakzeiten, Peakkonzentration und Wiedererhalt der Partikel und des Uranins für die beiden Quellen.

Tab. 4.7: Ergebnisse der Mikrosphären und von Uranin aus dem Versuch bei Mittelwasser

	Cossaux			Moulinet		
	1µm spheres	2µm spheres	uranine	1µm spheres	2µm spheres	uranine
$t_{\max}$ [h]	80,9	83,9	81,8	85,4	94,4	86,4
t_{peak} [h]	92,9	83,7 – 94,35	97,5	96,8	100,8	103,8
c_{peak} [n/100mL] [µg/L]	10	0,5	6,6	1200	3,8	25,2
R [%]	0,03	0,02	1,6	4,02	0,15	25,3

Bei der weiter entfernt gelegene Cossaux-Quelle sind die Konzentration aller Tracer deutlich geringer, der Wiedererhalt damit ebenso (s. Tab. 4.7). Alle Tracer erreichen die Cossaux-Quelle vor der Moulinet-Quelle. Es erreichen wiederum zuerst die 1 µm Sphären (80,9 h) die Quelle bevor das Uranin eintrifft (81,8 h) und daran anschließend die 2 µm Sphären (83,9 h).

Da der Durchgang der Partikeltracer sehr unregelmäßig ist, wurde auf eine Modellanpassung verzichtet.

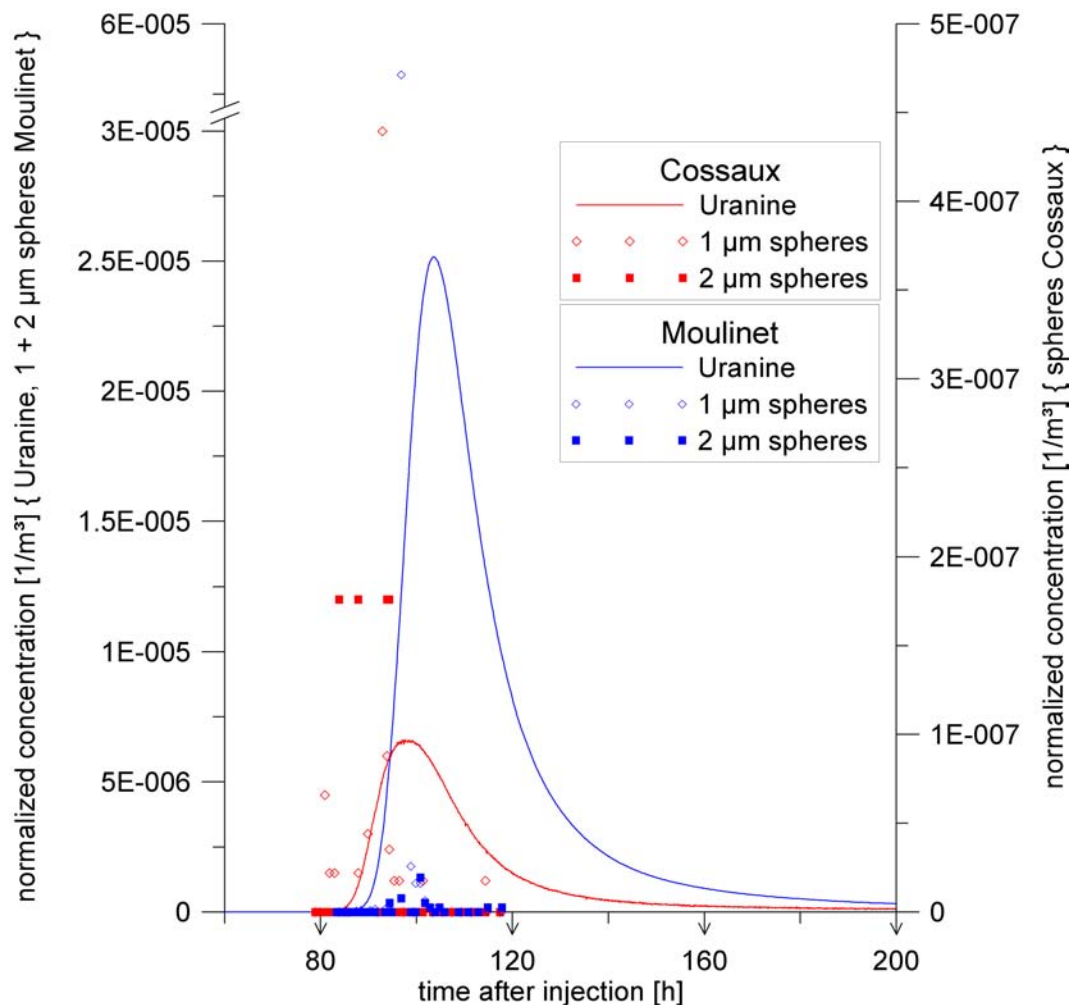


Abb. 4.26: Zusammenstellung der Durchgangskurven für Uranin und Daten der Mikrosphären von beiden Quellen

Der Versuch zeigt, dass die Mikrosphären bei Mittelwasser vor dem Eintreffen der Fluoreszenzfarbstoffs die Quellen erreichen. Für die Moulinet-Quelle ist die maximale normierte Konzentration der 1 µm Sphären größer als diejenige des Uranins. Was wiederum bedeutet, dass bei einer Kontamination mit Mikroorganismen diese die Quelle früher und in höherer Konzentration erreichen würden als man aus den Ergebnissen der Fluoreszenzfarbstoffen ableiten würde. Die Ergebnisse der 2 µm Sphären deuten an, dass für diese Partikel zwar eine signifikante Filtration, Sedimentation oder Retardation stattfindet, dennoch werden nicht alle Partikel zurückgehalten, es können also auch größere Partikel in diesem tiefen Karstsystem transportiert werden und ein potentielles Verschmutzungsrisiko darstellen.

Die Konzentrationen der Tracer an der Cossaux-Quelle sind zwar generell niedriger, ebenso wie der Wiedererhalt, allerdings sind die Ersteinsatzzeiten signifikant kürzer. Dies bedeutet wiederum, dass eine Kontamination schneller die Quelle erreicht. Auch in dieser Quelle können sowohl 1 µm als auch 2 µm Sphären nachgewiesen werden. Da der Wiedererhalt und die absoluten Konzentrationen aber eher niedrig waren, muss auf eine detailliertere quantitative Analyse verzichtet werden.

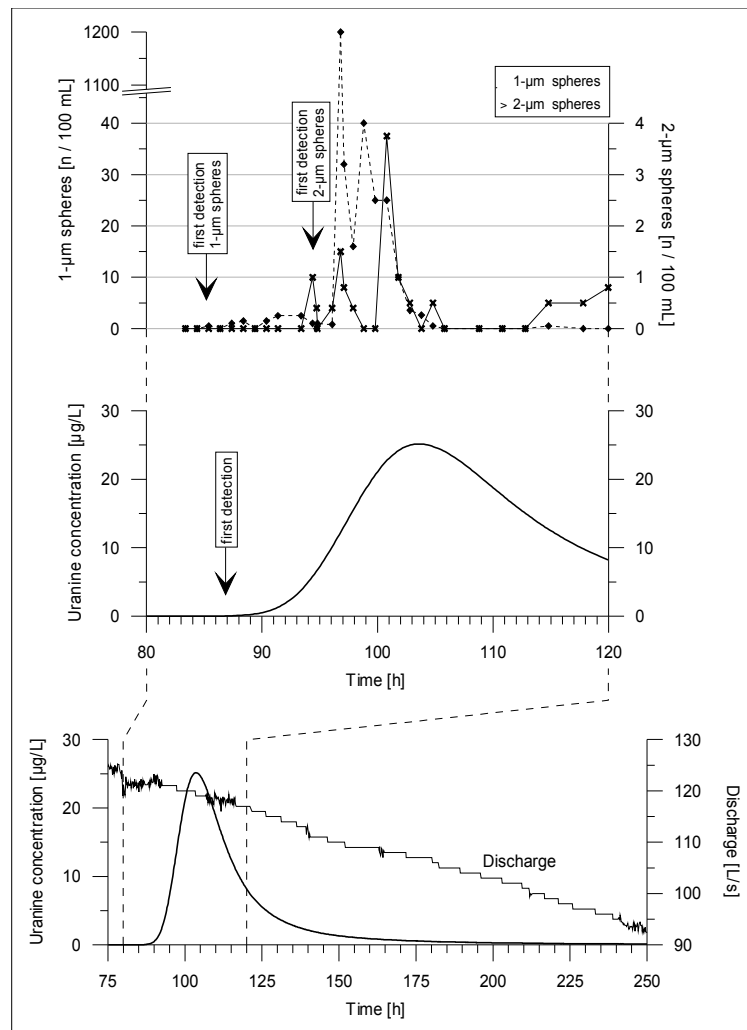


Abb. 4.27: Markierungsversuch Yverdon-les-Bains 2005, Durchgangskurven für 1 μm Sphären, 2 μm Sphären und Uranin an der Moulinet-Quelle, sowie die Schüttung der Quelle und die Ersteinsätze (Goldscheider et al. 2006)

4.3 Kluftgrundwasserleiter: Granit

4.3.1 Geologie

Das Grundgebirge des Schwarzwalds ist Teil des Variszikums und wurde seit dem Eozän im Zuge der Oberrheingrabenbildung herausgehoben und erodiert. Im Westen wird der Schwarzwald daher vom Oberrheingraben mit Höhenunterschied von bis zu 1000 m sehr markant begrenzt, im Norden, Osten und Süden wird er vom permo-triassischen Deckgebirge und jurassischen Gesteinen überdeckt. Das kristalline Basement wird aufgebaut aus paläozoischen Metamorphiten und Magmatiten (s. Abb. 4.28), im Schwarzwald gehört es hauptsächlich zum Moldanubikum, das Saxothuringikum ist nur im nördlichsten Schwarzwald aufgeschlossen.

Im südlichen Schwarzwald sind verschiedene Intrusivkörper aufgeschlossen, die in eine prä (Visé - BLZ)- und eine post-tektonische (Numur - SGC) Serie untergliedert werden können (Schaltegger 2000). Zur ersten Serie gehören Klemmbach-Schlächtenhaus, Blauen und

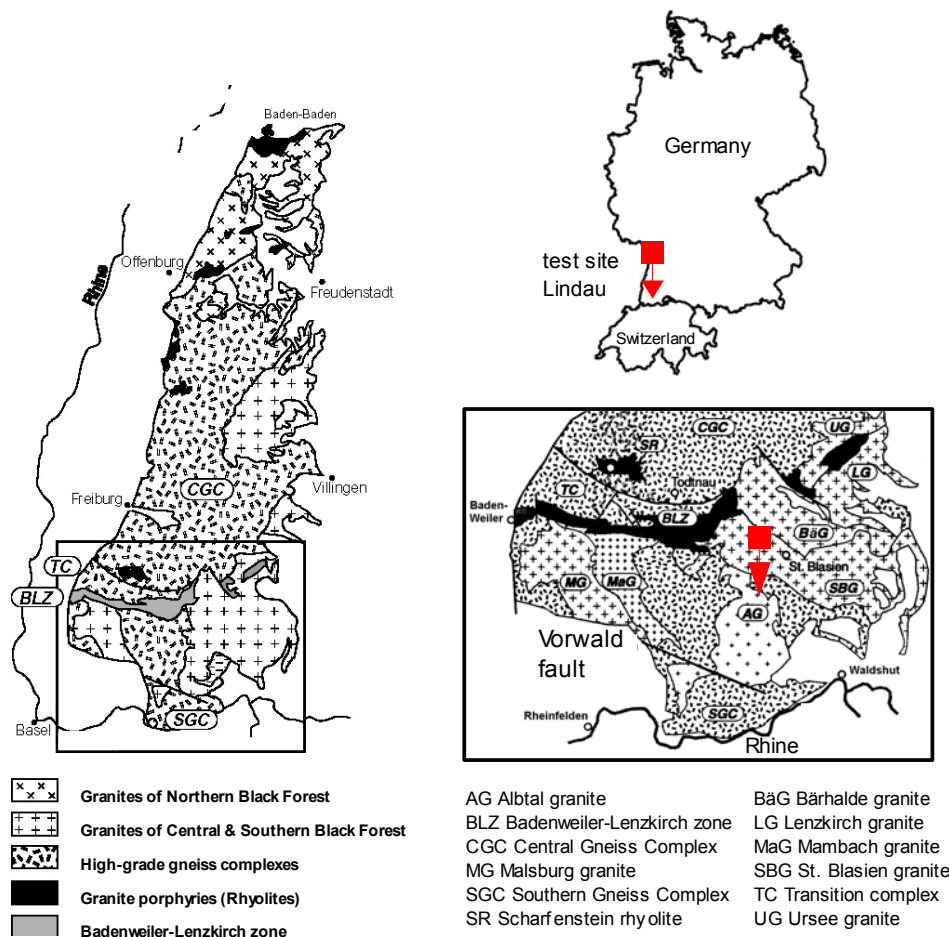


Abb. 4.28: Lage und Geologie des Testfeldes Lindau im Südschwarzwald; verändert nach Schaltegger (2000)

Malsberg-Granit. Diese prä- oder syn-tektonischen Granite besitzen ein Alter von 340 bis 330 Ma und wurden deformiert als Folge einer Überschiebung der CGC auf die BLZ. Zu den post-tektonischen Graniten gehören der St. Blasien, Albtal, Schluchsee und Bärhalde-Granit, mit einem Intrusionsalter von 336-330 Ma. Diese zeigen keine Anzeichen einer Deformation. Beide Episoden fanden in einem kleineren Zeitfenster als bisher angenommen statt (Schaltegger 2000).

Das Testgebiet liegt im Albtalgranit. Das Intrusionsalter liegt bei 334 Ma (Schaltegger 2000), es handelt sich um ein massiges Gestein, das Kalifeldspate enthält, die bis zu 10 cm lange Porphyroblasten in einer grobkörnigen Matrix aus Plagioklas, Quarz, Feldspat und Biotit bilden. Im Süden wird er durch eine dextrale Blattverschiebung, der Vorwald-Störung, um ca. 4 km versetzt und grenzt dort an Paragneise. Im Osten und Westen wird er ebenfalls von Gneisen begrenzt, im Norden steht der St.Blasiengranit an. Spätvariszische Ganggesteine - Granitporphyre und Rhyolite – durchziehen die Granite. Für einen Granitporphyr bei der Gemeinde Präg wurde ein Alter von 332 Ma angegeben (Schaltegger 2000). Die Granitporphyre besitzen im Testgebiet eine Mächtigkeit von 50 m bis einige 10er Meter, ein Streichen von 120°-140° und ein Einfallen nach Nordosten mit 60°-85°. Überlagert wird der Albtalgranit im Testgebiet von einem etwa 25 m mächtigen Verwitterungsprodukt, dem Berglesand.

4.3.2 Lindau Versuchsstollen

Der Versuchsstollen Lindau wird geologisch und hydraulisch vom Lehrstuhl für Angewandte Geologie seit 1980 erkundet und zur Simulierung der Stoffausbreitung in geklüfteten Grundwasserleitern genutzt (Himmelsbach 1993), (Bäumle 2003), (Witthüser 2002). Das Testgebiet liegt 6,5 km südöstlich von Todtmoos und 14,5 km nordwestlich von Waldshut, auf der Westseite des Schwarzbachtals (s. Abb. 4.29). Dort liegt auf etwa 850 m ü. NN der Stolleneingang, nach 400 m gabelt er sich in zwei Teilstollen, die nach ca. 40 bzw. 100 m einen Erzgang durchörtern und anschließend auf ein dem Erzgang parallelen Stollen treffen (s. Abb. 4.29). Von diesem Stollen gehen 22 Bohrungen aus, die für hydraulische Tests genutzt werden können. Die Überdeckung beträgt weniger als 90 m.

Der Stollen wurde durch die Schluchseewerke AG erschlossen und von 1955 bis 1980 untersucht. Ursprünglich wurde das Testfeld im Rahmen der Vorerkundungen für ein Pumpspeicherkraftwerk errichtet. An der engsten Stelle des Schwarzbachtals sollte eine 70 m hohe Staumauer aufgeschüttet werden, die Speicherkapazität sollte 70 Mm³ betragen und insgesamt eine Fläche von 320 ha einnehmen. Die baurechtlichen Untersuchungen ergaben eine hohe hydraulische Durchlässigkeit des Erzgangs Hermann, der ein Streichen von 5° und ein Fallen von 70-85° besitzt. Ein Unterlaufen der Staumauer war somit sehr wahrscheinlich und sollte durch das Einbringen von Zementinjektionen verhindert werden. Die Mächtigkeit des Erzgangs beträgt meist 1 m, kann aber schwanken zwischen wenigen Dezimetern bis zu 3 m (Himmelsbach 1993).

Die hohe hydraulische Durchlässigkeit des Erzgangs Hermann geht auf zentimeterweit geöffnete Klüfte und kavernöse Höhlräume infolge der Pseudomorphose von Quarz nach Fluorit zurück (Himmelsbach 1993). Tektonische Beanspruchung erzeugte im Erzgang engmaschige gangparallele Klüfte. Parallel zum Erzgang existiert eine beidseitige etwa 10 m breite Kluftzone im hydrothermal überprägten Nebengestein mit erhöhter Durchlässigkeit. Weitere Gänge (Granitporphyre und Rhyolite) von untergeordneter hydraulischer Bedeutung queren mit einem Streichen in NW-SE Richtung den Erzgang. Im Kontakt zum Nebengestein haben sich aufgrund der Temperaturunterschiede bei der Intrusion bzw. der Abkühlung Klüfte entwickelt, die für eine gewisse Durchlässigkeit verantwortlich sind. Der weitständig geklüftete Albtalgranit weist eine niedrige Gebirgsdurchlässigkeit auf.

4.3 Kluftgrundwasserleiter: Granit

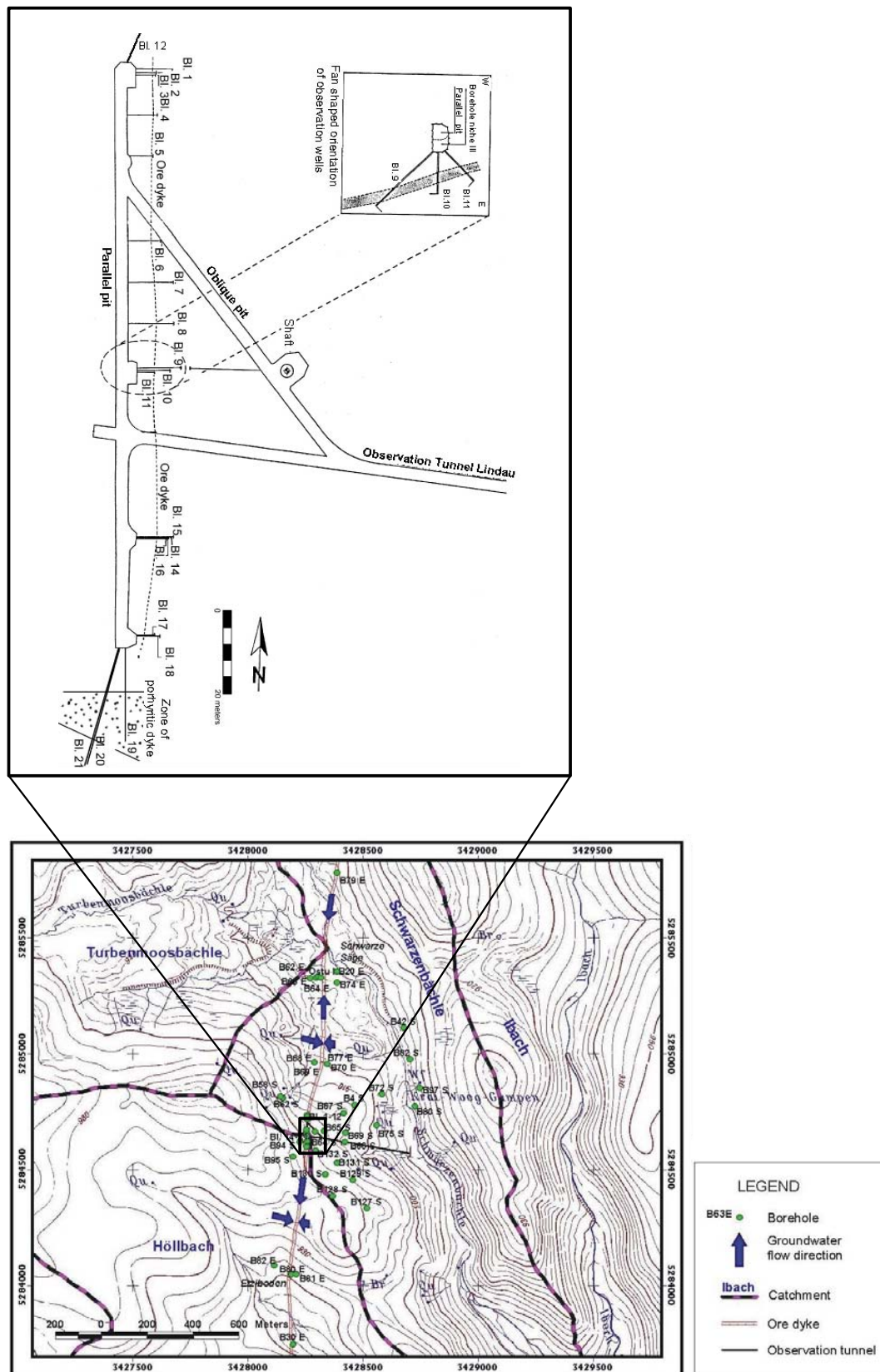


Abb. 4.29: Versuchsstollen Lindau, Stollenplan mit Lage der Bohrlöcher und topographische Karte mit den Aufschlussbohrungen; (Bäumle 2003) verändert

Mit einem Zementinjektionsschleier sollte der Erzgang abgedichtet und Unterläufigkeiten unter der Dammaufstandsfläche ausgeschlossen werden. Dieser Zementschleier besitzt etwa eine Mächtigkeit von 20 m und trennt den Erzgang in zwei hydraulisch unabhängige Teilbereiche. Der Südbereich umfasst die Bohrungen BL 14 – BL 21, der nördliche Bereich die Bohrungen BL 1– BL 12 (zentraler Bereich: BL 6 bis BL 11). Der Südbereich entwässert in Richtung Süden zum Höllbach, der Nordbereich nach Norden in Richtung Schwarzenbach (s. Abb. 4.28).

Himmelsbach (1993) konnte zeigen, dass das Kluftwasser im zentralen Bereich (BL 6 - BL 11) stagniert und daher ein künstlich induziertes Fließfeld nicht von einem natürlichen überlagert wird. Eine vertikale Begrenzung nach unten erfährt der Erzgang ab einer Tiefe von 40 m, wo er sich verjüngt, lateral versetzt wird und sich Klüfte sukzessive geschlossen haben (Witthüser 2002). Seitlich wird der Erzgang durch gering durchlässig hydrothermal überprägtes Nebengestein mit vernachlässigbarer Durchlässigkeit begrenzt. Daher kann das Versuchsfeld als zweidimensionales vertikal-ebenes Strömungssystem paralleler Klüfte mit freier Wasseroberfläche betrachten.

4.3.2.1 Frühere Markierungsversuche

Die früheren an der AGK durchgeführten Markierungsversuche sind im Wesentlichen in den Dissertationen von Himmelsbach, Witthüser und Bäumle beschrieben (Himmelsbach 1993), (Witthüser 2002), (Bäumle 2003), (Bäumle et al. 2001). Bei diesen Versuchen wurden als Eingabestellen entweder Bohrungen verwendet, die von der Oberfläche aus niedergebracht wurden, oder Bohrungen in dem Versuchsstollen. Probenahmestellen waren im ersten Fall benachbarte Bohrungen oder natürliche Austrittsstellen (Himmelsbach 1993). Später wurde der Versuchsstollen miteinbezogen und dort ebenfalls beprobt (Bäumle 2003). Weitere Versuche wurden vollständig innerhalb des Versuchsstollen durchgeführt mit den dortigen Bohrungen als Eingabestelle und Probenahmestellen (Himmelsbach 1993), (Bäumle 2003), (Witthüser 2002). Eine Übersicht über alle bis dahin stattgefundenen Versuche ist in der Dissertation von Bäumle zusammengestellt. Für die verwendete Teststrecke BL 8 – BL 10 wurden die in Tab. 4.8 und Tab. 4.9 aufgelisteten hydraulischen Parameter bestimmt.

Die Eingabe bei den Markierungsversuchen von Himmelsbach (1993) erfolgte mit einem PVC-Kunststoffrohr mit einem Durchmesser von 12 mm, das an einem Injektor mit radialen Öffnungen endet. Die Tracer wurden in einem Volumen von 1 L vorgelöst und anschließend über einen Bypass injiziert. Es wird ein Totvolumen von 20-30 L in den Bohrungen angenommen (Himmelsbach 1993). Bei Monopolversuchen wurde die Injektionsbohrung nach Ende der Eingabe wieder verschlossen, bei Dipolversuchen wurde nicht markiertes Wasser kontinuierlich injiziert.

Tab. 4.8: Übersicht über die verwendeten Tracer auf der Teststrecke BL8-BL10 und die aus dem kombinierten Markierungsversuch ermittelten hydraulischen Parameter; Daten: Bäumle et al. (2001)

injection device		injection lance		double packer									
Tracer		Uranine	T4	Uranine	SRB	Pyranine	NN	Br	C	Li ⁺	Sr ²⁺	YG 1µm	Red 1µm
V _{Tracer}	[L]	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
V _{chase fluid}	[L]	20	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Q	[L/s]	0,222	0,222	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167
M	[g] [n]	0,50	0,25	1,00	5,00	5,00	20,00	362,00	436,50	85,50	198,50	2,30E+10	2,30E+10
t _{max}	[h]	0,75	0,75	1,42	1,33	1,25	1,25	1,17	1,5	1,33	1,5	1,17	1,25
v _{max}	[m/h]	15,5	15,5	7,9	8,4	8,96	8,96	9,6	7,47	8,4	7,47	9,6	8,96
t _{dom}	[h]	3,25	3,5	2,08	2,25	2,17	2,25	2,25	2,17	2,25	2,17	1,92	1,92
v _{dom}	[m/h]	3,56	3,31	5,38	4,98	5,17	4,98	4,98	5,17	4,98	5,17	5,84	5,84
R	[%]	74	76	5.2	5.5	1.0	4.0	5.3	4.2	3.0	1.2	1.2	0.9

Witthüser (2000) und Bäumle (2003) führten Monopolversuche durch und wählten für die Eingabe zunächst die früher bereits verwendeten Injektionslanzen und bei späteren Versuchen Doppelpacker. Für die Eingabe mit Injektionslanzen wurde der Tracer in 1 L Erzgangwasser gelöst und mit 10 L nicht markiertem Wasser und einem Druck von 6 bar injiziert. Die Doppelpacker wurden so eingebaut, dass das 1 m lange Packerintervall inmitten des hydraulisch am besten durchlässigen Bereichs lag. Der Tracer wurde in 1 L Wasser aufgelöst und mit 5 L nachgespült (Witthüser 2002). Bäumle (2003) gibt das Eingabevolumen mit 20 - 60 L an. Bei zwei weiteren Versuchen wurde ein Doppelpacker verwendet, das Eingabevolumen betrug 1 L bzw. 2 L, die Nachspülung 20 L bzw. 5 L (Bäumle et al. 2001).

Tab. 4.9: Weitere Versuche mit den Ergebnissen der Modellierungen mit einem SFDM

injection device		injection lance	double packer		injection lance	
Tracer		Uranine	Uranine	Pyranine	Pyranine	Deuterium
V_{Tracer}	[L]	1	1	1	1	1
$V_{\text{chase fluid}}$	[L]	10	5	21	21	21
Q	[L/s]	0,142	0,133	0,097	0,096	0,096
M	[g] [n]	1	0,5	2	2	300
t_{max}	[h]			1,11	1,15	1,25
v_{max}	[m/h]	15,29				
t_{peak}	[h]			2,58	2,58	2,73
R	[%]	43	33	71	72	35
a	[s ^{-0,5}]	0,001	0,00155	0,012	0,010	0,014
t_o	[h]	15,27	6,67	1,58	1,61	1,53
Pe	[-]	2	15	33	50	50
b	[μm]	133	206	184	184	
v	[m/h]	0,73	1,71	3,6	3,6	3,6
D_{hl}	[m ² /h]	4,1	1,32			
α_l	[m]	5,6	0,77	0,34	0,22	0,22
ε_f	[%]	1,3	0,8			
D_e	[m ² /h]	1,26E-009	2,00E-012			
Reference		Witthüser 2002		Himmelsbach 1993, Himmelsbach et al. 1992		

4.3.2.2 Markierungsversuch 2005

Der Markierungsversuch im März 2005 wurde zwischen Bohrloch 8 und 10 durchgeführt. In Bohrloch 8 wurde ein Doppelpacker so eingeführt, dass die dazwischenliegende Injektionsstrecke im Bereich mit erhöhter Durchlässigkeit im Kontaktbereich von Erzgang und Granit lag, wohingegen sich der stollenwärts gerichtete Packer im undurchlässigen Albtalgranit befand. So konnte ein Nachtropfen aus dem Bohrloch weitgehend vermieden werden (s. Abb. 4.30).

Es wurde für die Eingabe der Fluoreszenztracer und Mikrosphären eine Injektionskartusche mit einem Volumen von 10 mL verwendet (s. Abb. 4.32), um die Eingabemenge möglichst gering zu halten und die bereits bei Witthüser (2002) beschriebene Problematik zu vermeiden.

Bei der ersten Eingabe war das Eingabevolumen mit 0,7 L jedoch zu gering, es konnte angenommen werden, dass der Tracer das Bohrloch nicht verlassen hat. Deshalb wurde eine zweite Injektion durchgeführt mit einem Volumen von insgesamt 3 L. Es wurde ein konservativer Tracer eingespeist, um die Annahme zu überprüfen. Bei der dritten Eingabe wurden insgesamt 2.1 L Markierungsmittel und Nachspülung eingebracht. Bei der vierten Eingabe wurden 1.5 L

nicht markiertes Erzgangwasser injiziert. Damit sollte überprüft werden, ob im Eingabebohrloch noch signifikante Mengen der vorher verwendeten Tracer verblieben sind.

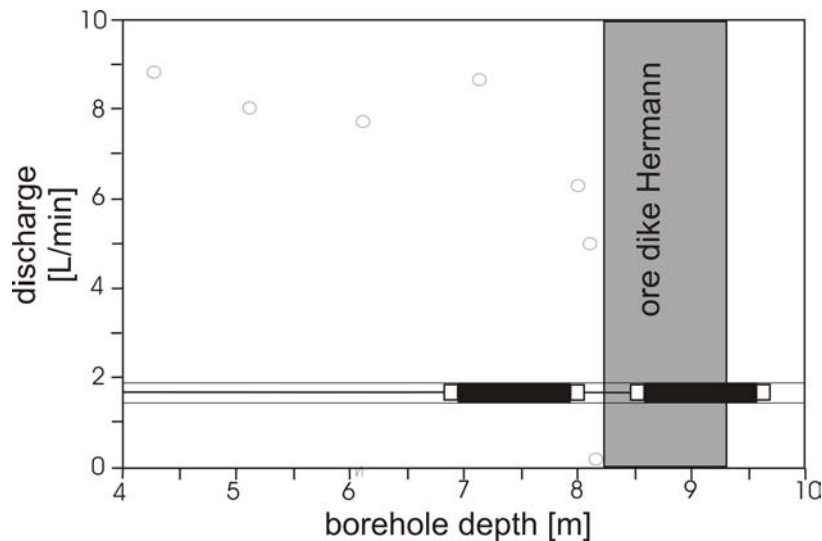


Abb. 4.30: Lage des Erzgangs in Bohrloch 8 und Packerposition ; verändert nach Witthüser (2002)

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und eingegebenen Tracer gibt Tab. 4.10.

Tab. 4.10: Übersicht über die eingegebenen Tracer

	solute tracer	particle tracer
1 st injection	0.505 g uranine	4.55E+10 1 µm spheres 5.04E+09 3 µm spheres 3.15E+08 6 µm spheres
2 nd injection	1.532 g uranine 500 g lithiumchloride	
3 rd injection	2 g amidorhodamine G 500 g strontiumhexahydrate	
4 th injection	1.5 L non contaminated water from borehole 0	

Online gemessen wurden die Fluoreszenzfarbstoffe mit einem GUN-FLOW Durchflußfluorimeter, ebenfalls online wurden Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert mit WTW Feldgeräten (SenTix81, mit der Software MulitLabpilot (WTW) gemessen (s. Abb. 4.32 rechts).

Zudem wurden insgesamt 537 Wasserproben zur vergleichenden Analytik der Fluoreszenzfarbstoffe, zum Auszählen der Partikeltracer und zur Bestimmung der Salze entnommen. Die Fluoreszenzfarbstoffe wurden am Fluorimeter bestimmt, die Partikeltracer nach der Auszählmethode, die Salze (Li^+ , Sr^{2+}) wurden an der AAS von Herrn Käss (Umkirch) bestimmt. Chlorid wurde photometrisch bestimmt.

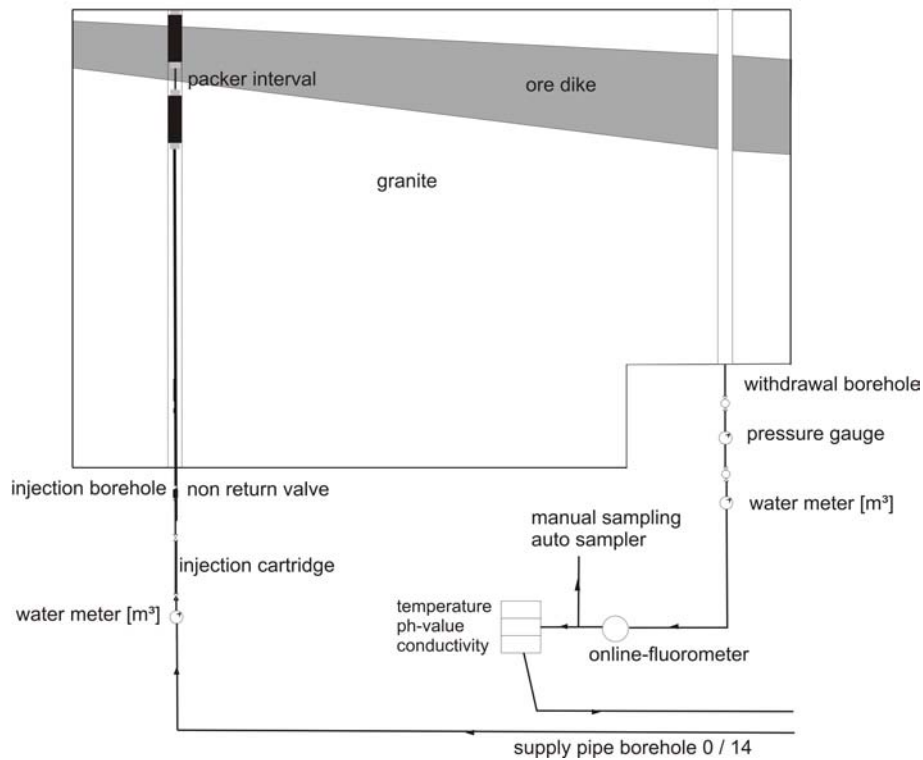


Abb. 4.31: Versuchsaufbau mit Injektion in BL8 (links) und Entnahme in BL10

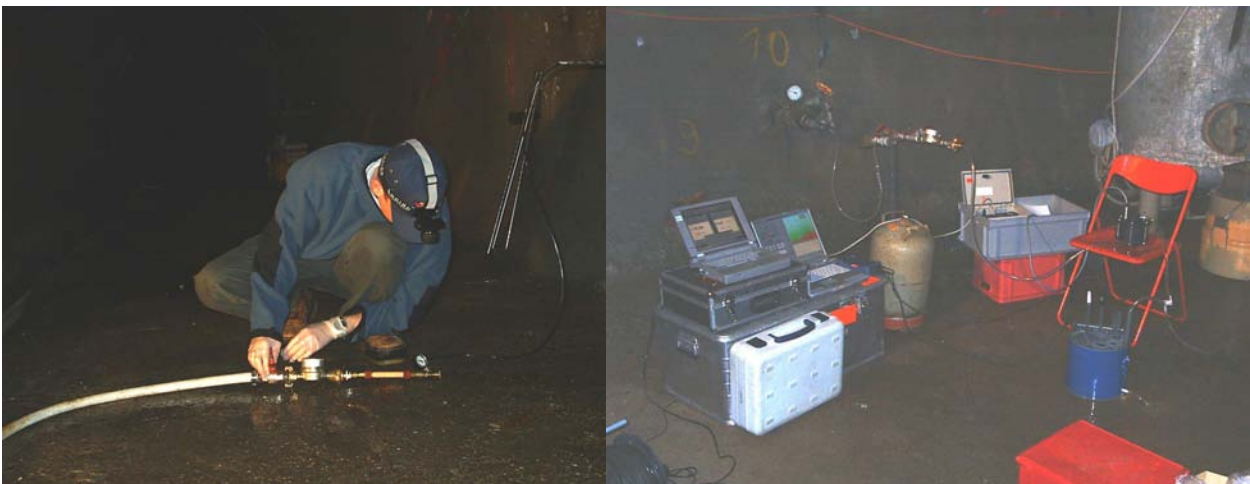


Abb. 4.32: Eingabe durch die Injektionskartusche (links), Entnahmebohrung mit online-Messgeräten (Foto: M.D.Lambert)

4.3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Der Ersteinsatz der Mikrokügelchen erfolgte nach 0,75 h für die 1 µm Sphären, nach 2,17 h für die 3 µm Sphären und nach 2,42 h für die 6 µm Sphären. Der Fluoreszenzfarbstoff und das gleichzeitig eingegebene Lithium traten nach 0,92 h zum ersten Mal auf (s. Tab. 4.11). Nur die 1 µm Sphären besitzen demnach eine früheren Ersteinsatz.

Bei den Peakzeiten zeigt sich ein ähnliches Bild. Hier tritt zunächst nach 2,33 h bei den 3 μm Sphären eine maximale Konzentration mit 1000 Partikeln/100mL auf, nach 2,5 h bei den 6 μm Sphären (18/100 mL) und erst danach bei den 1 μm Sphären (3,08 h – 26200/100mL). Die jeweiligen Zeiten liegen für alle Partikel vor denjenigen der gelösten Tracer. Uranin erreicht erst nach 4,08 h einen Peak mit einer maximalen Konzentration von 38,72 $\mu\text{g/L}$ und Lithium nach derselben Zeit mit einer Konzentration von 845,2 $\mu\text{g/L}$ (s. Abb. 4.33).

Auch der Wiedererhalt ist für die beiden gelösten Tracer mit 34,98% für Uranin und 30,07% für Lithium ähnlich. Der Wiedererhalt der Partikeltracer ist deutlich niedriger: 1,17% für die 1 μm Sphären, 0,056% für die 3 μm Sphären und 0,0575 für die 6 μm Sphären.

Tab. 4.11: Übersicht über die Ergebnisse der zweiten und dritten Injektion (bis zu einer Dauer von 500 h nach der zweiten Eingabe)

		1 μm spheres	3 μm spheres	6 μm spheres	Uranine	Li ⁺	Cl ⁻	Amidorhodamine G	Sr ²⁺
Q	[L/s]	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
R	[%]	1,17	0,06	0,06	34,98	30,07	23,43	30,1	12,81
t _{max}	[h]	0,75	2,17	2,42	0,92	0,92	2,17	8,37	3,28
v _{max}	[m/h]	14,93	5,16	4,63	12,17	12,17	5,16	1,34	3,41
t _{peak}	[h]	3,08	2,33	2,5	4,08	4,08	3,58	24,73	6,73
v _{peak}	[m/h]	3,64	4,81	4,48	2,75	2,75	3,13	0,45	1,66
c _{peak}	[n/100mL] [μg/L]	26200	1000	18	38,72	845,2	6,50E+003	4,1	108

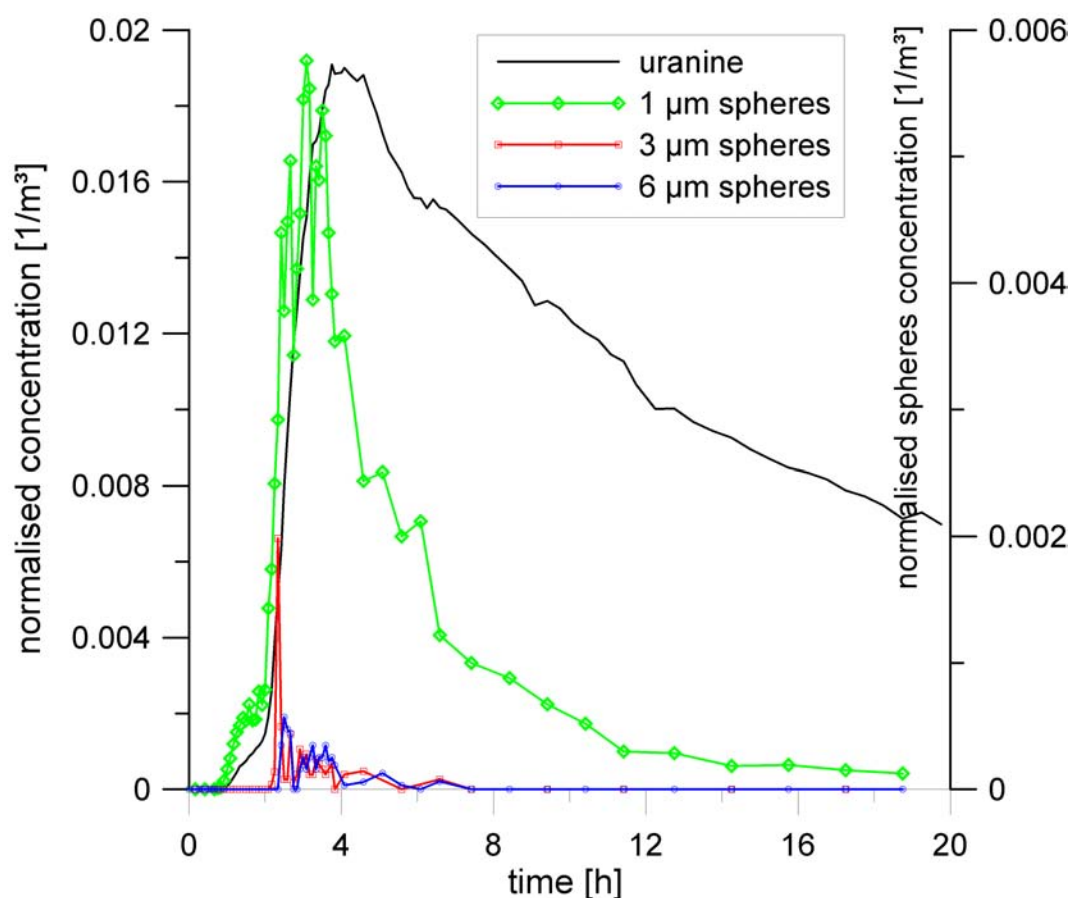


Abb. 4.33: Detail der Durchgangskurve von Uranin und den Partikeltracern

Die Durchgangskurven der Mikrosphären sind deutlich schmaler (s. Abb. 4.34), das Tailing des Fluoreszenzfarbstoffs ist sehr viel deutlicher ausgeprägt. Es erfüllt jedoch in einer log-log-Darstellung der Durchgangskurven nicht das für Matrixporosität geltende Kriterium einer Steigung von -1,5.

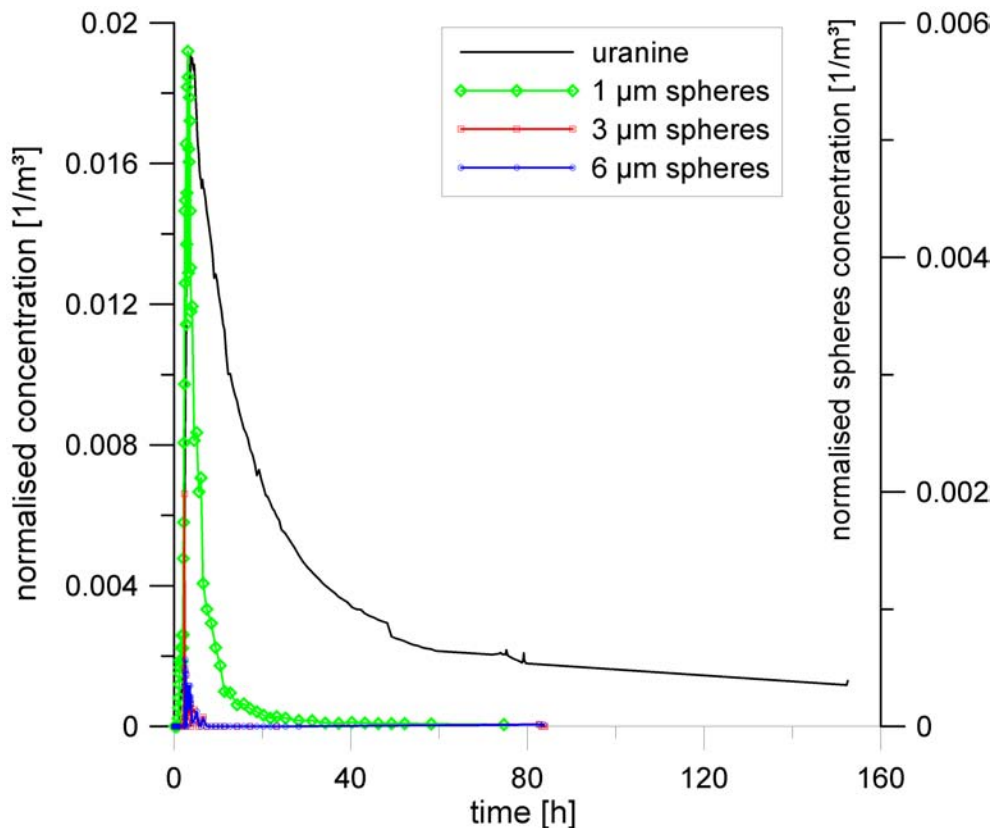


Abb. 4.34: Durchgangskurven für die Mikrokügelchen und Uranin (ohne Wiederanstieg aufgrund folgender Injektionen)

Bei der dritten Injektion konnten die großen Partikel (3 µm und 6 µm) nicht wieder mobilisiert werden und die 1 µm Mikrosphären nur untergeordnet. Der Fluoreszenztracer Uranin erreichte nach der dritten und vierten Injektion erneut einen deutlichen Peak, ein ähnliches Verhalten lässt sich für das Lithium beobachten.

Die Modellanpassungen ergeben für Uranin eine gute Anpassung mit einem Advektions-Dispersion-Modell, das Single-Fissure-Dispersions-Modell kann die Durchgangskurve vor allem im Tailing nicht sehr gut anpassen (s. Abb. 4.35). Mit einem 2RNE können beide Kurven gut angepasst werden. Allerdings ist die Abweichung im Tailing der Kurve sehr deutlich. Bei den 1 µm sphären zeigt das 2RNE beim Modellieren des abfallenden Astes der Durchgangskurve Schwächen (s. Abb. 4.36).

Die Durchgangskurven der größeren Partikel zeigen unregelmäßigere Durchgangskurven, die vor einer Modellanpassung geglättet werden müssten. Insgesamt zeigt keines der Modelle eine optimale Anpassung an die ermittelten Durchgangskurven der Fluoreszenz- oder Partikeltracer.

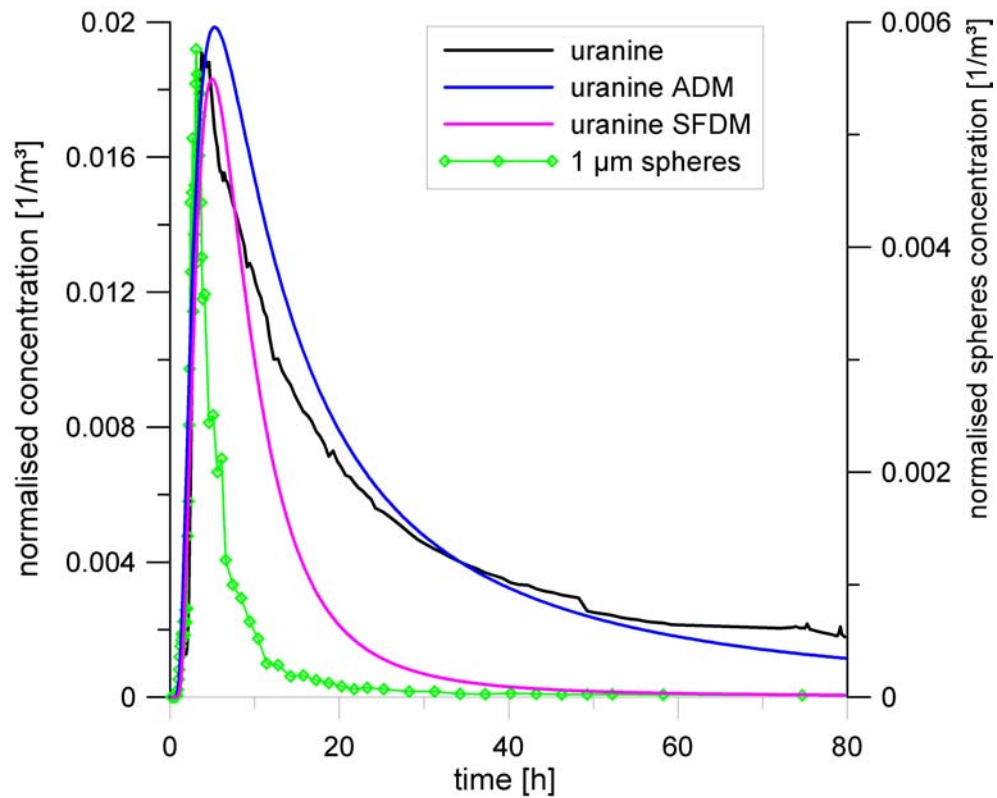


Abb. 4.35: Modellanpassungen für Uranin mit einem ADM und einem SFDM und Messwerte der 1 μm Sphären

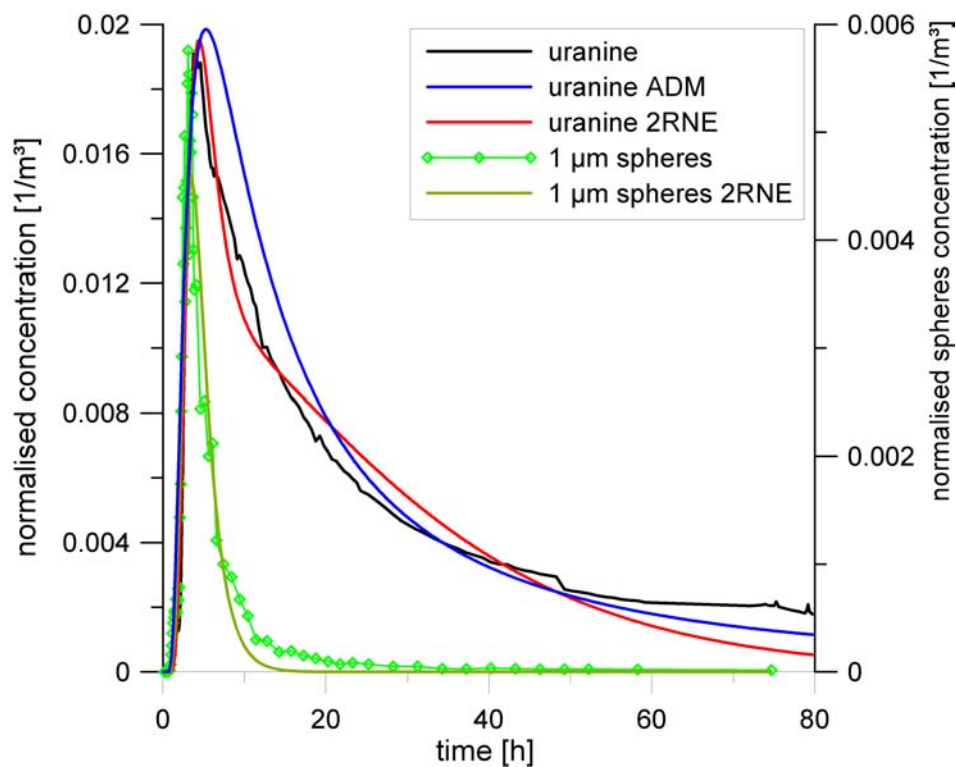


Abb. 4.36: Modellanpassungen für Uranin mit einem ADM und einem 2RNE sowie für die 1 μm Sphären mit einem 2RNE

Amidorhodamin G besitzt einen deutlich späteren Ersteinsatz als das gleichzeitig eingesetzte Strontium (8,37 h bzw. 3,28 h). Die Peakzeiten sind ebenfalls sehr spät (24,37 h bzw. 6,37 h). Der Wiedererhalt von Amidorhodamin G beträgt 30,10 %, ähnlich demjenigen von Uranin bzw. Lithium. Da die Eingabemodalitäten dieselben waren, können die verzögerten Zeiten des Amidorhodamins also nicht mit der Eingabe oder einem Totvolumen innerhalb des Schlauchs erklärt werden. Es werden sorptive Eigenschaften von Amidorhodamin vermutet, dafür spricht auch, dass sich bei der nachfolgenden Injektion von Erzgangwasser kein erneuter Anstieg von Amidorhodamin gezeigt hat. Der Wiedererhalt von Sr^{2+} beträgt insgesamt 12,81 %. Es lässt sich eine deutliche Mobilisierung des Strontiums beobachten, der nachfolgende Peak fällt höher aus, insgesamt sind die gemessenen Konzentrationen aber eher niedrig. Da das Injektionsvolumen bei der nachfolgenden Injektion geringer war als bei der Tracerinjektion kann die Höhe des Peaks nicht mit der Eingabe erklärt werden. Vermutet werden Austauschvorgänge, aufgrund derer das Strontium in geringem Maß desorbiert werden konnte.

Zudem spielt das Eingabevolumen eine bedeutende Rolle. Es entscheidet zum einen darüber, ob aufgrund der Form der Durchgangskurve Matrixdiffusion abgeleitet vermutet werden kann (Witthüser 2002), und wie hoch der Wiedererhalt ist. Je höher das Eingabevolumen ist, umso höher ist auch der Wiedererhalt (s. Abb. 4.31).

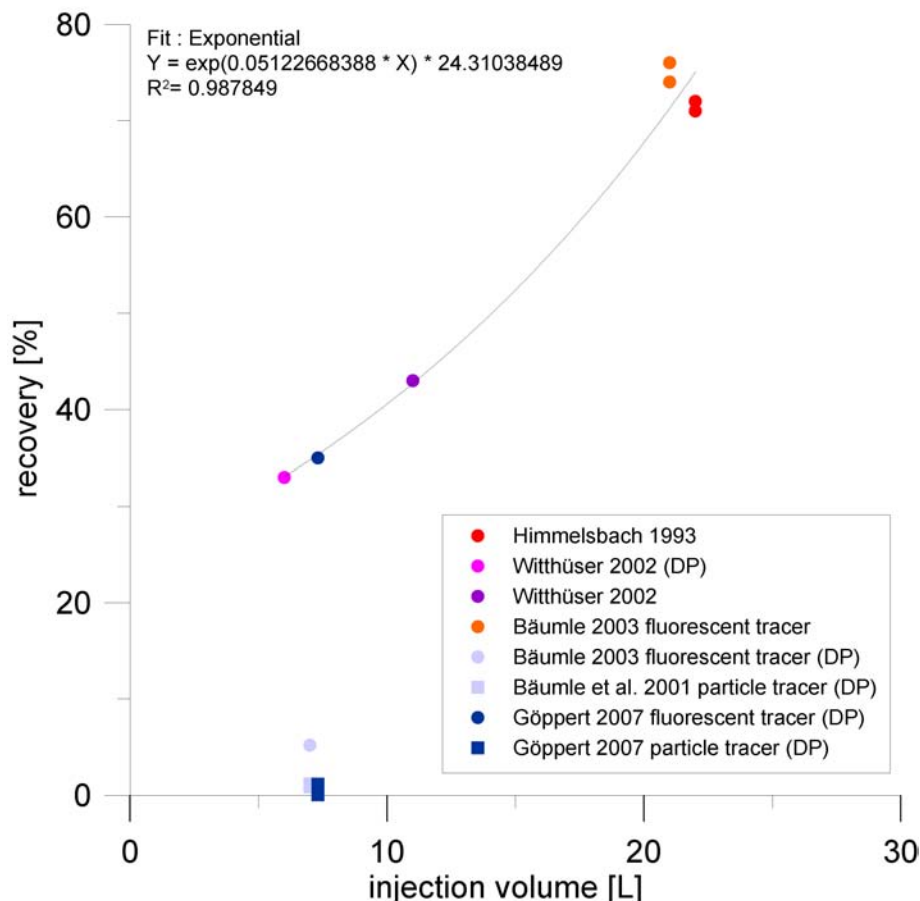


Abb. 4.37: Zusammenhang von Eingabevolumen und Wiedererhalt

Bei diesen Versuchen wurde bestätigt, dass Partikeltracer vor den gelösten Farbstoffen eintreffen und auch frühere Peakzeiten und damit höhere Fließgeschwindigkeiten besitzen. Der Wiedererhalt ist aber sehr viel geringer. Vermutlich werden die Partikel durch Ausschlussprozesse schneller transportiert und erreichen daher die Probenahmestelle entsprechend früher. Gleichzeitig machen sich Filtrations- und Sorptionsprozesse bemerkbar,

die auch nach erneuter Injektion nicht zu einer Remobilisierung der Partikel führen, sehr wohl aber des gleichzeitig eingebrachten Fluoreszenzfarbstoffs. Filtration bzw. Sorption sind hier also nicht reversibel.

Dieses Verhalten bedeutet, dass bei einem Kluftgrundwasserleiter mit guter hydraulischer Durchlässigkeit Partikel (und Biokolloide) schneller als die gelösten Stoffe zu einer Probenahmestelle transportiert werden können und dort zu Verunreinigungen führen können. Ausgehend von diesen Versuchen lässt sich annehmen, dass eine Verunreinigung mit Partikeln zeitlich begrenzter ist als bei den gelösten Stoffen, eine Belastung zwar früher auftritt, aber früher wieder abklingt.

4.4 Porengrundwasserleiter

4.4.1 Geologie: Oberrheingraben

Der Oberrheingraben erstreckt sich vom Faltenjura bei Basel bis zum Rheinischen Schiefergebirge nordwestlich von Frankfurt auf einer Länge von etwa 300 km mit einer Breite von bis zu 35 km. Der Südliche Oberrheingraben wird im Westen von den Vogesen und im Osten vom Schwarzwald begrenzt (s. Abb. 4.38). Er ist der zentrale Teil eines Grabensystems, das vom Oslo-Graben im Norden bis zum Rhône-Graben im Süden quer durch Europa zieht (Illies 1977), (Pflug 1982), (Hüttner 1991). Der Oberrheingraben ist gekennzeichnet durch eine unterschiedliche Entwicklung in seinem südlichen, mittleren und nördlichen Abschnitt, die mit einer Verlagerung des Absenkungsbereichs nach Norden einhergeht (Geyer & Gwinner 1991). Vertikal läßt sich der Oberrheingraben gliedern in ein von der variszischen Orogenese geprägtes Basement mit Gesteinen aus Präkambrium bis Karbon. Darüber folgen permo-jurassische Gesteine, die durch zahlreiche Störungen untergliedert sind. Diese werden bedeckt von Lockersedimenten aus dem Zeitraum Eozän bis Quartär, die eine Mächtigkeit bis 3500 m erreichen können.

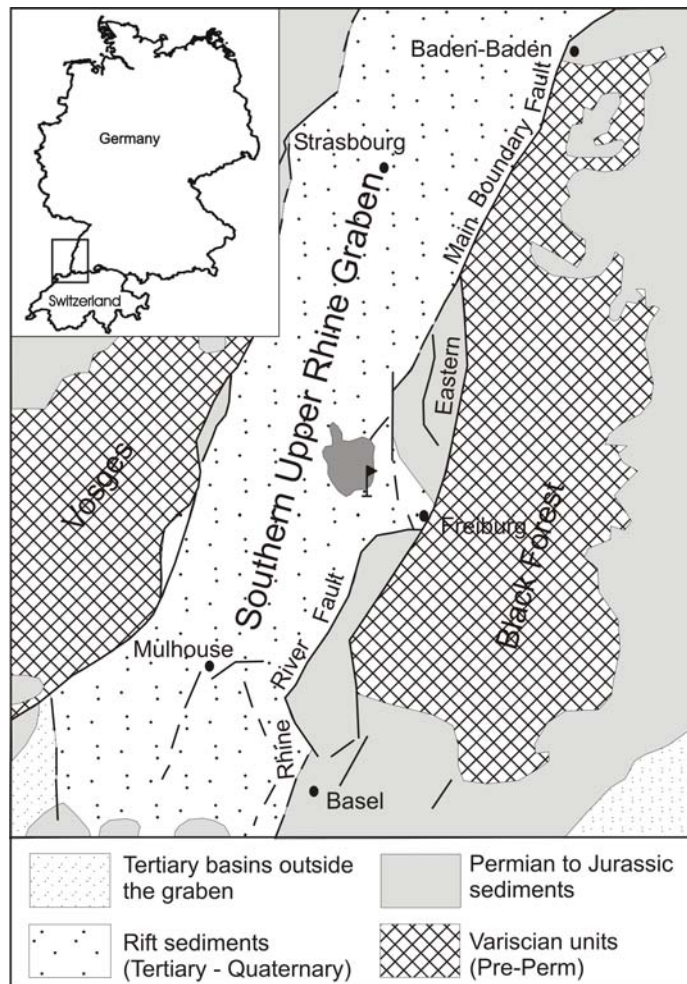


Abb. 4.38: Geologie Südwestdeutschlands und der angrenzenden Gebiete mit Lage des Testgebiets Merdingen; (Bauer et al. 2005) verändert

Die Grabenbildung beginnt infolge von Krustendehnung im Eozän. Im Miozän verändert sich das Spannungsfeld. Sinistrale Blattverschiebungen in Längsrichtung des Grabens mit einer schräg dazu stehenden Hauptspannungsrichtung (NW-SE) führen erneut zu Absenkungen im südlichen und nördlichen Grabenbereich, während es im Raum Rastatt-Bruchsal zu einer Schwellenbildung kommt („Karlsruher Schwelle“). Im Miozän steigen an variszischen Strukturen, einer Fortsetzung der Bonndorfer Zone, die magmatischen Gesteine des Kaiserstuhls auf.

Für die jungtertiären und quartären Schichten im Südlichen Oberrheingraben wurde eine neue Gliederung vorgeschlagen: Iffezheim, Breisgau und Neuenburg-Formation (LGRB 2007). Während für der Iffezheim-Formation zunächst kein alpiner Einfluss angenommen wird, ist für die Breisgau-Formation ein deutlich zunehmender Anteil zu verzeichnen. Die Neuenburg-Formation besteht aus den Unteren und Oberen Neuenburg-Schichten, die zwei alpine Kiesschüttungsereignisse widerspiegeln (Hagedorn 2004).

Quartäre Sande und Kiese stellen im Oberrheingraben den bedeutendsten Grundwasserleiter dar (s. Abb. 4.39). Unterlagernde tertiäre oder mesozoische Gesteine sowie die Vulkanite des Kaiserstuhls sind Grundwassergeringleiter oder -stauer. Die quartären Sande und Kiese wiederum können sowohl lateral als auch vertikal stark heterogen aufgebaut sein (s. Abb. 4.40) und daher bezüglich ihrer hydraulischen Eigenschaften stark variieren. Die Grundwassergleichen zeigen, dass die Freiburger Bucht nach Norden entwässert (s. Abb. 4.39). Während im Osten sich der Zufluss aus dem Schwarzwald bemerkbar macht, beeinflusst im Westen die Ostrheinrinne zwischen Kaiserstuhl und Tuniberg den Grundwasserabstrom. Hier verläuft er in nördlicher Richtung.

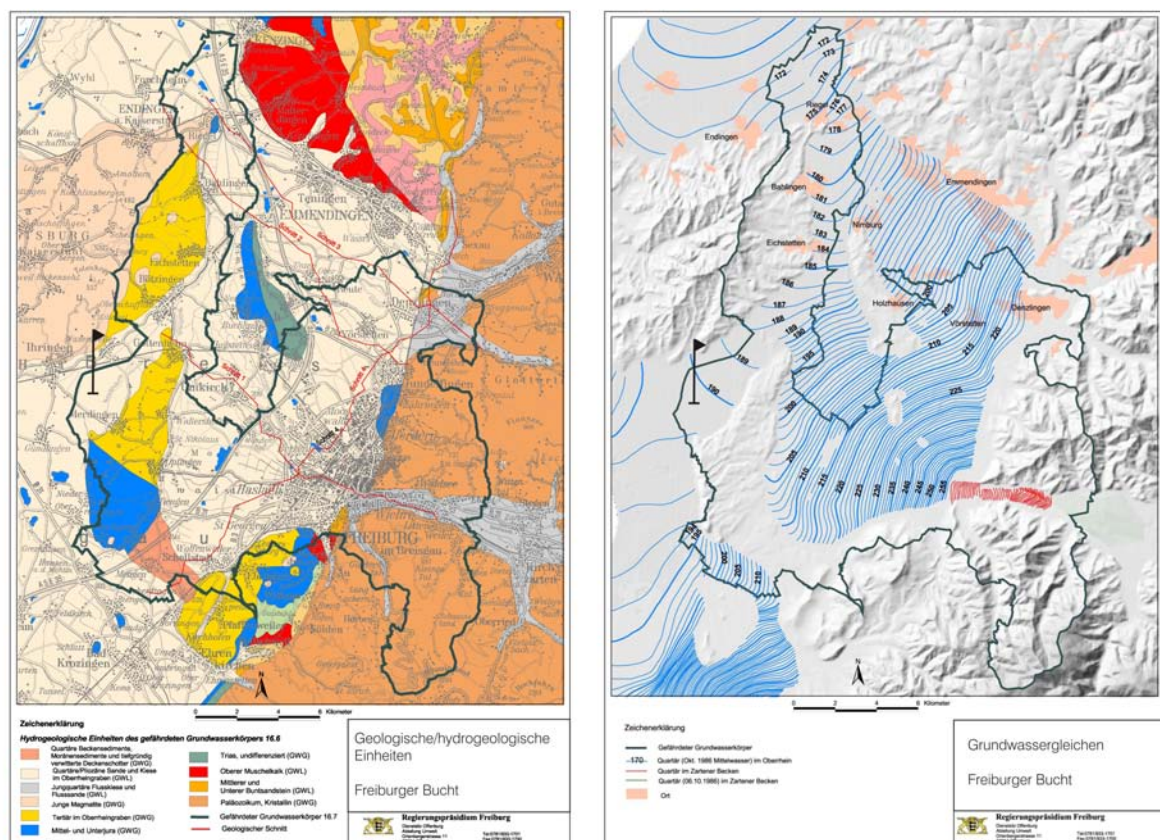


Abb. 4.39: Hydrogeologische Einheiten und Grundwassergleichen der Freiburger Bucht mit der Lage des Testgebiets Merdingen (Quelle: Regierungspräsidium Freiburg, LGRB)

4.4 Porengrundwasserleiter

Das Testgebiet Merdingen liegt in der Freiburger Bucht südöstlich von Kaiserstuhl und nordwestlich von Tuniberg und Freiburg, gehört zur Ostrheinrinne und damit lithostratigraphisch zum Oberrheingraben. Die darin abgelagerten Sedimente (Kiese und Schotter) sind von alpiner Herkunft, meist gut sortiert und besitzen eine höhere Durchlässigkeit (GwD Südlicher Oberrhein 2004) (s. Abb. 4.40).

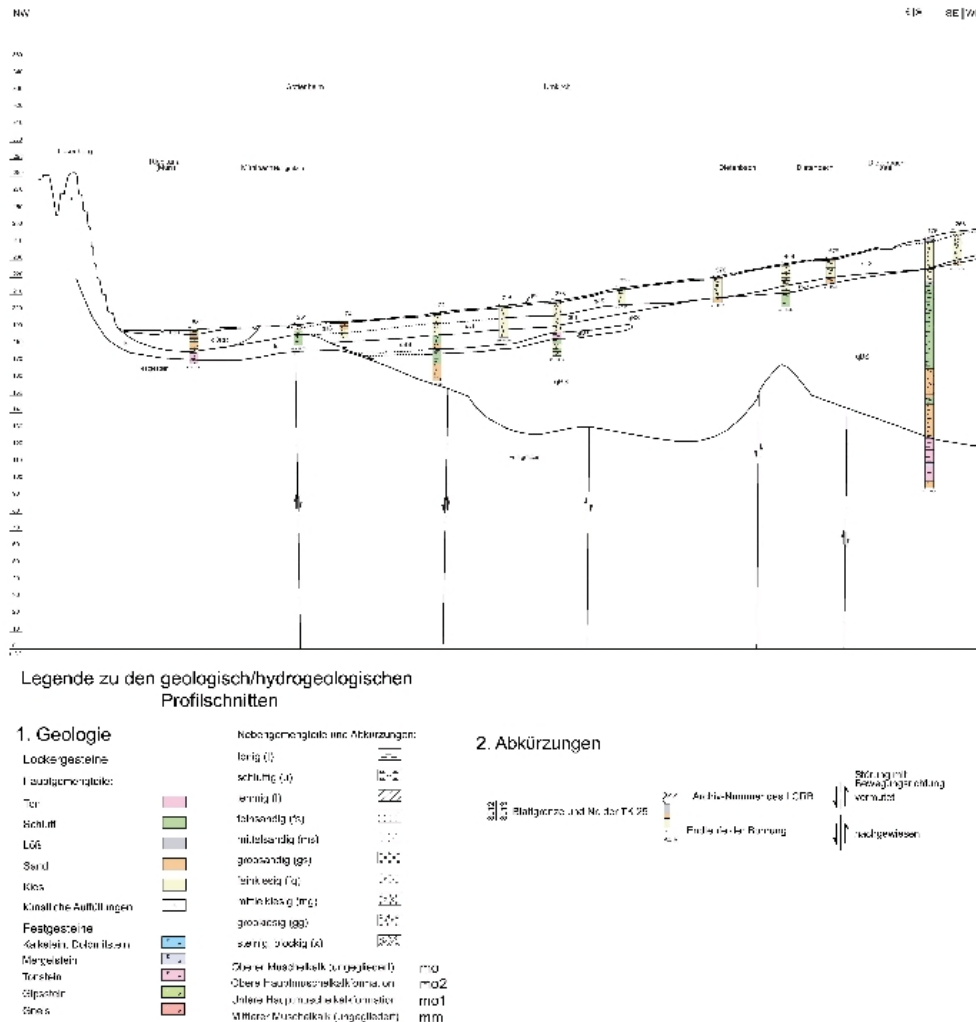


Abb. 4.40: Hydrogeologisches Profil durch die Freiburger Bucht – Schnitt 1 bis Umkirch aus Abb. 4.39 (Quelle: Regierungspräsidium Freiburg, LGRB)

4.4.1.1 Testfeld Merdingen

Das Testfeld Merdingen wird seit 1979 für zahlreiche Grundwassermarkierungsversuche genutzt. Der Porengrundwasserleiter in Merdingen besteht aus 20 m mächtigen, gut durchlässigen Sanden und Kiesen, die von einer etwa 1 m mächtigen Ton- und Humusschicht bedeckt werden. Der Flurabstand schwankt zwischen 1,4 und 1,7 m. Das Grundwasserspiegelgefälle beträgt 0,34‰ nach Nordost, alle Versuche wurden mit natürlichem Gradienten durchgeführt. Das Korngrößenspektrum umfasst Mittel- und Grobkiese, die nutzbare

Porosität beträgt 0,20 (Käss 2004) Die verwendeten 3 m tiefen Bohrungen sind im oberen Horizont verfiltert - in einer Tiefe von etwa 1,5 bis 2,5 m (s. Abb. 4.41). Es sind insgesamt 13 Bohrungen vorhanden, beprobt wurden insgesamt 12 Stellen mit einem Abstand von bis zu 200 m zur Eingabebohrung. Die Entfernungen betragen 3.1, 6.25, 12.5, 50, 100 und 200 m (s. Abb. 4.41). In 25 m Entfernung befindet sich ein Fächer von 5 Bohrungen. Das ursprüngliche Testfeld umfasste zwei Fächer mit insgesamt 130 Bohrungen. Nach den beiden Stürmen Lothar und Wiebcke und den damit verbundenen Schäden bzw. Aufräumarbeiten entschied man sich nur diejenigen 13 Bohrungen aus dem nordwestlichen Fächer weiter zu verwenden, bei denen sich erwiesen hat, dass sie im Hauptabstrom liegen.

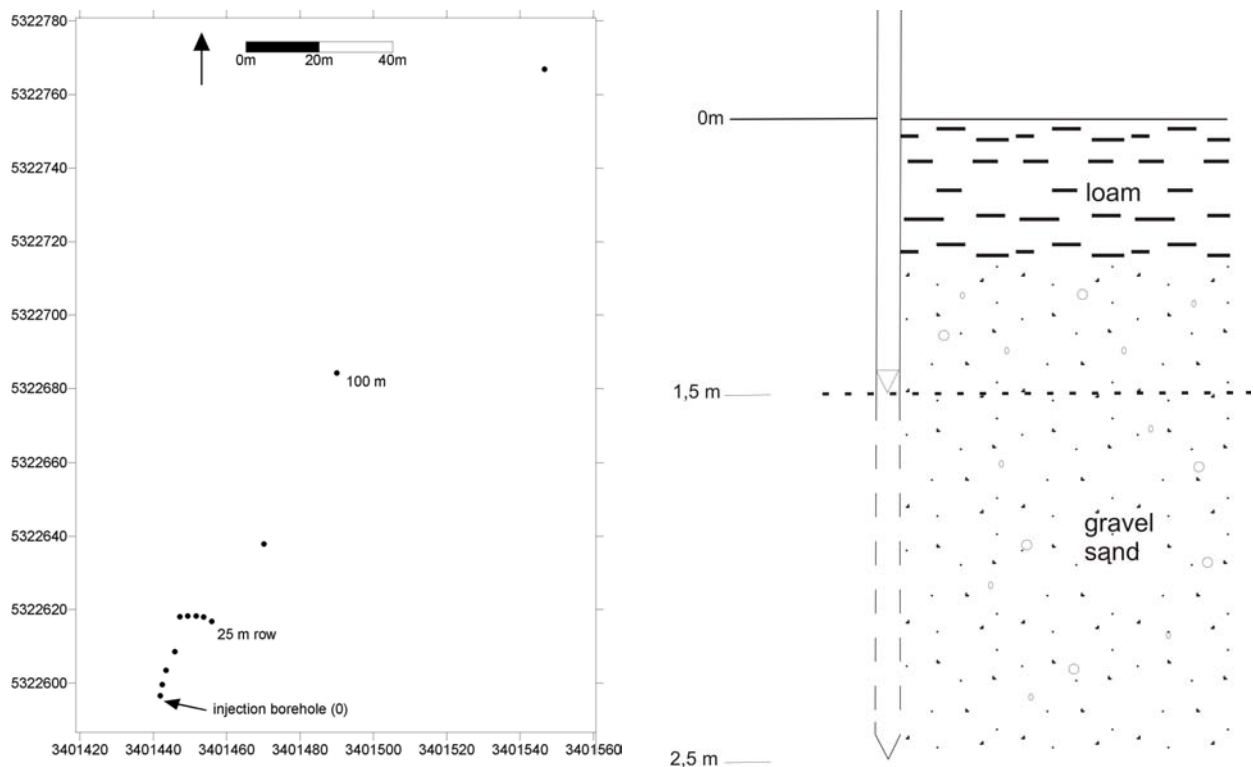


Abb. 4.41: Lage der Bohrungen und Profil durch das Testgebiet

4.4.1.2 Frühere Versuche im Testfeld Merdingen

Bereits 1979 wurde ein erster Markierungsversuch mit Uranin im Testfeld Merdingen durchgeführt. Uranin ist dort auch der am meisten eingesetzte Tracer (14 mal bei insgesamt 25 Versuchen im Zeitraum von 1979 bis 1998) (s. Tab. 4.12). Uranin wird bei vielen Versuchen als nahezu konservativer Referenztracer verwendet. Gegenüber allen anderen Tracern weist er günstigere Fließeigenschaften im Untergrund auf, von allen gelösten Tracern zeigt lediglich Bromid eine geringere Dispersivität und höhere Fließgeschwindigkeiten. Es wurden verschiedene weitere Tracer eingesetzt, für die Retardationsfaktoren im Vergleich in Bezug auf das Uranin berechnet werden konnten: Eosin 1,3; Sulforhodamin B 1,4; Tinopal 38, Li^+ 1,7; Na^+ 1,2; K^+ 5,1; Rb^+ 36; Cs^+ 42; Sr^{2+} 10; Cd^{2+} 108, Atrazin 2,4, Terbutylazin 1,9. Auf eine Darstellung der Versuche in den anderen Fächern des Testfeldes wurde verzichtet.

4.4 Porengrundwasserleiter

Tab. 4.12: Verzeichnis der in diesem Abschnitt des Testfeldes durchgeführten Markierungsversuch (Angaben nach Käss)

Nº	Date	Injection Point	Solute tracer			Particle tracer
1	01.09.79	0	Uranine			
2	01.07.80	0	Eosin			
3	21.07.81	0	Sulforot			
4	21.02.82	6	Pyranine			
5	26.03.82	0				<i>E. coli</i>
6	06.04.82	6	Rhodamine B			
7	16.07.82	2	Pyranine			
8	15.08.82	0	Uranine			<i>E. coli</i>
9	16.08.82	0				
10	07.09.82	6	Urea			
11	09.04.83	4 – 6	Urea			
12	23.06.83	24	Uranine			
13	24.06.83	24				<i>Serratia marcescens</i>
17	14.10.84	24 – 57	Frigantín			
19	14.04.86	24	Uranine	HOECHST 1687		
20	20.08.86	24	Uranine	Naphthionate	Lithium	
22	05.04.88	24	Uranine	Tinopal CSB X	Cadmium	Mikrospheres
23	31.03.89	24	Uranine	Sulforot	CsCl	T4 Phages
25	17.05.90	24	Uranine	Naphthionate	SrBr ₂	
27	30.04.91	24	Uranine	Leukophor	SrBr ₂ x 6H ₂ O	
29	10.06.92	24	Uranine			
31	25.05.94	24	Uranine			
32	18.04.96	24	Uranine	NaF		
33	30.03.98	0	Uranine	1,5- Naphthalenedisulfonate	2- Naphthalenesulfonate	
34	15.06.96	0	Uranine	Basyntan		

Exemplarisch sind die Ergebnisse aus den Jahren 1984 (s. Tab. 4.14) und 1991 (s. Tab. 4.13) dargestellt. Die Fließgeschwindigkeiten von 1991 in den Messstellen nahe der Eingabeböhrung (6,25 bzw. 12,5 m Entfernung) sind mit bis zu 22,5 m/d sehr hoch, es wird vermutet, dass das Eingabevolumen zu hoch war und diese Geschwindigkeiten nicht repräsentativ sind für das gesamte Testfeld (De Carvalho Dill et al. 1992). Die Ergebnisse für Uranin schwanken je nach Untersuchungszeitraum. 1984 konnte für Uranin an der Messstelle 25 eine mittlere Fließgeschwindigkeit von 1.92 m/d ermittelt werden, 1991 ein Wert von 3.4 m/d. Die Werte liegen zwar in derselben Größenordnung, es zeigt sich aber, dass die Werte aus diesem recht kleinen Testfeld nur für einen gewissen Untersuchungszeitraum gelten können. Ein Vergleich von Transportparametern ist also nur dann zulässig, wenn die Markierungsmittel im selben Untersuchungszeitraum eingegeben und daraufhin beprobt wurde.

Tab. 4.13: Ergebnisse des Versuchs von 1991 mit Uranin und Bromid (De Carvalho Dill et al. 1992)

Distance	[m]	6,25	12,5	25	50
Tracer		Uranine	Uranine Bromide	Uranine Bromide	Uranine
α_L	[m]	0,46	3,6 1,6	4,6 1,8	6,6
v	[m/d]	22,5	3,9 6	3,4 4,8	2,9

Tab. 4.14: Ergebnisse der Markierung mit Uranin aus dem Jahr 1984 (Käss 2004)

Distance [m]		25
		Uranine
$t_{\max}$	[h]	37
t_{dom}	[h]	92
t_m	[h]	312
v_m	[m/d]	1,92
v_m	[m/h]	0,08
D_L	[m ² /h]	2,02

4.4.1.3 Markierungsversuch 2005

Am 08.06.2005 erfolgte die Eingabe von $2,28 \cdot 10^{11}$ 1 μm rot gefärbten Spheres, $2,84 \cdot 10^{10}$ 2 μm gelb-grün und $3,20 \cdot 10^9$ 5 μm brilliant blue gefärbten Mikrohähnen gemeinsam mit 10,03 g Uranin und 48,7 g Sulforhodamin B. Es wurden zusätzlich $3,0 \cdot 10^9$ *Serratia marcescens* Keime eingegeben.

Die Eingabe erfolgte in Bohrloch 0, der Tracer wurde vor Versuchsbeginn gelöst und in 2 L Glasflaschen mit Schliff abgefüllt. Es wurde jeweils eine Glasflasche für die Bakterien und eine weitere für die Fluoreszenzfarbstoffe und Partikel verwendet. Um ein Eindringen des Tracers in die ungesättigte Zone bzw. eine Erhöhung des Wasserspiegels im Eingabeborhloch zu verhindern, wurde der Tracer durch Umpumpen eingebracht. Dabei wurde Wasser aus Bohrloch 0 zunächst über einen Aufsatz nach Drechsel in die Standflasche mit den Fluoreszenzfarbstoffen gepumpt, danach in die Standflasche mit Bakterien und anschließend zurück in die Eingabeborhörung (s. Abb. 4.42).

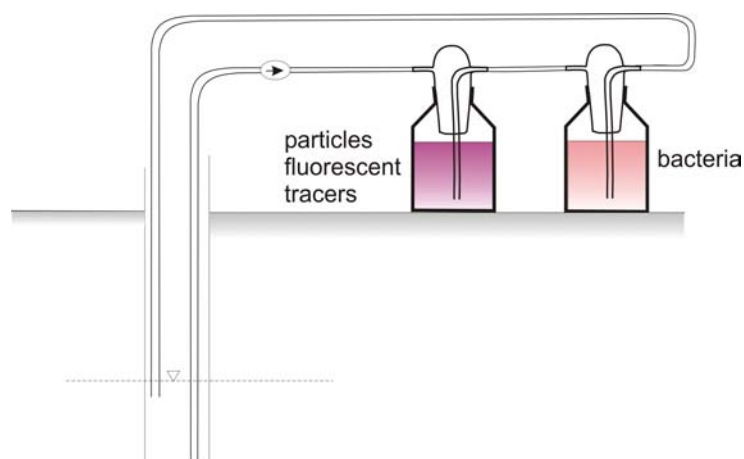


Abb. 4.42: Eingabe durch Umpumpen zunächst in die Standflasche mit Fluoreszenzfarbstoffen und Partikeln, anschließend in diejenige mit Bakterien, rechts: Foto der Eingabe in Bohrloch 0

4.4 Porengrundwasserleiter

Es wurden über einen Zeitraum von 171 Tagen 21 Beprobungen durchgeführt. Zur Probenahme wurden Tauchpumpen verwendet, die Proben wurden in 3 x 250 mL Braunglasflaschen abgefüllt (jeweils eine Flasche für die Analytik in Karlsruhe, Bad Liebenzell, Umkirch).

Die Analytik der 1 bzw. 2 µm Sphären erfolgte mit der Auszählmethode am Fluoreszenzmikroskop, die Fluoreszenztracer wurden mit dem Fluorimeter in Karlsruhe analysiert. Die 5 µm Sphären wurden mit dem Partikelzähler von Klotz GmbH in Bad Liebenzell ausgezählt. Die Zahl der Bakterien wurde von Herrn Käss bestimmt.

Alle Proben aller Probenahmestellen wurden bis zu Tag 171 auf die Fluoreszenzfarbstoffe und die beiden kleineren Partikeltracer untersucht. Die 5 µm Sphären wurden von allen Probenahmestellen bis einschließlich der Probe von Tag 58 analysiert. Alle Wasserproben der Probenahmestellen 3,1; 6,25; 12,5 und 25 wurden auf *Serratia m.* untersucht. Die Probenahmestellen 50 und 100 wurden bis zum Tag 71 und die Probenahmestelle 200 bis zum Tag 58 auf *Serratia m.* getestet.

4.4.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Bereits in der ersten Probe nach Versuchsbeginn (2 h nach der Eingabe) konnten alle Tracer nachgewiesen werden (s. Tab. 4.15). Die daraus berechneten Geschwindigkeiten steigen daher unverhältnismäßig mit zunehmender Distanz an. Der Ersteinsatz von Partikeltracern und gelösten Stoffen ist weitgehend identisch. Gleichwohl vergrößern sich die Peakzeiten mit zunehmendem Abstand von der Eingabestelle, (z.B. für Uranin von 5,2 h zu 23,3 h in Probenahmestelle 12,5). Sulforhodamin B (SRB) verhält sich ähnlich wie Uranin. Die Partikeltracer untereinander verhalten sich noch recht ähnlich, die Unterschiede zwischen Partikeltracern und gelösten Stoffen werden erst bei größeren Distanzen deutlich. Bereits in einem Abstand von 12,5 m sind die Partikel deutlich schneller als Uranin und SRB.

Tab. 4.15: Ergebnisse des Markierungsversuchs 2005 für die Probenahmestellen 3,1; 6,25 und 12,5

	1 µm spheres	2 µm spheres	5 µm spheres	<i>Serratia m.</i>	Uranine	SRB
sampling point 3,1 m						
$t_{\max}$ [h]	2	2	2	2	2	2
$v_{\max}$ [m/h]	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
t_{peak} [h]	2	2	2	2	5,2	5,2
v_{peak} [m/h]	1,6	1,6	1,6	1,6	0,6	0,6
c_{peak} [n/100mL] [µg/L]	5,1E+06	9,8E+05	3,2E+04	>1,0E+08	1,6E+04	8,2E+04
sampling point 6,25 m						
$t_{\max}$ [h]	2	2,1	5,47	2	2,1	2,1
$v_{\max}$ [m/h]	3,13	2,98	1,14	3,13	2,98	2,98
t_{peak} [h]	10,3	5,5	5,5	23,1	10,3	10,3
v_{peak} [m/h]	0,61	1,14	1,14	0,27	0,61	0,61
c_{peak} [n/100mL] [µg/L]	3,3E+06	5,2E+05	8,2E+02	>1,0E+08	1,1E+04	5,9E+04
sampling point 12,5 m						
$t_{\max}$ [h]	2	5,42	2	2	2	2
$v_{\max}$ [m/h]	6,25	2,31	6,25	6,25	6,25	6,25
t_{peak} [h]	10,2	10,2	10,2	5,4	23,3	23,3
v_{peak} [m/h]	1,23	1,23	1,23	2,31	0,54	0,54
c_{peak} [n/100mL] [µg/L]	2,8E+05	4,1E+04	1,3E+02	>1,0E+08	4,9E+03	2,2E+04

Die weiter entfernt liegenden Probenahmestellen zeigen größere Unterschiede zwischen Partikeln und gelösten Stoffen. Der Ersteinsatz der Partikel geht demjenigen der gelösten Stoffe teils deutlich voraus. Die Peakzeiten nehmen generell mit zunehmendem Abstand von der Eingabestelle zu, die Schwankungsbreite nimmt allerdings zu, da nur noch vereinzelte Nachweise möglich sind.

Tab. 4.16: Ergebnisse der weiter entfernt liegenden Probenahmestellen

sampling point 25 m							
$t_{\max}$	[h]	10,15	10,15	336	10,15	56,15	56,48
t_{peak}	[h]	336	336	336	80,5	335,6	202
sampling point 50 m							
$t_{\max}$	[h]	31,4	31,4	23,4	80,3	127,6	127,7
t_{peak}	[h]	336	336	23,4	80,3	335,6	654,7
sampling point 100 m							
$t_{\max}$	[h]	336	336	959	-	655	1705
t_{peak}	[h]	1392	959	959	-	655	1705
sampling point 200 m							
$t_{\max}$	[h]	202	202	202	-	1392	1392
t_{peak}	[h]	1705	1705	202	-	1705	1705

Die maximale Fließstrecke der Bakterien ist mit 50 m kürzer als diejenige der anderen Tracer. Die Proben von 100 m wurden so lange nach Bakterien ausgezählt, bis der Peak der Mikrosphären und von Uranin überschritten war, erst danach wurde die Analytik auf *Serratia m.* beendet. Partikeltracer und Fluoreszenzfarbstoffe konnten bis zum entferntesten Beobachtungspunkt bei 200 m nachgewiesen werden (s. Tab. 4.16). Der letzte Nachweis der Bakterien gelang allerdings nach 134 Tagen, damit wird bestätigt, dass zumindest dieses Bakterium mehr als 50 Tage in einem Porengrundwasserleiter transportiert werden und überleben können. Der letzte Nachweis der 5 µm Sphären fand in der Probe nach 58 Tagen statt, da mit dieser Beprobung die Analytik für die 5 µm Sphären geendet hat, kann davon ausgegangen werden, dass sie in späteren Proben ebenso wie die anderen Mikrosphären noch enthalten waren.

Nach Ende der Versuchs waren noch nicht alle Probenahmestellen frei von Partikeltracern oder Uranin bzw. SRB.

Der Versuch hat gezeigt, das Partikel einen deutlich schnelleren Ersteinsatz als gelöste Stoffe bzw. ideale konservative, wie beispielsweise Uranin, zeigen. Das Bakterium *Serratia marcescens* konnte deutlich länger nachgewiesen werden als die 50 Tage Fließzeit die zur Bemessung der Schutzzone II verwendet werden. Daher kann vermutet werden, dass bei einem eventuellen Eintrag von Partikeln oder Mikroorganismen ins Grundwasser diese schneller und über einen längeren Zeitraum als vermutet die Grundwasserqualität beeinträchtigen können. Bei einer Ausweisung von Schutzgebieten wäre es daher angebracht, zur Bewertung nicht nur Markierungsversuche mit gelösten Stoffen heranzuziehen.

5 Literatur

- Atteia, O. & Kozel, R. (1997): Particle size distributions in waters from a karstic aquifer: from particles to colloids.- *J of Hydrology* , 201:102-119.
- Auckenthaler, A. & Huggenberger, P. (2003): Pathogene Mikroorganismen im Grund- und Trinkwasser.- 184 p.
- Auckenthaler, A.G. (2004): Transport von Mikroorganismen in einem Karstaquifer am Beispiel der Lützelquelle.- *Diss Univ Basel* : 132 p.
- Bauer, M., Eichinger, L., Elsass, P., Kloppmann, W. & Wirsing, G. (2005): Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben.- *Int J Earth Sci* , 94:565-579.
- Bäumle, R. (2003): Geohydraulic characterisation of fractured rock flow regimes. Regional studies in Granite (Lindau, Black forest, Germany) and Dolomite (Tsumeb Aquifers, Northern Namibia).- *Diss Univ Karlsruhe* : 138 p.
- Bäumle, R., Behrens, H., Einsiedl, F., Goldscheider, N., Grust, K., Hötzl, H., Käss, W., Kennedy, K., Kinzelbach, W., Kozel, R., Müller, I., Müller, J., Niehren, S., Rossi, P., Schnegg, P.-A., Seiler, K.-P., Witthüser, K., Wohnlich, S. & Zojer, H. (2001): Comparative tracer studies in groundwater.- *Beitr z Hydrogeol* , 52:103-230.
- De Carvalho Dill, A., Gerlinger, K., Hahn, T., Hötzl, H., Käss, W., Leibundgut, Ch., Maloszewski, P., Müller, I., Oetzel, S., Rank, D., Teutsch, G. & Werner, A. (1992): Porous Aquifer - Test Site Merdingen (Germany).- *Steir Beitr z Hydrogeol* , 43:251-280.
- DVGW (1995): Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete, 1. Teil: Schutzgebiete für Trinkwasser.- *Technische Regel, Arbeitsblatt W 101*: 23 p.
- DVGW (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21.Mai 2001.- 46 p.
- Fetter, C.W. (2001): *Applied Hydrogeology*.- 598 p.
- Flynn, R.M. (2003): Virus transport and attenuation in perialpine gravel aquifers.- *Diss Univ Neuchatel* : 178 p.
- Gewässerdirektion Südlicher Oberrhein/Hochrhein (2004): *Freiburger Bucht* .- Materialien, Gewässer, 6:47p.
- Geyer, O.F. & Gwinner, M.P. (1991): *Geologie von Baden-Württemberg*.- 482 p.
- Goldscheider, N. (2002): Hydrogeology and vulnerability of karst systems - Examples from the northern alps and the Swabian Alb.- *Schr Angew Geol Karlsruhe* , 68:1-236.
- Goldscheider, N. (2005): Fold structure and underground drainage pattern in the alpine karst system Hochifen-Gottesacker.- *Eclogae Geologicae Helvetiae* , 98 (1):1-17.
- Goldscheider, N. , Hötzl, H. & Käss, W. (2001): Comparative tracer test in the alpine karst system Hochifen-Gottesacker, German-austrian Alps.- *Beitr z Hydrogeol* , 52:145-158.
- Goldscheider, N. & Drew, D. (2007): Methods in karst hydrogeology.- *International contributions to hydrogeology* , 26:264 p.
- Goldscheider, N., Göppert, N. & Pronk, M. (2006): Comparison of solute and particle transport in shallow and deep karst aquifer systems.- 8th Conf. Limestone Hydrogeology, 21.-23. September 2006 :133-136.
- Göppert, N. (2002): Karsterscheinungen und Hydrogeologie karbonatischer Konglomerate der Subalpinen Molasse im Gebiet Hochgrat/Lecknertal (Bayern/Vorarlberg).- *Diplomarbeit, unveröffentlicht* :96 p.
- Göppert, N. & Goldscheider, N. (accepted): Solute and colloidal transport in an alpine karst conduit system during high and low-flow conditions.- *Ground water*.
- Göppert, N. & Hötzl, H. (2006): Microbial monitoring and particle tracing as tools for assessing the hygienic risk of alpine karst springs.- *AQUAinMED Internat Congr*, 24.-28. April 2006, Malaga, Spain.
- Göppert, N., Goldscheider, N. & Hötzl, H. (2003): Overview of karst development in carbonate conglomerates in Europe: A contribution to the IGCP 448 "World Correlation on Karst Ecosystems".- *Internat Conf Karst Hydrogeology & Ecosystems*, 3.-6. June 2006, Bowling Green, USA.
- Göppert, N., Goldscheider, N. & Hötzl, H. (2005): Transport of colloidal and solute tracers in three different types of alpine karst aquifers - Examples from southern Germany and Slovenia.- *10th Multidisciplinary Conf Sinkholes & the Engineering & Environmental Impacts of Karst*, 24.-28. September 2005, San Antonio, USA.
- Göppert, N., Goldscheider, N. & Scholz, H. (2002): Karsterscheinungen und Hydrogeologie karbonatischer Konglomerate der Faltenmolasse im Gebiet Hochgrat und Lecknertal

- (Bayern/Vorarlberg).- Beitr z Hydrogeol , 53:21-44.
- Hagedorn, E.-M. (2004): Sedimentpetrographie und Lithofazies der jungtertiären und quartären Sedimente im Oberrheingebiet.- Diss Univ Köln :248 p.
- Han, J., Jin, Y. & Wilson, C.S. (2006): Virus retention and transport in chemically heterogeneous porous media under saturated and unsaturated flow conditions.- Environ Sci Technol , 40:1547-1555.
- Himmelsbach, T. (1993): Untersuchungen zum Wasser- und Stofftransportverhalten von Störungszonen im Grundgebirge (Albtalgranit, Südschwarzwald).- Schr Angew Geol Karlsruhe , 23:238 p.
- Hofmann, T. (2004): Kolloide - Die Welt der vernachlässigten Dimensionen.- Chem unserer Zeit , 38:24-35.
- Hüttner, R. (1991): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens, Ein Überblick mit historischer Rückschau.- Geol Jb E , 48:17-42.
- Illies, H.J. (1977): Ancient and recent rifting in the Rhinegraben.- Geol En Mijnbouw , 56 (4):329-350.
- Käss, W. (2004): Geohydrologische Markierungstechnik - Lehrbuch der Hydrogeologie.- 2. Auflage (9):557 p.
- Knappett, P.S.K. (2006): Evaluating the effects of grain size and divalent cation concentration on the attenuation of viruses and microspheres through crushed silica sand.- Diss Univ Waterloo :178 p.
- Kreft, A. & Zuber, A. (1978): Physical meaning of dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions.- Chem Eng Sci , 33(11):1471-1480.
- LGRB (2007): Symbolschlüssel Geologie Baden-Württemberg. Verzeichnis Geologischer Einheiten - Aktual. Ausg. März 2007.- Internet-Publ: <http://www.lgrb.uni-freiburg.de>.
- McCarthy, J.F. & McKay, L.D. (2004): Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges.- Vadose Zone J , 3:326-337.
- McCarthy, J.F. & Zachara, J.M. (1989): Subsurface transport of contaminants.- Environ Sci Technol , 23 (5):496-502.
- McCarthy, J.F., McKay, L.D. & Bruner, D.D. (2002): Influence of ionic strength and cation charge on transport of colloidal particles in fractured shale saprolite.- Environ Sci Technol , 36:3735-3743.
- Montgomery, M.A. & Elimelech, M. (2007): Water and sanitation in developing countries: including health in the equation.- Environ Sci Technol , 41 (1):17-24.
- Pflug, R. (1982): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens.- Erträge d Forsch , 184:1-145.
- Pochon, A. & Zwahlen, F. (2003): Ausscheidung von Grundwasserschutzzonen bei Kluft-Grundwasserleitern.- Praxishilfe. Vollzug Umwelt. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bundesamt für Wasser und Geologie, Bern :83 p.
- Pronk, M., Goldscheider, N. & Zopfi, J. (2006): Dynamics and interaction of organic carbon, turbidity and bacteria in a karst aquifer system.- Hydrogeol J , 14 (4):473-484.
- Rajagopalan, R. & Tien, C. (1976): Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model.- Am Inst Chem Eng , 22:523-533.
- Rossi, P. (1994): Advances in biological tracer techniques for hydrology and hydrogeology using bacteriophages.- Diss Univ Neuchatel :133 p.
- Ryan, J.N. & Elimelech, M. (1996): Review: Colloid mobilization and transport in groundwater.- Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects , 107:1-56.
- Schaltegger, U. (2000): U-Pb geochronology of the Southern Black Forest Batholith (Central Variscan Belt): timing of exhumation and granite emplacement.- Int J Earth Sci , 88:814-828.
- Schindler, P. (2003): Fäkale Verunreinigungen im Trinkwasser.- FLUGS-Seminar Wasser - Reservoir des Lebens. Aktuelle Fragen zur Wasserversorgung und -hygiene, 6. Oktober 2003, Nürnberg :9 p.
- Schoenen, D., Botzenhart, K., Exner, M., Feuerpfeil, I., Hoyer, O., Sacré, C. & Szewzyk, R. (2001): Beobachtungen über parasitenbedingte Ausbrüche durch Trinkwasser und Maßnahmen zu deren Vermeidung - Teil III: Seuchenhygienische Anforderungen.- Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz , 44:377-381.
- Scholz, H. (1999): Die "klassische" Molasse-Gliederung vom Südrand des Molassebeckens in Südwestbayern - bewährt oder problematisch?.- N Jb Geol Paläont Abh , 214 (3):391-413.
- Schütz, J. (1991): Mineralspektren von Molasse und Flysch im Gunzesrieder Aichtal.- Materialien z Geographie , 18:109 p.
- Stautz, G. & Wolf, A. (2006): Das Hölloch im Mahdtal - 100 Jahre Höhlenforschung im Kleinwalsertal.- 378 p.
- Tufenkji, N. & Elimelech, M. (2004): Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media.- Environ Sci Technol , 38:529-536.
- Umweltbundesamt (1997): Human- und ökotoxikologische Bewertung von Markierungsmitteln in Gewässern - Empfehlungen eines Arbeitskreises beim Umweltbundesamt.- Grundwasser , 2:61-64.

- West, J.M., Pedley, S., Baker, S.J., Barrot, L., Morris, B., Storey, A., Ward, R.S. & Barret, M. (1998): A review of the impact of microbial contaminants in groundwater.- Environmental Agency of England and Wales, R&D Technical Report :139 p.
- WHO (1999): Emerging and Reemerging Infectious Diseases and Antimicrobial Resistance.- 15 p.
- Withüser, K. (2002): Untersuchungen zum Stofftransport in geklüfteten Festgesteinen unter besonderer Berücksichtigung der Matrixdiffusion.- Schr Angew Geol Karlsruhe , 64:145 p.